



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y DE LAS
PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS SISTEMAS TIPO
PIROCLORO $Gd_2(Ti; Zr)_{2-y}Te_yO_7$ ”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ALMA ROSA HEREDIA VELASCO

TUTOR PRINCIPAL
DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2014



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.

A mi pequeño Victor Alberto, eres lo mejor que
tengo en la vida.

A toda mi familia y amigos, gracias por estar
junto a mi.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al doctor Raúl Escamilla Guerrero por darme la oportunidad de realizar mi tesis bajo su dirección, así como por todos sus valiosos comentarios y sugerencias.

También quiero agradecer a los doctores Roberto Escudero Derat y Gustavo Tavizón Alvarado por sus valiosos comentarios como parte de mi comité tutorial, en especial al Dr. Roberto Escudero, por el asesoramiento en las medidas magnéticas y por sus valiosas sugerencias ya que sin él esta tesis no hubiera sido posible.

Agradezco a la doctora Vivianne Marquina Fábrega, y a los doctores Roberto Ysacc Sato Berrú, Jesús Angel Arenas Alatorre, por revisar esta tesis y por todos sus comentarios para mejorarla.

Al Dr. Alejandro César Durán Hernández por su amistad, por todas sus atenciones, comentarios y sugerencias en la revisión de la tesis.

A el M en C José Luis Pérez y al Dr. Manuel Quintana, por su ayuda en la medición de los espectros Raman y discusión de los resultados, además de brindarme su amistad y compartir sus conocimientos y experiencias.

Al técnico Lazaro Huerta, por las medidas de XPS.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (I. I. M.), donde se realizó todo el trabajo experimental, en especial a todo el grupo del taller, personas realmente capaces y de un trato inigualable.

A mis compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, especialmente a Alejandro, Julio, Rodolfo y Martin. También quiero agradecerle a Carlos Albero González, por su apoyo y amistad.

Un agradecimiento especial a mi compañero de vida Fernando Salazar Posadas por todo su apoyo y amor. Y a mi hermano Marco Antonio Heredia Velasco por ayudarme a darle formato a la tesis.

Lista de Publicaciones

1. A.R. Heredia, M Quintana García, J.L. Pérez Mazariego and R Escamilla, *X-ray diffraction and Raman spectroscopy on $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ prepared at high-pressure and high temperature*. Journal of Alloys and Compounds 504 (2010) 446–451.

Presentación en Congresos:

1. A. R. Heredia, L. Huerta, R. Escamilla, M. Quintana García, J. L. Pérez Mazariego. *Síntesis y caracterización del sistema $Gd_2Zr_{2-x}Te_xO_7$* . LIV Congreso Nacional de Física, Mérida, Yucatán, 10-14 de Octubre, 2011.
2. M. Quintana García, J. L. Pérez Mazariego, A. Heredia; L. Huerta; R. Escamilla. *Estudio comparativo de $Gd_2Ti_2O_7$ y Gd_2TiO_5 preparadas por el método de sales fundidas*. LIII Congreso Nacional de Física Boca del Río, Veracruz. del 25 al 29 de octubre de 2010.
3. A. R. Heredia, R. Escamilla, M. Quintana García, J. L. Pérez Mazariego. *Propiedades cristalográficas del sistema $Gd_2(Ti_{2-x}Te_x)O_7$* . LI Congreso Nacional de Física. Zacatecas, 2008.
4. A. R. Heredia, E. Verdin, R. Escamilla, R. Escudero. *Propiedades magnéticas y de transporte del sistema pirocloro $Gd_2(Ti_{2-x}Te_x)O_7$* . L Congreso Nacional de Física. Boca del Río Ver. 2007.
5. A. R. Heredia, R. Escamilla, R. Gómez. *Estudio de las propiedades cristalográficas del sistema tipo pirocloro $A_2Ti_2O_7$ con $A = Yb, Y$ y Gd* . XLIX Congreso Nacional de Física, 16-20 de octubre del 2006, San Luis Potosí, SLP.
6. A. R. Heredia, R. Escamilla, E. Verdin, R. Escudero. *Effect of Te substitution in the structure and magnetic properties of the $Gd_2(Ti_{2-x}Te_x)O_7$ system*. XVII International Materials Research Congress. Cancun Quintana Roo, México, August 2008.

Índice general

RESUMEN	xv
SUMMARY	xvii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PIROCLOROS	5
2.1. Estructura Cristalina de los Pirocloros	6
2.1.1. Estructura cristalina basada en la celda tipo flourita.	7
2.1.2. La estabilidad de la fase del pirocloro $A_2B_2O_7$	10
2.1.3. Efecto de las sustituciones catiónicas sobre la estructura cristalina de los compuestos $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$	11
2.2. Estudio por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X en los sistemas $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$	13
2.3. Estudio por Espectroscopía Raman de los compuestos $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$	14
2.3.1. Propiedades Magnéticas en los sistemas $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$ 16	
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	23
3.1. Síntesis a alta presión y alta temperatura	23
3.2. Caracterización Estructural	25
3.2.1. Difracción de Rayos X por el método de polvos	25
3.2.2. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld	26
3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	27
3.3.1. Principios de la espectroscopia de fotoelectrones	28
3.4. Espectroscopia Raman	29
3.4.1. Principios de la espectroscopia Raman	29

3.5. Magnetización a baja temperatura	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. Difracción de rayos X	35
4.1.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	35
4.1.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	39
4.2. Mediciones de espectroscopia	43
4.2.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	43
4.2.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	46
4.3. Mediciones de espectroscopía Raman	48
4.3.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	48
4.3.2. Sistema Tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	55
4.4. Propiedades Magnéticas.	58
4.4.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	58
4.4.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	60
5. CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	69

Índice de figuras

2.1. Estructura cristalina del pirocloro $RE_2Zr_2O_7$ (donde RE = tierra rara).	6
2.2. Estructura de la Fluorita.	8
2.3. Celda Pirocloro a) Las columnas de los cationes con dirección $[110]$ b) cationes con dirección $[\bar{1}10]$ c) red tridimensional de tetraedros con los cationes en el vértice de cada tetraedro.	9
2.4. (a) Red de Kagomé, (b) estructura pirocloro constituida por planos de Kagomé desplazados a lo largo de planos perpendiculares a la red Kagomé.	9
2.5. Un mapa de la estabilidad para materiales $A_2B_2O_7$ [28].	11
2.6. Seis configuraciones de espines idénticamente frustrados, en una red de triángulos equiláteros.	17
2.7. Tetraedro con espines en los vértices, geoméricamente frustrado.	18
2.8. Configuraciones ordenadas de espines en un tetraedro (a) antiferromagnética, (b) uniaxial $\langle 111 \rangle$.	19
2.9. Tetraedros alternados con configuración de espín “antiferromagnética”.	19
2.10. Variación del calor específico.	20
2.11. Inversa de la susceptibilidad contra temperatura para $Ho_2Ti_2O_7$	21
3.1. Diagrama esquemático de las partes internas del contenedor de la muestra en polvo para el horno de alta presión.	24
3.2. Foto del horno de alta presión.	25
3.3. Difractómetro de rayos X D8.	26
3.4. Explicación fenómeno XPS [93].	29
3.5. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	30

3.6.	Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.	32
3.7.	Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, mostrando la temperatura de Curie-Weiss.	34
4.1.	Patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$. El símbolo (+) representa Au , (o) TiO_2 y (*) Gd_2TiO_5 . En el cuadro interior se muestra con detalle los picos asociados al índice (731) del $Gd_2Ti_2O_7$	36
4.2.	Refinamiento de Rietveld de los parámetros de difracción de rayos X para la muestra $y = 0.15$. El espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (abajo) y la posición de los picos calculados (línea media). (a) Au (b) $Gd_2(Ti_{1.85}Te_{0.15})O_7$ y (c) rutilo TiO_2	37
4.3.	Parámetros de la red a y razón de los radios iónicos r_A^{3+}/r_B^{4+} como función del contenido de telurio.	39
4.4.	Patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$, el símbolo (+) representa Au . En el cuadro interior se muestra con detalle los picos asociados al índice (800) del $Gd_2Zr_2O_7$	40
4.5.	Ampliación de la zona en 2θ de los patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	41
4.6.	Parámetros de la red a y razón de los radios iónicos r_A^{3+}/r_B^{4+} como función del contenido de telurio.	43
4.7.	Espectros de XPS después de erosionar la superficie de las pastillas de las muestras policristalinas $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20	44
4.8.	Espectros XPS del pirocloro $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 a) en el orbital $Gd\ 3d$ b) en el orbital $Ti\ 2p$ c) en $Te\ 3d$	45
4.9.	Espectros XPS de la fluorita $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10	46
4.10.	Espectros XPS del pirocloro $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 a) en el orbital $Gd\ 3d$ b) en el orbital $Zr\ 3d$ c) en $Te\ 3d$	47
4.11.	Espectros Raman para las muestras de $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ comparadas con Gd_2TiO_5	50
4.12.	Comparación del Gd_2TiO_5 y el TiO_2 tipo rutilo con $Gd_2Ti_2O_7$	52
4.13.	(a) muestra el número de onda y (b) el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g, A_g y F_{2g} en función del contenido de Te (y), respectivamente.	53
4.14.	Espectro Raman en la región $40 - 200\ cm^{-1}$ en todas las muestras.	54

4.15. Comparación de los espectros Raman del $Gd_2Zr_2O_7$ con dos intensidades del láser (5 y 30 mW).	56
4.16. Espectros Raman para las muestras de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	56
4.17. (a) muestra el número de onda y (b) el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g , y F_{2g} en función del contenido de Te (y), respectivamente.	57
4.18. Gráfica del momento magnético en función de la temperatura para $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con un campo externo de 0.05 T. En el cuadro interior se muestra con detalle el cambio en la pendiente del momento magnético del $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	59
4.19. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $Gd_2Ti_2O_7$	59
4.20. Curvas de magnetización en función de la temperatura para el sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ bajo un campo externo aplicado de 0.05 T.	61
4.21. Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética molecular en función de la temperatura para el material $Gd_2Zr_2O_7$	62

Índice de tablas

4.1. Parámetros estructurales, longitudes de enlace (\AA) y ángulos de enlace (grados) para el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	38
4.2. Parámetros estructurales, longitudes de enlace (\AA) y ángulos de enlace (grados) para el sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$	42
4.3. Posiciones de las bandas Raman (cm^{-1}) y asignaciones para las muestras del sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$	51
4.4. Propiedades magnéticas del sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ para $0.00 \leq y \leq 0.20$	60
4.5. Propiedades magnéticas del sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ para $0.00 \leq y \leq 0.10$	62

RESUMEN

El objetivo de este proyecto fue estudiar el efecto que tienen las sustituciones de iones de titanio (Ti) y circonio (Zr) por telurio (Te) sobre la estructura cristalina, las propiedades vibracionales, electrónicas y magnéticas de los sistemas tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ (con $y = 0.000, 0.050, 0.150$ y 0.200) y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ (con $y = 0.000, 0.050, 0.075$ y 0.100). Estos sistemas (tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$) fueron sintetizados por primera vez por la técnica de altas presiones y altas temperaturas. Los estudios de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld mostraron que el volumen de la celda unitaria del sistema tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ se incrementa conforme el contenido de telurio aumenta, mientras que en el sistema tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ disminuye. Para explicar la variación del parámetro de red a en el primer sistema, se sugiere que el ion Te^{4+} (0.97 \AA) en coordinación VI ocupa los sitios de los iones de Ti^{4+} (0.605 \AA) en coordinación VI; mientras que en el segundo sistema, el ion Te^{4+} ocupa preferentemente los sitios del ion Gd^{3+} (1.053 \AA) en coordinación VIII. Los estados de oxidación se obtuvieron con mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), se identificaron los orbitales $Gd 3d$, $Te 3d$, $Ti 2p$, $Zr 3d$ y $O 1s$ de los sistemas tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$. En ambos sistemas se observa que la intensidad de los orbitales de $Gd 3d$, $Ti 2p$ y $Zr 3d$ disminuye, mientras que la del orbital $Te 3d$ se incrementa conforme se incrementa el contenido de telurio. Así mismo, el análisis de deconvolución del orbital del $Te 3d$ mostró que en ambos sistemas se tiene una mezcla de óxidos TeO_2 y TeO_6 . En base a los resultados de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld y XPS se sugiere que los iones de Te con valencia mixta sustituyen a los iones de Ti en el primer sistema, mientras que en el segundo sistema sustituyen a los iones de Gd y Zr . Por otra parte, se identificaron los seis modos activos Raman característicos del compuesto tipo pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ y los cuatro modos Raman característicos del compuesto tipo fluorita $Gd_2Zr_2O_7$ con mediciones de espectroscopia Raman. Con el incre-

mento del contenido de telurio se observa un ensanchamiento de los picos asociados a los respectivos modos activos Raman, lo cual puede asociarse a un incremento del nivel de desorden en las muestras de $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$. La espectroscopía Raman indica que en el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ la sustitución de Te ocurre en los sitios de Ti , mientras que en el sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ la sustitución de Te se da en los sitios de Zr y Gd , en acuerdo con los resultados obtenidos de Rietveld y XPS. Las mediciones de magnetización en función de la temperatura mostraron que los sistemas tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ presentan un comportamiento tipo Curie-Weiss desde 300 hasta 2 K. El ajuste lineal del inverso de la susceptibilidad magnética muestra un momento efectivo de $\mu_{eff} = 7.8\mu_B/Gd^{III+}$, el cual permanece constante, y es muy similar al valor esperado de $7.94\mu_B/Gd^{III+}$ obtenido para el ion libre de $Gd^{8S_{7/2}}$. Asimismo, se observan valores negativos de la temperatura de Curie-Weiss en ambos sistemas, lo cual sugiere que a más bajas temperaturas deberá existir un ordenamiento antiferromagnético, tal como ha sido reportado en otros estudios. En el sistema tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$, la temperatura de Curie -Weiss disminuye, mientras que en el tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ se incrementa para las primeras dos concentraciones posteriormente disminuye para la última con el incremento de Te . La disminución de la temperatura de Curie -Weiss en el primer sistema, se podría asociar al incremento de la longitud de enlace $Gd - Gd$ al aumentar el contenido de telurio, mientras que en el segundo puede asociarse a la disminución en la longitud de enlace $Gd - Gd$.

SUMMARY

The goal of this project was to study the effect of ionic substitutions of titanium (*Ti*) and zirconium (*Zr*) by tellurium (*Te*) on the crystal structure and the vibrational, electronic and magnetic properties of pyrochlore systems of the type $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ (with $y = 0.000, 0.050, 0.150$ and 0.020) and fluorite type $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ (with $y = 0.000, 0.050, 0.075$ and 0.100). These systems (pyrochlore type $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ and fluorite type $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$) were synthesized for the first time by the technique of high pressures and high temperatures. The studies of refinement of the crystal structure by the Rietveld method showed that the unit cell volume increases in the pyrochlore type system $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ and decreases for the fluorite type one $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ when the *Te* content increases. In order to explain the variation of the lattice parameter *a* in the first system, it is suggested that the Te^{4+} (0.97 Å) in six-fold coordination partially occupies the Ti^{4+} (0.605 Å) sites in six-fold coordination; while in the second one, the Te^{4+} preferably occupies the gadolinium Gd^{3+} (1.053 Å) sites in eight-fold coordination. The *Gd 3d*, *Te 3d*, *Ti 2p* y *Zr 3d* core levels associated with the pyrochlore type system $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ and the fluorite type one $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ were identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in order to obtain the oxidation state. For both systems it is observed that the intensity of the *Gd 3d*, *Ti 2p* y *Zr 3d* core levels decreases while the associated to the *Te 3d* core level increases as function of the *Te* content. On the other hand, the deconvolution analysis of the *Te 3d* core level showed that in both systems the *Te 3d* core level has a mixture of TeO_2 and TeO_3 oxides. Thus, the results of Rietveld refinement and XPS analysis in this study showed that the *Te* ions with mixed valence occupy the *Ti* sites in the first system while in the second one, they occupy the *Gd* and *Zr* sites. On the other hand, the six Raman active modes of pyrochlore type compound $Gd_2Ti_2O_7$ and the four modes in the Raman for the system fluorite type compound $Gd_2Zr_2O_7$ were identified by Raman spectroscopy measurements. A broadening of the peaks of the Raman active modes was observed when the *Te*

content augments, which may be associated with an increase of the disorder level in the samples $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ and $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$. The Raman spectroscopy indicates that for the system $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$, the Te substitution occurs at the Ti sites, whereas for the system $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$, the Te substitution occurs at the Zr and Gd sites, in agreement with the XPS and Rietveld results obtained in this work. The temperature-dependent magnetization curves of the pyrochlore type $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ and fluorite type $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ systems follow the Curie-Weiss behavior from 300 to 2 K. A linear regression analysis of the inverse magnetic susceptibility gave an effective magnetic moment of $\mu_{eff} = 7.8\mu_B/Gd^{III+}$ which remains constant, this behavior is very similar to the expected value of $7.94\mu_B/Gd^{III+}$ obtained for the free ion $Gd^8S_{7/2}$. Moreover a Curie-Weiss temperature with negative values is observed in both systems. This fact suggests that at lower temperatures there must be an antiferromagnetic ordering in accordance with other reported studies. In the pyrochlore type system $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$, the Curie-Weiss temperature decreases while in the fluorite type $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$, it increases for the first two concentrations, and decreases for the last one as a function of the Te concentration. The diminishing of the Curie-Weiss temperature in the first system could be associated with the increasing of the bond length $Gd - Gd$ when the Te content increases, while in the second one it may be associated with the decreasing in the bond length $Gd - Gd$.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales tipo pirocloro con fórmula química $A_2B_2O_7$, donde A es una tierra rara y B es un metal de transición, han atraído gran interés en la investigación básica y aplicada. Desde el punto de vista básico se descubrió recientemente que la geometría tetraédrica de los cationes en el pirocloro exhibe interesantes fenómenos cuánticos a baja temperatura, tales como hielo de espines [1] y líquido cuántico [2]. Desde el punto de vista tecnológico se han vislumbrado posibles aplicaciones, por ejemplo, como posibles electrolitos sólidos en pilas de combustible de óxido [3] y en conductores iónicos. Además, en la familia de los pirocloros existen varios candidatos adecuados para la eliminación de residuos radiactivos en la ingeniería nuclear [4].

Dentro de los materiales tipo pirocloro se encuentran los que se basan en cationes de baja dimensionalidad y elementos de transición. Los compuestos de baja dimensionalidad poseen cationes con par inerte (lone-pair) y bajo punto de fusión, por ejemplo; As^{III+} ; Se^{IV+} ; Sn^{II+} ; Sb^{II+} ; Te^{IV+} ; Pb^{II+} ; Bi^{III+} . La combinación de estos cationes con metales de transición en estados de oxidación inusuales, por ejemplo, V^{IV+} ; Cr^{IV+} ; Mo^{V+} ; Fe^{IV+} ; N o estados de valencia intermedia (como Cu^{II+} ; Cu^{III+} ; Mn^{III+} ; Mn^{IV+}) producen materiales que presentan fuertes correlaciones electrónicas a las que se hayan ligadas propiedades como superconductividad, comportamiento metálico, transiciones metal-aislante y el fenómeno de la magnetorresistencia colosal. Muchos de estos materiales de excepcionales propiedades electrónicas son metaestables en condiciones normales (presión atmosférica y temperatura ambiente), y precisan de condiciones especiales de síntesis, como pueden ser las altas presiones y altas temperaturas, el empleo de condiciones muy oxidantes o muy reductoras.

El estudio de los pirocloros es un problema actual de investigación básica, cuyo

estudio contribuye al entendimiento del comportamiento magnético poco común de estos materiales. En esta línea, la técnica de síntesis a alta presión es una herramienta útil para la preparación de nuevos materiales con estructura tipo pirocloro.

Los compuestos $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$ son de los materiales pirocloro más conocidos actualmente, estudios de sustituciones catiónicas en los compuesto ya han sido reportados en la literatura [5, 6]. Sus efectos sobre la estructura y las propiedades magnéticas dependen del tipo de catión y el sitio donde se sustituye. Pero es importante destacar que sustituciones de Se y Te , los cuales tienen bajo punto de fusión, no existen en estos pirocloro. Por lo cual el objetivo de esta tesis es sintetizar por primera vez a los compuestos $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

En esta tesis se presenta un estudio de la estructura cristalina y de las propiedades magnéticas de los sistemas tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 y $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 , estos sistemas fueron preparados en condiciones de alta presión y alta temperatura y caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía foto-electrónica de rayos X y medidas de magnetización contra temperatura.

Dentro de los resultados más importantes encontramos que para los compuestos sintetizados de $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$, el parámetro de red a obtenido en los dos compuestos es similar al reportado en la literatura, y que este parámetro se incrementa en el $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ mientras que en el $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ disminuye con el incremento de telurio. Además los dos compuestos estudiados están basados en gadolinio, el cuál es un ion magnético, en el pirocloro se encuentra localizado en los vértices de los tetraedros que se forman en la red magnética, los materiales que sintetizamos tienen un momento magnético efectivo de $7.8\mu_B$ por ion de Gd^{3+} , que está en concordancia con el valor obtenido para el ion libre de Gd^{3+} [7].

La tesis que aquí se presenta se divide en cinco capítulos. El capítulo 1 lo forma esta introducción.

En el capítulo 2 se dan algunos aspectos estructurales importantes de los pirocloros. Se incluyen también resultados experimentales reportados en la literatura tanto de su estructura cristalina, de la espectroscopía Raman y de fotoelectrones de rayos X así como de sus propiedades magnéticas.

En el capítulo 3 se presentan los métodos experimentales empleados en el desarrollo de este trabajo, como por ejemplo la síntesis a alta presión. Además de los métodos con los que se caracterizaron dichas muestras, como la técnica de difracción de rayos X y las técnicas espectroscópicas y por último la forma en que se realizaron las mediciones magnéticas.

El capítulo 4 contiene los resultados experimentales obtenidos, así como la

discusión de los mismos. Se incluye la determinación de los parámetros de red de los diferentes pirocloros encontrados por el refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. También se presentan las medidas hechas por espectroscopía Raman y de XPS para algunos de los pirocloros. Por último se presentan las medidas magnéticas en función de la temperatura y del campo.

Al final, en el capítulo 5, se dan las conclusiones obtenidas de la presente investigación, así como las perspectivas de futuros trabajos.

Capítulo 2

PIROCLOROS

En 1930 Von Gaertner descubrió el mineral $(Ca; Na)_2(Nb; Ta)_2OH_6F$, su característica principal era que al calentarse el material adquiere un color verde, debido a esto se le llamó pirocloro (del griego “*Pyros*”- fuego y “*Khloros*”- verde). Por tal motivo, los minerales o compuestos sintetizados que presentan una estructura similar a éste son clasificados como pirocloros, y son ubicados como una clase de óxidos complejos [1, 2].

El estudio de los pirocloros es de gran importancia debido a sus interesantes propiedades físicas y químicas que les da el carácter de conductores iónicos, metálicos, aislantes, superconductores y dieléctricos. Por ejemplo, los conductores iónicos son la base de las tecnologías que utilizan células electroquímicas como fuentes alternativas de energías limpias y eficientes, tales como baterías de estado sólido y pilas de combustible, así como en aplicación a sensores. En este contexto, los óxidos tipo pirocloro con composición $(Y, Gd)_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ han demostrado ser de los candidatos más prometedores como conductores iónicos para su aplicación en pilas de combustible y sensores de oxígeno [8]. Entre los materiales metálicos se encuentran los formados por rutenio $Bi_2Ru_2O_7$ o $Pb_2Ru_2O_7$ los cuales son caracterizados por su alta conductividad electrónica a temperatura ambiente (10 a $1000 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Como aislantes encontramos aquellos con fórmula química $Y_2Mo_2O_7$ [9]. Entre los materiales superconductores se encuentran el $Cd_2Re_2O_7$ y AOs_2O_6 (K, Na, Rb y Cs) en los cuales se demostró que la superconductividad era mediada por una correlación electrónica y fluctuaciones, tal y como predice la teoría de repulsión electrónica. También se demostró que estos compuestos son capaces de exhibir importantes fenómenos físicos (dependiendo del número de ocupación de los niveles de energía) tales como la magneto resistencia gigante [10, 11]. Con propiedades dieléctricas como ferroelectricidad y piezoelectricidad se

encuentran el $Cd_2Sb_2O_7$ y el $Cd_2Os_2O_7$ [12], dichas propiedades dependen de la composición química y de la estructura cristalina. Estos materiales son importantes en la telecomunicación debido a sus usos como procesadores de alta frecuencia. Por último, los materiales que muestran magnetismo (como son: paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo), contienen por lo general tierras raras en su composición, por ejemplo los rutenatos con fórmula $Y_2Ru_2O_7$ y $Lu_2Ru_2O_7$ muestran ferromagnetismo con temperatura de Curie alrededor de los 80 K [13].

2.1. Estructura Cristalina de los Pirocloros

La familia de óxidos denominados pirocloros tiene composición $A_2B_2O_7$ y cristalizan en una estructura cúbica. La estructura posee cuatro sitios cristalográficos no equivalentes $16d$ ($1/2; 1/2; 1/2$), $16c$ ($0; 0; 0$), $48f$ ($x; 1/8; 1/8$) y $8b$ ($3/8; 3/8; 3/8$). El grupo espacial de la estructura tipo pirocloro es $Fd\bar{3}m$ y hay 8 fórmulas unitarias ($z = 8$). Los cationes en el sitio A y B forman dos tipos de poliedros en la estructura cúbica, la figura 2.1 muestra esta estructura para la composición $RE_2Zr_2O_7$.

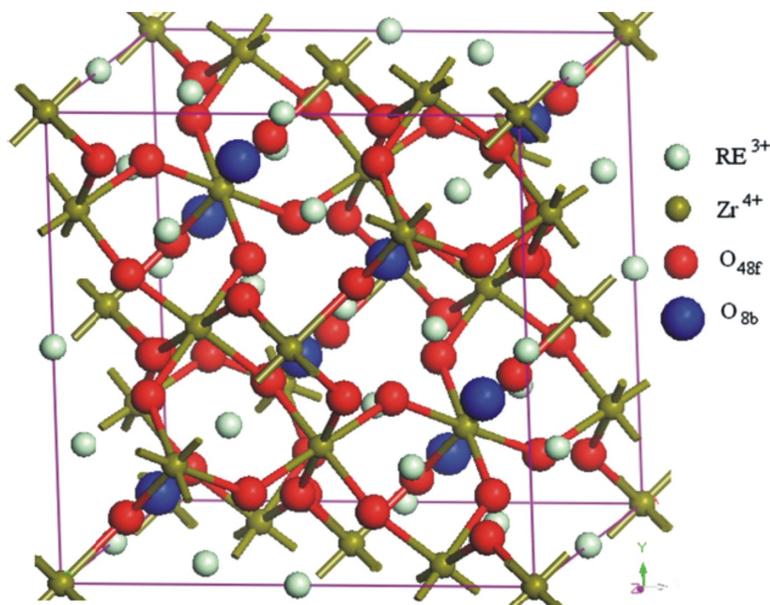


Figura 2.1: Estructura cristalina del pirocloro $RE_2Zr_2O_7$ (donde RE = tierra rara).

Aquí, el sitio A está generalmente ocupado por un elemento de tierra rara (trivalente) o un alcalinotérreo (divalente) y se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. El resultado es un escalenoedro (cubo distorsionado), que contiene seis aniones equidistantes (O_{48f}) a una distancia más corta que los aniones centrales (O_{8b}) [14]. Entretanto, el sitio B está ocupado por un metal de transición y se encuentra coordinado con seis átomos de oxígenos (O_{48f}) como vecinos más cercanos, formando un poliedro (octaedro distorsionado), donde los 6 aniones están situados a la misma distancia del catión central. La estructura de pirocloro tiene un solo parámetro posicional, x , perteneciente al oxígeno, su valor puede ser determinado por análisis estructural de rayos X y de neutrones [15].

La estructura pirocloro se ha descrito de diferentes maneras. Varias descripciones surgen debido a que la coordinación poliedral en torno a los cationes A y B cambian su forma con el valor del parámetro del oxígeno x . Byström *et al* [16] describe al pirocloro como una red de octaedros distorsionados tipo BO_6 que se encuentran conectados por sus vértices, con los átomos A ocupando las posiciones intersticiales de este arreglo. Aleshin y Roy [17] lo describen en base de la celda fluorita deficiente de un anión. Descripciones más generalizadas se han dado, involucrando:

- Redes interpenetradas de octaedros BO_6 y cadenas A_2O' [18] o de tetraedros A_4 y B_4 [19] con átomos de oxígenos distribuidos convenientemente colocados en el interior o en el exterior de los mismos.
- En términos de capas distorsionadas de B_2O_6 de orden hexagonal tipo bronce de tungsteno, que paralelamente al plano [111], se encuentran unidas por octaedros BO_6 [20].

Sin embargo, no hay una descripción única que pueda explicar toda la estructura y otras características de los pirocloros. Particularmente, y dado el interés de este trabajo, se analizará la descripción que resalta los poliedros de coordinación de los cationes A y B , la cual es la más recurrida en la literatura.

2.1.1. Estructura cristalina basada en la celda tipo fluorita.

En la descripción de la estructura pirocloro basada en la celda fluorita [17], los cationes A y B forman un arreglo cúbico centrado en la cara, generando una red tridimensional de tetraedros que hospedan en su interior a los aniones, tal como se muestra en la figura 2.2. Los cationes A y B se distribuyen de forma tal que

se tienen columnas alternadas a lo largo de la dirección $[110]$ en cada plano con dirección $[001]$, que a su vez, están intercalados en columnas de dirección $[\bar{1}10]$ en los planos $[001]$, como se muestra en la figura 2.3 [21]. Esto da lugar a tres tipos de aniones tetraédricos intersticiales: la posición $48f$ tiene dos vecinos cercanos A y dos vecinos cercanos B , la posición $8a$ tiene cuatro vecinos cercanos B y la posición $8b$ tiene cuatro vecinos cercanos A . En la estructura pirocloro, la posición $8a$ está vacante ($A_2B_2O_7$ vs $4CaF_2$). Los cuatro cationes B que son vecinos tales que la vacancia del anión tiende a ser electrostáticamente protegida entre sí por el desplazamiento en x de cada anión $48f$ desde el centro de su intersticio tetraédrico hacia sus dos vecinos cationes B [22]. Los aniones $48f$, originalmente a $x = 0.375$ se desplazan a una posición aproximada $x = 0.3125$ donde el anión B está en un octaedro perfecto que comparte las esquinas a lo largo de la dirección $[110]$, esto hace que el ángulo $B - O - B$ alfa a lo largo de estas filas se incrementa desde $109^\circ 28'$ a 132° . Los aniones (O') en $8b$ permanecen equidistantes de sus cuatro vecinos cercanos que son cationes A . Estos aniones en $8a$ junto con los cationes en $16d$ forman una subred que es isoestructural a una de las dos redes interpenetradas de la estructura anticristobalita (Cu_2O).

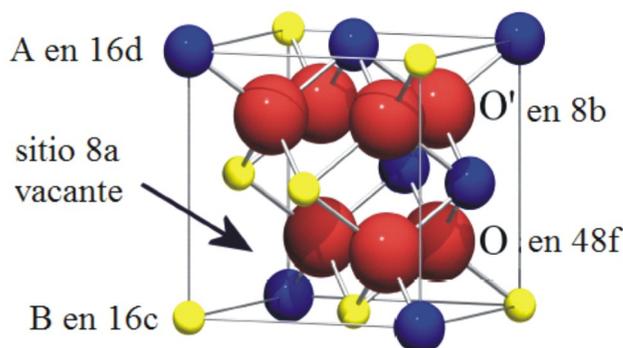


Figura 2.2: Estructura de la Fluorita.

Aunque la descripción antes mencionada es muy sencilla, sólo es adecuada para pirocloros con el valor de x en la vecindad de 0.375 y la mayoría de los valores se encuentra muy por debajo de esta región [18]. Este tipo de descripción es, sin embargo, de interés en el caso de compuestos con un valor grande de x (compuestos con radios iónicos grandes Zr^{4+} en el sitio B), algunos de estos compuestos se someten a una transición pirocloro-tipo fluorita con defectos, este tipo de transición jamás ocurre en la estructura pirocloro que contiene cationes B pequeños.

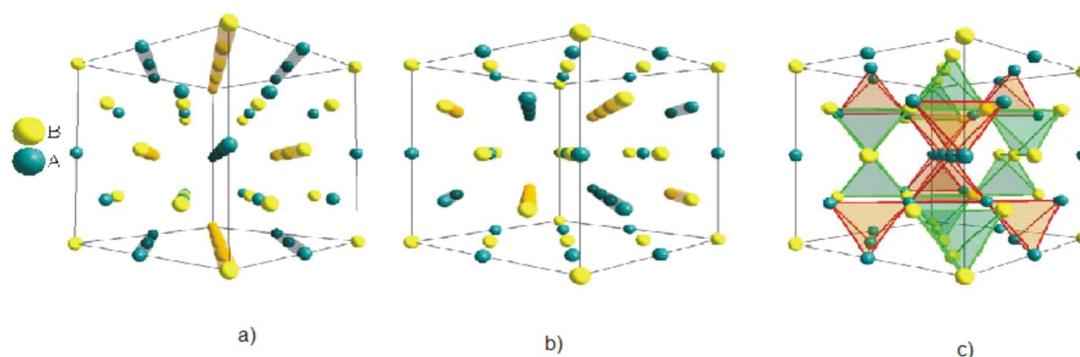


Figura 2.3: Celda Pirocloro a) Las columnas de los cationes con dirección $[110]$ b) cationes con dirección $[\bar{1}10]$ c) red tridimensional de tetraedros con los cationes en el vértice de cada tetraedro.

Si realizamos un corte de la estructura a lo largo del eje de simetría local $\langle 111 \rangle$, como podemos observar en la figura 2.4, la estructura tipo pirocloro vista desde esta referencia, está constituida por planos de Kagomé desplazados sucesivamente a lo largo del plano perpendicular a la red de Kagomé e interconectados entre sí a través de los vértices de los tetraedros.

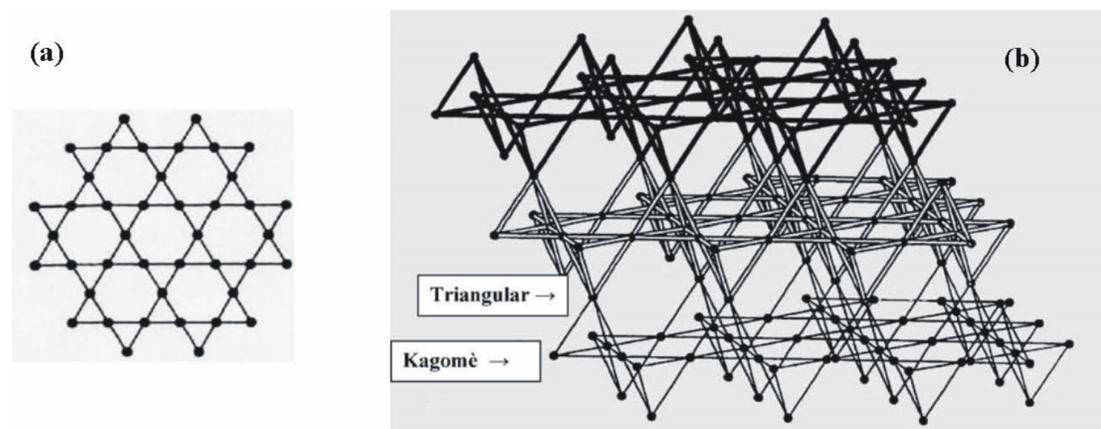


Figura 2.4: (a) Red de Kagomé, (b) estructura pirocloro constituida por planos de Kagomé desplazados a lo largo de planos perpendiculares a la red Kagomé.

2.1.2. La estabilidad de la fase del pirocloro $A_2B_2O_7$

Las variables termodinámicas tales como la temperatura, la presión, desviación de la estequiometría, etc., pueden determinar la estabilidad de la fase pirocloro. La relación de los radios de los cationes, r_A/r_B , en el pirocloro es uno de los más importantes factores en la estabilidad en la fase del pirocloro [23]. Knop *et al.*, [24] sugieren que la estabilidad para pirocloros basados en titanio se encuentra para r_A/r_B de 1.22 a 1.47 y para pirocloros basados en Sn de 1.19 a 1.6, usando los radios de Ahrens [25] en coordinación 6 para ambos sitios de los cationes A y B . Subramanian *et al.*, [5] encuentra una relación de radios de 1.46 a 1.8 basado en el radio iónico de Shannon, el cual considera la coordinación 8 y 6 de los sitios A y B respectivamente [26]. Para valores más pequeños de r_A/r_B la fluorita defectuosa se forma debido al aumento en el intercambio de los dos cationes como en el caso de $Y_2Zr_2O_7$ [23]. En el otro extremo, $r_A/r_B > 1.8$, la diferencia de tamaño entre los sitios de los cationes A y B es lo suficientemente grande para dar lugar a una simetría cúbica distorsionada como se observa en $Ni_2Ti_2O_7$ [27]. La figura muestra los resultados para los sitios de los cationes B de Ti , Sn y Zr con un ancho rango de los sitios de los cationes A .

Moon demuestra que un compuesto cuaternario tal como $A_2(B'_x B''_{1-x})_2O_7$ forma la fase pirocloro si el radio del catión A y el promedio de los radios del catión B están dentro de los límites exigidos [23]. En este caso, r_B es el promedio de la composición del peso de los radios del catión B definido como:

La forma más eficiente para demostrar el intervalo de estabilidad del pirocloro en el espacio de los radio iónicos es a través de un mapa de estabilidad de la estructura. La figura 2.5 es una versión abreviada de un mapa completo de Subramanian *et al.* [28], vale la pena señalar que la serie con $B = Sn$ es el único que se forma para todos los iones de tierras raras. Para los iones B con radios muy pequeños, tales como el Mn^{4+} , la fase del pirocloro se puede preparar utilizando métodos solo de alta presión.

La temperatura es otro factor el cual puede afectar la estabilidad de la fase pirocloro. Incrementando la temperatura, favorecemos la fase de la fluorita desordenada, a pesar de que la razón de r_A/r_B se encuentre en los límites de la fase pirocloro. En $Gd_2Zr_2O_7$, por ejemplo, se observa la transformación de pirocloro a fluorita cuando se calienta por encima de los $1550^\circ C$ [29].

A pesar de que la razón del catión ideal en el pirocloro $A_2B_2O_7$ puede ser 1:1, una desviación de la estequiometría hacia cualquiera de los excesos de A o B puede mantener la fase del pirocloro. Uehara *et al.* [30] muestra que la fase es estable en el sistema $GdO_{1.5}ZrO_2$ ya sea con exceso de Gd o exceso de Zr , que se traduce en

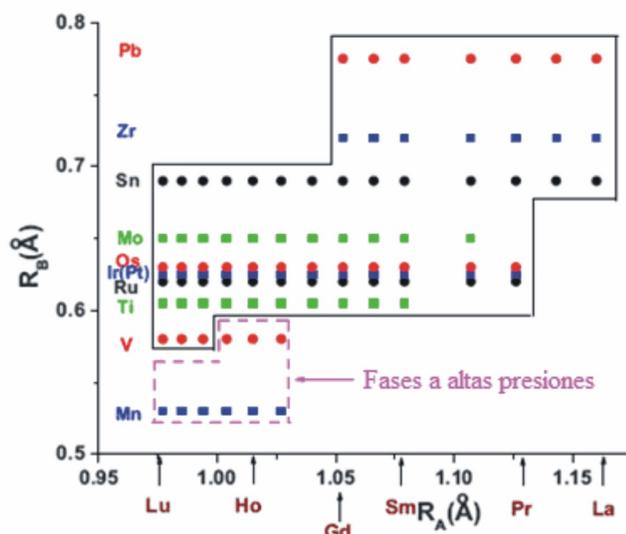


Figura 2.5: Un mapa de la estabilidad para materiales $A_2B_2O_7$ [28].

un aumento de las vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad.

2.1.3. Efecto de las sustituciones catiónicas sobre la estructura cristalina de los compuestos $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$

Estudios de sustituciones catiónicas en el compuesto $Gd_2Ti_2O_7$ han sido reportados en la literatura [5, 6]. Sus efectos sobre la estructura y las propiedades magnéticas dependen del tipo de catión y el sitio donde se sustituye. En la solución sólida de $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)O_7$ las subestructuras del catión y anión se desordenan gradualmente conforme el contenido de Zr aumenta, lo que lleva a la aparición de vacancias de oxígeno en los sitios $48f$ que son conocidos por ser responsables de la difusión de oxígeno [5, 6]. De la misma manera, un marcado aumento en la conductividad iónica asociada a los iones de oxígeno se observa en este sistema cuando $y = 0.3$, que se ha relacionado con el inicio del desorden del anión [6].

El $Gd_2Zr_2O_7$ existe en dos formas cristalinas, es decir, como un pirocloro altamente desordenado $P-Gd_2Zr_2O_7$ y como una fluorita deficiente de aniones $F-Gd_2Zr_2O_7$. En estos sistemas, la estructura orden/desorden está fuertemente correlacionada con la razón del catión en los sitios A y B [5]. El desorden catiónico generalmente aumenta la formación de defectos de Frenkel en el anión [31, 6].

La transición orden-desorden del pirocloro a la estructura fluorita con defectos

puede ser inducida por ajuste de la composición [5], aumento de la temperatura [32] o mediante la aplicación de radiación de alta energía [33]. El desorden de los cationes y aniones en la subred puede ocurrir independientemente [34]. Los resultados de dispersión de neutrones en $Y_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ revelan que el desorden en el anión precede en un desorden en el catión [35], un resultado que se ve confirmado por observaciones *in situ* de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) [36].

El tipo P- $Gd_2Zr_2O_7$, que tiene el valor más pequeño del $rGd^{3+}/rZr^{4+} = 1.46$, es uno de los pirocloros más interesantes, con estequiometría $A_2B_2O_7$, debido a que se incrementa la conductividad de oxígeno con el grado de desorden en la red [37]. La estructura y el grado de desorden en el sistema binario se puede ajustar cambiando la estequiometría y temperatura. De acuerdo al diagrama de fases [32], los pirocloros ordenados pueden estar formados en un sistema de $ZrO_2 - Gd_2O_3$ con un contenido de Gd de 32-65 wt % a temperaturas inferiores a los $1500^\circ C$.

Recientemente, se ha encontrado que el $Gd_2Zr_2O_7$ y otros óxidos pirocloros son cerámicas resistentes a las radiación que se desordenan en una estructura de fluorita defectuosa que no es amorfa [31, 33, 38]. Sickafus *et al.* [39], han propuesto que la estructura $A_2B_2O_7$ tipo F deficiente de oxígeno con un arreglo aleatorio de los cationes debe ser más estable bajo irradiación. Esto ha sido demostrado por irradiación de átomos de Au^{2+} a $2MeV$ y de Kr^+ a $1MeV$ sobre $Gd_2Zr_2O_7$, el cual se transforma de una estructura tipo P a una tipo F a temperatura ambiente [38], pero a diferencia de otros óxidos pirocloros, este pirocloro de circonia puede no amorfizarse incluso a dosis tan altas como 100 desplazamiento por átomo (dpa).

En los últimos años se ha trabajado en el pirocloro $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)_2O_7$ y aunque se han centrado principalmente en la variación de la conductividad como función de los diferentes niveles de dopaje [40, 41], sólo unos pocos estudios han incluido caracterizaciones estructurales detalladas [6, 42]. Por ejemplo, Heremans *et al.* encontró que la formación desordenada de aniones y cationes ocurre por separado mediante el estudio de los cambios progresivos en la estructura en $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ usando difracción de neutrones [43], sin embargo, a causa de la fuerte absorción de neutrones por Gd , la difracción de neutrones no se puede aplicar al sistema $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)_2O_7$. Recientemente, varios cálculos basado en la minimización de la energía con una descripción de tipo Born han indicado que el desorden del catión se produce más fácilmente que el desorden del anión en el sistema $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)_2O_7$ [44], pero un experimento directo que lo confirme ha faltado.

2.2. Estudio por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X en los sistemas $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$

Debido a su sensibilidad para los entornos químicos, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es especialmente útil para la caracterización de la evolución del entorno químico de un elemento, especialmente en el caso de los materiales desordenados. Por ello, para compuestos tipo pirocloro de la forma $A_2B_2O_7$ se han encontrado que aunque en teoría, el estado de oxidación del elemento A en el pirocloro es en su gran mayoría 3+, gracias a XPS [45] se observa que la energía de enlace del elemento A en la superficie de los compuestos es inferior a la de A^{3+} , como por ejemplo utilizando Sm y Gd como elemento A , su estado de oxidación muestra la presencia de 2+ y 3+, con excepción del Tb que si es 3+[46].

Se ha encontrado que los valores de energía de enlace del elemento A son más pequeños en $A_2Zr_2O_7$ en comparación con $A_2Ti_2O_7$, indicando que el estado del elemento A en la superficie de $A_2Zr_2O_7$ tiene un estado de oxidación menor que la de $A_2Ti_2O_7$ [45]. Siguiendo la comparación de estos dos sistemas, en $A_2Ti_2O_7$ la energía de enlace del Ti $2p_{3/2}$ tiene un estado de oxidación 4+ y varía de 458 a 460 eV [47, 48], mientras que en $A_2Zr_2O_7$ la energía de enlace de Zr $3d$ varía con el tipo de elemento A . La energía de enlace que se observa para Zr $3d_{5/2}$ para $Sm_2Zr_2O_7$ es 178.9 eV y el Zr^{4+} en la estructura cristalina como ZrO_2 es 182.1 eV [46]. La energía de enlace de metal Zr $3d_{5/2}$ para $Eu_2Zr_2O_7$, $Tb_2Zr_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$ fue 181.1, 181.15 y 181.51 eV [45], respectivamente, lo que indica que el estado de oxidación de Zr en la superficie de $A_2Zr_2O_7$ se encuentra entre 0 y 4.

En el compuesto $A_2Ti_2O_7$ existen dos diferentes especies de oxígeno en la superficie, uno está representado a 532 eV, y el otro a 530 eV. En cambio para el compuesto $A_2Zr_2O_7$ se observan tres diferentes oxígenos en la superficie, uno representado a 530 eV, otro a 532 eV y un oxígeno nuevo encontrado a 527 eV. El oxígeno en 530 y 532 eV representa la existencia de O^{2-} y O^- o OH^- , respectivamente [49], pero, no hay información de lo que el pico a 527 eV representa. Además, en los distintos oxígenos de $A_2Zr_2O_7$ las intensidades máximas se incrementan con la sustitución de Ti a Zr .

Chen *et al.* [50] observa que en el espectro de XPS del O $1s$ del compuesto $Gd_2Ti_2O_7$ se encuentran dos picos, si se considera que en el pirocloro hay dos diferentes sitios de oxígenos en $48f$ y en $8a$ (con origen en Gd), entonces se puede asignar el pico con la más baja energía de enlace al ion de oxígeno en el sitio $8a$, y el pico del espectro con la mayor energía de enlace al oxígeno en los sitios $48f$. Por

ello Chen *et al.* [50] ha seguido el cambio en la energía de enlace para el oxígeno en $Gd_2(Ti_{2-y}Zr_y)_2O_7$ y han analizado la variación del $O\ 1s$ del espectro XPS como una función de los cambios en la razón Ti/Zr . Conforme el Zr sustituye al Ti en el sistema, el correspondiente espectro del $O\ 1s$ en XPS se combina en un solo pico simétrico.

2.3. Estudio por Espectroscopía Raman de los compuestos $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$

Previamente Vandendorre y Husson [51] estudiaron al compuesto pirocloro de $Gd_2Ti_2O_7$ usando la técnica de espectroscopia Raman, encontrando que para la estructura cúbica del pirocloro con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, se tiene la siguiente representación irreducible para los modos infrarrojos y Raman.

$$\Gamma_{opt} := A_{1g}(R) + E_g(R) + 2F_{1g}(I) + 4F_{2g}(R) + 3A_{2u}(ir) + \\ 3E_u(I) + 7F_{1u}(ir) + 4F_{2u}(I)$$

$$\Gamma_{ac} := F_{1u}$$

donde R = Raman activo, ir = infrarrojo activo, I = inactivo. Γ_{opt} = modos ópticos, Γ_{ac} = modos acústicos.

Hay un total de seis modos activos Raman y siete modos activos infrarrojos. Experimentalmente, Vandendorre y Husson [51] observan (y asignan) bandas Raman a 110, 215, 227 (F_{2g}), 317 (F_{2g}), 515 (A_{1g} , F_{2g}), 580 (F_{2g}) y 705 cm^{-1} , mientras una banda a 347 (E_g) cm^{-1} fue calculada pero no observada.

Oueslati *et al.* [42] discuten la asignación que hace Vandendorre de las bandas Raman observadas para el $Gd_2Ti_2O_7$. La banda a 310 cm^{-1} previamente atribuida al modo de doblamiento $O-Ti-O$, no cambia cuando el Ti es sustituido por Zr , y por ello fue reasignado al modo de doblamiento $O-Gd-O$. Similarmente, la banda observada a 520 cm^{-1} fue asignada a la vibración de estiramiento $Gd-O$, la banda a 450 cm^{-1} fue asignada a la vibración de estiramiento $Ti-O$. Finalmente, bandas débiles observadas a 765 - 775 cm^{-1} fueron asignadas por Oueslati *et al.* [42] para los modos prohibidos activados por la solución sólida del $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$.

Se han hecho varios estudios del compuesto pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$, sobre todo observando la parte no estequiométrica del gadolinio en el compuesto, es decir estudiar al $Gd_xTi_2O_7$ ($1.72 \leq x \leq 2.0$) [52]. Estudios Raman del $Gd_2Ti_2O_7$ como

función de la presión los cuales muestran que el número de onda se incrementa con el incremento de la presión para todos los modos [53]. Estudios Raman dependientes de la temperatura fueron realizados en monocristales y muestras policristalinas en el intervalo de temperaturas de 4.2 K - 295 K. Los espectros Raman, muestran suavizados la mayoría de los modos fonónicos debajo de 130 K y un gran decremento en el ancho de sus líneas [54].

El $Gd_2Zr_2O_7$, presenta 6 modos activos Raman $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ [55], pero debido a que los siete iones de oxígeno en la estructura fluorita están distribuidos al azar en los 8 sitios de aniones esto da lugar al desorden, por ellos sólo 4 modos Raman son observados más o menos a 321, 412, 518 y 608 cm^{-1} . La asignación de sus picos se ha hecho basada en el cálculo dinámico en diferentes sistemas [56, 57], la banda a 321 cm^{-1} es identificada como el modo E_g , las frecuencias a 412 y 608 cm^{-1} se asignan a 2 de los 4 modos F_{2g} , la banda a 518 cm^{-1} se asigna al modo A_{1g} . Se han encontrado también un pico Raman a 460 cm^{-1} que ha sido asignado al circonio sin reaccionar [58].

Se han investigado diversos materiales basados en el pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$, incorporando por ejemplo ThO_2 y Al_2O_3 [59, 60], se ha encontrado que a medida que la concentración de ThO_2 aumenta se observa un incremento en el ancho de los modos Raman, y se observa además la presencia de un nuevo modo activo Raman, esto es debido al incremento del desorden en el material.

Recientemente ha habido un creciente interés en el uso de materiales con estructura fluorita, tales como los pirocloros, debido a su potencial uso como estructura receptora para la inmovilización de actínidos [33, 39, 61]. Por ello se ha investigado la respuesta a la radiación de iones pesados rápidos y estudios de alta presión en pirocloros del sistema $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ [62, 63, 64]. Aplicando tres técnicas analíticas complementarias (sincrotrón de difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión) que permiten investigar la respuesta del pirocloro a la irradiación y/o presión. Se ha encontrado que mediante irradiación la intensidad de la banda más prominente a 310 cm^{-1} decrece mientras que al mismo tiempo un nuevo pico aparece a 750 cm^{-1} el cual se atribuye a dominios amorfos [65].

Oueslati *et al.* [42] ha investigado con espectroscopia Raman el desorden estructural del $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$, y observan un ensanchamiento de las bandas con el aumento de x , que a su vez se relaciona con el incremento en el desorden estructural del material [6]. También en este sistema se ha encontrado un desplazamiento de sus bandas a diferentes frecuencias con el aumento de Zr en el sistema [66].

En pirocloros como el $Nd_{2-y}Gd_yZr_2O_7$ con $0.0 \leq y \leq 2.0$ [67] se ha encontrado también un cambio repentino y drástico en los espectros Raman como son cam-

bios en la posición y la anchura de varios modos Raman, considerando entonces que existe una transición discontinua de orden-desorden, que va de un pirocloro perfecto a un pirocloro con defectos.

2.3.1. Propiedades Magnéticas en los sistemas $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$

Como se ha descrito en la sección 2.1.1, en los pirocloros los cationes A y B forman dos subredes tetraédricas independientes que se encuentran entrelazadas. Cuando alguno de estos sitios es ocupado por una especie magnética, nos encontramos en presencia de un sistema que presenta frustración magnética debido a la geometría. La frustración magnética es el término aplicado a la situación en la que una gran fracción de sitios magnéticos en una red, está sujeta a un número de interacciones antiferromagnéticas que no se satisfacen simultáneamente, provocando la incapacidad del sistema para evolucionar hacia un único estado base. Decimos entonces que se trata de un sistema frustrado y altamente degenerado ya que existen infinitos estados de energía diferentes, aunque muy próximos en energía, hacia donde el sistema puede evolucionar aleatoriamente. Cuando la frustración proviene exclusivamente a la geometría de la red, se le denomina frustración geométrica [68].

El ejemplo más simple para una red de espín geoméricamente frustrada es la formada por un triángulo equilátero, tal configuración es ejemplificada en la figura 2.6 donde se describen seis estados energéticamente degenerados. Esta situación se puede expresar teóricamente a partir del hamiltoniano H_{ex} que describe la interacción entre un sistema de momentos y se puede escribir como un producto escalar de los operadores de espín:

$$H_{ex} = -2(J_{12}S_1S_2 + J_{13}S_1S_3 \dots J_{32}S_3S_2)$$

donde J_{ij} es la integral de intercambio que se establece entre S_i y S_j , siendo S_i la magnitud del espín i -ésimo. De manera que la energía se minimiza cuando los espines se encuentran colineales (paralelos o antiparalelos). Bajo la condición de que todos los J_{ij} sean negativos (lo cual favorece la correlación antiferromagnética) y que J_{ij} es igual para todos los pares de vecinos más cercanos, es evidente que sólo dos de los tres espines se pueden satisfacer simultáneamente; es decir, el sistema es geoméricamente frustrado. Esta estructura triangular posee un alto grado de degeneración ya que se pueden obtener diferentes configuraciones de espines con energía total del sistema muy próxima entre sí.

Otro ejemplo ilustrativo de frustración magnética elevada corresponde a la red de Kagomé mencionada anteriormente (ver figura 2.4). La frustración no se limita a dos dimensiones ya que un tetraedro, es un poliedro compuesto de cuatro triángulos equiláteros y es también geoméricamente frustrado como se muestra en la figura 2.7. Sólo dos de las cuatro interacciones equivalentes, entre los vecinos más cercanos, pueden ser satisfechas simultáneamente.

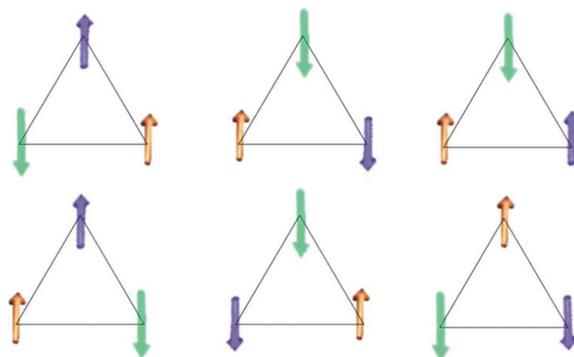


Figura 2.6: Seis configuraciones de espines idénticamente frustrados, en una red de triángulos equiláteros.

Dos posibles configuraciones de espín “antiferromagnéticas” (o donde la sumatoria de los vectores es igual a cero) se pueden obtener con un estado de mínima energía, en una simetría tetraédrica: i) cuando cada tetraedro separadamente posee dos pares de espines antiparalelos asumiendo anisotropía total, ver figura 2.8a) o alternativamente una configuración de espines no-colineales, orientados uniaxialmente a 109° como se muestra en la figura 2.8 b). En esta configuración existe un eje de fácil magnetización apuntando en las direcciones hacia el centro del tetraedro. Consecuentemente, puede existir un estado antiferromagnético diferente (único) que consiste en dos tetraedros alternados, los cuales poseen espines orientados en la dirección y en sentido opuesto como muestra la figura 2.9. Pero evidentemente, un arreglo de espines de este tipo que conduzca a una única dirección anisotrópica requiere un eje cristalino único dentro de la estructura, el cuál es poco probable en la mayoría de los materiales.

Un caso de frustración geométrica interesante ocurre en la estructura tipo pirocloro donde los iones magnéticos forman una geometría tetraédrica 3-dimensional. Estos materiales no presentan una transición hacia un estado magnético ordenado de largo alcance. Microscópicamente, cuando disminuimos la temperatura los es-

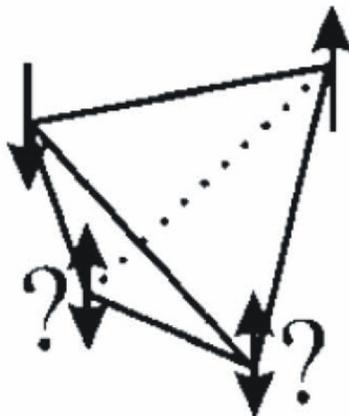


Figura 2.7: Tetraedro con espines en los vértices, geoméricamente frustrado.

spines se “congelan” (se bloquean) siguiendo un patrón completamente aleatorio, esta configuración recibe el nombre de vidrio de espín [68, 69, 70].

Existe una temperatura crítica T_G por debajo de la cual se alcanza el estado congelado desordenado desde un estado fluctuante paramagnético. Consecuentemente, es de esperar que un gran número de ciclos térmicos conduzca a diferentes estados congelados separados por una diferencia energética infinitesimal. De manera que, la estructura de pirocloro posee un grado infinito de degeneración. A pesar de no evolucionar hacia un estado con orden magnético de largo alcance, el estado básico se puede alcanzar bajo condiciones donde ocurre histéresis magnética u orden antiferromagnético (AFM) de corto alcance.

En contraste con los demás miembros de los pirocloros, donde la anisotropía magnética desempeña un papel fundamental y se traduce en la aparición de algunas configuraciones de estado base inusuales, incluido el estado de “spin-ice” [71], los pirocloros basados en el Gd como el $Gd_2Ti_2O_7$ y el $Gd_2Zr_2O_7$ representan el caso más simple de campo cristalino y son considerados como la más cercana aproximación al modelo antiferromagnético de Heisenberg isotrópico, dado que el Gd^{3+} tiene un momento orbital cero ($L = 0$) y un espín $S = 7/2$ en el estado base del ión.

El pirocloro basado en gadolinio con fórmula química $Gd_2Ti_2O_7$ es un material antiferromagnético. El ion magnético Gd^{3+} está localizado en los vértices de los tetraedros que se forman en la red magnética. Los vecinos cercanos interactúan mediante un intercambio de Heisenberg, lo cual, frustra fuertemente esta

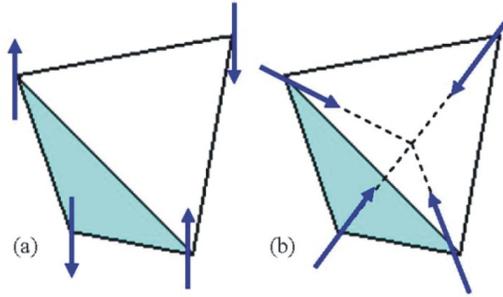


Figura 2.8: Configuraciones ordenadas de espines en un tetraedro (a) antiferromagnética, (b) uniaxial $\langle 111 \rangle$.

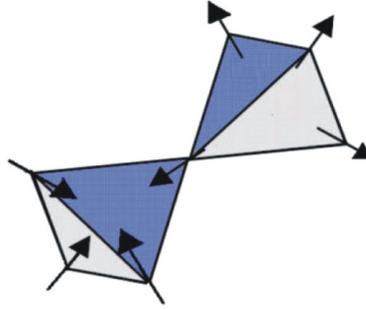


Figura 2.9: Tetraedros alternados con configuración de espín “antiferromagnética”.

geometría. Sin embargo este compuesto presenta dos fases de transición a $T_{N1} = 1.05\text{K}$ y $T_{N2} = 0.75\text{K}$ debido a las interacciones débiles (ejemplo acoplamiento bipolar) [72, 73]. Medidas de calor específico y susceptibilidad muestran que el $Gd_2Ti_2O_7$ tiene una temperatura de Curie-Weiss de -9.8 K [71, 70, 74]. Y un momento magnético efectivo de $7.9\mu_B$ por ion de Gd^{3+} , el cual está en concordancia con el valor obtenido para el ion libre de Gd^{3+} [75].

En el $Gd_2Zr_2O_7$ se ha reportado que exhibe un desorden a elevada temperatura, incluyendo conductividad super iónica [31], así como un apreciable desorden de cationes [76]. Medidas de capacidad calorífica muestran un pico agudo en la vecindad de 0.77 K , consistente con la existencia de un orden magnético de largo alcance. Teniendo un máximo más amplio centrado en aproximadamente 1 K , presumiblemente debido a correlaciones de espín de corto alcance. Exhibe una interacción antiferromagnética, con una constante de Weiss de aproximadamente -7.7

K y un momento magnético efectivo de $7.83\mu_B$ [77]. Suceptibilidades magnéticas DC de estos compuestos obedecen un comportamiento Curie Weiss (CW) [78].

Se han estudiado las propiedades magnéticas a baja temperatura de los pirocloros antiferromagnéticos frustrados geoméricamente $Gd_2Ti_2O_7$ y $Gd_2Sn_2O_7$ usando calor específico, espectroscopía Mössbauer, susceptibilidad magnética y medidas de magnetización [72, 79]. Para $Gd_2Sn_2O_7$ el calor específico evidencia una transición magnética de primer orden cerca de 1 K; mientras que en el $Gd_2Ti_2O_7$ se ven dos transiciones una cerca de 1 K [80] y otra cercana a 0.75 K (figura 2.10). Por abajo de 1 K la irreversibilidad magnética está presente en ambos compuestos, pero su señal (la diferencia entre la FC y la ZFC) es más marcada en $Gd_2Sn_2O_7$. En $Gd_2Ti_2O_7$, los datos de espectroscopía Mössbauer indican que la transición a 0.75 K involucra un pequeño cambio en la estructura magnética.

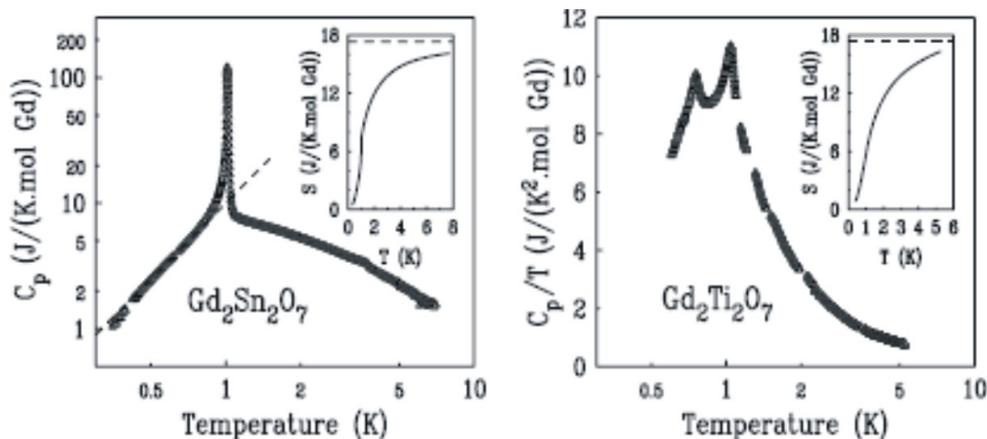


Figura 2.10: Variación del calor específico.

Los pirocloros con presencia de acoplamiento ferromagnético débil han sido observados en los compuestos $Ho_2Ti_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$ y $Yb_2Ti_2O_7$ con $\theta_{CW} = 2$ K, 1 K y a 1 K respectivamente (ver figura 2.11).

Como ejemplo de materiales antiferromagnéticos (AFM) están los materiales con fórmula química $Y_2Mn_2O_7$, $Tb_2Ti_2O_7$ [81, 7, 82, 83], $R_2Ti_2O_7$ con $R = Gd, Dy, Ho, Er, Yb$ [84]. Análisis de las curvas de susceptibilidad a bajo campo magnético en función de la temperatura muestran que compuesto $Er_2Ti_2O_7$ presenta un acoplamiento antiferromagnético, con una transición de ordenamiento magnético a una temperatura de 1.2 K, con una temperatura de Curie-Weiss de $\theta_{CW} = -22$ K [84].

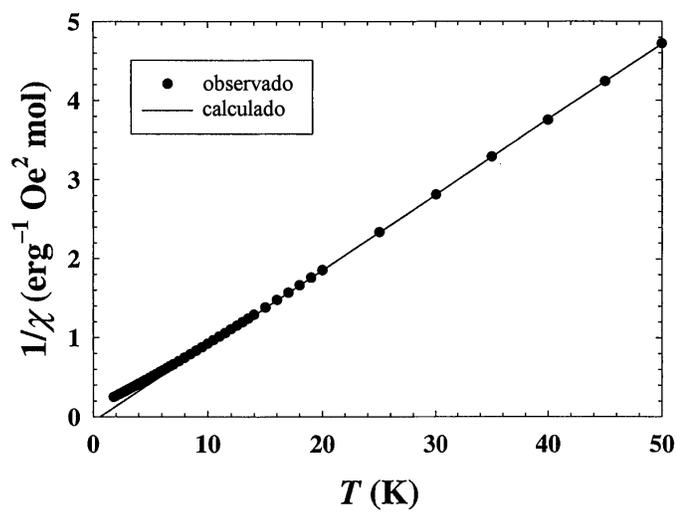


Figura 2.11: Inversa de la susceptibilidad contra temperatura para $Ho_2Ti_2O_7$

En los pirocloros, la presencia del magnetismo con características exóticas como es la posible presencia de un comportamiento de líquido de espín en el $Tb_2Ti_2O_7$ [85, 86].

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La síntesis a alta presión y alta temperatura es una herramienta especialmente eficaz en la obtención de nuevos compuestos de baja estabilidad o de carácter metaestable. Además de esto, la aplicación de altas presiones en la química del estado sólido permite, la producción de nuevos estados de oxidación intermedios o elevados en metales de transición, la generación de nuevas fases cristalinas, la investigación de transformaciones estructurales, y en suma, la síntesis de nuevos materiales.

Hoy en día, existe una gran variedad de técnicas para generar presiones elevadas. Todas ellas se clasifican en dos amplias categorías: estáticas y dinámicas. Mediante las técnicas estáticas, la presión generada se mantiene constante durante un cierto tiempo. Las presiones obtenidas mediante técnicas dinámicas pueden existir solo mediante breves lapsos de tiempo, generalmente en la escala de unos cuantos segundos, pero son tres órdenes de magnitud mayores que las generadas estáticamente. Independientemente de la forma empleada es posible generar presiones de tipo hidrostática, uniaxial y quasihidrostática.

3.1. Síntesis a alta presión y alta temperatura

Para la síntesis de nuestras muestras se utilizarán las altas presiones y las altas temperaturas; mediante el uso de una prensa hidrostática de pistón-cilindro (Quickpress 3.0 Piston Cylinder Apparatus). El equipo consta de una prensa de acero sólido, asociada a un sistema de bombeo hidráulico, y un sistema de calen-

tamiento y control de temperatura. El sistema de presión del pistón cilíndrico es capaz de alcanzar presiones del orden de 40 Kbar. El calefactor hecho de grafito tiene un límite de temperatura de operación de 1500 °C. La presión de operación puede alcanzarse en cuestión de minutos, pero es recomendable alcanzar esta presión de manera lenta (entre 30 - 60 minutos) para permitir que los diferentes componentes mecánicos se acomoden a la compactación axial. Adicionalmente, el horno a presión está provisto de un sistema de enfriamiento en donde el agua circula entre los platos del sistema de prensas.

El primer paso para sinterizar las muestras es tenerlas en forma de polvo, los polvos se introducen en una cápsula de oro de aproximadamente de 8 mm de largo, y se presionan dentro de la cápsula para obtener una muestra adecuada para posteriores mediciones. La cápsula de oro se introduce en un horno de grafito-celda de sal. Posteriormente el horno se llena con polvos de Al_2O_3 hasta cubrir completamente la cápsula de oro. Luego se tapa el horno con un tapón de grafito y posteriormente se cubre con hoja de plomo, como se indica en la figura 3.1.

El arreglo del horno se introduce en el plato de presión y la presión es generada con una prensa hidráulica. La temperatura es obtenida al pasar señales de bajo voltaje y altas corrientes a través del horno de grafito (figura 3.2).

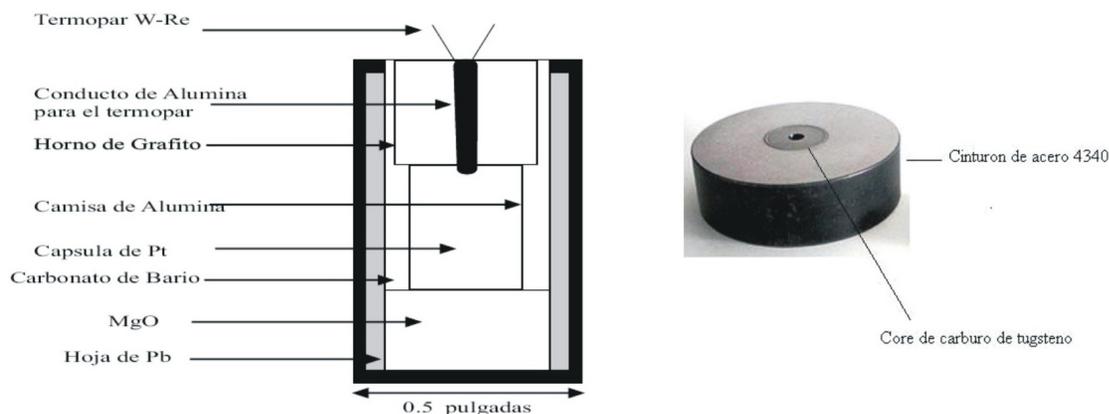


Figura 3.1: Diagrama esquemático de las partes internas del contenedor de la muestra en polvo para el horno de alta presión.

En este trabajo se sintetizaron muestras policristalinas de $Gd_2(Ti, Zr)_{2-y}Te_yO_7$ a partir de los óxidos TeO_2 , Gd_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 (pureza del 99.99% marca Alfa-Aesar). Los reactivos químicos se pesaron en cantidades estequiométricas, para posteriormente ser colocadas y selladas en una cápsula de oro. Las reacciones

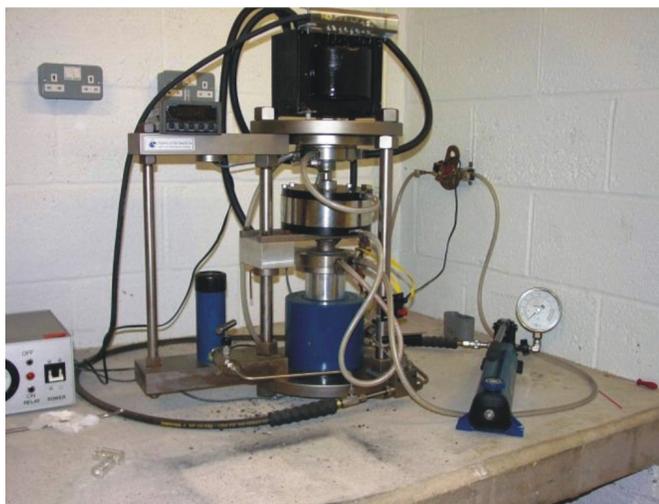
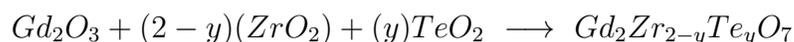
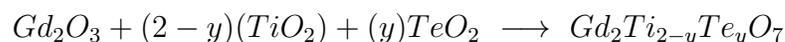


Figura 3.2: Foto del horno de alta presión.

químicas fueron las siguientes:



Las condiciones experimentales fueron: 900 °C de temperatura y 2.1 GPa de presión por 30 minutos.

3.2. Caracterización Estructural

3.2.1. Difracción de Rayos X por el método de polvos

La caracterización de la estructura cristalina de los compuestos de $Gd_2(Ti, Zr)_{2-y}Te_yO_7$ se realizó mediante el análisis de difracción de rayos X (r-x). Los patrones de difracción se compararon con los espectros reportados en la base de datos del equipo de rayos X (International Centre for Diffraction Data (ICDD)). Se utilizó un difractómetro marca Phillips D8, que trabaja con radiación $CuK\alpha$ con longitud de onda de 1.54051 Å, con una resolución de 0.001 °, usando un filtro de Ni . Las intensidades se midieron en pasos de 0.02 ° durante 13 h en el intervalo 2θ de 6 ° – 120 ° a temperatura ambiente (figura 3.3).



Figura 3.3: Difractómetro de rayos X D8.

3.2.2. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld

El método Rietveld [87] es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de

crystal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.). Una vez que el ajuste es el óptimo, es posible extraer toda la información cristalográfica (parámetros de red, longitudes de enlace, factores de ocupación, etc.) de los compuestos bajo estudio.

Los parámetros cristalográficos de los compuestos de $Gd_2(Ti, Zr)_{2-y}Te_yO_7$ se refinaron mediante el programa MAUD (un programa de refinamiento Rietveld para el análisis cuantitativo de fases de las mezclas policristalinas) con capacidad de multi-fase [88]. Una de las características de 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. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc.

3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, también conocida como XPS (X-ray photoelectron spectroscopy por sus siglas en inglés) fue aplicada para la investigación de los estados electrónicos de los compuestos de lantánidos. Desde entonces, una enorme cantidad de estudios en los estados de las bandas de valencia y en los niveles centrales han sido acumulados y los resultados han contribuido significativamente al entendimiento de las propiedades inusuales causadas por la interacción de muchos cuerpos entre los estados f y los electrones de conducción. Las técnicas de análisis de superficies [89, 90] son de gran utilidad en la determinación de composición elemental y química de materiales en general, aunque sus principales aplicaciones se centran en películas delgadas. Además de que podemos saber la composición química del material, se puede detectar impurezas en límites de detección menores al uno por ciento, determinar la distribución y población de niveles de energía electrónicos del material [91]. Es posible observar el cambio de fase del material a diferentes temperaturas, e inclusive, medir en tiempo real la proporción de transformación de fases por unidad de tiempo. La técnica más útil en ese sentido es la espectrometría de fotoelectrones por rayos X (XPS) [92]; pero

además, se puede hacer análisis puntual (200 nm) por espectrometría de electrones Auger. Cabe señalar que las mediciones se hacen en ultra alto vacío (UHV), lo que permite observar los materiales en estado de alta pureza sin reacciones químicas antes o después de hacer erosión iónica o durante la medición.

3.3.1. Principios de la espectroscopia de fotoelectrones

En la figura 3.4 se presenta el esquema del experimento para explicar el fenómeno de XPS. La muestra se coloca en un ambiente de vacío y es irradiada con fotones. La fuente de fotones se encuentra en el intervalo de energía de los rayos X. Los átomos irradiados emiten fotoelectrones después de una transferencia directa de energía. Los fotoelectrones que son emitidos cerca de la superficie escapan al vacío y son separados de acuerdo a su energía y conteo de la misma (eV) [93]. El principio de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) recae sobre el efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón interactúa con un electrón y ocurre una transferencia total de energía hacia el electrón, el cual es eyectado del átomo, este proceso se describe por la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - \Delta K_E$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía del fotón de la fuente de rayos X y K_E es la energía cinética del electrón emitido. La energía de enlace varía con respecto al tipo de átomo y también varía si el átomo se encuentra unido a otro átomo igual o diferente. Las variaciones observadas en la energía de enlace proveen información asociada a enlaces iónicos y covalentes [93].

El espectro obtenido por la técnica de XPS contiene picos que se asocian con los elementos presentes en la superficie del material. La altura máxima de estos picos se relaciona con la energía de ligadura de cada elemento presente, y al medir las áreas de éstos se puede conocer el porcentaje de cada elemento [93].

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se utilizó para el análisis químico de nuestras muestras, usando un sistema VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV, con radiación $Al K_\alpha$ ($h\nu = 1486.6eV$, con $V = 15$ kV e $I = 20$ mA; y un analizador CLAM4 MCD). La superficie de las pastillas fue erosionada durante 20 minutos con Ar^+ a 4.5 kV, a razón de $0.33\mu A/mm^2$. El espectro obtenido, mediante XPS, se realizó a 55° de la normal a la superficie, en el modo de paso de energía constante (siglas en inglés CAE), con $E_0 = 50eV$ para el modo de barrido completo y $E_0 = 20eV$ para el barrido de alta definición.

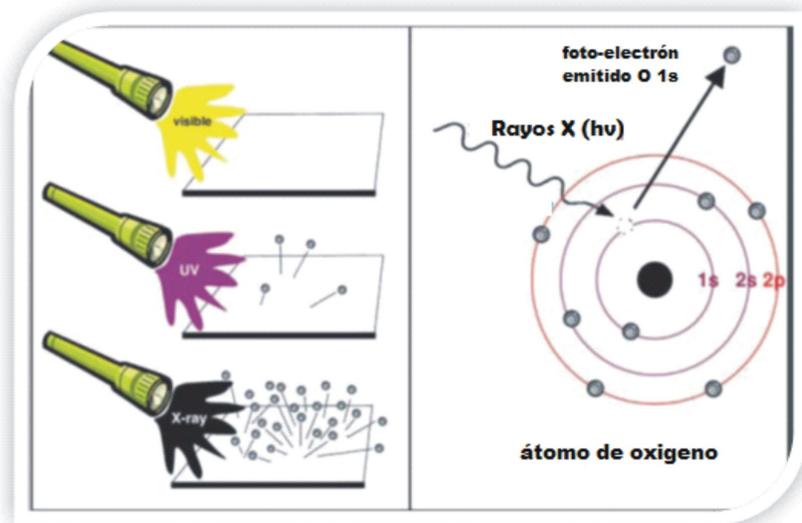


Figura 3.4: Explicación fenómeno XPS [93].

3.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

3.4.1. Principios de la espectroscopia Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares y cristalinas se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que

la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 3.5.

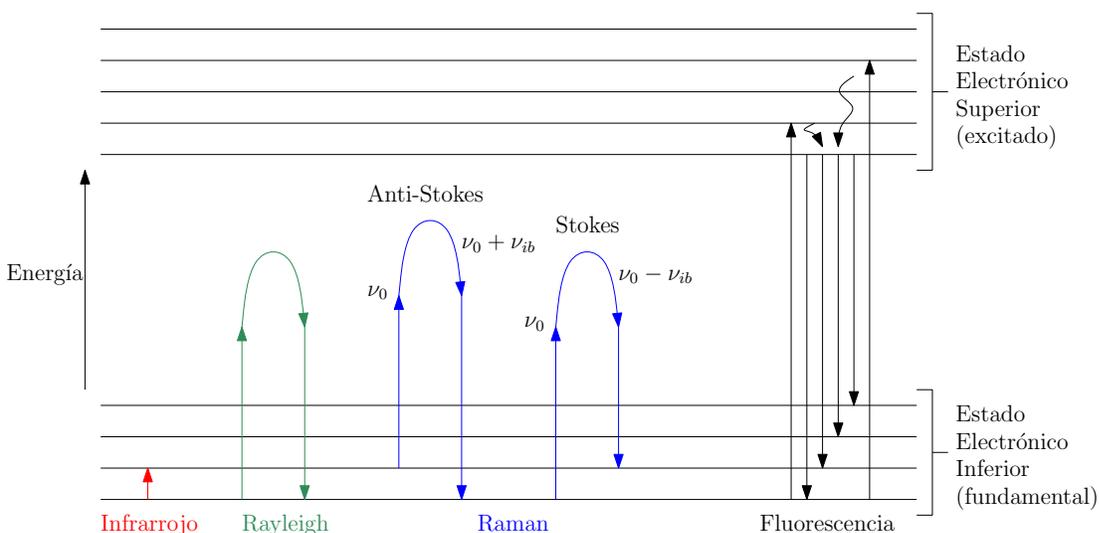


Figura 3.5: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior virtual (no permitido), el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 1. si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
 2. si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en

función del número de onda normalizado ($\bar{\nu}$) al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

Como se observa en la figura 3.6, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

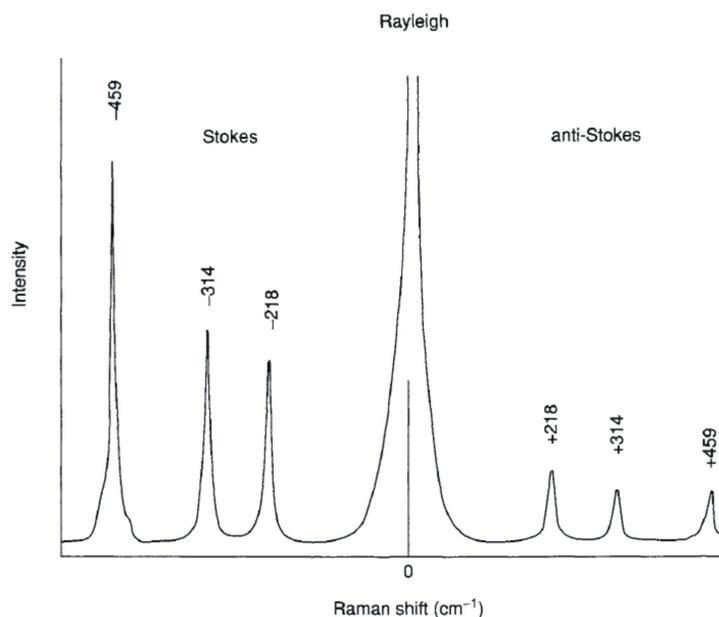


Figura 3.6: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de ésta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\bar{\nu} = (\nu - \nu_0)/c \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Los espectros Raman utilizados en este trabajo, fueron medidos utilizando un espectrómetro T6400 Horiba Jobin-Yvon equipado con un microscopio óptico y un

tubo fotomultiplicador acoplado en geometría de retrodispersión (backscattering geometry). Se utilizó un objetivo de 10 x para enfocar el haz de un láser de estado sólido con una longitud de onda de 532 nm con una potencia menor a 5 mW. Los espectros se tomaron a un paso de 0.5 cm^{-1} . Se tomaron medidas en diferentes partes de las muestras para mostrar la homogeneidad.

3.5. Magnetización a baja temperatura

La susceptibilidad magnética es la cantidad escalar que relaciona a la magnetización de un material M con el vector de campo magnético H . Esto se cumple para una extensa clase de materiales, en los que el comportamiento de M vs. H es lineal. Si el material es isotrópico, la magnetización se relaciona con la intensidad del campo magnético de acuerdo a la ecuación

$$M = \chi_m H \quad (3.1)$$

donde χ_m es la susceptibilidad magnética. Este parámetro nos indica el tipo de material del que se trata magnéticamente hablando, ya que si es positiva, el material es paramagnético, si es negativa, el material es diamagnético, existe otra clase de materiales, los ferromagnéticos, que son aquellos que presentan una magnetización permanente, los cuales no tienen un comportamiento lineal, por lo que la ec. (3.1) no se aplica a esta clase de materiales con χ_m constante.

La susceptibilidad magnética se determina al medir la variación en la magnetización del material sometido a un campo magnético externo conocido. Esta técnica es muy usada para determinar el comportamiento magnético de los materiales conforme varía la temperatura, ya que con ello se puede determinar si al variar la temperatura cambian sus propiedades magnéticas.

$$\chi = M/B = \frac{C}{T - \theta_{CW}}$$

Esta última expresión es conocida como la ley de Curie-Weiss, en donde se involucra la posible transición magnética de un estado desordenado (estado paramagnético) a un estado ordenado (ferromagnético, $\theta_{CW} > 0$ o antiferromagnético $\theta_{CW} < 0$). Para encontrar experimentalmente la temperatura de Curie-Weiss en un ordenamiento antiferromagnético, de la gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética se extrapola el comportamiento lineal de la muestra y se encuentra la temperatura en donde la magnetización es cero (figura 3.7).

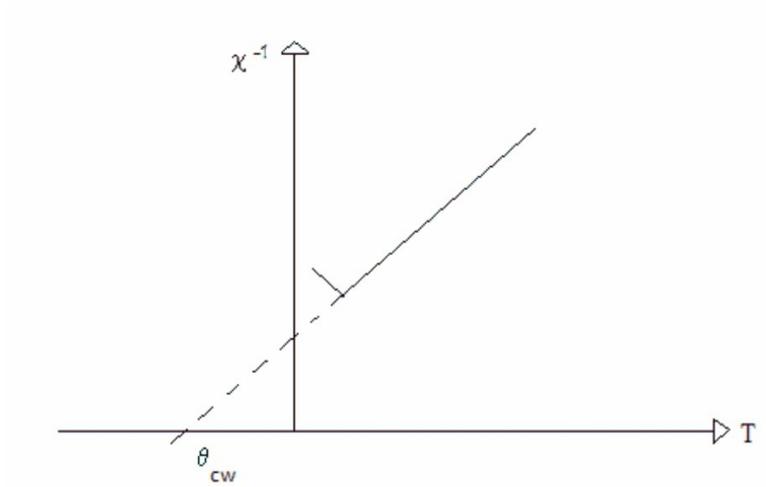


Figura 3.7: Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, mostrando la temperatura de Curie-Weiss.

Con el fin de estudiar el comportamiento magnético de nuestros sistemas dopados con telurio, se hicieron medidas de magnetización en función de la temperatura en un magnetómetro PPMS marca Quantum Design de 2 a 300 K con un campo magnético externo de hasta 1 T.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Difracción de rayos X

4.1.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

Se identificaron las fases cristalinas de las muestras por la técnica de difracción de rayos X. En la figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 . El análisis de estos datos indican que la estructura cristalina de las muestras corresponden a la del tipo pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ (ICDD n° 73-1698), aunque se observan muy pequeñas trazas de Gd_2TiO_5 (ICDD n° 21-0342) y de TiO_2 (ICDD n° 21-1276), la primera aparece para las composiciones $y = 0.05$ y 0.20 y la segunda para $y = 0.15$. Adicionalmente en todas las composiciones se observa trazas de oro (ICDD n° 4-0784) que es resultado del proceso de síntesis. Mori *et al.* [52] han demostrado que la presencia de las fases Gd_2TiO_5 y TiO_2 en el pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ está asociado al efecto de vacancias o exceso de iones de Gd^{3+} , respectivamente.

En los difractogramas de rayos X incrustados en la figura 4.1 se muestra el corrimiento del pico con índices de Miller (731) hacia la izquierda en 2θ conforme se incrementa el contenido de telurio, lo cual sugiere que el parámetro de red a aumenta. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ fueron refinados por el método de Rietveld usando el grupo espacial $Fd - 3m$ (No 227). En el proceso de refinamiento consideramos la presencia de las fases secundarias Gd_2TiO_5 y TiO_2 y la sustitución de iones de Te en los sitios de Ti .

La figura 4.2 muestra como ejemplo un patrón de difracción de rayos X ajustado para $y = 0.15$. Los resultados detallados del proceso de refinamiento de la estructura cristalina son mostrados en la tabla 4.1. En las dos primeras filas se

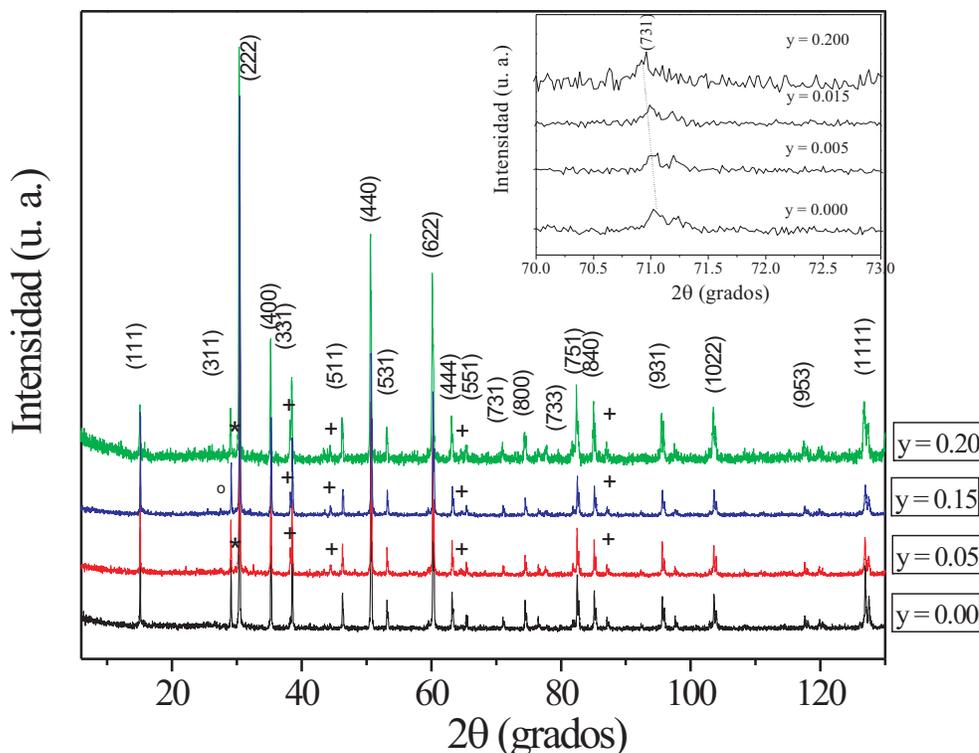


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$. El símbolo (+) representa Au , (o) TiO_2 y (*) Gd_2TiO_5 . En el cuadro interior se muestra con detalle los picos asociados al índice (731) del $Gd_2Ti_2O_7$.

presenta la evolución del parámetro de red a y del volumen de la celda unitaria como función del contenido de telurio, en la figura 4.3 se muestra dicho comportamiento. Se observa que cuando el contenido de telurio se incrementa, el parámetro de red a aumenta; para $y = 0.00$, el parámetro de red a refinado fue de $10.1840(1)$ Å, el cual está de acuerdo con lo reportado para el $Gd_2Ti_2O_7$ [5].

El incremento en el parámetro de red como una función del contenido de Te puede explicarse considerando los radios iónicos de los iones Ti^{4+} y Te^{4+} con número de coordinación 6, en el caso de Ti^{4+} el radio iónico es de 0.605 Å mientras que el de Te^{4+} es 0.97 Å [94]. A partir de estos valores, se sugiere que el aumento de volumen en la celda unidad puede estar relacionado al incremento de Te^{4+} , sin embargo no podemos descartar la posibilidad de tener también Te^{6+} en los sitios de Ti .

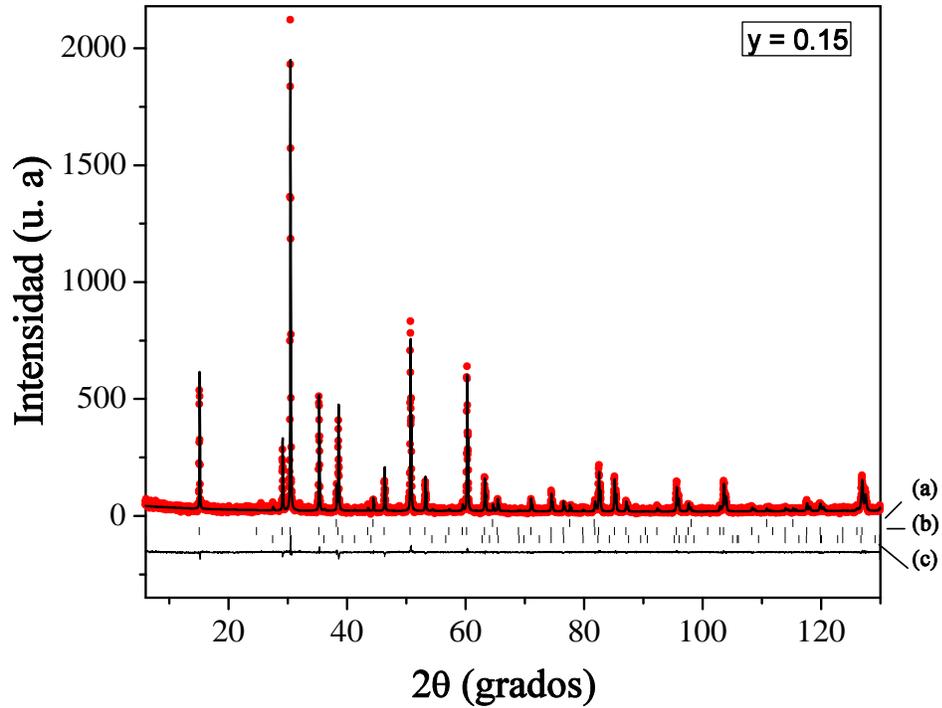


Figura 4.2: Refinamiento de Rietveld de los parámetros de difracción de rayos X para la muestra $y = 0.15$. El espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (abajo) y la posición de los picos calculados (línea media). (a) Au (b) $Gd_2(Ti_{1.85}Te_{0.15})O_7$ y (c) rutilo TiO_2 .

La posibilidad de que iones de Te sustituyan a los sitios de Gd se descarta debido a su gran radio iónico (1.053 \AA , en coordinación 8), el efecto de esta sustitución sería disminuir el parámetro de red a , lo cual no se observa. Estudios de sustitución de iones de Te en el pirocloro $Tl_2Mn_2O_7$ han mostrado que no es posible sustituir Te como Te^{4+} en los sitios de Tl , sin embargo si es posible sustituir Te en los sitios de Mn con Te^{6+} [95].

Para determinar si el contenido de telurio forma una fase tipo pirocloro ó una fase tipo fluorita, consideramos la razón del radio iónico de los sitios A y B (r_A/r_B) del pirocloro $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Para pirocloros preparados a presión atmosférica a temperaturas de $1500^\circ C$, el intervalo de estabilidad de los pirocloros se extiende desde $r_A/r_B = 1.46$ para $Gd_2Zr_2O_7$ a $r_A/r_B = 1.78$ para $Sm_2Ti_2O_7$ [5]. En este contexto, nosotros calculamos la razón de radios iónicos utilizando los valores que da Shannon, con $A : Gd^{3+}$ y $B : (Ti_{2-y}^{4+}Te_y^{4+})$, los resultados muestran una disminu-

Tabla 4.1: Parámetros estructurales, longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) para el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

$y =$		0.00	0.05	0.15	0.20
$a(\text{Å})$		10.1840(1)	10.1859(2)	10.1906(2)	10.1982(2)
$V(\text{Å}^3)$		1056.22	1056.81	1058.28	1060.65
Gd	$B(\text{Å}^2)$	0.17(2)	0.34(2)	0.37(3)	0.67(3)
	N	1.00(2)	0.98(1)	0.98(1)	0.96(1)
(Ti/Te)	$B(\text{Å}^2)$	0.21(8)	0.21(7)	0.28(2)	0.36(9)
	N	-	0.03(3)	0.12(4)	0.17(3)
$O(1)$	$B(\text{Å}^2)$	0.7(8)	0.9(4)	1.1 (4)	1.2(9)
	N	1.00(4)	0.99(4)	0.99(1)	0.96(1)
$O(2)$	$B(\text{Å}^2)$	0.6(4)	0.7(3)	0.8(5)	0.8(5)
	N	1.00(2)	1.00(2)	1.00(3)	1.00(3)
Pos. x_{48f}		0.4319(2)	0.4318(3)	0.4316(3)	0.4313(3)
L. de enlace (Å)	$Gd - O(1) : 2$	2.205(2)	2.206(2)	2.206(1)	2.208(1)
	$Gd - O(2) : 6$	2.584(4)	2.583(5)	2.582(4)	2.580(4)
	$Ti/Te - O(2) : 6$	1.930(2)	1.930(2)	1.932(1)	1.934(1)
	$Gd - Gd : 6$	3.601(2)	3.601(2)	3.603(2)	3.606(2)
A. de enlace (°)	$Gd - O(1) - Gd$	109.47(1)	109.47(2)	109.47(2)	109.47(2)
	$Gd - O(2) - Gd$	88.36(4)	88.39(4)	88.46(5)	88.55(5)
	$Ti/Te - O(2) - Ti/Te$	137.86(3)	137.81(3)	137.69(4)	137.53(4)
	$O(2) - Ti/Te - O(2)$	92.24(3)	92.27(4)	92.35(4)	92.47(5)
% $Gd_2Ti_2O_7$		98.9(2)	96.1(1)	95.8(1)	97.3(1)
% Au		1.1(2)	2.6(2)	1.9(2)	1.2(2)
% Gd_2TiO_5		-	1.3(1)	-	1.5(2)
% TiO_2		-	-	2.0(2)	-
Razón de radios iónicos r_A/r_B		1.74	1.69	1.60	1.55
$R_{wp}(\%)$		19.1	19.1	20.8	22.8
$R_p(\%)$		15.1	14.5	15.8	17.9
$R_{exp}(\%)$		16.6	17.1	16.8	18.9
χ^2		1.1	1.1	1.5	1.4

Nota. Grupo espacial: $Fd3m$ (No 227). Posiciones atómicas: Gd : 16c (0, 0, 0); Ti : 16d (1/2, 1/2, 1/2); $O(1)$: 8a (1/8, 1/8, 1/8); $O(2)$: 48f (x, 1/8, 1/8), N factor de ocupación.

ción de la razón de radio iónico (figura 4.3) de 1.74 ($y = 0.00$) a 1.55 (0.20), es decir se mantiene la fase tipo pirocloro.

Otro efecto que induce la sustitución de iones de Te por Ti es el desplazamiento en la posición x_{48f} del oxígeno $O(2)$: de 0.4319 ($y = 0.00$) a 0.4313 ($y = 0.20$), similares resultados son reportados en el pirocloro $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$ [5–7]. En la tabla 4.1 se observa que este desplazamiento induce algunos cambios en las longitudes

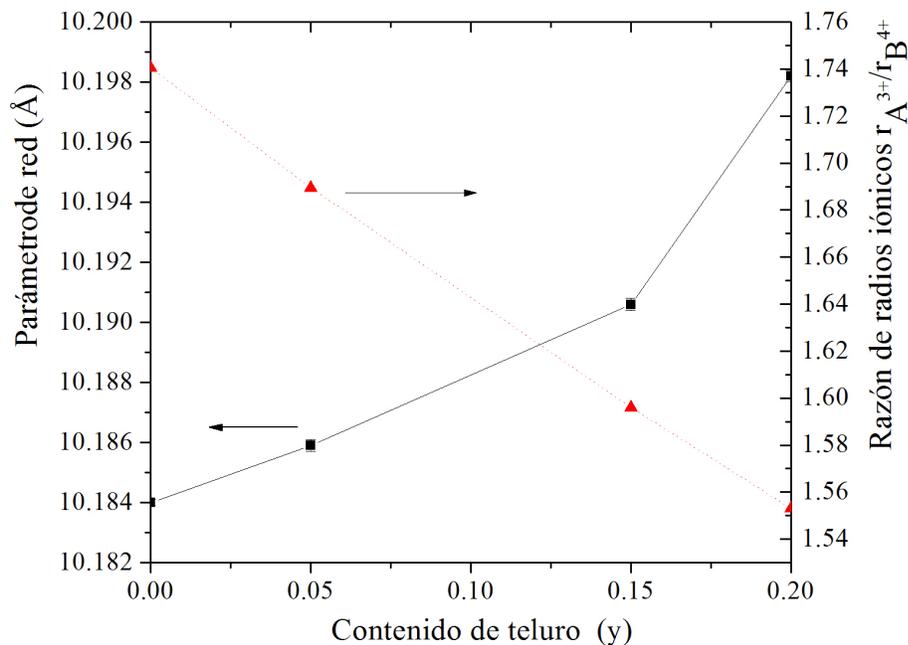


Figura 4.3: Parámetros de la red a y razón de los radios iónicos r_A^{3+}/r_B^{4+} como función del contenido de telurio.

de enlace, por ejemplo el primer catión en esta estructura, el Gd^{3+} está rodeado por ocho átomos de oxígeno en una geometría escalenoedra1 comprimida con seis enlaces largos de $Gd - O(2)$ y dos enlaces cortos de $Gd - O(1)$. En este caso, con el incremento del contenido de telurio las longitudes de enlace $Gd - O(2)$ decrecen desde $2.584(4)\text{Å}$ a $2.580(4)$ y las longitudes de enlace $Gd - O(1)$ se incrementan desde $2.205(2)$ a $2.208(1)\text{Å}$; mientras que, las longitudes de enlace $Gd - Gd$, se incrementan de $3.601(2)$ ($y = 0.00$) a $3.606(2)$ ($y = 0.20$). Mientras que, el segundo catión, el Ti se tiene una coordinación 6 con el oxígeno $O(1)$, su longitud de enlace $Ti - O(1)$ se incrementa desde $1.930(2)\text{Å}$ a $1.934(1)\text{Å}$.

4.1.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

La figura 4.4 muestra los patrones de rayos X obtenidos para los compuestos tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 . Todos los patrones de difracción son indexados a una estructura tipo fluorita $Gd_2Zr_2O_7$ "F" (ICDD

n° 80-0471), la característica de este tipo de estructura “F” es la presencia de reflexiones con índices de Miller: (222), (400), (440) y (622) de gran intensidad. La presencia de la reflexión (111) es característica de una superred, es decir la celda unitaria se duplica lo que genera una estructura tipo “P”. Adicionalmente, en los patrones de rayos X se observan pequeñas trazas de ZrO_2 y de Au (ICDD n° 4-0784) son observadas para $y = 0.05, 0.075$ y 0.10 . En este caso la presencia de Au está asociada al proceso de síntesis, similar a lo observado en el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

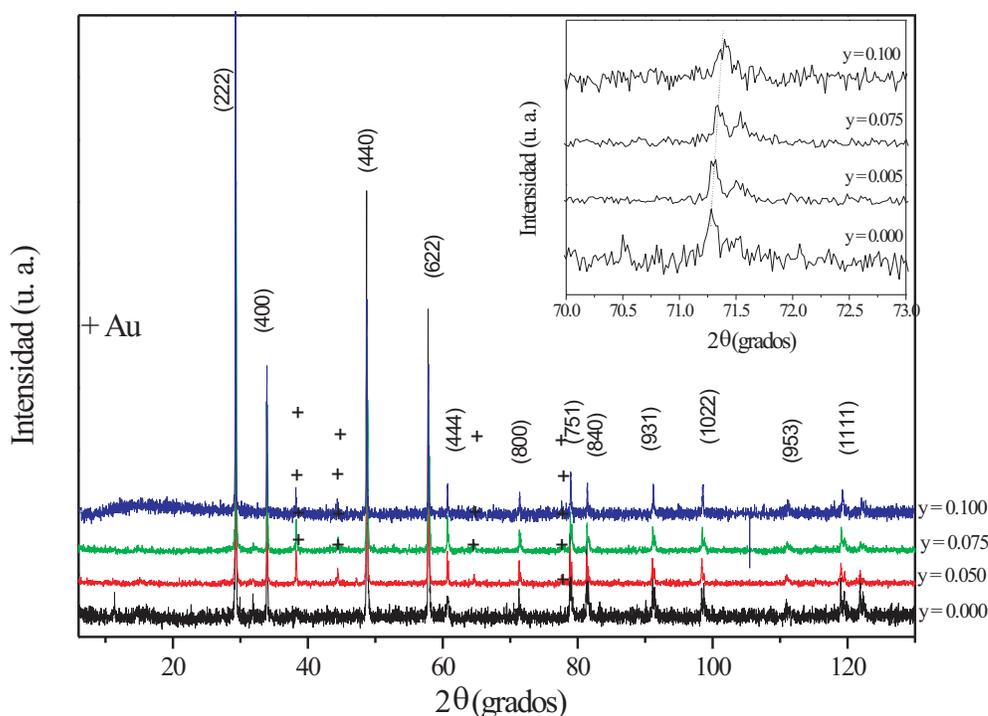


Figura 4.4: Patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$, el símbolo (+) representa Au . En el cuadro interior se muestra con detalle los picos asociados al índice (800) del $Gd_2Zr_2O_7$.

En el cuadro interior de la figura 4.4 se muestra el corrimiento del pico con índices de Miller (800) hacia ángulos mayores conforme se incrementa el contenido de telurio, lo cual sugiere que el parámetro de red a disminuye.

En la figura 4.5 se aprecia la presencia de la reflexión (111) característica de una estructura tipo fluorita “P” para $y = 0.00$.

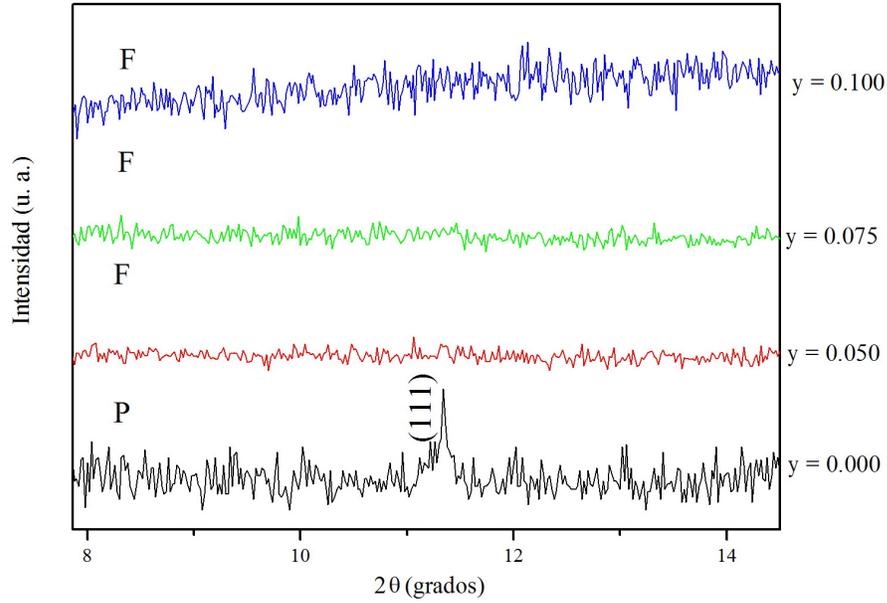


Figura 4.5: Ampliación de la zona en 2θ de los patrones de difracción de rayos X del sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

Los patrones de difracción de rayos X fueron refinados por el método de Rietveld usando al grupo espacial $Fm-3m$ (No 225) y $Fd-3m$ (No 227), este último únicamente para $y = 0.000$. En el proceso de refinamiento se consideró la sustitución de los iones de Te en los sitios de Zr y Gd (su posición atómica es la misma en ambos casos $(0, 0, 0)$). Los resultados del refinamiento de la estructura cristalina son mostrados en la Tabla 4.2.

La figura 4.6 muestra la evolución del parámetro de red a para las muestras de $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$. Se observa que a disminuye con el incremento del contenido de telurio. Para $y = 0.00$ el parámetro de red a refinado fue $5.2919(1)$ Å, de acuerdo con lo reportado [96]. Para explicar la disminución del parámetro de red a como una función del contenido de Te tomamos en cuenta que la posición atómica del Zr y Gd es la misma (ver tabla 4.2) y que el radio iónico del Te^{4+} en coordinación 6 (0.97 Å) es mayor al radio iónico del Zr^{4+} en coordinación 6 (0.72 Å) y 8 (0.84 Å) y menor que el de Gd^{3+} (1.053 Å) en coordinación 8 [94]. En base a lo anterior podemos suponer que el Te sustituye preferencialmente a los iones de Gd , aunque no se descarta que sustituya a los iones de Zr , resultados de la tabla 4.2 confirman dicha observación, el factor de ocupación del Gd/Zr disminuye.

Tabla 4.2: Parámetros estructurales, longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) para el sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

$y =$		0.00	0.05	0.075	0.10
$a(\text{Å})$		5.2894(2)	5.2882(2)	5.2875(2)	5.2833(3)
$V(\text{Å}^3)$		147.99	147.88	147.83	147.47
$Gd/Zr/Te$	$B(\text{Å}^2)$	0.20(4)	0.24(3)	0.22(3)	0.35(3)
	N	0.99(1)	0.97(1)	0.96(1)	0.96(1)
O	$B(\text{Å}^2)$	1.10(7)	1.18(4)	1.20(4)	0.50(3)
	N	1.00(2)	1.00(3)	1.00(3)	1.00(2)
L. de enlace (Å)	$Gd/Zr/Te - O:8$	2.290(2)	2.290(2)	2.289(2)	2.287(3)
	$Gd - Gd:12$	3.739(2)	3.740(3)	3.738(2)	3.735(3)
A. de enlace (°)	$O - Gd/Zr/Te - O$	70.53(2)	70.53(2)	70.53(1)	70.53(2)
	$Gd/Zr/Te - O - Gd/Zr/Te$	109.47(1)	109.47(1)	109.47(1)	109.47(2)
% $Gd_2Zr_2O_7$ "F"		65.4(2)	91.4(1)	87.3(1)	89.2(2)
% $Gd_2Zr_2O_7$ "P"		32.9(2)	-	-	-
% ZrO_2		1.7(2)	5.6(3)	5.3(5)	6.1(3)
% Au		-	2.9(1)	7.3(1)	4.6(3)
Razón de los radios iónicos r_A/r_B		1.253	1.248	1.246	1.243
$R_{wp}(\%)$		19.9	18.0	18.1	8.7
$R_p(\%)$		15.9	14.2	14.3	6.5
$R_{exp}(\%)$		17.6	16.7	16.5	6.0
$\chi^2(\%)$		1.1	1.1	1.1	1.4

Nota. Grupo espacial: $Fm - 3m$ (No 225). Posiciones atómicas: Gd : $4a$ (0, 0, 0); Zr : $4a$ (0, 0, 0); O : $8c$ (1/4, 1/4, 1/4); N es el factor de ocupación. % de impureza.

Como consecuencia de la sustitución de los iones de Te en la estructura tipo fluorita, se observa en la tabla 4.2 que las longitudes de enlace ($Gd/Zr/Te - O$, $Gd/Zr/Te - Gd/Zr/Te$ y $Gd - Gd$) disminuyen de 2.290(2) Å a 2.287(3) Å, 3.739(2) Å a 3.735(3) Å y de 3.740(2) a 3.735(3), respectivamente.

Con el fin de determinar el efecto del contenido del Te sobre la estabilidad de la fase tipo fluorita "F" y "P" se calcula la relación de radios iónicos de los cationes en el sitio A y B (r_A/r_B). Recordemos que para $y = 0.00$ aparece la tipo "P", mientras que para $y = 0.05, 0.075$ y 0.10 aparece la tipo "F". En este contexto, se calculó el cociente de radios iónicos r_A/r_B para la estructura tipo "P" con $A: Gd^{3+}$ (VIII) y $B: (Zr^{4+})$ (VI) fue 1.462 y para la estructura tipo "F" con $A: (Gd^{3+})$ (VIII) Te^{4+} y $B: (Zr_2^{4+})$ (VIII), vario de 1.253 a 1.243. Como anteriormente se mencionó la estabilidad del pirocloro se extiende desde $r_A/r_B = 1.46$ para

$Gd_2Zr_2O_7$ a $r_A/r_B = 1.78$ para el $Sm_2Ti_2O_7$ [97], por lo tanto para la muestra $y = 0.00$ tendríamos un pirocloro estable, mientras que para las muestras con telurio se encuentra una fluorita defectuosa.

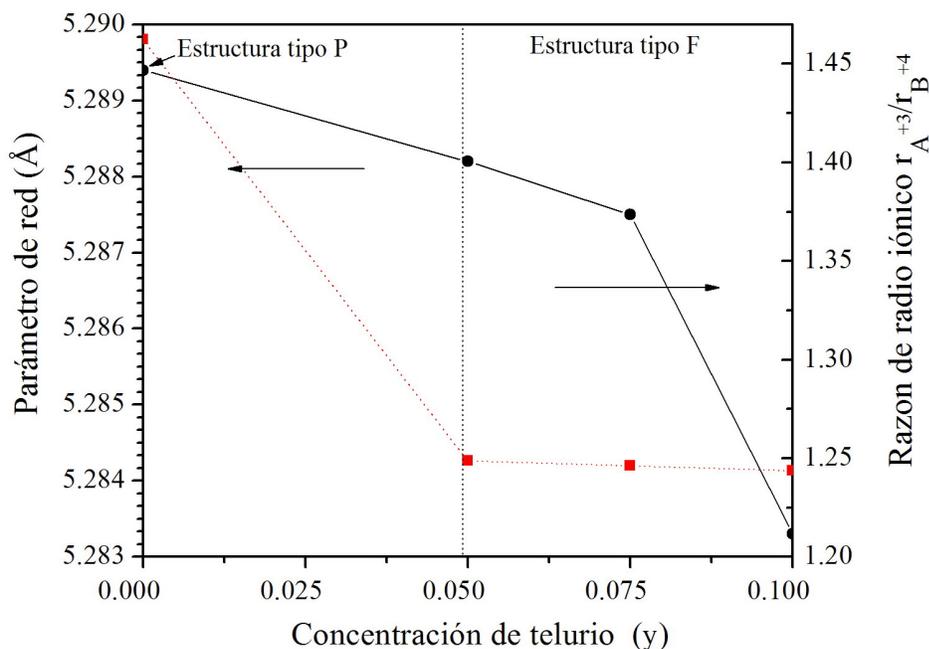


Figura 4.6: Parámetros de la red a y razón de los radios iónicos r_A^{3+}/r_B^{4+} como función del contenido de telurio.

4.2. Mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

4.2.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

Con el fin de comprender el papel del estado químico a través de la energía de amarre de los orbitales químicos, se analizó la superficie de las muestras policristalinas tipo pirocloro $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 por medio de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). La figura 4.7 muestra los espectros XPS después de erosionar con iones de argón.

Se observa que la superficie de las muestras después de erosionarlas exhiben contribuciones de oxígeno ($O 1s$ energía de amarre = 531.00 eV) relacionado con

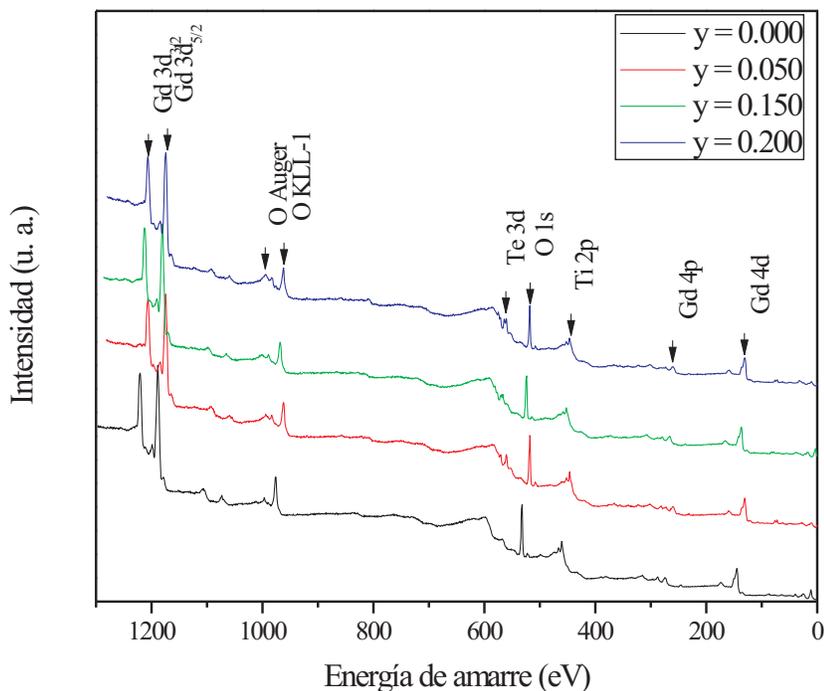


Figura 4.7: Espectros de XPS después de erosionar la superficie de las pastillas de las muestras policristalinas $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 .

la presencia de óxidos de gadolinio (Gd_2O_3), titanio (TiO_2) y de telurio (TeO_2), así como sus respectivos orbitales asociados a los metales $Gd 3d$, $Ti 2p$, y $Te 3d$, los cuales son los de mayor intensidad.

El orbital $Gd 3d$ se caracteriza por un desdoblamiento espín-orbita $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, en la figura 4.8 (a) se muestra el espectro de alta resolución de la región $Gd 3d_{5/2}$ para las concentraciones estudiadas. El orbital $Gd 3d_{5/2}$ asociado al $Gd_2Ti_2O_7$ fue localizado a 1187.20 eV [98, 45] y se observa que su intensidad disminuye ligeramente en función de la concentración de telurio. Adicionalmente, para $y = 0.05$ y 0.20 se observa una segunda contribución de menor intensidad localizada a 1187.50 eV que se puede asociar al compuesto Gd_2O_3 [99].

Por otra parte, en la figura 4.8 (b) se muestra el espectro de alta resolución del orbital $Ti 2p$, el cual muestra un desdoblamiento espín-orbita, $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. Se observa que para todas las concentraciones, la intensidad del orbital $Ti 2p$ disminuye conforme aumenta la concentración de telurio. El proceso de deconvolución para $Ti 2p_{3/2}$ muestra que el espectro puede ajustarse mediante dos contribuciones, una

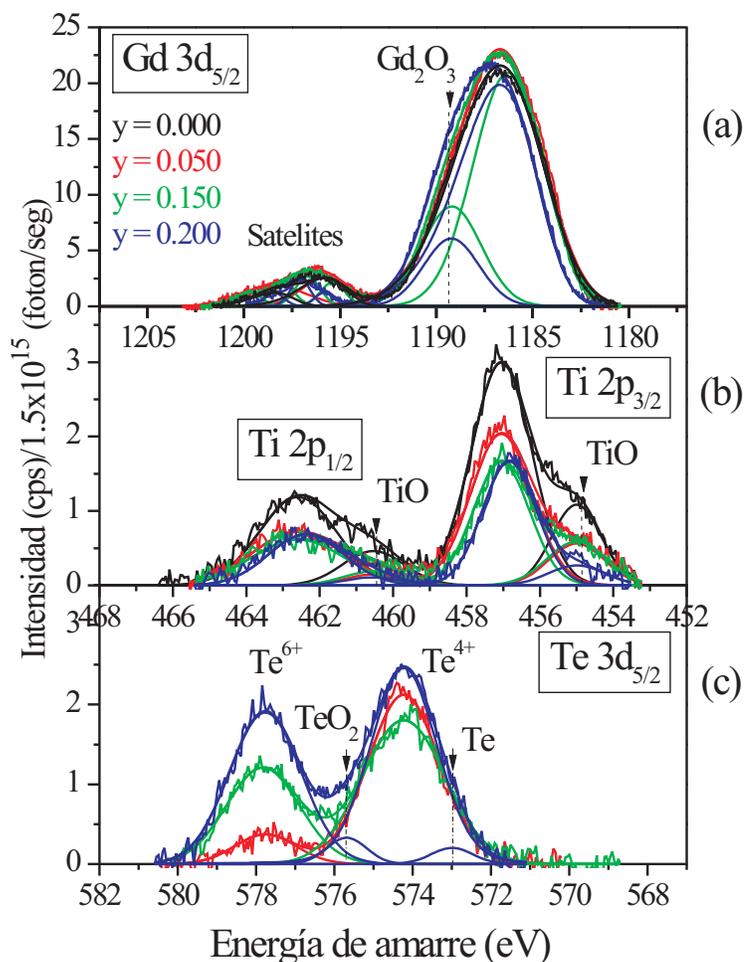


Figura 4.8: Espectros XPS del piroclorito $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 a) en el orbital $Gd\ 3d$ b) en el orbital $Ti\ 2p$ c) en $Te\ 3d$.

localizada a 457.80 eV y la otra a 455.00 eV, la primera se asocia al compuesto $Gd_2Ti_2O_7$ [98] y la segunda al TiO_x [99].

Por último, la figura 4.8 (c) muestra la deconvolución del espectro de alta resolución en la región de $Te\ 3d_{5/2}$ para las concentraciones estudiadas. La forma detallada del espectro es ajustada suponiendo la contribución de cuatro componentes que pertenecen a tres diferentes estados químicos del telurio. Los orbitales localizados alrededor de 574.80 eV y 577.80 eV son atribuidos al Te^{4+} y Te^{6+} , respectivamente [100, 101]. Estos resultados son consistentes con los valores repor-

tados para el trióxido de telurio (TeO_3) y dióxido de telurio (TeO_2) en películas delgadas depositadas por pulverización catódica rf [102]. Por último, para $y = 0.20$ se observan contribuciones de Te metálico y TeO_2 , localizados a energías de amarre de 273.00 y 276.00 eV, respectivamente [99]. Por otro lado, se observó que la intensidad de los orbitales de $Te 3d_{5/2}$ asociados al TeO_3 respecto al TeO_2 se incrementa conforme aumenta el contenido de telurio. Correlacionando los resultados del refinamiento de Rietveld y el análisis de XPS se observa que el Te está sustituyendo al Ti con valencia mixta (Te^{6+}/Te^{4+}).

4.2.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

Para entender el papel del estado químico a través del nivel básico de energía de enlace, se analizaron las muestras tipo fluorita $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 por XPS. La figura 4.9 muestra los espectros característicos de XPS después de erosionarse la superficie de las muestras policristalinas del $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$. Se observa que los espectros están caracterizados por los orbitales de Gd , Zr , O , Te , en particular $Gd 3d$, $Te 3d$, $O 1s$ y $Zr 3d$.

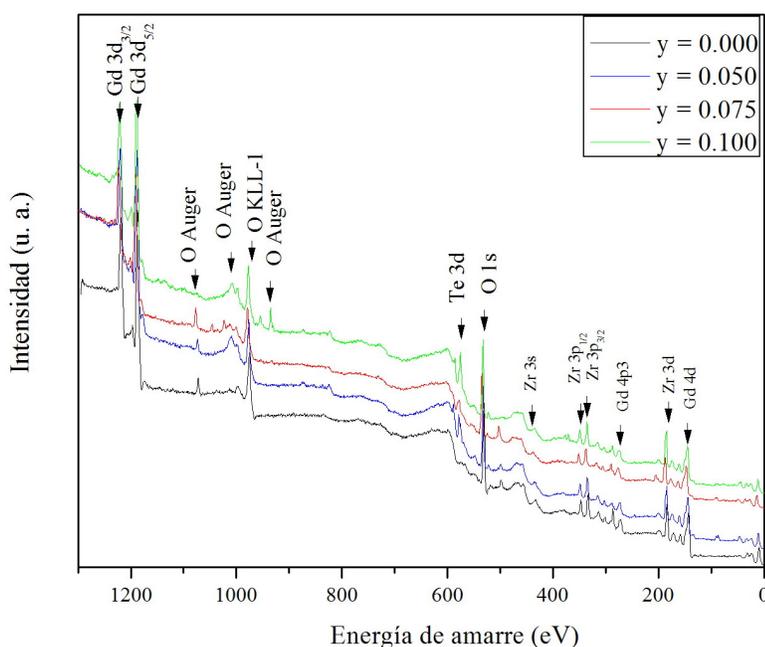


Figura 4.9: Espectros XPS de la fluorita $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 .

La figura 4.10 (a) muestra el espectro de alta resolución de la región $Gd\ 3d_{5/2}$, el cual es localizado a 1186.70 eV y no cambia su energía de amarre para todo el intervalo de concentraciones estudiado [45]. Se observa que conforme se incrementa la concentración de telurio, la intensidad del orbital $Gd\ 3d_{5/2}$ disminuye ligeramente de $y = 0.00$ a 0.075 pero para $y = 0.10$ vuelve a incrementarse.

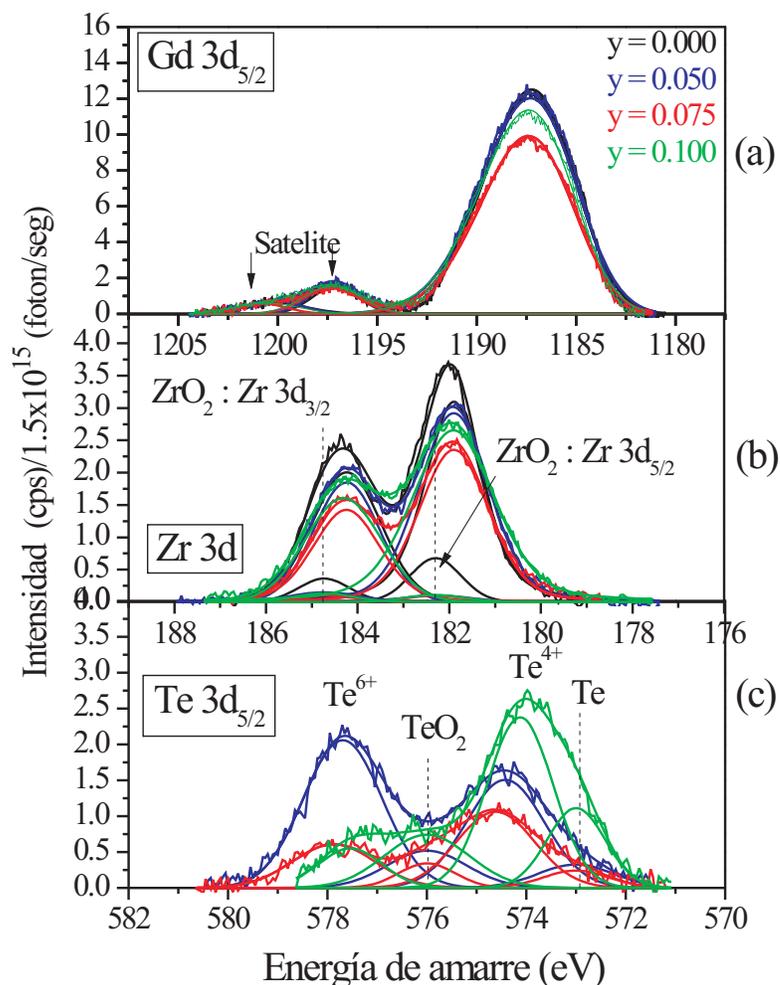


Figura 4.10: Espectros XPS del pirocloruro $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 a) en el orbital $Gd\ 3d$ b) en el orbital $Zr\ 3d$ c) en $Te\ 3d$.

La figura 4.10 (b) muestra el espectro de alta resolución del orbital $Zr\ 3d$ que está caracterizado por un desdoblamiento espín-orbita $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. De la figura

4.8 (b) se observa que la intensidad del orbital $Zr\ 3d$ disminuye de 0.000 a 0.075 y para $y = 0.10$ se incrementa. Por otra parte, el proceso de deconvolución muestra que el espectro puede ser ajustado por dos contribuciones, la primera es localizada a 182.30 eV y la segunda a 181.90 eV. La primera es asociada al ZrO_2 [46] y la segunda a la estructura tipo fluorita $Gd_2Zr_2O_7$, similares resultados han sido reportados por Jung *et al.* [45].

La figura 4.10 (c) muestra la deconvolución del espectro de XPS en la región del $Te\ 3d_{5/2}$ para los contenidos de telurio estudiados. La forma detallada de la señal se ajusta suponiendo la contribución de cuatro componentes asociados a diferentes estados químicos. Los orbitales de $Te\ 3d_{5/2}$ fueron localizados a energías de amarre de alrededor de 573.00, 574.42, 576.00 y 577.69 eV. El primer y el tercer valor de energía de amarre corresponde al Te y TeO_2 , respectivamente [99]. Esta presencia está asociada al reactivo que se utilizó en el proceso de síntesis. Mientras que, el segundo y cuarto valor corresponden a un estado de valencia mixta del telurio que forma parte del compuesto $Gd_2(Zr_{2-x}Te_x)O_7$. En conclusión resultados de refinamiento por el método de Rietveld y estudios de XPS sugieren que los iones de Te^{4+}/Te^{6+} sustituyen a los iones de Gd^{3+}/Zr^{4+} .

4.3. Mediciones de espectroscopía Raman

4.3.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

Aplicando la teoría de grupo a la estructura cúbica de titanio con tierra rara ($A_2Ti_2O_7$) de grupo espacial $Fd - 3m$ (O_{h7}), para la espectroscopía infrarroja y Raman, está indica que solo los modos normales asociados a los sitios $48f$ y $8a$ contribuyen al espectro Raman, como se puede ver a partir de las representaciones irreducibles para cada sitio:

$$16c\ \text{sitio} : Ti^{4+}\ \text{subred} = A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u},$$

$$16d\ \text{sitio} : Gd^{3+}\ \text{subred} = A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u},$$

$$48f\ \text{sitio} : O(2)\ \text{subred} = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 3F_{2g} + A_{2u} \\ + E_u + 3F_{1u} + 2F_{2u}$$

$$8a\ \text{sitio} : O(1)\ \text{subred} = F_{1u} + F_{2g}.$$

Por lo tanto, excluyendo los modos acústicos F_{1u} , la descomposición de los modos normales en la zona central da la siguiente representación irreducible para los modos Raman e Infrarrojo predichos:

$$\Gamma_{opt} := A_{1g}(R) + E_g(R) + 2F_{1g}(I) + 4F_{2g}(R) + 3A_{2u}(ir) + 3E_u(I) + 7F_{1u}(ir) + 4F_{2u}(I).$$

$$\Gamma_{ac} := F_{1u}$$

donde R = activo Raman, ir = activo infrarrojo, I = inactivo. Γ_{opt} = modos ópticos, Γ_{ac} = modos acústicos.

Hay un total de seis modos activos de Raman y siete modos activos en infrarrojo. La figura 4.11 muestra los espectros Raman para el $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ ($y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20) y para el Gd_2TiO_5 , recordando que en difracción de rayos X se encontró como impureza este compuesto. Las características más notables en el espectro Raman para la muestra $y = 0.0$ son las dos bandas intensas localizadas a $\sim 316 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 524 \text{ cm}^{-1}$. También, bandas anchas aparecen a ~ 110 , ~ 210 , ~ 450 , y $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$. Como se ha señalado en la literatura, la primera banda intensa consta de dos modos, un modo F_{2g} alrededor de 310 cm^{-1} ($O - Gd - O$ modo de doblamiento) y un modo E_g alrededor de 330 cm^{-1} ($O(2)$ modo de la subred) [103, 104]. El segundo más intenso, a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, ha sido asignado al modo A_{1g} ($Gd - O$ vibración de estiramiento), que también se presenta en un hombro a $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$. Se observa en todas las muestras un pequeño desplazamiento a alta frecuencia, en un rango de $4 - 6 \text{ cm}^{-1}$ dependiente del modo vibracional, para todos los modos observados en nuestros espectros, si los comparados con las frecuencias reportadas en la literatura [105]. Esto podría estar asociado a la síntesis a alta presión y alta temperatura. Por ejemplo, las bandas intensas reportadas a 310 y 520 cm^{-1} aparecen en todos los espectros a 316 y 524 cm^{-1} respectivamente. Basados en la comparación con las asignaciones en trabajos previos sobre estos compuestos y relacionados [104, 54] la mejor convolución del espectro ocurre para gráficas ajustadas con 11 bandas. Para las muestras restantes ($y = 0.05, 0.15$ y 0.20) los mayores cambios en los espectros ocurren en la región de baja frecuencia a ($50 - 150 \text{ cm}^{-1}$) con cambios tenues en la región de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, excepto para la muestra de $y = 0.20$ donde aparece una banda ancha alrededor de 590 cm^{-1} . La asignación de las bandas Raman en los espectros se realizó de acuerdo con Mazcka et. al [104]. En la literatura las posiciones de las bandas Raman y sus asignaciones se resumen en la tabla 4.3, junto con las bandas observadas en los espectros de nuestras muestras.

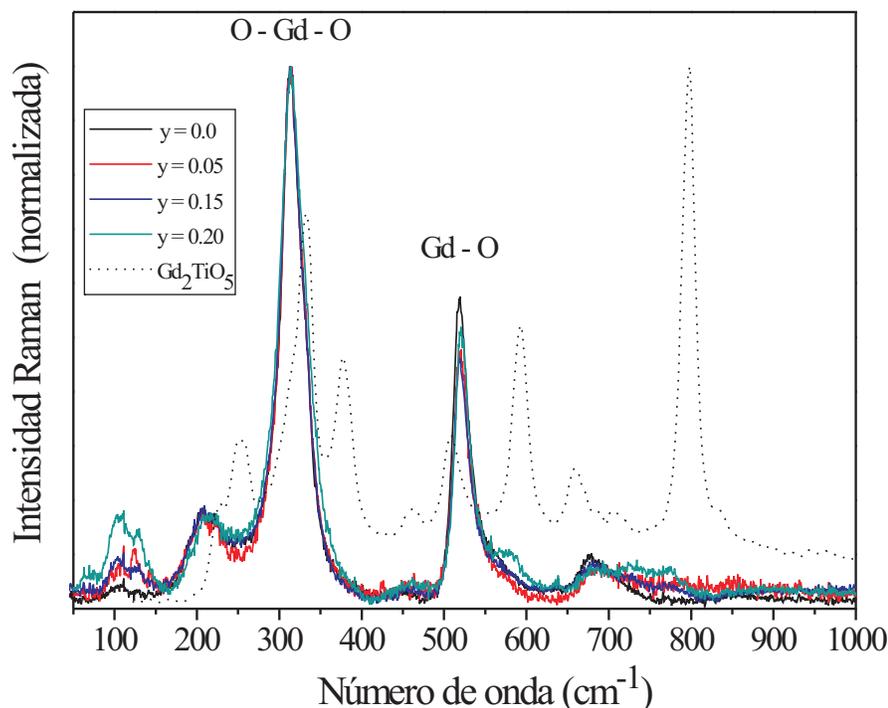


Figura 4.11: Espectros Raman para las muestras de $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ comparadas con Gd_2TiO_5 .

La presencia de impurezas en las muestras es difícil de establecer a partir de los espectros, ya que varias frecuencias de vibración son comunes a los pirocloros, como se observa en la figura 4.12, en donde los picos de las estructuras del Gd_2TiO_5 (el modo F_{2g} a 331 cm^{-1}) y del tipo rutilo TiO_2 (como de la banda $\sim 450\text{ cm}^{-1}$) se traslapan con las del pirocloro. Por otra parte, para la muestra $y = 0.20$, el incremento de la banda observada a $\sim 587\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a Gd_2TiO_5 , así como el hombro en el mismo número de onda para la muestra $y = 0.05$. Restando el espectro del Gd_2TiO_5 de los espectros de ambas muestras da un valor estimado de su presencia como del 1.8% para la muestra $y = 0.20$ y $< 1\%$ para la muestra $y = 0.05$. En el caso de la muestra $y = 0.15$, la presencia del TiO_2 rutilo es aún más difícil de estimar para impurezas de menos del 5% de la muestra. Resultados similares son observados por refinamiento Rietveld (ver tabla 4.1).

Las propiedades Raman de la estructura pirocloro basado en Ti surge principalmente de la red $Ti - O(2)$, ya que la mayor contribución del espectro viene de la vibración $O(2)$. Por lo tanto, el Te dopando en los sitios de Ti puede cambiar

Tabla 4.3: Posiciones de las bandas Raman (cm^{-1}) y asignaciones para las muestras del sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

$y =$				simetría	referencia	referencia
0	0.05	0.15	0.2		Lummen [17]	Maczka [18]
108 w	109 w	108 w	66 w 105	Acústico	104	-
-	128 w 147	133	131	Acústico	128	-
213 m	206 m	212 m	215 m	F_{2g} (doblamiento)	205	205
286 w	257	261	256		260 (F_{2g})	-
316 vs	316 vs	316 vs	317 vs	F_{2g} ($O - R - O$ doblamiento)	310	312
332 w	334	336	340	$E_g(O(2)$ modo de subred)	325	330
454 w	453 w	456 w	444 w	$F)2g$	450 (-)	449 (F_{2g})
523 s	523 s	524 s	526 s	$A_{1g}(R - O$ estiramiento)	517	518
556 w	538 w	563 w	539	-	554 (F_{2g})	558 -
-	574 w (rastros de Gd_2TiO_5)	-	576 m 587 w (rastros de Gd_2TiO_5)			574 (F_{2g})
688 m	686 m	685 m	680 m	Dispersión de 2do orden	677	674
	704 w	749 w			(-)	Dispersión de 2do orden
703 w	700 w	749 m	740 m		703	-

w=débil, m= medio, s = fuerte y vs = muy fuerte

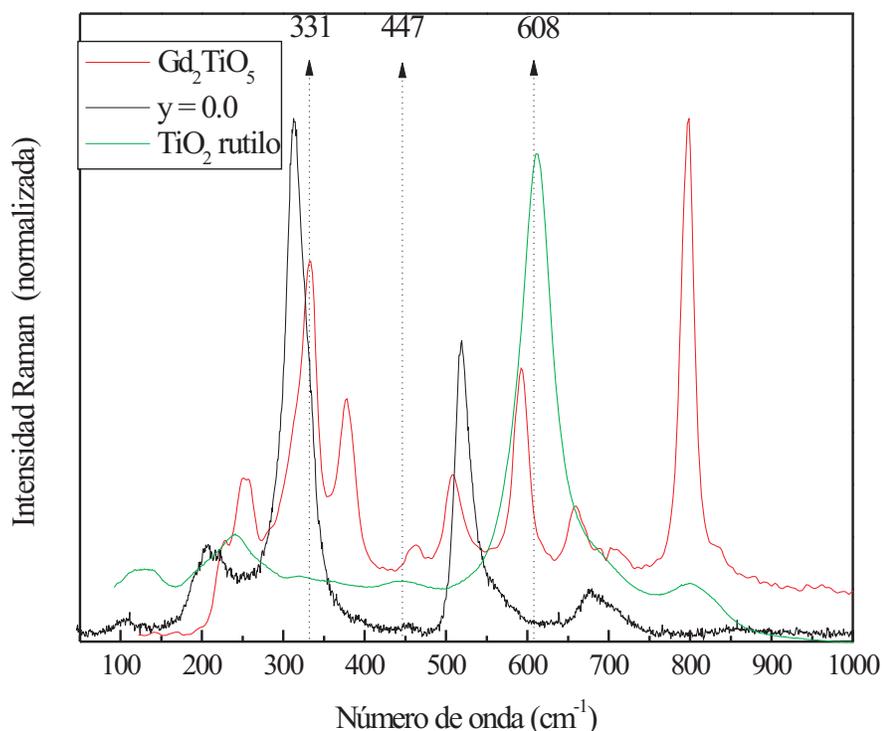


Figura 4.12: Comparación del Gd_2TiO_5 y el TiO_2 tipo rutilo con $Gd_2Ti_2O_7$.

los modos A_{1g} y E_g , asociados con las vibraciones del oxígeno $O(2)$. Ese parece ser el caso para el 331 cm^{-1} E_g ($O(2)$ modo subred) donde un pequeño corrimiento ocurre ($\sim 6\text{ cm}^{-1}$) cuando el contenido de Te (y) aumenta, como se muestra en la figura 4.13a. Sin embargo, para el modo A_{1g} ($\sim 524\text{ cm}^{-1}$, $Gd-O$ modo de estiramiento), esta figura indica que se mantiene casi constante sobre el dopaje, así como para el modo F_{2g} a 316 cm^{-1} , asociado al modo de doblamiento $O-Gd-O$. Estos resultados claramente indican que el dopaje de Te afecta principalmente a la red de $Ti-O(2)$, y el corrimiento a frecuencias mayores en el modo E_g se deberá a un aumento en los parámetros de la subred, predominantemente de la interacción a segundos vecinos $O-O$.

La figura 4.13b muestra el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g ($\sim 331\text{ cm}^{-1}$), A_g (524 cm^{-1}) y F_{2g} ($\sim 316\text{ cm}^{-1}$) en función del contenido de telurio (y). El ancho de banda para el modo A_{1g} permanece casi constante para toda la serie, lo que indica que el enlace de estiramiento del $Gd-O$ es casi inafectada por la sustitución. Es la misma situación para el modo E_g es

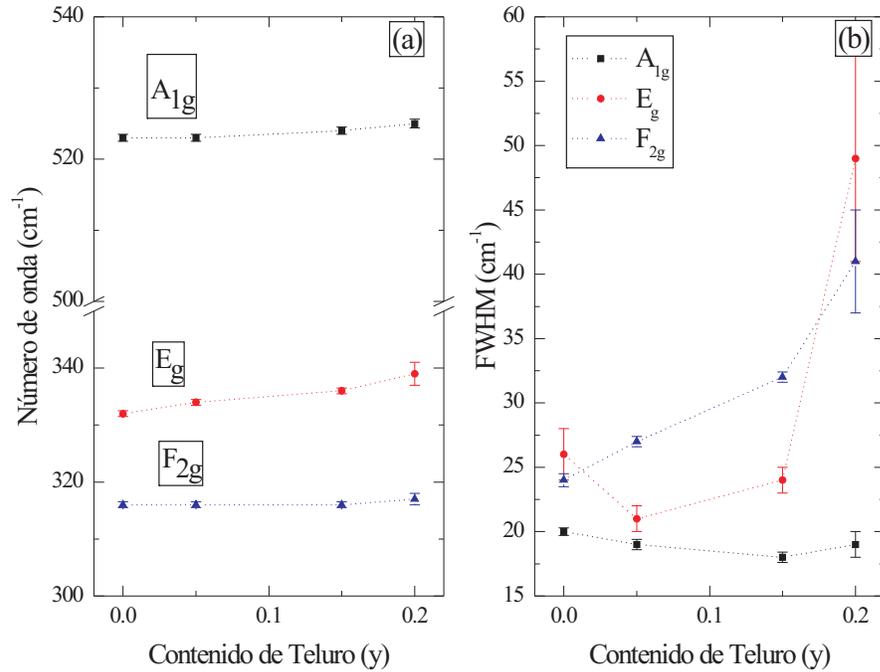


Figura 4.13: (a) muestra el número de onda y (b) el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g , A_g y F_{2g} en función del contenido de Te (y), respectivamente.

constante para la muestra $y = 0.20$, que sufre un significativo ensanchamiento incluso teniendo en cuenta las barras de error resultantes de la desviación estándar de la media de espectros múltiples sobre la misma muestra, y el análisis de la curva ajustada. Este ensanchamiento debe ser consecuencia de la impureza de Gd_2TiO_5 en esta muestra. Esta no es la misma situación para el modo F_{2g} ($O - Gd - O$ vibración de doblamiento) donde se ensancha monótonicamente con el aumento del contenido de Te . Dado que la contribución predominante a los espectros Raman proviene del enlace de estiramiento $Ti - O$, el enlace de doblamiento $O - Ti - O$, e interacciones de segundos vecinos $O - O$, estos resultados muestran que el nivel de desorden de corto alcance localizado se incrementa como el Te es sustituido por Ti . Este desorden de corto alcance es más notable para los modos restantes F_{2g} , a ~ 205 , ~ 450 , y $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$, ninguno de ellos presenta una clara tendencia por la sustitución de Ti . Como ha sido señalado por Maczka *et al.* [104], los estudios Raman polarizado sobre monocristales de pirocloro basado en Ti muestran que hay bandas adicionales a los 205, 210, y $650 - 750 \text{ cm}^{-1}$ con simetría A_{1g} , atribuida

a las transiciones de segundo orden, principalmente sobretonos del fonón. Como se puede observar en la figura 4.11, la estructura en los $200 - 250 \text{ cm}^{-1}$ se vuelve más compleja como aumenta el contenido de Te . Eso claramente refleja el nivel de desorden en la estructura que produce un aumento no sólo en el acoplamiento de diferentes modos, sino también en la probabilidad de que los fonones activos en infrarrojo F_{1u} , como el de $\sim 229 \text{ cm}^{-1}$ calculado por Gupta *et al.* [106], (para el pirocloro basado en Dy), o modos inactivos en Raman, vienen a ser activos. Esto también es válido para las otras estructuras a ~ 450 y $550 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

La figura 4.14 muestra el espectro Raman en la región de $40 - 200 \text{ cm}^{-1}$ para todas las concentraciones. En la muestra con $y = 0.00$ se observa una banda a ~ 109 muy débil y apenas resuelta. Cuando aumenta el contenido de Te , esta banda se vuelve más intensa y una banda a $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ se desarrolla. Dado que estas bandas no están presentes en el espectro Raman de los monocristales, Maczka *et al.* [104, 54] sugiere que su origen viene de los modos acústicos límite de la zona de Brillouin. De acuerdo con los datos de la Tabla 4.1, se puede suponer que estas bandas están relacionadas con los modos de respiración de las redes de $Ti - O(2)$ ($\sim 109 \text{ cm}^{-1}$) y $Gd - O(2)$ ($\sim 130 \text{ cm}^{-1}$).

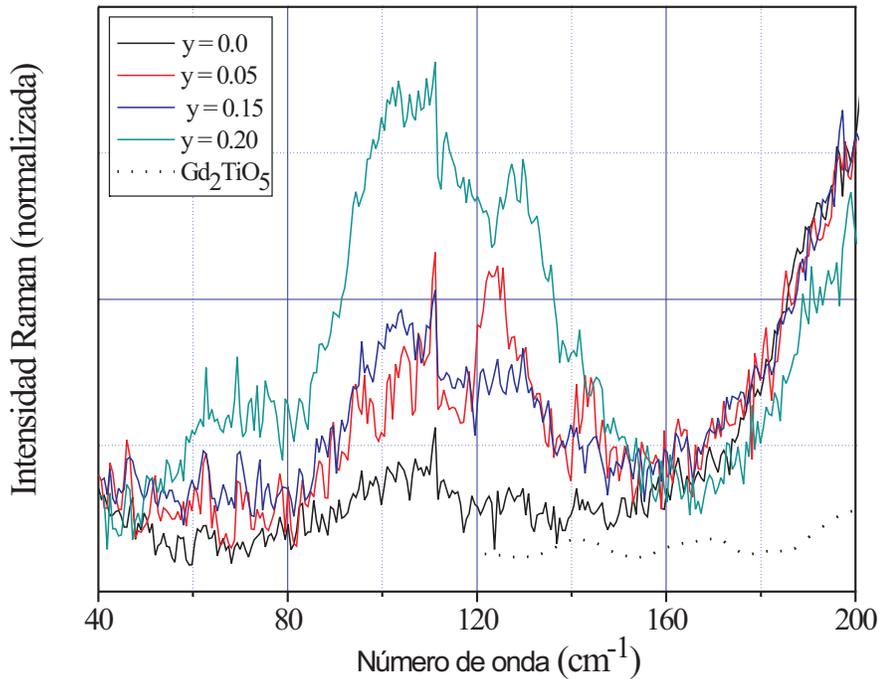


Figura 4.14: Espectro Raman en la región $40 - 200 \text{ cm}^{-1}$ en todas las muestras.

Cabe destacar que en sistema de $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 , el efecto del teluro es claramente evidente en los modos vibracionales asociados con los sitios de Gd . Esto sugiere que a pesar de ser una estructura pirocloro de largo alcance, la estructura a corto alcance exhibe niveles crecientes de una mezcla de sitios de cationes localizados o desorden similar a la fluorita. Se observan resultados similares en el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ [6].

4.3.2. Sistema Tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

El $Gd_2Zr_2O_7$ cristaliza en una estructura pirocloro con defectos, con grupo espacial $Fd-3m$, teniendo 6 modos activos Raman los cuales son $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ [55]. Sin embargo, el espectro Raman de la fluorita defectuosa ($A_{0.5}B_{0.5}O_{1.75}$) tiene una única banda ancha, ya que los siete iones de oxígeno en la estructura fluorita están distribuidos al azar en los ocho sitios de los aniones lo cual da lugar a un desorden. Debido a este desorden el espectro Raman se reduce a un amplio continuo de la densidad de estados. Solo se observan cuatro modos Raman en el pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$ a 321, 412, 518, y 608 cm^{-1} respectivamente [60]. Las asignaciones de los picos se hacen sobre la base de cálculo dinámico de la red en diferentes sistemas [56] y [57].

En la figura 4.15 se observan dos espectros Raman de la muestra para $y = 0$ con distintas intensidades del láser ($a = 5$ y $b = 30\text{ mW}$). Se aprecia la presencia de las bandas más intensas de la fase pirocloro en ~ 320 , y 400 cm^{-1} asignadas a los modos vibracionales del $O-Gd-O(E_g)$ y $Zr-O(F_{2g})$ respectivamente. Asimismo, se observa un hombro a frecuencias más altas, el cual podría estar asociado a tres bandas: $502, 523$ y 601 cm^{-1} [60] que corresponden a vibraciones del $O-Zr-O$ (523 cm^{-1}), del $Zr-O$ (601 cm^{-1} , modo F_{2g}) y combinación de estas vibraciones (502 cm^{-1}) [60]. Además se observan vibraciones a bajas frecuencias (flechas interrumpidas en la figura 4.15) asociadas a los óxidos residuales de Gd_2O_3 y ZrO_2 . Aunque no hay picos correspondientes al óxido de circonio en los patrones de difracción de rayos X, esto puede ser debido a la baja concentración de óxido de circonio que no ha reaccionado en la muestra. Anteriormente también se ha encontrado en algunos casos en los que la fase secundaria no se pudo detectar por difracción de rayos X [107]. Sin embargo, una fuente de sincrotrón podría detectar la fase de impureza en los experimentos anteriores.

En la figura 4.16 se muestran los espectros Raman del sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$, con $y = 0.00, 0.05$ y 0.075 . La sustitución de Te en Zr ocasiona un desdoblamiento de la banda en $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, así como la aparición de otras bandas en la región de $700 - 750\text{ cm}^{-1}$. Mandal *et al.* [60] observa una banda muy amplia a 743 cm^{-1} ,

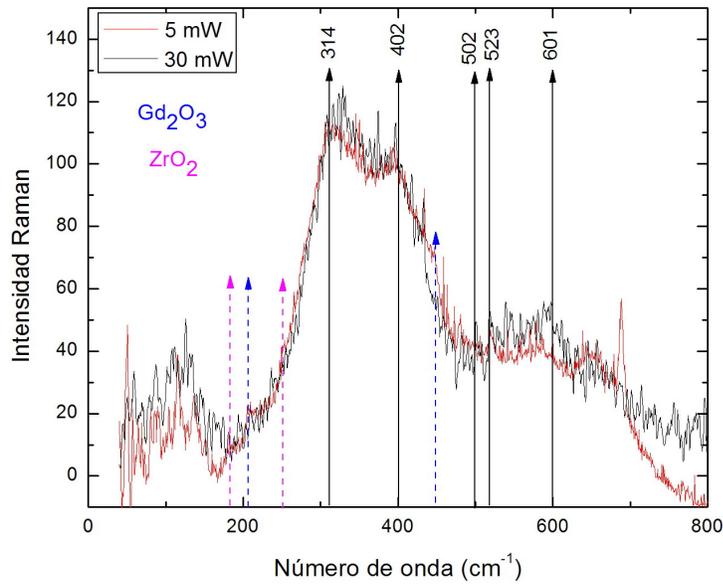


Figura 4.15: Comparación de los espectros Raman del $Gd_2Zr_2O_7$ con dos intensidades del láser (5 y 30 mW).

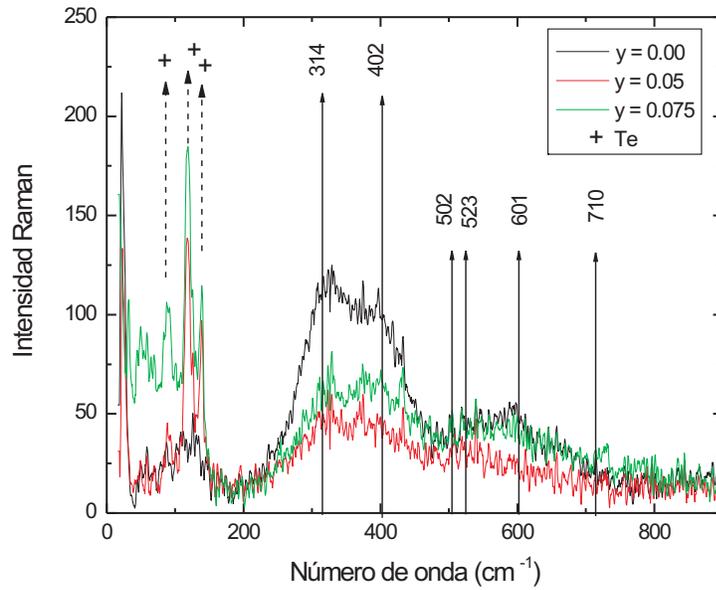


Figura 4.16: Espectros Raman para las muestras de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

esto se ha encontrado en otros pirocloros y se ha asignado a la distorsión de los octaedros o a la combinación de bandas [55] o podría ser debido a modos prohibidos como las asigna Oueslati *et al.* [42].

Los espectros en la figura 4.16 indican la presencia de telurio trigonal, dadas sus intensas y características bandas en la región de $80 - 150 \text{ cm}^{-1}$ para las muestras con $y = 0.05$ y 0.075 . Esta misma actividad óptica del telurio impidió obtener resultados Raman para muestras con mayor cantidad de *Te*. Sin embargo las bandas observadas en nuestros compuestos están en acuerdo con lo reportado en la literatura para el $Gd_2Zr_2O_7$ [108, 67].

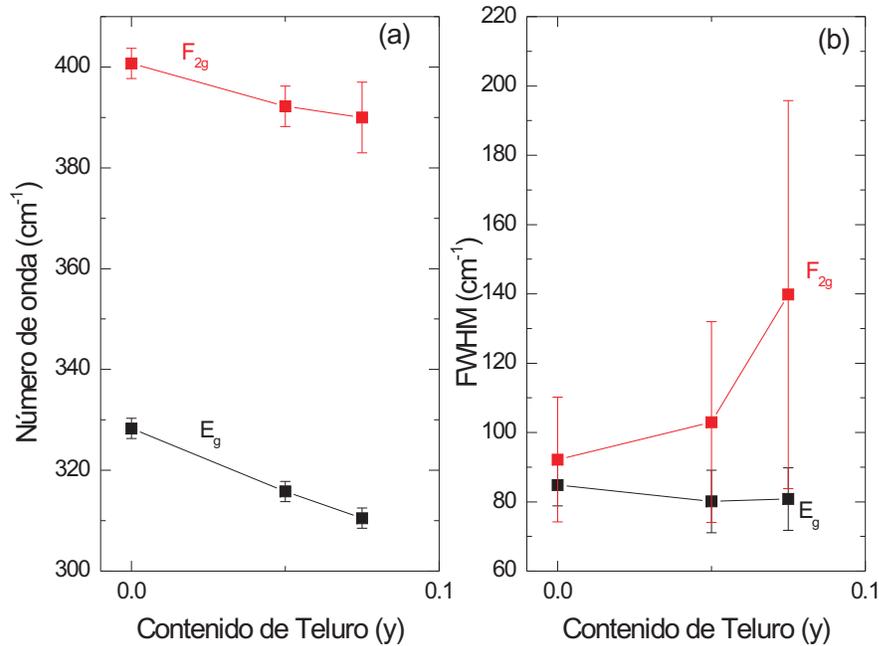


Figura 4.17: (a) muestra el número de onda y (b) el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g , y F_{2g} en función del contenido de *Te* (y), respectivamente.

La figura 4.17 (a) y (b) muestran el número de onda y el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de los modos E_g ($\sim 315 \text{ cm}^{-1}$) y F_{2g} ($\sim 402 \text{ cm}^{-1}$) en función del contenido de telurio (y), respectivamente. El dopaje de *Te* en los sitios de *Zr* puede cambiar los modos F_{2g} asociado a con la vibración del oxígeno, como se muestra en la figura 4.17a donde un pequeño corrimiento ocurre ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$) conforme el contenido de *Te* (y) aumenta, esto sucede también para el modo E_g

($\sim 315 \text{ cm}^{-1}$, $Gd - O$). Estos resultados claramente indican que el dopaje de Te afecta principalmente a la red de $Zr - O$, pero al parecer también hay afectación sobre el Gd . El ancho de banda para el modo E_g permanece casi constante para toda la serie de sustitución, lo que indica que el enlace de estiramiento del $Gd - O$ es casi inafectada por la sustitución. Esta no es la misma situación para el modo $F_{2g}(Zr - O)$ donde se incrementa como aumenta el contenido de Te , dado que la contribución predominante a los espectros Raman proviene del enlace de estiramiento $Zr - O$, estos resultados muestran que el nivel de desorden de corto alcance localizado se incrementa como el Te es sustituido por Zr .

4.4. Propiedades Magnéticas.

4.4.1. Sistema Tipo Pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

La figura 4.18 muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura del sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ para $0.00 \leq y \leq 0.20$ bajo un campo aplicado de 0.05 T. En la gráfica se puede observar que desde 300 a 2 K las curvas presentan un comportamiento tipo Curie-Weiss, y sin alguna anomalía que indique algún ordenamiento magnético, al menos hasta esta temperatura. Se ha encontrado que para el compuesto de $Gd_2Ti_2O_7$ se tienen dos transiciones magnéticas a $T_{N1} = 1.05 \text{ K}$ y $T_{N2} = 0.75 \text{ K}$ [109], debido a las limitaciones del equipo de medición no se pueden observar estas transiciones en nuestros compuestos, pero se observa en el recuadro interior de la figura 4.18 que existe una variación en la pendiente del momento magnético molecular conforme nosotros aumentamos en contenido de telurio, esto nos indica que puede haber algún cambio en la parte magnética de nuestros compuestos.

En la figura 4.19 se muestra el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $y = 0.0$. Suponiendo $\chi = C/(T - \theta)$, un análisis de regresión lineal se obtienen los siguientes parámetros: a) momento magnético efectivo (μ_{eff}) = $7.8\mu_B/Gd^{III+}$, el cual es cercano al valor esperado de $7.94\mu_B/Gd^{III+}$ obtenido para el ion libre de $Gd^8S_{7/2}$, y b) la temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) = -9.6 K , el valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss indica que la interacción de intercambio entre los espines del Gd^{III+} , es de tipo antiferromagnético.

Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Raju *et al.* [109] quien reportó $\theta_{CW} = -9.6(3) \text{ K}$ y $\mu_{eff} = 7.7\mu_B$; sin embargo otros autores han reportado: $\theta_{CW} = -11.7 \text{ K}$ y $\mu_{eff} = 7.8\mu_B$ [110]. En la tabla 4.4 se muestran los valores de θ_{CW} y μ_{eff} en función del contenido de telurio. En esa tabla se observa que el μ_{eff} se

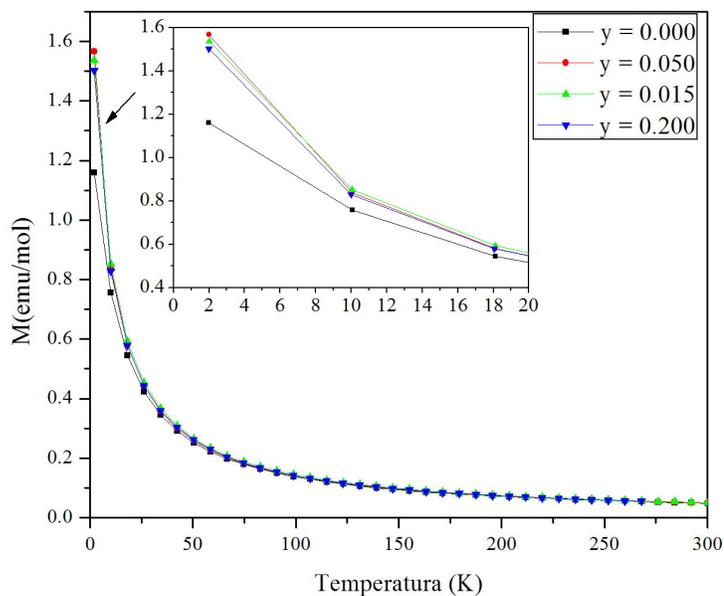


Figura 4.18: Gráfica del momento magnético en función de la temperatura para $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$ con un campo externo de 0.05 T. En el cuadro interior se muestra con detalle el cambio en la pendiente del momento magnético del $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$.

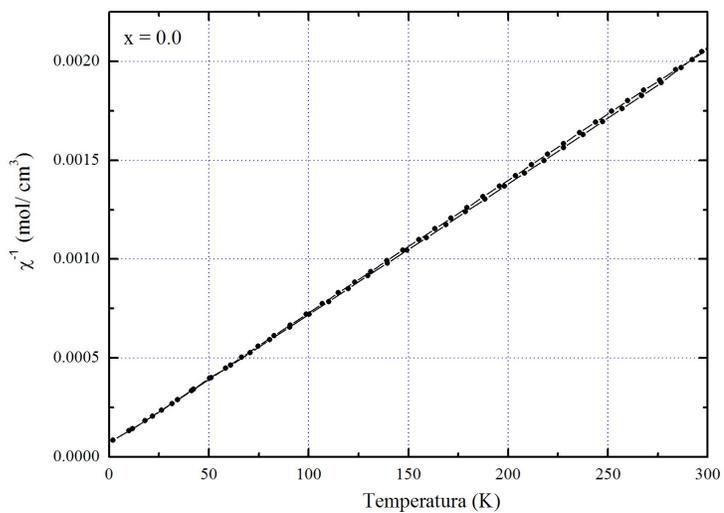


Figura 4.19: Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $Gd_2Ti_2O_7$.

mantiene constante y la θ_{CW} cambia de -9.6 a -8.1 K con el incremento de teluro, es decir disminuye un 15.6% de su valor inicial.

Tabla 4.4: Propiedades magnéticas del sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ para $0.00 \leq y \leq 0.20$.

$y =$	$\mu_{\text{efectivo}}(\mu_B)$	$\theta_{CW}(\text{K})$
0	7.7 ± 0.2	-9.6 ± 0.2
0.05	7.7 ± 0.2	-8.5 ± 0.1
0.15	7.8 ± 0.1	-8.2 ± 0.1
0.2	7.8 ± 0.1	-8.1 ± 0.1

En sistemas diluidos magnéticamente, como por ejemplo $(Gd_{0.02}Y_{0.98})_2Ti_2O_7$, la θ_{CW} se abate hasta -0.9 K, es decir disminuye 91 %, evidenciando la disminución de iones de gadolinio [111]. En nuestro caso, podemos sugerir que la disminución en el valor de la θ_{CW} puede deberse a la disminución en el contenido de Gd , esto se confirma por los resultados obtenidos por refinamiento de la estructura cristalina (ver tabla 4.1, resultados de refinamiento por Rietveld-factor de ocupación N del Gd) y XPS (ver figura 4.8 a, intensidad del orbital $Gd 3d_{5/2}$). Adicionalmente, se observa en la longitud de enlace $Gd - Gd$, que esta se incrementa con el contenido de teluro, es decir las interacciones entre iones de Gd^{3+} , disminuye.

Una correlación interesante se construye entre el valor de la θ_{CW} y la razón de los radios iónicos r_A/r_B . En ambos casos, se observa una disminución: en θ_{CW} de -9.6 a -8.1 K y de 1.74 a 1.64 en r_A/r_B . Resultados similares han sido observados en los pirocloros $Gd_2M_2O_7$ ($M = Ti, Ru, Sn$ y Zr)[112, 71], el valor de la θ_{CW} disminuye de -9.9 (para $M = Ti$) a -7.3 (para $M = Zr$), mientras que la razón de los radios iónicos r_A/r_B disminuye de 1.74 a 1.46.

4.4.2. Sistema Tipo Fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.

La figura 4.20 muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura para el sistema tipo fluorita $Gd_2(Zr_{2-y}Te_y)O_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 , como se observa todas las curvas presentan un comportamiento tipo Curie-Weiss, sin alguna anomalía que indique algún ordenamiento magnético, al menos hasta esta temperatura. Medidas de capacidad calorífica muestran un pico agudo en la vecindad de 0.77 K, consistente con la existencia de un orden magnético de largo alcance [77], debido a las limitaciones del equipo de medición no se puede observar esta transición en nuestros compuestos, pero se observa en el recuadro interior de

la figura 4.20 que existe una variación en la pendiente del momento magnético molecular conforme nosotros aumentamos en contenido de telurio, esto nos indica que puede haber algún cambio en la parte magnética de nuestros compuestos.

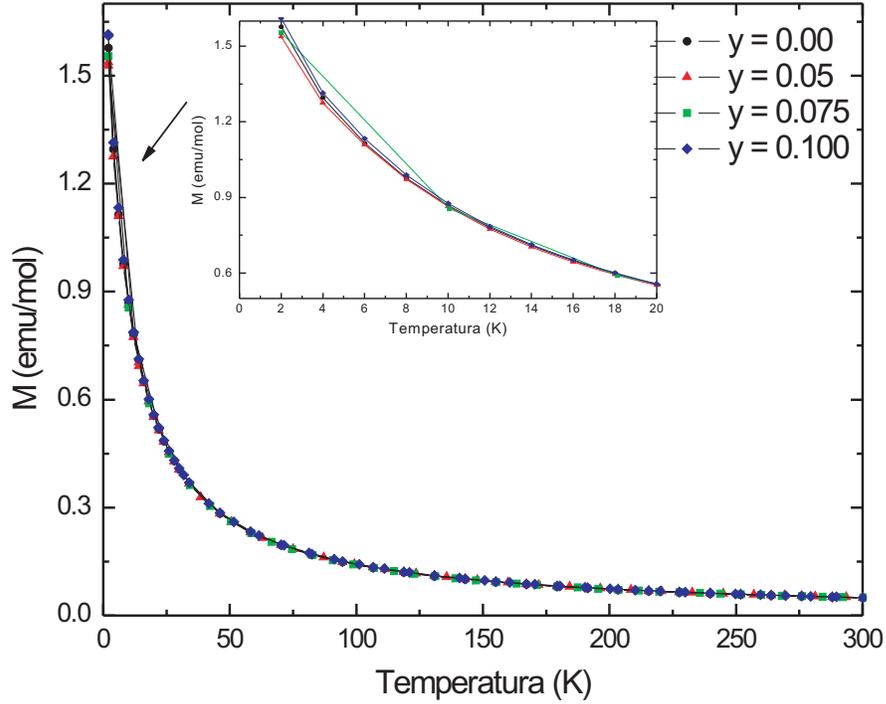


Figura 4.20: Curvas de magnetización en función de la temperatura para el sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ bajo un campo externo aplicado de 0.05 T.

Al graficar el inverso de la susceptibilidad magnética en términos de la temperatura (ver figura 4.21) se obtiene una línea recta la cual interseca al eje de la temperatura en la parte negativa, sugiriendo así un comportamiento antiferromagnético. De el análisis de regresión lineal se obtienen los siguientes parámetros: a) momento magnético efectivo (μ_{eff}) = $7.8\mu_B/Gd^{III+}$, el cual es cercano al valor esperado de $7.94\mu_B/Gd^{III+}$ obtenido para el ion libre de $Gd^8S_{7/2}$, y b) la temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) = -7.42 K. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Durand *et al.* [77] quien reportó $\mu_{eff} = 7.83 \mu_B$ y $\theta_{CW} = -7.3$ K [110].

En la tabla 4.5 se muestran los valores de la temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) y el momento magnético efectivo (μ_{eff}) en función del contenido de telurio. En esa tabla se observa que el valor de la θ_{CW} se incrementa ligeramente de -7.4 K ($y =$

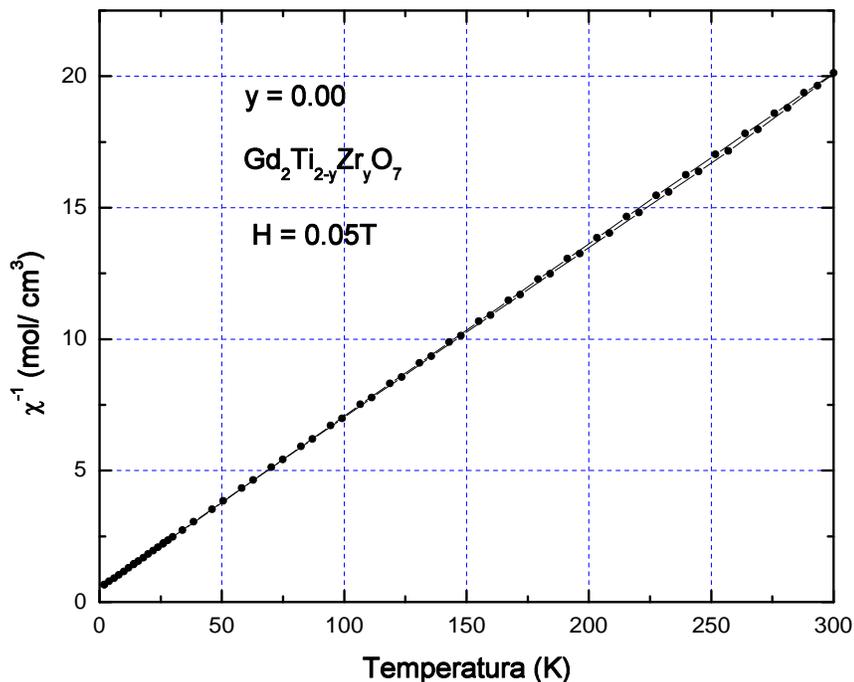


Figura 4.21: Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética molecular en función de la temperatura para el material $Gd_2Zr_2O_7$.

0.00) a -7.7 K ($y = 0.075$) es decir se incrementa un 5%; mientras que, para $y = 0.10$ la θ_{CW} disminuye a -7.4 K. En este último caso no se descarta que el teluro sustituya al Zr. En todos los casos, se observa que el valor del μ_{eff} se mantiene constante.

Tabla 4.5: Propiedades magnéticas del sistema $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ para $0.00 \leq y \leq 0.10$.

$y =$	$\mu_{efectivo}(\mu_B)$	$\theta_{CW}(K)$
0	7.79 ± 0.02	-7.42 ± 0.04
0.05	7.80 ± 0.02	-7.68 ± 0.02
0.075	7.79 ± 0.01	-7.65 ± 0.02
0.1	7.80 ± 0.01	-7.35 ± 0.02

Comparando estos resultados con los obtenidos en el sistema tipo pirocloro $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$, se observa que el efecto del teluro es más crítico sobre la θ_{CW}

de este último, los porcentajes de abatimiento de la θ_{CW} lo demuestran.

Para explicar el ligero incremento en el valor θ_{CW} , suponemos que en el sistema tipo fluorita, el principal efecto es la disminución en la longitud de enlace $Gd-Gd$ (ver tabla 4.2, refinamiento de Rietveld), si fuera efecto de vacancias como el observado en el sistema $Gd_2(Ti_{2-y}Te_y)O_7$, la θ_{CW} disminuiría. La inconsistencia de los valores obtenidos podría deberse también al desorden que esta presente en esta estructura.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Las conclusiones de los estudios reportados en esta tesis, relacionados con las propiedades estructurales y magnéticas de los compuestos pirocloros sintetizados a alta presión las podemos resumir en los siguientes puntos:

Síntesis a alta presión

- Los compuestos tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ (con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20) y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ (con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10) fueron sintetizados por primera vez por la técnica de altas presiones y altas temperaturas.

Difracción de rayos X - Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld:

- Mediante la técnica de difracción de rayos X se identificaron las fases cristalinas de las muestras. Para los compuestos $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.20 , se observa que la estructura cristalina de las muestras corresponde a la del tipo pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$; mientras que para los compuestos $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ con $y = 0.00, 0.05, 0.075$ y 0.10 , corresponden a una estructura tipo fluorita $Gd_2Zr_2O_7$ "F".
- A través del método de Rietveld usando el programa MAUD se cuantificó el porcentaje de fase presente en nuestros patrones de difracción de rayos X.
- Estudios de refinamiento de estructura cristalina por el método de Rietveld mostraron que el volumen de la celda unitaria se incrementa en los com-

puestos tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ mientras que en los compuestos tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ disminuye con el incremento de teluro. Para explicar el aumento y la disminución del parámetro de red a en el primer y segundo sistema, respectivamente, se sugiere que el Te^{4+} (0.97 Å en coordinación VI) sustituya a los iones de Ti^{4+} (0.605 Å en coordinación VI) en el primero; mientras que, en el segundo el Te^{4+} sustituya preferentemente a los iones de Gd^{3+} (1.053 Å, en coordinación VIII).

- Debido a que en el sistema $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ el ion de teluro ocupa los sitios de titanio, esta sustitución induce cambios significativos en el octaedro de TiO_6 debido al incremento en las longitudes de enlace del $Ti - O(1)$.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X:

- A través de medidas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de alta energía, se identificaron los orbitales químicos Gd 3d, Te 3d, Ti 2p y Zr 3d de los compuestos tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$. Para ambos sistemas se observa que la intensidad de los orbitales de Gd 3d, Ti 2p y Zr 3d disminuyen mientras que la del orbital Te 3d aumenta con el incremento de teluro.
- Por otra parte, se identifica que en ambos sistemas el orbital del Te 3d presenta una valencia mixta (Te^{6+}/Te^{4+}).

Espectroscopía Raman:

- Mediciones de espectroscopía Raman muestran los 6 modos activos Raman para el tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y los cuatro modos Raman en el tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$.
- También indican que el nivel de desorden en las muestras de $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ se incrementa significativamente conforme el Te va sustituyendo al Ti , de igual forma pasa con las muestras de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ donde los compuestos se encuentran en un estado desordenado tipo fluorita.
- La espectroscopía Raman indica que la sustitución de Te por Ti ocurre, efectivamente, en los sitios de este último, mientras que en el sistema de $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ la sustitución de Te se da tanto en Zr como en Gd .

- Las medidas de espectroscopía Raman en las muestras de $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ muestran un incremento significativo en la intensidad del ancho medio del pico (FWHM) del modo vibracional de $O - Gd - O$ y $Gd - O$ conforme se incrementa la sustitución del Te .

Propiedades magnéticas:

- Mediciones de magnetización en función de la temperatura mostraron que los compuestos tipo pirocloro $Gd_2Ti_{2-y}Te_yO_7$ y tipo fluorita $Gd_2Zr_{2-y}Te_yO_7$ tienen un comportamiento tipo Curie-Weiss en el intervalo de temperaturas estudiado. En ambos sistemas el momento efectivo del Gd se mantiene constante con un valor de $7.7\mu B/Gd^{3+}$.
- El valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss en nuestros dos sistemas sugiere un ordenamiento de tipo antiferromagnético.
- La temperatura de Curie -Weiss disminuye en el primer sistema de -9.6 a -8.1 K con el incremento de teluro, esta disminución sugerimos que está asociada a la longitud de enlace $Gd - Gd$, ya que se incrementa con el contenido de teluro, es decir las interacciones entre iones de Gd^{3+} , disminuye.

Bibliografía

- [1] D: P: Leusink, F. Coneri, M. Hoek, S. Turner, H: Idrissi, G. Van Tendeloo, H. Hilgenkamp, *APL Mat.*, **2**, 032101 (2014).
- [2] M J P Gingras, P A McClarty, *Rep. Prog. Phys.*, **77**, 056501 (2014).
- [3] R. E. Carbonio, J. Alonso, J. L. Martínez, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 361 (1999).
- [4] James D.S. Walker, John R. Hayes, Michael W. Gaultois, Esther Rani Aluri, Andrew P Grosvenor, *Journal of Alloys and Compounds*, **565**, 44–49 (2013).
- [5] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.*, **15**, 55–143 (1983).
- [6] B.D. Begg, N.J. Hess, D.E. McCready, S. Thevuthasan, W.J. Weber. *Journal of Nuclear Materials*, **289**, 188–193 (2001).
- [7] Hassan A K, Lévy L P, Darie C, Strobel P, *Phys. Rev B*, **67**, 214432 (2003).
- [8] P. K. Moon, H. L. Tuller *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1**, 199–202 (1990).
- [9] O Ofer, A Keren, J. Gardner, Y. Ren, W. A. MacFarlane *Phys. Rev B*, **82**, 092403 (2010).
- [10] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, L785 (2001).
- [11] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, Z. Hiroi, *Phys. Rev Lett.*, **87**, 187001 (2001).
- [12] W. J. Padilla, D. Mandrus, D. N. Basov *Phys. Rev B*, **66**, 035120 (2002).

- [13] R Kmiec, Z. Swiatkowska, J. Gurgul, M. Rams, A. Zarzycki, K. Tomala, *Phys. Rev B*, **74**, 104425 (2006).
- [14] M. T. Causa, G. Alejandro, M. Tovar, P. G. Pagliuso, C. Rettori, S. B. Oseroff, y M. A. Subramanian, *Journal of Applied Physics*, **85**, 8, 5408–5410 (1999).
- [15] R. A. McCauley, *J. Appl. Phys*, **51**, 290 (1980).
- [16] A. Byström, *Ark. Kemi Min. Geol.*, **18A**, 1. (1945).
- [17] E. Aleshin, R Roy, *Journal of American Ceramic Society*, **42**, 18–25 (1962).
- [18] A. W. Sleight, *Inorgan. Chem.*, **7**, 1704 (1968).
- [19] J Pannetier, J Lucas. *Mater Res Bull*, **5**, 9, 797–805 (1970).
- [20] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagemuller, *Mater Res Bull*, **6**, 12, 1305–1315 (1971).
- [21] C. Cosio, *Análisis estructural y electrónico de un sistema magnéticamente frustrado por geometría*, Ph.D. Thesis, México, D.F, UNAM (2011).
- [22] H.S. Horowitz, J.M. Longo, J.T. Lewandowski, *Mater Res Bull*, **16**, 5, 489–496 (1981).
- [23] P. K. Moon, *Electrical Conductivity and Structural Disorder in $Gd_2Ti_2O_7$ - $Gd_2Zr_2O_7$ and $Y_2Ti_2O_7$ - $Y_2Zr_2O_7$ Solid Solutions*, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1988.
- [24] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, *Can. J. Chem.*. **47**, 971–990 (1969).
- [25] L.H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim Acta*, **2**, 155 (1952).
- [26]] R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, **25**, 925–946 (1969).
- [27] R. B Roth, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **56**, 17–25 (1956).
- [28] M.A. Subramanian, A.W. Sleight; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, editor: K. A. Schneider, Elsevier Science, New York, p. 225 (1993).

- [29] T. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf, *Phys.Stat.Sol.*, **A58**, 115–125 (1980).
- [30] T. Uehara, K- Koto, F- Kanamaru, H Horiuchi, *Solid State Ionics*, **23**, 1–2, 1–149 (1987).
- [31] G. L. Catchen y T. M. Rearick, *Phys. Rev B*, **52**, 9890 (1995).
- [32] J. Wang, A. Nakamura, M Takeda, *Solid State Ionics*, **164**, 3–4, 185–191 (2003).
- [33] R. C. Ewing, W. J. Weber y J. Lian, *J. Appl. Phys.*, **95**, 5949 (2004).
- [34] B. J Wuensch y K. W Eberman, *JOM* , **52**, 19 (2000).
- [35] C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, E. Prince, *J. Solid State Chem.*, **117**, 108 – 121 (1995).
- [36] J. Lian, L. Wang, J. Chen, K. Sun, R. C. Ewing, J. M. Farmer, L. A. Boatner, *Acta Mater.*, **51**, 1493 (2003).
- [37] M.P van Dijk, K.J de Vries, AJ Burggraaf , *Solid State Ionics*, **9–10, Part 2**, 913–919 (1983).
- [38] J. Lian, L.M. Wang, R.G. Haire, K.B. Helean, R.C. Ewing, *Nuclear Inst and Methods in Physics Research B*, **218**, 236–243 (2004).
- [39] K. E. Sickafus, L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K. J. McClellan, T. Hartmann, *Science*, **289**, 748–751 (2000).
- [40] P.K. Moon, H.L Tuller, *Solid State Ionics*, **28–30, Part 1**, 470–474 (1988).
- [41] P. K. Moon and H. L. Tuller, *Sens Actuators B*, **1**, 199 (1990) .
- [42] M. Oueslati, M. Balkanski, P.K. Moon, and H.L. Tuller, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **135**, 199 (1989) .
- [43] C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Slatick, E. Prince, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, **293**, 349 (1990).
- [44] L. Minervini, R. W. Grimes, y K. E. Sickafus, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1873 (2000).

- [45] Jung Min Sohn, Myoung Rae Kim, Seong Ihl Woo, *Catalysis Today*, **83**, 289–297 (2003).
- [46] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Physical Electronics Division, (1992).
- [47] H. Chermette, D. Pertosa, F.M. Michelcalendini, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 240 (1980).
- [48] M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **195**, 429 (1988).
- [49] J. Christopher, C.S. Swamy, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4966 (1991).
- [50] J. Chen, J. Lian, L. M. Wang, and R. C. Ewing, R.G. Wang y W Pan, *PRL*, **88**, 10, (2002).
- [51] M.T. Vandenborre, E Husson, *Journal of Solid State Chemistry*, **50(3)**, 362–371 (1983).
- [52] M. Mori, G. M. Tompsett, N. M.Sammes, E. Suda, Y. Takeda, *Solid State Ionics*, **158**, 79–90 (2003).
- [53] Surajit Saha, D. V. S. Muthu, C. Pascanut, N. Dragoe, R. Suryanarayanan, G. Dhahenne, A. Revcolevschi, Sukanta Karmakar, Surinder M. Sharma, y A. K Sood, *Physical Review B*, **74**, 064109 (2006).
- [54] M. Maczka, J. Hanuza, K. Hermanowicz, A.F. Fuentes, K. Matsuhira, Z. Hiroi, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 537 (2008).
- [55] M.T. Vandenborre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel, *J. Raman Spectrosc.*, **14**, 63 (1983).
- [56] S. Brown, H.C. Gupta, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, *J. Raman Spectrosc.*, **34**, 240 (2003).
- [57] H.C. Gupta, S. Brown, *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 2205 (2003).
- [58] Florence Boulc'h, Elisabeth Djurado, *Solid State Ionics*, **157**, 335 (2003).
- [59] B.P. Mandal, M. Pandey, A.K Tyagi, *Journal of Nuclear Materials*, **406**, 238–243 (2010).

- [60] B.P. Mandal, Nandini Garg, S.M. Sharma, A.K Tyagi, *Journal of Nuclear Materials*, **392**, 95–99 (2009).
- [61] W. J. Weber and T. R. C. Ewing, *Science*, **289**, 2051 (2000).
- [62] F.X. Zhang, J.W. Wang, J. Lian, M.K. Lang, U. Becker, R.C. Ewing, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045503 (2008).
- [63] M. Lang, F.X. Zhang, J. Lian, C. Trautmann, Z. Wang, R.C. Ewing, *J. Mater. Res.*, **24**, 132 (2009).
- [64] M. Lang, J. Lian, J. Zhang, F.X. Zhang, W.J. Weber, C. Trautmann, R. Neumann, R.C. Ewing, *Phys. Rev. B*, **79**, 1 (2009).
- [65] F.X. Zhang, B. Manoun, S.K. Saxena, C.S. Zha, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 181906 (2005).
- [66] Karla J. Moreno, Antonio F Fuentes, Mirosław Maczka, Jerzy Hanuzab, Ulises Amador, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 3805–3813 (2006).
- [67] B.P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S.K. Deb, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2643–2648 (2007).
- [68] Greedan, J.E., *Journal of Materials Chemistry*, **11(1)**, 37–53 (2001).
- [69] Ramirez, A.P., *Nature*, **421(6922)**, 483–483 (2003).
- [70] J. E. Greedan, *Journal of Alloys and Compounds*, **408**, 444 (2006).
- [71] N. Taira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 6983 (1999).
- [72] P. Bonville, J. A. Hodges, M. Ocio, J. P. Sanchez, P. Vulliet, S. Sosin y D. Braithwaite, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7777 (2003).
- [73] J. B. Thomson, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Journal American Chemical Society*, **118**, 1129 (1996).
- [74] Y. Shimakawa, Y. Kubo, N. Hamada, J. D. Jorgensen, Z. Hu, *Phys Rev B*, **59**, 10, 1249 (1999).
- [75] M. K. Haas, R. J. Cava, M. Avdeev, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B*, **66**, 10, 6217 (2002).

- [76] A.V. Shlyakhtina, M.V. Boguslavskii Knotko, S.Y. Stefanovich, I.V. Kolbanev, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova, *Solid State Ion.*, **178**, 59 (2007).
- [77] Alice M Durand, Peter Klavins and L R Corruccini, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** 235208 (2008).
- [78] A. Ali Biswas, Y.M Jana, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 3202–3209 (2011).
- [79] F. B. Zhang, Q. J. Li, Z. Y. Zhao, C. Fan, S. J. Li, X. G. Liu, X. Zhao, X. F. Sun, *Phys Rev B*, **89**, 094403 (2014).
- [80] A. P. Ramirez, B S Shastry, A Hayashi, J J Krajewski, D A Huse y R J Cava, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 067202 (2002).
- [81] Y. Moritomo, T. Katsufuji, S. Cheong, *Phys Rev B*, **63**, 10, 144425-1 (1990).
- [82] D. Huiling, X. Yao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63**, 10, 2123 (2002).
- [83] R. Serway, *Física*, Mc Graw Hill, Tomo **II** (1998).
- [84] S. T. Bramwell, M. N. Field, M. J. Harris, I. P. Parkin, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 483 (2000).
- [85] J. S. Gardner, *Phys. Rev. Lett*, **82**, 1012 (1999).
- [86] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B*, **64**, 224416 (2001).
- [87] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 64 (1969).
- [88] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H.-R. Wenk, *Z. Kristallogr.*, **26**, 125–130 (2007).
- [89] J. F. Watts, *Surface Science Techniques*, Editores J.M. Walls y R. Smith, Pergamon (1994).
- [90] H. D. Hagstrum, J. E. Rowe, J. C. Tracy, *Experimental methods in catalytic research*, **3**, R. B. Anderson y P. T. Dawson (eds) , Academic Press (1976).
- [91] C. D. Wagner, *Practical Surface Analysis*, vol. **1**, 2a. edicion, J. Wiley and son (1990).

- [92] Chung D H, Buessem W. R., Vahldiek F. W., *Anisotropy in Single crystal refractory compounds*, **217** (1968).
- [93] E. I. Solomon, *et al.*, *Coordination chemistry reviews*, **249**, 229–253 (2005).
- [94] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751–767 (1976).
- [95] P. Velasco, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz, J.M. de Paoli, *Phys. Rev. B* **64**, 184436 (2001).
- [96] Toshihiro Moriga, Akira Yoshiasa, Fumikazu Kanamaru and Kichiro Koto. Masahiro Yoshimura and Shigeoyuki Somiya: *Solid State Ionics*, **31**, Issue 4, January 1989, Pages 319–328.
- [97] D. Michel, M.P.Y. Jorba and R. Collongues, *J. Raman Spectrosc.*, **5**, p. 163 (1976).
- [98] A. Garbouta, S. Bouattoura, A.M. Botelho do Regob, A. Ferrariab, A.W. Kolsia. *Journal of Crystal Growth*, **304**, 374–382 (2007).
- [99] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, version 3.3 (Web Version), [<http://srdata.nist.gov/xps/S>, 2003] .
- [100] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, J.E. Millenberg, Handbook of The X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1979.
- [101] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley, New York, 1983.
- [102] N. Dewan, K. Sreenivas, V. Gupta, *Sens. Actuator A: Phys.*, **147**, 115–120 (2008).
- [103] T.T.A. Lummen, I.P. Handayani, M.C. Donker, D. Fausti, G. Dhalenne, P. Berthet, A. Revcolevschi, P.H.M. van Loosdrecht, *Phys. Rev. B*, **77**, 214310 (2008).
- [104] M. Maczka, M.L. Sanjuán, A.F. Fuentes, L. Macalik, J. Hanuza, K. Matsuhira, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B*, **79**, 214437 (2009).

- [105] F.X. Zhang, J. Lian, J.M. Zhang, K.J. Moreno, A.F. Fuentes, Z. Wang, R.C. Ewing, *J. Alloys Compd.*, **494**, 34–39 (2010).
- [106] H.C. Gupta, et al., *J. Mol. Struct.*, **937**, 136–138 (2009).
- [107] B.P. Mandal, N. Garg, S.M. Sharma and A.K. Tyagi, *Solid State Chem.*, **179**, p. 1999 (2006).
- [108] F.X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, Jingzhu Hu and S.K. Saxena, *Phys. Rev. B*, **76**, p. 214104 (2007).
- [109] N. P. Raju, M. Dion, M. J. P. Gingras, T. E. Mason, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **59**, 14 489 (1999).
- [110] Cashion J D, Cooke A H, Leask M J M, Thorp T L and Wells M R, *J. Mater. Sci.*, **3**, 402 (1968).
- [111] B. Vijaya Kumar, Radha Velchuri, V. Rama Devi, G. Prasad, B. Sreedhar, C. Bansal, M. Vithal, *J. Appl. Phys.*, **108**, 044906 (2010).
- [112] Jason S. Gardner, Michel J. P. Gingras, and John E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 53 (2010).