



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PROPIEDADES CRISTALOGRAFÍCAS Y
MAGNÉTICAS DE MATERIALES $(\text{BiSb})_3\text{M}_2\text{O}_{14}$
(M = Cobalto, Cobre y Zinc) CON ESTRUCTURA
TIPO PIROCLORO”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
JUAN MARTI BETANZOS GARCIA



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Prof. **JOSEFINA ELIZALDE TORRES**

VOCAL Prof. **LAURO BUCIO GALINDO**

SECRETARIO Prof. **RAUL ESCAMILLA GUERRERO**

1er SUPLENTE Prof. **ANTONIO CALDERON COLIN**

2do SUPLENTE Prof. **RUY FERNANDO CERVANTES DIAZ DE GUZMAN**

Sitio donde se desarrolló el Tema:

Instituto de Investigaciones de Materiales

UNAM.

Asesor

Raúl Escamilla Guerrero

Sustentante

Juan Marti Betanzos Garcia

Agradecimiento

A mi Papa Germán Betanzos por enseñarme a valorar la vida, a luchar por mis objetivos, por instruirme a trabajar y sobre todo por su amor y su gran esfuerzo al lograr que yo tenga una educación.

A mi Mama Rosa Aída Garcia por estar siempre conmigo y apoyarme en todo lo que yo necesite, gracias a su maravilloso esfuerzo logre terminar mi carrera y que junto a mi papa jamás se dieron por vencidos para sacarnos adelante.

A mi Hermana Marina quien es una persona muy humana y trabajadora teniendo como concepto el estar apoyando siempre, es un privilegio tenerte como hermana.

A mi Hermano Felipe, ya que lo considero una persona tenaz capaz de lograr lo que se propone, que siendo el mayor ha sido un excelente ejemplo, es un honor seguir sus pasos.

A mis abuelitos Enrique Betanzos, Celia López y Tirsia Matus, que desde mi niñez siempre me han dado su amor y cariño.

A mi familia “Betanzos” la cual es maravillosa, alegre, unida, los quiero y respeto a todos, muy en especial a mi primo-hermano Fidel Garrido Betanzos, te deseo lo mejor.

A Lili la persona que desde el inicio de la carrera siempre ha creído y confiado en mí apoyándome incondicionalmente.

A mis amigos Tito, Pollo, Eli, Toño, Julio, Miguel, Víctor “temo”, George, Nayeli, Rosse. Que desde el inicio de la carrera hemos pasado muchas experiencias y que no las cambiaria por nada logrando que la amistad se fortalezca mas. A kary, Iliana, Lupis y Caro, gracias por su amistad.

Al Dr. Raúl Escamilla al apoyarme y guiarme en la realización de mi Tesis en el IIM.
Al jurado por tomarse el tiempo de revisar mi Tesis.

A la UNAM, le agradezco a la institución por permitirme realizar dos etapas importantes en mi educación.

Y a Dios por darme todo lo que tengo.

INDICE

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

Importancia del estudio

Capítulo 1. PIROCLOROS

1. Pirocloros

1.1 Óxidos

1.2 Perovskitas

1.3 Pirocloros

1.3.1 Estructura

1.3.2 Presencia de magnetismo en los Pirocloros

Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los sistemas pirocloros $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$ por la técnica de reacción en estado sólido

2.1.1 Cálculo y Balance de Reacción

2.1.2 Condiciones térmicas de síntesis

2.2 Caracterización

2.2.1 Cristalografía

2.2.1.1 Producción de rayos X

2.2.1.2 Técnica de Difracción de rayos X

2.2.1.3 Refinamiento de la estructura cristalina por el Método de Rietveld

2.3 Magnetismo

2.3.1 Ferromagnetismo. Antiferromagnetismo. Paramagnetismo

Capítulo 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Patrones de Difracción de Rayos X

3.1.1 Identificación de las fases cristalinas del sistema $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

3.2 Parámetros Cristalográficos de las fases cristalinas del sistema $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

3.2.1 Parámetros de red, Longitud y Ángulos de enlace. Efecto de radio iónico

3.3 Propiedades Magnéticas del Sistema $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

3.3.1 Medidas de susceptibilidad magnética.

CONCLUSIONES

APENDICE 1

APENDICE 2

APENDICE 3
BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

En 1930 Von Gaertner descubrió en Fredriksværn, Noruega el mineral $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2OH_6F$, su característica era que al calentarse con fuego este adquiere un color verde, debido a esto se le nombro pirocloro (del griego; "Pyros" = fuego y "Khloros" = verde). Por tal motivo aquellos minerales o compuestos sintetizados que presentan una estructura similar a este son clasificados como pirocloros, y ubicados como una clase de óxidos complejos [1,2].

Importancia del Estudio

El estudio de los pirocloros es de gran importancia debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas, a continuación se mencionan algunas de ellas:

a) Aquellos con propiedades eléctricas: pueden tener aplicaciones como aislantes, conductores iónicos, semiconductores ó metálicos. Dentro de estos materiales se encuentran aquellos compuestos formados por el metal Rutenio ($A_2Ru_2O_7$), estos se caracterizan por su alta conductividad electrónica (10 a $1000 \Omega^{-1}$ a temperatura ambiente); los materiales con fórmula $Bi_2Ru_2O_7$ o $Pb_2Ru_2O_7$ sirven para la fabricación de electrodos. Como aislantes se encuentran aquellos con fórmula química $Y_2Mo_2O_7$ [3,4]. Entre los materiales conductores se encuentran el $Gd_2Zr_2O_7$, este se utiliza en la producción de baterías recargables de Litio en donde cada compuesto actúa como electrodo. El compuesto $Cd_2Re_2O_7$ presenta superconductividad alrededor de los $T_c = 1$ K (-272 °C)

b) Los compuestos que presentan propiedades dieléctricas, como ferróelectricidad y pizelectricidad, son importantes debido a los diversos usos como procesadores de alta frecuencia, satélites radiodifusoras y en la telecomunicación son usados para la fabricación de microondas, entre los materiales utilizados se encuentran: el $Cd_2Sb_2O_7$ y el $Cd_2Os_2O_7$ [5]. Las propiedades dieléctricas dependen de la composición química, su estructura y temperatura de los materiales.

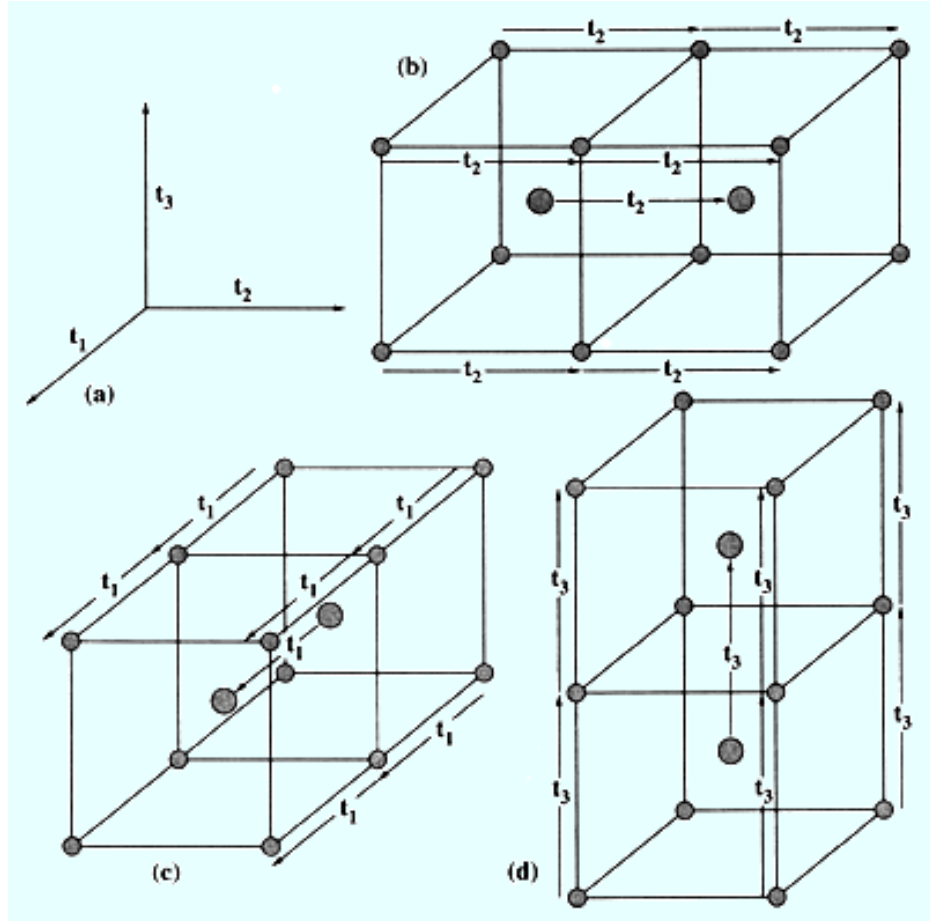
c) Los materiales que muestran magnetismo (como son; paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo), contienen por lo general tierras raras en su composición. Los rutenatos con fórmula $Y_2Ru_2O_7$ ($T_c = 80K$) y $Lu_2Ru_2O_7$ ($T_c = 85K$) muestran ferromagnetismo con temperatura de curie alrededor de los 80 K [4-6].

d) Recientemente han sido sintetizados pirocloros con propiedades de magnetorresistencia colosal (CMR). Esta propiedad interesante fue observada inicialmente en los materiales tipo perovskita $T_{1-x}D_xMnO_3$, donde T es un ión trivalente (La) y D es un ión divalente (Ca, Sr, Ba), actualmente se han encontrado en pirocloros con Manganeseo como el $Tl_2Mn_2O_7$ [7,8].

e) Otras aplicaciones que se les dan a estos materiales son en la tecnología de los alimentos, al controlar las interacciones de éstos con las radiaciones electromagnéticas. Entre la resistencia y conductancia de frutas y vegetales se ha establecido una relación entre las propiedades eléctricas y algún factor de calidad, como contenido de azúcares. Debido a que pueden tener una elevada actividad dieléctrica estos tipos de óxidos complejos son usados para conocer las sales presentes en el agua libre. La catálisis es otra área importante de aplicación de esto materiales, entre los ejemplos se encuentran los pirocloros de tipo $R_2Ru_2O_7$ (R = tierra rara).

En el presente trabajo se reporta el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de nuevos pirocloros con fórmula química $[(Bi_3M)(Sb_3M)O_{14}]$ donde "M" son elementos de transición en particular cobre, cobalto y zinc. Los compuestos fueron caracterizados por medio de la técnica de difracción de rayos x y por mediciones de magnetización a baja temperatura. Se determinaron los parámetros de red, longitudes y ángulos de enlace de los sistemas mencionados, así como su comportamiento magnético. En el primer capítulo se mencionan las características cristalográficas de los pirocloros y el comportamiento magnético de aquellos que lo presentan, en el segundo capítulo se describe el proceso de síntesis de los sistemas estudiados así como las técnicas de caracterización, en el tercer capítulo se presentan los resultados y análisis de los datos. Por último, se muestran las conclusiones obtenidas de este trabajo.

CAPITULO 1



1 PIROCLOROS

1.1 ÓXIDOS

Los óxidos son compuestos que se forman a partir de la combinación de oxígeno con una o más especies metálicas. De acuerdo al tipo de combinación que adquieran estos compuestos se agrupan como óxidos simples con una sola especie metálica, y presentan la siguiente relación estequiométrica; XO (ejemplo CuO), X_2O (ejemplo de este tipo es la cuprita Cu_2O), X_2O_3 (ejemplo Cr_2O_3). Y el otro tipo, son óxidos complejos con más de dos especies metálicas, presentando las siguientes relaciones estequiométricas; AB_2O_4 (ejemplo $NiCo_2O_4$) conocidos como espínelas, otro tipo de óxidos complejos son aquellos conocidos como Perovskitas que tienen ABO_3 como fórmula química (ejemplo $SrFeO_3$) y el tipo de óxidos denominados pirocloros, algunos compuestos con fórmula química $A_2B_2O_7$ (ejemplo $Pr_2Ru_2O_7$).

1.2 PEROVSKITAS

(ABO_3)

En su forma ideal, las perovskitas se describen por la fórmula generalizada ABX_3 , y constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa). Los cationes A son de mayor radio iónico que los cationes B y están localizados en el centro del cubo, pueden adquirir estados de oxidación I, II o III; mientras que los cationes B localizados en los ocho vértices del cubo pueden adoptar estados de oxidación II, IV, V. En forma general estos óxidos complejos tienen características similares con los pirocloros; sus cationes A son metales que contienen una coordinación tetraédrica (para oxígenos O en las perovskitas y O' en el caso de pirocloros) y los cationes B contienen coordinación octaédrica con respecto a los oxígenos tipo O. Los pirocloros dentro de su fórmula son el doble de una perovskita, conteniendo un oxígeno de más dentro de su estructura ver Fig. 1.

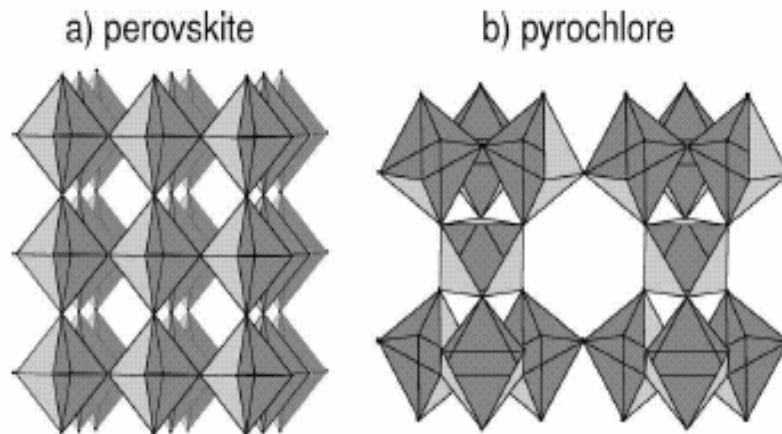


Figura 1. En la figura se ilustra la diferencia que hay en la estructura de una perovskita y un pirocloro. [10]

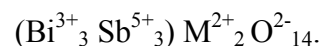
En la figura 1 a) se observa un apilamiento de octaedros BO₆ a lo largo del eje c, (el ángulo B-O-B es de 180°) mientras que en b) los octaedros BO₆ se ven intercalados con un poliedro AO₈. Por otra parte, el catión A en a) tienen subredes tetraédricas a lo largo de un plano (100) y en b) a lo largo de la dirección (011) [9].

1.3 PIROCLOROS

(A₂B₂O₇)

1.3.1 Estructura

En general un pirocloro tiene una fórmula química de A₂B₂O₆O', agrupados en dos subredes de la siguiente manera [A₂O'] y [B₂O₆], el estado de oxidación de los cationes "A" pueden ser di- o trivalentes, mientras que los cationes "B" pueden tener un estado de oxidación tetra- o pentavalente, a saber (A⁺²)₂(B⁺⁵)₂(O⁻²)₇ o como (A⁺³)₂(B⁺⁴)₂(O⁻²)₇, esto ocurre cuando en los pirocloros no hay deficiencia de oxígenos, al tener un pirocloro escasez de átomos de oxígeno sus valencias cambian, en nuestro sistema de estudio se presenta una deficiencia de oxígeno, por lo que el catión Bi³⁺, provoca un aumento en el estado de oxidación de Sb⁴⁺ a Sb⁵⁺, por lo que se le representa así;



El sistema cristalino de los pirocloros es cúbico con ocho fórmulas por celda unitaria (Z = 8), la celda unitaria se forma por 88 átomos distribuidos de la siguiente manera; En la posición 16d (½, ½, ½) hay presentes 16 cationes "A", 16 cationes "B" ubicados en las posiciones 16c (0,0,0), 48 iones oxígeno "O" distribuidos en la posición 48f (u, 1/8, 1/8)

y 8 iones “O’ ” ubicados en la posición 8b (3/8, 3/8, 3/8), y corresponden a los pirocloros con fórmula química $A_2B_2O_{7-x}$ compuesto no estequiométrico

Para un pirocloro con fórmula $A_2B_2O_7$ las posiciones cristalográficas que presentan son; para el catión “A” en 16c (0 0 0), para el catión “B” en 16d ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), para los oxígenos tipo “O” se ubican en la posición 48f (x $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$) y para los oxígenos tipo “O’” en 8a ($\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$). En la Figura 2, se ilustra la estructura de la celda unitaria del pirocloro $(Bi_3Co)(Sb_3Co)O_{14}$. Esta celda unitaria es la misma para los demás pirocloros ya que el Cobre y el Zinc ocupan la misma posición del ión Cobalto. En la estructura se muestran 16 poliedros formados, las esferas rojas pertenecen a los oxígenos “O” y “O’”, las esferas amarillas pertenecen al Antimonio y las esferas azules pertenecen al Bismuto, mientras que el Cobalto, Cobre y Zinc pueden ocupar las mismas posiciones cristalográficas de los cationes Antimonio o Bismuto.

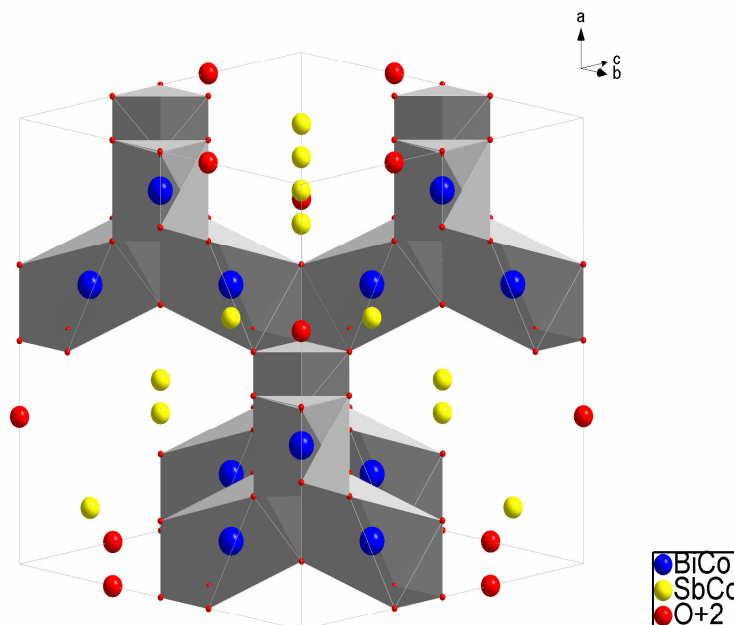


Figura 2. Celda unitaria del pirocloro $(Bi_3Co)(Sb_3Co)O_{14}$

Los pirocloros pertenecen al grupo espacial $Fd3m$, aunque en los casos en donde se tenga una deficiencia de iones oxígeno en su estequiometría, el grupo espacial puede

cambiar a F43m, por ejemplo, el pirocloro $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ se observó que el grupo espacial F43m describe mejor su estructura. El intervalo a la cual se encuentran los parámetros de red en los pirocloros varía desde 10 Å a 11 Å. Los materiales sintetizados en el presente trabajo pertenecen al sistema Fd3m con parámetros de red que varían entre 10.42618 Å - 10.4604 Å. [1-13]

El enfoque del presente trabajo es la síntesis y caracterización de tres distintos sistemas de pirocloros $(Bi_3Cu)(Sb_3Cu)O_{14}$; $(Bi_3Co)(Sb_3Co)O_{14}$; $(Bi_3Zn)(Sb_3Zn)O_{14}$. En algunos casos dentro del trabajo el material será nombrado como $(BiSb)_3MO_{14}$, la cual no cambia su relación estequiométrica y se hace por motivo de simplificar la notación.

1.3.2 Presencia de Magnetismo en los Pirocloros

La presencia de elementos de transición en la estructura de los pirocloros, los hace interesantes desde el punto de vista magnético. Se sabe que los elementos de transición como son cobre y cobalto presentan la subcapa “d” incompleta a excepción del catión zinc que tiene llena su subcapa, lo que les otorga su comportamiento magnético, poseer actividad catalítica, tener enlaces metálicos fuertes, puntos de fusión altos, puntos de ebullición altos, entre otras propiedades físicas importantes.

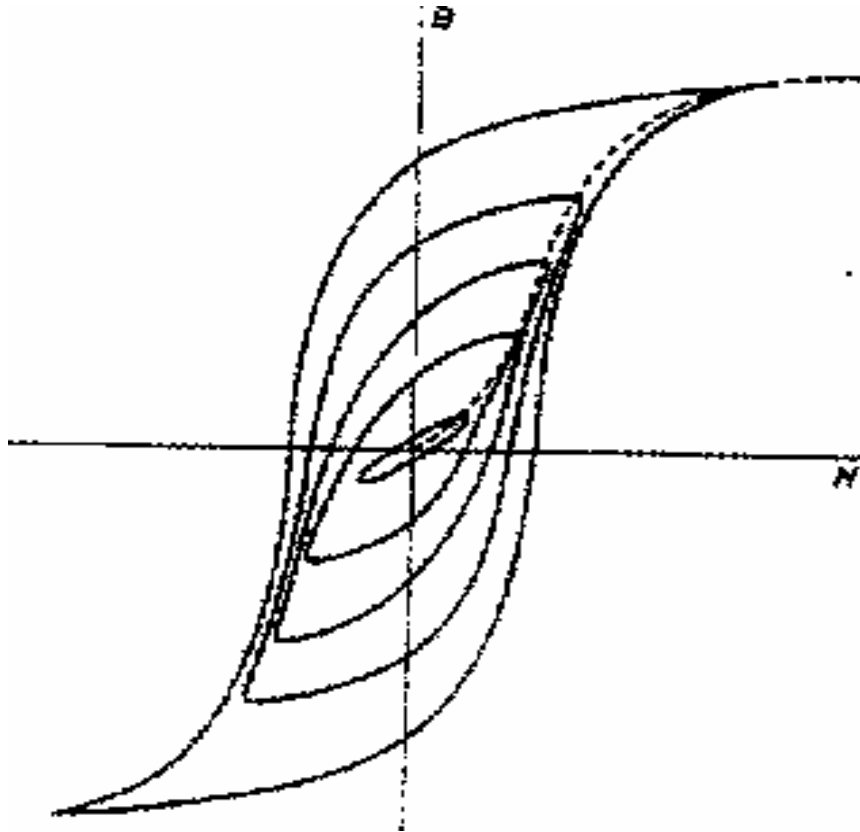
El presentar la configuración electrónica de los pirocloros es importante por que da la oportunidad de analizar el comportamiento de sus espines dentro de un átomo y la geometría que adquirirán que son factores importantes para saber si un pirocloro puede tener algún comportamiento magnético. El espín es uno de los números cuánticos característicos del electrón, el cual se refiere a la propiedad que tiene este de girar sobre su propio eje al moverse en su orbita, lo que provoca que se genere un pequeño campo magnético, por lo tanto, este es uno de los responsables de la propiedad magnética de un átomo o molécula. Desde el punto de vista estructural, la presencia magnética en los pirocloros depende en gran medida de su geometría. Por ejemplo, se ha observado que las propiedades magnéticas dependen del ángulo de enlace M-O-M (M son cationes). Shimakawa et. al. [26] se a dedicado a investigar la relación que existe entre los ángulos de enlace Mn-O-Mn en el sistema $R_2Mn_2O_7$ (R = In (indio), Lu(lutecio), Tl (talio) e Y(itrio)) variando al catión R en función de la temperatura critica, estos resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Radio iónico de los iones A^{3+} coordinados a ocho átomos de oxígeno y parámetros estructurales para los pirocloros $A_2Mn_2O_7$. El número entre paréntesis es la desviación estándar.

	$In_2Mn_2O_7$	$Lu_2Mn_2O_7$	$Tl_2Mn_2O_7$	$Y_2Mn_2O_7$
Radio iónico(Å)	0.923	0.970	1.00	1.015
a (Å)	9.70786(9)	9.82684(3)	9.89093(7)	9.91268(3)
Mn-O(1) (Å)	1.8871(4)	1.9060(2)	1.9036(4)	1.9152(2)
Mn-O(1)-Mn grados	130.84(5)	131.41(3)	133.44(8)	132.40(2)
A -O(1) (Å)	2.3752(5)	2.4114(3)	2.4527(5)	2.4451(3)
A -O(2) (Å)	2.10181(2)	2.12757(1)	2.14145(2)	2.14616(1)
T_C (K)	129	15	124	16

Las conclusiones a las que llegaron es que para ángulos de enlace Mn-O-Mn grandes ($>90^\circ$) se presenta un comportamiento ferromagnético; mientras que para ángulos de 180° se presenta antiferromagnetismo. Los ángulos de enlace son la separación que hay entre los átomos de una molécula y su distancia de separación depende de la repulsión electrostática que hay entre los electrones de valencia del átomo central, en el momento en que la energía de repulsión es mínima es cuando se adquiere una geometría estable entre la unión M-O-M afectando a la magnitud y la interacción entre sus espines, y la distancia que hay entre los núcleos de átomos es la longitud de enlace en la molécula, su valor depende del tipo de enlace y de la electronegatividad de los átomos. En el $Tl_2Mn_2O_7$ se observa que el comportamiento magnético esta regido por el ángulo de enlace Mn-O-Mn y presenta una transición ferromagnética a $T_c = 120K$. Otros ejemplos son los materiales con formula química $R_2Mo_2O_7$, donde R se refiere a tierras trivalentes, para el caso de $Nd_2Mo_2O_7$ tiene transición FM a una $T_c = 93 K$, temperatura a la cual se ordenan los espines del Molibdeno. Como ejemplo de materiales antiferromagneticos (AFM) están los materiales con formula química $Y_2Mn_2O_7$. [2,4,9,12,16-18]

CAPITULO 2



2.1 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS PIROCLOROS $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$ POR LA TÉCNICA DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La síntesis por la técnica de reacción en estado sólido consiste en la mezcla de óxidos, realizando un ciclo de molienda-empastillado-calcinación. Para lograr maximizar el área de contacto se pulveriza la muestra hasta alcanzar granos finos y para obtener una fase cristalina homogénea se utilizan tiempos prolongados de reacción para la difusión completa de los iones, considerando repetir el proceso anterior varias veces (molienda-pastillado-calcinado).

2.1.1 Cálculo y Balance de Reacción

Para preparar las muestras de los sistemas $[(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}]$ donde “M” se refieren a los elementos cobre, cobalto y zinc se realizaron los siguientes balances de reacción:

Balanceo de Reacciones

Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Zn}_2\text{O}_{14}$



Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Cu}_2\text{O}_{14}$



Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Co}_2\text{O}_{14}$



Los gramos a pesar para obtener estos sistemas se encuentran en el apéndice 3.

2.1.2 Condiciones Térmicas de Síntesis

El diagrama 1 muestra el proceso que se utilizó para sintetizar las muestras a presión atmosférica. Para lograr una mayor homogenización en los sistemas (interacción atómica y rápida reacción), durante el proceso de molienda estos se humedecieron con acetona por contar con bajo punto de evaporación y por la solubilidad con los reactivos. Los tratamientos térmicos del proceso de calcinación estuvieron en función de los puntos de fusión de los reactivos y de la obtención de un material con estructura tipo pirocloro.

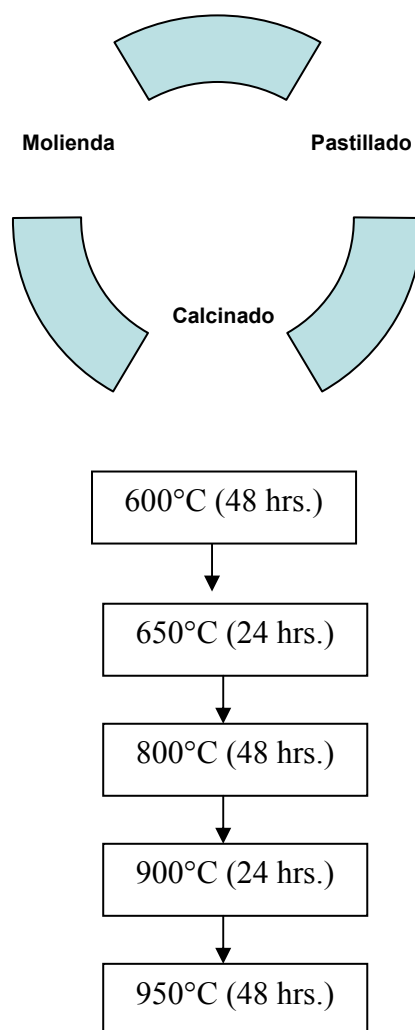


Diagrama 1

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Cristalografía

Se describen como materiales cristalinos aquellos materiales sólidos en los que se presenta una simetría en el espacio de una manera ordenada y paralela. Los principales elementos de simetría son, ejes de giro que son rectas imaginarias que nos permiten encontrar repetido un número de veces un elemento cuando se produce el giro alrededor de ellas, Plano de Simetría y Centro de simetría. Por tanto, el cristal está formado por la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí llamadas celdas unitarias. Los cristales se clasifican según sean las propiedades de simetría de la celda unitaria en distintos sistemas cristalinos. Los sistemas cristalinos conocidos son siete, mostrados en la tabla 2:

Tabla 2. Sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Parámetros Reticulares
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (a)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
(b)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ,$

Como se menciona anteriormente, el pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$ pertenece al sistema cúbico. La características que tiene el sistema cristalino cúbico, es que los ejes cristalográficos a, b y c tienen el mismo valor ($a = b = c$) y los ángulos que se forman por las líneas son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El grupo espacial es Fd3m e indica que el sistema cúbico contiene átomos centrados en todas sus caras (F) y que tiene un orden de rotación ternaria combinada con un plano de simetría (3m).

2.2.1.1 Producción de Rayos X

Los rayos x fueron descubiertos por Wilhelm Konrad Röntgen en el año de 1895, y se localizan en el espectro de radiación electromagnética desde 0.1 - 100 Å, estos están delimitados por los rayos γ en la zona más corta y por los rayos ultravioleta en la zona mas larga [13].

La producción de rayos X típicamente involucra el bombardeo de un blanco metálico con electrones, estos electrones de alta velocidad son acelerados por voltajes que van desde diez hasta cientos de kilovolts. Los electrones acelerados pueden expulsar electrones de capas internas de los átomos del blanco metálico, produciendo huecos o vacancias en esas capas. Las vacancias serán rápidamente llenadas por electrones que caen de niveles de mayor a menor energía, emitiendo rayos X con frecuencias características asociadas con la diferencia entre niveles de energía de los átomos en el blanco. Los rayos X producidos por transiciones de los niveles de energía $n = 2$ (capa L) a $n = 1$ (capa K) son llamados rayos X K-alfa ($K\alpha$), para transiciones de los niveles $n = 3$ a $n = 1$ son llamados rayos X K-beta . Las transiciones al nivel $n = 2$ o capa L son llamados rayos X L (L-alfa: transición del nivel $n = 3$ a $n = 2$, L-beta: transición del nivel $n = 4$ a $n = 2$, etc), ver figura 3



Figura 3. Transiciones energéticas de los rayos X. En átomos pesados, la transición de electrones de niveles atómicos altos a niveles atómicos bajos tienen energías ubicadas en la región de los rayos X del espectro electromagnético. La emisión de rayos X asociada con esas transiciones son llamadas rayos X característicos.

2.2.1.2 Técnica de Difracción de R-X

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. En ciertas direcciones los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan creando un haz de rayos X difractados. Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

donde: n = un número entero, número de orden de reflexión

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia interplanar del cristal

θ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia

Con la ley de Bragg se puede predecir los ángulos en que los rayos X son difractados por el material.

Los índices de Miller dan la relación entre las caras cristalinas con los ejes cristalográficos y de acuerdo a la relación siguiente se pueden conocer las distancias interplanares (d_{hkl}) en función de los parámetros de red, para el caso de los sistemas pirocloros con sistema cúbico la relación es;

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$

En un cristal hay diferentes conjuntos de planos paralelos que cumplen esta ley y el conjunto de haces difractados por un cristal constituye su patrón de difracción o difractograma de rayos x. Es por ello, que la técnica de difracción de rayos X es muy útil para la identificación y caracterización de fases cristalinas.

Para la identificación de la fase cristalina de los pirocloros $(\text{BiSb})_3\text{M}_2\text{O}_{14}$ se utilizó un Difractómetro de polvos marca Siemens D5000, utilizando radiación Cu-K α y filtro de Ni, ver figura 4. Las intensidades fueron medidas en el intervalo de 5°-120° y en algunos casos se realizaron de 5°-90° a temperatura ambiente y las fases cristalinas fueron identificadas por comparación con los patrones de difracción de rayos X de la base de datos “JCPDS.”



Figura 4. Esquema de Difractómetro Siemens D5000

2.2.1.3 Refinamiento de la Estructura Cristalina por el Método de Rietveld

El método Rietveld, fue propuesto por Hugo Rietveld en la década de los años 60', este método es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. Durante los últimos quince años, el Método de Rietveld ha jugado un papel crucial en casi todas las áreas más punteras de la investigación en nuevos materiales. Ha sido ampliamente utilizado en el estudio de superconductores de alta temperatura, siendo clave en el desarrollo de la química del estado sólido de los fullerenos. Además, se ha usado en miles de estudios estructurales de óxidos metálicos con utilidad como catalizadores, zeolitas, arcillas, minerales, medicamentos, materiales biológicos e incluso polímeros.

En 1969 Rietveld [14] introduce la técnica de "Refinamiento de Perfiles". La idea de Rietveld es ajustar los parámetros estructurales al perfil completo del espectro de polvo, suponiendo que el espectro es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad, se efectúa punto por punto, en todo el espectro. Esta es una representación más natural de los datos

de intensidad y permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el espectro. El programa perfil de Rietveld minimiza la función:

$$\Delta = \sum_i W_i (Y_i \text{ obs} - Y_i \text{ calc})^2$$

donde Y_i es la intensidad con corrección del "background", en el punto $2\theta_i$, k es un factor de escala y W_i es un peso asignado a la intensidad observada $Y_i \text{ obs}$. La intensidad $Y_i \text{ calc}$ está formada por la suma de las contribuciones de todas las reflexiones de Bragg que se superponen en el punto $2\theta_i$.

Esto significa que, el mejor ajuste obtenido dependerá de la exactitud del modelo y de si un mínimo global ha sido encontrado. Desde el punto de vista matemático el índice de confiabilidad más significativo es R_{wp} . La razón por la que este índice es el más importante es porque el numerador contiene la cantidad minimizada durante el proceso de ajuste de mínimos cuadrados. Los criterios numéricos de evaluación de ajuste de perfil son muy importantes, pero resulta imperativo utilizar también los criterios gráficos. Por ejemplo, gráficas de patrones observados y calculados. Errores burdos son obvios en las gráficas, pero no en las tablas de los resultados de los refinamientos.

Es importante mencionar que el programa, refina estructuras magnéticas. Los factores R que calcula el programa en el análisis de perfiles están definidos como:

$$R_p = \sum_i |Y_i \text{ obs} - Y_i \text{ calc}| / \sum_i |Y_i \text{ obs}|$$

$$R_{wp} = (\sum_i W_i (Y_i \text{ obs} - Y_i \text{ calc})^2 / \sum_i W_i Y_i \text{ obs})^{1/2}$$

$$R_I = \sum_i |I_k \text{ obs} - I_k \text{ calc}| / \sum_i I_i \text{ obs}$$

donde I_k es la intensidad integrada para la reflexión k y se calcula del perfil observado separando las reflexiones que contribuyen, de acuerdo a las intensidades integradas I_{calc} .

Actualmente existen varios programas para PC en ambiente Windows para el refinamiento de estructuras; por ejemplo, GSAS, Fullprof, Rietica , Rietquan v 2.3 etc.. En este trabajo, el programa Rietica [15] fue utilizado para refinar la estructura cristalina de los sistemas $(\text{BiSb})_3\text{M}_2\text{O}_{14}$, una de las características que hace este programa es la de poder refinar automáticamente varios parámetros, entre otros: refina el fondo con un polinomio de orden 4, el corrimiento de cero, factor de escala, parámetros de red.

2.3 MAGNETISMO

El magnetismo es la capacidad que tienen los materiales de sufrir una fuerza de repulsión o una fuerza de atracción al estar en presencia de un campo magnético debido al espín del electrón en un átomo o molécula, y de acuerdo a la intensidad en que las sustancias se magnetizan estas se clasifican en las siguientes categorías; paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo, en la tabla 3 se muestran los tipos de comportamientos magnéticos. Los elementos más importantes que presentan esta propiedad son aquellos que tienen electrones desapareados en los orbitales 3d, de esta manera sus espines no se neutralizan. Los elementos de transición que se utilizaron en este trabajo presentan la siguiente configuración electrónica;

- Cobalto $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
- Cobre $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s$ y
- Zinc $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$

A los pirocloros con fórmula $(\text{BiSb})_3\text{M}_2\text{O}_{14}$ formados por estos cationes se les hicieron medidas de magnetización a baja temperatura para determinar su naturaleza magnética. Las mediciones realizadas fueron bajo campo magnético alrededor de 10 Oe, en los modos (FC) y (ZFC).

Tabla 3. Algunos tipos de comportamiento magnético

Tipo	Signo	Magnitud	Dependencia del campo	Origen
<u>Diamagnetismo</u>	-	10^{-5} uem	Independiente	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones
<u>Paramagnetismo</u>	+	0 a 10^{-4} uem	Independiente	Momento angular del electrón
<u>Ferromagnetismo</u>	+	10^{-4} a 10^{-2} uem	Dependiente	Alineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los momentos de átomos adyacentes
<u>Antiferromagnetismo</u>	+	0 a 10^{-4} uem	Dependiente	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo

2.3.1 Paramagnetismo, Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo.

Paramagnetismo (PM)

Una sustancia es clasificada como paramagnética cuando los dipolos de las moléculas se alinean en el campo con mayor intensidad y su momento magnético es permanente hasta que el campo es retirado de la sustancia ya que el movimiento de los espines se vuelven aleatorios cancelando el efecto magnético, en estas sustancias la susceptibilidad magnética es muy pequeña. Este tipo de materiales cumplen con la ley de Curie:

$$\chi = M/H = C/T$$

Donde M es la magnetización, H es la magnitud de campo magnético y C es la constante de Curie [16-18].

Ferromagnetismo (FM)

Son materiales con propiedades ferromagnéticas aquellas en donde se aplica un campo externo y esta queda permanentemente magnetizado aún sin el campo, entre los principales materiales magnéticos se encuentra el hierro, el níquel, el cobalto y aleaciones de estos. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el ferromagnetismo se llama temperatura de Curie-Weiss. Por encima de esta, los compuestos son típicamente paramagnéticos. Para un material ferromagnético la susceptibilidad magnética (χ) es positiva y cumplen con la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = C/T-\theta$$

donde θ es la temperatura de Curie-Weiss [16-18].

Antiferromagnetismo (AFM)

El antiferromagnetismo es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección pero en sentido inverso (por pares, por ejemplo, o una subred frente a otra). La interacción antiferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándolos si tienen el mismo valor absoluto, o reduciéndolos si son distintos. Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura por efecto de la entropía. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama temperatura de Neel. Por encima de esta, los compuestos son típicamente paramagnéticos. En este caso la relación que cumplen es esencialmente la misma a diferencia que la temperatura de transición magnética (T_N) es negativa.

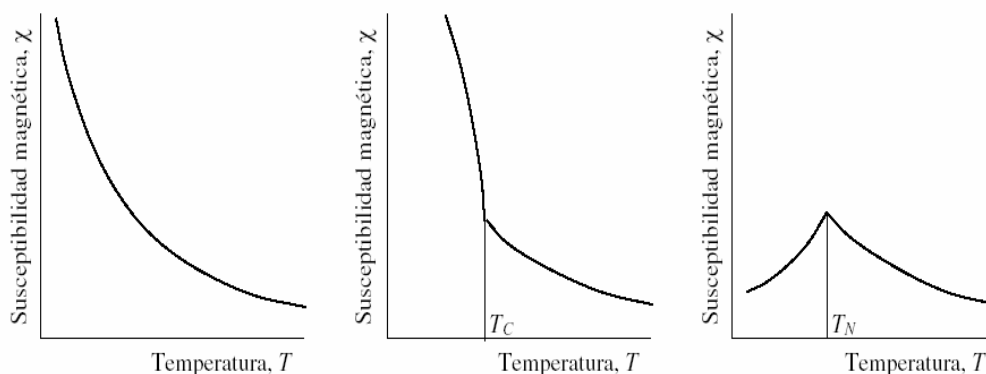
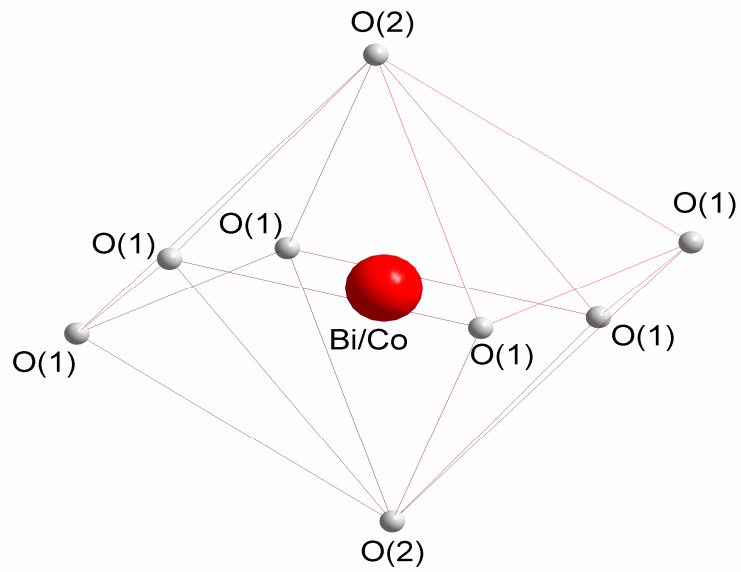


Figura 5. Curvas de susceptibilidad magnética para sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas.

En la figura 5 se compara la dependencia de la temperatura de sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas, a) una muestra paramagnética siguiendo la ley de Curie, b) en una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie T_C el efecto cooperativo de los iones se

traducen en un fuerte aumento de la susceptibilidad, c) en una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Neel T_N , la interacción de los iones se traduce en una disminución de la susceptibilidad.

CAPITULO 3



3.1 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1.1 Identificación de las fases cristalinas del sistema $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

Para sintetizar los compuestos $(\text{BiSb})_3\text{M}_2\text{O}_{14}$ con $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ y Co con estructura tipo pirocloro, se realizaron varios tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en aire. Los tratamientos térmicos fueron a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (48hrs), $650\text{ }^\circ\text{C}$ (24hrs), $800\text{ }^\circ\text{C}$ (48hrs), $900\text{ }^\circ\text{C}$ (24hrs) y $950\text{ }^\circ\text{C}$ (48hrs). Los tratamientos térmicos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ se prolongaron por 48 horas debido a que los puntos de fusión de los óxidos de antimonio ($650\text{ }^\circ\text{C}$) y de bismuto ($825\text{ }^\circ\text{C}$) se podrían evaporar antes de formar una estructura tipo pirocloro. Posteriormente para eliminar impurezas que aun quedaban como óxidos de cobalto, óxidos de cobre y óxidos de zinc por cada caso en particular se les dio un tratamiento térmico a $950\text{ }^\circ\text{C}$. En cada tratamiento térmico las muestras se molieron hasta obtener un polvo muy fino, una vez terminado se empastillaron a 5 kgr/cm^2 , con este proceso se aumento el área de contacto entre granos y así el fomento de la formación de la fase cristalina. En cada tratamiento térmico las muestras se analizaron por la técnica de difracción de rayos X (DR-X) para observar la evolución de la formación de la fase cristalina. La figura 6 muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos conforme se incrementa la temperatura para $\text{M} = \text{Co}$. En dicha figura se observa la presencia de impurezas a bajas temperaturas ($600\text{ }^\circ\text{C}$) y su eliminación conforme se aumentaba la temperatura hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Los sistemas presentaron diferentes colores; por ejemplo en condiciones iniciales (mezcla de los reactivos iniciales sin tratamiento térmico) se obtuvo un color gris claro para el compuesto $(\text{Bi}_3\text{Cu})(\text{Sb}_3\text{Cu})\text{O}_{14}$, después del tratamiento térmico a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 48hs se observa un color café rojizo. Para el caso del compuesto $(\text{Bi}_3\text{Co})(\text{Sb}_3\text{Co})\text{O}_{14}$ bajo condiciones iniciales presenta un color gris oscuro, posteriormente con un tratamiento térmico a $950\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene un color verde militar, mientras que para el compuesto $(\text{Bi}_3\text{Zn})(\text{Sb}_3\text{Zn})\text{O}_{14}$ con un color inicial amarillo claro, se obtiene un color blanco después del tratamiento térmico ($950\text{ }^\circ\text{C}$).

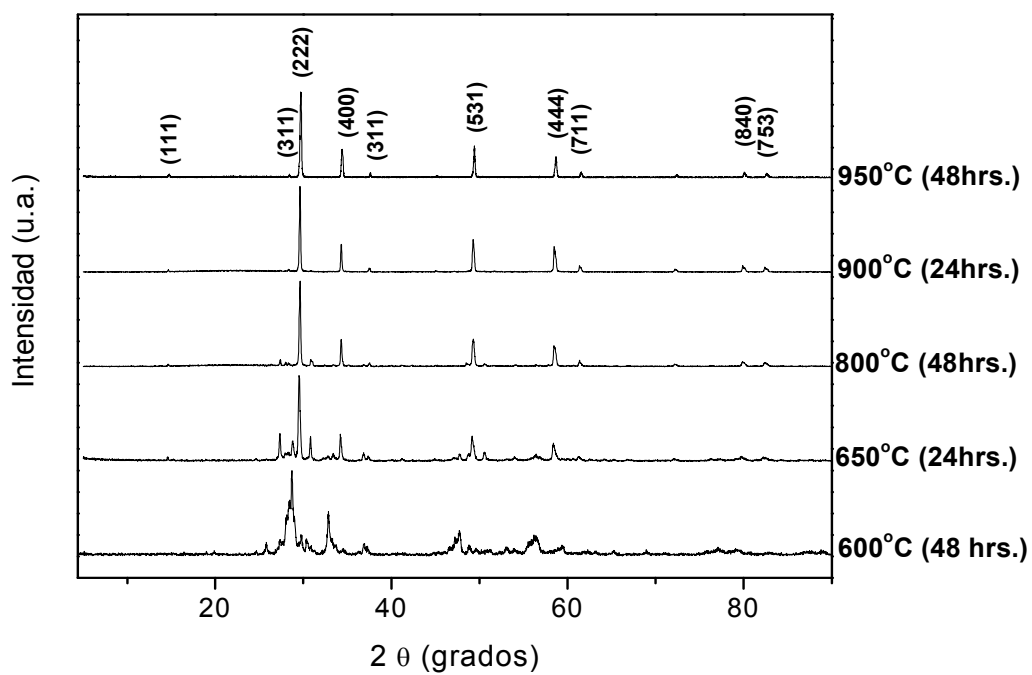


Figura 6. Evolución del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{Co})(\text{Sb}_3\text{Co})\text{O}_{14}$ en función de los distintos tratamientos térmicos

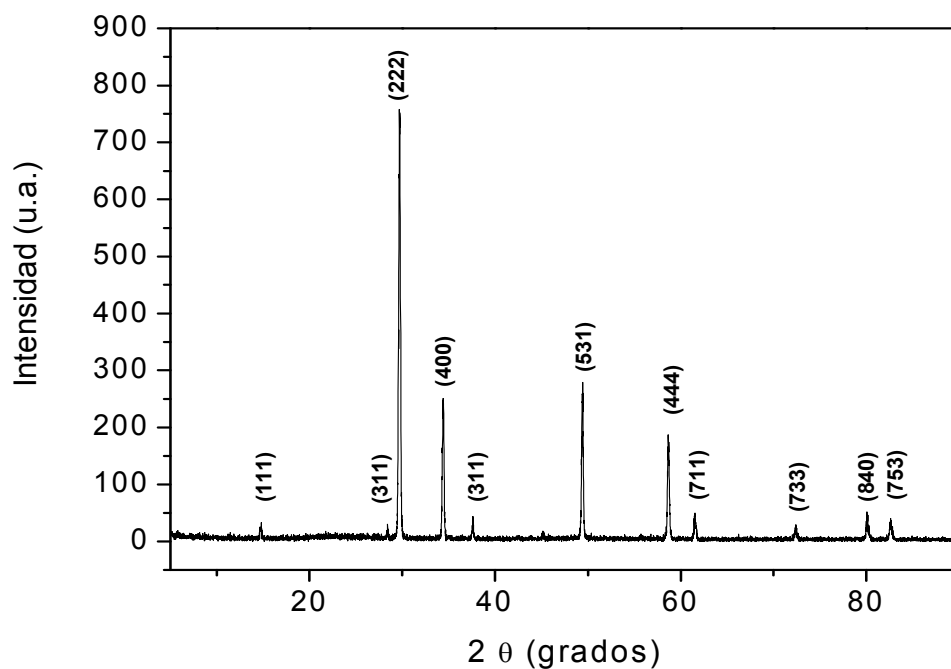


Figura 7. Patrón de difracción del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{Co})(\text{Sb}_3\text{Co})\text{O}_{14}$

Los índices de Miller (hkl) mostrados en la Figura 7 asignados a las reflexiones de nuestros patrones de difracción de Rx se baso en la asignación que hacen las referencias [1] y [3] en los compuestos tipo pirocloro no estequiométrico (o sea menor a 7 oxígenos).

3.2 PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS DE LAS FASES CRISTALINAS DEL SISTEMA $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

3.2.1 Parametros de red, Longitud y Ángulos de enlace. Efecto de radio iónico

Para determinar el efecto de los diferentes cationes $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$ y Cu sobre la estructura cristalina del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$, se refinaron y calcularon los siguientes parámetros cristalográficos por el método de Rietveld.

1. Parámetros de red
2. Volumen de la celda unitaria
3. Posiciones atómicas
4. Longitudes de enlace
5. Ángulos de enlace

En la Tabla 4 se muestran las posiciones atómicas para los compuestos tipo pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$. Dichas posiciones fueron tomadas del trabajo realizado por Ismunandar et al. [2] quien analizó por medio de la técnica de difracción de neutrones el sistema pirocloro $\text{Bi}_{1.89}\text{GaSbO}_{6.84}$, técnica que algunos autores utilizan para determinar el contenido de átomos de oxígeno dentro de la estructura. En estos sistemas deficientes de oxígeno (menor a 7), los cationes con un radio iónico grande ocupan las posiciones cristalográficas 16d (en este ejemplo corresponde a Bi), los cationes con un radio iónico menor ocupan las posiciones cristalográficas 16c (Sb); mientras que, los dos átomos de oxígeno ocupan las posiciones cristalográficas 8b y 48f. Las posiciones de los átomos de Ga ocupan las posiciones 16d y 16c. En nuestro estudio debido a que solo se caracterizaron la muestras por la técnica de difracción de rayos X, se manejo la fórmula química $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$, o sea consideramos a estos pirocloros no son deficientes de oxígeno ya que no se cuantifico el contenido de oxígeno. Por otra parte también se refino el factor de ocupación de los elementos de transición en los sitios de Bi y Sb. En este caso se fijaron las ocupaciones de los átomos de Bi y Sb a 1.5.

Es de notar en la tabla 4 que en el refinamiento de los factores térmicos isotrópicos se tuvieron problemas, en particular estos términos (B_{iso}) son muy grandes (hasta un valor de 7.75 para la muestra con cobre). Se ha reportado que valores muy grandes corresponden a estructuras desordenadas [19].

Tabla 4. Posiciones atómicas del pirocloro (Bi₃M)(Sb₃M)O₁₄. Donde M son los átomos de cobalto, cobre y zinc. Posiciones atómicas tomadas de Ismunandar y Mergen [1,2]

M =		Zn	Co	Cu
Radio iónico divalente (Å)		0.74	0.75 HS 0.65 LS	0.73
a(Å)		10.451(2)	10.4512 (8)	10.4262(2)
V(Å ³)		1141.49(1)	1141.56(1)	1133.39(8)
Bi	B _{iso} (Å ²)	1.12(3)	2.45(5)	4.480(2)
	N _M	0.489(3)	0.479(2)	
Sb	B _{iso} (Å ²)	0.16(5)	0.16(2)	1.58(2)
	N _M	0.502(3)	0.512(2)	
O(1)	X	0.3243(2)	0.3118(2)	0.3289(2)
	B _{iso} (Å ²)	4.98(5)	2.4(3)	7.75(1)
O'(2)	B _{iso} (Å ²)	3.6(1)	1.7(9)	3.5(3)
	R _p (%)	8.8	6.0	9.8
	R _{wp} (%)	11.5	8.3	12.1
	R _{exp} (%)	9.2	3.7	6.2
	χ ² (%)	1.2	2.2	1.2

Nota. Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$. Posiciones atómicas: Bi: 16d ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); Sb: 16c (0, 0, 0); O1: 48f (x, 0.125, 0.125); O'2: 8b (0.375, 0.375, 0.375), N_M es el factor de ocupación y B_{iso} es el factor térmico isotrópico.

En la misma Tabla 4, se observa que el parámetro de red a de la muestra con Zn es muy parecido al obtenido por A. Mergen y W.E, Lee Å [1] en los sistemas (Bi_{1.5}Zn_{0.4}Sr_{0.1})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O₁₄ y (Bi_{1.5}Zn_{0.4}Ca_{0.1})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O₁₄. Por otra parte, se observa que la posición cristalográfica 48f x (variable en nuestro refinamiento) disminuye conforme aumenta el radio iónico de los cationes, por ejemplo para Co^{II+} x = 0.3118 Å mientras que para Cu^{II+} es 0.3289. [20].

En la figura 8, 9 y 10 se muestran los patrones de difracción de Rx refinados por el método de Rietveld correspondientes a los compuestos con Co, Zn y Cu respectivamente.

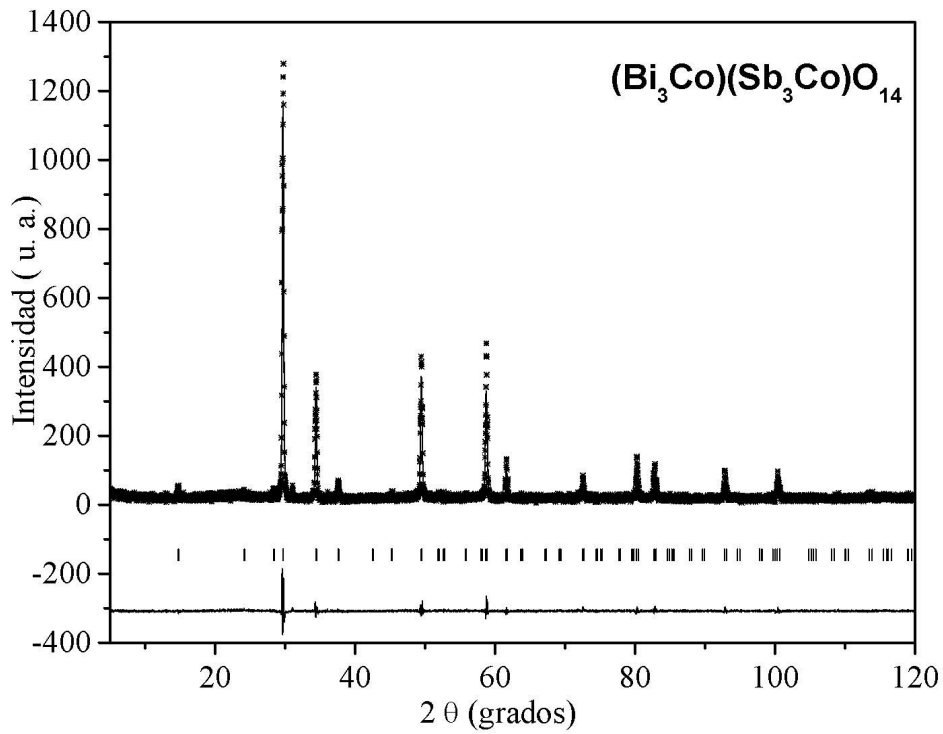


Figura 8. Patrón de difracción del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{Co})(\text{Sb}_3\text{Co})\text{O}_{14}$. La línea marcada con cruces representa el patrón observado de la muestra, mientras que la línea continua indica el patrón teórico. Las barras verticales muestran las posiciones correspondientes al patrón teórico. Y la línea del fondo representa la diferencia entre los datos observados y los calculados por el refinamiento de rayos x.

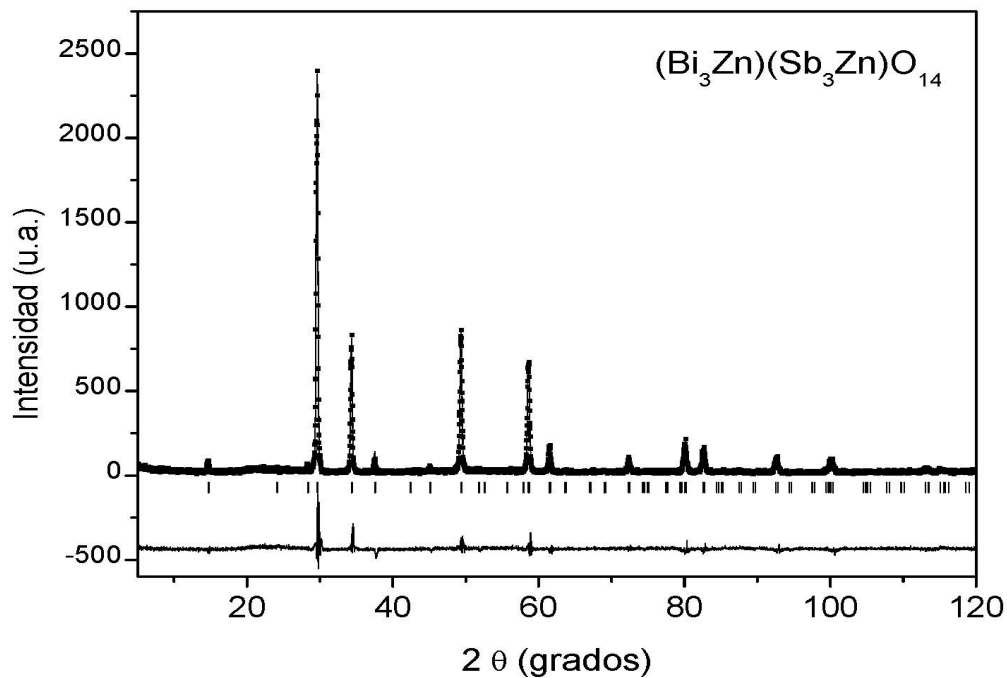


Figura 9. Patrón de difracción del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{Zn})(\text{Sb}_3\text{Zn})\text{O}_{14}$.

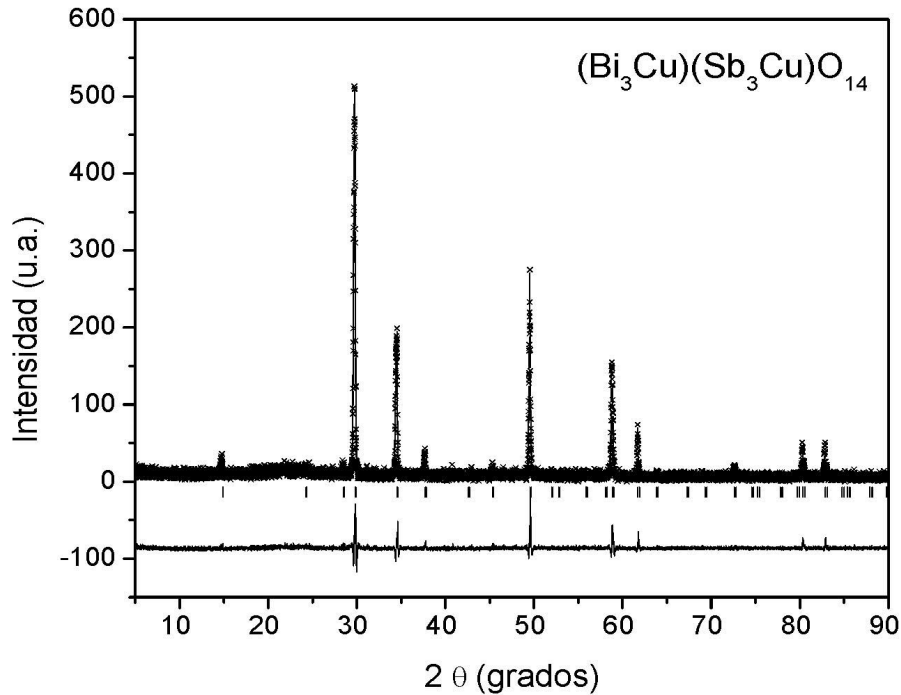


Figura 10. Patrón de difracción del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{Cu})(\text{Sb}_3\text{Cu})\text{O}_{14}$.

Para explicar el comportamiento de los parámetros de red tomamos en cuenta el radio iónico y el número de coordinación de los elementos que constituyen la estructura tipo pirocloro.

1. Se sabe que el número de coordinación de los elementos de transición en la estructura tipo pirocloro es VI y VIII [8].
2. Los sitios de los cationes Bi y Sb en la estructura tipo pirocloro son ocupados por cationes de Zn, Co y Cu.

A partir de la comparación de los parámetros de red y considerando los radios iónicos, podemos sugerir:

1. Debido a que el radio iónico del $\text{Cu}^{\text{II}+}$ es ligeramente menor que los respectivos radios iónicos de $\text{Co}^{\text{II}+}$ y $\text{Zn}^{\text{II}+}$, entonces los parámetros de red asociados a los respectivos pirocloros siguen el mismo comportamiento.
2. Debido a que los radios iónicos del $\text{Zn}^{\text{II}+}$ y $\text{Co}^{\text{II}+}$ son similares en ambas coordinaciones (VI y VIII) los respectivos parámetros de red son similares dentro del error de incertidumbre.

Tabla 5. Longitudes y ángulos de enlace del pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$. Donde M son los átomos de cobalto, cobre y zinc. O(1) se refiere a los oxígenos ubicados en la posición 48f y O'(2) a los oxígenos en la posición 8b. M_1 y M_2 son los cationes cuando se ubican en posiciones 16d y 16c, respectivamente.

$M =$	<i>Zn</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>
Longitudes de enlace (Å)			
Bi - O(1) (6x)	2.605(2)	2.699(2)	2.565(3)
Bi - O'(2) (2x)	2.263(3)	2.263(2)	2.257(3)
Sb/M - O(1) (6x)	2.004(2)	1.957(3)	2.018(4)
Ángulos de enlace (grados)			
O(1)- M_2 -O(1) (2x)	94.602(1)	90.286(2)	96.281(2)
O(1)- M_2 -O(1) (2x)	85.398(2)	89.714(1)	83.719(3)
Sb/M-O(1)-Sb/M	134.406	141.461	131.895

La sustitución de estos cationes en la estructura pirocloro generan importantes cambios estructurales debido principalmente a los cambios observados en la posición 48f (x) del átomo de oxígeno O(1). Por ejemplo en la tabla 5, se observa que la longitud de enlace Bi-O(1) asociada al Co es mayor que las correspondientes a la muestra con Zn y Cu, respectivamente. Por otra parte, se observa también que la longitud de enlace Bi-O'(2) asociada a la muestra con Co es mayor que las respectivas muestras con Zn y Cu, respectivamente. Curiosamente observamos que el enlace Bi-O(2) permanecen constante en las muestra con Zn y Co, posiblemente debido a que los parámetros de red y las posiciones atómicas de O(2) y Bi son similares. Como consecuencia, de los diferentes comportamientos en la longitud de enlace Bi-O(1) así como en Bi-O'(2), el volumen generado por la coordinación del Bi (seis átomos de oxígeno O(1) y dos O'(2)) de la muestra con Co es mayor que la debida al Zn, y esta a su vez que la del Cu.

Por otra parte, comparando las contribuciones de Zn, Co y Cu al volumen generado por la coordinación del Sb (seis longitudes de enlace M-O(1)), se observa que el volumen generado por la muestra con Cu es mayor que la del Zn y esta mayor que la de Co, contrariamente a lo observado en la coordinación en el Bi. En la misma tabla 5 se muestran los ángulos de enlace que definen un octaedro, se observa que los octaedros están mas distorsionados en las muestras con Cu, los menos distorsionados son los que contienen Co.

Es importante aclarar que la distorsión que mencionamos se basa en la geometría de la base cuadrada del octaedro. En el caso ideal, la base cuadrada tiene ángulos rectos (90

grados), nosotros observamos que esta base cuadrada se distorsiona formando un rombo (ángulos ligeramente menores o mayores a 90 grados) ver figura 11.

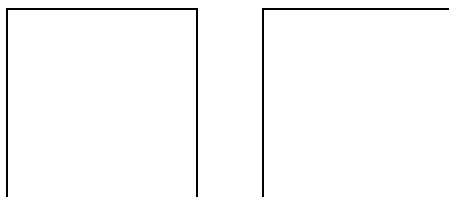


Figura 11. Coordinación ocho y seis del ion Bi y Sb respectivamente en la estructura pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

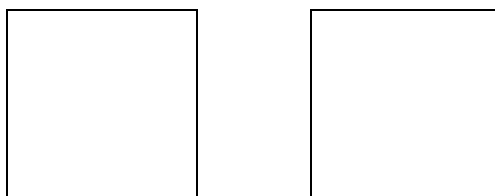


Figura 12. Apilamiento de grupos con coordinaciones ocho y seis en la estructura pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

En la figura 12 se observa que los octaedros se unen a través de sus esquinas y su apilamiento es en zig-zag. Dicho apilamiento trae como consecuencia la formación de huecos de forma hexagonal. Esta manera de apilamiento es observado en otro tipo de estructuras, por ejemplo en las perovskitas GdFeO_3 o también en los pirocloros $\text{T.R}_2(\text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_7$ (T.R. = tierra rara) entre otros. [12]

Este apilamiento de octaedros también puede verse como un apilamiento de tetraedros de la siguiente manera.

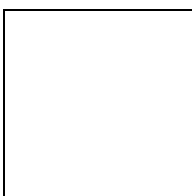


Figura 13. Tetraedros formados con Sb y O en la estructura pirocloro $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

Como se observa en la figura 13, los tetraedros están alternados y se alinean en direcciones opuestas.

3.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

3.3.1 Medidas de Susceptibilidad Magnética

En la figura 14 se muestra la curva de susceptibilidad magnética medida en modo *dc* del compuesto $(\text{BiSb})_3\text{CuO}_{14}$ bajo un campo aplicado de 100 Oe. No se observan señales de ordenamiento antiferromagnético o ferromagnético abajo de 10 K, por lo que su comportamiento puede ser bien descrito por la ecuación $\chi = \chi_0 + C/T$, donde C es la constante de Curie.

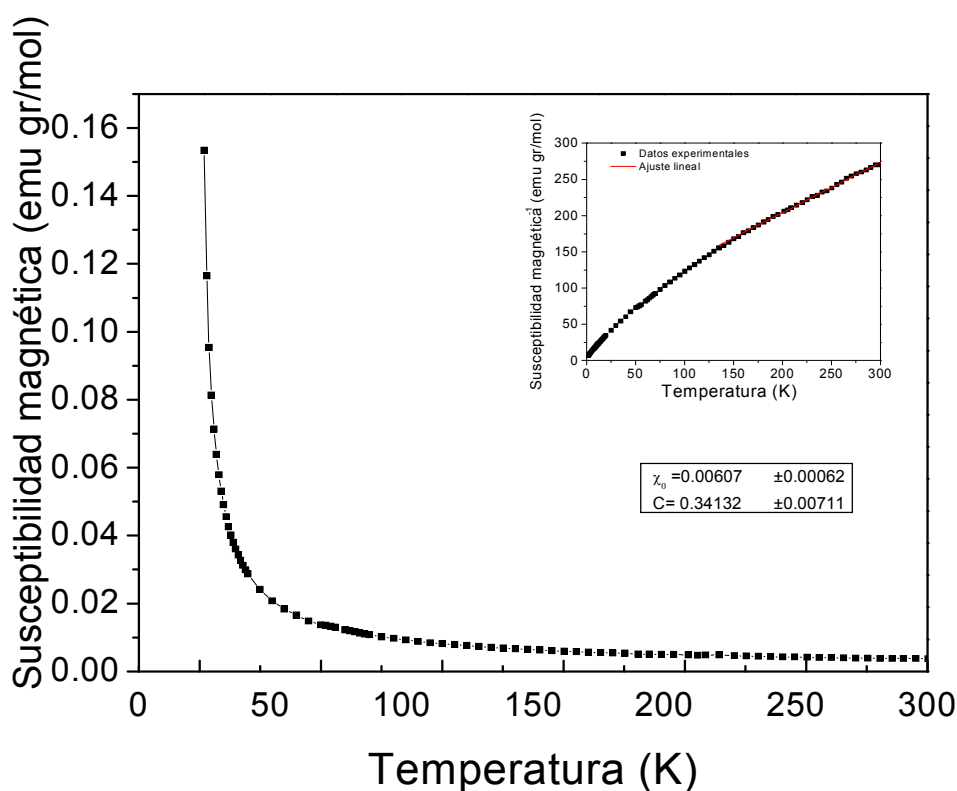


Figura 14. Curva de susceptibilidad magnética del compuesto $(\text{BiSb})_3\text{CuO}_{14}$

Para determinar el estado de oxidación del Cu en el compuesto $(\text{BiSb})_3\text{CuO}_{14}$, utilizamos la relación entre C y el momento magnético dado por:

$$C = N \mu^2 / 3k_B$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, N es el número de átomos por unidad de volumen, despejando μ se llega a:

$$\mu = 2.83(C^{1/2})$$

Por medio de esta relación y sustituyendo el valor de la constante de Curie es posible determinar los momentos del ion que produce la señal paramagnética en este caso el Cu. Esta relación depende del valor de C que ya fue determinado a partir del ajuste de la curva de susceptibilidad magnética.

Para el compuesto a base de Cu se obtiene $\mu_{\text{eff}} = 1.7 \mu_{\text{B}}$, el μ_{eff} reportado en la literatura [22] para Cu^{+1} es cero y para Cu^{2+} es $1.9 \mu_{\text{B}}$. De aquí podemos concluir que la señal paramagnética en nuestro compuesto es debida a la presencia de Cu^{2+} .

En la figura 15 se grafica la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra con Zn, en el recuadro se grafica el inverso de la susceptibilidad. Al igual que el ion Cu^{+1} , el ion Zn^{2+} (d^{10}) es diamagnético, por lo que su momento efectivo es cero. Se observa que la magnitud del valor de la susceptibilidad magnética es prácticamente cero, característica de este tipo de materiales. Por lo anterior, podemos sugerir que el ion Zn se encuentra en un estado de oxidación 2+.

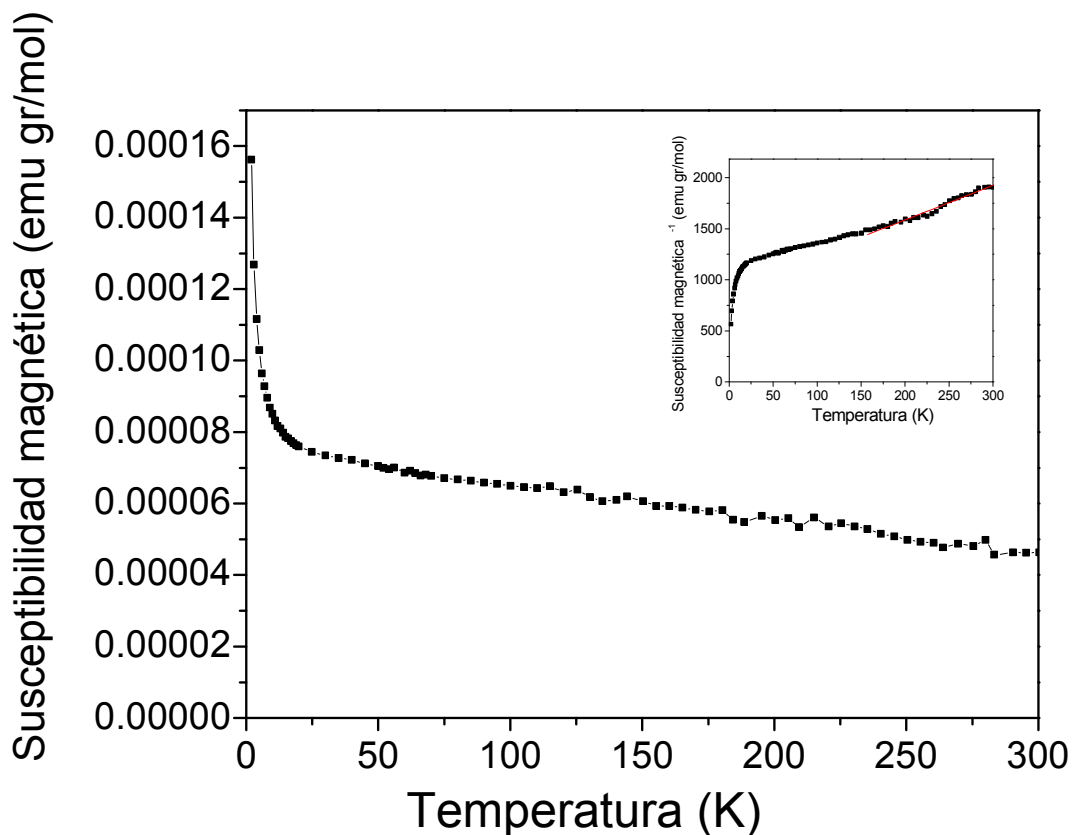


Figura 15. Curva de susceptibilidad magnética del compuesto $(\text{BiSb})_3\text{ZnO}_{14}$

En la Fig. 16 se muestra la variación térmica de la magnetización para la muestra $(\text{BiSb})_3\text{CoO}_{14}$ bajo un campo magnético aplicado de 100 Oe. Se observa que conforme disminuye la temperatura en la curva aparece una anomalía alrededor de 64 K, la cual puede ser asociada a un ordenamiento magnético cuya naturaleza puede ser determinada de manera indirecta utilizando la ley de C-W. En el recuadro de la Fig. 16 se grafica el inverso de la susceptibilidad contra la temperatura. Se dice que si la temperatura de Curie (extrapolación al eje x de la recta) es positivo (+) la sustancia se ordena ferromagnéticamente, si extrapola a valores negativos (-) se dice que es antiferromagnética. Se observa que el comportamiento de la curva es de lineal en el estado paramagnético (temperaturas arriba de la anomalía en T). Un ajuste de la curva por medio de la ley de Curie-Weiss en el intervalo de temperatura $100 < T < 225$ K da un valor de momento magnético efectivo de $7.5 \mu_B$ y una temperatura de Curie (θ) de -27 K. El valor reportado en la literatura para los diferentes estados de oxidación de Co son: $6.64 \mu_B$ para $2+$ y $4.3 \mu_B$ para $3+$ [22]. Por lo tanto, comparando con los anteriores valores podemos sugerir que el Co en nuestro sistema esta trabajando con un estado de oxidación de $2+$ y el ordenamiento magnético del sistema bajo estudio es de naturaleza antiferromagnético con una temperatura de Neel, $T_N = 64$ K.

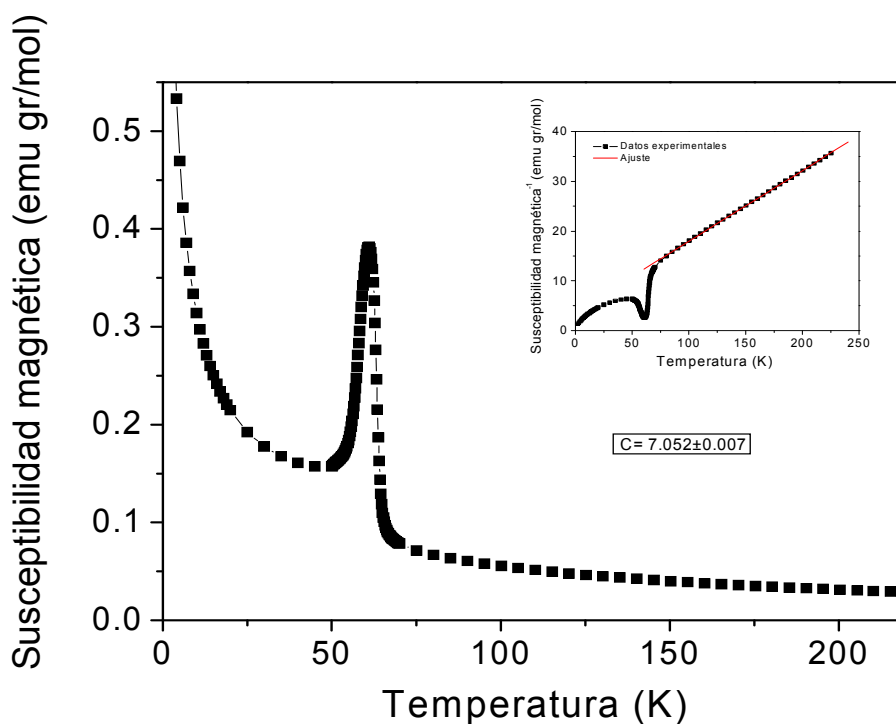


Figura 16. Curvas de magnetización para $(\text{BiSb})_3\text{CoO}_{14}$. En el recuadro se muestra la curva del inverso de la susceptibilidad

Por otra parte, es bien conocido que en algunas perovskitas y pirocloros el carácter magnético está asociado con el comportamiento del ángulo de enlace $\text{O}(1)\text{-M}_2\text{-O}(1)$. En nuestro caso observamos que el ángulo de enlace $\text{O}(1)\text{-M}_2\text{-O}(1)$ asociado a las muestras de Cu y Zn son muy similares, a diferencia del de Co, por lo anterior podemos sugerir que la transición antiferromagnética en el compuesto a base de Co puede ser asociada al ángulo de enlace $\text{O}(1)\text{-M}_2\text{-O}(1)$ y a la presencia del ion magnético Co en los sitios de Bi y Sb.

Conclusiones

CONCLUSIONES

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las propiedades cristalografías y magnéticas del compuesto tipo pirocloro con sustituciones de Zn, Cu, y Co en los sitios de Sb y Bi podemos concluir:

1. Se sintetizo e identifico por la técnica de difracción de Rx la estructura tipo pirocloro con formula química $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$ con $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ y Co a 950 C, la cual no había sido reportada para Co y Cu , a excepción de la basada en Zn .
2. Se observa que el parámetro de red a se comporta de acuerdo al tamaño del radio iónico. Es decir a mayor radio iónico mayor parámetro de red a y viceversa.
3. Las longitudes de enlace y los ángulos de enlace asociadas a las muestras con Zn^{2+} y Cu^{2+} son muy similares pero difieren de las de Co^{2+} (en alto espín)
4. A partir de medidas magnéticas, podemos sugerir que el comportamiento magnético en el compuesto con Cu^{2+} es paramagnético, con Zn^{2+} es diamagnético y Co^{2+} es antiferromagnético.
5. A partir del ajuste del inverso de la susceptibilidad magnética para los compuestos con Cu y Co se sugiere que estos están como $2+$. Mientras que, debido a que la curva magnética del compuesto con Zn es diamagnética, se puede sugerir que el Zn también esta como $2+$.

APENDICE 1

GLOSARIO

Celda unitaria, Unidad más pequeña y homogénea de la estructura de un cristal que se repite indefinidamente y en forma tridimensional generando una red cristalina (llamadas redes de Bravaís).

Cristalografía, Ciencia experimental que estudia el ordenamiento de los átomos en los sólidos. Antiguamente la *cristalografía* era el estudio científico de piedras cristalinas

Grupo Espacial, Es la combinación de las redes de Bravaís y los sistemas cristalinos, representan la forma en como los átomos en los cristales se distribuyen en el espacio en forma homogénea. El símbolo de un grupo espacial se designa de la siguiente manera; Primero se indica el tipo de red general para el caso de este trabajo, “F” indica que los átomos se centran en todas las caras, “-3” tres barra indica una combinación del eje de rotación ternaria invertida y “m” indica el plano de simetría.

Índices de Miller, Son empleados para expresar como interaccionan las caras cristalinas con los ejes cristalográficos, se obtienen con el inverso de las interacciones de las caras y si es necesario se multiplica por el denominador con el objeto de obtener un número entero.

Ley de Bravaís, Indica la frecuencia con que una cara de un cristal observado es proporcional al numero de puntos reticulares que posee.

Red de Bravaís, Realizados por Augusto Bravaís (1811-1863), es la combinación de ejes de rotación y traslación de una red tridimensional, los tipos de redes compatibles con los 32 elementos de simetría o grupos puntuales son 14.

Susceptibilidad magnética (χ), El comportamiento magnético de una sustancia se determina midiendo su magnetización en un campo magnético, en donde χ mide lo susceptible que es la sustancia a la magnetización.

Temperatura de Curie, Los espines se desordenan a cierta temperatura, por encima de la temperatura de Curie el efecto cooperativo de los espines desaparece, siendo un comportamiento típico de materiales paramagneticos y por debajo de ella los electrones se mantienen acoplados, manteniendose la magnetización aún sin el campo.

Temperatura de Neel, es el punto en el cual se observa una disminución de la susceptibilidad magnética.

APENDICE 2

Los reactivos utilizados fueron [22,23]:

Oxido de Cobre al 99.99%

CuO

(Oxido negro de cobre; oxido cúprico; monóxido de cobre)

Proveedor Aldrich Chemical Company Inc. P.M. 79.54

Propiedades Fisicoquímicas

- Propiedades: polvo negro parduzco, soluble en ácidos, difícilmente soluble en agua.
- Densidad de 6.32, se descompone a 1026 °C.
- Obtención: quemando carbonato o nitrato de cobre
- Peligros: toxico por ingestión, Irritante
- Usos: colorante de cerámica, reactivo en análisis químico, catalizador, purificador de hidrógeno, usado en baterías y como electrodos, imitación de piedras preciosas, usado en pinturas preservativas.

Oxido de Cobalto al 95%

CoO

(Oxido cobaltoso, oxido de cobalto, monóxido de cobalto)

Proveedor Alfa Acsar. P.M. 74.93

Propiedades Fisicoquímicas

- Propiedades: polvo de color verde-parduzco, puede formar cristales. Soluble en ácidos e hidróxidos alcalinos, insoluble en agua e hidróxido de amoniaco
- Densidad 6.45, p.f. 1935 °C
- Obtención: calcinación de carbonato cobaltoso o sus óxidos a alta temperatura en una atmósfera neutra o ligeramente reductora.

- Usos: pigmentos en pinturas y cerámicas, usado en la preparación de sales de cobalto, usado como catalizador.

Oxido de Zinc al 99.99%

ZnO

(Oxido de zinc, blanco chino, blanco de zinc)

Proveedor Aldrich Chemical Company Inc. P.M. 81.37

Propiedades Fisicoquímicas

- Propiedades: polvo blanco burdo o grisáceo, inodoro, sabor amargo, absorbe dióxido de carbono del aire, es el pigmento comercial de mayor absorción de ultravioleta. Soluble en ácidos y álcalis, insoluble en agua y alcohol. No es combustible.
- Densidad 5.47, p.f. 1975 °C.
- Obtención; a) por oxidación del zinc puro vaporizado, b) tostando mineral de óxido de zinc con hulla y subsiguiente oxidación debido al aire.
- Peligros: el humo de óxido de zinc es nocivo por inhalación, el polvo de ZnO reacciona violentamente con caucho clorado a 215°C, su valor umbral es de 5mg/m³ de aire.
- Usos: activador y acelerador de pigmento y agente reforzante en caucho y polímeros altos, pigmento e inhibidor del crecimiento del moho en pinturas, aditivo de alimentos, suplemento de dieta, tratamiento de semillas, semiconductor en aplicaciones electrónicas, fotoconductor en máquinas copadoras de oficina y en fotografía en color, aplicaciones fotoeléctricas.

Oxido de Antimonio al 99.0%

Sb₂O₃

(blanco oxido de antimonio, flores de antimonio, oxido de antimonio)

Proveedor Fluka P.M. 291.50

Propiedades Fisicoquímicas

Existe en la naturaleza como valentinita.

- Propiedades: polvo cristalino blanco, inodoro, insoluble en agua, soluble en ácido clorhídrico y sulfúrico concentrados.
- Punto de Fusión aprox. 650 °C
- Obtención: quemando antimonio al aire, añadiendo hidróxido amónico a una solución de cloruro de antimonio.
- Peligros: se sospecha que es un carcinógeno.
- Usos: impide la combustión de tejidos, papel y plásticos (en especial cloruro de polivinílico), es un pigmento para pinturas, opacificador para cerámica, es un catalizador, decolorante de vidrio.

Oxido de Bismuto al 99.7%



(oxido de bismuto, amarillo de bismuto, trióxido de bismuto)

Proveedor J.T. Baker. P.M. 465.96

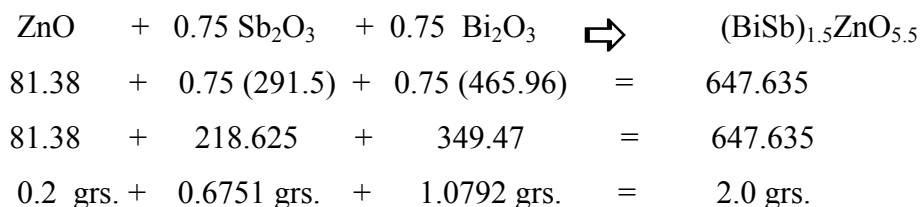
Propiedades Fisicoquímicas

- Propiedades: polvo pesado amarillo, soluble en ácidos, insoluble en agua.
- Densidad 8.8, p.f. 820 °C
- Obtención: calentando nitrato de bismuto en el aire, ignición del hidróxido de bismuto.
- Usos: esmaltado de hierro colado y colores para cerámica.

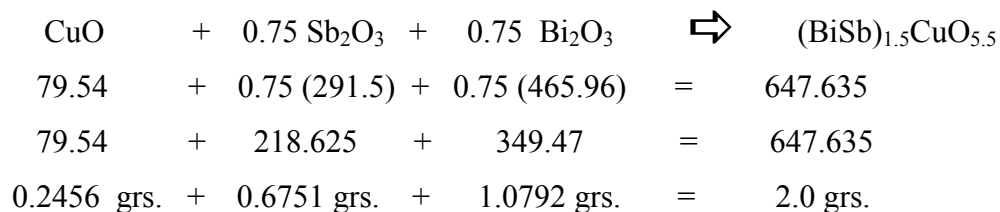
APENDICE 3

Para obtener 2 gramos del sistema $(\text{Bi}_3\text{M})(\text{Sb}_3\text{M})\text{O}_{14}$

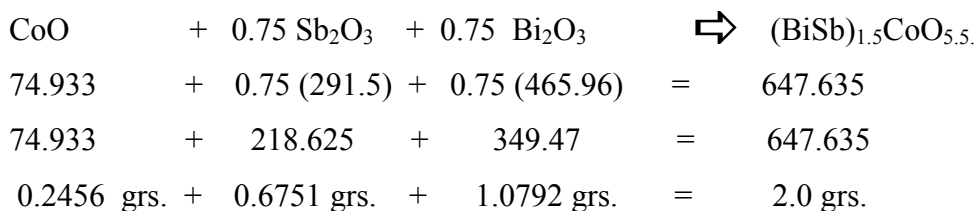
Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Zn}_2\text{O}_{14}$



Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Cu}_2\text{O}_{14}$



Sistema $(\text{BiSb})_3\text{Co}_2\text{O}_{14}$



Equipos y Condiciones de Preparación:

- Mufla marca Barnsted Termolyne, 48000 Furnace.
- La Molienda se realizo en un mortero hasta obtener un color uniforme y un polvo fino
- El empastillamiento se llevado a cabo a la Presión de 5 kg/cm^2 .

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] Mergen, A. Lee W.E., Fabrication and Crystal Chemistry of $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnSb}_{3/2}\text{O}_7$ Pyrochlore. *Journal of European Society*, 16, 1996, 1041-1050
- [2] Ismunandar, Brendan J. Kennedy and Hunter, Brett A. *Materials Research Bulletin*, 34, No 8, 1999, 1263-1274.
- [3] Carbonio, Raul E.; Alonso, José A., and Martínez, J.L.; *J. Phys.:Condens. Matter* 11, 1999, 361-369.
- [4] Moritomo, Y.; Katsufuji, T., and Cheong, S-W.; *Physical Review B*, 63, 144425-1 144425-5.
- [5] Thomson, James B.; Armstrong, A. Robert, and Bruce, Peter G. *Journal American Chemical Society*, 118, 1996, 1129-1133.
- [6] Taira, Nobuyuki; Wakeshima, Makoto and Hinatsu, Yukio. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, 1999, 6983-6990.
- [7] García Casado, P.; Alonso, J.A.; Martínez, J.L.; Fernández, M.T., and Rasines I.; *Chemical Matter*, 12, 2000, 1217-1221.
- [8] Alonso, J.A.; Martínez-Lopez, M.J.; Casais M.T. and Martínez, J.L. *Chemical Matter*, 12, 2002, 1127-1133.
- [9] M. K. Haas, R. J. Cava, M. Avdeev and J.D. Jorgensen. *Physical Review B* 66, 2002
- [10] Thomson, James B.; Armstrong, A. Robert, and Bruce, Peter G. *Journal American Chemical Society*, 118, 1996, 1129-1133.
- [11] Y. Shimakawa, Y. Kubo, N. Hamada, J. D. Jorgensen, Z. Hu, S. Short, M. Nohara and H. Takagi, *Phys. Rev. B* 59, 1249–1254 (1999).
- [12] Huiling Du; Xi Yao. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, 2002, 2123-2128.
- [13] Nicolás Alonso-Vante. Electroquímica y Electrocatálisis vol 1. Primera edición, Buenos Aires, Mayo 2003, Pág. 142-148.

- [14] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65 1969
- [15] C. J. Howard, B. A. Hunter, and D. A. J. Swinkels, *Rietica. IUCR Powder Diffraction* 22, 21 (1997).
- [16] Serway, Raymond Física, Mac Graw Hill. 1998, tomo II
- [17] Grant, I.S. y Phillips, W.R. Electromagnetismo. Editorial Limusa, Mexico 1979, pag 197-207.
- [18] John R. Reita. Frederick J. Milford. Fundamentos de la Teoría Electromagnética. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Tercera Edición, 1986. pag 239-249
- [19] *Acta Cryst.* (1994) A50 411-437 David Watkin.
- [20] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- [21] Hong Wang; Huiling Du; Xi Yao. *Materials Science and Engineering*, B99, 2003, 20-24.
- [22] Hawley. Diccionario de química y de productos químicos. Nueva edición. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 1993, pags. 88, 144, 255, 1047.
- [23] Cornelius Klein y Cornelius S. Hurlbut, Jr. Manual de Mineralogía 4ª Edición. Basado en la obra de J. Dana. Editorial Reverté S.A. 2ª Reimpresión, Abril 2001.