

Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO_3 mediante la dilución de la subred de Mn



Vera Cuartero Yagüe

**Evolución de las propiedades multiferroicas del
TbMnO₃ mediante la dilución de la subred de Mn**

Colección de Estudios de Física
Vol. 98

Esta colección recoge las tesis presentadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza desde su constitución en 1987.

Colección de Estudios de Física

Vol. 98

Evolución de las propiedades multiferroicas del
 TbMnO_3 mediante la dilución de la subred de Mn

Vera Cuartero Yagüe



Prensas Universitarias
Universidad Zaragoza

CUARTERO YAGÜE, Vera

Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO₃ mediante la dilución de la subred de Mn / Vera Cuartero Yagüe. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2012

XI, 240 p. ; 25 cm. — (Colección de estudios de física ; 98)

Bibliografía: p. 229-237. — ISBN 978-84-15538-37-0

Compuestos intermetálicos–Propiedades magnéticas–Tesis doctorales
54-19:537.622(043.2)

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© Vera Cuartero Yagüe

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza
1.ª edición, 2012

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12,
50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063
puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z-1271-2012

*A Bienve y Blanca,
y a Jesús*

Índice

1. Introducción	1
1.1. Multiferroicos	4
1.2. Acoplamiento magnetoeléctrico	5
1.3. TbMnO ₃ : FE originada por un ordenamiento magnético no colineal.	6
1.3.1. Perovskitas ABO ₃	6
1.3.2. Interacciones magnéticas	8
1.3.3. Propiedades del TbMnO ₃	10
1.4. Motivación y estructura del trabajo	15
2. Técnicas Experimentales	17
2.1. Introducción	17
2.2. Síntesis de muestras en polvo	17
2.2.1. El método cerámico	17
2.2.2. Método de <i>quenching</i>	18
2.2.3. Método sol-gel: ruta de los citratos	19
2.3. Crecimiento de monocristales: horno de zona flotante	20
2.4. Caracterización estructural: difracción de rayos X	22
2.4.1. Difracción en polvo	26
2.4.2. El método Rietveld	27
2.4.3. Difractómetro de rayos X	29
2.5. Difracción de neutrones	31
2.5.1. D1B y D2B: difracción de polvo	32
2.5.2. D15: difracción de monocristal	33
2.6. Técnicas espectroscópicas de rayos X	34
2.6.1. Absorción (XAS)	34
2.6.2. BM29 y BM25A: líneas de absorción	38
2.6.3. Dispersión resonante o anómala (RXS)	40
2.6.4. ID20: línea de dispersión resonante magnética	43
2.7. Caracterización magnética y térmica	44
2.7.1. MPMS	45
2.7.2. PPMS: <i>Vibrating Sample Magnetometry</i>	47

2.7.3. PPMS: Capacidad Calorífica	47
2.8. Espectroscopía de impedancias	49
3. Estudio de la anisotropía local en el TbMnO₃ mediante técnicas espectroscópicas de rayos X	53
3.1. Introducción	53
3.2. Detalles experimentales	56
3.3. Espectroscopía de absorción de RX. Anisotropía de los estados electrónicos en las subredes de Mn, Tb y O.	57
3.4. Anisotropía estructural y electrónica local. Dispersión resonante de rayos X en las reflexiones prohibidas.	62
3.5. Estudio de las reflexiones satélites incommensuradas resonantes en las fases magnéticas del TbMnO ₃	69
3.5.1. Antecedentes	71
3.5.2. Factor de estructura magnético y ATS en resonancia	73
3.5.3. Resultados experimentales	77
3.6. Conclusiones	84
4. Efectos de la sustitución de Mn por metales de transición no magnéticos	87
4.1. Introducción	87
4.2. Síntesis de las series	89
4.2.1. TbMn _{1-x} Ga _x O ₃	89
4.2.2. TbMn _{1-x} Sc _x O ₃ y La _{1-x} Tb _x Mn _{1/2} Sc _{1/2} O ₃	93
4.3. Caracterización Estructural	94
4.3.1. Estructura cristalina: difracción en polvo	94
4.3.2. Estructura local en los entornos del Mn y del Tb	102
4.4. Evolución de las propiedades magnéticas y eléctricas	111
4.4.1. Difracción de neutrones	111
4.4.2. Capacidad Calorífica	116
4.4.3. Medidas Magnéticas	118
4.4.4. Espectroscopía de Impedancias	132
4.5. Transición de FM a cluster-glass en el La _{1-x} Tb _x Mn _{1/2} Sc _{1/2} O ₃	134
4.5.1. Difracción de rayos X	134
4.5.2. Difracción de neutrones	137
4.5.3. Medidas magnéticas	138
4.6. Conclusiones	146
5. Efectos de la sustitución de Mn por un metal de transición magnético	151
5.1. Introducción	151

5.2. Síntesis de la serie	153
5.3. Caracterización Estructural	154
5.3.1. Estructura cristalina: difracción en polvo	154
5.3.2. Espectros XANES en los umbrales K del Mn y Co	160
5.4. Caracterización magnética	165
5.4.1. Propiedades magnéticas a alta temperatura: ley de Curie– Weiss	166
5.4.2. Propiedades magnéticas a baja temperatura	167
5.5. Transiciones metamagnéticas ($x = 0.3$ y 0.5)	175
5.6. Discusión y conclusiones	183
6. Efecto de pequeñas diluciones ($x < 0.1$) en la subred de Mn.	187
6.1. Introducción	187
6.2. Efectos de la sustitución por Al en las propiedades multifer- roicas del TbMnO_3	188
6.2.1. Síntesis	188
6.2.2. Estructura cristalina	189
6.2.3. Propiedades magnetoeléctricas macroscópicas	191
6.2.4. Difracción de neutrones en muestras dopadas con Al	197
6.3. Transiciones metamagnéticas en $\text{TbMn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A= Sc, Ga, Co)	205
6.4. Resumen y conclusiones	210
Conclusiones Finales	217
Apéndice. Análisis de simetría en el TbMnO_3	221
Bibliografía	228
Agradecimientos	239

Capítulo 1

Introducción

Los fenómenos en los que interviene la interacción electromagnética han despertado la curiosidad humana desde los albores de la ciencia. Ya en el S. VI a.c. los griegos observaron que tras friccionar el ámbar éste atraía a algunos materiales livianos y también cómo materiales como el hierro eran atraídos por otros (imanes naturales como la magnetita). Exceptuando el descubrimiento de la brújula, pocos progresos significativos tuvieron lugar hasta comienzos del S. XIX, cuando Oersted advirtió la desviación de una aguja imantada al ser colocada en dirección perpendicular a un conductor eléctrico. Trabajos posteriores de Ampère y Faraday dieron lugar al desarrollo de una sola teoría para describir los fenómenos eléctricos y magnéticos, mejorada y unificada por Maxwell en 1862 [1].

En medios materiales aparecen fenómenos como la ferroelectricidad (FE) y el ferromagnetismo (FM). Existe un claro paralelismo en el tratamiento formal de la FE y el FM, sin embargo, su origen microscópico es bien diferente. Esta memoria se centra en materiales en los que ambos fenómenos tienen lugar en una misma fase, conocidos como *multiferroicos*.

Un material ferroeléctrico es aquel que posee una polarización espontánea (\vec{P}) debido al desplazamiento colectivo de cationes y aniones que crean dipolos rompiendo así la simetría de inversión espacial. Los dipolos eléctricos del material pueden alinearse y ser controlados por un campo eléctrico. La mayoría de ellos son óxidos de metales de transición aislantes, que presentan capas d vacías (región verde figura 1.1). Por el contrario, un material magnético requiere de capas electrónicas semillenas (región morada fig. 1.1) que dotan al material de una imanación neta (\vec{M}). El alineamiento de los momentos magnéticos de espín puede redirigirse mediante campos magnéticos. A pesar de que a priori ambos fenómenos aparenten ser excluyentes, hay casos en los que los grados de libertad eléctricos y magnéticos están acoplados. En tales materiales es posi-

ble controlar su respuesta eléctrica (\vec{P}) y magnética (\vec{M}) mediante campos magnéticos y eléctricos respectivamente y se dice que presentan acoplamiento magnetoeléctrico lineal (región azul en fig. 1.1), observado experimentalmente por primera vez por Astrov en 1960. [2]. Con el objetivo de explotar las llamativas propiedades de estos materiales, a partir de la década de los 60 se intentan buscar compuestos donde no sólo haya acoplamiento entre sus respuestas a campos externos, sino que además los ordenamientos FE y FM tengan lugar de manera espontánea.

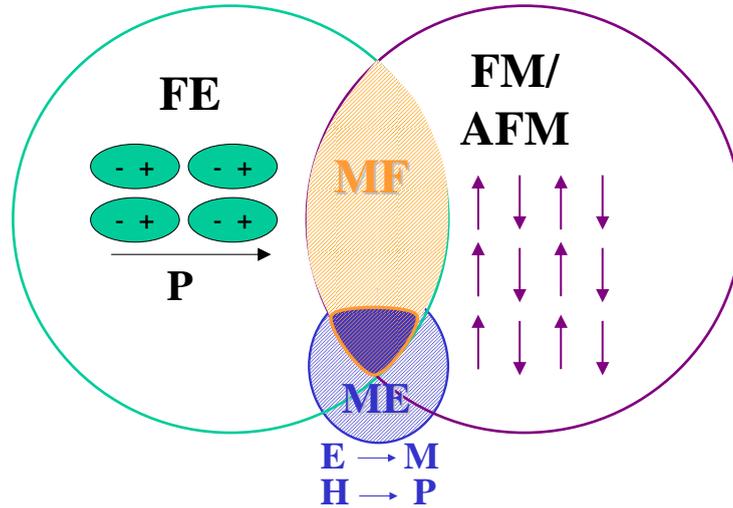


Figura 1.1: La unión de los ferroelectricos (FE) y los materiales magnéticamente ordenados son los multiferroicos (MF). Aquellos que además presentan acoplamiento magnetoeléctrico (ME) son multiferroicos magnetoeléctricos.

H. Schmid acuñó el término *multiferroico* en 1994 [3], a pesar de que ya en 1966 el estudio de $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ puso de manifiesto propiedades ferromagnetoeléctricas en medios materiales [4]. La definición de material multiferroico más ampliamente aceptada comporta la aparición de dos o más de las llamadas propiedades *ferroicas* en una misma fase: ferroelectricidad (FE), ferroelasticidad o ferromagnetismo (FM) [3, 5]. Si confluyen las dos primeras o las dos últimas propiedades, aparecen fenómenos bien conocidos como la piezoelasticidad o el piezomagnetismo. Lo menos común es la aparición de FE y FM, parte más novedosa y en la que se centra esta memoria. Dada la escasez de materiales en los que tienen lugar ambas propiedades [6], se incluyen entre los multiferroicos aquellos que presentan cualquier tipo de ordenamiento magnético, como son el ferri o el antiferromagnetismo (AFM) (ver fig. 1.1). En la práctica, debido al auge y el interés que suscitan estos materiales, el término multiferroico se utiliza hoy en día para hacer referencia a los *ferroelectricos*

magnéticos [7]. Si además, estos presentan acoplamiento entre sus respuestas a campos externos, estamos ante el subgrupo de los multiferroicos magnetoeléctricos (región azul 1.1), en el que se encuentra el TbMnO_3 , material que centra esta memoria. Es importante resaltar que, tal y como puede apreciarse en la figura 1.1, no todos los materiales multiferroicos exhiben acoplamiento magnetoeléctrico lineal y que no todos los que muestran este acoplamiento son simultáneamente multiferroicos.

La simetría juega un papel fundamental en la aparición de un estado multiferroico. En un principio, se podría pensar que los multiferroicos son aquellos materiales cuyas propiedades físicas, estructurales y electrónicas, sean la suma de las de un material ferroeléctrico y un material magnético. Atendiendo a su simetría, encontramos 31 grupos magnéticos o de Shubnikov que permiten la polarización espontánea y otros 31 en los que es posible tener magnetización espontánea. De la intersección de ambos se obtienen 13 grupos (1, 2, 2', m , m' , 3, $3m'$, 4, $4m'm'$, $m'm'2'$, $m'm'2'$, 6, y $6m'm'$). Sin embargo, dentro de estas simetrías, se encuentran materiales que no son multiferroicos magnetoeléctricos. En definitiva, el multiferroísmo entraña varios factores competitivos bastante sutiles y entre otras muchas causas, las cuestiones clave que se plantean para entender la aparición del multiferroísmo es cómo es posible que el ordenamiento magnético provoque FE y cuál es el papel de la frustración magnética en todo ello.

Desde la última década, el estudio y la búsqueda de materiales multiferroicos está siendo una de las cuestiones más atrayentes y desafiantes en física de la materia condensada [6, 8–10]. El resurgimiento del estudio de estos materiales se explica por varios motivos: tal y como trataremos de poner de manifiesto a lo largo de esta memoria, estos materiales son muy interesantes desde el punto de vista de la investigación fundamental, dado que los mecanismos por los que surge la multiferroicidad no se han esclarecido de una forma sistemática hasta el momento; por otro lado, abren un nuevo abanico de aplicaciones en espintrónica y almacenamiento magnetoeléctrico de la información. En particular, además de aunar las aplicaciones que tienen los materiales FM (como el almacenamiento de información en regiones de polarización magnética opuesta) y FE (como sensores, memorias RAM), los multiferroicos magnetoeléctricos ofrecen la posibilidad de diseñar memorias magnetoeléctricas. Este es el caso del BiFeO_3 , que es multiferroico a temperatura ambiente y permite la manipulación de su imanación mediante campos eléctricos, lo cual representa un paso fundamental en el control magnetoeléctrico de dispositivos en espintrónica [11]. Otras vías de investigación promueven la creación de dispositivos con cuatro estados lógicos (dos magnéticos y dos eléctricos), como es el caso de las uniones túnel en películas delgadas de $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ [12].

1.1. Clasificación de los multiferroicos

La taxonomía de los materiales multiferroicos puede resultar compleja. En cualquier caso, la clasificación más extendida hace referencia al origen de la FE en la fase multiferroica, dado que el origen del magnetismo es básicamente el mismo en todos los materiales magnéticos: la presencia de electrones localizados, principalmente capas d o f parcialmente vacías en iones de metales de transición o tierras raras, que poseen el correspondiente momento magnético de espín localizado. De esta forma, aparecen tantos tipos de multiferroicos como orígenes de la FE en materiales magnéticos. Una posible clasificación es la adoptada por D. Khomskii en la referencia [13], basada en la relación entre la aparición de la FE y el magnetismo. En otras referencias pueden encontrarse clasificaciones equivalentes [7].

Estas clasificaciones no son sistemáticas, puesto que siempre existen compuestos en los que el origen no está completamente determinado y se pueden incluir en ambos tipos.

Tipo I: FE independiente del magnetismo

Dentro de este tipo se encuentran la mayor parte de los multiferroicos y los que se conocen desde hace más tiempo. Tienen propiedades FE y magnéticas incluso por encima de temperatura ambiente, pero el acoplamiento entre ambos órdenes es muy débil o prácticamente inexistente. Este es el caso de compuestos donde la polarización se atribuye al par de electrones de los orbitales $6s$ como son el Bi^{3+} y el Pb^{2+} . En el primer caso tenemos el BiFeO_3 ($T_{FE} \sim 1100$ K, $T_N \sim 644$ K, $\vec{P} \sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) o el BiMnO_3 . Ejemplos del segundo caso son el $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)$ o el $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$, donde el ion magnético (Fe) se sustituye parcialmente para favorecer la FE. Otro mecanismo que da lugar a este tipo de multiferroicos es la aparición de FE en sistemas donde el metal de transición presenta valencia mixta donde coexisten sitios con cargas distintas y enlaces no equivalentes. Este es el caso de compuestos como el TbMn_2O_5 [14], el $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [15] o el LuFe_2O_4 [16].

Por otro lado se distingue el caso de óxidos mixtos hexagonales como el YMnO_3 [17] y el HoMnO_3 [9] donde se dice que la FE viene inducida por factores geométricos, como es la inclinación de las bipirámides de MnO_5 que se encuentran desplazadas con respecto a los iones de Y^{3+} y Ho^{3+} respectivamente.

Tipo II: FE inducida por magnetismo

En este caso la FE tiene lugar únicamente en la fase magnéticamente ordenada y como consecuencia de un tipo particular de ordenamiento magnético. Los valores de la polarización en estos materiales son menores que en el caso anterior ($\sim 10^{-2} \mu C/m^2$). Dentro de este grupo pueden distinguirse dos subgrupos de multiferroicos: aquellos en los que la FE viene de la ruptura de simetría que provoca una fase magnética no colineal y aquellos en los que la FE aparece incluso para estructuras magnéticas colineales como consecuencia del *exchange striction* o deformación de intercambio ¹.

Dentro del primer subgrupo se encuentran compuestos como el $Ni_3V_2O_6$, $MnWO_4$, $CuFeO_2$, ACr_2O_4 ($A=Cu, Ag, Li, Na$), $DyMnO_3$ [18] o el $TbMnO_3$, material que centra esta memoria. El mecanismo propuesto para explicar la aparición de FE en estos sistemas magnéticamente frustrados se explicará en detalle en la sección 1.3 e invoca ciertas restricciones de simetría. Al segundo subgrupo pertenecen el Ca_3CoMnO_6 [15] donde el ordenamiento magnético Co^{2+} y Mn^{4+} rompe la simetría de inversión espacial debido a la deformación de intercambio que hace que los enlaces con distorsión FM y AFM sean diferentes.

A la vista de esta clasificación es claro que el reto consiste en mantener la alta polarización de los multiferroicos de tipo I, pero favoreciendo el acoplamiento entre FE y magnetismo, mientras que en los de tipo II el objetivo es el opuesto: mantener el acoplamiento ME tratando de promover las propiedades multiferroicas hasta temperatura ambiente o campos magnéticos más bajos.

1.2. Acoplamiento magnetoeléctrico

En 1894 Pierre Curie predice el acoplamiento entre los parámetros de orden eléctrico y magnético en aislantes, enmarcado en su trabajo sobre la simetría de los fenómenos físicos [19]. No obstante, el punto de partida de este campo de investigación se encuentra en la teoría de Landau y Lifshitz sobre las transiciones de fase, que vaticina el acoplamiento lineal entre campos magnéticos y eléctricos en medios materiales para ciertos tipos de simetría magnetocristalina. Aunque no se tuvo una descripción completa del efecto magnetoeléctrico hasta comienzos de los años 60, con el trabajo teórico de Dzyaloshinskii [20] y el experimental de Astrov [2].

¹son cambios en el volumen asociados a la energía de intercambio magnética. Conlleva una relajación en la red cristalina que reduce las barreras de energía en contra de la reorientación dipolar.

De esta forma, el efecto magnetoeléctrico lineal describe la inducción de polarización a partir de un campo magnético y de imanación a partir de un campo eléctrico. Es posible extraer las expresiones de \vec{P} y \vec{M} a partir de la derivada con respecto a \vec{E} y \vec{H} de la energía libre de Gibbs, F , descrita tradicionalmente en la teoría de Landau en términos de los campos [21]. Sacrificando los términos no lineales, en la notación convencional de subíndices de Einstein, es posible expresar \vec{P} y \vec{M} de la forma

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_j + \frac{1}{c} \alpha_{ij} H_j$$

$$M_i = \chi_{ij}^m H_j + \frac{1}{\mu_0 c} \alpha_{ji} E_j$$

donde χ_{ij}^e y χ_{ij}^m representan los tensores de susceptibilidad eléctrica y magnética del material, y son una característica intrínseca del mismo. El término α_{ji} describe el acoplamiento magnetoeléctrico lineal.

Tradicionalmente, es posible distinguir entre el efecto magnetoeléctrico lineal, cuadrático o incluso de órdenes superiores, aunque en la literatura el término *efecto magnetoeléctrico* se suele utilizar para describir cualquier tipo de correlación cruzada entre las propiedades magnéticas y dieléctricas. Por ejemplo cuando la aplicación de un campo externo induce una transición de fase entre un estado ferroeléctrico a otro no ferroeléctrico.

1.3. TbMnO₃ : FE originada por un ordenamiento magnético no colineal.

El material que centra este trabajo es el TbMnO₃ y presenta una red tipo perovskita con ciertas particularidades cuyo origen radica en el pequeño tamaño del ion Tb³⁺ y en la distorsión de los octaedros de MnO₆, que hacen que se convierta en un sistema magnético frustrado. Antes de entrar en detalles sobre el diagrama de fases de este óxido de metal de transición y tierra rara, conviene introducir los sistemas con estructura de perovskita y las interacciones magnéticas de intercambio que pueden darse en los mismos.

1.3.1. Perovskitas ABO₃

La estructura de una perovskita cúbica ideal ABO₃ puede visualizarse en la figura 1.2. El grupo espacial que describe esta estructura es el $Pm\bar{3}m$, de simetría cúbica. En el centro de los octaedros en cuyos vértices se encuentran los iones O²⁻ se sitúa el ion B, mientras que el espacio libre resultante lo

ocupa el ion A. En lo que a esta memoria se refiere, el ion B será un metal de transición y el ion A es Tb^{3+} , una tierra rara.

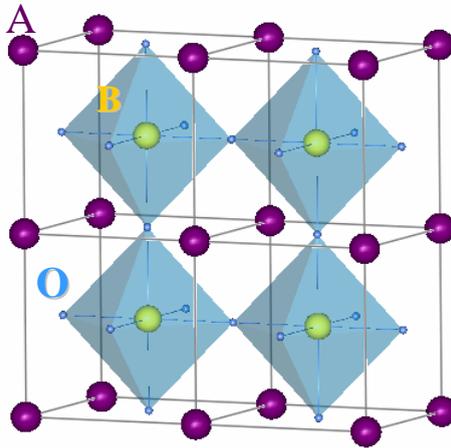


Figura 1.2: Estructura de una perovskita cúbica ABO_3 , grupo espacial $Pm\bar{3}m$. El pequeño catión amarillo, B, es el centro de un octaedro de aniones de oxígeno (en azul). Los cationes morados, A, ocupan las esquinas de la celdilla unidad

En una perovskita ABO_3 , una medida geométrica de su estabilidad es el conocido factor de tolerancia de Goldschmidt [22] definido por $t = A - O / (\sqrt{2} \cdot B - O)$, siendo $A - O$ y $B - O$ las correspondientes distancias interatómicas. Para una perovskita cúbica ideal (fig. 1.2), $t = 1$. Cuando t decrece porque A es demasiado pequeño para mantener su índice de coordinación 12, los octaedros BO_6 giran para relajar tensiones y la simetría de la celdilla disminuye. Para cationes A y B trivalentes (el caso que nos ocupa) se ha encontrado que la perovskita adopta una celdilla romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$, para valores entre $0.98 > t > 0.94$ mientras que la celdilla es ortorrómbica, grupo espacial $Pbnm$, para valores entre $0.94 > t > 0.87$ [23]. Estos límites deben ser tomados como una aproximación pues hay una gran dispersión de datos en la literatura. Para valores inferiores de t , la perovskita deja de ser estable (no hay rotación posible capaz de estabilizar la celdilla) y aparecen otras fases como la bixbyita, el $InMnO_3$ o el corindón [23].

Esta particular estructura cristalina dota a las perovskitas de interesantes propiedades macroscópicas. Así, en este tipo de materiales se producen fenómenos tan dispares como las transiciones metal-aislante, la magnetorresistencia gigante [24] o el orden orbital o de carga. En lo que a esta memoria se refiere, es interesante destacar que materiales FE *proprios* como el $BaTiO_3$ o el $Pb(ZrTi)O_3$, presentan estructura de perovskita. En estos materiales la FE

aparece a causa de un desplazamiento de los centros de simetría en el metal de transición, cuyas capas $3d^0$ forman un fuerte enlace covalente con los oxígenos.

1.3.2. Interacciones magnéticas

Los materiales con estructura de perovskita pueden presentar múltiples interacciones entre primeros y segundos vecinos que dan lugar a diversos ordenamientos magnéticos.

La interacción de intercambio entre los espines desapareados de los diferentes iones da lugar a un ordenamiento magnético de largo alcance. El Hamiltoniano que gobierna dicha interacción (modelo de Heisenberg) adquiere la forma:

$$H = - \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

donde J_{ij} es la constante de intercambio entre los sitios i, j .

La interacciones de intercambio puede subdividirse en dos grupos: intercambio directo e indirecto (o superintercambio). En el primer caso, los electrones de los átomos vecinos interactúan mediante intercambio, sin necesidad de intermediarios. En el segundo caso la interacción tiene lugar entre átomos magnéticos no vecinos y el mediador de la interacción es un ión no magnético situado entre ambos iones magnéticos.

Por otra parte, la interacción de doble intercambio se basa en un modelo que explica la simultaneidad de ordenamiento FM y conducción eléctrica de óxidos [25]. Tiene lugar entre los iones $3d$ que presentan electrones d localizados y deslocalizados, por ello se requieren configuraciones de valencia mixta. Este es el caso, por ejemplo, del $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, donde se tienen iones Mn^{4+} y Mn^{3+} (d^3 y d^4 respectivamente) en entornos octaédricos. Los electrones d^3 se encuentran localizados en la banda t_{2g} (ver figura 1.3), mientras que el cuarto electrón presente en d^4 se sitúa en la banda e_g , hibridizada con el oxígeno, desde donde puede saltar a una banda d^3 . Las configuraciones $d_i^3 d_j^4$ y $d_j^3 d_i^4$ en sitios adyacentes i y j se encuentran prácticamente degeneradas.

Las interacciones magnéticas de superintercambio fueron propuestas por primera vez para explicar el fuerte orden antiferromagnético del MnO [26] a pesar de no haber contacto directo entre los átomos de Mn. Consiste en un fuerte acoplamiento de dos cationes magnéticos a través de un anión no magnético. Este tipo de interacciones pueden ser AFM y FM dependiendo de la configuración electrónica de los átomos. Una serie de reglas semiempíricas que predicen una gran multitud de ordenamientos fueron desarrolladas por J. B. Goodenough y J. Kanamori basadas en relaciones de simetría de los

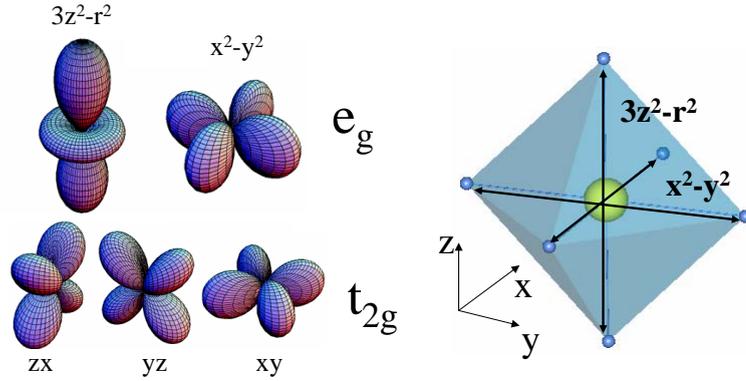


Figura 1.3: Orbitales d en metales de transición en un entorno local octaédrico. Los de simetría e_g son los que apuntan a las direcciones de los enlaces con los iones O^{2-} .

orbitales de valencia con los orbitales atómicos que solapan para formar un enlace químico siguiendo un modelo iónico de enlace de valencia [27,28]. Aplicando el principio de exclusión de Pauli y dependiendo de la configuración electrónica de los cationes, se puede predecir el tipo de interacción. Por ejemplo, si los dos cationes tienen el orbital d que forma el enlace con el anión O^{2-} semilleno o vacío, la interacción es AFM (fig. 1.4 (a)), pero si uno de los dos lo tiene vacío y el otro semilleno (fig. 1.4 (b)), la interacción es FM.

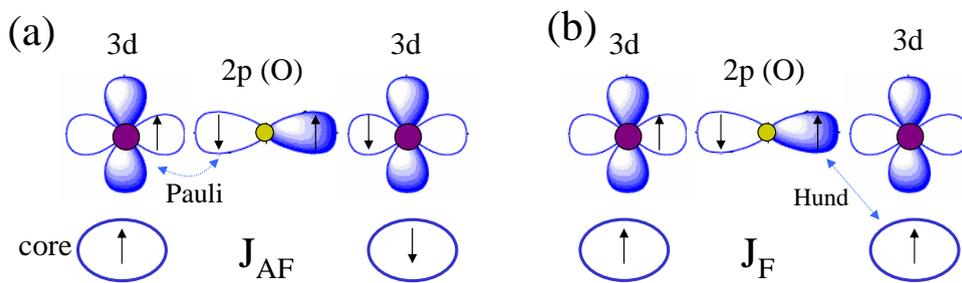


Figura 1.4: Hibridación entre orbitales $2p$ del oxígeno y $3d$ en un metal de transición, que da lugar a la interacción de superintercambio.

En metales de transición con coordinación octaédrica, la interacción de superintercambio más fuerte se produce con los orbitales $3d$ de simetría e_g (ver figura 1.3) siendo máxima para ángulos de enlace $\langle B - O - B \rangle = 180^\circ$. Esta interacción decrece conforme lo hace dicho ángulo ya que en muchos sistemas se ha encontrado una relación entre T_N y dicho ángulo de forma $T_N \propto \cos\theta$ siendo $\theta = 180^\circ - \langle B - O - B \rangle$ [29,30].

Así conforme aumenta el giro de los octaedros en una perovskita ABO_3 , se debilita la interacción de superintercambio de $180^\circ e_g - O - e_g$ pero además, por debajo de un valor crítico puede competir con la interacción de superintercambio $t_{2g} - O - t_{2g}$ cuyo valor máximo se produce para ángulos $\langle B - O1 - B \rangle = 90^\circ$ e incluso puede competir con la interacción directa $B - B$ dependiendo de dicha distancia.

Existe otro tipo de interacción de intercambio conocida como *anisotropic exchange interaction*, o interacción Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) [31]:

$$H = \vec{D}_{j,j+1} \cdot \vec{S}_j \wedge \vec{S}_{j+1}$$

donde $\vec{D}_{j,j+1}$ es el vector de interacción de D-M y es proporcional a la constante de acoplamiento de espín órbita. En este caso, la interacción de espín-órbita juega un papel similar a los iones de O^{2-} en el superintercambio.

Invocando este tipo de interacción, es posible explicar la aparición de FE a partir de ordenamientos magnéticos no colineales frustrados, que presentan variaciones espaciales de la magnetización. El periodo de los estados magnéticos en sistemas frustrados depende en la intensidad de las interacciones competitivas y es normalmente inconmensurado con el periodo de la red cristalina. Por ejemplo, una cadena de espines con interacción FM ($J < 0$) entre vecinos presenta un estado fundamental con todos sus espines paralelos. Una interacción AFM ($J' < 0$) a segundos vecinos frustra este orden tan simple [32, 33], y cuando es suficientemente intensa, se estabiliza un estado espiral magnético tipo: $\vec{S}_n = S(\vec{e}_1 \cos(\vec{Q} \cdot \vec{x}_n) + \vec{e}_2 \sin(\vec{Q} \cdot \vec{x}_n))$ donde \vec{e}_1 y \vec{e}_2 son dos vectores ortogonales unitarios y el vector \vec{Q} viene dado por: $\cos(Q/2) = -J'/(4J)$.

Tal y como se verá más adelante (sección 1.3.3) particularizando para el $TbMnO_3$, las estructuras magnética no colineales rompen la simetría de inversión espacial [31, 33, 34], lo cual permite la aparición de una polarización eléctrica espontánea.

1.3.3. Propiedades del $TbMnO_3$

El $TbMnO_3$ cristaliza en una red tipo perovskita, con una distorsión ortorrómbica ($a = 5.301$, $b = 5.8557$, $c = 7.4009$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, a temperatura ambiente [35]). Su grupo espacial es $Pbnm$ (equivalente al grupo espacial estándar $Pnma$ permutando los ejes cristalográficos). Este compuesto se puede visualizar como un conjunto de octaedros MnO_6 compartiendo vértices y el Tb en el espacio libre resultante (fig. 1.5). Los octaedros que forman los iones de oxígeno con centro en los de Mn^{3+} no están dispuestos de la forma habitual que corresponde a una perovskita cúbica (figura 1.2), sino que se encuentran incli-

nados para reducir las tensiones estructurales que provoca el pequeño tamaño de los iones de Tb^{3+} . Además, estos octaedros no son regulares, sino que se encuentran distorsionados, dando lugar a tres distancias Mn–O diferentes. Hay 4 átomos de Mn y de Tb por celda unidad en posiciones $4b$ y $4c$ respectivamente. Hay dos posiciones cristalográficas para el oxígeno: los apicales (O1) ocupan sitios $4c$, mientras que los ecuatoriales (O2) ocupan la posición general $8d$. Así, la distancia Mn–O(2) más larga es la que presenta mayor proyección a lo largo del eje b , tal y como puede verse en el panel derecho de la figura 1.5.

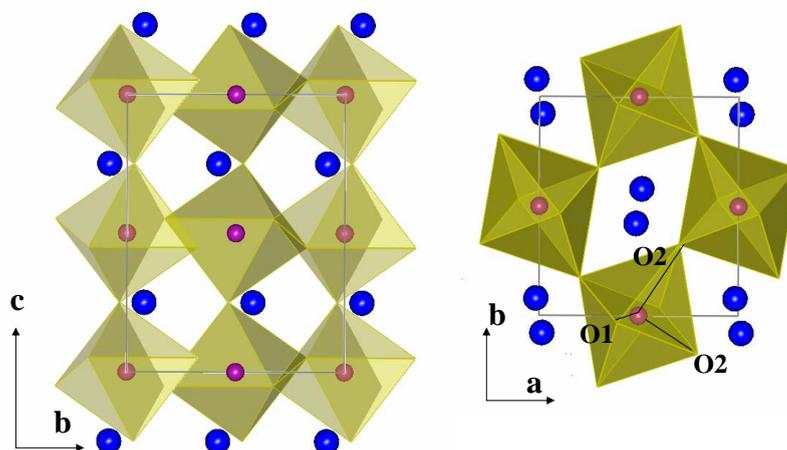


Figura 1.5: Proyecciones en los planos cb y ba de la celda unidad del $TbMnO_3$ donde las bolas azules corresponden al Tb^{3+} , en los vértices de los octaedros se encuentran los iones de O^{2-} y en sus centros están los Mn^{3+} .

El Mn^{3+} posee una configuración electrónica $[Ar]3d^4$. Dada la simetría de estos orbitales y la coordinación octaédrica del Mn^{3+} en una estructura perovskita, la explicación convencional para la distorsión octaédrica presente en este tipo de compuestos proviene de la teoría de campo cristalino, que predice una configuración de alto espín $t_{2g}^3e_g^1$ tal y como se muestra en el panel superior de la figura 1.6. En este sistema, resulta energéticamente más favorable una distorsión tetragonal del octaedro (panel derecho fig. 1.6), dando lugar a dos distancias Mn–O más largas que el resto. El coste de energía elástica se compensa gracias a un ahorro de energía electrónica causado por la propia distorsión. Al distorsionarse el octaedro, el nivel e_g , ocupado por un sólo electrón, se desdobra de tal manera que se ocupa el nivel desdoblado de menor energía ($d_{x^2-y^2}$). Este fenómeno se conoce como efecto Jahn-Teller [30] e influye fuertemente en las propiedades estructurales y por tanto electrónicas y magnéticas.

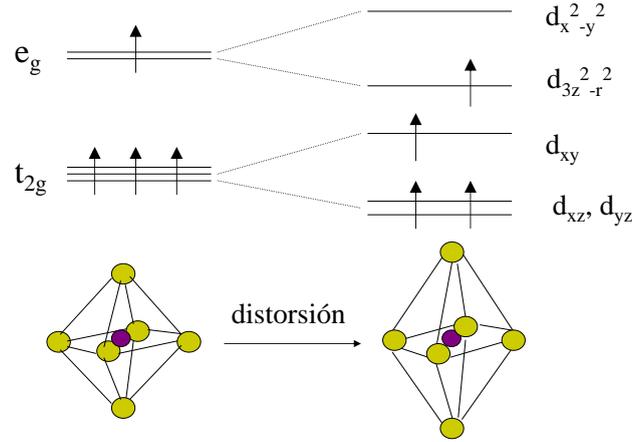


Figura 1.6: Configuración de los niveles electrónicos en el Mn³⁺ en un entorno octaédrico regular (izquierda) y en un entorno octaédrico distorsionado, (derecha), donde se produce un desdoblamiento de estos niveles (configuración Jahn-Teller.)

El Mn³⁺ es un ión magnético, ya que su última capa, $3d^4$, se encuentra semillena. En el TbMnO₃ se produce la primera transición magnética a la temperatura $T_{N1} \sim 41$ K [36]. A esta temperatura los momentos magnéticos de la subred de Mn se ordenan en una estructura colineal antiferromagnética (AFM) por capas según el eje c (conocido como orden tipo A [37]). Los momentos se encuentran longitudinalmente orientados en la dirección del eje b y su amplitud está modulada sinusoidalmente según este eje, con un vector de propagación $\vec{q}_{Mn}=(0, \sim 0.288, 0)$ [38], tal y como muestra el esquema del panel superior de la figura 1.7.

El vector \vec{q}_{Mn} es inconmensurado (ICM) a la temperatura T_{N1} y decrece continuamente conforme lo hace la temperatura hasta que se bloquea para $\vec{q}_{Mn}=(0, \sim 0.275, 0)$ por debajo de una temperatura $T_{bloqueo} \sim 28$ K. A esta temperatura ($T_{N2} = 28$ K) se desarrolla una componente de los momentos magnéticos del Mn³⁺ a lo largo del eje c , con un desfase en la amplitud de $\pi/2$ con respecto a la componente b , de tal forma que se forma una estructura magnética inconmensurada cicloidal, tal y como muestra la figura 1.7. Este tipo de estructura magnética se estabiliza debido al pequeño tamaño del ion Tb³⁺. En el caso en que el ión que se encuentra en el espacio libre entre los octaedros de MnO₆ es suficientemente pequeño, las interacciones AFM entre segundos vecinos (*next-nearest-neighbors*) se hacen más importantes y perturban el orden magnético que se establecería según la interacción de intercambio entre primeros vecinos.

Se han examinado diversas teorías para explicar la aparición de la FE en este tipo de multiferroicos [7, 13, 39]. La explicación más plausible y amplia-

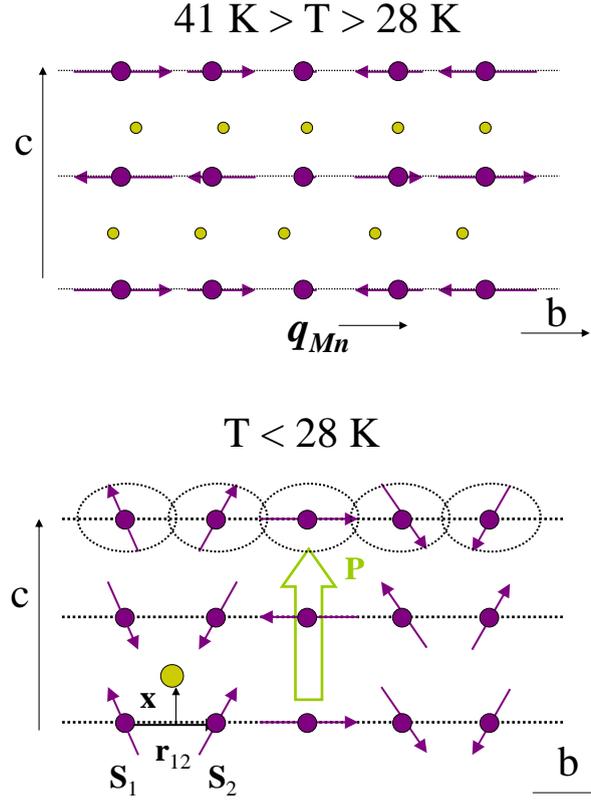


Figura 1.7: Panel superior: estructura magnética colineal AFM (tipo A), con modulación sinusoidal de la amplitud de los momentos de la subred del Mn en su fase de alta temperatura ($T_{N1} > T > T_{FE}$). Panel inferior: esquema de la estructura magnética de la subred de Mn^{3+} en su fase de baja temperatura, $T < T_{FE}$, donde los momentos se encuentran en el plano bc formando una estructura cicloidal que rompe la simetría de inversión y da lugar a la aparición de una polarización eléctrica \vec{P} . Los espines están representados por las flechas moradas sobre los círculos vacíos, que son los átomos de Mn. Se dibuja un único oxígeno en amarillo para aclarar la notación utilizada para describir la interacción D–M.

mente aceptada revela que la estabilidad de esta estructura magnética viene gobernada por la interacción antisimétrica de intercambio, o interacción de Dzyaloshinskii-Moriya (D–M) [31], $H = \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j)$. Siendo el vector \vec{D} proporcional a la constante de acoplamiento de espín–órbita y además $\vec{D} \sim \lambda \cdot \vec{x} \wedge r_{12}$ (ver figura 1.7). Esta estructura magnética rompe la simetría de inversión espacial haciendo posible la aparición de la ferroelectricidad (FE) a esta misma temperatura $T_{FE} = T_{bloqueo}$. Partiendo de argumentos generales de simetría, es posible afirmar que existe un acoplamiento entre la polarización y el momento magnético si éste es lineal en \vec{P} y contiene un término en $\nabla \cdot \vec{S}_i$ [34]. De

acuerdo con esta hipótesis, considerando la expresión $\vec{P} = (\vec{S} \cdot \nabla)\vec{S} - \vec{S}(\nabla \cdot \vec{S})$ es posible obtener la siguiente relación entre la polarización y el momento magnético: $\vec{P} = \lambda r_{12} \wedge (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j)$, que en este caso da una contribución según el eje c , que ha sido comprobada experimentalmente en monocristales [40]. En definitiva, se asume que las interacciones magnéticas competitivas en el TbMnO_3 inducen deformaciones magnetoelásticas que dan lugar a la FE a través de un ordenamiento magnético no colineal.

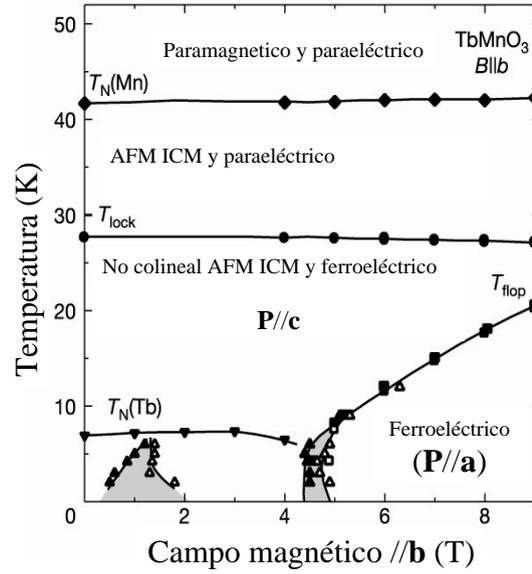


Figura 1.8: Diagrama de fases del TbMnO_3 con el campo magnético aplicado según la dirección b , basado en el de la referencia [40].

A más baja temperatura, por debajo de 7 K, tiene lugar un ordenamiento AFM de corto alcance inconmensurado, $q_{Tb} = (0, 0.426, 0)$ [38], de los momentos del Tb^{3+} , mostrando una componente del momento a lo largo del eje a . El estado fundamental del Tb^{3+} , cuya última capa semiocupada es $4f^8$, es 7F_6 ($J = 6$). No obstante, se observa experimentalmente que la imanación del Tb a baja temperatura es de $8.6\text{--}9 \mu_B$ [36, 41], lo cual se explica si el estado fundamental se compone de una combinación lineal de estados $|J, \pm M_J\rangle$ [42].

Además, la aplicación de campos magnéticos da lugar a variaciones en la estructura magnética del TbMnO_3 y por consiguiente de su estado FE. En particular, para campos magnéticos $\vec{H} // \vec{b}$ por encima de 5 T, la estructura no colineal presente por debajo de T_{N2} cambia de orientación, y la cicloide se desarrolla en el plano ab [43]. De acuerdo con la expresión de la polarización eléctrica anterior, ésta cambia también de orientación y se tiene un estado $\vec{P} // \vec{a}$. Este comportamiento ha sido comprobado experimentalmente [44].

Un diagrama de fases completo del TbMnO_3 ha sido descrito por T. Kimura y colaboradores, en las referencias [40, 44]. El correspondiente a la configuración $\vec{H} // \vec{b}$ del campo magnético, puede visualizarse en la figura 1.8.

1.4. Motivación y estructura del trabajo

La motivación de este trabajo reside en dos aspectos. Por un lado, ahondar en el conocimiento de los mecanismos por los que aparece la multiferroicidad en el TbMnO_3 . Esto incluye el estudio detallado de la anisotropía electrónica en el TbMnO_3 mediante técnicas espectroscópicas de rayos X y el estudio de los cambios inducidos por la sustitución de la subred de Mn con átomos magnéticos y no magnéticos.

Otro aspecto de interés es la búsqueda y caracterización de nuevos materiales multiferroicos, partiendo del compuesto TbMnO_3 . Para ello se diluye la subred de Mn con un doble objetivo: promover el estado FE (sustitución con Sc) y crear interacciones magnéticas competitivas que den lugar a correlaciones FM (sustitución con Ga, Sc, Co y Al). En el primer caso, existen trabajos acerca del llamado *problema d^0 vs d^n* que fueron propuestos al comienzo del resurgir de los multiferroicos [6, 45] y aunque ha habido progresos, que principalmente provienen de cálculos teóricos *ab initio*, no hay una solución completa al problema, y éste sigue abierto al comienzo de este trabajo. Por otra parte, tal y como se detallará en los capítulos correspondientes, cabe esperar la aparición de nuevas correlaciones magnéticas con este tipo de sustitución, en analogía con otros compuestos similares [46].

Comprender las características estructurales del TbMnO_3 y de las series aquí estudiadas, nos puede llevar a entender la evolución de sus propiedades magnetoelectricas, lo cual, a su vez, es de vital importancia para la fabricación de nuevos materiales multiferroicos, ya sea en materiales *bulk* como en películas delgadas.

Este trabajo se divide en cinco capítulos, además del presente, cuyos contenidos se resumen brevemente a continuación.

En el **capítulo 2** se detallan las técnicas experimentales utilizadas en la síntesis y posterior caracterización de los materiales estudiados a lo largo de la memoria, así como los instrumentos o equipos en los que se han llevado a cabo los experimentos. La caracterización estructural de las muestras se lleva a cabo mediante difracción de rayos X o neutrones, espectroscopía de absorción de rayos X o dispersión resonante de rayos X en una fuente de luz sincrotrón (E.S.R.F, Grenoble). Para la caracterización macroscópica se utilizan equipos comerciales PPMS y MPMS. El primero nos permite llevar a cabo medidas

de capacidad calorífica, mientras que con el segundo se realizan medidas de la imanación en función del campo y temperatura. Para ciertos compuestos, ha sido posible determinar la constante dieléctrica a partir de medidas de impedancia espectroscópica.

El **capítulo 3** se dedica al estudio del TbMnO_3 mediante absorción de rayos X polarizados en varios umbrales de absorción y dispersión resonante de rayos X en el umbral K del Mn y L_3 del Tb. Gracias a estos experimentos somos capaces de determinar las direcciones de anisotropía cristalina en este material. Además, mediante un análisis semicuantitativo, somos capaces de dilucidar el origen de las reflexiones satélites inconmensuradas en el TbMnO_3 .

Posteriormente nos hemos centrado en la búsqueda de nuevos materiales multiferroicos, a partir de la sustitución en la subred del metal de transición (Mn^{3+}) con metales no magnéticos, como el Ga y el Sc (**capítulo 4**) y magnéticos, como el Co (**capítulo 5**). En el primer caso, el ordenamiento del Mn^{3+} se ve fuertemente afectado por la sustitución, lo cual se encuentra en claro detrimento de la aparición de la FE, mientras que en el segundo caso, para composiciones intermedias de Mn–Co, se favorecen nuevas interacciones magnéticas. En todos los casos se presenta también un estudio estructural detallado mediante difracción de neutrones y absorción de rayos X (XANES y EXAFS).

En el último capítulo (**capítulo 6**) nos centramos en el efecto de pequeñas diluciones en la subred de Mn, con los metales de transición anteriores y especialmente en un monocristal de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$. Se estudia el efecto de la aplicación de campos magnéticos sobre el ordenamiento magnético mediante difracción de neutrones y los cambios macroscópicos en función del tipo de sustitución.

Finalmente, se incluye un apartado donde se reúnen las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo, así como una visión global que compara los diferentes tipos de sustitución en la subred del metal de transición.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción de los métodos y técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se detallarán los métodos de síntesis de las muestras que se estudian en la memoria, tanto de muestras en polvo como de crecimiento de monocristales, que se han llevado a cabo en nuestro laboratorio de Química de Estado Sólido. Para el análisis estructural se han empleado técnicas de difracción, ya sea de rayos X o de neutrones, y de absorción de rayos X. Estas dos últimas técnicas se han desarrollado en el reactor nuclear Institut Laue-Langevin (ILL) y la fuente de luz sincrotrón European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), respectivamente. Ambos complejos de grandes instalaciones se encuentran en Grenoble (Francia). Por otro lado, también se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades físicas macroscópicas utilizando magnetómetros comerciales SQUID, equipos PPMS, disponibles en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, y un puente analizador de impedancias. Todas estas técnicas serán descritas a continuación.

2.2. Síntesis de muestras en polvo

2.2.1. El método cerámico

El principal procedimiento que se lleva a cabo para preparar las muestras es el método cerámico o reacción de estado sólido. El procedimiento consiste en la mezcla de los reactivos en polvo. Se produce una reacción por difusión de los átomos cuando la mezcla inicial es calentada a alta temperatura en atmósfera controlada.

Los reactivos que se utilizan para la síntesis de las perovskitas son óxidos binarios (Tb_4O_7 , Ga_2O_3 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 ó Co_3O_4) y carbonato de Mn ($MnCO_3$). En todos los casos se preparan alrededor de 3 g de muestra para llevar a cabo las medidas con rayos X y caracterizar sus propiedades físicas, mientras que se requiere el doble para realizar medidas de difracción de neutrones.

A continuación se describe el procedimiento general que se ha seguido en los cuatro casos. Las particularidades que se han presentado en cada uno de ellos se detallará en los capítulos dedicados al estudio particular de cada serie.

Para comenzar, se toman las cantidades estequiométricas de los productos de partida, de los cuales disponemos en forma de finos granos. Una vez pesados los reactivos, se mezclan en el mortero de ágata junto con una pequeña cantidad de acetona, lo cual ayuda a homogeneizar la muestra. Se introducen entonces en un horno mufla durante 12 horas a 1000 °C. En este primer paso se descompone el $MnCO_3$ y comienza la reacción de estado sólido. Posteriormente, se moldean las muestras en forma de pastilla, con una pequeña prensa. De esta manera se logrará maximizar las superficies en contacto, consiguiendo así mayor velocidad de reacción cuando las muestras son calentadas, consecuencia del incremento del área de contacto entre los granos.

Se vuelven a introducir en el horno mufla, a mayor temperatura (1200 °C), durante 48 horas. Una vez enfriadas las muestras se muelen y empastillan de nuevo y se introducen en un horno tubular, en un flujo de atmósfera controlada inerte (Ar) para la mayor parte de las muestras, u oxígeno para algunos compuestos de Co, como se indicará en los capítulos correspondientes, durante 48 horas, a temperaturas comprendidas entre 1250 °C y 1400 °C, siempre por debajo del punto de fusión.

Este método es el más extendido para la preparación de óxidos de metales de transición y tierra rara. Sin embargo, tal y como se detallará en los apartados dedicados a la síntesis de cada serie, en el caso de la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ aparecen fases competitivas más estables a las temperaturas de trabajo del método cerámico, por debajo de la de fusión. Esto ha provocado la búsqueda de métodos de síntesis alternativos, descritos a continuación.

2.2.2. Método de *quenching*

El proceso consiste en calentar la muestra, en forma de pastilla, previamente sintetizada por reacción de estado sólido a temperaturas próximas al punto de fusión del compuesto (alrededor de 1700°C en el caso del $TbMnO_3$), en un horno tubular o de lámparas halógenas (detallado más adelante). Si la fase perovskita es más estable a alta temperatura, se calienta por debajo del punto de fusión y se congela este estado del sistema enfriándolo súbitamente.

Si no es así, se funde para homogeneizar y luego se enfría muy rápidamente (*quench*) para obtener la fase que cristaliza más rápido (control cinético de una reacción). Para ello pueden utilizarse diversos métodos, que serán detallados en los apartados dedicados a la síntesis de las muestras que hallan requerido el método de *quenching*.

2.2.3. Método sol-gel: ruta de los citratos

Uno de los métodos de química suave más versátiles y utilizados para la obtención de óxidos de metales de transición es el conocido método de Peccini o la ruta de los citratos [47,48]. La estrategia común de todos los métodos de química suave es obtener un precursor donde todos los elementos de partida estén los más íntimamente posible mezclados para aumentar su reactividad y bajar la temperatura de síntesis. Estos métodos son especialmente útiles para obtener fases metaestables. La ruta habitual consiste en obtener una solución estable sin precipitados de los metales de transición en un medio ácido. Posteriormente se le añade ácido cítrico y etilén-glicol (~ 4 g y ~ 2 ml respectivamente por cada gr de óxido). Al calentar la solución, se produce la esterificación de estos dos productos catalizada por el medio ácido dando lugar a un poliéster muy ramificado. Los oxígenos del grupo -ester tienen pares de electrones que pueden donar comportándose como una base de Lewis mientras que los cationes metálicos en solución poseen su octete incompleto y se comportan como un ácido de Lewis. De esta forma, conforme se va formando el polímero, se produce la adición de una forma aleatoria de los metales a los grupos ester y por consiguiente a la cadena orgánica. Conforme se va evaporando el agua, aumenta la viscosidad de la solución hasta que da lugar a la formación de un gel. Al calentar dicho gel, se acaba secando y se produce la combustión de la matriz orgánica evaporándose en forma de CO_2 y H_2O y dejan un residuo formado por cenizas con una mezcla de óxidos que se encuentran mezclados a una escala atómica. La posterior calcinación de este residuo elimina completamente los restos de materia orgánica y según la temperatura y atmósfera de calcinación se obtiene el óxido (o mezcla de óxidos) termodinámicamente más estable o fases metaestables cuya cinética de formación es muy rápida.

En este método, es importante que los productos de partida no dejen elementos en el residuo diferentes a los metales y el oxígeno por lo que se desaconseja el uso de cloruros o sulfatos. Es normal usar sales orgánicas, hidróxidos o nitratos. Estos últimos se usan directamente o se obtienen por la solución de óxidos de partida en ácido nítrico. Dichos nitratos se evaporan en forma de vapores nitrosos durante la síntesis por lo que el proceso debe realizarse en campanas con extracción forzada.

Durante la presente memoria, hemos utilizado la ruta convencional de los citratos, disolviendo los óxidos o metales en ácido nítrico pero encontramos dificultad en obtener soluciones estables con Ga en la síntesis de muestras con composición $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ dado que es frecuente encontrar precipitados de Ga_2O_3 antes de añadir el ácido cítrico para la formación del gel.

Para evitarlo, modificamos la ruta habitual del siguiente modo. Hacemos una solución acuosa de nitratos de Tb y Mn disolviendo las proporciones estequiométricas de Tb_2O_3 y MnCO_3 con ácido nítrico. El Tb_2O_3 lo obtenemos al calcinar el Tb_4O_7 comercial en atmósfera inerte a 1000°C y se disuelve mucho mejor en ácido nítrico facilitando la formación de soluciones claras y minimizando la posterior eliminación de vapores nitrosos. Disolvemos aparte la cantidad apropiada de acetil acetato de Ga, denotado por Ga-acac, en etanol absoluto y añadimos a ambas soluciones por separado el ácido cítrico y etilén-glicol. El ácido cítrico acompleja los cationes en solución (especialmente los trivalentes) y evita la formación de precipitados. Ahora se pueden mezclar las soluciones y proceder de la forma habitual sin que se forme precipitados durante el proceso.

2.3. Crecimiento de monocristales: horno de zona flotante

El método utilizado para crecer un monocristal a partir del compuesto policristalino previamente obtenido por el método cerámico y sinterizado es el método de la zona flotante. Este método consiste en fundir parcialmente una región del sólido que se desplaza verticalmente tal y como se indica en la figura 2.2. Partimos de dos barras cilíndricas policristalinas que se unen por la zona fundida. Hay dos interfases sólido-líquido: en la superior se funde el material sólido que alimenta la zona fundida, mientras en la parte inferior se produce la solidificación y cristalización. Al principio del crecimiento se obtiene material policristalino, pero, dado que no todas las caras cristalográficas tienen la misma velocidad de crecimiento, se produce una texturación del material crecido con un menor número de cristalitos con las caras cuyo crecimiento es más favorable (las de mínima energía). En condiciones favorables, tras un tiempo de crecimiento (más o menos largo), una de esas caras de crecimiento rápido abarca toda la superficie de cristalización, momento a partir del cual se obtiene un monocristal.

El dispositivo que se utiliza para crecer monocristales es un horno de zona flotante [49] que puede verse en la figura 2.2. Este sistema consta de dos lámparas halógenas (2 kW), que son las fuentes de calor que van a fundir el

cilindro sinterizado (ver figura 2.1). Su temperatura se puede controlar mediante software y pueden alcanzar hasta 2200 °C. Cada una de las lámparas se encuentra en uno de los focos de dos espejos semielípticos recubiertos de oro, de tal forma que en el segundo foco de ambos espejos se encuentra la muestra. Ésta se encuentra suspendida en vertical, de manera que tanto la semilla como la barra de alimentación cilíndricas del material están alineadas y se hacen rotar independientemente en direcciones opuestas controlando su velocidad. El crecimiento se realiza moviendo los espejos en dirección vertical. La velocidad del desplazamiento de los mismos en el caso del crecimiento del TbMnO_3 es de aproximadamente entre 8 y 10 mm/h. Asimismo, la barra de alimentación y la semilla se encuentran en el interior de un tubo de cuarzo que permite controlar la atmósfera de crecimiento. En el caso de los cristales que se presentarán en esta memoria, siempre se utilizó atmósfera de Ar, bien en flujo o con una sobrepresión de 2 atm.

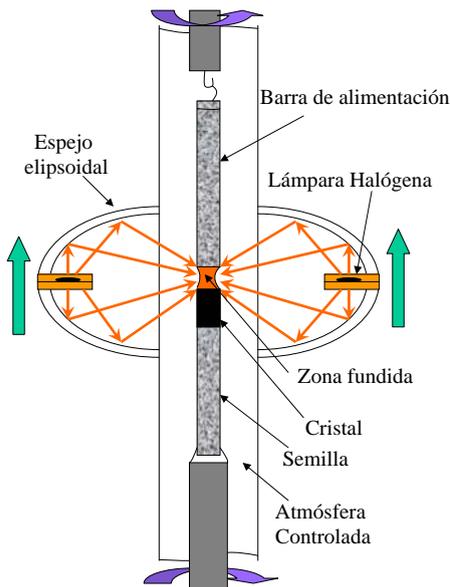


Figura 2.1: Esquema del horno de zona flotante



Figura 2.2: Horno de zona flotante en un proceso de crecimiento de un cristal.

Dadas las propiedades físicas anisótropas del TbMnO_3 y por tanto de los compuestos dopados estudiados en esta memoria, la consecución de monocristales es de gran importancia. Por ello se han intentado fabricar monocristales comenzando por las muestras de baja concentración de iones dopantes. En estos procesos se han encontrado diversas dificultades, habiendo sido capaces de conseguir únicamente monocristales de las siguientes muestras: TbMnO_3 y

TbMn_{0.9}Al_{0.1}O₃. Del primero se realiza un estudio de dispersión resonante de rayos X, mientras que el segundo se estudia en un experimento de difracción de neutrones, y de ambos se miden las propiedades magnéticas anisótropas macroscópicas. El crecimiento más detallado de cada uno de los cristales analizados en esta memoria se presentará en los apartados correspondientes al estudio de cada uno de ellos.

2.4. Caracterización estructural: difracción de rayos X

La caracterización estructural básica de las muestras se hizo mediante difracción de rayos X, que permite determinar la pureza de las fases cristalográficas y su estudio cristalográfico. La utilización de la difracción de rayos X para el análisis cristalográfico se basa en los siguientes principios básicos:

1. Cuando un haz de rayos X interacciona con la materia, uno de los procesos que se observa es la dispersión elástica de estos rayos X causado por los átomos del material.
2. En materiales con ordenamiento periódico de los átomos, los rayos X que han sufrido un proceso de *scattering* o dispersión interfieren en fase en ciertas direcciones, mientras que la mayoría estarán fuera de fase. El proceso de interferencia constructiva es la difracción.
3. El análisis de posición e intensidad de los rayos X difractados permite determinar la estructura cristalina, i.e. las dimensiones de la celdilla unidad y posiciones atómicas.

En difracción resulta muy útil tratar con la red recíproca [50]: mientras que en la red directa se describen las posiciones atómicas en el cristal, la red recíproca se utiliza para describir las posiciones de los planos de difracción. La red recíproca se define como una red de puntos en el espacio de la transformada de Fourier (espacio Q), que son los extremos de los vectores $\vec{\tau}$ de la forma

$$\vec{\tau} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.1)$$

con h , k y l enteros y \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* los vectores unidad de la red recíproca, cuya relación con los de la red directa, \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} viene dada por:

$$\begin{aligned}
 \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \longrightarrow \vec{a}^* \perp \vec{b} \text{ y } \vec{c} \\
 \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \longrightarrow \vec{b}^* \perp \vec{c} \text{ y } \vec{a} \\
 \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \longrightarrow \vec{c}^* \perp \vec{a} \text{ y } \vec{b}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

siendo V el volumen de la celda unidad en el espacio real.

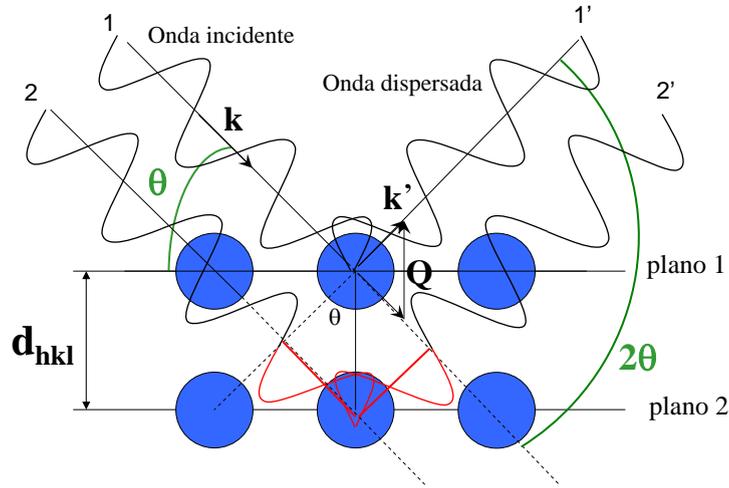


Figura 2.3: Difracción de Bragg: las ondas incidentes y reflejadas se encuentran en fase.

A partir de la definición anterior y de las relaciones expresadas en (2.2) es posible probar que el espacio recíproco de la red recíproca es la red directa. Además, cada familia de vectores $[hkl]^*$ en el espacio recíproco es perpendicular a una familia de planos (hkl) en el espacio directo, así como cada familia de planos $(uvw)^*$ en el espacio recíproco es perpendicular a la familia de vectores $[uvw]$ en el espacio real. Asimismo, el módulo del vector de la red recíproca $\vec{\tau}$, definido según la expresión (2.2), es igual a la inversa del espaciado interplanar d_{hkl} (ver fig. 2.3) para la familia de planos (hkl) :

$$d_{hkl} \vec{\tau} = 1 \Rightarrow d_{hkl} = 1 / |\vec{\tau}| \tag{2.3}$$

Las direcciones en las que tiene lugar la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal vienen dadas por la condición de difracción o condición de Bragg. Ésta se basa en que el haz difractado por una red tridimensional

de puntos (red directa) es equivalente a la reflexión del haz incidente por una familia de planos (hkl). En el caso de interferencia constructiva, dada la geometría de la figura 2.3, se obtiene la expresión de la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

siendo θ el ángulo de Bragg o de incidencia, λ la longitud de onda de la radiación incidente y n un número entero.

Si definimos el vector de dispersión como $2\pi\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$, tal y como se aprecia en la figura 2.3, la condición de difracción (2.4) puede reformularse como:

$$\vec{Q} = \vec{\tau} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.5)$$

En definitiva, la expresión (2.5) indica que, en condición de máximo de difracción, el vector de dispersión debe coincidir con un vector de la red recíproca.

En lugar de utilizar la expresión matemática de la ley de Bragg, es posible llegar a una representación geométrica de la condición de difracción: la esfera de Ewald. Esta construcción permite predecir todas las direcciones del haz difractado, las cuales, para una longitud de onda determinada, sólo dependen de los parámetros de red del cristal estudiado. Esto se debe a que para cada punto de la red recíproca que intercepta la esfera de Ewald, se verifica la condición de difracción. La construcción detallada puede seguirse en el capítulo 3 de la referencia [50].

Por otra parte, el proceso físico que rige la difracción es la dispersión de los fotones por la nube electrónica de átomos. En la aproximación atómica (o *single atom*), la amplitud de dispersión para los rayos X es la transformada de Fourier de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$ y se denomina factor de dispersión atómico, f . Este factor representa una medida del poder dispersor del átomo j en la celda unidad (la radiación dispersada de un solo átomo tiene en cuenta los efectos de interferencia dentro del átomo). Así, es posible definir el factor de dispersión atómico como una integral al volumen de la nube electrónica:

$$f = \int \rho(\vec{r})e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}}dV \quad (2.6)$$

Si suponemos una función electrónica con simetría esférica, el factor de dispersión atómico depende únicamente de Q y por tanto de $\sin\theta/\lambda$, mostrando un decaimiento exponencial con este factor.

Por otro lado, en un cristal con varios átomos por celda unidad, la amplitud de dispersión por la celda unidad es también la transformada de Fourier de la densidad atómica de la celda. Esta cantidad es el factor de estructura, que se expresa como una suma a todos los átomos (N) de la celda unitaria según:

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.7)$$

El factor de estructura está relacionado con la naturaleza de los átomos a través del factor de dispersión atómico f_j y la posición de los átomos en la celda unidad. Dado que \vec{Q} es un vector de la red recíproca, $F(\vec{Q})$ también define las direcciones a las que emerge el haz difractado.

Sin embargo, a esta expresión hay que añadir una corrección que tiene en cuenta las vibraciones térmicas de los átomos en la celda unidad. Los átomos no se encuentran estáticos de tal forma que su tamaño promedio al vibrar es mayor, lo cual puede provocar interferencias destructivas que conlleven una reducción de la intensidad dispersada. Para tener en cuenta este fenómeno es necesario incluir el factor Debye–Waller en la expresión (2.7):

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-W_j} e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.8)$$

donde $W_j = \frac{B_j \text{sen}^2\theta}{\lambda^2}$, siendo $B_j = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$ el factor Debye–Waller, que es proporcional al promedio del cuadrado de la amplitud de vibración atómica.

Así la intensidad difractada viene dada por:

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2 \quad (2.9)$$

De esta forma, mientras las posibles direcciones por las que puede emerger el haz difractado dependen únicamente del tamaño y del tipo de celdilla unidad, las intensidades de las ondas difractadas dependen del tipo y la disposición de los átomos en la estructura cristalina.

En la práctica, cuando se realiza un experimento de difracción es necesario realizar correcciones a la intensidad calculada teóricamente para poder compararla con la intensidad medida experimentalmente. Por ello, los principales factores a considerar son:

- El factor de Lorentz: es una medida del tiempo que permanece un punto de la red recíproca en la esfera de reflexión durante el proceso de medida.

- El factor de polarización: término de corrección para un haz incidente no polarizado.
- Absorción: esta corrección se debe al hecho de que el cristal absorbe el haz incidente y difractado. Depende de la naturaleza de los átomos que constituyen el cristal y de la energía de la radiación incidente, así como del camino recorrido por el haz dentro del cristal.
- Extinción: corrección debida al decrecimiento de la intensidad del haz incidente conforme penetra en el material, dadas las reflexiones que ya se han producido en la sección atravesada.
- Dispersión Múltiple: corrección debida a que parte del haz difractado puede convertirse en haz incidente para otra familia de planos (hkl), lo cual origina los picos de dispersión múltiple.

2.4.1. Difracción en polvo

La caracterización de las muestras policristalinas se realiza mediante la difracción en polvo. En este caso, la muestra está formada por billones de cristalitos micrométricos orientados aleatoriamente. Cuando inciden rayos X sobre una muestra en polvo, el haz ve todos los posibles planos interatómicos. Sin embargo, la difracción proveniente de cada tipo de plano únicamente tendrá lugar para su ángulo Bragg θ característico. Entonces, si se cambia el ángulo experimental 2θ se observarán todos los picos de difracción posibles que pueden producirse, asociados a los distintos cristalitos orientados aleatoriamente en el polvo.

Para poder entender los diagramas de difracción producidos por muestras en polvo, hay que considerar que:

- Hay un vector \vec{d}_{hkl}^* asociado con cada punto en la red recíproca, con su origen en la esfera de Ewald, en el punto donde incide el haz de rayos X sobre la muestra.
- Cada cristalito localizado en el centro de la esfera de Ewald tiene su propia red recíproca con una orientación determinada por la orientación del cristalito con respecto al haz de rayos X.

En la figura 2.4 se presenta un ejemplo para el vector \vec{d}_{100}^* . Hay tantos de estos vectores como cristalitos sobre los que incide el haz de rayos X. De todos ellos, los únicos en posición de difractar son aquellos en contacto con la esfera de Ewald (en rojo). La figura muestra que estos vectores intersecan con la esfera de Ewald para formar un anillo. La intensidad difractada se origina en los cristalitos situados en el centro de la esfera de Ewald y se proyecta al

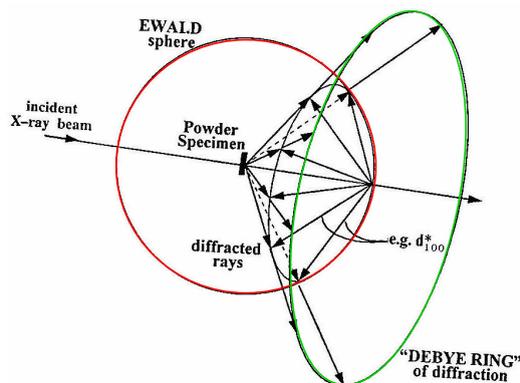


Figura 2.4: Intersección de los vectores $\vec{d}_{(100)}^*$ de una muestra en polvo con la esfera de Ewald (en rojo). La proyección del anillo de Debye está señalada en verde [50].

exterior a través de este anillo, que produce un cono de intensidad difractada (conos de Debye–Scherrer). De esta forma, cada punto de la red recíproca produce un cono de difracción que subtiende su ángulo de Bragg asociado.

La posición angular de los picos de difracción y su intensidad determinan cuál es la fase, mientras que el análisis más detallado permite determinar las posiciones cristalográficas.

Con un difractómetro únicamente se registra parte del anillo de Debye. Para poder aprovechar al máximo esta información nos ayudamos de software. En nuestro caso, este software se basa en el método de Rietveld, que se describe en el siguiente punto.

2.4.2. El método Rietveld

El método Rietveld fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 y es un procedimiento para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones y rayos X para muestras en polvo. Este método requiere el conocimiento previo aproximado de la estructura cristalina de todas las fases de interés que aparezcan en el patrón de difracción. El refinamiento se lleva a cabo minimizando, por mínimos cuadrados, el convencional residual:

$$R = \sum_j w_j | I_{j(0)} - I_{j(c)} |^2$$

donde $I_{j(0)}$ e $I_{j(c)}$ son, respectivamente, las intensidades observadas y calculadas en el paso j -ésimo en 2θ y w_j es el peso. Este método es mucho más exacto y preciso en el análisis cuantitativo de los diagramas de difracción en

polvo que cualquier otro basado en el análisis de la intensidad de los picos, debido a que aproxima el ajuste para todo el patrón de difracción.

En este trabajo, el programa que se utiliza para refinar los parámetros de red y posiciones atómicas de las muestras es el FullProf [51]. Este programa ha sido principalmente desarrollado para el análisis de diagramas de difracción mediante el método Rietveld.

Los principales parámetros de entrada que el software modifica para encontrar el ajuste óptimo entre el patrón de rayos X experimental y teórico, se pueden separar en dos grupos:

- parámetros de perfil de los picos, que incluyen: parámetros de anchura a media altura (FWHM), funciones para el ruido de fondo, parámetros de red, parámetros de asimetría y de orientación preferencial.
- parámetros de estructura: factores de escala, parámetro de temperatura isotópico, número de ocupación, y coordenadas de todas las especies atómicas.

Es necesario insertar en el programa valores iniciales de todos estos parámetros, junto con un modelo estructural con sus correspondientes operaciones de simetría (o grupo espacial).

Los factores a tener en cuenta para el análisis y que van a variarse por software para el análisis del diagrama de rayos X son los siguientes:

- La FWHM de la función teórica de la forma de pico. Es precisamente este factor el primero que se optimiza para ajustar las funciones de pico teóricas a los picos experimentales.
- El factor de escala, que relaciona la intensidad de los datos experimentales con los teóricos según el modelo de estructura.
- El factor de estructura, que se calcula a partir de los datos de la estructura cristalina, e incluye información de la ocupación, las dimensiones de la celdilla, distancias interatómicas, temperatura y factores magnéticos. Estos datos son el punto de partida y se variarán para optimizar el ajuste.
- El factor de corrección de las intensidades, para incluir la desviación en la intensidad de los picos que aparece cuando hay orientación preferencial.
- Función de la forma del pico. Puede ser una Gaussiana pura o una Lorentziana que acepta variaciones que consideren efectos de absorción,

de la geometría del detector, del tamaño de los pasos. En esta memoria se ajustan los picos experimentales a partir de una función pseudo-Voigt:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

Esta función es una combinación lineal entre una Lorentziana ($L(x)$) y una Gaussiana ($G(x)$). La FWHM es la misma para las tres funciones.

Fullprof ofrece la posibilidad de conocer varios parámetros que dan cuenta de la bondad del ajuste. En esta memoria se presentarán algunos de ellos:

- Residuo ponderado del perfil de los picos R_{wp} : $R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2}$

- Residuo ponderado esperado del perfil de los picos, que tiene en cuenta el número de puntos medidos, n , los parámetros a refinar, p y la estadística usada R_{exp} : $R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{\frac{n-p}{n}}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2}}$

- χ^2 : $\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2}$

- Factor de Bragg R_{Bragg} : $R_B = 100 \frac{I_j(0) - I_j(c)}{I_j(0)}$

siendo y la intensidad observada, y_c la intensidad calculada e I_j la intensidad integrada.

En definitiva, este método permite obtener los parámetros de red y las posiciones atómicas en celdas no muy grandes.

2.4.3. Difractómetro de rayos X

El dispositivo experimental que se utiliza para una primera caracterización estructural de todas las muestras es el difractómetro Rigaku D/max-B del servicio de difracción de rayos X de la Universidad de Zaragoza. Se compone de un ánodo rotatorio de Cu y un cristal monocromador de grafito para seleccionar la línea de emisión K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

La información que se obtiene del difractómetro aquí utilizado es $I-2\theta$ (intensidad en función del ángulo 2θ), de tal forma que el tubo de rayos X se encuentra fijo y la muestra se mueve con respecto al detector de tal manera

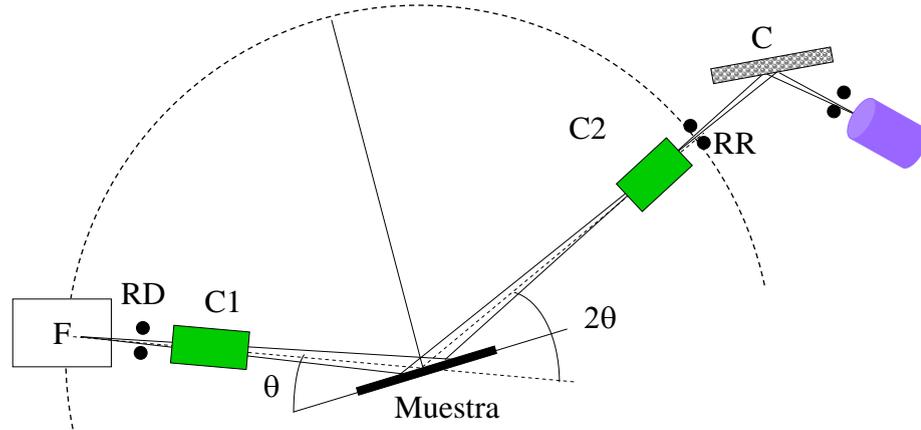


Figura 2.5: Esquema de la geometría de Bragg-Brentano del difractómetro

que se mantiene la geometría de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ de muestra plana (figura 2.5). El haz divergente proviene de la línea de foco (F) del tubo de rayos X y atraviesa primero unas rendijas de divergencia (RD), y después un conjunto de colimadores o rendijas soller (C1), antes de incidir sobre la muestra a un ángulo θ . Los rayos difractados emergen a un ángulo 2θ con respecto al haz incidente (y a un ángulo θ con respecto a la superficie de la muestra en polvo), pasan a través de un segundo conjunto de colimadores (C2) y una rendija receptora (RR), hasta que llegan a un detector de centelleo tras pasar por el monocromador de grafito (C) dispuesto con el ángulo de difracción de la K_α del Cu y se consigue una mejora las características de la relación señal/ruido del haz difractado, además de la eliminación completa de la K_β

Se producen varios errores sistemáticos en las medidas de difracción, algunos de ellos se describen brevemente a continuación:

- Divergencia Axial: tiene lugar porque el haz de rayos X diverge.
- Desplazamiento de la muestra: puede encontrarse fuera del centro del círculo de dispersión.
- Orientación preferencial: si en las muestras en polvo la orientación de los granos no es aleatoria y se puede producir un aumento de intensidad de algunos picos debido a esa orientación preferencial.

El programa de análisis de datos (Fullprof) incluye un parámetro que permite corregir el hecho de que no todo el haz de rayos X incide sobre la muestra, debido a posibles desplazamientos de la misma. También es posible corregir el error producido por la orientación preferencial, si se indica qué dirección

cristalográfica es la que está provocando picos más intensos de lo esperado teóricamente.

2.5. Difracción de neutrones

La difracción de neutrones es una técnica muy útil para la resolución de estructuras cristalográficas y magnéticas. La principal diferencia a efectos prácticos con respecto a los rayos X proviene de que la interacción neutrón–materia es mucho más débil que la interacción rayos X–materia, por lo que son necesarios haces de neutrones con alto flujo y muestras de mayor tamaño. Esto ocurre porque los rayos X son dispersados por las nubes electrónicas de los átomos, mientras que los neutrones son dispersados por los núcleos atómicos, fenómeno gobernado por la interacción nuclear. Además, los neutrones son partículas con espín 1/2, lo cual añade un segundo tipo de interacción: la magnética dipolar, que rige la dispersión de los neutrones con los electrones desapareados (espín), lo cual permite el estudio de las estructuras magnéticas ordenadas.

De esta forma, en el caso de la dispersión nuclear, la expresión del factor de estructura (2.8) se transforma en:

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{-W_j} e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.10)$$

donde b_j es la longitud de dispersión que determina el poder de dispersión de los neutrones por un núcleo. Al contrario que en el caso de f para los rayos X, que varía proporcionalmente con el número atómico Z , para los neutrones, b varía aleatoriamente con Z . Se trata de una magnitud compleja que depende del isótopo, de su espín y de la energía del neutrón. La parte imaginaria está relacionada con la absorción de neutrones por los núcleos y la parte real, que puede tomar valores positivos y negativos, determina la amplitud de dispersión.

A la intensidad total de los picos de difracción que tienen lugar por la dispersión nuclear, hay que añadir la contribución del factor de estructura magnético, que análogamente a las expresiones (2.8) y (2.10) se define según

$$\begin{aligned} \vec{F}_M(\vec{Q}) &= \sum_{j=1}^{N'} \vec{S}_{\vec{q}j} f_{Mj} e^{-W_j} e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j}; \\ \vec{m}_{jn} &= \sum_{\vec{q}} \vec{S}_{\vec{q}j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde j etiqueta los N' átomos magnéticos de la celda unidad y f_{Mj} es el factor de dispersión magnético del átomo j , esto es, la transformada de Fourier de la extensión espacial de la nube electrónica magnética de electrones desapareados. $f_{Mj} = 1$ para $\vec{Q} = 0$ y decrece conforme \vec{Q} aumenta, como en el caso de f para los rayos X. \vec{m}_j^n es el momento magnético total del átomo j en la celda n y $\vec{S}_{\vec{q}j}$ es la componente de Fourier del momento magnético \vec{m}_j^n asociado con \vec{q} , el vector de propagación de la estructura magnética. Este vector refleja la periodicidad de la estructura magnética y su dirección de propagación, en analogía con un vector de ondas para una onda sinusoidal plana. $|\vec{q}| = 2\pi/L$, siendo L la periodicidad en el espacio real de la estructura magnética.

De esta forma, la condición de difracción para la estructura magnética puede también expresarse según:

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \pm \vec{q} \quad (2.12)$$

Así, si $\vec{q} = 0$ los picos magnéticos se superponen con estructurales de la red recíproca (h,k,l), lo cual puede tener origen en una estructura ferromagnética o bien antiferromagnética con más de un átomo magnético por celda unidad. Si por el contrario $\vec{q} \neq 0$ los picos magnéticos son picos de superestructura y aparecen cuando el vector de dispersión adquiere la expresión detallada en (2.12). La estructura es antiferromagnética simple en el caso en que $\vec{q} = (q_1, q_2, q_3)$ con $q_1, q_2, q_3 = 0$ o $1/2$, mientras que para el resto de valores de \vec{q} se presentan estructuras magnéticas complejas.

Por otro lado, a partir de la expresión del potencial de interacción magnética del neutrón con electrones desapareados [52], es posible probar que la difracción magnética de neutrones sólo es sensible a las componentes del momento magnético perpendiculares al vector de dispersión, de tal forma que la intensidad de una reflexión magnética viene dada por:

$$I_M \propto |\vec{F}_M^\perp(\vec{Q})|^2 \quad (2.13)$$

siendo $\vec{F}_M^\perp(\vec{Q})$ la proyección del factor de estructura magnético $\vec{F}_M(\vec{Q})$ en el plano perpendicular al vector de dispersión \vec{Q} .

2.5.1. D1B y D2B: difracción de polvo

Los experimentos de difracción de neutrones en polvo que se presentan en esta memoria se efectuaron en los difractómetros de polvo D1B y D2B en el Institut Laue-Langevin (ILL) en Grenoble. El instrumento D1B es un difractómetro de alto flujo que permite caracterizar cambios sutiles en picos

magnéticos o de superestructura (fig. 2.6). Posee un monocromador de grafito [002], que permite seleccionar, en condiciones de alto flujo, una longitud de onda de 2.52 Å y un multidetector ^3He con 1280 celdas de tal forma que el rango angular efectivo (2θ) es de 100° . Posee un criostato que permite alcanzar temperaturas de hasta 2K.

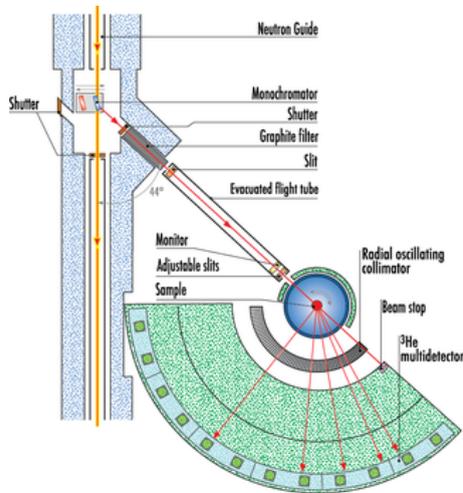


Figura 2.6: Configuración del instrumento D1B del ILL.

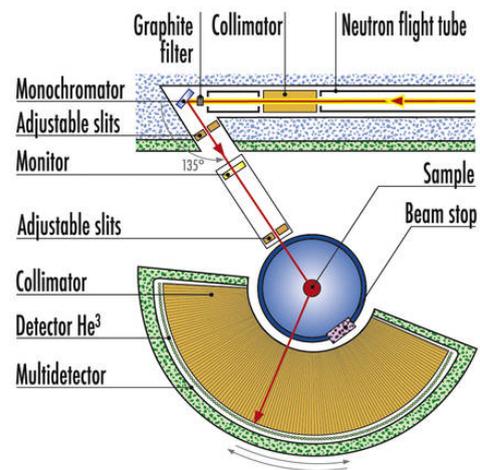


Figura 2.7: Configuración del instrumento D2B del ILL.

D2B es un difractor de alta resolución y está diseñado para resolver estructuras cristalinas y magnéticas por medio del método Rietveld (fig. 2.7). El monocromador está compuesto por cristales de Ge [115]. Su detector bidimensional hace que en este instrumento sea posible medir muestras relativamente pequeñas, de unos 200 mg, con mayor resolución que en D1B. El rango angular alcanza $2\theta=165^\circ$. Las longitudes de onda disponibles varían desde 1.051 Å hasta 3.152 Å.

2.5.2. D15: difracción de monocristal

Este instrumento, también en el ILL de Grenoble, es un difractor de neutrones térmicos para el estudio de monocristales. Puede operar tanto con una configuración de 4-círculos como en modo de haz normal, con longitudes de onda incidentes de 0.85 Å, 1.17 Å y 1.54 Å.

Si se opera en geometría de modo normal, tal y como muestra la figura 2.8), es posible rotar la muestra en su plano horizontal a través del giro en ω . Una vez que la muestra está montada y alineada, se recolectan reflexiones Bragg cuya intensidad integrada viene determinada por los ω -scan. El detector es capaz de rotar en el plano horizontal (γ) y también en el plano perpendicular

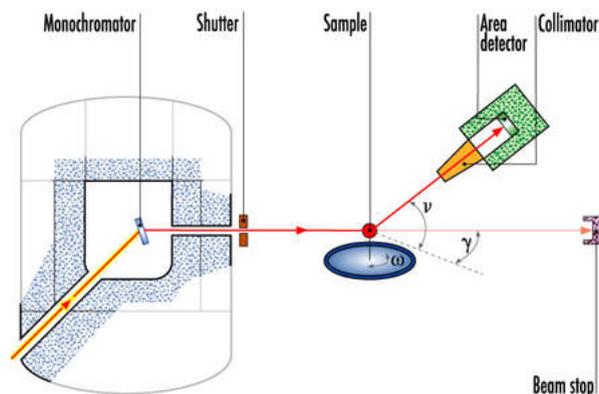


Figura 2.8: Esquema del instrumento D15 del ILL en configuración de modo normal.

a éste (ν). En esta configuración D15 dispone de un criostato que permite alcanzar temperaturas de hasta 2 K, además de un imán superconductor para la aplicación de campos de hasta 6 T.

2.6. Técnicas espectroscópicas de rayos X

Las técnicas espectroscópicas utilizadas para estudiar los compuestos presentados en esta memoria comprenden la absorción de rayos X (XAS) y la dispersión resonante o anómala de rayos X (RXS). La primera engloba tanto la región cercana al umbral de absorción, XANES (*x-ray absorption near edge structure*, que se extiende unos 50 eV después del umbral de absorción), como la región posterior al mismo, EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*, que puede extenderse hasta 1 keV). En ambos casos, se trata de técnicas de sonda atómica local, que dan información sobre una esfera de 5–10 Å alrededor del átomo absorbente.

Para llevar a cabo estos experimentos es necesaria una fuente de luz sincrotrón, puesto que se requieren fuentes de alta intensidad con espectro continuo.

2.6.1. Absorción (XAS)

En el rango de energías de los rayos X, la sección eficaz de absorción atómica $\sigma(E)$ viene dominada por el efecto fotoeléctrico. En el caso ideal de un átomo aislado, éste absorbe un fotón que posee la energía necesaria E para promover un electrón de los niveles internos del átomo (a una energía E_0) a un estado de energía por encima del nivel de Fermi. Este fotoelectrón se propaga con una energía cinética $E - E_0$ en los estados continuos energéticos posibles

y el átomo queda en un estado excitado con un hueco en los niveles internos.

Para referirnos al proceso de absorción conviene recordar que el coeficiente de absorción, μ (proporcional a la sección eficaz de absorción) es la magnitud que da cuenta de la probabilidad de que un fotón de rayos X sea absorbido. En el caso de la aproximación de átomo aislado, μ_0 es una función monótona decreciente de la energía que depende también de la densidad ρ , la masa atómica A y el número atómico Z de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\mu_0 \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

Cuando la energía del fotón coincide con la de un umbral de absorción atómico, se produce un salto en $\mu(E)$ para $E = E_0$ que da cuenta de la transición entre el nivel profundo y los estados vacíos por encima del nivel de Fermi, tal y como se observa en la figura 2.9 en el caso del TbMnO_3 a una energía de unos 6.552 eV (umbral K del Mn).

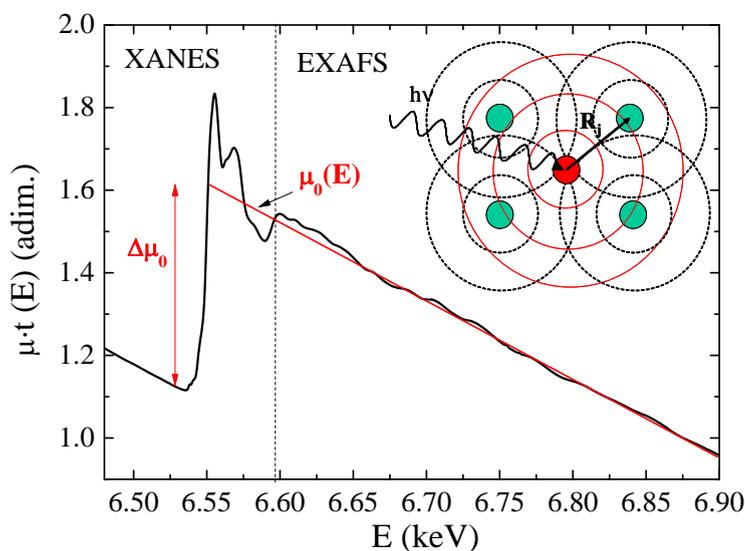


Figura 2.9: Espectro de absorción en el umbral K del Mn en el TbMnO_3 , medido en BM29. Se distinguen las regiones XANES y EXAFS. El espectro experimental, medido en transmisión, se representa en la línea negra, mientras que en rojo está representado el espectro teórico del átomo neutro. En el inset, esquema simplificado de la onda emitida por el fotoelectrón (estado inicial, en rojo) y las ondas retrodispersadas (línea discontinua) por los átomos vecinos.

La región que se extiende hasta unos 50 eV por encima de este umbral es la región conocida como XANES. La absorción en este rango de energías refleja las transiciones electrónicas a estados ligados vacíos, semillenos e incluso al

continuo de energías. En particular, la región que comprende unos 10 eV por encima del umbral de absorción da información acerca del estado electrónico del átomo absorbente a través del desplazamiento en energías del umbral (por ejemplo, el *chemical shift* entre átomos del mismo elemento con diferente valencia) y la forma del espectro: las estructuras del umbral dependen del índice de coordinación del átomo absorbente, geometría del mismo, grado de valencia, etc. Además, la región del XANES está relacionada con la proyección L+1 de la densidad de estados vacíos ligados del átomo absorbente. Así, en el caso del umbral K (fig. 2.9), se tiene acceso a los estados vacíos p . La última parte de la región del espectro XANES, proporciona información acerca de la simetría local del átomo absorbente a través de procesos de dispersión múltiple del fotoelectrón excitado.

En el caso en que un átomo esté aislado no se observan estructuras a energías por encima del umbral de absorción. Sin embargo, en un sólido real el fotoelectrón emitido a esas energías puede ser retrodispersado por los átomos vecinos del átomo absorbente y regresar a éste. La autointerferencia de la onda del fotoelectrón modifica el valor del coeficiente de absorción, $\mu(E)$. Esta modificación da lugar a las oscilaciones EXAFS de estructura fina por encima del umbral de absorción, tal y como puede apreciarse en la figura 2.9. En general, $\mu = \mu_0[1 + \chi(k)]$, donde μ_0 es la absorción atómica (átomo aislado) y $\chi(k)$ proviene de los procesos de dispersión. Así, se define la señal EXAFS como:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (2.14)$$

Los picos corresponden a la interferencia constructiva entre la onda emitida y las ondas retrodispersadas, mientras que los valles tienen lugar cuando ambas ondas se encuentran desfasadas. La variación de esta fase, en primera aproximación, depende de la distancia entre el átomo central y los átomos dispersivos.

Este fenómeno se enmarca dentro de la teoría de perturbaciones, partiendo de la regla de oro de Fermi para transiciones dipolares ($\Delta l = \pm 1$), que indica la probabilidad de transición entre dos niveles electrónicos por unidad de tiempo:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_0}{2} \right)^2 |\langle i | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (2.15)$$

donde $\rho(E_f)$ es la densidad de estados finales, $\langle i |$ es el estado inicial del electrón en el core atómico y $|f\rangle$ es el estado final del fotoelectrón, que se modifica en primer orden considerando el fenómeno de dispersión simple (*single-scattering*) por cada átomo que rodea al átomo absorbente. De esta forma, el estado final es la superposición cuántica de la onda emitida y dispersada.

El coeficiente de absorción es proporcional a la suma a los posibles estados finales f de la probabilidad de transición (2.15). Ésta se calcula de acuerdo con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, basada en el desarrollo en serie de la interacción del campo electromagnético con el potencial del átomo, con aproximación a primer orden. Teniendo en cuenta la relación $k(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - E_0)}$ para el fotoelectrón, de acuerdo con el desarrollo que puede seguirse en [53] y considerando la ecuación (2.14), es posible expresar la parte oscilatoria del coeficiente de absorción como una suma de ondas amortiguadas según:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-R_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k)) \quad (2.16)$$

siendo

- N_j el número de átomos vecinos o el número de coordinación y j los átomos vecinos que rodean al átomo excitado. Cuanto mayor es el número de coordinación, mayor es la amplitud de la señal.
- $f(k)$ la amplitud de retrodispersión, que depende del número atómico y $\delta(k)$ es el desplazamiento de fase .
- R_j la distancia del átomo excitado a los átomos vecinos.
- $\lambda(k)$ representa el camino libre medio del fotoelectrón, por lo que limita el alcance del mismo. Además, este término incluye el tiempo de vida media del hueco del core. En el caso del rango del EXAFS, $\lambda(k) < 25 \text{ \AA}$. De esta forma, el término $e^{-R_j/\lambda(k)}/R_j^2$ es análogo al de una onda esférica amortiguada. Por esto el EXAFS es una sonda local, cuya información se limita a $R_{max} \sim 10 \text{ \AA}$ en torno al átomo central absorbente.
- σ^2 el factor de Debye–Waller, desorden en la distancia a los átomos vecinos. Así, el término $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ también amortigua la amplitud de la señal a alto k debido al desorden térmico y estático.

De acuerdo con la ecuación EXAFS (2.16), las oscilaciones consisten en una superposición de ondas amortiguadas a diferentes frecuencias que corresponden con las diferentes distancias de cada capa de coordinación. Por ello conviene hacer una transformación del espacio de k al espacio de las posiciones R a través de una transformada de Fourier de la señal experimental. La función transformada, $\chi(R)$ será proporcional a la función de distribución radial, por lo que permite distinguir las distancias entre las diferentes capas de coordinación.

Los espectros EXAFS que serán analizados se obtienen a partir del módulo de reducción de los datos en bruto Athena (versión 0.8.058) del código IFEFFIT (versión 1.2.11c) [54, 55]. Con éste, se procede a la sustracción del fondo de la señal (en el rango del pre-umbral, para deshacerse de las posibles contribuciones a la absorción que provengan de otros umbrales; en el rango del post-umbral la función $\mu_0(E)$ se obtiene mediante un ajuste a un polinomio de bajo grado) y a la renormalización de la amplitud. Por otro lado, los espectros serán analizados a partir de las amplitudes de scattering $f(k)$ y fases $\delta(k)$ teóricas calculadas por el código FEFF 6.02 [56]. Una vez calculados estos factores, podemos utilizarlos en la ecuación EXAFS (2.16) para refinar los parámetros estructurales a partir de nuestros datos experimentales. Esto es, se utilizan las funciones $f(k)$ y $(\delta(k))$ (y también $\lambda(k)$) para predecir y modificar los parámetros estructurales R , N , y σ^2 además de permitir cambiar E_0 hasta obtener el mejor ajuste a la función $\chi(k)$ obtenida experimentalmente.

Como ya se ha dicho anteriormente, los umbrales de absorción corresponden a fotones con la energía necesaria para liberar un electrón ligado en el átomo. Cuando estos electrones se cuentan en la capa más fuertemente ligada, $n = 1$, el umbral se denota como K . Para la siguiente capa más ligada, $n = 2$, los umbrales correspondientes se denotan como L , y así sucesivamente.

2.6.2. BM29 y BM25A: líneas de absorción

Las medidas de espectroscopía de absorción de rayos X que se presentan en esta memoria se efectuaron en una fuente de luz sincrotrón, el ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) de Grenoble (Francia). Se trata de un sincrotrón de tercera generación, que opera a una energía de 6 GeV y la corriente en el anillo de almacenamiento puede alcanzar hasta 200 mA. Las líneas de absorción empleadas fueron BM29 ¹ [57] y BM25-Spline, situadas ambas directamente a la salida de imanes de curvatura (bending magnets). El esquema general de ambas líneas de absorción puede verse en la figura 2.10.

En BM29 se utiliza como monocromador un doble cristal de Si(111), con una resolución en energía de $\Delta E/E \sim 10^{-5}$. Para la eliminación de armónicos, se coloca después del monocromador un doble espejo plano con un revestimiento de Si. Con esto se consigue una eliminación de armónicos superior a 10^{-5} .

En BM25, se dispone de un monocromador formado por dos cristales de Si(111). Este sistema desalinea uno de los dos cristales, normalmente el segundo, de su configuración paralela de tal forma que se desacopla la reflexión de Bragg ligeramente, consiguiendo así que disminuya la intensidad de los órdenes de difracción superiores, mientras que el impacto sobre la intensidad del

¹actualmente BM23

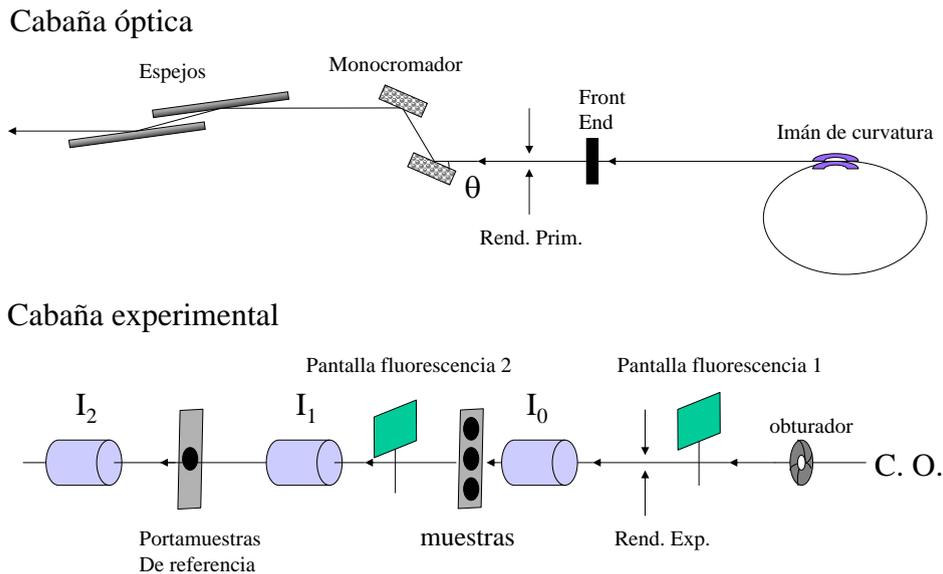


Figura 2.10: Esquema general de una línea de absorción. En la parte superior se detallan los componentes de la cabaña de la óptica y en la inferior los de la cabaña experimental.

armónico fundamental es menor.

Hay diversas formas de medir la absorción que se produce en un material cuando incidimos sobre él con rayos X. La forma más común es la transmisión. La transmisión de los rayos X a través del material viene gobernada por la ley de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

donde I_0 es la intensidad de los rayos X incidente sobre la muestra, t es el espesor de la misma e I es la intensidad transmitida a través de la muestra. Bastará por tanto con registrar la intensidad incidente y transmitida en las cámaras de ionización, previa optimización de los gases, conocido el espesor de la muestra en polvo para determinar el coeficiente de absorción.

Por otro lado, cuando las muestras se encuentran muy diluidas en matrices muy absorbentes, no es conveniente medir en modo de transmisión. En este caso, se aprovecha el hecho de que el estado excitado en el que se encuentran los átomos tras la absorción y emisión del fotoelectrón puede relajarse al estado fundamental por medio de dos procesos: fluorescencia (probable a altas energías, un electrón de capas de energía más elevadas llena el hueco y un fotón es emitido con una energía igual a la diferencia entre los niveles involucra-

dos) o efecto Auger (más probable a bajas energías, un electrón de un nivel de más alta energía llena el hueco, el exceso de energía se manifiesta con la emisión de un fotoelectrón procedente de otro nivel de core). Ambos procesos de recombinación radiativa compiten.

También es posible utilizar técnicas de detección de los electrones fotoemitidos: electrones emitidos por efecto Auger (AEY), o electrones de total yield (TEY). Estas técnicas requieren que la muestra esté en vacío. Son particularmente interesantes cuando se quieren estudiar las propiedades de la superficie de la muestra (SEXAFS)

2.6.3. Dispersión resonante o anómala (RXS)

Esta técnica combina la absorción y la difracción. En un experimento de dispersión resonante, la radiación incidente sobre el material se sintoniza con la de un umbral de absorción de alguno de los elementos que lo constituyen. El proceso físico que tiene lugar conlleva la absorción de un fotón, que excita electrones profundos a estados vacíos (análogamente a la absorción real), que posteriormente son remitidos con la misma energía incidente cuando los electrones excitados y los huecos se recombinan, tal y como se muestra en la figura 2.11. Se trata por tanto de un proceso de absorción virtual que se lleva a cabo con la radiación incidente a lo largo de una dirección cristalográfica determinada, lo cual involucra un proceso coherente a lo largo de todo el cristal. Además, la radiación incidente y dispersada pueden tener polarizaciones distintas.

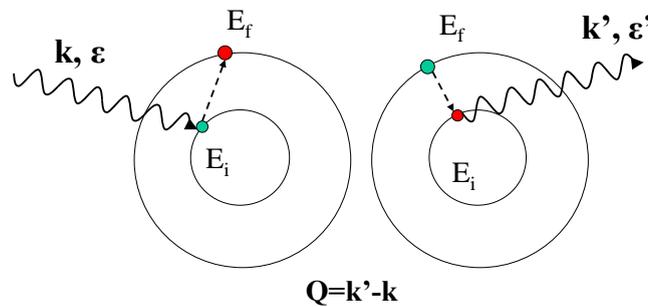


Figura 2.11: Proceso virtual de absorción que tiene lugar en un experimento de dispersión resonante. El fotón incidente es absorbido por un electrón de un estado fundamental (E_i), que se excita a estados vacíos para posteriormente recombinarse con los huecos (en rojo) y reemitir en este proceso un fotón de la misma energía, pero no necesariamente con la misma polarización que el incidente. Se trata de un proceso elástico.

En un caso general, el factor de estructura de las reflexiones Bragg en un material es un tensor, y adquiere la siguiente expresión [58]:

$$F(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') = \sum_j f_{T,j}(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') e^{2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.17)$$

siendo ω la energía del fotón incidente y $\vec{\varepsilon}$ la polarización de la luz. De esta forma, la amplitud de difracción considerando una polarización incidente $\vec{\varepsilon}$ y difractada $\vec{\varepsilon}'$ es proporcional a $\vec{\varepsilon} F \vec{\varepsilon}'$. El factor de dispersión atómico $f_{T,j}$ es también un tensor y se puede expresar como:

$$f_T(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') = f_0(\vec{Q}) + f_j(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') = f_0(\vec{Q}) + f'_j(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') + i f''_j(\vec{Q}, \omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') \quad (2.18)$$

donde el primer término es el factor de dispersión atómico en condiciones no resonantes (Thomson), f_0 , que se encuentra detallado en la ecuación (2.6) y da origen a los diagramas de difracción estándar. El segundo término es el factor de dispersión resonante, que cerca de los umbrales de absorción depende de la energía de los fotones, la polarización y la orientación de los vectores de onda. Su dependencia con estos parámetros es tensorial, no escalar.

Este término se calcula sumando a todos los posibles estados finales del fotoelectrón, $|\psi_f\rangle$ y teniendo en cuenta que se trata de un proceso elástico, a través de la siguiente relación:

$$f(\omega, \vec{\varepsilon}, \vec{\varepsilon}') = \frac{m}{\hbar^3 \omega} \sum_f \frac{(E_f - E_i)^3 \langle \psi_i | \hat{O}_f^* | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \hat{O}_i | \psi_i \rangle}{E_i - E_f + \hbar\omega - i\Gamma/2} \quad (2.19)$$

donde el operador \hat{O} de interacción que representa al potencial del campo electromagnético se puede desarrollar en una expansión multipolar considerando únicamente la contribución electrónica y despreciando la magnética:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \hat{O}_i | \psi_i \rangle &= \langle \psi_f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \left(1 - \frac{i}{2} \vec{k} \cdot \vec{r} \right) | \psi_i \rangle \\ &= \langle \psi_f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle - \frac{i}{2} \langle \psi_f | (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r}) | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde el primer término representa la interacción dipolar, seguido del término cuadrupolar de tal manera que se puede seleccionar la simetría de los estados excitados a través de transiciones dipolares y cuadrupolares.

Así, teniendo en cuenta la expresión (2.20), a partir de la teoría perturbativa de la mecánica cuántica es posible expresar los elementos de matriz presentes en el numerador de (2.19):

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i | \hat{O}_f^* | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \hat{O}_i | \psi_i \rangle \\ &= \varepsilon_\alpha'^* \varepsilon_\beta D_{\alpha\beta} - \frac{i}{2} \varepsilon_\alpha'^* \varepsilon_\beta (k_\gamma I_{\alpha\beta\gamma} - k_\gamma' I_{\alpha\beta\gamma}^*) + \varepsilon_\alpha'^* \varepsilon_\beta k_\gamma' k_\delta Q_{\alpha\beta\gamma\delta} \end{aligned}$$

donde ε y ε' se expresan en cierto sistema cartesiano en el cual se expresa el tensor D . El primer término representa las interacciones dipolo-dipolo a través del tensor simétrico de rango 2, D , que depende de la energía. El segundo término es un término mixto de tipo dipolar-cuadrupolar e I es un tensor de orden 3. El tercer término da cuenta de transiciones cuadrupolares y Q es un tensor de orden 4. La aproximación dipolar es suficientemente buena en la mayoría de los casos, y en particular está justificada en el umbral K de un óxido de metal de transición si la resonancia no aparece en el prepico característico de transiciones cuadrupolares. Por ello será posible quedarnos con el primer término en la ecuación anterior y considerar el producto de los vectores de polarización por tensores de rango 2, esto es, matrices cuadradas simétricas (invariancia bajo inversión temporal), sólo poseen 6 componentes independientes. Al tensor D se le denomina tensor de *scattering* o de dispersión en aproximación dipolar. La forma del tensor depende de la simetría puntual del átomo absorbente.

De esta forma, la intensidad final de una reflexión $\vec{Q} = (h, k, l)$ determinada vendrá dada por la siguiente expresión:

$$I(h, k, l) = |\varepsilon^T F_{hkl} \vec{\varepsilon}|^2 \quad (2.21)$$

Así, la intensidad total depende de la polarización (que depende a su vez del ángulo Bragg de la reflexión y del ángulo azimutal) y de la energía a través de F_{hkl} , lo cual es consecuencia directa del hecho de que el factor de estructura depende de la energía y proviene de una magnitud con carácter tensorial.

Aunque la dependencia con la energía de la intensidad difractada ocurre para todas las reflexiones Bragg al cruzar un umbral de absorción, podemos distinguir dos casos extremos en el estudio de la intensidad de las reflexiones resonantes atendiendo a la magnitud de los elementos de (2.19):

1. $f_0(\vec{Q}) \gg f(\vec{Q}, \omega)$. En este caso se tienen reflexiones Bragg intensas donde domina el término Thomson, las cuales son objeto de estudio de la técnica DAFS. En este caso se obtiene información estructural similar al EXAFS pero con selectividad espacial o de sitio.
2. $f_0(\vec{Q}) \ll f(\vec{Q}, \omega)$, donde se distinguen dos casos:

- Reflexiones débiles permitidas o de superestructura. Están relacionadas con la presencia de sitios cristalográficos no equivalentes. Las distintas estructuras locales conllevan un desplazamiento químico (*chemical-shift*) entre los factores de dispersión atómicos f_j de los sitios cristalográficos en el umbral de absorción, de tal manera que $\sum_j f'_j(\omega) + i f''_j(\omega)$ se convierte en el término predominante y se observa, en función de la polarización de la luz incidente, una resonancia en la intensidad al pasar por el umbral de absorción de la especie atómica correspondiente.
- Reflexiones prohibidas por la simetría del cristal. En este caso el término Thomson se anula, así $\sum_j f_{0j} = 0$. Sólo se observan en las proximidades del umbral de absorción y son debidas a la anisotropía en el entorno local de un sitio cristalográfico. Se les denomina reflexiones ATS (*anisotropic tensor of susceptibility*) ya que su origen radica en la anisotropía del tensor de susceptibilidad.

En definitiva, un experimento de dispersión resonante nos permite extraer la información acerca del entorno local y geométrico del átomo absorbente. De esta forma, se trata de una técnica que conlleva la selectividad atómica, tal y como ocurre con la absorción. A esto hay que añadir la selectividad de sitio cristalográfico que proporciona la difracción.

2.6.4. ID20: línea de dispersión resonante magnética

Esta estación experimental se encuentra en el ESRF de Grenoble y está dedicada al estudio de propiedades electrónicas y magnéticas de sólidos cristalinos a través de la técnica de dispersión resonante [59]. Por lo general este tipo de experimento requiere un alto flujo de fotones, por lo que la cabaña óptica de esta línea se encuentra a la salida de una fuente de tres onduladores.

El haz incidente se monocromatiza con un doble cristal de Si (111) que tiene una resolución de ~ 0.8 eV. Posteriormente, se sitúan dos espejos con recubrimientos de Rh e Ir para la eliminación de armónicos superiores en la longitud de onda seleccionada. Las energías del haz incidente pueden variar desde 3.5 hasta 25 keV, de tal manera que se cubren las resonancias más importantes de los iones magnéticos (en lo que a nosotros nos va a interesar, los umbrales L de las tierras raras y los K de los metales de transición $3d$). El haz puede adquirir polarización lineal, siendo σ y π las componentes perpendicular y paralela al plano de dispersión respectivamente. El esquema de la geometría del experimento puede verse en la figura 2.12.

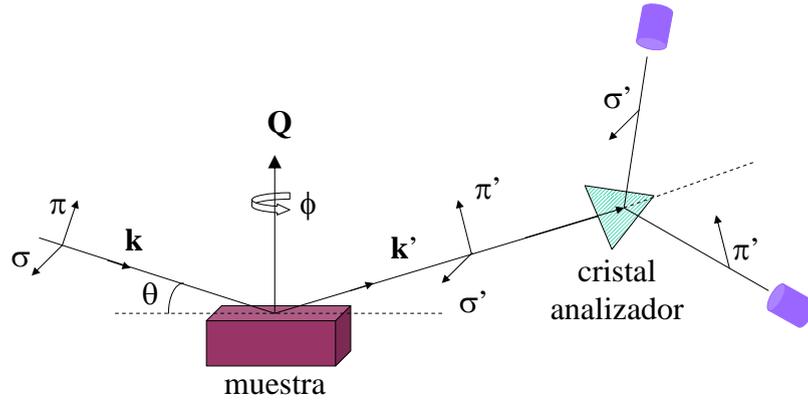


Figura 2.12: Esquema de la geometría en un experimento de dispersión resonante. El plano de dispersión coincide con el plano del papel, siendo la polarización σ perpendicular a éste y estando la polarización π contenida en él. La rotación azimutal en torno al vector de dispersión \vec{Q} está definida por el ángulo ϕ .

La línea ofrece la posibilidad de montar la muestra (polvo y/o monocristal) en un refrigerador de He compacto de ciclo cerrado, lo cual permite medir la dependencia con la temperatura de las distintas reflexiones estudiadas desde 4.2 K hasta temperatura ambiente. Esta disposición posibilita llevar a cabo estudios en función del ángulo azimutal. Este sistema se encuentra insertado en un difractómetro de cuatro círculos, al que se suma el grado de libertad del ángulo azimutal ϕ .

Finalmente, la polarización del haz difractado se analiza mediante un cristal analizador, que en nuestro caso es Cu (220) se sitúa en el brazo del detector con libertad de giro para caracterizar la polarización del haz difractado (canales $\sigma \rightarrow \sigma'$, $\sigma \rightarrow \pi'$).

2.7. Caracterización magnética y térmica

La caracterización magnética cobra gran importancia en los compuestos de metal de transición (MT) y tierra rara (R), dado que ambos iones poseen electrones desapareados d y f respectivamente, que hacen que presenten un momento magnético neto. Esto puede dar lugar además a la aparición de interacciones magnéticas: MT–R, MT–MT y R–R [60]. Dado que estos metales están ligados por oxígenos, tienen especial interés las interacciones de super-intercambio del tipo MT–O–MT [27, 28].

El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos analizados en esta memoria se lleva a cabo en los equipos comerciales MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) y PPMS (*Physical Property Measurement System*) en su opción VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*) de Quantum Design que proporciona el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad. Estas medidas nos permitirán detallar el comportamiento de las muestras bajo la aplicación de campos magnéticos de hasta 12 T, a través de las medidas de imanación en función del campo magnético aplicado, $M(H)$ a diferentes temperaturas. Además, estos equipos permiten medir las curvas $M(T)$, aplicando campos DC y AC, para seguir la evolución de las transiciones magnéticas que tienen lugar al variar la temperatura.

Por otro lado, se realizan medidas de calor específico en función de la temperatura (a campo cero y aplicando campo magnético), utilizando el PPMS con el insert de calorimetría.

2.7.1. MPMS

Este equipo permite realizar medidas de magnetización aplicando campos DC hasta un valor máximo de 5T y campos AC con amplitud máxima de 4 Oe y un rango de frecuencias comprendido entre 0.01 y 1000 Hz. Usa dos imanes superconductores de NbTi conservados a la temperatura de He líquido. El rango de temperaturas accesibles en condiciones habituales abarca desde 1.9 K hasta 400 K. El dispositivo se compone de dos módulos principales (que pueden verse en la parte izquierda de la figura 2.13): el *dewar* junto con la sonda criogénica (situada en el interior del dewar) y la consola asociada de control.

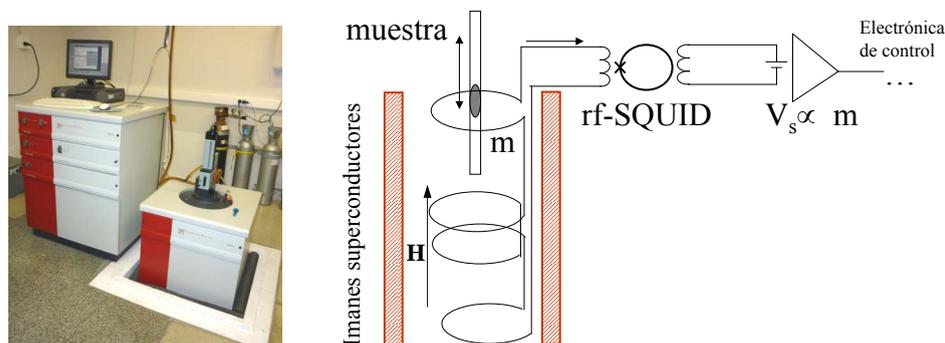


Figura 2.13: Panel izquierdo: componentes físicas del MPMS . Panel derecho: circuito simplificado del sistema de detección superconductor del MPMS.

La gran sensibilidad que proporcionan estos magnetómetros proviene de

uno de sus componentes: el sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Este sensor es un transductor de flujo magnético en voltaje que opera en el rango de radio frecuencias y se compone de un superconductor ensamblado por una unión Josephson. Se encuentra separado y apantallado del campo magnético aplicado y se acopla inductivamente a cuatro bobinas sensoras superconductoras (*pick up coils*), en cuyo interior se sitúa la muestra. Ésta se mueve verticalmente de tal forma que se creará una corriente en las bobinas para compensar la variación de flujo que se produce al introducir la muestra en el interior de las mismas. Para alojar las muestras en el dispositivo (ya sean en polvo o en pieza sinterizada) se utiliza una cápsula con una componente diamagnética muy pequeña. El momento magnético de la muestra es proporcional al cambio de flujo. Esta variación de flujo se transmite al sensor SQUID, cuya señal de salida de radiofrecuencia se registra en una bobina que finalmente la transmite a un amplificador de frecuencias para reconvertir esta señal en un voltaje analógico, ajustado de manera proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del SQUID. Este circuito simplificado puede verse en la fig. 2.13.

La precisión que se obtiene con este método de medida es de 10^{-11} A m², ya que el dispositivo es capaz de detectar una fracción de 10^{-7} sobre el cuanto de flujo magnético ($\Phi_0 = 2.1 \times 10^{-15}$ T m²).

2.7.1.1. Opción de rotador

El MPMS ofrece la posibilidad de medir un monocristal en diferentes orientaciones por medio de un rotador. Se coloca el cristal orientado en una plataforma horizontal de Cu (libre de oxígeno) de 1.6 mm × 5.8 mm, perpendicular al campo magnético, que puede girar de forma controlada hasta 360° con pasos de 0.1°. Esta opción de medida resulta idónea para caracterizar la anisotropía magnética presente en el TbMnO₃ desde su fase de alta temperatura.

El cristal, previamente orientado, se pega en la plataforma del rotador con pegamento que soporte bajas temperaturas (desde barniz hasta loctite) y se inserta el dispositivo en el dewar. Para calibrar la orientación de la plataforma del rotador, se efectúa una medida AC en función del ángulo de giro a temperatura ambiente (de tal forma que la muestra apenas contribuye a la señal). La señal del rotador es debida a la absorción por corrientes inducidas al aplicar el campo AC, de tal forma que ésta tiene una dependencia periódica con el ángulo. Así, cuando la posición de la plataforma es paralela al campo magnético la parte imaginaria de la susceptibilidad está en una posición de mínimo, mientras que cuando la plataforma se encuentra perpendicular al campo magnético obtenemos el máximo.

2.7.2. PPMS: *Vibrating Sample Magnetometry*

Por otro lado, el PPMS también permite llevar a cabo medidas magnéticas aplicando campos de hasta 14 T, en el mismo rango de temperaturas que el MPMS, usando la opción VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*). En este modo, gracias a un motor, la muestra vibra verticalmente con una amplitud de 1-3 mm entorno al centro de unas bobinas de detección, donde se registra el voltaje inducido. Con este método se consigue una sensibilidad de 10^{-10} A m². La muestra (generalmente monocristales) se coloca entre dos cilindros macizos de metacrilato encajados en otro hueco, lo cual permite una gran sujeción.

Estos equipos se han utilizado para estudiar las propiedades magnéticas que presenta el TbMnO₃ y las familias de compuestos dopadas. Se miden las muestras en polvo y en piezas sinterizadas. Las medidas en monocristal con el rotador y con la opción VSM permiten caracterizar la anisotropía magnética de este tipo de compuestos.

2.7.3. PPMS: Capacidad Calorífica

El PPMS *Heat Capacity system* (Modelo P650) es capaz de medir capacidad calorífica en un rango de temperaturas desde 1.9 K hasta 350K aplicando campos magnéticos de hasta 14 T. El dispositivo de inserción de las muestras posee una pequeña plataforma microcalorimétrica con alta conductividad térmica, donde se coloca la muestra pegada con grasa criogénica standard adhesiva para asegurar un buen contacto térmico, como Apiezon N. Las muestras son piezas sinterizadas con un tamaño inferior a 3 mm y un grosor inferior a 1 mm. La plataforma está suspendida mediante ocho cables que sirven de contacto eléctrico con un calentador y el termómetro. Los cables también proporcionan una buena conexión térmica entre la plataforma que sostiene la muestra y un baño térmico, con conductividad térmica K_1 . Otro termómetro que se encuentra en el dispositivo de inserción proporciona la temperatura del mismo y un escudo térmico permite mantener estable la temperatura de la muestra.

Para llevar a cabo las medidas el equipo se basa en el método semiadiabático de relajación [61]. El primer paso para tomar las medidas consiste en estabilizar las temperaturas de la plataforma donde está la muestra y del dispositivo de inserción para cierta temperatura inicial, T_0 . Se aplica entonces potencia P al calentador de la plataforma haciendo que la temperatura de ésta aumente hasta $T_0 + \Delta T$, siendo $\Delta T = P/K_1$. Cuando se retira esta potencia, la temperatura del sistema muestra-plataforma se relaja a través de la temperatura del baño térmico de acuerdo con la expresión:

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau} \quad (2.22)$$

siendo el tiempo de relajación $\tau = (C_x + C_a)/K_1$, donde C_a es la capacidad calorífica de la plataforma (*addenda*) y C_x la de la muestra. Si el aumento de temperatura es suficientemente pequeño ($\Delta T/T \ll 1$) es posible ignorar la dependencia con la temperatura de C_a , C_x y K_1 , de tal forma que la capacidad calorífica de la muestra puede extraerse de la ecuación (2.22), tras medir inicialmente la plataforma con grasa, libre de muestra. La temperatura de la plataforma se encuentra monitorizada tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, proporcionando los datos para el posterior cálculo de la capacidad calorífica de la muestra según (2.22).

Sin embargo, si la conductividad térmica de la plataforma no es lo suficientemente elevada, hay que tener en cuenta el acoplamiento térmico entre la plataforma y la muestra (K_2) y la ecuación (2.22) se modifica ligeramente añadiendo otro término proporcional a e^{-t/τ_2} , donde τ_2 hace referencia al proceso de relajación entre la muestra y la plataforma. Se calcula por medio del software disponible este acoplamiento entre la muestra y la plataforma microcalorimétrica, y después se determina la capacidad calorífica de la muestra compensando los datos los obtenidos del acoplamiento.

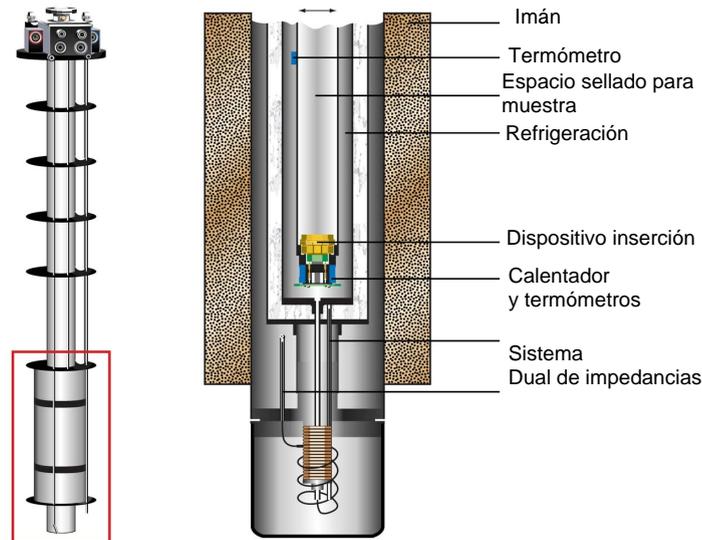


Figura 2.14: A la izquierda se muestra la sonda completa del calorímetro PPMS y a la derecha un detalle de la parte final donde se encuentra la muestra

Para el control de temperatura, una bomba de vacío inserta helio en la región anular de refrigeración (ver fig. 2.14). Variando la velocidad de bombeo y además controlando la temperatura con el calentador, se producen cambios

en la presión de vapor de ^3He en las líneas de bombeo y esto permite diferentes potencias de refrigeración. Para asegurar que el calor no se pierde a través del gas, se dispone de un sistema de alto vacío, que mantiene la presión de la cámara donde se encuentra la muestra cerca de 0.01 bar y se controla automáticamente mediante el software.

2.8. Espectroscopía de impedancias

El objetivo de estas medidas consiste en determinar la constante dieléctrica ϵ , en función de la temperatura y de un campo magnético externo para caracterizar el acoplamiento magnetoeléctrico en los compuestos. Esta caracterización nos permitirá estudiar cómo evoluciona la transición ferroeléctrica que aparece en el TbMnO_3 a $T_{FE}=27$ K a lo largo de las series de muestras diluidas. Se han medido dos tipos de compuestos, cerámicas policristalinas y monocristales cuando ha sido posible.

Para llevar a cabo las medidas se utiliza el montaje de la figura 2.15, cuyo componente principal es el analizador de impedancias de Wayne Kerr Electronics, modelo 6500B. Este dispositivo es capaz de medir la parte real e imaginaria de la impedancia de una muestra en un rango de frecuencias desde 100 Hz hasta 10 MHz. La precisión con la que proporciona los valores de Z es de $\pm 0.05\%$, con un rango desde $0.01\text{m}\Omega$ hasta $2\text{G}\Omega$. Para ello, utiliza básicamente el método del Puente de Wheatstone.

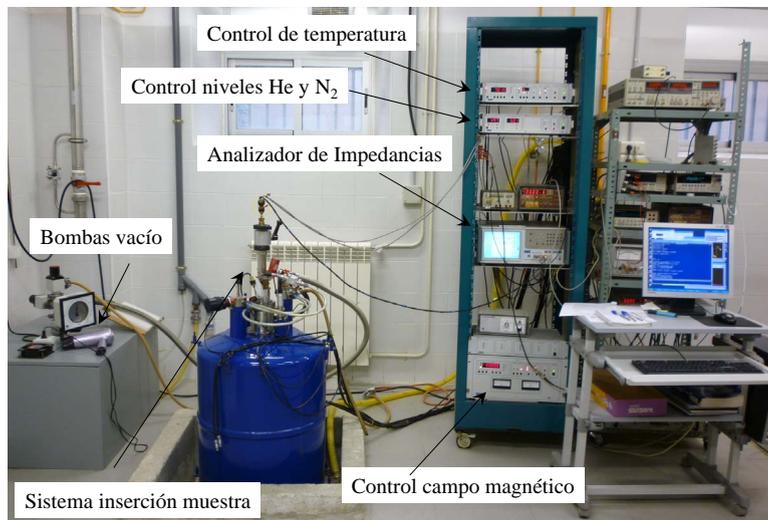


Figura 2.15: Montaje empleado para la caracterización eléctrica de las muestras.

El equipo es capaz de compensar la contribución que proviene de los cables coaxiales, que conectan la varilla donde se coloca la muestra con el propio analizador, además del cableado interior de la varilla. Para ello hay que realizar una calibración inicial, conectando la varilla al equipo en modo de circuito abierto y de circuito cerrado. Posteriormente, es necesario conectar una resistencia (de $100\ \Omega$) y dos condensadores (de $100\ \text{pF}$ y $10\ \text{pF}$).

El montaje experimental está compuesto además de la unidad *EXA* de Oxford Instruments, lo cual nos permite alcanzar temperaturas de hasta $5\ \text{K}$, con control mediante software. También dispone de unas bobinas superconductoras que alcanzan campos de hasta $7\ \text{T}$ en la dirección paralela a la varilla (perpendicular a la muestra). La aplicación de campo magnético también se controla por software, y se mide siempre con el campo en modo persistente (apagando la fuente de corriente externa que se conecta con las bobinas, que mantienen la corriente aplicada sin apenas pérdidas, durante la medida). El proceso de transferencia de helio se realiza a alto vacío, mientras que el proceso de medida se lleva a cabo a unos $30\ \text{mbar}$.

El sistema de inserción de la muestra utilizado consiste en una varilla a lo largo de la cual se dispone un cableado de Cu nickelado aislado con teflón, en cuyo límite inferior se sitúa un portamuestras de Cu (ver fig.2.16) donde colocamos el material a estudio sinterizado en forma de pastilla con caras plano paralelas. El área de todas las muestras es de $25\pi\ \text{mm}^2$ y los espesores oscilan entre valores de $0.8\ \text{mm}$ hasta $1.3\ \text{mm}$. En ambas caras de la muestra se usa pintura de Ag como electrodos, a los cuales se sueldan con In dos finos cables (uno por cara) de Au .

El analizador permite separar las componentes real e imaginaria de la impedancia, por lo que es posible calcular la capacidad de la muestra. El modelo sencillo utilizado para la determinación de la capacidad de la muestra



Figura 2.16: Porta muestras utilizado en las medidas de impedancia. La plataforma en la que se sitúa la muestra es de Cu — y ésta se sujeta además con una cinta de teflón para que no se mueva con el campo magnético.

es el de una resistencia, R , que da cuenta de las pérdidas dieléctricas, en paralelo con un condensador de capacidad C (ver figura 2.17), cuya ecuación constitutiva, considerando sus admitancias, son:

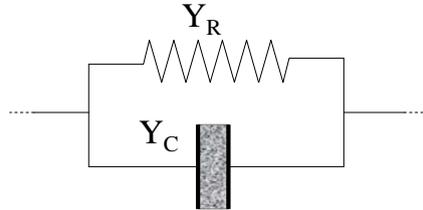


Figura 2.17: Modelo sencillo de un condensador real: circuito RC en paralelo.

$$Y_{tot} = Y_R + Y_C = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.23)$$

donde j es la unidad imaginaria ($j = \sqrt{-1}$) y ω la frecuencia de excitación de la corriente alterna que circula por el circuito.

Las magnitudes que medimos con el analizador son exactamente el módulo de la admitancia, $|Y| = 1/|Z|$, y el factor de disipación, D , que para un modelo de admitancias en paralelo adquiere el valor de $D = \tan(90^\circ - \theta)$, siendo θ el argumento de la magnitud compleja Y , cuyo valor no sobrepasa los 90° por tratarse de un condensador. De esta forma, teniendo en cuenta el modelo anterior, las ecuaciones que se utilizan para separar la parte real y la parte imaginaria de Y y por tanto para calcular la capacidad, son:

$$Y_{real} = Y_R = |Y| \cdot \cos\theta$$

$$Y_{im} = Y_C = |Y| \cdot \sin\theta$$

Así, teniendo en cuenta 2.23, la capacidad se calcula según: $C = \frac{Y_{im}}{\omega}$

Por otro lado, en el caso de un condensador plano paralelo, de área A y espesor d se tendrá que

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.24)$$

siendo $\varepsilon_0 = 1/36\pi \cdot 10^9$ F/m la permitividad dieléctrica del vacío y ε la permitividad o constante dieléctrica (adimensional) del material a estudio. De esta forma, según la ecuación (2.24) se obtendrá el valor de la constante dieléctrica de las muestras de interés en esta memoria.

Capítulo 3

Estudio de la anisotropía local en el TbMnO_3 mediante técnicas espectroscópicas de rayos X

3.1. Introducción

El TbMnO_3 es un material altamente anisótropo tanto desde el punto de vista electrónico y estructural como magnético [36,44,62]. Su red cristalina tipo perovskita presenta una distorsión ortorrómbica ($a < b < c$), grupo espacial $Pbnm$. Los cuatro iones trivalentes de Mn ($3d^4$) presentes en la celda unidad (fig. 1.5) están situados en la posición especial $4b$ y se encuentran rodeados por iones O^{2-} en un entorno local octaédrico. Tal y como se indica en la sección 1.3.3, el Mn^{3+} es un ion Jahn–Teller. Las distancias Mn–O se recogen en la tabla 3.1 y la más larga es la que forma un ángulo menor con el eje cristalográfico b .

Además, tal y como se ha indicado en el capítulo 1, los octaedros de MnO_6 se encuentran inclinados para liberar las tensiones estructurales creadas a causa del pequeño tamaño del ion Tb^{3+} . Al mismo tiempo, esto hace que los iones Tb^{3+} ($4f^8$) no tengan coordinación 12 a distancias menores de 3 Å, como ocurre en las perovskitas cúbicas, sino que se encuentran coordinados con 8 iones de O^{2-} situados a distancias por debajo de 2.6 Å, encontrándose el resto por encima de 3 Å. El esquema de la celda unidad, que contiene cuatro átomos de Tb, considerando únicamente los poliedros irregulares de TbO_8 se muestra en la parte superior de la figura 3.1. Existen cinco distancias diferentes

Tb–O, siendo la máxima diferencia entre ellas de 0.3 \AA , tal y como se recoge en la tabla 3.1. Esto ocurre también en el $TbAlO_3$ [63], material que presenta una elevada anisotropía magnetocristalina atribuida al campo cristalino de un átomo con simetría puntual monoclinica [64] en términos de la división en dos singletes próximos en energía del nivel fundamental del Tb (7F_6), como en el caso del $TbMn_2O_5$ [65]. Más recientemente han sido observadas transiciones desde estados 5D_4 hasta ${}^7F_{6,5,4}$ cuya degeneración se rompe en multipletes a causa del campo cristalino, además de mezclas de estados excitados 7F_6 con el estado fundamental bajo la aplicación de campos externos [42].

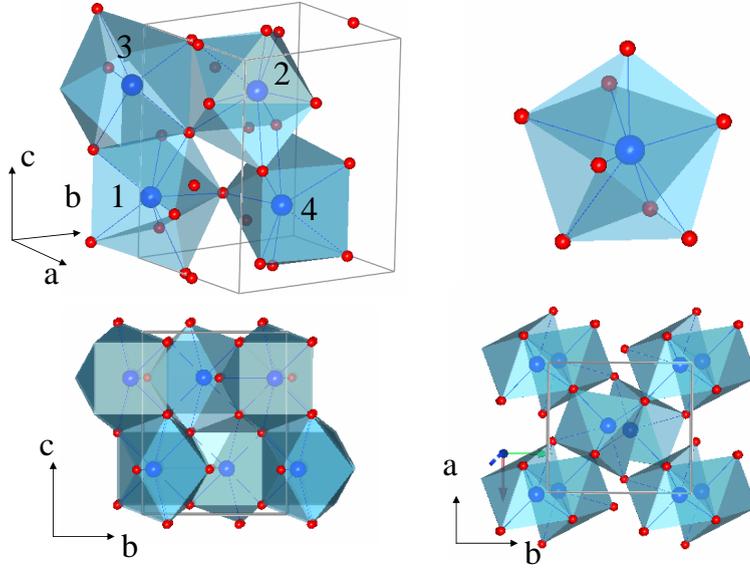


Figura 3.1: Panel superior: celda unidad del $TbMnO_3$ considerando únicamente los poliedros formados por el Tb enlazado a 8 átomos de oxígeno situados a una distancia máxima de 2.6 \AA . En la parte inferior, subred de los poliedros de TbO_8 en los planos cb y ab .

El objetivo del estudio presentado en este capítulo es utilizar técnicas espectroscópicas de rayos X dependientes de la polarización de la luz (XANES y RXS) para extraer información acerca de la estructura electrónica y geométrica local proyectada sobre la simetría de los átomos absorbentes (Mn, O y Tb) a lo largo del cristal. Tanto en XANES como en RXS, la dependencia de la polarización de la luz incidente viene dada por el término de interacción dipolar $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ descrito en la ecuación (2.20).

En primer lugar se analiza la fase de temperatura ambiente ($T > T_{N1}$) mediante XANES polarizados según las direcciones cristalográficas a , b , c , lo cual

Tabla 3.1: . Distancias interatómicas Mn–O y Tb–O obtenidas a partir de los parámetros estructurales de la ref. [35].

	Distancia
Mn–O1 (x2)	1.946
Mn–O2 (x2)	2.243
Mn–O2 (x2)	1.889
Tb–O1 (x1)	2.260
Tb–O2 (x2)	2.323
Tb–O1 (x1)	2.368
Tb–O2 (x2)	2.518
Tb–O2 (x2)	2.592

indica que el vector polarización eléctrica del fotón de rayos X incidente es paralelo a estas direcciones. Los umbrales de absorción estudiados en el rango de los rayos X duros son el umbral K del Mn (6552 eV) y el umbral L₃ del Tb (7551 eV), que dan cuenta de las transiciones dipolares desde el nivel $1s$ al $4p$ y desde el $2p$ al $5d$ proyectados sobre el Mn y el Tb respectivamente. Para completar la caracterización del sistema se efectúan medidas en el rango de los rayos X blandos en los umbrales L_{2,3} del Mn (649.9 eV y 638.7 eV respectivamente), que conlleva transiciones dipolares desde estados de simetría p a estados $3d$; M_{4,5} del Tb (1276.9 eV y 1241.1 eV respectivamente), con transiciones desde estados d hasta estados $4f$. Los umbrales L_{2,3} de los metales de transición y M_{4,5} de las tierras raras reflejan la proyección de la simetría de los átomos absorbentes sobre los estados $3d$ y $4f$ respectivamente, estando estos últimos altamente localizados por lo que interaccionan débilmente con el entorno. La ocupación de estos estados determina las propiedades magnéticas del sistema, sin embargo, los estados tipo f no participan en los enlaces. Finalmente, se miden los XANES polarizados en el umbral K del O (543.1 eV). Las reglas de selección dipolar a esta energía permiten las transiciones de estados $1s$ a estados finales desocupados de simetría p . Por ello, los espectros XANES en el umbral K del O proporcionan información de los estados p , que son los que intervienen en los enlaces con los metales de transición. Se mostrará que es posible apreciar cambios notables en los espectros XANES según la polarización de la luz cuando el átomo absorbente es el Mn, mientras que en los umbrales del Tb hay cambios mucho más sutiles a lo largo de las tres direcciones cristalograficas.

La caracterización de la anisotropía local en la fase de alta temperatura la completamos con medidas de RXS en reflexiones prohibidas por simetría del grupo $Pbnm$. Se trata de reflexiones de índices $(h,0,0)$, $(0,k,0)$ y $(0,0,l)$ con $h, k, l = 2n+1$, que son prohibidas por la simetría del grupo espacial $Pbnm$ pero

visibles por RXS debido a la anisotropía del tensor de dispersión del Mn y del Tb, por lo que se clasifican como ATS (*anisotropic tensor susceptibility*) [58].

Por último, las reflexiones cuyo origen es la periodicidad inconmensurada (ICM), que aparecen por debajo de la fase magnética colineal de alta temperatura ($T_{N1} \geq T \geq T_{N2}$) y la cicloidal de baja temperatura (también FE) ($T \leq T_{N2}$), son estudiadas mediante dispersión resonante y no resonante de rayos X. Estas reflexiones reflejan correlaciones periódicas estructurales o magnéticas de largo alcance y cuyo origen es controvertido [60, 66–68].

Conviene resaltar que el XAS proporciona información acerca de la proyección sobre los átomos absorbentes de los estados permitidos por las reglas de transición dipolar, promediada sobre todos los átomos en la celda cristalográfica y no sobre cada átomo en particular. Por consiguiente, esta técnica revela la anisotropía macroscópica del sistema para cierto átomo absorbente, a través de los elementos de la diagonal del tensor de dispersión. La técnica RXS sobre las reflexiones prohibidas nos da información de cada átomo individual, siempre teniendo presente la simetría del cristal. Por último, la dispersión resonante y no resonante de rayos X requiere correlaciones estructurales de largo alcance, por lo que es capaz de ofrecer información sobre las débiles variaciones que se producen con la aparición de modulaciones de superestructura relacionadas con los elementos de fuera de la diagonal del tensor de dispersión.

3.2. Detalles experimentales

Se han utilizado dos monocristales de $TbMnO_3$ crecidos en el laboratorio de Química de Estado Sólido (ICMA, Zaragoza) mediante el método de zona flotante, detallado en el capítulo 2, en la sección 2.3. Los monocristales se cortaron con una sierra de diamante de tal forma que las direcciones [010] y [001] son perpendiculares a sus caras pulidas. Éstos han sido caracterizados por medio de difracción de rayos X y medidas de capacidad calorífica. Ambos presentan una estructura cristalográfica acorde con el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, siendo los parámetros de red $a=5.3019 \text{ \AA}$, $b=5.8557 \text{ \AA}$ and $c=7.4009 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente y muestran separados los dominios (100) y (010). En las medidas de capacidad calorífica, se observa la primera anomalía tipo lambda a $T_{N1} \sim 41 \text{ K}$, asociada con el ordenamiento magnético modulado sinusoidalmente del Mn^{3+} , y la segunda a $T_{N2} \sim 27 \text{ K}$, relacionada con la transición ferroeléctrica y magnética no colineal [40]. A más baja temperatura, $T_{Tb} \sim 8 \text{ K}$ aparece una tercera anomalía, asociada al ordenamiento de corto alcance de la subred de Tb^{3+} . Estas medidas aseguran la correcta estequiometría de los cristales empleados.

En este capítulo se presentan los espectros de absorción (XANES) polarizados a lo largo de las tres direcciones cristalográficas en varios umbrales de absorción. Las medidas en el rango de los rayos X duros (umbral K del Mn y L_3 del Tb) se llevan a cabo en ID20 (ESRF, Grenoble) por medio de un detector de fluorescencia. Las medidas en el rango de los rayos X blandos en los umbrales $L_{2,3}$ del Mn, $M_{4,5}$ del Tb y K del O se realiza mediante detección de corriente de fuga (*total electron yield*) en la línea ue46SP del sincrotrón BESSY (Berlín). Para estas últimas medidas en ultra alto vacío es importante que la superficie del cristal sea lo más pura y limpia posible. Por ello, se utilizan dos cristales: en el primero se lija la superficie y posteriormente se pule (medidas correspondientes a $E//c$) y en el segundo se corta una lámina paralela a la superficie (medidas correspondientes a $E//a$ y $E//b$). Ambos procesos se llevan a cabo justo antes de introducir los cristales en la cámara de vacío.

Los experimentos de dispersión resonante se han llevado a cabo en la línea ID20 [59], descrita en la sección del capítulo 2. Las energías de interés son el umbral K del Mn (6552 eV) y el umbral L_3 del Tb (7551 eV). El haz se encuentra linealmente polarizado, siendo σ y π las componentes perpendicular y paralela al plano vertical de dispersión respectivamente (para ver una geometría detallada del experimento, ver figura 2.12). Las muestras se sitúan en un refrigerador de He compacto de círculo cerrado, por lo que ha sido posible seguir la dependencia de las reflexiones con la temperatura desde 10 K hasta temperatura ambiente. Asimismo, el refrigerador se monta sobre un difractómetro de cuatro círculos, al que hay que añadir el grado de libertad del ángulo azimutal, ϕ . Por otro lado, debido al efecto de calentamiento que produce el haz de fotones de alto flujo sobre la muestra, el haz incidente se ha atenuado para preservar una termometría adecuada durante el experimento. Finalmente, se utiliza un cristal analizador de Cu(220) en ambos umbrales situado en el brazo del detector para seleccionar la polarización del haz difractado.

3.3. Espectroscopía de absorción de RX. Anisotropía de los estados electrónicos en las subredes de Mn, Tb y O.

Los espectros polarizados XANES experimentales en los umbrales K del Mn y L_3 del Tb se muestran en la figura 3.2. Los espectros experimentales en la K del Mn son similares para las polarizaciones $E//a$ y $E//c$. Mientras que la posición en energía del umbral de absorción es prácticamente la misma para las direcciones a y c , el umbral está desplazado a más baja energía para la polarización $E//b$, que precisamente es la dirección en la que la proyección de

la distancia más larga Mn–O2 es mayor. Esta fenomenología se observa en otras manganitas con entornos locales distorsionados [69] e identifica la dirección de anisotropía. Por otro lado, los XANES L_3 del Tb son muy similares, mostrando la débil anisotropía de los niveles d del Tb.

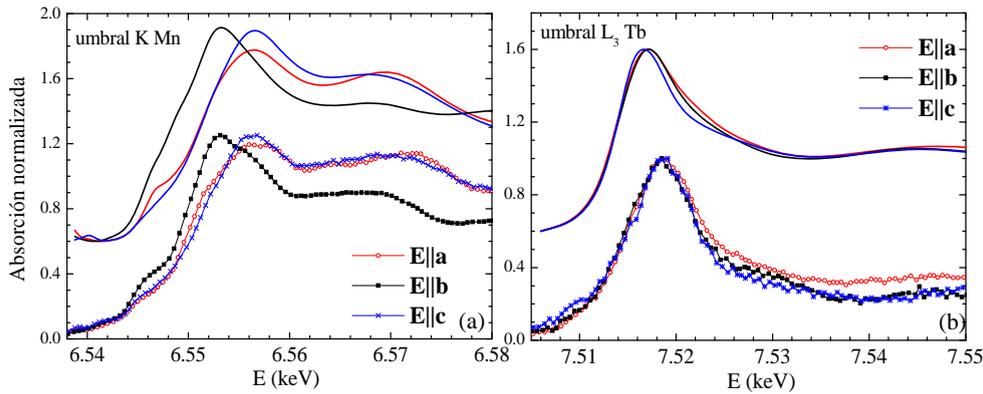


Figura 3.2: Espectros XANES polarizados (fluorescencia) a temperatura ambiente en el umbral (a) K del Mn y (b) L_3 del Tb en muestras monocristalinas de $TbMnO_3$. La luz incidente está polarizada según las direcciones cristalográficas a , b y c . Los símbolos representan los espectros de fluorescencia experimentales, mientras que las líneas continuas (desplazadas en la parte superior de las gráficas) representan los XANES teóricos calculados a partir de un cluster de (a) 67 átomos y (b) 57 átomos, obtenidos con el código FDMNES [70].

La herramienta utilizada para obtener los espectros teóricos polarizados es el código FDMNES [70]. Este programa permite calcular el coeficiente de absorción en función de la energía usando el formalismo de Green, que conlleva las aproximaciones incluidas en la teoría de *multiple scattering*, que consiste en un método para resolver la ecuación de Schrödinger a partir de un potencial de *muffin-tin* [71]. Este potencial se representa como una suma de potenciales esféricos finitos y no superpuestos, centrados en cada átomo absorbente. El valor del potencial en la región intersticial es constante y representa el cero de la energía del fotoelectrón. A su vez, estos cálculos se enmarcan en la aproximación monoeléctrica, que consiste en representar la función de onda de muchos cuerpos como el producto de funciones de onda de una sola partícula, que a su vez son autofunciones de un Hamiltoniano efectivo monoeléctrico. Se desprecian todos los efectos a muchos cuerpos debidos a los demás electrones tanto del *core* del átomo emisor como de los átomos vecinos.

El cluster utilizado para la simulación en la K del Mn está formado por 67 átomos (5.75 \AA). Los resultados experimentales están en buen acuerdo con

los espectros teóricos y muestran la correlación entre anisotropía estructural cristalina y la anisotropía en los XANES polarizados. La fuerte anisotropía según el eje b es debida a que la dirección elongada del octaedro tiene una componente importante a lo largo de esa dirección.

A diferencia del umbral K del Mn, en el umbral L_3 del Tb apenas se aprecian cambios significativos en los XANES polarizados (fig. 3.2(b)) a temperatura ambiente, a pesar de que el Tb es responsable de la alta anisotropía magnetocristalina observada en el $TbMnO_3$ [64]. No obstante, la resolución en energía en el espectro experimental no es suficiente como para reproducir los pequeños cambios que se obtienen en los espectros calculados en la región del umbral e inmediatamente posterior al mismo, donde es posible apreciar que la absorción con la polarización según el eje c difiere ligeramente del XANES en las otras dos direcciones. Conviene hacer notar que la absorción polarizada en el umbral L_3 del Tb proporciona información de los elementos de la diagonal del tensor de dispersión, que representan las proyecciones de los estados del Tb sobre aquellos de simetría d en la base del cristal, $\{a, b, c\}$. Los estados d son estados electrónicos poco localizados (en comparación con los f), por lo que nos están dando información acerca de la anisotropía estructural del Tb^{3+} proyectada sobre los ejes cristalográficos. A temperatura ambiente, el hecho de que el entorno local del Tb sí sea anisótropo no implica que esta anisotropía se vea reflejada congruentemente a lo largo de todo el cristal.

En concreto, se ha utilizado un cluster de 57 átomos (5.3 Å) para simular los espectros polarizados del Tb, que muestran un buen acuerdo con los experimentales.

Los XANES polarizados en los umbrales $L_{2,3}$ del Mn y $M_{4,5}$ del Tb se presentan en las figuras 3.3 (a) y (b) respectivamente. En este rango de energías se obtiene información acerca de la anisotropía de estados electrónicos localizados que intervienen en las propiedades magnéticas del material. No obstante, el comportamiento con la polarización de estos espectros es similar a lo observado en rayos X duros: mientras en el primer caso hay diferencias entre los espectros en las tres direcciones, en el segundo los cambios son muy sutiles, siendo inapreciables en el umbral M_4 . Las mayores diferencias en el umbral $L_{2,3}$ del Mn (fig. 3.3 (a)) se presentan en la polarización $E//b$, lo cual es indicativo de una anisotropía en la proyección de los estados $3d$ del Mn.

La interpretación de los espectros de absorción en el umbral $M_{4,5}$ de las tierras raras es muy diferente de la que se tiene del umbral $L_{2,3}$. Mientras que la segunda requiere clusters de gran tamaño para la reproducción de los espectros experimentales, la primera permite cálculos en aproximación atómica, de tal manera que basta considerar los orbitales $3d$ y $4f$ del ión aislado de la tierra rara [72]. Los cálculos consideran el conjunto de las transiciones desde el

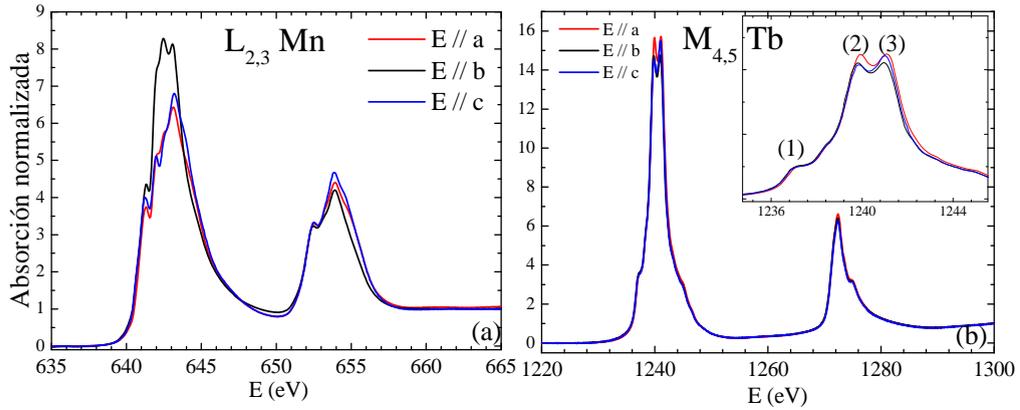


Figura 3.3: Espectros XANES polarizados (TEY) en los umbrales (a) $L_{2,3}$ del Mn y (b) $M_{4,5}$ del Tb muestras monocristalinas de $TbMnO_3$ a temperatura ambiente. Las direcciones de la polarización de la luz coinciden con las tres direcciones cristalográficas. Inset: región ampliada del umbral M_5 donde se señalan las tres contribuciones a los tres estados (1) $|\Delta J| = +1$, (2) $|\Delta J| = 0$ y (3) $|\Delta J| = -1$.

estado fundamental a todos los posibles estados excitados del ión Tb^{3+} ($4f^8$), incluyendo el tiempo de vida media del hueco en el nivel $3d$ [73]. Considerando además las reglas de selección para J , el momento del estado final ha de ser: $|\Delta J| = 0, \pm 1$. Tendiendo en cuenta esta regla de selección, es posible descomponer el espectro en las 3 contribuciones $|\Delta J|$ [72]. Así, de acuerdo con las reglas de Hund que indican que para un orbital con una ocupación superior a la mitad de sus estados el nivel con mayor valor de J se encuentra a menor energía, el espectro de la figura 3.3 (b) puede entenderse como la suma de transiciones a estados con: (1) $|\Delta J| = +1$, (2) $|\Delta J| = 0$ y (3) $|\Delta J| = -1$.

De esta forma, tal y como recogen otros autores [74], la diferencia de intensidades entre estas tres estructuras proporciona información acerca de la ocupación relativa de los niveles divididos por el campo cristalino (multipletes, M_J). Conviene resaltar que la resolución en energía para umbrales de absorción del orden del keV es del orden de 1 eV. Las diferencias entre los diferentes multipletes producidos por el campo cristalino son del orden de decenas de meV [42], por lo que resulta complejo ver diferencias en los espectros polarizados y los únicos cambios que se aprecian se refieren a las intensidades relativas entre las estructuras (1), (2) y (3) [72,74]. Así, en la figura 3.3 (b) pueden verse diferencias entre las intensidades relativas de los picos (2) y (3): mientras que ambas intensidades son iguales para las polarizaciones a y b , el pico (3) es más intenso que (2) en el caso de c . Este hecho indicaría la presencia de un eje de anisotropía del Tb según la dirección c del cristal, lo cual está de acuerdo con lo observado en las simulaciones del umbral L_3 . A nivel macroscópico, este eje

coincide con el de difícil imanación [44] (ver también figura 4.17(b) de esta memoria).

En el umbral K del O las diferencias son mayores. La región entre 518 eV y 535 eV corresponde a los prepicos, que reflejan la hibridización entre los estados $2p$ del O y $3d$ del Mn [75]. El primer prepico (530.5 eV) se asocia a una transición desde el estado $1s$ al $2p$ del oxígeno, inducido por la hibridización con los estados e_g^1 que están parcialmente desocupados en el Mn. Este prepico es más intenso en $E // a$ que en $E // b$, indicando que los estados $2p$ vacíos del O tienen mayor proyección sobre este eje. Para energías comprendidas entre 530.5 y 532 eV se tiene mezcla de estados $2p$ con los t_{2g} y e_g del Mn. El pico más intenso a estas energías proviene de $E // c$ (531.5 eV). A lo largo de esta dirección se tiene la proyección del enlace Mn–O1 apical (ver tabla 3.1), lo que permite la hibridización entre los estados $2p_z$ del O y los t_{2g} y e_g del Mn. Nuestros resultados son similares a los publicados en la referencia [62], con la excepción del prepico correspondiente la dirección c , donde se espera una anomalía más intensa. Esto puede ser debido a que la muestra lijada y pulida no tenga una superficie tan óptima como la recién cortada y no veamos el comportamiento de la absorción del cristal (*bulk*) en su totalidad.

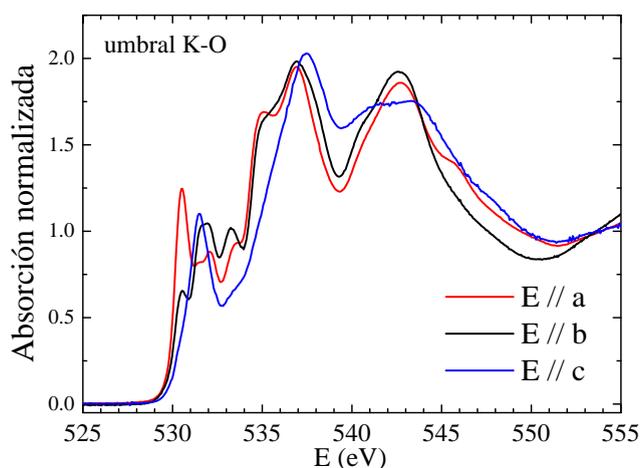


Figura 3.4: Espectros XANES polarizados (TEY) en el umbral K del O en monocristales de TbMnO_3 a temperatura ambiente.

Por otro lado, la región desde 535 eV hasta 540 eV se atribuye normalmente a la hibridación entre los estados $2p$ del O con los estados $5d$ de la tierra rara [62, 75]. De acuerdo con lo observado en los umbrales L_3 y M_5 del Tb, el XANES polarizado según a y b en esta región presenta dependencias espectrales muy similares, mientras que el XANES polarizado según c mues-

tra una única estructura desplazada a más alta energía que en a y b . A través del umbral K del O es posible deducir que la dirección de anisotropía para la proyección de los estados hibridizados $2p$ del O y $5d$ del Tb es c .

El buen acuerdo mostrado entre los espectros experimentales y teóricos simulados con programas como FDMNES o CONTINUUM no se mantiene en el rango de los rayos X blandos. Esto ocurre porque la aproximación mono-electrónica en la que se basan estos programas no es válida en el caso de transiciones a estados para los que la interacción entre los electrones es fuerte (sistemas fuertemente correlacionados o con estados localizados), como es el caso de los estados $3d$ de los metales de transición y los $4f$ de las tierras raras, donde es necesario considerar explícitamente la interacción entre electrón-electrón y electrón-hueco tras el proceso de absorción. Así, los espectros XANES en los umbrales $L_{2,3}$ de los metales de transición y $M_{4,5}$ de las tierras raras han de ser descritos dentro de la teoría de multipletes atómicos.

3.4. Anisotropía estructural y electrónica local. Dispersión resonante de rayos X en las reflexiones prohibidas.

Este apartado se dedica al estudio en un umbral de absorción de las reflexiones tipo $(h,0,0)$, $(0,k,0)$ y $(0,0,l)$ con $h, k, l = 2n + 1$, que son prohibidas por la simetría del grupo espacial $Pbnm$. Se mostrará a continuación que, análogamente al caso del $LaMnO_3$ [76], estas reflexiones contribuyen a la señal resonante debido al orden de largo alcance de la anisotropía geométrica y electrónica del entorno local, tanto del Mn como del Tb, sin necesidad de recurrir a efectos de ordenamiento de los orbitales (OO). Debido a la inclinación de los octaedros MnO_6 distorsionados, estos se organizan siguiendo un esquema en zig-zag en el plano ab (fig. 1.5). La aparición de modulaciones superestructurales fue relacionada originalmente con el ordenamiento de los orbitales $3z^2 - r^2$ [77]. Así, la presencia de una resonancia a energías cercanas al umbral K del Mn de una reflexión de superestructura se atribuye a la interacción de Coulomb entre el electrón excitado al estado p y los electrones d del Mn. Esta visión atómica no permitiría distinguir entre reflexiones del tipo $(0,2n + 1,0)$ y $(0,0,2n + 1)$ que, como veremos más adelante, presentan una dependencia espectral distinta que puede explicarse en términos de la anisotropía del tensor de dispersión.

Por otro lado, en este apartado se pondrá de manifiesto que la técnica RXS proporciona información complementaria al XAS: mientras esta última proporciona información acerca de los elementos de la diagonal del tensor de

dispersión (en el proceso de absorción el resto de componentes se anulan), la primera permite obtener información sobre la anisotropía local del átomo absorbente través de los elementos de fuera de la diagonal del tensor de dispersión.

Se comenzará por desarrollar el marco teórico en el que se trabaja para después contrastar los resultados con los datos experimentales. Para ello, conviene tener en cuenta que los cuatro átomos de Mn que contiene una celda unidad en el TbMnO₃ se encuentran en la posición especial $4b$. De esta forma, tal y como se probó en el caso del LaMnO₃ [76], el factor de estructura para las reflexiones prohibidas adquiere la forma

$$\hat{F}(h, 0, 0) = \hat{F}(0, k, 0) = 4 \begin{pmatrix} 0 & f_{xy} & 0 \\ f_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y

$$\hat{F}(0, 0, l) = 4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_{yz} \\ 0 & f_{yz} & 0 \end{pmatrix}$$

donde f_{xy} y f_{yz} son los términos fuera de la diagonal del tensor de dispersión anómalo del Mn, descrito en el sistema de referencia de los ejes cristalográficos.

Es posible seguir el mismo razonamiento en el caso del Tb, considerando que éste se encuentra en la posición especial de Wickoff $4c$ con simetría puntual $..m$ y que también existen cuatro átomos de Tb por celda unidad situados en las posiciones: Tb₁=(x, y, 1/4), Tb₂=(x+1/2, -y+1/2, 3/4), Tb₃=(x, -y, 3/4) and Tb₄=(x+1/2, y+1/2, 1/4). El tensor de dispersión atómico anómalo posee únicamente seis componentes independientes debido a la invariancia por inversión temporal. Su forma general en la base del cristal para la posición del Tb es:

$$\hat{f}_{Tb} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{pmatrix}$$

Este tensor depende del sitio cristalográfico del átomo absorbente. Así, las propiedades de simetría de la posición en la que se encuentra dicho átomo se aplican también al tensor. Por tanto, teniendo en cuenta las operaciones de simetría del grupo espacial $Pbnm$ correspondientes a las posiciones de los cuatro átomos de Tb es posible calcular los factores de dispersión anómalos para cada uno de los átomos. Por otro lado, los cuatro sitios se encuentran relacionados entre sí a través de las siguientes operaciones de simetría: Tb₂= \hat{m}_b Tb₁, Tb₃= $2_1/c$ Tb₁ y Tb₄= \hat{m}_a Tb₁, siendo \hat{m}_b y \hat{m}_a planos especulares

perpendiculares a los ejes cristalográficos b y a respectivamente, mientras que $2_1/c$ representa un eje de tornillo (*screw axis*) paralelo al eje c . Bastará por tanto calcular el tensor para el átomo Tb_1 y aplicar las operaciones de simetría correspondientes para obtener el resto. Considerando que el átomo Tb_1 se encuentra en un plano de simetría $..m$, se tiene que

$$\hat{f}_{Tb_1} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & 0 \\ g_{xy} & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix}$$

Aplicando las operaciones de simetría que transportan a los $Tb_{2,3,4}$ en Tb_1 :

$$\hat{f}_{Tb_2} = \begin{pmatrix} g_{xx} & -g_{xy} & 0 \\ -g_{xy} & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} = \hat{f}_{Tb_4}; \quad \hat{f}_{Tb_3} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & 0 \\ g_{xy} & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} = \hat{f}_{Tb_1}$$

A partir de estos resultados, teniendo en cuenta las posiciones de los átomos de Tb y siguiendo la expresión (2.17), el tensor de estructura anómalo para la reflexión prohibida tipo $(0, k, 0)$ adquiere la forma

$$\begin{aligned} \hat{F}(0, k, 0) &= \hat{f}_{Tb_1} e^{2\pi i k y} + \hat{f}_{Tb_2} e^{2\pi i k(-y+1/2)} + \hat{f}_{Tb_3} e^{-2\pi i k y} + \hat{f}_{Tb_4} e^{2\pi i k(y+1/2)} \\ &= 4\cos(2\pi k y) [\hat{f}_{Tb_1} - \hat{f}_{Tb_2}] \end{aligned}$$

Análogamente para las $(h, 0, 0)$ se tiene:

$$\hat{F}(h, 0, 0) = 4\cos(2\pi h x) [\hat{f}_{Tb_1} - \hat{f}_{Tb_2}]$$

En el caso de las $(0, 0, l)$:

$$\hat{F}(0, 0, l) = \hat{f}_{Tb_1} [e^{2\pi i \frac{l}{4}} + e^{2\pi i \frac{3l}{4}}] + \hat{f}_{Tb_2} [e^{2\pi i \frac{3l}{4}} + e^{2\pi i \frac{l}{4}}] = 0$$

Teniendo en cuenta estas relaciones, la contribución anómala tensorial al factor de estructura en el umbral L_3 del Tb para las reflexiones mencionadas anteriormente queda como:

$$\hat{F}(h, 0, 0) = 4\cos(2\pi h x) \begin{pmatrix} 0 & g_{xy} & 0 \\ g_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{F}(0, k, 0) = 4\cos(2\pi ly) \begin{pmatrix} 0 & g_{xy} & 0 \\ g_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$\hat{F}(0, 0, l) = 0$$

De este análisis es posible deducir que las reflexiones tipo $(0, 2n+1, 0)$ dan información de las componentes f_{xy} y g_{xy} fuera de la diagonal del tensor ATS en ambos umbrales de absorción. En el caso de las reflexiones tipo $(0, 0, 2n+1)$ únicamente se tiene información de las componentes f_{yz} en el umbral K del Mn, ya que en el umbral L_3 del Tb no contribuyen al factor de estructura anómalo.

De acuerdo con el desarrollo del operador de interacción electromagnética que se deriva en el apartado 2.6.3, el factor de estructura depende de los vectores de polarización de la luz incidente y reflejada. Así, para calcular el factor de estructura para cada polarización para una determinada reflexión, se definen los vectores de polarización $\sigma = \sigma'$ y π' que, según el esquema de la figura 3.5, adquieren las siguientes expresiones en el sistema de coordenadas del cristal para cierto valor del ángulo azimutal ϕ , siendo θ el ángulo de Bragg:

$$\begin{aligned} \sigma_{(h,0,0)} = \sigma'_{(h,0,0)} &= (0, \sin\phi, -\cos\phi) & \pi'_{(h,0,0)} &= (\cos\theta, -\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi) \\ \sigma_{(0,k,0)} = \sigma'_{(0,k,0)} &= (\sin\phi, 0, -\cos\phi) & \pi'_{(0,k,0)} &= (-\sin\theta\cos\phi, \cos\theta, \sin\theta\sin\phi) \\ \sigma_{(0,0,l)} = \sigma'_{(0,0,l)} &= (-\cos\phi, -\sin\phi, 0) & \pi'_{(0,0,l)} &= (\sin\theta\sin\phi, -\sin\theta\cos\phi, \cos\theta) \end{aligned}$$

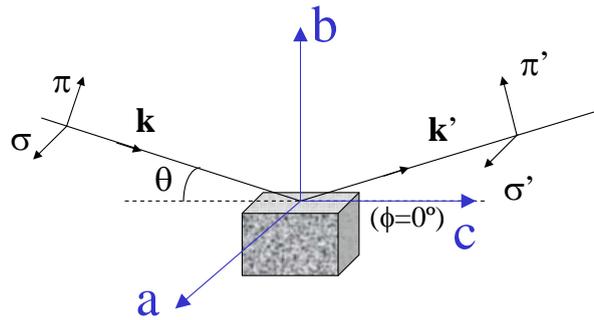


Figura 3.5: Geometría del experimento de difracción resonante en ID20, para la posición cero del ángulo azimutal (paralelo al eje c) y siendo el vector de dispersión \vec{Q} paralelo al eje b .

De esta forma, teniendo en cuenta la polarización de la luz incidente y difractada y que los elementos diagonales de los factores de estructura anómalos son nulos en todos los casos mencionados anteriormente, es sencillo inferir a partir de la relación $I(h, k, l) = |\vec{\varepsilon}' F_{hkl} \vec{\varepsilon}|^2$ que la intensidad de las reflexiones prohibidas en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \sigma'$ tienen intensidad nula en ambos umbrales. Sin embargo, la intensidad en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ adquiere la siguiente expresión en el umbral K del Mn:

$$I_{\sigma \rightarrow \pi'}(h, 0, 0) = I_{\sigma \rightarrow \pi'}(0, k, 0) = 16 \cos^2 \theta \sin^2 \phi f_{xy}^2$$

$$I_{\sigma \rightarrow \pi'}(0, 0, l) = 16 \cos^2 \theta \sin^2 \phi f_{yz}^2$$

En el umbral L₃ del Tb, la intensidad en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ viene dada por:

$$I_{\sigma \rightarrow \pi'}(h, 0, 0) = 16 \cos^2(2\pi hx) \cos^2 \theta \sin^2 \phi g_{xy}^2$$

$$I_{\sigma \rightarrow \pi'}(0, k, 0) = 16 \cos^2(2\pi ky) \cos^2 \theta \sin^2 \phi g_{xy}^2$$

$$I_{\sigma \rightarrow \pi'}(0, 0, l) = 0$$

A diferencia del caso del Mn, las intensidades según $(h, 0, 0)$ y según $(0, k, 0)$ en el umbral del Tb difieren en un factor de modulación, aunque éste es muy pequeño ($x \sim 1, y \sim 0$). Por ello es posible afirmar que la dependencia azimutal en ambos umbrales ha de ser similar.

Estas reflexiones han sido medidas experimentalmente y pueden visualizarse en la parte inferior de la figura 3.6, donde se muestra la dependencia con la energía de las reflexiones $(0, 0, 3)$ y $(0, 3, 0)$ en el caso del Mn y $(0, 5, 0)$ en el umbral L₃ del Tb para una polarización $\sigma \rightarrow \pi'$. Con el programa CONTINUUM, desarrollado por C. R. Natoli, se ha calculado la dependencia de los espectros RXS, dentro de la aproximación de dispersión múltiple [71]. El programa calcula los diferentes términos del tensor del factor atómico anómalo para un cluster de 5.75 Å en el caso del umbral K del Mn (63 átomos) y de 7 Å para el cálculo en el umbral L₃ del Tb (128 átomos). Las figuras 3.6 (a) y (c) muestran los cálculos de los términos f_{yz}^2 y f_{xy}^2 para el Mn y g_{xy}^2 para el Tb respectivamente. Se observa el buen acuerdo con los espectros experimentales (3.6 (b) y (d)) dado que los espectros teóricos reproducen las principales características espectrales de las reflexiones. En el umbral K del Mn la reflexión $(0, 0, l)$ tiene su máximo desplazado ligeramente a más alta energía con respecto a la $(0, k, 0)$. Además, los cálculos reproducen la doble estructura que se observa en la resonancia de la reflexión $(0, k, 0)$ (figs. 3.6 (a) y (b)). Como era de esperar, la intensidad calculada de la reflexión $(0, 0, l)$ en el umbral L₃ del Tb es cero.

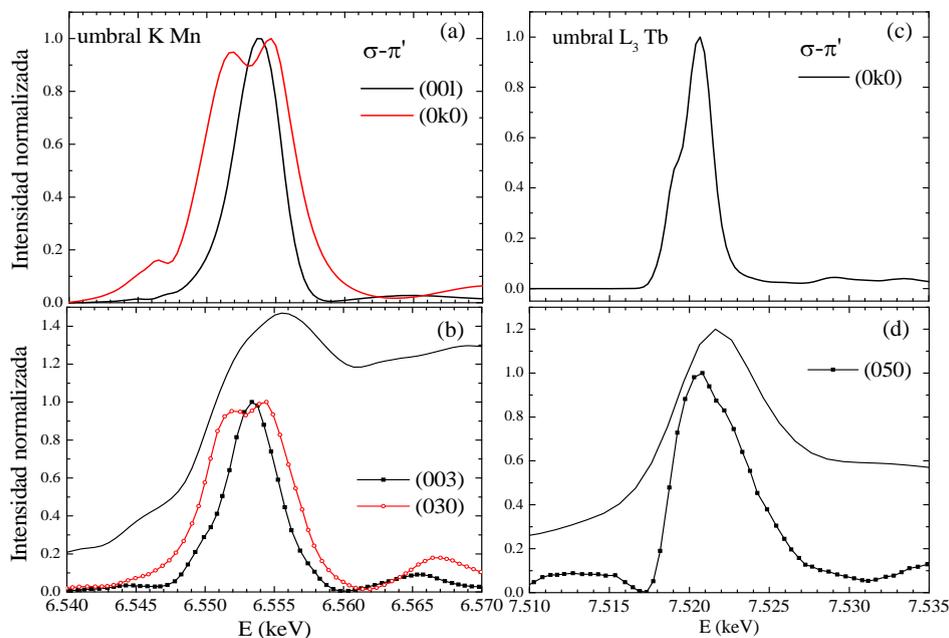


Figura 3.6: Espectros de las señales de RXS (a) calculados y (b) experimentales ($T=10$ K) para las reflexiones prohibidas Bragg $(0,k,0)$ y $(0,0,l)$, con $k, l = 2n + 1$, en el umbral K del Mn. (c) Espectro calculado de la reflexión $(0,k,0)$, $k, l = 2n + 1$, en el umbral L_3 del Tb y (d) señal experimental de la reflexión $(0,5,0)$. Los espectros XANES no polarizados se incluyen (líneas continuas) en (b) para el umbral K del Mn y en (d) para el L_3 del Tb.

Siguiendo con las comprobaciones entre los resultados teóricos y las medidas experimentales, se sigue la dependencia con el ángulo azimutal de las reflexiones prohibidas. Las intensidades de los espectros de las reflexiones prohibidas siguen una modulación tipo $\text{sen}^2\phi$ tal y como puede verse en la figura 3.7(a) en el caso del umbral K del Mn, donde se han integrado los picos de difracción para dos reflexiones prohibidas con el objeto de seguir su evolución con ϕ con mayor claridad. El caso del Tb se presenta en la figura 3.7(b) donde se observa un claro descenso en la intensidad de los espectros de la reflexión $(0,3,0)$ conforme se va girando el cristal en torno a \vec{Q} . En ambos umbrales, medidos en diferentes cristales, el máximo de intensidad se obtiene para una configuración de la polarización de la luz $E // a$, mientras que los mínimos se alcanzan para $E // c$.

En la figura 3.8 se muestra la evolución con la temperatura de las reflexiones prohibidas. En todos los casos y en ambos umbrales de absorción, su

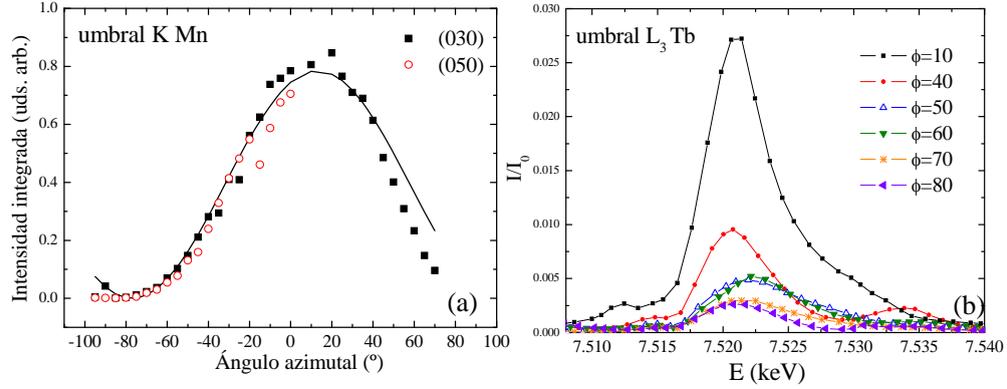


Figura 3.7: (a) Evolución azimutal de las intensidades integradas de los picos de difracción de las reflexiones $(0, 3, 0)$ y $(0, 5, 0)$ en el umbral K del Mn a una $T=10$ K en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$. La línea continua representa una modulación en $\sin^2\phi$ (b) Espectro de la reflexión $(0, 3, 0)$ en el umbral L_3 en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ para varios valores del ángulo azimutal ϕ , a una temperatura de 10 K.

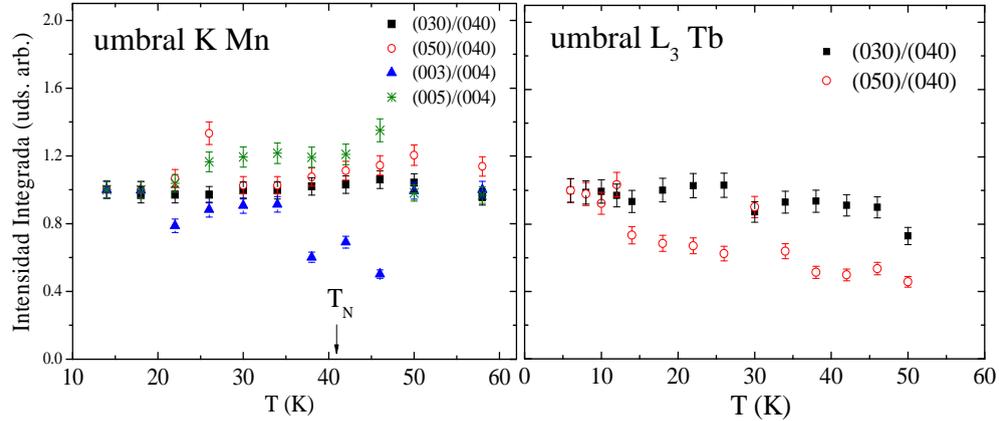


Figura 3.8: Evolución con la temperatura de las intensidades integradas de los picos de difracción de las reflexiones (a) $(0, k, 0)$ y $(0, 0, l)$ con $k, l = 3, 5$ en el umbral K del Mn y (b) $(0, k, 0)$ con $k = 3, 5$ para el L_3 del Tb, en ambos casos normalizadas a la intensidad integrada de una reflexión Bragg permitida para cada temperatura.

intensidad integrada permanece prácticamente constante con la temperatura, dentro del error experimental. Así, estas reflexiones no desaparecen por encima de la transición magnética ($T_{N1} = 41$ K) ni muestran ningún tipo de discontinuidad para $T_{FE}=28$ K. Este mismo comportamiento fue observado en el $LaMnO_3$, lo cual ratifica que la contribución resonante de estas reflexiones prohibidas es debida a la anisotropía del tensor del factor atómico anómalo, por lo que son reflexiones ATS. En particular, las reflexiones tipo $(0, 0, l)$

con $l = 2n + 1$ no pueden asociarse al ordenamiento magnético tipo A, cuya contribución en resonancia no es detectable frente a la contribución de la anisotropía.

En definitiva, tal y como ocurre en el LaMnO₃ [76], la observación de estas reflexiones en el umbral K del Mn no puede atribuirse al orden de los orbitales e_g de los átomos de Mn, sino que proviene de la anisotropía de la estructura geométrica local entorno al átomo absorbente, siendo esta explicación también válida para esclarecer el origen de las resonancias en el umbral L₃ del Tb.

3.5. Estudio de las reflexiones satélites inconmensuradas resonantes en las fases magnéticas del TbMnO₃.

Tal y como se ha señalado en el capítulo de introducción, el TbMnO₃ presenta diversas transiciones de fase. El primer ordenamiento magnético se produce a $T_{N1}=41$ K [40]. A esta temperatura la subred de Mn presenta un ordenamiento magnético tipo A (ver Apéndice), de tal forma que los momentos magnéticos se ordenan FM en el plano ab y AFM en la dirección perpendicular c (panel superior fig. 1.7) [38]. La proyección de la amplitud de los momentos magnéticos a lo largo del eje b se encuentra modulada sinusoidalmente a través de una relación del tipo $\vec{m}_i = m_b \vec{b} \text{sen}(2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_i)$ [34], siendo $\vec{q} = (0, 0.286, 0)$ el vector inconmensurado (ICM) de propagación de la modulación [78]. El valor de este vector no es constante y disminuye hasta que se bloquea a una $T_{N2}=27$ K, temperatura por debajo de la cual los momentos de la subred de Mn desarrollan una componente de la magnetización según el eje c , de tal manera que se forma una estructura magnética cicloidal no colineal, representada en el panel inferior de la figura 1.7, que mantiene la modulación de los momentos magnéticos según b y c de acuerdo con $\vec{q} = (0, 0.278, 0)$ [38].

Precisamente a la temperatura T_{N2} este material se vuelve multiferroico y desarrolla una polarización eléctrica espontánea a lo largo del eje c . La coexistencia de ambos ordenamientos (eléctrico y magnético) por debajo de esta temperatura se interpreta convencionalmente a través de la ruptura de la simetría de inversión espacial que conlleva el ordenamiento magnético no colineal, que provoca la aparición de un estado FE [31, 33].

Por otro lado, el modelo de Kenzelmann [38] incluye un ordenamiento de la subred de Tb según el eje a por debajo de T_{N2} con el mismo vector de propagación q que el Mn, originado por la interacción de intercambio con la subred ordenada de Mn. Esta fenomenología es observada por otros autores [60, 68]. Además, por debajo de $T_{Tb}=8$ K se ordena la subred de Tb AFM

con un vector de propagación q_{Tb} acoplado con el del Mn de tal forma que $3q_{Tb} - q_{Mn} = 1$ [60].

A la vista de este complejo escenario, la caracterización de las modulaciones ICM presentes en el TbMnO₃ adquiere gran importancia. Con el afán de arrojar luz sobre esta cuestión, en este apartado se presenta un amplio estudio de las reflexiones satélites ICM del tipo $(h, k, l) \pm (0, nq, 0)$, siendo $q = q_{Mn} = 0.278$ y n un número entero. Este tipo de reflexiones satélites son muy débiles, lo cual dificulta su caracterización. Pueden tener diferentes orígenes: (i) estructural y en tal caso aparecen en cristales con una distorsión periódica de las posiciones atómicas (modulación de desplazamiento) o (ii) magnético, causadas por la modulación de las amplitudes del momento magnético en las fases magnéticas ordenadas.

La dispersión resonante de rayos X resulta una técnica muy apropiada para estudiar este tipo de sistemas en los que se ordenan dos tipos de subredes magnéticas, debido a la selectividad atómica, sin olvidar que esta técnica permite distinguir si las reflexiones satélite tienen origen magnético o provienen de fenómenos como las modulaciones superestructurales. De esta forma, gracias a los desarrollos teóricos y experimentales de las últimas décadas [79, 80] seremos capaces de discernir el origen de este tipo de reflexiones tan débiles basándonos en las siguientes premisas:

- Fuera de resonancia sólo pueden detectarse dos tipos de reflexiones según la polarización:
 1. Reflexiones Thomson o Bragg, visibles únicamente en los canales para los que $\vec{\varepsilon}' \cdot \vec{\varepsilon} \neq 0$ [80], esto es $\sigma \rightarrow \sigma'$ o $\pi \rightarrow \pi'$. Es decir, se trata de un proceso de difracción estándar, ya que son reflexiones permitidas por la simetría del grupo espacial.
 2. Reflexiones magnéticas no resonantes (NRMS). Pueden detectarse en todos los canales de polarización, pero son mucho más débiles que las permitidas. Así, cuando coinciden con una reflexión *nuclear* sólo son detectables en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ o $\pi \rightarrow \sigma'$ donde no se detectan las Thomson. Tal y como se muestra en las referencias [79, 80] el factor atómico magnético para una reflexión magnética fuera de resonancia da información acerca de los momentos magnéticos orbitales \vec{L} y de espín \vec{S} . En concreto, en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \pi'$ (más estudiado en este capítulo) la amplitud $f_{magn} \sim (L_c + S_c)\cos\theta + S_b\sin\theta$, de acuerdo con el esquema de nuestro experimento (fig. 3.5).
- En resonancia podemos detectar también dos tipos de reflexiones, tanto magnéticas como ATS (descritas en la sección 3.4). En este caso resulta

más complejo separar ambas contribuciones, pues en ambos casos hay contribución en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ y la contribución $\sigma \rightarrow \sigma'$ se anula. En particular, el factor atómico de dispersión magnético anómalo en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ muestra una dependencia del tipo $\vec{k}' \cdot \vec{m}$, donde \vec{m} es el momento magnético (espín) del sistema [81]. En nuestro experimento (fig. 3.5), este producto escalar para un ángulo azimutal $\phi = 0$ adquiere la forma $m_b \sin\theta + m_c \cos\theta$, siendo m_b y m_c las componentes del momento magnético según las direcciones b y c , siendo $m_c = 0$ en la fase colineal y $m_c \neq 0$ en la fase magnética cicloidal.

Además, ambos tipos de reflexión pueden mostrar dependencia azimutal dada la dependencia del factor de estructura con la polarización de las ATS y con el vector \vec{k}' de la onda difractada en el caso de las magnéticas.

3.5.1. Antecedentes

A pesar de los numerosos estudios que se han llevado a cabo para determinar la estructura magnética del TbMnO_3 , ya sea a partir de difracción de neutrones [35, 36, 38, 78] o utilizando técnicas de dispersión resonante de rayos X [66, 67, 82], sigue existiendo cierto grado de confusión con respecto a la misma. Antes de pasar a describir en detalle estos estudios previos, conviene recordar la clasificación de las reflexiones ICM de acuerdo con la clasificación de estructuras magnéticas recogida en el Apéndice:

- Tipo A $\rightarrow (0, k \pm q, l)$, $k = 2n$, $l = 2n + 1$.
- Tipo F $\rightarrow (0, k \pm q, l)$ $k = 2n$, $l = 2n$.
- Tipo C $\rightarrow (0, k \pm q, l)$ $k = 2n + 1$, $l = 2n$.
- Tipo G $\rightarrow (0, k \pm q, l)$ $k = 2n + 1$, $l = 2n + 1$.

En el trabajo original de Quezel *et al.* [36] únicamente se encuentran reflexiones intensas tipo A y tipo G, estas últimas más débiles. El estudio de difracción de neutrones en muestras en polvo llevado a cabo por Blasco *et al.* [35] encuentra resultados similares. Sin embargo, Kajimoto *et al.* [78] detectan reflexiones de tipo A, F, C y G. Las intensidades de los picos tipo A y G están en buen acuerdo con un modelo de estructura sinusoidal a lo largo del eje b , mientras que las estructuras de tipo F y C sugieren que existen componentes del momento a lo largo de x o z . Más recientemente, Kenzelmann *et al.* [38] observan las reflexiones $(0, q, 1)$ y $(0, 1 - q, 1)$ de tipo A y G respectivamente. A 35 K el ordenamiento magnético viene descrito por la representación

irreducible Γ_3 (ver tabla 6.5 del Apéndice), con una sola componente del momento magnético paralela al eje \mathbf{b} (ordenamiento A_y); mientras que a 15 K el modelo que mejor describe la estructura magnética cicloidial es el que surge de la convolución de dos representaciones irreducibles, $\Gamma_2 \otimes \Gamma_3 = (F_y A_z) \otimes (A_y F_z)$, con un desplazamiento de fase $\pi/2$ entre las dos componentes. Posteriormente, Aliouane *et al* [60] concluyen que en la fase no colineal la subred de Mn viene descrita principalmente en términos del modo A y más débilmente por el modo G, mientras que el ordenamiento de la subred de Tb da lugar a modos C, F y G, donde los dos primeros se encuentran polarizados a lo largo de los ejes a y c respectivamente. El hecho de que se observen diferentes reflexiones magnéticas en los experimentos de difracción de neutrones podría explicarse si éstas dependiesen de la ruta de síntesis y del método de crecimiento cristalino de las muestras. De hecho este efecto ya ha sido sugerido por otros autores al observarse cómo pequeñas sustituciones de Mn por Ga afectan drásticamente el orden de largo alcance del Tb [83].

Al mismo tiempo, existe cierta discrepancia entre los diferentes resultados obtenidos de experimentos de dispersión resonante (RXS) y no resonante magnética (NRXMS) de rayos X. Uno de los primeros estudios, llevado a cabo por D. Mannix *et al* [66], concluye a partir de los datos de NRXMS que sólo existe un dominio magnético de tipo A, mientras que de las medidas de RXS en el umbral K del Mn se infiere que las reflexiones tipo F y C no tienen origen magnético. Más adelante, Wilkins *et al.* [67] añaden componentes al momento magnético del Mn según c en la fase magnética de alta temperatura ($T > T_{FE}$) y según a en la fase magnética de baja temperatura ($T < T_{FE}$), asociadas a satélites tipo F (compatible con F_z en Γ_3) y C (compatible con C_x en Γ_2) respectivamente, concluyendo así que ambas fases magnéticas son no colineales, en contradicción con lo observado por Kenzelmann [38]. Sin embargo, otro estudio más reciente [84] concluye que las reflexiones tipo F contribuyen a la fase no colineal cicloidial en el plano bc para $T < T_{FE}$, mientras que contribuye a la fase colineal sinusoidal según c desde T_{FE} hasta T_N , en contradicción con Wilkins [67].

Con respecto al ordenamiento de la subred de Tb, D. Mannix *et al* [66] observan satélites tipo A y F en la fase colineal en el umbral L_3 del Tb, que asocian a la polarización de los estados $5d$ del Tb por el ordenamiento de la subred de Mn. En la fase no colineal aparecen las reflexiones tipo C únicamente en el umbral L_3 del Tb. En un estudio paralelo realizado por Prokhnenko *et al* [68] en el umbral L_2 del Tb, se observan también las reflexiones C en la fase no colineal, junto con las de tipo G, con el mismo vector de propagación que en el Mn. Por debajo de la temperatura de orden del Tb ($T_N^{Tb} = 7$ K) aparecen reflexiones tipo A y F que corresponden a un ordenamiento del Tb independiente del Mn, con un vector de propagación $\vec{q}_{Tb} = 3/7b^*$. Por otro lado, en un

estudio más reciente [82] se detecta una componente de los momentos del Tb a lo largo del eje b , en contraste con observaciones anteriores [38].

Dentro de este complicado y a veces contradictorio escenario, la carencia de un estudio espectroscópico de las reflexiones inconmensuradas nos lleva a seguir exhaustivamente su dependencia con la energía para diferentes ángulos azimutales y temperaturas, con el objetivo de arrojar luz sobre el complejo diagrama de fases de la estructura magnética del TbMnO₃.

3.5.2. Factor de estructura magnético y ATS en resonancia

Es posible asignar dos orígenes diferentes a las reflexiones inconmensuradas (ICM): magnético y estructural (ATS). Anticipando algunos de los resultados experimentales, las de tipo A y C provienen previsiblemente del ordenamiento magnético inconmensurado de la subred de Mn ($T < T_{N1}$) y de Tb ($T < T_{N2}$) respectivamente, mientras que las de tipo F y G poseen las características de reflexiones ATS.

A continuación se proponen dos tipos de distorsiones (según el origen magnético o estructural) que explican ambos orígenes a partir del cálculo del factor de estructura en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, que proporciona las condiciones de extinción de las reflexiones.

Factor de estructura magnético en reflexiones ICM

El factor de estructura magnético en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ adquiere la siguiente expresión general, de acuerdo con [81]:

$$F_M = \sum_n \sum_j \vec{k}' \cdot \vec{m}_{nj} e^{2\pi i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} \quad (3.2)$$

donde $2\pi\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ es el vector de dispersión o la transferencia de momento, \vec{R}_n son las posiciones de las celdas en la estructura $Pbnm$, \vec{r}_j son las posiciones de los átomos en la celda unidad y \vec{m}_{nj} es la modulación del momento magnético, que en la fase magnética de alta temperatura se puede expresar como

$$\begin{aligned} \vec{m}_{nj} &= \vec{b} m_0 \cos[2\pi \vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)] \text{sign}(j) \\ &= \vec{b} \frac{m_0}{2} \{ e^{i2\pi \vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} + e^{-i2\pi \vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} \} \text{sign}(j) \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde \vec{b} hace referencia a la dirección del eje b cristalográfico, paralela a los momentos magnéticos del Mn en la fase magnética T_{N1} . Dada la simetría de la

posición 4b del Mn, es posible utilizar diversos sistemas de coordenadas para describir las posiciones de este átomo en la celda unidad. Se mantendrá aquí el utilizado en el modelo de Kenzelmann [38] y en la primera parte del apéndice (tabla 6.4). Por comodidad para la realización de operaciones posteriores, las posiciones del Mn en la celda unidad que se tomarán son: $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\vec{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$, $\vec{r}_3 = (0, 0, 1/2)$, $\vec{r}_4 = (1/2, 1/2, 0)$. Este sistema es totalmente equivalente al utilizado en el análisis de simetría del apéndice (tablas 6.4 y 6.5), ya que las operaciones de simetría que transportan unos átomos sobre los otros mantienen el mismo orden. Dependiendo de la diferencia de fase entre los momentos magnéticos de estos cuatro átomos, se construyen los ordenamientos magnéticos. Así, de acuerdo con lo recogido en la tabla 6.4 del apéndice, un ordenamiento tipo A conlleva que los momentos del Mn₁ y el Mn₄ estén en fase y los del Mn₂ y el Mn₃ en contrafase. Precisamente el parámetro $sign(j)$ da cuenta de esta diferencia de fase y para un ordenamiento tipo A adquiere los valores $sign(1) = sign(4) = +1$ y $sign(2) = sign(3) = -1$.

Sustituyendo únicamente el primer término de la expresión (3.3) (ya que el segundo se obtiene mediante el cambio $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$) en (3.2), el factor de estructura para un ordenamiento magnético tipo A en el umbral K del Mn queda como

$$\begin{aligned}
 F_M(\text{Mn, tipo A}) &= \sum_n \sum_j \vec{k}' \cdot \vec{b} \frac{m_0}{2} e^{i2\pi(\vec{Q}+\vec{q})(\vec{R}_n+\vec{r}_j)} sign(j) \\
 &= \frac{m_0}{2} \vec{k}' \cdot \vec{b} \sum_n e^{i2\pi(\vec{Q}+\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \sum_j e^{i2\pi(\vec{Q}+\vec{q})\cdot\vec{r}_j} sign(j) \\
 &= \frac{m_0}{2} \vec{k}' \cdot \vec{b} \sum_{hkl} \delta[2\pi(\vec{Q} + \vec{q}) - \vec{G}_{hkl}] \sum_j e^{i2\pi\vec{G}_{hkl}\cdot\vec{r}_j} sign(j) \\
 &= \frac{m_0}{2} \vec{k}' \cdot \vec{b} \sum_{hkl} \delta[2\pi(\vec{Q} + \vec{q}) - \vec{G}_{hkl}] [(1 - e^{i\pi l})(1 + e^{i\pi(h+k)})]
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

El último término de la ecuación (3.4) proporciona las reglas de selección para las reflexiones. Así, el factor de estructura magnético obtenido en (3.4) se hace cero para $h + k = 2n + 1$ o bien $l = 2n$. Esto excluye todos los tipos de reflexiones salvo las de tipo A.

Es posible probar de manera sencilla que siguiendo el mismo razonamiento para el resto de configuraciones (C, F, G) se llega a reglas de selección congruentes con los ordenamientos correspondientes.

En la fase magnética de baja temperatura (BT) los momentos tienen componentes según b y c , de tal forma que la modulación magnética será en este caso:

$$\vec{m}_{nj}(BT) = (m_b\vec{b} + m_c\vec{c})\cos[2\pi\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)]\text{sign}(j)$$

por lo que la parte correspondiente a la modulación es análoga a la de la fase magnética de alta temperatura.

En el caso en el que el Tb es el átomo absorbente, manteniendo los cuatro átomos por celda unidad descritos en el apartado 3.4, un ordenamiento tipo C conllevaría para el Tb $\text{sign}(1) = \text{sign}(3) = +1$ y $\text{sign}(2) = \text{sign}(4) = -1$. De nuevo, partiendo de la expresión (3.2) se llega a la siguiente relación para el factor de estructura magnético del Tb para una reflexión de tipo C ¹:

$$F_M(\text{Tb, tipo C}) = \vec{k}' \cdot \frac{(m_b\vec{b} + m_c\vec{c})}{2} \sum_{hkl} \delta[2\pi(\vec{Q} + \vec{q}) - \vec{G}_{hkl}] 2\cos(2\pi ky)(1 - e^{i\pi k}) \quad (3.5)$$

El último término de la expresión (3.5) indica que para esta configuración de los momentos magnéticos son permitidas las reflexiones con $k = 2n + 1$, $h, l = 0$, es decir, pertenece al tipo C. Siguiendo un razonamiento análogo, es sencillo llegar a las mismas conclusiones para el resto de ordenamientos.

Factor de estructura ATS para las reflexiones ICM

El mismo desarrollo en serie de Fourier que se lleva a cabo para describir el momento magnético a lo largo de toda la red (relación (2.11)) es válido para describir los desplazamientos atómicos. De esta forma, la teoría de representaciones irreducibles aplicada a la resolución de estructuras magnéticas es válida para describir los modos de los vectores de desplazamiento atómico. Por ello, los vectores base $\vec{V}(\vec{k}, \nu|j)$ obtenidos para los coeficientes de Fourier del momento magnético son los mismos que los coeficientes de Fourier de los desplazamientos atómicos para un sitio cristalográfico determinado. Así, el análisis de simetría utilizado anteriormente para obtener los desfases entre los momentos magnéticos de los átomos de Mn es igualmente válido para obtener los desfases entre los desplazamientos de dichos átomos.

Dado que para este tipo de reflexiones no se observa intensidad en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$, es fácil probar que las componentes de la diagonal del tensor para esta reflexión se anulan. Así, el factor de estructura en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \pi'$ cuando el Mn es el átomo absorbente adquiere la forma

$$F_{ATS} = \text{sen}\theta\cos\phi \sum_n \sum_j f_{xyj} e^{2\pi i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} \quad (3.6)$$

¹imponemos previamente la condición $l = 0, 2n$.

Siguiendo con la analogía entre el magnetismo y las distorsiones estructurales y atendiendo a la expresión (3.3) de la modulación del momento magnético, se supondrá una modulación en el término f_{xyj} del tensor de dispersión de la forma

$$\begin{aligned} f_{xyj} &= f_{xy0} + \delta f_{xy} \cos[2\pi\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)] \text{sign}(j) \\ &= f_{xy0} + \frac{\delta f_{xy}}{2} [e^{i2\pi\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)} + e^{-i2\pi\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)}] \text{sign}(j) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Esta distorsión de la componente f_{xyj} del tensor de dispersión tiene periodicidad \vec{q} y hace que la simetría especular m_{xy} se mantenga. Sustituyendo (3.7) en (3.6) se obtiene la siguiente expresión del factor de estructura

$$F_{ATS} = \text{sen}\theta \cos\phi \sum_n \sum_j [f_{xy0} + \delta f_{xy} \cos[2\pi\vec{q}(\vec{R}_n + \vec{r}_j)]] e^{2\pi i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)} \text{sign}(j) \quad (3.8)$$

El primer sumando de esta relación es $\sum_n \sum_j f_{xy0} e^{2\pi i \vec{Q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)}$ y proporciona la condición de difracción $\vec{G}_{hkl} = \vec{Q}$, por lo que este sumando se anula para las reflexiones del tipo $\vec{Q} + \vec{q}$.

Calculemos el caso de las reflexiones tipo F. Para estas reflexiones todos los átomos presentan modulaciones en fase, por lo que $\text{sign}(1) = \text{sign}(2) = \text{sign}(3) = \text{sign}(4) = 1$. De nuevo, quedándonos con el primer término exponencial en (3.7) y sustituyendo en (3.8), el factor de estructura (imponiendo $l = 0$) queda como

$$F_{ATS}(\text{Mn, tipo F}) = \delta f_{xy} 2 \text{sen}\theta \cos\phi \sum_{hkl} \delta[2\pi(\vec{Q} + \vec{q}) - \vec{G}_{hkl}] [1 + e^{i\pi(h+k)}] \quad (3.9)$$

La condición de reflexión que se deduce del último término de esta expresión es $h + k = 2n$, condición que cumplen las reflexiones tipo F.

Partiendo de la expresión (3.1) y utilizando el mismo razonamiento que en el umbral K del Mn, es posible derivar la expresión del factor de estructura para una reflexión ATS ICM en el umbral L₃ del Tb. En este umbral se detectan las reflexiones tipo G que catalogamos como ATS en base a los resultados experimentales. De esta forma, consideramos las posiciones del Tb detalladas en la sección 3.4 y supongamos que siguen una modulación tipo G. En tal caso, los desplazamientos de los átomos llevan las fases $\text{sign}(1) = \text{sign}(2) = +1$ y $\text{sign}(3) = \text{sign}(4) = -1$. Así, el factor de estructura para una modulación tipo G cuando el Tb es el átomo absorbente es de la forma

$$F_{ATS}(\text{Tb, tipo G}) = \delta f_{xy} 2 \text{sen} \theta \cos \phi \sum_{hkl} \delta[2\pi(\vec{Q} + \vec{q}) - \vec{G}_{hkl}] \\ [e^{i2\pi ky} (e^{i\pi l/2} - e^{i3\pi l/2})(1 - e^{i\pi k})]$$

El último término, de nuevo, nos lleva a que las reflexiones permitidas sean aquellas para las que $k, l = 2n + 1$, es decir, las tipo G.

3.5.3. Resultados experimentales

Se ha llevado a cabo el estudio de las reflexiones $(0, k \pm q, 0)$ (tipo F si $k = 2n$ o tipo C si $k = 2n + 1$), $(0, k \pm q, 1)$ (tipo A si $k = 2n$ o tipo G si $k = 2n + 1$) en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \pi'$ y $(0, k \pm 2q, 0)$, única reflexión de este tipo visible en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$. Las reflexiones A y F se observan por debajo de T_{N1} tanto el umbral K del Mn como en la L_3 del Tb, mientras que las de tipo C y G no se detectan en ninguna de las dos fases magnéticas en el umbral K del Mn, pero sí en la L_3 del Tb por debajo de T_{N2} . Por ello, se subdivide el estudio de estas reflexiones de acuerdo con su comportamiento con la temperatura: A y F aparecen en la fase magnética de alta temperatura (T_{N1}) y C y G, en la fase magnética de baja temperatura (T_{N2}).

Reflexiones A y F $(0, k \pm q, l)$, $k = 2n$.

Las reflexiones tipo A y F se observan en ambos umbrales de absorción por debajo de T_{N1} . En particular, la figura 3.9 muestra la dependencia con la energía en el umbral K del Mn de las reflexiones $(0, 4 - q, 0)$, $(0, 2 + q, 0)$, $(0, 4 - q, 1)$ y $(0, 2 + q, 1)$ a una $T=12\text{K}$. Estos dos tipos de reflexiones muestran intensas resonancias en el umbral K del Mn en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, mientras que no se detectó intensidad en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$. La forma de los espectros es muy similar entre las reflexiones del mismo tipo, pero es completamente diferente para las reflexiones A y F ($l = 1$ y $l = 0$ respectivamente). El espectro de la reflexión $(0, 4 - q, 0)$ presenta una resonancia principal justo en el umbral K del Mn y su dependencia con la energía es muy similar a la observada en el caso de la $(0, 3, 0)$ (ver fig. 3.6 (b)). Además, en acuerdo con Mannix *et al.* [66], no se detecta intensidad por debajo del umbral de absorción, lo cual apunta a que esta reflexión tiene su origen en pequeñas distorsiones locales, y puede calificarse como ATS. Sin embargo, la reflexión tipo A presenta una contribución no resonante (NRXS) en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, por lo que puede considerarse una reflexión magnética. Este tipo de reflexiones muestran un pico secundario en la región previa al umbral de absorción y un pico principal 3 eV por debajo de la energía del pico de las ATS. Así, las reflexiones magnéticas

tipo A $(0, k \pm q, 1)$, $k = 2n$, pueden asignarse al ordenamiento magnético de la subred de Mn, lo cual está en acuerdo con lo propuesto por Kenzelmann *et al.* [38].

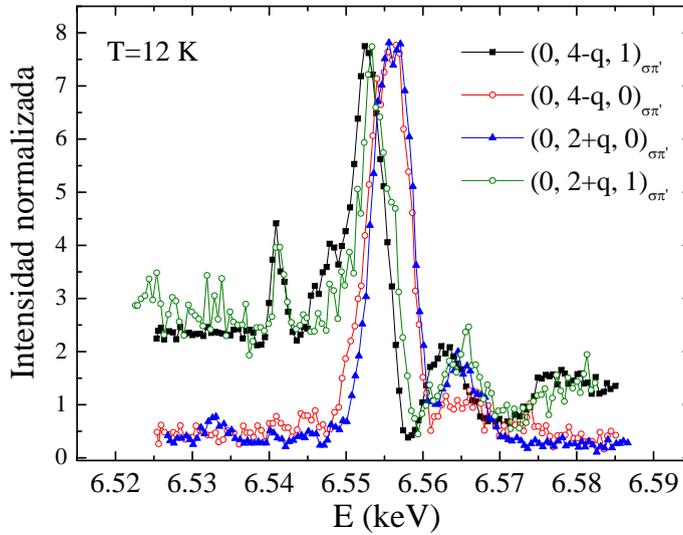


Figura 3.9: Dependencia espectral de las reflexiones tipo A y F en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \pi'$, a $T=12$ K. Se normalizan todas las reflexiones al máximo de la $(0, 4 - q, 1)$, que es más intensa que las de tipo F.

La evolución azimutal de los espectros de las reflexiones $(0, 4 - q, 0)$ y $(0, 4 - q, 1)$ puede seguirse en la figura 3.10. Mientras que la reflexión tipo F muestra evolución azimutal y la intensidad de la resonancia asociada a esta reflexión decrece conforme el ángulo azimutal (ángulo entre el plano de dispersión y la dirección c) varía, encontramos que la reflexión tipo A muestra el mismo comportamiento con la energía para los tres ángulos azimutales. Esto quiere decir que al rotar en torno al vector de dispersión, el producto escalar $\vec{k}' \cdot \vec{m}$ es prácticamente constante. Para aclarar este punto se representa en la figura 3.11 el esquema de la geometría del experimento para la reflexión $(0, 4 - q, 1)$ a dos ángulos azimutales, $\phi = 0, 180$. A la vista de esta figura, es claro que, en la fase magnética de baja temperatura en la que el momento magnético de la subred de Mn tiene componentes similares según el eje b y el eje c [38], la reflexión tipo A debería mostrar evolución azimutal, asociada a la variación con el ángulo azimutal de ambas componentes. Sin embargo, dado que esta reflexión forma un ángulo $\alpha \simeq 15^\circ$ con uno de los ejes cristalográficos, ocurre que para los ángulos azimutales $\phi = 0^\circ$ y 180° no se tiene el mismo factor de estructura, y por consiguiente la misma intensidad, tal y como debería ocurrir si la evolución azimutal tuviera la dependencia esperada con el $\sin^2\phi$ (o $\cos^2\phi$). En particular, la relación entre ambas intensidades es del orden de

$I_{\phi=0} \sim 1.2I_{\phi=180}$. En definitiva, la variación de las intensidades a lo largo de los diferentes ángulos azimutales es muy pequeña y depende de la magnitud de las componentes del momento según b y c , que a su vez son muy similares, lo cual hace indetectable la evolución azimutal de esta reflexión.

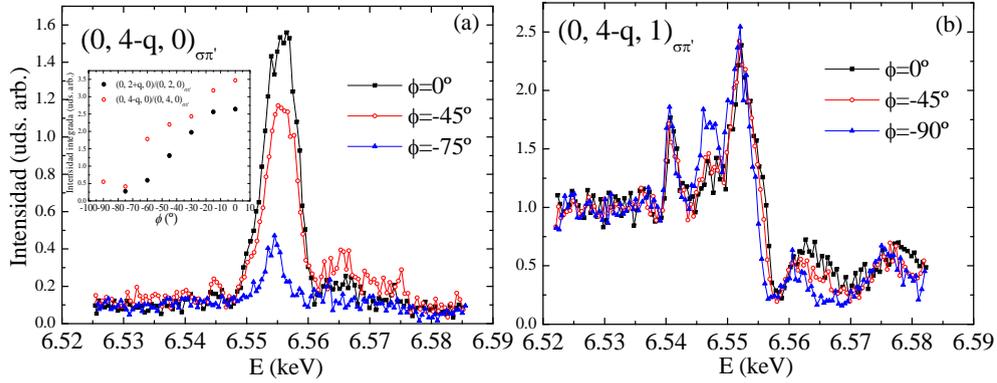


Figura 3.10: Dependencia espectral para tres ángulos azimutales (ϕ) de dos reflexiones (a) tipo F (b) y tipo A en el canal de polarización $\sigma \rightarrow \pi'$, a $T=12$ K. Inset (a): evolución con el ángulo azimutal de las intensidades integradas de los picos de difracción en resonancia de las reflexiones tipo F $(0, 2 + q, 0)$ y $(0, 4 - q, 0)$, normalizadas a una reflexión permitida.

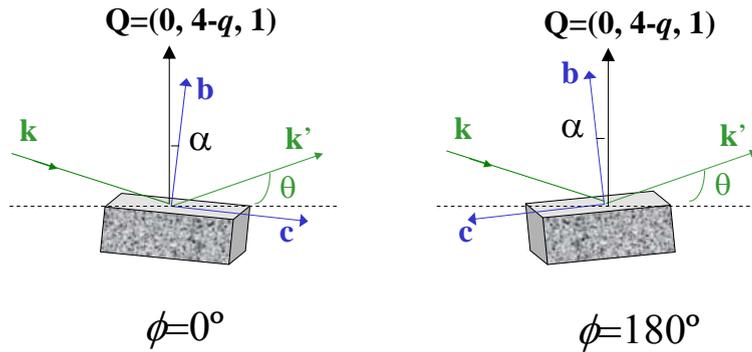


Figura 3.11: Esquema de la geometría del experimento para la reflexión de tipo A $(0, 4 - q, 1)$ para dos configuraciones del ángulo azimutal. Para esta reflexión $\alpha \simeq 15^\circ$ y en resonancia $\theta \simeq 32.7^\circ$.

En el inset de la figura 3.10(a) se representan las intensidades integradas de dos reflexiones de tipo F para distintos ángulos azimutales, mostrando una modulación tipo $\cos^2\phi$, de acuerdo con lo publicado en [66, 67]. Notar que la configuración de esta reflexión es análoga a la de la figura 3.11, pero con $\alpha = 0$. De esta forma, a una $T=12$ K la evolución azimutal refleja la variaciones según el eje c . De nuevo, la reflexión $(0, 4 - q, 0)$ reproduce el comportamiento

observado para la reflexión ATS $(0, 3, 0)$.

Con el fin de investigar la contribución del segundo armónico, se han estudiado las reflexiones $(0, k \pm 2q, 0)$, $k = 2n$. En la figura 3.12 puede observarse la dependencia con la energía de las reflexiones $(0, 4 \pm 2q, 0)$, que únicamente muestran intensidad en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$ y su dependencia con la energía refleja el proceso de autoabsorción, sin mostrar pico RXS. El término escalar Thomson es el que contribuye a este tipo de reflexiones (ver ecuación (2.18)). Esto podría ser indicativo de que los átomos de Mn no sufren ninguna distorsión en la fase magnética de baja temperatura y que por tanto son los átomos de O los que se desplazan para formar una estructura polar. Al mismo tiempo, la observación de este tipo de reflexiones Thomson conlleva un desplazamiento atómico modulado según $2q$ a lo largo de la dirección b , lo cual no se contempla en el modelo inicial de Kimura *et al.* [40].

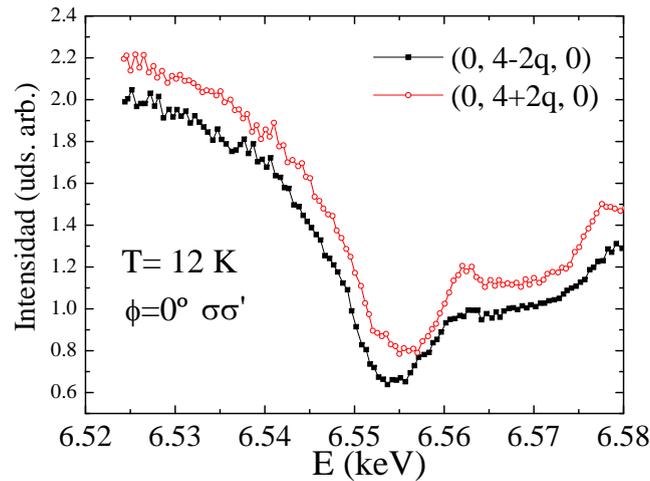


Figura 3.12: Dependencia con la energía de las reflexiones $(0, 4 \pm 2q, 0)$ en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$, para una $T = 12$ K y el origen del ángulo azimutal.

Para completar la caracterización de las reflexiones A y F en el umbral K del Mn se sigue la evolución en temperatura de estas reflexiones. En la figura 3.13 donde se muestran los espectros de las reflexiones $(0, 4 - q, 0)$ y $(0, 4 - q, 1)$ a diferentes temperaturas, es posible apreciar que las señales RXS desaparecen por encima de T_{N1} . La evolución con la temperatura puede seguirse con más detalle en el panel inferior de la figura 3.13, donde se muestran las intensidades integradas de los picos de difracción de las reflexiones $(0, 4 - q, 0)_{\sigma \rightarrow \pi'}$, $(0, 4 - q, 1)_{\sigma \rightarrow \pi'}$ y $(0, 4 - 2q, 0)_{\sigma \rightarrow \sigma'}$. Todas las reflexiones desaparecen por encima de T_{N1} , aunque muestran una dependencia con la temperatura ligeramente distinta. Mientras la reflexión tipo Thomson sigue una evolución monótona, es posible distinguir un cambio de pendiente en torno a T_{N2} en las reflexiones

A y F (observado por difracción de neutrones [83]), lo que hace pensar en un origen subyacente común de las reflexiones ATS y magnéticas.

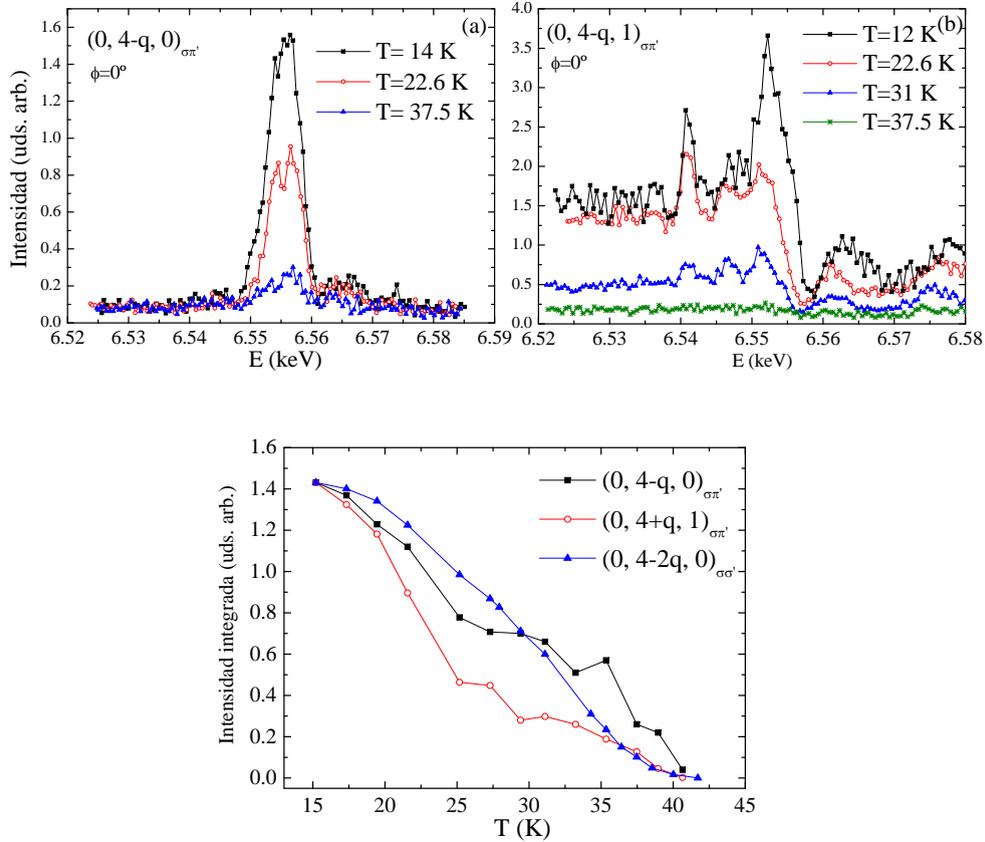


Figura 3.13: Panel superior: Dependencia con la energía a diferentes temperaturas en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, $\phi = 0$, de las reflexiones (a) $(0, 4 - q, 0)$ y (b) $(0, 4 - q, 1)$. Panel inferior: Evolución con la temperatura de las intensidades integradas de las reflexiones $(0, 4 - q, 0)_{\sigma \rightarrow \pi'}$, $(0, 4 - q, 1)_{\sigma \rightarrow \pi'}$ y $(0, 4 - 2q, 0)_{\sigma \rightarrow \sigma'}$ normalizadas al máximo de la primera, $\phi = 0$, $E=6.553$ eV.

Atendiendo al comportamiento de estas reflexiones en el umbral L_3 del Tb, en la figura 3.14 (a) muestra la dependencia con la energía de las reflexiones $(0, k - q, l)$, $k = 2n$ tipo A ($l = 2n + 1$) y F ($l = 2n$) en la fase cicloidal. Sólo se observan en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ [66]. La reflexión $(0, 4 - q, 0)$ muestra un pico a la energía del umbral L_3 del Tb (7.52 keV), mientras que la intensidad por debajo de la resonancia se hace nula. La ausencia de NRXS en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ confirma el resultado deducido de los datos en el umbral K del Mn: la reflexión $(0, 4 - q, 0)$ tipo F es prohibida y tiene carácter ATS.

Por otro lado, la reflexión tipo A $(0, 4 + q, 1)$ presenta señal no resonante

en $\sigma \rightarrow \pi'$, no así en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$, lo cual corrobora el origen magnético de este tipo de reflexiones. El espectro de esta reflexión está de acuerdo con lo publicado en la literatura [85].

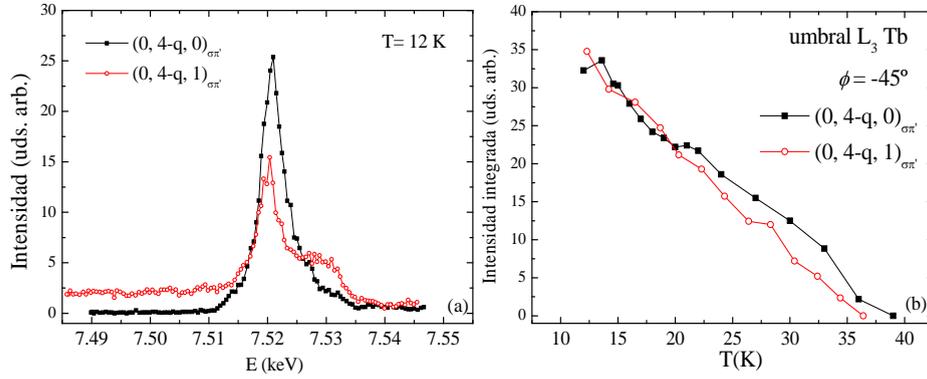


Figura 3.14: (a) Dependencia con la energía de las reflexiones $(0, 4-q, 0)$ y $(0, 4-q, 1)$ en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ a una $T=12$ K. (b) Evolución con la temperatura de las intensidades integradas de las reflexiones $(0, 4-q, 0)$ y $(0, 4+q, 1)$ en resonancia, canal $\sigma \rightarrow \pi'$.

La dependencia con la temperatura de las reflexiones A y F es muy similar a la evolución observada en el umbral K del Mn, ya que, tal y como puede verse en la figura 3.14 (b) su intensidad también desaparece por encima de T_{N1} y no se aprecia ninguna anomalía o discontinuidad en T_{N2} .

El conjunto de resultados experimentales recogidos en este apartado apuntan a que la reflexión tipo A tiene origen magnético. El cálculo del factor de estructura magnético según (3.4) está de acuerdo con un origen magnético de este tipo de reflexión. Asimismo, el origen ATS adscrito a las reflexiones tipo F podría explicarse en términos del factor de estructura obtenido en (3.9) a partir de la modulación de los elementos de fuera de la diagonal del factor atómico.

Reflexiones C y G $(0, k \pm q, l)$, $k = 2n + 1$.

Este tipo de reflexiones aparecen únicamente para temperaturas por debajo de T_{N2} en el umbral L_3 del Tb y en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, de acuerdo con lo observado por Mannix *et al.* para las tipo C [66]. Además, para las reflexiones tipo C hay señal NRMS, lo cual corrobora el origen magnético de esta reflexión. La figura 3.15 (a) muestra las resonancias en el umbral L_3 del Tb de las reflexiones tipo C y G a 12 K. Esta última es mucho menos intensa que las anteriores, por lo que su intensidad se normaliza al máximo de las tipo C. Además, el máximo de la tipo G está ligeramente desplazado a más alta

energía. En el inset de esta figura se muestra la dependencia con la temperatura de la reflexión $(0, 3+q, 0)$ fuera de resonancia. Esta reflexión desaparece por encima T_{N2} fuera de resonancia, al igual que lo hacen las reflexiones en resonancia, tal y como puede verse en la figura 3.15 (b).

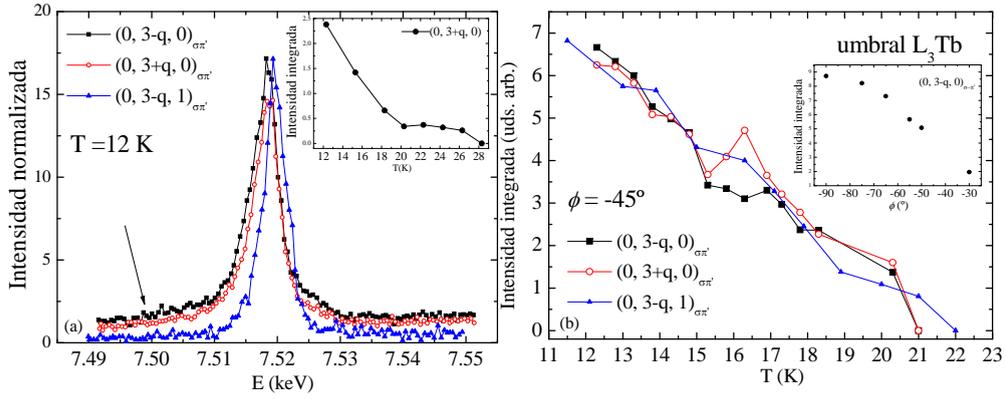


Figura 3.15: (a) Dependencia con la energía de las reflexiones $(0, 3 \pm q, 0)$ y $(0, 3 - q, 1)$ en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$, para una $T = 12$ K. El máximo de la intensidad de la $(0, 3 - q, 1)$ se normaliza al máximo de la $(0, 3 - q, 0)$. La flecha señala la energía a la que se mide la evolución con la temperatura del Inset: evolución con la temperatura de la reflexión $(0, 3 + q, 0)$ $\sigma \rightarrow \pi'$ fuera de resonancia. (b) Evolución con la temperatura de las intensidades integradas de las reflexiones en (a), a la energía para la que muestran la resonancia. Inset: Evolución azimutal de la $(0, 3 - q, 0)$ en $\sigma \rightarrow \pi'$ a 12 K, en el máximo de la resonancia.

La evolución azimutal de la reflexión C $(0, 3 - q, 0)$ puede seguirse en el inset de en la figura 3.15 (b). La dependencia azimutal de esta reflexión está en contrafase con lo observado para las reflexiones tipo F en el umbral K del Mn, tal y como se observa en [66]. El esquema de la figura 3.11 es válido para esta reflexión considerando $\alpha = 0$. Así, la evolución azimutal de la reflexión tipo C es el resultado de la variación azimutal de la componente del momento magnético según c en la fase cicloidal.

Siguiendo el mismo razonamiento que en el umbral K del Mn, podemos asignar las reflexiones tipo C al ordenamiento magnético de la subred de Tb, debido a la aparición de señal NRMS por debajo de T_{N2} en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$. Este hecho podría explicarse a partir del cálculo del factor de estructura magnético obtenido para esta reflexión en (3.5) en la fase magnética de baja temperatura. Además, la resonancia se detecta a más baja energía que la de la reflexión $(0, 3 - q, 1)$, que no tiene señal fuera de resonancia y correspondería con una reflexión ATS en fase cicloidal. El factor de estructura para la reflexión ATS tipo G es el obtenido en la expresión (3.10).

A diferencia de lo que ocurre en el Mn, las reflexiones tipo C y G con periodicidad $2q$ no se observan en el canal $\sigma \rightarrow \sigma'$ en este umbral.

3.6. Conclusiones

La absorción de rayos X polarizada nos da información acerca de la anisotropía de la celda unidad y por tanto cristalina. De los resultados experimentales obtenidos de las medidas de absorción polarizada pueden extraerse diversas conclusiones: (i) en los umbrales para los que el Mn es el átomo absorbente, los espectros $E // a$ y $E // c$ son similares, mientras que el espectro con luz polarizada según b se diferencia notablemente de estos dos anteriores reflejando la anisotropía según este eje, en acuerdo con lo observado por Chen *et al.* [62]; (ii) las diferencias en energía entre los posibles multipletes en los que se desdobra el Tb no permiten observar grandes cambios en los umbrales de absorción del Tb. No obstante, las sutiles diferencias observadas en estos umbrales, junto con la información que proporciona la hibridización de los estados $2p$ del O con los estados $5d$ vacíos del Tb, apuntan a una anisotropía cristalina debido al entorno local anisotrópico de los poliedros de TbO_8 según el eje c . Este resultado sería compatible con la anisotropía magnética observada en medidas macroscópicas, asociada convencionalmente a la anisotropía magnetocristalina [65].

En lo referente a las reflexiones prohibidas por la simetría del grupo espacial $Pbnm$, los resultados obtenidos son similares a lo observado en el caso del $LaMnO_3$ [76] y es posible identificar la señal RXS en ambos umbrales de absorción a las distorsiones locales entorno al átomo absorbente sin necesidad de aducir efectos de OO. Además, no se encuentra variación alguna de la intensidad de las reflexiones con la temperatura, lo cual es consistente con esta interpretación. Todas las reflexiones prohibidas pueden explicarse en el marco de la teoría de dispersión múltiple (*multiple scattering*) en términos de ordenamiento de largo alcance de las distorsiones estructurales entorno al Mn y el Tb.

En la tabla 3.2 se resumen los resultados experimentales referentes a las reflexiones ICM. Las reflexiones tipo A han sido observadas en el canal $\sigma \rightarrow \pi'$ fuera de resonancia por debajo de la temperatura de ordenamiento del Mn (T_{N1}), por lo que se les puede adscribir un origen magnético. De acuerdo con la literatura, la fase magnética tipo A es la dominante por debajo de T_{N1} [38,78]. Además, las reflexiones de tipo A se observan en ambos umbrales de absorción, mientras que las de tipo C únicamente en el umbral L_3 del Tb y fuera de resonancia (NRMS) en $\sigma \rightarrow \pi'$, por lo que también tienen origen en una modulación magnética. Este tipo de reflexión sólo para temperaturas

por debajo de T_{N2} en acuerdo con lo observado el umbral L_2 del Tb en [68]. La aparición de las reflexiones magnéticas tipo C por debajo de T_{N2} apoyan la hipótesis del acoplamiento entre los ordenamientos magnéticos de las subredes de Mn y Tb por debajo de la transición ferroeléctrica [38, 60, 68], ya que aparecen sólo en el umbral del Tb, con la misma modulación que la subred de Mn.

Tabla 3.2: Resumen de los resultados experimentales obtenidos de las medidas de RXS detalladas en este capítulo. Las dos últimas columnas hacen referencia a la temperatura a la que aparecen estas reflexiones en resonancia (RXS) y fuera de resonancia (NRXS).

Reflection	NRXS $\sigma \rightarrow \pi'$	NRXS $\sigma \rightarrow \sigma'$	Mn K $\sigma \rightarrow \pi'$	Tb L_3 $\sigma \rightarrow \pi'$	RXS	NRXS
A type	✓	–	✓	✓	T_{N1}	T_{N1}
C type	✓	–	–	✓	T_{N2}	T_{N2}
F type	–	–	✓	✓	T_{N1}	–
G type	–	–	–	✓	T_{N2}	–
$(0, 4 \pm 2q, 0)$	–	✓	–	–	–	–

Las reflexiones tipo A no muestran evolución azimutal, mientras que las de tipo C si lo hacen. Esto es consecuencia de la orientación de ambas reflexiones con respecto a los ejes del cristal: mientras que la reflexión tipo C es perpendicular al eje c y paralela al b reflejando la variación de la componente c del momento magnético con el ángulo azimutal, la reflexión tipo A, fuera de plano, varía dentro del error experimental debido a que el producto escalar $\vec{k}' \cdot \vec{m}$ cambia muy poco en función del ángulo azimutal.

El origen magnético de estas reflexiones tiene su explicación en la modulación del momento magnético según el eje b expresada en (3.3) en la fase de alta temperatura y en (3.5) en la fase de baja temperatura.

Por otro lado, las reflexiones de tipo F y G no muestran señal NRXS, lo cual descarta un origen magnético para las mismas. La reflexión tipo F se observa en ambos umbrales y la tipo G únicamente en la L_3 del Tb en la fase cicloidal. La dependencia con la energía de estas reflexiones, junto con su dependencia azimutal, hace pensar que tienen su origen en la anisotropía del tensor de dispersión. En ambos casos y para ambos umbrales de absorción, es posible explicar el origen ATS de estas reflexiones en base a una distorsión en la componente xy del tensor de anisotropía, según (3.7). Sin embargo, cálculos teóricos que únicamente consideran efectos de simetría concluyen que un ordenamiento de tipo A es incompatible con una modulación de la anisotropía tipo F, porque se viola la invariancia por inversión temporal [86]. Este hecho marca la necesidad de un estudio experimental todavía más completo

de las reflexiones inconmensuradas que incluya, entre otras cosas, un estudio más profundo de la dependencia azimutal de las reflexiones F y G, que podría corroborar el origen ATS de estas reflexiones.

Capítulo 4

Efectos de la sustitución de Mn por metales de transición no magnéticos

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la evolución de las propiedades físicas del TbMnO_3 cuando se introduce un catión dopante en diferentes proporciones en la subred de Mn^{3+} . La dilución catiónica se realiza con metales de transición no magnéticos como son el Ga^{3+} y el Sc^{3+} . Estos iones se incorporan como cationes trivalentes en óxidos con estructura de perovskita, por lo que la sustitución del Mn^{3+} es homovalente. En particular, se analiza el efecto que esta sustitución tiene sobre el entorno local de la subred de Mn^{3+} y sobre la de Tb^{3+} , además de las consecuencias sobre el ordenamiento magnético de ambas subredes y por tanto sobre el acoplamiento $J_{\text{Mn-Tb}}$. En definitiva, se tiene una descripción completa de los cambios que provoca la dilución sobre las propiedades estructurales y magnetoelectricas del compuesto padre.

La respuesta dieléctrica y magnética de estos compuestos está íntimamente relacionada con las propiedades estructurales y electrónicas de las perovskitas. Así, se ha observado en compuestos hexagonales tipo $\text{REMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (RE= tierra rara) que la sustitución de Mn por Ga favorece un estado ferrieléctrico incrementando la temperatura de Curie respecto a los compuestos padre [87]. Sin embargo, en este capítulo se mostrará que en estas perovskitas la dilución afecta fuertemente al ordenamiento magnético del Mn^{3+} en su detrimento, por lo que su estado ferroeléctrico también se ve perturbado.

La configuración electrónica de la última capa del Ga^{3+} es $3d^{10}$ y la del Sc^{3+} es $3d^0$, ambas capas completas, por lo que no presentan un momento magnético neto al no tener electrones d desapareados. Por lo tanto estas sustituciones se pueden considerar como una dilución de la subred magnética del Mn^{3+} . Por otra parte, los radios iónicos tabulados [88] son 0.645, 0.62 y 0.745 Å para los cationes Mn^{3+} (en configuración de alto espín), Ga^{3+} y Sc^{3+} , respectivamente. Esto implica que la diferencia de tamaño entre Mn^{3+} y Ga^{3+} es muy pequeña, de tal manera que se minimizan tensiones estructurales. En cambio, el gran tamaño del Sc^{3+} (relativo al Mn^{3+}) puede ampliar estas tensiones.

Por otro lado, ni el Ga^{3+} ni el Sc^{3+} son iones Jahn–Teller, por lo que no se esperan octaedros $(Ga/Sc)O_6$ muy distorsionados, tal y como se ha visto en el $TbScO_3$ [88]. En particular, se han estudiado otras series similares de compuestos, tales como el $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ [89], donde se encuentra que la distorsión tetragonal del octaedro MnO_6 disminuye conforme aumenta la concentración de Ga. Este tipo de sustitución da lugar a la formación de un estado fundamental ferromagnético en los compuestos $LaMn_{1/2}Ga_{1/2}O_3$ y $LaMn_{1/2}Sc_{1/2}O_{3.14}$, que coincide con la aparición de octaedros regulares [46, 90]. Por todo ello, no se puede descartar la aparición de nuevas interacciones dados los grados de libertad magnéticos y electrónicos a lo largo de las series $TbMn_{1-x}(Ga/Sc)_xO_3$.

Asimismo, los materiales ferroeléctricos tipo perovskita poseen una carga formal correspondiente a la configuración electrónica d^0 , en el catión que se encuentra en el centro del octaedro (este es el caso del Ti^{4+} , Nb^{5+} , Zr^{4+}). El hecho de que el Sc^{3+} no tenga electrones d sugiere que con la sustitución podría favorecerse la formación de dipolos debido a la posible hibridación entre los orbitales $3d$ vacíos del Sc^{3+} y los orbitales $2p$ del oxígeno, beneficiando por tanto el estado ferroeléctrico del sistema.

En definitiva, en este capítulo no sólo queremos estudiar el efecto de la dilución magnética en la subred de Mn, sino comprobar si existen diferencias en dichos efectos bien por el tamaño del catión no magnético o por su configuración electrónica.

Por otra parte, dada la aparición de magnetización espontánea al sustituir el 50 % de Mn por Sc en el $LaMnO_3$ [46, 90], resulta interesante examinar el efecto del tamaño de la tierra rara (R) en las correlaciones entre las propiedades estructurales y magnéticas en $RMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$. Con este objetivo, se prepara la serie de compuestos $La_{1-x}Tb_xMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$ y se presenta un estudio sistemático de sus estructura cristalina y sus propiedades magnéticas. La dilución de La por una tierra rara más pequeña como el Tb reduce el volumen de la celdilla unidad y produce un efecto conocido como *presión química*.

4.2. Síntesis de las series

4.2.1. $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$

Para la preparación de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ se sigue inicialmente el método cerámico, tal y como se describe en el capítulo de Técnicas Experimentales, página 17, debido a la consecución de muestras monofásicas *Pbnm* en compuestos similares con este método de preparación [46]. Los reactivos que se utilizan para la síntesis de las perovskitas son: Tb_4O_7 , MnCO_3 y Ga_2O_3 . Este método permite obtener muestras monofásicas hasta una concentración $x = 0.3$. Para la muestra $x = 0.4$ aparecen impurezas de una nueva fase, que se corresponde con la estructura típica del granate, cuya fórmula es $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ y su grupo espacial es *Ia-3d*. Por encima de esta concentración de Ga ($x \geq 0.5$), este método de síntesis da lugar a la aparición de una tercera fase, además de la perovskita *Pbnm* y el granate: el Tb_3GaO_6 con grupo espacial *Cmc2₁*. Es posible identificar y cuantificar estas fases gracias a los diagramas de difracción de rayos X y al análisis con el programa Fullprof [51]. El resultado de la cuantificación de las fases se representa en la figura 4.1.

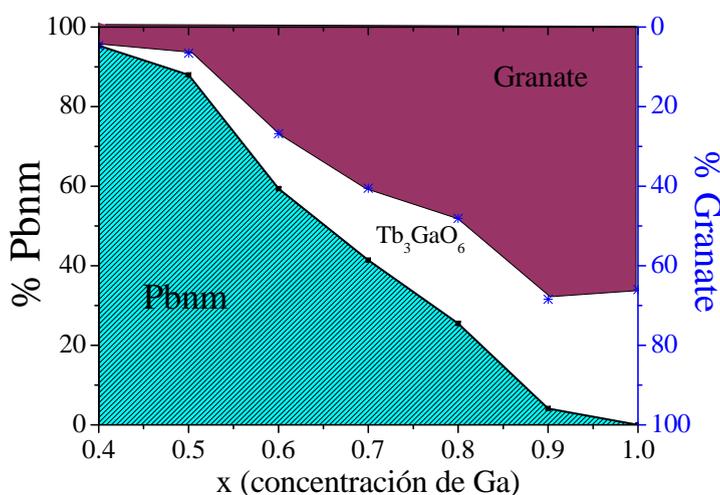


Figura 4.1: Proporción de las fases presentes en el sistema $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ para $x > 0.4$, sintetizadas por reacción de estado sólido.

Algunas de las muestras presentan orientación preferencial, lo que hace difícil el refinamiento de algunos parámetros estructurales de forma fiable, como las coordenadas atómicas o los factores térmicos. De esta forma, el análisis se ha limitado a estudiar la evolución de los parámetros de red y la cuantificación preliminar de las fases presentes en las muestras. El resultado para

las muestras que presentan un porcentaje significativo de fases secundarias ($x \geq 0.5$) puede verse en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: . Fases presentes en las muestras de Ga para concentraciones $x \geq 0.5$ sintetizadas por estado sólido, junto con los parámetros reticulares de cada una de ellas.

	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$	$x = 0.9$	$x = 1$
Perovskita:						
a (Å)	5.2963	5.2962	5.3015	5.3031	5.3046	–
b (Å)	5.6944	5.7027	5.7033	5.6919	5.6860	–
c (Å)	7.4856	7.4848	7.4986	7.5062	7.5145	–
Porcentaje	88 %	59.4 %	41.4 %	25.5 %	4.1 %	–
Granate:						
a (Å)	12.3979	12.3509	12.3673	12.4099	12.4074	12.3816
Porcentaje	6.6 %	26.8 %	40.5 %	48.1 %	68.4 %	66 %
Tb_3GaO_6 :						
a (Å)	8.9298	8.9289	8.9402	8.9397	8.9387	8.9355
b (Å)	11.2104	11.2122	11.2213	11.2220	11.2205	11.2166
c (Å)	5.4202	5.4309	5.4467	5.4462	5.4464	5.4444
Porcentaje	5.2 %	13.8 %	18.1 %	26.4 %	27.5 %	34 %

A partir de estos resultados es posible afirmar que la distorsión ortorrómbica es del mismo orden para todas las composiciones. Esto sugiere que a partir de una concentración de Ga por encima de $x = 0.4$, éste ya no se incorpora en la perovskita. Esto indica que en el resto de las fases el sitio cristalográfico destinado al metal de transición estará ocupado principalmente por el Ga, con poca o nula participación del Mn.

No se han encontrado estudios previos del diagrama de fase Tb–Mn–Ga–O y el diagrama de fases Tb–Ga–O ha sido estudiado muy superficialmente. Uno de los primeros estudios acerca de los diagramas de fases Ln_2O_3 – Ga_2O_3 [91] ($Ln = Gd, Dy$) indica que para la composición de la perovskita ($Ln:Ga = 1:1$) se obtiene una mezcla de granate y Ln_3GaO_6 . Los diagramas de fase que se obtienen para estos compuestos están en acuerdo con lo obtenido para la muestra de $TbGaO_3$ sintetizada por estado sólido. Más adelante, Marezio y colaboradores [92, 93] fueron capaces de obtener la fase de perovskita en compuestos de Ga y tierra rara mediante altas presiones en un flujo de sosa. Se necesitan presiones mayores que 45 kbars para sintetizar el $GdGaO_3$, $YbGaO_3$ e $YGaO_3$, mientras que aquí se han sintetizado todas las muestras a presión atmosférica. S. Geller y colaboradores [94] obtienen la fase de perovskita en los compuestos $RGaO_3$ ($R = Sm - Er$) a presión atmosférica mediante el enfriamiento rápido del estado fundido o *quench* del estado de alta temperatura de la muestra, momento en el cual la fase de perovskita es la más estable.

Cuanto más pesada es la tierra rara, mayor debe ser la temperatura para fundir la muestra. De esta forma, la aparición de la fase de perovskita en estos compuestos se debe a que su formación es de una cinética más rápida que el granate. Además, a la vista de los resultados mostrados en la tabla 4.1, parece claro que el Mn únicamente favorece la formación de su parte proporcional de perovskita, pero apenas afecta al sistema Tb–Ga–O.

Por otro lado, se han establecido diagramas de fases en equilibrio y fuera del equilibrio [95] para sistemas de tierra rara y Ga, como es el $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$, muy relacionados con el caso que nos ocupa, que indican que es posible obtener perovskitas al enfriar líquidos sobrecalentados, siendo esta fase más estable cuanto mayor es la temperatura. Siguiendo la sugerencia de los diagramas de fases fuera del equilibrio, se estudia la posibilidad de obtener la fase de perovskita a partir del *quenching* de muestras fundidas (método descrito en la página 18) o calentadas a muy altas temperaturas. La pieza que se utiliza para los fundidos se obtiene por estado sólido, por lo que presenta el sistema multifásico de inicio. Para ello se han seguido tres estrategias:

- Calentamiento en el horno tubular a unos 1500°C (temperatura para la cual no se alcanza el fundido) y enfriamiento rápido en aire o nitrógeno líquido. Este método sólo permite obtener la fase de perovskita prácticamente pura para la composición $\text{TbMn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_3$, que por estado sólido presentaba proporciones minoritarias de granate. Sin embargo, la eficacia de este método para mayores concentraciones de Ga es muy limitada y el resto de composiciones presentan las tres fases descritas anteriormente, siendo mayoritaria la fase de perovskita, seguida del granate.

- Fusión mediante el horno de lámparas halógenas (o de espejos) de una pieza sólida sujeta mediante un soporte de alúmina. Se finaliza el proceso apagando de golpe las lámparas y la pastilla se enfría con un ventilador. Este método se descarta debido a que resulta difícil obtener una fusión homogénea de toda la muestra por su gran tamaño respecto al foco de las elipses.

- Fusión suspendida (método de la gota) en el horno de lámparas halógenas. En este caso, la pieza se suspende con hilo de platino y se funde la punta inferior en el horno de espejos. De esta forma se podrán alcanzar temperaturas unos $70\text{--}80^\circ\text{C}$ por encima del punto de fusión, que serán las temperaturas de trabajo. Se forma así una gota esférica que se acaba desprendiendo cuando el material está fundido, cayendo sobre un recipiente de agua o nitrógeno líquido. Siguiendo este método de preparación aparecen dos fases que compiten conforme aumenta el contenido de Ga: perovskita ortorrómbica $Pbnm$ y hexagonal, isoestructural al InGaO_3 , de grupo espacial $P6_3/mmc$. En principio se pueden esperar propiedades magnetoeléctricas diferentes provocadas por el cambio en la estructura cristalina. Se han investigado estos compuestos en el

caso del Ho y el Y con estructura hexagonal [87], donde coexisten ferrielectricidad y antiferromagnetismo con un acoplamiento entre ambos ordenamientos. Únicamente para la composición $TbMn_{0.3}Ga_{0.7}O_3$ se consigue una muestra con estructura hexagonal monofásica cuando se enfría la gota líquida en un recipiente de agua. Esto no ocurre al enfriar con nitrógeno, dado que el N_2 líquido tiene menor capacidad calorífica que el agua, por tanto, aunque la muestra sufra un cambio mayor de temperatura, el enfriamiento no se produce tan rápido como con el agua.

Por otra parte, dada la existencia de fases metaestables (fuera del equilibrio) es conveniente utilizar métodos de química suave para obtenerlas de forma más controlada. Para ello se sigue una variación del conocido método sol-gel de los citratos [47] cuyos detalles se han descrito en la página 19.

En particular, el Tb_2O_3 y el $MnCO_3$ se disuelven en ácido nítrico, el $Ga(acac)$ se disuelve en etanol puro. A los dos tipos de soluciones (Tb y Mn con el nítrico y a la solución alcohólica con el Ga) se les añade ácido cítrico y etilén-glicol (para acomplejar). Una vez formadas los dos tipos de soluciones, se mezclan y se evaporan hasta la formación del gel, el cual se quema posteriormente todo lo posible en una placa. La resina resultante se coloca en un crisol cilíndrico y se introduce en la mufla a $650^\circ C$ durante 12 hs. Posteriormente este polvo se prensa y se sinteriza a $750^\circ C$ durante 12 hs. en un horno tubular en aire. El polvo resultante de la fabricación de geles es un compuesto amorfo, cuyo patrón de rayos X puede observarse en la figura 4.2(a).

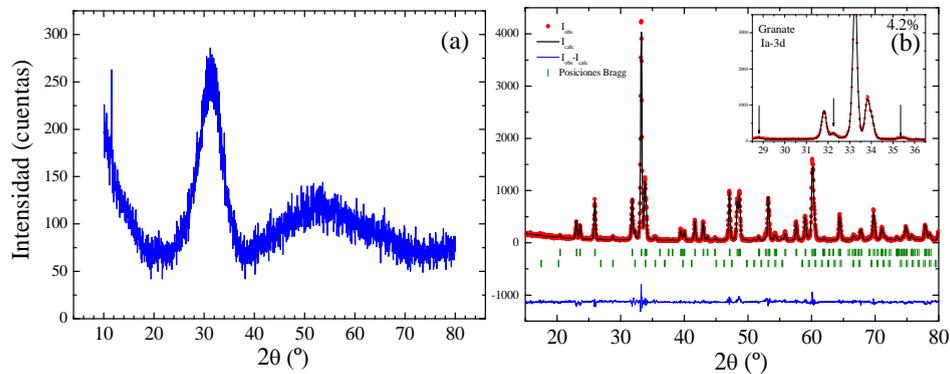


Figura 4.2: (a) Diagrama de difracción de rayos X obtenido tras sinterizar el gel de la muestra de $TbMn_{1/3}Ga_{2/3}O_3$ a $750^\circ C$ en aire. (b) Ajuste Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida tras calentar el precursor amorfo a $1300^\circ C$ durante 5 min. en la mufla y quenchar en agua. Los picos señalados corresponden a los más intensos de la fase minoritaria: 4% de granate.

Esto indica que se tiene una mezcla muy homogénea de los productos de partida. El compuesto amorfo resultante se empastilla y se vuelve a introducir en la mufla. La temperatura y el tiempo que las muestras permanecen en la mufla da lugar a dos fases diferentes. Si el tiempo es prolongado (días) y la temperatura del horno no supera los 800°C, se forma la fase hexagonal ($P6_3/mmc$). Si se incrementa ligeramente esta temperatura y se mantiene el tiempo de síntesis, comienza a aparecer el granate. Esto indica un límite cercano a 800°C para la estabilidad de la fase hexagonal. Por otro lado, el método de *quench* ha probado que se obtienen perovskitas al enfriar líquidos sobrecalentados y esta fase es más estable cuanto más alta es la temperatura. Teniendo en cuenta que los precursores de sol-gel son amorfos, como lo son los líquidos, debería ser posible aplicar estos diagramas fuera del equilibrio a sólidos amorfos calentados rápidamente. Así, se han tomado los precursores amorfos obtenidos por sol-gel y se han introducido en la mufla, precalentada a unos 1300°C, durante unos 5 min. Posteriormente, las muestras se han *quenchedo* sobre agua. En la figura 4.2(b) se presenta un ejemplo del resultado de esta síntesis, donde el ajuste Rietveld de la muestra $TbMn_{0.3}Ga_{0.7}O_3$ sólo muestra la presencia de dos fases, con lo que se ha disminuido notablemente la presencia de impurezas (4% de granate) y la fase de perovskita ortorrómbica es notoriamente mayoritaria (96%). En definitiva, bajo estas condiciones se ha conseguido obtener muestras prácticamente monofásicas de perovskita ortorrómbica $Pbnm$ para las composiciones $x = 0.5, 2/3$ y 0.7 .

En resumen, sólo se han obtenido muestras con estructura ortorrómbica $Pbnm$ monofásicas (o cuasimonofásicas) de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 2/3$ y 0.7 , concentraciones que se analizarán en detalle a lo largo de este capítulo.

4.2.2. $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ y $La_{1-x}Tb_xMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$

Para la preparación de estas dos series se sigue el método cerámico tal y como se describe en el apartado 2.2.1 del capítulo 2.8. Los reactivos que se utilizan para la síntesis de estas muestras son: Tb_4O_7 , $MnCO_3$ y Sc_2O_3 , además de La_2O_3 en el caso de la segunda. En todos los casos se preparan alrededor de 3 g de muestra.

Se consigue que la serie completa muestre la estructura de perovskita ortorrómbica, grupo espacial $Pbnm$, siendo estable en todo el rango de concentraciones. Para la realización de los experimentos de difracción de neutrones se preparan aproximadamente 6 g de muestra. Esto hace que, siguiendo estrictamente el método anterior, aparezcan ocasionalmente pequeñas impurezas (1% o menos) de MnO y de Sc_2O_3 prácticamente indetectables por difracción de

rayos X pero que han de tenerse en cuenta a la hora de realizar los ajustes de los patrones de difracción de neutrones.

4.3. Caracterización Estructural

Para poder interpretar la evolución de las propiedades magnéticas y eléctricas macroscópicas a lo largo de la serie, resulta conveniente conocer en detalle los posibles cambios producidos en la estructura cristalina de los compuestos que la forman. Para ello, se han realizado experimentos de difracción de rayos X y de neutrones. Además, se ha estudiado la estructura local en los entornos del Mn^{3+} y del Tb^{3+} por medio de experimentos de absorción, midiendo a energías del umbral K del Mn y el umbral L_3 del Tb, respectivamente.

4.3.1. Estructura cristalina: difracción en polvo

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo han sido medidos entre 15° y 130° para las muestras de las dos series. En todos los casos, ajustando los difractogramas de rayos X hemos obtenido los parámetros de la red cristalina de todos los compuestos con gran precisión.

En la figura 4.3 se representan los principales resultados obtenidos de los ajustes de las medidas de difracción para la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ y en la tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos de los ajustes de los datos de difracción de rayos X a temperatura ambiente. Los parámetros de bondad de los ajustes son en general satisfactorios, aunque el factor R_{Bragg} es algo elevado en algunos casos. Esto puede ser debido a problemas de orientación preferencial. La composición de $TbMn_{0.6}Ga_{0.4}O_3$ presenta un factor χ^2 mayor que el resto de los casos. El proceso de *quenching* sufrido por esta muestra puede acarrear inhomogeneidades y un aumento de imperfecciones locales que afectan la cristalinidad de la muestra y esto hace que el ajuste empeore. De los datos presentados en la tabla 4.2 se infiere que el volumen de la celda unidad disminuye ligeramente conforme se diluye la subred de Mn con Ga, lo cual es razonable dado el tamaño de ambos cationes ($R_{Mn^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$, $R_{Ga^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$) [96]. Tal y como puede apreciarse en la figura 4.3 (a) en las muestras ricas en Mn ($x < 0.4$) se encuentra que $c/\sqrt{2} < a < b$. Así, el parámetro de red a se mantiene prácticamente constante y b disminuye conforme aumenta la concentración de Ga^{3+} , mientras que el valor de c aumenta. Este resultado coincide con la fenomenología observada en la fase O' de la serie de $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ que aparece para $x \leq 0.5$ [46]. Esta evolución, podría estar ligada a una deformación cooperativa del octaedro MnO_6 , dado que el octaedro que forma el GaO_6 es prácticamente regular, al menos en la perovskita isoestructural

LaGaO₃ [97]. Por otro lado, los datos obtenidos del refinamiento de los diagramas de rayos X (ver tabla 4.2) confirman que conforme se diluye Mn por Ga, hay una tendencia a que disminuya la distorsión octaédrica, ya que la distancia B–O(2) más larga se acorta para $x > 0.5$.

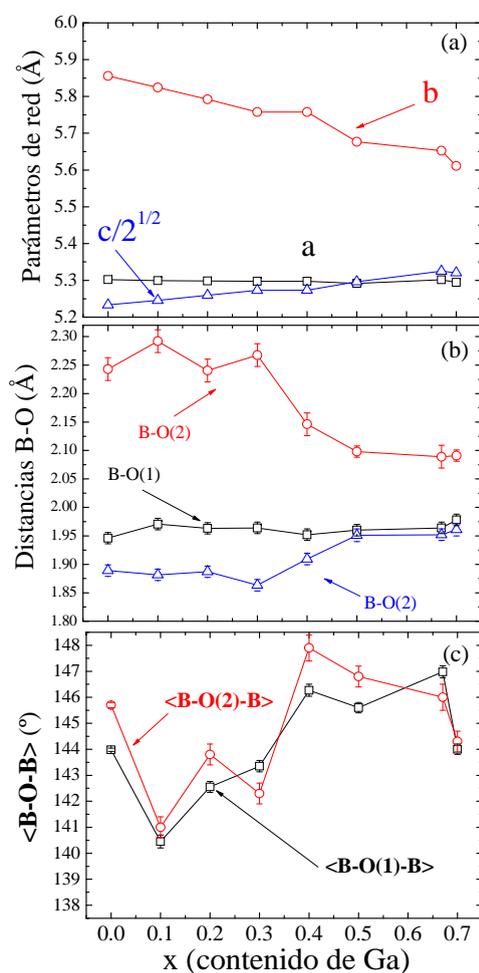


Figura 4.3: (a) Parámetros de red, (b) distancias interatómicas y (c) ángulos $\langle B-O-B \rangle$ obtenidos para la serie de TbMn_{1-x}Ga_xO₃ mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente. Los puntos experimentales que no incluyen barra de error la tienen comprendida dentro del tamaño del punto.

La figura 4.3(c) muestra una tendencia a un aumento del ángulo $\langle B-O-B \rangle$ conforme aumenta x , con una cierta saturación para $x > 0.5$. Este resultado es cualitativo, a la vista de la fuerte dispersión en la figura 4.3(c). Este hecho se debe a la poca sensibilidad de la difracción de rayos X a elementos ligeros como el oxígeno.

Tabla 4.2: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes a una red ortorrómbica $Pbnm$ de los patrones de difracción de rayos X medidos a temperatura ambiente en la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$. Los datos para el $TbMnO_3$ se han obtenido de la literatura [35]. Los factores de bondad están definidos en la página 29

	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=2/3$	$x=0.7$
a (Å)	5.3019(1)	5.2992(1)	5.2985(1)	5.2974(1)	5.2976(1)	5.2916(4)	5.3016(5)	5.2944(4)
b (Å)	5.8557(1)	5.8242(1)	5.7921(1)	5.7575(2)	5.7577(2)	5.6767(4)	5.6525(5)	5.6108(4)
c (Å)	7.4009(1)	7.4179(3)	7.4376(2)	7.4572(2)	7.4575(3)	7.4902(6)	7.5310(5)	7.5242(6)
Tb:x	0.9836(1)	0.9826(2)	0.9829(1)	0.9832(2)	0.9836(3)	0.9844(4)	0.9831(6)	0.9852(5)
y	0.0810(1)	0.0808(1)	0.0779(1)	0.0767(2)	0.0745(2)	0.0721(2)	0.0672(4)	0.0679(3)
O1:x	0.108(1)	0.117(2)	0.107(2)	0.105(2)	0.102(2)	0.104(3)	0.105(4)	0.104(3)
y	0.4694(8)	0.462(2)	0.455(2)	0.455(2)	0.470(2)	0.468(3)	0.467(4)	0.453(3)
O2:x	0.708(1)	0.697(1)	0.706(1)	0.712(2)	0.708(2)	0.701(2)	0.709(3)	0.698(2)
y	0.3267(6)	0.338(1)	0.334(1)	0.334(2)	0.316(2)	0.311(2)	0.313(3)	0.3133(2)
z	0.0523(4)	0.0529(8)	0.053(1)	0.062(1)	0.049(1)	0.052(2)	0.055(2)	0.058(2)
B-O(1)	1.946(1)	1.970(4)	1.961(3)	1.964(3)	1.952(3)	1.960(5)	1.964(6)	1.978(5)
B-O(2)	2.243(4)	2.292(9)	2.241(7)	2.267(8)	2.146(9)	2.098(11)	2.089(10)	2.091(11)
B-O(2)	1.889(4)	1.882(9)	1.887(7)	1.863(7)	1.909(8)	1.951(11)	1.952(9)	1.961(11)
$\langle B-O1-B \rangle$	143.98(6)	140.4(2)	142.5(2)	143.3(2)	146.3(2)	145.6(2)	146.9(2)	144.0(2)
$\langle B-O2-B \rangle$	145.7(1)	141.0(4)	143.8(4)	142.3(4)	147.9(5)	146.8(4)	146.0(5)	144.3(4)
R_{Bragg} (%)	4.2	6.6	5.2	6.2	6.1	3.8	5.9	6.1
χ^2	3.10	3.90	3.52	4.66	7.07	2.60	3.15	2.6

La serie $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ se ha obtenido para todo el rango de concentraciones de Sc y se ha caracterizado por difracción de rayos X. Con el objeto de aumentar la sensibilidad en átomos ligeros como el oxígeno, se ha completado el estudio de la serie completa con difracción de neutrones. El factor de forma de este átomo en la difracción de neutrones es elevado, de tal manera que la difracción con neutrones es más sensible a la dispersión de los átomos de O que a los rayos X.

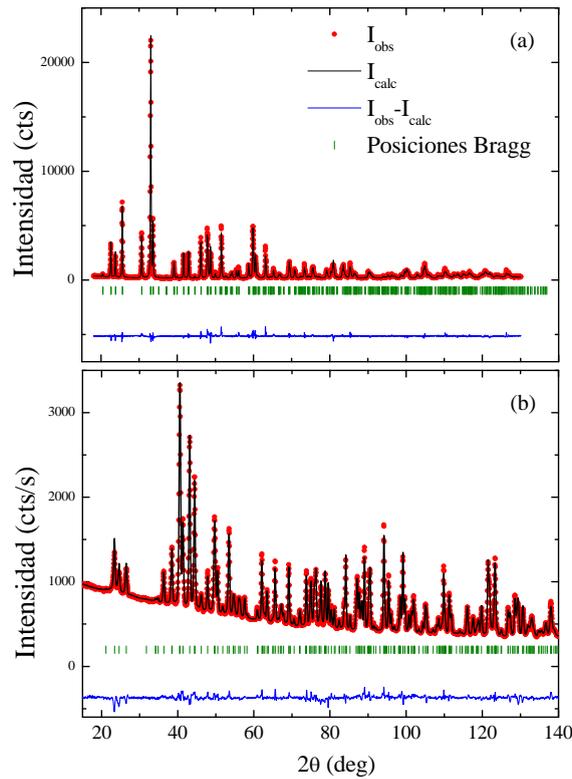


Figura 4.4: Refinamientos mediante el método Rietveld de los patrones de difracción de la muestra de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ usando (a) rayos X a temperatura ambiente ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y (b) difracción de neutrones a 50 K ($\lambda = 1.589 \text{ \AA}$). Los puntos (rojos) corresponden a los datos experimentales y la línea (negra) continua muestra el ajuste hecho por el programa. La diferencia entre ambos es la línea (azul) continua situada debajo de las marcas (verdes) que representan las reflexiones permitidas.

En la figura 4.4 se presenta como ejemplo los patrones de difracción de (a) rayos X a temperatura ambiente y (b) el obtenido por neutrones a $T = 50 \text{ K}$ de la muestra de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$. Todas las muestras de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ resultaron ser prácticamente monofásicas y los picos de difracción están de acuerdo con los esperados para una estructura de perovskita con distorsión ortorrómbica (grupo espacial $Pbnm$). En algunas preparaciones, es-

pecialmente en las realizadas en grandes concentraciones para las medidas de difracción de neutrones se ha observado la aparición de pequeñas impurezas ($<1\%$) de algún producto de partida como el Sc_2O_3 o MnO sólo detectables por difracción de neutrones.

En la tabla 4.3 se muestran los principales parámetros estructurales obtenidos del ajuste de los datos de difracción de rayos X. Se presenta una lista más detallada de las muestras impares de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ en la tabla 4.4 a partir de los ajustes de patrones de difracción de neutrones tomados en el instrumento D2B del ILL, a 50 K. En la figura 4.5 es posible apreciar la diferencia entre los resultados que se obtienen al refinar datos de difracción de rayos X y de neutrones. Se observa cómo las distancias interatómicas y los ángulos obtenidos por rayos X muestran una tendencia similar a los obtenidos por neutrones, pero el error en su determinación es mayor y algunos puntos se desvían del comportamiento esperado. La diferencia en la magnitud de los ángulos se pueden deber a la diferencia en temperatura en ambas medidas, 300 K y 50 K para rayos X y neutrones respectivamente. Por ello, las posiciones atómicas se incluyen en la tabla 4.4 de resultados de neutrones, ya que los datos obtenidos por esta técnica son más fiables, sobre todo en el caso de las coordenadas del oxígeno.

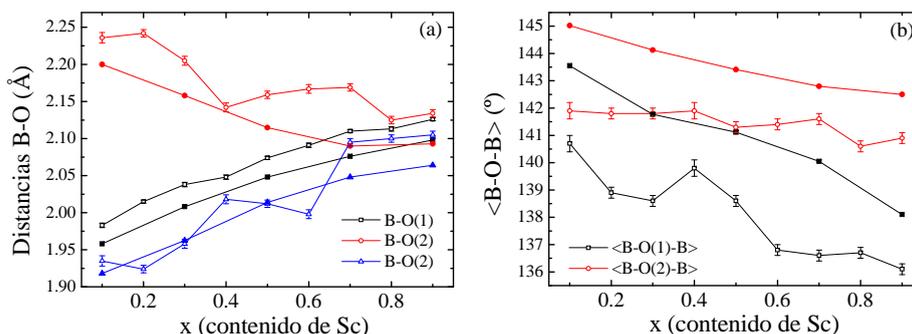


Figura 4.5: Comparación de los resultados de la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ obtenidos ajustando datos de difracción de rayos X a RT (símbolos abiertos) y neutrones a 50 K (símbolos cerrados) de (a) las distancias interatómicas y (b) los ángulos que forman los metales de transición con los oxígenos.

Los parámetros estructurales de la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ se pueden apreciar en la figura 4.6 (a). El parámetro de red b disminuye hasta $x \leq 0.7$, concentración a partir de la cual es prácticamente constante, mientras que a y c aumentan uniformemente en todo el rango de concentraciones. El efecto neto es un aumento del volumen total de la celda unidad conforme aumenta la concentración de Sc. Este resultado se puede explicar por el mayor radio iónico del Sc^{3+} (0.745 Å) con respecto al del Mn^{3+} (0.645 Å) [96]. En las muestras

Tabla 4.3: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes a una red ortorrómbica $Pbmm$ de los patrones de difracción de rayos X medidos a temperatura ambiente en la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$. Los resultados del $TbScO_3$ se obtienen de la ref. [88]

	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	$x=1$
a (Å)	5.3206(1)	5.3394(1)	5.3600(1)	5.3771(1)	5.3976(2)	5.3991(2)	5.4234(2)	5.4305(1)	5.4449(1)	5.4654(1)
b (Å)	5.8230(1)	5.7893(1)	5.7645(1)	5.7412(1)	5.7281(1)	5.7167(3)	5.7135(2)	5.7158(1)	5.7192(1)	5.7292(1)
c (Å)	7.4696(2)	7.5454(1)	7.6245(2)	7.6922(2)	7.7604(2)	7.7745(3)	7.8409(3)	7.8557(1)	7.8872(2)	7.9170(1)
B-O(1)	1.983(3)	2.015(2)	2.038(3)	2.048(3)	2.074(2)	2.091(3)	2.110(2)	2.113(3)	2.126(2)	2.109(3)
B-O(2)	2.236(7)	2.242(5)	2.205(6)	2.142(6)	2.159(5)	2.167(6)	2.169(5)	2.125(5)	2.134(5)	2.059(8)
B-O(2)	1.935(7)	1.924(5)	1.958(6)	2.018(6)	2.012(5)	1.998(6)	2.095(5)	2.100(5)	2.105(5)	2.088(7)
$\langle B-O1-B \rangle$	140.7(3)	138.9(2)	138.6(2)	139.8(3)	138.6(2)	136.8(2)	136.6(2)	136.7(2)	136.1(2)	138.10(4)
$\langle B-O2-B \rangle$	141.9(3)	141.8(2)	141.8(2)	141.9(3)	141.3(2)	141.4(2)	141.6(2)	140.6(2)	140.9(2)	142.5(1)
$R_{Bragg}(\%)$	5.2	4.3	3.4	3.9	3.2	4.0	1.7	3.2	2.5	4.0
χ^2	4.5	2.0	2.3	2.8	1.9	1.8	2.7	4.5	3.5	-

Tabla 4.4: . Parámetros estructurales (parámetros de red, coordenadas atómicas fraccionales, distancias interatómicas y ángulos de enlace) y parámetros de bondad obtenidos de los ajustes de difracción en polvo de neutrones a 50 K.

	$x=0.1$	$x=0.3$	$x=0.5$	$x=0.7$	$x=0.9$
a (Å)	5.31643(8)	5.3486(2)	5.3806(2)	5.4047(1)	5.4345(2)
b (Å)	5.7844(1)	5.7362(2)	5.7005(2)	5.6878(2)	5.6947(2)
c (Å)	7.4387(1)	7.5893(3)	7.7267(2)	7.8052(3)	7.8646(3)
Tb:x	-0.0158(3)	-0.0175(5)	-0.0179(4)	-0.0206(6)	0.9817(5)
y	0.0766(2)	0.0712(4)	0.0666(3)	0.0651(4)	0.0603(3)
B(Å ²)	0.12(2)	0.22(4)	0.25(3)	0.27(4)	0.22(4)
Mn/Sc:B(Å ²)	0.84(7)	0.19(9)	0.45(4)	0.24(4)	0.11(3)
O1:x	0.1085(3)	0.1136(6)	0.1159(5)	0.1199(7)	0.1230(6)
y	0.4645(3)	0.4582(6)	0.4517(4)	0.4495(7)	0.4471(5)
B(Å ²)	0.30(3)	0.31(6)	0.61(4)	0.85(7)	0.38(5)
O2:x	0.7033(2)	0.6999(4)	0.6959(3)	0.6927(5)	0.6924(4)
y	0.3242(3)	0.3176(3)	0.3071(5)	0.3108(3)	0.3062(5)
z	0.0530(2)	0.0569(3)	0.0603(2)	0.0619(3)	0.0631(3)
B(Å ²)	0.29(2)	0.45(3)	0.64(3)	0.88(4)	0.50(3)
B–O(1)	1.9579(5)	2.0081(5)	2.0479(9)	2.076(1)	2.098(1)
B–O(2)	2.200(1)	2.158(1)	2.114(2)	2.090(3)	2.093(3)
B–O(2)	1.918(1)	1.963(2)	2.014(2)	2.048(3)	2.064(2)
$\langle B - O1 - B \rangle$	143.55(2)	141.76(2)	141.12(4)	140.05(5)	138.10(4)
$\langle B - O2 - B \rangle$	145.02(4)	144.12(2)	143.41(8)	142.8(1)	142.5(1)
R_{Bragg} (%)	4.60	5.46	4.46	7.46	4.73
$R_{wp} R_F$	9.27 2.96	11.9 2.98	9.47 2.72	13.6 4.28	9.90 2.80

ricas en Mn ($x \leq 0.2$), encontramos que $c/\sqrt{2} \leq a < b$, mientras que en el resto de las muestras dopadas con Sc ocurre que $a < c\sqrt{2} < b$.

Por otro lado, tal y como muestran los resultados de las tablas 4.2 y 4.4 y las figuras 4.3 y 4.6 (b), conforme se diluye la subred de Mn^{3+} con iones no magnéticos, disminuye el porcentaje de iones Jahn–Teller y las tres distancias interatómicas $B-O$ se aproximan. Este efecto es más marcado en el caso de la dilución con Sc^{3+} , donde las tres distancias son prácticamente iguales para $x > 0.7$. En el caso del Ga, sigue habiendo distorsión del octaedro BO_6 para la muestra de $TbMn_{0.3}Ga_{0.7}O_3$, aunque no se puede descartar una influencia decisiva de las diferencias en los métodos de preparación, en especial, es probable una mayor concentración de defectos estructurales en las muestras de Ga con $x > 0.5$. Se han encontrado resultados similares en las series de $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ y $LaMn_{1-x}Sc_xO_3$ [46, 90], aunque en estos compuestos las distancias interatómicas $B-O$ son equivalentes ya para concentraciones

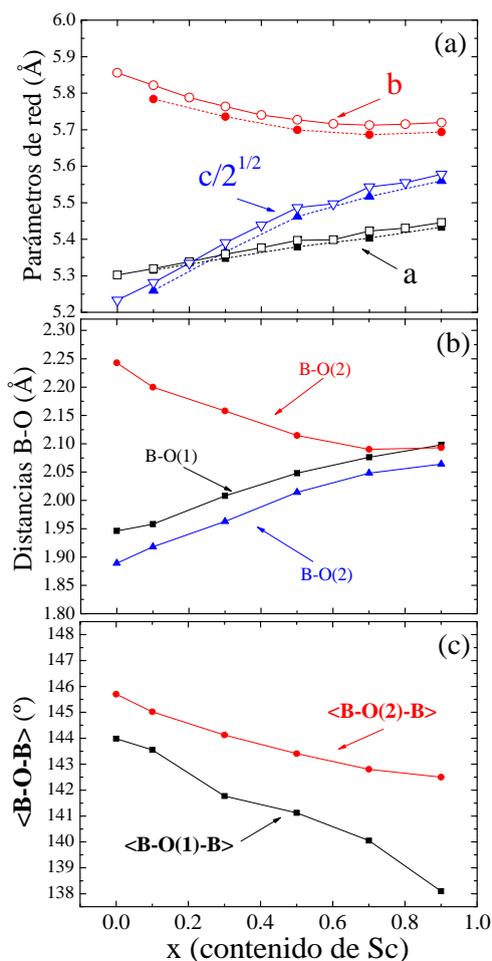


Figura 4.6: Los símbolos abiertos representan resultados del ajuste de los patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la serie de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ (panel derecho), mientras que los símbolos rellenos representan los resultados obtenidos del ajuste de las medidas de difracción de neutrones a 50 K, siendo (a) los parámetros de red, (b) las distancias interatómicas y (c) los ángulos $\langle B-O-B \rangle$. En los puntos experimentales que no incluyen barra de error están comprendidas dentro del tamaño del punto.

$x \geq 0.6$. Esta evolución está ligada a una deformación cooperativa del octaedro BO_6 , dado que el octaedro que forma el Ga/ScO_6 es prácticamente regular. Por lo tanto, conforme se diluye Mn por Ga/Sc, es lógico que las distancias Mn(Ga/Sc)-O se vayan haciendo iguales.

Finalmente, conforme se diluye la red con Sc^{3+} , se observa una disminución en los ángulos (fig. 4.6(c)) debido a que la dilución conlleva una mayor

inclinación de los octaedros, para relajar las tensiones que aparecen porque el Sc^{3+} es más grande que el Mn^{3+} . Esto podría desfavorecer las correlaciones magnéticas de superintercambio, de acuerdo con lo expuesto en la sección 1.3.2, mientras que se esperan unos octaedros mayores y un mayor espacio libre para los cationes de Tb^{3+} . Este resultado es aparentemente contrario a la tendencia observada en la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$, lo cual podría conllevar correlaciones magnéticas muy diferentes en una y otra serie. Además, cuando se sustituye el átomo B por otro de mayor tamaño se produce una disminución del factor de tolerancia t (sección 1.3.1) mientras que si B es menor se produce lo contrario. De esta forma, al sustituir el Mn por un 40% de Sc $t \sim 0.79$, mientras que al sustituir por la misma cantidad de Ga, se obtiene $t \sim 0.83$, lo cual es coherente con unos ángulos $\langle B - O - B \rangle$ menores en el caso del Sc.

4.3.2. Estructura local en los entornos del Mn y del Tb

Las medidas de espectroscopía de absorción de rayos X para las muestras $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 0.9) y $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $2/3$) se efectuaron en las líneas BM29 (umbral K del Mn) y BM25 (umbral L_3 del Tb) en el ESRF. Los detalles de esta técnica y las líneas experimentales se pueden encontrar en el apartado 2.6.

Los espectros fueron tomados a 50 K para reducir la contribución del desorden dinámico a la señal EXAFS. Además en todos los casos se mide en modo de transmisión, usando cámaras de ionización como detectores. Se miden varios espectros de cada muestra (hasta 4 en las muestras menos diluidas y hasta 9 en el caso de las más diluidas en Sc) para luego promediarlos.

Como muestra de referencia usamos pastillas de $TbMnO_3$ en ambos umbrales de absorción. Las pastillas utilizadas en los experimento fueron mezcladas con celulosa para dotarlas de mayor consistencia. Se calcularon asimismo las cantidades de muestra necesarias para tener un salto óptimo en los espectros de absorción (lo más cercano posible a la unidad, en unidades del coeficiente de absorción, μ).

En el caso del umbral K del Mn, el análisis de la estructura local se realiza hasta una distancia con respecto al átomo absorbente de 3.3 \AA y en el caso del Tb se alcanza una distancia de 4 \AA . Se refinan los datos en el espacio complejo de la transformada de Fourier, $\chi(R)$, con el código ARTEMIS (versión 0.8.013) [54, 55], que se obtiene usando una ventana tipo seno. Además, se utilizan distribuciones Gaussianas para ajustar los caminos de dispersión simple de Mn–O, Mn–Tb, Tb–O y Tb–Tb. Los factores Debye–Waller y las distancias interatómicas se correlacionan a través del modelo de Debye (ver, por ejemplo, página 379 de la referencia [98]).

En la figura 4.7(b) y (d) se presentan los ajustes teóricos, junto con los puntos experimentales, del módulo y la parte imaginaria de la TF obtenidos para algunas de las muestras. El punto del que se ha partido para realizar los ajustes ha sido la estructura cristalográfica refinada de los datos de difracción de neutrones para el TbMnO_3 , a 50 K. Los números de coordinación se fijan a los valores cristalográficos y el término de reducción de la amplitud, s_0^2 , se fija a 0.84, valor obtenido del ajuste de la muestra de TbMnO_3 . De esta forma, los únicos parámetros libres para refinar son las distancias interatómicas, los factores de Debye–Waller (σ^2) y la energía del umbral. Inicialmente, los ajustes se llevan a cabo considerando tres distancias Mn–O diferentes, de acuerdo con la estructura cristalográfica del sistema. Sin embargo, dada la sensibilidad de la técnica EXAFS no es posible distinguir entre las dos distancias más cortas. Los datos obtenidos, para la primera esfera de coordinación, se recogen en la tabla 4.5.

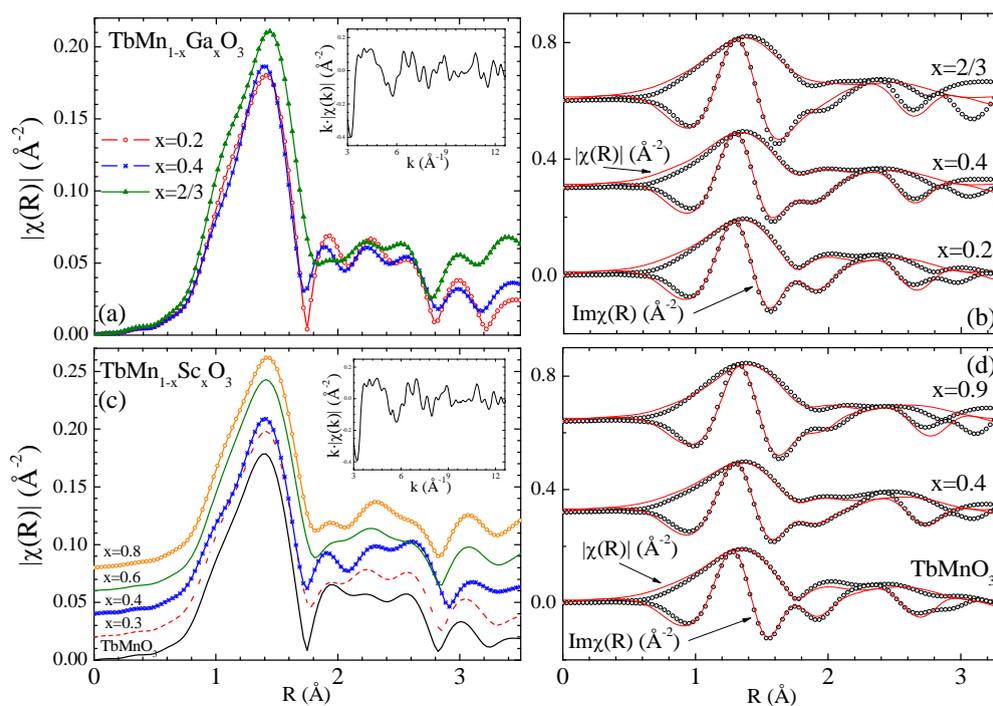


Figura 4.7: (a) y (c): Transformadas de Fourier de la señal experimental $k\chi(k)$ en el umbral del Mn de distintas muestras a lo largo de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ y $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, donde las señales han sido desplazadas para una mejor visualización, respectivamente. Inset: espectro EXAFS (pesado en k) en la K del Mn de la muestra de $\text{TbMn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ y de TbMnO_3 respectivamente. (b) y (d): Módulo y parte imaginaria de las transformadas de Fourier experimentales (símbolos) y sus ajustes (líneas rojas) en el umbral K del Mn.

Tabla 4.5: Distancias Mn-O (\AA) obtenidas del análisis estructural de la primera y segunda capa de coordinación en el umbral K del Mn en la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ (tabla superior) y de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ (tabla inferior). σ^2 representa el factor Debye-Waller (\AA_2). $S_0^2 = 0.84$ y E_0 adquiere valores de -3.3 en el caso del Ga y desde -3.1 hasta -1.1 eV (± 1.7 eV) para el Sc. (*) muestra los resultados de un ajuste diferente a los anteriores, con una única distancia interatómica para los seis oxígenos del octaedro

	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	R_{factor}
$x=0$	1.90(2)	4.3	1.93(2)	4.3	2.22(4)	4.8	0.03
$x=0.1$	1.90(2)	4.2	1.93(2)	4.2	2.22(3)	4.7	0.04
$x=0.2$	1.90(2)	4.1	1.93(2)	4.1	2.21(4)	4.6	0.04
$x=0.3$	1.90(2)	4.2	1.93(2)	4.2	2.19(4)	4.7	0.05
$x=0.4$	1.90(3)	4.3	1.93(2)	4.4	2.19(4)	4.9	0.04
$x=2/3$	1.90(1)	4.5	1.93(1)	4.5	2.12(5)	5.0	0.10
$x=2/3^*$	1.96(1)	13	1.96(1)	13	1.96(1)	13	0.10

	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	<i>OX2</i>	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	R_{factor}
$x=0.1$	1.90(2)	3.7	1.93(2)	3.7	2.22(3)	4.1	0.04
$x=0.3$	1.91(2)	4.6	1.94(2)	4.6	2.20(5)	5.1	0.05
$x=0.4$	1.92(2)	5.5	1.95(2)	5.5	2.21(4)	6.2	0.04
$x=0.6$	1.92(3)	4.1	1.95(3)	4.1	2.19(6)	4.6	0.07
$x=0.8$	1.95(2)	4.7	1.98(2)	4.7	2.23(3)	5.3	0.09
$x=0.9$	1.96(2)	3.7	1.99(2)	3.7	2.24(3)	4.2	0.08

La similitud de los modelos utilizados para el ajuste de los datos de ambas series, permite comparar la evolución de la distorsión tetragonal y distinguir cambios sutiles en el entorno local del Mn en función del catión dopante. Atendiendo a los gráficos (a) y (c) de la figura 4.7 de la TF de la señal $k\chi(k)$, es posible apreciar que el primer pico, situado a $\sim 1.4\text{\AA}$, asociado a la primera capa de coordinación del Mn, únicamente varía incrementando su intensidad en el caso de la muestra $x = 2/3$ diluida con Ga (fig. 4.7 (a)) lo cual hace pensar en un entorno del Mn más regular para esta composición. Centrándonos en esta muestra, se han realizado dos tipos de ajuste: el primero mantiene el modelo de distribución de distancias 4 cortos + 2 largos, cuyo resultado se presenta en la tabla 4.5 y refleja un acortamiento de la distancia Mn–O larga; mientras que el segundo propone una única distancia interatómica para los seis oxígenos del octaedro y el resultado se señala con (*). Ambos modelos son válidos pues la bondad del ajuste es la misma y en definitiva representan resultados similares: el primero acorta la distancia Mn–O larga manteniendo los Debye-Waller análogos a los de las muestras menos diluidas y más distorsionadas, mientras que el segundo modelo acepta una única distancia Mn–O a costa de proponer unos factores Debye-Waller mucho más elevados que los anteriores, lo cual sugiere una contribución de desorden adicional al desorden dinámico en las distancias. El resultado global para la muestra $x = 2/3$ indica una disminución de la distorsión tetragonal. Para pequeños valores de sustitución en la serie $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$), la distorsión en el octaedro MnO_6 apenas decrece en comparación con la serie $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, donde el decrecimiento de la distorsión era más continuo desde pequeñas sustituciones [89]. En general, en ambas series de compuestos la distorsión tetragonal del octaedro MnO_6 disminuye con el aumento de Ga, pero esta transición es mucho más drástica en el caso de la serie de La [89], donde ya se observan octaedros completamente regulares para $x = 0.5$. Esto sugiere que estructuras cristalinas con una fuerte distorsión ortorrómbica (serie de Tb) favorecen la persistencia de octaedros MnO_6 distorsionados.

En el caso de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, se observa que al diluir la subred de Mn con Sc la intensidad del pico de la primera esfera de coordinación apenas varía (fig. 4.7(c)), lo cual indica que todas las muestras de esta serie presentan la misma distribución de distancias Mn–O, esto es, dos distancias cortas (ecuatoriales) y una larga (apical). Para altas concentraciones de Sc las distancias cortas de los dos oxígenos ecuatoriales tienden a alargarse ligeramente. Además se comprueba que la distorsión tetragonal del octaedro se mantiene para todo x ya que se han efectuado ajustes imponiendo una única distancia Mn–O (octaedro regular) con valores de los Debye–Waller elevados y los resultados de los mismos son claramente peores. Por lo tanto, es posible afirmar que el octaedro MnO_6 permanece distorsionado a lo largo de toda la

serie. Además, dado que la distorsión BO_6 disminuye conforme aumenta la dilución de los cationes de Mn^{3+} de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción en la sección anterior, este resultado sugiere que la solución sólida está compuesta por una distribución aleatoria de octaedros MnO_6 distorsionados y octaedros ScO_6 regulares.

Para verificar este último resultado se han llevado a cabo dos pruebas. En la primera se comparan las distancias $B-O$ obtenidas por difracción de neutrones con la suma ponderada de las distancias $Mn-O$ determinadas por EXAFS y la distancia $Sc-O$ en el $TbScO_3$ [88]. Tal y como muestra la figura 4.8, encontramos un buen acuerdo entre las distancias experimentales de difracción $B-O$ y esta suma promedio. A su vez esto indica que la orientación en el espacio de la distorsión tetragonal de los octaedros de MnO_6 se mantiene en el plano ab a lo largo de toda la serie. La segunda prueba realizada consiste en ajustar los patrones de difracción de rayos X a un modelo donde cuatro átomos de oxígeno *diferentes* (dos con coordenadas correspondientes a las obtenidas en los ajustes del $TbMnO_3$ y otros dos con las coordenadas correspondientes al ajuste del $TbScO_3$) se encuentran distribuidos aleatoriamente entre los dos sitios (posición especial $4c$ y general $8d$) con la ocupación estadística dada por la composición. La calidad del ajuste es similar al modelo usando un sólo conjunto de coordenadas de oxígeno para cada posición del mismo. Por lo tanto, a partir de los resultados de estas dos pruebas, es posible afirmar que la solución sólida está formada por una distribución aleatoria de octaedros distorsionados de MnO_6 y no distorsionados de ScO_6 [99].

En definitiva, la tendencia observada en la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ se asemeja cualitativamente a resultados experimentales anteriores [89]. Sin embargo, la permanencia de la distorsión tetragonal en los octaedros de MnO_6 en un sistema diluido con Sc es un resultado nuevo y sorprendente. Tal y como se dijo en la sección 4.1, se ha encontrado que en la serie de $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ el octaedro de MnO_6 distorsionado por efecto Jahn–Teller se transforma en un octaedro regular conforme se diluye el sistema. Se observa en este caso que los clusters de Mn han de tener un tamaño mínimo para mostrar la distorsión Jahn–Teller tetragonal de los iones de Mn^{3+} [100]. Además, esta transformación coincide con la aparición de ferromagnetismo de largo alcance [89].

Dada la firmeza de la distorsión de los octaedros MnO_6 en toda la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$, la inclinación de los octaedros o *tilting* puede ser un factor importante dado que está presente en todo el rango de concentraciones. Asimismo, esta es la principal diferencia entre las series de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ y $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$. Mientras que el ángulo de enlace $\langle B-O-B \rangle$ alcanza un valor entorno a 160° en el caso de la segunda serie [46], en el caso de la primera permanece por debajo de 145° . Esta disminución en el ángulo de

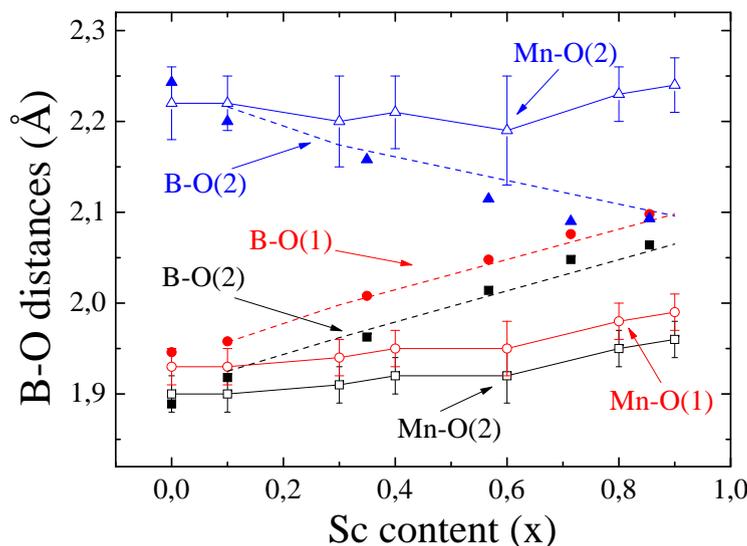


Figura 4.8: (a): Evolución de las distancias Mn–O a lo largo de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ (símbolos huecos) obtenidas del análisis de las señales EXAFS. Se comparan las distancias B–O calculadas como la suma promedio $d(B-O) = (1-x) \cdot d(\text{Mn}-\text{O}) + x \cdot d(\text{Sc}-\text{O})$ (líneas discontinuas) con los valores experimentales de las distancias de enlaces B–O obtenidas experimentalmente de los ajustes de difracción de neutrones (símbolos compactos)

enlace, debida al pequeño tamaño del Tb con respecto a otras tierras raras como el La, desfavorece el solapamiento entre orbitales $2p$ del O y $3d - e_g$ del Mn [101] y comporta que la interacción de intercambio AFM a los segundos vecinos sea comparable a la FM a los vecinos más próximos [33]. Esta frustración magnética ha sido también la explicación para la aparición de la estructura magnética sinusoidal en el TbMnO_3 . En este caso, la formación del octaedro regular de MnO_6 se desestabiliza para altas diluciones, permaneciendo la distorsión tetragonal y el *tilting* o inclinación de los octaedros BO_6 , lo cual, como veremos en el siguiente apartado, está relacionado con la ausencia de ordenamiento FM de largo alcance para $x \sim 0.5$.

Para completar el estudio estructural, se ha investigado la estructura local del Tb^{3+} midiendo espectros EXAFS en el umbral L_3 del Tb. En los inset de las figuras 4.9(a) y (c) pueden observarse señales EXAFS $k\chi(k)$ experimentales. En el caso del Tb, se obtiene la TF del espectro usando una ventana tipo seno entre 3 y 10 Å. Los dos primeros picos que se observan entre 1 y 3 Å en el módulo de la TF de las figuras 4.9 (a) y (c) se identifican con la primera esfera de coordinación de enlaces Tb–O. El tercer pico que aparece en torno

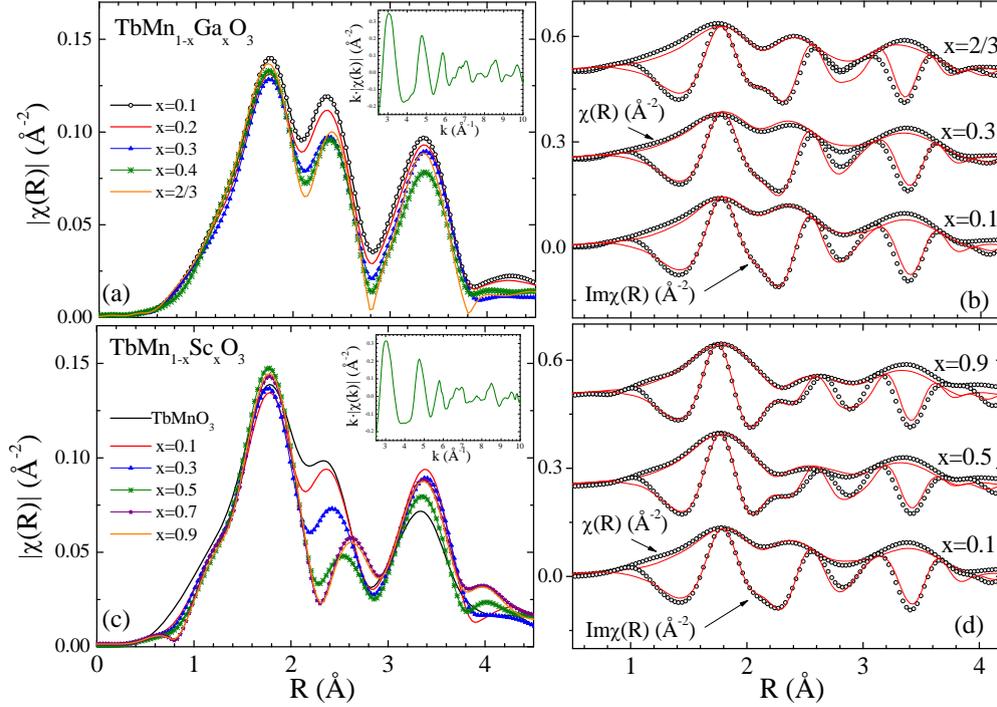


Figura 4.9: (a): Transformadas de Fourier de la señal experimental $k\chi(k)$ en el umbral L_3 del Tb de distintas muestras a lo largo de la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$. Inset: espectro EXAFS (pesado en k) en la L_3 del Tb de la muestra de $TbMn_{0.9}Ga_{0.1}O_3$. (b): Módulo y parte imaginaria de las transformadas de Fourier experimentales (símbolos) y sus ajustes (líneas rojas) en el umbral L_3 del Tb. (c) y (d): análogos a (a) y (b), pero para la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$

a 3.4 Å corresponde al ajuste de las siguientes esferas de coordinación (Tb–O, Tb–B y Tb–Tb). El único cambio notable, a lo largo de la dilución, en estos espectros corresponde con la intensidad y la posición del segundo pico: es algo más intenso en las muestras de Ga $x = 0.1$ y 0.2 , mientras que en la familia de compuestos de Sc disminuye su intensidad y se desplaza a mayores valores de R conforme aumenta el contenido de Sc. En el primer caso, este comportamiento ha de estar relacionado con cambios en la primera esfera de coordinación del Tb^{3+} . Si nos encontrásemos ante una perovskita cúbica ideal, el Tb tendría coordinación 12, presentando una única distancia Tb–O. Sin embargo, el pequeño tamaño de los iones de esta tierra rara hacen que se creen tensiones estructurales que inclinan los octaedros BO_6 , tal y como se aprecia en la figura 1.5. Esto hace que algunos de los oxígenos que rodean al Tb se acerquen y otros se alejen. Así, ocurre que el Tb se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno situados a distancias por debajo de 2.8 Å, mientras

que los otros cuatro átomos están ubicados a distancias por encima de 3 Å. El análisis EXAFS nos permite estudiar la evolución de estas distancias de enlace con la dilución.

El análisis estructural se lleva a cabo en el espacio R entre 1.2 y 4 Å. Algunos de los ajustes se muestran en la figuras 4.9(b) y (d). El procedimiento seguido para ajustar estos datos es similar al utilizado en el caso anterior para el umbral K del Mn. El modelo inicial para realizar los ajustes se basa en los datos cristalográficos obtenidos por difracción de neutrones para el TbMnO_3 . Los parámetros estructurales obtenidos para la primera esfera de coordinación son los que se muestran en la tabla 4.6. Observamos que con esta técnica no es posible distinguir entre las distancias Tb–O más cortas, ya que las diferencias son menores de 0.1 Å, pero se ha mantenido la distribución cristalográfica.

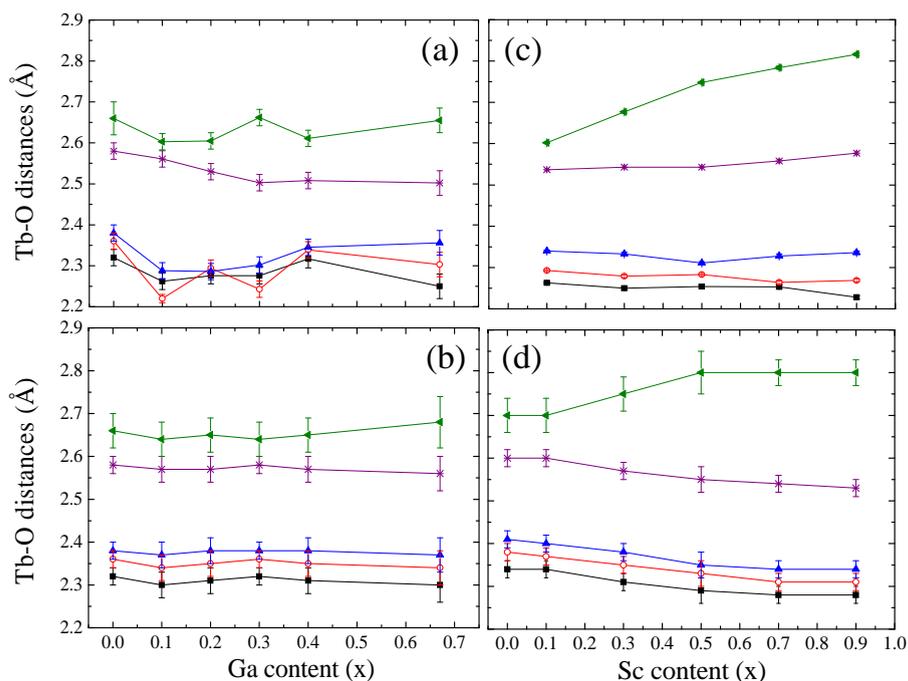


Figura 4.10: Evolución de las distancias Tb–O a lo largo de la serie de (a) y (b): $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de difracción de rayos X y del análisis de las señales EXAFS del umbral L_3 del Tb respectivamente, (c) y (d): $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de datos de difracción de neutrones y del análisis de las señales EXAFS del umbral L_3 del Tb respectivamente.

La figura 4.10 muestra la evolución de las distancias Tb–O inferiores a 3 Å a lo largo de ambas series, correspondiendo los paneles inferiores a las distancias obtenidas a partir del análisis EXAFS y los superiores a las obtenidas por

Tabla 4.6: Distancias Tb-O (\AA) obtenidas del análisis estructural de la primera y segunda capa de coordinación en el umbral L_3 del Tb en la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ (tabla superior) y de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ (tabla inferior). σ^2 representa el factor Debye-Waller (\AA^2). $S_0^2 = 1$ y E_0 adquiere valores desde 5.9 hasta 3.5 eV (± 2.7 eV).

	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX2	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX2	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	R_{factor}
$x=0$	2.32(2)	4.3	2.36(2)	4.3	2.38(2)	4.3	2.58(2)	4.5	2.66(4)	4.5	0.04
$x=0.1$	2.30(3)	3.7	2.34(3)	3.7	2.37(3)	3.8	2.57(2)	3.9	2.64(4)	3.9	0.05
$x=0.2$	2.31(3)	4.7	2.35(3)	4.2	2.38(3)	4.7	2.57(3)	4.9	2.65(4)	5.0	0.05
$x=0.3$	2.32(2)	5.3	2.36(2)	5.3	2.38(2)	5.3	2.58(2)	5.5	2.67(4)	5.6	0.05
$x=0.4$	2.31(3)	4.7	2.34(3)	4.8	2.37(3)	4.8	2.57(3)	5.0	2.68(4)	5.0	0.07
$x=2/3$	2.30(4)	5.0	2.34(4)	5.2	2.37(4)	5.0	2.56(4)	5.2	2.68(6)	5.2	0.11

	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX2	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX2	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	OX1	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$	R_{factor}
$x=0.1$	2.32(2)	4.7	2.36(2)	4.6	2.38(3)	4.7	2.58(2)	4.7	2.68(4)	4.8	0.04
$x=0.3$	2.31(2)	4.2	2.35(2)	4.2	2.38(2)	4.3	2.57(2)	4.4	2.73(4)	4.4	0.06
$x=0.5$	2.29(3)	3.0	2.32(3)	3.0	2.35(3)	3.0	2.55(3)	3.1	2.79(4)	3.2	0.07
$x=0.7$	2.27(3)	4.0	2.31(3)	4.0	2.34(3)	4.0	2.53(3)	4.1	2.79(4)	4.2	0.10
$x=0.9$	2.27(3)	3.7	2.31(3)	3.7	2.34(3)	3.7	2.53(3)	3.9	2.79(5)	3.9	0.10

difracción (rayos X en el caso (a) y neutrones en el (c)). Ambos resultados, a partir de las dos técnicas, muestran la misma evolución. Este acuerdo indica que la dilución no afecta a la distancias Tb–O en la dilución de Mn con Ga. Sin embargo, en la dilución con Sc, se observa un aumento de la distancia Tb–O más larga, que pasa de un valor de 2.66 Å para $x=0$ hasta un valor de 2.79 Å para $x=0.5$, aumentando más moderadamente a partir de este valor (ver fig. 4.10 (c)). De hecho, la interferencia destructiva que se produce entre esta y la otra distancia larga Tb–O (~ 2.55 Å) aumenta, dando lugar a la disminución de la intensidad del segundo pico que observamos en el espectro de la FT de la 4.9 (c). El resto de las distancias Tb–O decrece ligeramente conforme aumenta el contenido de Sc. Además, esta evolución de las distancias Tb–O está relacionada con el incremento de las rotaciones de los octaedros BO_6 y la disminución de los ángulos $\langle B-O-B \rangle$, resultado que está de acuerdo con análisis previos.

4.4. Evolución de las propiedades magnéticas y eléctricas

En esta sección se estudia la evolución de las principales propiedades físicas del $TbMnO_3$ tras diluir la subred de Mn. En primer lugar estudiamos las variaciones de los diferentes ordenamientos magnéticos usando difracción de neutrones. Esta parte se ha focalizado en la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ por tratarse de la única serie de la que se obtienen muestras monofásicas para todo el valor de x , usando la misma ruta sintética. A continuación se ha caracterizado la presencia de transiciones magnéticas y eléctricas en ambas series mediante técnicas de capacidad calorífica. Se ha completado el estudio de sus propiedades magnéticas mediante medidas macroscópicas de imanación en función del campo y susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Finalmente, se estudia la evolución de la transición ferroeléctrica partir de medidas de espectroscopía de impedancias en función del campo y la temperatura.

4.4.1. Difracción de neutrones

Los experimentos de difracción de neutrones nos permiten comprobar la existencia de ordenamiento magnético de largo alcance en toda la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$. En la figura 4.11(a) se comparan los diagramas de difracción de la muestra de $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$, para diferentes temperaturas. Observamos que a 30 K ya es posible distinguir el primer pico magnético de superestructura asociado al ordenamiento del Mn. La fase magnética en esta muestra se

ajusta a un modelo de amplitud modulada sinusoidalmente (tipo *sine-wave*) propagándose a lo largo del eje b . Esta estructura es similar a la ya descrita para el $TbMnO_3$ en este rango de temperaturas [36, 38], pero en este caso el vector de propagación a 30 K se aproxima a $\vec{q}_{Mn} = (0, \sim 0.26, 0)$. Su dependencia con la temperatura se representa en la 4.11(b). Este parámetro de ajuste se refina a partir de datos experimentales obtenidos en el instrumento D1B del ILL. Se trata de un difractómetro de doble eje con alto flujo de neutrones que nos permite detectar pequeños picos magnéticos y con suficiente resolución para obtener \vec{q}_{Mn} . Asimismo, se han fijado las posiciones atómicas obtenidas de los ajustes de los datos de D2B, de tal forma que los únicos parámetros libres del ajuste eran los parámetros de red y el vector de propagación de la modulación. De esta forma, se observa que el módulo de \vec{q}_{Mn} disminuye continuamente conforme lo hace la temperatura, hasta aproximadamente 25 K, punto en el cual permanece prácticamente constante adquiriendo un valor próximo al conmensurado $q_b \sim 0.25$. Este cambio en la tendencia del vector de modulación magnético ha sido observado en el $TbMnO_3$ y se ha asociado a una transición llamada *de bloqueo* (lock-in), que coincide con la aparición de FE [40], veremos más adelante en 4.4.4, que nuestros resultados en esta muestra indican que esta relación entre transición de bloqueo y aparición de FE no es universal, tal y como afirman otros estudios en compuestos del tipo $Tb_{1-x}Dy_xMnO_3$ [102], donde la fase FE tiene lugar sin el bloqueo del vector de propagación.

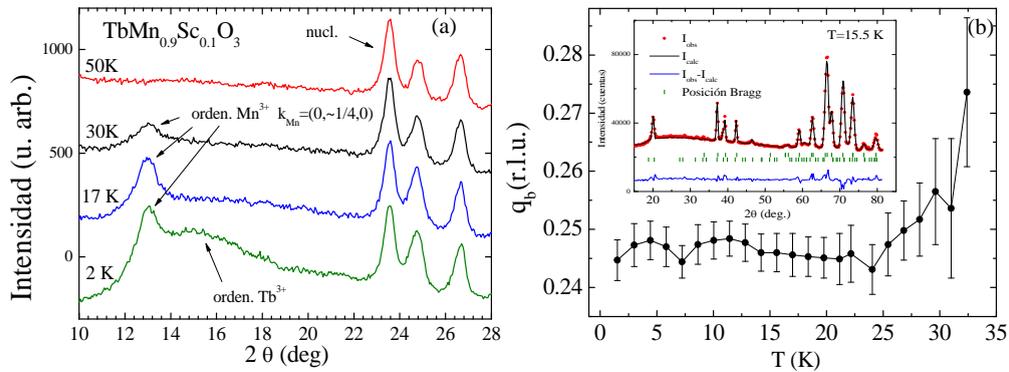


Figura 4.11: (a): Difractogramas de neutrones para la muestra de $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$ para temperaturas por encima (50K) y por debajo (30 K, 17 K, 2K) de la transición del Mn^{3+} . (b): Evolución con la temperatura del vector de propagación $\mathbf{k}_{Mn} = (0, q_b, 0)$, también para el $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$. En el inset: ejemplo de un patrón de difracción de neutrones, junto con el ajuste teórico del cual se han extraído los datos del vector de propagación, para $T = 15.5$ K y $\lambda = 2.52$ Å.

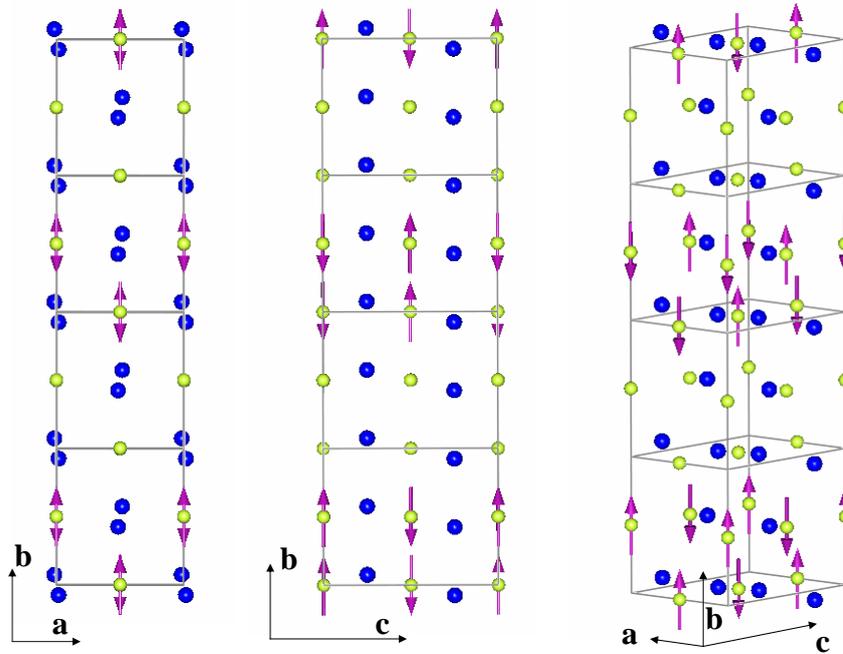


Figura 4.12: Esquema de la distribución atómica y de momentos magnéticos en el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ a 30 K. De izquierda a derecha se representa el plano ba , bc y una figura tridimensional de 4 celdillas. Las esferas azules representan los átomos de Tb y las amarillas los de Mn. No se incluye ningún átomo de Sc en el esquema, aunque estos se encontrarían aleatoriamente distribuidos en las posiciones del Mn, representado aproximadamente un 10% del total. Las flechas moradas reflejan la orientación de los espines de la subred de Mn. Refleja un ordenamiento magnético tipo A no conmensurado y con la intensidad del momento modulada.

La estructura magnética resultante para el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$, en la fase incommensurada no FE, se representa en la figura 4.12. En la primera, los puntos amarillos representan los átomos de Mn y su espín asociado es la flecha morada. Observamos que el espín se denota con un punto los casos en que la proyección del éste sobre el eje de propagación de la perturbación es nula. El módulo del momento magnético que se obtiene de los ajustes es $2.83(5)\mu_B/Mn$ según la dirección b , a 10 K, considerando la misma estructura magnética sinusoidal. Esto es así porque a partir de datos de difracción de polvo no se puede distinguir entre las dos fases existentes en el TbMnO_3 : no colineal cicloidal ($T < 27K$) y la de alta temperatura, colineal tipo *sine-wave* ($27K < T < 41K$). De esta forma, los valores tanto del vector de modulación como del módulo del momento magnético se encuentran por debajo de lo obtenido

para el compuesto padre, donde se encuentra que para $35K$ $\vec{k}_{Mn} = (0, \sim 0.29, 0)$ y se tienen $2.90(5)\mu_B$ para el Mn [38]. Este resultado indica que la sustitución del ión magnético por Sc^{3+} afecta significativamente a la intensidad de las interacciones magnéticas competitivas presentes en la subred de Mn. Por debajo de $10K$, se aprecia la contribución magnética del Tb^{3+} reflejada en el ancho abombamiento que aparece en la cola del pico del ordenamiento del Mn. Esto sugiere que el ordenamiento del Tb a esta temperatura es de corto alcance.

Al aumentar el porcentaje de sustitución, se elimina el orden magnético de la subred de Mn. Así, para concentraciones de Sc superiores al 30 %, ya no se observan los picos magnéticos característicos de las dos subredes a baja temperatura. Este resultado indica que este tipo de dilución con Sc provoca la supresión del ordenamiento magnético del Mn, que se ve fuertemente afectado por la misma. Esto es sorprendente dado que en sistemas relacionados como las manganitas hexagonales (como el $YMnO_3$ [103]) existen otras estructuras magnéticas en las que el orden de largo alcance del Mn se mantiene hasta concentraciones del ion dopante $x > 0.3$. En el caso particular del $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ la dilución provoca un giro o *canting* gradual de la estructura magnética de tipo A, que pasa a un estado fundamental ferromagnético para $x \sim 0.5$ [90].

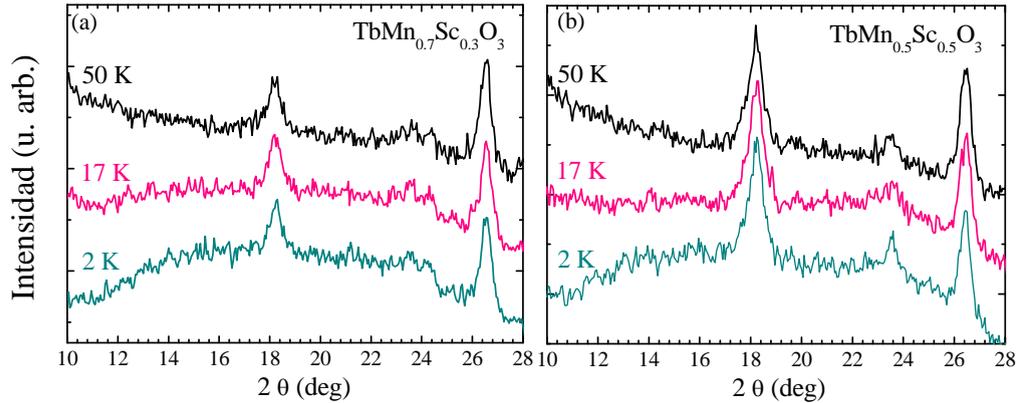


Figura 4.13: Patrones de difracción de neutrones para las muestras (a) $TbMn_{0.7}Sc_{0.3}O_3$ y (a) $TbMn_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ para distintas temperaturas por encima (50K) y por debajo (17 K, 2K) de la transición del Mn^{3+} en el $TbMnO_3$. Los diagramas han sido desplazados en el eje de ordenadas para una mejor visualización.

En la figura 4.13 se aprecia la ausencia de orden AFM para las muestras $TbMn_{0.7}Sc_{0.3}O_3$ y $TbMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$. Además, el ancho pico asociado al ordenamiento magnético de corto alcance del Tb desaparece y en su lugar se observa *scattering* difuso en la región alrededor de 15° , tal y como puede verse

en la figura 4.13. Esta contribución difusa a bajo ángulo puede asociarse a la formación de dominios magnéticos del Tb, que ya no muestra ordenamiento coherente a lo largo del cristal. La ausencia de transición de fase magnética a baja temperatura asociada al Tb confirma que existe un acoplamiento entre los ordenamientos magnéticos del Mn^{3+} y del Tb^{3+} [60,68], dado que el ordenamiento de la subred de Tb^{3+} se ve fuertemente afectado por la dilución de la subred de Mn^{3+} con iones no magnéticos.

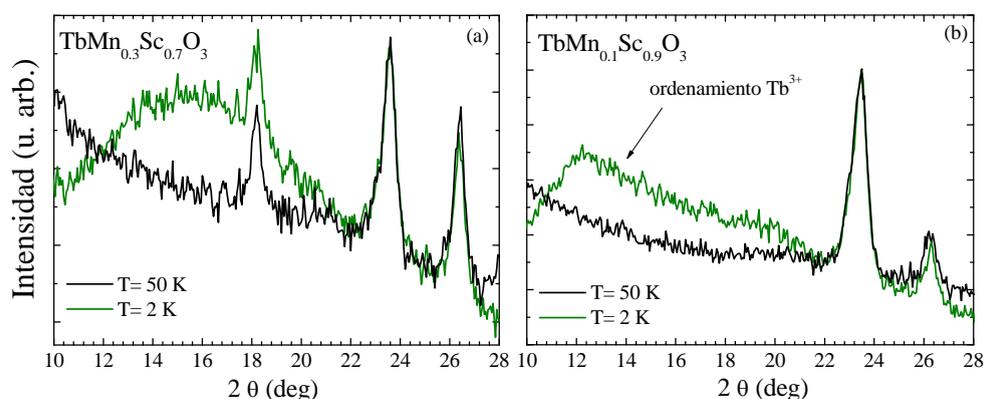


Figura 4.14: Región de bajo ángulo de los patrones de difracción de neutrones a 2 y 50 K de las muestras (a) $\text{TbMn}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{O}_3$ y (b) $\text{TbMn}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{O}_3$.

Sin embargo, en muestras muy diluidas ($x=0.7$ y 0.9) reaparece una contribución magnética a 2 K, tal y como se muestra en la figura 4.14. Este resultado sugiere un nuevo ordenamiento del Tb^{3+} , que presumiblemente también estará presente en el TbScO_3 , aunque no ha sido descrito en la literatura. La anchura de los picos de difracción no permiten refinar el tipo de estructura magnética, aunque otros compuestos de Tb con metales no magnéticos, como el TbAlO_3 presentan ordenamientos descritos por el modo $G_x A_y$ (representación irreducible Γ_5) [41].

Dado que un ordenamiento ferromagnético no da picos de superestructura, para comprobar la ausencia de cualquier tipo de orden magnético en la muestra de $\text{TbMn}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ se han realizado varios termodifractogramas, también en D1B. El de la figura 4.15 corresponde a un calentamiento de la muestra, desde $T=2\text{K}$ hasta $T=160\text{K}$, a una velocidad de $0.4\text{K}/\text{min}$, con un tiempo de adquisición de 2 min. aproximadamente. No se observa ningún decrecimiento repentino en la intensidad de ningún pico de difracción al calentar, descartando alguna contribución magnética adicional a la nuclear. A la vista de esta figura es posible ratificar la ausencia de cualquier tipo de ordenamiento magnético para esta muestra.

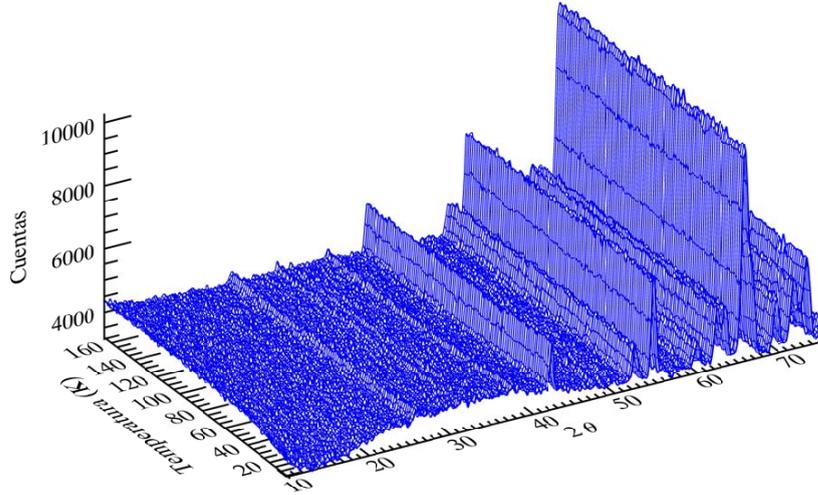


Figura 4.15: Termodifractograma obtenido para la muestra de $TbMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$.

4.4.2. Capacidad Calorífica

Se ha medido el calor específico de las muestras monofásicas dopadas con Ga^{3+} y Sc^{3+} a campo magnético nulo, para un rango en temperaturas $2\text{ K} < T < 60\text{ K}$ y se han comparado con la medida del $TbMnO_3$ sin dopar, en las mismas condiciones. El resultado se muestra en la figura 4.16. En la curva correspondiente al $TbMnO_3$ se observan claramente tres anomalías. Un pico (anomalía tipo lambda) hacia $T \sim 41\text{ K}$ asociado al ordenamiento magnético del Mn^{3+} . Un pico hacia 27 K , que coincide con el ordenamiento ferroeléctrico y el bloqueo del vector \vec{k}_{Mn} . Finalmente, aparece un tercer pico hacia 7 K que indica el ordenamiento antiferromagnético del Tb^{3+} . Estos valores están en acuerdo con los descritos en la literatura [40].

Observando ambos gráficos de la figura 4.16, la sustitución de Mn por iones no magnéticos da lugar a tres cambios significativos reflejados en la capacidad calorífica. En primer lugar, esta dilución con iones provoca la debilitación de la interacción $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$, efecto que se manifiesta en una disminución del pico asociado (disminuyendo el contenido entrópico de la transición) y en una disminución de la temperatura de orden AFM de la subred de Mn^{3+} conforme aumenta la dilución. En segundo lugar, el pico que refleja la transición a un estado FE, acompañada por la transición magnética de la fase colineal a otra no colineal, desaparece ya en las concentraciones más bajas de iones no magnéticos. Si la temperatura de la transición FE decrece fuertemente, el pico asociado a esta transición puede encontrarse apantallado por el ensanchamiento del pico del Tb, por lo que resulta conveniente efectuar medidas de constante dieléctrica para certificar la evolución de la transición FE, y así lo

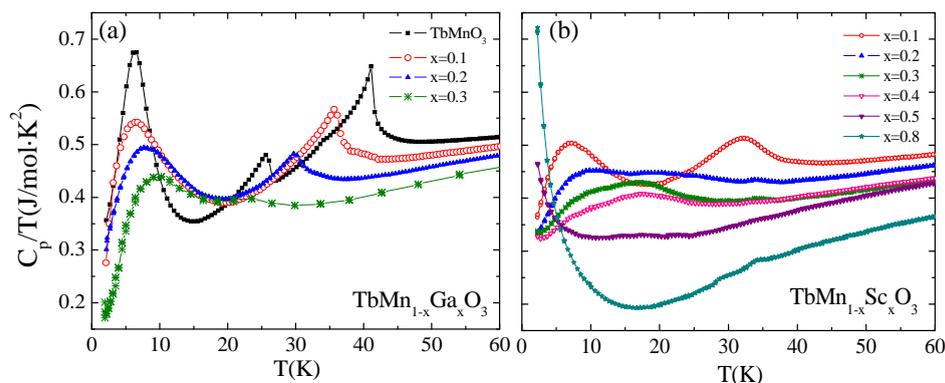


Figura 4.16: Calor específico dividido por la temperatura para (a) la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ y (b) la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$.

haremos en la sección 4.4.4. Por último, la intensidad del pico asociado al ordenamiento del Tb decrece conforme aumenta la concentración del ión dopante, para bajas concentraciones del mismo ($x < 0.4$). El pico se va haciendo más ancho recordando a una anomalía tipo Schottky ¹ por lo que este efecto no puede ser descartado en estas concentraciones .

Si atendemos a las particularidades de cada serie, observamos que en el caso del $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ la anomalía asociada al ordenamiento magnético de la subred de Mn^{3+} prácticamente desaparece para $x=0.3$, mientras que $T_N(\text{Mn})=35.5$ K y 29.5 K para las muestras $x=0.1$ y 0.2 respectivamente. El pico de la transición ferroeléctrica desaparece en la primera muestra dopada con Ga^{3+} , $x=0.1$, mientras que se observa que el pico del ordenamiento del Tb^{3+} disminuye su intensidad. Para la muestra $x=0.3$ este pico se asemeja a una anomalía tipo Schottky que ha sido descrita en óxidos de Mn y tierra rara muy relacionados con estas muestras [104].

En el caso de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ las diferencias con respecto al compuesto padre son aún más notables que en el caso del Ga. El pico asociado al ordenamiento del Mn se suaviza y se redondea ya para bajas concentraciones de Sc (desde $x = 0.1$) y la temperatura de ordenamiento del Mn baja hasta $T_N(\text{Mn})=32.2$ K, resultado que está de acuerdo con lo obtenido por difracción de neutrones en la sección 4.4.1. El pico desaparece para concentraciones por encima del 20% de Sc. También desaparece la transición ferroeléctrica y se observa la disminución del pico asociado al orden del Tb^{3+} y su evolución hacia una anomalía Schottky para bajas concentraciones de Sc, $x \leq 0.4$. No obstante, conforme aumenta el grado de dilución del ion Mn^{3+} ($x \geq 0.5$) se observa la aparición de una anomalía cuya temperatura aumenta ligeramente

¹cambio en la población de los niveles energéticos del Tb al aumentar la temperatura

con la dilución. De acuerdo con lo observado por difracción de neutrones en la muestras muy diluidas con Sc ($x \geq 0.7$), descrito en la sección 4.4.1, podríamos asociar este pico al ordenamiento del ion Tb^{3+} en este rango de concentraciones más próximo al $TbScO_3$, debido a la interacción J_{Tb-Tb} [41].

Comparando los gráficos 4.16 (a) y (b), es claro que la dilución con Sc afecta más fuertemente al ordenamiento de las subredes magnéticas del $TbMnO_3$, dado el inferior contenido entrópico de estas transiciones y su aparición a más bajas temperaturas. Además, el ordenamiento AFM de la subred de Mn desaparece incluso por encima del límite de percolación (1/3 de iones magnéticos en perovskitas cúbicas). De acuerdo con los resultados relativos al ángulo de enlace $\langle Mn-O-Mn \rangle$ de la sección 4.3.1, cabe esperar una disminución de la interacción de superintercambio. Por otra parte, la reducción del pico asociado al ordenamiento del Tb^{3+} para las muestras con baja concentración de iones dopantes, nos indica que la sustitución de Mn por iones no magnéticos va en detrimento directo del ordenamiento del ion Tb^{3+} . Este comportamiento ha sido observado paralelamente por Prokhnenko y colaboradores en la referencia [83].

4.4.3. Medidas Magnéticas

4.4.3.1. Magnetización DC

Se han realizado isotermas de la magnetización tanto en polvo como en monocristales cuando ha sido posible. Inicialmente, las medidas magnéticas se realizan en muestras en polvo. La contribución magnética de estas muestras a alto campo es extremadamente elevada, tal y como se observa en la figura 4.17(a). La dependencia de la magnetización con el campo magnético, lejos de mostrar el promedio entre las medidas de las tres direcciones cristalográficas, reproduce lo esperado para un monocristal orientado con el campo magnético paralelo al eje \mathbf{a} , de fácil imanación [36, 44]. Este resultado sugiere que, dada la anisotropía magnética del ion Tb^{3+} , los granos de polvo se reorientan con el campo magnético. Para tratar de mantener los granos de polvo en un estado *congelado* evitando así que se reorienten con el campo magnético, se mezcla el polvo con grasa de vacío y bajas temperaturas. El resultado final es una matriz de polvo diluido en grasa, que congelará la orientación de los granos de polvo a baja temperatura evitando así su reorientación con el campo. Sin embargo, al fabricar la mezcla, era inevitable la pérdida de una pequeña cantidad de polvo, lo cual dificulta el cálculo de la masa exacta de muestra medida y aumenta el error en el cálculo de la magnetización por fórmula unidad de sustancia. De esta forma, la alternativa más adecuada es medir una pieza compacta sinterizada de material. En la figura 4.17(b) es posible apreciar las

medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado según las tres direcciones cristalográficas en un monocristal de TbMnO_3 . En rosa se muestra el resultado de promediar las medidas a lo largo de las tres direcciones y en verde la medida de la pieza sinterizada. El buen acuerdo a altos campos entre ambas gráficas confirma la elección de piezas sinterizadas para el resto de medidas magnéticas. Hay que resaltar que la anisotropía de forma no es importante en estos compuestos, dadas las altas contribuciones a alto campo de la magnetización debidas esencialmente a la anisotropía magnética de la tierra rara.

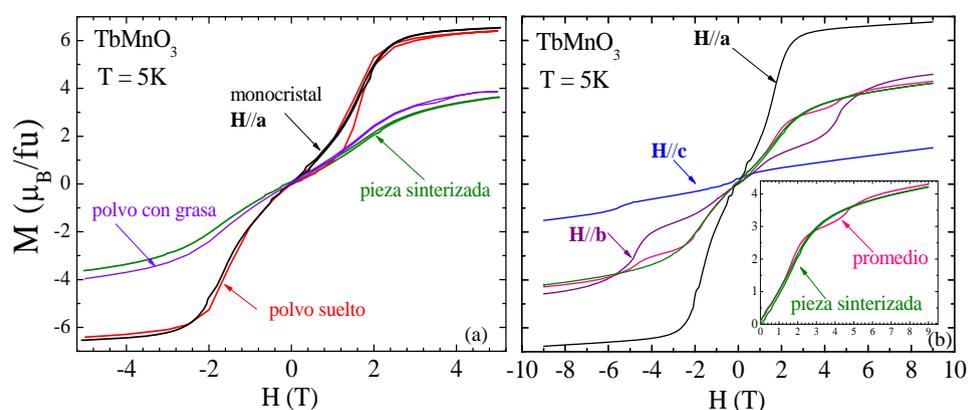


Figura 4.17: Medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, para una $T = 5\text{K}$, en muestras de TbMnO_3 (a) sintetizadas en forma de monocristal (con el campo aplicado según el eje \mathbf{a} de fácil imanación), polvo suelto, polvo mezclado con grasa y pieza compacta sinterizada y (b) monocristalinas y pieza sinterizada.

La figura 4.18 representa los resultados de las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado en los compuestos de las muestras dopadas. En ambas series se observan tendencias similares en las isoterms: a baja temperatura (5 K) y a altos campos, se observa que la máxima imanación se alcanza en las muestras más diluidas (con menos Mn), por lo que es el Tb el que se polariza, siendo esta la contribución más importante. A 5 T la imanación aún no ha saturado ya que no se ha alcanzado el valor teórico de una red de Tb completamente polarizada ($\sim 9 \mu_B/fu$, ver sección 1.3.3).

Las medidas de magnetización en función de la temperatura, aplicando un campo DC de 0.5 T hasta 80 K, se muestran en la figura 4.19. Se observa que para bajas concentraciones del catión dopante ($x < 0.5$), la magnetización presenta un máximo en torno a una temperatura de 8 K, no presentando discontinuidades en ningún otro punto del rango de temperaturas. Este pico se asocia al ordenamiento del Tb [40]. La elevada contribución a la magnetización de las muestras de concentraciones intermedias, ($0.3 < x < 0.6$) sugiere

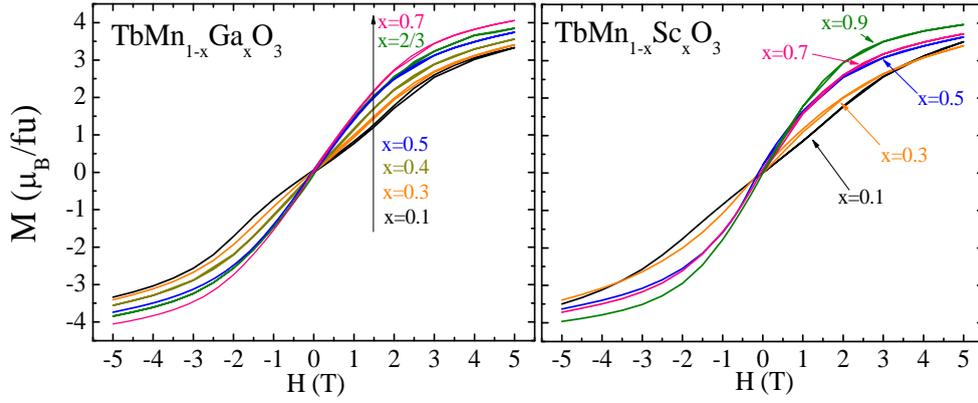


Figura 4.18: Magnetización en función del campo magnético, a $T=5$ K, en las muestras monofásicas de la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ (panel izquierdo) y de las composiciones impares de la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ (panel derecho).

la aparición de correlaciones FM. Dado que la difracción de neutrones (ver sección 4.4.1) ha descartado la presencia de un orden de largo alcance, dichas correlaciones deben responder a interacciones de más corto alcance. Esto será estudiado en detalle más adelante con medidas de susceptibilidad AC. Por otro lado, el pico asociado al ordenamiento del Tb desaparece completamente para $x > 0.7$ en el caso de la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$. Sin embargo, para estas concentraciones hay una tendencia a la aparición de un máximo a muy baja temperatura ($T < 5$ K) que sería indicativo del ordenamiento del Tb en una fase AFM diferente a la presente en el $TbMnO_3$, tal y como vienen indicando los resultados previos de difracción de neutrones y capacidad calorífica.

Si se considera la magnetización por encima de una temperatura de 100 K (más del doble de la temperatura de transición para-antiferromagnética en el $TbMnO_3$), es posible ajustar a la ley de Curie-Weiss la susceptibilidad magnética de las muestras. En la aproximación de campo medio, para campos bajos puede deducirse una Ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad del material:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.1)$$

siendo $C = \frac{N\mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}$. El denominador $T - \theta$ da lugar a una singularidad en la temperatura de Néel ($T = \theta$) por debajo de la cual se presenta la fase ordenada. La misma expresión rige para un ordenamiento FM pero en este caso θ es sustituida por T_C (temperatura de Curie), por debajo de la cual se presenta la fase ordenada. A C se le llama la constante de Curie y a

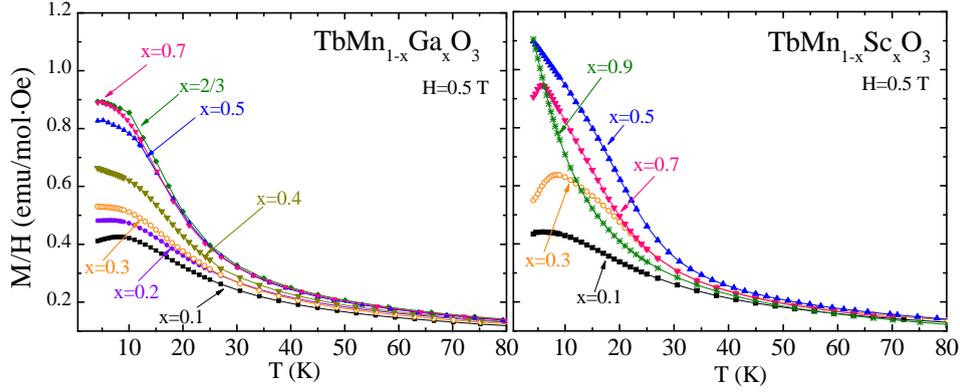


Figura 4.19: Medidas de magnetización (DC) en función de la temperatura con un campo aplicado de 0.5 T en las muestras monofásicas de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (panel izquierdo) y de las composiciones impares de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ (panel derecho).

θ la constante de Weiss. La constante de Curie C de la ecuación (4.1) puede reexpresarse como:

$$C = \frac{N_A \mu_B^2}{3\kappa_B} \rho_{eff}^2 \quad (4.2)$$

por mol de sustancia. En el sistema CGS, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ y la magnitud ρ_{eff} representa el número efectivo de magnetones de Bohr presentes por mol de sustancia. Para un caso general es posible calcularlo teóricamente, dada la relación: $\rho_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2}$ (aproximando el factor de Landé $g \simeq 2$), para cada ión. Sin embargo, para iones del grupo del hierro (metales 3d como es el Mn), los valores experimentales del número de magnetones no están de acuerdo con esta expresión y sí lo están con $\rho_{eff} = g[S(S+1)]^{1/2}$, calculado como si el momento orbital no existiera [22]. Se dice entonces que los momentos orbitales están bloqueados o *quencheados*. El bloqueo de L es habitual en metales de transición 3d, por lo que es más apropiado usar S, mientras que en átomos 4f no está bloqueado y se debe usar J.

En el caso de las familias de compuestos aquí estudiadas, dado que los iones magnéticos son el Tb^{3+} y el Mn^{3+} , cuyos estados base son respectivamente 7F_6 ($J = 6$) y 5D_0 ($S = 2$) en todos los casos se tendrá:

$$\rho_{eff}^{tot} = [\rho_{eff}^2(\text{Tb}^{3+}) + \rho_{eff}^2(\text{Mn}^{3+})(1-x)]^{1/2} \quad (4.3)$$

siendo $\rho_{eff}(\text{Tb}^{3+}) = 9.72$, $\rho_{eff}(\text{Mn}^{3+}) = 4.9$ y $1-x$ la concentración de iones de Mn^{3+} en cada compuesto. De esta forma, a partir de las ecuaciones (4.1) y la expresión (4.2) podremos ajustar, en la fase paramagnética, la inversa de

la susceptibilidad a una recta de cuya pendiente obtendremos el valor experimental de C y aplicando la ecuación (4.3) de ρ_{eff}^{tot} . Este valor será contrastado con la teoría, según lo expresado en la relación (4.3).

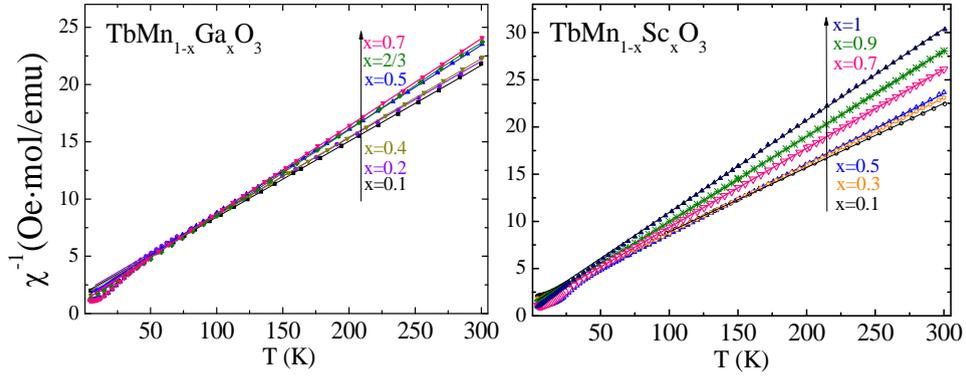


Figura 4.20: Inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura, con un campo aplicado de 0.5 T en las muestras monofásicas de la serie de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ (panel izquierdo) y de las composiciones impares de la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ (panel derecho). Las líneas representan los ajustes a una ley de Curie Weiss en la región de altas temperaturas.

Tabla 4.7: . Parámetros magnéticos - Constante de Curie, parámetro de Weiss, momentos paramagnéticos efectivos teóricos y experimentales- obtenidos de ajustes a una ley de Curie-Weiss para las series de $TbMn_{1-x}Ga_xO_3$ (tabla superior) y de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$ (tabla inferior).

x	C(K/emu·mol)	θ (K)	$\rho_{ef}(\mu_B/f.u.)$	$\rho_{teo}(\mu_B/f.u.)$
0.1	15.09	-27.00	10.98	10.77
0.2	14.91	-28.84	10.92	10.66
0.3	14.51	-26.80	10.77	10.55
0.4	14.56	-24.31	10.79	10.43
0.5	13.60	-18.95	10.40	10.32
2/3	13.21	-12.76	10.28	10.13
0.7	13.11	-14.64	10.24	10.08

x	C(K/emu·mol)	θ (K)	$\rho_{ef}(\mu_B/f.u.)$	$\rho_{teo}(\mu_B/f.u.)$
0.1	14.07	-28.95	10.61	10.77
0.3	13.93	-21.79	10.57	10.55
0.5	13.35	-14.56	10.34	10.32
0.7	12.70	-7.76	10.08	10.08
0.9	11.04	-9.81	9.40	9.84
1	10.27	-12.6	9.06	9.72

El resultado de estos cálculos se presenta en la tabla 4.7. El ajuste entre los datos teóricos y los obtenidos por el ajuste puede verse en la figura 4.20, siendo en general bastante bueno. En el caso del Ga, todos los momentos efectivos obtenidos del ajuste tienen un valor superior al esperado del cálculo teórico. En ambas series observamos el descenso lineal esperado en el valor de los magnetones efectivos. Considerando la expresión (4.1), se obtienen las constantes de Weiss, θ . La constante de Weiss es negativa para todas las muestras indicando la presencia de correlaciones AFM en la fase paramagnética. En general, el valor de dicha constante disminuye conforme aumenta la sustitución de Mn lo que implica una disminución de estas correlaciones con la dilución. Estas correlaciones disminuyen al aumentar el contenido de Ga y Sc, resultando este descenso más drástico en el segundo caso.

4.4.3.2. Susceptibilidad AC

Las medidas difracción de neutrones, así como las de capacidad calorífica indican que las muestras con un 10% de iones dopantes aún presentan ordenamiento magnético. En particular, la temperatura de orden magnético para la muestra con un 10% de Sc es aproximadamente 33 K. En la figura 4.21 (a) se muestra cómo a esta temperatura la inversa de la susceptibilidad se desvía del comportamiento lineal con la temperatura típico de un paramagneto. La dependencia de la susceptibilidad AC de esta muestra con la frecuencia se presenta en la figura 4.21 (b). En la parte real χ' , se observa un pico a baja temperatura que tiene una ligera dependencia con la frecuencia por debajo de unos 7 K.

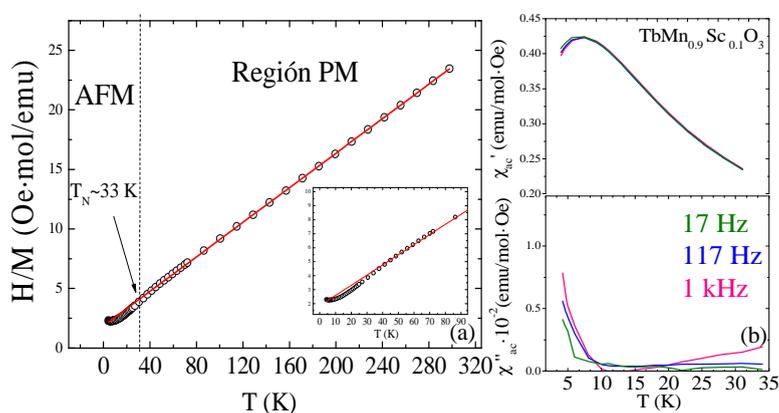


Figura 4.21: (a) ajuste a una ley de Curie Weiss para la muestra de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$. En el inset se representa la región ampliada donde se aprecia la desviación del comportamiento paramagnético. (b) parte real e imaginaria de la susceptibilidad AC a tres frecuencias para la misma muestra.

Tal y como se ha discutido en secciones anteriores, el hecho de sustituir la subred de Mn^{3+} por iones no magnéticos conlleva la drástica desaparición de correlaciones magnéticas de largo alcance para concentraciones por encima del 30%. El *desorden químico* creado en esta subred magnética podría conllevar la aparición de procesos dinámicos característicos de sistemas como vidrios de espín, *cluster-glass* y nanopartículas superparamagnéticas [105–108], asociados con procesos de congelación (o bloqueo) de la orientación de los espines (o nanopartículas). En estos procesos se observa que tanto la temperatura como la intensidad de los picos que aparecen en la parte real e imaginaria de la susceptibilidad ac dependen de la frecuencia. Tal y como se probará a continuación, las características de esta dependencia proporcionan información acerca de la dinámica del sistema.

De esta forma, en la figura 4.22 puede observarse que, tanto en las diluciones con Ga como con Sc, para $x > 0.1$ se observan máximos a baja temperatura cuya amplitud depende de la frecuencia. Esta dependencia se hace más visible conforme aumenta el grado de sustitución del Mn. El caso de $x = 0.2$ es similar al de $x = 0.1$ y la parte real de la susceptibilidad muestra un ancho pico cuya magnitud depende débilmente de la frecuencia, pero no presenta un desplazamiento claro. Para un 20% de iones no magnéticos, las medidas de capacidad calorífica apuntan a un ordenamiento en el caso del Ga, mientras que en el caso del Sc no se distingue un pico que marque la transición magnética. Así, es posible diferenciar mejor la dependencia de χ' con la frecuencia en el caso de la dilución con Sc, donde las correlaciones de largo alcance han desaparecido previsiblemente en la subred de Mn.

Para las muestras $x = 0.3$ (panel inferior figura 4.22) se sigue observando una anomalía a baja temperatura normalmente en forma de pico ancho que depende fuertemente de la frecuencia del campo alterno. El comportamiento general que se observa en la parte real conduce a una disminución de χ' con la frecuencia, junto con un desplazamiento del pico hacia más altas temperaturas. Análogamente, se observa otra anomalía en cuadratura, χ'' a más bajas temperaturas también con una fuerte dependencia con la frecuencia. En este caso, la anomalía también se desplaza a más altas temperaturas conforme aumenta la frecuencia, sin embargo la magnitud de χ'' aumenta con la frecuencia. Todas estas propiedades son características de un sistema con propiedades de vidrio de espín² [107]. Para la formación de estos sistemas son necesarias dos condiciones: desorden e interacciones magnéticas competitivas. En nuestro sistema, la sustitución aleatoria de Mn por un metal no magnético

²un vidrio de espín canónico es un sistema donde hay átomos de impurezas magnéticas distribuidos aleatoriamente en una matriz no magnética. Se caracteriza por un estado magnético metaestable o congelado para $T < T_f$ en el que los espines se encuentran ordenados aleatoriamente, sin ser un orden de largo alcance.

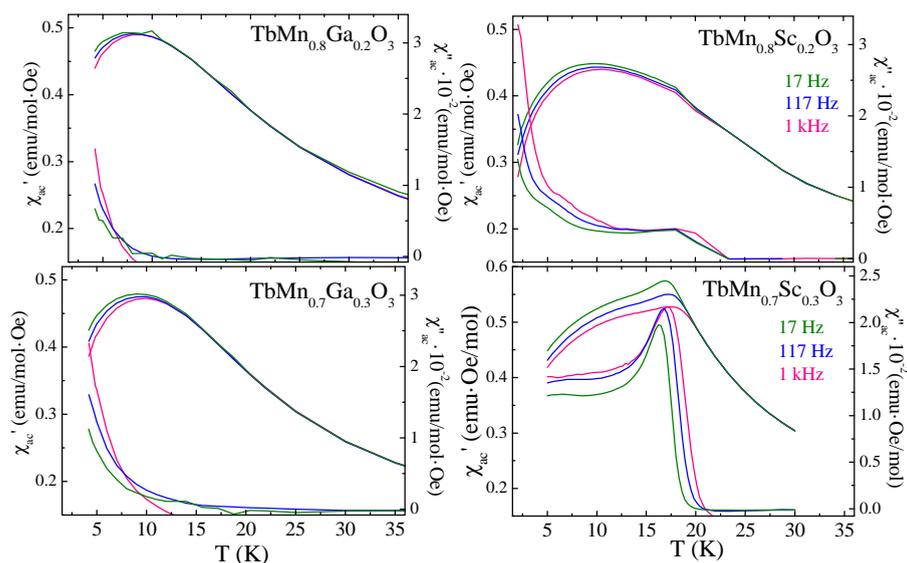


Figura 4.22: Medidas magnéticas de las muestras $x = 0.2$ y 0.3 aplicando un campo AC de amplitud 4 Oe, a tres frecuencias distintas.

produce un fuerte desorden local. En cuanto a las interacciones competitivas, conviene recordar que el ordenamiento del TbMnO_3 es de tipo A con cuatro interacciones FM en el plano ab y dos interacciones AFM a lo largo del eje c . Además, la competición entre interacciones a primeros vecinos (NN) y segundos vecinos (NNN) da lugar a una estructura modulada. Es fácil imaginar que la sustitución de Mn por Ga/Sc da lugar a una gran variedad de entornos con interacciones competitivas que pueden dar lugar a frustración magnética. En definitiva, para las composiciones $x = 0.2$ y 0.3 de ambas series, con baja concentración de iones dopantes se aprecia el mismo comportamiento: el pico ancho que se observa en la susceptibilidad AC a baja temperatura depende ligeramente de la frecuencia. Además, conforme baja la temperatura, la componente χ'' presenta un comportamiento muy complejo. En las muestras de Sc comienzan a apreciarse dos anomalías y una contribución muy caótica.

En la figura 4.23 se detalla la susceptibilidad magnética AC para las muestras de concentración intermedia de iones dopantes. La diferencia más notable entre ambas series se presenta en la concentración $x = 0.4$: mientras que el Sc ya muestra un pico (tipo cúspide) en $\chi'(T)$, acompañado de otro pico en $\chi''(T)$, la gráfica del Ga se asemeja a lo observado para menores concentraciones ($x = 0.2$ y 0.3) de este ion. En el caso de las concentraciones intermedias de ion dopante, $x = 0.5$, ambas series muestran un comportamiento sutilmente distinto: mientras que la muestra de Ga ya muestra un pico tipo cúspide en $\chi'(T)$, en la muestra de Sc la dependencia de $\chi'(T)$ a bajas temperaturas recuerda a

la de un sistema con correlaciones ferromagnéticas. Sin embargo, los datos de difracción de neutrones descartan la existencia de dichas correlaciones (4.4.1, figura 4.15). Así, en el caso de $x = 0.5$, $2/3$ para el Ga y $x = 0.4$, 0.5 y 0.6 de Sc, ocurre que conforme aumenta la dilución con iones no magnéticos, la dependencia de $\chi'(T)$ presenta mayor dinámica: el pico (tipo cúspide), que sobresale de la contribución paramagnética del Tb, se desplaza a mayor temperatura disminuyendo su intensidad conforme aumenta la frecuencia. Para este mismo rango de concentraciones, la curva $\chi''(T)$ muestra otro máximo, con un pico mejor definido, también con una fuerte dependencia con la frecuencia, cuyo punto de inflexión coincide con el máximo en $\chi'(T)$. Esto podría ser indicativo de un estado tipo vidrio de espín.

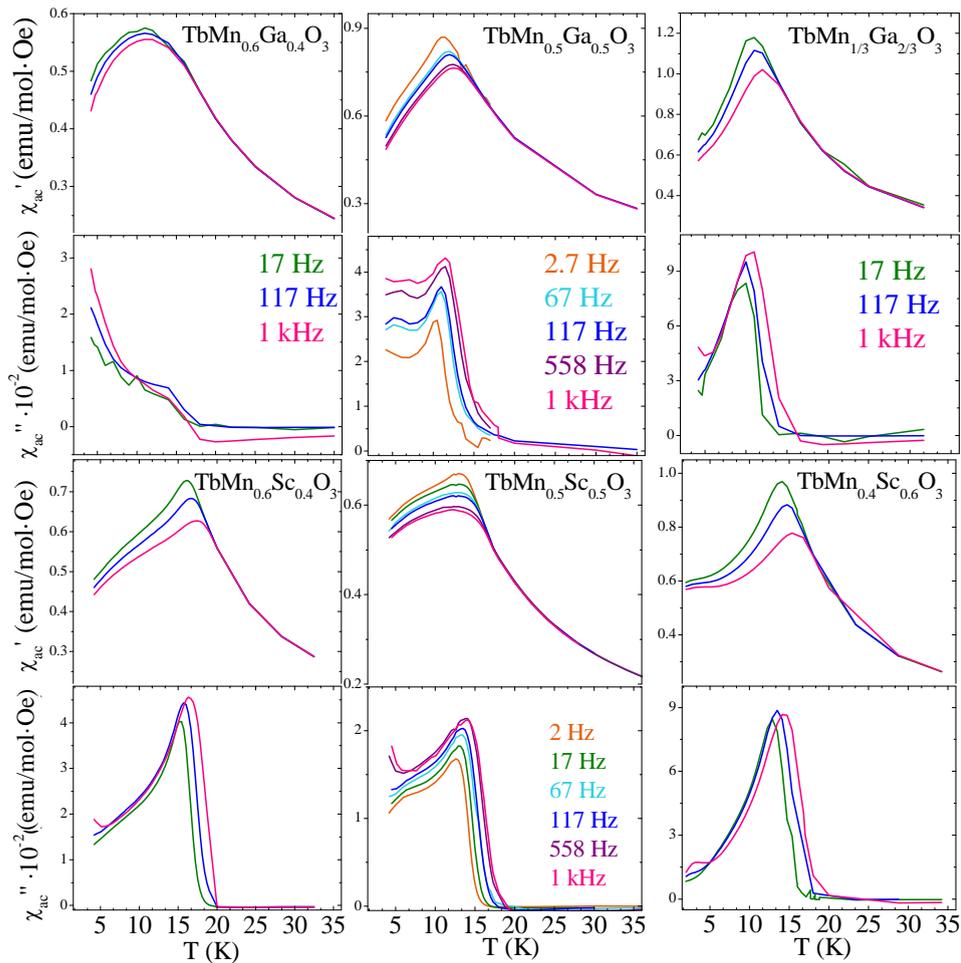


Figura 4.23: Medidas magnéticas de las muestra de concentraciones intermedias de catión dopante, aplicando un campo AC.

Para las composiciones con un 70% de iones no magnéticos las diferencias entre ambos dopajes catiónicos son notables, tal y como se aprecia en la figura 4.24. Mientras que la muestra de $\text{TbMn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{O}_3$ muestra la misma dependencia de la susceptibilidad a distintas frecuencias con la temperatura que las muestras $x = 0.5$ y 0.6 , en la misma composición de Sc el pico en $\chi'(T)$ es menos pronunciado y menos intenso. Esto indica que el estado tipo *glassy* comienza a desaparecer en la serie de Sc a estas concentraciones, mientras que en el caso del Ga aún permanece.

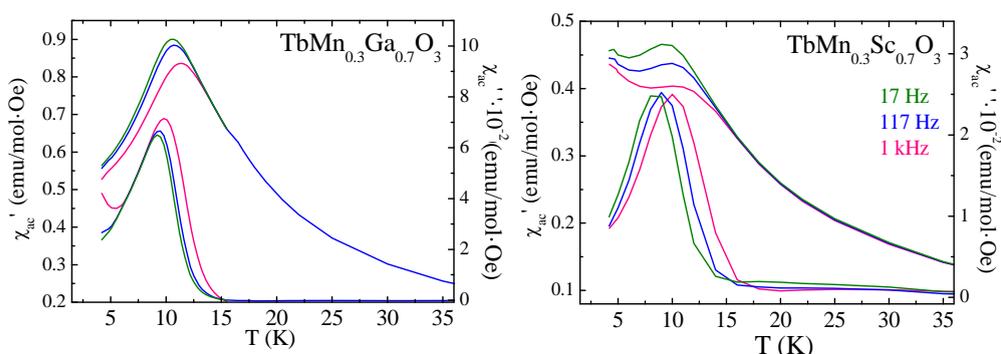


Figura 4.24: Medidas magnéticas de las muestra de concentraciones intermedias de catión dopante, aplicando un campo AC, para las muestras de $\text{TbMn}_{0.3}\text{A}_{0.7}\text{O}_3$, A= Ga, Sc.

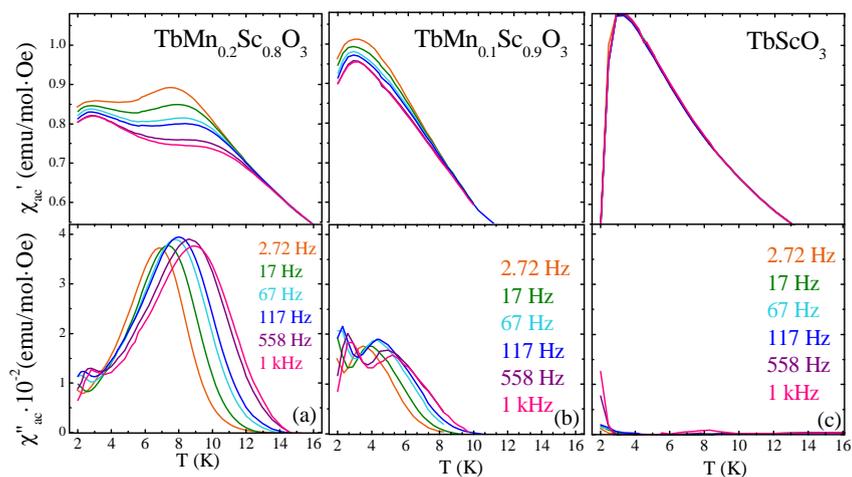


Figura 4.25: Medidas de susceptibilidad AC a 6 frecuencias, con una amplitud de 4 Oe, para las muestra de alta concentración de iones Sc^{3+} , $x = 0.8, 0.9$ y 1.

Para altas concentraciones de Sc ($x \geq 0.8$) el comportamiento es más complejo (fig. 4.25). En la muestra $x = 0.8$ se ven dos contribuciones en la parte

real que presentan dinámica. Esto puede indicar una distribución bimodal de clusters magnéticos. La fase en cuadratura también muestra dos componentes y se observa un cambio en la evolución $\chi''(\nu)$ a baja temperatura. Dada la temperatura a la que se produce no se puede descartar algún tipo de interacción con el Tb.

En la muestra $x = 0.9$ la fenomenología es diferente a lo observado en las composiciones intermedias y el comportamiento de $\chi'(T)$ recuerda a lo observado para la muestra $x = 0.2$ en la figura 4.22, aunque se sigue observando dinámica en un primer pico a baja temperatura (5-6 K). El pico a más baja temperatura indica una contribución asociada a un ordenamiento del Tb, ya observado en las muestras con concentraciones de Sc por encima del 70% por difracción de neutrones (ver figura 4.14). En la muestra pura de $TbScO_3$ se observa únicamente el pico asociado a la transición de ordenamiento del Tb, sin dinámica apreciable en la componente real.

Para tener una medida cuantitativa que nos permita tener un criterio para distinguir la fase de vidrio de espín se utiliza el parámetro p , definido por la expresión: $p = \Delta T_p / (T_p \cdot \Delta(\log \omega))$ [107]. Este parámetro refleja los desplazamientos en frecuencia de la temperatura de congelación, definida como el máximo en la susceptibilidad ac $\chi'(T)$, T_f .

Tabla 4.8: Valores del parámetro p para sistemas descritos como vidrios de espín canónicos (PdMn, con interacción RKKY), vidrios de espín en sistemas semiconductores como el (EuSr)S y el (FeMg)Cl₂, compuestos intermedios de ambas series y un superparamagneto, como el a-(Ho₂O₃)(B₂O₃). Los valores de p de las muestras ajenas a esta memoria se obtienen de la referencia [107].

Sistema	p
PdMn	0.013
(EuSr)S	0.060
(FeMg)Cl ₂	0.08
TbMn _{0.6} Sc _{0.4} O ₃	0.039
TbMn _{0.5} Sc _{0.5} O ₃	0.036
TbMn _{0.5} Ga _{0.5} O ₃	0.041
TbMn _{0.4} Sc _{0.6} O ₃	0.058
TbMn _{1/3} Ga _{2/3} O ₃	0.072
TbMn _{0.3} Ga _{0.7} O ₃	0.081
TbMn _{0.3} Sc _{0.7} O ₃	0.081
TbMn _{0.2} Sc _{0.8} O ₃	0.10
a-(Ho ₂ O ₃)(B ₂ O ₃)	0.28

Así, tal y como se muestra en la tabla 4.8, en las muestras intermedias de ambas series los valores del parámetro p adquieren valores cercanos a los

de una fase tipo vidrio de espín aislantes, como el (EuSr)S con interacciones a vecinos próximos (*spin glass like*). Este parámetro apenas varía en el caso de las muestras de Ga y su valor se mantiene en 0.04 aproximadamente para las muestras de concentraciones $x = 0.5$, $2/3$ y 0.7 . Mientras que en el caso del Sc, el valor de p aumenta conforme disminuye la concentración de átomos magnéticos, lo cual podría interpretarse como una reducción del tamaño del cluster, con la consiguiente mayor facilidad para seguir al campo AC. Esto ocurre porque conforme se diluye la subred de Mn con iones Sc, de mayor tamaño, aumenta el volumen de la celda unidad y disminuye el número de interacciones competitivas presentes en esta subred, de tal forma que los iones de Mn^{3+} adquieren más grados de libertad que les permiten seguir el campo magnético alterno con la temperatura. La diferente dinámica observada, para un mismo valor de x , entre Ga y Sc, puede indicar diferencias en los tamaños de los clusters magnéticos según el tipo de ion no magnético. Esto podría estar relacionado con las diferentes tensiones estructurales producidas por dos cationes con tan diferente tamaño.

Los sistemas tipo vidrio de espín presentan una dependencia exponencial de la frecuencia con la temperatura de los picos observados en susceptibilidad AC, llamada ley de Vögel-Fulcher [109]. Se trata de una ley empírica que adquiere la siguiente expresión:

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B(T_p - T_0)} \quad (4.4)$$

donde E_a es la barrera de energía anisotrópica, T_p es la temperatura del pico en la susceptibilidad para las diferentes frecuencias ν , y τ_0 es el tiempo de relajación característico que describe la escala de tiempo de las fluctuaciones dinámicas del sistema ($\tau = 1/\nu$). En vidrios de espín convencionales, $\tau_0 \sim 10^{-13} \text{s}$. T_0 marca la temperatura a partir de la cual los espines o clusters comienzan a interactuar. Es posible calcularla teniendo en cuenta la relación de linealidad entre $(\Delta T_p(\nu)/\Delta \ln \nu)^{1/2}$ y la temperatura promedio $\bar{T}_p = T_p(\nu) + \Delta T_p(\nu)/2$ [110].

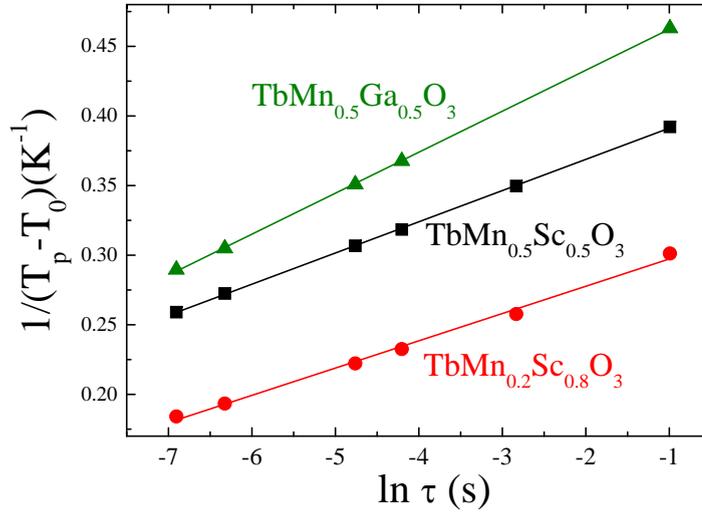
Para tratar de profundizar en la descripción de las composiciones que muestran una dependencia más fuerte con la frecuencia, se efectúa el cálculo de T_0 en las muestras intermedias de Ga y Sc ($x = 0.5$) y en la composición $x = 0.8$ de Sc. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.9.

De esta forma, es posible ajustar a la ley de Vögel-Fulcher los datos de estas muestras. Para ello, se transforma la relación exponencial de (4.4) en una relación lineal, de tal forma que se obtienen los ajustes representados en la figura 4.26. La dependencia lineal de los datos experimentales es clara. Los resultados de los ajustes se incluyen en la tabla 4.9. Los valores obtenidos de E_a/k_B están dentro del orden de magnitud esperable, así como los de τ_0 [110].

Tabla 4.9: Parámetros obtenidos de los ajustes de la figura 4.26 a una ley de Vogel-Fulcher (T_0 , τ_0 , E_a/k_B)

Sample	T_0 (K)	τ_0 (s)	E_a/k_B (K)
$TbMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$	9.17	$5.6 \cdot 10^{-8}$	34
$TbMn_{0.5}Sc_{0.5}O_3$	11	$9.7 \cdot 10^{-9}$	45
$TbMn_{0.2}Sc_{0.8}O_3$	3.5	$9.5 \cdot 10^{-8}$	51

El menor tiempo de relajación se obtiene para la concentración $x = 0.5$ de Sc, aunque para las tres muestras, τ_0 es mayor que el valor esperado para un vidrio de espín canónico (10^{-13} s). No obstante, τ_0 viene determinado por el giro de los momentos atómicos en vidrios de espín, de tal forma que los valores del tiempo de relajación que se obtienen en estas muestras podría indicar la formación de clusters de espines de tamaño nanométrico, en lugar de espines individuales e independientes [111].

Figura 4.26: Ajustes a una ley de Vogel-Fulcher de la dependencia del tiempo de relajación con T_p para las muestras $x=0.5$ de Ga y $x=0.5, 0.8$ de Sc.

Para seguir más en detalle el comportamiento de las muestras intermedias ($x = 0.5$), en la figura 4.27 observamos las curvas de enfriamiento con (FC) y sin campo (ZFC) que revelan irreversibilidad para campos bajos (100 y 2500 Oe). En el caso de la muestra $TbMn_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ a 100 Oe, la curva M_{ZFC} presenta un pico agudo, mientras que a más alto campo (2500 Oe), este pico se ensancha considerablemente. Este comportamiento es indicativo de una fase *spin glass like*, que suelen prevalecer cerca del umbral de percolación y se

enmarcan en un comportamiento fronterizo entre un vidrio de espín y un sistema con correlaciones FM, lo cual refuerza la hipótesis de *cluster glass*. El comportamiento de esta muestra será estudiado en detalle en otro capítulo donde se sustituye Tb por La para tratar de favorecer interacciones FM en la serie de compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$. En el caso de la muestra de $\text{TbMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$, las dos curvas M_{ZFC} son más achatadas que en la muestra análoga de Sc.

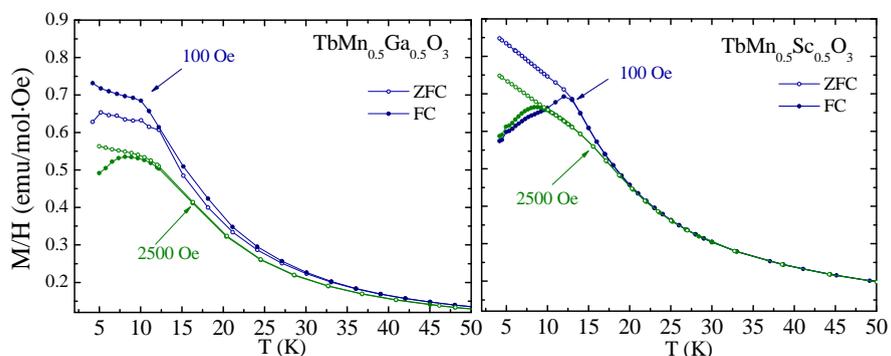


Figura 4.27: Resultados para las muestras con $x = 0.5$ de medidas de imanación DC para dos campos distintos, donde los símbolos abiertos representan las curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y los cerrados, las de enfriamiento con campo magnético aplicado (FC).

Las medidas presentadas en este apartado permiten caracterizar el diagrama de fases magnético para la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, tal y como se muestra en la figura 4.28: la serie evoluciona desde un estado AFM para el Mn, que desaparece aproximadamente para concentraciones $x > 0.2$. A partir de esta concentración la presencia de interacciones magnéticas competitivas y el desorden estructural dan lugar a muestras que se comportan como un *spin-glass-like* o sistema magnético inhomogéneo. El ordenamiento del Tb ligado al ordenamiento del Mn desaparece también con el dopaje. Este ordenamiento se asocia con una fuerte subida de $\chi''(T)$ a muy baja temperatura que está ausente en composiciones intermedias. Sin embargo, dicha anomalía en $\chi''(T)$ se vuelve a observar en las muestras más diluidas ($x \sim 0.9$), sugiriendo el inicio de otro ordenamiento del Tb, a más baja temperatura que en el compuesto padre e independiente de la subred de Mn. Esto está de acuerdo con la contribución magnética observada en difracción de neutrones (sección 4.4.1).

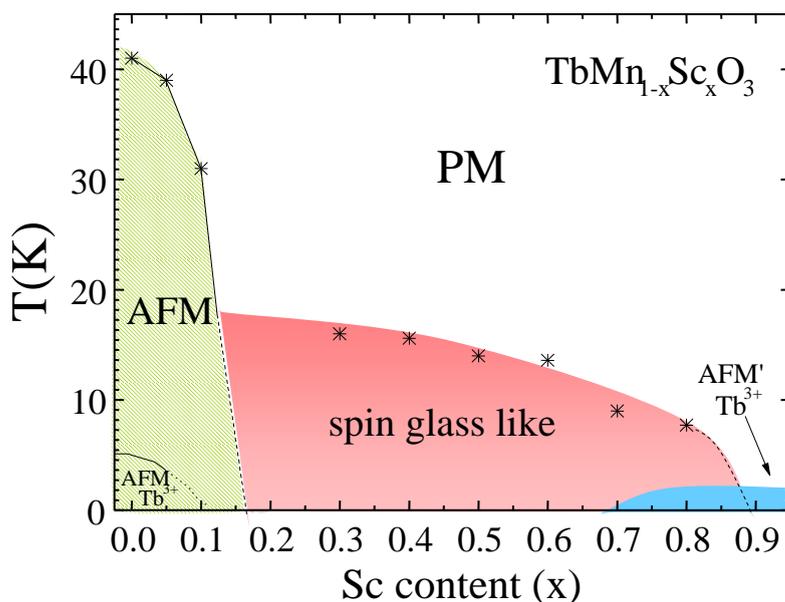


Figura 4.28: Diagrama de fases magnéticas en la serie de $TbMn_{1-x}Sc_xO_3$.

4.4.4. Espectroscopía de Impedancias

A la vista de los resultados de las medidas de capacidad calorífica, decidimos medir únicamente las muestras de más baja concentración de Sc y Ga, dado que no esperamos que el estado ferroeléctrico permanezca para $x > 0.1$. Se sinterizan pastillas de concentraciones $x = 0, 0.1$ y 0.3 , esta última únicamente de Sc. El área de todas ellas es de $20.25\pi \text{ mm}^2$, mientras que los espesores son $d(x=0)=0.75 \text{ mm}$, $d(Sc,x=0.1)=1.09 \text{ mm}$, $d(Ga,x=0.1)=1.29 \text{ mm}$, $d(x=0.3)=1.00 \text{ mm}$. Se cubren todas las pastillas con pintura de plata y se conectan al portamuestras por medio de hilos de Au contactados con In en ambas caras de la muestra.

Los resultados de las medidas a una frecuencia de 1 kHz se muestran en la figura 4.29. Dado que estas medidas se realizan en muestras en polvo y no en monocristales, los resultados son un promedio del comportamiento eléctrico en las tres direcciones. En el compuesto padre, la polarización eléctrica es paralela al eje cristalográfico c . El $TbMnO_3$ presenta una anomalía entorno a 25 K, que es claro indicativo de la transición FE que se produce en este compuesto, vinculada a la transición magnética a un estado no colineal. El pico no es tan intenso como en una medida de monocristal orientado en la dirección c y la temperatura de transición se desvía ligeramente (2 grados) de

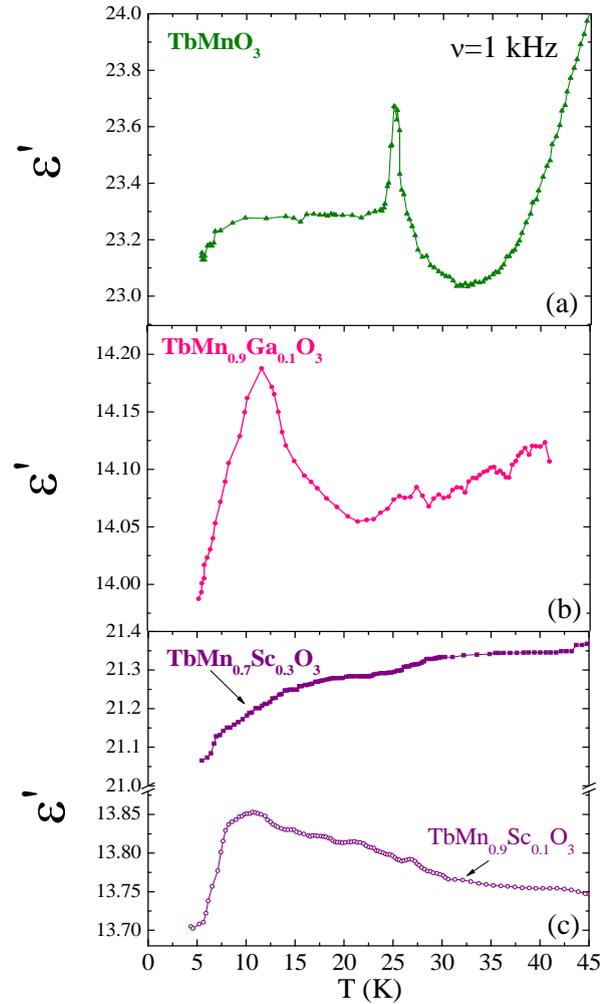


Figura 4.29: Resultados de la constante dieléctrica obtenida a partir de las medidas de impedancia en las muestras de (a) $TbMnO_3$ pura y las dopadas con un (b) 10 % de Ga y (c) 10 % y 30 % de Sc.

la observada en la literatura [40].

En los gráficos 4.29 (b) y (c) se observa que la transición FE sigue presente en las muestras con un 10 % de átomos no magnéticos. El pico en el caso del Ga está bien definido, aunque es mucho menos intenso que en el caso del $TbMnO_3$ y además aparece a más baja temperatura: $T_{FE}(Ga_{0.1}) = 11.6K$. En el caso de las muestras dopadas con Sc el resultado es diferente: ya no se observa una anomalía clara, aunque sí hay un escalón en la constante dieléctrica cuya discontinuidad es comparable a la intensidad relativa del pico de la

muestra con 10 % de Ga. La composición $x = 0.3$ de Sc no presenta ningún tipo de discontinuidad en el rango de temperaturas de interés, lo cual indica que para esta concentración de iones no magnéticos se suprime el ordenamiento de dipolos eléctricos. Por tanto, la dilución debilita la transición FE y disminuye la temperatura a la que se orientan los dipolos.

Estos resultados complementan a lo observado por capacidad calorífica y medidas magnéticas: conforme se diluye la subred de Mn por iones no magnéticos se suprime el ordenamiento de largo alcance del Mn, provocando la supresión de la transición a un estado FE para concentraciones superiores al 30 %. También indican que el estado FE existe para un 10 % de Ga o Sc, a pesar de que la correspondiente anomalía no se detecta en las medidas de capacidad calorífica al coincidir con la anomalía tipo Schottky del Tb. Además, esta transición no coincide con el bloqueo o transición de lock-in del vector de modulación magnético observada para la muestra con un 10 %. Este resultado confirma que la aparición de FE y el bloqueo de este vector son fenómenos independientes, tal y como se demuestra en [102].

4.5. Transición de FM a cluster–glass en el $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$

4.5.1. Difracción de rayos X

Todas las muestras presentan la estructura típica de perovskita ortorrómbica sin ninguna fase secundaria. Los patrones de difracción de rayos X han sido refinados considerando el grupo espacial $Pbnm$ y los resultados se resumen en la tabla 4.10. La sustitución de La por Tb afecta significativamente a los parámetros de red, tal y como puede verse en la figura 4.30 (a). Los parámetros a y c decrecen fuertemente conforme aumenta el contenido de Tb. Sin embargo, el eje b se comporta de forma opuesta, aumentando su longitud ligeramente con x . Por consiguiente, la distorsión ortorrómbica en el plano ab se hace mayor conforme disminuye el tamaño del ion en la posición de la tierra rara.

El volumen de la celda unidad muestra un decrecimiento continuo conforme aumenta el valor de x a lo largo de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. Esta evolución se debe al menor radio iónico que Tb^{3+} presenta con respecto al La^{3+} [112] (efecto conocido como contracción lantánida) e indica la presencia de una *presión química* efectiva. Además, la sustitución de Tb por La desplaza las coordenadas atómicas de la tierra rara y los oxígenos con respecto a las posiciones que tendrían en una perovskita cúbica. En el caso de la tierra rara (RE), esta posición en la tabla 4.10 sería $(0, 0, 1/4)$. Estos desplazamientos

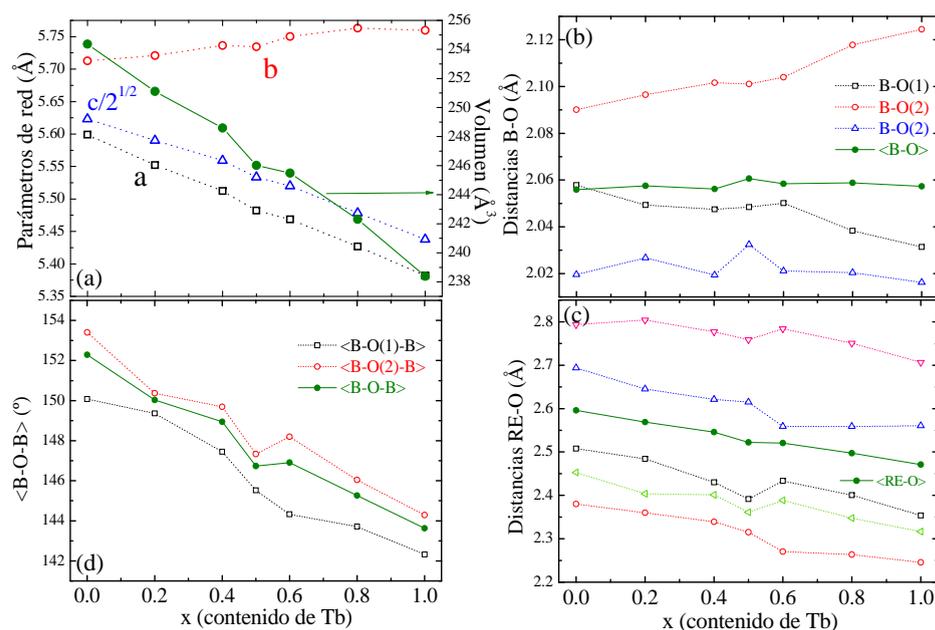


Figura 4.30: (a) Evolución de los parámetros de red y del volumen de la celda unidad, (b) de las distancias interatómicas metal de transición–oxígeno (B–O), (c) de las distancias interatómicas tierra rara–oxígeno (RE–O) y (d) de los ángulos metal de transición–oxígeno (<B–O–B>) con la concentración de Tb (x).

atómicos tienen diferentes consecuencias sobre las distancias interatómicas, tal y como puede apreciarse en la figura 4.30 (b) y (c). Así, las distancias RE–O decrecen monótonamente conforme aumenta el contenido de Tb (fig. 4.30 (b)), lo cual está en acuerdo con el menor radio iónico del Tb³⁺. Esta reducción conlleva una contracción de los poliedros REO₉. Por otro lado, las distancias B–O (B=Mn o Sc) no presentan grandes cambios con la dilución: conforme aumenta el contenido de Tb, la distancia B–O(2) aumenta ligeramente, mientras que la distancia B–O(1) decrece. Ambas modificaciones están acopladas, de tal forma que la distancia <B–O> promedio permanece constante. En definitiva, el octaedro BO₆ tiende a una distorsión típicamente asignada como Jahn–Teller en un entorno octaédrico (cuatro distancias B–O cortas y dos distancias B–O largas) conforme disminuye el tamaño de la tierra rara.

De acuerdo con los cambios estructurales previos, la disminución del tamaño de la tierra rara provoca que aumente la inclinación de los octaedros MnO₆. La figura 4.30 (d) muestra cómo el ángulo <B–O–B> disminuye aproximadamente 9° cuando el La se sustituye completamente por Tb. Esta disminución es prácticamente lineal tanto para el ángulo apical (<B–O(1)–B>) como para los ángulos ecuatoriales (<B–O(2)–B>) a lo largo de toda la serie.

Tabla 4.10: . Parámetros de red, coordenadas fraccionadas, factores de temperatura y de bondad para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, refinada dentro del grupo espacial $P6mm$. Los átomos se encuentran en las posiciones: RE (La/Tb) y O1 en 4c: x,y,1/4; M (Mn/Sc) en 4b: 1/2, 0, 0; O2 en 8d:x,y,z.

	$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.8$	$x=1$
a (Å)	5.59906(7)	5.55229(6)	5.51228(8)	5.48231(7)	5.46868(12)	5.42676(9)	5.39762(12)
b (Å)	5.71277(6)	5.72091(6)	5.73626(8)	5.73437(7)	5.75024(12)	5.76296(10)	5.72783(14)
c (Å)	7.95235(9)	7.90574(9)	7.86174(11)	7.82560(10)	7.80645(16)	7.74782(13)	7.76006(17)
RE:x	0.9913(1)	0.9899(2)	0.9886(2)	0.9876(2)	0.9868(2)	0.9858(2)	0.9847(2)
y	0.0421(1)	0.0477(1)	0.0542(1)	0.0581(1)	0.0611(1)	0.0655(2)	0.0657(1)
B(Å ²)	0.38(1)	0.31(1)	0.36(1)	0.51(1)	0.36(1)	0.23(1)	0.27(2)
M:B(Å ²)	0.09(2)	0.21(3)	0.23(3)	0.12(2)	0.16(3)	0.13(3)	0.16(5)
O1:x	0.0899(11)	0.0926(12)	0.0974(12)	0.1027(12)	0.1097(13)	0.1109(14)	0.1145(14)
y	0.4793(9)	0.4703(11)	0.4646(11)	0.4604(11)	0.4678(12)	0.4650(14)	0.4606(14)
B(Å ²)	0.73(7)	0.68(9)	0.42(9)	0.59(8)	0.44(9)	0.47(8)	0.49(9)
O2:x	0.7123(8)	0.7088(9)	0.7071(9)	0.7007(8)	0.7067(10)	0.7010(10)	0.6954(10)
y	0.2951(7)	0.2976(8)	0.2999(9)	0.3037(8)	0.2995(9)	0.3056(10)	0.3117(11)
z	0.0424(6)	0.0494(6)	0.0499(6)	0.0529(5)	0.0548(6)	0.0568(7)	0.0578(7)
B(Å ²)	0.73(7)	0.68(9)	0.42(9)	0.59(8)	0.44(9)	0.47(8)	0.49(9)
R_{wp}/R_{wp} (%)	6.5/7.9	6.5/8.6	6.1/8.2	5.6/7.6	6.0/8.1	5.3/7.3	5.3/6.7
R_{Bragg} (%)	3.5	3.9	4.2	4.7	3.7	4.3	3.8

4.5.2. Difracción de neutrones

Se han llevado a cabo medidas de difracción de neutrones para probar la existencia de ordenamientos magnéticos de largo alcance en estas muestras. La dependencia con la temperatura de los patrones para las concentraciones $x = 0, 0.2$ y 0.5 se muestran en la figura 4.31.

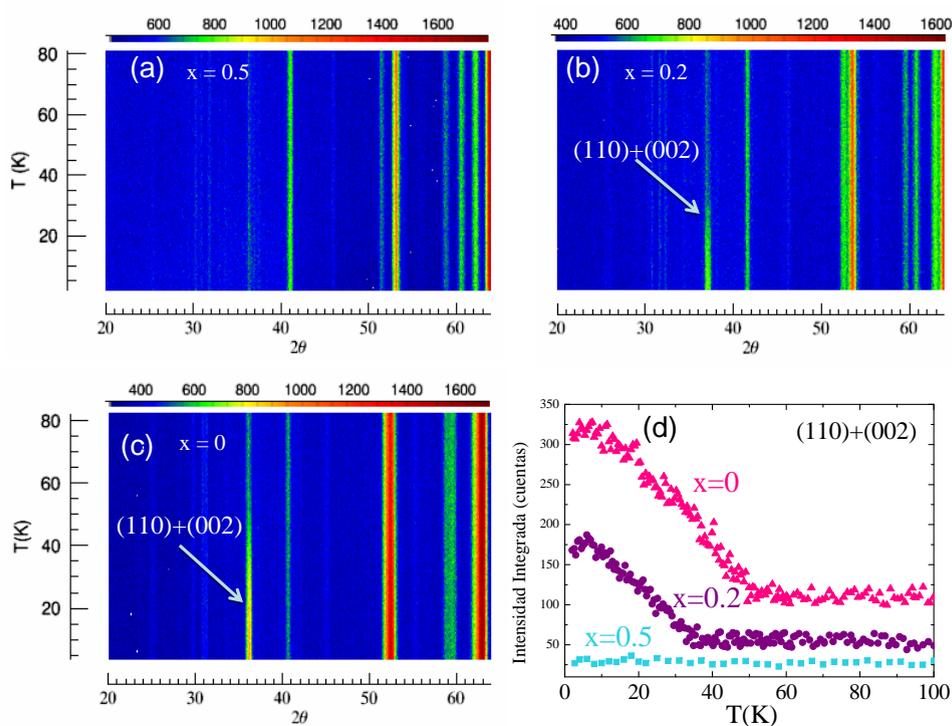


Figura 4.31: Termodifractogramas de neutrones de las muestras (a) $\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, (b) $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ y (c) $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. (d) Dependencia con la temperatura del primer pico FM de las tres muestras.

En el caso de la muestra $x = 0.5$ no se aprecian cambios notables (fig. 4.31(a)) confirmando la ausencia de ordenamiento magnético en esta muestra en analogía a lo observado para el $\text{TbMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ tal y como se indicó en la sección 4.4.1. Sin embargo, los patrones para $x = 0$ y 0.2 muestran un aumento repentino en la intensidad del primer pico que corresponde a las reflexiones nucleares (110) + (002) y que podemos identificar con la existencia de un estado fundamental FM en ambos casos. La distorsión ortorrómbica de estos sistemas no permite determinar la orientación de los momentos de la subred de Mn mediante difracción en polvo. Por ello, el modelo utilizado para refinar los patrones de difracción sitúa a los espines en la diagonal del cuerpo. Bajo estas condiciones, los momentos magnéticos a 2.5 K son $3.7(1)$ y $2.3(1) \mu_B$ por

átomo de Mn para $x = 0$ y 0.2 respectivamente. El primero de estos valores se aproxima al valor esperado para la contribución de los momentos del Mn^{3+} ($4 \mu_B$ por Mn) y está de acuerdo con lo observado experimentalmente en el caso del $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ [46]. El último valor confirma el ordenamiento FM de la mayoría de los cationes Mn^{3+} en el $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$.

En la figura 4.31 (d) se compara la dependencia con la temperatura de las intensidades del primer pico FM en las tres muestras. No se observa ninguna anomalía en la muestra de $\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ en todo el rango de temperaturas, mientras que la intensidad de este pico comienza a crecer a unos 50 K en el caso del $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ que alcanza la saturación en torno a 10 K. En el caso del $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, el pico comienza a crecer a uno 35 K, alcanzando el máximo valor a unos 6 K para después decaer algo a más baja temperatura.

4.5.3. Medidas magnéticas

Se han llevado a cabo medidas de imanación en función de la temperatura y del campo magnético a lo largo de la serie.

A alta temperatura todas las muestras se comportan como paramagnetos convencionales. Este comportamiento puede observarse en la figura 4.32, donde se presenta la inversa de la susceptibilidad molar ($\chi_M = M/H$) medida a un campo de 100 Oe en función de la temperatura. Las líneas rectas representan el ajuste a la ley de Curie–Weiss, que se sigue en un amplio rango de temperaturas. El ajuste a esta ley se lleva a cabo en un rango de temperaturas $90 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ para todas las muestras, con la excepción del $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, con una región lineal más corta. En este caso, el ajuste se efectúa entre 150 y 300 K. Los ajustes proporcionan los parámetros recogidos en la tabla 4.11, donde se aprecia que la constante de Curie, C , aumenta conforme lo hace el contenido de Tb. En consecuencia, los momentos efectivos paramagnéticos, ρ_{ef} , siguen la misma tendencia. Esto puede explicarse al considerar la contribución de dos cationes paramagnéticos (Mn^{3+} y Tb^{3+}). Considerando los valores teóricos de los momentos paramagnéticos utilizados en la sección 4.4.3.1 para el Tb^{3+} y el Mn^{3+} . En conjunto, el acuerdo entre los momentos experimentales y teóricos es bastante bueno y la diferencia más grande se observa para el $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. El valor positivo de la constante de Weiss para la muestra pura de La revela que las interacciones FM son predominantes en este compuesto. Conforme se diluye la subred de La con Tb, el valor de θ decrece y cambia su signo para $x = 0.6$, indicando la prevalencia de interacciones AFM para las muestras ricas en Tb.

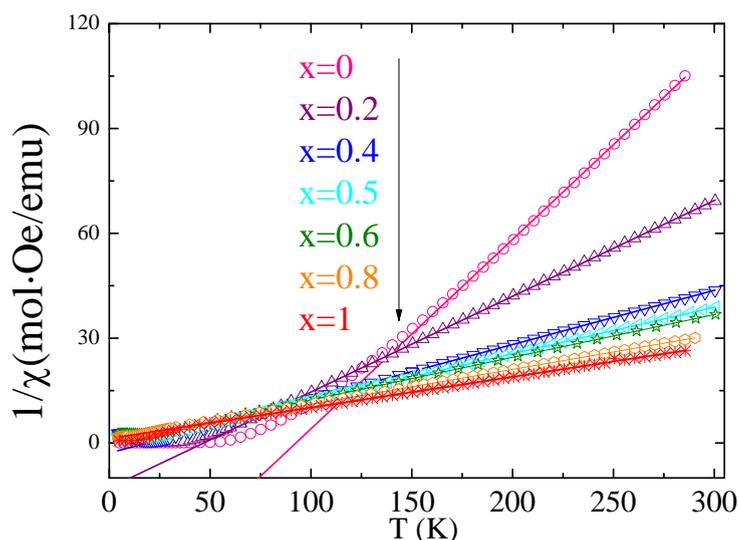


Figura 4.32: Inversa de la susceptibilidad molar para la serie de $La_{1-x}Tb_xMn_{1/2}Sc_{1/2}O_3$ frente a la temperatura, bajo un campo magnético aplicado de 100 Oe. Las rectas representan los ajustes a una ley de Curie–Weiss.

Tabla 4.11: . Parámetros magnéticos - Constante de Curie, parámetro de Weiss, momentos paramagnéticos efectivos experimentales y teóricos –obtenidos de ajustes a una ley de Curie–Weiss representados en la figura 4.32.

x	C(emu·K/mol)	θ (K)	$\rho_{ef}(\mu_B/f.u.)$	$\rho_{teo}(\mu_B/f.u.)$
0	1.84	91.0	3.84	3.46
0.2	3.65	46.8	5.40	5.56
0.4	6.44	18.3	7.18	7.06
0.5	7.52	7.7	7.76	7.70
0.6	8.20	-0.7	8.10	8.30
0.8	10.03	-10.9	8.96	9.35
1	13.35	-14.6	10.34	10.32

A bajas temperaturas se observan anomalías en las curvas de imanación en todas las muestras. En la figura 4.33 (a) se representa la susceptibilidad molar en condiciones ZFC (enfriando sin campo) y FC (enfriando con campo) de la serie, a un campo aplicado de 100 Oe. Las dos curvas divergen a ciertas temperaturas (T_{irr}) dando lugar a dos evoluciones en todas las muestras, aunque existen diferencias dependiendo del contenido de La/Tb.

En el compuesto puro de La, la curva ZFC presenta un fuerte pico para $T_p \sim 38$ K. Por debajo de esta temperatura, la imanación de la muestra decrece continuamente conforme lo hace la temperatura. Por el contrario, la curva FC

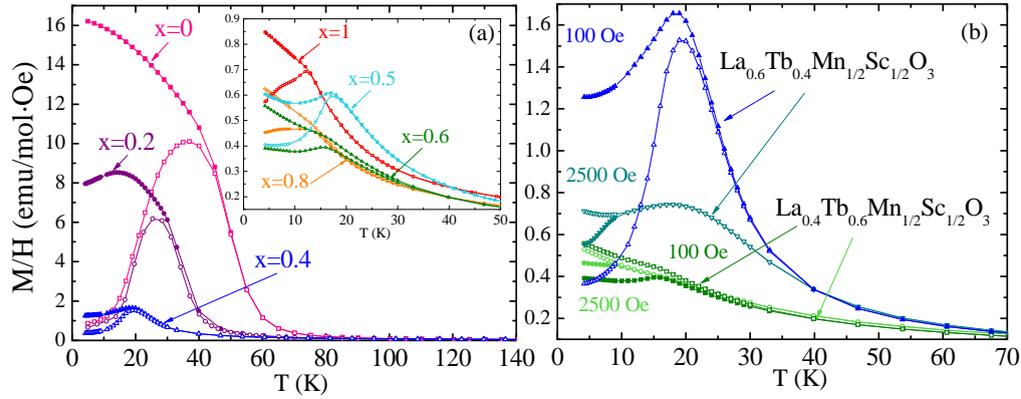


Figura 4.33: Curvas de susceptibilidad molar (M/H) enfriando con (FC, símbolos cerrados) y sin campo (ZFC, símbolos abiertos) aplicado para (a) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$), con un campo aplicado de 100 Oe. Inset: curvas ZFC y FC para $x \geq 0.5$ y (b) para $x = 0.4$ y 0.6 , bajo campos de 100 y 2500 Oe.

crece continuamente conforme decrece la temperatura, alcanzando una pendiente máxima para $T_C=50\text{K}$, temperatura que coincide con T_{irr} . La forma de la curva FC para esta muestra reproduce el comportamiento esperado para una transición FM. La sustitución de La por Tb provoca un decrecimiento tanto de T_p como de T_{irr} junto con un decrecimiento del valor de la imanación a bajas temperaturas. En el caso de la muestra de $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, la curva ZFC es similar a la del compuesto padre, salvo por el mencionado decrecimiento de la imanación. Sin embargo, la curva FC presenta también un máximo a 14.5 K al que sigue una leve caída de la imanación al enfriar. Este no es el comportamiento esperado para una transición FM convencional o para sistemas con clusters superparamagnéticos no interaccionantes, donde las curvas de imanación FC crecen monótonamente conforme decrece la temperatura [113]. Este pico en las curvas FC se observa hasta composiciones $x = 0.5$. Para $x = 0.6$, las curvas FC muestran de nuevo un ligero crecimiento conforme decrece la temperatura. En este rango de composiciones, el máximo en la curva ZFC es más redondeado y no presenta un fuerte decaimiento por debajo de T_p . Este efecto puede correlacionarse con el paramagnetismo de los cationes Tb^{3+} , cuya contribución aumenta conforme lo hace el valor de x . Por otro lado, T_p decrece continuamente conforme aumenta la cantidad de Tb, lo cual sugiere que las interacciones FM se debilitan con el aumento de la "presión química" en la celda unidad.

El origen de la irreversibilidad térmica parece ser común para todas las muestras, aunque los termodifractogramas de neutrones sólo hayan revelado FM de largo alcance en las muestras $x = 0$ y 0.2 . Esto podría adscribirse a

la presencia de diferentes interacciones magnéticas competitivas que dominan los ciclos térmicos de manera distinta, aunque las paredes de dominio también podrían jugar un papel importante en las muestras FM.

Por otro lado, el pico en las curvas ZFC es más achatado y se desplaza a más baja temperatura conforme se aumenta el campo magnético aplicado, tal y como puede observarse en la figura 4.33 (b) que compara las curvas FC y ZFC para dos de las muestras con campos aplicados de 100 y 2500 Oe. El aumento del campo aplicado también conlleva un decrecimiento de T_{irr} , que además tiene lugar por debajo del pico en la imanación a campos de 2500 Oe. En los compuestos ricos en Tb, el pico se transforma en un hombro, tal y como puede apreciarse en la figura 4.33 (b) para $x = 0.6$. Se han observado comportamientos similares para sistemas tipo vidrio de espín o *cluster glass*, en los que campos magnéticos elevados hacen que desaparezca la irreversibilidad magnética [114, 115].

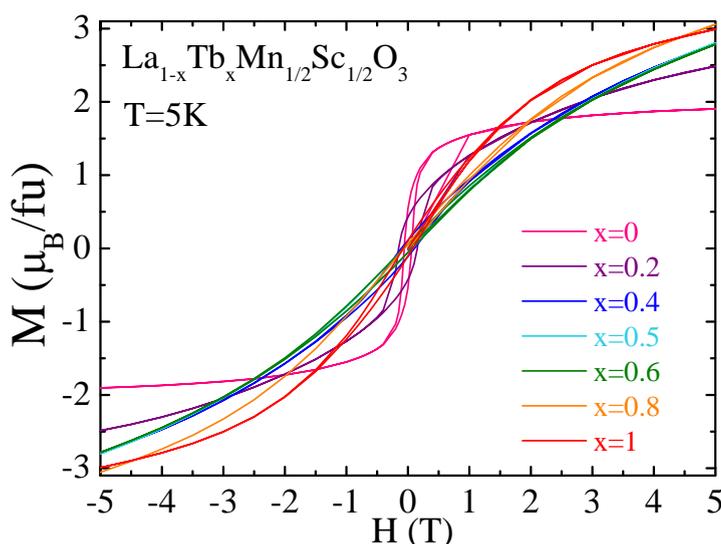


Figura 4.34: Imanación isotérmica para la serie de compuestos La_{1-x}Tb_xMn_{1/2}Sc_{1/2}O₃ a una T=5K.

Las medidas de imanación en función del campo magnético a una temperatura de 5 K se presentan en la figura 4.34. La muestra de LaMn_{1/2}Sc_{1/2}O₃ muestra un ciclo de histéresis típico de un material FM duro, con un campo coercitivo de ~ 0.06 T y una remanencia de $0.53 \mu_B/\text{fu}$ ³. A unos 5 T se alcanza prácticamente la saturación magnética, con un valor de $3.8 \mu_B/\text{Mn}$, muy cerca del valor esperado de $4 \mu_B/\text{Mn}$ para una subred de Mn totalmente

³un material FM se considera duro si presenta un campo coercitivo por encima de 0.125 T [116]

polarizada. Además, este valor está en acuerdo con el obtenido del refinamiento del momento magnético a partir de los datos de difracción de neutrones. La sustitución de La por un 20 % de Tb conlleva el endurecimiento de la contribución FM, dado que el campo coercitivo aumenta hasta ~ 0.15 T. Además, conforme aumenta el contenido de Tb lo hace la imanación a altos campos y también la contribución paramagnética, aunque este incremento no es lineal con el aumento de contenido de Tb.

Las muestras comprendidas en el rango $0.4 \leq x \leq 0.6$ presentan ciclos de histéresis similares, caracterizados por una fuerte inclinación con valores de coercitividad similares a los de la muestra pura de La, pero con una remanencia menor ($0.06 \mu_B/\text{fu}$). Para $x = 0.8$ y 1 hay un fuerte aumento de la magnetización a altos campos, aunque la forma del ciclo de histéresis se mantiene y no se alcanza la saturación.

Dada la dependencia con la frecuencia observada en la muestra pura de Tb (fig. 4.23), procedemos a caracterizar la presencia de procesos dinámicos en las anomalías magnéticas a partir de medidas de susceptibilidad AC en algunas muestras representativas. Las figuras 4.35 y 4.36 muestran la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad AC a diferentes frecuencias del campo magnético alterno, para las composiciones $x = 0, 0.2$ y 0.5 . La parte real (χ') muestra un pico cuya intensidad decrece conforme aumenta la frecuencia. La temperatura característica del máximo (T_p) aparece desplazada ligeramente a más alta temperatura con respecto a las medidas DC (comparar con la figura 4.33 (a)). La parte imaginaria (χ'') también presenta un pico a más baja temperatura que χ' . En particular, el pico en χ' coincide prácticamente con el punto de inflexión de las curvas χ'' .

Por otra parte, en estos compuestos se aprecian diferencias significativas dependiendo de la composición La/Tb. En el caso de la muestra pura de La (fig. 4.35(a)), el valor de T_p no varía monótonamente con la frecuencia y el máximo desplazamiento con la frecuencia, esto es, el parámetro p (ver sección 4.4.3.2), se encuentra por debajo de 0.002. Esta variación se encuentra dentro de los límites del error en la medida y es bastante más pequeña que el valor convencional esperado para un vidrio de espín [107]. Además, el valor máximo de χ' y χ'' a T_p decrece conforme aumenta la frecuencia. Este comportamiento es poco habitual en un sistema vidrio de espín, donde la disminución de la magnitud de $\chi'(\omega)$ a la temperatura del pico está correlacionada con un aumento en magnitud de $\chi''(\omega)$ a dicha temperatura, debido al desfase de $\pi/2$ entre ambas respuestas al campo AC. Así, teniendo en cuenta la presencia de correlaciones FM de largo alcance en el $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, este comportamiento dinámico puede asociarse a procesos dinámicos de las paredes de dominio. Se ha observado un comportamiento similar en aleaciones metálicas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [117],

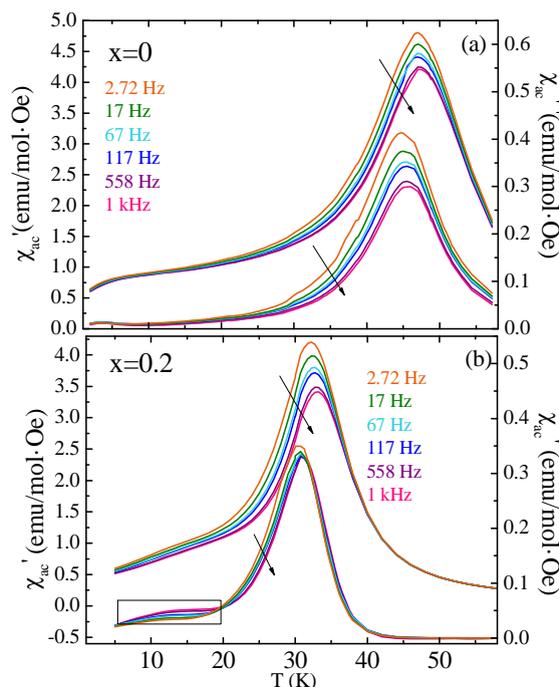


Figura 4.35: Susceptibilidad magnética AC en fase (χ') y contrafase (χ'') para (a) $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ (b) $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. El campo magnético AC tiene una amplitud de 4 Oe. Las flechas indican la dirección del aumento de la frecuencia y el rectángulo en (b) marca la región de paso a una región tipo vidrio de espín (ver texto).

atribuido a fenómenos de adaptación magnética que provienen del movimiento de las paredes de dominio, acopladas a los defectos intrínsecos que actúan como fuerzas de anclaje [118].

Tal y como puede apreciarse en la figura 4.35 (b), el comportamiento de la muestra $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ es similar al de la pura de La. Se observan cambios similares en la magnitud de χ' y χ'' a T_p , aunque en este caso se aprecia un desplazamiento notable a más alta temperatura conforme aumenta la frecuencia, de tal forma que en este caso $p = 0.008$ para el pico en χ' . Este valor sigue siendo pequeño, pero comparable a lo observado para algunos vidrios de espín metálicos (ver tabla 4.8 y ref. [107]). Teniendo en cuenta que el termodifractograma de esta muestra revela la existencia de ordenamiento FM (figura 4.31(c)) que no llega a alcanzar la imanación de saturación teórica, es posible que estemos ante la coexistencia de un estado FM y un estado *glassy* para la composición $x = 0.2$. Este comportamiento ha sido observado en perovskitas de $\text{La}_{0.87}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [105]. Esta hipótesis viene apoyada por la observación, por debajo de 19 K, de un cambio en el comportamiento de $\chi''(T)$

con la frecuencia, que por debajo de esa temperatura sigue el comportamiento esperado de un vidrio de espín (región enmarcada en la figura 4.35 (b)) y aumenta la magnitud de χ'' conforme lo hace la frecuencia.

Las magnitudes de χ' y χ'' para $x = 0.5$ y 1 siguen comportamientos opuestos conforme aumenta la frecuencia, disminuyendo la primera y aumentando la segunda, tal y como se espera para sistema tipo vidrio de espín (fig. 4.36 y fig. 4.23 de la sección 4.4.3.2). El desplazamiento del pico de la componente real alcanza valores $p \sim 0.05$ para ambos compuestos, típicos de vidrios de espín aislantes [107].

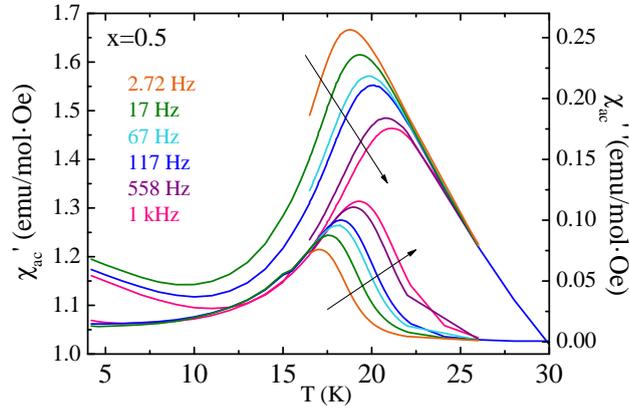


Figura 4.36: Susceptibilidad magnética AC en fase (χ') y contrafase (χ'') para $\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. El campo magnético AC tiene una amplitud de 4 Oe. Las flechas indican la dirección del aumento de la frecuencia.

Con el objeto de caracterizar el proceso de congelación de los espines en estos sistemas, estudiamos la dependencia de la frecuencia de T_p de las muestras $x = 0.2, 0.8$ y 1. Dado que en esta ocasión somos capaces de distinguir bien los picos a varias frecuencias de excitación, se ampliará el proceso seguido en la sección 4.4.3.2 para la muestra de $\text{TbMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. Primero, se probará a ajustar los datos a una ley de Arrhenius. Los clusters superparamagnéticos no interactuantes se describen de acuerdo a esta ley, que adquiere la forma

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B T_p}$$

donde E_A es también la barrera de energía anisotrópica y τ_0 representa igualmente el tiempo de relajación característico que describe la escala de tiempos de las fluctuaciones dinámicas [107]. Los mejores ajustes (que no se muestran en esta memoria) para estas muestras proporcionan valores de $E_A/k_B > 1000\text{K}$ y $\tau_0 \sim 10^{-30}\text{s}$, sin sentido físico.

De acuerdo con este resultado, conviene tener en cuenta dos aproximaciones para entidades magnéticas interactuantes: la ley fenomenológica de Vögel–Fulcher (ver página 129) y una ley de potencias que proviene de un reescalado dinámico cerca de la temperatura de transición T^* . La primera se explica en la página 129, donde T_0 marca la temperatura de interacción entre espines o clusters magnéticos. En la segunda se asume una transición de fase real, con cierta temperatura crítica T^* , de tal forma que la relación entre el tiempo de relajación y la longitud de coherencia ξ es de la forma $\tau \sim \xi^z$, siendo $\xi \sim \left(\frac{T_p}{T_p - T^*}\right)^\nu$ [107], por lo que ξ diverge cuando $T_p(\omega)$ se aproxima a T^* . La ley de potencias adquiere la siguiente expresión:

$$\tau = \tau^* \left(\frac{T_p}{T_p - T^*} \right)^{z\nu} \quad (4.5)$$

donde el producto $z\nu$ representa el exponente crítico dinámico.

Se procede utilizando la metodología descrita por J. Souletie *et al.* en la referencia [110] para obtener los valores de T_0 (tal y como se explica en la página 129) y de T^* . En el segundo caso, la temperatura T^* se obtiene de la intersección de $\ln\Delta T_p(\nu)/\Delta \ln\nu$ y la temperatura promedio $\bar{T}_p = T_p(\nu) + \Delta T_p(\nu)/2$. Los resultados de ambos ajustes, que se muestran en la figura 4.37, se recogen en la tabla 4.12.

Tabla 4.12: . Parámetros obtenidos de los ajustes de la figura 4.37 a una ley de Vögel–Fulcher (T_0 , τ_0 , E_A/k_B) y a una ley de potencias (T^* , τ^* , $z\nu$.)

x	Vögel–Fulcher			Ley de Potencias		
	T_0 (K)	τ_0 (s)	E_A/k_B (K)	T^* (K)	τ^* (s)	$z\nu$
0.2	31.3	$2.8 \cdot 10^{-6}$	9	31.8	$4.3 \cdot 10^{-10}$	4.2
0.5	14.6	$3.0 \cdot 10^{-8}$	68	16.9	$1.0 \cdot 10^{-9}$	8.7
1	11.0	$9.7 \cdot 10^{-9}$	45	12.5	$1.4 \cdot 10^{-10}$	8.7

Las tres muestras presentan valores razonables de E_A/k_B y de τ_0 (ver tabla 4.9 y datos de referencia [110]). La muestra de La_{0.8}Tb_{0.2}Mn_{1/2}Sc_{1/2}O₃, con transición de fase FM, muestra una energía de activación menor y el tiempo de relajación más elevado. En las tres muestras, el valor de τ_0 es mayor que los valores esperados para vidrios de espín canónicos ($\sim 10^{-13}$ s). No obstante, τ_0 viene determinado por la reorientación o giro del momento magnético atómico (espín) en vidrios de espín, de tal forma que valores de τ_0 más pequeños pueden asociarse a nanoagregados de espines (*clusters*) en lugar de a espines atómicos [111].

En la figura 4.37 (b) se presentan los ajustes a la ley de potencias (tomando logaritmos en la ecuación (4.5)). Se obtienen relaciones lineales similares para

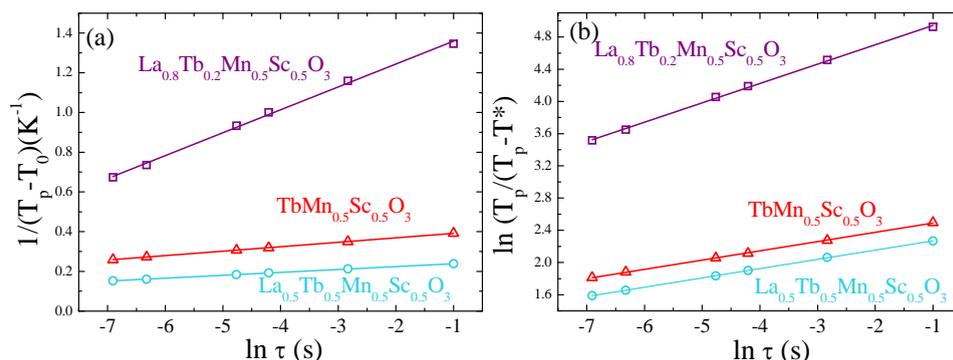


Figura 4.37: Ajustes de la dependencia con la frecuencia de T_p a (a) una ley de Vögel–Fulcher y (b) una ley de potencias.

las tres muestras, con un buen acuerdo entre los puntos experimentales y los ajustes lineales. Los valores obtenidos de los parámetros que proporciona la ley de potencias se recogen en la parte derecha de la tabla 4.12. El rango de valores del parámetro $z\nu$, entre 4.2 y 10.2, está de acuerdo con lo obtenido en compuestos tipo *glassy* [110], mientras que τ^* presenta valores por encima de lo esperado para un vidrio de espín canónico, de acuerdo con la hipótesis de *cluster glass* [105, 111].

4.6. Conclusiones

La serie de compuestos de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ no puede sintetizarse en su totalidad mediante el método cerámico, debido a la aparición de fases competitivas para concentraciones de Ga por encima del 40–50%. Estas fases son muy estables a alta temperatura, como el granate y el Tb_3GaO_6 . Sin embargo, probando rutas alternativas de síntesis ha sido posible obtener concentraciones más allá del 50% de contenido en Ga. La más fructífera ha resultado ser el calentamiento y enfriamiento rápido en agua (*quenching*) de geles amorfos. De esta forma ha sido posible estudiar la sustitución homovalente de Mn^{3+} por Ga^{3+} en la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ hasta una concentración de 70% de ion dopante, con estructura ortorrómbica *Pbnm*. La evolución de los parámetros de red indican una disminución progresiva y leve del volumen de la celda unidad, lo cual es esperable debido al tamaño similar de los iones Mn^{3+} y Ga^{3+} . Las distancias interatómicas *B–O* se mantienen hasta concentraciones intermedias de iones dopantes, a partir de las que la distancia *B–O*(2) más larga disminuye y con ella la distorsión del octaedro BO_6 , que no llega a hacerse regular ni siquiera para concentraciones $x = 0.7$. Esta tendencia se mantiene a nivel local: el análisis EXAFS en el umbral K del Mn indica que los octaedros

de MnO_6 mantienen la distorsión tetragonal al menos para concentraciones $x < 0.4$ y para una concentración $x = 2/3$ la distancia más larga Mn–O(2) se acorta un 35%. Aunque este comportamiento es similar a lo observado en el $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, puede ser objeto de trabajo futuro intentar confirmarlo, dadas las expectativas en la consecución de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$.

La serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ puede prepararse por el método cerámico para cualquier valor de x , por lo que su estudio estructural ha sido más detallado. La estructura cristalográfica se mantiene ortorrómbica, $Pbnm$, a lo largo de toda la serie. La sustitución homovalente de Mn^{3+} por Sc^{3+} induce una pequeña y monótona variación en los parámetros de red, lo que conlleva un incremento en el volumen de la celdilla, tal y como se espera dado el mayor radio iónico del átomo de Sc [96]. Al mismo tiempo, la inclinación promedio de los octaedros de BO_6 se incrementa ligeramente conforme lo hace la dilución. Los ajustes de difracción en polvo indican que la distorsión tetragonal de los octaedros BO_6 disminuye mientras aumenta el contenido de Sc, dando lugar a un octaedro BO_6 prácticamente regular para $x = 0.9$. Por otro lado, el análisis EXAFS en el umbral K del Mn muestra que los octaedros MnO_6 mantienen la distorsión tetragonal, como en el TbMnO_3 , incluso para las mayores concentraciones de Sc, poniendo de manifiesto la gran estabilidad de este tipo de distorsión en estos sistemas. Estos dos fragmentos de información son complementarios y nos proporcionan una descripción realista de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$. Así, están compuestas por una distribución aleatoria de octaedros regulares de ScO_6 y distorsionados de MnO_6 . Además, la distancia Mn–O más larga la encontramos siempre en el plano ab, tal y como se deduce de la comparación de la Fig. 4.8. De esta forma, la sustitución por Sc produce una perturbación mínima a nivel local tanto en la estructura como en los estados electrónicos del entorno local del Mn. Así, por una parte, el estado de valencia del Mn se mantiene a lo largo de toda la dilución (+3) y, por otra parte, el octaedro MnO_6 muestra siempre la misma distorsión, cuya orientación se mantiene en la red cristalina. Este comportamiento contrasta con el observado en la serie de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ y de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, donde la distorsión tetragonal de los octaedros de MnO_6 disminuye con la sustitución de Ga [89, 100] y, en el primer caso, la aparición de ferromagnetismo coincide con la presencia de octaedros regulares de MnO_6 . La estabilidad de la distorsión tetragonal en los octaedros de MnO_6 en el $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ impide la formación de un estado fundamental ferromagnético para $x = 0.5$ y sugiere la estrecha relación entre la estructura local entorno al Mn^{3+} y el comportamiento magnético en muestras diluidas.

Por otro lado, a pesar del mínimo efecto que tiene la dilución con Sc sobre la estructura local, el orden magnético del TbMnO_3 se ve fuertemente afectado. Observamos por difracción de neutrones que el momento magnético del Mn^{3+} ,

en su fase ordenada, decrece para $x = 0.1$ y que el vector de propagación de la modulación magnética tiende a un valor conmensurado $\vec{k}_{Mn} = (0, \sim 1/4, 0)$. Los efectos de la supresión de los ordenamientos magnéticos son más drásticos en el caso del Sc que del Ga, debido principalmente a la evolución de sus propiedades estructurales: mientras que el Ga mantiene el tamaño de la celda unidad, el Sc hace que la celda aumente y los ángulos $\langle B - O - B \rangle$ disminuyan, en detrimento de las interacciones magnéticas de superintercambio.

Las interacciones magnéticas competitivas a primeros y segundos vecinos (J_{Mn-Mn} , J_{Mn-Tb} , J_{Tb-Tb}), junto con el mecanismo de Dzyaloshinsky–Moriya (D_{Mn-Mn}) en el sistema frustrado del $TbMnO_3$ explican la ruptura de simetría de inversión espacial, que permite la aparición de la ferroelectricidad. Hay por tanto un acoplamiento entre el ordenamiento magnético inconmensurado y la ferroelectricidad en el $TbMnO_3$. Dentro de este modelo, el efecto de diluir ligeramente la subred de Mn con iones no magnéticos ($x \leq 0.1$) debería enmarcarse dentro la teoría de la percolación, que explicaría un efecto continuo y menos dramático en el ordenamiento magnético en lugar de la drástica supresión del orden de las subredes de espines tanto del Mn como del Tb. En nuestro sistema, el ordenamiento magnético de largo alcance desaparece para composiciones ($x = 0.3$, para ambas diluciones) que contienen una concentración de iones magnéticos que dobla el límite de percolación del sistema. Conviene recordar que el $TbMnO_3$ presenta una red magnética frustrada y no es una perovskita simple e isotrópica. Pero incluso para este caso, el efecto de la dilución (para bajas concentraciones) no debería suponer la supresión total del orden magnético, aunque sí se modificasen las interacciones magnéticas del sistema. Esta supresión tan drástica del orden magnético podría ser entendida en términos de unas interacciones magnéticas a primeros vecinos con baja dimensionalidad. Así, para una red bidimensional cuadrática $p \sim 0.59$ y para una cadena lineal se tiene que $p = 1$ [119]. Además, la fuerte anisotropía magnética observada en el $TbMnO_3$ (ref. [36]) respalda una anisotropía direccional de estas interacciones magnéticas.

En resumen, la sustitución del Mn por Sc en la red del $TbMnO_3$ no modifica de manera significativa los octaedros MnO_6 por lo que esta serie es el ejemplo ideal para estudiar los efectos de la dilución magnética. Los cambios bruscos que se observan, en ambas series, en las propiedades magnéticas para pequeñas diluciones indican que el orden magnético de largo alcance es muy sensible a las impurezas, además de que es necesaria una composición coherente de largo alcance para que tenga lugar el ordenamiento magnético inconmensurado. Por todo ello, las interacciones magnéticas en el $TbMnO_3$ deben presentar una fuerte anisotropía de baja dimensionalidad además de presentar un fuerte acoplamiento entre los ordenamientos del Mn y el Tb. De esta forma, en ambas series, la dilución de la subred magnética lleva a la apari-

ción de un comportamiento de tipo vidrio de espín no canónico, caracterizado por las curvas de susceptibilidad AC, cuyas composiciones intermedias siguen una ley de Vögel-Fulcher característica de un comportamiento *glassy*.

El dopaje con iones no magnéticos también va en detrimento del ordenamiento FE. Es posible apreciar que la transición no desaparece para las muestras con baja concentración de iones dopantes ($x < 0.1$). Sin embargo, la temperatura a la que esta se produce decrece y el pico asociado se ensancha considerablemente. Este resultado corrobora que la FE en el TbMnO_3 viene inducida por la transición del ordenamiento magnético no colineal del metal de transición, ya que cuando el orden magnético se suprime, la transición FE también desaparece.

En definitiva, la sustitución de Mn por iones no magnéticos en el TbMnO_3 , lejos de mejorar sus propiedades multiferroicas, tiende a suprimirlas. Sin embargo, este estudio ha permitido arrojar luz sobre los mecanismos que dan lugar a este fenómeno: la dilución con iones no magnéticos conlleva la desaparición de interacciones magnéticas competitivas. De esta forma, se confirma que la ruptura de simetría de inversión espacial en un sistema magnético frustrado que presenta interacciones magnéticas competitivas a primeros y a segundos vecinos es clave para la aparición de la FE.

En lo que se refiere al estudio de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, éste ha clarificado el papel que juega la presión química en las perovskitas $\text{RMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$. Las medidas de difracción de neutrones revelan que el $\text{LaMn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ desarrolla una componente FM de largo alcance, en lugar de ser un vidrio de espín que transita a un estado FM bajo la presencia de un campo magnético externo tal y como se afirma en estudios previos [90]. La sustitución de La por Tb provoca una disminución del volumen de la celda unidad que afecta de manera distinta a la subred de metales de transición. Mientras que los enlaces R–O decrecen monótonamente conforme aumenta el contenido de Tb, la distancia B–O se mantiene, dada la ausencia de cambios en el estado de oxidación del Mn^{3+} . Esto provoca tensiones en la celda que se liberan con la disminución de los ángulos $\langle B - O - B \rangle$, que va desde 152° para R=La hasta 143.5° para R=Tb. Este decrecimiento debilita las interacciones FM de superintercambio (ver sección 1.3.2) entre primeros vecinos y favorece las correlaciones AFM entre segundos vecinos, tal y como se espera en sistemas RMnO_3 [40].

La aparición de interacciones competitivas destruye el FM de largo alcance, que no se presenta plenamente en el $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, donde coexisten el FM y un estado magnético tipo *glassy*, que se observa también en manganitas dopadas con Fe [120]. El aumento de la concentración de Tb frente al La da lugar a nanoagregados magnéticos, cuyas propiedades magnéticas se ase-

mejor a las de un vidrio de espín. Por otro lado, todas las muestras presentan irreversibilidad magnética (ZFC–FC) en las curvas $M(T)$, además de comportamiento dinámico en la susceptibilidad AC. La dependencia con la frecuencia de $\chi(T)$ puede analizarse utilizando tanto la ley de Vogel–Fülcher como una ley de potencias en las muestras $x = 0.2, 0.5$ y 0 . En ambos casos, los ajustes son igualmente satisfactorios y los tiempos de relajación son mayores que los esperados para un vidrio de espín convencional, lo cual sugiere la presencia de clusters magnéticos en estas muestras.

Capítulo 5

Efectos de la sustitución de Mn por un metal de transición magnético

5.1. Introducción

En óxidos mixtos de Co y tierra rara con estructura de perovskita, el Co es trivalente y presenta una configuración electrónica $3d^6$ en un entorno octaédrico. La competición entre la energía de Coulomb (U) y el desdoblamiento por campo cristalino (Δ) puede dar lugar a diferentes configuraciones de sus niveles electrónicos dependiendo del tipo de ocupación de los niveles t_{2g} y e_g , tal y como se muestra en la figura 5.1. Así, cuando $U < \Delta$, el Co^{3+} adopta la configuración de bajo espín, con $S = 0$ y por lo tanto es un ion no magnético. Si $U > \Delta$ el Co^{3+} adquiere configuración de alto espín y $S = 2$, mientras que para una $U \sim \Delta$ se ha postulado la existencia de configuraciones de espín intermedias, con $S = 1$. En particular, en óxidos del tipo $R\text{CoO}_3$, con estructura $Pbnm$, donde $R = \text{Pr}, \dots, \text{Lu}$, este ion adquiere la configuración diamagnética de bajo spin a temperatura ambiente [121] y también en el caso del LaCoO_3 a baja temperatura [122]. Sin embargo, en este último compuesto la presencia de anomalías magnéticas a baja temperatura han sido explicadas por la transición a un estado excitado de espín intermedio [122].

Trabajos pioneros en el campo de las manganitas explican las propiedades magnéticas de compuestos del tipo $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ a partir de interacciones ferromagnéticas $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ [123], mientras que estudios posteriores apuntan a que la dilución favorece la evolución del estado de oxidación de estos iones, desde $\text{Mn}^{3+}\text{-Co}^{3+}$ hasta $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$, dando lugar a la aparición de interacciones positivas de superintercambio a través de los iones de oxígeno [124,125].

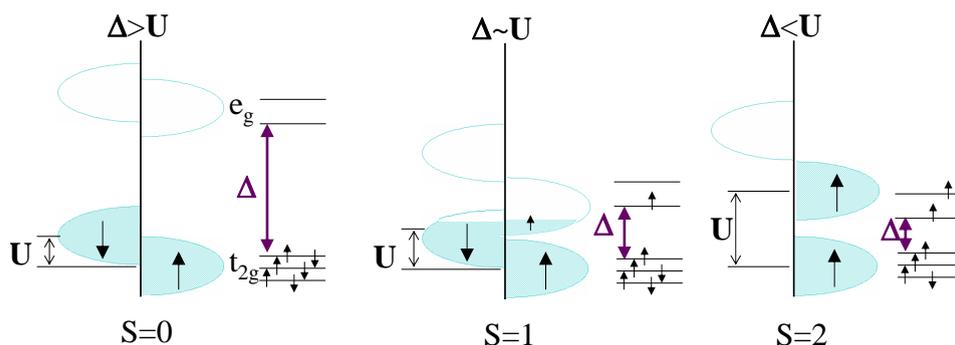


Figura 5.1: Posibles configuraciones electrónicas del ion Co^{3+} .

El Co^{2+} es un ion magnético, cuya configuración electrónica es $3d^7$. El Co^{2+} en configuración de alto espín presenta $S = 3/2$.

Por otro lado, en compuestos como el $LnMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, Ln =lantánido, se ha observado que la subred Mn–Co se ordena siguiendo una estructura tipo NaCl, lo cual da lugar a la formación de una doble perovskita con interacciones ferromagnéticas entre el Co^{2+} y el Mn^{4+} [126], además de transiciones metamagnéticas dependiendo del contenido de oxígeno [127]. Siguiendo esta misma línea, Park y colaboradores [128] encuentran, mediante experimentos de absorción, que la sustitución de Mn por Co en el compuesto $LaMn_{0.85}Co_{0.15}O_3$ favorece la presencia de Co^{2+} , pues el espectro de absorción en el umbral $L_{2,3}$ del Co es similar al del monóxido de cobalto, CoO. Además, el estudio del umbral $L_{2,3}$ del Mn revela un estado de valencia intermedia para este ion, dado que reproduce el espectro del compuesto de valencia mixta $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$. De esta forma, el estado ferromagnético en este compuesto se explicaría por el mecanismo de interacción de doble intercambio entre los iones Mn^{3+} – Mn^{4+} .

También se han estudiado otros compuestos con estados de valencia mixta como el $LaMn_{1-x}Ni_xO_3$, donde se encuentra Mn^{3+} – Mn^{4+} en la región de mayor concentración de Mn, mientras que en la de menor concentración se tiene un estado de valencia mixta del tipo Ni^{3+} – Ni^{2+} [129]. De esta forma existe una amplia variedad de interacciones magnéticas competitivas en la serie de $LaMn_{1-x}Ni_xO_3$, principalmente: AFM de superintercambio Ni–O–Ni y Mn^{n+} –O– Mn^{n+} , siendo $n=3$ o 4 ; FM de superintercambio Ni^{2+} –O– Mn^{4+} y FM de doble intercambio entre Mn^{3+} – Mn^{4+} [25]. Además, recientemente se ha observado acoplamiento magnetoeléctrico en láminas delgadas de la doble perovskita de La_2MnCoO_6 [130].

Con todos estos ingredientes, cabe esperar que aparezcan nuevas interacciones magnéticas a lo largo de la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$ dependiendo de las

configuraciones electrónicas de los átomos de Mn y Co. Por ello, se presenta en este capítulo una descripción detallada de las propiedades estructurales y el comportamiento magnético, en función de la temperatura y del campo magnético aplicado, a lo largo de la serie. Además, se intenta profundizar acerca de la influencia de la sustitución del Co sobre el estado magnético del Tb^{3+} , cuestión que no ha sido abordada todavía en la literatura.

5.2. Síntesis de la serie

La síntesis de esta serie se lleva a cabo también por el método cerámico (ver página 17), utilizando proporciones estequiométricas de Tb_4O_7 , MnCO_3 y Co_3O_4 . En el último paso de la síntesis por reacción de estado sólido se busca obtener la correcta estequiometría de oxígeno, para así evitar la presencia de vacantes. Por ello, en el caso de concentraciones $x = 0.1, 0.2$ éste último paso se realiza en atmósfera de Ar, de tal forma que el Mn y el Co tendrán previsiblemente estado de oxidación 3+. Conforme aumenta el contenido de Co, es factible la aparición de Co^{2+} y por tanto de Mn^{4+} , por ello, en el caso de las muestras $x = 0.3$ y 0.4 el paso final se realiza en aire. Para las concentraciones $x \geq 0.5$ el último paso se efectúa en atmósfera de O_2 y enfriando muy lentamente (a una velocidad de 1 K/min) para favorecer la homogeneidad en las diluciones.

Para certificar que las muestras adquieren la correcta estequiometría de oxígeno se llevan a cabo análisis cerimétricos. El resultado del contenido de oxígeno de las muestras se presenta en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: . Contenido de oxígeno obtenido mediante análisis por cerimetría de las muestras de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Compuesto	Estequiometría de oxígeno
TbCoO_3	3.02(1)
x=0.9	3.01(1)
x=0.8	3.01(1)
x=0.7	3.00(1)
x=0.6	3.02(1)
x=0.5	3.03(1)
x=0.4	2.99(1)
x=0.3	3.01(1)
x=0.2	3.03(1)

5.3. Caracterización Estructural

5.3.1. Estructura cristalina: difracción en polvo

Tal y como se indicó en la sección 5.1, en compuestos similares a la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$ se han observado estructuras tipo doble perovskita. Sin embargo, todos los patrones de difracción de rayos X permiten un ajuste a una estructura de perovskita simple tipo $Pbnm$. En la figura 5.2 se presenta la comparación de la celda unidad de ambos tipos de perovskita: mientras que en la perovskita simple (ABO_3) sólo existe un sitio cristalográfico para el metal de transición ($4b$), la doble ($A_2BB'O_6$), con estructura monoclinica $P2_1/n$, presenta dos sitios no equivalentes para los metales de transición ($2c$ para B y $2d$ para B'). En una doble perovskita ordenada, el octaedro BO_6 se encuentra rodeado, a primeros vecinos, de octaedros $B'O_6$ y viceversa. No obstante, en este tipo de estructuras es común encontrar defectos como los *antisites*, esto es, cierto porcentaje de iones B se colocan en la posición $2c$ y, por consiguiente, el mismo porcentaje de iones B' se sitúan en el sitio $2d$. Si la concentración de *antisites* es cercana al 50 %, la distribución de átomos en los dos sitios es la misma y la perovskita resultante es simple.

Mediante difracción de rayos X va a ser imposible discernir entre los iones de Mn y Co, dado que sus densidades electrónicas son extremadamente parecidas. Por ello la difracción de rayos X va a proporcionar ajustes óptimos tanto si ajustamos los picos de difracción a un modelo de perovskita simple $Pbnm$ como doble, con grupo espacial $P2_1/n$. Sin embargo, la longitud de dispersión neutrónica b_j del Mn es negativa, mientras que en el caso del Co adquiere un valor positivo, por lo que se tendrá un claro contraste entre ambos iones por medio de esta técnica, tal y como se aprecia en la parte inferior de la figura 5.2, que representa la simulación de los patrones de difracción que darían ambas estructuras, para $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$. La diferencia más notable es la ausencia de la reflexión (011) en la perovskita simple, que es la que se distingue en primer lugar en el caso de una perovskita doble. No obstante, dado que el ángulo β es muy próximo a 90° y la resolución angular de los rayos X es mejor que los neutrones, resulta conveniente estudiar las propiedades de la celdilla cristalográfica obtenida por difracción de rayos X.

Se presentan a continuación los resultados del ajuste a una perovskita simple distorsionada $Pbnm$ (ver tabla 5.2), obtenidos de los ajustes por el método Rietveld de los datos de difracción de rayos X.

En la tabla 5.2 puede apreciarse que el volumen de la celdilla disminuye conforme aumenta el contenido de Co, siendo el volumen de la muestra de $TbCoO_3$ un 10 % menor que la celdilla de $TbMnO_3$. Por otra parte, el eje b se

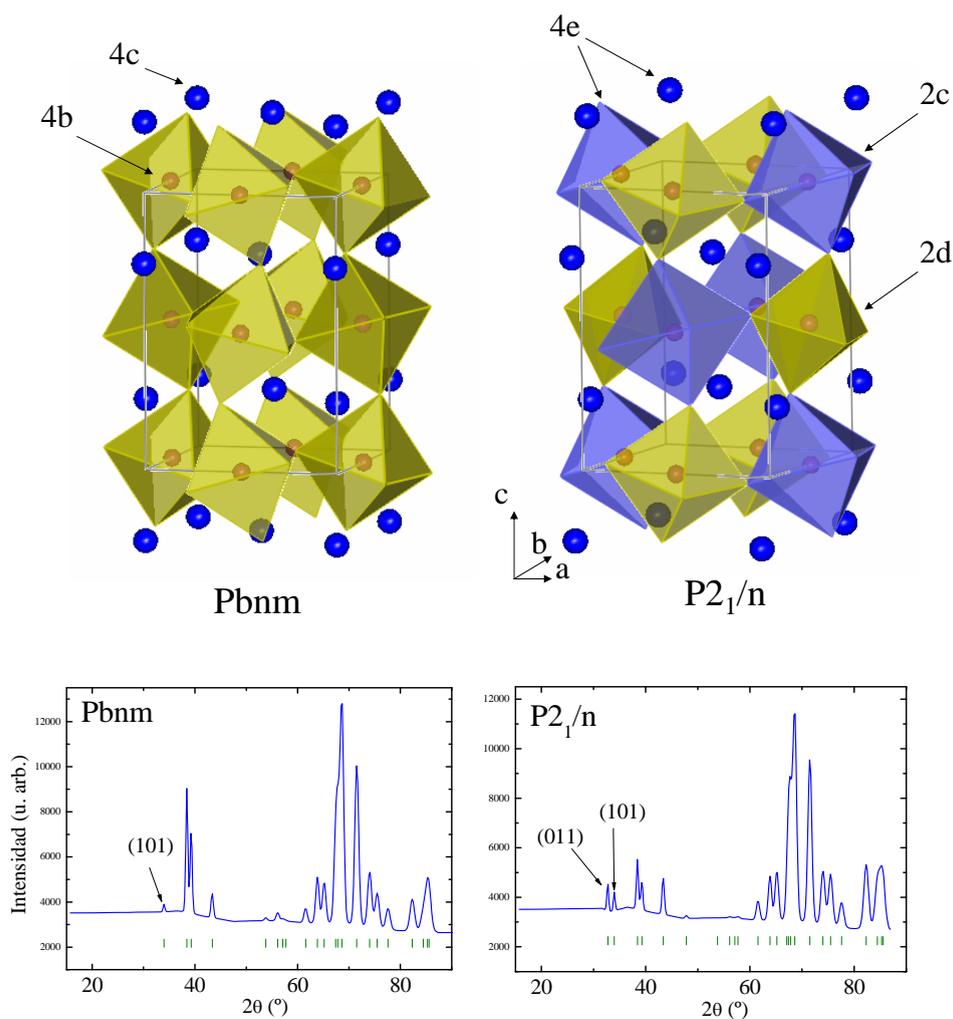


Figura 5.2: Panel izquierdo: estructura de perovskita simple ABO_3 con distorsión ortorrómbica, grupo espacial $Pbnm$, junto con el patrón de difracción de neutrones simulado a una $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ correspondiente a esta estructura para la composición $TbMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$. El metal de transición, B, se encuentra en la posición de Wyckoff $4b$, mientras que la tierra rara, A, se encuentra en la posición $4c$. Panel derecho: estructura de doble perovskita $ABB'O_3$, grupo espacial $P2_1/n$, junto con el patrón de difracción de neutrones simulado bajo las mismas condiciones que el Pbnm, suponiendo la presencia de un 10% de *antisites*.

acorta considerablemente, mientras que el a y el c apenas modifican su tamaño conforme aumenta la concentración de Co. Esto conlleva una disminución de la distorsión ortorrómbica en el plano ab . En los resultados de las distancias B–O el error que proporciona la difracción de rayos X es considerable, porque se están promediando dos octaedros diferentes y por la sensibilidad del

Tabla 5.2: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes a una red ortorrómbica $Pbnm$ de los patrones de difracción de rayos X en la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$.

	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
a (Å)	5.2952(2)	5.2913(1)	5.2904(1)	5.2830(1)	5.2754(2)
b (Å)	5.7862(2)	5.7124(1)	5.6524(1)	5.6082(1)	5.5794(2)
c (Å)	7.4375(2)	7.4760(2)	7.5082(2)	7.5132(2)	7.5077(2)
B-O(1)	1.996(2)	1.984(2)	1.941(3)	1.973(2)	1.978(2)
B-O(2)	2.210(5)	2.111(4)	2.053(6)	2.055(4)	2.019(5)
B-O(2)	1.907(5)	1.981(4)	2.018(5)	1.986(4)	1.980(5)
R_{Bragg} (%)	4.2	4.2	4.6	3.0	4.3
χ^2	3.9	3.7	3.8	2.3	4.6
	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$	$x=1$
a (Å)	5.2614(1)	5.2444(1)	5.2288(1)	5.2140(1)	5.1990(1)
b (Å)	5.5474(1)	5.5085(1)	5.4717(1)	5.4335(1)	5.3936(1)
c (Å)	7.4982(1)	7.4802(1)	7.4620(1)	7.4412(1)	7.4190(1)
B-O(1)	1.955(2)	1.949(3)	1.946(2)	1.931(2)	1.937(2)
B-O(2)	2.015(5)	1.983(4)	1.962(4)	2.002(7)	1.972(4)
B-O(2)	1.962(5)	1.968(4)	1.968(4)	1.921(7)	1.916(5)
R_{Bragg} (%)	4.8	3.5	3.9	3.0	4.7
χ^2	4.4	2.5	2.9	4.9	3.9

oxígeno. Este hecho conlleva la necesidad del estudio adicional con difracción de neutrones.

Los experimentos de difracción de neutrones se llevaron a cabo en el instrumento D1B ($\lambda = 2.52$ Å). Este difractómetro de alto flujo permite caracterizar cambios sutiles en picos magnéticos o de superestructura. Recientemente (2011) se ha instalado un nuevo detector y un nuevo colimador obteniéndose una mejor resolución angular (0.1°) y cubriendo un mayor rango de medida ($0 < 2\theta < 128^\circ$). El equipo usa filtros de grafito para disminuir la contribución de armónicos superiores de la longitud de onda usada. Sin embargo, en nuestras medidas hemos encontrado una contaminación de $\lambda/2$ cuantificada en un 0.68 %. Esto provoca que la reflexión (0 2 2) muy intensa dé lugar a un satélite perceptible donde se encontraría la reflexión (0 1 1) típica de una doble perovskita y que es prohibida por la simetría $Pbnm$. El ajuste con contaminación de $\lambda/2$ es el que se presenta en la figura 5.3 (a) para la muestra $x = 0.3$, y proporciona mejores parámetros de bondad que el ajuste a una perovskita doble. En el caso de las muestras $x = 0.4, 0.5$ y 0.6 el ajuste a un modelo de perovskita simple con contaminación de $\lambda/2$ no resulta satisfactorio, mientras que sí lo es en el caso de las concentraciones $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.8$ y 0.9 .

Así, para las concentraciones intermedias, el ajuste a una perovskita doble presenta mejores parámetros de bondad que el modelo de perovskita simple con contaminación de $\lambda/2$. En de la muestra $x = 0.5$ puede verse en la figura 5.3 (b).

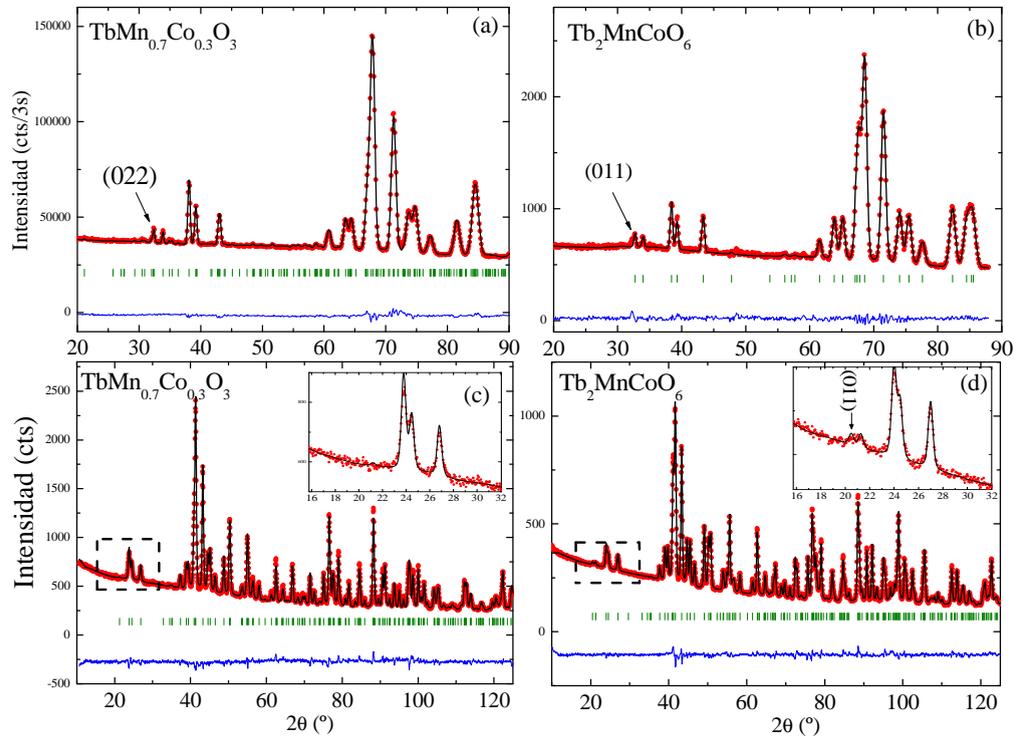


Figura 5.3: Patrones de difracción a temperatura ambiente obtenidos por neutrones (a) y (b) en D1B, $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, para la muestra $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ junto con el ajuste (línea negra) obtenido refinando una estructura ortorrómbica $Pbnm$, con contaminación $\lambda/2$ de un 0.68 % y para la muestra de $\text{TbMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ajustada a un modelo de doble perovskita. (c) y (d) en D2B, $\lambda = 1.59 \text{ \AA}$, para las mismas composiciones respectivamente y ajustando la $x = 0.3$ a una perovskita simple y la $x = 0.5$ a una doble, debido al pico de superestructura señalado y ampliado en el inset.

Para mayor seguridad, acudimos al instrumento D2B ($\lambda = 1.59 \text{ \AA}$) que tiene mayor resolución angular que D1B y cuyos diagramas experimentales se hallan libres de contaminación por $\lambda/2$. En este difractómetro se miden las muestras $x = 0.1, 0.3$ y 0.5 . En la figura 5.3 (c) y (d) se presentan los patrones de difracción de las muestras $x = 0.3$ y 0.5 respectivamente, medidos en D2B. El pico correspondiente a la reflexión (011) debería aparecer en torno a $2\theta \sim 20.1^\circ$ para la longitud de onda seleccionada. En la muestra $x = 0.3$ vemos que el primer pico intenso aparece para $2\theta \sim 23.8^\circ$ y corresponde con la reflexión (110). Sin embargo, el patrón de difracción de la muestra $x = 0.5$

presenta un pico poco intenso a bajo ángulo (que no se observa en la muestra $x = 0.3$) y que permite ajustar dicho patrón a un modelo de doble perovskita con una proporción de Mn:Co 52.5:47.5 y una concentración de AS del 30%. Esto es, el 70% del Mn y el 30% del Co se encuentran en la posición $2d$ y la posición $2c$ está ocupada por un 70% de Co y 30% de Mn. La reflexión (011) no es muy intensa precisamente debido a la aparición de antisites. De esta forma, podemos asegurar que las muestras de los extremos de la serie ($0.3 \leq x; x \leq 0.7$) se ajustan a un modelo de perovskita simple, mientras que las intermedias ($0.4 \leq x \leq 0.6$) presentan estructura de doble perovskita. Este resultado está de acuerdo con lo observado en el caso de la serie de $LaMn_{1-x}Co_xO_3$, donde se tiene doble perovskita ordenada en el rango de concentraciones $0.4 \leq x \leq 0.8$ [131].

En la tabla 5.3 se recogen los parámetros de red obtenidos por difracción de neutrones en D1B, donde se obtiene la misma tendencia observada por rayos X: los parámetros a y c se mantienen, mientras que b disminuye conforme aumenta el contenido de Co. Esto conlleva una disminución en el volumen de la celda. Por otro lado, la determinación de las distancias interatómicas no resulta demasiado satisfactoria y el error es demasiado elevado. Esto es debido a que en el instrumento D1B no se tiene una alta resolución angular y el rango angular no es suficientemente grande con $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, por lo que en los ajustes de los patrones de difracción hay superparametrización: no se

Tabla 5.3: . Parámetros de red y parámetros de bondad de los ajustes de los patrones de difracción de neutrones a $T=200K$ medidos en D1B en las muestras de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$. El ángulo β para todas las muestras del grupo monoclinico $P2_1/n$ es prácticamente 90° .

	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
Grupo Esp.	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	5.300(2)	5.290(2)	5.297(2)	5.284(2)	5.278(3)
b (Å)	5.759(2)	5.685(2)	5.635(2)	5.585(2)	5.559(3)
c (Å)	7.415(6)	7.449(6)	7.489(7)	7.496(3)	7.492(4)
R_{Bragg} (%)	3.7	3.1	4.9	3.5	4.8
χ^2	0.8	0.5	0.7	0.7	0.6

	$x=0.6$	$x=0.7$	$x=0.8$	$x=0.9$
Grupo Esp.	$P2_1/n$	$Pbnm$	$Pbnm$	$Pbnm$
a (Å)	5.265(2)	5.287(8)	5.227(3)	5.244(1)
b (Å)	5.536(3)	5.648(9)	5.459(4)	5.508(1)
c (Å)	7.480(4)	7.496(9)	7.440(5)	7.480(4)
R_{Bragg} (%)	3.5	3.5	4.8	3.5
χ^2	0.9	0.7	0.6	0.9

Tabla 5.4: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes de los patrones de difracción de neutrones obtenidos en el instrumento D2B de alta resolución. La muestra de $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$ presenta un 28% de *antisites*. Los factores de bondad están definidos en la página 29

	$x=0.1$	$x=0.3$	$x=0.5$
Grupo Esp.	$Pbnm$	$Pbnm$	$P2_1n$
a (Å)	5.3133(1)	5.3088(1)	5.2955(1)
b (Å)	5.8027(1)	5.6642(1)	5.5979(2)
c (Å)	7.4634(1)	7.5363(1)	7.5400(1)
$\beta(^{\circ})$	90	90	89.97(1)
Tb:x	-0.0188(2)	-0.0156(3)	0.0164(4)
y	0.0780(2)	0.0707(3)	0.0679(2)
z	1/4	1/4	0.2480(9)
O1:x	0.1066(3)	0.1002(3)	0.2981(6)
y	0.4663(8)	0.4680(3)	0.3101(5)
z	1/4	1/4	0.0487(5)
O2:x	0.7014(2)	0.6969(2)	0.3136(6)
y	0.3205(2)	0.3076(3)	0.2931(5)
z	0.0511(2)	0.0510(2)	0.4482(6)
O3: x	–	–	0.6002(3)
y	–	–	0.9691(3)
z	–	–	0.4482(6)
$\langle B - O1 - B \rangle$	144.39(2)	146.78(2)	147.8(2)
$\langle B - O2 - B \rangle$	145.82(4)	146.94(6)	147.2(1)
$\langle B - O3 - B \rangle$	–	–	147.0(3)
$R_{Bragg}(\%)$	5.2	5.4	5.2
χ^2	2.3	2.5	3.5
B–O(1)	1.959(1)	1.966(1)	2.071(3)
B–O(2)	2.179(1)	2.068(1)	2.040(3)
B–O(2)/O(3)	1.936(1)	1.981(1)	1.988(5)
B'–O(1)	–	–	1.939(3)
B'–O(2)	–	–	1.954(3)
B'–O(2)	–	–	1.944(5)

tienen suficientes reflexiones efectivas para refinar todos los parámetros que se están variando en el ajuste, incluso después de fijar los parámetros de red. Por ello acudimos a los resultados que se obtienen al ajustar los patrones del instrumento D2B para algunas de las muestras más significativas. En la tabla 5.4 se recogen los parámetros estructurales completos de las muestras $x=0.1$, 0.3 y 0.5 . Las dos primeras son perovskitas simples y la última es doble. El parámetro de red a disminuye levemente con la dilución, mientras

que b disminuye en mayor proporción junto con la distorsión en el plano ab , coincidiendo con lo obtenido por rayos X. La distancia interatómica B–O(2) ecuatorial más larga disminuye su tamaño en la perovskita simple y el resto de distancias aumentan su tamaño, de tal forma que para $x=0.3$ se tiene un octaedro BO_6 más regular que para $x=0.1$. Debido a la presencia de *antisites* en la muestra $x=0.5$, en la posición $2d$ que corresponde al Mn hay un 28% de átomos de Co.

La dependencia de los parámetros de red con la temperatura es similar a los casos anteriores. El efecto neto es una disminución del volumen de la celdilla y un decrecimiento en la distorsión ortorrómbica conforme disminuye la temperatura, ya que el eje a es más corto que b . Como ejemplo de este comportamiento se muestra en la figura 5.4 la evolución térmica de los parámetros de red de las muestras $0.3 \leq x \leq 0.6$. De esta forma, los parámetros de red b y c muestran la típica contracción con la temperatura, mientras que el parámetro a se expande. Es posible apreciar que el parámetro c se contrae hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 80 K, por debajo de la cual su valor permanece prácticamente constante. Asimismo el parámetro de red a tiende a permanecer constante hasta unos 145 K, temperatura por debajo de la cual comienza su expansión térmica.

5.3.2. Espectros XANES en los umbrales K del Mn y Co

Los experimentos de absorción de la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$ se llevan a cabo en la estación experimental de BM25 del ESRF, descrita en el capítulo de Técnicas Experimentales. Todos los espectros se recogen a temperatura ambiente, en modo de transmisión. Dado que la matriz es muy absorbente conteniendo átomos pesados (Tb) no ha sido posible medir concentraciones muy diluidas de Mn o Co. Se han alcanzado concentraciones de $x=0.6$ y $x=0.3$ en el umbral del K del Mn y del Co respectivamente.

Existe una relación empírica entre el desplazamiento en energías del umbral de absorción de los espectros XANES y el estado de valencia del átomo absorbente, conocido como desplazamiento químico (*chemical shift*) [132]. Este fenómeno consiste en un desplazamiento hacia más altas energías del umbral de absorción conforme aumenta la valencia del átomo. Su origen está en que las variaciones en la estructura local (como las distancias de enlace) alteran de manera significativa la densidad de estados de los electrones de valencia. En particular, en el caso del Mn^{3+} y el Mn^{4+} en entornos octaédricos, se observa una diferencia de energías entre los saltos de la absorción en el umbral K del Mn de unos 4.2 eV [133]. Partiendo de esta asunción experimental, estudiaremos el *chemical shift* entre el compuesto extremo $TbMnO_3$, donde la

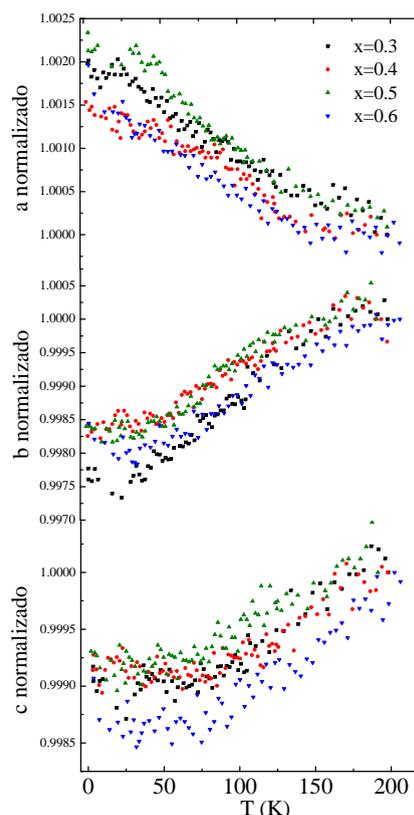


Figura 5.4: Evolución con la temperatura de los parámetros de red, normalizados a su valor a 200 K, de las muestras $x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 .

valencia del Mn es $3+$ [133], y el resto de compuestos de la serie. Usamos como referencia de Mn^{4+} el CaMnO_3 . Esto nos permitirá determinar experimentalmente el estado de valencia del Mn a lo largo de la serie. En el caso del Co, la comparación se lleva a cabo con el TbCoO_3 , donde el Co presenta valencia $3+$ [121] y el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, con Co^{2+} en un entorno octaédrico [134].

En la figura 5.5 se presentan los espectros XANES en el umbral K del Mn (panel superior) y K del Co (panel inferior) de las muestras medidas en transmisión, obtenidos tras sustraer el fondo y normalizarlos utilizando el módulo Athena. En el primer caso, se observa un desplazamiento a más altas energías del umbral conforme se diluye la subred de Mn con Co. Este hecho conlleva un aumento del estado de oxidación del Mn.

En la tabla 5.5 se recogen los valores de las energías del umbral (E_0) para los diferentes compuestos, obtenidos a partir del punto de inflexión del umbral (máximo de la derivada de la absorción) obtenidos para la K del Mn. El máximo desplazamiento en energías se produce para la región $x = 0.5$

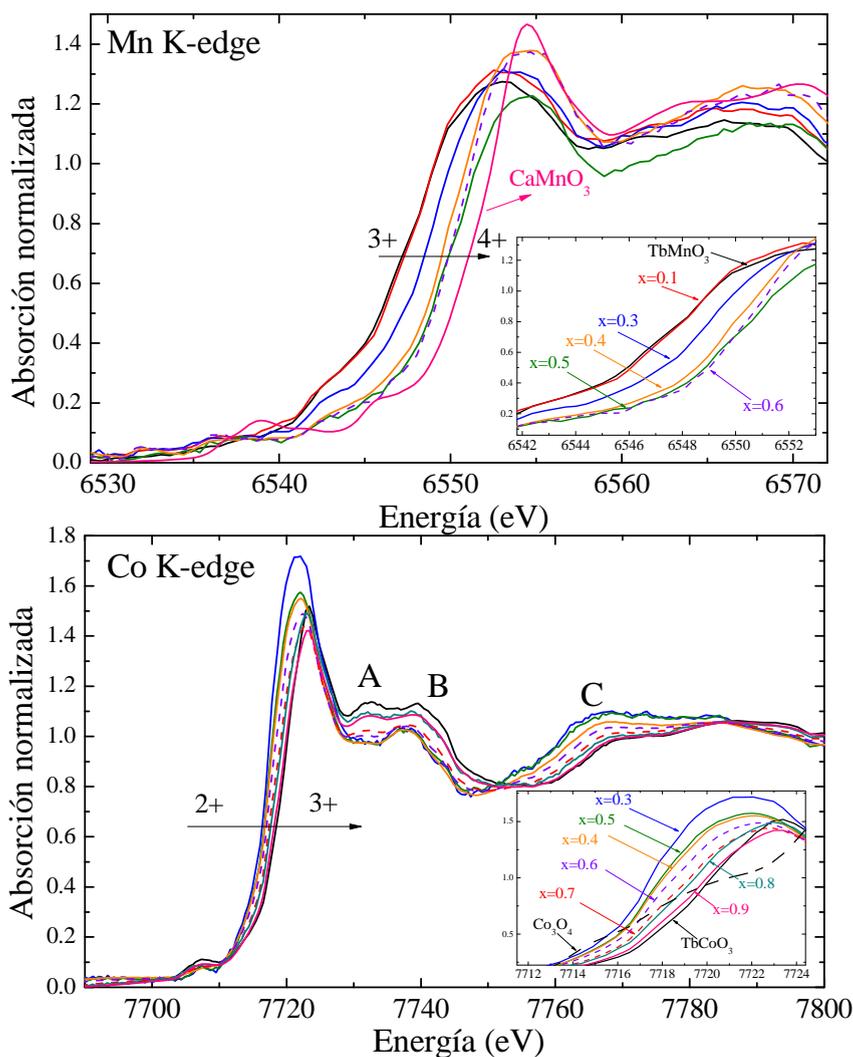


Figura 5.5: Espectros normalizados de absorción de rayos X en el umbral K del Mn (panel superior) y en el K del Co (panel inferior), medidos en transmisión en la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$. En los inset se muestra la región del umbral y el comienzo de la *white line* ampliada.

y $x = 0.6$, aunque la variación no es muy lineal con la composición. Así la muestra $x = 0.1$ tiene un umbral próximo al $TbMnO_3$ mientras la muestra $x = 0.4$ es próxima a $x = 0.5$. El máximo *chemical shift* se encuentra por debajo del esperado para compuestos donde todo el Mn se haya oxidado a un estado Mn^{4+} , como ocurre en el $CaMnO_3$. El estado de valencia del Mn se calcula a partir de la relación lineal entre el desplazamiento en energías y el estado de valencia [132]. De esta forma, conforme el Co se incorpora a la celdilla, el Mn

adquiere un estado de valencia intermedia, como en el caso del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [133].

Tabla 5.5: . Energía del máximo de la derivada de la absorción en el umbral K del Mn para los compuestos medidos en transmisión. El *chemical shift* del CaMnO_3 se ha obtenido de la referencia [133].

Compuesto	E_0 (eV)	Chem. Shift (eV)	Valencia Mn
TbMnO_3	6546.7	0	3
x=0.1	6546.85	0.15	3.04
x=0.3	6548.0	1.30	3.31
x=0.4	6549.3	2.60	3.61
x=0.5	6549.65	2.95	3.70
x=0.6	6549.95	3.10	3.75
CaMnO_3	6550.9	4.2	4

En el caso del umbral K del Co (panel inferior figura 5.5) también se observa un desplazamiento sistemático del *edge* a más alta energía conforme aumenta el contenido de Co, alcanzando el estado de valencia cercano a 3+ para concentraciones por encima del 80 %, como en el TbCoO_3 . En el inset de la figura también se incluye la región del umbral K del Co del Co_3O_4 , donde el Co tiene valencia intermedia 2.5 y su entorno local es octaédrico y tetraédrico. Esto enfatiza los límites de este método: sólo se deben comparar compuestos con la misma estructura local (especialmente a primeros vecinos), pues variaciones de la misma afectan a las estructuras del umbral de absorción. Por otra parte, la intensidad de la *white-line* disminuye a la par que se desplaza a más altas energías conforme aumenta el contenido de Co. Asimismo, es posible apreciar cambios con la dilución en la región del espectro XANES que se encuentra por encima del umbral de absorción. Esta región abarca energías para las cuales el electrón es expulsado al continuo, por encima del nivel de Fermi. Así, la estructura que se observa a energías justo por encima de la *white line* (designada como A en la figura 5.5) desaparece para $x \leq 0.6$. La intensidad y la forma de esta resonancia están asociadas a un proceso de dispersión del fotoelectrón emitido con capas de coordinación más allá de la primera. Además, hay un desplazamiento continuo a más baja energía de la siguiente resonancia (designada como B), a unos 17 eV por encima del umbral, conforme disminuye el contenido de Co.

En la tabla 5.6 se detallan los valores del desplazamiento de energías para muestras con concentración de Co por encima de $x = 0.3$. Estudios previos en la serie de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ revelan un desplazamiento en energías de 1.4 eV entre el LaCoO_3 (Co^{3+}) y el $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, asignando un estado de valencia 2.60 al Co en este último [134]. Para ello, toman como referencia para el Co^{2+}

Tabla 5.6: . Energía del máximo de la derivada de la absorción en el umbral K del Co para los compuestos medidos en transmisión. El *chemical shift* para el $Co(NO_3)_2$ (Co^{2+}) se ha obtenido de la referencia [134].

Compuesto	E_0 (eV)	Chem. Shift (eV)	Valencia Co
TbCoO ₃	7719.3	0	3
x=0.9	7719.0	0.3	2.91
x=0.8	7718.5	0.8	2.77
x=0.7	7718.1	1.2	2.66
x=0.6	7717.6	1.7	2.52
x=0.5	7717.2	2.1	2.40
x=0.4	7717.2	2.1	2.40
x=0.3	7716.9	2.4	2.32
$Co(NO_3)_2$	—	3.5	2

la energía del umbral en el $Co(NO_3)_2$ y determinan que el *chemical shift* entre el Co^{3+} y el Co^{2+} es de unos 3.5 eV. Así, asumiendo la dependencia lineal entre el desplazamiento químico en energías y el estado de valencia, se calcula el estado de oxidación del Co en la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$ ($0.3 \leq x \leq 1$), tal y como se detalla en la tabla 5.6.

En la figura 5.6 se recoge la evolución del estado de valencia formal del Mn y del Co a lo largo de la serie, junto con la media ponderada de ambos, que debería ser 3 para satisfacer la neutralidad de la carga. Los compuestos en los que se ha podido llevar a cabo este promedio ($x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6) muestran un acuerdo bastante bueno, salvo en la composición $x = 0.4$. Esto puede ser indicativo de que en esta muestra no se haya alcanzado una adecuada estequiometría de oxígeno. Por otro lado, es posible afirmar que en estas muestras el Mn es principalmente trivalente para las concentraciones $x \leq 0.2$, mientras que para concentraciones intermedias hay una redistribución de carga, de tal forma que la relación $Mn^{3+} + Co^{3+} \longleftrightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$ se encuentra en equilibrio y no se desplaza totalmente hacia la derecha, como ocurriría en otros sistemas [129]. Esto indica la existencia de un estado de valencia mixta Mn^{3+}/Mn^{4+} y de Co^{3+}/Co^{2+} en prácticamente toda la serie, por lo que es previsible una gran riqueza de interacciones magnéticas.

Los espectros XANES en ambos umbrales de absorción muestran un pico en la región del pre-umbral (*pre-edge*). En los compuestos de metales de transición, los estados vacíos $3d$ se encuentran a más baja energía que los estados vacíos $4p$, lo cual provoca la aparición de transiciones cuadrupolares muy débiles de los estados $1s$ a los estados $3d$ en la región del pre-umbral. En concreto, es ampliamente aceptado que en óxidos de metales de transición con coordinación octaédrica las estructuras que aparecen en la región del pre-

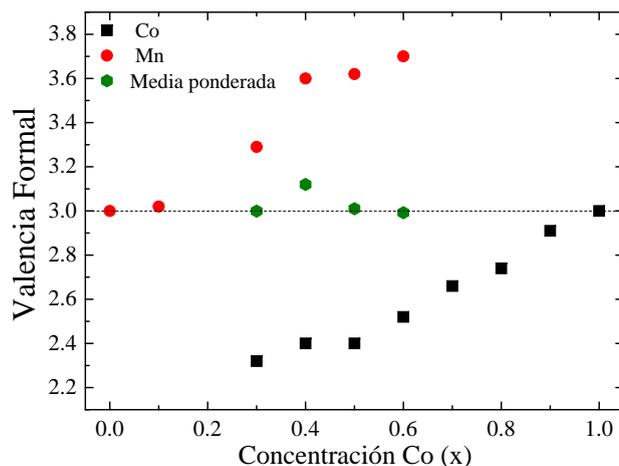


Figura 5.6: Evolución de la valencia formal del Mn y del Co a lo largo de la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, obtenidas a partir del *chemical shift* en los umbrales K del Mn y del Co. En verde se representa la media ponderada de las valencias obtenidas para ambos átomos.

umbral en los umbrales K corresponden a transiciones cuadrupolares, seguidas de una transición dipolar causada por la hibridación de orbitales $3d$ del átomo absorbente con orbitales p del oxígeno [135]. En el caso del Mn no se tiene suficiente resolución en energía como para determinar una evolución clara de los prepicos. Sin embargo, en el caso del umbral K del Co parece haber una tendencia que indica un aumento de intensidad del prepico conforme el Co^{2+} pasa a Co^{3+} . Este fenómeno, que también se observa en el umbral K del Ni en la serie de compuestos $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [135], puede enmarcarse dentro de la hibridación entre estados $3d$ del Co, más vacíos conforme aumenta el estado de oxidación, con los estados $2p$ del O. Esto va de acuerdo con un aumento de la covalencia Co–O conforme aumenta la valencia del Co. De acuerdo con esta afirmación, el prepico del Mn debería aumentar su intensidad también al aumentar el número de oxidación de este ión, como también se observa en la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [133].

5.4. Caracterización magnética

El estudio de las propiedades magnéticas de la serie ha sido realizado mediante experimentos de difracción de neutrones y medidas de imanación en función de la temperatura. Los experimentos de difracción se han realizado en D1B, tal y como se ha indicado en la sección anterior. La caracterización macroscópica se lleva a cabo a partir de medidas en un magnetómetro squid

en función de la temperatura y del campo magnético. A altas temperaturas ($T > 100K$), la imanación decae con la inversa de la temperatura, tal y como se espera en un material paramagnético. En cambio, a bajas temperaturas se aprecian diferentes clases de anomalías mostrando la presencia de interacciones magnéticas.

5.4.1. Propiedades magnéticas a alta temperatura: ley de Curie–Weiss

Todas las muestras presentan un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente y obedecen una ley de Curie–Weiss en un amplio rango de temperaturas (figura 5.7). El límite inferior que se toma para el ajuste de las rectas varía en función de la aparición de transiciones magnéticas (anomalías en las curvas $M(T)$). Así, en el caso de las muestras $x = 0.1, 0.2$ y 0.9 el ajuste se realiza para temperaturas por encima de $100K$. Para concentraciones intermedias ($x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6), donde hay anomalías, se efectúa el ajuste para temperaturas unos $100 K$ por encima de la temperatura a la que aparecen las mismas. Para las muestras $x = 0.7$ y 0.8 se comienza el ajuste en $150 K$.

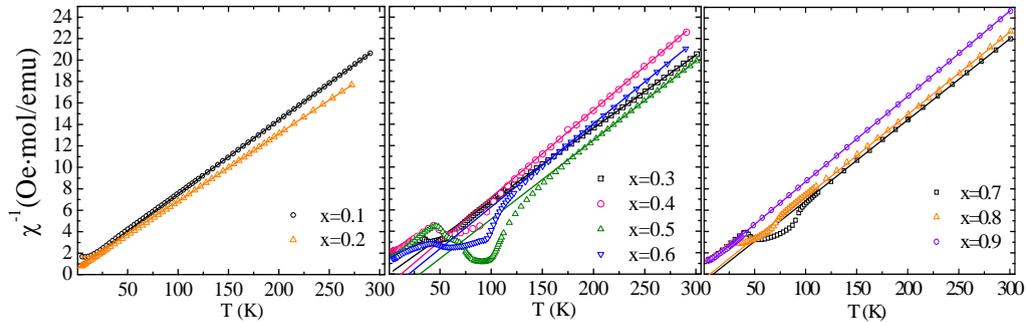


Figura 5.7: Ajustes a una ley de Curie Weiss de la región paramagnética de las muestras de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$. El campo DC aplicado es de $0.5 T$.

En la tabla 5.7 se presentan los resultados obtenidos de los ajustes. Para calcular el momento efectivo paramagnético se sigue el mismo procedimiento que en el apartado 4.4.3.1 del capítulo 4. El ion Tb^{3+} presenta un momento efectivo paramagnético teórico de $9.72 \mu_B$. De esta forma, el momento efectivo que presenten los compuestos a lo largo de la serie dependerá de la configuración del estado base del Mn y el Co, que depende también del estado de valencia. Como primera aproximación se ha considerado una desproporción completa en el equilibrio $Mn^{3+} + Co^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$. De esta forma, para $x < 0.5$ tendremos una mezcla Mn^{3+}/Mn^{4+} y todo el Co estará como $+2$ (alto espín). Para $x > 0.5$, todo el Mn será tetravalente y el Co será una mezcla Co^{2+}/Co^{3+} (bajo espín, como el $TbCoO_3$). Este es el momento

efectivo teórico que se presenta en la tabla, ρ_{teo} . Así, en el marco de este modelo iónico se supondrá que el momento efectivo teórico vendrá dado por la relación $\rho_{teórico} = \rho(\text{Tb}^{3+}) + \rho(\text{Mn}^{3+}) \cdot (1 - 2x) + \rho(\text{Mn}^{4+}) \cdot (x) + \rho(\text{Co}^{2+}) \cdot (x)$ para $x < 0.5$. Análogamente, para los compuestos donde el Co es mayoritario, se tendrá que $\rho_{teórico} = \rho(\text{Tb}^{3+}) + \rho(\text{Mn}^{4+}) \cdot (1 - x) + \rho(\text{Co}^{2+}) \cdot (1 - x) + \rho(\text{Co}^{3+}) \cdot (2x - 1)$.

Tabla 5.7: . Parámetros magnéticos - Constante de Curie, parámetro de Weiss, momentos paramagnéticos efectivos experimentales y teóricos con la configuración indicada en el texto y la tabla- obtenidos de ajustes a una ley de Curie–Weiss para la serie de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

x	C(emu·K/mol)	θ (K)	$\rho_{ef}(\mu_B/\text{f.u.})$	$\rho_{teo}(\mu_B/\text{f.u.})$	Configuración
0.1	14.55	-9.6	10.79	10.80	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}$
0.2	15.32	-8.2	11.07	10.72	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}$
0.3	14.66	-1.3	10.83	10.63	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}$
0.4	12.28	12.0	9.91	10.55	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}$
0.5	13.56	30.2	10.42	10.46	$\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}$
0.6	12.83	19.6	10.13	10.32	$\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}/\text{Co}_{BS}^{3+}$
0.7	13.27	7.7	10.30	10.17	$\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}/\text{Co}_{BS}^{3+}$
0.8	12.95	6.2	10.18	10.02	$\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}/\text{Co}_{BS}^{3+}$
0.9	12.51	-8.5	10.01	9.87	$\text{Mn}^{4+}-\text{Co}_{AS}^{2+}/\text{Co}_{BS}^{3+}$

El momento ρ_{teo} decrece conforme aumenta el contenido de Co. Esto se explica por el aumento de la contribución del Co_{BS}^{3+} ($S=0$). Cualitativamente, el ρ_{ef} sigue esta tendencia. En algunas composiciones ($x = 0.1, 0.5, 0.8, 0.9$), el acuerdo $\rho_{teo}-\rho_{ef}$ es sorprendentemente bueno, teniendo en cuenta las aproximaciones iónicas realizadas. En la mayoría de los casos, el acuerdo es razonable y únicamente en la composición $x = 0.4$ hay una desviación notable.

Otro resultado de este ajuste concierne a la constante de Weiss: en los dos extremos de la serie es negativa, indicando la presencia de correlaciones AFM típicas de $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$, mientras que en la región intermedia es positiva, indicando un predominio de correlaciones FM esperadas de la interacción $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$.

5.4.2. Propiedades magnéticas a baja temperatura

En general, todas las muestras presentan anomalías en sus curvas de imanación en función de la temperatura. Su posición y propiedades dependen de la composición química. A continuación estudiaremos detalladamente las diferentes regiones de la serie.

Evolución a un estado no magnético ($x = 0.1, 0.2$)

En la figura 5.8 se representan los termodifractogramas de las muestras $x = 0.1, 0.2$. No se aprecia la aparición de ningún pico adicional en todo el rango de temperaturas, lo cual descarta la presencia de correlaciones AFM de largo alcance. Este comportamiento contrasta con lo observado en el $TbMnO_3$ y en las series diluidas con un 10 % de iones no magnéticos, donde el ordenamiento AFM de largo alcance del Mn^{3+} no se suprime. Tampoco se aprecia un incremento de intensidad en los picos asociados a reflexiones nucleares, lo cual excluye la aparición de correlaciones FM de largo alcance en este rango de concentraciones.

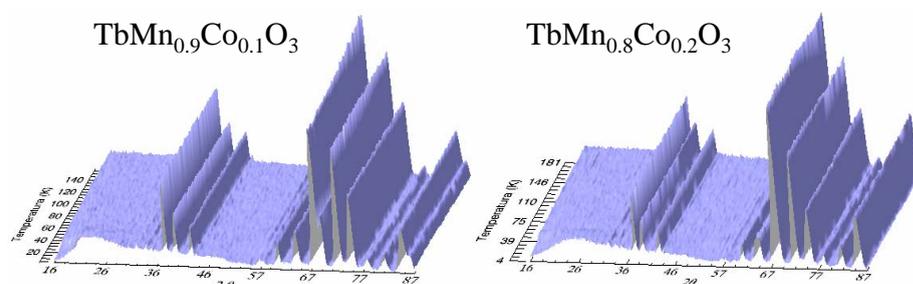


Figura 5.8: Termodifractogramas de las muestra $x = 0.1, 0.2$, medidos con una longitud de onda $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$.

El abombamiento que se observa a bajo ángulo puede asociarse al *scattering* difuso del Tb, reproduciendo el comportamiento de las series con diluciones no magnéticas. De nuevo, el ordenamiento de corto alcance del Tb desaparece cuando lo hace el ordenamiento del Mn, de tal forma que la subred del metal de transición ya no polariza a la subred magnética de tierra rara que no es capaz de ordenarse, ni siquiera con interacciones de corto alcance, de acuerdo con lo observado por otros autores [83]. La contribución magnética de este ión cobra importancia a temperaturas por debajo de 10 K aproximadamente.

Las medidas de magnetización macroscópicas revelan un comportamiento similar a las de las muestras dopadas con la misma concentración de iones no magnéticos (figura 5.9). La dependencia de la magnetización con el campo magnético para una temperatura de 5 K (figura 5.9 (a)) reproduce la observada en las series de $TbMn_{1-x}A_xO_3$, $A=Ga, Sc$, con la característica transición metamagnética asociada al Tb. El valor de la magnetización a un campo aplicado de 5 T es de 4 y $3.75 \mu_B/fu$ para $x = 0.1$ y 0.2 respectivamente. Estos valores están ligeramente por encima de lo observado para los compuestos dopados con Ga y Sc, pudiendo ser debido a la presencia de Co^{2+} magnético

tal y como se infiere del estudio espectroscópico de la sección 5.3.2. Estas diferencias entre las tres diluciones para bajas concentraciones de iones dopantes ($x = 0.1$) serán discutidas más adelante en esta memoria (sección 6.3).

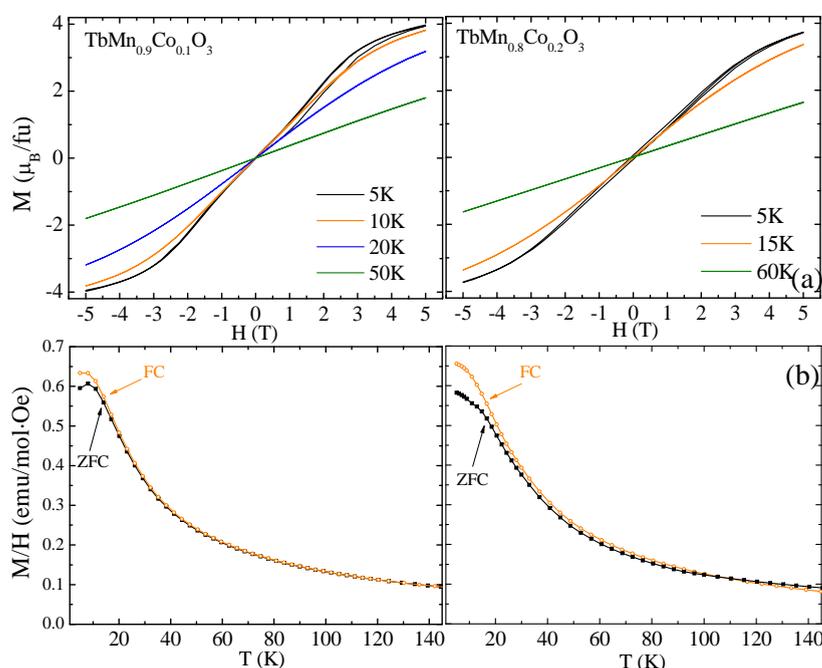


Figura 5.9: a) Magnetización en función del campo magnético, a diferentes temperaturas, en las muestras con $x=0.1$ (panel izquierdo) y $x=0.2$ (panel derecho). (b) Medidas de magnetización (DC) en función de la temperatura con un campo aplicado de 0.5 T en la muestra $x=0.1$ (panel izquierdo) y $x=0.2$ de Sc (panel derecho).

Las medidas de imanación muestran irreversibilidad térmica (fig. 5.9 (b)), lo cual es indicio de la presencia de interacciones magnéticas competitivas. Además, el rango de irreversibilidad aumenta conforme lo hace el contenido de Co debido a que el desorden, junto con el aumento de interacciones competitivas, favorecen el acceso a diferentes mínimos de energía del sistema, según sea la historia térmica de la muestra.

Aparición de FM de largo alcance ($0.3 \leq x \leq 0.6$)

En el panel derecho de la figura 5.10 puede verse la evolución de los difractogramas para las concentraciones $x = 0.4$ y 0.5 . En ningún caso se observa la aparición de nuevos picos con la temperatura, lo cual descarta la presencia de correlaciones AFM. Por el contrario, por debajo de cierta temperatura se aprecia un aumento de intensidad de dos reflexiones nucleares: la (110) y la

(002). La distorsión ortorrómbica permite diferenciar ambos picos. La dependencia con la temperatura de la suma de las intensidades integradas de los picos asociados a estas reflexiones se muestra en el panel izquierdo de la figura 5.10. A pesar del ruido en la medida, es posible apreciar el incremento de intensidad que tiene lugar por debajo de las temperaturas de transición obtenidas por medidas de susceptibilidad (señaladas con líneas verticales). Este resultado indica la aparición de correlaciones FM en nuestro sistema, que serán más fuertes para las composiciones $x = 0.4$ y 0.5 . En el caso de las muestras $x = 0.3$ y 0.6 el incremento de intensidad es más leve, por lo que es previsible la coexistencia de una fase magnéticamente ordenada junto con regiones desordenadas o con un orden de corto alcance.

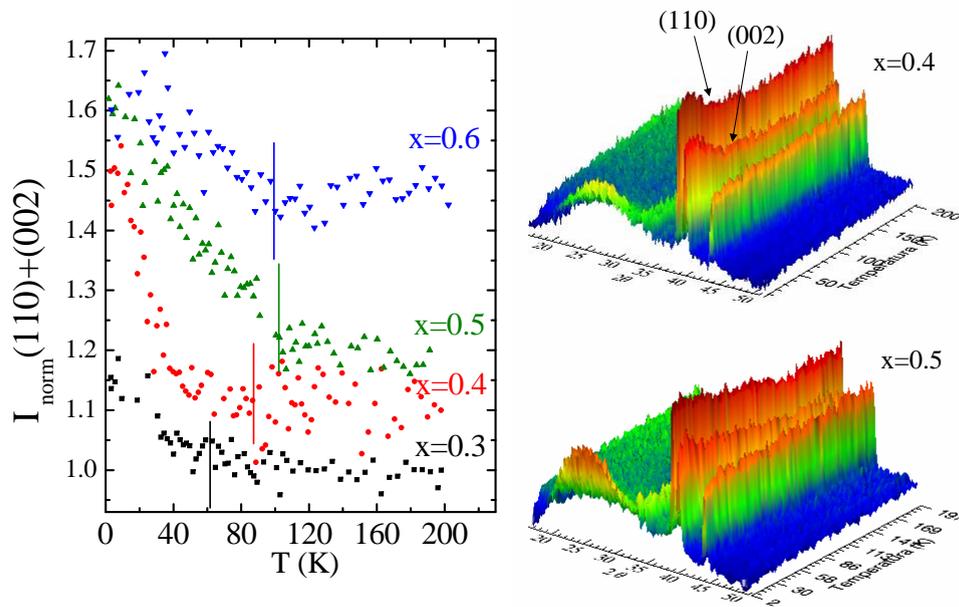


Figura 5.10: Panel izquierdo: Evolución con la temperatura de la suma de las intensidades integradas de los picos (110) y (002) (normalizadas a su valor a 200 K y desplazadas en el eje de ordenadas). Las líneas verticales marcan las temperaturas de transición obtenidas por medidas de susceptibilidad AC. Panel derecho: Termodiffractogramas de las muestras $TbMn_{0.6}Co_{0.4}O_3$ y $TbMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, con una longitud de onda $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$.

Dada la resolución experimental de estos diagramas en polvo, no es posible determinar la dirección exacta de los momentos magnéticos de nuestro sistema. Sin embargo, es posible pensar que los momentos magnéticos sean perpendiculares a la dirección z , por tanto que se encuentren en el plano ab , en una dirección que a su vez sea perpendicular a la $[110]$. Los ajustes con Fullprof a distintos modelos de estructura magnética, manteniendo la premisa

anterior, proporcionan parámetros de bondad similares.

Por otro lado, los parámetros de bondad de los ajustes empeoran cuando se establecen diferencias entre los momentos magnéticos de las dos subredes de Mn/Co. Esto indica que los momentos de ambas subredes son iguales, lo cual es posible si consideramos que el Co^{2+} se encuentra en su configuración de alto espín. De esta forma, tanto el Mn^{4+} como el Co^{2+} tienen $S = 3/2$. Esta configuración de alto espín de ambos iones también se observa en el $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$ [136]. Por ello, sólo es posible determinar un valor promedio del momento magnético en las muestras donde hay un incremento significativo de los picos magnéticos. Así, el valor promedio del momento magnético obtenido en el caso de la concentración intermedia $x = 0.5$ por sitio de metal de transición, a una $T = 10\text{K}$ es de aproximadamente $1 \mu_B/fu$. Este resultado está de acuerdo con un modelo de interacciones de superintercambio a vecinos próximos. Si consideramos una desproporción completa $\text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} - \text{Co}^{2+}$, las interacciones $\text{Mn}^{4+} - \text{Co}^{2+}$ son ferromagnéticas y las demás ($\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$ y $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$) son AFM. De esta forma, los átomos que ocupan el sitio adecuado en la doble perovskita se ordenan FM (un 68%), mientras que los átomos en sitios incorrectos (*antisites*) se ordenan AFM (32%). De esta forma, el momento promedio teórico en el sitio cristalográfico del metal de transición sería $\mu_M = 0.68 \cdot 3 - 0.32 \cdot 3 = 1.08$, un valor bastante aproximado teniendo en cuenta que la desproporción no es completa (ver sección 5.3.2) y el error existente en la determinación de AS.

Khomchenko y colaboradores [127] encuentran un valor promedio del momento magnético cercano a $3 \mu_B/fu$ y sugieren la presencia de una fase tipo vidrio de espín que no contribuye coherentemente a la difracción de neutrones. En tal caso, se debería apreciar un desplazamiento del pico en susceptibilidad AC con la frecuencia, tal y como ocurre en el caso del $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [137]. Sin embargo, en nuestras medidas no hay desplazamiento con la frecuencia de la temperatura del pico en χ_{AC} , lo cual indica la ausencia de fase de vidrio de espín en la muestra intermedia.

Por otro lado, el abombamiento asociado al ordenamiento del Tb^{3+} sigue estando presente en todos los casos, siendo más intenso para la composición $x = 0.5$, donde empieza a observarse un leve crecimiento de la intensidad a bajo ángulo a partir de 12 K, que se convierte en un halo amorfo en los diagramas tomados por debajo de 5 K.

Las medidas macroscópicas de imanación en función de la temperatura corroboran los resultados de difracción de neutrones. Así, las transiciones a un estado magnético pueden observarse en la figura 5.11 (a), donde se muestran las curvas de imanación DC, enfriando con (FC) y sin campo magnético aplicado (ZFC) de 0.5 T, desde temperatura ambiente. Todas ellas presentan anomalías

cuyo punto de inflexión coincide con la aparición de picos en la parte real de la susceptibilidad AC (fig. 5.11 (b)) que señalan las temperaturas de transición a un estado magnético. Así, pueden distinguirse claramente las temperaturas de ordenamiento del sistema: $T_{FM} = 61, 89, 101$ y 98 K para las composiciones $x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 respectivamente. La mayor temperatura de transición se alcanza para la muestra intermedia, cuya composición y estructura ordenada de doble perovskita favorece las correlaciones magnéticas.

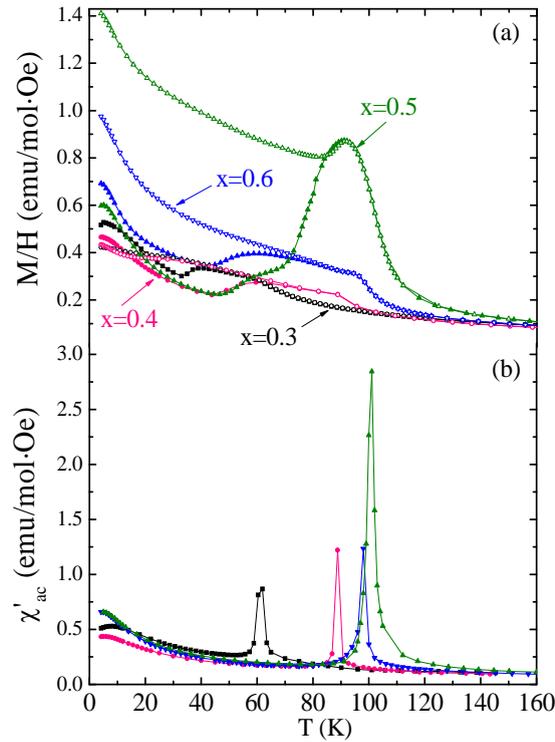


Figura 5.11: Medidas para las muestras $x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 de (a) magnetización dividida por el campo magnético DC aplicado ($H = 0.5$ T) enfriando con campo (FC, símbolos abiertos) y sin campo (ZFC, símbolos cerrados) y (b) parte real de la susceptibilidad AC, $h_0 = 4$ Oe, $\nu = 117$ Hz.

A diferencia de las composiciones $x = 0.1$ y 0.2 , en este caso se observa una fuerte irreversibilidad en las curvas ZFC–FC. Al enfriar el sistema con campo magnético se alcanza un estado fundamental distinto y el sistema evoluciona a baja temperatura desarrollando una componente de magnetización mayor que cuando se enfría sin campo. En el caso de las concentraciones $x = 0.3, 0.4$ y 0.6 las curvas FC se separan de las ZFC a 52, 70 y 76 K respectivamente, mientras que la muestra de Tb_2MnCoO_6 presenta un pico a 90K, y las curvas ZFC y FC se separan por debajo de 84 K.

En definitiva, en el rango de concentraciones que nos ocupa, $0.3 \leq x \leq 0.6$, la valencia del Co se aproxima a $2+$, tal y como se ha visto en el apartado 5.3.2, lo que conlleva la aparición de interacciones magnéticas competitivas, siendo las interacciones ferromagnéticas las más fuertes.

Región rica en Co: ausencia de correlaciones de largo alcance ($0.7 \leq x \leq 0.9$)

La evolución de los patrones de difracción de neutrones con la temperatura en este rango de concentraciones ($x = 0.7, 0.8$ y 0.9) no muestra el crecimiento de ningún pico ni la aparición de ninguno nuevo, lo cual es indicativo de la ausencia de correlaciones magnéticas de largo alcance (figura 5.12). No obstante, en la figura 5.13 se observa que la dependencia de la imanación con la temperatura para $x = 0.7$ y 0.8 es similar a la composición $x = 0.3$, donde sí hay FM de largo alcance. Así, se aprecia una leve subida en las curvas de imanación para $x = 0.7$ y 0.8 , donde también las curvas FC y ZFC se separan, por debajo de unos 70 K, dando lugar a un comportamiento irreversible. El caso de la muestra $x = 0.9$ es similar a las de baja concentración de Mn ($x = 0.1$ y 0.2) y sólo se aprecia la contribución a la imanación del Tb, a baja temperatura.

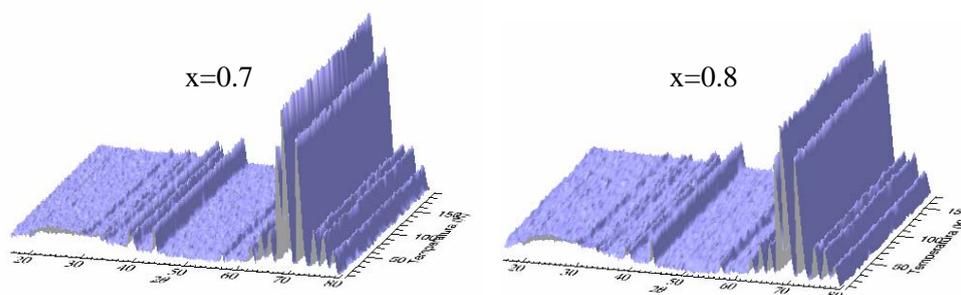


Figura 5.12: Termodiffractogramas de las composiciones $x = 0.7$ y 0.8 , $\lambda = 2.52$ Å.

Dada la desaparición de correlaciones magnéticas de largo alcance en las concentraciones $x = 0.7, 0.8$ y 0.9 existe la posibilidad de la aparición de un estado tipo vidrio de espín. Por ello, exploramos la respuesta de la susceptibilidad magnética a campos alternos. En la figura 5.14 se presentan las medidas de susceptibilidad AC en función de la temperatura, a distintas frecuencias de excitación del campo magnético alterno, de amplitud 4 Oe.

En todos los casos se observan picos cuya posición depende de la frecuencia del campo, de tal forma que la diferencia de las temperaturas del pico que aparece a más baja y a más alta frecuencia es de 0.2 K en las muestras $x = 0.7$ y 0.8 y de 0.3 K en el caso de la composición $x = 0.9$. Por ello, al

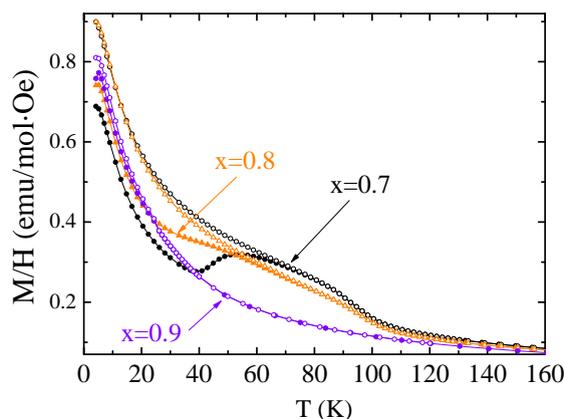


Figura 5.13: Imanación en función de la temperatura, con un campo aplicado de 0.5 T, para las concentraciones $x = 0.7, 0.8$ y 0.9 . Los símbolos abiertos representan la curva de enfriamiento con campo (FC) y los cerrados la de enfriamiento sin campo (ZFC).

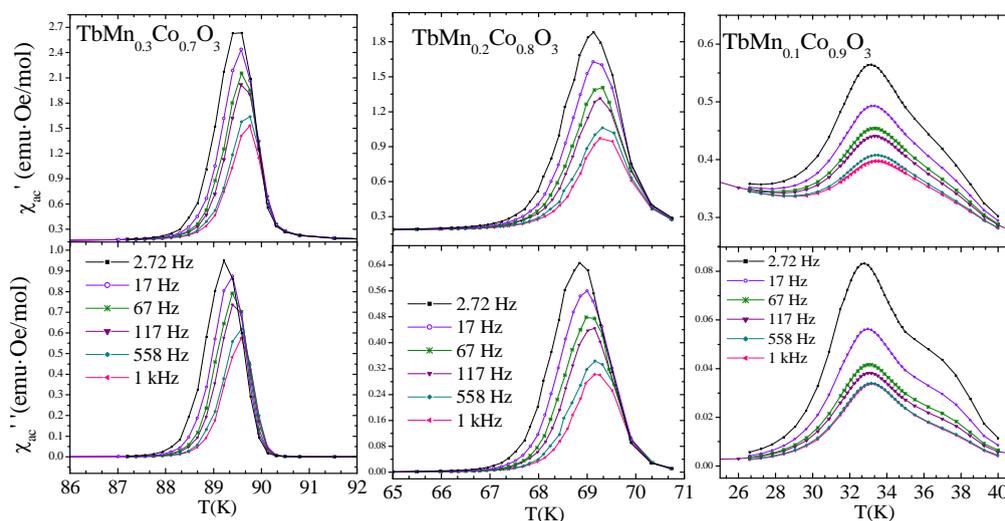


Figura 5.14: Susceptibilidad AC de las muestras $x=0.7, 0.8$ y 0.9 para seis frecuencias distintas del campo magnético alterno, cuya amplitud es de 4 Oe.

tratar de ajustar los datos a una ley de Vögel-Fulcher se obtienen energías de activación muy pequeñas y valores muy grandes del tiempo de relajación, lo cual descarta la caracterización de un comportamiento tipo vidrio de espín. Los parámetros p , descritos en la página 128, que se obtienen en los tres casos se encuentran un orden de magnitud por debajo de lo esperado para un vidrio de espín. También cabe destacar que la dependencia con la frecuencia de la magnitud de la parte real y la parte imaginaria de la susceptibilidad es

la misma, de tal manera que χ' y χ'' son mayores a bajas frecuencias que a altas. Esto no ocurre en los sistemas con comportamiento de vidrio de espín, donde encontramos que χ' es mayor a bajas frecuencias mientras que χ'' lo es a altas frecuencias, tal y como observamos en los compuestos intermedios de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ y $\text{TbMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. No obstante, la aparición de un pico en las medidas de susceptibilidad que depende ligeramente de la frecuencia es indicativo de una dinámica lenta de espín y ha sido observado en FM con defectos intrínsecos que actúan de anclaje de las paredes de dominio produciendo el fenómeno de desacomodación magnética. En dichos sistemas se observa irreversibilidad magnética y dinámica como la observada en nuestro sistema, pero al no observarse orden FM en difracción de neutrones, sólo se puede postular que la dimensión lineal del orden es menor que la longitud de coherencia de la difracción de neutrones y la dinámica más propia de FM. Esto puede deberse a inhomogeneidades junto con defectos intrínsecos en los compuestos, como son los *antisites*, que provoquen competición de correlaciones magnéticas.

5.5. Transiciones metamagnéticas ($x = 0.3$ y 0.5)

El término metamagnetismo se utiliza para describir transiciones de primer orden desde un estado de baja magnetización hasta otro donde el sistema aumenta su magnetización de manera significativa, debido a la aplicación de campos magnéticos [138]. Este tipo de transiciones suele producirse en sistemas con alta anisotropía magnética y se caracterizan por una inversión en la dirección de sus espines en contraposición con sistemas isótropos, para los cuales se produce normalmente una rotación de los espines.

Estudiamos el comportamiento bajo altos campos magnéticos de dos muestras representativas de la serie: la perovskita simple de $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ donde la subred de Mn/Co se ordena a una $T_{x=0.3} = 61$ K y la doble perovskita de $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$ donde también hay ordenamiento magnético de largo alcance en la subred de Mn/Co a una $T_{x=0.5} = 100$ K.

En la figura 5.15 se presenta la dependencia de la imanación con el campo magnético aplicado a diferentes temperaturas de los compuestos $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{TbMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (o $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$). En el primer caso se observa un sutil cambio de pendiente en la imanación de la isoterma a 60K, a muy bajo campo (0.1 T). La isoterma medida a 40 K también tiene un cambio de pendiente entorno a 0.4 T. Además, a esta temperatura se observa una imanación remanente de $0.07 \mu_B/\text{fu}$, que da cuenta de las correlaciones FM en este sistema. A más baja temperatura, las correlaciones FM ensanchan el ciclo, y los cambios de pendiente no se aprecian a bajo campo. La imanación remanente en las isotermas a 10 K y 5 K es también $0.07 \mu_B/\text{fu}$.

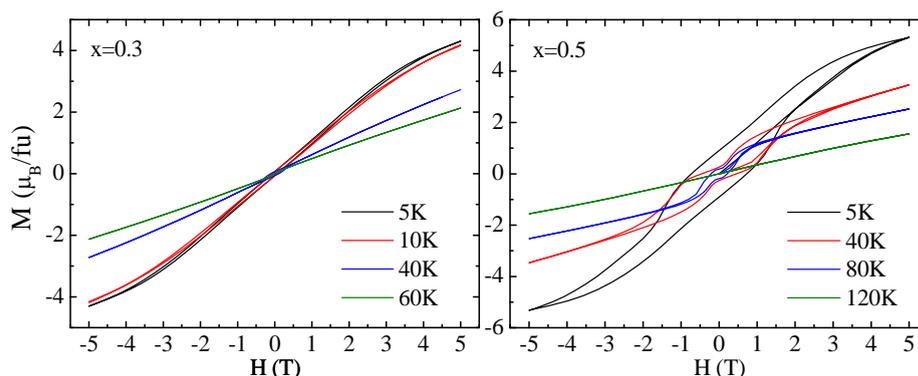


Figura 5.15: Ciclos de histéresis para temperaturas por encima y por debajo de la transición a un estado magnético ordenado de las muestras de $TbMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ y Tb_2MnCoO_6 .

La dependencia de la imanación con el campo magnético de la muestra Tb_2MnCoO_6 puede verse en el panel derecho de la figura 5.15. Las isoterma medidas por debajo de la temperatura de transición (100K) muestran la forma característica de sistemas con transiciones metamagnéticas muy marcadas. Estas transiciones también se observan en las curvas $M(H)$ medidas en monocristales de $TbMnO_3$ por debajo de 4 K [44]. En el caso de la muestra policristalina de Tb_2MnCoO_6 , por encima de la temperatura de transición, la curva $M(H)$ sigue el comportamiento típico de un paramagneto. En la isoterma a $T = 80K$ se observan dos cambios de pendiente: a bajo campo (0.12 T) y a más alto campo (0.6 T). A más baja temperatura, $T = 40 K$ y 5 K, los ciclos de histéresis presentan un ensanchamiento en su zona central, característico de sistemas con 2 contribuciones FM que tienen dos campos coercitivos diferentes [139, 140].

En todos los casos, conforme disminuye la temperatura, la magnetización a alto campo se hace mayor, ya que cobra importancia la contribución de los momentos de la subred de Tb^{3+} . Para tratar de separar las contribuciones de las subredes magnéticas presentes en este compuesto (Mn/Co y Tb), se realizan medidas de difracción de neutrones aplicando campo magnético en el instrumento D1B del ILL, a diferentes temperaturas. En todos los casos el campo magnético es perpendicular al vector de dispersión o de *scattering*.

En la figura 5.16 se presenta la evolución con el campo magnético de los patrones de difracción de neutrones de las muestras $x = 0.3$ y 0.5 y se señalan las reflexiones cuya intensidad crece al aplicar campo. En ambos casos se atenúa el halo amorfo asociado al ion Tb^{3+} al aplicar campo a una temperatura de 2K, desapareciendo prácticamente a un campo de 3T. Hay que destacar que las medidas se efectúan sobre barras policristalinas, para evitar problemas de

orientación preferencial que podrían surgir en muestras en polvo suelto con la aplicación de campo magnético.

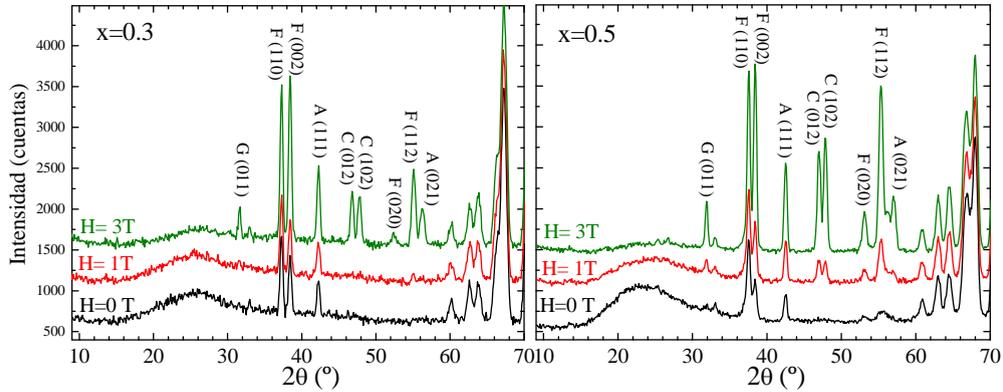


Figura 5.16: Patrones de difracción de neutrones ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) a campo cero y aplicando $H = 1$ y 3 T , desplazados en el eje de ordenadas, de las muestras $x = 0.3$ (panel izquierdo) y $x = 0.5$ (panel derecho), $T = 2 \text{ K}$.

Para tratar de discernir qué tipo de representación irreducible es compatible con las restricciones de simetría que impone el sistema, conviene estudiar la evolución de la intensidad de las reflexiones con el campo magnético aplicado.

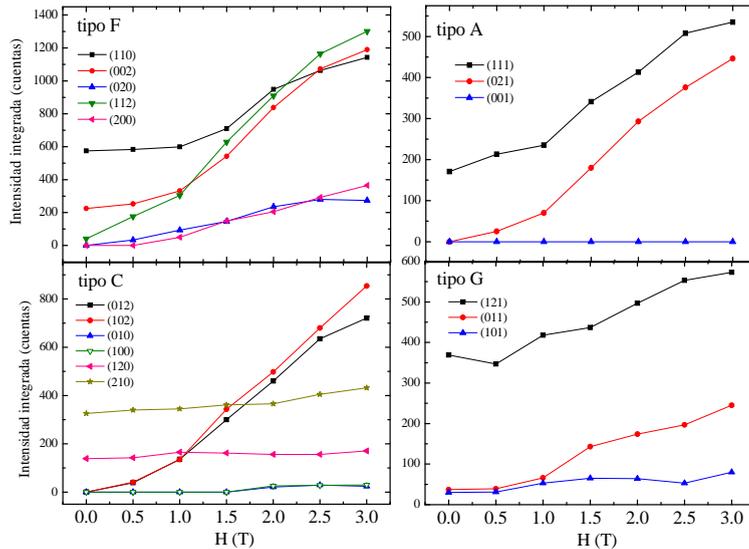


Figura 5.17: Intensidad integrada de las reflexiones tipo F, A, C y G, de acuerdo con la notación de la tabla 6.9, en función del campo magnético aplicado, $T = 2 \text{ K}$ en la muestra de $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$.

Se presenta en la figura 5.17 únicamente el caso de la muestra de $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$, ya que la composición $x = 0.3$ muestra dependencias muy similares. Así, se

observa que todas las reflexiones de tipo F crecen con el campo magnético, aunque no todas lo hacen en la misma proporción. En las reflexiones de tipo A y C sólo crecen fuertemente los picos $(111)+(021)$ y $(012)+(102)$ respectivamente, mientras que el resto de picos mantienen su intensidad constante conforme aumenta el campo magnético. Las reflexiones tipo G son las que sufren menor variación con el campo magnético. En este contexto, es posible descartar las representaciones irreducibles Γ_2 y Γ_4 (ver Apéndice, tabla 6.10), dado que ninguna incluye un ordenamiento tipo F .

El $TbMnO_3$ es un material muy anisótropo [38,44] y los momentos del Tb están localizados en el plano xy , tal y como ocurre en otras perovskitas de Tb ($TbFeO_3$, $TbAlO_3$ y $TbCoO_3$ [41]). Teniendo en cuenta la similitud estructural con estos compuestos, es posible afirmar que al aplicar el campo en una dirección determinada, los momentos tratarán de alinearse en esa dirección, con la representación irreducible permitida por la simetría del sistema en los compuestos $TbMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ y Tb_2MnCoO_6 . De este modo, cuando \vec{H} sea paralelo al eje \vec{b} , los momentos magnéticos podrán desarrollar una componente F_y permitida por Γ_7 para $x = 0.3$, $Pbnm$ y por Γ_1 para $x = 0.5$, $P2_1/n$, y se tendrán los modos C_xF_y , comunes a ambos grupos. Si por el contrario \vec{H} se orienta paralelo al eje \vec{a} , la componente F_x viene permitida por Γ_5 y Γ_3 para $x = 0.3$ y $x = 0.5$ respectivamente, por lo que los modos resultantes serán F_xC_y .

El ajuste por el método Rietveld de la estructura magnética se lleva a cabo inicialmente en ambos casos usando 3 fases correlacionadas: la nuclear ($Pbnm$ para $x = 0.3$ y $P2_1/n$ para $x = 0.5$), una primera fase magnética F_xC_y para la subred de Tb, que da cuenta de la configuración $\vec{H} // \vec{a}$, una segunda fase magnética C_xF_y para la subred de Tb que corresponde a $\vec{H} // \vec{b}$. Se incluye en última instancia la fase magnética correspondiente a un ordenamiento ferromagnético de la subred del metal de transición, con la magnitud del momento obtenida en los ajustes anteriores para campo cero. Usando este modelo se obtiene un resultado satisfactorio para la composición $x = 0.3$, tal y como puede verse en el panel izquierdo de la figura 5.18. Sin embargo, en el caso de la muestra $x = 0.5$ hay picos cuya intensidad sobrepasa la simulada, como el (020) y el (200) . Esto hace pensar en una tercera fase magnética F_z , permitida por Γ_3 y donde se incluye la subred de Mn, ordenada a campo cero, y una componente del Tb, para completar con $\vec{H} // \vec{c}$.

Así, el modelo utilizado en el caso de la doble perovskita supone el ordenamiento de la subred de Mn^{4+} y Co^{2+} en configuración de alto espín, con una concentración de *antisites* del 23%. Los ajustes a una temperatura de 2 K y un campo magnético aplicado de 3 T pueden visualizarse en la figura 5.18. En ambos ajustes se excluye la región $24 \leq 2\theta \leq 29$ donde deberían aparecer

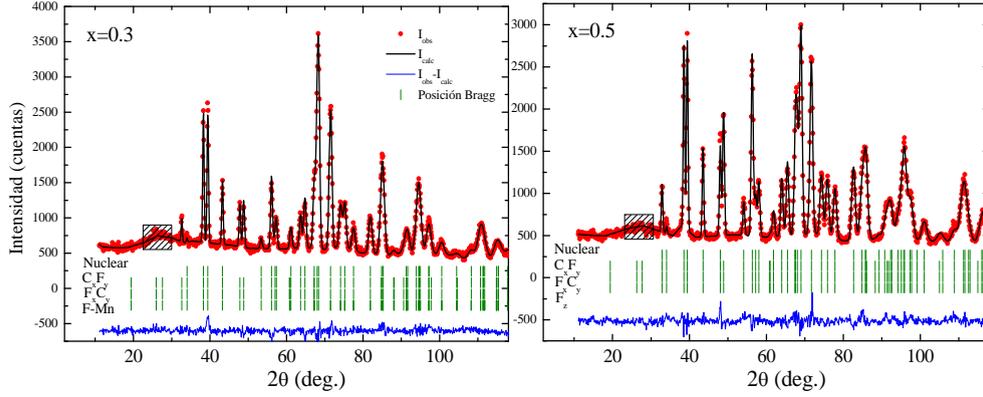


Figura 5.18: Ajustes de los patrones de difracción de neutrones medidos en D1B aplicando un campo de 3 T, a una $T=2\text{K}$, para las muestras de $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (panel izquierdo) y $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$ (panel derecho). La región sombreada se excluye de los ajustes.

las reflexiones (010) y (100) propias de un ordenamiento C pero que no son accesibles por la geometría de nuestra medida, ya que para estas reflexiones el factor de estructura se anula cuando el campo magnético es perpendicular a la dirección y o x respectivamente. En la figura 5.19 se muestra la geometría del experimento para la reflexión (010). Si el vector de dispersión \vec{Q} es (010) entonces el campo es perpendicular a la dirección y y no tiene lugar la configuración $C_x F_y$ propia de $\vec{H} // \vec{c}$, que es cuando la reflexión (010) tendría intensidad no nula. Análogamente, si el campo es perpendicular a la dirección x no se tiene ordenamiento $F_x C_y$ y la reflexión (100) deja de tener intensidad. Para detectarlas el campo debería ser paralelo a las direcciones y o x y entonces perderíamos el resto del patrón de difracción.

Los ajustes por el método Rietveld a los modelos descritos en el párrafo anterior proporcionan los resultados que se presentan en la tabla 5.8. Estos ajustes deben ser tomados como una aproximación cualitativa, dadas las restricciones geométricas. En cualquier caso, sorprende el buen acuerdo entre el modelo y el experimento con unos parámetros de bondad para el ajuste de $\chi^2 = 2.00$ y $R_{\text{Bragg}} = 4.35$ para la fase nuclear en el caso de $x = 0.3$ y $\chi^2 = 2.34$ y $R_{\text{Bragg}} = 3.56$ para la fase nuclear de la $x = 0.5$. La cuantificación indica que la fase magnética mayoritaria es la $F_x C_y$. Este resultado está de acuerdo con que el eje de fácil imanación para estos sistemas coincida con la dirección a .

El esquema del ordenamiento de los momentos según la dirección del campo magnético aplicado se muestra en la figura 5.20 para la composición $x = 0.5$. El caso de la perovskita simple $x = 0.3$ es similar para los momentos del Tb en el caso de las configuraciones $C_x F_y$ y $F_x C_y$ y no muestra ordenamiento asociado a F_z .

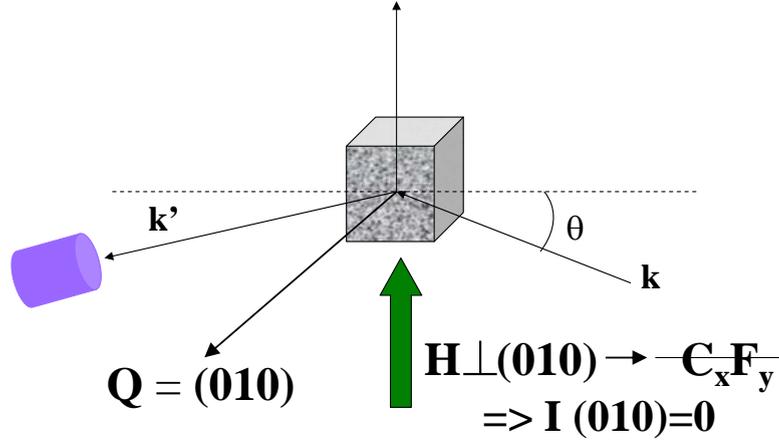


Figura 5.19: Disposición de la geometría del experimento en D1B con campo magnético aplicado. El detector se encuentra en el plano perpendicular al plano de *scattering* o dispersión (plano del dibujo), y el campo magnético lleva la dirección axial, contenida en el plano de dispersión y perpendicular al vector de dispersión \vec{Q} . De esta forma, cuando el vector de dispersión $\vec{Q} = (010)$, el campo magnético será precisamente perpendicular a esta dirección, lo cual imposibilita la configuración magnética $C_x F_y$ y por tanto la intensidad de la reflexión (010) se anula.

Tabla 5.8: Resultados de los refinamientos de los patrones de difracción de neutrones de las muestras $TbMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ y Tb_2MnCoO_6 a una $T = 2K$ y $H = 3T$, donde $M = Mn/Co$ y los factores de bondad de los ajustes son $\chi^2 = 2.00$ y $\chi^2 = 2.34$, respectivamente.

	$x = 0.3$			$x = 0.5$		
	Fase $C_x F_y$	Fase $F_x C_y$	Fase FM	Fase $C_x F_y$	Fase $F_x C_y$	Fase F_z
$ \mu_{Tb} $	2.96	3.95	–	3.77	4.11	1.96
μ_x	2.19	3.36	–	2.28	3.39	–
μ_y	1.99	2.08	–	3.01	2.33	–
μ_z	–	–	–	–	1.96	–
$ \mu_M $	–	–	0.10	–	–	1.62
% cont	11.3	21.5	1	12.6	30	5.1
R_{magn}	8.8	8.1	10.1	5.51	5.55	4.33

La evolución de la intensidad de los picos con la temperatura (calentamiento) para un campo magnético aplicado de 3 T puede verse en la figuras 5.21 y 5.22 para la muestra $x = 0.3$ y $x = 0.5$ respectivamente. Se distinguen dos comportamientos con la temperatura. El primero consiste en un fuerte decrecimiento inicial de la intensidad con el aumento de temperatura que hace que la intensidad de los picos prácticamente desaparezca por encima de 50K en

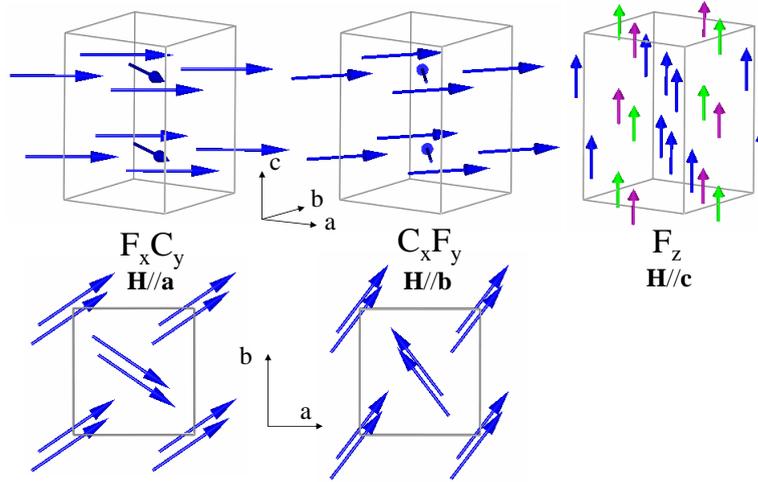


Figura 5.20: Ordenamiento magnético, según la dirección del campo aplicado, en el $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$, para $H=3$ T y $T=2$ K. Las flechas azules representan los momentos del Tb, las moradas del Mn y las verdes los del Co.

el caso de $x = 0.3$ y 70 K para $x = 0.5$. En ambas muestras, este es el caso de la reflexión de tipo F (002), las de tipo C, tipo A y tipo G. El segundo caso consiste en un decrecimiento más gradual de la intensidad de tal forma que la contribución magnética de los picos desaparece por encima de 90 K y 120 K para $x = 0.3$ y $x = 0.5$ respectivamente. Esto ocurre en ambos casos con las reflexiones de tipo F (112). La principal diferencia entre ambas muestras se encuentra para la reflexión tipo F (110): mientras que en el caso de la perovskita simple $x = 0.3$ sigue el primer comportamiento descrito y la contribución magnética desaparece a 50 K, para la doble perovskita se mantiene hasta 120 K y se rige por el segundo comportamiento. Así, el orden F_z , que es el que menos contribuye a baja temperatura en la doble perovskita, es el que permanece hasta más alta temperatura.

El ajuste del patrón de difracción de la perovskita simple de $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a una $T = 50$ K y un campo aplicado de 3 T se muestra en el panel izquierdo de la figura 5.23. Se incluye únicamente una fase magnética con ordenamiento de los momentos del Tb, de tal forma que se obtiene $|\mu_{\text{Tb}}| = 1.80\mu_B$, $\chi = 1.9$ y $R_{\text{Bragg}}=11$ para la fase magnética. En el caso de la doble perovskita de $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$, el ajuste a una $T = 90$ K y un campo de 3 T se presenta en el panel derecho de la figura 5.23. En este caso se incluye una fase magnética con ordenamiento de la subred de $M=\text{Mn}/\text{Co}$ y de Tb, obteniendo como valores de los momentos $|\mu_M| = 2.6\mu_B$, $|\mu_{\text{Tb}}| = 0.33\mu_B$, siendo $\chi = 1$ y $R_{\text{Bragg}}=10$. A pesar del pequeño valor obtenido en el ajuste para el momento del Tb, se han hecho ajustes sin considerara esta contribución, resultando peores parámetros

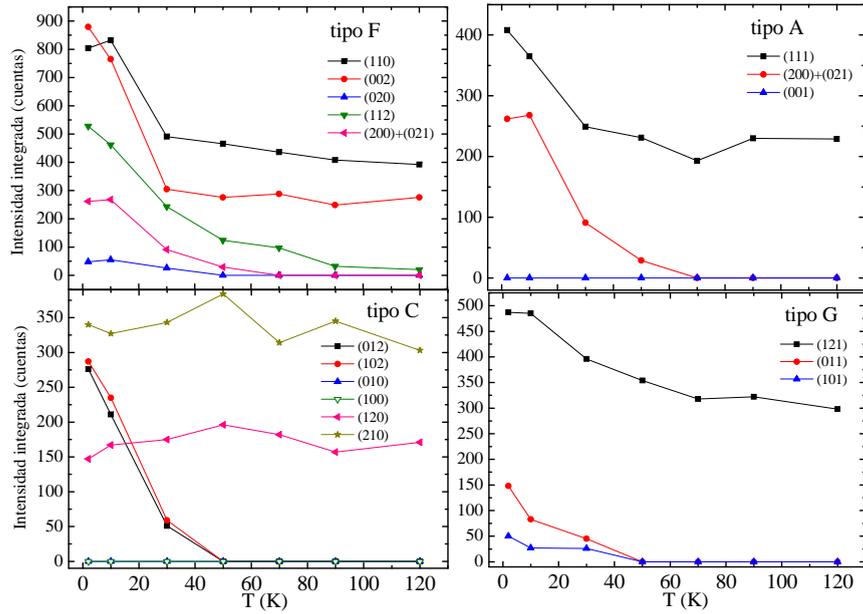


Figura 5.21: Evolución con la temperatura de la intensidad integrada de las reflexiones a un campo de 3T para la muestra de $TbMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$.

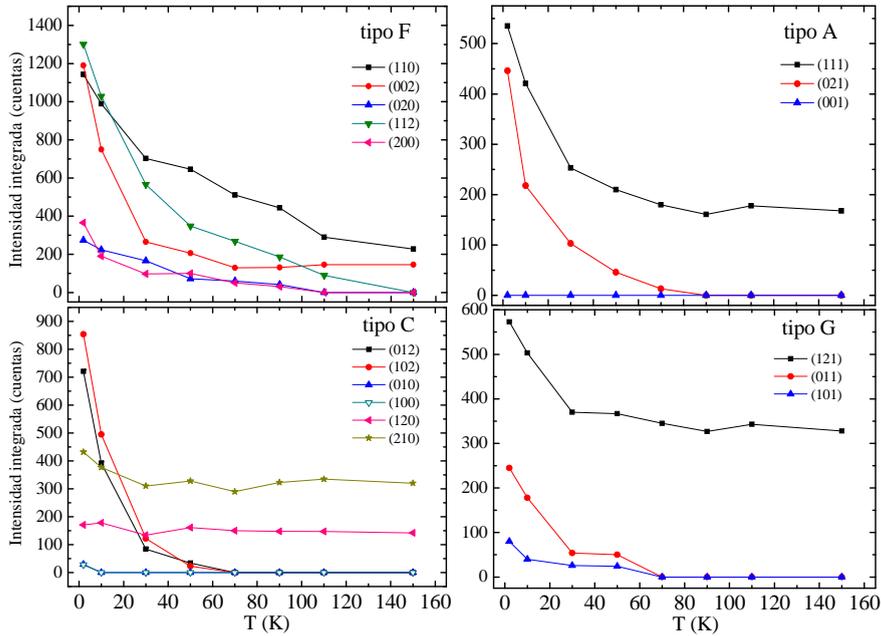


Figura 5.22: Evolución con la temperatura de la intensidad integrada de las reflexiones a un campo de 3T para la muestra de Tb_2MnCoO_6 .

de bondad. De nuevo, debido a las restricciones geométricas del experimento, conviene incidir en que este resultado es puramente cualitativo. No obstante, nos permite afirmar que el Tb se encuentra polarizado a altas temperaturas debido al campo magnético externo aplicado, independientemente del ordenamiento de la subred del metal de transición.

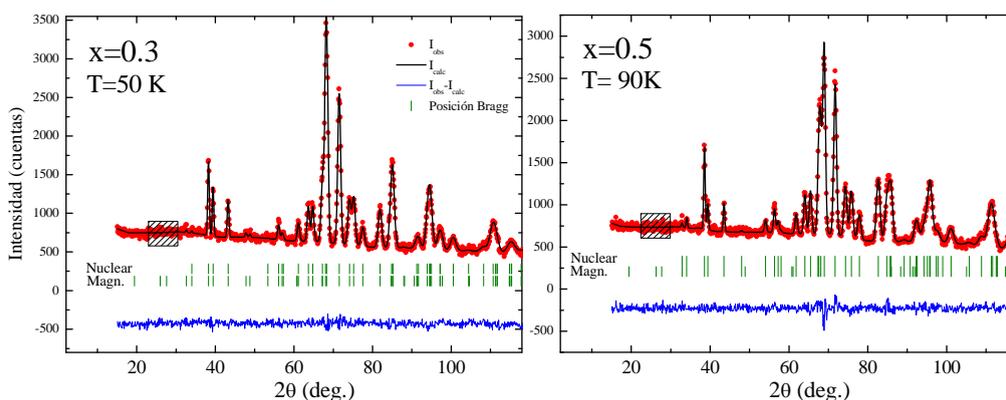


Figura 5.23: Ajustes de los patrones de difracción de neutrones medidos en D1B aplicando un campo de 3 T, a una $T=50\text{K}$, para las muestras de $\text{TbMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (panel izquierdo) y $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$ (panel derecho).

5.6. Discusión y conclusiones

Se ha presentado en este capítulo una descripción detallada de las propiedades estructurales y magnéticas de la serie de compuestos $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. La sustitución de Mn por Co ha dado lugar a nuevas configuraciones magnéticas en la subred del metal de transición, debido a que la sustitución no ha sido homovalente para todo el rango de concentraciones.

Ha sido posible sintetizar toda la serie mediante el método cerámico, dado que en el análisis preliminar por difracción de rayos X ninguna de las muestras ha presentado impurezas. La estructura cristalográfica de los compuestos cambia en función del contenido de Mn/Co. Por difracción de neutrones hemos sido capaces de distinguir una estructura monoclinica de doble perovskita $P2_1/n$ para las composiciones intermedias ($x = 0.4, 0.5, 0.6$), con cierta concentración de *antisites*. El orden estructural de la subred de Mn/Co en este tipo de estructuras, junto con una redistribución de carga en estos iones favorece la aparición de correlaciones magnéticas de superintercambio Mn–Co. En concreto, a través del desplazamiento químico de los umbrales K de absorción de ambos iones es posible afirmar que en todo el rango de concen-

traciones hay una redistribución de carga, de tal forma que se tiene un estado de valencia mixta Mn^{3+}/Mn^{4+} y Co^{3+}/Co^{2+} . Para el resto de concentraciones la estructura cristalográfica es ortorrómbica, grupo espacial $Pbnm$.

Los parámetros de red a y c apenas varían con la dilución, mientras que b se acorta considerablemente conforme aumenta el contenido de Co, lo cual provoca una disminución del volumen de la celda unidad y una disminución de la distorsión ortorrómbica. En el caso de la doble perovskita Tb_2MnCoO_6 es posible distinguir entre los octaedros MnO_6 y CoO_6 . Este último presenta un entorno más regular, mientras que el primero mantiene su entorno distorsionado.

Al disminuir la temperatura, los parámetros de red b y c se contraen hasta alcanzar los 50K aproximadamente, temperatura por debajo de la cual su contracción se bloquea y permanecen constantes. Sin embargo, el parámetro a se expande conforme disminuye la temperatura. Este comportamiento es común a todas las muestras de la serie.

En los extremos de la serie ($x = 0.1, 0.2, 0.9$), las propiedades magnéticas macroscópicas DC reproducen lo observado en el caso de otras sustituciones (ver sección 4.4.3.1). No obstante, a diferencia de las sustituciones con Ga y Sc, cabe destacar que la mínima presencia de Co (10%) en la subred de Mn provoca la desaparición del ordenamiento magnético de largo alcance de ésta última. Esto apoya que la sustitución no sea isovalente y provoque la aparición de Mn^{4+} , creando más interacciones competitivas y destruyendo así el orden AFM del Mn. Para concentraciones $0.3 \leq x \leq 0.6$, la redistribución de carga que conlleva la oxidación del Mn^{3+} hacia un Mn^{4+} junto con la reducción del Co^{3+} a un Co^{2+} abre un nuevo escenario para las correlaciones magnéticas. En este rango de concentraciones es posible afirmar que hay correlaciones FM que cualitativamente pueden explicarse a partir de un modelo de desproporción completa $Mn^{3+} + Co^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$ donde las interacciones de superintercambio Mn^{4+}/Co^{2+} son FM y las de doble intercambio Mn^{4+}/Mn^{4+} y Co^{2+}/Co^{2+} son AFM. Las temperaturas de transición de estos compuestos obtenidas por medio de medidas macroscópicas de susceptibilidad y por difracción de neutrones muestran un buen acuerdo experimental.

Las medidas de difracción de neutrones en el caso de las muestras más diluidas en Co ($x > 0.7$) indican la ausencia de correlaciones magnéticas de largo alcance, lo cual hace pensar en la formación de un estado tipo *cluster-glass*. Sin embargo, en estas muestras la dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad ac es muy débil, de tal forma que nos resulta imposible determinar parámetros como T_0 que permiten caracterizar este tipo de sistemas tipo vidrio de espín.

Encontramos un punto en común en todas las medidas de difracción de

neutrones: el abombamiento asociado al *scattering* difuso del Tb está presente en todo el rango de concentraciones a baja temperatura. En la figura 5.24 se sigue la evolución con la temperatura del máximo de intensidad para $2\theta \sim 25^\circ$, ángulo al cual se encuentra aproximadamente el punto medio de esta estructura. Las flechas marcan aproximadamente la temperatura para la que la que la intensidad de la estructura comienza a crecer. Es posible distinguir dos tendencias en esta evolución. La primera comprende el rango de concentraciones $0.1 \leq x \leq 0.6$, para el cual la aparición del *pico* se produce aproximadamente a la misma temperatura (~ 13 K). Esta temperatura es demasiado elevada para la interacción Tb–Tb, dado que en otros óxidos de metal de transición y tierra rara se ha observado que la interacción RE–RE comienza a cobrar importancia por debajo de 3 K [64, 141]. Descartando la posibilidad de una polarización de la subred de Tb por la subred de Mn, que no se ordena en las composiciones $x = 0.1, 0.2$, es posible suponer que por debajo de 13 K comiencen a formarse clusters de Tb que no contribuyan coherentemente a la difracción de neutrones, pero que formen el halo que se observa en los termodifractogramas.

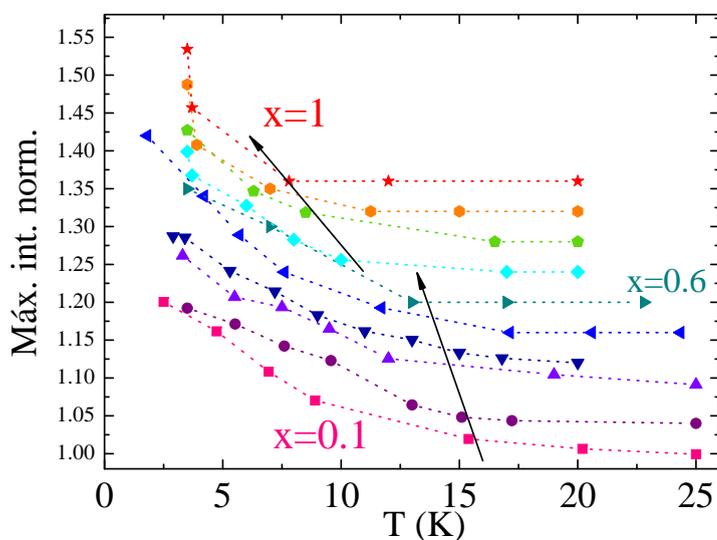


Figura 5.24: Evolución con la temperatura del máximo del abombamiento asociado al scattering difuso del Tb para todo el rango de concentraciones. Se normaliza a la unidad la intensidad del ruido de fondo y se desplazan las evoluciones en el eje de ordenadas para una mejor visualización.

La segunda tendencia es la que se observa para $x \geq 0.7$, rango para el cual la intensidad del abombamiento a bajo ángulo tiene lugar a temperaturas más bajas. Esto hace pensar que en la subred de Tb comienzan a cobrar

importancia las interacciones J_{Tb-Tb} , y el comportamiento magnético de este ión se aproxime a lo esperado para el $TbCoO_3$ (que no se ha descrito en la literatura, pero se espera sea análogo al del $TbAlO_3$ [64]), donde el Tb es el único ión magnético.

Los ciclos de histéresis prueban la existencia de transiciones metamagnéticas para $x = 0.3$ y 0.5 por debajo de la temperatura de orden a campo cero, siendo más marcadas para este último compuesto. La difracción de neutrones aplicando campo magnético en muestras en polvo proporciona modelos semicuantitativos que explican este comportamiento. En ambos casos, la subred de Tb sigue al campo magnético con un ordenamiento F_iC_j , dependiendo de la dirección i del campo aplicado ($i = x, y$). Para la doble perovskita de Tb_2MnCoO_6 resulta necesario incluir una fase F_z , que da cuenta del ordenamiento según esta dirección de ambas subredes magnéticas. Resulta notable que, a pesar de las restricciones geométricas de nuestros experimentos y de que las medidas se efectúan en muestras en polvo, los acuerdos entre estos modelos y los datos experimentales es muy bueno. Además, la cuantificación de las fases magnéticas corrobora que la dirección de fácil imanación en estos compuestos es la a , lo cual está de acuerdo con lo publicado [44] y con nuestras medidas en monocristal (figura 4.17).

En lo referente a los modelos utilizados para explicar los datos de difracción de neutrones hay que destacar que se trata de resultados semicuantitativos. La obtención de monocristales de las muestras intermedias, donde hay mayor variedad y competición de interacciones magnéticas, sería deseable. De esta forma se tendría más precisión en la determinación de la estructura magnética a partir de un estudio detallado siguiendo individualmente las reflexiones en temperatura.

Capítulo 6

Efecto de pequeñas diluciones ($x < 0.1$) en la subred de Mn.

6.1. Introducción

La importancia de la interacción J_{Mn-Tb} en las propiedades multiferroicas del $TbMnO_3$ ha quedado patente en el Capítulo 4, donde se sustituye el Mn por iones no magnéticos. Esta sustitución va en detrimento del ordenamiento magnético del Mn, que desaparece para concentraciones del ión dopante $x \gtrsim 0.3$, muy por encima del límite de percolación para un metal con coordinación octaédrica. No obstante, las pequeñas sustituciones de Mn por iones no magnéticos no tienen demasiada influencia sobre las propiedades magnetoeléctricas, mientras que afectan fuertemente al ordenamiento del Tb^{3+} . Esto sugiere que el ordenamiento magnético de la subred de Tb^{3+} tiene su origen en la competición entre la interacción J_{Mn-Tb} y la interacción directa J_{Tb-Tb} .

En la primera parte de este capítulo se estudia la sustitución homovalente de Mn^{3+} por Al^{3+} . El Al^{3+} es también un ión no magnético ($2p^6$), sin embargo, en contraste con las sustituciones estudiadas en capítulos anteriores, el tamaño del Al^{3+} es un 17 % menor que el del Mn^{3+} (el radio iónico del Al^{3+} es 0.535 Å [96]). Este desajuste entre ambos tamaños iónicos provocará tensiones estructurales que deberán relajarse a través de una perturbación en la disposición de los átomos que rodean al Al^{3+} . Este efecto no se ha tenido hasta ahora, por lo que en este capítulo se detallan las propiedades estructurales y magnetoeléctricas del $TbMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0.05$ y 0.1) tanto en muestras policristalinas como en monocristal. Además, la última capa llena del Al^{3+} es la $2p^6$, por lo que es también un ión no magnético. El estudio se completa con la determinación de la estructura magnética en un monocristal de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ bajo campos magnéticos externos aplicados a lo largo de la dirección b , lo cual nos

permite aclarar las transiciones metamagnéticas presentes en esta muestra.

En la segunda y última parte del capítulo se detallan las estructuras magnéticas de los compuestos con pequeñas diluciones de la subred de Mn con iones de Sc y Co bajo la aplicación de campos magnéticos. Se detallan así las transiciones metamagnéticas sufridas por dos composiciones diferentes: en la de Sc hay ordenamiento de la subred de Mn a campo cero (sección 4.4.1), mientras que en la de Co el orden de largo alcance de esta subred ha desaparecido (sección 5.4.2).

6.2. Efectos de la sustitución por Al en las propiedades multiferroicas del $TbMnO_3$

6.2.1. Síntesis

Se trata de preparar la serie de $TbMn_{1-x}Al_xO_3$ siguiendo el proceso estándar habitual (reacción de estado sólido, sección 2.2.1). Los reactivos que se utilizan son el Tb_4O_7 , el $MnCO_3$ y el Al_2O_3 . El último paso de la reacción de estado sólido tiene lugar en atmósfera controlada de Ar, a 1400 °C durante 48 h. La difracción de rayos X muestra que los compuestos son monofásicos para $x \leq 0.1$. En las muestras superiores a esta concentración aparece una fase competitiva de $Al_2Tb_4O_9$ que impide la formación de la perovskita, a pesar de seguir la misma ruta de síntesis que en compuestos relacionados, como el $TbFe_{1-x}Al_xO_3$ [63]. Esto parece sugerir que la mezcla de un catión tan pequeño como el Al^{3+} (radio iónico 0.535 Å [96]) y un ion tan anisótropo como el Mn^{3+} no es estable en estas condiciones.

El crecimiento de los monocristales de $TbMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0, 0.1$) se lleva a cabo mediante el horno de zona flotante (sección 2.3) en atmósfera de Ar. La muestra funde inicialmente y se junta con la barra de alimentación. En el caso del cristal de $TbMnO_3$ el crecimiento se lleva a cabo a una velocidad constante de 6 mm/h, mientras que en el caso del cristal $x=0.1$, el crecimiento comienza con una velocidad de estiramiento de 12 mm/h y a una potencia de luz de 380. Se baja la velocidad de crecimiento progresivamente de tal forma que tras 14 mm estirados la velocidad se mantiene a 10 mm/h hasta el final del proceso. La barra de alimentación y la semilla rotan en direcciones opuestas a una velocidad de $+/- 20$ rpm. Se comprueba que la composición química de ambas barras es adecuada usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Advant'XP, de Thermo-ARL). Se obtiene la relación Tb:Mn:Al adecuada de acuerdo con la estequiometría buscada en cada caso. Además, se realiza un análisis de la estructura cristalográfica mediante difracción de rayos X en polvo, tras machacar parte de las barras de crecimiento. Ambos

patrones de difracción muestran una estructura cristalográfica de perovskita simple monofásica.

6.2.2. Estructura cristalina

Los patrones de difracción de rayos X se recogen en el difractómetro Rigaku D/max-B, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ en un rango $18^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, con un paso $\Delta\theta = 0.03^\circ$ a temperatura ambiente. El tiempo de integración es de $5s/\Delta\theta$. El difractograma de la muestra $x = 0.1$ puede verse en la figura 6.1.

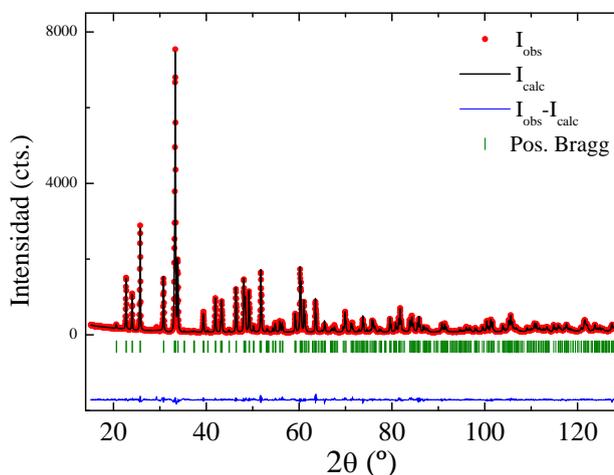


Figura 6.1: Refinamiento mediante el método Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a temperatura ambiente ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Este análisis estructural previo nos permite conocer los parámetros estructurales de estos compuestos con gran precisión. En la tabla 6.1 se presentan los resultados del análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras dopadas con un 5 y un 10% de Al (los datos correspondientes al $TbMnO_3$ pueden verse en la tabla 4.2). La estructura cristalográfica de ambas muestras se ajusta al grupo espacial $Pbnm$, de acuerdo con la estructura del compuesto padre. El volumen de la celdilla disminuye conforme aumenta el contenido de Al, lo cual es posible asociar al pequeño tamaño del ion Al^{3+} . Este descenso en el volumen es aproximadamente lineal en este rango de concentraciones, con una variación $\Delta V = -22.5 \text{ \AA}^3/x$. A la vista de los parámetros de red, la contracción de la celda unidad es debida principalmente al acortamiento del eje b , cuyo descenso es $\Delta b = -0.48 \text{ \AA}/x$. El eje a se acorta levemente ($\Delta a = -0.09 \text{ \AA}/x$), mientras que c permanece prácticamente constante en el rango de concentraciones que nos ocupa. Así, la distorsión ortorrómbica se re-

duce en el plano ab . Este efecto puede vincularse con la sustitución parcial de octaedros MnO_6 fuertemente distorsionados (tipo Jahn–Teller) por octaedros AlO_6 regulares [63]. Por otro lado, las distancias B–O(2) apicales se acortan con la dilución con Al, lo cual conlleva una disminución de la distorsión en el octaedro BO_6 .

Tabla 6.1: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes a una red ortorrómbica $Pbnm$ de los patrones de difracción de rayos X en $TbMn_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0.05, 0.1$).

	$x=0.05$	$x=0.1$
a (Å)	5.2821(6)	5.29276(3)
b (Å)	5.7504(6)	5.80703(3)
c (Å)	7.4028(2)	7.40257(4)
Volumen (Å ³)	228.77	227.52
Tb: x	0.9826(2)	0.9829(2)
y	0.0804(1)	0.0794(1)
B (Å ²)	0.53(2)	0.37(2)
Mn/Al: B (Å ²)	0.45(4)	0.29(4)
O1: x	0.1092(14)	0.1051(12)
y	0.4666(14)	0.4565(13)
B (Å ²)	0.66(13)	0.38(11)
O2: x	0.1092(14)	0.1051(12)
y	0.4666(14)	0.4565(13)
z	0.0533(7)	0.0518(7)
B (Å ²)	0.55(12)	0.38(11)
B–O(1)	1.948(2)	1.9489(2)
B–O(2)	2.245(6)	2.234(5)
B–O(2)	1.885(6)	1.894(5)
R_{Bragg} (%)	3.85	3.53
R_{wp}/R_p	8.2//5.9	7.3//5.1

Los ajustes muestran buenos parámetros de bondad, tal y como se recoge en la tabla 6.1. En la figura 6.1 se muestra el correspondiente a la muestra con un 10 % de Al. Se observa un pico poco intenso a unos 29.1°, correspondiente a una pequeñísima impureza de óxido de Tb.

6.2.3. Propiedades magnetoeléctricas macroscópicas

6.2.3.1. Propiedades magnéticas

Se han llevado a cabo medidas de capacidad calorífica en el PPMS que permiten seguir la evolución de las transiciones con el dopaje con Al. En la figura 6.2 se comparan las medidas de capacidad calorífica para $x=0, 0.05$ y 0.1 . Tal y como se describió en la sección 4.4.2, la muestra de $TbMnO_3$ presenta las tres anomalías esperadas y descritas previamente en la literatura [40]. La sustitución de Mn por Al afecta a las tres transiciones de manera distinta. La anomalía tipo lambda a más alta temperatura, asociada con la transición magnética a un estado ordenado colineal AFM del Mn, se desplaza a más baja temperatura con la concentración de Al, de tal forma que $T_{N1}(x=0.05)=39.6$ K y $T_{N1}(x=0.1)=37.2$ K. Ambos picos mantienen la forma de anomalía tipo lambda, aunque son menos intensos que en el compuesto padre. La segunda anomalía tipo lambda, que aparece a unos 27 K en el $TbMnO_3$ y se asocia a la transición ferroeléctrica, se mantiene en la muestra con un 5% de Al, siendo $T_{N2}(x=0.05)=23.8$ K, aunque el pico es más achatado y menos intenso. Al diluir con un 10% de Al, esta anomalía desaparece, aunque el fondo por debajo de 20 K es bastante más elevado en esta composición. Por último, el pico que aparece a unos 7 K en el $TbMnO_3$ y pone de manifiesto el ordenamiento de la subred magnética de Tb^{3+} se mantiene para $x=0.05$ a la misma temperatura, aunque su intensidad (y por consiguiente el contenido de entropía) se reduce considerablemente. Para $x=0.1$ se tiene un pico notablemente ensanchado a la misma temperatura, cuya forma se asemeja a una anomalía tipo Schottky.

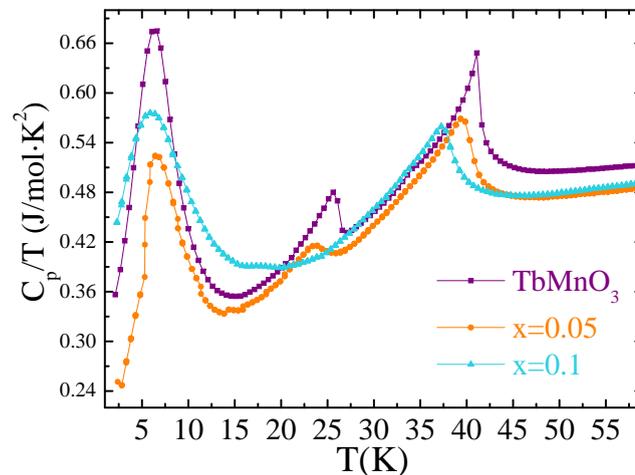


Figura 6.2: Capacidad calorífica dividida por la temperatura, en función de la temperatura en muestras en polvo de $TbMnO_3$, $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ y $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$.

La anisotropía presente en estos compuestos se pone de manifiesto en sus propiedades magnéticas [44]. La figura 6.3 (a) compara los ciclos de histéresis a 5 K en monocristales de $TbMnO_3$ y de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a lo largo de las tres direcciones cristalográficas. Las dos muestras presentan curvas similares según las tres direcciones. De acuerdo con las medidas de difracción de neutrones que se detallará más adelante, la imanación a bajas temperaturas viene gobernada por las propiedades magnéticas de la subred de momentos del Tb en este rango de campos magnéticos ($H \leq 9$ T). La dirección de difícil imanación es la c . A lo largo de este eje, la imanación aumenta linealmente conforme lo hace el campo magnético y se tiene una imanación remanente de unos $0.15 \mu_B/fu$ además de imanación espontánea a campo cero. A 5 T, se aprecia una transición metamagnética con un fuerte cambio de pendiente, de acuerdo con lo observado en la literatura para el $TbMnO_3$ en esta geometría [44].

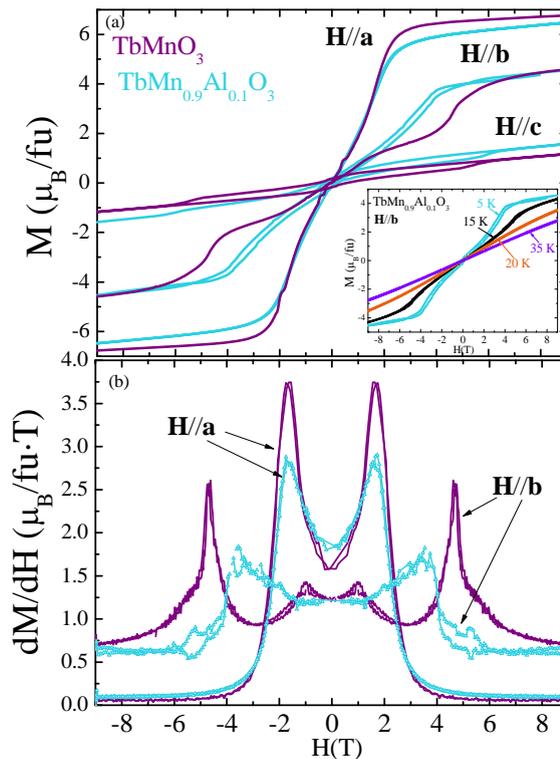


Figura 6.3: (a) Ciclos de histéresis del $TbMnO_3$ y del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a 5 K según las geometrías indicadas en el gráfico. Inset: Imanación a diferentes temperaturas para la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ con el campo magnético paralelo al eje b . (b) Derivada de la imanación con respecto al campo magnético frente al campo magnético según las direcciones indicadas.

Las medidas magnéticas a lo largo de las direcciones a y b presentan transiciones metamagnéticas y la imanación no alcanza la saturación en el rango de campos magnéticos aplicados. Para $\vec{H} // \vec{a}$, ambas muestras alcanzan el máximo valor de la imanación a 9 T: 6.75 y $6.55 \mu_B/fu$ para $x=0$ y $x=0.1$ respectivamente. Ambas muestras presentan una única transición metamagnética en dicha dirección a 1.75 ($x=0$) y 1.6 T ($x=0.1$), de acuerdo con el punto de inflexión de la curva de imanación, que coincide con el máximo de la derivada dM/dH observado en la figura 6.3 (b).

Para $\vec{H} // \vec{b}$ se observan dos transiciones metamagnéticas en el $TbMnO_3$ a 1 y 4.7 T, de acuerdo con resultados previos [44]. En esta geometría se aprecian cambios notables entre ambas muestras. Los dos cambios de pendiente en la curva $M(H)$ del $TbMnO_3$ que reflejan dos transiciones metamagnéticas, se suavizan para el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$, donde no hay un *plateau* alrededor de $3T$, sino un aumento monótono en la imanación conforme aumenta H . Esta fenomenología se refleja en la curva derivada de la figura 6.3 (b), donde sólo se aprecia un único pico a $\sim \pm 3.5$ T. Bajo estas condiciones, ambas muestras alcanzan una imanación de $4.6 \mu_B/fu$ a 9 T.

Las diferencias observadas en las configuraciones $\vec{H} // \vec{a}$ y $\vec{H} // \vec{b}$ pueden entenderse en base al ordenamiento magnético de los momentos del Tb^{3+} bajo la aplicación de campos externos en una estructura tipo perovskita. Debido a una fuerte anisotropía de tipo Ising, los momentos del Tb se ordenan normalmente en una disposición no colineal en el plano ab [41]. De acuerdo con el análisis de representaciones de Bertaut [142] (ver Apéndice) y con el análisis de las transiciones metamagnéticas de la perovskita simple del apartado 5.5, el ordenamiento del Tb a altos campos sigue las simetrías $F_x C_y$ y $F_y C_x$ para $\vec{H} // \vec{a}$ y $\vec{H} // \vec{b}$ respectivamente. Este comportamiento ha sido observado tanto en el $TbMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ (sección 5.5 de esta memoria) como en el $TbAlO_3$ [64]. Dependiendo del ordenamiento del estado fundamental de los momentos del Tb^{3+} ($H=0$) y del ángulo formado por los momentos de la tierra rara y los ejes cristalográficos (ángulo de *canting*), se producen transiciones de espín-*flop* en el plano ab en uno o en dos pasos [64, 143]. Cabe destacar que la simetría $F_y C_x$ ($\vec{H} // \vec{b}$) se confirmará experimentalmente en este capítulo para el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ (ver sección 6.2.4). Asumiendo que el ángulo de *canting* no varía con la intensidad del campo magnético aplicado, es posible aproximar las componentes (m_x, m_y) de los momentos del Tb^{3+} a los valores experimentales registrados a 9 T en las geometrías $\vec{H} // \vec{a}$ y $\vec{H} // \vec{b}$ respectivamente. De esta forma, el módulo de los momentos es de 8.16 y $8.0 \mu_B$ para el $TbMnO_3$ y para el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ respectivamente. Estos valores se encuentran por debajo del valor teórico ($9 \mu_B$), pero están de acuerdo con lo observado en perovskitas relacionadas como el $TbAlO_3$ o el $TbCoO_3$ [41]. El ángulo formado entre los momentos del Tb y el eje a se encuentra entre 34° y 35° , en buen acuerdo

con lo observado en otras perovskitas, como el $TbMnO_3$ [36], el $TbAlO_3$ [64], $TbCrO_3$ o el $TbFeO_3$ [41].

Finalmente, la transición metamagnética todavía puede apreciarse a 15 K para $\vec{H} // \vec{b}$ en el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ (inset fig. 6.3 (a)), mientras que se observa un comportamiento lineal a 35 K, característico de un paramagneto convencional.

La dependencia de la imanación con la temperatura para en los dos cristales ($x = 0, 0.1$) se presenta en la figura 6.4. Los resultados también dependen de la orientación del cristal respecto al campo magnético. Para las orientaciones $\vec{H} // \vec{a}$ y $\vec{H} // \vec{b}$, la imanación muestra un decaimiento exponencial conforme aumenta la temperatura en ambos casos. Además, la inversa de la susceptibilidad (que no se muestra aquí) para estas orientaciones muestra una relación lineal con T en un amplio rango de temperaturas, lo cual se espera para materiales paramagnéticos que siguen la ley de Curie–Weiss.

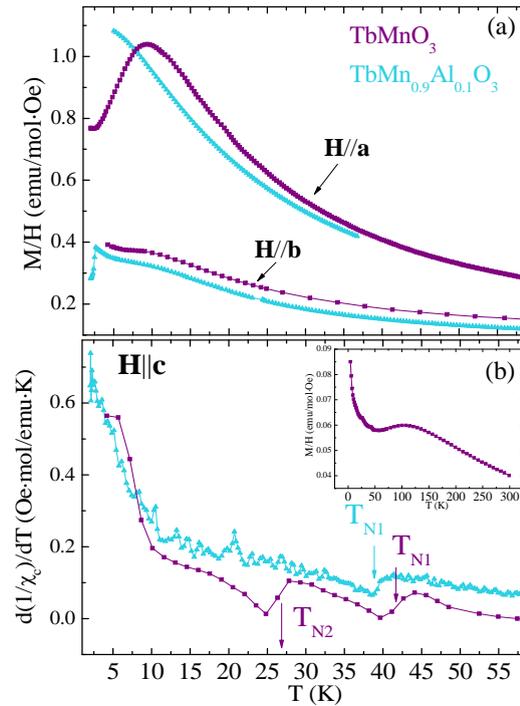


Figura 6.4: (a) Imanación en función de la temperatura a un campo aplicado de 0.5 T según las direcciones a y b. (b) Derivada de la inversa de la susceptibilidad con respecto a T frente a T, a un campo aplicado de 0.5 T según la dirección c. Inset: imanación dividida por el campo magnético aplicado frente a T en el $TbMnO_3$, con un campo aplicado de 0.5 T según c

Sin embargo, los resultados son muy diferentes para $\vec{H} // \vec{c}$. En esta configuración las muestras presentan menor valor de la imanación (ver inset fig.

6.4(b)) y diferentes anomalías. En la muestra pura de $TbMnO_3$ se distinguen tres anomalías por debajo de 50 K (inset fig. 6.4(b)) cuya temperatura coincide con las observadas en las medidas de capacidad calorífica, por lo que pueden asignarse a T_{N1} , $T_{N2}=T_{FE}$ y T_{Tb} . El $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ sólo presenta dos anomalías, T_{N1} y T_{Tb} y por lo tanto (fig. 6.4), esta medida apoya la hipótesis de ausencia de transición FE en esta muestra. Además, la muestra de $TbMnO_3$ exhibe una anomalía ancha y redondeada centrada en 100 K aproximadamente (inset fig. 6.4(b)). Esta anomalía se ha observado en otras perovskitas de Tb en esta geometría, como el $TbAlO_3$ [42], y también en el $TbMnO_3$ por otros autores [83]. Así, la dependencia con la temperatura de la imanación en la dirección c no sigue una ley de Curie–Weiss y precisamente la interacción del Tb^{3+} con el campo cristalino de simetría C_s da lugar a la anisotropía en las propiedades magnéticas [36, 42, 44, 64]. De hecho, la susceptibilidad magnética en el $TbAlO_3$ ha sido explicada en términos de una contribución significativa de los estados excitados del nivel 7F_6 , que se pueblan térmicamente conforme aumenta la temperatura [42]. El solapamiento de los estados excitados con el estado base, asociado al mecanismo de Van Vleck, da lugar a una dependencia no lineal de la inversa de χ con la temperatura (tal y como se observa en el inset de la fig. 6.4(b)).

6.2.3.2. Propiedades eléctricas

Se han llevado a cabo medidas de constante dieléctrica en función de la temperatura, a diferentes frecuencias y campo magnético aplicado, en pastillas policristalinas de las composiciones $x = 0, 0.05$ y 0.1 . En la figura 6.5 (a) se observa que la muestra de $TbMnO_3$ presenta un pico intenso para $T_{FE}=28$ K, tal y como se mostró en la sección 4.4.4 y de acuerdo con las medidas de capacidad calorífica y con lo descrito en la literatura [40]. La muestra de $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ exhibe un comportamiento similar a la de $TbMnO_3$, mostrando un pico a 24 K, de acuerdo con las anomalías observadas en capacidad calorífica (fig. 6.2). La forma del pico es similar al observado para el $TbMnO_3$ y también coincide con la forma de la constante dieléctrica en monocristales de $TbMnO_3$ con el campo eléctrico paralelo a la dirección c [40, 83]. Por ello, es previsible que el $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ tenga una transición FE similar a la del compuesto padre, con $\vec{P} // \vec{c}$. Sin embargo, el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ muestra una anomalía diferente a las anteriores y la dependencia de ϵ' con la temperatura se transforma en un ancho pico con un máximo alrededor de 18 K, en oposición al pico bien definido para $x = 0, 0.05$. Las medidas a diferentes frecuencias revelan más diferencias. En las figuras 6.5 (b) y (c) se comparan los resultados a 1 y 100 kHz para las muestras $x = 0.05$ y 0.1 . El pico de la muestra $x = 0.05$ no cambia con la frecuencia, mientras que la anomalía del

$TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ es más ancha y se desplaza a más alta temperatura conforme aumenta la frecuencia, recordando el comportamiento de un relaxor [144].

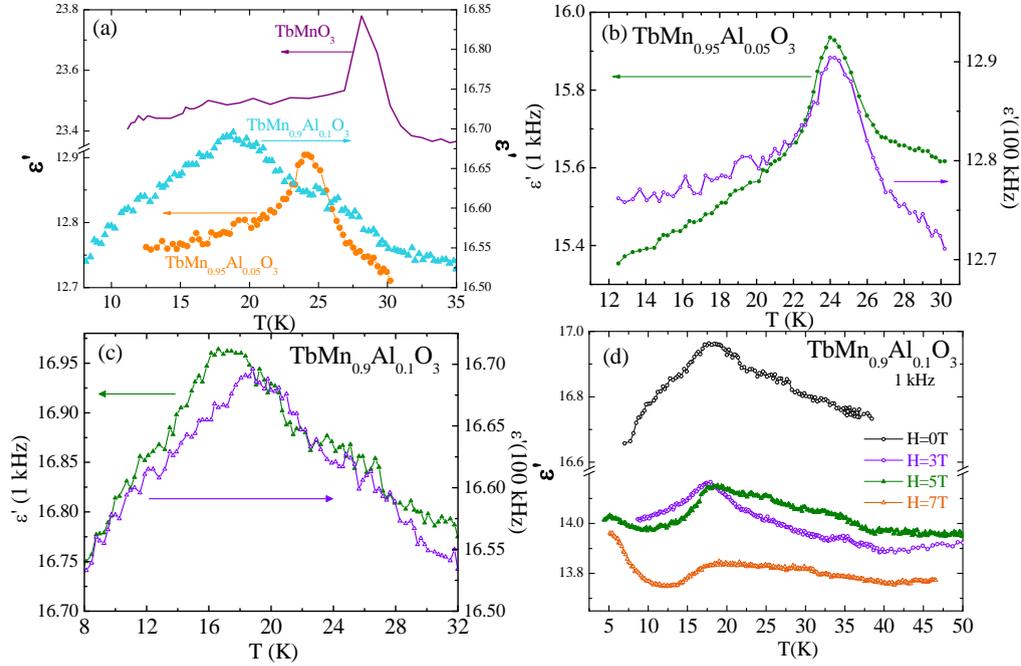


Figura 6.5: Constante dieléctrica en función de la temperatura para (a) el $TbMnO_3$ y $x=0.05, 0.1$ de Al, (b) la muestra de $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ a 1 y 100 kHz, y la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ (c) a 1 y 100 kHz a campo cero y (d) aplicando campos magnéticos $H = 0, 3, 5$ y 7 T, a 1 kHz.

La influencia de la aplicación de un campo magnético sobre la constante dieléctrica se ha estudiado en la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ y los resultados se muestran en la figura 6.5 (d). El pico ancho desaparece para $H > 3T$, y para $H > 5T$ el perfil de temperatura de ϵ' muestra un decaimiento abrupto a una temperatura similar (~ 17 K). Esta dependencia con T es similar al comportamiento observado tanto en el $TbMnO_3$ como en el $GdMnO_3$ para la geometría \vec{E}/\vec{a} y altos campos magnéticos [44]. Ambos compuestos desarrollan una polarización a lo largo del eje a por encima de un campo magnético crítico. En el caso del $TbMnO_3$, tal y como se explicó en la sección 1.3.3, esta reorientación en la polarización se debe a un espín-*flop* del ordenamiento cicloidial del Mn desde el plano bc hasta el plano ac por encima de cierto campo crítico (H_c). En el caso del $GdMnO_3$, la transición inducida por H proviene de una estructura magnética tipo A ($P = 0$ por debajo de H_c) a una fase FE con \vec{P}/\vec{a} por encima de H_c . Considerando estos antecedentes, es posible asociar

los cambios aquí observados en $\epsilon'(H)$ a una transición desde un relaxor hasta un estado FE.

A la vista de estos resultados, conviene llevar a cabo un estudio del estado magnético microscópico del sistema mediante difracción de neutrones.

6.2.4. Difracción de neutrones en muestras dopadas con Al

En un primer paso se ha estudiado mediante difracción de neutrones en muestras en polvo la estructura magnética de las composiciones $x = 0.05$ y 0.1 . Las medidas se han llevado a cabo en D1B (ver página 33), usando una longitud de onda de 2.52 \AA .

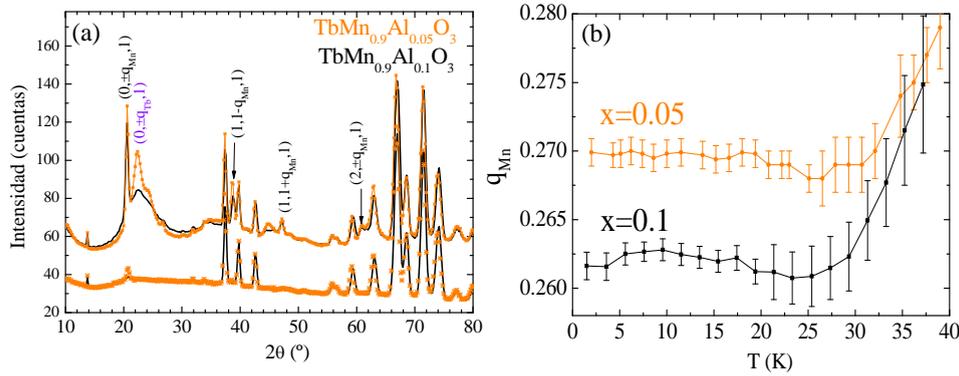


Figura 6.6: (a) Patrones de difracción de neutrones a 1.5 y 40 K en las composiciones $x = 0.05$ y 0.1 . El difractograma a 1.5 K se ha desplazado hacia arriba para una mejor visualización. (b) Dependencia con la temperatura de la componente b del vector de modulación en ambas composiciones.

La figura 6.6 (a) compara los difractogramas a 1.5 y 40 K de ambas composiciones. Por debajo de 40 y 38 K aparecen claramente picos de superestructura asociados al ordenamiento del Mn en $x = 0.05$ y $x = 0.1$ respectivamente. Las reflexiones magnéticas están de acuerdo con un ordenamiento incommensurado de tipo A, como en el $TbMnO_3$, con un vector de propagación $\vec{q} = (0, q_{Mn}, 0)$, que varía con la temperatura. En la figura 6.6 (b) puede verse la dependencia del vector de modulación con la temperatura obtenida de los ajustes con Fullprof de los patrones de difracción. En ambos casos, esta evolución es similar a la obtenida por otros autores para el $TbMnO_3$ [78, 83], si bien se observa que el valor de q_{Mn} disminuye conforme aumenta el contenido de Al en la muestra y para el caso del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ se aproxima mucho al valor commensurado de $1/4$. En las tres muestras, el valor de q_{Mn} decrece con la temperatura, hasta unos 25 K en el $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$, temperatura en torno a la cual aparece el pico en la constante dieléctrica para este com-

puesto (fig. 6.5(b)). En el caso del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$, q_{Mn} decrece hasta los 23 K, donde alcanza un mínimo de ~ 0.26 r.l.u. (unidades de red recíproca), que se mantiene prácticamente constante a bajas temperaturas, dentro del error experimental. Este comportamiento se asemeja a la transición de bloqueo del vector de modulación que parece una característica general de este tipo de manganitas (ver fig. 4.11 (b)), independientemente del desarrollo o ausencia de un estado fundamental FE, tal y como se probó en la sección 4.4.1. Así, este resultado se confirma al observar aquí el bloqueo de q_{Mn} en un sistema con comportamiento de relaxor eléctrico.

Los patrones de difracción a 1.5 K presentan también un pico alrededor de $2\theta \sim 23^\circ$, que puede asociarse al ordenamiento de corto alcance de los momentos del Tb^{3+} , observado en otros compuestos en esta memoria (ver sección 4.4.1). Este pico es más ancho en el caso del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$, lo cual indica que la sustitución con Al^{3+} afecta al ordenamiento de corto alcance del Tb^{3+} , tal y como indicaban las medidas de capacidad calorífica (fig. 6.2).

En los estudios anteriores se ha probado que las propiedades macroscópicas del $TbMnO_3$ y el $TbMn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ son muy similares, por lo que la caracterización de la estructura magnética con difracción de neutrones en monocristal se ha centrado en la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ con el objetivo de investigar las diferencias inducidas por la sustitución con Al.

Con el fin de refinar la estructura magnética del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ con mayor precisión se lleva a cabo un experimento de difracción de neutrones en monocristal en el instrumento D15 del ILL (ver pág. 34), a una $\lambda = 1.173$ Å. Este estudio comienza con una inspección preliminar de la intensidad difractada a lo largo de las direcciones (0, k, 1) y (0, k, 2) del espacio recíproco a tres temperaturas en el difractómetro de 4-círculos. El resultado se muestra en la parte superior de la figura 6.7, donde es posible apreciar en el panel (a) la aparición de reflexiones tipo G (ver Apéndice) y A con un vector de propagación cercano a 0.25, mientras que en el panel (b) aparecen picos magnéticos adicionales por debajo de 2 K que es posible asociar a los momentos del Tb^{3+} . La nueva estructura más evidente en la figura 6.7 (b) es la contribución de tipo F de la reflexión (0, 0.355, 2) que contribuye a la difracción con un pico poco intenso y muy ancho. Además, ahora $q_{Tb} = 0.355$ se reduce considerablemente con respecto al compuesto padre y la relación $3q_{Tb} - q_{Mn} \approx 1$ [68] observada en el $TbMnO_3$ ya no se satisface para el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$. Este resultado revela que la sustitución por Al desfavorece el acoplamiento magnético entre las subredes de Mn y Tb. Por otra parte, se observa un aumento anómalo del fondo a 2 K en la figura 6.7(a). Su origen reside probablemente en la contribución al *scattering* difuso del ordenamiento de corto alcance de los momentos del Tb^{3+} , que se solapa parcialmente con los picos magnéticos del ordenamiento

de la subred de Mn^{3+} .

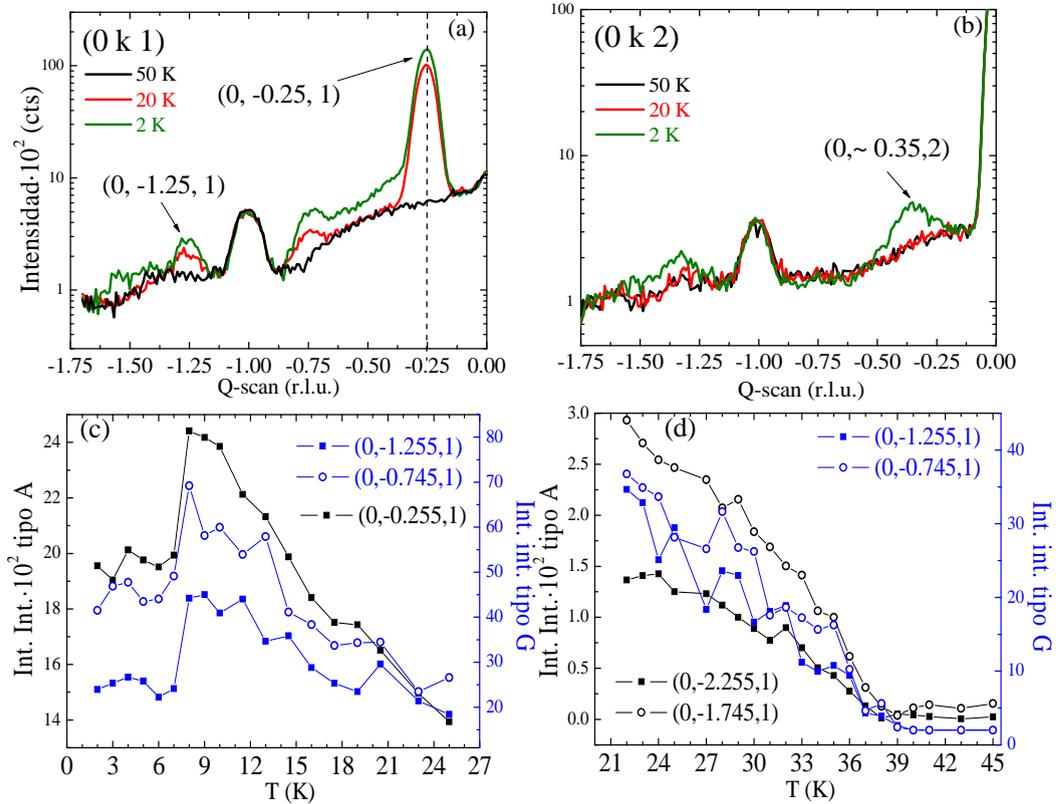


Figura 6.7: Intensidad de los neutrones difractados a lo largo de las direcciones (a) $(0, k, 1)$ y (b) $(0, k, 2)$ del espacio recíproco. Evolución con la temperatura de picos de difracción asociados a ordenamientos tipo A y G (c) a bajas temperaturas y (d) hasta temperaturas a las que desaparecen.

En segundo lugar, se siguen algunas de las reflexiones tipo A y tipo G en temperatura. De esta forma, en la parte inferior de la figura 6.7 se representan las intensidades integradas de los picos en función de la temperatura. Estas reflexiones aparecen a temperaturas por debajo de 38 K (fig. 6.7 (d)). A más baja temperatura se aprecia un repentino decrecimiento de intensidad por debajo de 8 K, correlacionado con el ordenamiento de corto alcance de los momentos del Tb^{3+} . Kajimoto y colaboradores [78] observan un comportamiento similar en el $TbMnO_3$ en las reflexiones de tipo A, mientras que Aliouane y colaboradores [60] observan también en el $TbMnO_3$ que la dependencia de la intensidad de todos los tipos de reflexiones presenta una curvatura cóncava por debajo de 8 K. Asignan estas dependencias al ordenamiento mag-

nético inducido del Tb y al acoplamiento de los vectores de propagación de ambas estructuras magnéticas por debajo de T_{Tb} . En cualquier caso, el comportamiento aquí detectado debe ser tomado con cuidado debido a la aparición de scattering difuso, que modifica sensiblemente el fondo alrededor de los picos magnéticos del Mn^{3+} (figura 6.7 (a)).

Teniendo en cuenta estos resultados previos, se han determinado las estructuras magnéticas y cristalográficas a 20 K en un monocristal cilíndrico (~ 3 mm de diámetro y ~ 2.5 mm de altura). Se recogen 180 reflexiones nucleares a partir de las cuales se refina la estructura cristalográfica, dentro del grupo espacial $Pbnm$ usando factores isotrópicos de temperatura. Estos resultados se recogen en la tabla 6.2, junto con los datos cristalográficos del $TbMnO_3$ para una mejor comparación. La figura 6.8(a) representa la comparación entre las intensidades observadas y calculadas de las reflexiones estructurales medidas. El factor de confianza basado en las intensidades integradas es $R_I = 0.029$, siendo $\chi^2 = 1.2$.

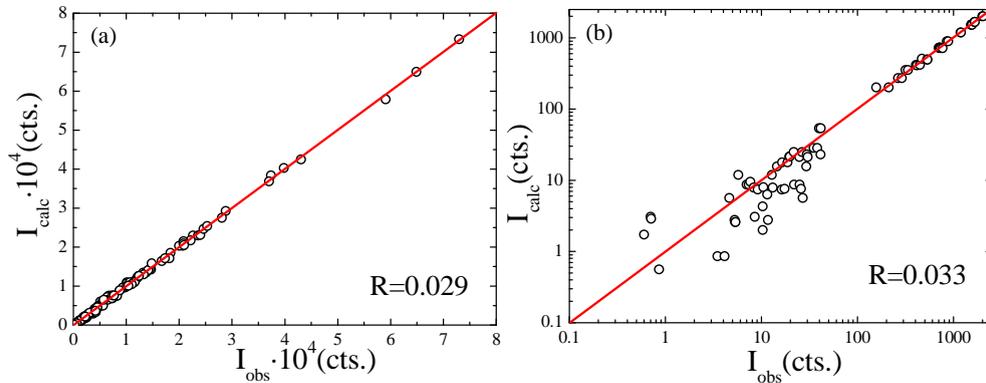


Figura 6.8: Comparación entre las intensidades observadas y calculadas de las reflexiones (a) nucleares y (b) magnéticas en el monocristal de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a 20 K.

A pesar de las similitudes estructurales entre los compuestos $x = 0$ y 0.1 , se aprecian cambios significativos en el entorno local del Mn (y del Al). En primer lugar, la distorsión Jahn–Teller promedio se reduce en el octaedro $Mn(Al)O_6$. Este resultado, que corrobora lo obtenido por rayos X, es debido a la dilución de los iones Jahn–Teller activos (Mn^{3+}) con cationes con capas completas (Al^{3+}). En segundo lugar, la sustitución con Al aumenta los ángulos de enlace $\langle B - O - B \rangle$, que alcanzan valores similares a los del $GdMnO_3$ [145].

Por otra parte, se miden las intensidades de 128 reflexiones magnéticas

(satélites, $\pm q_{Mn}$) para refinar la estructura magnética a 20 K. Las representaciones irreducibles permitidas para el grupo espacial $Pbnm$, con los parámetros estructurales recogidos en la tabla 6.2, para un vector de propagación $\vec{q} = (0, 0.255, 0)$ están de acuerdo con las expuestas en la tabla 6.5 del Apéndice. El factor de fase para el nuevo vector de propagación es ahora $a \mapsto (0.70, 0.72)$. A T=20 K es posible ajustar el ordenamiento de los momentos magnéticos del Mn^{3+} a partir de una única representación irreducible, Γ_3 . Los momentos magnéticos refinados por átomo de Mn son $m_x = -0.39(2)\mu_B$ y $m_y = 2.99(1)\mu_B$. La componente principal según y se encuentra sinusoidalmente modulada a lo largo del eje b , siguiendo un ordenamiento tipo A, mientras que la componente x puede considerarse como un pequeño giro o *canting* que sigue un orden tipo G. La comparación entre las intensidades integradas observadas y calculadas se muestra en la figura 6.8 (b).

Tabla 6.2: . Parámetros de red, distancias interatómicas y parámetros de bondad de los ajustes a una red ortorrómbica $Pbnm$ de los patrones de difracción de neutrones en el monocristal de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a T=20 K. Los datos de la muestra pura de $TbMnO_3$ se han extraído de la referencia [35].

	$x=0$	$x=0.1$
a (Å)	5.3019(1)	7.2821
b (Å)	5.8557(1)	5.7504
c (Å)	7.4009(1)	7.4028
Tb: x	0.9836(1)	0.9847(3)
y	0.0810(2)	0.0767(3)
B (Å ²)	0.84(1)	0.07(6)
Mn/Al: B (Å ²)	0.75(2)	0.11(8)
O1: x	0.1083(8)	0.1046(3)
y	0.4694(8)	0.4683(3)
B (Å ²)	0.94(7)	0.20(5)
O2: x	0.7033(2)	0.7047(2)
y	0.3242(3)	0.3226(2)
z	0.0530(2)	0.0501(1)
B (Å ²)	0.94(7)	0.23(4)
B–O(1)	1.946(1)	1.9400(5)
B–O(2)	2.243 (4)	2.1790(11)
B–O(2)	1.889 (4)	1.9004(11)
<B–O(1)–B>	144.0 (1)	145.10(2)
<B–O(2)–B>	145.7 (1)	146.20(4)
R_{Bragg} (%)	4.2	2.9
χ^2		1.25

Para estudiar el comportamiento de las subredes magnéticas del monocristal

de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ bajo la aplicación de campos magnéticos, se instala el imán superconductor en la configuración de *normal-beam* (ver fig. 2.8) del instrumento D15. Esta configuración experimental limita el rango de reflexiones disponibles. Comenzamos el estudio a 15 K, por debajo de la temperatura a la que se observa el pico en las medidas de constante dieléctrica (fig. 6.5 (c)). A campo cero, no hay cambios significativos con respecto a la estructura refinada a 20 K, obteniendo un ajuste óptimo también a 15 K considerando la misma estructura magnética colineal para la subred de Mn^{3+} que a 20 K.

Sin embargo, a 15 K, aplicando el campo magnético en la dirección b (\vec{H}/\vec{b}) se observa que crecen las intensidades de algunas de las reflexiones nucleares, mientras que las diferencias son muy pequeñas para las reflexiones satélites. Esto indica que el campo magnético induce un ordenamiento de largo alcance de los momentos del Tb^{3+} , con un vector de propagación $\vec{q}=(0, 0, 0)$. Este tipo de transición metamagnética se ha observado también en las medidas macroscópicas (ver figura 6.3(b)). A partir de la teoría de representaciones irreducibles es posible deducir los posibles ordenamientos magnéticos de la subred de Tb^{3+} . Las posibles representaciones irreducibles permitidas para la posición $4c$ del Tb se recogen en la tabla 6.7 del apéndice. Se recogen 89 reflexiones magnéticas (y nucleares) para refinar tanto los parámetros estructurales como los momentos magnéticos del Tb bajo la aplicación de campos magnéticos de 3 y 6 T paralelos al eje cristalográfico b . Los resultados son similares para ambos campos. La estructura magnética del Tb puede describirse mediante una única representación irreducible, Γ_7 (según tabla 6.7), que corresponde con un ordenamiento magnético de tipo C_xF_y . Los momentos magnéticos refinados resultan $\vec{m}_{Tb} = (1.66(36), 1.45(11), 0)\mu_B$ y $\vec{m}_{Tb} = (3.78(17), 2.75(7), 0)\mu_B$ para 3 y 6 T respectivamente. La comparación entre las intensidades observadas y calculadas a ambos campos puede verse en la figura 6.9. Este resultado confirma el ordenamiento no colineal de la subred de momentos del Tb^{3+} bajo la aplicación de campos externos. Para ambos campos, la mayor componente del momento se encuentra según a , que coincide con la dirección de fácil imanación. De acuerdo con los valores refinados de las componentes del momento magnético a 6 T, a este campo el momento forma un ángulo de 35.7° con respecto al eje a (ángulo de *canting*), en buen acuerdo con el resultado obtenido de las medidas de imanación a 5 K (fig. 6.3 (a)).

La estructura magnética de la subred de Mn^{3+} se obtiene a partir de 59 reflexiones magnéticas y los resultados son similares a los obtenidos a campo cero a 20 K. Los momentos magnéticos son $\vec{m}_{Mn} = (-0.52(3), 3.37(1), 0)\mu_B$ y $\vec{m}_{Mn} = (-0.60(3), 3.57(2), 0)\mu_B$ para 3 y 6 T respectivamente. De esta forma, el Mn preserva el ordenamiento magnético sinusoidal hasta 6 T a 15 K y el único cambio al aumentar el campo aplicado es un aumento continuo de la magnitud del momento magnético. La estructura magnética de la subred de

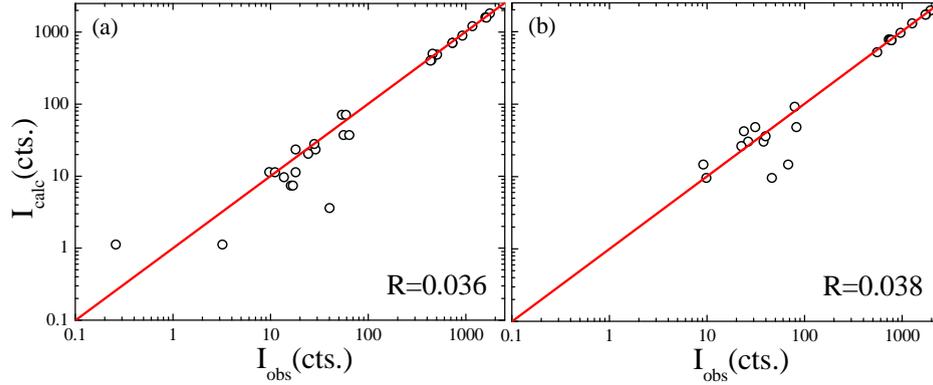


Figura 6.9: Comparación entre las intensidades observadas y calculadas de las reflexiones magnéticas bajo un campo de (a) 3 T, $\chi^2 = 1.28$ y (b) 6 T, $\chi^2 = 2.97$, paralelo al eje b , en el monocristal de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ a 15 K.

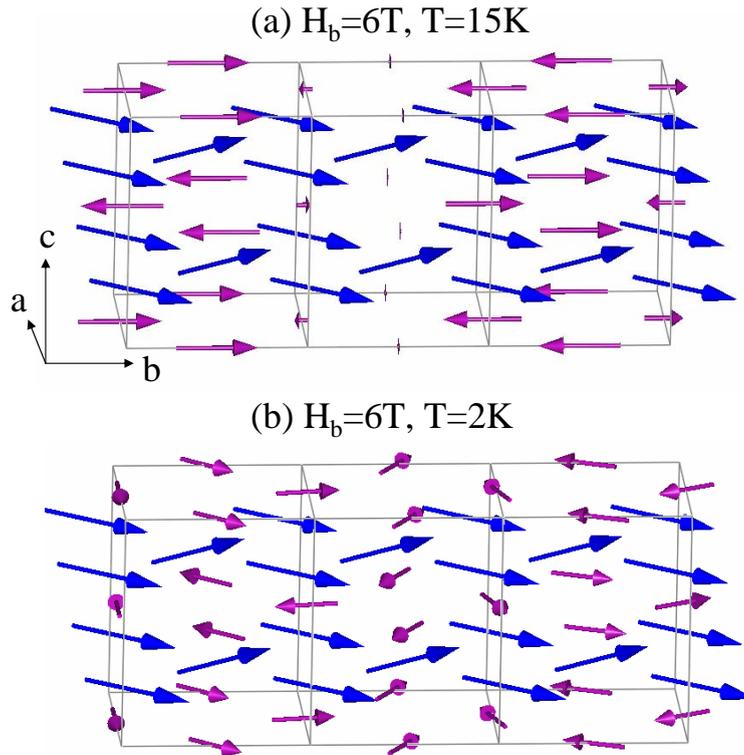


Figura 6.10: Estructura magnética de la subred de momentos del Tb^{3+} (flechas azules, configuración C_xF_y) y Mn^{3+} (flechas moradas) a un campo aplicado de 6 T según la dirección b a (a) 15 K, donde el Mn presenta un ordenamiento colineal ICM a lo largo de b con amplitud modulada sinusoidalmente y (b) 2 K, con el Mn ordenado en una estructura cicloidal ICM en el plano ab .

Tb^{3+} y Mn^{3+} a 6 T y 15 K puede visualizarse en la figura 6.10 (a).

A campo cero y a muy baja temperatura, la presencia de *scattering* difuso no ha permitido realizar ajustes muy precisos debido al error en las intensidades. No obstante, este *scattering* desaparece bajo la aplicación de un campo magnético externo debido a la transición metamagnética de los momentos del Tb^{3+} . De esta forma, se han refinado las reflexiones nucleares a 3 T y 2 K. Los parámetros de red son similares a los refinados a 20 K. A 2 K, los momentos de la subred de Tb^{3+} también se ordenan siguiendo una estructura no colineal C_xF_y . El valor refinado del momento es $\vec{m}_{Tb} = (2.57(2), 1.69(4), 0)\mu_B$, lo cual indica un *canting* de 33.3° con respecto al eje a .

Se ha determinado el ordenamiento del Mn a 2 K y a campos de 3 y 6 T a partir de las reflexiones satélites. A 3 T el *scattering* difuso todavía es detectable en un número significativo de reflexiones satélites (ver fig. 6.11), resultando complicado extraer una estructura magnética fiable. Sin embargo, el *scattering* difuso desaparece completamente a 6 T, tal y como se aprecia en la figura 6.11, así que se utiliza esta medida para determinar la estructura magnética del Mn a alto campo y 2 K. El ajuste utilizando una única representación irreducible (Γ_3 , como en el $TbMnO_3$ [38]) no ofrece resultados óptimos y los parámetros de ajuste son $R_I \sim 11.2$ y $\chi^2 \sim 6$.

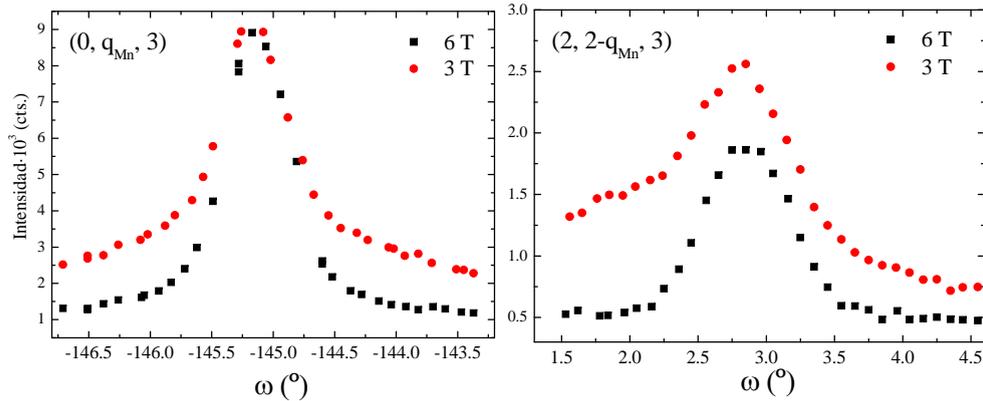


Figura 6.11: ω -scans de dos reflexiones magnéticas asociadas al orden de la subred de Mn bajo la aplicación de dos campos paralelos a b . En ambos casos se observa una contribución de fondo anómala para 3 T, correspondiente al *scattering* difuso del Tb, que desaparece a altos campos (6 T).

Siguiendo el modelo de Kenzelmann para describir la estructura no colineal del $TbMnO_3$ (ref. [38]), se ajustan los datos a una estructura magnética que es combinación de dos representaciones irreducibles. Los mejores resultados se obtienen para $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$, análogamente al $TbMnO_3$ por debajo de T_{N2} a altos campos, con unos parámetros de bondad $R_I \sim 3.6$ y $\chi^2 \sim 0.8$. La combinación

de ambas representaciones da lugar a una estructura no colineal donde existe un desfase de $\pi/2$ entre las componentes a y b del momento magnético, es decir, el máximo en la componente a coincide con un mínimo en la componente b y viceversa (ver panel inferior figura 1.7). Las componentes refinadas del momento magnético son $\vec{m}_{Mn}^1 = (1.67(9), 0, 0)\mu_B$ y $\vec{m}_{Mn}^3 = (0, 3.15(3), 0)\mu_B$ asociados a las representaciones Γ_1 y Γ_3 respectivamente. De esta forma, los momentos magnéticos forman una espiral elíptica en el plano ab , propagándose a lo largo de la dirección b , tal y como se representa en la figura 6.10(b). Esta estructura, conocida como cicloidal en el plano ab , tiene lugar en el TbMnO_3 en la fase en la que \vec{P}/\vec{a} [43]. Así, este resultado confirma una transición de fase desde un relaxor a campo cero hasta un estado FE (\vec{P}/\vec{a}) provocado por la aplicación de un campo magnético externo en la geometría \vec{H}/\vec{b} .

6.3. Transiciones metamagnéticas en $\text{TbMn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Co}$)

Para completar el estudio de las transiciones metamagnéticas, en este apartado se van a comparar medidas de imanación y de difracción de neutrones aplicando campos magnéticos en muestras en polvo de $\text{TbMn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Co}$), con el objetivo de investigar los cambios provocados por las distintas diluciones al aplicar campos magnéticos. Todas las muestras presentan estructura cristalográfica $Pbnm$ (ver capítulos 4 y 5) y la sustitución de la subred de Mn^{3+} es homovalente, salvo para el caso del Co , donde hay valencia mixta. Esta diferencia influye en el ordenamiento magnético de la subred de Mn^{3+} , que se produce por debajo de $\sim 32\text{K}$ en el caso del Sc y del Ga , mientras que en el caso de la sustitución con un 10 % Co , se suprime completamente el ordenamiento de largo alcance de la subred de Mn (ver sección 5.4.2).

Los ciclos de histéresis a 5 K de las muestras $\text{TbMn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{A} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Co}$, se comparan en la figura 6.12. Los ciclos de las muestras de Sc y Ga son muy similares y el valor de la imanación a 5 T es de 3.5 y de 3.3 μ_B/fu , respectivamente. El ciclo del Co presenta ciertas diferencias notables. La primera radica en la curva inicial de subida, que se diferencia del resto del ciclo. Por otro lado, la imanación a 5 T de esta muestra es de 4 μ_B/fu , algo superior a lo observado en las de Sc y Ga . Para una explicación plausible de esta fenomenología acudiremos a experimentos de difracción de neutrones.

Para tratar de discernir qué tipo de ordenamientos magnéticos están presentes a altos campos, se miden en el instrumento D20 del ILL los patrones de difracción correspondientes a la muestra de Sc (los resultados del Ga fueron muy similares). Se trata de un difractómetro de doble eje y alta intensidad.

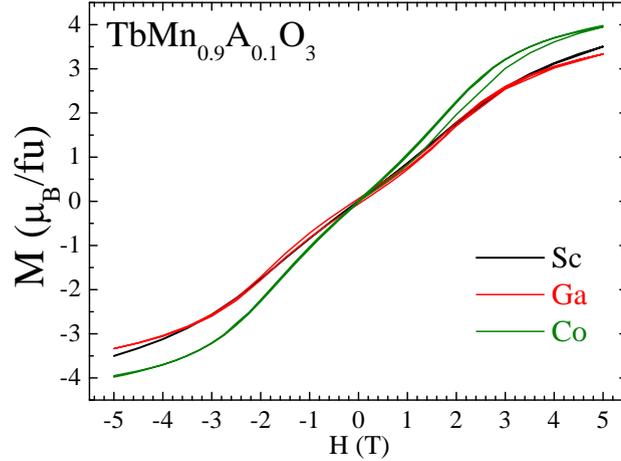


Figura 6.12: Ciclos de histéresis a $T=5K$ para las muestras en pieza sinterizada de $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$, $TbMn_{0.9}Ga_{0.1}O_3$ y $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$.

La longitud de onda empleada es de $\lambda = 2.41 \text{ \AA}$. La muestra de Co se mide en D1B, con una longitud de onda de $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$. Para poder comparar los patrones de difracción de ambas muestras a diferentes campos, se representan en unidades de Q (\AA^{-1}), tal y como puede verse en la figura 6.13. El halo amorfo observado en la muestra de Sc entorno a $q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ corresponde a la contribución del isopropanol congelado, que se utiliza para sujetar la muestra en el portamuestras durante el experimento. En ambos casos crecen los picos asociados a reflexiones nucleares, tal y como ocurría en las muestras estudiadas de la serie de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$ en la sección 5.5. Así, en ambos difractogramas puede apreciarse un aumento de la intensidad de los picos tipo F y C principalmente. En consecuencia, el ordenamiento de corto alcance asociado al Tb^{3+} desaparece en ambos casos, y su contribución a bajo ángulo deja de apreciarse para campos superiores a 3 T en ambas muestras. Además, el pico asociado al ordenamiento del Mn en la muestra de Sc apenas varía su intensidad al aplicar altos campos.

A continuación, seguimos en detalle las intensidades integradas de los picos con el campo magnético aplicado, por encima y por debajo de la temperatura de aparición del halo asociado al orden de corto alcance del Tb. En la figura 6.14 se presentan las intensidades integradas de los picos más representativos de la figura 6.13 a 2 K para ambas muestras, siendo estos resultados análogos a los obtenidos a 10 K (que no se muestran aquí). Es claro que la intensidad asociada al pico de ordenamiento del Mn en la muestra de $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$ se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el campo magnético. La intensidad adicional atribuida a las transiciones metamagnéticas sobre los picos F y C comienza a cobrar importancia por encima de 1 T. Estos resultados

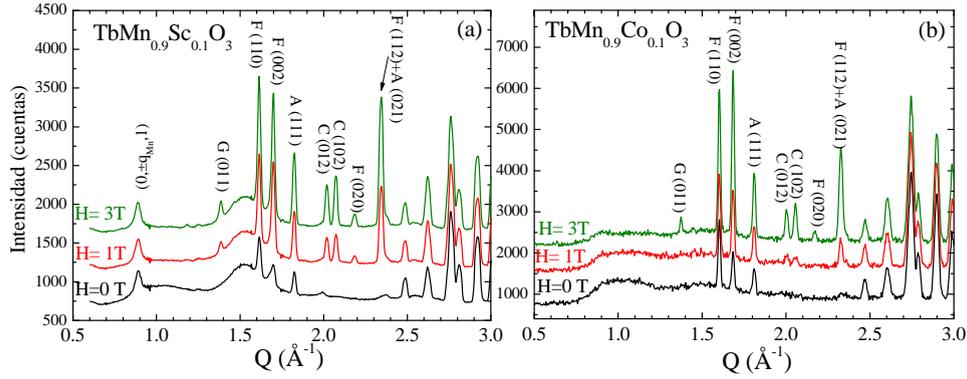


Figura 6.13: Patrones de difracción de neutrones a campo cero y aplicando $H = 1$ y 3 T, desplazados en el eje de ordenadas, de las muestras de $TbMn_{0.9}A_{0.1}O_3$ (a) $A=Sc$, medida en D20, $\lambda = 2.41 \text{ \AA}$ y (b) $A=Co$, medida en D1B $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, para $T = 2 \text{ K}$.

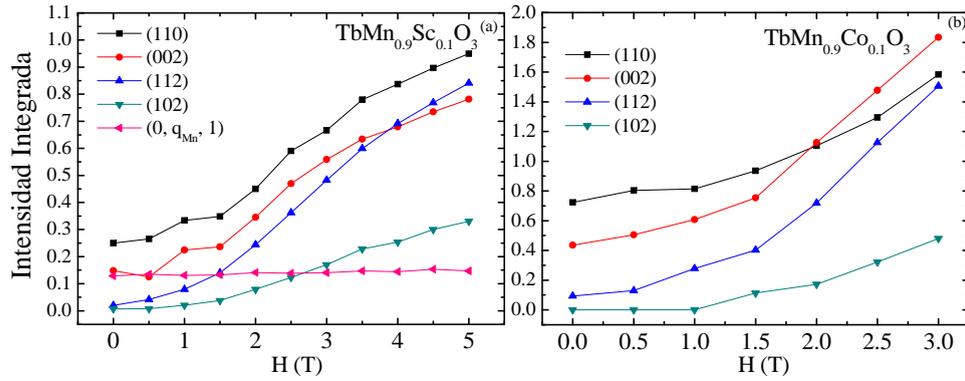


Figura 6.14: Intensidades integradas de los picos más representativos señalados en la fig. 6.13 en función del campo magnético aplicado, de las muestras de $TbMn_{0.9}A_{0.1}O_3$ (a) $A=Sc$ y (b) $A=Co$, para $T = 2 \text{ K}$.

reproducen lo observado en las muestras de $TbMn_{1-x}Co_xO_3$, $x = 0.3$ y 0.5 , estudiadas en la sección 5.5.

Se ha estudiado la fortaleza de las diferentes contribuciones magnéticas siguiendo los picos en temperatura a un campo magnético fijo. En la figura 6.15 pueden verse los picos en función de la temperatura a 3 T . En el caso del Sc , la contribución del Mn comienza a cobrar importancia en torno a 35 K , en acuerdo con lo observado por otras técnicas (capítulo 4). Así, el ordenamiento ICM del Mn no depende de la intensidad del campo magnético aplicado. No obstante, en difracción en polvo es muy difícil distinguir si el Mn desarrolla un ordenamiento cicloidal, tal y como ocurría en el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ al aplicar campos por encima de 5 T según la dirección b , ya que la transición

de sinusoidal a cicloidal conlleva cambios en la intensidad de algunas reflexiones [60, 78]. Aquí no se aprecia una variación significativa en el aumento monótono de las intensidades al bajar la temperatura (presencia de punto de inflexión o *plateau*), lo cual apunta a la preservación del orden sinusoidal con el campo. Dicha hipótesis se refuerza con los resultados experimentales hallados en la muestra de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$, pero debe ser verificada experimentalmente. Siguiendo la evolución del resto de los picos, la contribución magnética comienza a cobrar importancia por debajo de unos 40 K tanto en el caso del Sc como del Co.

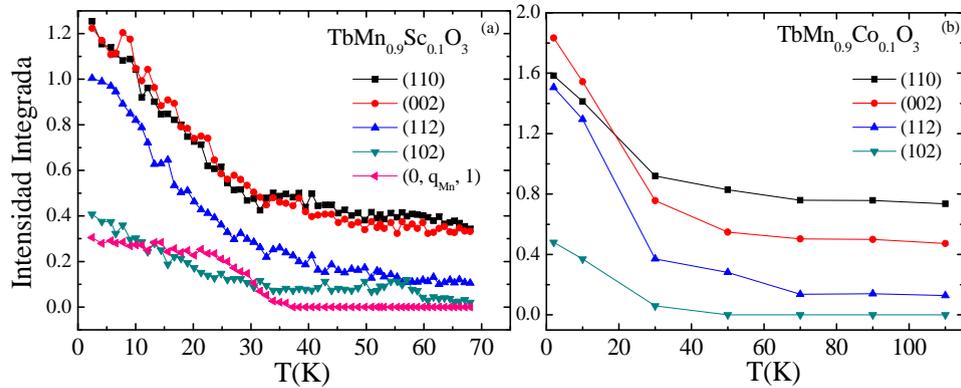


Figura 6.15: Intensidades integradas de los picos de la fig. 6.14 en función de la temperatura, de las muestras de $TbMn_{0.9}A_{0.1}O_3$ (a) $A=Sc$ y (b) $A=Co$, para un campo de 3 T.

Siguiendo el mismo esquema de la sección 5.5, se ajustan los patrones de difracción a 2 K y con un campo aplicado de 3 T, a partir de la teoría de representaciones irreducibles de Bertaut (ver Apéndice). Así, en el modelo del ajuste de la muestra de Sc se distinguen tres fases magnéticas: el ordenamiento ICM de tipo A_y de la subred de Mn ($\vec{q}_{Mn} \sim 0.23$) y las dos fases $F_i C_j$ ($i, j = x, y$) asociadas al ordenamiento del Tb con campo. El resultado de este ajuste puede verse en la figura 6.16 (a) y los valores obtenidos de las componentes del momento en cada fase, así como de los parámetros de bondad del ajuste, en la tabla 6.3. La fase con mayor contribución en la subred de Tb es la $F_x C_y$, de acuerdo con resultados anteriores (sección 5.5) y con la dirección de fácil imanación en el $TbMnO_3$.

En la muestra de $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$, donde el Mn no se ordena a campo cero, los resultados son ligeramente diferentes. En el ajuste que se muestra en la figura 6.16 (b) se han incluido las dos fases FC del Tb y ningún tipo de ordenamiento magnético para el Mn. Los parámetros del ajuste se recogen en la tabla 6.3 y los valores del momento obtenidos para la subred de Tb se

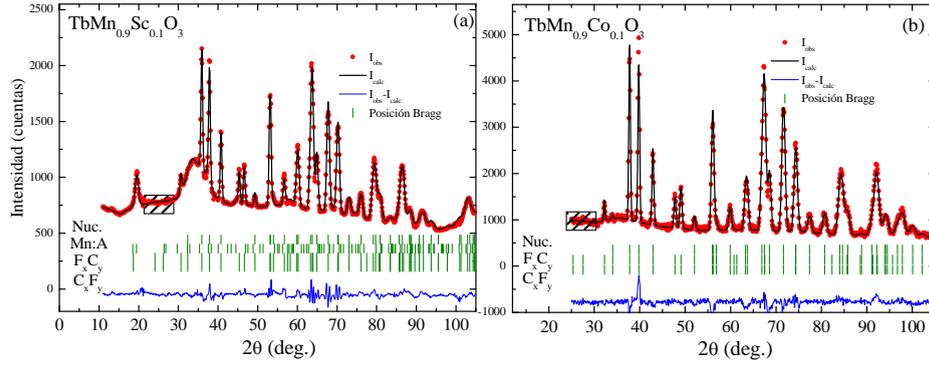


Figura 6.16: Ajustes de los patrones de difracción de neutrones a 2 K y 3 T de las muestras de (a) $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$, $\lambda = 2.41 \text{ \AA}$, donde se incluyen 3 fases magnéticas y de la muestra (b) $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$, $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, con 2 fases magnéticas. Las regiones tachadas no se incluyen en los ajustes.

Tabla 6.3: Resultados de los refinamientos de los patrones de difracción de neutrones de las muestras $TbMn_{0.9}Sc_{0.1}O_3$ y $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ a una $T = 2K$ y $H = 3T$, los factores de bondad de los ajustes son $\chi^2 = 1.00$ y $\chi^2 = 3.2$, respectivamente.

	Sc			Co	
	$C_x F_y$	$F_x C_y$	A_y	$C_x F_y$	$F_x C_y$
$ \mu_{Tb} $	2.11	4.75	–	2.1	5.1
μ_x	1.97	4.17	–	1.40	4.31
μ_y	0.78	2.28	–	1.54	2.64
$ \mu_{Mn} $	–	–	2.98	–	–
R_{magn}	9.1	7.5	7.2	9.2	9.0

asemejan a los de la muestra de Sc, aunque se encuentran ligeramente por encima, en acuerdo con lo observado en los ciclos de histéresis.

En cuanto al ordenamiento de la subred de Mn en el $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$, se efectúan diversas pruebas que pueden verse en la figura 6.17, donde se presentan tres simulaciones correspondientes a la fase nuclear del $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ junto con diversas fases magnéticas. En negro se representa el patrón de difracción que únicamente considera el ordenamiento $F_i C_j$ del Tb que surge al aplicar campo. Precisamente al incluir un orden magnético del Mn (ya sea FM o bien tipo G, en la figura 6.17), encontramos las mismas reflexiones permitidas y los cambios observados se traducen en una variación en las intensidades. En estas simulaciones, se ha considerado que el momento del Mn es aproximadamente de $3 \mu_B/fu$. Claramente, se puede descartar un orden tipo G, debido a la fuerte variación de algunas reflexiones como la (102), indicada en

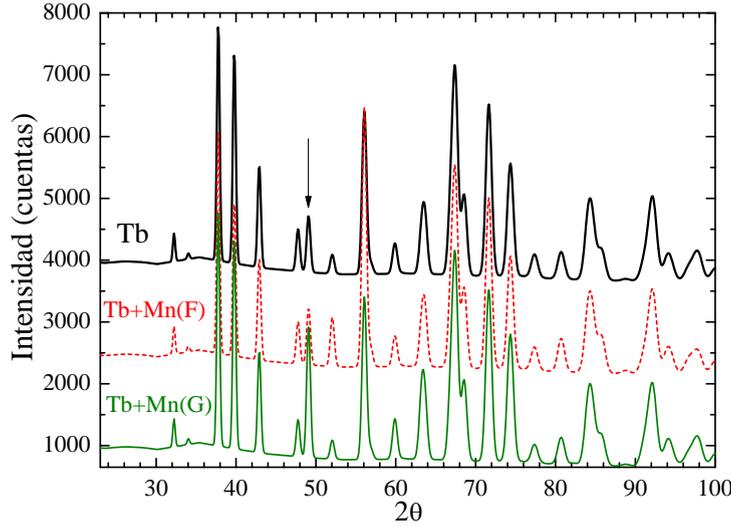


Figura 6.17: (a) Simulaciones de los patrones de difracción de neutrones, $\lambda = 2.52$ Å, simulando la fase nuclear de $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ y la fase magnética y (b) posiciones Bragg de la fase magnética considerando como tal la FC del Tb (negro), FC del Tb+FM en la subred de Mn (rojo) y FC del Tb + ordenamiento tipo G de la subred de Mn (verde).

la figura. Resulta más difícil descartar una componente ferromagnética, pero el incluirla en los refinamientos no mejora los resultados previamente obtenidos.

En definitiva, cuando el Tb se ordena en una configuración F_iC_j , incluir un orden del Mn vuelve inestable los ajustes y dan unos resultados poco físicos, por lo que los resultados experimentales quedan satisfactoriamente explicados con el único ordenamiento del Tb.

6.4. Resumen y conclusiones

La sustitución de pequeñas concentraciones de Mn por Al acarrea fuertes consecuencias sobre las propiedades magnetoeléctricas del $TbMnO_3$. En primer lugar, se debilita la interacción de intercambio Mn–O–Mn debido a la dilución por iones no magnéticos. Esto explica el decrecimiento gradual de T_{N1} en la serie de $TbMn_{1-x}Al_xO_3$ conforme aumenta x de tal forma que para $x = 0.1$ $T_{N1} = 39K$. Estos resultados son similares a los obtenidos en capítulos anteriores al diluir con iones trivalentes como el Ga^{3+} y el Sc^{3+} . El ordenamiento magnético de los momentos del Mn^{3+} sigue siendo incommensurado en las muestras $x = 0.05$ y 0.1 , con una modulación sinusoidal de la proyección de la amplitud del momento a lo largo del eje b . No obstante, el valor del vector de

modulación \vec{q} tiende a ser conmensurado en el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, de tal forma que $\vec{q} \sim 1/4$.

Este tipo de sustitución también afecta fuertemente al ordenamiento FE observado en el TbMnO_3 . Para $x = 0.05$, T_{FE} desciende unos 3 K, mientras que para $x = 0.1$, la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica no presenta la típica anomalía de un orden FE, sino que muestra un pico ancho entorno a $T_p \sim 18$ K, cuya posición depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, recordando el comportamiento de un relaxor. Apoyando esta hipótesis, las medidas de capacidad calorífica y de susceptibilidad magnética no presentan una clara anomalía asociada con el orden FE en esta muestra. De hecho, el conjunto de estas medidas son consistentes con la presencia de dominios polares nanométricos que no llegan a alcanzar un orden FE de largo alcance.

Tal y como se describió en la introducción de esta memoria (página 10), el ordenamiento FE en el TbMnO_3 está acoplado con un reordenamiento magnético cicloidal en el plano bc de los momentos del Mn^{3+} [38]. La ausencia de transición FE en el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ es congruente con la estabilidad del ordenamiento sinusoidal de los momentos del Mn^{3+} por debajo de T_p , tal y como observamos por difracción de neutrones a 15 K.

La presencia de un comportamiento tipo relaxor a campo cero parece ser característica de la sustitución con Al, ya que esta propiedad no ha sido observada en la sustitución con Ga [83]. Este efecto puede asociarse a la diferencia de tamaños entre los iones Mn^{3+} y Al^{3+} . En general, el refinamiento cristalográfico muestra un incremento del ángulo de enlace $\langle B - O - B \rangle$ conforme aumenta la sustitución por Al. Este resultado puede entenderse fenomenológicamente en términos del factor de tolerancia de Goldschmidt, definido en la sección 1.3.1. Conforme el Mn^{3+} es reemplazado por el Al^{3+} , la distancia B-O decrece y por lo tanto t se hace mayor, lo cual implica un incremento del ángulo $\langle B - O - B \rangle$ (ver tabla 6.2). El incremento de este ángulo hace variar el balance entre las interacciones a primeros (NN) y segundos (NNN) vecinos, de tal forma que el ordenamiento cicloidal no se estabiliza a baja temperatura [146]. En particular, el ángulo de enlace observado en el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ se asemeja al encontrado para el GdMnO_3 , donde no se observa ordenamiento cicloidal ni transición FE a campo cero [44].

Tal y como ocurría en las series de Ga y Sc, la sustitución con Al afecta fuertemente al ordenamiento del Tb^{3+} y a su acoplamiento con el ordenamiento de la subred de Mn^{3+} . Las medidas de capacidad calorífica muestran un fuerte descenso del pico asociado al ordenamiento de largo alcance de los momentos del Tb^{3+} para pequeñas concentraciones de Al. Por difracción de neutrones, hemos observado que en la muestra de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ el ordenamiento del

Tb^{3+} es de corto alcance y da lugar a la aparición de *scattering* difuso.

Por otra parte, a lo largo de esta memoria se ha puesto de manifiesto que la dilución del Mn por iones no magnéticos va en detrimento del ordenamiento del Tb^{3+} . En el presente caso, los scans en ciertas direcciones de la red recíproca indican que el orden del Tb es ICM, pero no existe el acoplamiento observado en el $TbMnO_3$. De esta forma, la relación $3q_{Tb} - q_{Mn} \sim 1$ deja de ser válida en el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$. Este resultado puede estar relacionado con la ausencia de orden FE de largo alcance en estos compuestos, y enfatiza la importancia del acoplamiento del Mn–Tb para la aparición de multiferroicidad en estos compuestos.

La aplicación de campos externos da lugar a transiciones metamagnéticas de los momentos de Tb^{3+} . Estas transiciones se aprecian claramente tanto en los ciclos de histéresis (fig. 6.3) como en los datos de difracción de neutrones en el monocristal de $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$. A 15 K y $H_b = 3T$, los momentos del Tb^{3+} presentan un ordenamiento no colineal del tipo C_xF_y . El Mn^{3+} mantiene el ordenamiento sinusoidal colineal bajo estas condiciones y la estructura magnética completa puede visualizarse en la figura 6.10(a).

Por debajo de 8 K a campo nulo, el ordenamiento del Tb^{3+} es de corto alcance y la presencia del *scattering* difuso hace muy difícil determinar de manera precisa el ordenamiento del Mn^{3+} bajo estas condiciones, aunque presumiblemente sigue siendo sinusoidal. Aplicando campo magnético, la contribución difusa decrece debido a la transición metamagnética del Tb^{3+} . La estructura magnética a altos campos es, de nuevo, del tipo C_xF_y . Para 2 K y alto campo magnético aplicado según b , los refinamientos de las intensidades de los satélites magnéticos asociados al ordenamiento del Mn están de acuerdo con un orden tipo A_xA_y (que surge de combinar $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$) que sugiere un ordenamiento cicloidal en el plano ab . La estructura magnética a 2 K y 6 T puede visualizarse en la figura 6.10 (b), que es la que se encuentra para aquellas manganitas que desarrollan una componente de la polarización a lo largo del eje a [18, 38, 44]. Así, nuestros resultados sugieren que la aplicación de un campo magnético $\vec{H} // \vec{b}$ induce una transición de fase eléctrica desde un comportamiento de relaxor hasta un estado FE ($\vec{P} // \vec{a}$) en el $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$. Como futuro trabajo para confirmar este comportamiento y completar el diagrama de fases del $TbMn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ convendría llevar a cabo medidas de polarización en función del campo magnético y de la temperatura.

En resumen, en la primera parte de este capítulo se recogen los efectos producidos al diluir la subred de Mn con un catión de menor tamaño, homovalente y de menor tamaño en el $TbMnO_3$, observando los efectos tanto de la dilución magnética como del aumento de las tensiones estructurales.

En lo referente a las transiciones metamagnéticas en las muestras poco diluidas, se encuentran algunas diferencias, además de puntos comunes entre las muestras de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Sc}/\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{TbMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$. En ambos casos, al aplicar campo magnético y a baja temperatura, la subred de Tb se ordena siguiendo una estructura F_iC_j ($i, j = x, y$), tal y como ocurre en el $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y en las muestras de $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.5$) estudiadas en la sección 5.5.

Con el objetivo de resumir los principales efectos de las pequeñas diluciones de la subred de Mn sobre el TbMnO_3 , en la figura 6.18 se recogen algunos de los resultados más representativos de las muestras de $\text{TbMn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$, $x = 0, 0.05$ y 0.1 , y $\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$ y Co . Las figuras 6.18 (a) y (b) reflejan la disminución de contenido entrópico del pico asociado al ordenamiento del Tb en todas las diluciones, según el orden: $\text{Al} > \text{Ga} > \text{Sc}$. El pico asociado al ordenamiento del Mn se presenta a más baja temperatura al diluir la subred del Mn, y las temperaturas de transición varían dependiendo del catión dopante, de tal forma que $T_{N1}^{\text{Al}} > T_{N1}^{\text{Ga}} > T_{N1}^{\text{Sc}}$. Estos resultados son confirmados en las figuras 6.18 (c) y (d), donde se señalan los picos asociados al ordenamiento del Mn y del Tb. La sustitución no homovalente del Co (previsiblemente Co^{2+} , lo cual conlleva la presencia de Mn^{4+} , ver sección 5.3.2) resulta ser altamente perjudicial para el ordenamiento de largo alcance del Mn.

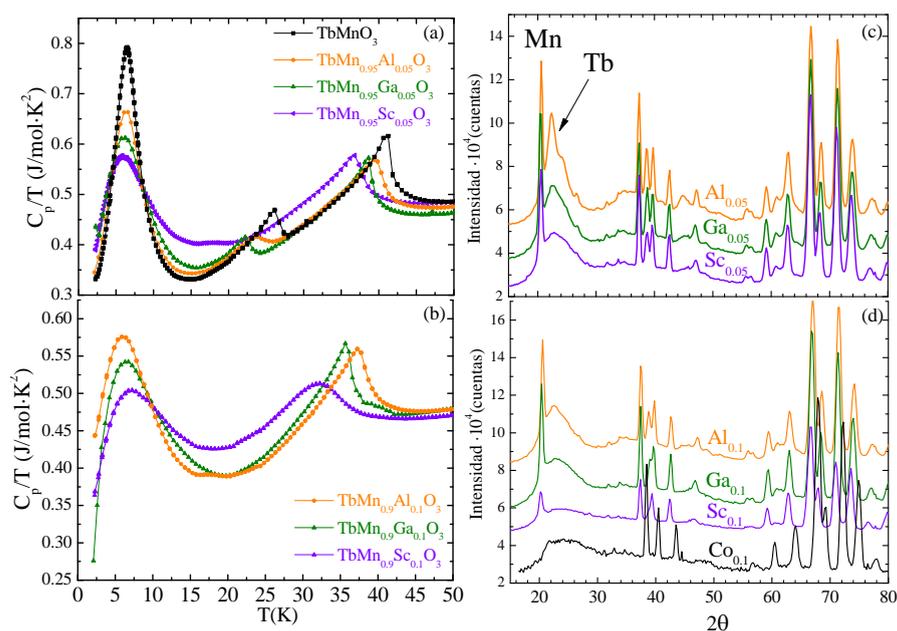


Figura 6.18: Resumen de medidas para pequeñas diluciones ($\text{TbMn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$, $x = 0, 0.05$ y 0.1 , y $\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$ y Co) de (a) y (b) capacidad calorífica dividida por la temperatura frente a la temperatura, (c) y (d) difracción de neutrones colectados en D1B, $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$, a una $T = 2 \text{ K}$ y a campo cero.

En definitiva, la dilución de la subred de Mn afecta fuertemente al ordenamiento del Tb en todos los casos y disminuye la temperatura de orden del Mn, cuyo ordenamiento desaparece en el caso de la sustitución con Co. No obstante, para pequeñas diluciones, no todas las sustituciones afectan a los ordenamientos de ambas subredes en el mismo grado. De menor a mayor influencia, en detrimento de los ordenamientos, se tiene la siguiente clasificación: $Al < Ga < Sc < Co$. A lo largo de esta memoria, se han estudiado las propiedades estructurales y electrónicas de estos compuestos, que nos dan la clave para entender esta clasificación:

- La presencia de vacantes magnéticas provoca el descenso de T_{N1} . No obstante, la sustitución por Al^{3+} , catión de menor tamaño que el Mn^{3+} , provoca un aumento en los ángulos de enlace $< B - O - B >$, lo cual favorece las interacciones de superintercambio a primeros vecinos.
- El catión de Ga^{3+} tiene un tamaño similar al del Mn^{3+} , lo cual hace que se mantenga el tamaño de la celda unidad y haya pocos cambios estructurales con respecto al $TbMnO_3$ en la muestras poco diluidas. Sin embargo, el gran tamaño del Sc^{3+} hace que el volumen de la celdilla aumente y que disminuyan los ángulos de enlace $< B - O - B >$. Este hecho, junto con la presencia de vacantes magnéticas, desfavorece las interacciones magnéticas a primeros vecinos más drásticamente que en los casos anteriores.
- La sustitución de Mn por Co no es homovalente para $x = 0.1$, lo cual provoca la presencia de un 10% de cationes de Mn^{4+} , que conlleva la aparición de interacciones magnéticas competitivas que frustran un ordenamiento magnético en el compuesto de $TbMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$.

Conclusiones finales

A lo largo de esta memoria se ha estudiado el efecto de la sustitución del átomo de Mn en el TbMnO_3 por átomos magnéticos y no magnéticos. Se han estudiado y caracterizado las series $\text{TbMn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{Co}, \text{Al}$) comparando sus propiedades con el compuesto padre TbMnO_3 . El objetivo ha sido correlacionar las propiedades físicas de estas muestras con su estructura atómica. A tal fin se han medido propiedades eléctricas, magnéticas y térmicas, mientras que la estructura microscópica se ha resuelto mediante técnicas de difracción (tanto de rayos X como de neutrones) y técnicas espectroscópicas de rayos X.

A continuación se recogen las principales conclusiones que pueden extraerse de este estudio:

- se ha optimizado el proceso de síntesis de cada una de las series, permitiendo la obtención de algunas de estas fases por primera vez, junto con la determinación de su diagrama de fases.
- se han crecido monocristales de algunos compuestos representativos, empezando por el compuesto padre TbMnO_3 . Esto ha permitido un estudio profundo de la anisotropía de estos compuestos.
- el TbMnO_3 es un material altamente anisótropo. Se ha estudiado la anisotropía sobre cada una de las subredes (Tb/Mn) independientemente mediante absorción de rayos X. Se ha determinado que la mayor anisotropía en el Mn se encuentra a lo largo del eje b , el cual coincide con la dirección del vector de modulación de la estructura magnética a baja temperatura. En cambio, la mayor anisotropía en la subred de Tb se localiza en el eje c , que es perpendicular al plano donde se encuentra el ordenamiento de sus momentos magnéticos a baja temperatura.
- la dispersión resonante ha permitido determinar la anisotropía de cada uno de los átomos individualmente en la red. Su estudio confirma el origen estructural (reflexiones ATS) de las resonancias encontradas en las

reflexiones $(0, k, 0)$ y $(0, 0, l)$, con índice impar. Estos resultados similares a los obtenidos en el LaMnO_3 .

- la dispersión resonante de las reflexiones incommensuradas (ICM) que aparecen a baja temperatura, han permitido asignar un origen magnético a las de tipo A ($h + k = \text{par}$, $l = \text{impar}$) y C ($h + k = \text{impar}$, $l = \text{par}$). Las reflexiones tipo C sólo se observan en el umbral del Tb por debajo de 28 K, mientras que las de tipo A son comunes a los dos umbrales y evidencia el acoplamiento que existe entre las dos subredes por debajo de 41 K. Sin embargo, las reflexiones tipo F ($h + k = \text{par}$, $l = \text{par}$) y G ($h + k = \text{impar}$, $l = \text{impar}$) tienen un origen estructural (tipo *anisotropic tensor susceptibility*, ATS). Las primeras reflexiones aparecen en los dos umbrales, mientras que la segunda sólo aparece en el umbral del Tb.
- se ha estudiado la sustitución isovalente del Mn^{3+} por los cationes no magnéticos Ga^{3+} y Sc^{3+} . Desde el punto de vista cristalográfico, la celda unidad apenas se modifica en el primer caso, mientras que sufre una expansión continua en el segundo caso. En ambos casos el entorno local del Mn^{3+} no se ve afectado y se mantiene distorsionado. Este comportamiento difiere del encontrado en la serie de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, donde el octaedro de MnO_6 se va haciendo más regular conforme avanza la sustitución y se obtiene un estado fundamental ferromagnético (FM) para $x = 0.5$. La prevalencia de la distorsión en el MnO_6 en las muestras de Tb está de acuerdo con la ausencia de ordenamiento FM en esta serie. Esto se ha verificado con el estudio de la serie de $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$, donde se establece una estrecha correlación entre la aparición de FM y el tamaño de la tierra rara.
- la sustitución con iones no magnéticos afecta fuertemente el estado multiferroico de TbMnO_3 . Así, para $x \geq 0.2$ desaparecen tanto el ordenamiento antiferromagnético ICM de largo alcance como el estado ferroeléctrico (FE).
- se ha determinado el diagrama de fases magnético completo de la serie $\text{TbMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$. El estado magnético de las muestras intermedias de esta serie se enmarca dentro de la fenomenología de los vidrios de espín. En particular, el estudio de las medidas de susceptibilidad AC de estas muestras lleva a clasificarlas como sistemas tipo *cluster-glass*.
- la sustitución de Mn por Co induce dos tipos de perturbaciones: electrónica y magnética. En primer lugar, la sustitución no es homovalente $\text{Mn}^{3+}-\text{Co}^{3+}$, sino que se produce un cambio en el estado de valencia del Mn, que se oxida a la vez que el Co se reduce, tendiendo a un estado

$\text{Mn}^{4+}\text{-Co}^{2+}$. En segundo lugar, estos nuevos estados electrónicos originan nuevas interacciones magnéticas, resultando la formación de una doble perovskita $\text{Tb}_2\text{MnCoO}_6$ con un estado fundamental FM. Los refinamientos apuntan al mismo momento de espín ($S = 3/2$) en las dos subredes (Mn/Co), lo cual indica que el Co^{2+} se encuentra en un estado de alto espín.

- la sustitución de Mn por Al decrece de forma monótona el vector de modulación del ordenamiento sinusoidal del Mn, alcanzándose un valor próximo a $1/4$ para un 10 % de Al. La obtención de monocristales de alta calidad de $\text{TbMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ nos ha permitido determinar de forma precisa las estructuras magnéticas de las dos subredes en un rango amplio de temperaturas y campos magnéticos. En ausencia de campo magnético, el Mn presenta un estado magnético ordenado tipo A, con modulación sinusoidal de la amplitud del momento magnético. A pesar de que el vector \vec{q}_{Mn} tiene un comportamiento con la temperatura que recuerda a una transición *lock-in*, en este caso no se observa la aparición de la fase cicloidal. Esto se correlaciona con la ausencia de las transiciones en C_p/T y χ_{DC} asociadas a la FE, mientras que la constante dieléctrica muestra una anomalía cuya dependencia con la frecuencia revela un estado relaxor. Al aplicar un campo magnético (6 T), se producen transiciones metamagnéticas en el Tb ($F_x C_y$) y se desarrolla un ordenamiento cicloidal en el Mn que es observado en sistemas con \vec{P}/\vec{a} . El cambio observado en la constante dieléctrica parece confirmar este estado FE a altos campos.
- las pequeñas diluciones en la subred de Mn afectan fuertemente al ordenamiento de la subred de Tb^{3+} . Esto ratifica el acoplamiento de ambas subredes a baja temperatura, siendo de gran importancia la interacción J_{Tb-Mn} .
- el ordenamiento del Tb^{3+} bajo campos magnéticos externos es el mismo en todas las series estudiadas en esta memoria ($F_i C_j$, $i, j = x, y$), lo cual es reflejo del desacoplo del Tb^{3+} con la subred magnética de Mn^{3+} bajo la aplicación de un campo externo, siendo la interacción J_{Tb-Tb} dominante en este caso.

Como conclusión final, cabe añadir que, a pesar de que la sustitución con iones no magnéticos podría haber favorecido la formación de dipolos, tal y como se ha observado en compuestos similares [87], nuestro estudio revela la prevalencia de las interacciones competitivas J_{Mn-Mn} y J_{Tb-Mn} frente a la posible hibridación entre orbitales d y p para la aparición de FE.

Apéndice

Teoría de representaciones irreducibles aplicada a la resolución de estructuras magnéticas.

En este apéndice se pretende recapitular, mediante la teoría de representaciones irreducibles y el análisis de simetrías, todos los posibles ordenamientos magnéticos permitidos para las subredes magnéticas de las estructuras $Pbnm$ o $P2_1/n$.

Para resolver estructuras magnéticas complejas resulta muy útil trabajar con la teoría de representaciones irreducibles, desarrollada por Bertaut en los años 60-70 [142, 147, 148]. El procedimiento natural o habitual, hasta la aparición de esta teoría, se basa en buscar el conjunto de operaciones de simetría que dejan invariantes la estructura magnética. De esta forma se llega al desarrollo de los grupos magnéticos o de Shubnikov. La teoría de representaciones investiga las propiedades de transformación de las estructuras magnéticas bajo las operaciones de simetría permitidas de los 230 grupos espaciales. De todas las operaciones de simetría permitidas por el grupo espacial sólo interesan aquellas que dejan invariante el vector de propagación de la estructura magnética. Bajo esta premisa surge el grupo G_q , llamado grupo del vector de propagación o grupo pequeño, que se genera a partir de las operaciones del grupo de simetría (en este caso $Pbnm$ o $P2_1/n$) que dejan invariante \vec{q} . De esta forma G_q define un grupo espacial compatible con la periodicidad de la estructura magnética y puede descomponerse en sus representaciones irreducibles. El módulo *BasIreps* disponible en el paquete de programas de Fullprof [51] permite obtener las representaciones irreducibles permitidas de acuerdo con el grupo espacial y el vector de propagación de la estructura magnética.

Para ello, conviene recordar a qué hacen referencia los diferentes tipos de ordenamiento que van a considerarse y qué reflexiones magnéticas están presentes en cada uno de ellos:

- Tipo F ($h + k = \text{par}$, $l = \text{par}$), corresponde con correlaciones FM a

primeros vecinos en las tres direcciones.

- Tipo *C* ($h+k = \text{impar}$, $l = \text{par}$), se refiere a correlaciones AFM por planos mientras son FM a lo largo de la dirección perpendicular.
- Tipo *A* ($h+k = \text{par}$, $l = \text{impar}$), son correlaciones FMe en un plano y AFM en la dirección perpendicular.
- Tipo *G* ($h+k = \text{impar}$, $l = \text{impar}$), las correlaciones a primeros vecinos son AFM en todas las direcciones.

Siguiendo las expresiones de la página 31, los coeficientes de Fourier $\vec{S}_{\vec{q}j}$ del momento magnético son una combinación lineal de dichos vectores, de tal forma que:

$$\vec{S}_{\vec{q}j} = \sum_m C_m \vec{V}_m(\vec{q}, \nu|j), \quad m = 1, \dots, \dim(\Gamma_\nu)$$

El programa Fullprof [51] es capaz de refinar los coeficientes de dicha combinación lineal, de tal forma que obtiene los vectores $\vec{S}_{\vec{q}j}$, los cuales proporcionan la dirección del momento magnético.

TbMnO₃, $\vec{q}=(0, \sim 0.278, 0)$, *Pbnm*.

Comenzamos tratando el caso del ordenamiento del Mn en el TbMnO₃. Este átomo se encuentra en la posición especial *4b* del grupo espacial *Pbnm*, y su estructura magnética se propaga con un vector $\vec{q}=(0, \sim 0.278, 0)$. En la tabla 6.5 se presentan los elementos de simetría del grupo pequeño G_q y sus representaciones irreducibles compatibles con la simetría de la posición *4b* del grupo espacial *Pbnm*, que en este caso son cuatro. En la parte derecha de la tabla 6.5 se detallan los vectores base de la representación irreducible correspondiente al sitio cristalográfico del Mn. De acuerdo con las posiciones de Wickoff *4b*, las posiciones de los cuatro átomos de Mn presentes en la celda unidad son: $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 0)$.

Los vectores de la base de los coeficientes de Fourier del momento magnético tienen componentes tanto reales como imaginarias. En este caso se presentan sólo las componentes reales. El hecho de que las componentes del vector de propagación sean diferentes de cero y de 1/2 provoca la aparición de un factor de fase *a* que adquiere los siguientes valores dependiendo de su signo:

$$a = e^{2\pi i q_y/2} \longrightarrow (0.66, 0.75)$$

$$-a = e^{2\pi i (q_y/2+1/2)} \longrightarrow (-0.66, -0.75)$$

Tabla 6.4: Posibles ordenamientos del Mn, posición $4b$, grupo espacial $Pbnm$, a través de los elementos de simetría de la posición general.

(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$	Tipo de ordenamiento
1	1	1	1	F
1	1	-1	-1	G
1	-1	1	-1	C
1	-1	-1	1	A

Tabla 6.5: Posibles representaciones irreducibles que resultan del análisis de simetría en las posiciones $4b$ del Mn, grupo espacial $Pbnm$, $\vec{q}=(0, \sim 0.278, 0)$. a_x es la componente real de la fase compleja a , es decir, 0.66.

Γ_ν	1	2_y	m_{xy}	m_{yz}	Vectores base $\vec{V}(\vec{q}, \nu j)$ para el sitio $4b$				
					Mn(1)	Mn(2)	Mn(3)	Mn(4)	
Γ_1	1	1	1	1	(100)	(-a00)	(-100)	(a00)	A_x
					(010)	(0a0)	(0-10)	(0-a0)	G_y
					(001)	(00-a)	(001)	(00-a)	C_z
Γ_2	1	1	-1	-1	(100)	(-a00)	(100)	(-a00)	C_x
					(010)	(0a0)	(010)	(0a0)	F_y
					(001)	(00-a)	(00-1)	(00a)	A_z
Γ_3	1	-1	1	-1	(100)	(a00)	(-100)	(-a00)	G_x
					(010)	(0-a0)	(0-10)	(0a0)	A_y
					(001)	(00a)	(001)	(00a)	F_z
Γ_4	1	-1	-1	1	(100)	(a00)	(100)	(a00)	F_x
					(010)	(0-a0)	(010)	(0-a0)	C_y
					(001)	(00a)	(00-1)	(00-a)	G_z

TbMn_{0.5}Co_{0.5}O₃, $\vec{q}=(0,0,0)$: *Pbnm* vs *P2₁/n* .

Se presentan a continuación las representaciones irreducibles para las dos subredes magnéticas (Tb y Mn/Co) que se obtienen del análisis de la simetría del grupo espacial ortorrómbico *Pbnm* en el caso de la perovskita simple y del monoclinico *P2₁/n* de la perovskita doble, con vector de propagación $\vec{q}=(0,0,0)$.

En el caso de la perovskita simple, con grupo espacial *Pbnm*, el Tb se encuentra en la posición especial *4c* y el Mn en la posición especial *4b*, cuyas coordenadas y posibles ordenamientos se detallan en la tabla 6.6.

En la tabla 6.7 se presentan los elementos de simetría del grupo pequeño G_k y sus representaciones irreducibles compatibles con la simetría de la posición *4c* del grupo espacial *Pbnm*, que en este caso son ocho.

En la parte derecha de la tabla 6.7 se detallan los vectores base de la representación irreducible correspondiente para el sitio cristalográfico del Tb. Siguiendo las expresiones de la página 31, los coeficientes de Fourier $\vec{S}_{\vec{q}j}$ del momento magnético son una combinación lineal de dichos vectores. El programa Fullprof es capaz de calcular refinar los coeficientes de dicha combinación lineal, de tal forma que obtiene los vectores $\vec{S}_{\vec{q}j}$, los cuales proporcionan la dirección del momento magnético. Las representaciones irreducibles permitidas para el sitio *4b* del metal de transición se detallan en la tabla 6.8. Las posiciones de los cuatro átomos de Mn presentes en la celda unidad son: (1/2, 0, 0), (-1/2, 0, 1/2), (1, 1/2, 0) y (0, 1/2, 1/2) y sólo permite cuatro representaciones irreducibles.

Tabla 6.6: Posibles ordenamientos del Tb y del Mn, posiciones *4c* y *4b* respectivamente, grupo espacial *Pbnm*, a través de los elementos de simetría de la posición general.

(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	Tipo de ordenamiento
1	1	1	1	<i>F</i>
1	1	-1	-1	<i>C</i>
1	-1	1	-1	<i>A</i>
1	-1	-1	1	<i>G</i>

En el caso de la perovskita doble, el Tb se encuentra en la posición general de Wyckoff *4e* del grupo espacial *P2₁/n*, cuyas coordenadas y posibles ordenamientos se detallan en la tabla 6.9. Los metales de transición Mn/Co ocupan cuatro posiciones (dos para el Mn y dos para el Co, con cierto desorden): Mn (*2d*)(1/2 0 0) (0 1/2 1/2) y Co (*2c*)(1/2 0 1/2) (0 1/2 0) . En la tabla 6.10 se muestran las representaciones irreducibles asociadas a la posición *4e* del Tb

Tabla 6.7: Posibles representaciones irreducibles que resultan del análisis de simetría en la posición $4c$ del Tb, grupo espacial $Pbnm$.

Γ_ν	1	2_z	2_x	2_y	Vectores base				
					$\vec{V}(\vec{q}, \nu j)$ para el sitio $4c$				
					Tb(1)	Tb(2)	Tb(3)	Tb(4)	
Γ_1	1	1	1	1	(001)	(001)	(00-1)	(00-1)	C_z
Γ_2	1	1	1	1	(100) (010)	(-100) (0-10)	(100) (0-10)	(-100) (010)	A_x G_y
Γ_3	1	1	-1	-1	(001)	(001)	(001)	(001)	F_z
Γ_4	1	1	-1	-1	(100) (010)	(-100) (0-10)	(-100) (010)	(100) (0-10)	G_x A_y
Γ_5	1	-1	1	-1	(100) (010)	(100) (010)	(100) (0-10)	(100) (0-10)	F_x C_y
Γ_6	1	-1	1	-1	(001)	(00-1)	(00-1)	(001)	G_z
Γ_7	1	-1	-1	1	(100) (010)	(100) (010)	(-100) (010)	(-100) (010)	C_x F_y
Γ_8	1	-1	-1	1	(001)	(00-1)	(001)	(00-1)	A_z

en una estructura $P2_1/n$. Estas cuatro representaciones están contenidas en las que se obtienen para la posición general del grupo espacial $Pbnm$. En el caso del Mn sólo hay permitidas dos representaciones irreducibles, tal y como se detalla en la tabla 6.11.

Tabla 6.8: Posibles representaciones irreducibles que resultan del análisis de simetría en las posiciones $4b$ del Mn, grupo espacial $Pbnm$.

		Vectores base $\vec{V}(\vec{q}, \nu j)$ para el sitio $4b$							
Γ_ν	1	2_z	2_x	2_y	Mn(1)	Mn(2)	Mn(3)	Mn(4)	
Γ_1	1	1	1	1	(100) (010) (001)	(-100) (0-10) (001)	(100) (0-10) (00-1)	(-100) (010) (00-1)	A_x G_y C_z
Γ_3	1	1	-1	-1	(100) (010) (001)	(-100) (0-10) (001)	(-100) (010) (001)	(100) (0-10) (001)	G_x A_y F_z
Γ_5	1	-1	1	-1	(100) (010) (001)	(100) (010) (00-1)	(100) (0-10) (00-1)	(100) (0-10) (001)	F_x C_y G_z
Γ_7	1	-1	-1	1	(100) (010) (001)	(100) (010) (00-1)	(-100) (010) (001)	(-100) (010) (00-1)	C_x F_y A_z

Tabla 6.9: Posibles ordenamientos del Tb, posición general $4e$, grupo espacial $P2_1/n$.

(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	Tipo de ordenamiento
1	1	1	1	F
1	1	-1	-1	A
1	-1	1	-1	C
1	-1	-1	1	G

Tabla 6.10: Posibles representaciones irreducibles que resultan del análisis de simetría en la posición $4e$ del Tb, grupo espacial $P2_1/n$.

Vectores base									
$\vec{V}(\vec{q}, \nu j)$ para el sitio $4c$									
Γ_ν	1	2_y	-1	m_{xz}	Tb(1)	Tb(2)	Tb(3)	Tb(4)	
Γ_1	1	1	-1	-1	(100)	(-100)	(100)	(-100)	C_x
					(010)	(010)	(010)	(010)	F_y
					(001)	(00-1)	(001)	(00-1)	C_z
Γ_2	1	1	1	1	(100)	(-100)	(-100)	(100)	G_x
					(010)	(010)	(0-10)	(0-10)	A_y
					(001)	(00-1)	(00-1)	(001)	G_z
Γ_3	1	-1	-1	1	(100)	(100)	(100)	(100)	F_x
					(010)	(0-10)	(010)	(0-10)	C_y
					(001)	(001)	(001)	(001)	F_z
Γ_4	1	-1	1	-1	(100)	(100)	(-100)	(-100)	A_x
					(010)	(0-10)	(0-10)	(010)	G_y
					(001)	(001)	(00-1)	(00-1)	A_z

Tabla 6.11: Posibles representaciones irreducibles que resultan del análisis de simetría en las posiciones $2d$ del Mn y $2c$ del Co , grupo espacial $P2_1/n$.

Vectores base							
$\vec{V}(\vec{q}, \nu j)$ para los sitios $2d$ y $2c$							
Γ_ν	1	2_y	Mn(1)	Mn(2)	Co(1)	Co(2)	
Γ_1	1	1	(100)	(-100)	(100)	(-100)	C_x
			(010)	(010)	(010)	(010)	F_y
			(001)	(00-1)	(001)	(00-1)	C_z
Γ_3	1	-1	(100)	(100)	(100)	(100)	F_x
			(010)	(0-10)	(010)	(0-10)	C_y
			(001)	(001)	(001)	(001)	F_z

Bibliografía

- [1] J. C. Maxwell, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 155 (1865) 459.
- [2] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* 10 (1960) 708.
- [3] H. Schmid, *Ferroelectrics* 162 (1994) 665.
- [4] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1404.
- [5] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* 442 (2006) 759.
- [6] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6694.
- [7] S. Picozzi and C. Ederer, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 303201.
- [8] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R123.
- [9] N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* 309 (2005) 391.
- [10] N. A. Spaldin, S. W. Cheong and R. Ramesh, *Phys. Today* 63 (2010) 38.
- [11] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nature Mat.* 7 (2008) 425.
- [12] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy and A. Fert, *Nature Mat.* 6 (2007) 296.
- [13] D. Khomskii, *Physics* 2 (2009) 20.
- [14] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S.-W. Cheong, *Nature* 429 (2004) 392.
- [15] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 047601.
- [16] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kitô, *Nature* 436 (2005) 1136.

- [17] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev and R. V. Pisarev, *Nature* 419 (2002) 818.
- [18] O. Prokhnenko, R. Feyerherm, E. Dudzik, N. Aliouane, L. C. Chapon and D. Argyriou, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 057206.
- [19] P. Curie, *J. Phys.* 3 (Ser. III) (1894) 393.
- [20] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* 10 (1959) 628.
- [21] P. T. J. C. Tolédano, *The Landau Theory of phase transitions*, World Scientific, 1987.
- [22] V. M. Godschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press, 1958.
- [23] F. S. Galasso, *International series of monographs in solid state physic*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [24] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, Z. Arnold, *Nature* 386 (1997) 256.
- [25] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403.
- [26] H. A. Kramers, *Physica* 1 182.
- [27] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 6 (1958) 278.
- [28] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 87.
- [29] A. S. Moskvina, N. S. Ovanesyan and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine interactions* 1 (1975) 265.
- [30] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [31] I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094434.
- [32] S. Dong, R. Yu, S. Yunoki, J.-M. Liu, and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 155121.
- [33] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mat.* 6 (2007) 13.
- [34] M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 067601.
- [35] J. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 5609.
- [36] S. Quezel, F. Techeou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel and E. Roudaut, *Physica B & C* 86-88 (1977) 916.

- [37] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [38] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk and J.W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 087206.
- [39] Jeroen van den Brink and Daniel I Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 434217.
- [40] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature (London)* 426 (2003) 55.
- [41] J. Mareschal, J. Sivardière, G. F. De Vries and E. F. Bertaut, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1364.
- [42] John B. Gruber, Kelly L. Nash, Raylon M. Yow, Dhiraj K. Sardar, Uygun V. Valiev, Abdulla A. Uzokov, Gary W. Burdick, *J. Lumin.* 128 (2008) 1271.
- [43] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokes, M. Braden and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 207205.
- [44] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 224425.
- [45] D. Khomskii, *Bull. Am. Phys. Soc. C* 21 (2001) 2.
- [46] J. Blasco, J. García, J. Campo, M. C. Sánchez and G. Subías, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174431.
- [47] D.H.A. Blank, H. Kruidhof, and J. Flokstra, *J. Phys. D* 21 (1988) 226.
- [48] J. Topfer and J. B. Goodenough, *Chem. Mat.* 9 (1997) 1467.
- [49] J. Blasco, M.C. Sánchez, J. García, J. Stankiewicz, J. Herrero-Martín, *J. Crys. Growth* 310 (2008) 3247.
- [50] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, Wiley-Interscience publication, 1996.
- [51] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55.
- [52] T. Chatterji, *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, Elsevier, 2006.
- [53] J. J. Boland, S. E. Crane, and D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 142.

- [54] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* 8 (2001) 322.
- [55] B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* 12 (2005) 537.
- [56] <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>.
- [57] A. Filipponi, M. Borowski, D. T. Bowron, S. Ansell, A. Di Cicco, S. De Panfilis and J.P. Itie, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 2422.
- [58] V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfel and E. N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* 61 (2005) 481.
- [59] L. Paolasini, C. Detlefs, C. Mazzoli, S. Wilkins, P. P. Deen, A. Bombardi, N. Kernavanois, F. de Bergevin, F. Yakhou, J. P. Valade, I. Breslavetz, A. Fondacaro, G. Pepellin and P. Bernard, *Journal of Synchrotron Radiation* 14 (2007) 301.
- [60] N. Aliouane, O. Prokhnenko, R. Feyerherm, M. Mostovoy, J. Stremper, K. Habicht, K. C. Rule, E. Dudzik, A. U. B. Wolter, A. Maljuk and D. N. Argyriou, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 434215.
- [61] J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, N.E. Phillips, *Cryogenics* 43 (2003) 369.
- [62] J. M. Chen, J. M. Lee, C. K. Chen, T. L. Chou, K. T. Lu, S. C. Haw, K. S. Liang, C. T. Chen, H. T. Jeng, S. W. Huang, T. J. Yang, C. C. Shen, R. S. Liu, J. Y. Lin, and Z. Hu., *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 044105.
- [63] A. Bombik, B. Lesniewska, J. Mayer, A. Oles, A. W. Pacyna, J. Przewoznik, *J. Magn. Magn. Mater.* 257 (2003) 206.
- [64] L. Holmes, R. Sherwood, L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1373.
- [65] M. Schieber, A. Grill, I. Nowik, B. M. Y. Wanklyn, R. C. Sherwood and L. G. Uitert, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 1864.
- [66] D. Mannix, D. F. McMorrow, R. A. Ewings, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, Y. Joly, B. Janousova, C. Mazzoli, L. Paolasini, and S. B. Wilkins, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 184420.
- [67] S. B. Wilkins, T. R. Forrest, T. A. W. Beale, S. R. Bland, H. C. Walker, D. Mannix, F. Yakhou, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, J. P. Hill, P. D. Hatton, and D. F. McMorrow, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 207602.

- [68] O. Prokhnenko, R. Feyerherm, M. Mostovoy, N. Aliouane, E. Dudzik, A. U. B. Wolter, A. Maljuk, and D. Argyriou, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 177206.
- [69] G. Subías, J. García, J. Blasco, M. C. Sánchez, M. G. Proietti, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 5017.
- [70] Y. Joly, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125120.
- [71] K. Hatada, K. Hayakawa, M. Benfatto and C. R. Natoli, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 104206.
- [72] J. Vogel, M. Sacchi, R. J. H. Kappert, J. C. Fuggle, J. B. Goedkoop, N. Brookes, G. van der Laan, E. Marinero., *J. Magn. Magn. Mater.* 150 (1995) 293.
- [73] R. D. Cowan, *The theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, 1981.
- [74] M. Sacchi, F. Sirotti, G. Rossi, *Solid State Comm.* 81 (1992) 977.
- [75] S. Lafuerza, G. Subías, J. García, S. Di Matteo, J. Blasco, V. Cuartero and C. R. Natoli, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 325601.
- [76] G. Subías, J. Herrero-Martín, J. García, J. Blasco, C. Mazzoli, K. Hata-da, S. Di Matteo, and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 235101.
- [77] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 582.
- [78] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 012401.
- [79] M. Blume, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3615.
- [80] L. Paolasini, F. de Bergevin, *C.R. Physique* 9 (2008) 550.
- [81] J. P. Hill and D.F. McMorrow, *Acta Cryst. A* 52 (1996) 236.
- [82] F. Fabrizi, H. C. Walker, L. Paolasini, F. de Bergevin, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, and D. F. McMorrow, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 237205.
- [83] O. Prokhnenko, N. Aliouane, R. Feyerherm, E. Dudzik, A. U. B. Wolter, A. Maljuk, K. Kiefer and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 024419.

- [84] H. Jang, J.-S. Lee, K.-T. Ko, W.-S. Noh, T. Y. Koo, J. -Y. Kim, K.-B. Lee, J.-H. Park, C.L. Zhang, S. B. Kim, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 047203.
- [85] J. Voigt, J. Persson, J. W. Kim, G. Bihlmayer, and Th. Brückel., *Phys. Rev. B* 76 (2007) 104431.
- [86] J. M. Pérez–Mato, J. García, C. R. Natoli, unpublished.
- [87] H. D. Zhou, J. C. Denyszyn, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 224401.
- [88] R. P. Liferovich and R. H. Mitchell, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2188–2197.
- [89] M. C. Sánchez, G. Subías, J. García and J. Blasco, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 184415.
- [90] J. B. Goodenough, R. I. Dass and J. S. Zhou, *Solid State Sci.* 4 (2002) 297.
- [91] S. J. Schneider, R. S. Roth and J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* 65 (1961) 345.
- [92] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1337.
- [93] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Mat. Res. Bull.* 1 (1966) 247.
- [94] S. Geller, P. J. Curlander, G. F. Ruse, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 637.
- [95] J. Nicolas, J. Coutures, and J. P. Coutures, *J. Sol. State Chem.* 52 (1984) 101.
- [96] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* 32 (1976) 751.
- [97] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Schell, M. Tadin., *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 127.
- [98] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X–Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley-Interscience publication, 1988.
- [99] V. Cuartero, J. Blasco, J. García, G. Subías, C. Ritter, and J. A. Rodríguez-Velamazán, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 224117.

-
- [100] M. C. Sánchez, J. García, G. Subías, and J. Blasco, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094416.
- [101] J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 172409.
- [102] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 097202.
- [103] S. Malo, A. Maignan, M. Hervieu, K.R. Poeppelmeier and B. Raveau, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1492.
- [104] J. G. Cheng, Y. Sue, X. K. Wang, Z. G. Liu, J. P. Miao, X. Q. Huang, Z. Lü, Z. N. Qian and W. H. Su, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 5869.
- [105] K. De, M. Patra, S. Majumdar and S. Giri, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7614.
- [106] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Norblad, M. F. Hansen, F. Bodker and S. Morup, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 5154.
- [107] J. A. Mydosh, *Spin glasses. An experimental introduction*, Taylor and Francis, 1993.
- [108] J. A. Mydosh, *J. Magn. Magn. Mater.* 157 (1996) 606.
- [109] J. L. Tholence, *Solid State Commun.* 88 (1993) 917.
- [110] J. Souletie and J. L. Tholence, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 516.
- [111] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma, S. K. Kulshreshtha and G. K. Dey, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 174408.
- [112] D. Richard, M. Ferrand and G. J. Kearley, *J. Neutron Res.* 4 (1996) 33.
- [113] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane and S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 1035.
- [114] G.G. Kenning, D. Chu and R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2923.
- [115] S. M. Yusuf, M. Sahana, K. Dörr, U. K. Röler and K.-H. Müller, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064414.
- [116] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman and Hall, 1990.
- [117] D. X. Chen, V. Skumryev and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 15014.

- [118] L. M. García, J. Bartolomé, F. J. Lázaro, C. de Francisco and J. M. Muñoz, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15238.
- [119] R. A. Cowley, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* 290 (1980) 583.
- [120] M. Muroi, R. Street, J. W. Cochrane and G. J. Russell, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 024423.
- [121] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, C. de la Calle and V. Pomjakushin, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1555.
- [122] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 224423.
- [123] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* 124 (1961) 373.
- [124] G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1969.
- [125] R. I. Dass and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014401.
- [126] I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko, N. V. Kasper, H. Szymczak and A. Nabialek, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 8287.
- [127] V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, A. P. Sazonov, V. V. Sikolenko, H. Szymczak and R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 9541.
- [128] J.-H. Park, S-W. Cheong, C. T. Chen, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 11072.
- [129] J. Blasco, J. García, M. C. Sánchez, G. Subías, J. Campo, and J. Pérez-Cacho, *Eur. Phys. J. B* 30 (2002) 469.
- [130] M.P. Singh, K. D. Truong, and P. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 042504.
- [131] I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khalyavin, S. N. Patushonok and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* 210 (2000) 63.
- [132] J. García, G. Subías, V. Cuartero and J. Herrero-Martin, *Journal of Synchrotron Radiation* 17 (2010) 386.
- [133] G. Subías, J. García, M. G. Proietti, and J. Blasco, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8183.
- [134] M. Sikora, Cz. Kapusta, K. Knížek, J. Jiráček, C. Autret, M. Borowiec, C. J. Oates, V. Procházka, D. Rybicki, and D. Zajac, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094426.

-
- [135] M. C. Sánchez, J. García, J. Blasco, G. Subías and J. Pérez-Cacho, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 144409.
- [136] S. Yáñez-Vilar, E. D. Mun, V. S. Zapf, B. G. Ueland, J. Gardner, J. D. Thompson, J. Singleton, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, N. Biskup, M. A. Señarís-Rodríguez, C. D. Batista, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 134427.
- [137] X. L. Wang, M. James, H. K. Liu, J. Hovat and S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 427.
- [138] E. Stryjewski and N. Giordano, *Adv. Phys.* 26 (1977) 487.
- [139] R. G. Harrison, *IEEE Trans. on Magn.* 40 (2004) 1506.
- [140] L. Tauxe, T. A. T. Mullender, and T. Pick, *J. Geo. Phys. Res.* 101 (1996) 571.
- [141] J. D. Cashion, A. H. Cooke, D. M. Martin, M. R. Wells, *J. Phys. C* 3 (1970) 1612.
- [142] E. F. Bertaut, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1138.
- [143] S. L. Gnatchenko, K. Piotrowski, A. Szewczyk and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* 128 (1994) 307.
- [144] A. K. Jonscher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) R57.
- [145] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido, T. Fukuda, *Mat. Lett.* 54 (2002) 238.
- [146] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 68 (2005) 060403(R).
- [147] E. F. Bertaut, *Acta Cryst. A* 24 (1968) 217.
- [148] E. F. Bertaut, *J. de Physique Colloque C1* (1971) 462.

Agradecimientos

A lo largo de estos cuatro años, muchas han sido las personas que han contribuido a la realización de este trabajo. Por ello, no quiero terminar esta tesis sin recordar que éste ha sido un trabajo en equipo, manifestando mi más sincero agradecimiento a todos los que se han involucrado en su realización. Quiero empezar expresando mi gratitud a mis directores de tesis, Javier y Joaquín, por darme primero la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación y por invertir después multitud de horas en explicaciones que poco a poco se han ido convirtiendo en animadas discusiones. Gracias por tener tanta paciencia, tanto en el laboratorio como delante del ordenador, por vuestra forma de plantear y solventar los problemas científicos y por estar siempre disponibles.

Al resto de miembros del grupo, que han sido imprescindibles para la consecución de esta tesis: a Gloria Subías, por ser siempre tan amable y paciente cuando te he abordado con dudas de absorción y de sincrotrones en general, por hacer que sea tan fácil trabajar a tu lado; a Concha Sánchez, por medir la mayoría de los patrones de difracción de rayos X de esta memoria. Gracias Concha por tu eficacia, por orientar nuestros a veces imposibles cristales y porque siempre lo haces todo con una sonrisa. A Javier Herrero, por ser un gran contacto local y anfitrión en Grenoble y por sacarnos del sincrotrón cuando más lo necesitábamos. Gracias especialmente por tu colaboración y agradable compañía en los experimentos en ID20. A Sara, por las dudas compartidas y por todas las horas que hemos pasado juntas, unas trabajando y otras no tanto. Ha sido un placer trabajar y convivir con todos vosotros y espero que siga siéndolo en el futuro.

A Ana Arauzo, Enrique Guerrero y Ainhoa Urtizberea, por su ayuda y soporte técnico en las medidas físicas. A Jolanta Stankiewicz, por todas las medidas de constante dieléctrica, que no habrían sido posibles sin sus equipos y amplia experiencia. Al grupo de Jorge Mira de la Universidad de Santiago, por sus medidas de constante dieléctrica que finalmente corroboraron las nuestras. También a Miguel Ángel Gil y a María José Pastor, por su ayuda inestimable en la fabricación de muestras y en el laboratorio.

Asimismo, quisiera dar las gracias a Alberto Rodríguez–Velamazán y Clemens Ritter por las medidas de difracción de neutrones del ILL y por todas las dudas resueltas. También a Laura Canadillas, que realizó las medidas en el monocristal de TbMnO_3 que han dado lugar a la portada. A todos los *local contact* del ESRF y BESSY, por facilitar el desarrollo de los experimentos y hacer más fácil nuestro trabajo. Especialmente a Javier Herrero, Claudio Mazzoli, Félix Jiménez, Enrico Schierle y Julia Herrero, porque además hicieron las estancias más agradables. A Rino Natoli y Keisuke Hatada, por sus cálculos de resonante, y por tomarse la molestia de enseñarme a usar sus programas, a pesar de Windows. Especialmente, gracias a Rino y en extensión a Joaquín, por hacer que *las cuentas* no desaparecieran del todo en una tesis experimental.

En estas líneas no podría dejar de recordar a mi familia, porque gracias a vosotros he llegado aquí. Gracias a mi madre, por cuidarme y quererme tanto; a mi padre, por ser el mejor profe que he tenido, por despertar en mí la curiosidad, por apoyarme siempre y dejarme ser yo misma. También a mis abuelos, porque son un ejemplo para todos, y a mis tíos y primos, en especial a Curri y a Clarita, por interesarse tanto por lo que hago. Y a mi *otra* familia, muy especialmente a Rosa, Jesús, Laura, Fausto y Pilarín, por preocuparse tanto por mí y tratarme desde el primer día como a una más. Y a Jesús, por todas las veces que me has acompañado al *squid* en horas intempestivas, parte de este trabajo también te corresponde. Pero sobre todo, por hacer que cada día sea especial y divertido, por tu manera de entender la vida y por compartirla conmigo.

ISBN 978-84-15538-37-0



Prensas Universitarias
Universidad Zaragoza