

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**Estructura cristalina y propiedades magnéticas de
 YbCrO_3 y PrCrO_3 dopadas en los sitios A y B**

Que para obtener el grado de:
Doctor en Nanotecnología

Presenta:

Luis Fernando Mendívil Elías

Teniendo como Director a:

Dr. Alejandro César Durán Hernández

Hermosillo, Sonora

Noviembre 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

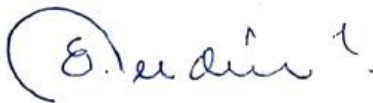
VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado intitulada: "**Estructura cristalina y propiedades magnéticas de YbCrO_3 y PrCrO_3 dopadas en los sitios A y B**", presentada por:

M.C. Luis Fernando Mendivil Elias

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Grado de Doctorado en Nanotecnología:



DR. EDUARDO VERDÍN LÓPEZ



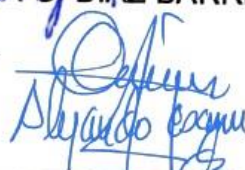
DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA



DR. GERARDO SAAVEDRA RODRIGUEZ



DRA. LUCÍA G. DÍAZ BARRIGA ARCEO



DR. ALEJANDRO C. DURÁN HERNÁNDEZ
(EXTERNO)

Agradecimientos

En esta sección quiero agradecer a toda mi familia, así como a las personas que directa e indirectamente contribuyeron para la realización de este trabajo. Además, quiero dar un agradecimiento especial al Dr. Eduardo Verdín López por todo su apoyo a lo largo de los años, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado que me otorgaron, sin la cual hubiera sido imposible la realización y culminación de esta investigación y al proyecto IN101919 (DGAPA-PAPIIT). Del mismo modo se agradece la asistencia técnica de R. Carrillo, P. Casillas, F. Ruiz y D. Domínguez.

Índice

Resumen	ix
Abstract	x
Introducción	1
1 Capítulo I Marco Teórico	4
1.1 Magnetismo en sólidos	4
1.1.1 Momentos magnéticos y magnetización	5
1.1.2 Ordenamientos magnéticos principales.	6
1.1.2.1 Diamagnetismo	7
1.1.2.1.1 Ecuación clásica de Langevin.	7
1.1.2.2 Paramagnetismo	8
1.1.2.2.1 Función de Brillouin.	9
1.1.2.2.2 Paramagnetismo de los metales de transición (3d).	10
1.1.2.2.3 Ley de Curie.	12
1.1.2.3 Ferromagnetismo.	13
1.1.2.3.1 Campo Molecular de Weiss.	13
1.1.2.3.2 Interacciones de intercambio.	18
1.1.2.3.3 Anisotropía de intercambio (Exchange bias).	21
1.1.2.4 Antiferromagnéticos	22
1.1.2.4.1 Tipos de ordenamientos AFM.	23
1.1.2.5 Ferrimagnetismo	24
1.2 Estado del arte	25
1.2.1 Ortocromitas: una familia de compuestos cerámicos multifuncionales 25	
1.2.2 Estructura cristalina	26
1.2.3 Propiedades físicas	27
1.2.4 Perspectivas de estos materiales	29
1.3 Lineamientos de la presente Investigación.	32
1.3.1 Motivación de la investigación.	32
1.3.2 Objetivos de la investigación.	33
1.3.3 Hipótesis de la investigación.	34

2	Capítulo II Desarrollo experimental.....	35
2.1	Métodos empleados para la síntesis de los nanocompuestos cerámicos	35
2.1.1	Método de combustión.	36
2.1.2	Método de sol gel	37
2.2	Caracterización de la estructura cristalina, microestructura y estado químico de las especies químicas en los nanocompuestos del tipo $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ y $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	38
2.2.1	Difracción de rayos X.....	38
2.2.2	Microscopio electrónico.	39
2.2.2.1	Microscopio electrónico de barrido.....	39
2.2.2.2	Microscopio electrónico de transmisión.....	39
2.2.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.	40
2.3	Medición de propiedades magnéticas.	40
3	Capítulo III Resultados y discusión	42
3.1	Estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas y magnéticas de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$	42
3.1.1	Síntesis y evolución de las fases de la muestra YbCrO_3	42
3.1.2	Análisis de la estructura cristalina de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$	46
3.1.3	Morfología por TEM de las muestras $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$ y $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$	51
3.1.4	Estudio de las especies químicas por espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos-X (XPS).	53
3.1.5	Medidas magnéticas.....	59
3.2	Estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas y magnéticas de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$	70
3.2.1	Síntesis y evolución de las fases de la muestra PrCrO_3	70
3.2.2	Análisis de la estructura cristalina de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$	72
3.2.3	Morfología por SEM de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$. 77	
3.2.4	Estudio de las especies químicas por espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos-X (XPS).	81
3.2.5	Medidas magnéticas.....	87

Conclusiones y trabajos futuros	99
Referencias bibliográficas	101
Anexo A	115
Anexo B	127

Lista de figuras

Figura 1.1 Comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética para diferentes materiales magnéticos.	13
Figura 1.2 Magnetización sobre magnetización de saturación en función de la temperatura, para diferentes valores de J [47].	17
Figura 1.3 Curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos, mostrando la saturación (magnetización máxima), la remanencia (magnetización a campo cero) y la coercitividad (campo necesario para obtener magnetización cero).	18
Figura 1.4 Esquemas de interacción de súper intercambio para a) antiferromagnetismo (180°) b) ferromagnetismo (90°) [55].	19
Figura 1.5 a) campo magnético aplicado a una temperatura mayor a la T_N , el FM se alinea con el campo mientras que el AFM se mantiene desordenado. B) campo magnético aplicado a una temperatura menor a la T_N mostrando anisotropía de intercambio, así como las diversas interacciones que se presentan en la interface FM-AFM.	21
Figura 1.6 Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura para los diversos materiales magnéticos.	23
Figura 1.8 Espines de diferente magnitud ordenados de manera antiparalela, dando una resultante diferente de cero.	25
Figura 1.9 Lado izquierdo estructura cubica ideal en $R\text{CrO}_3$. Lado derecho estructura ortorrómbica ocasionada por la inclinación de los octaedros Cr-O en la perovskita $R\text{CrO}_3$	27
Figura 1.10 Configuración antiferromagnética tipo G con simetría P_{bnm} , mostrando las estructuras de espines Γ_1 , Γ_2 y Γ_4 [22].	28
Figura 1.11 (A) diagrama en tres dimensiones de lector de memoria magnética mostrando los componentes del sensor, las medias brechas, los escudos magnéticos y una pista de grabación. (B) Corte transversal del sensor [117].	31
Figura 2.1. Diagrama de flujo de la síntesis de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ por el método de combustión.	36

Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ por el método de sol gel.	37
Figura 3.2 Análisis termogravimétrico de las cenizas de combustión de la síntesis de la muestra YbCrO_3	44
Figura 3.3 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión tratadas a 600°C mostrando los índices de Miller de la fase mayoritaria YbCrO_4	45
Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión tratadas a 1000°C mostrando los índices de Miller de la fase YbCrO_3	45
Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión de PrCrO_3 tratadas a 1300°C mostrando los índices de Miller de la fase.	46
Figura 3.6 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$, mostrando los índices de Miller de los diferentes planos de la celda del compuesto.	47
Figura 3.7 Intervalo de 31 a 36 grados en 2θ de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$. Donde se observa un corrimiento de las reflexiones de DRX hacia ángulos menores conforme se incrementa el contenido de praseodimio en el material.	48
Figura 3.8 Patrón de difracción teórico (rojo) y experimental (+) de YbCrO_3 , así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones.	49
Figura 3.9 Variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria conforme varía la concentración de praseodimio (x) en el sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	50
Figura 3.10 Variación de los parámetros de red respecto al valor original en $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	51
Figura 3.11 a) Imágenes de TEM de la muestra $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$ b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$	52
Figura 3.12 a) Imágenes de TEM de la muestra $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$ b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$	52
Figura 3.13 Espectro survey de XPS para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ tomada a temperatura ambiente.	53
Figura 3.14 Energía de enlace (CLBE) del O 1s, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del oxígeno a lo largo de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	54
Figura 3.15 Energía de enlace (CLBE) del Cr 2p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cromo a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	55

Figura 3.16 Energía de enlace (CLBE) del Yb 4d y 4f, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del iterbio, mientras que el pico oscuro representa la señal de Yb^{2+} a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	57
Figura 3.17 Energía de enlace (CLBE) del Pr $3d_{5/2}$, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del praseodimio a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	58
Figura 3.18 a) Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (negro) de YbCrO_3 . En el interior derivada de la susceptibilidad respecto de la temperatura mostrando la temperatura de Neel. b) configuración de espines de YbCrO_3	60
Figura 3.19 a) Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (negro) de PrCrO_3 . En el interior derivada de la susceptibilidad respecto de la temperatura mostrando la temperatura de Neel. b) configuración de espines de PrCrO_3	61
Figura 3.20 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC y ZFC (gráfica interior), con un campo magnético aplicado de 500 Oe, de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	62
Figura 3.21 Derivada de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura mostrando la temperatura de Neel de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$. a) $x=0.1$, b) $x=0.2$, c) $x=0.5$, d) $x=0.7$	63
Figura 3.22 Temperatura de Neel en función del contenido de praseodimio de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, la línea punteada representa una guía para el ojo.	64
Figura 3.23 Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura y ajuste lineal a alta temperatura de la forma $Y=mX+b$ para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$. a) $x=0$, b) $x=0.2$, c) $x=0.7$, d) $x=1$	65
Figura 3.24 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x=0.0, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.	67
Figura 3.25 a) gráfica de χ contra T en FC y ZFC junto con medidas de M contra H a 2, 60 y 100 K para $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x=0.04$. La T^* indica la temperatura a la que ocurre la reorientación de espín. b) campo de anisotropía de intercambio (H_{EB}) y magnetización remanente asimétrica (M_{EB}) en función del contenido de Pr.	69
Figura 3.26 Patrón de difracción de rayos-X de los polvos de sol gel tratadas a 600°C , así como las reflexiones reportadas para PrCrO_4 y PrCrO_3	71
Figura 3.27 Patrón de difracción de rayos-X de los polvos de sol gel tratadas a 800°C mostrando los índices de Miller de la fase PrCrO_3	71

Figura 3.28 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.15$, mostrando los índices de Miller de los diferentes planos de la celda del compuesto.....	72
Figura 3.29 Intervalo de 28 a 37 grados en 2θ de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$. Donde la línea negra representa una guía para el ojo.	73
Figura 3.30 Patrón de difracción teórico (rojo) y experimental (+) de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones.	74
Figura 3.31 Variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria conforme varía la concentración de cobre (x) en el sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	76
Figura 3.32 a) Imágenes de SEM de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 800 °C.	77
Figura 3.33 a) Imágenes de SEM de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 1300 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 1300 °C.	78
Figura 3.34 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.	78
Figura 3.35 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.	79
Figura 3.36 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.	79
Figura 3.37 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.....	80
Figura 3.38 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C.....	80
Figura 3.39 comparación de los tamaños de partícula, obtenidos de las imágenes de SEM, para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$	81
Figura 3.40 Espectro survey de XPS para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ tomada a temperatura ambiente.	82

Figura 3.41 Energía de enlace (CLBE) del O 1s, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del oxígeno a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	83
Figura 3.42 Energía de enlace (CLBE) del Pr 3d _{5/2} y 4d _{5/2} , las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del praseodimio a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	84
Figura 3.43 Energía de enlace (CLBE) del Cu 3p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cobre a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$.	85
Figura 3.44 Energía de enlace (CLBE) del Cr 2p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cromo a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	87
Figura 3.45 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (azul) de PrCrO_3 . En el interior aumento de la susceptibilidad alrededor de la T_{N1} mostrando el punto en el que la medida se vuelve negativa.	88
Figura 3.46 Derivada de la susceptibilidad molar de PrCrO_3 mostrando las dos anomalías relacionadas con la T_N .	89
Figura 3.47 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (azul) de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a) $x=0.025$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$. En el recuadro aumento de la susceptibilidad alrededor de la T_{N1} mostrando el punto en el que la medida se cambia de signo.	90
Figura 3.48 Derivada de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura mostrando las temperaturas de Neel de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. a) $x=0.025$, b) $x=0.050$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$.	93
Figura 3.49 Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura y ajuste lineal a alta temperatura de la forma $Y=mX+b$ para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$.	94
Figura 3.50 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para PrCrO_3 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.	96
Figura 3.51 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $x=0.025, 0.050, 0.075$ y 0.1 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.	97
Figura 3.52 campo de anisotropía de intercambio (H_{EB}) y magnetización remanente asimétrica (M_{EB}) en función del contenido de Cu.	98

Lista de tablas

Tabla 1. Estado base magnético de iones 4f utilizando la ecuación (28), así como los valores obtenidos experimentalmente [47].	10
Tabla 2. Estado base magnético de iones 3d utilizando la ecuación (29), así como los valores obtenidos experimentalmente [47].	11
Tabla 3. Parámetros estructurales a temperatura ambiente para el Sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.	49
Tabla 4. Parámetros magnéticos para el sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.	66
Tabla 5. Parámetros estructurales a temperatura ambiente para el Sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	75
Tabla 6. Parámetros magnéticos para el Sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	95

Resumen

En este trabajo se estudia la estructura cristalina, el ambiente químico y las propiedades magnéticas de los sistemas $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ (YPC) y $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (PCC). La síntesis de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) se realizó por el método de combustión. Las imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestran partículas en el rango de 20-25 nm. Por otro lado, la síntesis de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) se realizó por el método de sol gel, obteniéndose partículas menores a 250 nm. En ambos sistemas, la estructura cristalina y el estado químico de los cationes se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX), así como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Por último, se estudiaron las propiedades magnéticas en un rango de 2 a 300 K.

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos son los característicos de YbCrO_3 y PrCrO_3 , correspondientes a la estructura ortorrómbica con grupo espacial P_{bnm}/P_{nma} (ICSD 251, 106/ ICSD 109, 352). En el sistema YPC se observa un corrimiento de las reflexiones conforme se incrementa el contenido de Pr, a diferencia del sistema PCC donde el aumento de Cu trae consigo un ligero corrimiento de las mismas. Análisis de Rietveld de las estructuras cristalinas muestran una presión química anisotrópica para YPC y una isotrópica en PCC, en ambos sistemas estas presiones generan un aumento en el volumen de las celdas unitarias.

La espectroscopia XPS muestra que la estabilidad química en YPC se da a través de una mezcla de valencias de Yb ($\text{Yb}^{2+,3+}$) y Pr ($\text{Pr}^{3+,4+}$) en la región rica en Yb ($0 < x < 0.5$), mientras que en PCC la estabilidad química y compensación de carga se da a través del ion Cr provocando la formación de Cr^{6+} .

El compuesto YbCrO_3 presenta un ordenamiento antiferromagnético con una $T_{\text{Néel}}$ de ~ 118 K, así como magnetización reversible con una temperatura de compensación de ~ 20 K. En el sistema YPC las medidas de magnetización muestran una disminución progresiva de la magnetización reversible al aumentar el contenido de Pr, hasta desaparecer completamente para $x=0.30$; además se observa una transición antiferromagnética cuya T_N se incrementa de manera lineal de ~ 119 K a ~ 243 K confirmando una homogeneidad de los átomos Yb y Pr en su correspondiente sitio cristalográfico. Medidas de magnetización isotérmicas muestran una anisotropía de intercambio negativa inducida por la sustitución de Pr, así como una marcada curva de histéresis en la composición final, PrCrO_3 .

El compuesto PrCrO_3 presenta un ordenamiento antiferromagnético con una $T_{\text{Néel}}$ de ~ 240 K acompañado de un débil ferromagnetismo, adicional a esto se observa una anomalía a ~ 20 K relacionada con la interacción Pr^{3+} - Pr^{3+} . En el sistema PCC las medidas de susceptibilidad magnética muestran un comportamiento “tipo diamagnético” en el modo de medición enfriado sin campo (ZFC); además de observarse una disminución de las dos T_N , y del momento magnético efectivo del material, conforme se aumenta el contenido de Cu. Medidas de M vs. H muestra una gran anisotropía de intercambio en la muestra pura PrCrO_3 , dicha anisotropía se mantiene al introducir el cobre en la matriz de PrCrO_3 , pero con una intensidad mucho menor.

Abstract

In this work, the crystalline structure, the chemical environment and the magnetic properties of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ (YPC) and $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (PCC) systems are studied. The synthesis of the solid solution $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) was carried out by the combustion method. Transmission electron microscope (TEM) images show particles in the 20-25 nm range. On the other hand, the synthesis of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ samples ($0 \leq x \leq 0.1$) was carried out by the sol-gel method, obtaining particles smaller than 250 nm. The crystal structure and the chemical state of the cations were characterized by X-ray diffraction (DRX), as well as X-ray emitted photoelectron spectroscopy (XPS). Finally, magnetic measurements were performed in a range from 2 to 300 K.

X-ray diffraction patterns obtained are those characteristics of YbCrO_3 and PrCrO_3 , corresponding to the orthorhombic structure with the $Pbnm/Pnma$ space group (ICSD 251, 106/ ICSD 109, 352). In the YPC system, a shift of the reflections is observed as the Pr content increases, unlike the PCC system where the increase of Cu brings a slight shift of the reflections. Rietveld analysis of the crystal structures shows an anisotropic chemical pressure for YPC and an isotropic one for PCC, in both systems these pressures generate an increase in the volume of the unit cells.

XPS spectroscopy shows that the chemical stability in YPC occurs through a mixture of valences of Yb ($\text{Yb}^{2+, 3+}$) and Pr ($\text{Pr}^{3+, 4+}$) in the region rich in Yb ($0 < x < 0.5$), while that in PCC the chemical stability and charge compensation occurs through Cr ion causing the formation of Cr^{6+} .

The YbCrO_3 compound exhibits an antiferromagnetic ordering with a $T_{\text{Néel}}$ of ~ 118 K, as well as reversible magnetization with a compensation temperature of ~ 20 K. In the YPC system, magnetization measurements show a progressive decrease in reversible magnetization as the Pr content increases, until it disappears completely for $x = 0.30$; in addition, an antiferromagnetic transition is observed whose T_{N} increases linearly from ~ 119 K to ~ 243 K, confirming a homogeneity of the Yb and Pr atoms in their corresponding crystallographic site. Isothermal magnetization measurements show a negative exchange bias induced by Pr substitution, as well as a marked hysteresis curve for the end composition, PrCrO_3 .

The PrCrO_3 compound presents an antiferromagnetic order with a $T_{\text{Néel}}$ of ~ 240 K accompanied by weak ferromagnetism, in addition, an anomaly is observed at ~ 20 K related to the Pr^{3+} - Pr^{3+} interaction. In the PCC system, the magnetic susceptibility measurements show a “diamagnetic type” behavior in the zero-field cooled (ZFC) mode. In addition, it is observed a decrease in the two T_{Ns} , and the effective magnetic moment of the material, as the Cu content increases. Measures of M vs. H shows a strong exchange bias effect for the undoped sample. The exchange bias effect is maintained when copper is introduced into the PrCrO_3 matrix, but with a much lower intensity.

Introducción

Dentro de las estructuras cristalinas que nos permiten tener una gran variedad de materiales multifuncionales tenemos la estructura perovskita con fórmula química ABO_3 donde A y B representan dos cationes diferentes. Debido a la gran variedad de cationes que podemos introducir en los sitios A y B, así como la diversidad de soluciones sólidas parciales y totales que se pueden generar en ellos, podemos tener una cantidad enorme de materiales diferentes que a su vez presentan una gran diversidad de propiedades físicas como materiales aislantes [1], superconductores [2], ferromagnéticos [3], ferroeléctricos [4], multiferroicos [5] entre muchos otros más [6].

Por varias décadas se ha estudiado a óxidos de tierras raras y metales de transición con estructura perovskita [7–14], dándoles aplicaciones en celdas de combustibles, utilizándolos como cátodos y materiales interconectores [8,9]. Sin embargo, en años recientes algunas de sus propiedades, como la multiferroicidad, han cambiado su enfoque de estudio y posibles aplicaciones [15]. Dentro de este grupo de perovskitas formadas por tierras raras y metales de transición tenemos a la familia de las ortocromitas ($RCrO_3$ con R = itrio o alguna otra tierra rara). Esta familia de materiales cerámicos es isoestructural (mantienen la misma estructura cristalina), con una estructura ortorrómbica y cuatro formulas unidad por celda [16–18]. En ellos es posible sintetizar una gran variedad de soluciones sólidas con propiedades físicas como multiferroicidad [19,20], ferroelectricidad inducida [21,22], efecto magnetodieléctrico [23], magnetización reversible [24–26], anisotropía de intercambio [27,28], reorientación de espín [29,30], entre otras [17,31]. Este complejo comportamiento magnético surge de los dos iones magnéticos que comparten la misma estructura cristalina, lo que proporciona tres interacciones magnéticas: Cr-Cr, Cr-R y R-R [32–35]. La interacción magnética más fuerte es la interacción Cr-Cr, la cual se ordena de manera antiferromagnética (AFM) de tipo G, esta interacción lleva a los iones Cr a orientarse en dirección opuesta a todos los vecinos más cercanos por debajo de la primera temperatura de Neel (T_{N1}). A una temperatura más baja (10 K o menos), la interacción magnética R-R puede causar el segundo orden magnético (T_{N2}). La tercera es la interacción R-Cr, cuyas diferencias de energía (interacción de intercambio 4f-3d) en cada subcelda estimulan la reorientación de espín que puede terminar como magnetización reversible [35].

Dentro de la familia $RCrO_3$ los compuestos $YbCrO_3$ y $PrCrO_3$ muestran un comportamiento magnético intrigante. Ambos tienen un ordenamiento antiferromagnético tipo G a una temperatura de 120 y 240 K respectivamente, así

como un débil ferromagnetismo [36,37]. La estructura antiferromagnética tipo G surge de la interacción de los momentos magnéticos del ion Cr^{3+} ($3d^3$) dentro del compuesto, mientras que el débil ferromagnetismo es resultado de una ligera inclinación del AFM por debajo de la temperatura de Neel (T_{N1}) [38]. A temperaturas más bajas la interacción entre las capas f y d comienza a ser significativa y promueve el estado base magnético hacia estructuras magnéticas más complejas debido a las interacciones magnéticas anisotrópicas, como se observa en YbCrO_3 donde se presenta una magnetización reversible tanto en los modos de medición enfriado con campo (FC) como en el modo enfriado sin campo (ZFC) [36,39]. El compuesto PrCrO_3 ha sido poco investigado y los resultados experimentales mostraron un comportamiento semiconductor (tipo p) con una banda prohibida $E_g = 3.4$ eV [40], además estudios dieléctricos recientes mostraron una permitividad colosal con una transición de semiconductor a metal a aproximadamente 400 K [41].

Varias cerámicas complejas han mostrado un comportamiento intrigante cuando el praseodimio es introducido dentro de la estructura cristalina [30,42], se ha observado un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y cristalinos en un pequeño rango de sustitución de Pr tanto en LaCrO_3 así como en YCrO_3 [30,43]. Estas investigaciones, además de la fuerte controversia existente en los datos de susceptibilidad magnética de PrCrO_3 al realizarse la medida con un campo magnético aplicado bajo [37,44], nos han motivado a explorar los efectos de los iones de praseodimio en la estructura, el estado químico y las características magnéticas del compuesto cerámico YbCrO_3 , así como los efectos de los iones de cobre dentro del compuesto PrCrO_3 .

En este trabajo se altera la estructura cristalina y el ambiente químico de las ortocromitas YbCrO_3 y PrCrO_3 , mediante la sustitución de átomos de Yb(III) por átomos de Pr(III, IV) para el primero y la sustitución de Cr(III) por Cu(II) en el segundo. Resultado de esta alteración química se presentan mezclas de valencias de los elementos (Yb, Pr y Cr) como mecanismo de compensación de carga. La mezcla de valencia presentada, así como las alteraciones de la estructura cristalina, trae consigo grandes afectaciones de las propiedades magnéticas de ambas cromitas, observándose una desaparición gradual de la magnetización reversible en YbCrO_3 , mientras que en PrCrO_3 se presenta una señal “tipo diamagnética” además del antiferromagnetismo cantedo característico de estos materiales. Estos resultados son novedosos y nosotros proponemos que esta señal “tipo diamagnética” es de carácter intrínseco en el material ocasionado por la configuración de espines Γ_2 (F_x , C_y , G_z).

La tesis está estructurada de la siguiente manera:

En el capítulo I se detallan aspectos teóricos referentes a los ordenamientos magnéticos más importantes en los sólidos. Se da una descripción detallada de la familia de las ortocromitas y se concluye con los aspectos importantes sobre nuestra investigación, como los objetivos que perseguimos, así como las hipótesis planteadas.

El capítulo II se refiere a la preparación de las muestras detallando minuciosamente los dos procesos de síntesis utilizados para los dos sistemas de estudio ($\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ y $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$), así como una descripción de los equipos utilizados para la caracterización de los mismos.

En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los sistemas de estudio, la discusión sobre ellos, así como los trabajos publicados sobre estas investigaciones.

Posteriormente se presentan las conclusiones obtenidas a partir de nuestros resultados, el trabajo futuro que se pretende realizar en estos sistemas y se enlistan las referencias bibliográficas consultadas para el desarrollo de este trabajo

Finalmente se anexan los dos artículos publicados a partir de la información obtenida en este trabajo de investigación.

1 Capítulo I Marco Teórico

1.1 Magnetismo en sólidos

El magnetismo fue descubierto por primera vez en el material magnetita (Fe_3O_4) alrededor del año 600 AC[45]. La acción de atraer objetos mediante este material interesó mucho a los pensadores de la época y desde entonces este fenómeno ha motivado nuevos hallazgos, como el descubrimiento de dos polos magnéticos por Peter Peregrinus de Maricourt, la demostración de corrientes eléctricas generando campos magnéticos por Hans Christian Oersted (1820) y posteriormente Michael Faraday (1831). Todos estos grandes descubrimientos culminaron en 1865, cuando J. C. Maxwell formuló 4 ecuaciones matemáticas que resumen las leyes de Coulomb y Ohm y los descubrimientos de Oersted, Faraday y el propio Maxwell que no solo unifican la electricidad, y el magnetismo, sino que predice la existencia de las ondas electromagnéticas. H. R. Hertz las predijo y demostró experimentalmente su presencia en 1884. El desarrollo de la mecánica cuántica en el siglo pasado explicó teórica y experimentalmente que la fuente del magnetismo en los átomos libres tiene como origen el espín del electrón, el momento angular del orbital alrededor del núcleo. Así, la mecánica cuántica describe de manera certera el origen de los fenómenos magnéticos y han sentado las bases del magnetismo en sólidos. En la actualidad sabemos que la magnetización en los sólidos ocurre por los momentos magnéticos de los átomos/iones los cuales dependen del tipo de material, la estructura cristalina y las fuerzas de intercambio entre los momentos magnéticos. A saber, todos los elementos de la tabla periódica poseen un momento magnético intrínseco que en algunos es muy pequeño y en otros es muy grande como el caso del Fe, Co y Ni. Estos momentos magnéticos intrínsecos pueden colocarse de una gran variedad de maneras dentro del material, como consecuencia de la estructura cristalina y las fuerzas de intercambio, dando origen así a diferentes tipos de ordenamientos magnéticos como son el diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, entre otros. A partir de ello diferentes teorías se han propuesto para entender el ordenamiento magnético. Una teoría para explicar este tipo de fenómenos fue desarrollada por el francés Pierre Curie en 1895 y posteriormente mejorada por Pierre Weiss, formando así la ley de Curie-Weiss del paramagnetismo [46] que explica los posibles ordenamientos magnéticos que pueden ocurrir con la temperatura y el campo magnético aplicado en un paramagneto. Por otro lado, para entender completamente el origen del magnetismo, los tipos de ordenamiento magnético, particularmente el de los dominios magnéticos presentes en los ferromagnetos y antiferromagnetos, las interacciones de superintercambio y Dzyaloshinsky-Moriya son conceptos importantes que existen en materiales de óxidos complejos como los estudiados en este trabajo de investigación. Así, algunos

conceptos fundamentales del magnetismo en solidos se desarrollan en este capítulo.

1.1.1 Momentos magnéticos y magnetización

La característica fundamental del magnetismo es el momento magnético el cual se puede entender a partir del electromagnetismo clásico y a través de la cuantización del átomo. En el primero, la magnetización es originado, por cargas eléctricas (corriente) circulando alrededor de un alambre. Dado que las cargas eléctricas son partículas con masa, en el alambre se tiene tanto un desplazamiento de cargas como de masas, por lo que los momentos magnéticos siempre están relacionados con momentos angulares. En el segundo caso, a escala atómica y a través de la mecánica cuántica se definen dos cantidades fundamentales, el momento angular del espín (S) y el momento angular orbital (L), el cual es la base del momento magnéticos intrínseco (μ), que es la cantidad elemental en el magnetismo del estado sólido. La unidad conveniente para describir el tamaño del momento magnético atómico es el magnetón de Bohr, que es el momento magnético producido por un electrón girando en el orbital más externo alrededor de un átomo. Esta cantidad se puede visualizar y calcular para el átomo más sencillo el cual posee solo un electrón, sea el caso del hidrogeno. Aquí, la corriente está dada por

$$I = \frac{-e}{t} \quad (1)$$

donde e es la carga del electrón y t es periodo orbital dado por

$$t = \frac{2\pi r}{v} \quad (2)$$

con $v = |\vec{v}|$ la velocidad y r el radio de la orbita circular. De acuerdo a la mecánica cuántica en el estado base el momento angular del electrón ($m_e v r$) debe ser igual a $\hbar$, entonces el momento magnético queda como

$$\mu = I \pi r^2 = -\frac{e \hbar}{2m_e} = -\mu_B \quad (3)$$

donde con μ_B se designa al **Magnetón de Bohr** el cual toma el valor de 9.27×10^{-24} Am² [47].

Utilizando este valor de μ_B podemos calcular el momento magnético de un átomo en el vacío como:

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J} \quad (4)$$

Donde $\vec{J}$ es el momento angular total ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$) y la cantidad g se conoce como el factor g el cual está dado por

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (5)$$

Donde S y L son los números cuánticos de espín y de momento angular orbital. Para el espín del electrón g usualmente se toma como 2.00 ($g=2.0023$).

La magnetización $\mathbf{M}$ (cantidad macroscópica) está definida como el momento magnético por unidad de volumen. La respuesta de un material isotrópico y homogéneo a un campo magnético aplicado $\mathbf{H}$ puede ser medida en términos de la susceptibilidad magnética χ dada por

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (6)$$

χ es adimensional en el SI y $\frac{emu}{cm^3 Oe}$ en unidades cgs

La susceptibilidad magnética por lo general queda expresada por la respuesta del material (M) a la acción de un campo magnético aplicado (H) y es tabulada en términos de la susceptibilidad magnética molar χ_m dada por

$$\chi_m = \chi V_m \quad (7)$$

donde V_m es el volumen molar, el volumen ocupado por un mol de sustancia [47].

Ahora bien, si una muestra en polvo es sometida a un campo magnético aplicado, la susceptibilidad magnética del polvo es isotrópica y es igual al promedio de las tres susceptibilidades en las tres direcciones principales (χ_x, χ_y, χ_z). El signo de la susceptibilidad magnética generalmente depende de si los electrones en el estado base están desapareados o apareados. La habilidad para acomodar los electrones desapareados en capas con estados térmicamente excitados no poblados puede contribuir sustancialmente en la susceptibilidad magnética en los materiales. En base a esto, podemos inferir que toda la materia puede dividirse en paramagnéticas y diamagnéticas. El primero se caracteriza por un estado fundamental de estados no apareados. En este caso el campo magnético inducido en la muestra (B) es más grande que el campo magnético aplicado debido a una susceptibilidad positiva. En el diamagnetismo, el estado fundamental corresponde a espines apareados produciendo una repulsión en sentido contrario al campo magnético aplicado. Aquí la inducción magnética siempre va a ser más pequeña que el campo aplicado de tal forma que esto produce una susceptibilidad negativa. Así, la susceptibilidad magnética es de suma importancia en la caracterización magnética de los materiales, ya que no solo brinda información sobre los estados magnéticos antes descritos sino también los tipos de ordenamiento magnéticos que suceden en la materia.

1.1.2 Ordenamientos magnéticos principales.

Podemos clasificar los materiales magnéticos basándonos en las interacciones entre los momentos magnéticos inducidos por campos magnéticos externos (H_{ext}), así como por efecto de la temperatura, los cuales nos llevan a fenómenos colectivos de momentos magnéticos con interacciones de corto y largo alcance. En base a esto podemos clasificar los materiales magnéticos, siendo los más comunes como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, entre otros [48].

1.1.2.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo (DM) ocurre cuando un material es expuesto a un campo magnético externo entonces se produce, en el material, una magnetización opuesta a la del campo aplicado. En electromagnetismo este fenómeno es similar a la ley de Lenz:

En un circuito un campo magnético variable produce una fuerza electromotriz inversa, la cual induce una corriente que fluye en una dirección tal que el campo magnético que produzca se oponga al incremento del flujo magnético producido por el campo magnético variable.

El diamagnetismo es una propiedad fundamental de todos los materiales, aunque es usualmente de carácter muy débil, por lo que su contribución es despreciable en la mayoría de los casos. La susceptibilidad diamagnética se explica a través de un enfoque clásico y cuántico a través de las consideraciones de Langevin sobre el diamagnetismo.

1.1.2.1.1 Ecuación clásica de Langevin.

Un campo magnético B aplicado a un electrón, de carga e y masa m , da lugar a la precesión de Larmor con frecuencia

$$\omega = \frac{eB}{2m} \quad (8)$$

Ya que el número de revoluciones por unidad de tiempo está dado por $\omega/2\pi$, entonces la corriente para un átomo con Z electrones está dado por

$$I = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} \quad (9)$$

Para un electrón moviéndose en una circunferencia, el momento magnético inducido es el producto de la corriente en la circunferencia por el área que encierra. Suponiendo que el campo está alineado con el eje z , el área promedio de la circunferencia está dada por $\pi\langle R^2 \rangle$, donde $\langle R^2 \rangle$ es la distancia promedio perpendicular al eje z del electrón. Por lo que el momento magnético queda expresado como:

$$\mu = IA = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} (\pi\langle R^2 \rangle) = -\frac{Ze^2B}{4m} \langle R^2 \rangle \quad (10)$$

Considerando todas las posibles orientaciones

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \langle r^2 \sin^2 \theta \rangle = r^2 \int \frac{\sin^2 \theta dA}{A} \\ &= \frac{r^2}{2\pi r^2} \int \sin^2 \theta (2\pi r \sin \theta) (r d\theta) = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

donde $\langle r^2 \rangle$ es la distancia promedio del electrón al núcleo, con lo que el momento magnético queda expresado como

$$\mu = IA = -\frac{Ze^2B}{4\pi m} (\pi \langle R^2 \rangle) = -\frac{Ze^2B}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (12)$$

con este resultado se obtiene la ecuación clásica de Langevin para los materiales diamagnéticos

$$\chi = n \frac{\mu_0 \mu}{B} = n \frac{\mu_0 Ze^2}{6m} \langle r^2 \rangle = \frac{N_A \rho}{m_a} \frac{\mu_0 Ze^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (13)$$

donde n es el número de átomos por unidad de volumen, μ_0 es la permitividad del vacío, N_A es el número de Avogadro, ρ y m_a son la densidad y masa del átomo.

Así, los materiales diamagnéticos se caracterizan por estar compuestos por átomos con capas llenas de electrones, por lo que no tienen momentos magnéticos resultantes. Ejemplos de estos materiales son los gases nobles (He, Ne, Ar, ...) gases poliatómicos (H_2 , N_2 , ...), algunos sólidos iónicos (NaCl) y algunos sólidos covalentes (C, Si, Ge, ...). Para estos materiales la susceptibilidad magnética toma valores negativos y pequeños ($\approx -10^{-6}$ en cgs) [49].

En el resto de las clasificaciones de materiales magnéticos no apareados usualmente se presenta en átomos con número impar de electrones lo que da origen a momentos magnéticos.

1.1.2.2 Paramagnetismo

La energía de interacción magnética en el enfoque clásico es continua y está dada por

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (14)$$

En forma cuántica se expresa

$$\Delta E = \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (15)$$

Dado que $\vec{L}$ y $\vec{S}$ cambian constantemente de dirección es mejor utilizar la dirección del momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) y obtener la proyección de cada uno de los vectores en esa dirección

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{e}{2m} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J}}{J} \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{J} = \frac{e}{2m} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) J_z B}{J^2} \\ &= \frac{e}{2m} \frac{(L^2 + 2S^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S}) m_j \hbar B}{J^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Utilizando el hecho de que $3\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{3}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$ obtenemos

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2m} \frac{\left(L^2 + 2S^2 + \frac{3}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \right) m_j B}{J^2} \quad (17)$$

$$= \frac{e\hbar}{2m} \frac{(3J^2 - L^2 + S^2)m_j B}{2J^2} = g\mu_B m_j B$$

donde g es el factor de Lande expresado como

$$g = \frac{(3J^2 - L^2 + S^2)}{2J^2} = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (18)$$

1.1.2.2.1 Función de Brillouin.

Sustituyendo el valor de la energía en la función de partición Z obtenemos

$$Z = \sum_{m_j=-J}^J e^{\frac{g\mu_B m_j B}{k_B T}} \quad (19)$$

donde k_B es la constante de Boltzman [47]. Escribiendo $x = \frac{g\mu_B B}{k_B T}$ podemos obtener

$$\langle m_j \rangle = \frac{\sum_{m_j=-J}^J m_j e^{m_j x}}{\sum_{m_j=-J}^J e^{m_j x}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (20)$$

Entonces la magnetización quedaría expresada como

$$M = ng\mu_B \langle m_j \rangle = \frac{ng\mu_B}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} = nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (21)$$

Ahora la función de partición Z es una progresión geométrica con término inicial $a = e^{-Jx}$ y término multiplicador $r = e^x$ por lo que, con algunas manipulaciones se puede llegar a

$$Z = \frac{\text{Senoh}[(2J+1)\frac{x}{2}]}{\text{Senoh}(\frac{x}{2})} \quad (22)$$

Con lo que obtenemos una expresión para la magnetización dada por

$$M = M_s B_J(y) \quad (23)$$

$$y = xJ$$

donde M_s es la magnetización de saturación expresada como

$$M_s = ng\mu_B J \quad (24)$$

$B_J(y)$ es la función de Brillouin expresada como

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{J} \text{Coth}\left(\frac{2J+1}{J}y\right) - \frac{1}{2J} \text{Coth}\frac{y}{2J}. \quad (25)$$

Usualmente se puede considerar a $y \ll 1$ (excepto a muy bajas temperaturas o con campos muy grandes) con lo que la función de Brillouin queda

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3) \quad (26)$$

Por lo que para campos magnéticos pequeños la susceptibilidad magnética está dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (27)$$

donde C es la pendiente de la recta χ vs. $1/T$, y la cantidad μ_{eff} se conoce como el momento magnético efectivo expresado como

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (28)$$

algunos ejemplos de estos momentos efectivos se muestran en la tabla 1 [47,50].

Tabla 1. Estado base magnético de iones 4f utilizando la ecuación (28), así como los valores obtenidos experimentalmente [47].

ion	$\mu_{eff}/\mu_B(\text{teórico})$	$\mu_{eff}/\mu_B(\text{exp.})$
Ce ³⁺	2.54	2.51
Pr ³⁺	3.58	3.56
Nd ³⁺	3.62	3.7
Tm ³⁺	7.57	7.61
Yb ³⁺	4.53	4.5
Lu ³⁺	0	0

1.1.2.2.2 Paramagnetismo de los metales de transición (3d).

Un caso muy importante de tratar en los materiales paramagnéticos es el caso de los metales de transición, ya que la configuración electrónica de sus átomos genera fuertes efectos electrostáticos al agruparse en un cristal, fenómeno conocido como campo cristalino, que es un campo eléctrico producido por los átomos vecinos en un cristal. El tamaño y efectos del campo cristalino dependen de la simetría del ambiente local, donde es especialmente importante el ambiente de los sitios octaédricos, ya que, en muchos de los compuestos con metales de transición, el ion se coloca en el centro de un sitio octaedro, con iones como oxígenos en las esquinas.

Los metales de transición son importantes magnéticamente porque sus orbitales d se separan en dos grupos los e_g (apuntan en las direcciones x, y, z) y t_{2g} (apuntan en dirección entre los ejes) por lo que al tener un ion de metal de transición (3d) en el centro de un octaedro rodeado de oxígenos, los electrones en los orbitales de los oxígenos generaran una repulsión electrostática con los orbitales d (principalmente los e_g) dando origen al campo cristalino y a un desdoblamiento de las energías de los orbitales, donde los de menor energía serán los que presenten menor traslape

entre orbitales (t_{2g}). En los metales de transición al realizar el llenado de electrones de los orbitales d, primero se llenarán los de menor energía, pero el orden preciso en el que se realiza dependerá de la competencia de la energía del campo cristalino y la energía de apareamiento de los electrones.

Para los metales de transición la ecuación (28) ya no concuerda con los resultados experimentales, ya que la interacción del campo cristalino es mucho más fuerte que la interacción spin-órbita. Los resultados experimentales muestran que el sistema adquiere un estado base tal que $L=0$ ($J=S$, $g=2$) por lo que el momento efectivo quedaría expresado como

$$\mu_{eff} = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} \quad (29)$$

Algunos ejemplos de esto se muestran en la tabla 2 [47]

Tabla 2. Estado base magnético de iones 3d utilizando la ecuación (29), así como los valores obtenidos experimentalmente [47].

ion	$\mu_{eff}/\mu_B(exp)$	$\mu_{eff}/\mu_B(teórico.)$
Ti ³⁺	1.70	1.73
V ³⁺	2.61	2.83
Cr ³⁺	3.85	3.87
Fe ³⁺	5.82	5.92
Co ²⁺	4.90	3.87
Ni ²⁺	3.12	2.83
Cu ²⁺	1.83	1.73
Zn ²⁺	0	0

El paramagnetismo (PM) se presenta cuando los momentos magnéticos de los átomos, sin campo aplicado, se encuentran orientados al azar dentro del material, esta orientación azarosa es ocasionado por la energía térmica que genera movimientos aleatorios de los momentos dentro del material, aquí los momentos magnéticos se consideran como dipolos individuales. Los materiales paramagnéticos experimentan una ligera atracción hacia campos magnéticos debido a la reorientación de sus momentos magnéticos, esta reorientación se presenta cuando los momentos tienen suficiente energía térmica como para generar un ligero desplazamiento, pero no tanta como para generar un caos en sus movimientos, sin embargo, una vez que el campo es removido el comportamiento azaroso se vuelve a presentar generando el desorden en sus momentos magnéticos. Su susceptibilidad magnética es pequeña y positiva ($\approx 10^{-6}$). La magnetización de estos materiales es directamente proporcional a H/T y esta estudiada a fondo por la ley de Curie [47].

1.1.2.2.3 Ley de Curie.

Como se mencionó anteriormente la respuesta de los momentos magnéticos de un material paramagnético en la presencia de un campo aplicado está representada por la susceptibilidad magnética $\chi = \frac{M}{H}$ la cual es posible reescribirla como función de la temperatura quedando como:

$$\chi = \frac{C_{Curie}}{T} \quad (30)$$

La cual es similar a la ecuación 27 con $y \ll 1$. Esta relación se conoce como la ley de Curie con C_{Curie} como la constante de Curie dada por:

$$C_{Curie} = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B} \quad (31)$$

donde n es el número de átomos, μ_0 es la permitividad del vacío y k_B es la constante de Boltzman [1030]. Sustituyendo (4) en (31) y utilizando el hecho de que $\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$ la ecuación (31) se reescribe como

$$C_{Curie} = \frac{nJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B} = \frac{n\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (32)$$

La cantidad μ_{eff} puede obtenerse experimentalmente a partir de la constante de Curie mediante la ecuación

$$\mu_{eff} = 2.83\sqrt{\chi_m T}\mu_B = 2.83\sqrt{C_{Curie}}\mu_B \quad (33)$$

Para el caso de un material ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AFM) la susceptibilidad magnética en la región paramagnética puede describirse utilizando la ley de Curie-Weiss

$$\chi_P = \frac{M}{B_{ext} + B_{molec}} = \frac{C_{Curie}}{T - \theta_C} \quad (34)$$

donde B_{molec} es un campo magnético molecular presente en los FM/AFM (se discutirá más adelante) y que da origen al término θ_C conocido como la temperatura de Curie-Weiss.

En la figura 1.1 se muestra el comportamiento del inverso de la susceptibilidad (χ^{-1}) respecto de la temperatura para materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Se observa que el comportamiento es lineal, pasando por el origen para un material paramagnético (comportamiento Curie) o intercepta al eje de la temperatura en $T = \theta_C$ (comportamiento Curie-Weiss). Cuando el alineamiento de los espines es paralelo χ aumenta eso significa que $\theta_C > 0$, y la transición de paramagnético a ferromagnético se da a una cierta temperatura llamada temperatura de Curie (T_C). Cuando el alineamiento de los espines es antiparalelo χ disminuye eso significa que $\theta_C < 0$ y la transición de paramagnético a antiferromagnético se da a una cierta temperatura de Neel (T_N) [49].

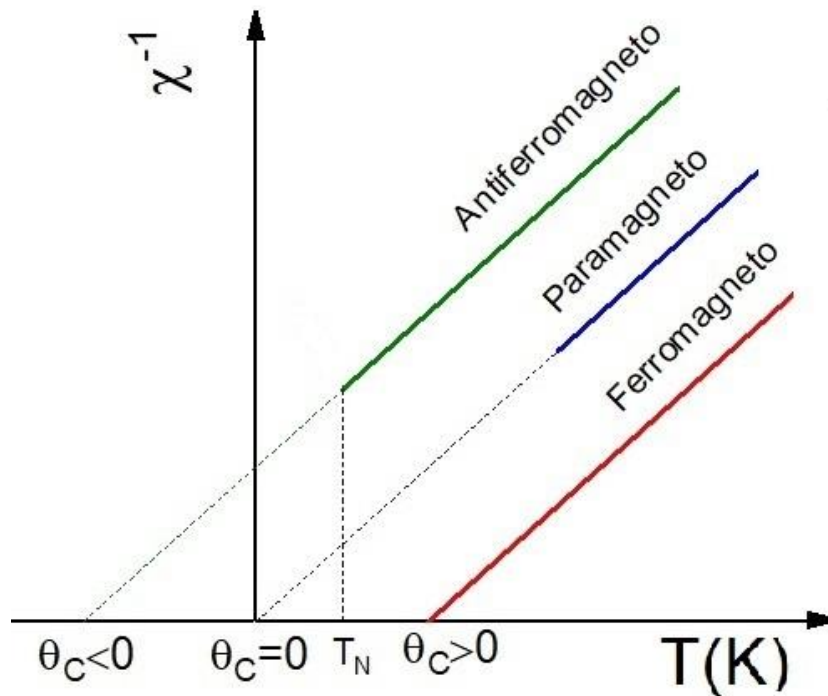


Figura 1.1 Comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética para diferentes materiales magnéticos.

1.1.2.3 Ferromagnetismo.

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por un alineamiento de los momentos magnéticos de los átomos, por debajo de una cierta temperatura, aun en ausencia de un campo magnético externo. La existencia de un momento magnético espontáneo, producto de la disminución de la temperatura, sugiere que tanto el espín del electrón como su momento magnético ($S + L$) están alineados de manera regular y apuntando en una dirección preferencial. En los materiales que presentan este ferromagnetismo, el alineamiento espontáneo desaparece por encima de una cierta temperatura, usualmente llamada Temperatura de Curie, T_c . La susceptibilidad magnética es positiva y cuando es medida en función de la temperatura se puede distinguir la temperatura a la cual ocurre el ordenamiento ferromagnético, llamada Temperatura de Curie (T_c) y la magnetización suele saturarse a bajas temperaturas.

1.1.2.3.1 Campo Molecular de Weiss.

El porqué del alineamiento de los momentos magnéticos fue un problema abordado por el físico francés Pierre Ernest Weiss, quien concluyó que debe existir un campo molecular (B_{molec}) que esté presente aun cuando no se aplique ningún campo externo [51]. Este campo molecular tiene que ser generado internamente por los mismos momentos magnéticos presentes en el material, los cuales se encuentran interactuando entre ellos. originalmente Weiss quedó decepcionado de su

propuesta, ya que deberían ser campos de alrededor de 10^3 T para corresponder a los resultados experimentales, sin embargo, años después Heisenberg mostró que la interacción de intercambio que involucra grandes energías Coulombianas era la responsable de esos campos moleculares tan grandes.

El campo molecular da origen al alineamiento de los momentos magnéticos, pero a su vez los momentos magnéticos alineados generan un campo interno en el material, dando origen al campo molecular, lo que nos hace pensar en un problema análogo al del “huevo y la gallina” pero es aquí donde las interacciones de intercambio juegan un papel primordial en el ordenamiento magnético. Dichas interacciones son simplemente interacciones electrostáticas, resultado del principio de la mínima energía.

Si consideramos sólo 2 electrones con coordenadas espaciales $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, podemos escribir la función de onda para los estados singlete (Ψ_S) y triplete (Ψ_T) como

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)]X_S \quad (35)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1)\Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1)]X_T \quad (36)$$

dónde Ψ_a y Ψ_b son la parte espacial y X_S y X_T son la parte espinorial de la función de onda.

Las energías de los dos posibles estados están dadas por

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (37)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (38)$$

Suponiendo que la parte espinorial está normalizada, la diferencia entre las energías está dada por

$$E_S - E_T = 2 \int \Psi_a^*(\mathbf{r}_1)\Psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (39)$$

con lo que podemos definir la constante de intercambio o integral de intercambio como

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \Psi_a^*(\mathbf{r}_1)\Psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\Psi_a(\mathbf{r}_2)\Psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (40)$$

Si $J > 0$, es decir $E_S > E_T$, el estado triplete es favorable, por lo que tendríamos un ferromagneto, pero si $J < 0$ entonces el estado singlete sería el favorable por lo que tendríamos un antiferromagneto [47].

En los inicios de la mecánica cuántica se pensó que el tratamiento realizado anteriormente podría aplicar para todos los átomos vecinos, lo que llevó al modelo de Heisenberg para el hamiltoniano

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (41)$$

dónde J_{ij} es la constante de intercambio entre los espines i^{esimo} y j^{esimo} .

La combinación del campo magnético externo y el campo molecular da a los materiales ferromagnéticos un campo magnético total que es varios órdenes de magnitud mayor que el de los paramagnéticos

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{ext} + \mathbf{B}_{molec} \quad (42)$$

esto es debido a que en los ferromagnéticos no se tienen dipolos individuales como el caso de los paramagnéticos, sino que se tienen grandes grupos de dipolos magnéticos asociados, donde se genera magnetización espontanea, estos grupos son conocidos como dominios magnéticos [52], estos dominios, en presencia de B_{ext} , son fácilmente alineados con el campo y permanecen así aun cuando B_{ext} ha desaparecido, por lo que los ferromagnéticos permanecen magnetizados aun cuando el B_{ext} ha sido removido, sin embargo estos grandes grupo de dipolos magnéticos pueden ser destruidos por efectos de la temperatura, cuando la energía térmica es suficientemente alta estos grupos se separan, se vuelven a obtener los dipolos individuales que apuntaran en direcciones aleatorias dentro del material (paramagneto).

Como el campo molecular es una medida del ordenamiento del sistema, se puede asumir que

$$\mathbf{B}_{molec} = \lambda \mathbf{M} \quad (43)$$

dónde M es la magnetización del material y λ es una constante que relaciona la intensidad del campo molecular como función de la magnetización [47]. Un ferromagneto en presencia de un campo magnético externo tendrá un hamiltoniano

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (44)$$

Tomando una aproximación para el campo molecular dada por

$$\mathbf{B}_{molec} = - \frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j \quad (45)$$

Combinando las ecuaciones (44) y (45) tendremos un Hamiltoniano efectivo expresado como

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{molec}) \quad (46)$$

Que corresponde al Hamiltoniano de un paramagneto en un campo magnético $\mathbf{B} + \mathbf{B}_{molec}$, por lo que la ecuación de Brillouin ($\frac{M}{M_s} = B_J(y)$) ahora presenta un término adicional en su dependencia, quedando expresada como

$$y = \frac{g\mu_B J(\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M})}{k_B T} \quad (47)$$

Asumiendo que la interacción de intercambio es efectiva solo con los primeros z vecinos, donde toma el valor de F , y usando las ecuaciones (43), (44) y (46) podemos obtener

$$\lambda = \frac{2zF}{ng^2\mu_B^2} \quad (48)$$

Y una temperatura de Curie

$$T_C = \frac{g\mu_B(J+1)\lambda M_s}{3k_B} = \frac{n\lambda\mu_{eff}^2}{3k_B} = \frac{2zFJ(J+1)}{3k_B} \quad (49)$$

Con estos valores es posible obtener soluciones para M/M_s respecto a la temperatura, estas soluciones se muestran en la figura 1.2.

Aplicando un campo magnético pequeño a $T \geq T_C$ se obtendrá una pequeña magnetización, por lo que se puede utilizar la aproximación $y \ll 1$ en la función de Brillouin, quedando como

$$\frac{M}{M_s} \approx \frac{g\mu_B(J+1)}{3k_B} \left(\frac{\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}}{T} \right) \approx \frac{T_C}{\lambda M_s} \left(\frac{\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}}{T} \right) \quad (50)$$

La cual se puede reacomodar como

$$\frac{M}{M_s} \left(1 - \frac{T_C}{T} \right) \approx \frac{T_C \mathbf{B}}{\lambda M_s} \quad (51)$$

Con lo que se obtiene

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (52)$$

Que es la ley de Curie Weiss

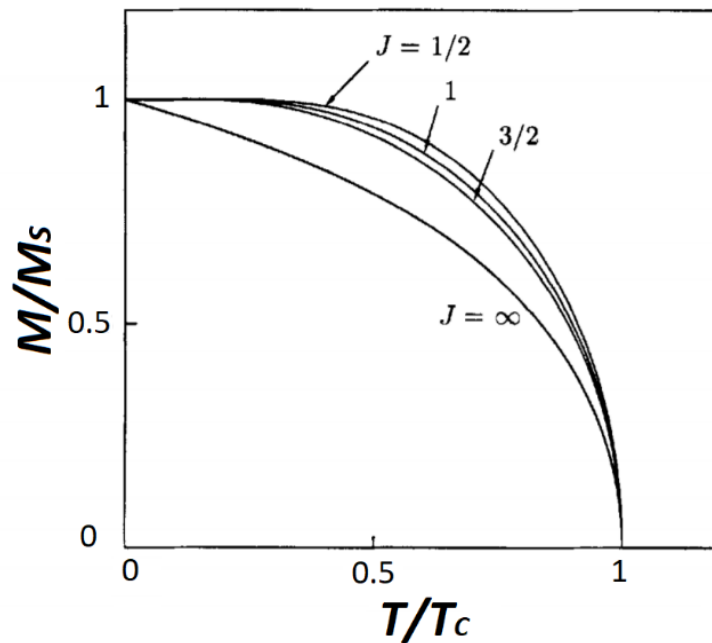


Figura 1.2 Magnetización sobre magnetización de saturación en función de la temperatura, para diferentes valores de J [47].

Experimentalmente en los ferromagnetos al realizar medidas de magnetización contra campo aplicado lo que se espera es una curva de histéresis como la mostrada en la figura 1.3. Originalmente en ausencia de campo el material no presenta ninguna magnetización, pero al ir aumentando el campo aplicado la magnetización comienza a aumentar hasta alcanzar un máximo conocido como saturación. Posterior a la saturación si se comienza a reducir el campo aplicado hasta llevarlo a cero la magnetización comienza a disminuir, sin embargo no alcanza el cero (aun cuando el campo a desaparecido completamente) la magnetización toma un cierto valor conocido como remanencia, para lograr que la magnetización del material vuelva a cero es necesario aplicar un campo de manera antiparalela, donde el campo necesario para alcanzar la magnetización cero se conoce como coercitividad. Si se sigue aumentando el campo de manera antiparalela entonces el ciclo se repite alcanzando nuevamente la saturación, la remanencia y la coercitividad, pero ahora en la dirección contraria a las obtenidas originalmente.

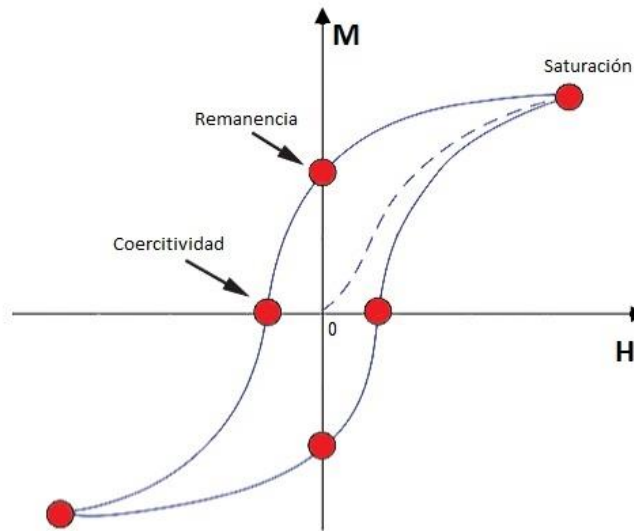


Figura 1.3 Curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos, mostrando la saturación (magnetización máxima), la remanencia (magnetización a campo cero) y la coercitividad (campo necesario para obtener magnetización cero).

1.1.2.3.2 Interacciones de intercambio.

Por lo que hemos visto las interacciones de intercambio fuerzan a los momentos magnéticos de los átomos vecinos a ordenarse ya se paralelamente (FM) o antiparalelamente (AFM). Existen diversos tipos de interacciones de intercambio como son: intercambio directo, intercambio indirecto, doble intercambio e intercambio anisotrópico.

Intercambio directo

El intercambio directo es la interacción que se da entre momentos magnéticos que están lo suficientemente cerca como para que sus funciones de onda se traslapen, lo que da una interacción fuerte, pero de corto alcance y decrece rápidamente conforme los iones se separan. Cuando se tienen átomos muy cercanos entre sí con un traslape fuerte de sus funciones de onda entonces los espines se alinearán de manera antiparalela (AFM) lo que se explica por el principio de exclusión de Pauli, pero si los átomos están separados una distancia considerable como para minimizar la repulsión electrón-electrón entonces el alineamiento será paralelo (FM) [47].

Intercambio indirecto en sólidos iónicos: superintercambio

El superintercambio es la interacción entre dos momentos magnéticos de iones que no son vecinos, la interacción entre estos momentos se lleva a cabo a través de un intermediario, un ion no magnético colocado en medio de ellos. Un ejemplo de

superintercambio se da entre los momentos de un par de cationes M^{3+} a través de un anión no magnético como el O^{2-} . La fuerza y el signo del superintercambio depende de factores como la ocupación y degeneración orbital de los iones magnéticos. Una serie de reglas empíricas fueron desarrolladas por Goodenough y Kanamori [53,54] con lo que se llega a conclusiones como si el ángulo entre M-O-M es de 180° entonces se tiene un AFM, pero si es de 90° entonces el ordenamiento será FM, como lo mostrado en la figura 1.4.

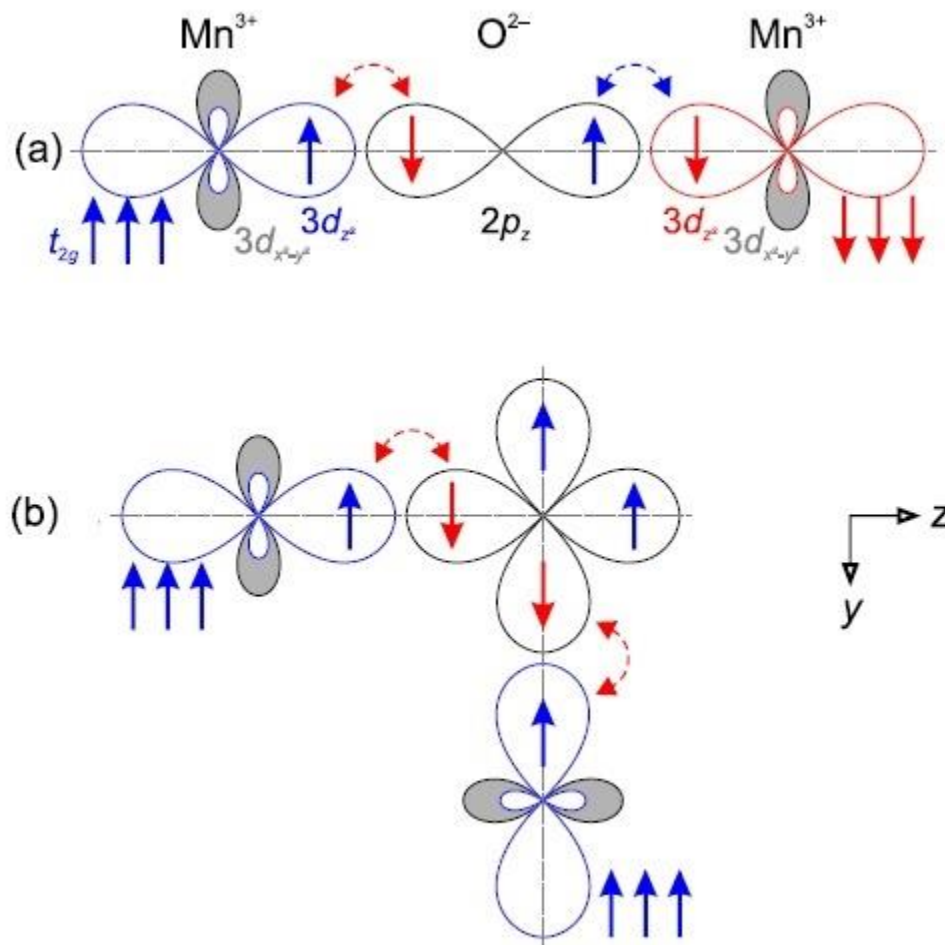


Figura 1.4 Esquemas de interacción de súper intercambio para a) antiferromagnetismo (180°) b) ferromagnetismo (90°) [55].

Interacción de intercambio doble

La interacción de intercambio doble es la interacción que se da entre iones magnéticos del mismo elemento que presentan valencia mixta ($Fe^{2+}; Fe^{3+}$, $Mn^{3+}; Mn^{4+}$, etc.) en un material y usualmente favorece el ordenamiento FM. Como puede ser el caso de la magnetita que contiene Fe^{2+} y Fe^{3+} , la excitación de un electrón d del catión con el mayor número de electrones, en este caso el ion Fe^{2+} , al orbital de un anión con el cual hay traslape (en este caso ion O^{2-}) con la

transferencia simultánea de un electrón p (con el mismo espín que el primer ion excitado) desde un anión (O^{2-}) a un catión vecino (ion Fe^{3+}) [47].

Interacción Dzyaloshinsky-Moriya

El descubrimiento de esta interacción anisotrópica tiene sus orígenes a principios de los 1900 con la observación de débil ferromagnetismo en cristales antiferromagnéticos de Fe_2O_3 , fenómeno conocido como antiferromagnetismo cantedo [38]. En 1958 Igor Dzyaloshinsky mostro evidencia de que este fenómeno era debido a interacciones entre los momentos magnéticos y espines de la red [56], posteriormente Toru Moriya identifico el acoplamiento espín-órbita como el mecanismo de esta interacción de intercambio anisotrópica [38].

Anteriormente se describió como en el superintercambio el oxígeno juega el papel de intermediario entre dos cationes magnéticos, sin embargo, es posible que la interacción spin-órbita juegue un papel similar al del oxígeno, por lo que se puede tener una interacción de intercambio entre el estado excitado de un ion y el estado base de otro. A esto se le conoce como interacción de intercambio anisotrópica o también interacción Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [47].

En algunos sistemas magnéticos la simetría del cristal favorece el arreglo de espines cantedos en lugar del alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos, por lo que se presenta un ferromagnetismo débil (wFM) en estos sistemas AFM. El primero en proponer este concepto fue Igor Dzyaloshinsky [56] y posteriormente Toru Moriya [38,57]. La interacción DM cuando actúa entre dos espines S_1 y S_2 lleva a un término en el Hamiltoniano $\hat{H}_{DM}$ igual a

$$\hat{H}_{DM} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \quad (53)$$

donde $\mathbf{D}$ es la constante DM y apunta en la dirección del eje de simetría [58].

La interacción DM juega un papel muy importante en la orientación de los momentos magnéticos tanto de las ortoferritas como las ortocromitas, donde el débil ferromagnetismo que presentan estos materiales ha sido atribuido a la presencia de esta interacción [38,59,60].

Para el caso particular de las perovskitas ABO_3 las sustituciones en los sitios A y B, así como las diferencias de tamaños entre estos iones, por lo general ocasiona una rotación e inclinación de los octaedros formados por los oxígenos, resultando en una distorsión del enlace B-O-B y a su vez esta distorsión genera cambios en la interacción DM [61]. Es a través de este fenómeno que la fuerza de la interacción DM, y por lo tanto de las propiedades magnéticas, es modificada por deformaciones estructurales e inclinaciones ocasionadas por las sustituciones en los sitios A y B de las perovskitas.

1.1.2.3.3 Anisotropía de intercambio (Exchange bias).

La anisotropía de intercambio, o anisotropía unidireccional, es el intercambio entre capas que puede ser observado entre un FM y un AFM. Si la T_c del FM es mayor que la T_N del AFM, entonces al depositar a uno encima del otro, y al enfriarlos en presencia de un campo magnético a temperaturas menores a la T_N se obtendrá una curva de histéresis desplazada ($T < T_N$) como si otro campo magnético, adicional al campo aplicado, estuviera presente (figura 1.5). Aparentemente es energéticamente favorable para las capas del FM magnetizarse en una dirección en lugar de la otra. Este efecto produce un campo anisotrópico unidireccional B_{eb} que actúa en competencia con el campo magnético aplicado B . Para cuantificar los efectos anisotrópicos sobre el sistema, generalmente se usa el campo de anisotropía de intercambio definido como $H_E = H_1 + H_2/2$. El fenómeno fue descubierto en 1956 en partículas de Co por Mielejohn y Beam [62], usualmente es observado en modo Field cooled, pero también existen sistemas que lo presentan en modo Zero Field Cooled, además de presentarse también en combinaciones AFM- ferrimagneto y FM-ferrimagneto [63–65].

La anisotropía de intercambio puede ser positiva o negativa dependiendo del acoplamiento del eje fácil del FM con los espines del AFM [63,66]. Recientemente ha sido observado en ortocromitas [25,65,67], es importante mencionar que solo algunas de las cromitas presentan EB mientras que otra no lo cual es muy interesante y aun no se tiene completamente comprendido el porqué. La principal aplicación que se le ha dado es en materiales de grabación magnéticos y memorias [67–69].

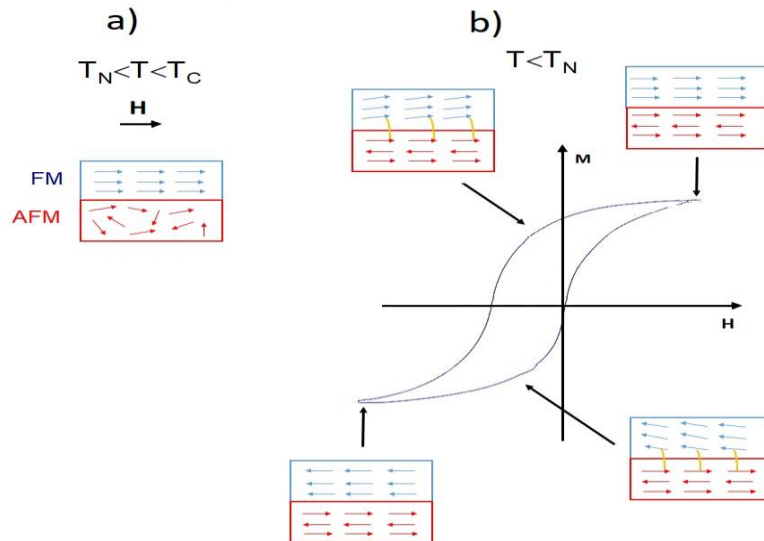


Figura 1.5 a) campo magnético aplicado a una temperatura mayor a la T_N , el FM se alinea con el campo mientras que el AFM se mantiene desordenado. B) campo magnético aplicado a una temperatura menor a la T_N mostrando anisotropía de intercambio, así como las diversas interacciones que se presentan en la interacción FM-AFM.

1.1.2.4 Antiferromagnéticos

Louis Neel fue el que descubrió el ordenamiento antiferromagnético en los materiales magnéticos [70]. Aquí los momentos magnéticos del electrón ($S + L$) son de la misma magnitud y se ordenan de manera antiparalela respecto a sus vecinos, lo que ocasiona que la magnetización resultante sea igual a cero. Sin embargo, los espines antiparalelos asociado a las especies químicas en un enrejado cristalino van a depender fuertemente del sistema cristalino que adopta el material y en algunos casos este arreglo antiparalelo no se cancela ocasionando una magnetización diferente de cero. Este alineamiento antiparalelo ocurre por debajo de una cierta temperatura, conocida como temperatura de Neel (T_N). Estos materiales poseen una susceptibilidad magnética pequeña y positiva [47], en función de la temperatura la susceptibilidad magnética muestra una anomalía a la T_N , a temperaturas mayores a esta T_N estos materiales se comportan como paramagnéticos.

Si se marcan las subredes magnéticas como + (espines hacia arriba) y – (espines hacia abajo), entonces el campo molecular para cada subred es

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_+ &= -|\lambda|\mathbf{M}_- \\ \mathbf{B}_- &= -|\lambda|\mathbf{M}_+ \end{aligned} \quad (54)$$

Con lo que obtenemos

$$\mathbf{M}_\pm = \mathbf{M}_s \mathbf{B}_J \left(-\frac{g\mu_B J |\lambda| \mathbf{M}_\mp}{k_B T} \right) \quad (55)$$

Donde las dos subredes son equivalentes en todo excepto en la dirección de los momentos, así que

$$|\mathbf{M}_+| = |\mathbf{M}_-| \equiv \mathbf{M} \quad (56)$$

Con lo que se llega a

$$\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{M}_s} = \mathbf{B}_J \left(\frac{g\mu_B J |\lambda| \mathbf{M}}{k_B T} \right) \quad (57)$$

La cual es casi idéntica a la ecuación para el ferromagnetismo, con una temperatura de transición llamada Temperatura de Neel definida como

$$T_N = \frac{g\mu_B (J+1) |\lambda| \mathbf{M}_s}{3k_B} = \frac{n |\lambda| \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (58)$$

A temperaturas mayores a T_N el efecto de campos magnéticos pequeños se puede calcular igual que en los ferromagnetos (ec. 50 y 51) lo que da como resultado una susceptibilidad magnética expresada como

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 \mathbf{M}}{\mathbf{B}} \propto \frac{1}{T + T_N} \quad (59)$$

Obteniendo nuevamente la ley de Curie Weiss, pero reemplazando el término $-T_C$ por $+T_N$.

Ha bajas temperaturas la susceptibilidad magnética de los materiales presenta diversos comportamientos; excepto los materiales diamagnéticos ya que la susceptibilidad es independiente de la temperatura (ec. 13). Por debajo de la temperatura de transición los materiales ferromagnéticos presentan un gran aumento en la susceptibilidad conforme la temperatura disminuye, mientras que en los materiales antiferromagnéticos el comportamiento es inverso presentándose una disminución de la misma. Finalmente, en los materiales paramagnéticos la susceptibilidad tiende a aumentar ligeramente manteniendo la tendencia presentada a altas temperaturas (figura 1.6).

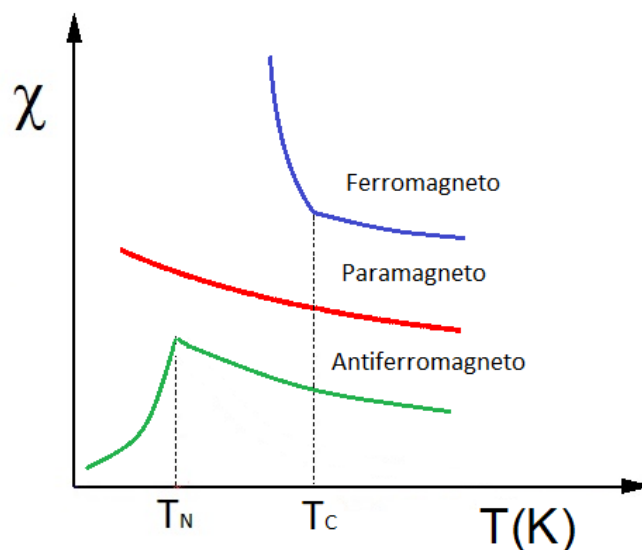


Figura 1.6 Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura para los diversos materiales magnéticos.

1.1.2.4.1 Tipos de ordenamientos AFM

Una de las complicaciones con los AFM es que existen diversas maneras de acomodar en una red el mismo número de espines hacia arriba y hacia abajo. Los posibles arreglos dependen de la red cristalina que se tenga, así como de la interacción de los momentos magnéticos [47]. Una selección de posibles arreglos se muestra en la figura 1.7 [71].

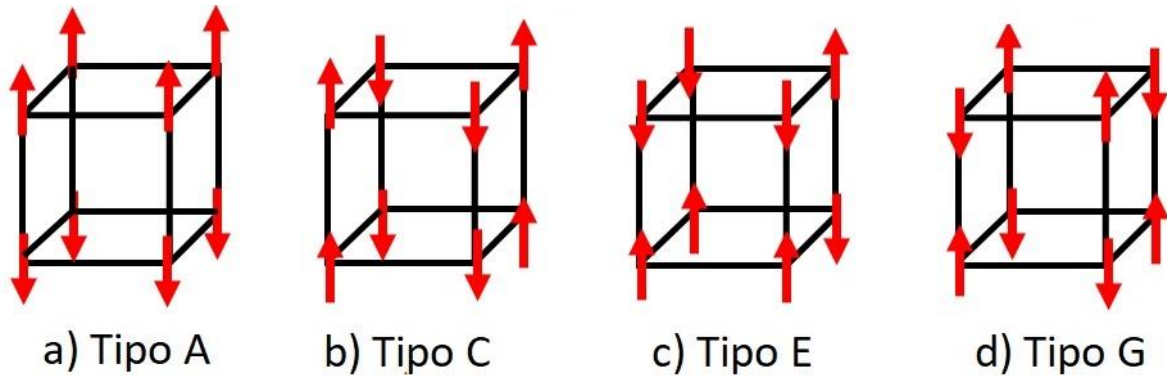


Figura 1.7 Posibles arreglos de espines de manera antiferromagnética presentes en la estructura cúbica simple.

Tipo A. La unión de los momentos magnéticos en un plano es FM, mientras que el acoplamiento entre planos es AFM.

Tipo C. La unión de los momentos magnéticos en un plano es AFM, mientras que el acoplamiento entre planos es FM.

Tipo E. Entre los planos siguiendo la diagonal del cubo, se tiene dos espines apuntando en una dirección mientras que otros dos espines apuntando en otra dirección.

Tipo G. El acoplamiento de los momentos magnéticos en AFM tanto en un plano como entre planos.

Esta configuración es muy común entre las perovskitas ya que la interacción de superintercambio, a través del oxígeno, fuerza a los momentos de los primeros vecinos que se ordenen de manera AFM. Como ejemplo de estas perovskitas se tienen las ortoferritas (RFeO_3) [72] y las ortocromitas (RCrO_3) [73].

1.1.2.5 Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos son similares a los AFM en el sentido que tienen subredes de momentos magnéticos alineados de forma antiparalela, sin embargo, a diferencia de los AFM aquí los momentos magnéticos no son de la misma intensidad, por lo que no se da una cancelación completa entre ellos dando como resultado una magnetización diferente de cero (figura 1.8) [47].

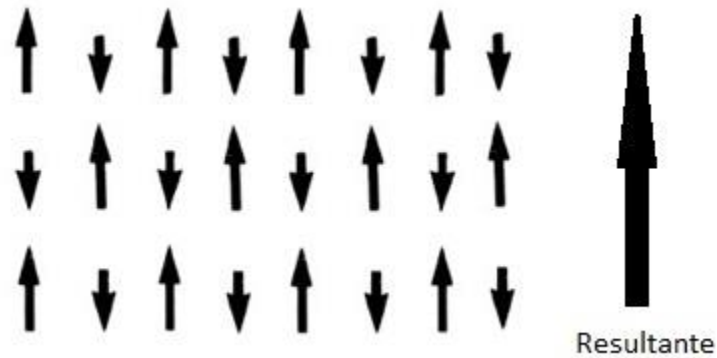


Figura 1.8 Espines de diferente magnitud ordenados de manera antiparalela, dando una resultante diferente de cero.

1.2 Estado del arte

Los compuestos formados por tierras raras presentan una gran variedad de propiedades físicas, ya que variando su composición muestran paramagnetismo, fluorescencia [74], ferroelectricidad [75], ferroelasticidad [76], superconductividad [77], ordenamientos magnéticos [73], así como multiferroicidad [78]. Lo interesante de estos materiales es que registran combinaciones de estas propiedades en el mismo material.

Actualmente se cuenta con un gran número de compuestos ternarios, donde se combinan tierras raras y metales de transición. Con tantas posibilidades es viable observar el efecto de los electrones 4f y 3d al ir intercambiando la tierra rara o el metal de transición. Particularmente la familia de las ortocromitas presenta características físicas muy interesantes resultado de su alta correlación electrónica, y son perfectas para estudiar la interacción de los electrones dentro del contexto mencionado anteriormente.

1.2.1 Ortocromitas: una familia de compuestos cerámicos multifuncionales

Las cromitas de tierras raras con fórmula química RCrO_3 , donde R representa itrio o una tierra rara, son compuestos cerámicos que han atraído mucha atención debido a su alta estabilidad química a alta temperatura, así como su gran variedad de propiedades físicas como multiferroicidad [19,20] ferroelectricidad inducida [22,79], efecto magnetodieléctrico [23], magnetización reversible [24–26], anisotropía de intercambio [27,28], reorientación de espín [29,30], entre otras [17,31]. El interés por estas cromitas aumentó en los años 60, al ser consideradas como excelentes materiales para electrodos en dispositivos magneto-hidrodinámicos [80] particularmente LaCrO_3 fue ampliamente estudiado gracias a sus buenas propiedades eléctricas a altas temperaturas, que lo convertían en un buen candidato como interconector en celdas de energía [81].

Para 1967 se presentaban las primeras sospechas de ferroelectricidad en algunos miembros de la familia RCrO_3 ($R = \text{Y, Pr, Dy, Ho, Yb y Lu}$) debido a anomalías presentadas en medidas eléctricas, las cuales se sugiere son ocasionadas por una transición paraeléctrico-ferroeléctrico [82]. En años recientes Serrato et al. (2005) observaron anomalías en las propiedades dieléctricas de YCrO_3 a 473 K, con lo que se propone nuevamente una fase ferroeléctrica para el material [20]. Los autores, basándose en los resultados de YCrO_3 , sugieren la posibilidad de orden ferroeléctrico en otros miembros de RCrO_3 ($R = \text{Er, Ho, Yb y Lu}$). Además de este orden ferroeléctrico los materiales presentan ordenamiento magnético, por lo que se da un nuevo aumento en el interés de estas cromitas ahora referente a sus propiedades multiferroicas.

Para 2016 ya se cuenta con un amplio registro sobre la familia RCrO_3 , donde las cromitas con tierra rara “ligera” ($R = \text{La, Pr, Nd}$) no se reportan como multiferroicas, mientras que con tierra rara “pesada” ($R = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$) si se reportan con orden magnético y orden ferroeléctrico, este último a una temperatura entre los 400 y 500 K [83].

Con ese aumento en interés también vino un aumento en sus posibles aplicaciones, su gran variedad de propiedades físicas los convierte en candidatos para catalizadores [84], electrolitos en celdas de combustible [85,86], cerámicas refractarias [87], materiales termoeléctricos, así como en aplicaciones en sensores de gas [88] y en refrigeradores magnéticos [89].

1.2.2 Estructura cristalina

Las perovskitas RCrO_3 tienen 4 unidades de fórmula por celda, su estructura cristalina es ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$ [33,34,90,91]. En la perovskita cubica ideal los iones Cr^{3+} se localizan en el centro del cubo rodeado por seis oxígenos formando un octaedro, mientras que los iones R^{3+} se encuentran en las esquinas. En esta estructura el factor de Goldschmidt tiene un valor de ~ 1 . Este factor no es más que una relación de los radios iónicos de los cationes A, B y del anión O, de acuerdo a la siguiente fórmula

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (60)$$

Cuando el factor de Goldschmidt decrece el primer efecto es un rompimiento de la simetría cubica debido a que dicha estructura experimenta rotaciones y deformaciones en las unidades más estables como los octaedros. Tal situación sucede en las ortocromitas, en estos compuestos las diferencias en los radios iónicos del Cr^{3+} y el R^{3+} ocasiona una inclinación de los octaedros desviándolos de la estructura cubica ideal hacia una estructura ortorrómbica (figura 1.9.) Al variar los iones de tierras raras, los cuales poseen diferentes tamaños y diferentes

configuraciones electrónicas, se afecta enormemente la magnitud de la inclinación de los octaedros, lo que repercute fuertemente en las propiedades físicas de las cromitas [33,34].

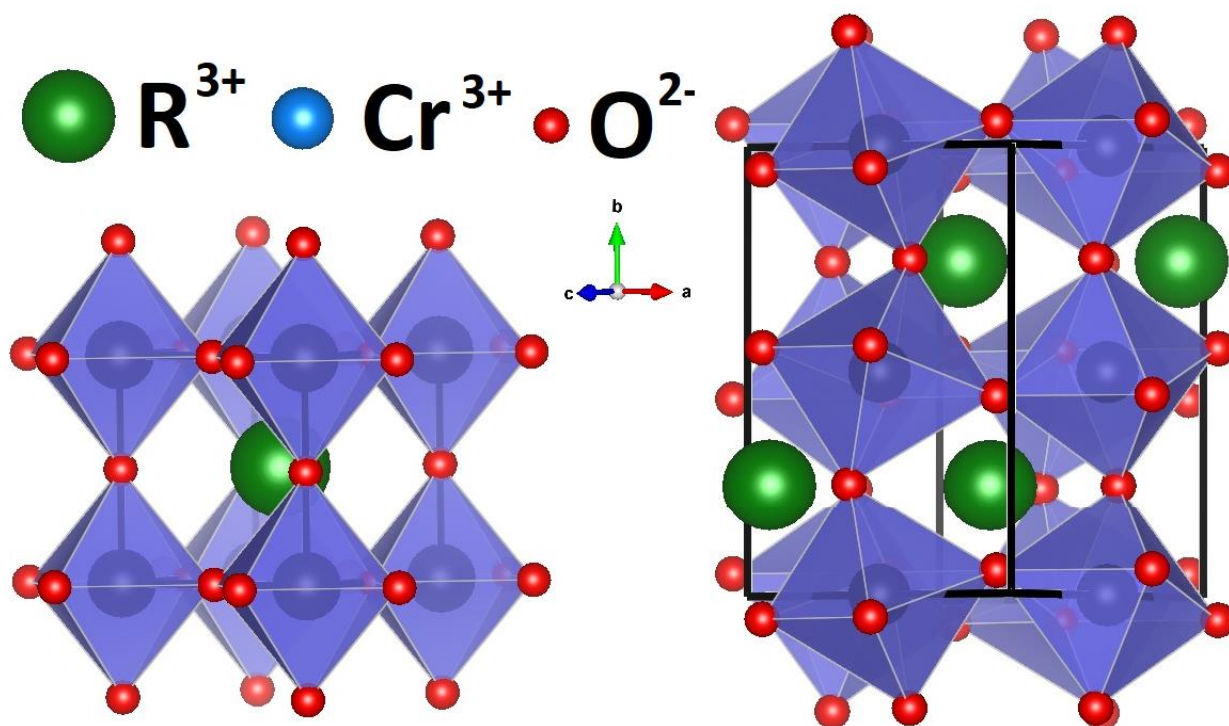


Figura 1.9 Lado izquierdo estructura cubica ideal en RCrO_3 . Lado derecho estructura ortorrómbica ocasionada por la inclinación de los octaedros Cr-O en la perovskita RCrO_3 .

1.2.3 Propiedades físicas

La presencia de dos iones magnéticos (Cr^{3+} y R^{3+}) en la familia RCrO_3 provoca interacciones magnéticas muy complejas ($\text{R}^{3+}\text{-R}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ y $\text{R}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$). En la mayoría de los compuestos de la familia se tienen dos subsistemas (Cr^{3+} y R^{3+}) que se ordenan de manera antiferromagnética del tipo G [92], donde los momentos del Cr^{3+} están inclinados provocando un antiferromagnetismo inclinado con un débil ferromagnetismo [33,93,94]. De las interacciones magnéticas mencionadas anteriormente la dominante a mayor temperatura es $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, lo que provoca que el ion Cr^{3+} se ordene AFM con una temperatura de Neel (T_{N1}) en el rango de 110 a 280 K [33,34], mientras que $\text{R}^{3+}\text{-R}^{3+}$ domina a temperaturas muy bajas, provocando un ordenamiento de los iones R^{3+} con una T_{N2} (< 10 K) [35]. En la región $T_{N2} < T < T_{N1}$ los iones R^{3+} son paramagnéticos, pero están parcialmente magnetizados por el campo molecular inducido por los iones Cr^{3+} , por lo que la resultante de los momentos magnéticos del ion R^{3+} se orienta de manera paralela o antiparalela al subsistema Cr^{3+} dependiendo de la interacción $\text{R}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

La estructura cristalina de la familia RCrO_3 permite tres configuraciones magnéticas para los momentos Cr^{3+} que son $\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$, $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$ y $\Gamma_4(G_x, A_y, F_z)$ esto siguiendo la notación de Bernaut [22,95], donde G, A, C y F representan vectores, en estructuras cúbicas, antiferromagnéticos, AFM débil, AFM débil y FM respectivamente (figura 1.10). De las 3 configuraciones Γ_1 no contiene un momento magnético neto, mientras que Γ_2 y Γ_4 presentan un débil ferromagnetismo en las direcciones x y z respectivamente.

Dependiendo del carácter magnético de la tierra rara, la estructura magnética de la ortocromita puede ser Γ_2 ó Γ_4 [19,22] sin embargo a bajas temperaturas algunos miembros de RCrO_3 muestran una transición de reorientación de espín, presentando un cambio en la estructura de espines pasando de una configuración Γ_2 a una Γ_1 , debido a las interacciones magnéticas entre los espines de los iones R^{3+} y Cr^{3+} [96]. Se han reportado transiciones tanto continuas como discontinuas en RCrO_3 (R= Nd, Sm, Gd, Er) [35,97–100].

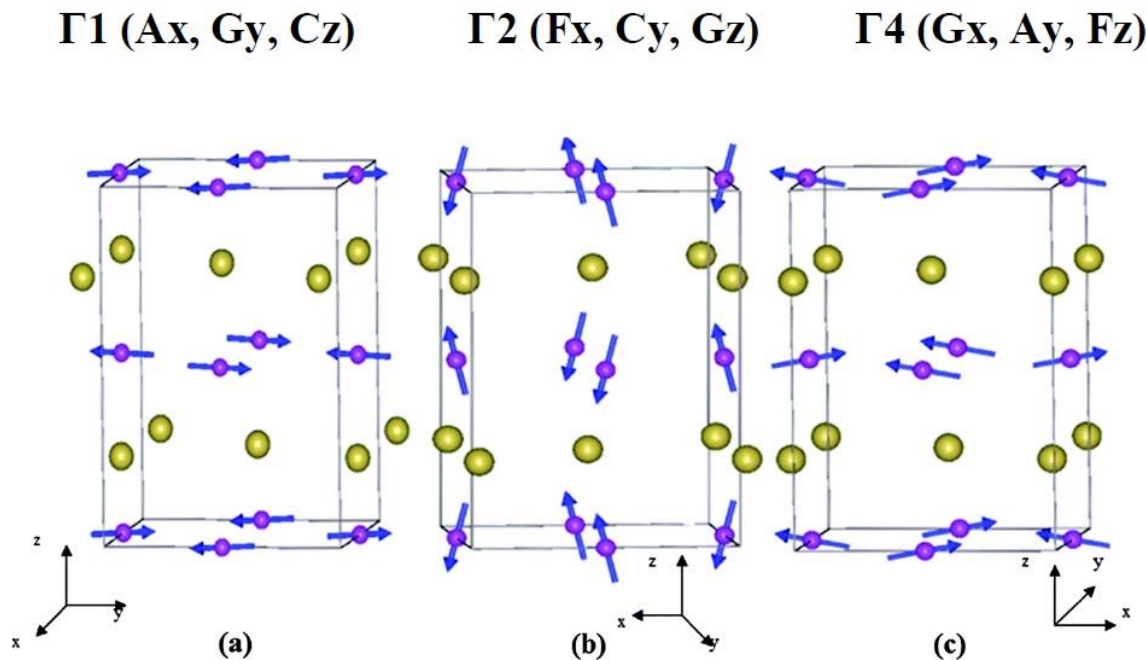


Figura 1.10 Configuración antiferromagnética tipo G con simetría P_{bnm} , mostrando las estructuras de espines Γ_1 , Γ_2 y Γ_4 [22].

En las ortocromitas la competencia entre las interacciones $\text{R}^{3+}-\text{R}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ y $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ provoca muchos comportamientos magnéticos interesantes como la magnetización reversible, la cual ha sido observada a bajas temperaturas en CeCrO_3 [92], GdCrO_3 [35], HoCrO_3 [34] e YbCrO_3 [101]. La explicación para esta magnetización reversible (en ortocromitas) es que los espines AFM inclinados del Cr^{3+} inducen un campo magnético interno en los espines PM del R^{3+} el cual es mayor que el campo magnético aplicado, ocasionando que los espines del R^{3+} se

orienten de manera antiparalela a los espines del Cr^{3+} dando origen a esa magnetización negativa [11,35,97], lo cual ha sido demostrado en YbCrO_3 [101], TmCrO_3 [25], GdCrO_3 [35,97], HoCrO_3 [102,103].

En algunas cromitas se ha observado la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelectricidad (multiferroico) [78,92,104]. La ferroelectricidad puede ser creada por distorsión en la estructura cristalina, esta distorsión puede ser creada de diferentes maneras, pero en las perovskitas lo usual es que se produzca por el traslape de los orbitales d y p de los metales de transición y de los oxígenos respectivamente [105]. Originalmente se pensaba que los miembros de la familia RCrO_3 al ser centrosimétricos no podían ser ferroeléctricos, ya que al ser centrosimétricos se excluye la distorsión requerida que causa la ferroelectricidad, sin embargo se ha reportado que estos materiales pueden ser localmente no-centrosimétricos [78]. Se ha sugerido que el acoplamiento antisimétrico entre R^{3+} - Cr^{3+} (interacción de intercambio DM) causa ferroelectricidad [59,101,106].

Los materiales RCrO_3 presentan una temperatura de transición ferroeléctrica entre 430 y 500 K, con una polarización eléctrica entre 0.2 y 0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ lo que los convierte en malos ferroeléctricos, sin embargo, una disminución del radio iónico de la R aumenta el valor de la constante dieléctrica y la temperatura de transición ferroeléctrica [20,22,78,87]. Respecto a las propiedades electrónicas estos materiales son considerados como aislantes, aunque algunos miembros de la familia han sido reportados como semiconductores de tipo p. [107].

1.2.4 Perspectivas de estos materiales

Con el gran interés presentado en las cromitas, a raíz del descubrimiento de la multiferroicidad en YCrO_3 (2005), se ha presentado un aumento en el descubrimiento y entendimiento de nuevas propiedades físicas como multiferroicidad, magnetización reversible, reorientación de espín, coexistencia de antiferromagnetismo y débil ferromagnetismo, anisotropía de intercambio, entre otras. Debido a esta gran variedad de propiedades físicas estos materiales presentan un gran “abanico” de posibilidades para su posible aplicación de manera práctica en la sociedad.

Primordialmente la aplicación de estos materiales ha sido en el ámbito de la electrónica donde el enfoque principal se da en aprovechar las propiedades multiferroicas particularmente el acoplamiento magnetoeléctrico el cual puede ser utilizados en la fabricación de sensores de campo magnético los cuales son muy utilizados en mediciones científicas y meteorológicas, detecciones de metales y armas, lectores de memorias magnéticas, aplicaciones biomédicas, entre muchas más. Para la utilización de los multiferroicos en estos sensores, donde su principal

aplicación es en detecciones de señales ac [108–112], se requiere un buen acoplamiento magnetoeléctrico ya que estos dispositivos se basan en la ecuación

$$V = \alpha_H^V \cdot H \cdot t \quad (61)$$

donde α_H^V es un coeficiente de acoplamiento magneto-eléctrico el cual da la relación entre el voltaje inducido en los electrodos de un dispositivo multiferroico y el campo magnético externo; H es la amplitud del campo magnético bajo medición, t es el grosor y V es el voltaje de respuesta del sensor multiferroico.

Para el caso de las ortocromitas una de las aplicaciones más prometedoras es el relacionado a los lectores de memorias magnéticas, ya que en estos dispositivos la variedad de propiedades de las ortocromitas (multiferroicidad, coexistencia de antiferromagnetismo y ferromagnetismo, anisotropía de intercambio) juegan un papel muy importante como se muestra en el diagrama de la figura 1.11. El sensor es una estructura que incorpora tres capas ferromagnético/ferroeléctrico/ferromagnético (donde se presenta el efecto de anisotropía de intercambio) el cual opera como un detector magnético ac, conforme el lector se mueve a lo largo de la cinta magnética de grabación el campo magnético de un bit grabado proporciona el campo de excitación ac a la cabeza lectora del sensor [109,113–116].

Las ventajas de estos nuevos lectores de memorias basados en multiferroicos contra las memorias existentes (basadas en magneto-resistencia) son varias, entre las que destacan menor consumo de energía, mayor frecuencia de operación, menor tamaño permitiendo densidades de grabación de 1Tb/in² y mayores [117].

Otra de las posibles aplicaciones con gran relevancia social es referente a celdas solares con materiales multiferroicos aprovechando en efecto fotovoltaico (generación de voltaje y corriente eléctrica de un material, al ser expuesto a la luz) en bulto [118]. Este efecto ocurre en materiales ferroeléctricos y experimentalmente se ha reportado en perovskitas como PZT BaTiO₃ y LiNbO₃ [119–121]. Dentro de las desventajas del efecto fotovoltaico tenemos que el transporte de carga no está limitado por la difusión además de que las barreras de energía (brecha prohibida) no limitan la salida de foto-voltaje. Sin embargo, tiene unas grandes desventajas que limitan su aplicación como una eficiencia muy baja (entre 1x10⁻¹ y 1x10⁻⁶) debido al corto tiempo de vida de los transportadores de carga fotoinducidos, además de que los óxidos ferroeléctricos tienen una brecha prohibida entre 3-6 eV lo que los vuelve efectivos solo en el espectro de alta energía de la radiación solar.

Al remplazar el material ferroeléctrico por uno multiferroico se pretende que el nuevo orden magnético disminuya la brecha prohibida de la estructura, haciéndolo más fotoactivo en un rango de energía solar mayor. En el multiferroico BiFeO₃ la

interacción e-e que gobierna el orden magnético puede llevar a valores de brecha prohibida de alrededor 2.6 [122–124]. Incluso publicaciones recientes en el multiferroico similar a las ortocromitas ($\text{Bi}_2\text{CrFeO}_6$) muestran un gran efecto fotovoltaico midiéndose una brecha prohibida alrededor de 1.5 eV incluso teniendo una eficiencia estimada de alrededor del 6 % cuando se tenía películas delgadas de este material con un grosor de 125 nm. [125].

Aun no se tiene claro como el estado multiferroico contribuye a este aumento en eficiencia y respuesta espectral, este es un tema importante para investigación tanto en estudios teóricos como experimentales ya que tiene grandes consecuencias sociales, económicas y científicas

Aunque las posibles aplicaciones de estas ortocromitas son muy variadas, las expuestas anteriormente son de las que tendrían una mayor relevancia social y tecnológica, por lo que su estudio y desarrollo debe ser más riguroso.

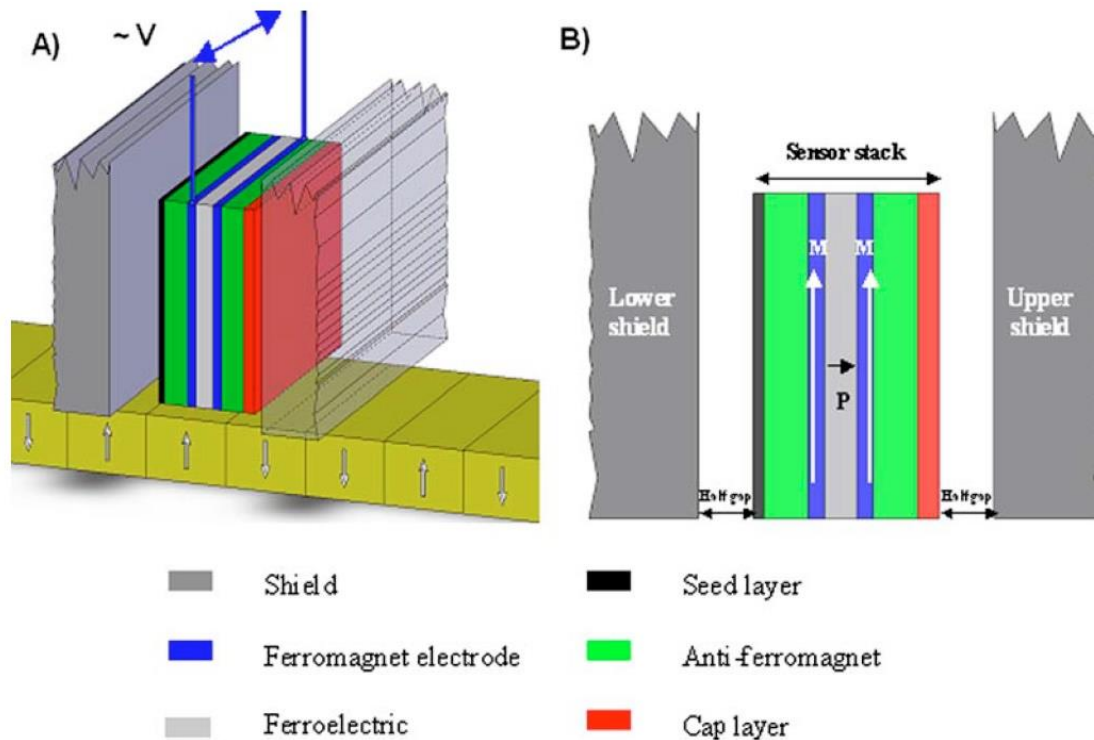


Figura 1.11 (A) diagrama en tres dimensiones de lector de memoria magnética mostrando los componentes del sensor, las medias brechas, los escudos magnéticos y una pista de grabación. (B) Corte transversal del sensor [117].

1.3 Lineamientos de la presente Investigación.

Actualmente nos encontramos en una época donde el nuevo objeto de estudio, referente al electrón, es la interacción generada con los orbitales 4f de las tierras raras y los 3d de los metales de transición, este tipo de interacciones genera un gran número de efectos, tanto eléctricos como magnéticos, que merecen un estudio detallado, ya que los últimos años de trabajo solo nos han dado teorías incompletas, como la teoría de superconductores, o nuevos compuestos cuyas propiedades no pueden ser explicados por métodos clásicos, como los nuevos materiales ferroeléctricos con estructura centrosimétrica.

Preguntas tan elementales como ¿La síntesis de nanopartículas de compuestos cerámicos? ¿La distorsión de la estructura cristalina de un compuesto al incluir átomos de diferente tamaño?, ¿Qué consecuencia tiene la valencia mixta de los átomos en las propiedades eléctricas y magnéticas de un compuesto?, ¿Cómo afectan los iones no magnéticos a las propiedades eléctricas y magnéticas en los materiales? Las respuestas no pueden ser tomadas a la ligera, se necesita invertir una gran cantidad de recursos, tanto económico como humano, para lograr un entendimiento completo de la situación tan compleja y, una vez logrado eso, llevarlo al siguiente nivel, a una aplicación a gran escala para el desarrollo general de toda la humanidad.

1.3.1 Motivación de la investigación.

Recientemente ha habido un aumento en el estudio de las ortocromitas de tierras raras RCrO_3 , estos materiales muestran propiedades físicas muy interesantes e intrigantes, ya que algunos miembros de esta familia presentan ordenamiento magnético y una débil ferroelectricidad cuyo origen es controvertido (multiferroicos).

Especialmente importantes son los compuestos YbCrO_3 y PrCrO_3 , el primero presenta un ordenamiento antiferromagnético a una temperatura de 118 K [36], a 60 K muestra una magnetización (Zero Field Cooled) negativa (100 Oe.), la cual es resultado de la competencia de los espines de Yb^{3+} y Cr^{3+} , sin embargo al seguir disminuyendo la temperatura la magnetización cambia de signo [39]. Por otra parte PrCrO_3 tienen un ordenamiento antiferromagnético a una temperatura de 240 K [37], un comportamiento semiconductor (tipo p) [40], además de una permitividad colosal con una transición de semiconductor a metal a aproximadamente 400 K [41].

En estos materiales se ha observado una mezcla de valencias de la tierra rara al realizarse sustituciones parciales en el sitio del cromo [36], además de observarse un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y cristalinos cuando el praseodimio es introducido dentro de la estructura [30,42,43]. Pero a pesar de todos

estos avances el estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas en los sistemas YbCrO_3 , PrCrO_3 de manera independiente han sido poco explorados desde el descubrimiento como material multiferroico.

En este trabajo de investigación se propone estudiar la estructura cristalina, estado químico y propiedades magnéticas de los sistemas YbCrO_3 y PrCrO_3 , al primero dopándolo con Pr(III, IV) en el sitio de Yb(III) mientras que al segundo dopándolo con Cu(II) en el sitio de Cr(III) . El propósito de estudiar estos sistemas y modificarlo con estos cationes tiene la finalidad de alterar el ambiente químico de los elementos presentes en la estructura y potencializar las propiedades magnética de los materiales hacia altas temperaturas.

Para obtener una buena solubilidad de los dopantes es indispensable utilizar método de síntesis que favorezcan la formación de nanopartículas, ya que es sabido que la gran área superficial que estas presentan, reduce el punto de fusión de los materiales, favoreciendo la solubilidad de los mismos. Con esto en mente se escogen métodos químicos basados en el principio de abajo-arriba (bottom-up), ya que, por los métodos tradicionales como reacción al estado sólido, difícilmente se obtendrían los niveles de solubilidad necesarios para la realización de este trabajo.

1.3.2 Objetivos de la investigación.

Objetivo General

Estudiar el efecto de las sustituciones de iterbio por praseodimio y de cromo por cobre en los compuestos cerámicos YbCrO_3 y PrCrO_3 . El estudio se realizará sobre la estructura cristalina, el ambiente químico y las propiedades magnéticas de los materiales.

Objetivos específicos

- a) Sintetizar, por el método combustión, nanopartículas de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$ y 1 .
- b) Sintetizar, por el método de sol gel, nanopartículas de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $x=0, 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.10 .
- c) Estudiar el efecto del Pr y Cu sobre nanopartículas de YbCrO_3 y PrCrO_3 utilizando imágenes de microscopio electrónico.
- d) Estudiar el efecto del Pr y Cu sobre la estructura cristalina usando difracción por rayos X y ajustando por el método de Rietveld.
- e) Estudiar el ambiente químico de los elementos de las muestras sintetizadas mediante espectroscópicos de XPS.
- f) Estudiar las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas.

1.3.3 Hipótesis de la investigación

En este trabajo de investigación se propone estudiar la estructura cristalina, estado químico y propiedades magnéticas de los sistemas YbCrO_3 y PrCrO_3 , al primero dopándolo con Pr(III, IV) en el sitio de Yb(III) mientras que al segundo dopándolo con Cu(II) en el sitio de Cr(III), para esto basándonos en la formación de nanopartículas que favorecerán la solubilidad de los dopantes dentro de la matriz. La finalidad de estas sustituciones es alterar el ambiente químico de los elementos y potencializar las propiedades magnética hacia altas temperaturas, de acuerdo a las siguientes hipótesis:

- a) La sustitución de Pr(III,IV) en el sitio de Yb(III) con radios iónicos diferentes, 1.13, 0.99 y 1.00 Å, respectivamente, generará una distorsión en la estructura cristalina. De manera análoga la sustitución de Cu(II) en el sitio de Cr(III) generará distorsiones en la estructura cristalina debido a la diferencia de radios iónicos (0.87 y 0.75 Å respectivamente).
- b) La estabilidad química de las perovskitas se verá afectada debido a la inserción de un ion con valencia mixta, Pr(III, IV), para el caso de YbCrO_3 y un ion con valencia distinta, Cu(II), a la del sitio cristalográfico para el caso de PrCrO_3 .
- c) De esta afectación en la estabilidad química suponemos se generará mezcla de valencias tanto de las tierras raras como del cromo como mecanismo de compensación de carga, lo cual a su vez repercutirá en las propiedades magnéticas del material.
- d) Tanto Pr(III), Pr(IV) como Cu(II) son materiales magnéticos (3.58, 2.49 y 1.73 μ_B) por lo que nuevas interacciones magnéticas (Cr-Cu, R-Cr, R-Cu, R-R) generarán fuertes modificaciones en las propiedades magnéticas de los materiales YbCrO_3 y PrCrO_3 . Además, se espera que tales sustituciones desplacen la temperatura de transición magnética hacia altas temperaturas. Encontrar el óptimo balance entre dopaje y mejores propiedades magnéticas nos permitirá encontrar una composición adecuada que se podrá extrapolar hacia películas delgadas.

2 Capítulo II Desarrollo experimental

2.1 Métodos empleados para la síntesis de los nanocompuestos cerámicos

En la actualidad existen una gran cantidad de métodos, tanto físicos como químicos, para sintetizar óxidos cerámicos complejos de tamaño nanométricos. En la síntesis de óxidos con estructura tipo perovskita, espinela, fluorita, granate, etc., se han utilizado por mucho tiempo la síntesis por reacción al estado sólido (físicos) o método cerámico; sin embargo, en los últimos años, con el desarrollo de las nanociencias han tomado importancia los métodos químicos, destacando métodos como precipitación, combustión, sol-gel, pechini, entre otros. Estos métodos además de proporcionar la síntesis de óxidos complejos de tamaños nanométricos resultan proveer buenos resultados de homogeneidad, distribución de tamaño, solubilidad y cuentan con una gran literatura que los respalda [126–130].

En la presente investigación se trabajó con la estructura tipo perovskita, formando dos sistemas diferentes, YbCrO_3 y PrCrO_3 , donde cada uno de ellos fue sintetizado con el método que consideramos otorgaba los mejores resultados, en este caso para la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se utilizó el método de combustión, ya que se ha observado que existe una completa solubilidad de los átomos de las tierras raras en el sitio A de la estructura, facilitando la síntesis por combustión en todo el rango de composiciones [17]. La sustitución de los sitios B en las ortocromitas suelen tener parcial solubilidad y el rango de solubilidad va a depender del a) radio iónico b) estado de oxidación y en menor grado a las c) vacantes intersticiales de oxígeno. Para este propósito, el compuesto PrCrO_3 se pretende dopar con Cu^{2+} (d^{10}) y se propone hacer la síntesis por sol-gel. Este método resulta proporcionar partículas de tamaños en la escala nanométrica y muy homogéneos el cual permitirá una mayor solubilidad del metal huésped, en este caso Cu^{2+} (d^{10}) y de esta manera formar los compuestos con fórmula química: $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con ($0 \leq x \leq 0.10$).

2.1.1 Método de combustión.

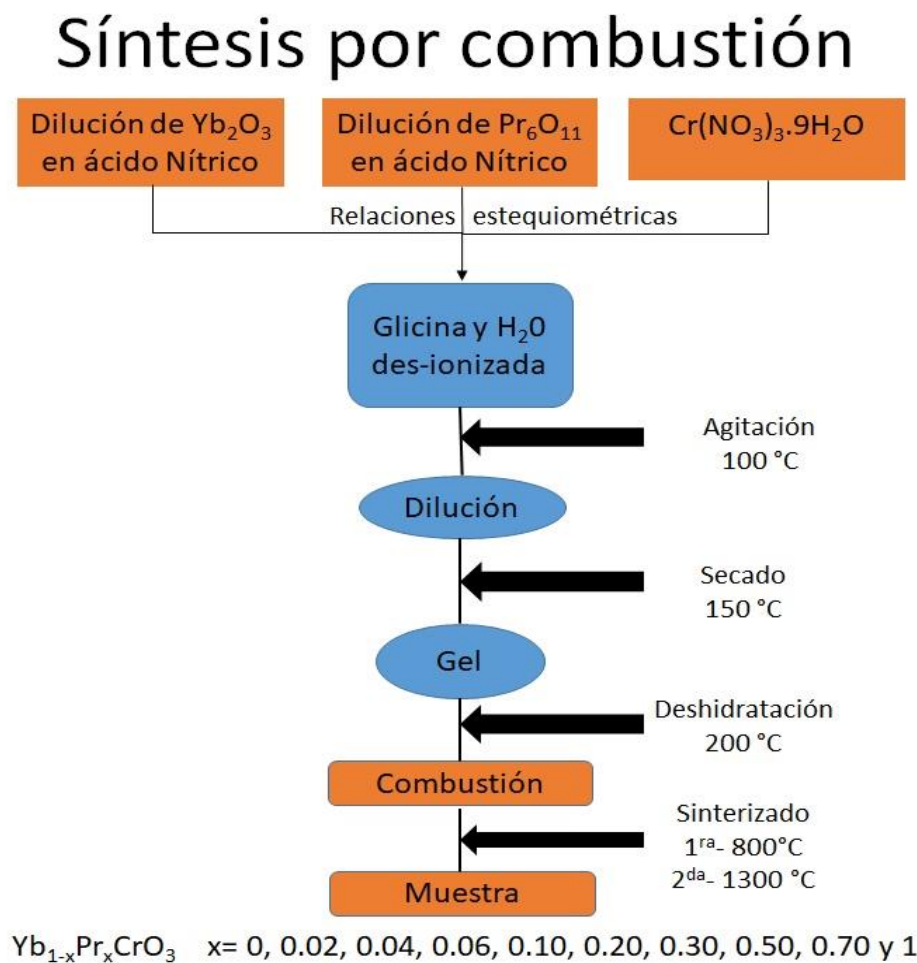


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la síntesis de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ por el método de combustión.

En el proceso de síntesis de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se utilizaron cantidades estequiométricas de Yb_2O_3 (99.9% Sigma-Aldrich) Pr_6O_{11} (99.9% Sigma-Aldrich) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich). Los óxidos fueron disueltos en HNO_3 1:1 (Sigma-Aldrich 70%) con agitación magnética y a una temperatura de 80-100 °C durante 60 min, posteriormente se agrega nitrato de cromo y agua des ionizada manteniéndose toda la solución en agitación para obtener una completa dilución de los materiales. Una vez disueltos se agrega glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 99% Sigma-Aldrich) como combustible en una relación molar de 5:1. Se procede a la concentración de la solución mediante evaporación (150-180 °C) hasta obtener un gel, el cual es calentado gradualmente hasta 200-250 °C donde se produce el proceso de combustión obteniendo unas cenizas muy finas como producto final.

Una vez obtenidas las cenizas de combustión, se les somete a tratamientos térmicos, un primer calentamiento a 5°C/min hasta alcanzar 800°C manteniéndose así por 8 horas, se enfría a 10°C/min hasta alcanzar temperatura ambiente, los polvos son mezclados en un mortero para asegurar homogeneidad, posteriormente se procede a un segundo calcinado a 1300 °C por 8 horas y dejando enfriar a temperatura ambiente con las mismas razones de calentamiento y enfriamiento que el calcinado anterior.

2.1.2 Método de sol gel

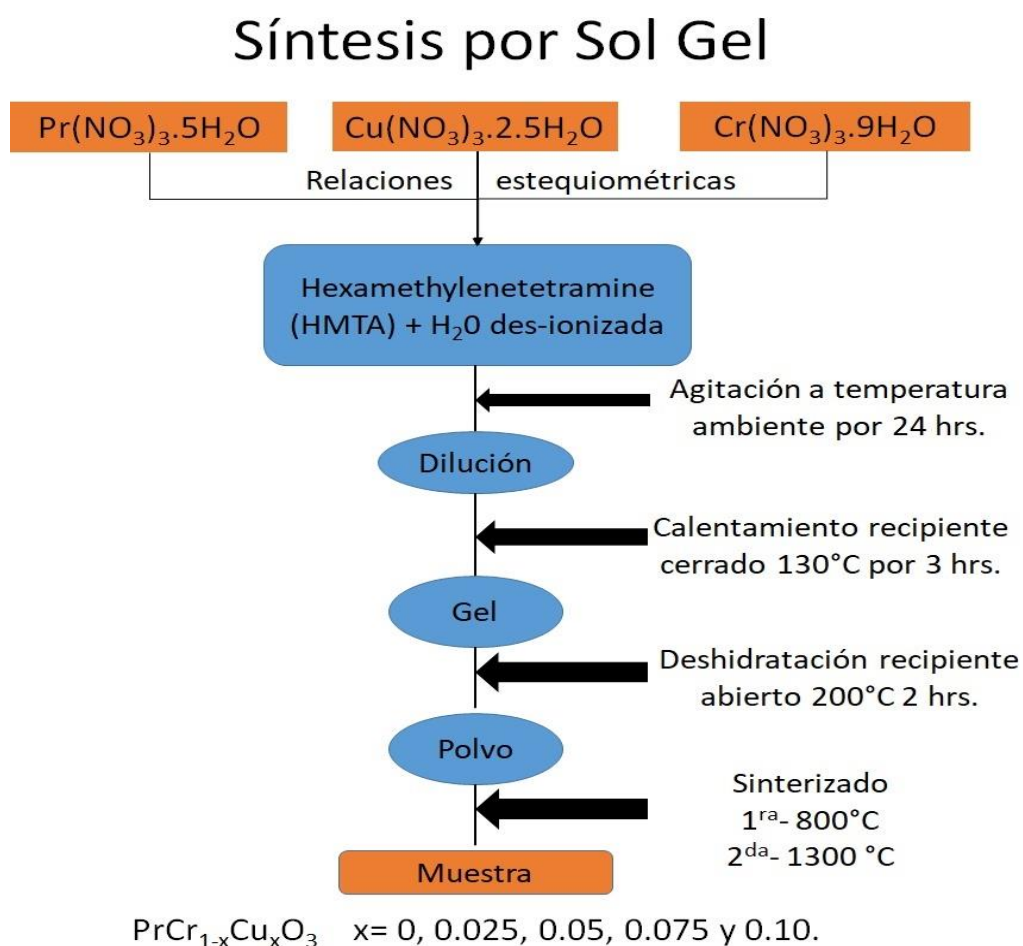


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ por el método de sol gel.

En el proceso de síntesis de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ se utilizaron cantidades estequiométricas de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich). Los nitratos se disuelven en agua des ionizada con agitación magnética y a temperatura ambiente durante 20

min, posteriormente se agrega Hexametilentetramina ($C_6H_{12}N_4$ 99% Sigma-Aldrich) como agente acomplejante en relación 10:1 con los nitratos, todo se mantienen en agitación a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente la solución se pasa a un recipiente hermético y se le da tratamiento térmico con una rampa de $5^{\circ}C/min$ hasta alcanzar los $130^{\circ}C$ manteniéndose así durante tres horas, pasado ese tiempo se deja enfriar de manera natural a temperatura ambiente; donde el frasco es destapado y se procede al secado de la solución, manteniéndose dos horas a $150^{\circ}C$ y dos horas más a $200^{\circ}C$, ambos con razón de calentamiento de $5^{\circ}C/min$, para finalmente dejarse enfriar naturalmente a temperatura ambiente.

Concluido el proceso mencionado anteriormente se obtienen un domo de material adherido a las paredes del recipiente, dicho domo es molido en un mortero y colocado en un crisol para recibir un tratamiento térmico a $500^{\circ}C$ ($10^{\circ}C/min$) por 1 hora, los polvos se dejan enfriar a temperatura ambiente y se mezcla en un mortero; se les somete a tratamientos térmicos, un calentamiento a $5^{\circ}C/min$ hasta alcanzar $800^{\circ}C$ manteniéndose así por 8 horas, se enfría a $10^{\circ}C/min$ hasta alcanzar temperatura ambiente, los polvos son mezclados nuevamente 10 minutos en un mortero para asegurar homogeneidad, posteriormente se procede a un segundo calcinado a $1300^{\circ}C$ por 8 horas y dejando enfriar a temperatura ambiente con las mismas razones de calentamiento y enfriamiento que el calcinado anterior.

2.2 Caracterización de la estructura cristalina, microestructura y estado químico de las especies químicas en los nanocompuestos del tipo $Yb_{1-x}Pr_xCrO_3$ y $PrCr_{1-x}Cu_xO_3$.

Existen un gran número de técnicas experimentales para caracterizar materiales, de las cuales se puede obtener información muy variada como, energías de enlace, bandas prohibidas, espectros de absorción y emisión, etc. Dentro de las técnicas de caracterización estructural las más utilizadas son difracción de rayos X, imágenes con microscopio electrónico y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X con la que se obtiene información sobre el grupo cristalino del material, tamaño y forma de las partículas que las conforman, así como los elementos que lo conforman.

2.2.1 Difracción de rayos X.

Para obtener información cristalográfica de las muestras, éstas se molieron hasta tener un polvo muy fino y, de esos polvos, se obtuvieron patrones de difracción. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un difractor de Rayos X marca Bruker D2 phaser usando radiación de $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) con una corriente de 10 mA y una diferencia de potencial de 30 kV. El patrón de difracción se obtuvo con variaciones del ángulo de barrido de 4° por minuto y un paso de 0.02° en 2Θ , en un intervalo de 10° a 120° . Dentro de las ventajas que presenta este equipo, además

de ser de menor tamaño que los difractómetros usuales, es que no necesita sistema de refrigeración ni tiempos largos de recolección de datos.

El programa de computadora Match (versión 2.4.1) [131] fue utilizado para la identificación de las fases, usando la base de datos PDF-2 con información de 163835 compuestos diferentes. Posteriormente, se utilizó el programa Expo 2014 [132] donde se trabajó con la información cristalográfica de los compuestos YbCrO_3 (ICSD N° 251, 106) y PrCrO_3 (ICSD N° 109, 352)

2.2.2 Microscopio electrónico.

El microscopio electrónico es un sistema que trabaja con un haz de electrones para crear imágenes a nivel mayor que el óptico, aprovechando esta incidencia del haz sobre la superficie es posible realizar un análisis químico semicuantitativo de la muestra (EDS). Dado que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz visible, los microscopios electrónicos tienen una mayor magnificación y resolución que los microscopios ópticos tradicionales. En general se tienen dos tipos de microscopios electrónicos: microscopio electrónico de barrido (SEM que da imágenes de la superficie de una muestra) y microscopio electrónico de transmisión (TEM que da imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a escala atómica), ambos fueron utilizados para el desarrollo de este trabajo.

2.2.2.1 Microscopio electrónico de barrido.

Imágenes de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.1 se obtuvieron con un equipo SEM JEOL modelo JSM-7800F, el cual permite una resolución de hasta 0.8 nm . con aumentos que van desde 25 hasta 1,000,000 veces el tamaño del objeto. Nuestras imágenes se tomaron a temperatura ambiente utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV . Para la preparación de las muestras una pequeña cantidad de material, con una temperatura de calcinado de 800°C , se coloca en un base de Cu, el material en polvo es adherido a la base utilizando una cinta de carbono. La base se introduce en una serie de cámaras dentro del equipo donde después de realizarse procesos de vacío, la muestra está lista para la captura de imágenes.

2.2.2.2 Microscopio electrónico de transmisión.

Imágenes de TEM se obtuvieron de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ utilizando un equipo modelo JEM-2100F/UHR versión 2.18 con un voltaje de aceleración de 200 kV , a temperatura ambiente. Para la preparación de las muestras se toman las cenizas de combustión y se muelen en un mortero por 20 min para asegurar una

buena homogeneidad de las cenizas, posteriormente una pequeña cantidad de material se coloca en un vial con etanol para generar una suspensión, esta suspensión se llevó a un sonicador por 30 min, inmediatamente después varias gotas de la solución se colocaron en una rejilla y se dejaron secar al aire como preparación para el experimento.

2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una de las técnicas más sensibles que nos permite obtener información atómica y molecular acerca de la superficie de un material. En XPS cada orbital atómico de cada elemento tiene una energía de enlace característica la cual se observa como un conjunto de picos en el espectro de XPS, los cuales están relacionados con la configuración electrónica dentro del átomo; por lo que esta técnica es de las mejores para estudiar la composición y el estado químico de la superficie de un material.

Las medidas XPS de este proyecto fueron realizadas en un espectrómetro SPECS, equipado con un analizador hemisférico de electrones, marca PHOIBOS 150 WAL, y una fuente de rayos X monocromáticos de aluminio K_{α} (1486.58 eV) modelo XRC 1000. Los espectros de alta y baja resolución se realizaron con energías de paso de 50 y 150 eV respectivamente, ambas a una presión $< 1 \times 10^{-9}$ Torr.

Durante el proceso de fotoemisión las muestras usualmente sufren efectos de carga eléctrica, ocasionando corrimiento de los picos en el espectro de XPS, por lo que se utiliza la energía de enlace del C1s a 285 eV como estándar interno para la corrección de los corrimientos químicos inducidos por los efectos de carga. La deconvolución de las señales se realizó en el programa de computadora SDP v4.1, utilizando un modelo de línea base estático de tipo Shirley.

2.3 Medición de propiedades magnéticas.

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en un magnetómetro basado en un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), el cual está basado en el efecto Josephson, con corriente eléctrica que fluye sin voltaje aplicado, a través de una unión Josephson, con dos superconductores unidos por una pequeña unión. El SQUID utilizado es de tipo DC (corriente directa) cuyo componente principal es un anillo superconductor con dos uniones Josephson. Cuando se configura apropiadamente, el SQUID produce un voltaje de salida que es proporcional a la corriente que fluye en los alambres de entrada del SQUID, por lo que su función

principal es la de un convertidor de corriente a voltaje extremadamente sensible lo que permite detecciones del orden de 10^{-9} .

Las mediciones de las propiedades magnéticas se realizan al mover la muestra a través de la bobina sensora superconductora (de las llamadas de segunda derivada), mientras la muestra se mueve, el momento magnético de la misma induce una corriente eléctrica en los alambres dentro de la bobina superconductora (ley de Faraday-Lenz) la cual produce un campo magnético externo sumamente estable porque es inducido por la corriente atrapada, ya que los alambres de detección, de conexión y de entrada del SQUID forman un circuito cerrado superconductor, cualquier cambio de flujo magnético en la bobina superconductora de detección produce cambios en la corriente inducida en el circuito, que es proporcional al cambio de flujo magnético. Las variaciones de corriente en los alambres de detección producen variaciones en el voltaje de salida del SQUID que son proporcionales al momento magnético de la muestra.

Para realizar la medición de la muestra se toma una cantidad pequeña de material (≈ 20 miligramos) el cual se coloca dentro de una capsula de plástico, que es puesta en la barra para ser introducida al equipo. En el interior del equipo el compuesto es enfriado hasta 2 K sin campo aplicado, utilizando como medio de enfriamiento helio líquido, posteriormente se le aplica un campo magnético (500 Oersted) y se lleva a temperatura ambiente mientras se mide la magnetización, este proceso es conocido como Zero Field Cooled (siglas en ingles ZFC). Una vez a temperatura ambiente y con campo aplicado se mide la magnetización mientras se enfría hasta 2 K, proceso conocido como Field Cooled (FC).

3 Capítulo III Resultados y discusión

3.1 Estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas y magnéticas de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$.

Como ya se mostró en el diagrama de la figura 2.1, la síntesis de las muestras se realizó en 5 etapas principales, las cuales fueron:

1^{ro} dilución de los óxidos de tierras raras en ácido nítrico.

2^{do} mezclan con nitrato de cromo glicina y agua des-ionizada hasta formar una dilución.

3^{ro} la dilución es secada a base de temperatura hasta que se forma un gel.

4^{to} el gel es deshidratado con un aumento de temperatura hasta que se da el proceso de combustión.

5^{to} finalmente se dan dos procesos de sinterizado a las cenizas de la combustión, un primer sinterizado a 800°C y un segundo a 1300 °C con lo que obtenemos nuestras muestras finales.

Las muestras fueron estudiadas sistemáticamente obteniendo información de su estructura y microestructura, así como las especies químicas presentes en ellas y finalizando con sus propiedades magnéticas.

3.1.1 Síntesis y evolución de las fases de la muestra YbCrO_3 .

Una vez realizados los cuatro pasos principales en la síntesis de las muestras obtenemos un polvo fino y oscuro, dicho polvo es nuestro objeto de estudio, pero antes de analizar sus propiedades físicas es importante confirmar que material es el que tenemos, así como la pureza del mismo, sin duda alguna la mejor técnica para estas interrogantes es difracción de rayos X (DRX) la cual nos proporciona esta información de manera rápida y precisa. El patrón de DRX de las cenizas de combustión obtenidas se muestran en la figura 3.1, donde el resultado muestra una falta de cristalización, teniéndose un carácter amorfo en las cenizas. Estos resultados nos muestran que el proceso de síntesis aún está incompleto, son necesarios más pasos para una buena cristalización de nuestro material, usualmente estos pasos son nuevos tratamientos térmicos a diversas temperaturas las cuales dependen en gran medida del comportamiento seguido por las cenizas bajo los efectos térmicos.

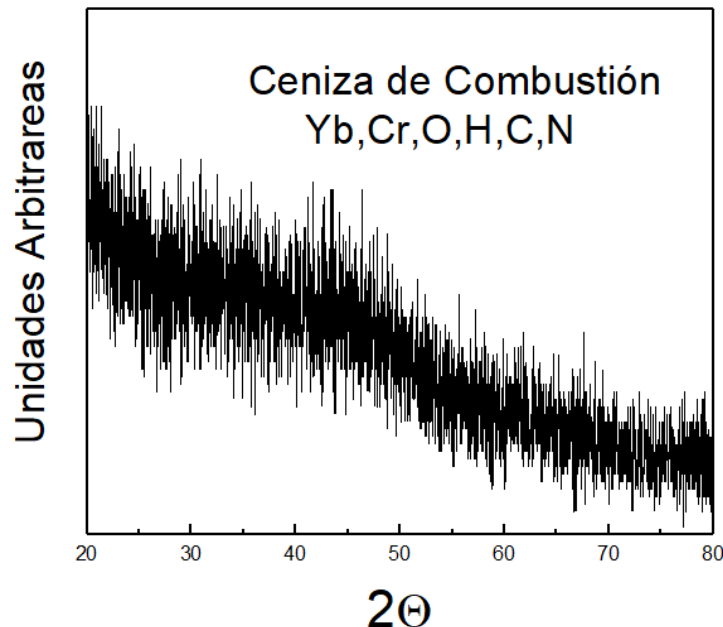
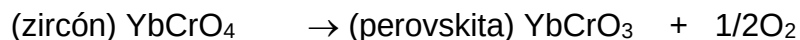


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión de la síntesis de la muestra YbCrO_3 .

Para conocer de una manera precisa el comportamiento que sigue las cenizas de combustión al someterse a un tratamiento térmico se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) con la finalidad de conocer los procesos asociados a la pérdida de peso al ir calentando el material. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se presentan en la Figura 3.2 donde se puede observar una gran pérdida de masa entre los 80 y 200 °C lo cual ha sido atribuido, en síntesis similares, a la pérdida de humedad y grupos hidróxidos (H_2O , OH^-) principalmente, lo cual podría ser confirmado, en nuestro material, mediante estudios de RAMAN. Entre los 200 y 450 °C otros grupos ligados principalmente a los remantes de la combustión (C, H, N, O) [87,133] son liberados. A temperaturas entre 500 y 900 °C se observa una zona estable sin pérdida aparente de masa, la cual es atribuida a una primera cristalización de la ortocromita. J Prado Gonjal et al, han reportado que durante la cristalización ocurren fases intermedias, empezando con la Monazite a bajas temperaturas y estabilizándose en el zircón hasta ~ 850 °C y cuya fase es YbCrO_4 . Por arriba de 850 °C ocurre la transformación de la estructura tipo circón a la perovskita:



Observando la zona cerca de los 1000°C en la figura 3.2 podemos notar la última pérdida de masa, en este experimento, donde se obtiene una disminución ~ 3 %, esta disminución es un poco mayor a la mitad del valor teórico de 5.5 % correspondiente a la liberación de $1/2\text{O}_2$, lo que nos hace suponer que aún hay un exceso de oxígeno en el sistema, el cual posiblemente será liberado a temperaturas mayores a las obtenidas en este TGA.

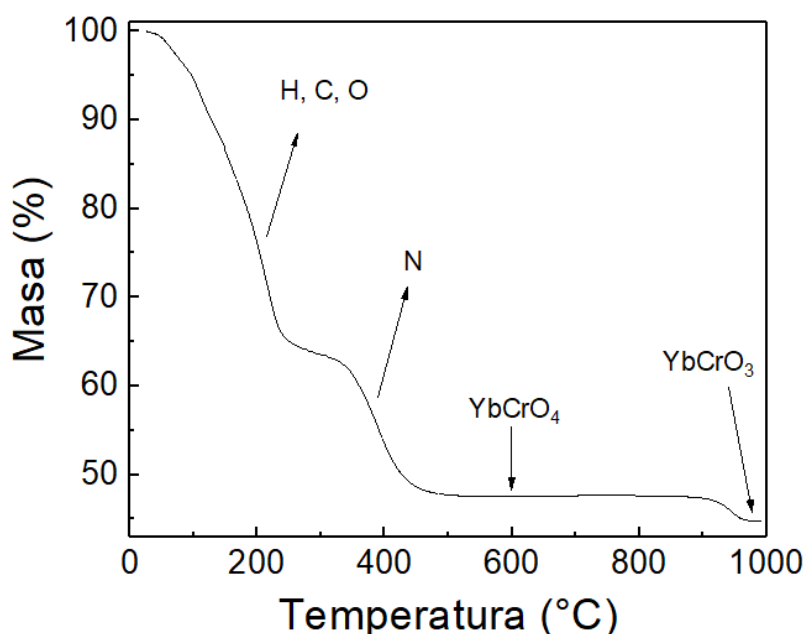


Figura 3.2 Análisis termogravimétrico de las cenizas de combustión de la síntesis de la muestra YbCrO_3 .

Nuestros análisis TGA muestran una gran zona estable en la cual es importante identificar el compuesto formado, por lo que se realiza nuevamente una DRX a las cenizas de combustión, pero ahora dichas cenizas son tratadas a 600 °C, en esta ocasión la difracción muestra un patrón que al ser comparado con las bases de datos, muestran que en su mayoría corresponden a la fase zircón YbCrO_4 (figura 3.3), mostrando la cristalización de la muestra mayoritariamente en una cromita de iterbio rica en oxígeno. A 500°C ha sido reportada una coexistencia de fases Monazite y zircón en PrCrO_4 [18], por lo que es posible que el resto de los picos en la figura 3.3 correspondan a remanentes de la fase Monazite, pero dado que las reflexiones están al nivel del ruido de fondo no pudimos confirmarlo. Otra de las zonas relevantes mostradas en el TGA es la región cercana a los 1000 °C, ya que en ella se observa una ligera disminución de masa, la cual seguramente es exceso de oxígeno saliendo de la estructura, pero para tener una confirmación de esto es necesario una nueva medida de DRX a las cenizas de combustión, pero ahora tratadas a 1000 °C. Los nuevos datos obtenidos arrojan un patrón de difracción completamente diferente al obtenido a los 600 °C, se cuenta con nuevos picos los cuales al ser comparadas con las bases de datos muestran una correspondencia prácticamente del 100% con YbCrO_3 (figura 3.4); aparentemente, al límite de resolución del equipo, no se cuenta con impurezas ni remanentes de la combustión. Estos resultados son consistentes con los reportados para otros miembros de la familia $\text{RCrO}_{3+\delta}$ donde se pasa de un material amorfo, a uno tetragonal (RCrO_4), después de la liberación de gases, y finalmente a uno ortorrómbico (RCrO_3) [87,134] como se muestra en las figuras 3.3 y 3.4. Con estos resultados se confirma que se pueden sintetizar muestras puras de YbCrO_3 por el método de combustión,

utilizando glicina como combustible, realizando calcinados posteriores cercanos a los 1000 °C.

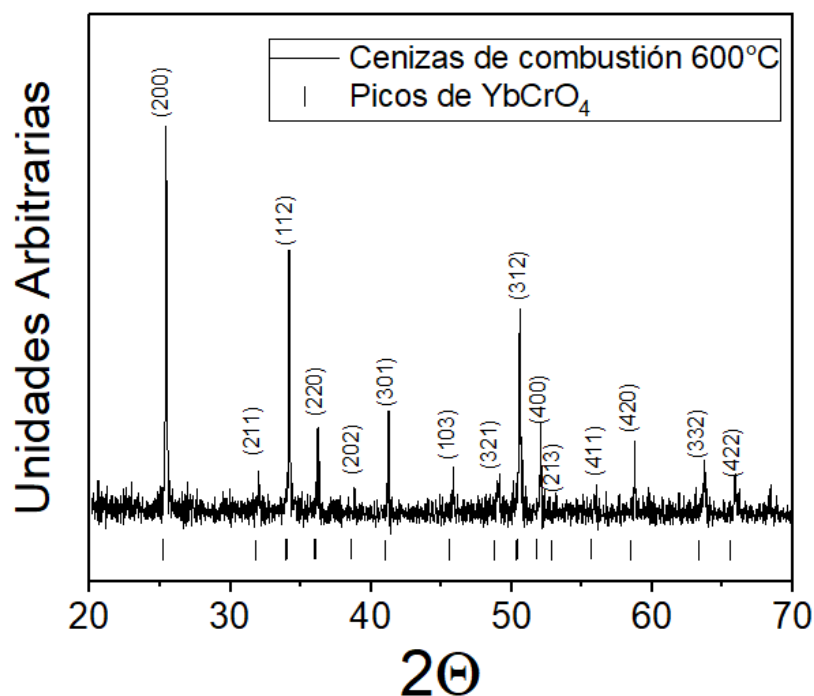


Figura 3.3 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión tratadas a 600°C mostrando los índices de Miller de la fase mayoritaria YbCrO₄.

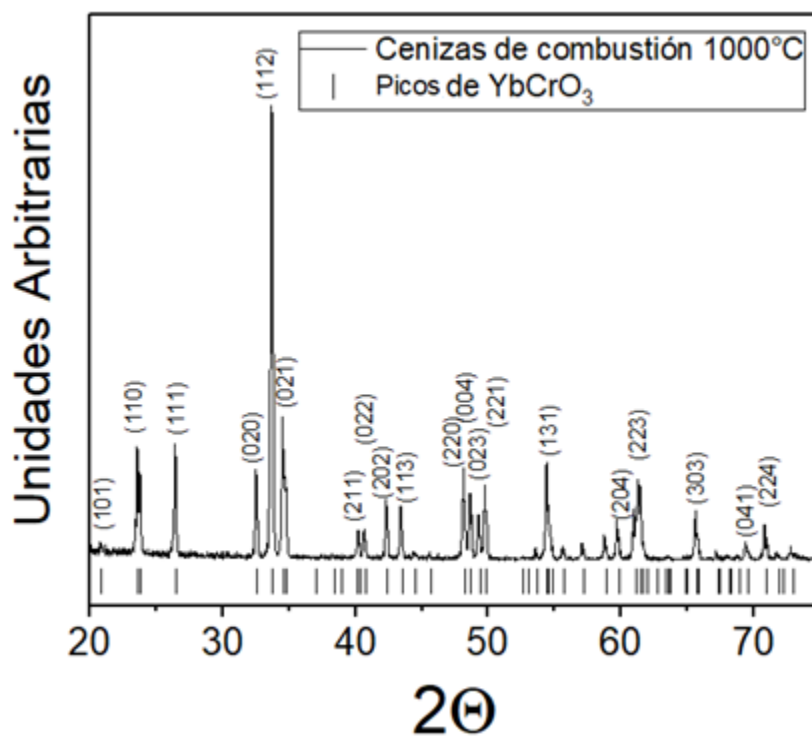


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión tratadas a 1000°C mostrando los índices de Miller de la fase YbCrO₃.

El proceso de síntesis llevado a cabo en la muestra YbCrO_3 también es realizado en PrCrO_3 , con la finalidad de confirmar el éxito y pureza de la síntesis. Los resultados de DRX para las cenizas tratadas a 1300°C se muestran en la figura 3.5 con lo que se confirman los buenos resultados de la síntesis, así como la pureza de la muestra que se refleja en la falta de picos extras a los de la fase.

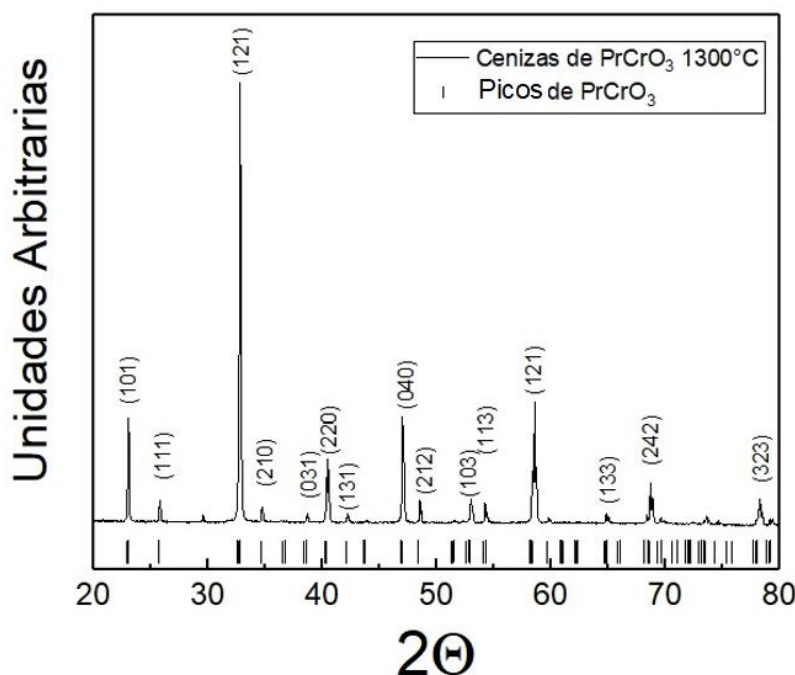


Figura 3.5 Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de combustión de PrCrO_3 tratadas a 1300°C mostrando los índices de Miller de la fase.

3.1.2 Análisis de la estructura cristalina de la solución sólida $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$.

Una vez que se ha confirmado la obtención de muestras puras de YbCrO_3 y PrCrO_3 por el método de combustión, el nuevo objetivo es alterar gradualmente la estructura de YbCrO_3 mediante la sustitución paulatina de átomos de iterbio por átomos de praseodimio. Para la realización de dicho objetivo se recurre nuevamente al método de combustión, debido a que con este método se obtienen nanopartículas (como se mostrará más adelante) que suponemos favorece la solubilidad. El método de combustión es acompañado de dos temperaturas de calcinado (800°C y 1300°C), en todos los intentos realizados ($\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$) se obtenían polvos finos y oscuros, los cuales fueron analizados por DRX para obtener la confirmación de fase, y cuyos resultados se muestran en la figura 3.6. Al observar la figura es claramente identificable la fase YbCrO_3 (ICSD n^o 251, 106), dicha fase no está acompañada de reflexiones extras que indiquen la presencia de impurezas por lo que se puede inferir que la totalidad del praseodimio agregado se introduce en la

matriz. Este resultado muestra que el Pr es completamente soluble en la estructura cristalina generándose una solución sólida total.

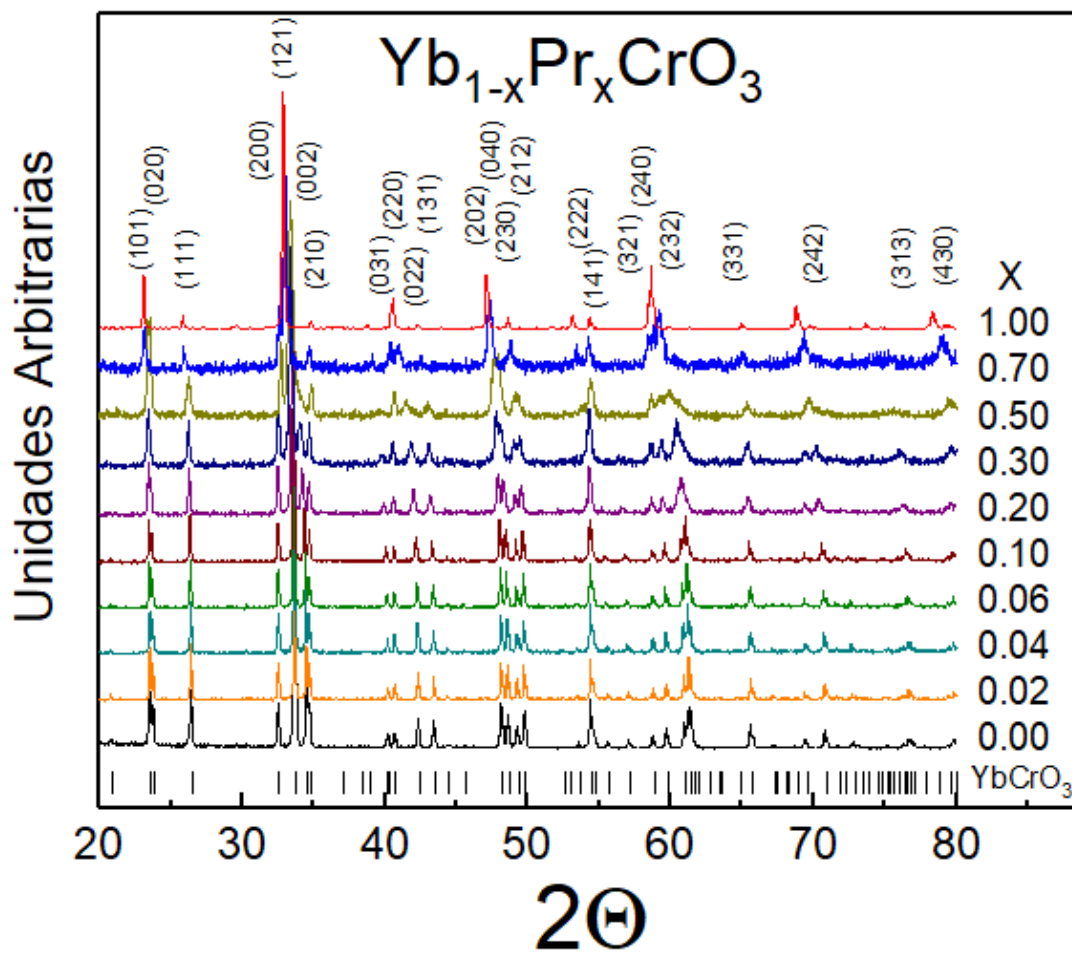


Figura 3.6 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$, mostrando los índices de Miller de los diferentes planos de la celda unitaria.

Uno de los aspectos importantes que hay que analizar es el comportamiento del pico principal, la reflexión correspondiente al plano (121), para ello se realiza una amplificación de los patrones de difracción, entre 31 y 36 grados en el ángulo 2θ , donde se puede observar como las reflexiones se van corriendo hacia ángulos menores, lo que suele relacionarse con un aumento de volumen de la celda unitaria [135,136]. Además de las alteraciones presentadas en la reflexión principal, las reflexiones cercanas, planos (200) y (002), también sufren alteraciones, en ellos se puede observar un desplazamiento, una tendencia a acercarse al plano principal hasta desaparecer. Estos corrimientos se pueden relacionar con cambios en los parámetros de red (de acuerdo a la ley de Bragg) de la celda unitaria de YbCrO_3 , (figura 3.7) que resultarían de las sustituciones químicas en el compuesto.

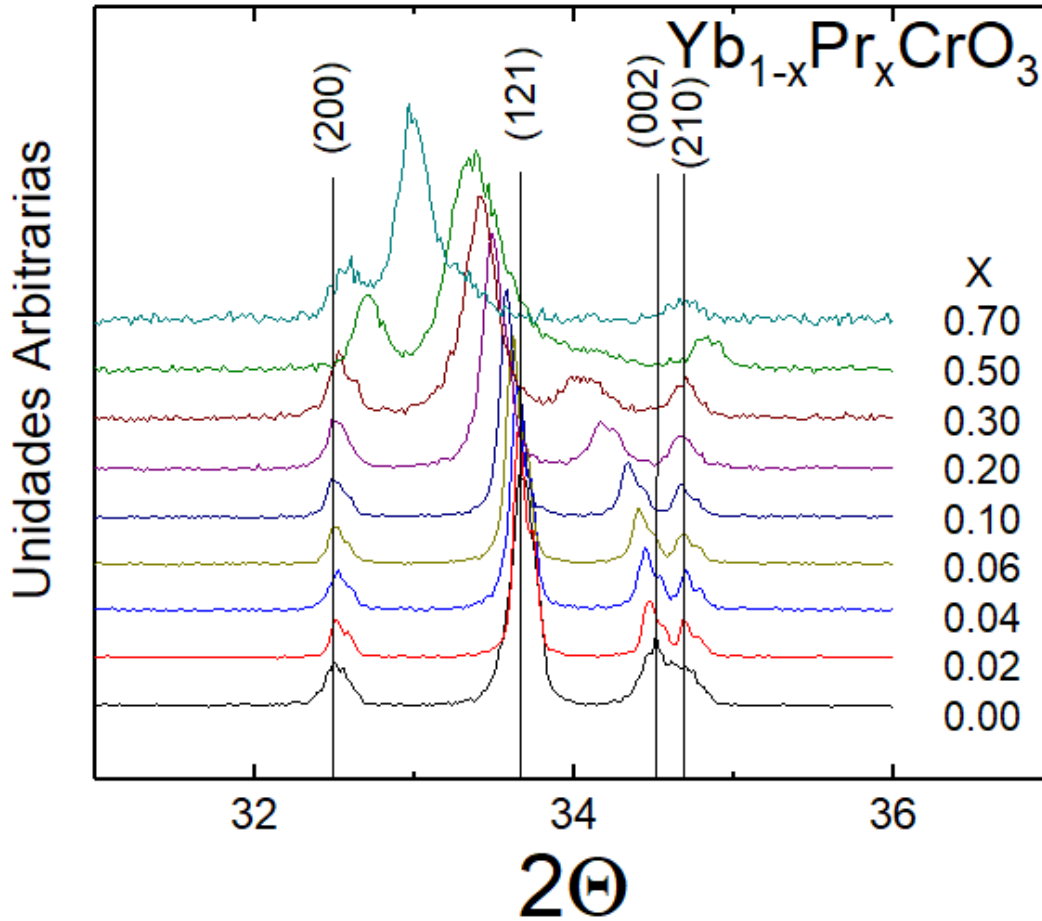


Figura 3.7 Intervalo de 31 a 36 grados en 2θ de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $0 \leq x \leq 1$. Donde se observa un corrimiento de las reflexiones de DRX hacia ángulos menores conforme se incrementa el contenido de praseodimio en el material.

Como ya se mencionó una consecuencia de la sustitución de átomos es una alteración de los parámetros de red de la celda unitaria, experimentalmente esos cambios son observados como cambios en la posición de las reflexiones en los patrones de difracción, sin embargo, para poder cuantificar los cambios que está provocando el praseodimio dentro de la celda unitaria es necesario realizar un análisis más a fondo, es por ello que se decide realizar un análisis de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. Para el caso de la muestra YbCrO_3 el ajuste realizado (figura 3.8) confirma una total correspondencia de todas las reflexiones presentes en el patrón de difracción con la fase principal, sin señales de impurezas, además de que las intensidades experimental y calculada coinciden bastante bien en la mayoría de las reflexiones, lo que nos arroja valores aceptables en los parámetros de confiabilidad lo que habla de un buen ajuste. Los resultados obtenidos por medio de los refinamientos para la totalidad de las muestras se presentan en la tabla 3.

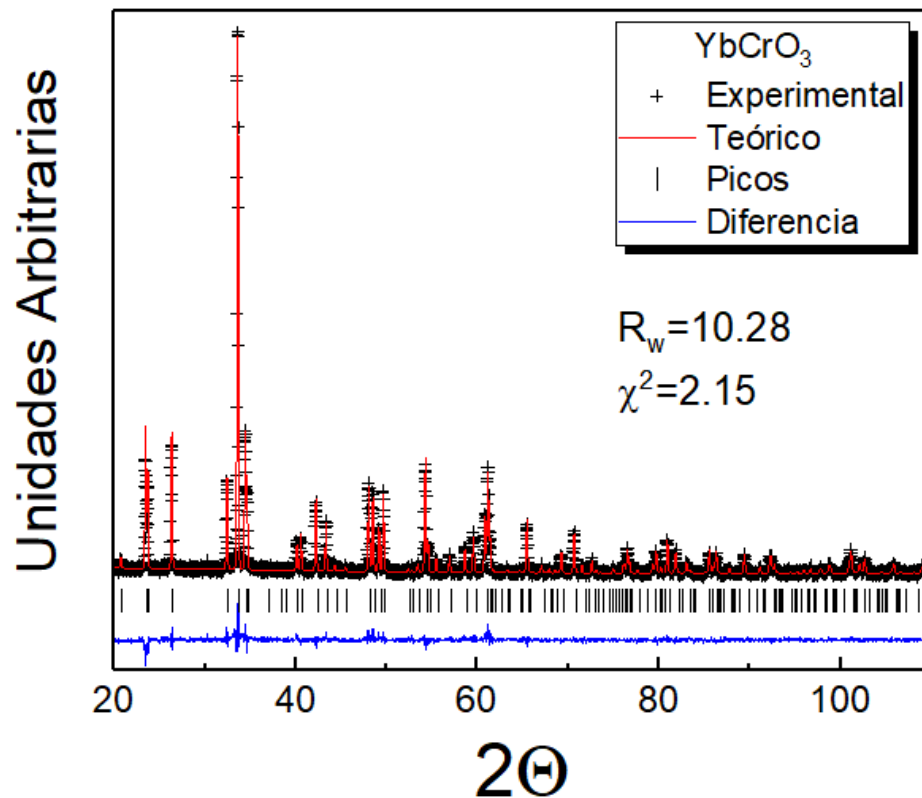


Figura 3.8 Patrón de difracción teórico (rojo) y experimental (+) de YbCrO₃, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización de las reflexiones.

Tabla 3. Parámetros estructurales a temperatura ambiente para el Sistema Yb_{1-x}Pr_xCrO₃.

X=	0.0	0.02	0.04	0.06	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	1
$a(\text{\AA})$	5.5118(2)	5.5016(2)	5.5002(2)	5.5098(2)	5.5130(2)	5.5083(2)	5.5179(3)	5.5116(9)	5.4946(1)	5.4696(1)
$b(\text{\AA})$	7.4988(2)	7.4897(3)	7.4914(3)	7.5081(3)	7.5220(3)	7.5404(2)	7.5783(4)	7.6270(9)	7.6672(1)	7.7003(3)
$c(\text{\AA})$	5.2021(2)	5.1972(2)	5.2002(2)	5.2128(2)	5.2256(2)	5.2456(2)	5.2783(4)	5.3455(8)	5.3909(2)	5.4400(2)
$V(\text{\AA}^3)$	215.02	214.15	214.27	215.64	216.69	217.87	220.71	224.70	227.10	229.12
$R_{wp}(\%)$	10.28	11.11	13.05	11.11	12.11	10.51	11.29	13.49	11.55	10.68
$R_{Exp}(\%)$	4.77	5.40	6.30	5.51	5.92	5.86	5.66	6.02	6.71	6.63
χ^2	2.15	2.05	2.07	2.01	2.04	1.79	1.99	2.24	1.72	1.61

Al analizar la información de la tabla 3 podemos notar como los parámetros de red en los extremos ($x = 0$ y 1) coinciden con los valores reportados, tanto en muestras hechas por reacción al estado sólido como por otros métodos [39,135,137,138]. Al observar los resultados en los valores intermedios ($0 < x < 1$) podemos notar una gran presión química anisotrópica, ya que los parámetros b y c tienden a aumentar, lo que genera un aumento en el volumen de la celda unitaria, mientras que el parámetro a tiende a disminuir (figura 3.9). Este aumento en el volumen de la celda es de esperarse de la sustitución de átomos de iterbio (radio iónico de $1.0 \text{ \AA}$) por átomos praseodimio, el cual es de mayor tamaño (radio iónico $1.13 \text{ \AA}$). Contrario a esto, una presión química isotrópica ha sido reportada cuando la sustitución se da en el sitio B [36,139,140]. Para una mejor comparación de las variaciones en los parámetros de red la figura 3.10 muestra los cambios en la longitud, aquí es muy claro como el aumento en los parámetros b y c es muy superior a la disminución generada en a y es por ello que se tiene un aumento sistemático del volumen de la celda unitaria.

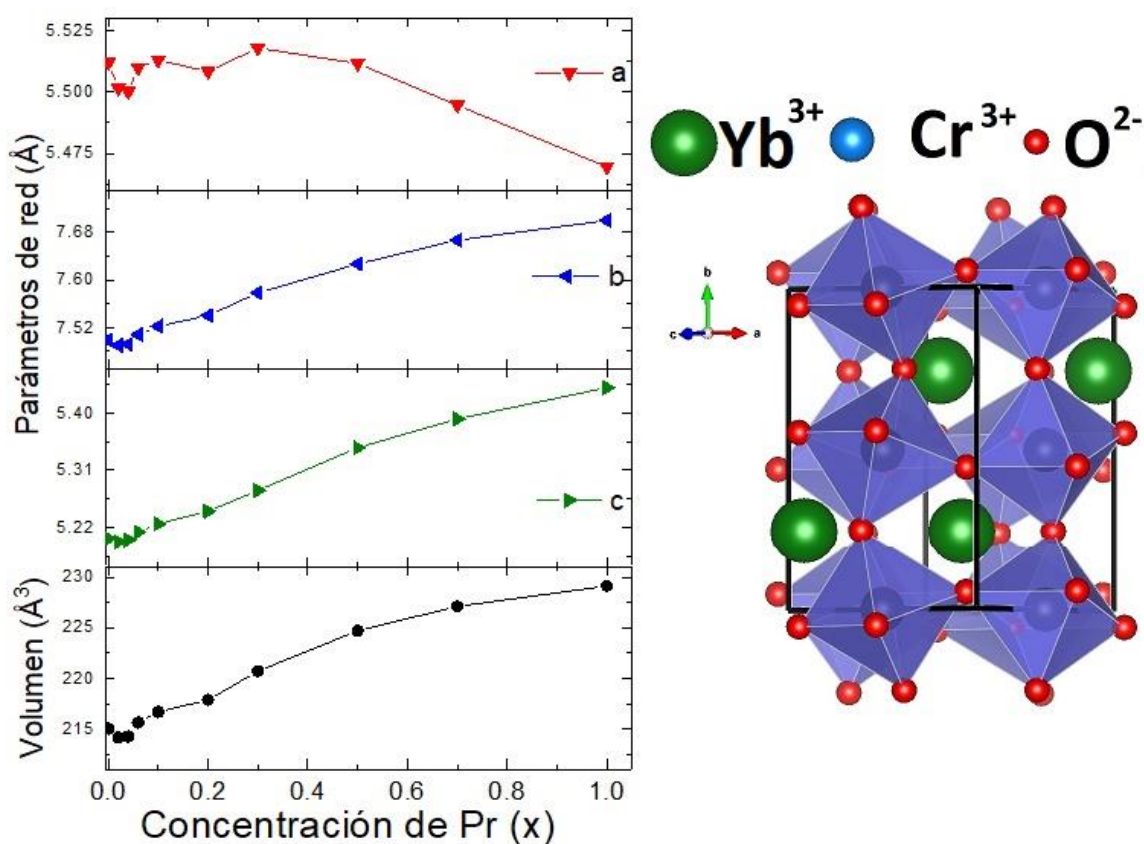


Figura 3.9 Variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria conforme varía la concentración de praseodimio (x) en el sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

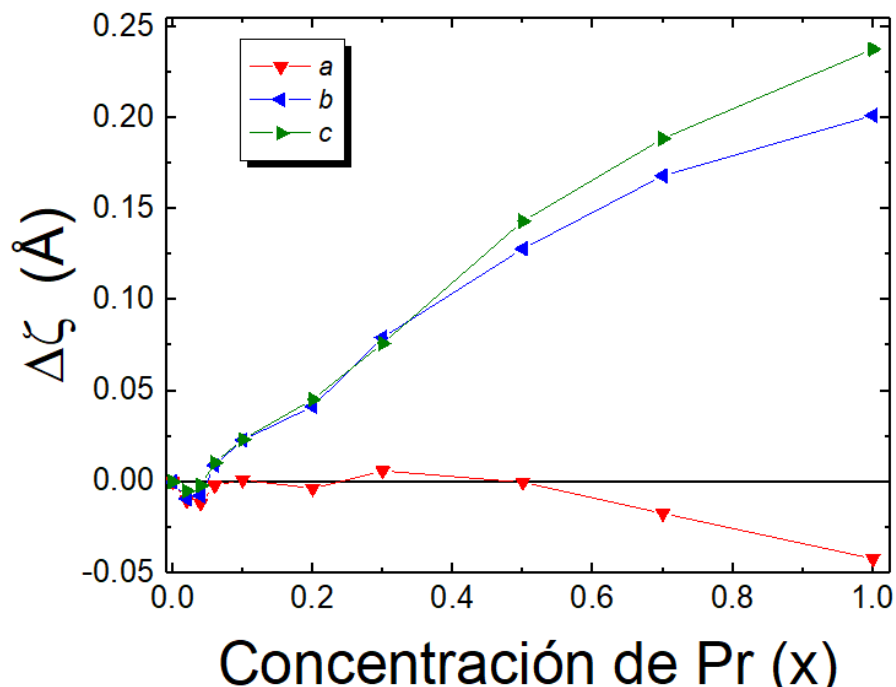


Figura 3.10 Variación de los parámetros de red respecto al valor original en $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

3.1.3 Morfología por TEM de las muestras $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$ y $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$

Ya se ha establecido la estructura cristalina del sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, así como las afectaciones producidas en la celda unitaria por la sustitución de átomos, pero aún hay aspectos desconocidos en el material como es la microestructura, características como las aglomeraciones y tamaño de partícula son relevantes ya que, particularmente esta última, pueden afectar fuertemente las propiedades físicas del material (como el magnetismo), por lo que un estudio, mediante microscopio electrónico, para conocer estos aspectos es importante. En esta ocasión no fue posible analizar todas las muestras, por lo que se tomaron dos muestras ($x=0.3$ y 0.7) que fueran representativas, y nos den una idea de la microestructura del material. Imágenes de TEM de las cenizas de combustión de $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$ se presentan en la figura 3.11, en a) podemos observar que las cenizas están formadas por partículas muy pequeñas de forma ovalada alargadas y entrelazadas, lo que sugiere un gran transporte de masa entre las partículas, mientras que, al observar la distribución de tamaños, la cual está graficada en b), confirmamos que tenemos partículas nanométricas principalmente en el rango de los 20-25 nm. Es importante mencionar que tanto la forma como el tamaño de las partículas es similar al de otras ortocromitas sintetizadas por el método de combustión [141,142].

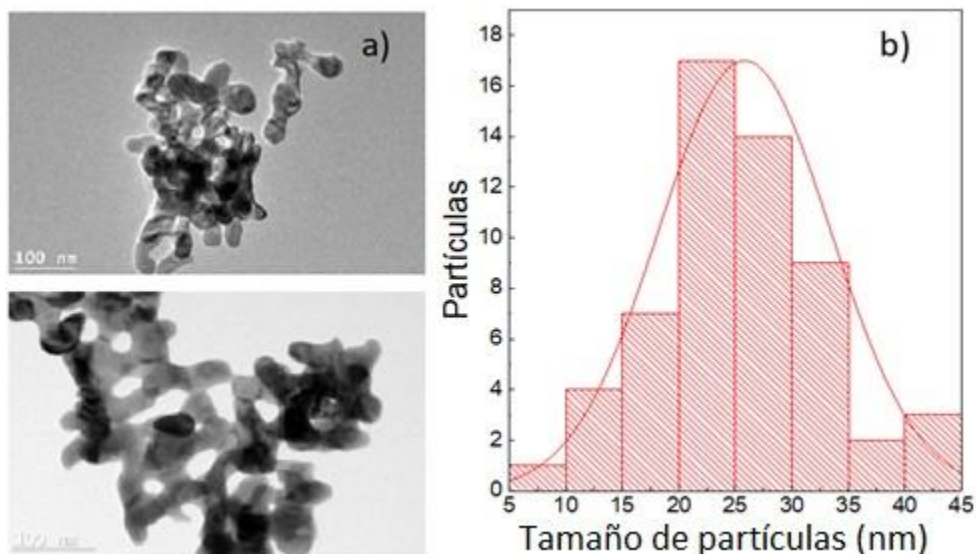


Figura 3.11 a) Imágenes de TEM de la muestra $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$ b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$.

Como ya se mencionó la segunda muestra estudiada por TEM fue la ceniza de combustión de $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$, cuyo resultado se presentan en la figura 3.12. En a) podemos observar que la forma y tamaño de las partículas es similar a la de $x=0.3$, sin embargo, estas no presentan un alargamiento y entrelazamiento tan marcado como las muestras con menos dopante, sugiriendo un menor transporte de masa entre las partículas; lo cual también se ve reflejado en la distribución de tamaño b), donde se tiene tamaño ligeramente menor a las muestras de $\text{Yb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CrO}_3$ principalmente en el rango de los 15-20 nm.

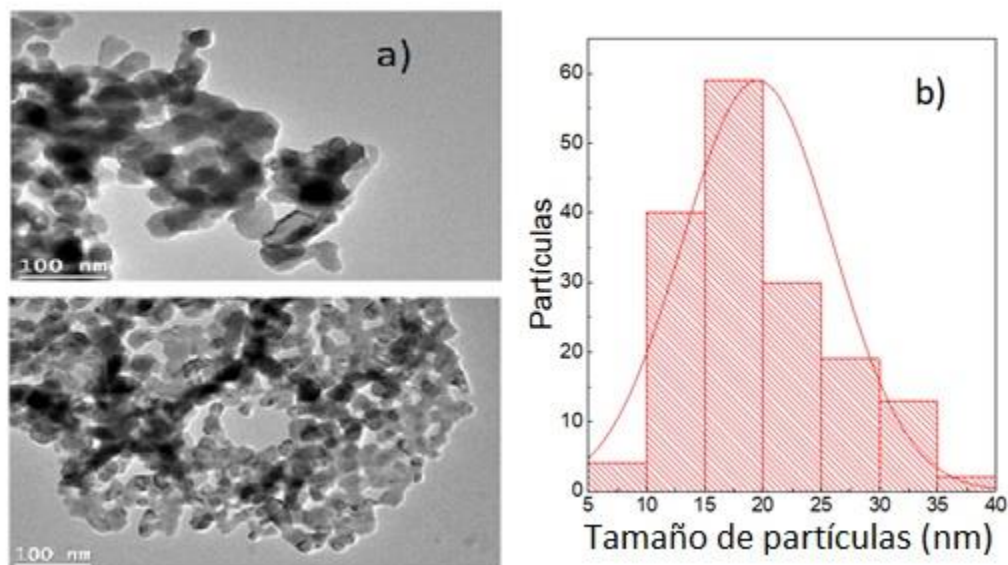


Figura 3.12 a) Imágenes de TEM de la muestra $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$ b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$.

3.1.4 Estudio de las especies químicas por espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos-X (XPS).

Con la finalidad de investigar los efectos de la anisotropía del cristal con cambios en los orbitales atómicos, o bien los cambios en los estados de oxidación de las especies químicas involucradas se realiza un análisis a través de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X. La figura 3.13 muestra los espectros de baja resolución, desde 0 hasta 1300 eV, para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) donde se pueden identificar señales (en forma de picos) a ciertas energías de enlace y el cual corresponden a los elementos presentes en las muestras (Pr, Yb, Cr, O, C), así como sus respectivos niveles de energía (s, p, d, f) [143]. Vale la pena notar a aproximadamente 180 eV la desaparición gradual de las señales de Yb, acompañado de la aparición las señales de Pr a ~ 930 eV a medida que se realiza la sustitución de Yb por Pr.

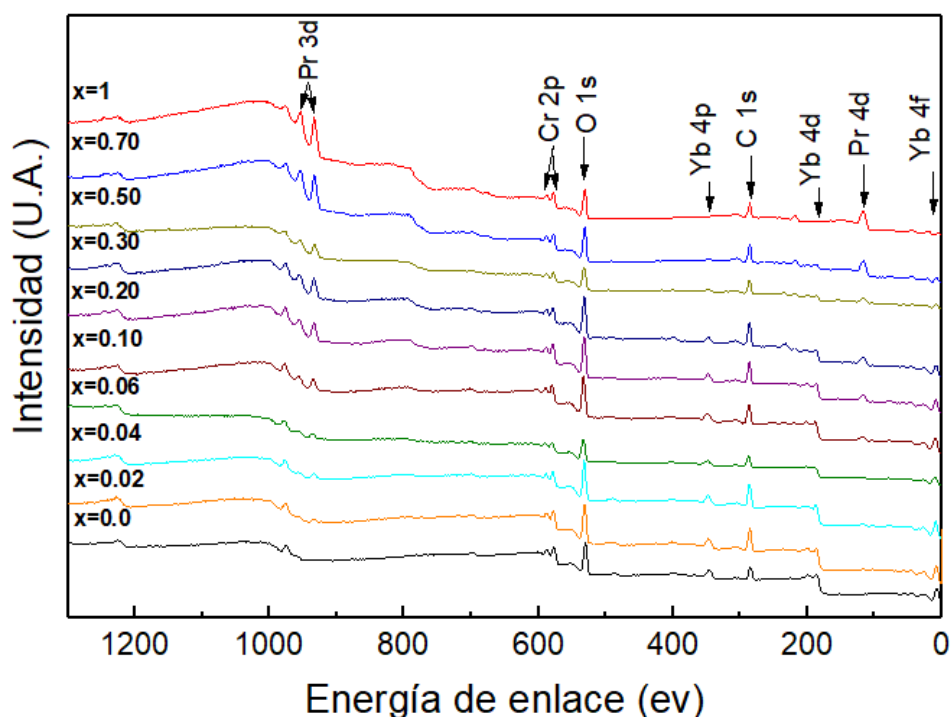


Figura 3.13 Espectro survey de XPS para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ tomada a temperatura ambiente.

Para la identificación precisa de los estados de oxidación dentro del material, es necesario contar con espectros de alta resolución de cada uno de los elementos, dichos espectros deben tomar en consideración el corrimiento químico presente debido a los átomos que los rodean, por lo que deben ser ajustados con una referencia, nuestras señales fueron ajustadas con la energía de la capa interna del

átomo (Core Level Binding Energy) del C1s (285 ev) la cual es usada comúnmente como referencia.

El análisis lo empezamos con el anión que en este caso le corresponde al oxígeno 1s, los espectros de alta resolución para diferentes muestras de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se presentan en la figura 3.14. En la figura se puede observar una envolvente la cual fue deconvolucionada en tres picos situados a 527.5, 529.7 y 531.8 eV; la señal a 529.7 eV corresponde a la presencia de óxido estructural es decir el oxígeno que conforma la estructura del compuesto $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ mientras que la señal a 531.8 eV corresponde a oxígeno absorbido como humedad (H_2O) en la superficie [39]. El pico situado a 527.5 eV es difícil de asignar a ciencia cierta, sin embargo, se ha reportado una señal como esta en una unión O-H [144]. Al observar el comportamiento a lo largo de las muestras podemos notar que el pico correspondiente al óxido se mantiene prácticamente inalterado al aumentar la cantidad de dopante lo que sugiere que no hay alteraciones en su estado de oxidación, por lo que cualquier compensación de carga, si es que la hay, no se da a través del oxígeno.

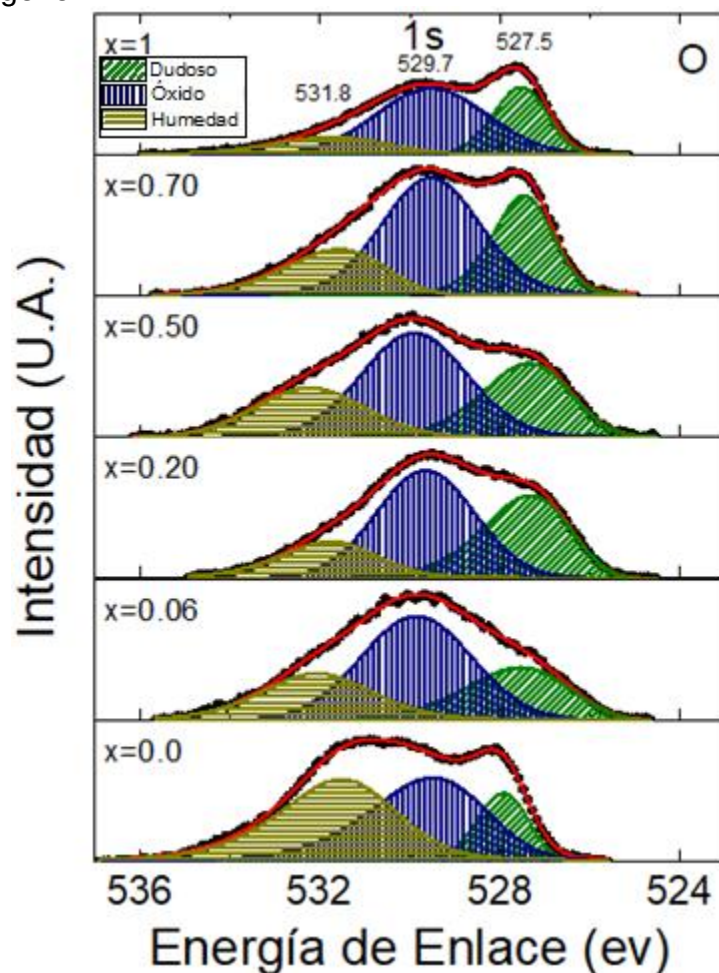


Figura 3.14 Energía de enlace (CLBE) del O 1s, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del oxígeno a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

El análisis en el sitio B de la perovskita es a través del cromo 2p, donde sus espectros de alta resolución para diferentes muestras de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se presentan en la figura 3.15. Las señales muestran dos picos situados a 574.5 y 584.8 eV (picos color azul) los cuales corresponden al desdoblamiento espin-órbita del estado 2p ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) el cual es atribuido al estado de valencia Cr^{3+} , tanto el valor pico a pico (≈ 10.3 eV) como las intensidades del doblete ($\approx 2/1$) concuerdan con lo ya reportado [145]. Recientemente análisis de XPS de diversas cromitas ha mostrado fuertes señales adicionales a la de Cr^{3+} , las cuales han sido reportadas como Cr^{6+} y $4+$ [39,146], en nuestro caso se cuenta con dos picos situados a 577.8 y 587.3 eV (picos color verde) los cuales son atribuidos al estado de valencia Cr^{6+} y cuya intensidad tiende a disminuir conforme se aumenta la cantidad de dopante.

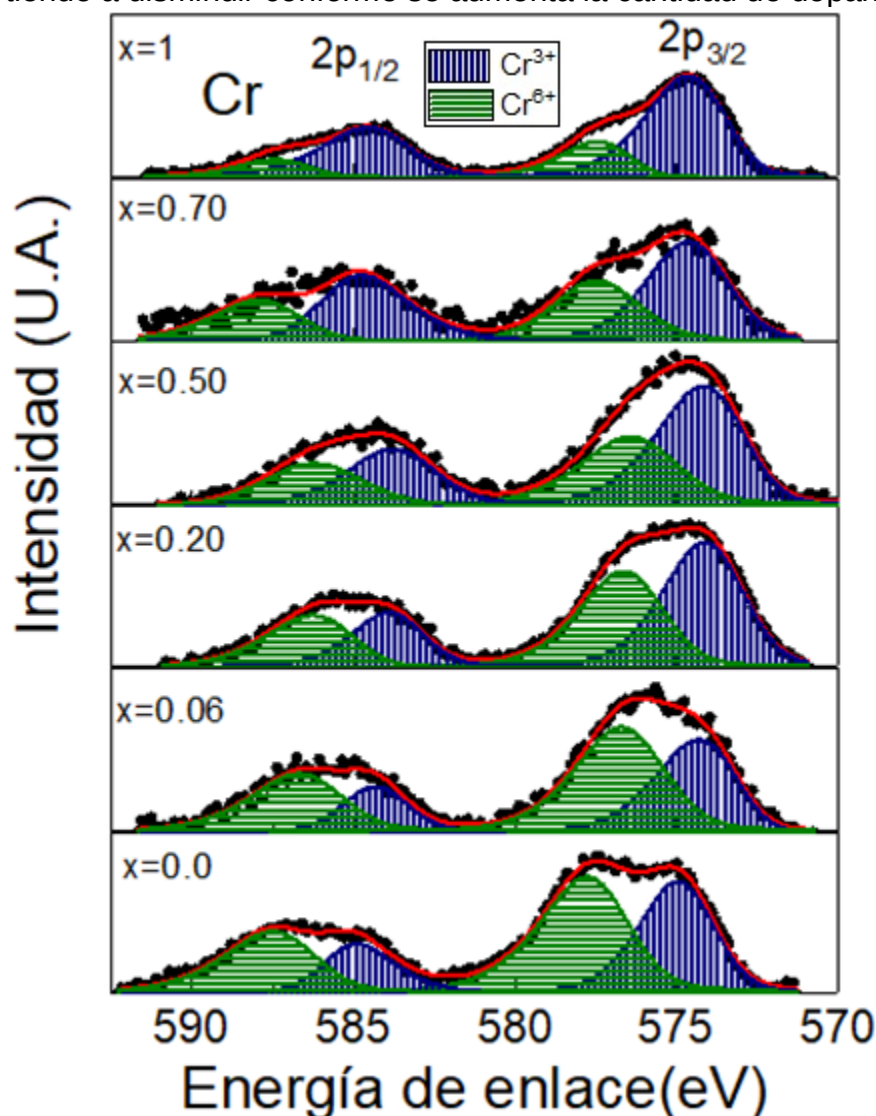


Figura 3.15 Energía de enlace (CLBE) del Cr 2p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cromo a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

El sitio A de la perovskita a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ es una combinación de los átomos Yb y Pr, sin embargo, la información reportada de los espectros XPS de Yb 4d muestra una gran complejidad lo que los hace difíciles de deconvolucionar e interpretar. Mientras que la señal referente a Yb^{2+} está compuesta de dos señales, debido al desdoblamiento espín-órbita [147], la señal Yb^{3+} está compuesta de múltiples señales (5 a 7 señales) resultado de la interacción Coulombiana entre los electrones 4d y 4f [36,39,147–150]. Diversas explicaciones se han dado para este complejo espectro de Yb^{3+} (electrones Auger, descomposición química, plasmones, pérdida de energía) solo para ser cuestionados en futuras publicaciones [39,148]. Nuestros espectros de alta resolución del iterbio, Yb 4d, para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ son presentados en la figura 3.16. Para el caso particular $x=0$ (YbCrO_3), el Yb en la estructura ortorrómbica muestra dos picos situados a 185.1 y 191.5 eV (picos azules) los cuales corresponden al desdoblamiento espín-órbita del estado 4d ($4d_{5/2}$ y $4d_{3/2}$), el cual es atribuido al estado de valencia Yb^{3+} . El valor pico a pico (≈ 6.4 eV) concuerdan con lo ya reportado para YbCrO_3 [39]. Además se cuenta con otros dos picos situados a 198.8 y 205.1 eV los cuales son atribuidos a la configuración Yb $4f^{13}$ (Yb^{3+}) y a la hibridación interatómica respectivamente [150,151]. Adicionalmente se tienen dos picos situados a 182.8 y 191.5 eV los cuales son atribuidos al estado 4d Yb^{2+} . La presencia de Yb^{2+} ya ha sido reportada en muestras de YbCrO_3 dopadas con Ru [36], adicionalmente diversos compuestos intermetálicos de la forma $\text{Yb}(\text{Mg}, \text{In}, \text{Cd})\text{Cu}_4$ también ha mostrado esta mezcla de valencias [147]. Conforme se varía la cantidad de dopante ($0 \leq x \leq 0.30$) se pueden observar las seis señales identificadas en la muestra pura ($x=0$) correspondientes a Yb^{3+} e Yb^{2+} , sin embargo, conforme se da la sustitución de átomos de Yb por átomos de Pr se puede observar una disminución gradual de las señales correspondientes a Yb^{2+} . En el caso equimolar ($x=0.5$) ya se presentan un cambio muy notorio al mostrado en la zona rica en Yb ($x<0.5$), ya que solo se cuenta con una de las dos señales correspondientes a Yb^{2+} , dicha señal presente es tan pequeña que se encuentra en el límite de deconvolución del software. Finalmente, para la región rica en el Pr ($x=0.7$) solo se cuenta con las cuatro señales correspondiente al estado Yb^{3+} , ya no se tiene rastro alguno del Yb^{2+} en la muestra.

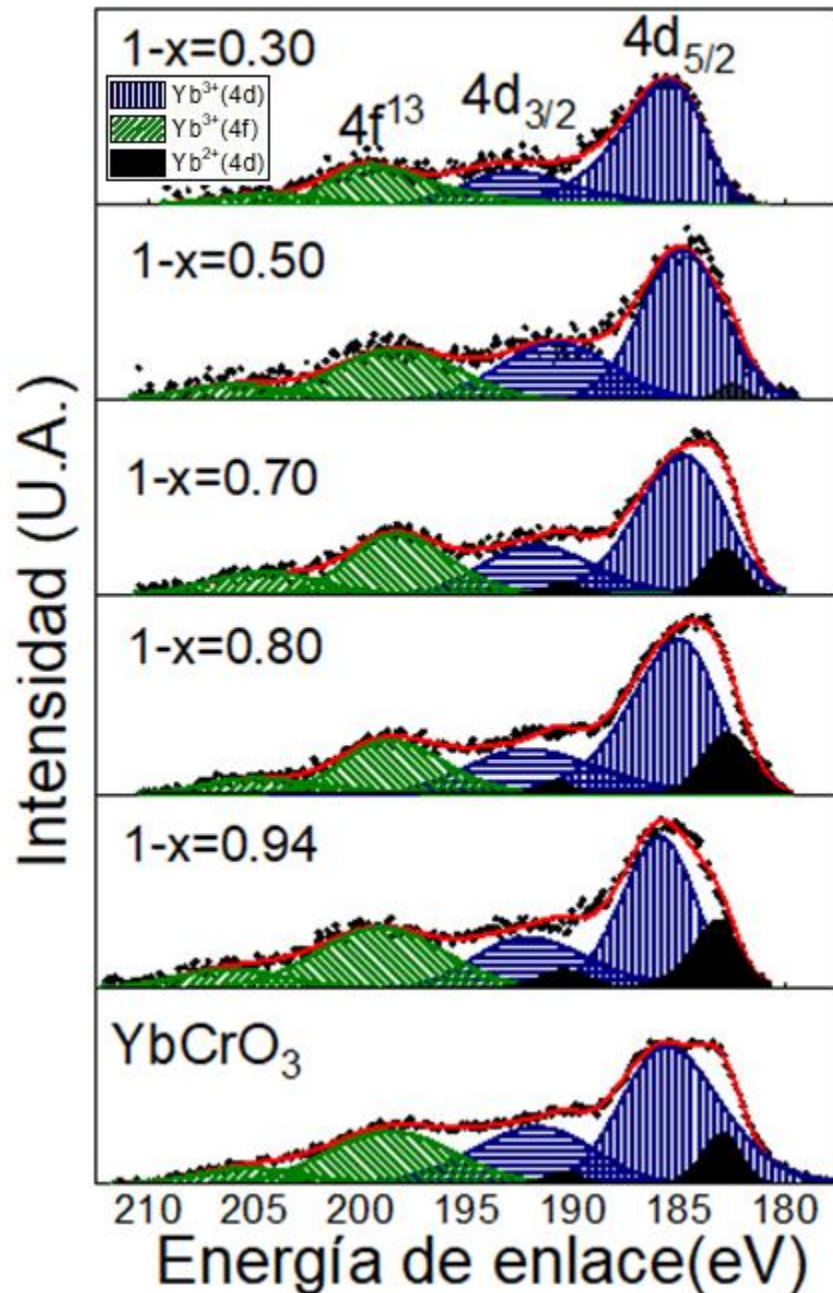


Figura 3.16 Energía de enlace (CLBE) del Yb 4d y 4f, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del iterbio, mientras que el pico obscuro representa la señal de Yb^{2+} a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

Respecto al otro átomo presente en el sitio A de la perovskita ($\text{Pr } 3d_{5/2}$), sus espectros de alta resolución para diferentes muestras de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se presentan en la figura 3.17. Las señales en la zona rica en Yb ($x \leq 0.5$) muestran mezcla de dos estados de valencia para el praseodimio, se tienen dos picos a 933.5 y 929 eV correspondientes a Pr^{3+} y otros dos picos a 936 y 931.5 eV correspondientes a Pr^{4+} , dándose así una mezcla de valencias que ya ha sido reportada en otros compuestos [42,152,153]; comparando las señales de Yb y Pr en la región de bajas

concentraciones de dopante (zona rica en Yb) se observa claramente que esta zona se caracteriza por mezclas de valencias tanto en Yb ($\text{Yb}^{3+}, 2+$) como en Pr ($\text{Pr}^{3+,4+}$), podemos concluir que el Pr se introduce en los sitios de Yb con esta mezcla de valencias como un mecanismo de compensación de carga, ocasionado por las valencias mixtas existentes en el Yb. En esta zona de pequeñas cantidades de dopante la proporción de Pr^{3+} y Pr^{4+} es muy similar, sin embargo, con valores de $x > 0.5$ la valencia Yb^{2+} ha desaparecido por lo que la compensación de carga ya no es necesaria, fenómeno que se ve reflejado en una drástica disminución de la señal Pr^{4+} para $x=0.7$ y terminando por prácticamente desaparecer para la muestra PrCrO_3 ($x=1$).

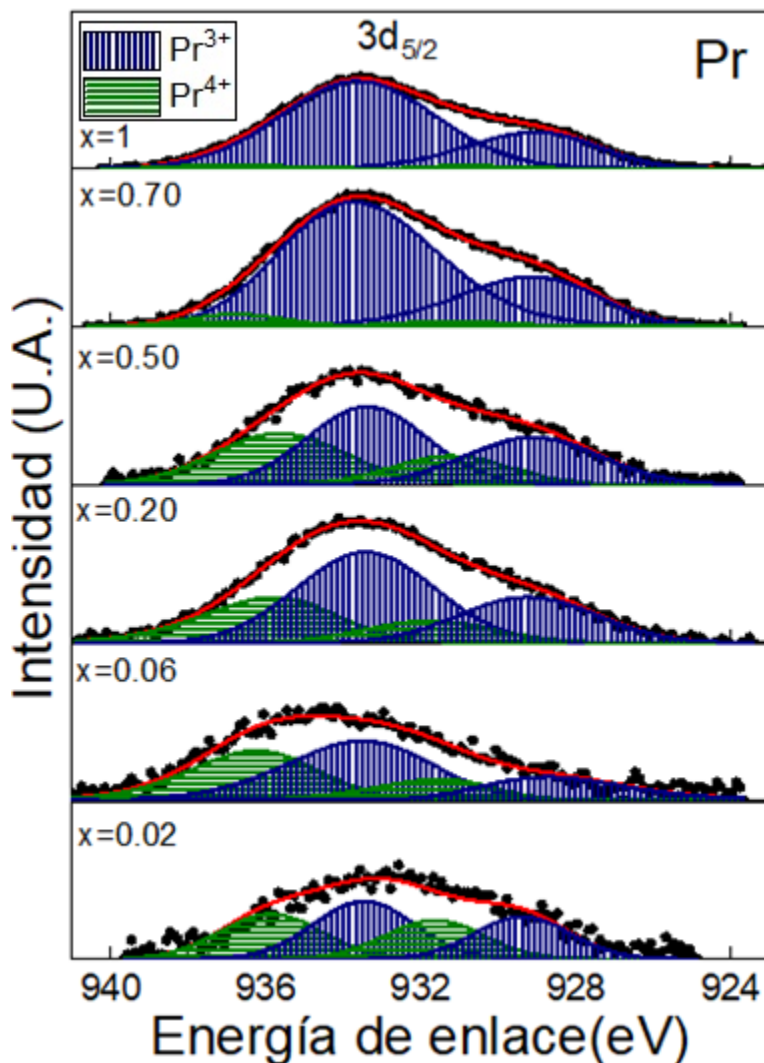


Figura 3.17 Energía de enlace (CLBE) del Pr $3d_{5/2}$, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del praseodimio a lo largo de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

3.1.5 Medidas magnéticas.

Como ya se mencionó anteriormente las cromitas de tierras raras tienen una gran variedad de propiedades físicas que ha fomentado su estudio, particularmente YbCrO_3 es muy interesante debido a algunas de sus propiedades magnéticas como el antiferromagnetismo, la competencia en sus subredes, así como su magnetización reversible tanto en medidas FC como en ZFC, entre otras. Por otra parte, el PrCrO_3 no presenta la gran variedad de propiedades magnéticas como el YbCrO_3 sin embargo tiene su propio comportamiento magnético (antiferromagnetismo cantedo con dos T_N , así como un comportamiento tipo diamagnético a bajo campo en la medida ZFC [37,44,139]) lo que lo vuelve un excelente candidato para sustituciones parciales y totales.

La susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las medidas FC y ZFC de la muestra YbCrO_3 se presentan en la figura 3.18, dichas medidas fueron tomadas bajo un campo aplicado de 0.5 kOe. En la figura 3.18 a) la susceptibilidad muestra una gran zona paramagnética por arriba de los 120 K, pero por debajo de esta temperatura se empieza a observar anomalías en la medida, como una separación entre las medidas FC y ZFC. En el modo FC se presenta un aumento gradual de la susceptibilidad hasta alcanzar un máximo alrededor de los 75 K, esta zona está caracterizada por la interacción de los iones Cr^{3+} - Cr^{3+} lo cual origina un AFM cantedo, que da lugar a un débil FM que conforme baja la temperatura aumenta su intensidad. A temperaturas menores a los 75 K la susceptibilidad comienza a disminuir, provocado por la interacción entre los iones Cr^{3+} - Yb^{3+} que orienta la subred de Yb^{3+} de manera antiparalela a la subred de Cr^{3+} , en esta región se presenta la competencia entre las dos subredes antiferromagnéticas ocasionando una disminución gradual de la susceptibilidad hasta tener un cambio de signo en la misma, fenómeno conocido como magnetización reversible, este fenómeno ocurre a una cierta temperatura conocida como temperatura de compensación ($T_{\text{comp}} \sim 15\text{-}20\text{ K}$). Finalmente, debajo de los 15 K se caracteriza por la interacción Yb^{3+} - Yb^{3+} donde se presenta una T_{N2} y la susceptibilidad negativa sigue aumentando. Para el caso ZFC el comportamiento es el inverso al registrado en FC, a 2 K la medida toma un valor positivo de susceptibilidad magnética, conforme la temperatura aumenta la susceptibilidad tiende a disminuir hasta alcanzar el cero a los 37 K, a mayor temperatura la susceptibilidad sigue disminuyendo, cambiando de signo, hasta alcanzar un mínimo alrededor de los 75 K para posteriormente aumentar y cruzar nuevamente el cero alrededor de los 117 K, y finalmente unirse a la medida FC en la región paramagnética del material cerca de los 123 K. Adicional a las medidas de susceptibilidad, también se muestra su derivada respecto a la temperatura, de la cual podemos determinar la T_{N1} , ya que en la derivada al presentarse la transición paramagnética-antiferromagnética se obtendrá un mínimo local con lo cual determinamos la temperatura exacta de la transición, en esta muestra se produce a una temperatura de 119 K.

Estudios de difracción de neutrones [154] mostraron un orden antiferromagnético con una configuración magnética del tipo $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z: F_x^R C_y^R)$ en los subsistemas Cr e Yb como la mostrada en la figura 3.18 b), se ha reportado que los espines

canteados de iones Cr^{3+} ($S=3/2$) y de Yb^{3+} ($S=1/2$) ocurren por debajo de $T_{N1} \sim 119$ K y $T_{N2} \sim 18$ K respectivamente dando origen a un débil ferromagnetismo en la dirección x, mientras que en las direcciones y y z se tiene configuración antiferromagnética [135,154,155]. En un compendio de estructuras de espines para la familia RCrO_3 , reportado por R. M. Horneich [59], se mostró que la sub-red de espines Cr^{3+} es la primera en ordenarse, y lo hace en la configuración $G_z F_x$, mientras que la sub-red de espines Yb^{3+} se ordena antiferromagnético, por debajo de la T_{N2} , con una componente de espín canteadado F_x^{Yb} , además de mostrar que alrededor de los 25 K los momentos de Cr^{3+} e Yb^{3+} son antiparalelos, estos momentos antiparalelos terminan por cancelarse dando origen a la T_{comp} [36].

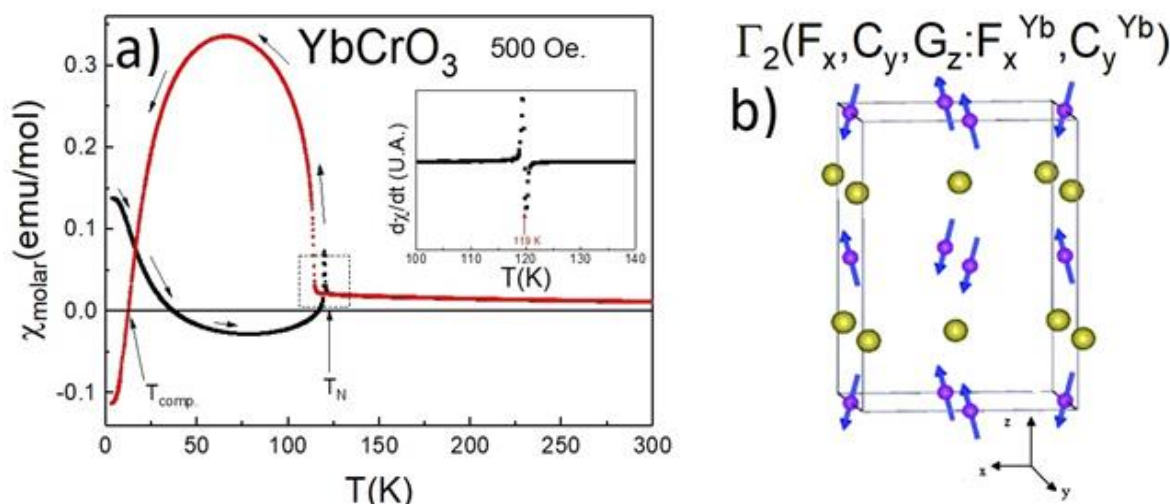


Figura 3.18 a) Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (negro) de YbCrO_3 . En el interior derivada de la susceptibilidad respecto de la temperatura mostrando la temperatura de Neel. b) configuración de espines de YbCrO_3 .

Para el caso de PrCrO_3 la susceptibilidad magnética no muestra tantas variaciones como en el caso de YbCrO_3 (figura 3.19 a) a pesar de contar con la misma configuración de espines. La susceptibilidad cuenta con una zona paramagnética a $T > 240$ K, mientras que, a temperaturas menores, en FC, la susceptibilidad empieza a aumentar gradualmente, nótese que la curva tiene una concavidad diferente muy común en las cromitas con elemento magnético, esto originado por la interacción de los iones $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. A diferencia de la muestra YbCrO_3 , aquí la interacción de los iones $\text{Cr}^{3+}-\text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Pr}$) no es de competencia entre subredes, por lo que el aumento de la susceptibilidad se mantiene hasta alcanzar un máximo ~ 5 K, donde se ha alcanzado la saturación. En el caso de ZFC la susceptibilidad es muy pequeña manteniéndose a valores ligeramente mayores a cero. Al igual que en la muestra YbCrO_3 la derivada de la susceptibilidad muestra el instante en el que se da la transición paramagnética-antiferromagnética, produciéndose en este caso a una temperatura de 242 K, similar a lo ya reportado [138,156,157]. Respecto a la configuración de espines, publicaciones sobre difracción de neutrones para PrCrO_3 muestran una configuración $\Gamma_2(F_z, C_y, G_x: F_z^{\text{R}}, C_y^{\text{R}})$ a 4.2 K, donde la sub red de Pr presenta un orden antiferromagnético con estructura tipo C, y un débil

ferromagnetismo a lo largo de la dirección c (F_z) [154,158], sin embargo los estudios magnéticos previos no han mostrado resultados confiables que indiquen la presencia de una T_{N2} en el material. N Shamir et al. [154], por medio de difracción de neutrones, descubrió pequeños picos magnéticos a 9 K los cuales correspondían a la configuración de espín $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z: F_x^R C_y^R)$ figura 3.19 b). Los resultados que aquí se presentarán confirman, a través de las medidas $\mathbf{M}$ vs $\mathbf{H}$, que PrCrO_3 tiene una resultante ferromagnética, a 2 K las componentes ferromagnéticas de las subredes de Cr y Pr no se cancelan entre sí, como lo que se sugerirá para el caso de YbCrO_3 , sin embargo, para clarificar estos resultados son necesarios nuevos estudios de difracción de neutrones en ambos sistemas.

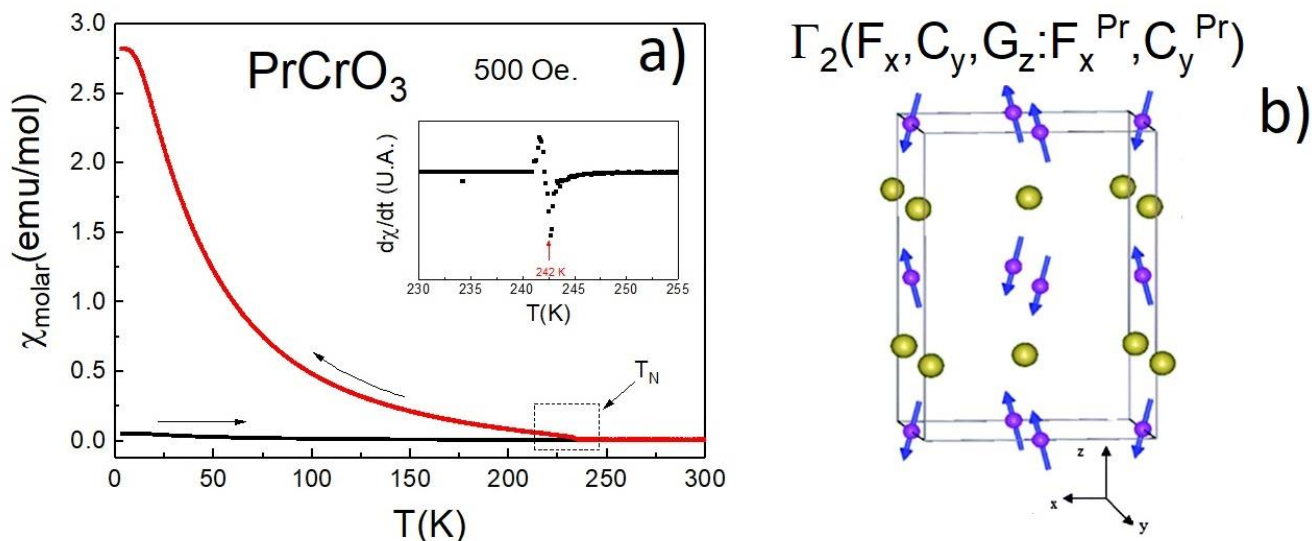


Figura 3.19 a) Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (negro) de PrCrO_3 . En el interior derivada de la susceptibilidad respecto de la temperatura mostrando la temperatura de Neel. b) configuración de espines de PrCrO_3 .

El comportamiento descrito en la medida FC para YbCrO_3 se sigue registrando para las muestras con $x=0.02, 0.04$ y 0.1 con temperaturas ligeramente mayores para el aumento de la susceptibilidad, el máximo alcanzado y la temperatura de compensación, esta última obteniendo valores de 12, 15, 17 y 35 K para $x=0, 0.02, 0.04$ y 0.1 respectivamente (figura 3.20 panel inferior). Sin embargo, el comportamiento ZFC de YbCrO_3 ya no es seguido por estas muestras ya que ninguna de ellas se vuelve diamagnética en ningún rango de temperatura, manteniéndose en valores ligeramente mayores a cero. Para la muestra $x=0.2$, figura 3.20 panel intermedio, se tiene un comportamiento completamente diferente al presentado en el resto de las medidas en modo FC en el rango de temperatura de 80 a 130 K, ya que por debajo de los 130 K la susceptibilidad comienza a disminuir, pero sin volverse negativa, hasta alcanzar un mínimo ~ 110 K, para posteriormente volver a aumentar hasta alcanzar la saturación cerca del límite de temperatura del experimento ~ 2 K. Para las concentraciones $x \geq 0.3$, figura 3.20 panel superior, las muestras siguen un comportamiento similar al de PrCrO_3 presentan un aumento gradual de la susceptibilidad con la disminución de la

temperatura hasta alcanzar la saturación, es importante recalcar que la saturación toma valores cada vez mayores conforme se aumenta el contenido de Pr, pasando de ~ 1 emu/mol para $x=0.3$ hasta ~ 2.8 emu/mol para $x=1$, además conforme la T_N aumenta, hace que el carácter AFM se produzca a temperaturas más altas, otro aspecto que hay que notar de estas graficas de susceptibilidad es el cambio en la concavidad por debajo de la T_N , ya que a concentraciones bajas de Pr ($x \leq 0.1$) se tiene una concavidad hacia abajo (panel inferior figura 3.20) mientras que a concentraciones altas ($x \geq 0.30$) la concavidad se ha invertido apuntando ahora hacia arriba (panel superior figura 3.20).

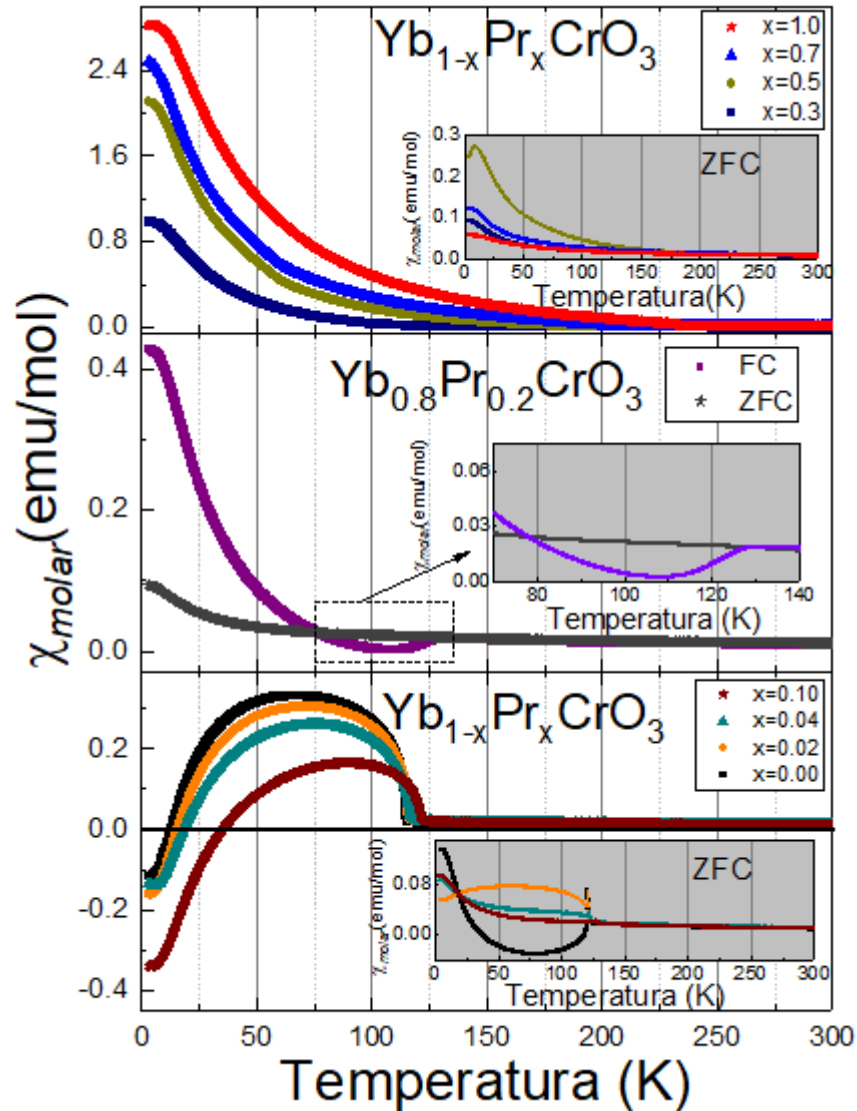


Figura 3.20 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC y ZFC (gráfica interior), con un campo magnético aplicado de 500 Oe, de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

Como ya se mencionó de la derivada de la susceptibilidad magnética respecto a la temperatura podemos determinar la T_{N1} , la figura 3.21 muestra las gráficas de las

derivadas para cuatro concentraciones ($x=0.1, 0.2, 0.5$ y 0.7) así como las temperaturas a las que se presentan esos mínimos locales. Al graficar los valores para T_{N1} (figura 3.22) podemos notar que la temperatura a la que ocurre la transición tiende a aumentar conforme aumenta el contenido de praseodimio en la muestra, el cambio en la T_{N1} sigue una tendencia lineal similar al que presentan otras ortocromitas dopadas con tierras raras [159]. El Resultado sugiere que las fases YbCrO_3 ($T_N \sim 119$ K) y PrCrO_3 ($T_N \sim 243$ K) están químicamente homogéneas sin evidencia de separación de fases en la matriz policristalina, indicando que tanto los iones de Yb como los de Pr están químicamente desordenados en su sitio cristalográfico correspondiente.

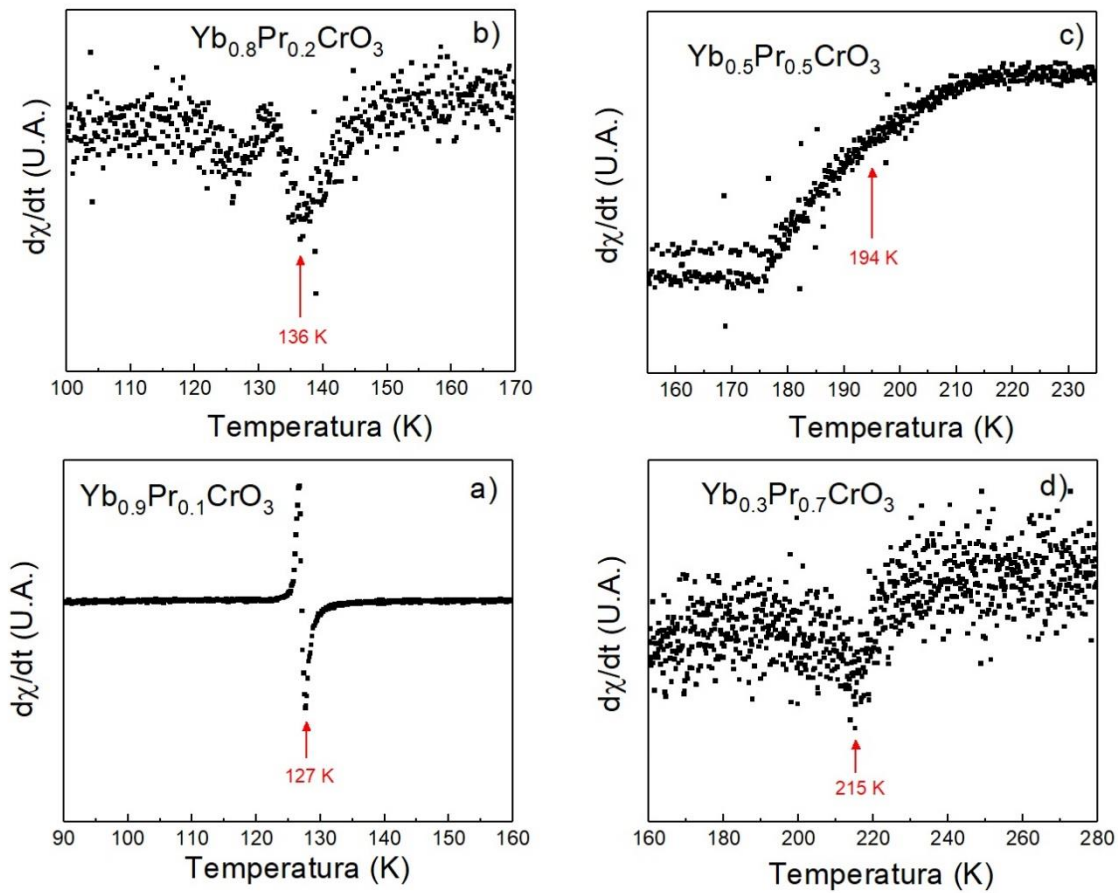


Figura 3.21 Derivada de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura mostrando la temperatura de Neel de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$. a) $x=0.1$, b) $x=0.2$, c) $x=0.5$, d) $x=0.7$.

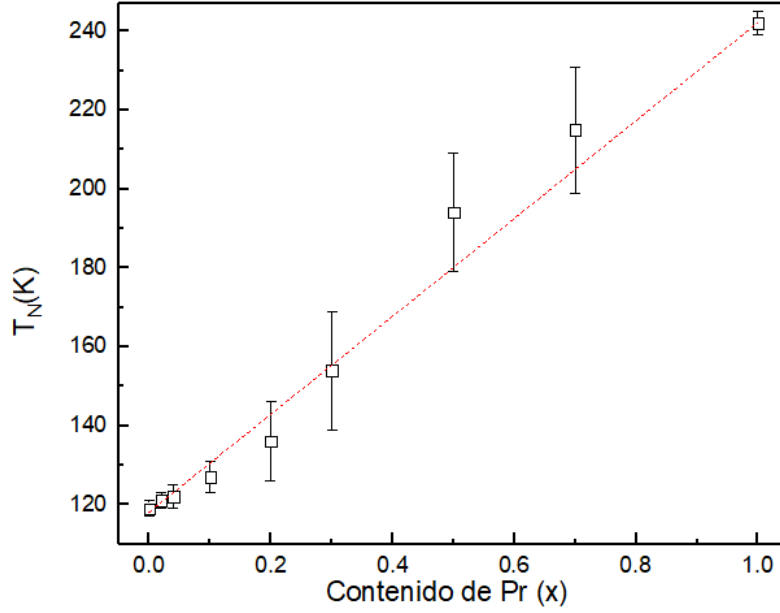


Figura 3.22 Temperatura de Neel en función del contenido de praseodimio de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, la línea punteada representa una guía para el ojo.

Para analizar la región paramagnética se tomó el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, el cual se muestra en la figura 3.23 para cuatro de las muestras ($x=0, 0.2, 0.7$ y 1), el comportamiento seguido por la región paramagnética está acorde a lo establecido por la ley de Curie-Weiss, con una disminución lineal de χ^{-1} conforme disminuye la temperatura. De esta región paramagnética podemos obtener una gran información con ayuda de un ajuste lineal del tipo $Y=mX + b$ (línea roja en figura 3.23) y compaginándolo con la ley de Curie-Weiss (34)

$$\chi_{\text{molar}} = \frac{C_{\text{Curie}}}{T - \Theta_C}$$

donde C es la constante de Curie y Θ_C es la temperatura de Curie-Weiss. Con los valores obtenidos de los ajustes lineales podemos estimar los momentos lineales tanto del Cr^{3+} como del sitio A ($\text{Yb}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$) a través de la formula

$$\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = \sqrt{((1-x)\mu_{\text{Yb}^{3+}} + (x)\mu_{\text{Pr}^{3+}})^2 + (\mu_{\text{Cr}^{3+}})^2} \quad [17]$$

donde $\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$ está dado por (33)

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83\sqrt{C_{\text{Curie}}\mu_B}$$

El valor de $\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ se calcula utilizando el momento efectivo experimental y asumiendo un momento J lleno en el sitio A, el cual esta diluido por Pr. Todos estos valores calculados a través de los ajustes se presentan en la tabla 4, donde podemos observar una $\Theta_C = -110$ K para $x=0$, así como valores negativos para el

resto de las concentraciones, lo que nos indica un acoplamiento de espines de manera antiferromagnética para el estado base por debajo de la T_N . Respecto al momento efectivo para $x=0$ se obtiene un valor $6.103 \mu_B$ que es ligeramente mayor al valor reportado de $5.99 \mu_B$ [101]. Por otra parte, observando el valor del sitio A (para $x=0$ solo se tiene el ion Yb) el valor obtenido es de $4.71 \mu_B$ el cual está muy cerca del estado base magnético del ion Yb^{3+} ($4.53 \mu_B$ con $S=1/2$). De manera similar el μ_{eff} del Cr toma un valor de $4.078 \mu_B$, el cual también es similar al valor teórico de $3.87 \mu_B$ para Cr^{3+} (d^3) con $S=3/2$. Conforme los iones de Pr se sustituyen en los sitios del Yb se comienza a dar una disminución en los momentos efectivos, tomando su valor más bajo en la muestra $Yb_{0.5}Pr_{0.5}CrO_3$ con 4.037 y $3.846 \mu_B$ para el sitio A y el Cr^{3+} respectivamente, para posteriormente aumentar nuevamente tomando los valores de 4.291 y $4.536 \mu_B$ en la muestra final con $x=1$. En la muestra $PrCrO_3$ el momento magnético efectivo es ligeramente mayor que el valor teórico del ion libre Pr ($3.58 \mu_B$ con $S=1$) [47], además se presenta un aumento de $0.7 \mu_B$ en el Cr ($S=3/2$) el cual pensamos que es debido a la fuerte fluctuación magnética en el rango de temperatura del ajuste lineal de la muestra final.

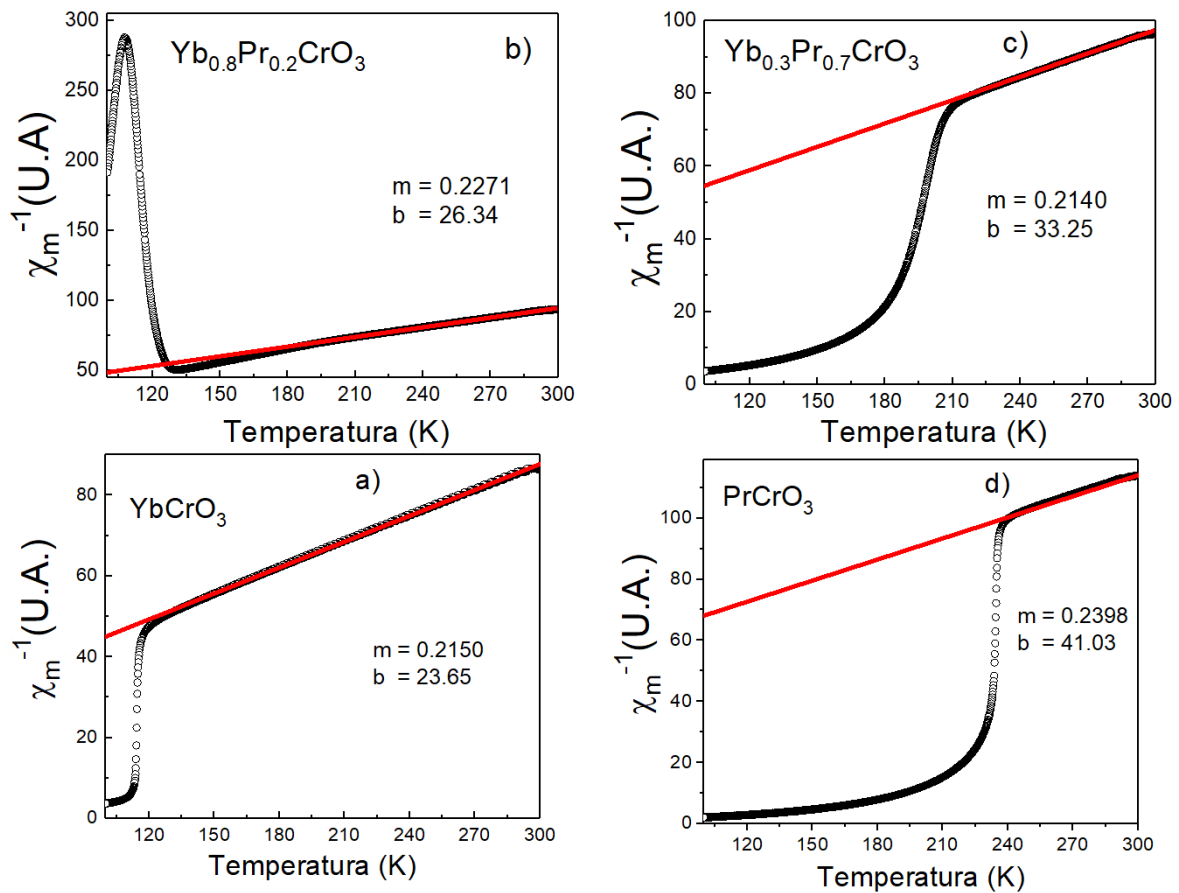


Figura 3.23 Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura y ajuste lineal a alta temperatura de la forma $Y=mX+b$ para las muestras $Yb_{1-x}Pr_xCrO_3$. a) $x=0$, b) $x=0.2$, c) $x=0.7$, d) $x=1$.

Tabla 4. Parámetros magnéticos para el sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

$x=$	$T_N(\text{K})$	$\theta(\text{K})$	$C(\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}} \text{ Sitio A}(\mu_B)$	$\mu_{\text{Cr}^{3+}}(\mu_B)$
0	119	-110	4.651	6.103	4.71	4.078
0.02	121	-112	4.708	6.140	4.766	4.154
0.04	122	-112	4.597	6.067	4.672	4.067
0.10	127	-121	4.422	5.951	4.520	3.957
0.20	136	-116	4.403	5.938	4.503	4.044
0.30	154	-116	4.312	5.876	4.421	4.055
0.50	194	-143	3.906	5.593	4.037	3.846
0.70	215	-155	4.672	6.116	4.735	4.737
1	242	-171	4.17	5.779	4.291	4.536

Medidas de magnetización isotérmica en función del campo aplicado ($H=\pm 50$ kOe) fueron tomadas a 2 K para todas las concentraciones, las medidas fueron realizadas después de enfriar las muestras desde la temperatura ambiente, hasta pasar por las T_{N1} y T_{N2} , sin campo aplicado. La figura 3.24 muestra las gráficas de $\mathbf{M}$ vs $\mathbf{H}$ a 2 K para las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x= 0.00, 0.02, 0.04, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70$ y 1.0. Para $x=0$ (YbCrO_3) la medida no muestra curva de histéresis, lo que significa que la débil contribución ferromagnética es cancelada en la configuración G del orden antiferromagnético, contrario a esto, la introducción de praseodimio en la matriz induce una aparición gradual de histéresis en concentraciones mayores a $x=0.1$, siendo mucho más apreciable en las concentraciones finales. Esta información nos lleva a pensar en la presencia de dominios ferromagnéticos coexistiendo con dominios antiferromagnéticos, además sugiere que los dominios ferromagnéticos surgen de la sub-red de PrCrO_3 diluido en la matriz de YbCrO_3 , por lo que podemos inferir que, debajo de la T_{N2} , el estado base de PrCrO_3 debe tener una contribución ferromagnética.

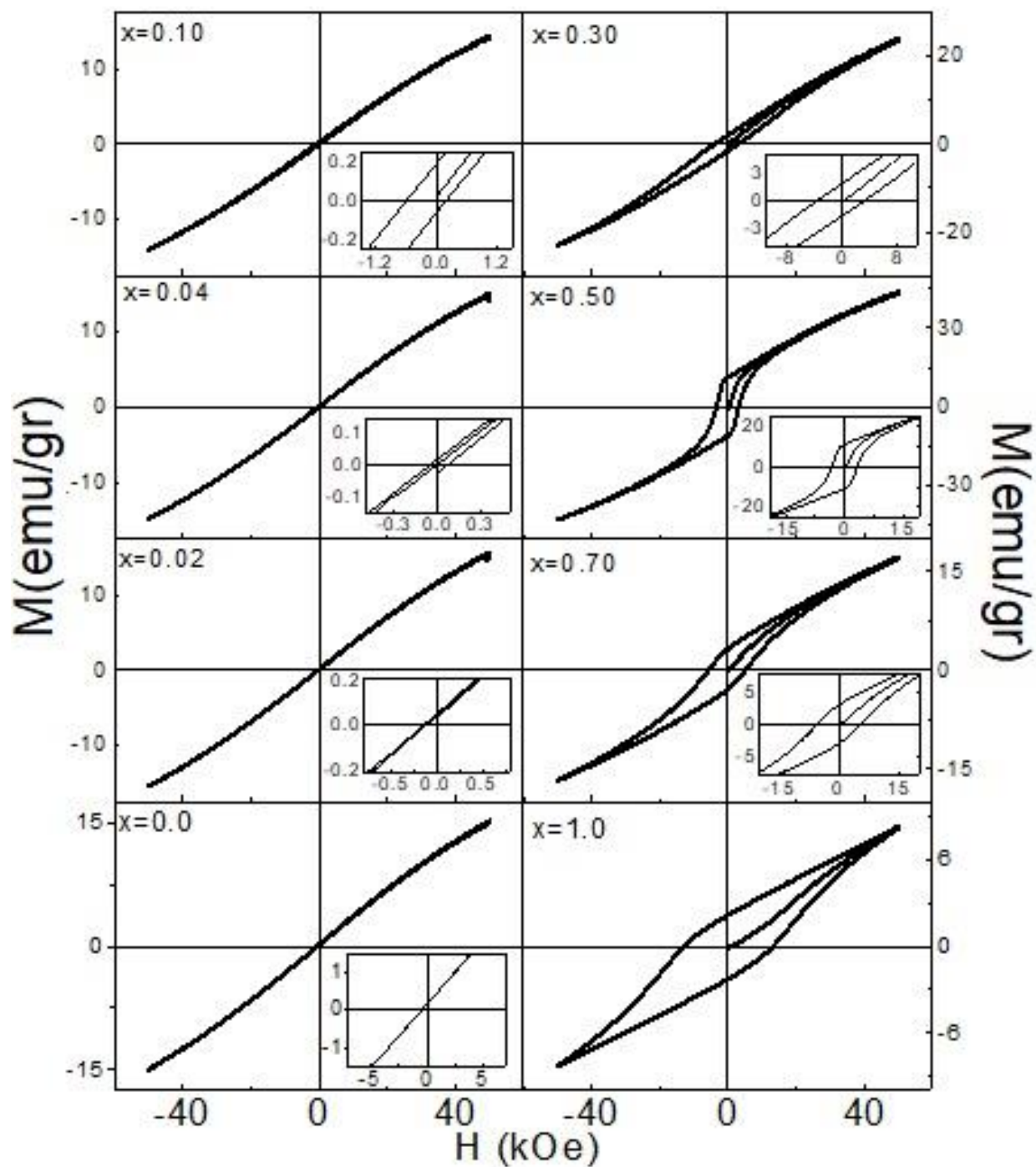


Figura 3.24 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ y 1 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.

En la figura 3.25 a) se muestra la evolución de la configuración de espín para la muestra $x=0.04$, mostrando medidas de magnetización en función del campo a 100, 60 y 2 K, además de la gráfica de magnetización contra temperatura. A 100 K se puede observar una curva de histéresis, lo que demuestra una pequeña componente ferromagnética, la cual es atribuida al ion Cr^{3+} ($G_z F_x$) ya que este comienza a ordenarse a la T_{N1} [36]. Conforme la muestra se sigue enfriando la magnetización alcanza un máximo y empieza a disminuir, pero la histéresis, observada a 100 K, ya no está presente en las gráficas de $\mathbf{M}$ vs $\mathbf{H}$ a 60 y 2K, por lo que se plantea dos posibles escenarios para explicar su desaparición:

- a) se produce una reorientación de los momentos del Cr que termina por cancelar ese pequeño ferromagnetismo entre la T_{N1} y la $T_{\min}$.
- b) El débil ferromagnetismo de los momentos del Cr, es cancelado por su contraparte en los momentos del Yb los cuales tienden a alinearse de manera antiparalela ($\downarrow F_x^{\text{Cr}}: \uparrow F_x^{\text{Yb}}$).

Sin embargo, como ya se comentó anteriormente, estas suposiciones solo podrán ser confirmadas con nuevos estudios de difracción de neutrones en ambos sistemas.

En la figura 3.24 se puede observar que el desarrollo de las curvas de histéresis está acompañado por el efecto de bias de intercambio, ya que al observar las zonas de campo magnético débil se aprecia una falta de simetría, respecto al eje y, en las curvas. Para las muestras $x \geq 0.04$ es claramente visible, a 2 K, que hay un corrimiento hacia valores negativos en las curvas de histéresis, lo que nos hace pensar que los dominios ferromagnético y antiferromagnético se encuentran en una estrecha relación, lo que lleva a una nueva anisotropía unidireccional, mostrada como una anisotropía en el campo coercitivo H_c . Esta nueva anisotropía fue discutida por Kumar [11] en ortocromitas, manganitas y otros compuestos cerámicos.

Se sabe que el efecto de las vías de intercambio ocurre cuando dominios ferromagnéticos y antiferromagnéticos están unidos a través de una interface [63]. En la figura 3.25 b) se presentan los comportamientos del campo de anisotropía magnética H_{EB} y de la magnetización remanente M_{EB} en función del contenido de praseodimio a 2K. H_{EB} se obtiene mediante la fórmula $H_{EB} = (H^+ + H^-)/2$, donde H^+ y H^- representan los campos coercitivos de valores positivos y negativos respectivamente; de manera análoga $M_{EB} = (M^+ + M^-)/2$ donde M^+ y M^- representan las magnetizaciones remanentes de valores positivos y negativos. Para $x=0.04$ H_{EB} es pequeño y negativo, gradualmente decrece hasta $x=0.30$ para posteriormente aumentar y desaparecer completamente en la composición equimolar $x=0.5$. Por otra parte, M_{EB} aumenta gradualmente hasta alcanzar su máximo en $x=0.3$ para posteriormente disminuir al aumentar el contenido de Pr. Es importante notar que tanto H_{EB} como M_{EB} persisten a concentraciones mayores de $x=0.5$, lo que significa que dominios ferromagnéticos principalmente de la sub-red de PrCrO_3 coexisten

con dominios antiferromagnéticos de la sub-red de YbCrO_3 a través de una interface que induce los efectos de anisotropía de intercambio en las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$.

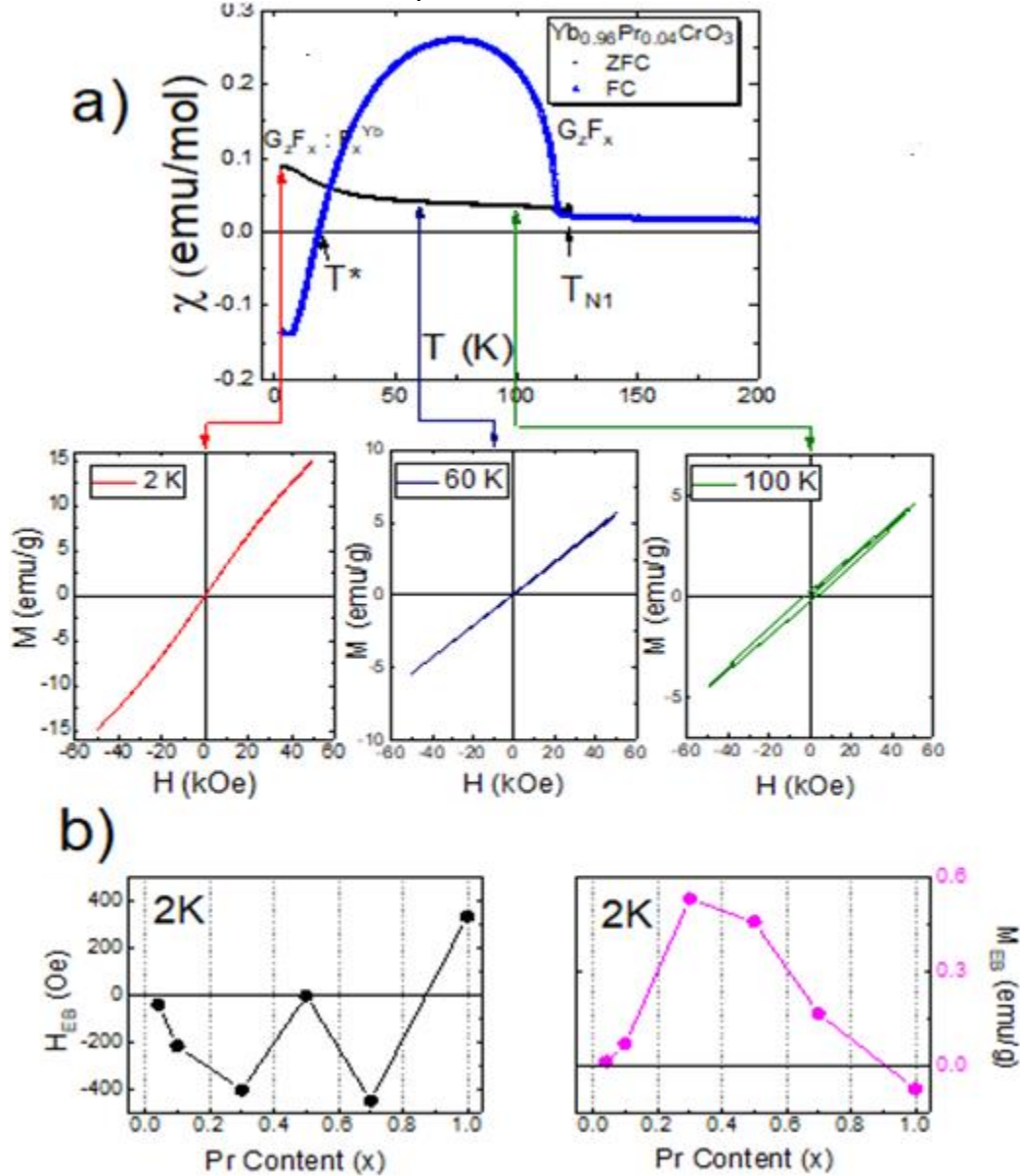


Figura 3.25 a) gráfica de χ contra T en FC y ZFC junto con medidas de M contra H a 2, 60 y 100 K para $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ con $x=0.04$. La T^* indica la temperatura a la que ocurre la reorientación de espín. b) campo de anisotropía de intercambio (H_{EB}) y magnetización remanente asimétrica (M_{EB}) en función del contenido de Pr.

Todos estos resultados obtenidos sobre el sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ fueron la base de un artículo científico, publicado en la revista Applied Physics A en junio del 2020 y el cual se presenta en el anexo A.

3.2 Estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas y magnéticas de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$.

El segundo sistema trabajado es la ortocromita PrCrO_3 , pero en esta ocasión el dopaje se realice en el sitio B de la perovskita. La sustitución se realiza con un ion de valencia distinta a la original ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) por lo que se espera que la solubilidad esté limitada. Para la integración del Cu dentro de la estructura de PrCrO_3 se escoge el método de sol gel, ya que su característica de generar partículas muy pequeñas suponemos favorecerá la sustitución.

Como ya se mostró en el diagrama de la figura 2.2, la síntesis de las muestras se realizó en 5 etapas principales, las cuales fueron:

- 1^{ro} dilución de los nitratos con agua des-ionizada y hexamethylenetetramine.
- 2^{do} agitación a temperatura ambiente por 24 hrs generándose una solución.
- 3^{ro} tratamiento térmico en recipiente cerrado a 130 °C por 3 hrs para la obtención de un gel
- 4^{to} el gel es deshidratado a 200 °C en recipiente abierto.
- 5^{to} finalmente se dan dos procesos de sinterizado a los polvos de sol gel, un primer sinterizado a 800°C y un segundo a 1300 °C con lo que obtenemos nuestras muestras finales.

Las muestras fueron estudiadas sistemáticamente obteniendo información de su estructura y microestructura, así como las especies químicas presentes en ellas y finalizando con sus propiedades magnéticas y eléctricas.

3.2.1 Síntesis y evolución de las fases de la muestra PrCrO_3 .

Ya se comentó que para la síntesis de este material se utiliza el agente acomplejante hexamethylenetetramine (HMTA), hasta donde tenemos conocimiento no se ha reportado la síntesis de cromitas de tierra raras por el método de sol gel utilizando este agente acomplejante, por lo que estos resultados se reportan por primera vez, sin embargo, primero se debe de confirmar el éxito de la síntesis por este método, por lo que la técnica de DRX es invaluable para este propósito. El patrón de difracción de rayos X de los polvos de sol gel de PrCrO_3 , tratados a 600 °C, se muestran en la figura 3.26, los resultados muestran un gran número de picos, los cuales son comparados con las bases de datos, con lo que podemos notar que solo algunos de estos picos pueden indexarse con las fases zircón (PrCrO_4) y la fase perovskita (PrCrO_3). Los picos de mayor tamaño en la figura 3.26 permanecen desconocidas para nosotros, sin embargo, ya han sido reportados, a 500 y 550 °C, mezclas de fases Monazite y zircón en PrCrO_4 [18,160] por lo que muy probablemente tengamos esas mezclas de fases, además de la posibilidad de tener remantes de los precursores usados en el método de síntesis, al igual que en la cromita de YbCrO_3 un estudio de RAMAN podría clarificar esta interrogante, sin embargo este ya no fue llevado a cabo.

La literatura sobre la síntesis de la familia $\text{RCrO}_{3+\delta}$ muestra que con el aumento de la temperatura se pasa de un material amorfo, a uno tetragonal (RCrO_4), después de la liberación de gases, y finalmente a uno ortorrómbico (RCrO_3) [87,134], por lo que para que obtengamos una síntesis completa de la muestra PrCrO_3 es necesario aplicar una mayor temperatura de calcinado. Un nuevo tratamiento térmico, en esta ocasión a 800°C , se les realiza a los polvos de sol gel de PrCrO_3 , posterior a esto una nueva DRX se lleva a cabo para determinar, si es que los hay, los cambios generados en las fases del material de estudio y cuyos resultados se presentan en la figura 3.27. Los nuevos picos obtenidos pueden ser indexados con la fase perovskita de PrCrO_3 , con una ligera impureza de Pr_2O_3 (*), con lo que se confirma que se pueden sintetizar muestras de PrCrO_3 por el método de sol gel, utilizando HMTA como agente acomplejante, realizando calcinados posteriores cercanos a los 800°C .

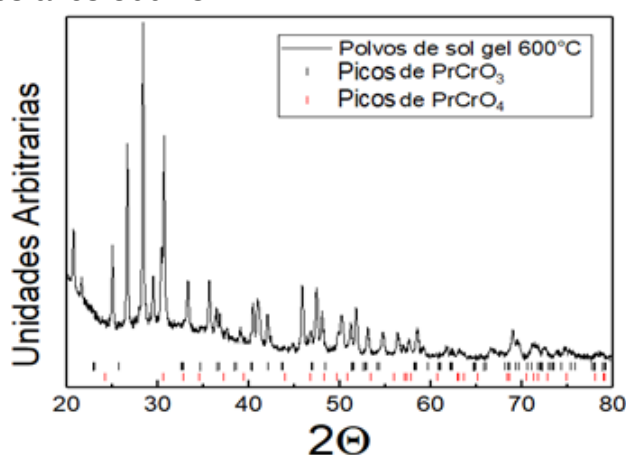


Figura 3.26 Patrón de difracción de rayos-X de los polvos de sol gel tratadas a 600°C , así como las reflexiones reportadas para PrCrO_4 y PrCrO_3 .

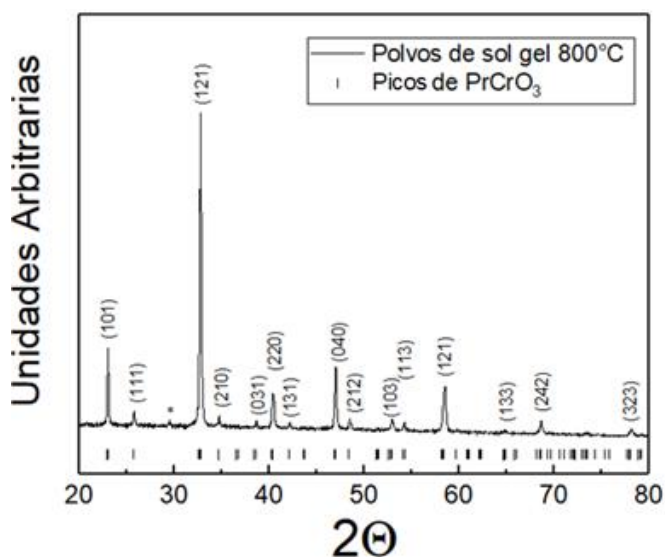


Figura 3.27 Patrón de difracción de rayos-X de los polvos de sol gel tratadas a 800°C mostrando los índices de Miller de la fase PrCrO_3 .

3.2.2 Análisis de la estructura cristalina de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$.

Una vez confirmado la obtención de muestras de PrCrO_3 , por el método de sol gel, se procede a la alteración de la estructura mediante una sustitución gradual de átomos de cromo por átomos de cobre, para llevar a cabo este objetivo se recurre nuevamente al método de sol gel, dada la característica de este método de formar nanopartículas, lo cual suponemos mejora enormemente la solubilidad del dopante. Para las muestras con dopante se utiliza nuevamente HMTA pero en esta ocasión realizando dos calcinados (800 y 1300 °C) para garantizar una mejor cristalización de los polvos, los cuales son analizados mediante DRX para obtener la confirmación de fase. Los patrones de difracción de la sustitución parcial $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.15$ se muestran en la figura 3.28, donde es claramente identificable la fase PrCrO_3 (ICSD nº 109, 352) en la totalidad de las muestras. Para $x \leq 0.1$ la ausencia de reflexiones referentes a fases de Cu nos lleva a inferir que la totalidad del cobre agregado se introduce en la matriz, sin embargo para $x=0.15$ es claramente apreciable una fase de Cu, lo que implica que se ha alcanzado el límite de solubilidad y el Cu empieza a formar su propia fase, por lo que el estudio de las propiedades de la cromita $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ se hará para $x \leq 0.1$.

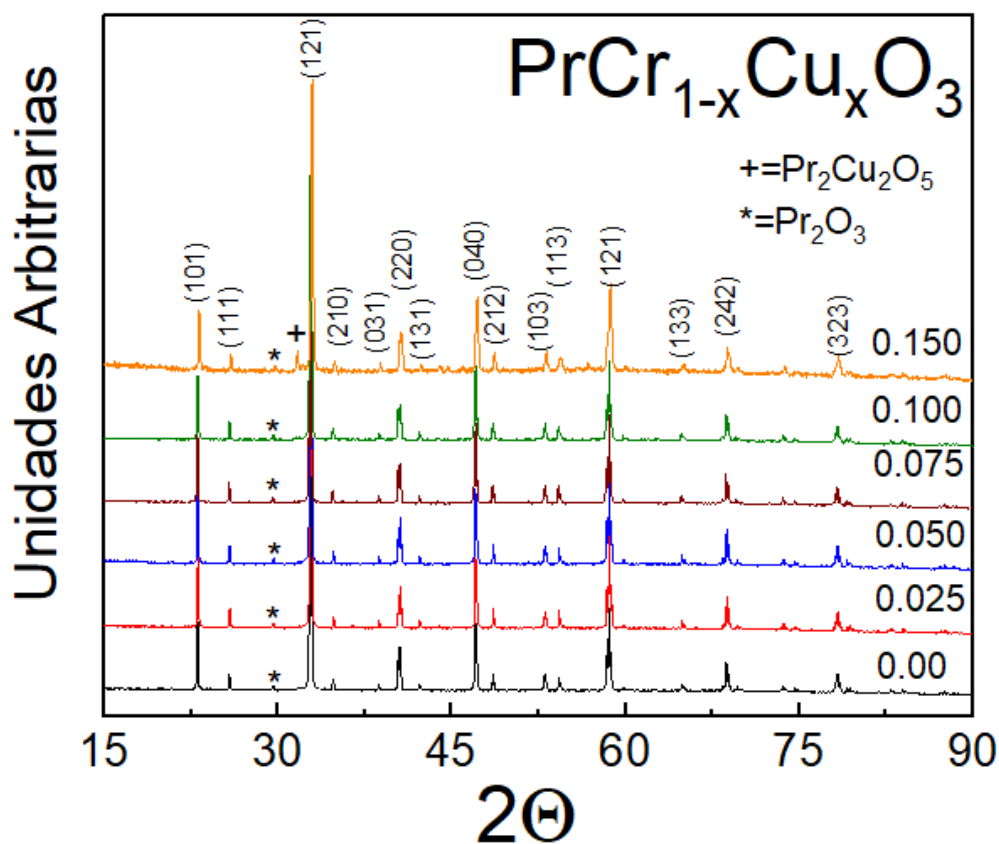


Figura 3.28 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.15$, mostrando los índices de Miller de los diferentes planos de la celda del compuesto.

Es de esperar que las sustituciones parciales realizadas generen alteraciones en la estructura de PrCrO_3 particularmente en los parámetros de red de la celda unitaria, experimentalmente estas alteraciones pueden ser observados como cambios en la posición de los picos en los patrones de difracción, sin embargo al realizar un acercamiento al pico principal de la fase PrCrO_3 (figura 3.29) podemos notar que prácticamente no existe corrimiento del mismo al aumentar el contenido de dopante.

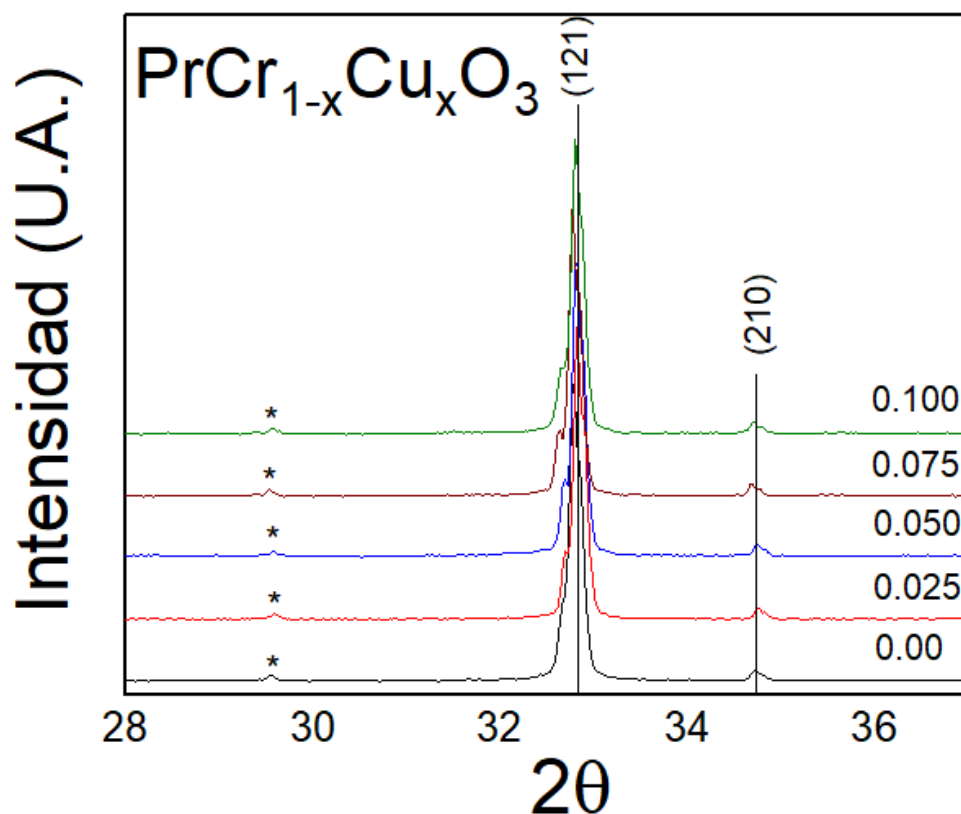


Figura 3.29 Intervalo de 28 a 37 grados en 2θ de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$. Donde la línea negra representa una guía para el ojo.

Para poder cuantificar de manera precisa los cambios que está provocando el cobre dentro de la celda unitaria es necesario realizar un análisis más a fondo, es por ello que se realiza un análisis de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld para cada una de las muestras. El ajuste realizado para $x = 0.1$ se presenta en la figura 3.30 en donde podemos observar que los picos presentes en el patrón de difracción están correctamente asociadas a la fase principal, además de que las intensidades experimental y calculada coinciden bastante bien en la mayoría de los casos, con lo que obtenemos valores aceptables en los parámetros de confiabilidad, lo que nos habla de buenos ajustes, tanto en esta como en el resto de las concentraciones trabajadas, y cuyos resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.

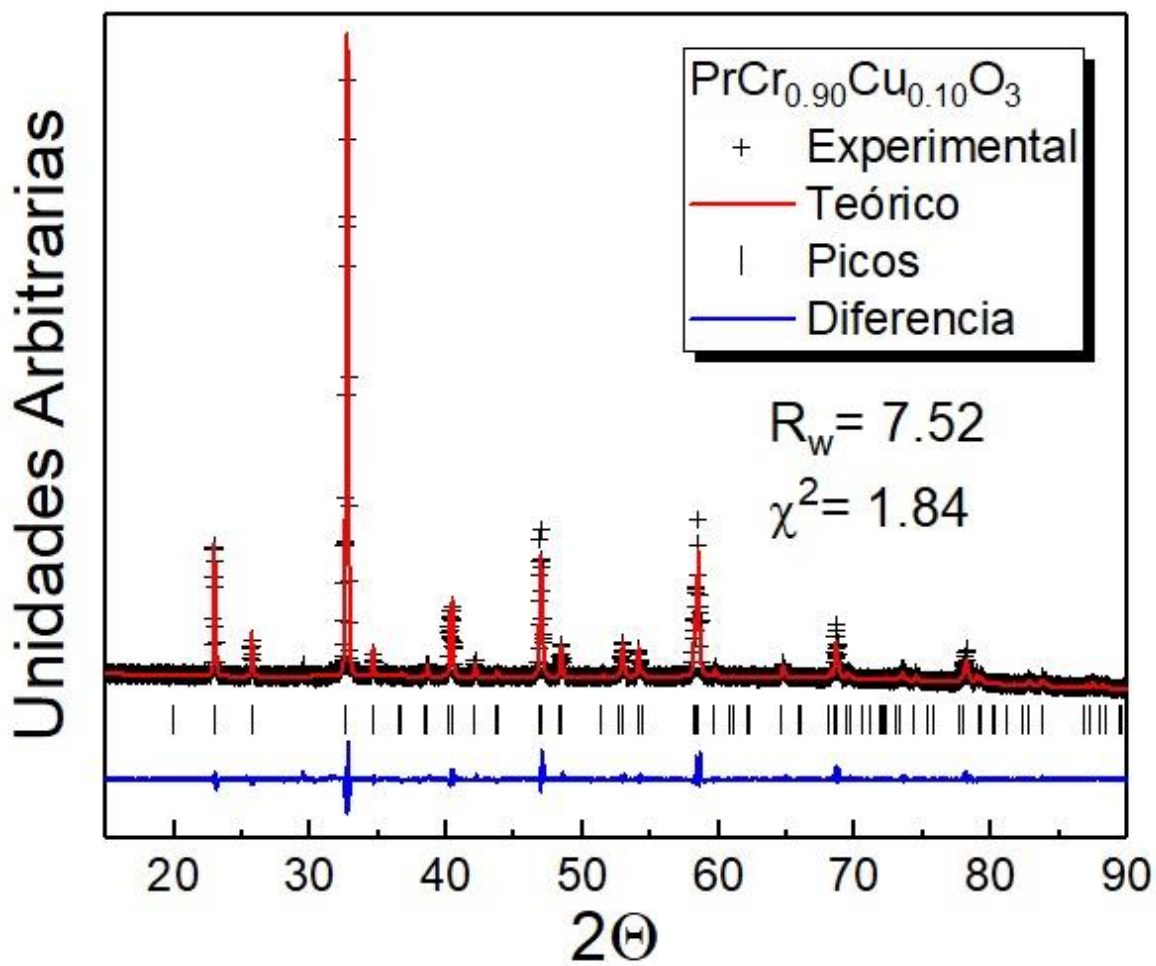


Figura 3.30 Patrón de difracción teórico (rojo) y experimental (+) de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, así como la diferencia entre ellos. Entre los patrones y la diferencia se muestra la localización teórica de los picos.

Tabla 5. Parámetros estructurales a temperatura ambiente para el Sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

X=		0.0	0.025	0.050	0.075	0.10
<i>a</i>(Å)		5.4831(2)	5.4861(2)	5.4870(2)	5.4897(2)	5.4918(2)
<i>b</i>(Å)		7.7186(2)	7.7206(3)	7.7219(3)	7.7206(3)	7.7222(3)
<i>c</i>(Å)		5.4539(2)	5.4553(2)	5.4557(2)	5.4559(2)	5.4572(2)
<i>V</i>(Å³)		230.81	231.07	231.15	231.24	231.44
<i>Pr</i>	X	0.0363(7)	0.0369(7)	0.0372(7)	0.0380(7)	0.0386(6)
	Y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	Z	0.9912(7)	0.9914(8)	0.9909(7)	0.9905(8)	0.9911(6)
<i>O₁</i>	X	0.4850(8)	0.4810(8)	0.4803(8)	0.4789(8)	0.4781(8)
	Y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	Z	0.0845(8)	0.0820(8)	0.0840(8)	0.0826(8)	0.0803(8)
<i>O₂</i>	X	0.3011(7)	0.3027(8)	0.3020(7)	0.3029(8)	0.3046(7)
	Y	0.0205(7)	0.0205(8)	0.0205(7)	0.0208(8)	0.0207(7)
	Z	0.7081(7)	0.7054(8)	0.7040(7)	0.6980(8)	0.6950(7)
<i>R_{wp}</i>(%)		8.02	9.22	8.13	8.67	7.52
<i>R_{Exp}</i>(%)		3.59	3.79	4.04	3.9	4.07
<i>χ</i>		2.23	2.43	2.01	2.22	1.84

Analizando la información presente en la tabla 5 podemos notar que los parámetros de red en el extremo $x = 0.0$ coincide con los valores reportados, tanto en muestras hechas por reacción al estado sólido como por otros métodos [137,138]; al comparar

estos valores con los obtenidos en el resto de las concentraciones podemos observar una presión química isotrópica ya que los 3 parámetros de red aumentan su tamaño, generando un aumento en el volumen de la celda unitaria, esta presión química isotrópica coincide con lo reportado en otras sustituciones del sitio B [36,139,140]. Este aumento en el volumen de la celda es de esperarse de la sustitución de átomos de Cr^{3+} (radio iónico de 0.75 Å) por átomos Cu^{2+} con un tamaño ligeramente mayor (radio iónico 0.87 Å). Es importante resaltar que, aunque la tendencia general es a un aumento de todos los parámetros de red, hay una ligera disminución para el parámetro b en $x = 0.075$ lo que da indicios de una posible alteración en el ambiente atómico dentro de la estructura cristalina, sin embargo esto tendrá que ser confirmado por XPS más adelante (figura 3.31).

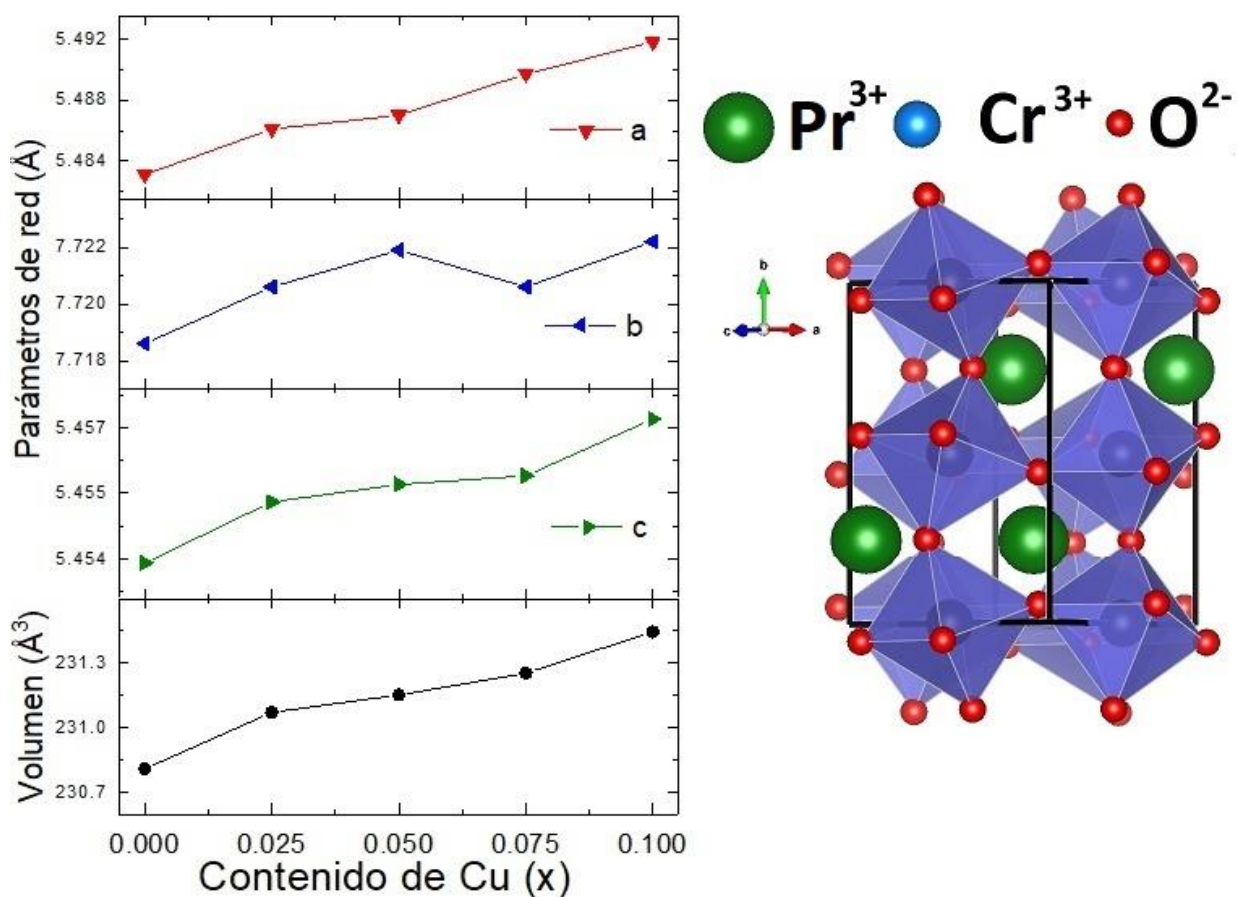


Figura 3.31 Variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria conforme varía la concentración de cobre (x) en el sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

3.2.3 Morfología por SEM de la solución sólida $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$.

Ya se ha establecida la estructura cristalina de la sustitución parcial, así como las afectaciones producidas en la celda unitaria al aumentar la concentración del dopante, pero aún hay aspectos desconocidos en el material como es la microestructura, características como las aglomeraciones y tamaño de partícula son relevantes ya que, particularmente esta última, pueden afectar fuertemente las propiedades físicas del material (como el magnetismo), por lo que un estudio, mediante microscopio electrónico, para conocer estos aspectos en cada una de las muestras es de suma importancia. Imágenes de SEM de la muestra PrCrO_3 tratada a 800°C se presentan en la figura 3.32 en donde podemos observar que los polvos están formados por partículas muy pequeñas de forma semiesférica y homogéneas (a), mientras que, al observar la distribución de tamaños (b), confirmamos que tenemos partículas nanométricas principalmente en el rango de los 80-100 nm. Es importante mencionar que mientras el tamaño de las partículas concuerda con lo reportado para otras cromitas de tierras raras, sintetizadas por el método de sol gel, la forma es ligeramente diferente ya que usualmente se reportan como partículas ovaladas [159,161]. Al tomar nuevas imágenes a la muestra (figura 3.33), pero ahora tratada a 1300°C notamos que tanto la forma como el tamaño de las partículas sufren una alteración con el incremento de la temperatura, ya que las partículas tienden hacia una forma rectangular (a) mientras que el tamaño aumenta y se encuentra principalmente alrededor de los 350 nm (b), lo cual era de esperarse ya que se ha reportado este incremento de tamaño en otras cromitas [162].

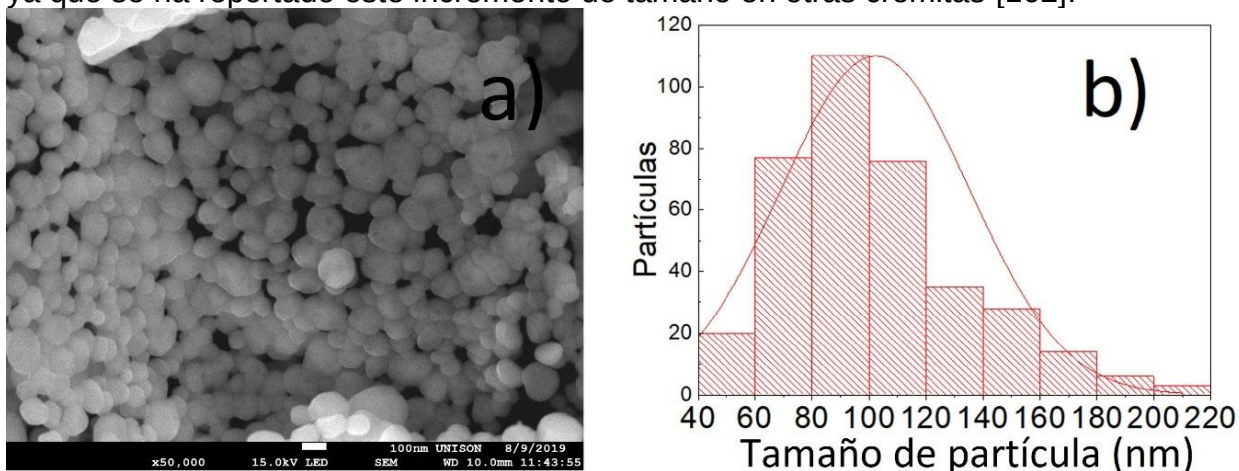


Figura 3.32 a) Imágenes de SEM de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 800°C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 800°C .

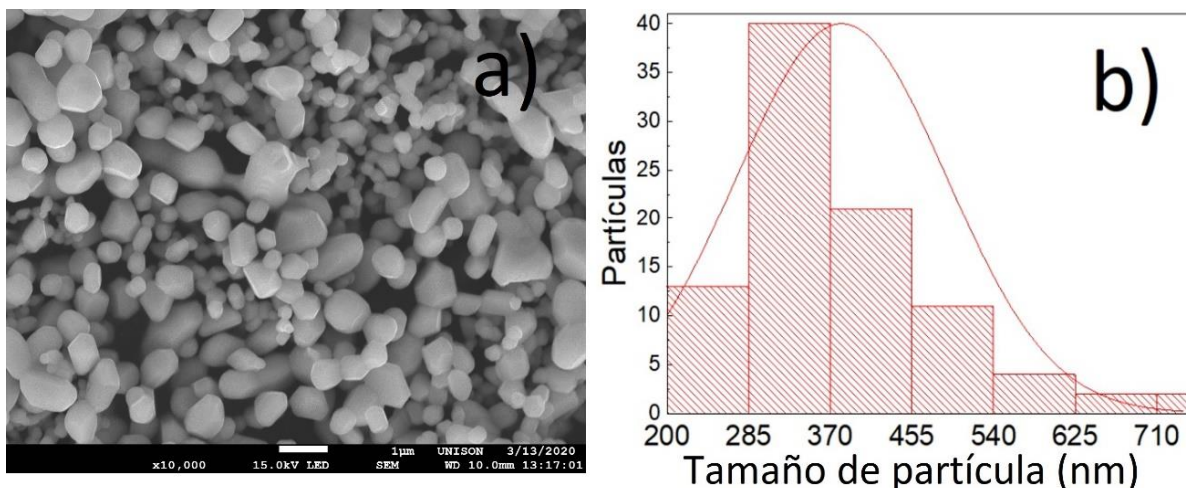


Figura 3.33 a) Imágenes de SEM de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 1300 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra PrCrO_3 sinterizadas a 1300 °C.

Como se observó en DRX la introducción del cobre en la estructura del PrCrO_3 generó alteraciones en los parámetros de red y el volumen de la celda, pero posiblemente también generó alteraciones en su microestructura, lo cual puede ser observado mediante imágenes de SEM de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Al observar las imágenes de la muestra con $x=0.025$ (fig 3.34 a) se puede notar que la forma semiesférica de las partículas se mantiene, pero con un ligero incremento en el tamaño de las mismas, así como una mayor dispersión (b), se tiene principalmente partículas en el rango de los 120-145 nm, aunque pueden identificarse partículas cercanas a los 300 nm. Esta alteración en forma y tamaño es mucho más marcada en la muestra $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ con $x=0.05$ donde las imágenes de SEM (Fig. 3.35 a) muestran partículas muy pequeñas de forma ovalada alargadas y entrelazadas, lo que sugiere un gran transporte de masa entre las partículas, mientras que al observar la distribución de tamaños (b) notamos un claro aumento del tamaño manteniéndose principalmente entre los 200 y 250 nm.

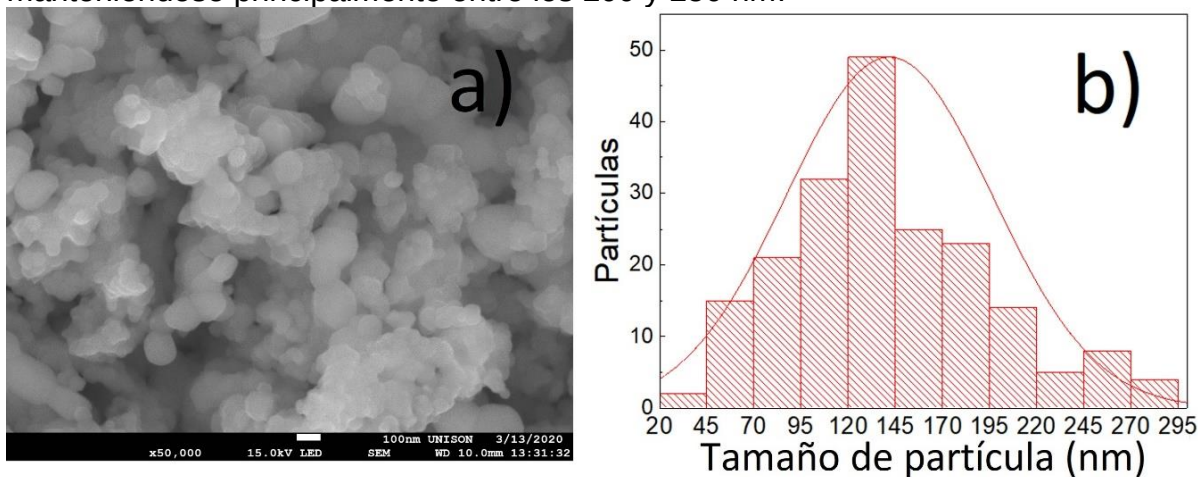


Figura 3.34 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.

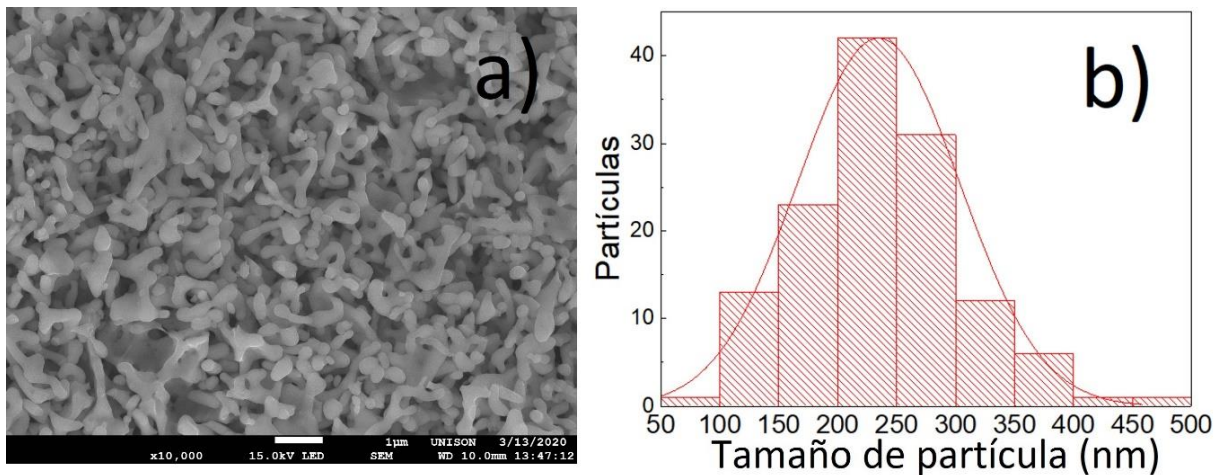


Figura 3.35 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.

A concentraciones de dopantes > 0.05 se siguen presentando partículas con forma ovalada, figuras 3.36 y 3.37), sin embargo estas no presentan un alargamiento y entrelazamiento tan marcado como las muestras con $x=0.05$, sugiriendo un menor transporte de masa entre las partículas; lo cual también se ve reflejado en la distribución de tamaño ya que para $x=0.075$ el tamaño se encuentra principalmente en la región 100-150 nm, fig. 3.36 b), mientras que con $x=0.1$ (800 °C) el tamaño se encuentra principalmente entre 105 y 140 nm., fig 3.37 b). Referente a esta última concentración ($x=0.1$) obtuvimos un resultado inesperado al tomar imágenes de la muestra tratada a 1300 °C, ya que, a diferencia de los obtenidos para la muestra $x=0$, aquí las partículas tienden a aglomerarse formando grandes bloques rectangulares, fig. 3.38 a), en el rango de las micras (b) que es un orden de magnitud mayor a la muestra $x=0$ tratada a 1300 °C.

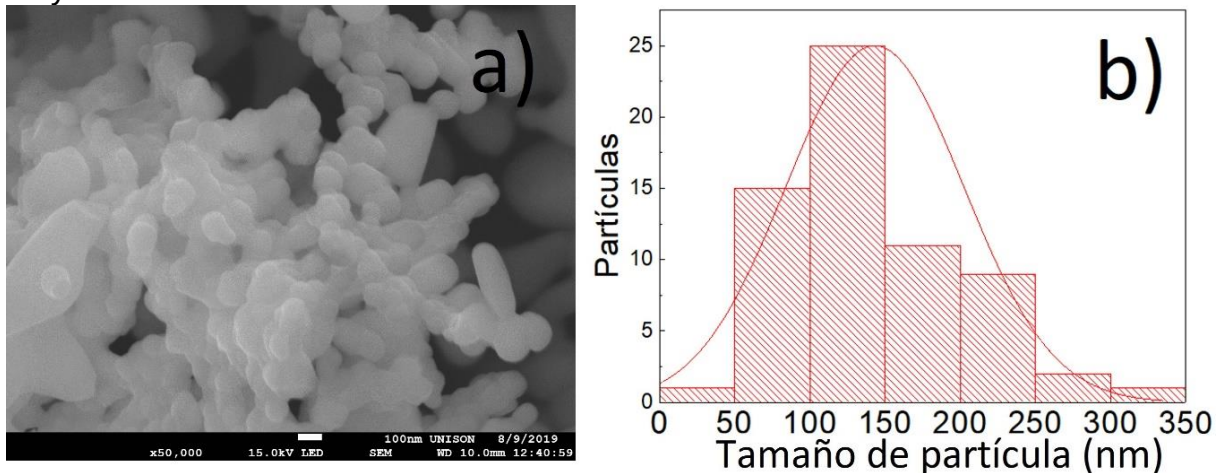


Figura 3.36 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.

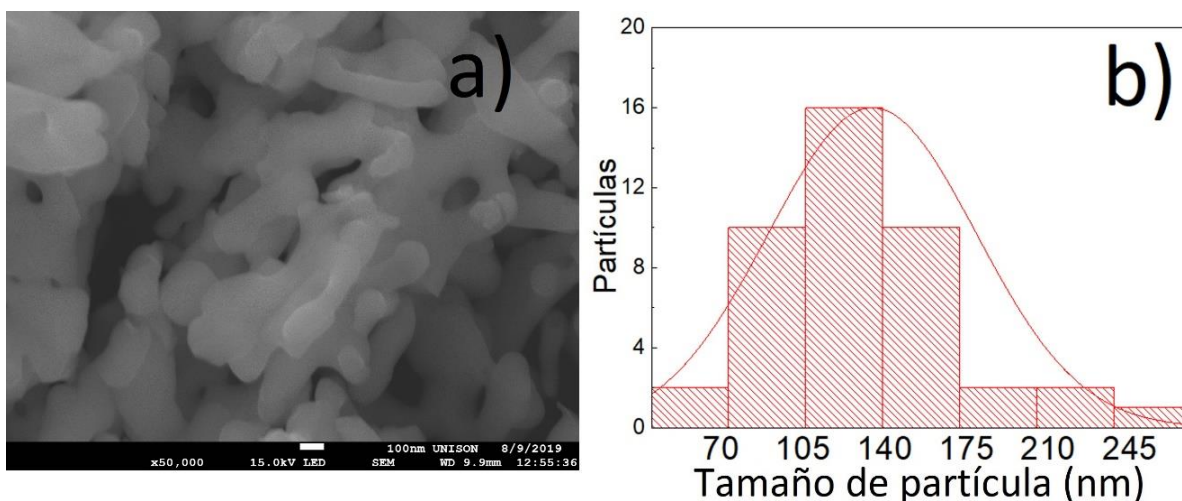


Figura 3.37 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 800 °C.

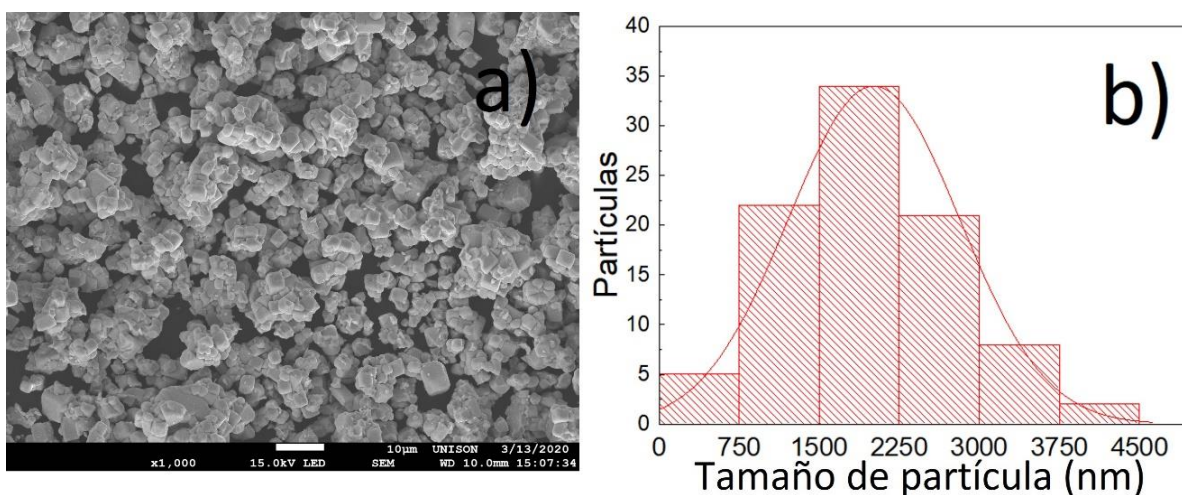


Figura 3.38 a) Imágenes de SEM de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C b) distribución de tamaños de partículas de la muestra $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C.

Para tener una visualización más clara de cómo es la evolución de los tamaños de partícula (800 °C) al ir variando la concentración del dopante, se grafican los tamaños respecto al contenido de dopante los cuales se presentan en la figura 3.39, donde es posible observar cómo al aumentar la cantidad de cobre en la matriz de PrCrO_3 se va obteniendo un aumento en el tamaño, pasando de los 100 nm. ($x=0.0$) hasta un máximo de 250 nm. ($x=0.05$) para posteriormente disminuir hasta los 140 nm. ($x=0.1$). Tanto este cambio en tamaño como en morfología de las partículas de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ implica un gran transporte de masa, esto sugiere que la introducción del Cu reduce el punto de fusión de PrCrO_3 , lo cual provoca que las partículas nanométricas se unan y crezcan en tamaño al incrementarse el contenido de dopante, hasta alcanzar el tamaño máximo en $x=0.05$ (figura 3.39). A mayores concentraciones de dopante el tamaño de las partículas tiende a disminuir,

probablemente debido a alteraciones en el ambiente electrónico de los elementos, particularmente el Cr, como se verá más adelante en los resultados de XPS.

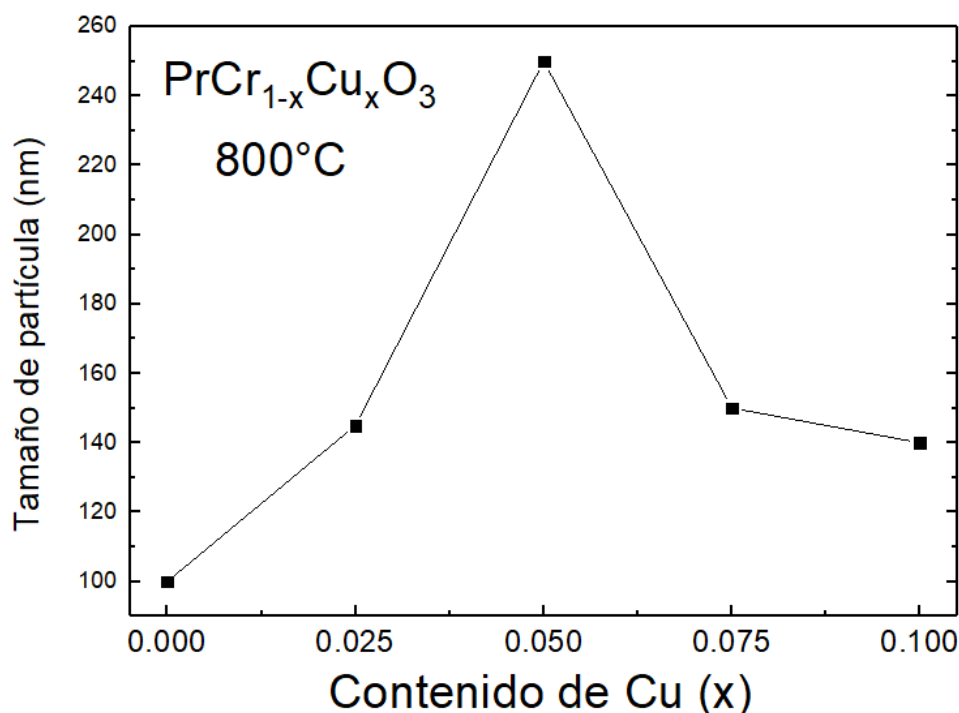


Figura 3.39 comparación de los tamaños de partícula, obtenidos de las imágenes de SEM, para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $0 \leq x \leq 0.1$.

3.2.4 Estudio de las especies químicas por espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos-X (XPS).

Con la finalidad de investigar los cambios en los estados de oxidación de las especies químicas involucradas en la muestra $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) se realiza un análisis a través de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X. La figura 3.40 muestra los espectros de baja resolución, desde 0 hasta 1300 eV, para todas las muestras, donde se pueden identificar señales (en forma de picos) a ciertas energías de enlace las cuales corresponden a los elementos presentes en las muestras (Pr, Cr, Cu, O, C), así como sus respectivos niveles de energía (s, p, d, f). Es importante mencionar que a aproximadamente a 580 eV se da la desaparición gradual de las señales de Cr, acompañado de la aparición de un pequeño pico de Cu a ~ 80 eV ($x=0.1$) a medida que se realiza la sustitución parcial de átomos de Cr por Cu.

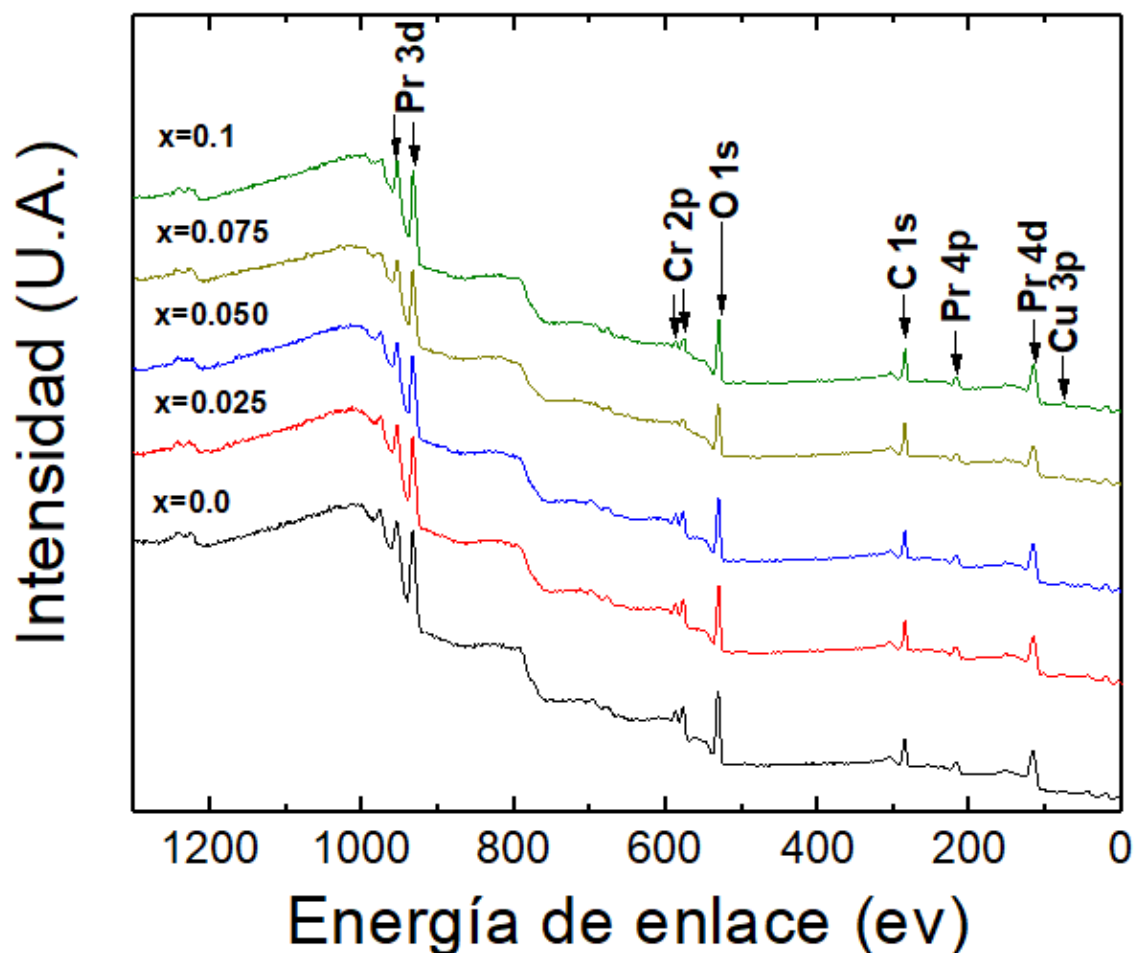


Figura 3.40 Espectro survey de XPS para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ tomada a temperatura ambiente.

Para la identificación precisa de los estados de oxidación dentro del material, es necesario contar con espectros de alta resolución de cada uno de los elementos, dichos espectros deben tomar en consideración el corrimiento químico presente debido a los átomos que los rodean, por lo que deben ser ajustados con una referencia, nuestras señales fueron ajustadas con la energía de la capa interna del átomo (CLBE) del C1s (285 eV) la cual es usada comúnmente como referencia. La figura 3.41 muestra espectros de alta resolución del oxígeno 1s para diferentes muestras de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, las señales fueron deconvolucionadas en tres picos situados a ~ 529 , 531.4 y 533.4 eV. Tres señales distintas para O 1s ya han sido reportado en otras perovskitas de tierras raras, donde la de menor energía de enlace (529 eV) corresponde a la presencia de óxido estructural es decir el oxígeno que conforma la estructura de la muestra $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. El pico a 531.4 eV corresponde a vacancias de oxígeno fuertemente relacionadas con compensación de carga durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, mientras que el pico localizado a 533.4 eV usualmente atribuido a oxígeno dissociado o grupos OH^- en la superficie [163–165]. De la figura podemos notar que el pico correspondiente al

óxido se mantiene prácticamente inalterado al aumentar la cantidad de dopante lo que muestra que no hay alteraciones en su estado de oxidación, por lo que cualquier compensación de carga, si es que la hay, no se da a través del oxígeno.

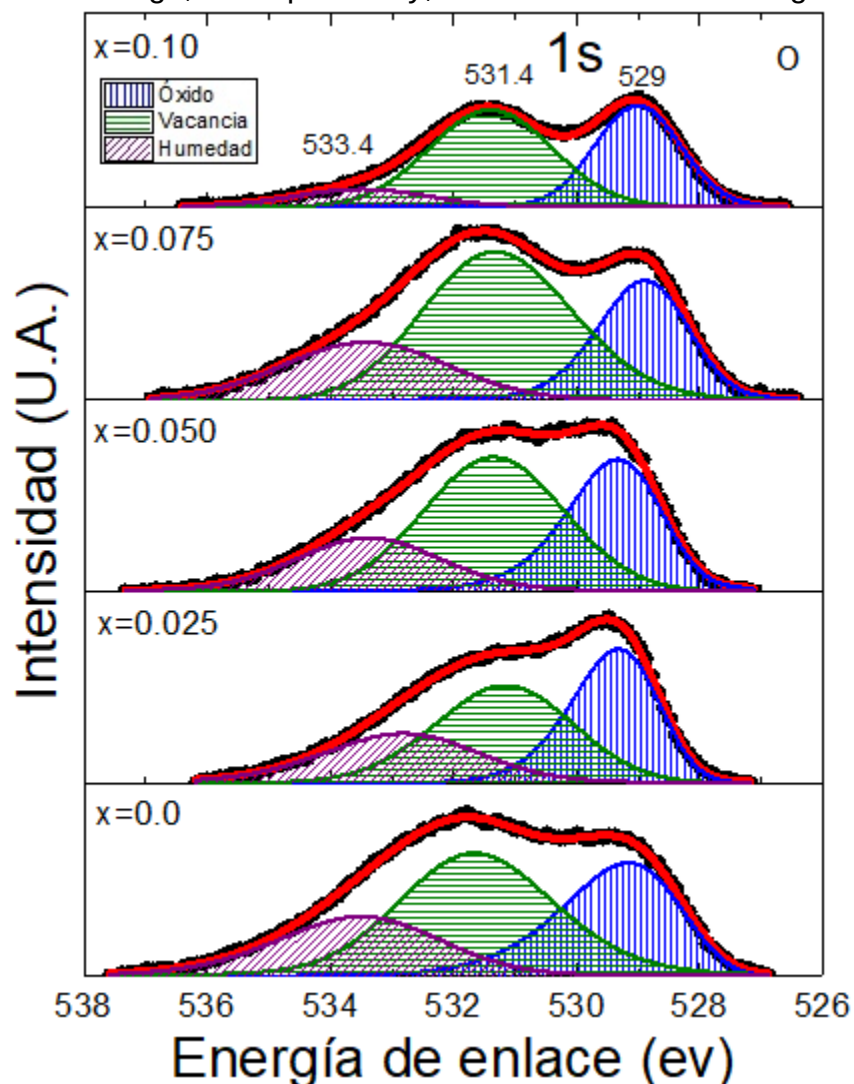


Figura 3.41 Energía de enlace (CLBE) del O 1s, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del oxígeno a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Espectros de alta resolución del praseodimio $3d_{5/2}$ y $4d_{5/2}$ para las muestras de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ se presentan en la figura 3.42. Las señales fueron deconvolucionadas en dos picos situados a ~ 933.3 y 928.4 eV para el $3d_{5/2}$, mientras que para el $4d_{5/2}$ se tienen los picos en ~ 116.6 y 111.8 eV. Tanto las señales a 933/928 como las 116/111 eV ya han sido reportadas como pertenecientes al estado Pr^{3+} tanto en la cromita PrCrO_3 como en otros compuestos con Pr [42,44,143,152]. De la figura se puede observar que no hay alteración en las señales al aumentar el contenido de dopante, por lo que el estado de oxidación del praseodimio, en nuestras muestras, se mantiene como Pr^{3+} a lo largo de todas las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Es importante

mencionar que para el Cu la señal principal corresponde a $2p_{3/2}$ la cual ha sido reportada a 933 eV [143], sin embargo, en nuestros espectros no se registra ningún pico adicional a los correspondientes al Pr^{3+} , por lo que la señal $2p_{3/2}$ del Cu se encuentra completamente apantallada por la del $\text{Pr } 3d_{5/2}$.

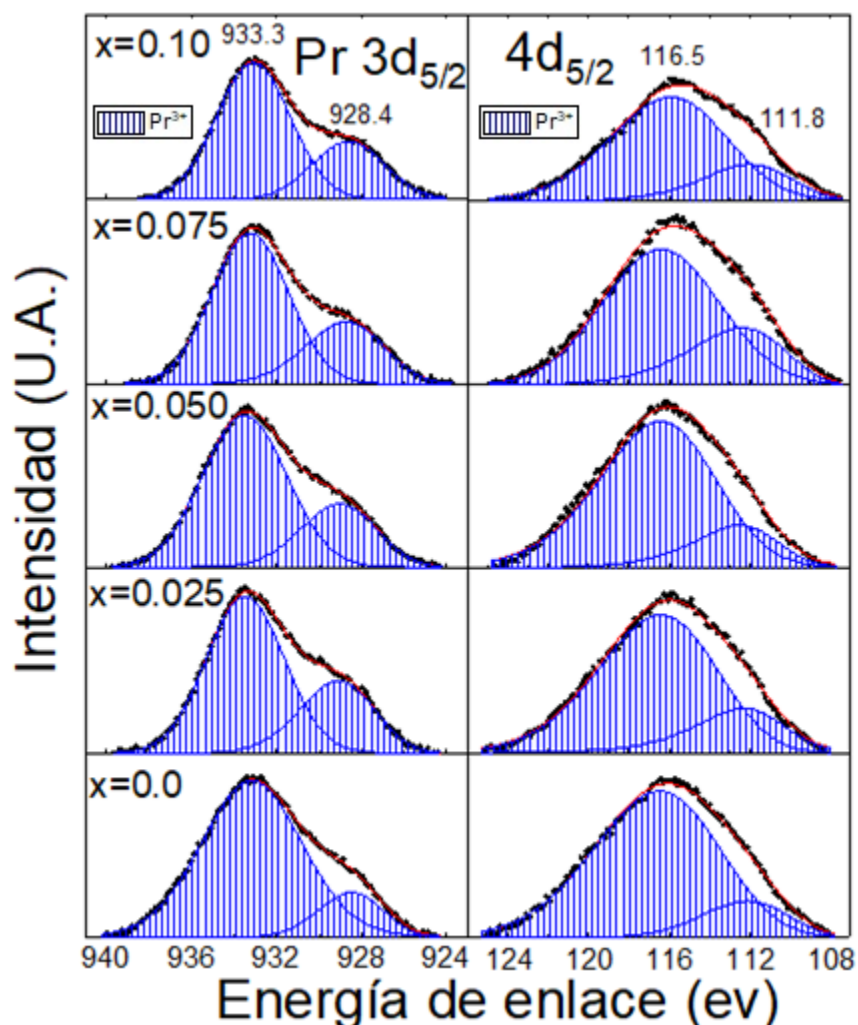


Figura 3.42 Energía de enlace (CLBE) del $\text{Pr } 3d_{5/2}$ y $4d_{5/2}$, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del praseodimio a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Como ya se mencionó anteriormente la señal $2p_{3/2}$ del Cu está completamente apantallada por lo que para realizar el análisis correspondiente de su estado de oxidación es necesario recurrir a la señal secundaria correspondiente a $3p$. La figura 3.43 muestra espectros de alta resolución del cobre $3p$ para las muestras de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, donde podemos notar como la señal del Cu $3p$ tiende a aumentar de tamaño conforme se aumenta el contenido de dopante en el material, lo que nos confirma que el cobre si se está introduciendo en la matriz de PrCrO_3 . Las señales fueron deconvolucionadas en dos picos situados a ~ 78.7 y 75.6 eV los cuales corresponden al desdoblamiento espín-órbita del estado $3p$ ($3p_{3/2}$ y $3p_{1/2}$) [143]. Es importante mencionar que al estar observando una señal secundaria de una

cantidad muy pequeña de dopante los resultados están básicamente al nivel del ruido de fondo, lo cual no solo complica la deconvolución correcta de los espectros, si no la identificación precisa de los estados de valencia del elemento en cuestión, es por eso que no podemos afirmar (a partir de estos resultados de XPS) con que estado de valencia está entrando el cobre dentro de la estructura de PrCrO_3 , sin embargo en la literatura se tienen reportados diversos compuestos con Cu^{2+} donde la señales se encuentran en el rango de 76 a 79 eV [166] por lo que suponemos que en nuestro sistema tenemos al cobre como Cu^{2+} .

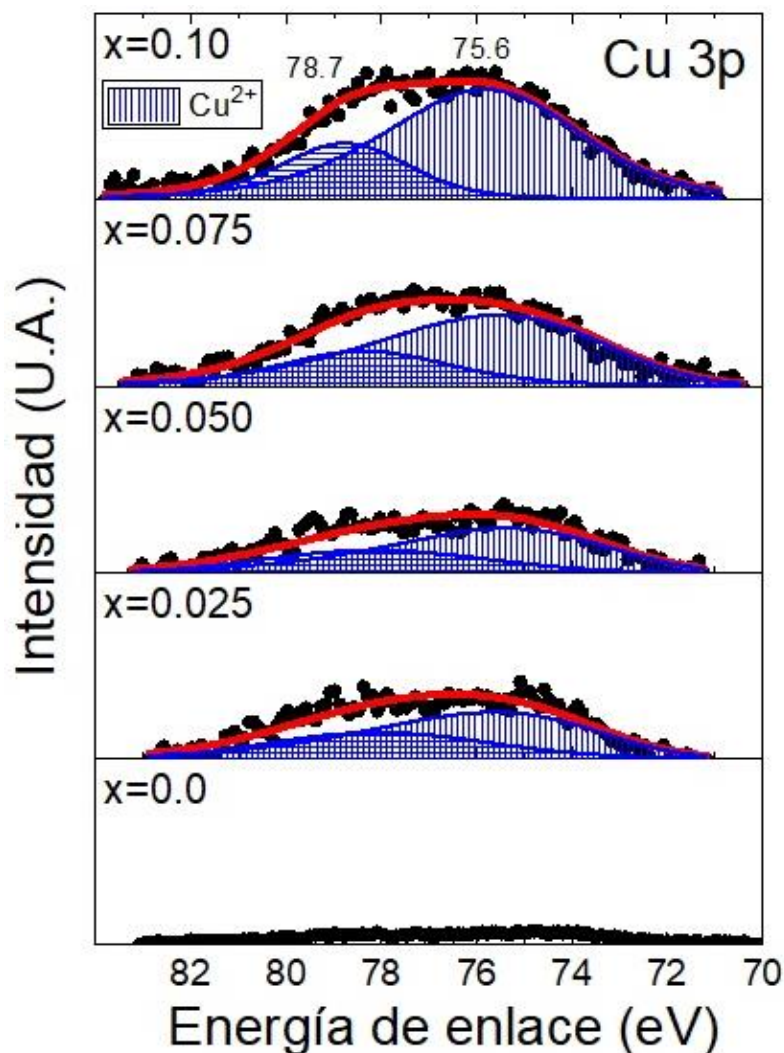


Figura 3.43 Energía de enlace (CLBE) del Cu 3p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cobre a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

El elemento principal en el sitio B de la perovskita corresponde al Cr, el cual es el más propenso a sufrir alteraciones en su estado de oxidación por la introducción de los átomos de Cu, por lo que el estudio XPS de este elemento es imprescindible. La figura 3.44 muestra espectros de alta resolución del cromo 2p para las muestras de $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, donde las señales muestran dos picos situados a ~ 576 y 585.8 eV

(picos color azul) los cuales corresponden al desdoblamiento espin-órbita del estado 2p ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) el cual es atribuido al estado de valencia Cr^{3+} , tanto el valor pico a pico (~ 9.8 eV) como las intensidades del doblete ($\approx 2/1$) concuerdan con lo ya reportado [145]. Para el caso PrCrO_3 ($x=0$) adicional a las señales de Cr^{3+} se cuenta con otras dos señales a ~ 578.4 y 588.2 eV (picos color verde), mientras que al ir dopando las muestras los picos de color verde tienden a disminuir y dar paso a unos nuevos a ~ 579.5 y 589.2 eV (picos color rosa). Recientemente análisis de XPS ha mostrado fuertes señales adicionales a la de Cr^{3+} , las cuales han sido reportadas como Cr^{6+} para YbCrO_3 y Cr^{4+} para YCrO_3 [39,146], así como Cr^{5+} en LaCrO_4 [167], en nuestro caso la asignación de un estado de valencia a los picos color verde (~ 578.4 y 588.4 eV) es complicada, debido a la complejidad y cercanía de las señales Cr^{4+} y Cr^{5+} , sin embargo su asignación queda mejor establecida como Cr^{5+} . Por otra parte los picos color rosa (~ 579.5 y 589.2 eV) son atribuidos al estado de valencia Cr^{6+} en concordancia con lo ya reportado [39,145] por lo que la introducción gradual de cobre dentro de la matriz de PrCrO_3 tiende a provocar una oxidación del cromo generando el estado Cr^{6+} a partir de una valencia Cr^{5+} . Este resultado apoya nuestra suposición de que el cobre se introduce en la matriz de PrCrO_3 como Cu^{2+} , ya que al sustituir iones Cr^{3+} por iones Cu^{2+} se genera una inestabilidad en la carga eléctrica, para mantener una compensación de carga se genera el estado de valencia Cr^{6+} .

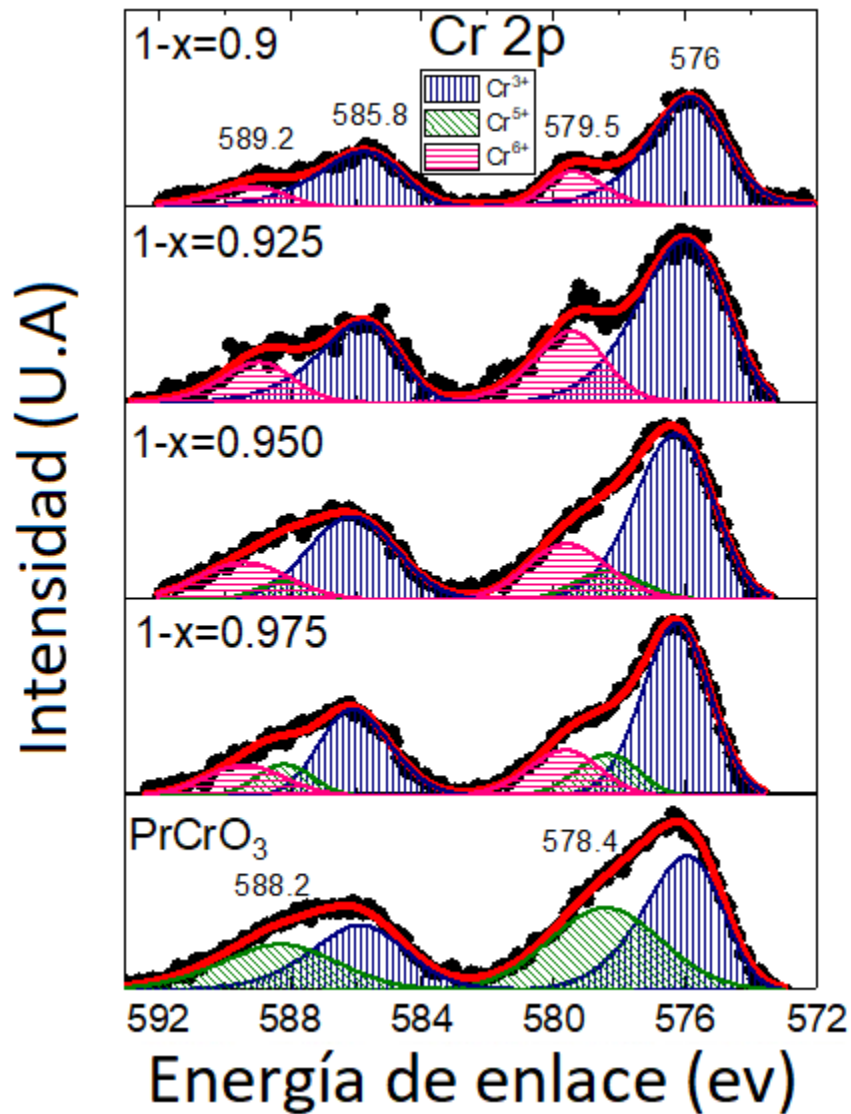


Figura 3.44 Energía de enlace (CLBE) del Cr 2p, las curvas a rayas representan los diferentes picos con que se deconvolucionó la señal del cromo a lo largo de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

3.2.5 Medidas magnéticas.

Como ya se mencionó anteriormente las cromitas de tierras raras tienen una gran variedad de propiedades físicas que ha fomentado su estudio, el PrCrO_3 no presenta la gran variedad de propiedades magnéticas como otros miembros de la familia sin embargo tiene su propio comportamiento magnético en particular, especialmente en la medida ZFC donde se ha observado un comportamiento tipo diamagnético [37,44]. La susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las medidas FC y ZFC de la muestra PrCrO_3 se presentan en la figura 3.45, dichas medidas fueron tomadas bajo un campo aplicado de 1 kOe. La susceptibilidad cuenta con una zona paramagnética a $T > 250$ K, mientras que, a

temperaturas menores (temperatura de la transición paramagnética-antiferromagnética) empiezan a ocurrir fenómenos muy relevantes. En la medida FC la susceptibilidad empieza a aumentar gradualmente ($T < T_{N1}$), este fenómeno ya es conocido y se origina por la interacción de los iones Cr^{3+} - Cr^{3+} , el aumento de la susceptibilidad se mantiene hasta alcanzar un máximo ~ 5 K, donde se ha alcanzado la saturación, este comportamiento es similar a lo ya reportado anteriormente [138,156,157]. En el caso de ZFC la susceptibilidad que obtuvimos fue la de un tipo diamagnético ya que al empezar la medida (2K) tenemos una susceptibilidad negativa con un valor de -0.53 emu/mol, conforme la muestra se calienta esta susceptibilidad negativa tiende a disminuir gradualmente hasta volverse cero a 226 K como se observa en el recuadro de la figura 3.45, finalmente al seguir calentando la muestra la susceptibilidad se vuelve positiva hasta tomar un valor similar al de la medida FC alrededor de los 240 K (T_{N1}), donde nos encontramos en la región paramagnética del material.

Analizando estas medidas magnéticas es posible notar una clara separación entre las medidas FC y ZFC por debajo de la $T_{N1} \sim 240$ K. Este hecho está relacionado con la anisotropía magnetocristalina debido a la distribución aleatoria de los momentos magnéticos totales en los compuestos policristalinos en bulto, lo cual depende en gran medida del método de preparación. Por ejemplo, un estudio antiguo en monocristales de PrCrO_3 [168] y posteriormente en muestras policristalinas preparadas por reacción al estado sólido han mostrado susceptibilidad positiva a ZFC [24]. Sin embargo, estudios recientes en muestras nanométricas policristalinas de PrCrO_3 preparadas por rutas químicas han mostrado una susceptibilidad negativa a ZFC por debajo de T_{N1} [37,44,155].

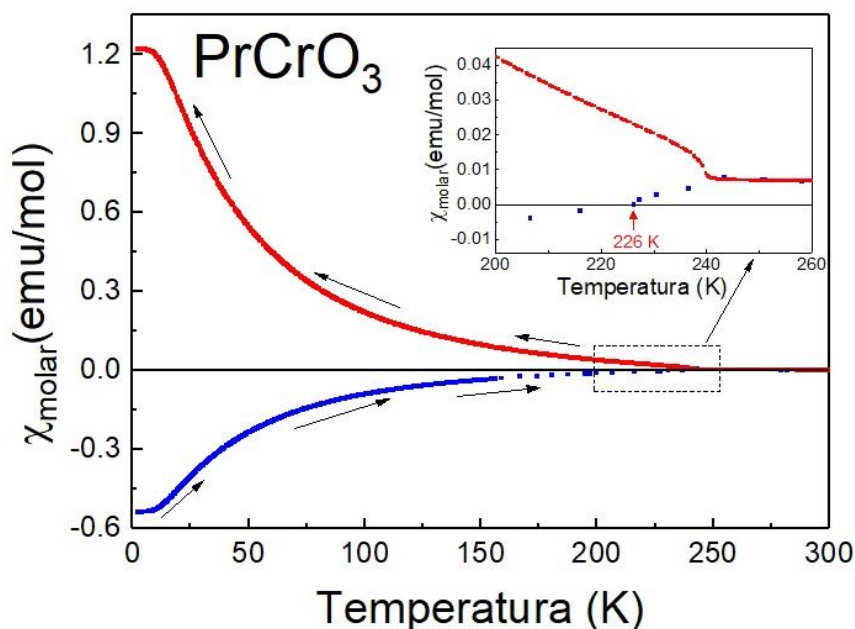


Figura 3.45 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (azul) de PrCrO_3 . En el interior aumento de la susceptibilidad alrededor de la T_{N1} mostrando el punto en el que la medida se vuelve negativa.

Para tener una noción más clara de la T_{N1} se recurre a la derivada de la susceptibilidad magnética molar respecto de la temperatura, ya que es sabido que en dicha medida se presenta un mínimo local al darse la transición paramagnética-antiferromagnética (figura 3.46), donde al observar los resultados podemos observar dicho mínimo local a los 239 K, sin embargo a una temperatura mucho menor podemos notar un segundo mínimo pero ahora a los 20 K el cual está fuertemente relacionado a una segunda transición magnética (T_{N2}) resultado de la interacción magnética entre Pr-Pr [30,37,138].

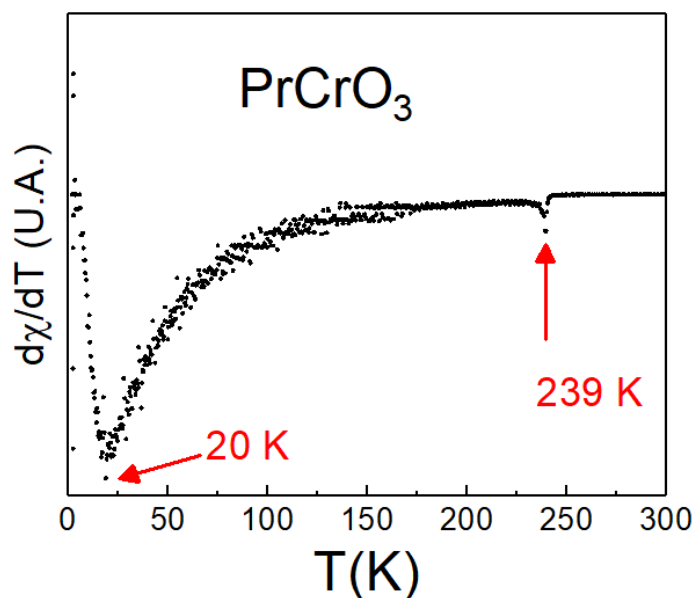


Figura 3.46 Derivada de la susceptibilidad molar de PrCrO_3 mostrando las dos anomalías relacionadas con la T_N .

El comportamiento de la susceptibilidad magnética una vez que se empieza a introducir el cobre en la estructura es similar al de PrCrO_3 , se tiene una transición paramagnética-antiferromagnética a temperaturas entre 200 y 250 K. En la medida FC se tiene un aumento gradual de la susceptibilidad conforme disminuye la temperatura, hasta alcanzar la saturación ~ 5 K. En la medida ZFC se sigue presentando un comportamiento tipo diamagnético ($T < T_{N1}$), al inicio de la medida (2K) se tiene el mínimo de susceptibilidad, la cual tiende a cero conforme la muestra se calienta, para finalmente atravesarlo tomando valores positivos de susceptibilidad (similares a los de la medida FC) a una temperatura cercana a la T_{N1} (figura 3.47). Sin embargo, tanto la temperatura a la que ocurre ese diamagnetismo, como los valores mínimos alcanzados varían bastante entre las muestras, se puede observar (ZFC) que a 2 K se tiene el mínimo de susceptibilidad en cada una de las muestras, este mínimo tiende a disminuir conforme se incrementa el contenido de Cu, pasando de -0.03 emu/mol en $x=0.025$ hasta -1.06 emu/mol para $x=0.075$, para posteriormente aumentar a -0.75 emu/mol para $x=0.1$; conforme la muestra se calienta esta susceptibilidad negativa tiende a volverse cada vez más pequeña hasta alcanzar el cero a una cierta temperatura como se observa en los recuadros

de la figura 3.47, donde la tendencia es a aumentar su valor conforme se aumenta el contenido de Cu pasando de una temperatura de 96 K en $x=0.025$ hasta 217 K en $x=0.075$ para posteriormente disminuir ligeramente a 203 K. Finalmente al aumentar la temperatura las medidas ZFC toman valores similares a los de FC cerca de la T_{N1} en donde ya se entra en la región paramagnética de las muestras.

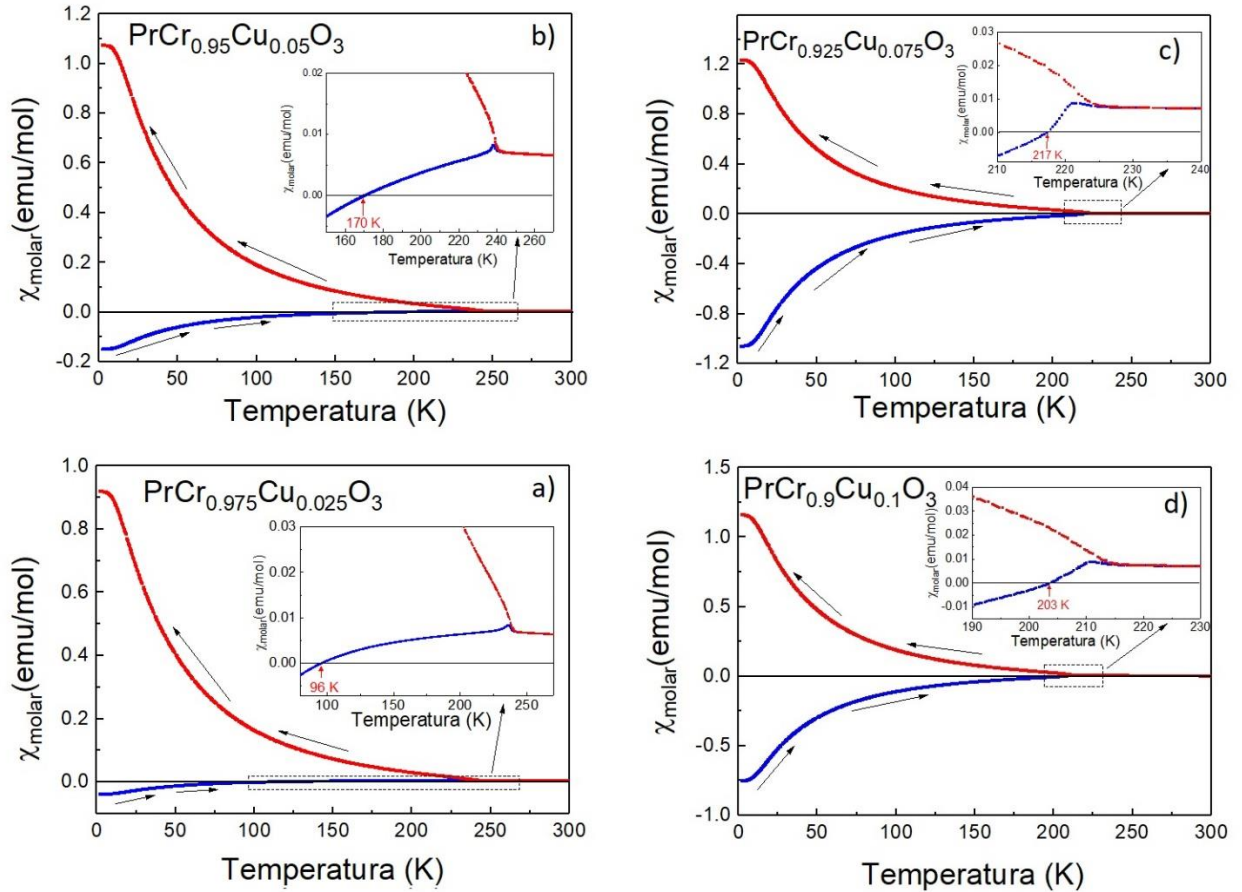


Figura 3.47 Susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura en los modos FC (rojo) y ZFC (azul) de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a) $x=0.025$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$. En el recuadro aumento de la susceptibilidad alrededor de la T_{N1} mostrando el punto en el que la medida se cambia de signo.

Este comportamiento tipo diamagnético en la medida ZFC ya ha sido reportado a bajas temperaturas y bajo campo aplicado (0.1 kOe.) y tiende a desaparecer conforme el campo magnético aumenta [37]. Anteriormente esta magnetización reversible (paramagnético-diamagnético) estaba atribuido a orientación antiparalela del débil ferromagnetismo de los momentos magnéticos de los iones Cr^{3+} y Pr^{3+} [37,44,97,169] sin embargo la correcta interpretación de esta señal tipo diamagnético es complicada, además de que en la literatura existen declaraciones contradictorias al respecto [170,171]. Muchos materiales ferromagnéticos han mostrado señales diamagnéticas a bajo campo aplicado, sin embargo nueva evidencia indica que este fenómeno está relacionado a un fenómeno de naturaleza

intrínseca en materiales ferrimagnéticos, como las ortocromitas [155] N. Kumar et al [172] señalaron un fenómeno que surge de un pequeño campo atrapado en el imán superconductor, que induce la aparente respuesta diamagnética con un campo magnético aplicado bajo en el modo ZFC. Sin embargo, nuestros resultados parecen indicar que este comportamiento es intrínseco e inducido por un campo interno dentro de la red cristalina. Nuestra hipótesis se basa en dos observaciones experimentales. La primera descarta los campos atrapados en el imán superconductor ya que la señal de diamagnetismo en modo ZFC persiste hasta 1000 Oe, un orden de magnitud más intenso que los reportados en otros ferrimagnetos [172,173]. La segunda posible explicación está relacionada con la configuración de los espines en el estado antiferromagnético, como se ha revelado recientemente mediante difracción de neutrones de alta resolución en SmCrO_3 [174]. Como se ve en la Fig. 3.45, debajo de T_{N1} , los momentos magnéticos Cr^{3+} toman la configuración de espín $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$ hasta temperaturas bajas. Esta configuración de espín Γ_2 desciende a 4,2 K sin signos de ningún orden de iones Pr, como han confirmado Bertaut [158] y Shamir et al. [154] mediante estudios de dispersión de neutrones. Este hecho provoca que exista una mala correlación entre las subestructuras magnéticas Pr y Cr, manifestándose como un aplanamiento de la susceptibilidad por debajo de 8 K en el modo ZFC y FC.

Según la investigación de T. Sau et al. [174] la magnetización negativa puede deberse a la configuración de espín $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, que tiene un componente magnético uniaxial a lo largo de la dirección $c(G_z)$ que se opone al campo magnético aplicado. Es decir, durante el modo ZFC, las subestructuras magnéticas Pr y Cr no están correlacionadas y sienten el mismo campo magnético externo, por lo que ambas estructuras contribuyen de forma independiente a la magnetización total. Por lo tanto, el momento resultante a lo largo de la dirección c genera un campo interno en el sitio de Cr^{3+} que, mientras se enfría bajo un campo magnético aplicado óptimo, supera el componente ferromagnético Cr^{3+} (a lo largo de la dirección a , F_x) que conduce en muchos casos a magnetización negativa.

Mientras que en el modo FC los momentos magnéticos del Cr^{3+} , en T_{N1} , toman la configuración de espín $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, esto imponen un campo local sobre los momentos paramagnéticos de Pr, ambos campos locales comienzan a correlacionarse a medida que la temperatura disminuye, contribuyendo positivamente a la susceptibilidad total. Suponemos que la idea clave para comprender mejor este comportamiento inusual está asociada con la configuración de espín $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, que tiene un momento magnético altamente uniaxial en el sitio del Cr, que se opone al campo magnético aplicado. Esta hipótesis puede ser corroborada por la caída de magnetización durante la transición de reorientación de espín de Γ_4 a Γ_2 en SmCrO_3 , $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ y la señal diamagnética en el modo ZFC de los compuestos HoCrO_3 y TmCrO_3 [30,34,101,156,174], en todos ellos la caída de magnetización (incluso hacia valores negativos en modo ZFC) tiene un factor común, la presencia de la configuración Γ_2 , que asociamos como el principal responsable de la magnetización negativa de ZFC.

Como ya se mencionó a medida que se introduce el Cu en la matriz de PrCrO_3 , la señal diamagnética (modo ZFC) disminuye para luego aumentar continuamente. Pensamos que esta disminución de la señal diamagnética en $x = 0.025$ está asociada con la perturbación de la red cristalina por la introducción de Cu y la presencia de Cr^{5+} (d_1). Además, los resultados de XPS apoyan la posible explicación del aumento de la señal diamagnética con el dopaje de Cu, donde se observa claramente un cambio en el estado de oxidación del Cr. Observamos que a medida que ocurre la aparición de Cr^{6+} , el diamagnetismo aumenta hasta $x=0.075$, en este punto, el área bajo la curva de la señal XPS correspondiente a Cr^{6+} (~28.8%) es máxima y posteriormente disminuye a ~18.8%, manifestándose como una disminución en la señal diamagnética en la muestra de $x = 0.1$ (Fig 3.47). Este hecho sugiere que Cr^{6+} sintoniza la intensidad diamagnética durante el protocolo ZFC. Como se mencionó anteriormente, el componente magnético uniaxial intrínseco debido al componente magnético local inducido en los sitios Cr^{3+} (d_3) de la configuración de espín antiferromagnético $\Gamma_2(F_x, C_y, G_z)$, así como el surgimiento del diamagnético Cr^{6+} (d_6), podrían ser los mecanismos que mantienen y sintonizan la magnetización negativa en el modo ZFC del PrCrO_3 no dopado y dopado con Cu.

Para determinar el comportamiento que siguen las T_N conforme se aumenta el contenido de Cu se realizan las derivadas de las susceptibilidades molares y se observa la temperatura a la que ocurren las anomalías, los resultados muestran una tendencia a disminuir las dos T_N conforme se incrementa la cantidad de dopante (fig. 3.48), donde la T_{N1} pasa de 239 a 208 K, mientras que la T_{N2} pasa de 20 a 17 K. Dado que la T_{N1} está asociada con la interacción de los iones Cr^{3+} - Cr^{3+} es lógico pensar que la sustitución de estos iones por otros de una valencia diferente afectan fuertemente estas interacciones, reflejándose en una disminución de la T_{N1} mucho mayor que la de T_{N2} .

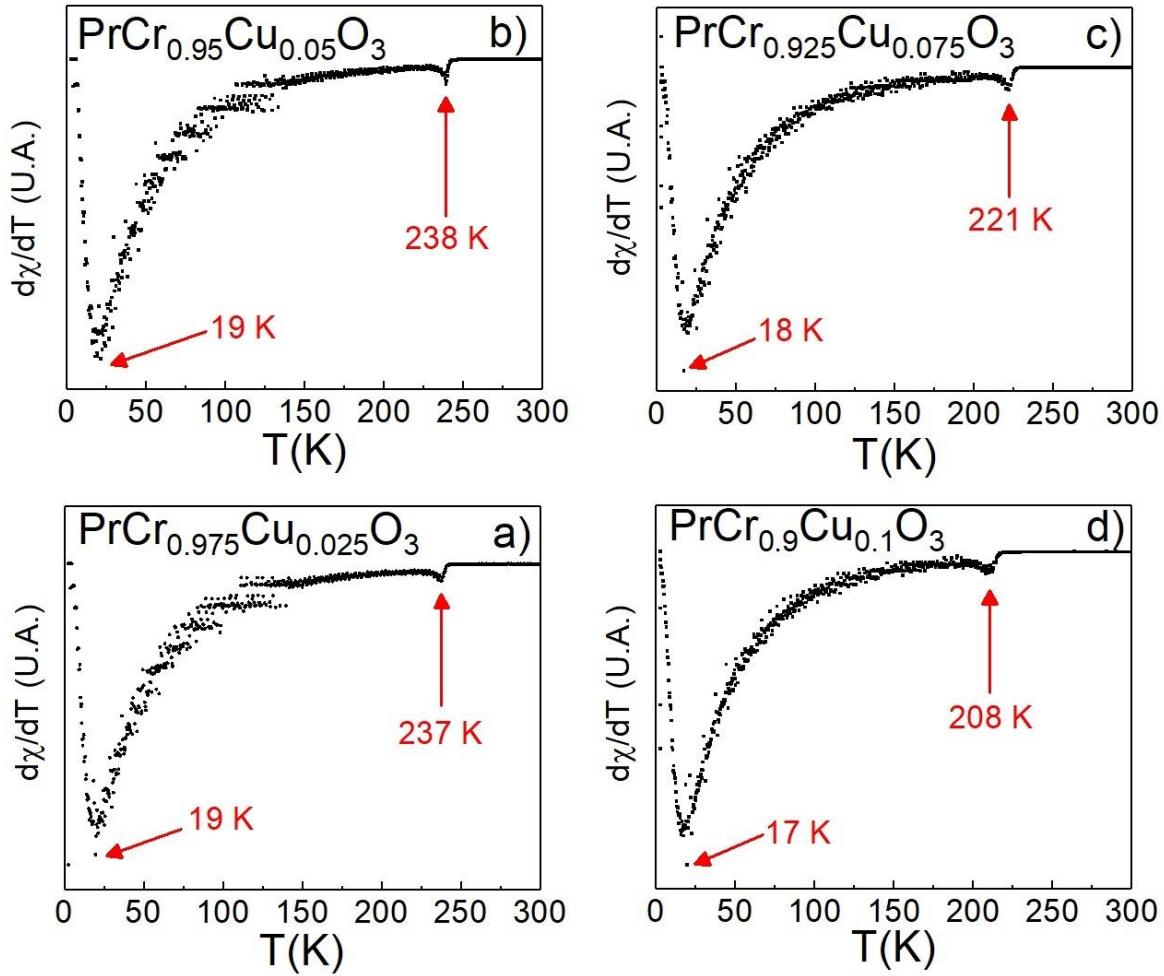


Figura 3.48 Derivada de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura mostrando las temperaturas de Neel de las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. a) $x=0.025$, b) $x=0.050$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$.

De las medidas de susceptibilidad magnética hay mucha información que obtener y comparar con las diversas teorías existentes, de particular importancia es la referente a la ley de Curie-Weiss para la zona paramagnética, por lo que es de suma importancia analizar el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, el cual se muestra en la figura 3.49, donde podemos observar que el comportamiento seguido por la región paramagnética está acorde a lo establecido por dicha ley, con una disminución lineal de χ^{-1} conforme disminuye la temperatura. De esta región paramagnética se obtiene una gran cantidad de información con ayuda de un ajuste lineal del tipo $Y=mX + b$ (línea roja en figura 3.49) y compaginándolo con la ecuación (34)

$$\chi_{\text{molar}} = \frac{C_{\text{Curie}}}{T - \theta_C}$$

donde C es la constante de Curie y θ_C es la temperatura de Curie-Weiss.

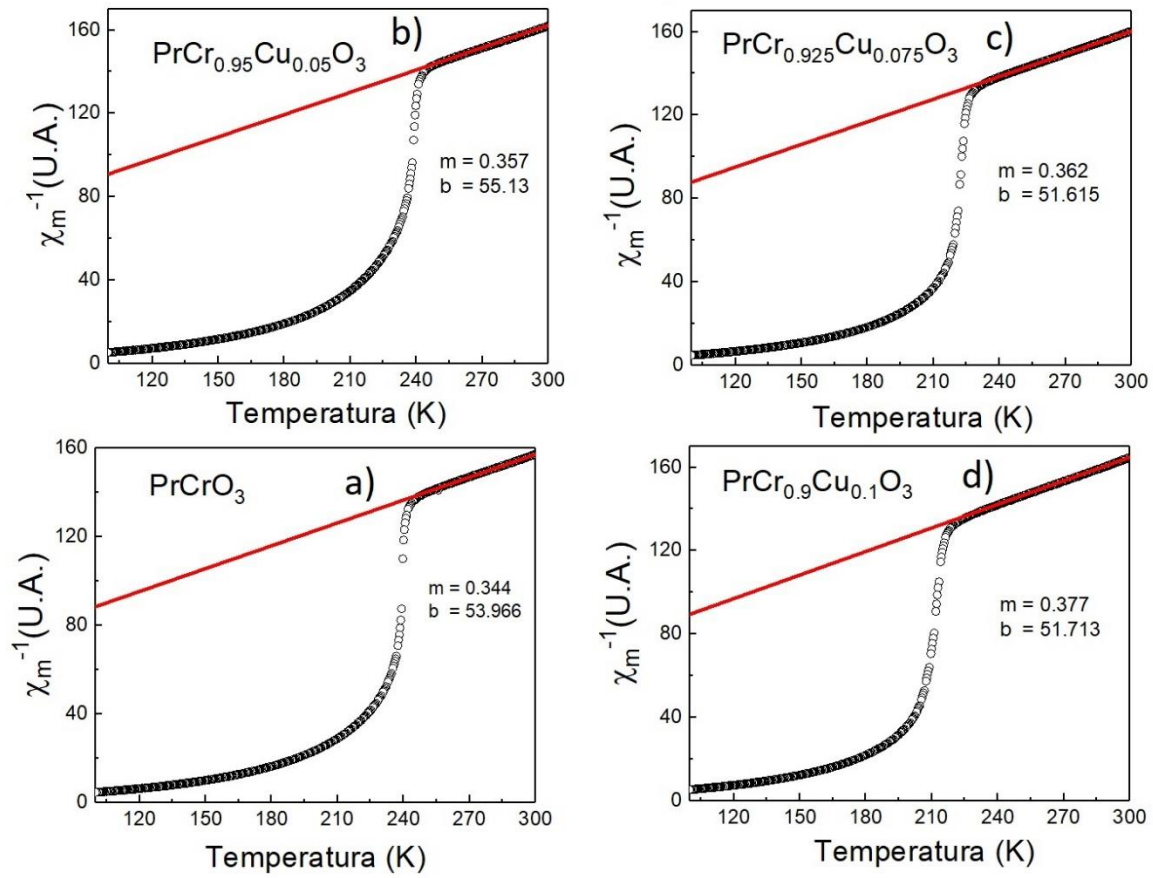


Figura 3.49 Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura y ajuste lineal a alta temperatura de la forma $Y=mX+b$ para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.075$, d) $x=0.1$.

Con los valores obtenidos de los ajustes lineales podemos estimar los momentos lineales tanto del Pr^{3+} como del sitio B ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$) a través de la formula

$$\mu_{eff}(\mu_B) = \sqrt{(\mu_{\text{Cr}^{3+}})^2 + ((1-x)\mu_{\text{Cr}^{3+}} + (x)\mu_{\text{Cu}^{2+}})^2} \quad [17]$$

donde $\mu_{eff}(\mu_B)$ está dado por (33)

$$\mu_{eff} = 2.83\sqrt{C_{Curie}}\mu_B$$

Los valores teóricos de $\mu_{\text{Pr}^{3+}}$, $\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ y $\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ son 3.58, 3.87 y 1.73 μ_B respectivamente [47] y fueron tomados para los cálculos. Todos estos valores obtenidos a través de los ajustes (así como las variaciones de las T_N) se presentan en la tabla 6, donde podemos observar una $\Theta_C = -156$ K para PrCrO_3 , el cual es acorde al valor reportado de -158 K [37], respecto al resto de las concentraciones el valor negativo se sigue presentando, lo que nos indica un acoplamiento de espines de manera antiferromagnética para el estado base por debajo de la T_N , sin embargo, Θ_C tiende

a aumentar su valor conforme se aumenta el contenido de cobre en la estructura, lo que nos indica que el estado antiferromagnético tiende a ser más “débil”, por lo que con cada aumento de la concentración de dopante se necesita menor cantidad de energía térmica (menor T_N) para romper el estado ordenado, fenómeno que ya se veía reflejado en las gráficas de la derivada de la susceptibilidad magnética (figura 3.48). Respecto al momento efectivo para $x=0$ se obtiene un valor $4.81 \mu_B$ que es ligeramente menor al valor reportado de $5.21 \mu_B$ [18], lo que se ve reflejado en un momento efectivo del ion Pr^{3+} de $2.85 \mu_B$, que es ligeramente menor al valor teórico del ion libre Pr ($3.58 \mu_B$ con $S=1$). De manera similar el μ_{eff} del Cr toma un valor de $3.21 \mu_B$, el cual también es menor al valor teórico de $3.87 \mu_B$ para Cr^{3+} (d^3) con $S=3/2$. Conforme los iones de Cu se sustituyen en los sitios del Cr se comienza a dar una disminución en los momentos efectivos totales, pero sin afectar (aparentemente) los momentos efectivos del ion Pr, ya que este último prácticamente mantiene su valor sin cambio a lo largo de la sustitución parcial. Estos resultados muestran que, en el entorno octaédrico, el momento efectivo disminuye a medida que aumenta el Cu en la matriz de $PrCrO_3$, lo cual puede explicarse por la aparición de la doble interacción intercambio entre los iones Cu^{2+} y Cr^{3+} a través de O^{2-} , lo que conduce a una disminución de la interacción de superintercambio antiferromagnético, así como al menor momento magnético efectivo de Cu^{2+} .

Tabla 6. Parámetros magnéticos para el Sistema $PrCr_{1-x}Cu_xO_3$.

$x=$	$T_{N1}(K)$	$T_{N2}(K)$	$\theta(K)$	$C(\mu_B)$	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{eff} Pr^{3+}(\mu_B)$	$\mu \text{ sitio B}(\mu_B)$
0	239	20	-156	2.90	4.81	2.85	3.21
0.025	237	19	-168	2.83	4.76	2.84	3.13
0.050	238	19	-154	2.80	4.73	2.86	3.09
0.075	221	18	-142	2.76	4.70	2.88	3.04
0.100	208	17	-137	2.65	4.60	2.79	2.88

Para comprender mejor la naturaleza magnética de las muestras, así como los efectos producidos por la incorporación de los iones Cu, se midió la magnetización isotérmica (M) en función del campo magnético aplicado ($H = \pm 40$ kOe) a 2 K para todas las composiciones, las medidas fueron realizadas después de enfriar las muestras desde la temperatura ambiente, hasta pasar por las T_{N1} y T_{N2} , sin campo

aplicado después de enfriar desde temperatura ambiente en un modo ZFC. La figura 3.50 muestra la curva M vs. H a 2 K de PrCrO_3 donde se puede observar una curva de histéresis sin saturación, lo cual es característico del estado antiferromagnético, también es posible observar una fuerte anisotropía magnética, la cual se ve reflejada en un corrimiento de la curva de histéresis hacia campo positivo y magnetización negativa (recuadro de la figura 3.50). Este efecto de anisotropía magnética (EB) sugiere un fuerte acoplamiento entre los dominios ferromagnéticos (F_x) y antiferromagnético (C_y , G_z) (notación de Bertaut [95]) con una fuerte señal diamagnética (magnetización negativa) [175].

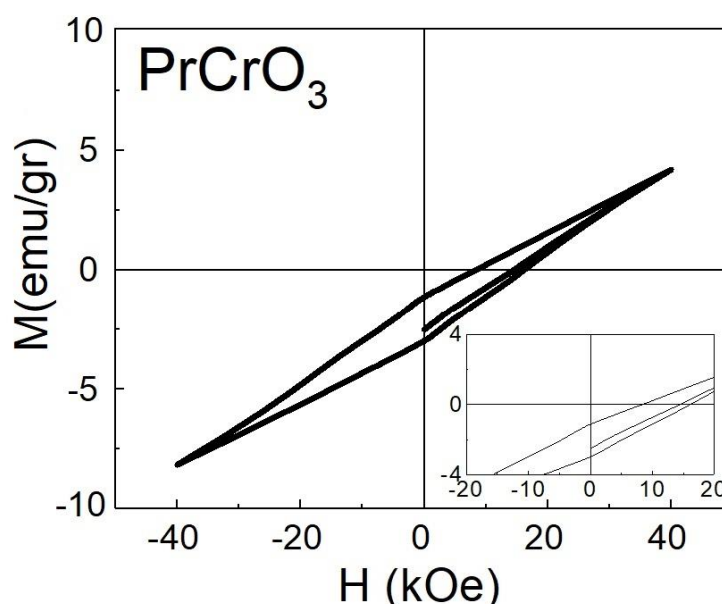


Figura 3.50 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para PrCrO_3 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.

Una vez confirmada la coexistencia del débil ferromagnetismo con el antiferromagnetismo así como una fuerte señal diamagnética para la muestra PrCrO_3 es importante determinar cuál es el efecto en estos estados magnéticos, y en la anisotropía magnética, al ir dopando las muestras con Cu. La figura 3.51 muestra las curvas de M vs. H para las muestras $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $x=0.025$, 0.050 , 0.075 y 0.1 . al observar la figura 3.51 podemos notar un ensanchamiento de las curvas de histéresis conforme se aumenta el contenido de Cu, lo que nos indica que el dopante incrementa el débil ferromagnetismo de las muestras. Respecto a la anisotropía magnética esta se sigue presentando, pero no tan marcado como en la muestra pura, la excepción es en la muestra con $x=0.05$ donde la simetría en la medida es claramente visible (recuadros de la figura 3.51).

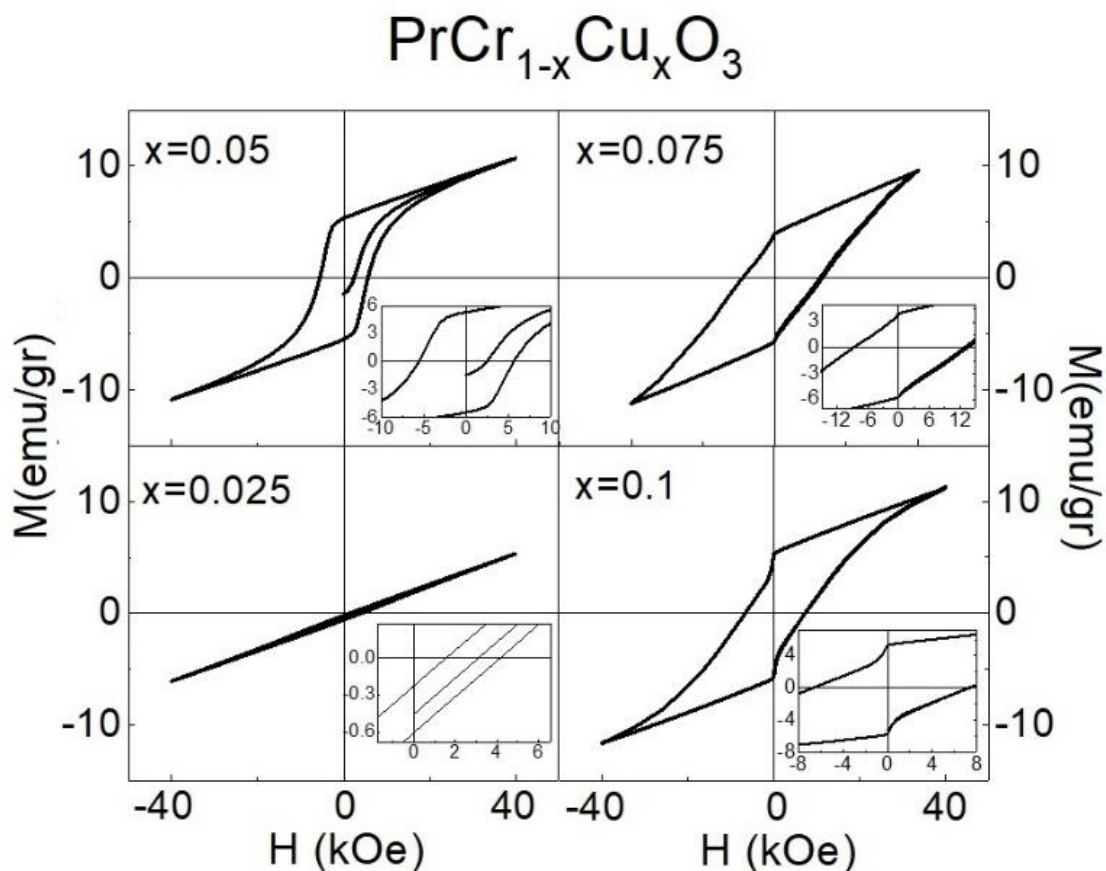


Figura 3.51 Magnetización isotérmica a 2K en función del campo aplicado para $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ con $x= 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.1 . En el recuadro se muestra un acercamiento en la zona de campo magnético débil.

Para determinar de una manera más precisa la anisotropía magnética H_{EB} y la magnetización remanente M_{EB} tanto de la muestra pura como las dopadas con Cu, estas se calculan mediante la fórmula $H_{EB} = (H^+ + H^-)/2$, donde H^+ y H^- representan los campos coercitivos de valores positivos y negativos respectivamente; de manera análoga $M_{EB} = (M^+ + M^-)/2$ donde M^+ y M^- representan las magnetizaciones remanentes de valores positivos y negativos, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.52. Al observar la medida de H_{EB} (lado izquierdo de la figura 3.52) podemos notar que esta toma un valor ligeramente mayor de 12 KOe Para la muestra $x=0$, sin embargo este valor tiende a disminuir conforme se incrementa el contenido de dopante, hasta desaparecer completamente para $x=0.05$, posteriormente aumenta para $x=0.075$ solo para volver a disminuir hasta estar cerca del cero para $x=0.1$. Por otra parte, M_{EB} toma valores negativos para todas las concentraciones lo que nos recuerda la señal tipo diamagnética observada en las medidas ZFC. M_{EB} tiene su menor valor en la muestra PrCrO_3 con un valor de -2.06 emu/gr. sin embargo al introducir el dopante en la matriz este valor tiende a aumentar hasta -0.04 emu/gr. para $x=0.05$, a mayores concentraciones de Cu M_{EB} vuelve a disminuir para $x=0.075$ para posteriormente aumentar y acercarse al cero

para $x=0.1$. Aquí se propone que este efecto es de naturaleza intrínseca en el material, debido a la configuración de espines AFM Γ_2 (F_x , C_y , G_z), que es estable desde T_{N2} hasta 2K, además de la presencia del estado de valencia Cr^{6+} , cuya capa d vacía contribuye al diamagnetismo observado en la medida ZFC.

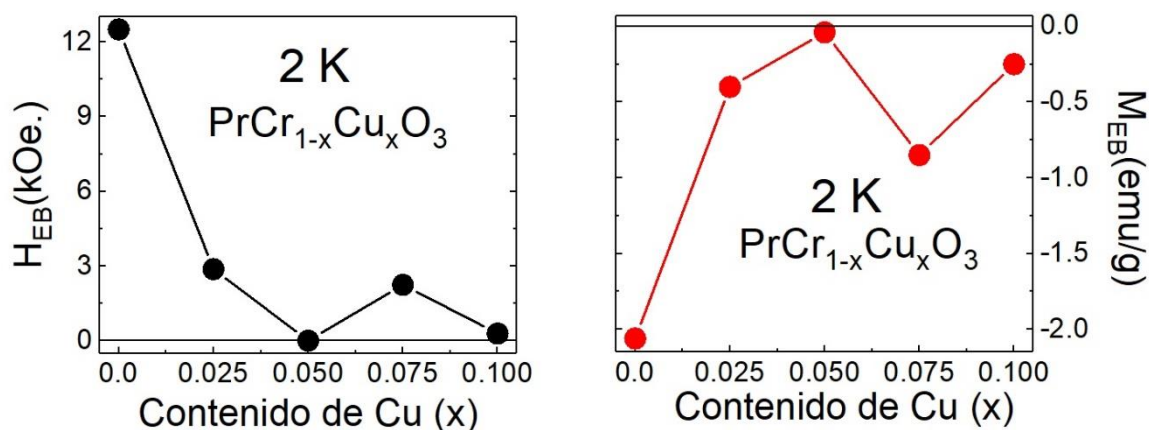


Figura 3.52 campo de anisotropía de intercambio (H_{EB}) y magnetización remanente asimétrica (M_{EB}) en función del contenido de Cu.

Todos estos resultados obtenidos sobre el sistema $PrCr_{1-x}Cu_xO_3$ fueron la base de un artículo científico, publicado en la revista Material Science: Material in Electronics en septiembre del 2021 y el cual se presenta en el anexo B.

Conclusiones y trabajos futuros

Se obtuvieron exitosamente nanopartículas de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ por el método de combustión, el tamaño de las nanopartículas disminuye con el aumento de praseodimio lo que sugiere un aumento del punto de fusión del material.

La totalidad del praseodimio agregado se introduce en la matriz YbCrO_3 lo que indica que este es completamente soluble en la estructura cristalina. A través de estudios de refinamiento de la estructura cristalina, por el método de Rietveld, se observa la presencia de una presión química anisotrópica, producida por la sustitución de átomos de iterbio por átomos de praseodimio, generando un aumento del volumen de la celda unitaria.

La espectroscopia XPS muestra que la estabilidad química del sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ se da a través de cambios en los estados de oxidación de Yb y Pr, generándose una clara mezcla de valencias tanto en Yb ($\text{Yb}^{3+}, 2+$) como en Pr ($\text{Pr}^{3+}, 4+$) en la región de bajas concentraciones de dopante ($x \leq 0.5$, zona rica en Yb).

Es confirmada la separación característica de las medidas magnéticas en los modos FC y ZFC a la T_{N1} . Dicha T_{N1} sigue un comportamiento lineal conforme se aumenta el contenido de praseodimio, lo que significa que los iones praseodimio e iterbio se encuentran desordenados en el sitio cristalográfico 4c.

En la muestra YbCrO_3 se confirma la magnetización reversible, la cual puede ser sintonizada a través de la concentración de praseodimio. Además de confirmarse que a 2K la muestra no presenta un campo coercitivo apreciable, lo que significa que las componentes de débil ferromagnetismo (F_x) de las subredes de cromo e iterbio se cancelan en el ordenamiento AFM tipo G.

Las curvas de histéresis confirman una contribución ferromagnética debido a la subred magnética de PrCrO_3 . El aumento del ferromagnetismo provoca el efecto de anisotropía de intercambio el cual es mayormente visible a concentraciones mayores al 10 % de praseodimio.

Referente al sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ se confirma que se puede sintetizar nanopartículas del material por el método de sol gel, utilizando hexamethylenetetramine como agente acomplejante. Imágenes de SEM revelan la presencia de partículas < 250 nm, las cuales se encuentran alargadas y entrelazadas mostrando un gran transporte de masa, lo que sugiere que el punto de fusión de las muestras se reduce conforme se aumenta el contenido de cobre en la matriz PrCrO_3 .

A través de estudios de refinamiento de la estructura cristalina, por el método de Rietveld, se observa la presencia de una presión química isotrópica, producida por la sustitución de átomos de cromo por átomos de cobre, generando un aumento del volumen de la celda unitaria.

La espectroscopia XPS muestra que la estabilidad química del sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ se da a través de cambios en el estado de oxidación del ion Cr, presentándose Cr^{3+} , Cr^{5+} y Cr^{6+} , además de Cu^{2+} , en el ambiente octaédrico de las muestras.

En PrCrO_3 es confirmada la separación característica de las medidas magnéticas en los modos FC y ZFC a la $T_{N1} \sim 240$ K. Una $T_{N2} \sim 20$ K es observada probablemente debido a la interacción Pr-Pr.

Las dos T_N , así como el momento efectivo en el ambiente octaédrico, disminuyen conforme se aumenta el contenido de dopante, esto debido a la interacción de intercambio doble entre los iones Cu^{2+} y Cr^{3+} vía O^{2-} , así como a un menor momento magnético efectivo del Cu^{2+} .

Los estudios de susceptibilidad magnética muestran una señal “tipo diamagnética” en la medida ZFC, la cual es atribuida a la configuración de espines Γ_2 (F_x , C_y , G_z). En las muestras dopadas la magnetización negativa se mantiene y modulada por la aparición del ion diamagnético $\text{Cr}^{6+}(d_0)$, como lo confirman los estudios XPS.

Las medidas M vs H muestran una clara histéresis confirmando una coexistencia del débil ferromagnetismo con el ordenamiento AFM, este débil ferromagnetismo se incrementa conforme aumenta el contenido de cobre. También es apreciable una anisotropía de intercambio a 2K principalmente en la muestra pura PrCrO_3 .

Los resultados presentados muestran una gran diversidad de propiedades magnéticas tanto de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, como de la cromita PrCrO_3 dopada con cobre; además de mostrar aspectos de su estructura, microestructura y ambiente químico, sin embargo el interés principal en este tipo de materiales está relacionado con sus propiedades multiferroicas, particularmente el acoplamiento magnetoeléctrico, por lo que para estudiar completamente estos sistemas es indispensable analizar las propiedades dieléctricas tanto de las muestras puras, como los efectos ocasionados por las sustituciones parciales y totales. Actualmente ya hemos empezado con medidas dieléctricas de las muestras $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, las cuales se complementarán con medidas de polarización y de propiedades ópticas con lo que, junto con trabajos teóricos sobre el sistema, nos darán un panorama más completo de las propiedades físicas del sistema. De manera análoga se espera llevar a cabo el mismo tipo de estudios para el sistema $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Referencias bibliográficas

- [1] C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao, Band gap engineering of SrTiO₃ for water splitting under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 12507–12514. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.059>.
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908–910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>.
- [3] L.-J. Zhai, H.-Y. Wang, The magnetic and multiferroic properties in BiMnO₃, *J. Magn. Mater.* 426 (2017) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.065>.
- [4] A. Benčan, B. Malič, S. Drnovšek, J. Tellier, T. Rojac, J. Pavlič, M. Kosec, K.G. Webber, J. Rödel, D. Damjanovič, Structure and the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ - Zirconia Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 651–657. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04803.x>.
- [5] J. Ding, L. Wen, H. Li, H. Hao, Y. Zhang, Ferroelectric and magnetoelectric origins of multiferroic SmCrO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 267–274. <https://doi.org/10.1111/jace.15898>.
- [6] V.S. Zakhvalinskiĭ, R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, Y.P. Stepanov, J. Salminen, V.N. Stamov, Preparation and magnetic properties of LaMnO₃ + δ ($0 \leq \delta \leq 0.154$), *Phys. Solid State*. 48 (2006) 2300–2309. <https://doi.org/10.1134/S1063783406120109>.
- [7] S. Biswas, S. Pal, Negative Magnetization in Perovskite RTO₃ (R=Rare-Earth, T=Cr/Mn), *Rev. Adv. Mater. Sci.* 53 (2018) 206–217. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0014>.
- [8] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A*. 348 (2003) 227–243. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00736-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00736-0).
- [9] S.P. Jiang, L. Liu, K.P. Ong, P. Wu, J. Li, J. Pu, Electrical conductivity and performance of doped LaCrO₃ perovskite oxides for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*. 176 (2008) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.053>.
- [10] K. Yoshii, Magnetic Properties of Perovskite GdCrO₃, *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 204–208. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9152>.
- [11] A. Kumar, S.M. Yusuf, The phenomenon of negative magnetization and its implications, *Phys. Rep.* 556 (2015) 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.10.003>.
- [12] M.P. Pasternak, W.M. Xu, G.K. Rozenberg, R.D. Taylor, Electronic, Magnetic and Structural Properties of the RFeO₃ Antiferromagnetic-Perovskites at Very High Pressures, *MRS Proc.* 718 (2002) D2.7. <https://doi.org/10.1557/PROC-718-D2.7>.
- [13] I. Nowik, H.H. Wickman, Relaxation Phenomena in Mössbauer Spectra of Magnetically Ordered Erbium Ions in ErFe₃O₇, *Phys. Rev. Lett.* 17

- (1966) 949–951. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.949>.
- [14] J. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzal, E. Ansaldo, C. Niedermayer, Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) due to closing of charge-transfer gap, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 8209–8212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.8209>.
- [15] J. Fontcuberta, Multiferroic RMnO_3 thin films, *Comptes Rendus Phys.* 16 (2015) 204–226. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.01.012>.
- [16] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 132104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.132104>.
- [17] L.M. Daniels, M.C. Weber, M.R. Lees, M. Guennou, R.J. Kashtiban, J. Sloan, J. Kreisel, R.I. Walton, Structures and Magnetism of the Rare-Earth Orthochromite Perovskite Solid Solution $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 12161–12169. <https://doi.org/10.1021/ic402029u>.
- [18] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.-J. Romero, D. Ávila, U. Amador, E. Morán, Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 313–320. <https://doi.org/10.1021/ic302000j>.
- [19] R. Saha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Novel features of multiferroic and magnetoelectric ferrites and chromites exhibiting magnetically driven ferroelectricity, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 20–31. <https://doi.org/10.1039/C3MH00073G>.
- [20] C.R. Serrao, A.K. Kundu, S.B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, C.N.R. Rao, Biferroic $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Mn), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 220101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.220101>.
- [21] B. Rajeswaran, P. Mandal, R. Saha, E. Suard, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Ferroelectricity Induced by Cations of Nonequivalent Spins Disordered in the Weakly Ferromagnetic Perovskites, $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Mn), *Chem. Mater.* 24 (2012) 3591–3595. <https://doi.org/10.1021/cm301944s>.
- [22] B. Rajeswaran, D.I. Khomskii, A.K. Zvezdin, C.N.R. Rao, A. Sundaresan, Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 214409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214409>.
- [23] V.G. Nair, A. Das, V. Subramanian, P.N. Santhosh, Magnetic structure and magnetodielectric effect of $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 213907. <https://doi.org/10.1063/1.4808459>.
- [24] K. Yoshii, A. Nakamura, Reversal of Magnetization in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 447–450. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8943>.
- [25] K. Yoshii, Magnetization reversal in TmCrO_3 , *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3243–3248. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.005>.
- [26] N. Sharma, B.K. Srivastava, A. Krishnamurthy, A.K. Nigam, Magnetic behaviour of the orthochromite $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CrO}_3$, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1464–1468. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.007>.

- [27] A. McDannald, C.R. dela Cruz, M.S. Seehra, M. Jain, Negative exchange bias in single-phase $\text{Dy}_{1-x}\text{N}_x$, Phys. Rev. B. 93 (2016) 184430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184430>.
- [28] M. Taheri, R.K. Kremer, S. Trudel, F.S. Razavi, Exchange bias effect and glassy-like behavior of EuCrO_3 and CeCrO_3 nano-powders, J. Appl. Phys. 118 (2015) 124306. <https://doi.org/10.1063/1.4931613>.
- [29] P. Mandal, C.R. Serrao, E. Suard, V. Caignaert, B. Raveau, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$): A neutron diffraction study, J. Solid State Chem. 197 (2013) 408–413. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.005>.
- [30] A. Durán, R. Escamilla, R. Escudero, F. Morales, E. Verdín, Reversal magnetization, spin reorientation, and exchange bias in YCr_3O_7 doped with praseodymium, Phys. Rev. Mater. 2 (2018) 014409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.014409>.
- [31] I.S. Jacobs, H.F. Burne, L.M. Levinson, Field-Induced Spin Reorientation in YFeO_3 and YCrO_3 , J. Appl. Phys. 42 (1971) 1631–1632. <https://doi.org/10.1063/1.1660372>.
- [32] L. Wang, G.H. Rao, X. Zhang, L.L. Zhang, S.W. Wang, Q.R. Yao, Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite TmCrO_3 , Ceram. Int. 42 (2016) 10171–10174. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.132>.
- [33] A. Jaiswal, R. Das, S. Adyanthaya, P. Poddar, Synthesis and optical studies of GdCrO_3 nanoparticles, J. Nanoparticle Res. 13 (2011) 1019–1027. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0090-4>.
- [34] Y. SU, J. ZHANG, Z. FENG, Z. LI, Y. SHEN, S. CAO, Magnetic properties of rare earth HoCrO_3 chromites, J. Rare Earths. 29 (2011) 1060–1065. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60598-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60598-4).
- [35] A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P.M. Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of GdCrO_3 nanoparticles, J. Appl. Phys. 107 (2010) 013912. <https://doi.org/10.1063/1.3275926>.
- [36] B. Dalal, B. Sarkar, V. Dev Ashok, S.K. De, Evolution of magnetic properties and exchange interactions in Ru doped YbCrO_3 , J. Phys. Condens. Matter. 28 (2016) 426001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/42/426001>.
- [37] R.B. Venugopal, P.B. Vittal, R.G. Narsinga, F.C. Chou, B.D. Suresh, Magnetization Reversal in PrCrO_3 , Adv. Mater. Res. 1086 (2015) 96–100. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1086.96>.
- [38] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, Phys. Rev. 120 (1960) 91–98. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>.
- [39] P. Gupta, P. Poddar, Temperature and Magnetic Field-Assisted Switching of Magnetization and Observation of Exchange Bias in YbCrO_3 Nanocrystals, Inorg. Chem. 54 (2015) 9509–9516.

- <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01448>.
- [40] R. Mguedla, A. Ben Jazia Kharrat, O. Taktak, H. Souissi, S. Kammoun, K. Khirouni, W. Boujelben, Experimental and theoretical investigations on optical properties of multiferroic PrCrO₃ ortho-chromite compound, *Opt. Mater. (Amst)*. 101 (2020) 109742.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109742>.
 - [41] R. Mguedla, A. Ben Jazia Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, Structural, electrical, dielectric and optical properties of PrCrO₃ ortho-chromite, *J. Alloys Compd.* 812 (2020) 152130.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152130>.
 - [42] A. Durán, E. Martínez, J.A. Díaz, J.M. Siqueiros, Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO₃, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104109.
<https://doi.org/10.1063/1.1903100>.
 - [43] D. Deng, J. Zheng, D. Yu, B. Wang, D. Sun, M. Avdeev, Z. Feng, C. Jing, B. Lu, W. Ren, S. Cao, J. Zhang, Cooling field tuned magnetic phase transition and exchange bias-like effect in Y 0.9 Pr 0.1 CrO₃, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 102404. <https://doi.org/10.1063/1.4930302>.
 - [44] Y. Zhang, C. Yao, Y. Fan, M. Zhou, One-step hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of orthorhombic PrCrO₃ cubic particles, *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 387–393.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.049>.
 - [45] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, IEEE, 2001.
<https://doi.org/10.1109/9780470546581>.
 - [46] P. Weiss, L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, *J. Phys. Théorique Appliquée*. 6 (1907) 661–690.
<https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>.
 - [47] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1a ed., Oxford University Press, London, 2001.
 - [48] C.D.G. B. D. CULLITY, *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*, 2da ed, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2009.
 - [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons Ltd, 2005.
 - [50] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, 2da ed., Oxford: Pergamon Press, 1996.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-2469-5.X5000-2>.
 - [51] R. C. O Handley, *MODERN MAGNETIC MATERIALS Principles and Applications*, 1a ed, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2000.
 - [52] V. V. Sychev, *Complex Thermodynamic Systems*, 1a ed., YPCC, Moscow, 1994.
 - [53] J.B. Goodenough, Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $\langle \text{La} \rangle \langle \text{M} \rangle \langle \text{II} \rangle$, *Phys. Rev.* 100 (1955) 564–573.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>.
 - [54] J. Kanamori, Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals, *J. Phys. Chem. Solids*. 10 (1959) 87–98.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7).

- [55] M. Opel, Spintronic oxides grown by laser-MBE, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012) 033001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/3/033001>.
- [56] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics, *J. Phys. Chem. Solids*. 4 (1958) 241–255. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3).
- [57] T. Moriya, New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 228–230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.228>.
- [58] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nat. Mater.* 6 (2007) 13–20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>.
- [59] R.M. Hornreich, Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites, *J. Magn. Magn. Mater.* 7 (1978) 280–285. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(78\)90203-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90203-2).
- [60] I.A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites, *Phys. Rev. B*. 73 (2006) 094434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>.
- [61] H.J. Zhao, P. Chen, S. Prosandeev, S. Artyukhin, L. Bellaiche, Dzyaloshinskii–Moriya-like interaction in ferroelectrics and antiferroelectrics, *Nat. Mater.* 20 (2021) 341–345. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00821-3>.
- [62] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 105 (1957) 904–913. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>.
- [63] J. Nogués, I.K. Schuller, Exchange bias, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203–232. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2).
- [64] P.K. Manna, S.M. Yusuf, Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity, *Phys. Rep.* 535 (2014) 61–99. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.10.002>.
- [65] J. Krishna Murthy, A. Venimadhav, Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO₆, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 252410. <https://doi.org/10.1063/1.4855135>.
- [66] S.K. Giri, A. Poddar, T.K. Nath, Surface spin glass and exchange bias effect in Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganites nano particles, *AIP Adv.* 1 (2011) 032110. <https://doi.org/10.1063/1.3623428>.
- [67] K. Yoshii, Positive exchange bias from magnetization reversal in La_{1-x}Pr_xCrO₃ ($x \sim 0.7-0.85$), *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 142501. <https://doi.org/10.1063/1.3644473>.
- [68] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, Exchange bias in nanostructures, *Phys. Rep.* 422 (2005) 65–117. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.004>.
- [69] P.K. Manna, S.M. Yusuf, R. Shukla, A.K. Tyagi, Coexistence of sign reversal of both magnetization and exchange bias field in the core-shell type La_{0.2}Ce_{0.8}CrO₃ nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 242508. <https://doi.org/10.1063/1.3453530>.
- [70] M.L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys. (Paris)*. 12 (1948) 137–198. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137>.
- [71] E. Bousquet, A. Cano, Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites, *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 123001. <https://doi.org/10.1088/0953->

8984/28/12/123001.

- [72] R.L. White, Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1061–1069. <https://doi.org/10.1063/1.1657530>.
- [73] I. WEINBERG, P. LARSEN, Electron Paramagnetic Resonance and Antiferromagnetism in LaCrO_3 , *Nature*. 192 (1961) 445–446. <https://doi.org/10.1038/192445a0>.
- [74] W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen, C. Kunz, Giant Resonance Enhancement of the $4f$, $5p$, and $5s$ States in the Photoemission Spectra of Rare-Earth, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 1185–1188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.1185>.
- [75] A.M. Mulders, M. Bartkowiak, J.R. Hester, E. Pomjakushina, K. Conder, Ferroelectric charge order stabilized by antiferromagnetism in multiferroic LuFe_2O_4 , *Phys. Rev. B*. 84 (2011) 140403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.140403>.
- [76] D.-W. Kim, D.-K. Kwon, S.H. Yoon, K.S. Hong, Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3861–3864. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x>.
- [77] G. Hilscher, H. Michor, M. Divis, Magnetism and Superconductivity in the Rare Earth Nickel Borocarbides, in: *Rare Earth Transit. Met. Borocarbides Supercond. Magn. Norm. State Prop.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001: pp. 187–196. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0763-4_20.
- [78] J.R. Sahu, C.R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, C.N.R. Rao, Rare earth chromites: a new family of multiferroics, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 42–44. <https://doi.org/10.1039/B612093H>.
- [79] S. Geller, E.A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 , *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563–568. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001571>.
- [80] H.B. Lal, R.D. Dwivedi, K. Gaur, Pyroelectric and dielectric properties of some light rare-earth orthochromites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 1 (1990) 204–208. <https://doi.org/10.1007/BF00696078>.
- [81] R.S. Silva, P. Barrozo, N.O. Moreno, J.A. Aguiar, Structural and magnetic properties of LaCrO_3 half-doped with Al, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14499–14504. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.059>.
- [82] G.V. Subba Rao, G.V. Chandrashekhara, C.N.R. Rao, Are rare earth orthochromites ferroelectric?, *Solid State Commun.* 6 (1968) 177–179. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90027-6).
- [83] R. Late, H.M. Rai, S.K. Saxena, R. Kumar, A. Sagdeo, P.R. Sagdeo, Probing structural distortions in rare earth chromites using Indian synchrotron radiation source, *Indian J. Phys.* 90 (2016) 1347–1354. <https://doi.org/10.1007/s12648-016-0887-9>.
- [84] H.M. Widatallah, T.M. Al-Shahumi, Z. Klencsár, M. Pekala, A.M. Gismelseed,

- I.A. Al-Omari, A.D. Al-Rawas, D. Seifu, Structural, magnetic and ^{151}Eu Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ particles, *Acta Mater.* 61 (2013) 4461–4473.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.015>.
- [85] P.S. Devi, Citrate gel processing of the perovskite lanthanide chromites, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 373. <https://doi.org/10.1039/jm9930300373>.
- [86] H.M. Widatallah, S.H. Al-Harhi, C. Johnson, Z. Klencsár, A.M. Gismelseed, E.A. Moore, A.D. Al-Rawas, C.I. Wynter, D.E. Brown, Formation, cationic site exchange and surface structure of mechanosynthesized EuCrO_3 nanocrystalline particles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 265403.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/26/265403>.
- [87] A. Durán, A.M. Arévalo-López, E. Castillo-Martínez, M. García-Guaderrama, E. Moran, M.P. Cruz, F. Fernández, M.A. Alario-Franco, Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1863–1871.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.06.001>.
- [88] M. Siemons, A. Leifert, U. Simon, Preparation and Gas Sensing Characteristics of Nanoparticulate p-Type Semiconducting LnFeO_3 and LnCrO_3 Materials, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2189–2197.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600454>.
- [89] A. McDannald, L. Kuna, M. Jain, Magnetic and magnetocaloric properties of bulk dysprosium chromite, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 113904.
<https://doi.org/10.1063/1.4821016>.
- [90] T. Arakawa, S. Tsuchi-ya, J. Shiokawa, Catalytic activity of rare-earth orthoferrites and orthochromites, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 97–103.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90184-7).
- [91] I. Bhati, P.B. Punjabi, S.C. Ameta, Photocatalytic degradation of fast green using nanosized CeCrO_3 , *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 195.
<https://doi.org/10.20450/mjcce.2010.166>.
- [92] R. Shukla, A.K. Bera, S.M. Yusuf, S.K. Deshpande, A.K. Tyagi, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen, Multifunctional Nanocrystalline CeCrO_3 : Antiferromagnetic, Relaxor, and Optical Properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12663–12668. <https://doi.org/10.1021/jp903013u>.
- [93] T.A. Golovenchits, E. I. Sanina, V. A. and Shaplygina, New ground magnetic state in EuCrO_3 excited by optical pumping, *ZSov. Phys. JETP* 53(5) (1981) 1911–1925.
- [94] M.S. E. T. Lacheisserie, D. Gignoux, *Magnetism: Materials and Applications*, 1a ed., Springer-Verlag New York, 2005.
- [95] E.F. Bertaut, Representation analysis of magnetic structures, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 24 (1968) 217–231. <https://doi.org/10.1107/S0567739468000306>.
- [96] T. Yamaguchi, K. Tsushima, Magnetic Symmetry of Rare-Earth Orthochromites and Orthoferrites, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5187–5198.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5187>.
- [97] A.H. Cooke, D.M. Martin, M.R. Wells, Magnetic interactions in gadolinium orthochromite, GdCrO_3 , *J. Phys. C Solid State Phys.* 7 (1974) 3133–3144.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/17/021>.

- [98] G. Gorodetsky, R.M. Hornreich, S. Shaft, B. Sharon, A. Shaulov, B.M. Wanklyn, Second-order nature of the spin-reorientation phase transition in SmCrO_3 , Phys. Rev. B. 16 (1977) 515–521. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.515>.
- [99] R.M. Hornreich, Y. Komet, R. Nolan, B.M. Wanklyn, I. Yaeger, Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. VI. NdCrO_3 , Phys. Rev. B. 12 (1975) 5094–5104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.5094>.
- [100] X. Qian, L. Chen, S. Cao, J. Zhang, A study of the spin reorientation with t–e orbital hybridization in SmCrO_3 , Solid State Commun. 195 (2014) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.06.019>.
- [101] Y. Su, J. Zhang, Z. Feng, L. Li, B. Li, Y. Zhou, Z. Chen, S. Cao, Magnetization reversal and $\text{Yb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO_3 chromites, J. Appl. Phys. 108 (2010) 013905. <https://doi.org/10.1063/1.3457905>.
- [102] Y.L. Su, J.C. Zhang, L. Li, Z.J. Feng, B.Z. Li, Y. Zhou, S.X. Cao, Novel Magnetization Induced by Phase Coexistence in Multiferroic HoCrO_3 Chromites, Ferroelectrics. 410 (2010) 102–108. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.492729>.
- [103] B. Tiwari, M.K. Surendra, M.S. Ramachandra Rao, HoCrO_3 and YCrO_3 : a comparative study, J. Phys. Condens. Matter. 25 (2013) 216004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/21/216004>.
- [104] S. Picozzi, C. Ederer, First principles studies of multiferroic materials, J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 303201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/30/303201>.
- [105] R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, Nature. 358 (1992) 136–138. <https://doi.org/10.1038/358136a0>.
- [106] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, D. Ávila, U. Amador, E. Morán, Structural and physical properties of microwave synthesized orthorhombic perovskite erbium chromite ErCrO_3 , J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 611–618. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.002>.
- [107] M. SIEMONS, U. SIMON, High throughput screening of the propylene and ethanol sensing properties of rare-earth orthoferrites and orthochromites, Sensors Actuators B Chem. 126 (2007) 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.11.022>.
- [108] J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H.-E. Kim, Magnetoelectric Properties in Piezoelectric and Magnetostrictive Laminate Composites, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 4948–4951. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.4948>.
- [109] R. Jahns, A. Piorra, E. Lage, C. Kirchhof, D. Meyners, J.L. Gugat, M. Krantz, M. Gerken, R. Knöchel, E. Quandt, Giant Magnetoelectric Effect in Thin-Film Composites, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 1673–1681. <https://doi.org/10.1111/jace.12400>.
- [110] C.W. Nan, M. Li, J.H. Huang, Calculations of giant magnetoelectric effects in

- ferroic composites of rare-earth–iron alloys and ferroelectric polymers, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 144415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.144415>.
- [111] K. Mori, M. Wuttig, Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 100–101. <https://doi.org/10.1063/1.1491006>.
- [112] S. Dong, J.-F. Li, D. Viehland, Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ crystals, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2265–2267. <https://doi.org/10.1063/1.1611276>.
- [113] M. Vopsaroiu, J. Blackburn, M.G. Cain, A new magnetic recording read head technology based on the magneto-electric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5027–5033. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/17/003>.
- [114] R.L. Stamps, Mechanisms for exchange bias, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R247–R268. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/23/201>.
- [115] K. O’Grady, L.E. Fernandez-Outon, G. Vallejo-Fernandez, A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 883–899. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.011>.
- [116] E. Lage, C. Kirchhof, V. Hrkac, L. Kienle, R. Jahns, R. Knöchel, E. Quandt, D. Meyners, Exchange biasing of magnetoelectric composites, *Nat. Mater.* 11 (2012) 523–529. <https://doi.org/10.1038/nmat3306>.
- [117] M. Vopsaroiu, J. Blackburn, A. Muniz-Piniella, M.G. Cain, Multiferroic magnetic recording read head technology for 1Tbit/in.² and beyond, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07F506. <https://doi.org/10.1063/1.2832345>.
- [118] V.M. Fridkin, Review of recent work on the bulk photovoltaic effect in ferro and piezoelectrics, *Ferroelectrics*. 53 (1984) 169–187. <https://doi.org/10.1080/00150198408245047>.
- [119] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran, High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 233–235. <https://doi.org/10.1063/1.1655453>.
- [120] W.T.H. Koch, R. Munser, W. Ruppel, P. Würfel, Bulk photovoltaic effect in BaTiO_3 , *Solid State Commun.* 17 (1975) 847–850. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90735-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90735-8).
- [121] V.M. Fridkin, Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals, *Crystallogr. Reports*. 46 (2001) 654–658. <https://doi.org/10.1134/1.1387133>.
- [122] S.R. Basu, L.W. Martin, Y.H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R.C. Rai, X. Xu, J.L. Musfeldt, Photoconductivity in BiFeO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 091905. <https://doi.org/10.1063/1.2887908>.
- [123] A.J. Hauser, J. Zhang, L. Mier, R.A. Ricciardo, P.M. Woodward, T.L. Gustafson, L.J. Brillson, F.Y. Yang, Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO_3 films by UV-visible absorption and cathodoluminescence spectroscopies, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 222901. <https://doi.org/10.1063/1.2939101>.
- [124] T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO_3 , *Science* (80-.). 324 (2009) 63–66. <https://doi.org/10.1126/science.1168636>.
- [125] R. Nechache, C. Harnagea, S. Licoccia, E. Traversa, A. Ruediger, A. Pignolet, F. Rosei, Photovoltaic properties of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ epitaxial thin films, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 202902. <https://doi.org/10.1063/1.3590270>.

- [126] S.T. Bhagyaraj, Sneha Mohan, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal, ed., *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 1a ed., Woodhead Publishing, 2018.
- [127] M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [128] T.O.L. Sunde, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 1–30. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_130-1.
- [129] B.D. Stojanovic, A.S. Dzunuzovic, N.I. Ilic, Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides, in: *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides*, Elsevier, 2018: pp. 333–359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>.
- [130] R. Branquinho, A. Santa, E. Carlos, D. Salgueiro, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, Solution Combustion Synthesis: Applications in Oxide Electronics, in: *Dev. Combust. Technol.*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/64761>.
- [131] D.H.P. & D.K. Brandenburg, Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, (n.d.). <http://www.crystalimpact.com/match>.
- [132] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1231–1235. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013113>.
- [133] S. Biamino, C. Badini, Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3021–3034. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.005>.
- [134] F.A. Fabian, C.C.S. Barbosa, J.G. Santos, R.J. Caraballo-Vivas, F. Garcia, J.G.S. Duque, C.T. Meneses, In-situ XANES and XRD studies of the phase transition of $\text{RCrO}_3 + \gamma$ ($\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Gd and Dy}$; $\gamma = 0 \text{ or } 1$) compounds, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152427. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152427>.
- [135] L. Wang, L.L. Zhang, X. Zhang, M.L. Zhong, Z.C. Zhong, G.H. Rao, Tunable reversals of magnetization and exchange bias of perovskite $\text{YbCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.15$), *Ceram. Int.* 45 (2019) 6143–6148. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.090>.
- [136] A.K. Mall, A.K. Pramanik, Structural and magnetic properties of Gd doped YCrO_3 , in: 2020: p. 110026. <https://doi.org/10.1063/5.0001197>.
- [137] B.V. Prasad, G.N. Rao, J.W. Chen, D.S. Babu, Relaxor ferroelectric like giant permittivity in PrCrO_3 semiconductor ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 918–921. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.013>.
- [138] K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Shimojo, Y. Ishii, Absence of a polar phase in perovskite chromite RCrO_3 ($\text{R} = \text{La and Pr}$), *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.074>.
- [139] S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, S. Kumar, A.L. Kholkin, N. Panwar,

- Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped PrCrO₃ orthochromites, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 195802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa666c>.
- [140] Y.-H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic, *Nat. Mater.* 7 (2008) 478–482. <https://doi.org/10.1038/nmat2184>.
- [141] V. Bedekar, R. Shukla, A.K. Tyagi, Nanocrystalline YCrO₃ with onion-like structure and unusual magnetic behaviour, *Nanotechnology.* 18 (2007) 155706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/15/155706>.
- [142] S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare, H. V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Bamane, Electrical and dielectric properties of nanocrystalline LaCrO₃, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 4361–4366. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1411-z>.
- [143] J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1a ed., Physical Electronics, U.S.A, 1995.
- [144] Y. Kudo, N. Yoshida, M. Fujimoto, K. Tanaka, I. Toyoshima, Acid-Dissociation Behavior of para -Hydroxyl Group in the N , N , O -Terdentate Ligand, 4-(4-Methyl-2-pyridylazo)resorcinol, Coordinated to a Transition Metal Ion, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 1481–1486. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.1481>.
- [145] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [146] R. Escamilla, L. Huerta, M. Romero, E. Verdin, A. Durán, Evidence of mixed valence Cr $^{3+}$ + 3 /Cr $^{4+}$ + 4 in Y $_{1-x}$ Ca $_x$ CrO₃ polycrystalline ceramics by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2889–2894. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0582-4>.
- [147] H. Sato, K. Hiraoka, M. Taniguchi, Y. Nishikawa, F. Nagasaki, H. Fujino, Y. Takeda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, A. Kimura, K. Kojima, X-dependent electronic structure of YbXCu₄ (X = In, Cd, Mg) investigated by high-resolution photoemission spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 316. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/17/316>.
- [148] H.R. Naderi, M.R. Ganjali, A.S. Dezfali, P. Norouzi, Sonochemical preparation of a ytterbium oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitors with enhanced capacitive performance, *RSC Adv.* 6 (2016) 51211–51220. <https://doi.org/10.1039/C6RA02943D>.
- [149] Y. Ohno, XPS studies of the intermediate valence state of Yb in (YbS)_{1.25}CrS₂, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 165 (2008) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.05.009>.
- [150] J.-S. Chung, E.-J. Cho, S.-J. Oh, 3 d core-level photoemission spectra of intermetallic Yb compounds, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 5524–5528. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5524>.
- [151] R.J. Iwanowski, J.W. Sobczak, Z. Kaliński, X-Ray Photoelectron Study of Yb-

- Doped InP, *Acta Phys. Pol. A.* 91 (1997) 809–813.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.91.809>.
- [152] S. Lütkehoff, M. Neumann, A. Ślebarski, 3 d and 4 d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 13808–13811. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13808>.
- [153] F. Jin, Y. Shen, R. Wang, T. He, Double-perovskite $\text{PrBaCo}_2/3\text{Fe}_2/3\text{Cu}_2/3\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 234 (2013) 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172>.
- [154] N. Shamir, H. Shaked, S. Shtrikman, Magnetic structure of some rare-earth orthochromites, *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 6642–6651. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.6642>.
- [155] S. Lei, L. Liu, C. Wang, C. Wang, D. Guo, S. Zeng, B. Cheng, Y. Xiao, L. Zhou, General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11982. <https://doi.org/10.1039/c3ta12281f>.
- [156] K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, Y. Morii, Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 84–89. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9351>.
- [157] N.E. Massa, K. Holldack, R. Sopracase, V. Ta Phuoc, L. del Campo, P. Echegut, J.A. Alonso, Identification of spin wave resonances and crystal field levels in simple chromites RCrO_3 ($R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}$) at low temperatures in the THz spectral region, *J. Magn. Magn. Mater.* 468 (2018) 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.028>.
- [158] E.F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, J. Chappert, A. Delapalme, J. Mareschal, G. Roult, R. Aleonard, R. Pauthenet, J.P. Rebouillat, Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1038–1039. <https://doi.org/10.1063/1.1708325>.
- [159] V.K. Tripathi, R. Nagarajan, Correlating the Influence of Two Magnetic Ions at the A-Site with the Electronic, Magnetic, and Catalytic Properties in $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$, *ACS Omega.* 2 (2017) 2657–2664. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00480>.
- [160] P.A. Brayshaw, A.K. Hall, W.T.A. Harrison, J.M. Harrowfield, D. Pearce, T.M. Shand, B.W. Skelton, C.R. Whitaker, A.H. White, Structural Studies of Rare Earth/Transition Metal Complex Ion Systems as a Basis for Understanding Their Thermal Decomposition to Mixed Oxides, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 1127–1141. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400863>.
- [161] S. Saha, S. Chanda, A. Dutta, T.P. Sinha, Dielectric relaxation and phonon modes of NdCrO_3 nanostructure, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 69 (2014) 553–563. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3256-6>.
- [162] 毛耀文, The Preparation of YbCrO_3 Nanometer Powder and the Study of Its Structure and Magnetism, *Adv. Condens. Matter Phys.* 07 (2018) 90–98. <https://doi.org/10.12677/CMP.2018.73012>.
- [163] S. Ponce, M. Peña, J.L. Fierro, Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites, *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 193–205.

- [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00111-3).
- [164] E. Beyreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr, XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 155425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155425>.
- [165] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko, Valence state of the manganese ions in mixed-valence $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 185 (2012) 175–183.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.017>.
- [166] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatzky, Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 4369–4380. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.4369>.
- [167] H. KONNO, H. TACHIKAWA, A. FURUSAKI, R. FURUICHI, Characterization of Lanthanum(III) Chromium(V) Tetraoxide by X-Ray Photoelectron Spectroscopy., *Anal. Sci.* 8 (1992) 641–646.
<https://doi.org/10.2116/analsci.8.641>.
- [168] J.D. Gordon, R.M. Hornreich, S. Shtrikman, B.M. Wanklyn, Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO_3 and PrCrO_3 , *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 3012–3017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.3012>.
- [169] P. Huang, D. Deng, J. Zheng, Q. Li, Z. Feng, B. Kang, W. Ren, C. Jing, J. Zhang, S. Cao, Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Eu}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ceramics, *Phys. B Condens. Matter.* 530 (2018) 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.108>.
- [170] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, T. Proffen, R. Seshadri, Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 , *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 024413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024413>.
- [171] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki, Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 , *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 214434.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.214434>.
- [172] N. Kumar, A. Sundaresan, On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1162–1164. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.03.016>.
- [173] D.P. Dutta, J. Manjanna, A.K. Tyagi, Magnetic properties of sonochemically synthesized CoCr_2O_4 nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 043915.
<https://doi.org/10.1063/1.3204659>.
- [174] T. Sau, P. Yadav, S. Sharma, R. Raghunathan, P. Manuel, V. Petricek, U.P.

- Deshpande, N.P. Lalla, High-resolution time of flight neutron diffraction and magnetization studies of spin reorientation and polar transitions in SmCrO_3 , Phys. Rev. B. 103 (2021) 144418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.144418>.
- [175] T. Yamaguchi, Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites, J. Phys. Chem. Solids. 35 (1974) 479–500. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80003-X).

Reversal magnetization and exchange bias effect of the nanocrystalline $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solutionL. F. Mendivil¹ · J. Alvarado-Rivera² · E. Verdín³ · J. A. Díaz⁶ · J. Mata⁴ · A. Conde⁵ · A. Durán⁶Received: 19 March 2020 / Accepted: 18 June 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

Polycrystalline samples of $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) were synthesized in the whole solubility range by auto-ignition high-temperature synthesis. TEM images revealed a particle size of about 20–25 nm in the solid solution for as-combustion powders. The crystal structure and the chemical state of the cations were characterized by a combination of X-ray diffraction method and X-ray photoelectron spectroscopy. It is found a complete solubility of the Pr ions and a mixed valence state in the Yb-rich composition range ($\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$; $0 < x < 0.5$). There, the presence of Yb^{2+} ions is compensating by the Pr^{4+} valence states. Besides, the spectroscopy results found a mix of Cr^{3+} and Cr^{6+} valence states in the solid solution. Temperature dependence of DC-magnetization measurements showed that the antiferromagnetic transition increases almost linearly from ~119 for YbCrO_3 to ~243 K for PrCrO_3 . Furthermore, the magnetization reversal observed in the YbCrO_3 is progressively weakened with increasing Pr content and disappears for $x=0.30$ of Pr substitution. The isothermal magnetization measured below of T_{N1} and T_{N2} (2 K) found that the weak ferromagnetism is canceled in the YbCrO_3 magnetic ground state. Opposite to this behavior, the end PrCrO_3 composition showed a defined magnetic hysteresis loop which infers a weak ferromagnetic component in the magnetic ground state. Besides, the M–H curves showed a negative exchange bias (EB) effect induced by Pr substitution, which is observed above of $x=0.04$, and being more intense for $x=0.10$ of Pr composition. The vanishing magnetization reversal and exchange bias effect are influenced strongly by the weak ferromagnetic component arising from PrCrO_3 sub-lattice in solid solution. The results demonstrate once again, the importance of the interaction between Dzyaloshinsky–Moriya and single-ion anisotropy in the orthochromite family. Also, the results here could stimulate research toward understanding the magnetic ground state whose investigations below T_{N2} are scarce in both compounds.

Keywords Crystal structure · XPS spectroscopy · Magnetic properties · Reversal magnetization · Exchange-bias

✉ L. F. Mendivil
a206200109@alumnos.unison.mx

¹ Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, México

² Conacyt-Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, México

³ Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 1626, 83000 Hermosillo, Sonora, México

⁴ Facultad de Ingeniería Arquitectura y Diseño, UABC, Carretera Transpeninsular Tijuana-Ensenada No. 3917, C.P. 22860 Ensenada, Baja California, México

⁵ Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apartado Postal 14-740, Ciudad de México 07360, México

⁶ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada. Apartado Postal 14, C. P. 22800 Ensenada, Baja California, México

1 Introduction

The YbCrO_3 and PrCrO_3 orthochromites crystallize in the orthorhombically distorted perovskite structure (space group $Pbnm/Pnma$) with four formula units per unit cell [1]. The compounds result to be rather complex than expected because inside of the crystal structure coexist long-range ordered in-phase and anti-phase tilting of oxygen octahedral which give rise a novel and complex magnetic and transport properties. These internal crystallographic characteristics result to be isostructural with the rare earth metal substitution to form an interesting family of ceramic compounds with chemical formula; RCrO_3 with R = yttrium and rare earth [2–4]. Accordingly, it is possible to synthesize a great variety of partial and total solid solutions through substitutions at A and B sites of the perovskite structure. The crystal structure versatility gives rise to a wide variety of novel and interesting

physical properties as multiferroicity [5, 6], induced ferroelectricity [7, 8], magnetodielectric effect [9], reversal magnetization [10–12], exchange bias [13, 14], spin reorientation [15, 16], and among others [3, 17]. In this context result interesting, from the basic point of view, combine the A site with the smallest and higher ionic radius such as Pr^{3+} and Yb^{3+} ions to form $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution. The YbCrO_3 and PrCrO_3 compounds show intriguing magnetic behavior among RCrO_3 family. The magnetic ordering of the YbCrO_3 and PrCrO_3 are 120 and 240 K, respectively [18, 19]. The G-type antiferromagnetic (AFM) structure arises from the magnetic interaction of the Cr^{3+} ($3d^3$) moments in these compounds. The weak ferromagnetism (WFM) arising from a slight canting of the AFM spins below Néel temperature T_{N1} . The WFM results from an antisymmetric superexchange between Cr^{3+} spins, also known as Dzyaloshinskii–Moriya (D–M) interaction [20, 21]. At lower temperatures, the f - and d -shell interaction starts to be significant and promotes the magnetic ground state toward more complex magnetic structures as a result of the anisotropic magnetic interactions. For example, YbCrO_3 shows magnetization reversal (MR) in which occurs not only in the field cooled (FC) mode but also in the zero-field cooled (ZFC) mode [19, 22]. Upon further cooling, the f - and f -sub-lattice interaction becomes stronger and a second magnetic transition takes place at $T_{\text{N2}} \sim 18$ K. On the other hand, the PrCrO_3 is intriguing and puzzling perovskite compounds. There, the G-type AFM transition occurs at ~ 243 K. Also, the weaker Pr^{3+} – Pr^{3+} exchange interaction is complex and there is no clear evidence of the appearance of the T_{N2} at a lower temperature. Several complex ceramics have shown intriguing behavior when praseodymium takes place in the crystal structure [16, 23, 24]. Strong coupling between magnetic and crystalline parameters is observed in a small composition range of Pr substitution in LaCrO_3 and YCrO_3 compounds [16, 25]. The magnetic contribution of the specific heat showed an incipient peak at about 15 K for both, PrCrO_3 and YbCrO_3 compounds [26]. Magnetization measures tend to saturate at low temperatures showing a plateau below ~ 15 K without a sign of clear magnetic transition [18]. The origin of this anomaly has not been fully clarified. Accordingly, result attractive to investigate the structural and magnetic behavior where both rare earth cations are mixed in solid solution. Our study aims to provide a better understanding of the structure, chemical and magnetic properties of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution which are explored for the first time.

2 Experimental procedure

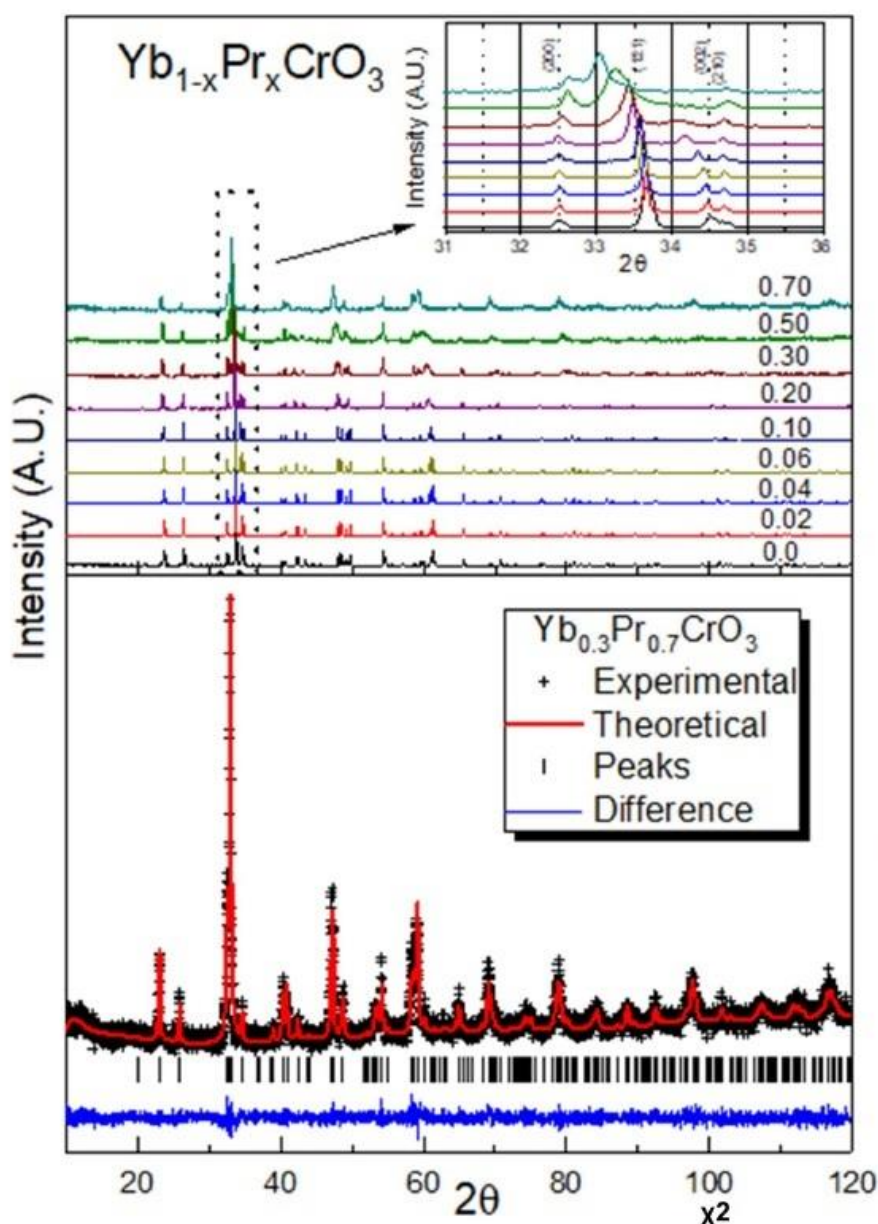
Auto-ignition high-temperature synthesis was used to produce nanometric range polycrystalline samples. Stoichiometric amounts of Yb_2O_3 (99.9% Sigma-Aldrich), Pr_6O_{11}

(99.9% Sigma-Aldrich) and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich) were weighed to obtain $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$, and 1. The oxide precursors were dissolved in 1:1 HNO_3 (Sigma-Aldrich 70%) with constant magnetic stirring in hot plate (80 – 100 °C). The solution containing the cations was concentrated by evaporation and then the chromium nitrate was added to the final solution and dissolved again using deionized water in constant stirring on a hot plate. Once the cations were completely dissolved, glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 99% Sigma-Aldrich) as a fuel was added in a molar ratio of 5:1. Afterward, the solution was gradually heated up to ~ 230 °C to produce an auto-ignition process resulting in fine ceramic powders. These fine powders were ground and thermally treated in a furnace at 800 °C (5°.min^{-1}) for 8 h. After that, a second calcination at 1300 °C was performed. The particle size and morphology were evaluated by transmission electronic microscopy model JEM_2100F/UHR with acceleration voltage of 200 kV. The crystal structure of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ samples was studied by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D2 phaser diffractometer. Bragg–Brentano (2θ – φ scan) para-focusing geometry applied Cu-K α (10 mA, 30 kV) radiation. The XRD measurement was taken with a 0.02° step in a range of 10° – 120° for 2θ at room temperature. The crystallographic phase was identified by comparison with the X-ray patterns of the ICSD database. Rietveld refinement of the XRD data was performed to determine the structural features for each composition using the Expo2014 program. The chemical analysis of the powder samples was carried out using X-rays photoelectron spectroscopy (XPS). Low-resolution (150 eV pass energy) analyses were taken with a SPECS system at a pressure below 1×10^{-9} Torr. The system is equipped with a hemispherical electron analyzer model PHOIBOS 150 WAL and a monochromatic anode X-rays source model XRC 1000; the AL K α line at 1486 eV was used. The core-level binding energy (CLBE) of the C 1s peak at 284.5 eV was taken as the internal standard for charge induced shifting correction. The deconvolution of the peak profile was carried out using the software SDP v4.1. Magnetic measurements such as M vs T and M vs H were taken using a Dynacool-PPMS system by Quantum Design.

3 Results and discussion

Figure 1 (upper panel) shows the X-ray diffraction patterns of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$, and 0.7 . Peaks with very high reflections suggest good crystallinity which is confirmed by transmission electron microscopy, TEM images. In Fig. 2, the morphology and the particle size distribution curves are observed in the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x = 0.3$ and 0.7 for as-combustion powder. The elongated and interconnected particles

Fig. 1 (Color online) Upper panel: X-ray diffraction patterns for the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solutions at room temperature. The inset shows the shift of the plane (200), (121), (002), and (210) as Pr content increase in the solid solution. Bottom panel: The fitting results of the Rietveld analysis for the $x=0.7$ sample along with experimental (+), theoretical (—) and the bottom line is the difference between the observed and calculated patterns



observed indicate a greater mass transport for the $x=0.3$ sample during the auto-ignition reaction with respect to the $x=0.7$ sample, where less interconnected particles are observed. An average of particle size between 20 and 25 nm is observed in these compositions. The morphology and the particle size are similar to other orthochromites synthesized by auto-ignition high-temperature synthesis [27, 28]. The diffraction peaks were completely indexed to an orthorhombic distorted structure (ICSD n° 251,106 and 109,352 corresponding to YbCrO_3 , and PrCrO_3 , respectively) with space group $Pbnm/Pnma$. The absence of extra

peaks confirms the phase purity for all samples. The Pr substitution brings notable changes of the position of the diffraction peaks shifting toward lower angles the most intense reflection peak (121), which is indicative of the total Pr substitution at the Yb sites (see inset of Fig. 1). X-ray diffraction patterns were Rietveld fit assuming that the Pr ions occupy the Yb sites. As an example, the Rietveld profile fitting is shown for the $\text{Yb}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CrO}_3$ composition as seen in the bottom panel of Fig. 1. Crystallographic data from the final refinement as well as the corresponding set of the reliability factors R are presented in Table 1. For

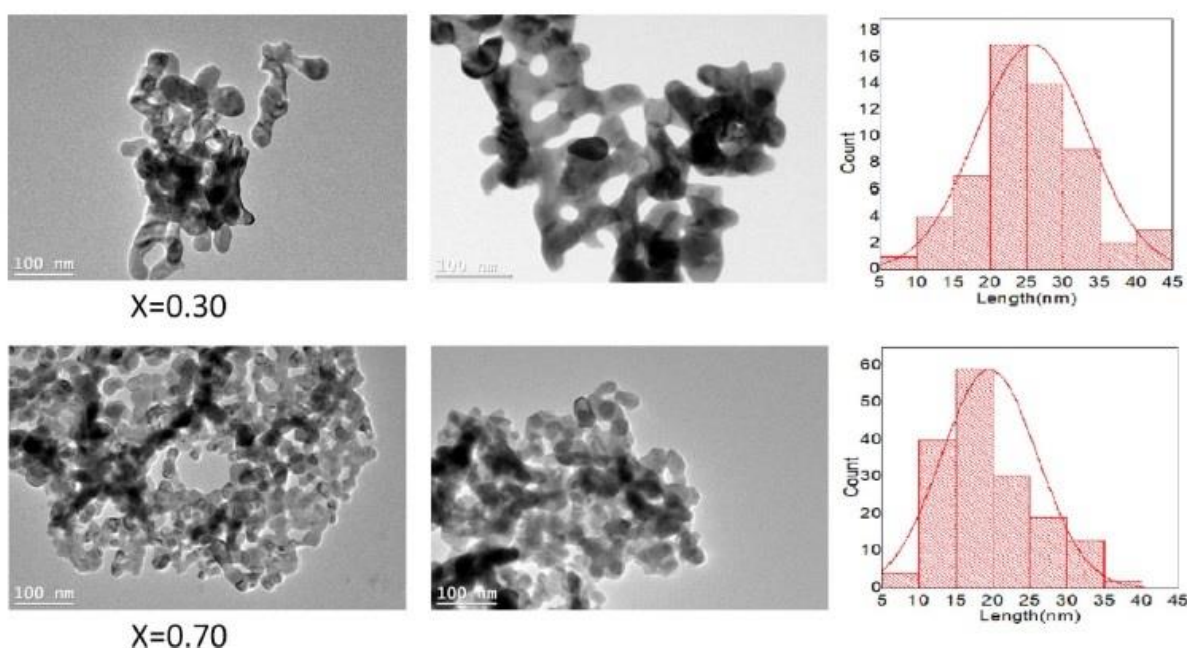


Fig. 2 TEM images of nanoparticles and particle size distribution curves are shown for $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x = 0.3$ and 0.7 composition

Table 1 Lattice parameters and R-factors of Rietveld refinement for the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ system at room temperature

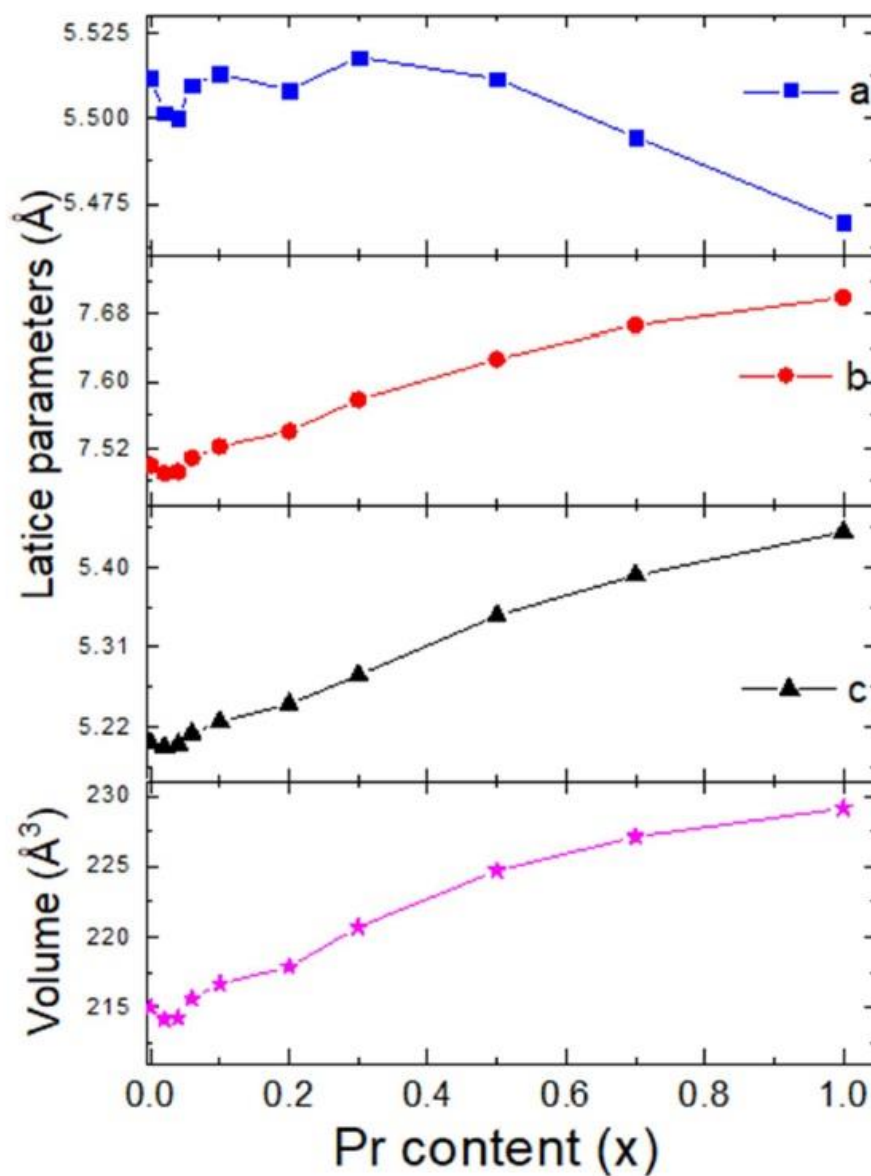
$X =$	0.0	0.02	0.04	0.06	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	1
a (Å)	5.5119 (2)	5.5016 (2)	5.5002 (2)	5.5098 (2)	5.5130 (2)	5.5083 (2)	5.5179 (3)	5.5116 (9)	5.4946 (1)	5.4696 (1)
b (Å)	7.4990 (2)	7.4897 (3)	7.4914 (3)	7.5081 (3)	7.5220 (3)	7.5404 (2)	7.5783 (4)	7.6270 (9)	7.6672 (1)	7.7003 (3)
c (Å)	5.2023 (2)	5.1972 (2)	5.2002 (2)	5.2128 (2)	5.2256 (2)	5.2456 (2)	5.2783 (4)	5.3455 (8)	5.3909 (2)	5.4400 (2)
V (Å ³)	215.03	214.15	214.27	215.64	216.69	217.87	220.71	224.70	227.10	229.12
R_{wp} (%)	10.46	11.11	13.05	11.11	12.11	10.51	11.29	13.49	11.55	10.68
R_{Exp} (%)	4.77	5.40	6.30	5.51	5.92	5.86	5.66	6.02	6.71	6.63
χ^2	2.19	2.05	2.07	2.01	2.04	1.79	1.99	2.24	1.72	1.61

clarity, the lattice parameters and the unit cell volume are plotted against the content of Pr, as shown in Fig. 3. The lattice parameters for the end compounds agree well with those reported in the literature for samples made through both solid-state and other synthesis methods [19, 22, 29]. As can be seen in Fig. 3, an anisotropic chemical pressure occurs since the b - and c -lattice parameters increase systematically while a -lattice parameter decreases slightly with increasing Pr content; as a result, the unit cell volume increases. This result might be explained considering the difference in the ionic radii between Yb^{3+} (1.00 Å) and Pr^{3+} (1.13 Å) ions. Note that the lattice parameter behavior is consistent with other orthochromites when the cations substitution occurs in the A site. Contrary to this, isotropic chemical pressure effect has been found when the cations substitution occurs in the B site [19, 30, 31]. To reveal

possible changes in the oxidation state through the solid solution, X-ray photoelectron spectroscopy was performed.

Figure 4 shows the XPS survey spectra from 0 to 1300 eV for the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) polycrystalline sample. The XPS survey spectra were corrected by the C 1 s signal. There, the core-level binding energy (CLBE) values for the Pr (3d, 4d), Yb (4p, 4d and 4f), Cr (2p), and O (1 s) atoms are identified. To analyze the chemical state features for the Yb/Pr and Cr cations in the solid solution, the high-resolution spectra for Yb 4d, Pr 3d, and Cr 2p states are obtained as shown in Fig. 5a, b. The XPS spectra covering the Yb 4d and Pr 3d states of the solid solution are shown in Fig. 5a. As concern Yb (4d) cation, the XPS spectra show a complex and not well understand CLBE due to the Coulomb interaction between 4d and 4f states. There, the CLBE is characterized by prominent peaks situated at 185.1 and 191.50 eV

Fig. 3 Lattice parameters and the unit cell volume for the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution



which is attributed to the spin-orbital splitting of the Yb^{3+} ions and they are assigned to $4d_{5/2}$ and $4d_{3/2}$ levels, respectively. For the $\text{Yb}^{3+} 4d$, spin-orbital splitting of about 6.5 eV is in good agreement with that reported in YbCrO_3 [22]. Two further peaks are found at 198.8 and 205.1 eV which they have been attributed to the $\text{Yb} 4f^{13} (\text{Yb}^{3+})$ configuration and intra-atomic hybridization [32, 33]. Besides, the presence of Yb^{2+} in YbCrO_3 doped compounds and other ceramic materials has been reported. For instance, H. Sato et al. [34] showed a spin-orbital splitting of the $\text{Yb}^{2+} 4d$ state with two single peaks at ~181.5 and ~190.5 eV for YbMgCu_4 . The Yb^{2+} valence state has been also observed in Ru-doped YbCrO_3 and $\text{Yb}(\text{Mg}, \text{In}, \text{Cd})\text{Cu}_4$ intermetallic compound

[19, 34]. In the present work, two clear peaks with CLBE at about 182.8 eV along with the overlap CLBE at about 191.55 eV are attributed to the $\text{Yb}^{2+} 4d$ states which arise in the region rich of Yb ($\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$; $0 < x < 0.5$). In the right panel of Fig. 5 is observed the high-resolution XPS spectra with their respective deconvolution peaks of the Pr $3d$ states. For PrCrO_3 (bottom right panel), the deconvolution process shows two splittings in the high-resolution CLBE with two peaks at 933.6 and 928.8 eV which are assigned to the Pr $3d_{5/2}$ state and correspond mainly to Pr^{3+} valence states. There, the Pr^{3+} signal increases with increasing Pr content in the solid solution. Besides, other pairs of peaks are identified at the CLBE of about 935.3/931.7 which are

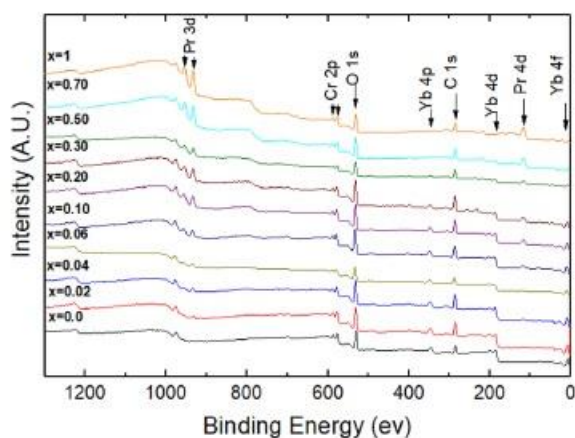


Fig. 4 The XPS survey spectra for $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution measured at room temperature

attributed to Pr^{4+} oxidation state. This fact indicated that the valence state of Pr ion is 3+ and 4+ in the Yb-rich composition range ($0 < x < 0.5$). Similar results have been previously reported [24, 35, 36]. Finally, the high-resolution XPS spectra of the Cr 2p states are provided in Fig. 5b). The peaks are localized at 574.5 and 584.8 eV and they are due to the spin-orbital splitting of the 2p state ($2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$) which peak to peak takes value ~ 10.3 eV and are attributed

to Cr^{3+} valence state. This value is in good agreement with the reported values [37]. Also, further deconvolution peaks have been resolved in the Cr environment. Two additional splitting peaks at ~ 577.8 and a small peak at higher binding energy ~ 587.3 eV have attributed to Cr^{6+} oxidation states. Recently, the XPS analysis in LaCrO_3 compound found a strong signal at CLBE of about 577.7 eV which were attributed to the Cr^{6+} valence state in LaCrO_3 compound [38]. It has been reported that this fact happens in some members of the lanthanides orthochromite family where some percentage of Cr^{3+} tends to 5+ and 6+ valence state during the high-temperature sintering process.

The temperature dependence of the ZFC and FC magnetic susceptibility under an applied field of 0.5 kOe for all samples is shown in Fig. 6. Note that the Yb/Pr substitution gives rise to a striking and unusual development in the magnetic ground states. For $x=0$, the susceptibility shows a large diamagnetic and paramagnetic splitting in the ZFC and FC curves below ~ 119 K. It has been reported in the YbCrO_3 compound that the antiferromagnetic G-type structure with spin canting of the Cr^{3+} ($S=3/2$) and the Yb^{3+} ($S=1/2$) ions occurs below $T_{N1} \sim 119$ K and $T_{N2} \sim 18$ K, respectively [39, 40]. Furthermore, the FC magnetic susceptibility curves show magnetization reversal (MR) at compensation temperatures (T^*), $T^* < T_{N1}$ for $0 < x < 0.30$ composition. Cooling in an applied field, the molar susceptibility shows a maximum with a positive magnetization below T_{N1} and then the

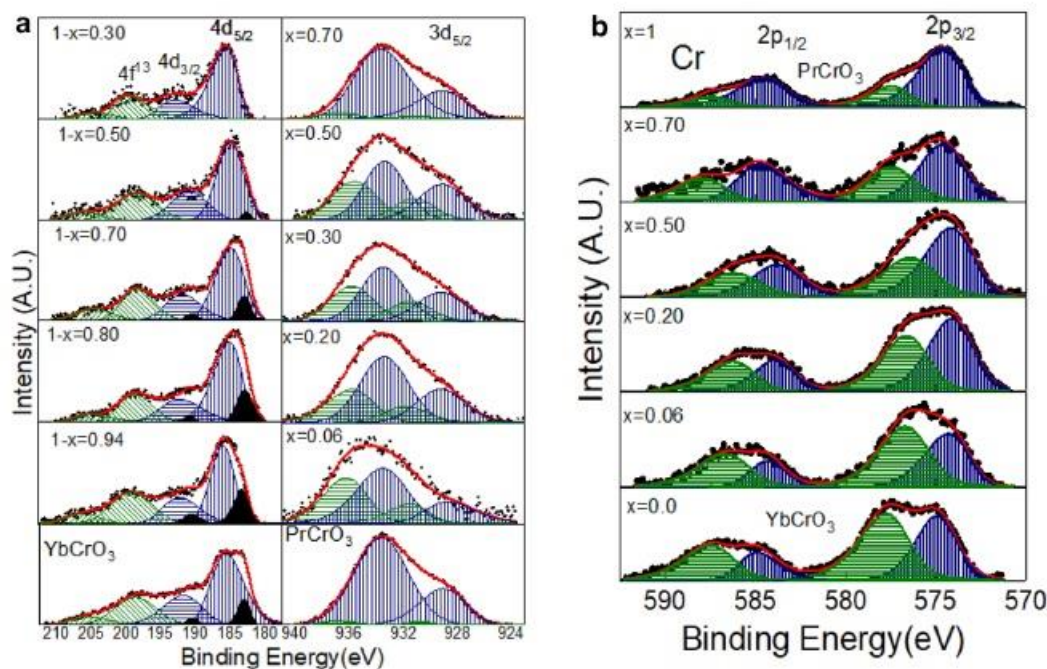
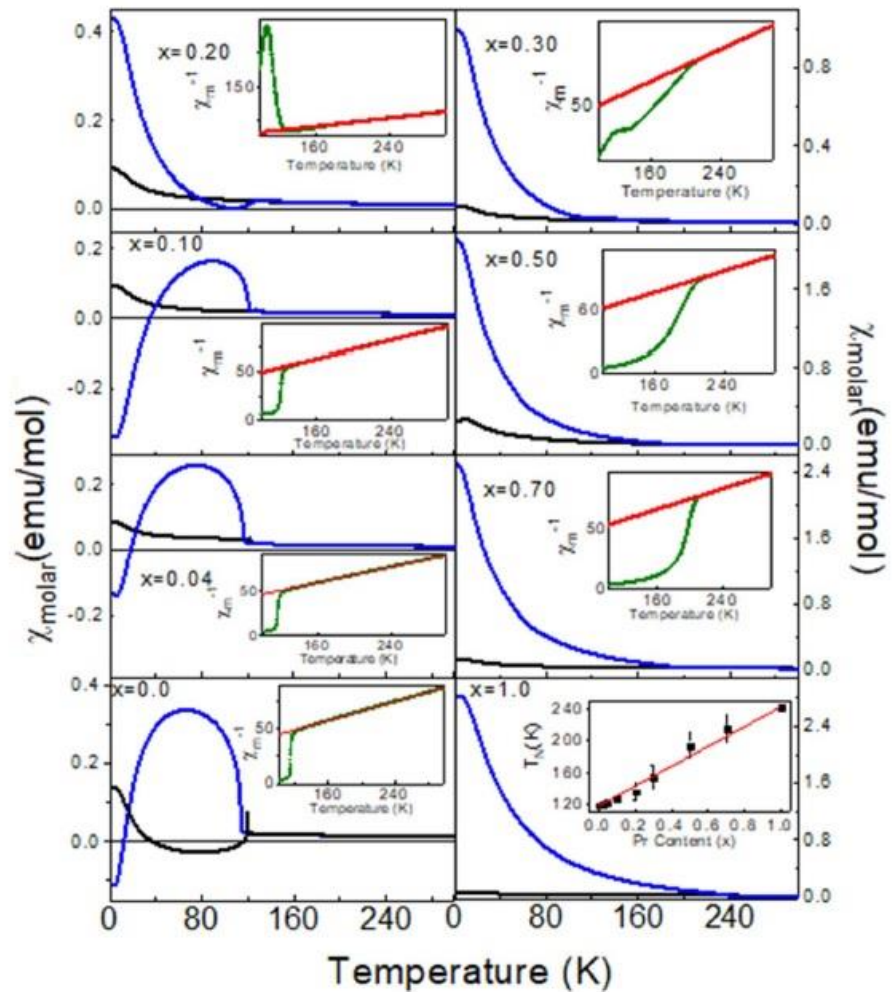


Fig. 5 (color online) **a** - High-resolution XPS spectra for the Yb 4d, Pr 3d, and **b** - Cr 2p core-level binding energy. The hatched curves represent the different deconvolution signals of Yb, Pr and Cr through the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution

Fig. 6 Temperature dependence of the molar susceptibility in the ZFC and FC mode for applied magnetic field at 500 Oe of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x = 0.00, 0.04, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$, and 1.00 solid solution. The inset shows the inverse susceptibility (χ^{-1}) and the Curie–Weiss fitting line at high temperature, as well as the T_N vs Pr content in the whole solubility range



magnetization reversal is observed at compensation temperatures of 12, 17, 35 and 85 K for $x = 0.00, 0.04, 0.10$, and 0.20 compositions, respectively; for to finally vanish at $x = 0.30$ of Pr content. Upon further cooling below T^* in the FC mode, the magnetic susceptibility becomes negative and the magnitude of the magnetic moment continuously decreases from -0.11 up to -0.33 emu/mol for $x = 0.10$ composition at 2 K. For $x = 0.2$ composition, the FC mode is reversed to positive values. For $x > 0.3$ compositions, a large splitting of the ZFC and FC mode is observed; finally, the FC mode takes a value of 2.8 emu/mol at 2 K for the end PrCrO_3 composition. Besides, the paramagnetic state was analyzed through the inverse molar magnetic susceptibility as a function of temperature for all samples as shown in the inset of Fig. 6. The paramagnetic regime shows a well-defined Curie–Weiss behavior. The drop of χ^{-1} indicates the Néel temperature, while the linear χ^{-1} dependence shows the paramagnetic regime. The inset of lower right panel (Fig. 6) is shown

the T_{N1} vs Pr content, where a linear increase of the T_{N1} is observed reaching a value of ~ 243 K for PrCrO_3 composition. The T_{N1} is in agreement with the reported value for PrCrO_3 compound [30]. The result suggests that the YbCrO_3 ($T_N \sim 119$) and the PrCrO_3 ($T_N \sim 243$ K) phases are chemically homogeneous without evidence of the chemical phase separation into polycrystalline matrix indicating that the Pr and Yb ions are chemically disordered at the corresponding crystallographic site. The data were fitted using the Curie–Weiss law; $\chi_{\text{mol}}(T) = C/(T - \Theta)$ where C is the Curie Constant and Θ_{cw} is the Curie–Weiss temperature. The values extracted from the fitting allow to estimate the effective moments on the A site (Yb^{3+} – Pr^{3+}) and Cr^{3+} ions through $\mu_{\text{eff}}(\mu_B) = [((1-x)\mu_{\text{Yb}^{3+}}^2 + (x)\mu_{\text{Pr}^{3+}}^2) + (\mu_{\text{Cr}^{3+}}^2)]^{1/2}$ [3]. The $\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ is calculated from the experimental effective magnetic moments and assuming a full J moment on the A site which is diluted with Pr in solid solution. The fit values obtained through the solid solution are tabulated in Table 2. Thus

Table 2 Magnetic parameters for the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ system

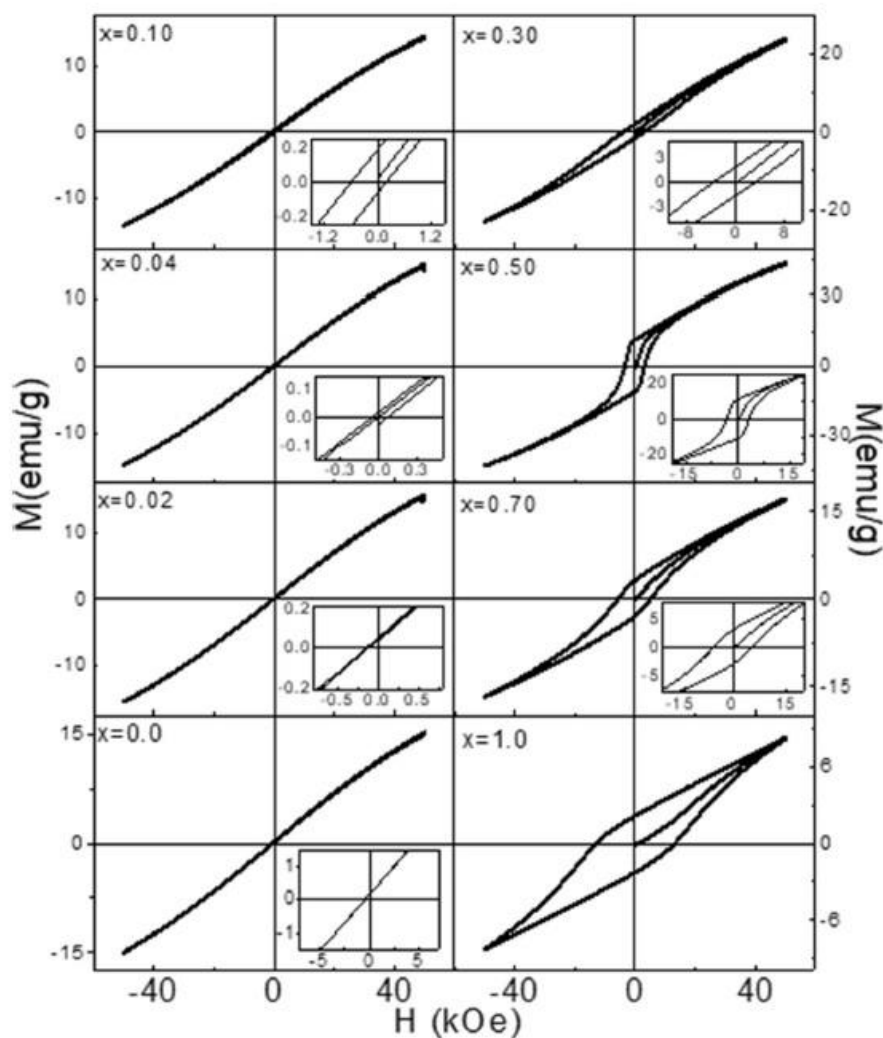
$x=$	T_N (K)	θ (K)	C (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)	μ_{eff} site A (μ_B)	μ_{Cr}^{3+} (μ_B)
0	119	-110	4.651	6.103	4.71	4.078
0.02	121	-112	4.708	6.140	4.766	4.154
0.04	122	-112	4.597	6.067	4.672	4.067
0.10	127	-121	4.422	5.951	4.520	3.957
0.20	136	-116	4.403	5.938	4.503	4.044
0.30	154	-116	4.312	5.876	4.421	4.055
0.50	194	-143	3.906	5.593	4.037	3.846
0.70	215	-155	4.672	6.116	4.735	4.737
1	242	-171	4.17	5.779	4.291	4.536

for $x=0$, the fit above of 119 K gives an effective moment μ_{eff} value of 4.078 which is close to the theoretical reported value of $3.87 \mu_B$ for Cr (d^3) with $S=3/2$. Likewise, the μ_{eff} of the Yb ion, using the theoretical values of the Cr ions in the above expression, gives a value of $\mu_{\text{eff}}=4.71 \mu_B$ also close to the magnetic ground state value for Yb^{3+} ($4.53 \mu_B$; $S=1/2$). The negative $\theta_{\text{cw}}=-110$ value indicates an AFM spin coupling in the ground state below T_N . As the Pr ions are substituted at the Yb sites, a slight decrease of μ_{eff} in both sites is observed reaching a value of $3.84 \mu_B$ and $4.53 \mu_B$ for the equimolar $\text{Yb}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ and the end PrCrO_3 composition, respectively. For the PrCrO_3 composition, the effective magnetic moment at the Pr sites is slightly larger than the theoretical value of Pr ($S=1$) free ion. We believe that the increase of $0.7 \mu_B$ at the Cr ($S=3/2$) sites is due to strong magnetic fluctuation in the fitting-temperature range for the end PrCrO_3 composition.

Isothermal magnetization (M) as a function of the applied magnetic field ($H=\pm 50$ kOe) was measured at 2 K for all compositions after cooling from room temperature through T_{N1} and T_{N2} , without applied magnetic field. Figure 7 shows the M vs H curves at 2 K of the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70$, and 1.0 composition. The YbCrO_3 sample does not show a hysteresis loop with a valuable coercivity which is indicative that the weak ferromagnetic contribution is canceled in the G-AFM ordering of YbCrO_3 compound. Contrary to this behavior, the introduction of Pr induces a hysteretic formation of the magnetization curves above $x=0.10$ and it is more appreciated between $0.3 < x < 1.0$ composition. These facts suggest an energetic condition for the presence of ferromagnetic domains coexisting with antiferromagnetic domains. The results strongly suggest that the ferromagnetic domains arise from the PrCrO_3 sub-lattice diluted in the YbCrO_3 matrix. Thus, we can infer that below of T_{N2} , the ground state of the PrCrO_3 composition should have a weak ferromagnetic contribution. The spin dynamics is complex in the RCrO_3 (Y and rare earth) compounds. It is well known that in rare earth orthochromite family only three G-spin AFM

configuration are allowed: Γ_1 (A_x, G_y, C_z), Γ_2 (F_x, C_y, G_z) and Γ_4 (G_x, A_y, F_z) according to the Bertaut notation [8, 41]. For YbCrO_3 , the temperature dependence of the susceptibility shows a clear dominant interaction between Cr- and Yb sub-lattice below of 50 K. Early studies of neutron diffraction [42] showed an AFM ordering following a Γ_2 ($F_x, C_y, G_z; F_x^R C_y^R$) magnetic configuration in the Cr and the Yb subsystems. R. M. Hornreich [43] showed summarized spin structures for the RCrO_3 family. He found that the Cr^{3+} and Yb^{3+} spin subsystems order first in $G_z F_x$ spin configuration for Cr^{3+} sub-lattice and below of T_{N2} , the Yb^{3+} sub-lattice is ordered AFM with a spin canting component, F_x^{Yb} . Also, he pointed out that the Cr^{3+} and Yb^{3+} moments are antiparallel around 25 K. In Fig. 8a, it is shown a spin dynamic configuration for the slightly doped sample ($x=0.04$) showing the χ vs T graph along with M vs H curves at 100, 60, and 2 K. It is observed that once the magnetic transition of the Cr^{3+} moments take place at $T_{N1} \sim 120$ K, the hysteresis loop at 100 K indicates the 'fingerprint' of the weak ferromagnetic component ($G_z F_x$) of the Cr^{3+} ions. Upon further cooling, the magnetic susceptibility reaches a maximum and begins to decrease to 2 K. In this temperature range the magnetization curves do not show hysteresis which suggests two scenarios; (a) a slight reorientation of the moments of Cr that tends to cancel the weak ferromagnetism between T_{N1} and T_{max} and (b) the weak ferromagnetism of the moments that arise from the independent sub-lattices of Cr and Yb tend to align antiparallel whose net result is the cancelation of the weak ferromagnetic component, $\downarrow F_x^{\text{Cr}}; \uparrow F_x^{\text{Yb}}$. On the other hand, the early magnetic studies in PrCrO_3 do not provide reliable results that indicate the existence of the T_{N2} in PrCrO_3 . Early neutron diffraction studies also showed a Γ_2 [$F_z, C_y, G_x; F_z C_y$] spin configuration at 4.2 K where the Pr spin sub-lattice has an antiferromagnetic C-type structure with weak ferromagnetism along the c -direction, F_z [42, 44]. N. Shamir et al. [42] using neutron elastic scattering studies at 9 K found a weak magnetic peak that identified the magnetic structure as Γ_2 [$F_x, C_y, G_z; F_x C_y$] spin configuration. The results showed here to confirm that the total

Fig. 7 Isothermal magnetization as a function of applied magnetic field at 2 K for $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ with $x=0.00$, 0.02, 0.04, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, and 1 compositions. The insets show an expanded scale in the low applied magnetic field



magnetization, through the M vs H curves below T_{N2} , has a net ferromagnetic contribution in PrCrO_3 . Here, the presence of the ferromagnetic component should be of a different nature than that of YbCrO_3 . Here, the ferromagnetic component of both Cr and Pr sub-lattice does not cancel at 2 K as it is suggested in YbCrO_3 (see bottom panel of Fig. 7). However, to clarify this issue, neutron studies should be revisited in both end systems. Note also in the inset of Fig. 7 that the development of the hysteretic curves is accompanied by an exchange bias (EB) effect. The result infers that both FM and AFM domains in close contact with each other lead to an additional unidirectional anisotropy (showed by asymmetric, H_c) via exchange coupling in the bulk-doped samples as was discussed by Kumar [45] in orthochromites, manganites, and other ceramic compound. It is well known that the EB effect arises when the FM and

AFM domains are coupled through an interface [46]. At 2 K, the negative shifting in the hysteresis curves is clearly seen from $x=0.04$ to 1.0 of Pr content. The behavior of the exchange bias field H_{EB} , and the remanent magnetization M_{EB} , as a function of Pr content at 2 K are plotted in the Fig. 8 b). At 2 K, the H_{EB} is weak and negative for the $x=0.04$ composition and continuously decreases down to $x=0.30$; after that composition, the H_{EB} increases to vanish at equimolar composition ($x=0.5$). In similar way, the M_{EB} continuously increases with a maximum at $x=0.30$ and then the M_{EB} decreases for $x=0.30$ of Pr content as is seen in right panel of Fig. 8b. Note also that M_{EB} and H_{EB} persist above of $x=0.5$, but they tend to be positive exchange bias for PrCrO_3 . Thus, ferromagnetic domains fundamentally due to the magnetic sub-lattice of PrCrO_3 coexist with antiferromagnetic domains due

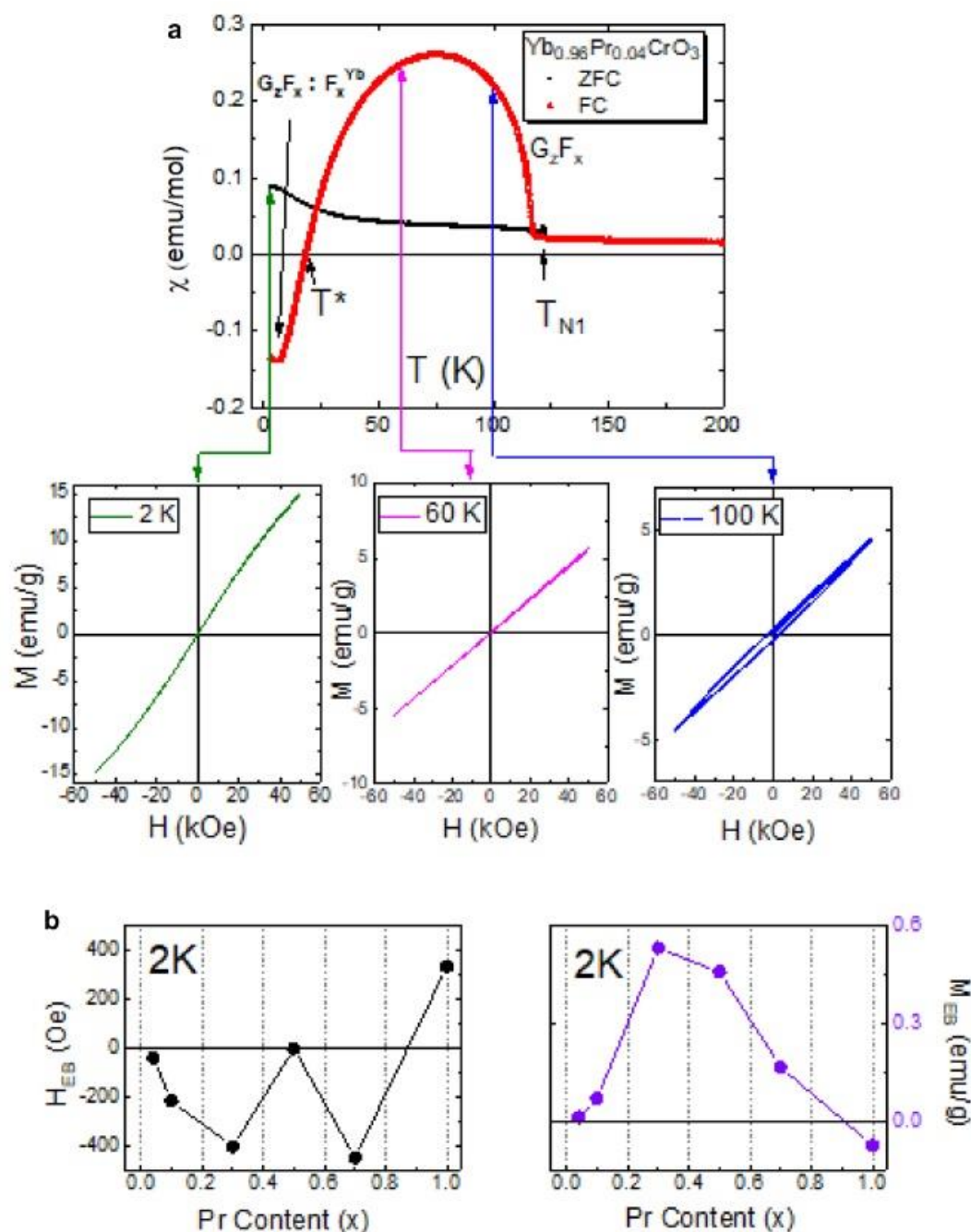


Fig. 8 **a** The χ - T plot in the ZFC and FC mode along with the M - H data at 2, 60, and 100 K are shown for YbCrO_3 ($x=0.04$). The T^* indicates temperature where occurs the spin reorientation. **b** the exchange bias field (H_{EB}) and asymmetry remanent magnetization

(M_{EB}) as a function of Pr content which is obtained taking the H_c and M_r values during ascending and descending branches of the magnetic hysteresis loops and using the relation $H_{\text{EB}} = (H^+ + H^-)/2$ and $M_{\text{EB}} = (M^+ + M^-)/2$

to the sub-lattice of YbCrO_3 through an interface which induces the exchange bias effect in the $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution.

4 Conclusions

In summary, particle size of about 25 nm as well as single phase of $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ polycrystalline samples have been

obtained by combustion synthesis. The structural and XPS spectroscopy showed that the stability of the orthorhombic phase is through changes in the chemical state of the Yb, Pr, and Cr ions. Magnetization reversal and the characteristic splitting of the ZFC and FC mode at T_{N1} are confirmed in the YbCrO_3 and the final PrCrO_3 compositions. It is found a lineal T_{N1} behavior indicating that the Pr and Yb ions are chemically disordered at the corresponding crystallographic site through the solid solution. We confirm that below of T_{N2} , the YbCrO_3 sample does not show a valuable coercivity, H_c , which is indicative that the weak (F_x) ferromagnetic contribution in both Yb and Cr sub-lattice is canceled in the G-AFM ordering. On the other hand, for the PrCrO_3 composition, the hysteresis curves confirm a net ferromagnetic contribution in the magnetic ground state below of T_{N2} . The rise of ferromagnetic contribution also induces a negative exchange bias effect being more visible above 10% of Pr in solid solution. Besides, the results strongly infer that the ferromagnetic domains-coming from the magnetic sub-lattice of the PrCrO_3 —in close contact with antiferromagnetic domains-coming from the magnetic sub-lattice of the YbCrO_3 —induce the exchange bias effect in the solid solution. Why in YbCrO_3 is T_{N2} visible in magnetization measurements and why is it not in PrCrO_3 compound? These are difficult questions to answer from the experimental magnetic point of view. However, the results infer that the Pr-Pr interaction below T_{N2} has a ferromagnetic component whereas the Yb-Yb interaction is predominantly antiferromagnetic since the weak ferromagnetic contribution arises from Cr and Yb sub-lattice are canceled with each other. Thus, the present work will stimulate further theoretical and experimental investigation to elucidate the magnetic ground state in both compounds.

Acknowledgements F. Mendivil gratefully acknowledges the graduate grant from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). A.D. thanks project No IN101919. The technical assistance of P. Casillas, F. Ruiz, D. Domínguez is acknowledged.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare there is no conflict of interest.

References

1. S. Geller, E.A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 . *Acta Crystallogr* **9**, 563–568 (1956). <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001571>
2. J.S. Zhou, J.B. Goodenough, Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Phys Rev B* **77**, 132104 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.132104>
3. L.M. Daniels, M.C. Weber, M.R. Lees et al., Structures and magnetism of the rare-earth orthochromite perovskite solid solution $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$. *Inorg Chem* **52**, 12161–12169 (2013). <https://doi.org/10.1021/ic402029u>
4. J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.J. Romero et al., Microwave-assisted synthesis, microstructure, and physical properties of rare-earth chromites. *Inorg Chem* **52**, 313–320 (2013). <https://doi.org/10.1021/ic302000j>
5. R. Saha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Novel features of multiferroic and magnetoelectric ferrites and chromites exhibiting magnetically driven ferroelectricity. *Mater Horiz* **1**, 20–31 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3MH00073G>
6. C.R. Serrao, A.K. Kundu, S.B. Krupanidhi et al., Biferroic YCrO_3 . *Phys Rev B* **72**, 220101 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.220101>
7. B. Rajeswaran, P. Mandal, R. Saha et al., Ferroelectricity induced by cations of nonequivalent spins disordered in the weakly ferromagnetic perovskites, $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Mn). *Chem Mater* **24**, 3591–3595 (2012). <https://doi.org/10.1021/cm301944s>
8. B. Rajeswaran, D.I. Khomskii, A.K. Zvezdin et al., Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism. *Phys Rev B* **86**, 214409 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214409>
9. V.G. Nair, A. Das, V. Subramanian, P.N. Santhosh, Magnetic structure and magnetodielectric effect of $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. *J Appl Phys* **113**, 213907 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4808459>
10. K. Yoshii, A. Nakamura, Reversal of magnetization in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$. *J Solid State Chem* **155**, 447–450 (2000). <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8943>
11. K. Yoshii, Magnetization reversal in TmCrO_3 . *Mater Res Bull* **47**, 3243–3248 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.005>
12. N. Sharma, B.K. Srivastava, A. Krishnamurthy, A.K. Nigam, Magnetic behaviour of the orthochromite $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CrO}_3$. *Solid State Sci* **12**, 1464–1468 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.007>
13. McDannald A, Dela Cruz CR, Seehra MS, Jain M (2016) Negative exchange bias in single-phase $\text{D}_{\text{yCr}}\text{O}_3$. *Phys Rev B* **93**:184430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184430>
14. M. Taheri, R.K. Kremer, S. Trudel, F.S. Razavi, Exchange bias effect and glassy-like behavior of EuCrO_3 and CeCrO_3 nano-powders. *J Appl Phys* **118**, 124306 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4931613>
15. P. Mandal, C.R. Serrao, E. Suard et al., Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$): a neutron diffraction study. *J Solid State Chem* **197**, 408–413 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.005>
16. A. Durán, R. Escamilla, R. Escudero et al., Reversal magnetization, spin reorientation, and exchange bias in $\text{YCr}_{1-x}\text{O}_3$ doped with praseodymium. *Phys Rev Mater* **2**, 014409 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.014409>
17. I.S. Jacobs, H.F. Burne, L.M. Levinson, Field-induced spin reorientation in YFeO_3 and YCrO_3 . *J Appl Phys* **42**, 1631–1632 (1971). <https://doi.org/10.1063/1.1660372>
18. J.D. Gordon, R.M. Hornreich, S. Shtrikman, B.M. Wanklyn, Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO_3 and PrCrO_3 . *Phys Rev B* **13**, 3012–3017 (1976)
19. B. Dalal, B. Sarkar, V. Dev Ashok, S.K. De, Evolution of magnetic properties and exchange interactions in Ru doped YbCrO_3 . *J Phys*

- Condens Matter **28**, 426001 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/42/426001>
20. T. Moriya, Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys Rev* **120**, 91–98 (1960). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>
 21. I.A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys Rev B* **73**, 094434 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>
 22. P. Gupta, P. Poddar, Temperature and magnetic field-assisted switching of magnetization and observation of exchange bias in YbCrO₃ nanocrystals. *Inorg Chem* **54**, 9509–9516 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01448>
 23. Duran A (2000) RNi₂B₂C (R = Ho, Dy, Tb and Pr) single crystals grown by the cold copper crucible method. 12:7595–7608
 24. A. Durán, E. Martínez, J.A. Díaz, J.M. Siqueiros, Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO₃ [sub 3]. *J Appl Phys* **97**, 104109 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1903100>
 25. D. Deng, J. Zheng, D. Yu et al., Cooling field tuned magnetic phase transition and exchange bias-like effect in Y 0.9 Pr 0.1 CrO₃. *Appl Phys Lett* **107**, 102404 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4930302>
 26. Y. Su, J. Zhang, Z. Feng et al., Magnetization reversal and Yb³⁺/Cr³⁺ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO₃ chromites. *J Appl Phys* **108**, 013905 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3457905>
 27. V. Bedekar, R. Shukla, A.K. Tyagi, Nanocrystalline YCrO₃ with onion-like structure and unusual magnetic behaviour. *Nanotechnology* **18**, 155706 (2007). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/15/155706>
 28. S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare et al., Electrical and dielectric properties of nanocrystalline LaCrO₃. *J Mater Sci Mater Electron* **24**, 4361–4366 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1411-z>
 29. K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, Y. Morii, Magnetic properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃. *J Solid State Chem* **162**, 84–89 (2001). <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9351>
 30. S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara et al., Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped PrCrO₃ orthochromites. *J Phys Condens Matter* **29**, 195802 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa666c>
 31. Y.-H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb et al., Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat Mater* **7**, 478–482 (2008). <https://doi.org/10.1038/nmat2184>
 32. J.-S. Chung, E.-J. Cho, S.-J. Oh, 3 d core-level photoemission spectra of intermetallic Yb compounds. *Phys Rev B* **41**, 5524–5528 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5524>
 33. R.J. Iwanowski, J.W. Sobczak, Z. Kaliński, X-ray photoelectron study of Yb-doped InP. *Acta Phys Pol A* **91**, 809–813 (1997). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.91.809>
 34. H. Sato, K. Hiraoka, M. Taniguchi et al., X-dependent electronic structure of YbXCu₄ (X = In, Cd, Mg) investigated by high-resolution photoemission spectroscopy. *J Phys Condens Matter* **14**, 316 (2002). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/17/316>
 35. S. Lütkehoff, M. Neumann, A. Ślebarski, 3 d and 4 d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation. *Phys Rev B* **52**, 13808–13811 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13808>
 36. F. Jin, Y. Shen, R. Wang, T. He, Double-perovskite PrBaCo₂/3Fe₂/3Cu₂/3O₅+δ as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *J Power Sources* **234**, 244–251 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172>
 37. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor et al., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci* **257**, 2717–2730 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
 38. S. Hussain, M.S. Javed, N. Ullah et al., Unique hierarchical mesoporous LaCrO₃ perovskite oxides for highly efficient electrochemical energy storage applications. *Ceram Int* **45**, 15164–15170 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.258>
 39. S. Lei, L. Liu, C. Wang et al., General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. *J Mater Chem A* **1**, 11982 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ta12281f>
 40. L. Wang, L.L. Zhang, X. Zhang et al., Tunable reversals of magnetization and exchange bias of perovskite YbCr_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–0.15). *Ceram Int* **45**, 6143–6148 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.090>
 41. E.F. Bertaut, Representation analysis of magnetic structures. *Acta Crystallogr Sect A Cryst Phys Diffract Theor Gen Crystallogr* **24**, 217–231 (1968)
 42. N. Shamir, H. Shaked, S. Shtrikman, Magnetic structure of some rare-earth orthochromites. *Phys Rev B* **24**, 6642–6651 (1981)
 43. R.M. Hornreich, Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites. *J Magn Magn Mater* **7**, 280–285 (1978). [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(78\)90203-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90203-2)
 44. E.F. Bertaut, Some neutron-diffraction investigations at the nuclear center of grenoble. *J Appl Phys* **37**, 1038 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1708325>
 45. A. Kumar, S.M. Yusuf, The phenomenon of negative magnetization and its implications. *Phys Rep* **556**, 1–34 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.10.003>
 46. J. Nogués, I.K. Schuller, Exchange bias. *J Magn Magn Mater* **192**, 203–232 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Negative magnetization in the zero field-cooled and exchange-bias effect in Cu-doped PrCrO_3

L. F. Mendivil^{1,*} , J. Alvarado-Rivera², G. Tavizón³, E. Verdín⁴, J. Arenas-Alatorre⁵, and A. Durán⁶

¹ Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Son., México

² Conacyt-Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Son., México

³ Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México, México

⁴ Departamento de Física, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Son., México

⁵ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México, México

⁶ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, C. P. 22800 Ensenada, B. C., México

Received: 11 June 2021

Accepted: 27 August 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

ABSTRACT

High-quality nanometric and homogeneous particles of Cu-doped PrCrO_3 ceramic compounds were synthesized by the hydrothermal-assisted sol-gel method. Structural, chemical state, morphology, and magnetic properties were investigated in the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ orthochromite with $0 \leq x \leq 0.1$ composition. XRD patterns show a complete solubility of the Cu ion, as well as an increase of the orthorhombic cell volume. The microstructural analysis (SEM) shows that the nanometric-size particles obtained from the synthesis process coalesce during the subsequent high-temperature process. In addition, XPS analysis revealed that the solubility and charge compensations by aliovalent Cu^{2+} ions substitution are driven by the change of the oxidation state from Cr^{3+} to Cr^{5+} and Cr^{6+} . These results produce novel changes in the magnetic properties. There, the ZFC-mode shows negative magnetization in all investigated samples, and it is discussed as an intrinsic phenomenon in terms of the $F_2 (F_x, C_y, G_z)$ spin configuration as well as the arising of the diamagnetic $\text{Cr}^{6+} (d^0)$. It is noted that Cr^{6+} tunes the diamagnetic magnitude during the ZFC protocol. On the other hand, different oxidation states are observed at the Cr site in PrCrO_3 , whose final result is an increase of the coercivity field, H_c , and the remanent magnetization, M_r , in the $M-H$ curves. The increase of ferromagnetic and the anti-ferromagnetic domains sharing the same volume leads to an anisotropic magnetic interaction, called exchange-bias effect. It is observed that the Cu-doped PrCrO_3 decreases the exchange-bias effect, but at the same time an increase in the magnetic properties is observed at 2 K.

Address correspondence to E-mail: mendivil_95@hotmail.com

<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06926-y>

Published online: 07 September 2021

1 Introduction

Orthochromites ceramic materials with perovskite structures have attracted the attention of chemists and physicists of the solid-state field because they display a variety of novel and exotic physical properties [1–4]. In recent years, orthochromites with the chemical formula RCrO_3 ($R = \text{Y}$, other rare earth) have been the focus of many new studies because of the coupling between the lattice, the magnetic, and the electrical dipole moment that has been observed. The investigations have been focused on the multiferroics properties since some members of this family present the coexistence or coupling between ferroelectric and magnetic properties. The investigation of the transport properties of this class of ceramic materials is of fundamental scientific interest since many novel phenomena require basic research to find potential future applications. Recently, the finding of the weak coupling between magnetic and improper ferroelectricity has led to extensive theoretical and experimental research of some members of this family [5–9]. The RCrO_3 family of compounds crystallizes in the orthorhombic structure. The continuous tilting along the c -axis and a - b plane allow the incorporation of all rare-earth ions in the centrosymmetric $Pbmm$ space group [1, 10]. When the crystal structure contains two magnetic cations (R^{3+} and Cr^{3+} ions), the magnetic properties are usually coupled to the changes in the crystal structure, leading to unusual magnetic behavior as spin reorientation, magnetization reversal, exchange-bias effect, improper ferroelectricity among others [1, 7, 11–14]. This complex magnetic behavior arises from the two magnetic ions sharing the same crystal structure, which provides three magnetic interactions: Cr–Cr, Cr–R, and R–R [14–17]. The strongest magnetic interaction is the G-type antiferromagnetic Cr–Cr interaction leading to the Cr ions to orient opposite to all nearest neighbors below the first Neel temperature, T_{N1} . At enough lower temperature (10 K or less), the R–R magnetic interaction can cause the second magnetic ordering, T_{N2} . The third is the interaction R–Cr, whose energy differences ($4f$ – $3d$ exchange interaction) in each sub-lattice stimulate the spin reorientation that can end up as reversal magnetization [17]. On the other hand, the isovalent and aliovalent cation substitution at the A and B sites on YCrO_3 and RCrO_3 compounds induce notable changes in the physical properties. For

example, it has been reported that the Pr and the co-doping (Gd–Mn) substitutions induce magnetization reversal in YCrO_3 [18, 19]. Another example is the Fe and Mn substitution in the YCrO_3 matrix inducing ferroelectricity that arises due to the breaking of inversion symmetry when a magnetic ordering occurs (multiferroics type II) [20]. These results show that the induced physical properties are closely linked to the symmetry of crystals; i. e., the chemical pressure by the cation substitutions produces notable changes not only in the charge carriers concentration but also in the Cr–O–Cr and R–Cr magnetic exchange interaction leading to reversal magnetization, exchange bias, spin reorientation, and other novel phenomena [18, 21, 22]. In particular, the Pr-based compounds have shown unusual behaviors due to hybridizations that usually operate between internal $4f/5d$ orbital and the surrounding $\text{O}2p$ orbital binding [23–25]. The PrCrO_3 ceramic compound has been little investigated and the experimental results showed a semiconductor (p-type) behavior with a direct optical band gap, $E_g = 3.4$ eV [26]. Recent dielectric studies showed colossal permittivity with a transition from semiconducting to metal at about 400 K [3]. A strong magnetic anisotropy highly dependent on morphology and particle size has generated controversies in the susceptibility data at low applied magnetic field [27–29]. The negative magnetization in the ZFC mode has been observed experimentally in PrCrO_3 [27, 28]. However, an explanation from the basic point of view is still lacking. These investigations have motivated us to explore the effect of copper ions on the structure, chemical state, and magnetic features of the PrCrO_3 ceramic compound.

2 Experimental procedure

The Sol–gel technique was used to produce nanometric Cu-doped PrCrO_3 polycrystalline samples. Stoichiometric amounts of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich), and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich) were weighed and used as starting materials to obtain $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ with $x = 0.00, 0.025, 0.050, 0.075$, and 0.1 . The nitrates were dissolved in deionized water under constant stirring for several minutes. Once the cations were wholly dissolved, Hexamethylenetetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 99% Sigma-Aldrich) was added as a complexing agent in a molar

ratio of 10:1. The solution was kept on constant stirring for 24 h. Afterward, the solution was transferred to a sealed container and heated to 130 °C for 3 h, and the resulting gel was dried at 200 °C during 2 h. Nanoparticles fluffy powders were collected, grounded, and followed by calcination at 800 °C (5 °C.min⁻¹) for 8 h in a box furnace. After that, the second calcination at 1300 °C for 8 h was performed. The particle size and morphology were evaluated by scanning electron microscopy (JEOL model JSM-7800F) with an acceleration voltage of 15 kV. The crystal structure of the PrCr_{1-x}Cu_xO₃ samples was studied by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D2 phaser diffractometer, Bragg-Brentano (2 θ - ϕ scan) parafocusing geometry, applying Cu-K α (10 mA, 30 kV) radiation. The XRD measurement was carried out with a 0.02° step in a 2 θ range of 10°–120° at room temperature. The crystallographic phase was identified by comparison with the X-ray patterns of the ICSD database. Rietveld refinement of the XRD data was performed to determine the structural features for each composition using the Expo2014 program. Chemical analysis of the powder samples was carried out using X-rays photoelectron spectroscopy (XPS). Low-resolution (150 eV pass energy) analyses were taken with a SPECS system at a pressure below 1 × 10⁻⁹ Torr. The system is equipped with a hemispherical electron analyzer model PHOIBOS 150 WAL and a monochromatic anode X-rays source model XRC 1000; the Al K α line at 1486 eV was used. The core-level binding energy (CLBE) of the C 1s peak at 284.5 eV was taken as the internal standard for charge-induced shifting correction. The deconvolution of the peak profile was carried out using the software SDP v4.1. Magnetic properties were obtained using a Quantum Design Magnetic Properties Measurement System (MPMS) SQUID magnetometer. The temperature magnetization, M(T), and the isothermal magnetization, M(H), measurements were carried out in the temperature range of 2–300 K and in applied magnetic field of $\pm$ 50 kOe.

3 Results and discussion

Figure 1 (Upper panel) shows X-ray diffraction patterns for PrCr_{1-x}Cu_xO₃ with $x = 0.00, 0.025, 0.050, 0.075$, and 0.1 . The diffraction peaks were completely indexed to a distorted orthorhombic structure (ICSD n° 109352 correspondings to PrCrO₃) with space

group *Pnma*. X-ray diffraction patterns were Rietveld fit, assuming that the Cu ions occupy the Cr sites. As an example, the Rietveld profile fitting is shown for PrCr_{0.9}Cu_{0.1}O₃ composition as shown in the bottom panel of Fig. 1. The quantitative Rietveld analysis shows the impurity presence of only ~2 wt% of Pr₂O₃ indicating a nearly single-phase in all samples. Crystallographic data from the final refinements and the corresponding set of the reliability factors (R_{wp} , R_{exp} and χ) are presented in Table 1. For clarity, the lattice parameters and the unit cell volume are plotted against the Cu content, as shown in Fig. 2. The lattice parameters for $x = 0$ compound agree well with those reported in the literature [11, 30, 31]. As can be seen in Fig. 2, isotropic chemical pressure occurs since all three lattice parameters increase with increasing the Cu content. As a result of such substitution, the unit cell volume increases for all dopant concentrations. Note that the lattice parameter

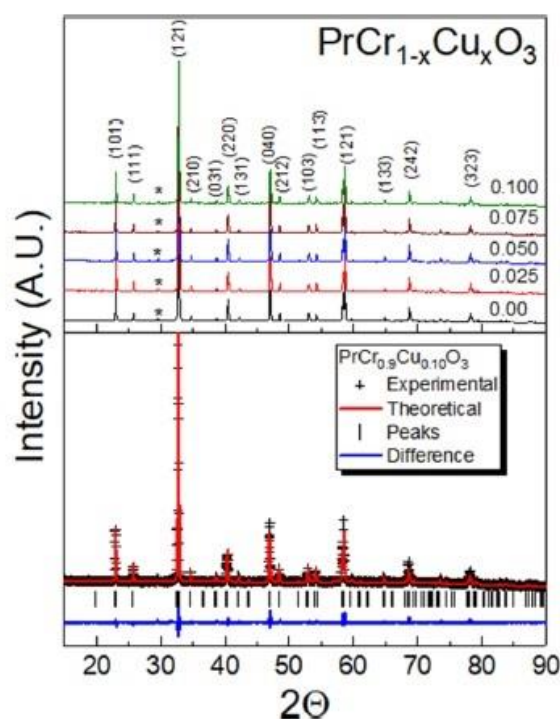
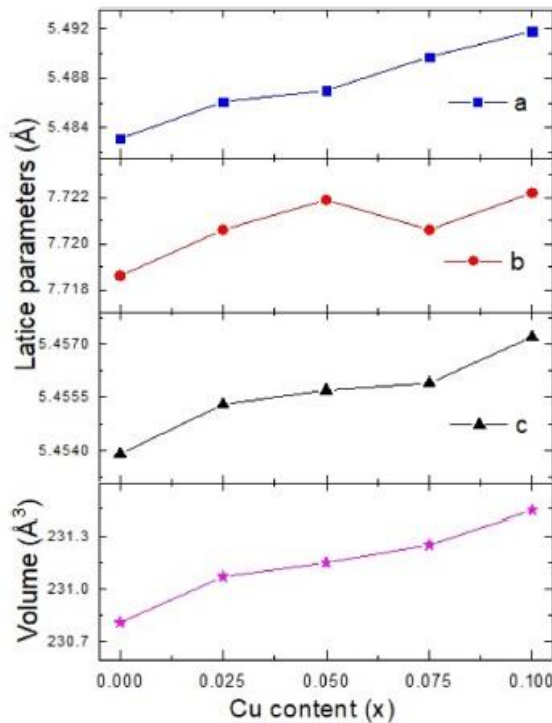


Fig. 1 (Color online) Upper panel: X-ray diffraction patterns of the PrCr_{1-x}Cu_xO₃ system at room temperature, along with the Miller indices of the different planes of the unit cell. The (*) indicate the Pr₂O₃ impurity (< 2%). Bottom panel: Fitting results of the Rietveld analysis for the $x=0.100$ sample along with experimental (+), theoretical (—), and the bottom line is the difference between the observed and calculated patterns

Table 1 Structural parameters for the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system at room temperature

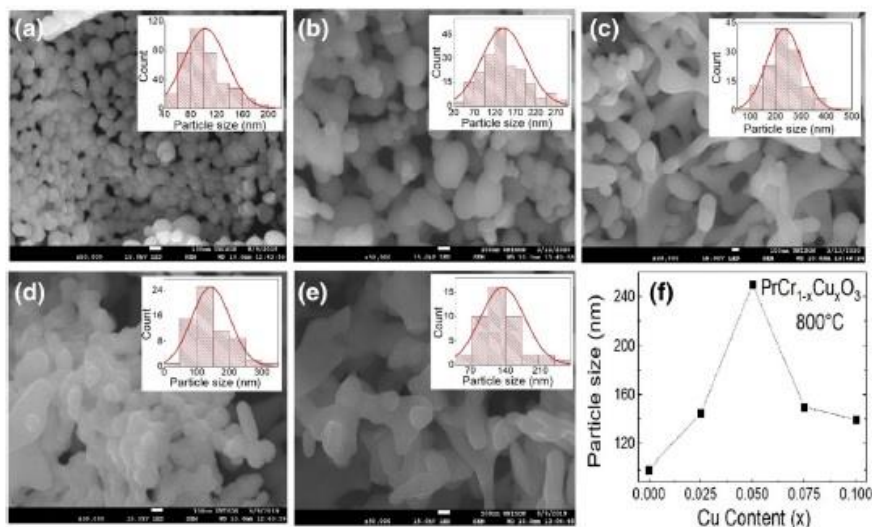
$X =$	0.0	0.025	0.050	0.075	0.10
a (Å)	5.4831(2)	5.4861(2)	5.4870(2)	5.4897(2)	5.4918(2)
b (Å)	7.7186(2)	7.7206(3)	7.7219(3)	7.7206(3)	7.7222(3)
c (Å)	5.4539(2)	5.4553(2)	5.4557(2)	5.4559(2)	5.4572(2)
V (Å ³)	230.81	231.07	231.15	231.24	231.44
Pr					
x	0.0363(7)	0.0369(7)	0.0372(7)	0.0380(7)	0.0386(6)
y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
z	0.9912(7)	0.9914(8)	0.9909(7)	0.9905(8)	0.9911(6)
O_1					
x	0.4850(8)	0.4810(8)	0.4803(8)	0.4789(8)	0.4781(8)
y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
z	0.0845(8)	0.0820(8)	0.0840(8)	0.0826(8)	0.0803(8)
O_2					
x	0.3011(7)	0.3027(8)	0.3020(7)	0.3029(8)	0.3046(7)
y	0.0205(7)	0.0205(8)	0.0205(7)	0.0208(8)	0.0207(7)
z	0.7081(7)	0.7054(8)	0.7040(7)	0.6980(8)	0.6950(7)
R_{wp} (%)	8.02	9.22	8.13	8.67	7.52
R_{exp} (%)	3.59	3.79	4.04	3.9	4.07
χ	2.23	2.43	2.01	2.22	1.84

**Fig. 2** Lattice parameters and the unit cell volume for the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system

behavior is consistent with those of other orthochromites, in which the cation substitution occurs in the B site [32–34]. According to Vegard's law, the lattice expansion might be explained considering the difference in the ionic radii between Cr^{3+} (0.75 Å) and Cu^{2+} (0.87 Å) ions. However, XPS studies must confirm this assumption, as it will be shown in the following section.

SEM images of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ samples treated at 800 °C are presented in Fig. 3a–e. For PrCrO_3 , it can be seen that the powders produced from the first calcination are small and homogeneous. The morphology corresponds to hemispherical particles. There, particle size distribution in the size range of 80–100 nm is observed. It is worth mentioning that while the size of the particles agrees with that reported for other rare-earth chromites synthesized by the sol-gel method, the shape is slightly different since they are usually reported as oval particles [27, 35, 36]. By increasing the dopant concentration, both the shape and size of the particles are modified, as seen in Fig. 3b–e. An increase in the particle size distribution from ~120 to 145 nm for $x = 0.025$ to ~200 to 250 nm for $x = 0.05$ is observed, and subsequently, it decreases to ~130 to 155 nm for $x = 0.075$ and 0.10, respectively (see Fig. 3f). It should be noticed that the shape changes from hemispherical to elongated and interconnected particles. This

Fig. 3 SEM images and particle size distribution curves of $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ **a** $x=0.0$, **b** $x=0.025$, **c** $x=0.050$, **d** $x=0.075$, and **e** $x=0.1$. **f** Average particle size of all samples



change in morphology implies a large mass transport, suggesting that the Cu-doped PrCrO_3 modifies the PrCrO_3 melting point. This fact implies that the nanometric particles coalesce and grow in size up to $x = 0.05$ as a result of lowering the melting point, and after this concentration, the melting point begins to increase, decreasing the mass transport and subsequently the particle size distribution.

X-ray photoelectron spectroscopy was performed to reveal possible changes in the oxidation state through the Cu-doped PrCrO_3 . Figure 4 shows the XPS survey spectra from 0 to 1300 eV of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) polycrystalline sample. There, core-level peaks for the Pr (3d, 4d, 4p), Cr (2p), Cu (3p), and O (1s) atoms were identified. To analyze

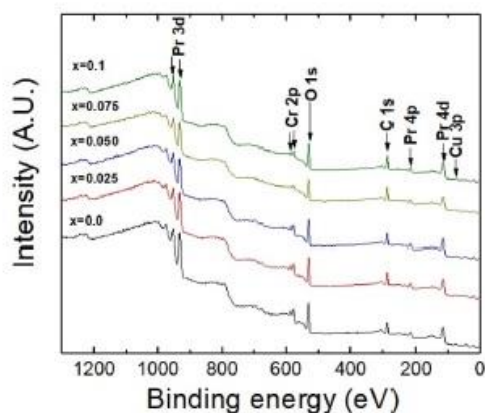


Fig. 4 The XPS survey spectra of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system measured at room temperature

the oxidation state for the Pr and Cr/Cu cations in the samples, high-resolution spectra of Pr 3d, Cr 2p, Cu 3p, and O 1s peaks were obtained, and they are displayed in Figs. 5 and 6. High-resolution XPS spectra of Pr $3d_{5/2}$ for all samples (Fig. 5) are

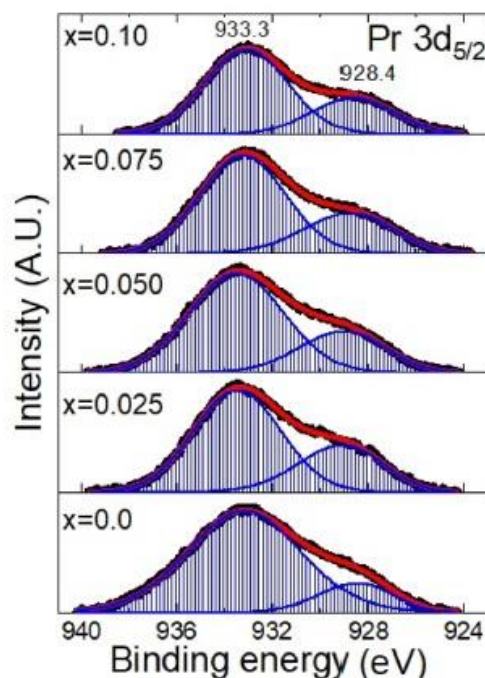
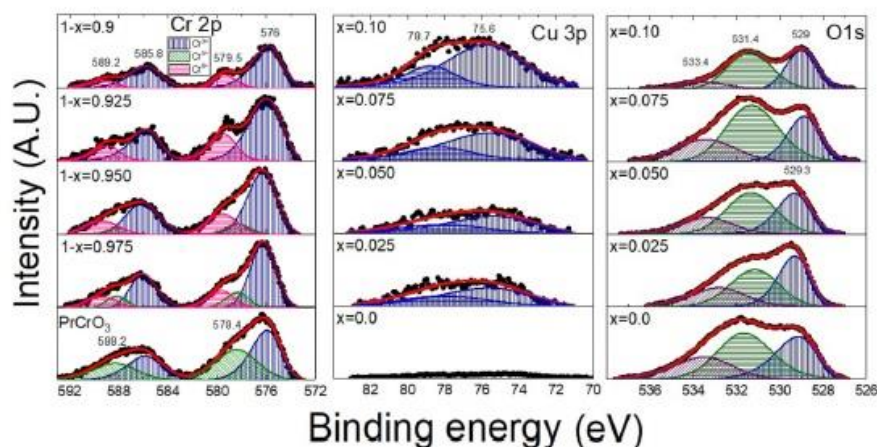


Fig. 5 (Color online) High-resolution XPS spectra for the Pr $3d$ signals. The hatched curves represent the different deconvolution signals of Pr through the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system

Fig. 6 (Color online) High-resolution XPS spectra for the Cr 2p (left side), Cu 3p (middle graph), and O 1s (right side). The hatched curves represent the different deconvolution signals of Cr, Cu, and O through the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system



deconvoluted into two peaks located around 933.3 and 928.4 eV. Both signals belong to the Pr^{3+} chemical state, and these values are in good agreement with the literature data [24, 28, 37, 38]. In addition, there is no shift in binding energy values of the signals, so praseodymium ions remain as Pr^{3+} through the entire Cu-doped PrCrO_3 . Another essential aspect to examine is the chemical state of the elements that constitute the octahedral environment. Deconvolution of high-resolution XPS spectra of core-level binding energies (CLBE) for Cr 2p, Cu 3p, and O 1s is seen in Fig. 6. The CLBE for Cr 2p (left side) shows two peaks at 576 and 585.8 eV (blue peaks) related to Cr $2p_{3/2}$ and Cr $2p_{1/2}$ spin-orbit doublet, which are assigned to Cr^{3+} valence state. The deconvoluted peak-to-peak (9.8 eV) value, as well as intensities of the doublet ($\approx 2/1$) are in agreement with those previously reported [39]. Furthermore, there are other two peaks at 578.4 and 588.2 eV (green peaks) for $x = 0$. In this case, the valence state is difficult to assign due to the proximity between Cr^{4+} and Cr^{5+} signals being, in this case, a better fit for Cr^{5+} . However, the gradual Cu-doped PrCrO_3 induces a shift toward higher CLBE, so around $x = 0.025$ and 0.050 , arises Cr^{6+} and decreases Cr^{5+} , so that it disappears for higher Cu doping. Thus, for $x = 0.075$ and 0.10 composition, the CLBE signals (pink peaks) are much more defined, and shift towards BE corresponding to Cr^{6+} valence state. The BE 579.5 and 589.2 eV agree with the Cr^{6+} oxidation state reported in the literature [30, 39]. Recently, XPS analysis for undoped and doped orthochromite compounds show clear and strong additional signals, reported as Cr^{6+} , $4+$ in YbCrO_3 and YCrO_3 at 578.9 and 577.5 eV,

respectively [30, 40], as well as Cr^{5+} in LaCrO_4 at 578.8 eV [41]. Our research on these compounds suggests that the high temperatures reached during the synthesis process stabilize Cr^{5+} at room temperature. On the other hand, the middle graph of Fig. 6 shows deconvoluted peaks related to the chemical state of the Cu signal. It is important to mention that the main photoelectron line for Cu corresponds to $2p_{3/2}$, which has been reported at 933 eV [37]; however, that of $\text{Pr } 3d_{5/2}$ completely shields the $2p_{3/2}$ signal. Thus, to examine the oxidation state, it is necessary to resort to the second signal corresponding to $3p$ binding energy, located at CLBE values between 70 and 82 eV. There, the intensity of the Cu 3p signal tends to increase confirming the copper introduction into the PrCrO_3 matrix. The deconvolution analysis shows two peaks located at 78.7 and 75.6 eV, which correspond with the spin-orbit splitting of the $3p$ state ($3p_{3/2}$ and $3p_{1/2}$) associated with the Cu^{2+} valence state [37, 42]. Finally, XPS spectra covering the O 1s states are shown on the right side of Fig. 6 for all Cu concentrations. There, the deconvolution analysis shows that the CLBE is characterized by three peaks located at 529.0 and 531.4 eV, and small peak at 533.4 eV, respectively. These O 1s signals have already been reported in other rare-earth perovskites where one of them, the one with the lowest binding energy (529.0 eV), corresponds with the presence of structural oxide, that is, the oxygen that makes up the structure of Cu-doped PrCrO_3 compounds. The peak at 531.4 eV corresponds to oxygen vacancies closely related with charge compensation during cooling of heat treatment, and the peak located at CLBE of 533.30 eV has

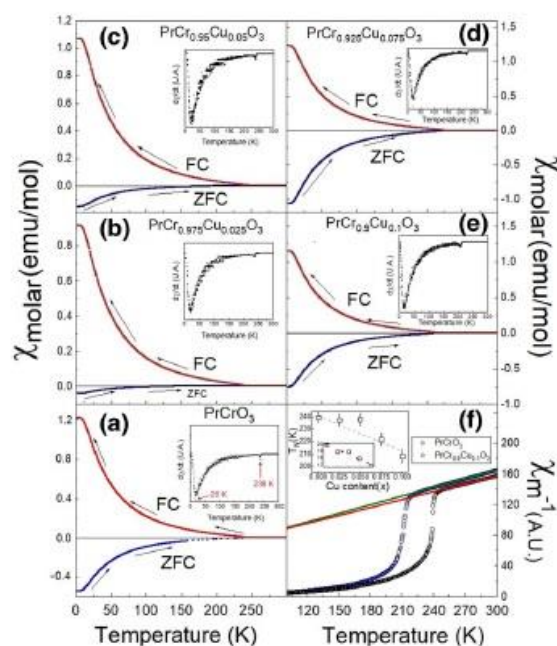


Fig. 7 a–e Temperature dependence of the molar susceptibility in the ZFC and FC mode for an applied magnetic field at 1 kOe of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system with $x=0.0, 0.025, 0.050, 0.075,$ and 0.10 . The inset shows its derivate. f Inverse of the molar susceptibility for PrCrO_3 and $\text{PrCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ with a linear fit in the paramagnetic region. The inset shows the variation in the two abnormalities related to T_N

been typically attributed to chemisorbed and dissociated oxygen, or OH^- groups on the surface [43–45].

Once of oxidation states of the Pr, Cr, and Cu cations have been characterized, the effects of Cu doping on the magnetic properties is investigated. Figure 7a–e display the ZFC and FC susceptibility, χ curves under an applied magnetic field of 1 kOe for undoped and Cu-doped PrCrO_3 . The inset of each graph shows the derivative susceptibility graph as a function of temperature, $d\chi/dT$ – T , where are observed the anomalies corresponding to T_{N1} and presumably T_{N2} , respectively. The first ascribed to the Cr^{3+} – Cr^{3+} ordering and the second as a result of the Pr–Pr magnetic interaction being appreciable below 20 K [18, 27, 31]. The results indicate that both transitions decrease with Cu content from ~ 239 to ~ 208 K for T_{N1} and from 20 to 17 K for the second anomaly at a lower temperature. Figure 7 f shows the inverse susceptibility, χ^{-1} – T for $x = 0$ and 0.1 , and the inset shows the decrease of both T_{N1} and the lower anomaly, respectively. Analyzing the paramagnetic

state ($T > T_{N1}$), the values of the magnetic parameters are obtained from the linear fitting of χ^{-1} using the Curie–Weiss law, $\chi_{\text{mol}}(T) = C/(T - \Theta_{\text{CW}})$, where C is the Curie constant and Θ_{CW} is the Curie–Weiss temperature. In addition, by using the following approximation: $\mu_{\text{eff}} (\mu_B) = [(\mu_{\text{Pr}^{3+}})^2 + ((1-x)\mu_{\text{Cr}^{3+}} + (x)\mu_{\text{Cu}^{2+}})^2]^{1/2}$ [46], the μ_{eff} for each cation is obtained. The theoretical values of $\mu_{\text{Pr}^{3+}}$, $\mu_{\text{Cr}^{3+}}$, and $\mu_{\text{Cu}^{2+}}$ (3.58, 3.87 and 1.73 μ_B) were taken into account to estimate the effective magnetic moments of the Pr^{3+} and the B site ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$) cations. The values of the Neel temperature, T_{N1} , and the effective magnetic moment obtained are tabulated in Table 2. According to the approximation, the effective moments, μ_{eff} for the undoped sample, are 0.73 and 0.66 μ_B lower than those theoretically expected for Pr^{3+} and Cr^{3+} ions respectively. Furthermore, the results show that the effective moment in the octahedral environment (B site) decreases as the Cu content increases in the PrCrO_3 matrix. These values can be explained by the lower effective magnetic moment of the Cu^{2+} ions substitution. Analyzing the magnetic ordering state at $T < T_{N1}$, a large splitting is clearly seen below $T_{N1} = \sim 239$ K in the ZFC and FC curves for undoped sample in Fig. 7a). This fact is related to the magnetocrystalline anisotropy due to the random distribution of the net magnetic moments in polycrystalline bulk compounds, which are strongly dependent on the preparation method. For example, an early study in the single crystal [47] and lately in polycrystalline samples prepared by solid-state reaction in PrCrO_3 has shown positive ZFC susceptibility [48]. However, recent studies in nanometric PrCrO_3 polycrystalline samples prepared by chemistry routes have shown negative ZFC susceptibility below T_{N1} [27, 28, 49]. The diamagnetic ZFC curve is not a common behavior in orthochromites. Other ferrimagnetic compounds such as spinels have been reported as an ‘artifact’ generated during the measurement process and observed when magnetization cycles are carried out at low applied fields ($H < 100$ Oe). N. Kumar et al. [50] pointed out an ‘artifact’ arising from a small trapped field in the superconducting magnet, which induces the apparent diamagnetic response at a low applied magnetic field in the ZFC mode (< 100 Oe). However, our results shown here strongly support that this behavior is intrinsic and induced by an internal field within the crystal lattice. The correct interpretation of the diamagnetic ZFC signal seems elusive, and the literature contains many

Table 2 Magnetic parameters for the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system

$X =$	T_{N1} (K)	T_{N2} (K)	θ (K)	C (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)	$\mu_{\text{eff}} \text{Pr}^{3+}$ (μ_B)	μ Site B (μ_B)
0	239	20	− 156	2.90	4.81	2.85	3.21
0.025	237	19	− 168	2.83	4.76	2.84	3.13
0.050	238	19	− 154	2.80	4.73	2.86	3.09
0.075	221	18	− 142	2.76	4.70	2.88	3.04
0.100	208	17	− 137	2.65	4.60	2.79	2.88

contradictory statements [51, 52]. Our hypothesis that explains the diamagnetic ZFC susceptibility is based on two experimental observations. The first rules out the magnetic field trapped in the superconducting magnet since the diamagnetism signal in ZFC mode persists up to 1000 Oe, one order of magnitude more intense than those reported in other ferrimagnets [50, 53, 54]. The second possible explanation is related to spins configuration into the antiferromagnetic state, as it has been recently revealed through high-resolution time of flight neutron diffraction in SmCrO_3 [55]. As seen in Fig. 7a, below of T_{N1} , the Cr^{3+} magnetic moments take the Γ_2 (F_x, C_y, G_z) spin configuration up to low temperatures. This Γ_2 spin configuration goes on down to 4.2 K without signs of any ordering of Pr ions as has been confirmed by Bertaut [56] and Shamir et al. [57] via neutron scattering studies. This fact causes that there is a poor correlation between Pr and Cr magnetic substructures, manifesting as a plateau below 8 K in the ZFC and FC mode. One question that immediately arises here is why the susceptibility in a wide range of temperatures is negative in the ZFC mode? According to the research of T. Sau et al. [55] the negative magnetization can be due to the Γ_2 (F_x, C_y, G_z) spin configuration, which has a uniaxial magnetic component along the c-direction (G_z) that goes again the applied magnetic field. Namely, during the ZFC mode, Pr and Cr magnetic substructures are uncorrelated and feel the same external magnetic field, therefore both structures contribute independently to the total magnetization. Thus, the resulting moment along the c-direction generates an internal field at the Cr^{3+} site that while cooled under optimal applied magnetic field overcomes the Cr^{3+} ferromagnetic component (along the a-direction, F_x) leading in many cases to negative magnetization. While in the FC mode, the Cr^{3+} magnetic moments at T_{N1} , taking the Γ_2 (F_x, C_y, G_z) spin configuration, impose a local field over the Pr paramagnetic moment where both local fields start to be correlated as the temperature

decreases, contributing positively to the total susceptibility. We hypothesize that the key idea to better understand this unusual behavior is associated with the Γ_2 (F_x, C_y, G_z) spin configuration, which has a highly uniaxial magnetic moment at the Cr site, which opposes the applied magnetic field. This hypothesis can be corroborated by the drop in magnetization during the spin reorientation transition from Γ_4 to Γ_2 in SmCrO_3 , $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ and the diamagnetic signal in the ZFC mode of HoCrO_3 and TmCrO_3 compounds [16, 18, 55, 58, 59]. In all of them, the drop in magnetization, even toward negative values in ZFC mode, has a common factor, the presence of the Γ_2 configuration, which we associated as the main responsible of the negative ZFC magnetization. It can be observed that as the Cu is introduced into the PrCrO_3 matrix, the diamagnetic signal (ZFC mode) diminish from -0.48 emu/mol for $x = 0.0$ to -0.08 emu/mol for $x = 0.025$ to afterward continuously increase up to -0.75 emu/mol for $x = 0.1$. We conjecture firstly that the diminish of the diamagnetic signal at $x = 0.025$ is associated with the perturbation of the crystal lattice by the introduction of Cu and the presence of Cr^{5+} (d^1). Furthermore, the XPS results support the possible explanation of the increase of diamagnetic signal with Cu doping, where a change in the Cr oxidation state is clearly observed. We observe that as the appearance of Cr^{6+} occurs, the diamagnetism increases up to $x = 0.075$. At this point, the area under the curve of the XPS signal corresponding to Cr^{6+} ($\sim 28.8\%$) is maximum and subsequently decreases to $\sim 18.8\%$, manifesting as a decreasing in the diamagnetic signal in the sample of $x = 0.1$ (see Fig. 7d, e). This fact suggests that Cr^{6+} tunes the diamagnetic intensity during the ZFC protocol. As mentioning before, the intrinsic uniaxial magnetic component due to the induced local magnetic component at the Cr^{3+} (d^3) sites of the antiferromagnetic Γ_2 (F_x, C_y, G_z) spin configuration, as well as the arising of the diamagnetic Cr^{6+} (d^0), could be the mechanisms that

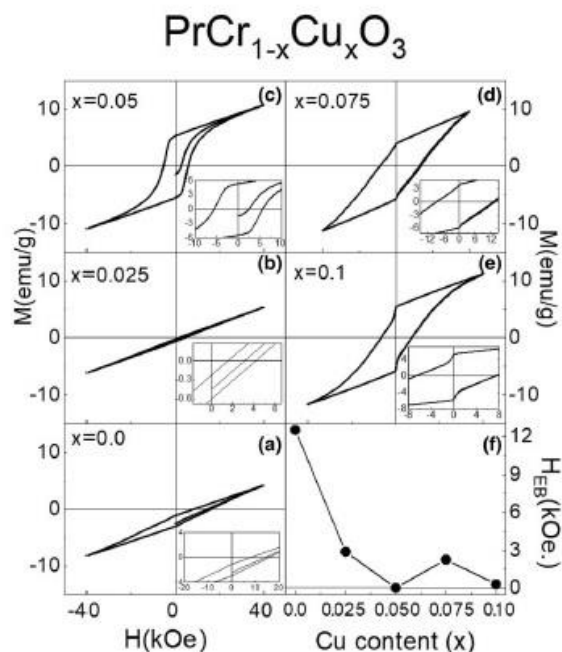


Fig. 8 **a–e** Isothermal magnetization as a function of applied magnetic field at 2 K for the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system with $x=0.0$, 0.025 , 0.050 , 0.075 , and 0.10 compositions. The insets show an expanded scale in the low applied magnetic field. **f** Exchange-bias field (H_{EB}) as a function of Cu content which is obtained taking the H_c values during ascending and descending branches of the magnetic hysteresis loops and using the relation $H_{\text{EB}} = (H_+ + H_-)/2$

keep and tune the negative magnetization in the ZFC mode of the undoped and Cu-doped PrCrO_3 .

To better understand of the magnetic nature of the samples, as well as the effects produced by the incorporation of the Cu ions, isothermal magnetization (M) as a function of the applied magnetic field ($H = \pm 50$ kOe) was measured at 2 K for all compositions after cooling from room temperature in a ZFC mode. Figure 8a–e show the M vs. H curves at 2 K of the $\text{PrCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ with $x = 0.0$, 0.025 , 0.050 , 0.075 , and 0.10 . An unsaturated hysteresis loop with a strong magnetic exchange anisotropy is seen at 2 K in the undoped sample; this is displayed by a shift of the hysteresis loops to negative magnetization and positive applied field in the M - H hysteresis loop (Fig. 8a). The exchange-bias (EB) effect suggest a strong magnetic coupling between ferromagnetic (F_x) and antiferromagnetic (G_z , C_y) (Bertaut notation [60]) domains with strong diamagnetic signal seen as a shift of the hysteresis curve toward negative values.

The magnetic buckle in high applied magnetic field confirms the weak ferromagnetism coexisting in the collinear magnetic ordering (AFM) in PrCrO_3 . The Cu-doped PrCrO_3 increases the weak ferromagnetism as it is seen by the restoration of the hysteresis loops at $x \geq 0.050$. It is also observed that the strong magnetic coupling (exchange-bias effect) is canceled for $x = 0.05$ (see Fig. 8f). It is worth noting the strong shift in the virgin curves toward negative magnetization values in the inset of Fig. 8a–e, which recall that the ‘diamagnetic signal’ observed the ZFC protocol. Thus, the results shown here provide strong evidence that the diamagnetic ZFC signal is intrinsic in nature due to the uncorrelated AFM Γ_2 (F_x , C_y , G_z) spin configuration which it is stable from $T_{\text{N}2}$ to 2 K. In addition, the presence of the Cr^{6+} valence state, whose empty d -orbital contributes to diamagnetism observed in the ZFC mode for the Cu-doped PrCrO_3 samples.

4 Conclusions

In summary, we reported the synthesis of the Cu-doped PrCrO_3 by hydrothermal-assisted sol-gel method using HMTA as a complexing agent. As the Cu content increases, the SEM image reveals a large mass transport and elongated shape of the particles, suggesting that the melting point diminishes as the Cu takes place in PrCrO_3 . The crystal structure studies and XPS spectroscopy showed that the stability of the orthorhombic phase is through changes in the chemical state of the Cr ions. XPS studies reveal the presence of Cr^{3+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} , and Cu^{2+} in the octahedral environment. The characteristic splitting of the ZFC and FC mode at $T_{\text{N}1} \sim 240$ K is confirmed for the undoped sample, decreasing as the Cu doping decreases. A second anomaly (in $d\chi/dT$) around 20 K is presumably due to the interaction of the Pr-Pr sublattice, which tends to order at lower temperatures. Both the T_{N} and the effective moments in the octahedral environment decrease as Cu increases in the PrCrO_3 matrix due to the lower effective magnetic moment of the Cu^{2+} substitution. In addition, the susceptibility results show a “diamagnetic-like” behavior in ZFC, which is attributed to uncorrelated Γ_2 (F_x , C_y , G_z) spin configuration. In Cu-doped sample, the negative magnetization prevails, and it is tuned due to the arising of the diamagnetic Cr^{6+} (d^0) ion. Hysteresis curves show a strong magnetic

exchange anisotropy (exchange-bias effect) at 2 K for the undoped sample. This confirms that the weak ferromagnetism (F_x) domains coexist with the collinear AFM ordering (G_z) domains. The weak ferromagnetism increases with the Cu content, as is seen by the restoring of the hysteresis loops for $x \geq 0.050$ compositions.

Acknowledgements

F. Mendivil gratefully acknowledges the graduate grant from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). A.D. thanks to Project IN101919 (DGAPA-PAPIIT). The authors acknowledge Dr. Carrillo-Torres R. (UNISON) and D. Domínguez (CNyN) for technical support.

Funding

No funding was received for conducting this study.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no conflict of interest.

References

1. K. Sardar, M.R. Lees, R.J. Kashtiban, J. Sloan, R.I. Walton, Direct hydrothermal synthesis and physical properties of rare-earth and yttrium orthochromite perovskites. *Chem. Mater.* **23**, 48–56 (2011). <https://doi.org/10.1021/cm102925z>
2. J. Zhang, D. Yu, K. Du, F. Wang, D. Zhao, Y. Wang, L. Chen, M. Kong, J. Zou, Hydrothermally controlled growth and magnetic properties of multi-morphology manganese oxide (RMnO_3 , $\text{R}=\text{Ca}$, Sr , Ba) nano- and microcrystals. *J. Cryst. Growth.* **380**, 163–168 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.06.008>
3. R. Mguedla, A. Ben Jazia Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, Structural, electrical, dielectric and optical properties of PrCrO_3 ortho-chromite. *J. Alloys Compd.* **812**, 2130 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152130>
4. C. Zhang, M. Shang, M. Liu, T. Zhang, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, Multiferroicity in SmFeO_3 synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **665**, 152–157 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.042>
5. M. Rezaigui, W. Benstaali, A. Abbad, S. Bentata, B. Bouhafs, GGA + U study of electronic and magnetic properties of $\text{Pr}(\text{Fe}/\text{Cr})\text{O}_3$ cubic perovskites. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2581–2590 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4063-z>
6. B. Sabir, G. Murtaza, Q. Mahmood, R. Ahmad, K.C. Bhamu, First principles investigations of electronics, magnetic, and thermoelectric properties of rare earth based PrYO_3 ($\text{Y}=\text{Cr}$, V) perovskites. *Curr. Appl. Phys.* **17**, 1539–1546 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.07.010>
7. A. Durán, C. Meza F., E. Morán, M.A. Alario-Franco, C. Ostos, Biferroic LuCrO_3 : Structural characterization, magnetic and dielectric properties, *Mater. Chem. Phys.* **143**, 1222–1227. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.026>
8. S. Nagar, K. V. Rao, L.M. Belova, G. Catalan, J. Hong, J. Scott, A.K. Tyagi, O.D. Jayakumar, R. Shukla, Y. Sheng, J. Guo, Room Temperature Ferromagnetism and Lack of Ferroelectricity in Thin Films of ‘Biferroic’ YbCrO_3 , *MRS Proc.* **1161**, 1161-107-04. (2009). <https://doi.org/10.1557/PROC-1161-107-04>
9. Y. Sundarayya, S.N. Kaul, S. Srinath, Synthesis and magnetic properties of GdCrO_3 nanoparticles, in: 2015: p. 050126. <https://doi.org/10.1063/1.4917767>
10. S. Wang, K. Huang, C. Hou, L. Yuan, X. Wu, D. Lu, Low temperature hydrothermal synthesis, structure and magnetic properties of RECrO_3 ($\text{RE}=\text{La}$, Pr , Nd , Sm). *Dalton. Trans.* **44**, 17201–17208 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5DT02342D>
11. B.V. Prasad, G.N. Rao, J.W. Chen, D.S. Babu, Relaxor ferroelectric like giant permittivity in PrCrO_3 semiconductor ceramics. *Mater. Chem. Phys.* **126**, 918–921 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.013>
12. L. Wang, S.W. Wang, X. Zhang, L.L. Zhang, R. Yao, G.H. Rao, Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite YbCrO_3 . *J. Alloys Compd.* **662**, 268–271 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.077>
13. A.T. Apostolov, I.N. Apostolova, J.M. Wesselinowa, Influence of spin–phonon interactions and spin-reorientation transitions on the phonon properties of R CrO_3 . *Mod. Phys. Lett. B.* **31**, 1750009 (2017). <https://doi.org/10.1142/S0217984917500099>
14. L. Wang, G.H. Rao, X. Zhang, L.L. Zhang, S.W. Wang, Q.R. Yao, Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite TmCrO_3 . *Ceram. Int.* **42**, 10171–10174 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.132>
15. A. Jaiswal, R. Das, S. Adyanthaya, P. Poddar, Synthesis and optical studies of GdCrO_3 nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 1019–1027 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0090-4>

16. Y. Su, J. Zhang, Z. Feng, Z. Li, Y. Shen, S. Cao, Magnetic properties of rare earth HoCrO_3 chromites. *J. Rare Earths*. **29**, 1060–1065 (2011). [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60598-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60598-4)
17. A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P.M. Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of GdCrO_3 nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **107**, 013912 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3275926>
18. A. Durán, R. Escamilla, R. Escudero, F. Morales, E. Verdin, Reversal magnetization, spin reorientation, and exchange bias in YCrO_3 doped with praseodymium. *Phys. Rev. Mater.* **2**(1), 014409 (2018)
19. N. Panwar, J.P. Joby, S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, N. Kumar, R. Palai, R. Singhal, R.S. Katiyar, Observation of magnetization reversal behavior in $\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Cr}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ orthochromites. *AIP Adv.* **8**, 055818. (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5007015>
20. B. Rajeswaran, P. Mandal, R. Saha, E. Suard, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Ferroelectricity induced by cations of nonequivalent spins disordered in the weakly ferromagnetic perovskites, $\text{YCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ or Mn). *Chem. Mater.* **24**, 3591–3595 (2012). <https://doi.org/10.1021/cm301944s>
21. P. Huang, D. Deng, J. Zheng, Q. Li, Z. Feng, B. Kang, W. Ren, C. Jing, J. Zhang, S. Cao, Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Eu}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ceramics. *Phys. B* **530**, 95–100 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.108>
22. S. Yin, M.S. Seehra, C.J. Guild, S.L. Suib, N. Poudel, B. Lorenz, M. Jain, Magnetic and magnetocaloric properties of HoCrO_3 tuned by selective rare-earth doping. *Phys. Rev. B* **95**(18), 184421 (2017)
23. A. Durán, S. Bernes, R. Escudero, Magnetic behavior of $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ single crystals. *Phys. Rev. B* **66**(21), 212510 (2002)
24. A. Durán, E. Martínez, J.A. Díaz, J.M. Siqueiros, Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO_3 . *J. Appl. Phys.* **97**, 104109 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1903100>
25. L. Zhang, J. Meng, F. Yao, X. Liu, J. Meng, H. Zhang, Strong-correlated behavior of 4f electrons and 4f5d hybridization in PrO_2 . *Sci. Rep.* **8**, 15995 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34336-4>
26. R. Mguedla, A. Ben Jazia Kharat, O. Taktak, H. Souissi, S. Kammoun, K. Khirouni, W. Boujelben, Experimental and theoretical investigations on optical properties of multiferroic PrCrO_3 ortho-chromite compound. *Opt. Mater.* **101**, 109742 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109742>
27. R.B. Venugopal, P.B. Vittal, R.G. Narsinga, F.C. Chou, B.D. Suresh, Magnetization reversal in PrCrO_3 . *Adv. Mater. Res.* **1086**, 96–100 (2015)
28. Y. Zhang, C. Yao, Y. Fan, M. Zhou, One-step hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of orthorhombic PrCrO_3 cubic particles. *Mater. Res. Bull.* **59**, 387–393 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.049>
29. L.F. Mendivil, J. Alvarado-Rivera, E. Verdin, J.A. Díaz, J. Mata, A. Conde, A. Durán, Reversal magnetization and exchange bias effect of the nanocrystalline $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution. *Appl. Phys. A* **126**, 574 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03738-5>
30. P. Gupta, P. Poddar, Temperature and magnetic field-assisted switching of magnetization and observation of exchange bias in YbCrO_3 nanocrystals. *Inorg. Chem.* **54**, 9509–9516 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01448>
31. K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Shimojo, Y. Ishii, Absence of a polar phase in perovskite chromite RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}$ and Pr). *Mater. Chem. Phys.* **190**, 96–101 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.074>
32. B. Dalal, B. Sarkar, V. Dev Ashok, S.K. De, Evolution of magnetic properties and exchange interactions in Ru doped YbCrO_3 . *J. Phys. Condens Matter* **28**, 4261. (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/42/426001>
33. S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, S. Kumar, A.L. Kholkin, N. Panwar, Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped PrCrO_3 orthochromites. *J. Phys. Condens. Matter.* **29**, 195802 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa666c>
34. Y.-H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.* **7**, 478–482 (2008). <https://doi.org/10.1038/nmat2184>
35. S. Saha, S. Chanda, A. Dutta, T.P. Sinha, Dielectric relaxation and phonon modes of NdCrO_3 nanostructure. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **69**, 553–563 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3256-6>
36. V.K. Tripathi, R. Nagarajan, Correlating the influence of two magnetic ions at the A-site with the electronic, magnetic, and catalytic properties in $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$. *ACS Omega.* **2**, 2657–2664 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00480>
37. J.F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1a edn, (Physical Electronics, U.S.A, 1995)
38. S. Lütkehoff, M. Neumann, A. Ślebąski, 3 d and 4 d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation. *Phys. Rev. B* **52**, 13808–13811 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13808>
39. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**,

- 2717–2730 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
40. R. Escamilla, L. Huerta, M. Romero, E. Verdin, A. Durán, Evidence of mixed valence $\text{Cr}^{3+} + 3/\text{Cr}^{4+} + 4$ in $\text{Y}_{(1-x)}\text{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ polycrystalline ceramics by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **52**, 2889–2894 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0582-4>
 41. H. Konno, H. Tachikawa, A. Furusaki, R. Furuichi, Characterization of lanthanum(III) chromium(V) tetraoxide by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Sci.* **8**, 641–646 (1992). <https://doi.org/10.2116/analsci.8.641>
 42. G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatzky, Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides. *Phys. Rev. B.* **23**, 4369–4380 (1981). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.4369>
 43. S. Ponce, M. Peña, J.L. Fierro, Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Appl. Catal. B Environ.* **24**, 193–205 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00111-3)
 44. E. Beyreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr, XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content. *Phys. Rev. B.* **73**, 155425 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155425>
 45. A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko, Valence state of the manganese ions in mixed-valence $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* **185**, 175–183 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jespec.2012.06.017>
 46. L.M. Daniels, M.C. Weber, M.R. Lees, M. Guennou, R.J. Kashtiban, J. Sloan, J. Kreisel, R.I. Walton, Structures and magnetism of the rare-earth orthochromite perovskite solid solution $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$. *Inorg. Chem.* **52**, 12161–12169 (2013). <https://doi.org/10.1021/ic402029u>
 47. J.D. Gordon, R.M. Hornreich, S. Shtrikman, B.M. Wanklyn, Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO_3 and PrCrO_3 . *Phys. Rev. B.* **13**(7), 3012 (1976)
 48. K. Yoshii, A. Nakamura, Reversal of Magnetization in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$. *J. Solid State Chem.* **155** (2000) 447–450. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8943>
 49. S. Lei, L. Liu, C. Wang, C. Wang, D. Guo, S. Zeng, B. Cheng, Y. Xiao, L. Zhou, General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. *J. Mater. Chem. A.* **1**, 11982 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3ta12281f>
 50. N. Kumar, A. Sundaresan, On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process. *Solid State Commun.* **150**, 1162–1164 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.03.016>
 51. G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, T. Proffen, R. Seshadri, Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 . *Phys. Rev. B* **74**(2), 24413 (2006)
 52. K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki, Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 by means of neutron scattering and magnetization measurements. *Phys. Rev. B.* **70**, 214434 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.214434>
 53. D.P. Dutta, J. Manjanna, A.K. Tyagi, Magnetic properties of sonochemically synthesized CoCr_2O_4 nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **106**, 043915 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3204659>
 54. L.G. Wang, C.M. Zhu, Z.M. Tian, H. Luo, D.L.G.C. Bao, S.L. Yuan, Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 152406. <https://doi.org/10.1063/1.4933262>
 55. T. Sau, P. Yadav, S. Sharma, R. Raghunathan, P. Manuel, V. Petricek, U.P. Deshpande, N.P. Lalla, High-resolution time of flight neutron diffraction and magnetization studies of spin reorientation and polar transitions in SmCrO_3 . *Phys. Rev. B.* **103**, 144418 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.144418>
 56. E.F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, J. Chappert, A. Delapalme, J. Mareschal, G. Rault, R. Aleonard, R. Pauthenet, J.P. Rebouillat, Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble. *J. Appl. Phys.* **37**, 1038–1039 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1708325>
 57. N. Shamir, H. Shaked, S. Shtrikman, Magnetic structure of some rare-earth orthochromites. *Phys. Rev. B.* **24**, 6642–6651 (1981). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.6642>
 58. K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, Y. Mori, Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$. *J. Solid State Chem.* **162**, 84–89 (2001). <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9351>
 59. Y. Su, J. Zhang, Z. Feng, L. Li, B. Li, Y. Zhou, Z. Chen, S. Cao, Magnetization reversal and $\text{Yb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO_3 chromites. *J. Appl. Phys.* **108**, 013905 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3457905>
 60. E.F. Bertaut, Representation analysis of magnetic structures, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **24** (1968) 217–231. <https://doi.org/10.1107/S0567739468000306>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.