



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN REDES MAGNÉTICAS DE
ÓXIDOS CON ESTRUCTURA DE WEBERITA LN_3TAO_7 (LN = Y, GD
Y DY)”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JOSÉ FRANCISCO GÓMEZ GARCÍA

TUTOR
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. LAURO BUCIO GALINDO, INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

Primer vocal: Dr. Edilso F. Reguera Ruíz

Segundo vocal: Dr. Francisco Morales Leal

Tercer vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo

Secretario: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Agradecimientos:

Estoy muy agradecido con el Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por todo el apoyo que ha otorgado hacia la realización de este proyecto así como toda la confianza depositada en el sustentante.

Agradecimiento especial al comité tutor integrado por los doctores Lauro Bucio Galindo y Roberto Escudero Derat, pues sin su apoyo y consejo este trabajo no pudo haberse consolidado.

Agradezco también a los miembros del jurado: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, Dr. Francisco Morales Leal, Dr. Edilso Reguera Ruiz y Dr. Lauro Bucio Galindo por su apoyo, consejo y críticas hacía este trabajo, los cuales, sin duda alguna, fueron de gran valor y utilidad.

Agradecimiento también al Dr. Israel Betancourt del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su apoyo en las mediciones de espectroscopia de impedancia.

Agradecimiento al Dr. Alejandro Durán del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, por su apoyo en las mediciones dieléctricas y de polarización eléctrica.

Agradecimiento a la Q. I. Cecilia Salcedo Luna de la USAI-Facultad de Química UNAM, por su ayuda en la medición de los patrones de difracción de rayos X.

Este trabajo se realizó gracias a la beca de estudios de doctorado número 223385 otorgada por el CONACyT de México.

Parte de este trabajo se realizó con ayuda del proyecto PAPIIT IN-214313.

Trabajos publicados

Publicaciones en revistas de circulación internacional:

- Spin glass behavior in the $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ ($0 \leq x \leq 1$) system. J. Francisco Gomez-Garcia, Roberto Escudero, Gustavo Tavizon. *Journal of Solid State Chemistry*, (2014), 217, 42-49. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.04.029.

Participación en congresos:

- Poster: Spin glass behavior in the weberite related structure $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$. José Francisco Gómez García, Gustavo Tavizón, Alejandro Durán, Roberto Escudero. APS 2013 March Meeting. Marzo de 2013.
- Oral: Propiedades magnéticas y eléctricas del sistema $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. J-Francisco Gómez-García, Gustavo Tavizón Alvarado. 49° Congreso Mexicano de Química. Septiembre de 2014.
- Poster: Estudio sobre la estructura cristalina y propiedades eléctricas de la solución sólida $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. J. Francisco Gómez-García, G. Tavizón, L. Bucio, A. Durán. VII Congreso Nacional de Cristalografía. Mayo de 2014.
- Poster: Spin glass behavior on $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ system with $x = 0, 0.33$ and 0.66 . J. Francisco Gómez-García, Gustavo Tavizón. Encuentro académico QuimiUNAM 2013.
- Poster: Estructura y propiedades magnéticas del sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$. J-Francisco Gómez-García, Melisa Angeles Rosas, Gustavo Tavizón Alvarado. 47° Congreso Mexicano de Química. Septiembre de 2012.

Este proyecto se realizó en los laboratorios F-103 y F-104 de la Facultad de Química, durante el periodo de agosto de 2010 a junio de 2014.

Índice

Resumen.....	1
Abstract	2
Introducción	3
La weberita $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	3
La estructura tipo weberita.....	4
Algunas propiedades de los compuestos con ETW.....	7
El refinamiento por el método de Rietveld.....	8
La espectroscopia de impedancia	11
Análisis de los espectros de impedancia.....	13
El transporte eléctrico.....	15
Primera ley de Fick	15
Difusión y conductividad: la relación de Nernts-Einstein	18
Propiedades de los ferroeléctricos.....	20
Magnetismo en las sustancias.....	23
Diamagnetismo y paramagnetismo	23
Interacciones entre momentos magnéticos	27
Orden magnético.....	29
La frustración magnética por geometría.....	32
Los vidrios de espín	35
Desorden en los vidrios de espín	35
Interacciones que no producen OMLA	36
Modelos de los vidrios de espín	36
Fenomenología de los vidrios de espín	39
Planteamiento del problema	43
Hipótesis.....	45
Objetivos	46
Objetivo principal	46
Objetivos particulares	46

Síntesis de los compuestos	47
Síntesis por el método de estado sólido convencional.....	47
Identificación de fases cristalinas.....	48
Caracterización estructural	52
Refinamiento por el método de Rietveld.....	52
Caracterización eléctrica	66
Espectroscopia de impedancia.....	66
Pruebas dieléctricas y de polarización eléctrica	73
Caracterización magnética	80
Mediciones magnéticas en DC	80
Mediciones magnéticas en AC	89
Conclusiones	100
Apéndices	102
Relación de las immitancias con la impedancia	102
Difracción de rayos X.....	104
Resultados de refinamiento	105
Gráficas de refinamiento.....	106
Tablas de datos cristalográficos	110
Resultados de la espectroscopia de impedancia	115
Resultados de medición de permitividad eléctrica	123
Ajustes de Curie-Weiss para los datos de susceptibilidad magnética	130
Medidas magnéticas en AC.....	133
Ajustes a los diagramas de Argant	134
Bibliografía	136

Resumen

En este trabajo se muestra la investigación realizada en dos sistemas ($Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ y $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ con $x = 0, 0.33, 0.66, 1.0, 1.33, 1.66, 2.0, 2.33, 2.66$ y 3.0) con estructura tipo weberita, sintetizados por el método de estado sólido convencional. Por las características estructurales de los compuestos se espera que existan acoplamientos magnéticos no convencionales asociados a la frustración magnética y, considerando la composición química, se espera que los cambios en las propiedades magnéticas de los compuestos se correlacionen con la composición de cada sistema.

Los compuestos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X y un posterior refinamiento estructural realizado por el método de Rietveld con el software libre GSAS. Los resultados mostraron que los dos sistemas forman soluciones sólidas en todo el intervalo de composición estudiado.

Las propiedades de transporte eléctrico se determinaron por espectroscopia de impedancia, mostrando que el mecanismo de transporte es iónico, con O^{2-} como principal portador de carga y el transporte se realiza vía interior de los granos. Las propiedades dieléctricas y de polarización eléctrica mostraron que algunos compuestos muestran una fase ferroeléctrica a $25\text{ }^\circ\text{C}$, pero no se pudo determinar la evolución de estas fases como función de la temperatura.

Las propiedades magnéticas se determinaron tanto en modo DC como en AC, develando que los compuestos del sistema $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ presentan un comportamiento de Curie-Weiss con interacción antiferromagnética y un comportamiento mixto para el sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$: para compuestos con composiciones ricas en Dy^{3+} se aprecia un comportamiento de vidrio de espín mientras que para las composiciones ricas en Y^{3+} el comportamiento es del tipo Curie-Weiss, también con una débil interacción antiferromagnética.

Se realizaron interpretaciones más exhaustivas para los datos de susceptibilidad magnética en AC, con el propósito de entender cómo la composición química afecta las propiedades magnéticas de los sistemas, de esta forma se concluyó que el mecanismo, por el cual los compuestos adquieren el estado de vidrio de espín, es el mismo para todos los sistemas en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 1.0$, aunque permanece desconocido dada la naturaleza no convencional con la que el compuesto Dy_3TaO_7 forma un vidrio de espín.

Abstract

This work presents the structural, electrical and magnetic properties of $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ and $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ systems with $x = 0.0, 0.33, 0.66, 1.0, 1.33, 1.66, 2.0, 2.33, 2.66$ and 3.0 which crystalizing in weberite-type structure. Due to space group symmetry and chemical composition, non-conventional magnetic couplings are expected as magnetic frustration reached by geometry or structural disorder. The changes on magnetic properties could be correlated with chemical composition in each system.

The structural characterization was performed by X-ray diffraction and further Rietveld structural refinement was done using GSAS software. The behavior on the lattice parameters against chemical composition showed that the systems are solid solutions in all study range.

Electrical properties were measured by impedance spectroscopy, ionic conductivity was the main mechanism of electrical transport and the ion O^{2-} was the main charge carrier. It was possible to identify that the ionic transport takes place via grain boundary. Dielectric and electric polarization measurements showed the presence of ferroelectric phase in some compounds but it was not possible to set the transition temperature for this phenomena and could take place near $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Magnetic properties carried out in DC and AC modes showed that the $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ system displays a Curie-Weiss behavior with antiferromagnetic coupling but the properties of $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ system are mixed: The compounds rich in Dy^{3+} ions present a spin glass behavior and the compounds rich in Y^{3+} ions present a Curie-Weiss behavior with antiferromagnetic coupling.

For the spin glass compounds we performed analysis on the relaxation times against the temperature in order to identify how the spin glass state takes place in the system and we notice that the mechanism is the same in all compounds where $0 \leq x \leq 1.0$ although remains unknown if we consider that de Dy_3TaO_7 is a non-conventional spin glass.

Introducción

La weberita $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$

El mineral de $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ fue descubierto en Ivigtut, Groenlandia, por Theobald Weber, en cuyo honor se nombró después como weberita (Bogvad, 1938). En 1944 Byström se encargó de determinar la estructura cristalina de este mineral, asignándole el grupo espacial ortorrómbico *Imma* (No. 74) (L. Cai & Nino, 2009).

Una gran variedad de compuestos presentan la estequiometría $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (donde A y B son cationes y X es un anión generalmente óxido o fluoruro) con el grupo espacial *Imma*, por lo que la weberita se considera una estructura representativa para este grupo de compuestos. Esta estructura también se considera como una superestructura tipo fluorita (A_2X_2) deficiente de aniones. Igualmente, otro tipo de estructuras poseen la misma estequiometría, como las perovskitas laminares o los pirocloros; de hecho, son muy pequeñas las diferencias entre cationes que determinan una estructura pirocloro o weberita (L. Cai, Arias, & Nino, 2011).

En la tabla 1 se muestran las posiciones atómicas que ocupan los átomos dentro de la celda unitaria de una weberita. Lo más relevante de esta estructura es que posee dos sitios cristalográficos para cada cation A y B. De hecho la coordinación del cation A en el sitio *4d* es cúbica distorsionada, mientras que para aquél en el sitio *4a* es de bipirámide hexagonal (coordinación 8 también). Para los cationes B, ambos poseen una coordinación octaédrica con sus primeros vecinos (L. Cai & Nino, 2009). Cabe mencionar que el arreglo de cationes A y B dentro de esta estructura es de tipo centrado en las caras, muy similar al que poseen los cationes de la estructura fluorita.

Tabla 1. Datos cristalográficos de la estructura weberita con grupo espacial *Imma*. Tomada de Cai (L. Cai & Nino, 2009).

Átomo	Sitio de Wyckoff	Simetría del sitio	Posiciones atómicas		
			x/a	y/b	z/c
A1	<i>4d</i>	2/m	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
A2	<i>4a</i>	2/m	0	0	0
B1	<i>4c</i>	2/m	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
B2	<i>4b</i>	2/m	0	0	$\frac{1}{2}$
X1	<i>8h</i>	m	0	y	Z_{X1}
X2	<i>16j</i>	1	X_{X2}	Y_{X2}	Z_{X2}
X3	<i>4e</i>	mm2	0	$\frac{1}{4}$	Z_{X3}

La estructura weberita tiene un gran potencial para alojar a diversos tipos de cationes dentro de sí, así como de emular otro tipo de arreglos cristalinos, como los encontrados en los bronceos de tungsteno. Este tipo de versatilidad las hace interesantes desde el punto de vista magnético, puesto que pueden existir diversos tipos de arreglos de cationes magnéticos dentro de su celda unitaria (L. Cai & Nino, 2009).

La estructura tipo weberita

La estructura weberita presenta una amplia variedad de modificaciones, tanto estructurales como estequiométricas, las cuales se denominan estructuras tipo weberita (ETW). Este trabajo se centra en una ETW particular, la cual es una variante estequiométrica con fórmula Ln_3MO_7 (donde Ln es un lantánido trivalente y B es un cation pentavalente como Os^{5+} , Re^{5+} , Ru^{5+} , Mo^{5+} , Ir^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} o Ta^{5+}). En este tipo de compuesto un cation Ln^{3+} ocupa indistintamente los sitios A2 y B2 de la weberita ideal, haciéndolos cristalográficamente equivalentes (en consecuencia el grupo espacial se modifica). Tomando como referencia a la weberita convencional, la fórmula de este compuesto sería $\text{Ln}_2(\text{LnM})\text{O}_7$.

Esta ETW posee capas de octaedros BO_6 y cubos distorsionados LnO_8 , muy similar a las coordinaciones encontradas en la weberita ideal; adicionalmente, entre estas capas, es posible encontrar otras de poliedros LnO_7 . La principal diferencia, entre la estructura tipo y la estructura ideal, es que la ETW no presenta una red tridimensional de octaedros BO_6 (sólo presenta cadenas de estos) a diferencia de la estructura ideal (L. Cai & Nino, 2009). Una celda unitaria de esta ETW puede apreciarse en la figura 1.

La estructura cristalina de esta ETW fue determinada primeramente por Allpress y Rossell, quienes asignaron tres tipos de estructuras, dependiendo del tamaño de los cationes Ln^{3+} que alojaran. Para cationes grandes se encontró un grupo espacial $Cmcm$; para cationes medianos el grupo espacial asignado fue $C222_1$ (que es un subgrupo de $Cmcm$) y, finalmente, para cationes pequeños se obtuvieron estructuras cúbicas de tipo fluorita con grupo espacial $Fd-3m$, estas últimas ya no se consideran ETW (Rossell & Allpress, 1979; Rossell, 1979).

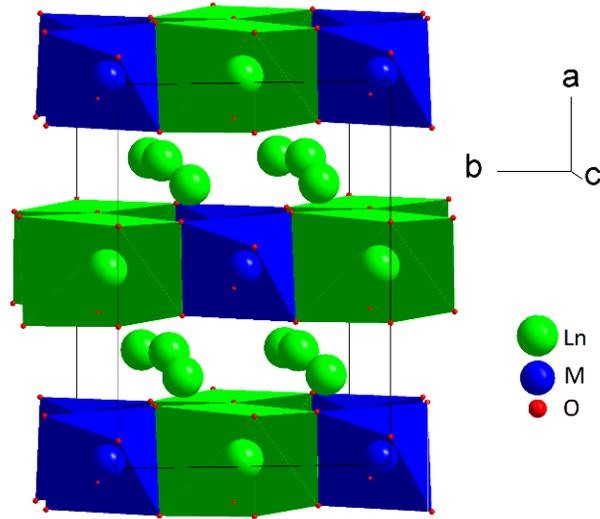


Figura 1. Estructura cristalina de la ETW. En azul se aprecian los octaedros MO_6 y en verde los cubos deformados LnO_8 . Entre las capas de estos poliedros se muestran los cationes (sin poliedro) Ln^{3+} con coordinación siete.

Las principales características estructurales de los dos tipos de ETW, radican en el orden de una vacancia de oxígeno y el orden entre cationes M^{5+} y Ln^{3+} , los cuales están ausentes en la estructura tipo fluorita. El orden de cationes permite observar un arreglo de octaedros MO_6 unidos por las aristas que forman cadenas paralelas al eje c de la ETW. Estas cadenas de octaedros presentan configuraciones de zigzag diferentes: para el grupo espacial $C222_1$ el zigzag se observa en el plano (101), mientras que para el grupo espacial $Cmcm$ se observa en el plano (011) (W. T. Fu & IJdo, 2009). En la figura 2 podemos observar estas diferencias entre los dos tipos de ETW.

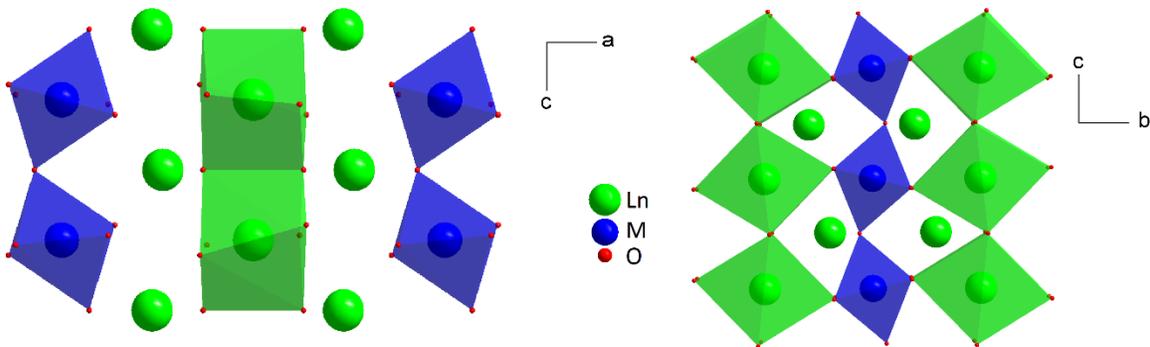


Figura 2. Diferentes configuraciones de las cadenas en zigzag para los octaedros MO_6 . Izquierda: configuración para el grupo espacial $C222_1$. Derecha: configuración para el grupo espacial $Cmcm$.

De los compuestos que adoptan ETW, la familia con Nb ha sido estudiada ampliamente desde el punto de vista estructural, mostrando una gran variedad de grupos espaciales como: $Pnma$ para La_3TaO_7 (Kahn-Harari, Mazerolles, Michel, & Robert, 1995), $Pmcn$ a bajas temperaturas y $Cmcm$

a altas temperaturas para Nd_3NbO_7 (L. Cai & Nino, 2011); $Cm2m$ a bajas temperaturas y $Cmcm$ a altas para Gd_3NbO_7 (L. Cai, Denev, Gopalan, & Nino, 2010) y $C222_1$ para la familia Ln_3NbO_7 donde $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Y (L. Cai & Nino, 2007). En aquellas estructuras donde la simetría cambia con la temperatura se han reportado, además, cambios de fase de tipo ferroeléctrico (L. Cai et al., 2010; L. Cai & Nino, 2007).

Otra serie de compuestos, tal como Pr_3MO_7 con $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ o Sb , ha mostrado una estructura con grupo espacial $Cmcm$ (Vente, Helmholtz, & IJdo, 1994). Para las ETW de tántalo, el trabajo de Wakeshima y colaboradores es bastante amplio, asignando el grupo espacial $Cmcm$ para las weberitas con La, Pr y Nd ; $C222_1$ para aquellas con $\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ y Ho , y para aquellas con $\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ o Lu el grupo espacial que les asignaron fue $Fm-3m$ (el grupo espacial de la fluorita) (Wakeshima, Nishimine, & Hinatsu, 2004).

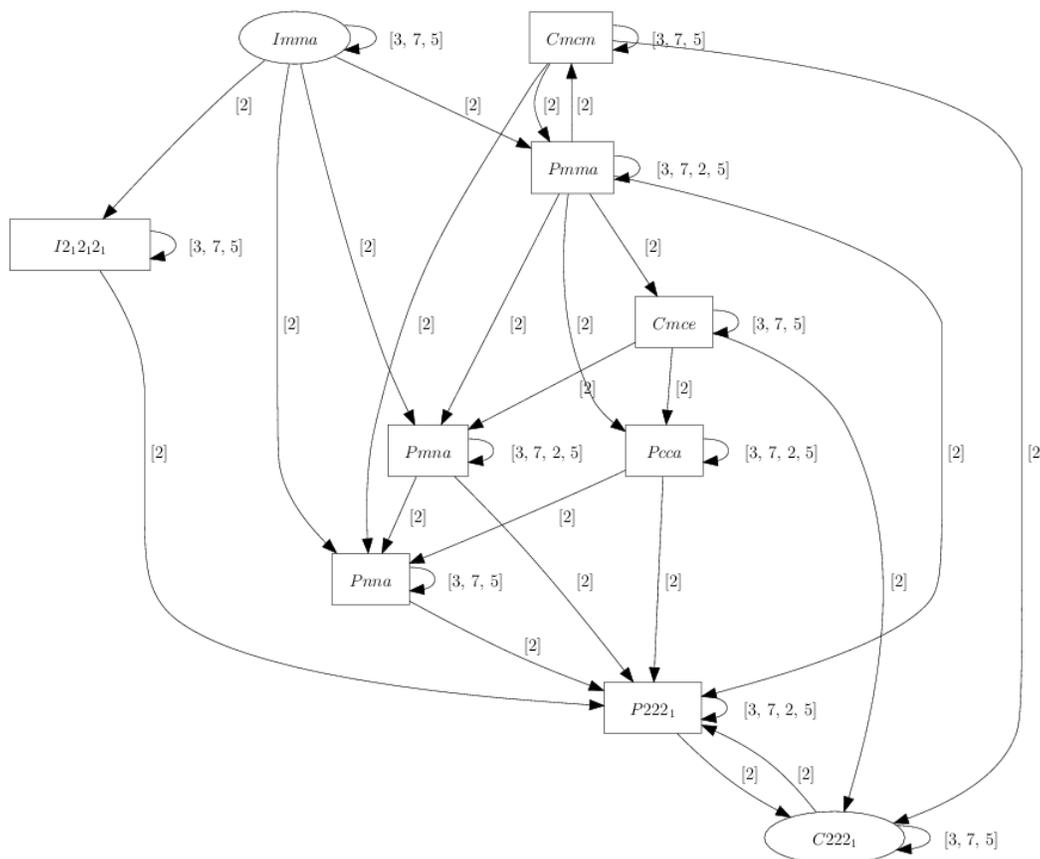


Figura 3. Subgrupos espaciales asociados con aquel de la estructura weberita. Los grupos espaciales de la ETW están relacionados. Figura construida con el software SUBGROUPGRAPH (Ivantchev, Kroumova, Madariaga, Pérez-Mato, & Aroyo, 2000).

Existen relaciones de grupo-subgrupo entre el grupo espacial de la weberita ideal y aquellos propuestos para la ETW. Estas relaciones se muestran en la figura 3 y se obtuvieron en el servidor de cristalografía de Bilbao (Mois I Aroyo, Kirov, Capillas, Perez-Mato, & Wondratschek, 2006; Mois I Aroyo et al., 2006) con ayuda del programa SUBGROUPGRAPH (Ivantchev et al., 2000). El grupo $Cm2m$ no aparece en estas relaciones sin embargo también es un subgrupo de $Cmcm$ (Hahn, 2005).

Algunas propiedades de los compuestos con ETW

Quizás las propiedades magnéticas son una de las características físicas de estas ETW que más atraen la atención de los investigadores. Debido a la naturaleza de la estructura cristalina de estos compuestos, múltiples redes magnéticas pueden plantearse, un ejemplo es el efecto cuasi unidimensional que pueden tener las cadenas de octaedros MO_6 cuando M es un ion magnético y Ln es no magnético. Lam y colaboradores concluyeron que este efecto es determinante en el mecanismo de acoplamiento de los momentos magnéticos de iones de Ru y Os (Robert Lam, Wiss, & Greedan, 2002). Otros investigadores mezclan iones con electrones desapareados en orbitales d con aquellos que poseen electrones desapareados en orbitales f y han encontrado comportamientos de vidrio de espín para Pr_3ReO_7 (R Lam, 2003), transiciones complejas cuando $M = Re$ (Hinatsu, Wakeshima, Kawabuchi, & Taira, 2004), acoplamiento antiferromagnético en Nd_3IrO_7 (Nishimine, Wakeshima, & Hinatsu, 2004) y en Nd_3MoO_7 (Nishimine, Wakeshima, & Hinatsu, 2005), dobles transiciones: ferromagnética y vidrio de espín en Nd_3OsO_7 (Plaisier, Drost, & IJdo, 2002). Otra metodología implica tener un cation no magnético en el sitio M y variar el cation magnético en la posición de Ln, como en el trabajo de Wakeshima y colaboradores, donde encontraron acoplamiento antiferromagnético para Dy_3TaO_7 (Wakeshima et al., 2004).

Las propiedades ferroeléctricas también han sido material de investigación (L. Cai et al., 2010; L. Cai & Nino, 2007; L. U. Cai, 2010), además de las propiedades espectroscópicas que presenta el sistema de Y_3TaO_7 dopado con Eu, Er o Yb (Walasek, Zych, Liqiong, Zhang, & Wang, 2007).

La actividad fotocatalítica también ha sido estudiada (Abe et al., 2004), siendo enfocada ésta hacia la conversión de agua en H_2 y O_2 . Se cree que los octaedros NbO_6 en muchos compuestos (no sólo las weberitas) son piezas fundamentales en el proceso catalítico de esta conversión (Asai, Camargo, Kakihana, & Osada, 2000; Takahashi, 1999; Yoshino, Kakihana, Cho, Kato, & Kudo, 2002; Yoshioka, Petrykin, Kakihana, Kato, & Kudo, 2005).

También se han propuesto como candidatos para electrolitos de celdas de combustible de óxido sólido (Preux et al., 2010). Como puede leerse, las weberitas son sistemas estructuralmente complejos con un conjunto de propiedades eléctricas y magnéticas que hacen que su investigación abarque muchas áreas de trabajo.

El refinamiento por el método de Rietveld

El refinamiento estructural por el método de Rietveld es una herramienta muy útil cuando se busca realizar una caracterización detallada de los parámetros cristalinos que son obtenidos a partir de resultados experimentales (Pecharsky & Zavalij, 2005).

El método de Rietveld es un ajuste por cuadrados mínimos, entre el patrón de difracción observado y un patrón calculado a partir de un modelo conocido (Rietveld, 1969). El patrón calculado, además de considerar los datos cristalinos, toma en cuenta, también, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales e incluso la forma y orientación de los cristalitas dentro de la muestra (Järvinen, 1993). La ventaja que brinda este método es la posibilidad de obtener datos cristalográficos con gran precisión (como parámetros de red, posiciones atómicas u ocupaciones cristalográficas por mencionar algunos) y no sólo una identificación de fases por comparación con patrones conocidos y reportados.

Es necesario aclarar que el método de Rietveld es un método para refinar estructuras cristalinas, pero no es un método, *per se*, para resolver dichas estructuras, sin embargo es parte importante después de su solución. El modelo inicial es parte fundamental pues un buen refinamiento necesita un modelo inicial adecuado.

A grandes rasgos, el ajuste por este método busca minimizar una cantidad residual llamada S_y , la cual está definida por la ecuación 1 y que relaciona la diferencia entre el patrón de difracción observado con aquel calculado.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{ecuación 1}$$

De la ecuación anterior w_i es igual a $1/y_i$; y_i es la intensidad observada en el paso i y y_{ci} es la intensidad calculada para ese mismo paso.

La intensidad calculada es proporcional al cuadrado del factor de estructura (F_K en la ecuación 2), el cual se obtiene a partir de los datos cristalográficos del modelo usado para refinar.

Dentro de éste se encuentran implícitas las reflexiones de Bragg, las cuales están bastante relacionadas con la ley de Bragg usada en difracción de rayos X y que refieren al primer término exponencial de la ecuación 2 que también suele conocerse como la fase de la estructura. Los términos pre-exponenciales N_j y f_j , se refieren a la ocupación atómica y al factor de dispersión atómico para el j -ésimo átomo respectivamente. La ocupación atómica suele expresarse como una fracción entre la ocupación real y la ocupación ideal, a dicho cociente se le conoce como SOF por sus siglas en inglés (Site Occupation Factor) cuyos valores oscilan entre 0 y 1.

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \exp\left(\frac{-8\pi^2 U^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{ecuación 2}$$

El segundo término exponencial de la ecuación 2 es una función de distribución de desplazamientos cuadrados promedio del j -ésimo átomo (Grosse-Kunstleve & Adams, 2002), este término es asociado generalmente, al efecto de la temperatura sobre el perfil de las reflexiones en los patrones de difracción. El principal componente de este término es el tensor de segundo orden U (que puede ser adimensional como en el caso mostrado en la ecuación 2 o tener unidades de Angstrom^2 dependiendo de la definición usada (Grosse-Kunstleve & Adams, 2002)), este tensor se representa con una matriz de 3x3 de números reales. U puede ser isotrópico o anisotrópico, dependiendo del número de elementos modelados en la matriz que lo representa (Grosse-Kunstleve & Adams, 2002). En este trabajo sólo se realizó la modelación isotrópica de los factores U , también conocidos como factores térmicos.

Tomando en cuenta lo anterior, es posible calcular la intensidad de difracción en cada paso como lo muestra la ecuación 3.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad \text{ecuación 3}$$

Donde s representa un factor de escala; K indica los índices de Miller ($h k l$) para una reflexión de Bragg; L_K es una función que contiene los factores de Lorentz, de polarización y multiplicidad; ϕ es una función que modela el perfil de la reflexión; P_K es una función que ajusta la orientación preferencial; A es el factor de absorción y y_{bi} es la intensidad del fondo en el paso i , que está asociada con la parte de la radiación de rayos X que no interactuó de manera ondulatoria con la muestra, esto es, la dispersión de Compton (Young, 1993).

El criterio de un buen ajuste por este método se basa en los valores de varios residuos. El más usado para determinar qué tan bueno es el ajuste es aquél denominado R_{wp} , por sus siglas en inglés R-weighted pattern (ecuación 4). El numerador de este residuo es el valor que se está minimizando, por esta razón este valor refleja cuándo el proceso de refinamiento global se está llevando a cabo de manera satisfactoria.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2} \quad \text{ecuación 4}$$

Otro criterio numérico, también muy usado durante el proceso de refinamiento, es el parámetro llamado χ (ecuación 5); cuando éste alcanza un valor de 1.3 o menor, el refinamiento es considerado como satisfactorio (Young, 1993).

$$\chi = \left[S_y / (N - P) \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{ecuación 5}$$

Donde R_e (residuo esperado) se define como:

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_i(obs) \right]^{1/2} \quad \text{ecuación 6}$$

Sin duda alguna, los criterios numéricos brindan un excelente juicio de cómo se está llevando a cabo el ajuste del patrón de difracción; además de estos, es importante decir que una herramienta gráfica es necesaria durante el ejercicio. Los gráficos que muestran el patrón observado y el calculado además del residuo R_{wp} , son convencionalmente usados para determinar si el ajuste se está llevando a cabo de una manera satisfactoria (Young, 1993).

Otro factor importante en el refinamiento de estructuras cristalinas radica en la calidad de los patrones de difracción experimentales, en estos la relación ruido de fondo-señal de difracción debe ser pequeña, esto se logra con tiempos de exposición largos, midiendo las cuentas con buenos detectores o teniendo fuentes de radiación muy potentes (con gran flujo de fotones).

Dado que las cuentas medidas asociadas a una señal de difracción siguen una distribución de Poisson (se incrementan exponencialmente con el tiempo de medición) y aquellas asociadas al ruido de fondo son proporcionales al tiempo de medición, la mejor manera de tener buenos patrones para refinar, es obteniéndolos con mucho tiempo de medición en cada paso. En general,

si los valores de R_{wp} y χ son pequeños, entonces se infiere que la calidad de los datos del patrón observado fue satisfactoria.

La técnica de cómo refinar algún patrón de difracción a través del método de Rietveld es variada y, en general, depende mucho del sistema a refinar y de los criterios que use el ejecutor; pero en general, durante el proceso de refinamiento los parámetros que se refinan, así como su secuencia son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Metodología convencional de cómo llevar a cabo un refinamiento de patrón de difracción (Young, 1993).

Parámetros	Secuencia de refinamiento
Factor de escala	1
Desplazamiento del patrón	1, 5 o no se refina
Fondo del patrón	2
Parámetros de red	2
W	3 o 5
Posiciones atómicas	3
Orientación preferencial	4 o no se refina
Desplazamientos isotrópicos	5
U y V	Último o no se refina
Desplazamientos anisotrópicos	Último

Los valores de los parámetros U, V y W dependen del difractor así como del tipo de software que se esté utilizando, sin embargo, es posible encontrar en la literatura los valores más usados para algún equipo en particular así como las equivalencias entre distintos softwares que pueden facilitar el refinamiento de patrones de difracción (Kaduk & Reid, 2012).

La espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia se basa en el análisis de la impedancia (Z) como función de la frecuencia ($\omega = 2\pi f$) a temperatura constante. La impedancia es una medida eléctrica, en la que se relaciona la diferencia de potencial aplicada (V) (dependiente del tiempo o de la frecuencia) con la intensidad de corriente (I) provocada. Es análoga a la resistencia en cuanto a las unidades (Ohm), pero la gran diferencia es que la impedancia depende de la frecuencia del voltaje aplicado. La ecuación 7 muestra la relación entre las cantidades anteriormente descritas.

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t \pm \phi)} \quad \text{ecuación 7}$$

En la ecuación anterior, el ángulo ϕ hace referencia a la diferencia de fase entre el voltaje aplicado y la corriente medida, el signo de este “desfase” depende de la naturaleza del material a estudiar, en general es negativo para materiales capacitivos y positivo para materiales inductivos; en todo caso nos quedaremos con la noción de signo negativo, pues en general esta técnica se usa para medir materiales cerámicos que son, en su mayoría, de naturaleza capacitiva (Macdonald, 1992).

Por medio de transformadas de Fourier, que no se abordan en este trabajo¹, la ecuación 7 puede modificarse de manera tal que las variables sean el módulo de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de desfase como se muestra en la ecuación 8, recordemos que el signo negativo asociado al argumento de la exponencial proviene de considerar que en la impedancia existe una contribución capacitiva y no alguna inductiva.

$$Z(t) = |Z| \exp(-i\phi) \quad \text{ecuación 8}$$

Esta ecuación, a su vez, puede ser expresada en términos de una función de senos y cosenos, a través de la relación de Euler, como se muestra en la ecuación 9. A partir de ésta, se obtiene una componente asociada a la parte real de la impedancia denominada, Z' , que está directamente relacionada con la resistencia eléctrica del material; de forma análoga, la contribución imaginaria denominada Z'' , conocida también como reactancia (X), está relacionada con la contribución capacitiva o inductiva del material a medir; el signo de Z'' depende de la naturaleza de los materiales.

$$Z(t) = |Z| \cos(\phi) - i|Z| \sin(\phi) = Z' - iZ'' \quad \text{ecuación 9}$$

La impedancia es una de las cuatro medidas de immitancia, las otras tres son la admitancia (Y), la permitividad eléctrica (ϵ) y el módulo eléctrico (M). Así como la impedancia, cada una de las otras tres immitancias posee una parte real e imaginaria asociada, y por esta razón también se les denomina en conjunto como immitancia compleja. La impedancia y la admitancia son usadas para analizar los diferentes tiempos de relajación y respuestas eléctricas en electrolitos, mientras que la permitividad eléctrica y el módulo eléctrico son usados para analizar la respuesta dieléctrica de los compuestos (Barsoukov & Macdonald, 2005). Una descripción más detallada de las otras medidas de immitancia se puede encontrar en la sección de apéndice en la página 102.

¹ Detalles de este procedimiento pueden ser encontrados en el libro de Barsoukov y Macdonald sobre la espectroscopia de impedancia.

Los espectros de impedancia son resultados cuyas variables generalmente son Z' , Z'' y la frecuencia (considerando la temperatura constante), resulta difícil analizar tal cantidad de variables por lo que generalmente se analizan por medio de la construcción de diagramas de plano complejo, donde el eje de las abscisas es determinado por la parte real y el eje de las ordenadas lo ocupa la componente imaginaria de la impedancia (o de alguna de las otras immitancias). Este tipo de diagramas también son conocidos como gráficos Cole-Cole, diagramas de Argant o de Nyquist.

Dado que la impedancia es análoga a la resistencia, también puede usarse la ley de Ohm así como los demás análisis de circuitos eléctricos. En la práctica se proponen modelos de circuitos equivalentes mismos que se ajustan a los datos experimentales para, de esta manera, obtener propiedades físicas de los espectros tales como resistencia y capacitancia.

La figura 4 muestra el comportamiento típico de un circuito de prueba conformado por una resistencia y un capacitor (comúnmente denominado circuito RC), la disposición de estos elementos puede ser en paralelo o en serie y la respuesta de la espectroscopia de impedancia es totalmente diferente. En ambos circuitos la resistencia es de 2500 Ohm y el capacitor de 3 pF (valores normales para un compuesto de conducción iónica (Irvine, Sinclair, & West, 1990)).

En estos diagramas es posible apreciar que la resistencia del material es el valor de Z' cuando $Z'' = 0$ en bajas frecuencias si el circuito RC está en paralelo, y la resistencia es el valor de Z' en cualquier frecuencia cuando el circuito RC está en serie. Para el espectro del circuito RC en paralelo se cumple que $\omega RC = 1$, cuando Z'' es máxima, a partir de estos datos se puede conocer la capacitancia del material.

Experimentalmente, la respuesta de los materiales sólidos se ajusta al modelo RC en paralelo (Irvine et al., 1990). Una vez obtenido el espectro de impedancia de una muestra en particular, el paso siguiente es proponer un modelo de circuitos equivalentes y realizar un ajuste con el espectro experimental, esto es más preciso que obtener datos directamente de los gráficos de variable compleja. Para realizar el ajuste de un circuito RC en paralelo se debe conocer la relación entre la capacitancia y resistencia de la muestra con Z' (ecuación 10) y Z'' (ecuación 11).

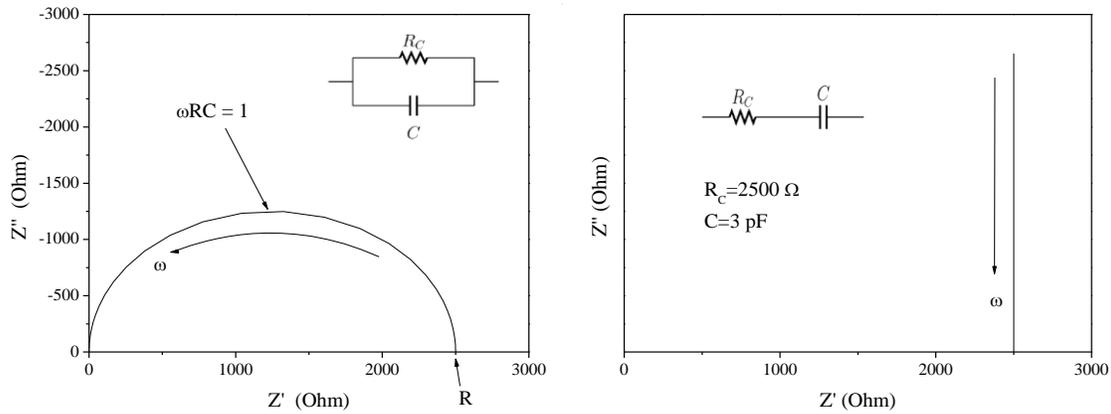


Figura 4. Diagramas de variable compleja para la respuesta eléctrica de dos circuitos RC. Izquierda: circuito RC en paralelo. Derecha: circuito RC en serie.

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{ecuación 10}$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{ecuación 11}$$

El uso de una computadora es bastante útil para realizar estos ajustes, sin embargo, algunas muestras poseen propiedades eléctricas que no se pueden ajustar con un único circuito RC en paralelo, para este tipo de muestras se necesitan combinaciones de circuitos RC en paralelo y el ajuste de cada elemento se vuelve bastante difícil de realizar si no se tiene la ayuda de un software especializado como ZView[®] o Elchimea Analytical con licencia GNU.

Las ecuaciones anteriores hacen referencia al comportamiento ideal de un circuito RC, que es un semicírculo perfecto, en la práctica, el comportamiento de las muestras difícilmente se trata a través de este tipo de circuito y es necesario un análisis más detallado de cada uno de los componentes, a partir de los cuales es posible obtener información precisa de la microestructura eléctrica de la muestra estudiada (A.R. West, Sinclair, & Hirose, 1997).

A partir de los datos de capacitancia es posible asociar alguna respuesta eléctrica mostrada por el material (Irvine et al., 1990). En la tabla 3 se muestran los valores de capacitancia y su posible fenómeno eléctrico asociado, estos datos fueron tomados del trabajo de Irvine et al. de 1990.

Tabla 3. Valores de capacitancia y su posible interpretación eléctrica.

Capacitancia (F)	Fenómeno asociado
10^{-12}	Bulto o grano
10^{-11}	Segunda fase
10^{-11} - 10^{-8}	Frontera de grano
10^{-10} - 10^{-9}	Grano de ferroeléctrico
10^{-9} - 10^{-7}	Fenómeno superficial
10^{-7} - 10^{-5}	Interface electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

A partir de la respuesta capacitiva de las muestras estudiadas es posible asociar dicha respuesta con una interacción eléctrica como las mostradas en la tabla anterior; si a esto le añadimos que cada respuesta capacitiva tiene asociada una resistencia (las respuestas eléctricas se asocian con circuitos RC en paralelo) es posible estudiar la resistencia eléctrica de alguna contribución en especial dentro de una muestra y de esta manera ver su evolución frente a otras variables tales como: temperatura, ambiente químico, composición química, etc. Por esta razón la espectroscopia de impedancia resulta ser una herramienta muy poderosa en cuanto al estudio eléctrico de las muestras cerámicas. Es una técnica que permite estudiar cada una de las diferentes respuestas eléctricas que presenta una muestra.

El transporte eléctrico

Cuando se aborda el tema de transporte eléctrico en un conductor iónico también se necesita exponer el transporte de masa en dicho proceso, pues la suma del movimiento de carga y masa suministra las propiedades eléctricas de dicho compuesto. Por tal motivo se inicia este apartado con una descripción del transporte de masa para después relacionarlo con la conductividad eléctrica.

Primera ley de Fick

Si se considera la transferencia de masa a través de cualquier medio, invariablemente debemos recurrir a la primera ley de Fick para todos los casos donde el flujo no depende del tiempo (Jones, 2002). Ésta se presenta en la ecuación 12.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad \text{ecuación 12}$$

Cuando la difusión ha llegado a un estado estacionario, la solución a la primera ley de Fick se presenta en la ecuación 13, donde las condiciones iniciales y finales son evaluadas para obtener el intervalo de difusión (l) y la diferencia de concentración.

$$J = \frac{D(c_0 - c_f)}{l} \quad \text{ecuación 13}$$

La migración de átomos de un sitio a otro puede compararse como su difusión a través de una distancia a (figura 5), de tal forma que el flujo de estas especies (considerando una dirección) es la diferencia entre las migraciones de 1 a 2 y a de 2 a 1 (ecuación 14).

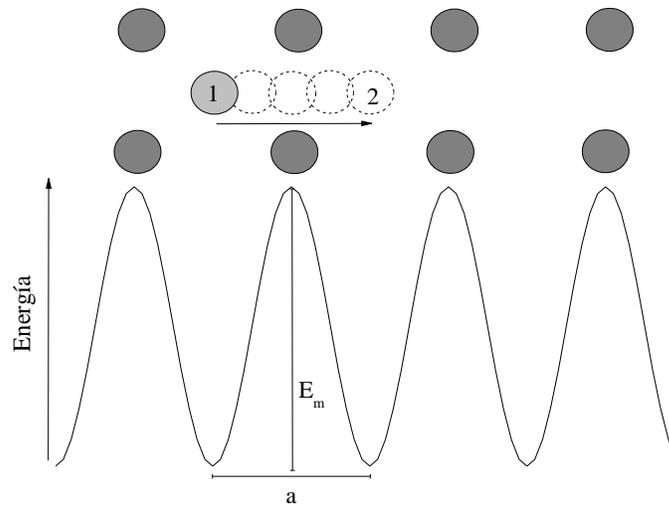


Figura 5. Migración intersticial de un átomo y su perfil energético durante su trayectoria.

$$J = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1} \quad \text{ecuación 14}$$

El flujo de átomos en cualquier sentido está definido por el producto de la cantidad de átomos en su sitio (n_i) y la probabilidad de realizar una migración hacia otro sitio ($\Gamma_{i \rightarrow j}$). Entonces el flujo neto se puede reescribir como se indica en la ecuación 15.

$$J = n_1 \Gamma_{1 \rightarrow 2} - n_2 \Gamma_{2 \rightarrow 1} \quad \text{ecuación 15}$$

Si se considera que no existe fuerza directriz alguna durante el proceso de migración, entonces la probabilidad de que la migración ocurra de 1 a 2 es la misma que de 2 a 1. También es

posible relacionar la concentración de átomos con su cantidad ($n_i = ac_i$ considerando sólo una dimensión), de tal forma que el flujo de átomos está dado por la ecuación 16.

$$J = a\Gamma(c_1 - c_2) \quad \text{ecuación 16}$$

Al multiplicar por a/a a la ecuación anterior obtenemos una semejante a la ecuación 13, de donde se infiere que el coeficiente de difusión está determinado por la probabilidad de saltos y la distancia entre ellos como lo presenta la ecuación 17.

$$D = a^2\Gamma \quad \text{ecuación 17}$$

Es posible obtener una relación más detallada del coeficiente de difusión al considerar los dos términos que rigen a la probabilidad de migración. El primero de ellos está relacionado con la probabilidad con la que un ion cambie de un estado de mínima energía a otro sitio con energía similar (p), de acuerdo con la termodinámica estadística esta probabilidad obedece a una distribución del tipo Maxwell-Boltzmann, donde la energía de migración (E_m) es la altura de la barrera energética que el átomo debe superar para cambiar de sitio, que se ilustra en la figura 5. La probabilidad de salto se presenta en la ecuación 18.

$$p = \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad \text{ecuación 18}$$

El segundo término, que define la cantidad de migraciones en la red es la frecuencia (ν) con la cual los iones intentan migrar a otro sitio, esta frecuencia está asociada a la cantidad de vibraciones atómicas en el cristal y está en el orden de 10 THz (Tilley, 2004). De tal forma que la probabilidad de migración está dada por la ecuación 19.

$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad \text{ecuación 19}$$

La descripción total de la difusión también toma en cuenta la cantidad de rutas por las que se puede desplazar el ion dentro de la red, para ello se introduce una constante (g) en la expresión de difusión, la cual indica el inverso de la cantidad de rutas de migración que puede tener dicho fenómeno (ecuación 20).

$$D = ga^2\nu \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad \text{ecuación 20}$$

Para fines prácticos, la frecuencia de intentos de salto, la dimensionalidad y la longitud de salto son constantes durante la difusión, por tal motivo es posible agruparlos en una constante llamada D_0 y de esta manera se obtiene el coeficiente de difusión como función de la temperatura (ecuación 21). Por medio de un gráfico de Arrhenius de la difusión es posible determinar la energía de migración y D_0 .

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad \text{ecuación 21}$$

Difusión y conductividad: la relación de Nernts-Einstein

La conductividad eléctrica de un material (denominada σ y con unidades de S/m) es consecuencia del movimiento neto de portadores de carga tales como: cationes, aniones o algún defecto electrónico. La conductividad de estas partículas es el producto de su concentración (c_i con unidades de partículas/m³), su carga (q_i en C) y su movilidad ($\mu_i = [m^2/Vs]$) como lo muestra la ecuación 22.

$$\sigma_i = c_i q_i \mu_i \quad \text{ecuación 22}$$

La ecuación anterior hace referencia a la conductividad ocasionada por el movimiento de un portador de carga, para expresar la conductividad total en un material es necesario sumar las contribuciones de todos los portadores de carga (electrones, huecos electrónicos o algún ion en particular), de tal forma que la conductividad total es la suma de conductividades individuales (ecuación 23).

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad \text{ecuación 23}$$

Dado que la conductividad puede ser una propiedad aditiva del movimiento de muchas especies, se define el número de transporte (t) como la fracción de contribución que posee una especie, dada a la conductividad total de un compuesto (ecuación 24).

$$\sigma = \sigma \left(\sum t_i \right) \ni \sum t_i = 1 \quad \text{ecuación 24}$$

Durante la conductividad los iones se desplazan de manera similar a como lo hacen los átomos en el fenómeno de difusión descrito anteriormente, por tal motivo los procesos pueden ser descritos con ecuaciones similares; sin embargo, el movimiento de los iones en la conductividad es

influenciado por la presencia de un campo eléctrico (denominado V para evitar confusiones con otras variables), en consecuencia los iones tienen una dirección de movimiento preferente de acuerdo con su carga y la orientación del campo.

El campo eléctrico disminuye la barrera energética de migración y facilita el transporte de cargas hacia una dirección en particular, como se ilustra en la figura 6. La magnitud con la que el campo eléctrico modifica a E_m es de $q_i a V / 2$ (Tilley, 2008). De tal forma que la energía de activación para la conducción eléctrica es menor que la energía de migración de los iones, como lo muestra la ecuación 25.

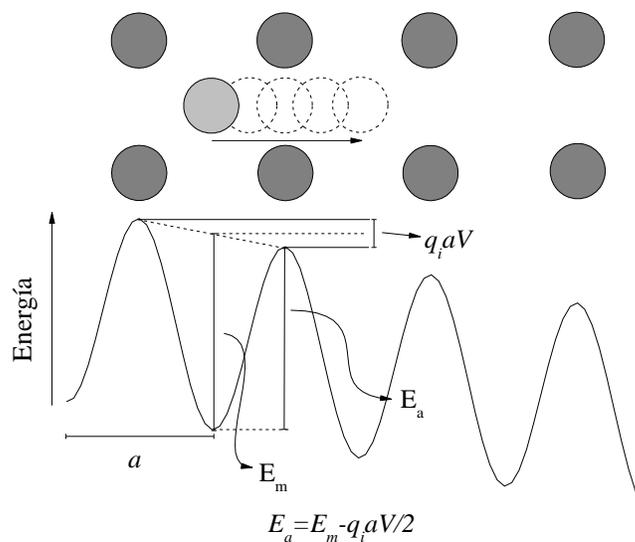


Figura 6. Perfil energético de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.

$$E_a = E_m - \frac{q_i a V}{2} \quad \text{ecuación 25}$$

Se conoce ahora la diferencia entre energía de migración de los átomos y la energía de activación para la conducción eléctrica y su relación. Ahora se aborda la ecuación de Nernts-Einstein (ecuación 26) que relaciona la conductividad eléctrica con la movilidad de los portadores de carga y su coeficiente de difusión.

$$\sigma_i = c_i q_i \mu_i = \frac{q_i^2 c_i D_i}{k_B T} \quad \text{ecuación 26}$$

Al introducir la ecuación 21 en la relación anterior se obtiene una relación entre la conductividad y la temperatura, misma que se muestra en la ecuación 27. Si se agrupan todas las constantes de la ecuación se obtiene σ_0 .

$$\sigma_i = \frac{q_i^2 c_i D_0}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{ecuación 27}$$

De esta ecuación se deduce que la energía de activación de un proceso de conducción puede ser determinada por medio de un gráfico de Arrhenius de σT . El valor de la energía de activación generalmente se reporta en eV y para ello se usa la constante de Boltzmann, que en dichas unidades tiene un valor de $8.617\ 343 \times 10^{-5}$ eV/K.

Propiedades de los ferroeléctricos

Un material ferroeléctrico es aquel que presenta una polarización eléctrica espontánea facilitada por temperatura, presión o campo eléctrico. El origen de estos materiales data de 1921 cuando se realizaron estudios en la sal de Rochelle (Haertling, 1999). El comportamiento ferroeléctrico de estos compuestos se explica por la existencia de momentos dipolares eléctricos permanentes dentro de la celda unitaria (Patterson & Bailey, 2010).

Dependiendo de cómo se adquiere la polarización espontánea, estos materiales se clasifican en piroeléctricos, cuando la polarización se alcanza por temperatura; ferroeléctricos, cuando la polarización se alcanza por efecto de campo eléctrico y piezoeléctricos cuando se alcanza por efecto de la presión. Todos los cristales polares (con momento dipolar permanente) son piroeléctricos, pero no todos son ferroeléctricos. A su vez, todos los ferroeléctricos son también piezoeléctricos (Patterson & Bailey, 2010).

La mayor parte de los materiales ferroeléctricos sufren una transición de fase: a altas temperaturas poseen una fase estructural no ferroeléctrica (llamada también paraeléctrica), y en bajas temperaturas la fase estructural cambia a una ferroeléctrica. En general, la simetría cristalográfica de la fase ferroeléctrica es menor que aquella asociada a la fase paraeléctrica y la temperatura a la que ocurre esta transición es denominada punto de Curie (T_c) debido principalmente a que el comportamiento de la permitividad eléctrica con la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss como se expresa en ecuación 28 (Damjanovic, 1998).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{ecuación 28}$$

En la ecuación anterior C es la constante de Curie y T_0 es la temperatura de Curie-Weiss, la cual puede ser igual o menor que T_c . Muchos ferroeléctricos muestran más de una transición hacia múltiples fases ferroeléctricas pero sólo se le llama T_c a la temperatura de transición de la primera fase ferroeléctrica. Este tipo de transiciones conlleva grandes anomalías en el comportamiento de las propiedades dieléctrica, elástica, térmica, etc. y generalmente se acompaña de cambios en las dimensiones de la celda unitaria (Damjanovic, 1998).

El comportamiento de la polarización eléctrica se explica satisfactoriamente por medio del modelo de dominios. Un dominio ferroeléctrico es aquella región del cristal (o grano) cuya orientación de momentos eléctricos es uniforme, y la pared que separa dos o más dominios es denominada muro o pared de dominio.

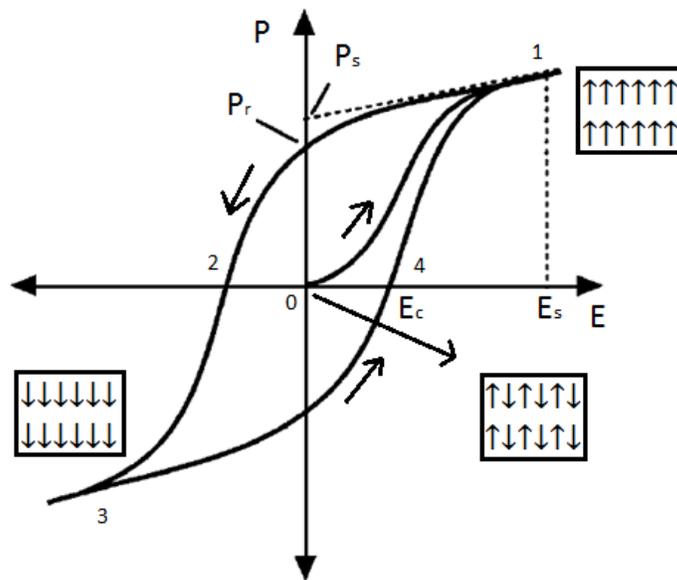


Figura 7. Curva de polarización eléctrica para un sistema ferroeléctrico donde se muestran los principales parámetros de caracterización.

En el estado no polarizado, los dominios eléctricos están distribuidos aleatoriamente de manera que el material no presenta polarización eléctrica neta (punto 0 en la figura 7), conforme se incrementa el campo eléctrico, los dominios, cuya polarización está alineada con el campo, crecen y la polarización se incrementa hasta que los dominios llegan a su máximo tamaño (punto 1), en este punto el comportamiento de la polarización es lineal respecto al campo aplicado y la ordenada

al origen de esta recta se conoce como polarización de saturación (P_s); partiendo del sistema polarizado, al disminuir el campo hasta un valor de cero, se observa que la muestra posee cierta polarización denominada remanente (P_r). Al valor del campo eléctrico aplicado donde la polarización vuelve a ser cero se le conoce como campo coercitivo (E_c), puntos 2 y 4 de la figura. Más allá de este campo, la muestra vuelve a polarizarse, pero los dominios que crecen son aquellos que están orientados de manera antiparalela al campo externo (punto 3 de la figura).

Las transiciones ferroeléctricas generalmente son de primer o segundo orden. Esto depende del comportamiento de la enésima derivada con respecto a la temperatura de la energía de Gibbs: si presenta una divergencia (en la enésima derivada) entonces se dice que está implicada una transición de enésimo orden (Damjanovic, 1998). Existen otros materiales denominados relajadores ferroeléctricos (relaxores), los cuales presentan una transición de fase difusa que depende fuertemente de la frecuencia de medición, estos últimos no siguen la ley de Curie-Weiss para ferroeléctricos, pero su T_c tiene una dependencia logarítmica con la temperatura, de acuerdo con la ley de Vogel-Fulcher que se abordará más adelante (Elissalde & Ravez, 2001). El comportamiento de la permitividad y de la polarización eléctrica en función de la temperatura para cada uno de los tipos de transición señalados se muestra en la figura 8.

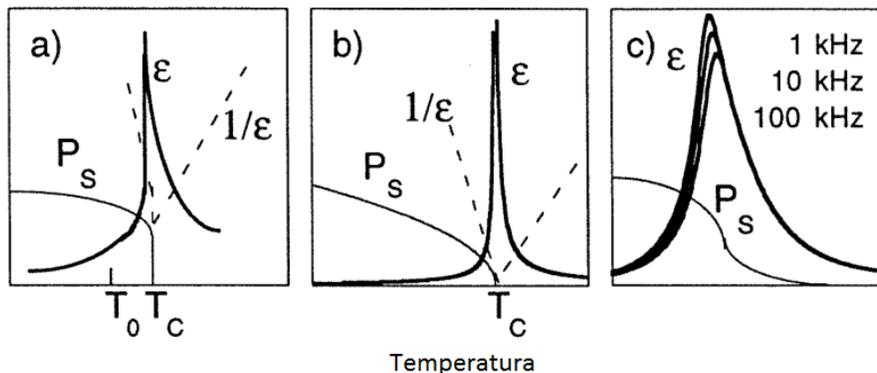


Figura 8. Diferentes comportamientos de transición ferroeléctrica. a) Transición de primer orden, b) transición de segundo orden y c) transición para un relajador ferroeléctrico. Tomada de Dragan D. (Damjanovic, 1998).

El origen de la ferroelectricidad en los sistemas tiene dos puntos de vista generales, uno de ellos (el más clásico) sugiere que los iones en la fase ferroeléctrica se desplazan de su centro de simetría para dar origen a un momento dipolo eléctrico, sin embargo estos desplazamientos muchas veces no pueden ser detectados por técnicas de difracción. El segundo planteamiento sugiere que la hibridación de los orbitales $3d$ de cationes con los $2p$ de los iones oxígeno compite con las

interacciones iónicas dando lugar a las transiciones antes descritas (Cohen, 1992). Ambos planteamientos siguen siendo vigentes en los tratamientos de la ferroelectricidad.

Magnetismo en las sustancias

Las sustancias pueden clasificarse de acuerdo con su respuesta ante un campo magnético (H , comúnmente manejado en unidades de Oe), esta respuesta se denomina magnetización (M , con unidades de emu/cm³), y se relaciona con H por medio de una constante de proporcionalidad denominada susceptibilidad magnética (χ) como se aprecia en ecuación 29.

$$M = \chi H \quad \text{ecuación 29}$$

En esta expresión χ no posee unidades y se le conoce como susceptibilidad volumétrica, debido a que la magnetización es una medida de la cantidad de momentos magnéticos por unidad de volumen que existen dentro de la sustancia en cuestión (Cusack, 1958). Usualmente se estudia la susceptibilidad en términos de cantidad de sustancia (mol) y es común encontrar a χ en términos de mol, la cual se denomina susceptibilidad molar y tiene unidades de emu/Oe·mol que generalmente se representa solo como emu/mol (Cullity & Graham, 2009).

Dependiendo de la magnetización de las sustancias, χ puede tener signo negativo (para los compuestos diamagnéticos) o positivo (para los compuestos paramagnéticos). Esta puede considerarse como una clasificación general de los materiales de acuerdo con su respuesta magnética (Standley, 1962).

Diamagnetismo y paramagnetismo

El diamagnetismo en las sustancias es satisfactoriamente, en términos clásicos, explicado por el diamagnetismo de Larmor: si consideramos a los electrones como partículas con carga que se mueven en trayectorias circulares, entonces éstos tendrán asociado un momento magnético y si consideramos a Z electrones dentro de un átomo (que a su vez se considera esférico) (Busch & Schade, 1976), entonces el momento magnético en este átomo será proporcional al número de electrones que posea, como se aprecia en la ecuación 30 donde μ_L es el momento magnético asociado al diamagnetismo de Larmor, m_e es la masa del electrón B es el campo magnético aplicado y $\overline{R_i^2}$ es la media del cuadrado del radio del orbital del i ésimo electrón.

$$\mu_L = -\frac{e^2}{6m_e} B \sum_{i=1}^Z \overline{R_i^2} \quad \text{ecuación 30}$$

Dado de que la respuesta es negativa, entonces la magnetización asociada también será negativa dado que ésta es la suma de los momentos magnéticos dentro de un volumen determinado como lo muestra la ecuación 31. A su vez, dado que la magnetización es negativa, la susceptibilidad magnética será negativa también (Busch & Schade, 1976), siendo todo esto congruente con la ley de Lenz establece que la respuesta de los electrones ante un campo magnético será el generar un campo magnético que se opone al primero (Dionne, 2009).

$$M = N\mu_L \quad \text{ecuación 31}$$

El efecto diamagnético se debe a que las sustancias poseen todos sus electrones apareados y debe de considerarse en cualquier medición de sustancias paramagnéticas (que también poseen electrones apareados) para no contemplar su contribución diamagnética (Bain & Berry, 2008).

El paramagnetismo por su parte, es originado por la existencia de momentos magnéticos dentro de las sustancias. Por la naturaleza de las partículas elementales, estos momentos magnéticos pueden originarse por el núcleo o por electrones desapareados sin embargo, los momentos magnéticos nucleares pueden despreciarse debido a que su magnitud es cerca de 2000 veces menor, comparada con los de los electrones (Getzlaff, 2006). Se debe tener cuidado al despreciar el momento magnético de los núcleos pues existe la posibilidad de que el momento magnético de los electrones se acople con el momento magnético nuclear (Weil & Bolton, 2007) sobre todo en la espectroscopia de resonancia electrónica paramagnética, EPR por sus siglas en inglés (Kaganov & Tsukernik, 1985).

La interacción de los momentos magnéticos con el campo magnético externo y su evolución con la temperatura fue descrita de manera teórica por Langevin en un tratamiento termoestadístico semiclásico, que no involucra cuantización alguna del momento magnético. La función de Langevin (ecuación 32) es importante porque da una justificación teórica a la ley de Curie (ecuación 35) que describió de manera cualitativa el comportamiento de los compuestos paramagnéticos (Blundell, 2001).

$$L(y) = \frac{M}{M_s} = \coth(y) - \frac{1}{y} \quad \text{ecuación 32}$$

De la función anterior $y = \mu B/k_B T$, donde μ es el momento magnético que posee el material y M_s es la magnetización de saturación la cual se alcanza cuando todos los momentos magnéticos están alineados con el campo magnético externo B , esto es $M_s = n\mu$. B se relaciona con H de acuerdo con ecuación 33.

$$B = \mu_0 H \quad \text{ecuación 33}$$

Para valores pequeños de y la función de Langevin se puede aproximar a un término lineal que depende de y como se ve en la ecuación 34, esta aproximación es válida para campos magnéticos pequeños y altas temperaturas.

$$\frac{M}{M_s} = \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad \text{ecuación 34}$$

Si sustituimos la ecuación 33 en esta última y además consideramos la definición de susceptibilidad (ecuación 29) obtenemos una expresión que reproduce la ecuación dada por la ley de Curie:

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{ecuación 35}$$

Una descripción más detallada del comportamiento de los paramagnetos fue realizada por Brillouin, quien consideró, entre otras cosas, que el momento magnético de los átomos estaba cuantizado por un número cuántico llamado J donde están descritas las componentes magnéticas del número cuántico de espín electrónico total y del número cuántico de momento angular orbital total (Getzlaff, 2006). El tratamiento matemático de la función de Brillouin es muy similar al de Langevin y su función esta expresada en la ecuación 36.

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad \text{ecuación 36}$$

Se puede demostrar que la función de Langevin es un caso particular de la ecuación 36, si consideramos que el valor de $J = \infty$, el cual es el caso clásico donde no hay cuantización (Blundell, 2001). Al igual que la ecuación de Langevin, la función de Brillouin puede aproximarse a una más sencilla para las condiciones de campos pequeños y temperaturas elevadas y se obtiene la ecuación 37.

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y \quad \text{ecuación 37}$$

Tomando en cuenta las mismas consideraciones hechas para la ecuación 35, se puede obtener una expresión similar a la ecuación 38, donde el momento magnético efectivo (μ_{efe}) está relacionado con el número cuántico J de acuerdo con la ecuación 39.

$$\chi = \frac{n\mu_0}{3k_B T} \mu_{efe}^2 \quad \text{ecuación 38}$$

$$\mu_{efe} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad \text{ecuación 39}$$

En donde μ_B es el magnetón de Bohr y g_J es el factor de Landé para el momento magnético total. Tanto J como g_J pueden estimarse a partir del número cuántico del momento angular total del orbital (L) y del número cuántico del momento magnético total del electrón (S) como se muestra en la ecuación 40 y en la ecuación 41.

$$J = L + S \quad \text{ecuación 40}$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{ecuación 41}$$

Tanto L como S se determinan a partir de las reglas de Hund para establecer los estados basales de los átomos (Getzlaff, 2006). A partir de las medidas de susceptibilidad magnética vs temperatura, es posible calcular el valor teórico de C (la constante de Curie) y a partir de ésta conocer el de μ_{efe} de la especie en cuestión, y compararlo con el valor teórico expuesto en las ecuaciones anteriores.

Cuando se trata de metales de la primera serie de transición, generalmente el momento angular orbital se encuentra atenuado por el efecto de campo cristalino (Blundell, 2001) y se cumple que $L = 0$, de tal forma que la ecuación del μ_{efe} se modifica como la ecuación 42 lo muestra y a partir de ésta es posible obtener el número de momentos magnéticos (espines) desapareados en las sustancias puesto que S depende directamente del número de electrones desapareados.

$$\mu_{efe} = g_J \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad \text{ecuación 42}$$

Debe hacerse hincapié en que la ecuación 42 sólo aplica para metales de la primera serie de transición y en compuestos donde $L = 0$, para los demás sistemas se debe considerar el acoplamiento L-S, también denominado acoplamiento de Russell-Saunders (Blundell, 2001).

Interacciones entre momentos magnéticos

Hasta este punto sólo hemos tratado a los momentos magnéticos como entes aislados que no interactúan entre sí, sin embargo en la realidad no se comportan así. De hecho, existen diversas formas en que los momentos magnéticos interactúan entre sí, la primera de ellas se denomina interacción dipolar, que considera la energía de dos dipolos magnéticos separados por una distancia r y que se establece en la ecuación 43. Aquí se establece que la energía depende de la alineación que pueda existir entre dichos momentos y disminuye con el cuadrado de la distancia de separación entre ellos.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) \right] \quad \text{ecuación 43}$$

Si consideramos que existen dos momentos dipolares de $1 \mu_B$, separados por una distancia de 1 \AA , la energía involucrada para dicha interacción es de alrededor de 10^{-23} J , que en termodinámica estadística, equivale a 1 K en temperatura, indicando que se trata de una interacción muy débil y, por ende, la mayoría de las ocasiones no se toma en cuenta (Blundell, 2001).

Otro tipo de interacción puede darse entre este par de momentos magnéticos si consideramos ahora los aspectos de la mecánica cuántica. Le llamaremos intercambio directo a la interacción cuántica que puede existir entre los momentos magnéticos de dos átomos vecinos (S_1 y S_2); esta interacción puede ser en un estado singulete ($\uparrow\downarrow$) o en estado triplete ($\uparrow\uparrow$) y el hamiltoniano que determina esta interacción es:

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + E_T) - \frac{1}{4}(E_S - E_T)S_1 \cdot S_2 \quad \text{ecuación 44}$$

De la ecuación anterior se puede apreciar que la energía de interacción posee un término que sólo depende de la energía del estado singulete (E_S) y del estado triplete (E_T) y otro que, además, depende de los momentos magnéticos. A partir de la ecuación 44 se puede simplificar el hamiltoniano a:

$$\hat{H} = cte. + JS_1 \cdot S_2 \quad \text{ecuación 45}$$

Donde J (no confundir con el número cuántico de momento magnético total) se denomina parámetro de intercambio ($E_S - E_T$ en el hamiltoniano) y define el tipo de interacción entre los momentos magnéticos: positiva para el estado triplete (interacción ferromagnética) y negativa para el estado singulete (interacción antiferromagnética); sin embargo, obtener el parámetro de intercambio no es sencillo (White, 2007) y generalmente se aborda por medio de cálculos mediante la aproximación de Hartree (Yosida, 1996).

La orientación de los momentos magnéticos tiene tres componentes espaciales, sin embargo, existen modelos que sólo toman en cuenta la orientación en sólo una componente, como el modelo de Ising, donde los momentos magnéticos sólo pueden tener el valor de $\pm \frac{1}{2}$ (Skomski, 2008). Existen otros modelos que toman en cuenta dos componentes, como el modelo XY, que describe a un momento magnético que puede situarse en cualquier posición del plano xy ; este tipo de modelos son de gran interés para describir fenómenos como vidrios de espín, superconductividad y helio líquido (Mohn, 2006). Una combinación de los dos modelos anteriores nos brinda una descripción en tres dimensiones de la orientación de cualquier momento magnético; esto es en esencia el modelo de Heisenberg, que bien puede describirse por la ecuación 45 (Carlin, 1986).

El modelo de intercambio directo es satisfactorio para describir la interacción de momentos magnéticos vecinos (como en los metales); sin embargo, tiene serias limitaciones al describir la interacción magnética en óxidos o fluoruros, donde el traslape entre orbitales de átomos magnéticos (origen del intercambio directo) es prácticamente inexistente.

Para justificar la interacción que ocurre en estos sistemas se define el superintercambio o intercambio indirecto, donde la interacción entre momentos magnéticos de dos átomos es mediada por un ion diamagnético que está en medio de los dos átomos magnéticos. Este tipo de interacciones favorece el estado antiferromagnético (como el observado en MnO y MnF_2), como esquemáticamente se aprecia en la figura 9, aunque también existe la posibilidad de que ocurra un estado ferromagnético con superintercambio (Blundell, 2001).

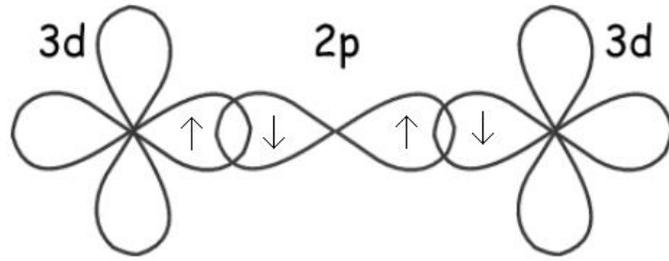


Figura 9. Representación de cómo se lleva a cabo el superintercambio en un óxido o fluoruro de metales de transición. Los orbitales p de los aniones favorecen el estado antiferromagnético.

El modelo de superintercambio también se aplica a metales con momentos magnéticos localizados, en este caso el intercambio es vía electrones de valencia. El acoplamiento de estos momentos magnéticos es dependiente de la distancia entre ellos, de manera que el parámetro de intercambio se define como la ecuación 46, implicando que pueden existir, tanto estados ferromagnéticos como antiferromagnéticos, sólo modificando la composición del material.

$$J(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad \text{ecuación 46}$$

En la ecuación anterior k_F hace referencia al radio de la esfera de Fermi. A este tipo de intercambio indirecto también se la conoce como interacción RKKY en honor a sus descubridores: Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida; también se le conoce como intercambio itinerante (Getzlaff, 2006).

Existen otros tipos de interacción entre momentos magnéticos que no se abordan en este trabajo pero pueden ser consultados en los libros de Magnetism in Condensed Matter (Blundell, 2001) y Fundamentals of Magnetism (Getzlaff, 2006).

Orden magnético

En sistemas extendidos los estados ferromagnético y antiferromagnético pueden ordenarse en las tres dimensiones del material, originando así, ordenamientos de largo alcance u orden magnético de largo alcance (OMLA). Este tipo de arreglos poseen la característica de que son dependientes de la temperatura, esto es, existe un límite de temperatura por debajo del cual se favorece el OMLA y por encima de ésta se favorece el estado paramagnético (estado desordenado).

Hasta el momento sólo se ha abordado la descripción paramagnética con la función de Brillouin, pero ésta no predice que a alguna temperatura exista una transición hacia un estado de OMLA (transición orden-desorden magnético). Para abordar este problema Pierre Weiss introdujo el concepto de campo molecular, que es un campo con momento magnético efectivo (H_w) intrínseco a cada material, que actúa sobre cada momento magnético, favoreciendo un estado ferromagnético o antiferromagnético y es proporcional a la magnetización del material:

$$H_w = WM \quad \text{ecuación 47}$$

Donde W es conocida como constante del campo de Weiss o constante de campo molecular (John B. Goodenough, 1963). Tomando esto en cuenta, la magnetización del material se define ahora como:

$$M = \chi(H + H_w) \quad \text{ecuación 48}$$

Esta nueva formulación de la magnetización provoca una nueva solución dentro de la función de Brillouin, donde la magnetización tiende a cero hacia altas temperaturas (tratándose del caso paramagnético) y hacia bajas temperaturas la magnetización es diferente de cero en un estado donde el campo molecular define las interacciones entre los momentos magnéticos.

Considerando el caso ferromagnético, la temperatura donde ocurre la transición orden-desorden es conocida como T_c y está definida en la ecuación 49.

$$T_c = \frac{nW\mu_{efe}^2}{3k_B} \quad \text{ecuación 49}$$

A partir de esta relación es posible obtener una estimación matemática de la constante del campo molecular, a partir de un valor experimental como lo es T_c . Es posible hacer una relación entre T_c y el parámetro de intercambio abordado anteriormente. Para este caso se obtiene que T_c incrementa conforme aumenta la interacción de intercambio en el sistema, como se muestra en la ecuación 50 (Getzlaff, 2006); z hace referencia al número de vecinos en los que el campo molecular es efectivo (Blundell, 2001).

$$T_c = J \frac{2zJ(J+1)}{3k_B} \quad \text{ecuación 50}$$

La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura bajo este modelo, se modifica ligeramente con respecto a la ley de Curie y sigue la ecuación 51, que se denomina ley de Curie-Weiss, donde Θ es la temperatura de Weiss, que en el caso ideal de campo medio se cumple que $T_c = \Theta$.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{ecuación 51}$$

Considerando ahora el caso del orden antiferromagnético, el modelo de campo molecular involucra dos subredes magnéticas ferromagnéticas orientadas de manera antiparalela para obtener el arreglo deseado. En esta situación, el campo molecular de las subredes es de igual magnitud pero de signo contrario, esto implica una constante de campo molecular negativa como se aprecia en la ecuación 52.

$$\begin{aligned} H_w^1 &= -WM_2 \\ H_w^2 &= -WM_1 \end{aligned} \quad \text{ecuación 52}$$

Un valor negativo en la constante de campo molecular implica un valor negativo en el parámetro Θ de la ecuación 51, este signo es coherente con el parámetro de intercambio para el estado antiferromagnético (ecuación 50); sin embargo, el OMLA antiferromagnético ocurre a temperaturas reales positivas y experimentalmente se denota con la temperatura de Néel (T_N), nuevamente, si se aplica el campo medio al sistema de estudio se obtiene que $|\Theta| = T_N$ y por consiguiente se obtiene:

$$T_N = \frac{n|W|\mu_{efe}^2}{3k_B} \quad \text{ecuación 53}$$

El OMLA puede ser descrito, entonces, por medio de la temperatura de Weiss obtenida del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura como lo describe la ecuación 51:

- $\Theta < 0$ implica que la interacción es de naturaleza antiferromagnética.
- $\Theta = 0$ implica que el sistema se comporta como un paramagneto.
- $\Theta > 0$ implica una interacción de naturaleza ferromagnética.

Un resumen gráfico del comportamiento magnético de los casos descritos con anterioridad así como una representación gráfica de los principales parámetros magnéticos mencionados puede ser apreciado en la figura 10.

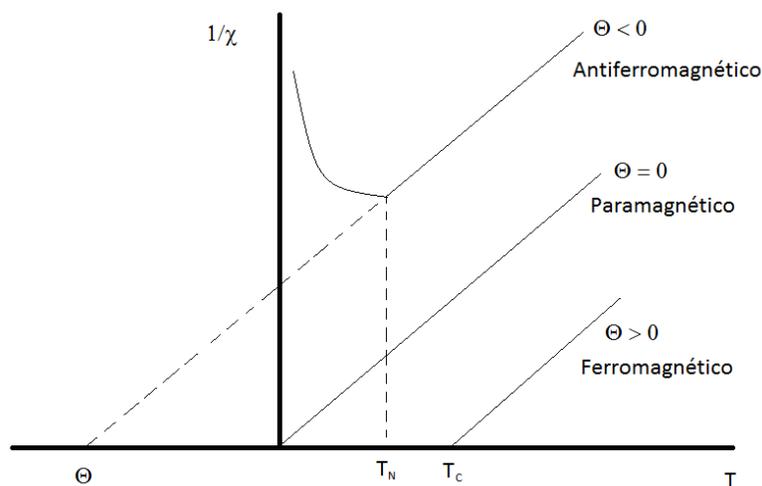


Figura 10. Resumen del comportamiento magnético para los OMLA descritos.

Existen otros tipos de OMLA convencionales que no se abordarán en este texto, para lo cual se sugiere a los lectores que revisen la bibliografía citada durante este apartado.

La frustración magnética por geometría

Un sistema se considera frustrado por geometría cuando presenta un enorme número de estructuras o conjunto de estados basales los cuales se encuentran degenerados (Sadoc & Mosseri, 1999). Como un ejemplo de este tipo de compuestos se suele hacer referencia al hielo con arreglo tetraédrico (con estructura de wurtzita), donde todas las distancias de enlace son iguales, esto es, cada hidrógeno se encuentra a 0.95 \AA de dos oxígenos vecinos; pero la geometría de la molécula del agua no puede satisfacer este estado y por ende se plantea un modelo con infinitud de configuraciones (la cantidad de configuraciones crece como $3/2^N$ donde N es el número de moléculas de agua) que le dan solución al sistema (Pauling, 1935).

Por su parte, la frustración magnética por geometría (FMG) es un estado donde existe un acoplamiento magnético (generalmente antiferromagnético) que no puede satisfacerse del todo dada la geometría del material (Ramirez, 1994) y en consecuencia la cantidad de arreglos de momentos magnéticos que pueden satisfacer las interacciones del sistema se vuelve macroscópicamente degenerada (R. Moessner, 2001). El hecho de que puedan estudiarse fases

magnéticas en sólidos cuyo orden sea análogo al encontrado en vidrios, líquidos o en el hielo, es una de las características que vuelve interesantes a los sistemas FMG (R. Moessner, 2001).

El ejemplo más usado para ilustrar la frustración por geometría en redes magnéticas es, quizás, aquel donde existe un acoplamiento de naturaleza antiferromagnética en una red triangular o tetraédrica de momentos magnéticos (Harris, 2008), ver figura 11. En el triángulo sólo dos de los tres momentos magnéticos satisfacen la condición de acoplamiento antiferromagnético y en el tetraedro sólo dos de cuatro; dada la imposibilidad del sistema para satisfacer el estado antiferromagnético se dice, entonces, que está magnéticamente frustrado por geometría (Greedan, 2001).

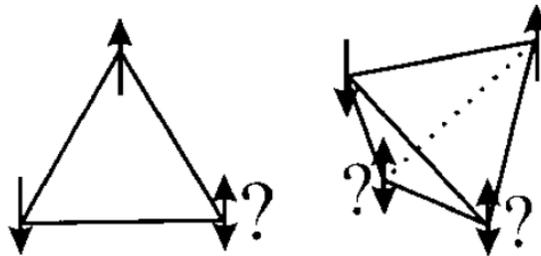


Figura 11. Representación gráfica de redes frustradas magnéticamente por geometría. Los momentos magnéticos no pueden satisfacer el estado antiferromagnético en todas las posiciones. Tomada de J. E. Greedan (Greedan, 2001).

Existen muchos sistemas cuya geometría permite la existencia de la FMG, tal es el caso de las redes en 2 dimensiones (magnéticamente hablando) como las que presentan algunos alumbres anhidros, redes tipo Kagomé y redes triangulares; para el caso de redes en tres dimensiones, las estructuras que presentan frustración son las espinelas y los pirocloros (Greedan, 2001) y, de éstos, los últimos son por mucho los más estudiados (Bramwell & Gingras, 2001; Gardner, Gingras, & Greedan, 2010; Giblin, Bramwell, Holdsworth, Prabhakaran, & Terry, 2011; Greedan, 2006; Ramesha, Sebastian, Eichhorn, & Gopalakrishnan, 2003; Reading, Knee, & Weller, 2002; Weller, Hughes, Rooke, Knee, & Reading, 2004) cabe mencionar que no existe frustración magnética para sistemas unidimensionales.

Es difícil diagnosticar si un sistema presenta FMG si se considera solamente la configuración espacial de sus componentes, de hecho la metodología más usual para determinar la existencia de FMG es vía el análisis de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Los sistemas con FMG se comportan de manera muy diferente en la temperatura de transición con respecto a los antiferromagnetos ideales (en los cuales se cumple que $T_N = |\Theta|$ donde se cumple la teoría de

campo medio); sin embargo, en los FMG la temperatura de transición es mucho menor que $|\Theta|$, básicamente porque el valor de $|\Theta|$ incrementa con J (el parámetro de intercambio) mientras que la temperatura de transición incrementa con la energía de los estados (Roderich Moessner & Ramirez, 2006).

Esta característica permite diferenciar a los sistemas con FGM de los antiferromagnetos, por la evaluación del grado de frustración f ilustrado en la ecuación 54 (Roderich Moessner & Ramirez, 2006) donde T_f hace referencia a la temperatura de transición, llamada temperatura de *freezing* para los hielos de espín, que son los sistemas más representativos dentro de este conjunto; en la figura 12 se muestra cualitativamente la diferencia del comportamiento magnético entre un antiferromagneto y un FMG. De acuerdo con la literatura se considera que existe frustración cuando $f \gg 1$.

$$f = \frac{|\Theta|}{T_f} \tag{ecuación 54}$$

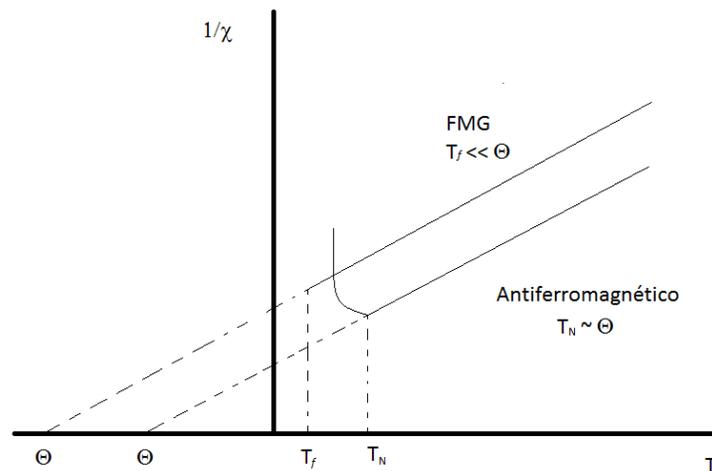


Figura 12. Diferencia en el comportamiento magnético de un sistema antiferromagnético y un sistema FMG.

La geometría no es la única razón por la cual un sistema magnético se vuelva frustrado. Existen otros sistemas frustrados donde el desorden es el origen, tal es el caso de los líquidos de espín y los vidrios de espín (Greedan, 2001; Ramirez, 1994), es en estos últimos en los que se enfoca este trabajo.

Los vidrios de espín

La historia de los vidrios de espín data de la década de 1970 cuando hubo un gran interés por las propiedades magnéticas no convencionales que mostraron aleaciones metálicas con considerable dilución de metales magnéticos, tales como las diluciones de Fe en Au (Getzlaff, 2006). Atendiendo este comportamiento se acuñó una definición para este tipo de sistemas con espines muy diluidos: la clase de aleaciones magnéticas con dilución moderada cuya estructura magnética no posee interacciones de intercambio y los efectos de dipolos magnéticos son los que predominan (Chowdhury & Mookerjee, 1984); se les llamó vidrios de espín.

Años más tarde se tuvo que modificar la definición dado que aparecieron nuevos sistemas con diferentes características, comportándose como vidrios de espín; fue Binder quien los definió como sistemas magnéticos donde las interacciones entre momentos magnéticos están en conflicto con cada uno de ellos debido a algún desorden en el sistema (Binder, 1986). Esta es quizás la definición más general que involucra las claves de los vidrios de espín: desorden e interacciones que no permiten el OMLA.

Desorden en los vidrios de espín

La primera forma de crear desorden en un sistema magnético es considerar una red ideal de un metal no magnético, entonces, disolver en ella metales con momentos magnéticos grandes en concentraciones tales que las interacciones entre átomos magnéticos son despreciables. Debido a la naturaleza de las disoluciones, la distribución de los átomos magnéticos no está sujeta al orden de la red cristalina y se genera el desorden necesario para la existencia de un vidrio de espín. Este tipo de desorden corresponde a los arquetipos de vidrios de espín en sistemas metálicos como $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ y $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ los cuales son llamados también vidrios de espín canónicos (Mydosh, 1993). Otra manera de crear desorden es partir de una red cristalina con momentos magnéticos y convertirla en un sólido amorfo, ya sea por enfriamiento rápido o por “sputtering”. Al final el desorden de los átomos se traslada a un desorden de momentos magnéticos. Cuando el desorden se da por una ocupación aleatoria de momentos magnéticos se le conoce como desorden por sitios aleatorios el cual también aplica para sistemas aislantes (iónicos).

El desorden también puede lograrse por diferentes interacciones entre momentos magnéticos, suponiendo, por ejemplo, que la interacción a primeros vecinos de una red magnética

pueda tener valores positivos y negativos de J (parámetro de intercambio), y estos pueden estar distribuidos aleatoriamente en la red, entonces se dice que el desorden es de naturaleza de interacción aleatoria. Si consideramos que la muestra mantendrá su desorden constante en todo momento, entonces se dice que posee un estado de “quenched-disorder” (Mydosh, 1993) que puede traducirse como desorden templado por analogía con el acto de enfriar rápidamente las placas de vidrio convencional para tener un estado de desorden atómico.

Interacciones que no producen OMLA

Las interacciones de tipo RKKY aunadas al desorden de sitios en diluciones magnéticas generan una distribución aleatoria en las interacciones de momentos magnéticos y estas eventualmente originan frustración magnética en estos sistemas.

El superintercambio también puede no crear OMLA, en semiconductores magnéticos la proximidad entre la banda de valencia y la banda de conducción, puede generar estados ferromagnéticos localizados cuya influencia puede propagarse por el superintercambio, al mismo tiempo que los estados antiferromagnéticos se presentan en el sistema, ambas interacciones están aleatoriamente espaciadas, lo que origina el desorden necesario para el vidrio de espín. Cuando se tienen sistemas con superintercambio y además estados de valencia mixta se genera una forma de desorden que ya se había abordado antes, el desorden de interacción aleatoria, facilitado por el superintercambio.

La anisotropía magnética es otra interacción importante que se debe considerar para que no exista el OMLA. El modelo de Ising es totalmente isotrópico, por consiguiente, se necesitan los modelos XY o de Heisenberg para tomar en cuenta este aspecto. La anisotropía puede generar interacciones no colineales entre momentos magnéticos mismas que pueden provocar desorden magnético. Las interacciones que generan anisotropía son las de momentos dipolares, las de impurezas magnéticas o las de tipo Dzyaloshinskii-Moriya que sólo aplica para sistemas metálicos (Mydosh, 1993).

Modelos de los vidrios de espín

El modelo de Edwards-Anderson

El primer modelo que mostró matemáticamente la existencia del estado de vidrio de espín fue el modelo de Edwards-Anderson -EA- (Edwards & Anderson, 1975), el cual fue realizado para los

sistemas canónicos (los estudiados hasta entonces). La base de este modelo radica en que el parámetro de intercambio entre momentos magnéticos en primeros vecinos cambia de signo de acuerdo con la distancia (interacciones RKKY) entre ellos, de esta manera no habrá ferromagnetismo o antiferromagnetismo neto pero sí habrá un estado donde los momentos magnéticos estarán alineados al azar. En la temperatura de transición, los momentos magnéticos son afectados por direcciones preferenciales, dando un máximo en la susceptibilidad, el cual disminuye por el efecto de campo magnético externo (Edwards & Anderson, 1975).

En el modelo de EA se estableció un parámetro de orden Q (orden a corto alcance), que depende de la interacción entre momentos magnéticos vecinos. Dicho parámetro se considera cero por encima de la temperatura de transición. También se estableció a la susceptibilidad en función del parámetro de orden (ecuación 55); sin embargo, esta descripción no reproduce los resultados experimentales por debajo de la temperatura de transición (Chowdhury & Mookerjee, 1984).

$$\chi(t) = \frac{NS(S+1)(g\mu_B)^2}{3k_B T} (1-Q) = \chi_0(1-Q) \quad \text{ecuación 55}$$

El modelo de Sherrington-Kirpatrick

Sherrington y Kirkpatrick (Sherrington & Kirkpatrick, 1975) usaron el modelo de EA considerando sistemas de Ising, donde cada momento se acopla a todos los demás por infinitas interacciones de intercambio débil. En el modelo de Sherrington-Kirpatrick (SK) existe un número infinito de primeros vecinos (Chowdhury & Mookerjee, 1984). En este modelo las interacciones de intercambio se toman como una distribución gaussiana donde el ancho de la distribución depende de las dimensiones del sistema. El modelo SK puede considerarse como de energía aleatoria donde algunas características son: poseer 2^N niveles de energía (similar al número de estados para los FMG) distribuidos por una función gaussiana (Chowdhury & Mookerjee, 1984).

Las funciones que representan los parámetros de orden (Q y M) para este modelo (las cuales son la solución al modelo) son bastante complejas y pueden apreciarse en el trabajo de Chowdhury y colaboradores (Chowdhury & Mookerjee, 1984); sin embargo, aportan conclusiones interesantes: predice la formación de tres fases dependiendo de los valores de los parámetros de orden (paramagnético cuando M y Q son cero, vidrio de espín para $M = 0$ y $Q \neq 0$ y ferromagnético para M y Q diferentes de cero), todas las transiciones de fase son de segundo orden (primer modelo que considera al estado de vidrio de espín como una fase estable), el calor específico desaparece para T

= 0 y muestra un máximo para las transiciones de vidrio de espín y una discontinuidad para las ferromagnéticas.

La desventaja del modelo SK es que la solución no es estable y que da valores de entropía negativos a bajas temperaturas. Esto motivó a otras soluciones al modelo.

Solución TAP al modelo SK

En 1977 Thouless, Anderson y Palmer propusieron una solución al modelo SK, que después se conoció como la solución TAP (Thouless, Anderson, & Palmer, 1977). Antes de esta solución, los modelos sólo contemplaron interacciones tales como el campo de Weiss y el campo de cavidad (Chowdhury & Mookerjee, 1984), pero la solución TAP introdujo una nueva interacción denominada campo de Onsager, el cual considera la magnetización del sistema inducida por un momento magnético determinado, y las tres interacciones son no despreciables para tratar a los vidrios de espín (Binder, 1986).

La solución TAP no posee un fundamento teórico tan profundo como la solución al modelo SK, sin embargo, da muchas soluciones estables al modelo. Ambas soluciones predicen el comportamiento de la fase paramagnética con gran precisión pero no lo hacen de igual manera para la fase de vidrio de espín. Es necesario entonces, otro tratamiento para la fase de vidrio de espín que ocupe otro tipo de parámetros de orden con el fin de describir satisfactoriamente al sistema (Mydosh, 1993).

El modelo fractal de cúmulos

Es un modelo alternativo al tratamiento cuántico descrito anteriormente pero con muy buen apego a la descripción experimental de los vidrios de espín. Fue propuesto por Malozemoff y Barbara en 1985 (Malozemoff & Barbara, 1985) proponiendo una teoría escalar de vidrios de espín, donde la longitud de correlación (ξ) de los cúmulos diverge de acuerdo con $[(T - T_{\chi-max}) / T_{\chi-max}]^{-\nu}$ donde $T_{\chi-max}$ es la temperatura de máxima susceptibilidad y ν es el exponente crítico, cuya divergencia se considera como un límite de percolación (Hohenberg & Halperin, 1977). A diferencia de los otros, este modelo emplea un esquema práctico y por medio de funciones escalares es posible obtener valores de constantes físicas, las cuales tienen buen apego con los valores experimentales.

Detectar experimentalmente un vidrio de espín es una tarea difícil si no se sabe que el sistema se comporta de esa manera. En análisis más fino de estos sistemas se realiza por medio de difracción de neutrones polarizados magnéticamente y por resonancia de muones polarizados magnéticamente. Estos experimentos permiten identificar el tipo de orden magnético que está presente en cualquier sistema, sin embargo, no es fácil acceder a estos. También en ocasiones se presentan picos anchos por debajo de la temperatura de vidriado (T_g) o anomalías en el comportamiento eléctrico, pero no son concluyentes como pudiera esperarse (Mydosh, 1993).

Las técnicas más usadas, y de relativamente de fácil disponibilidad, para caracterizar a los vidrios de espín son las que implican un análisis de la susceptibilidad magnética en DC y en AC. Estos sistemas presentan una discrepancia entre la Θ obtenida por el ajuste de Curie-Weiss y la transición experimental T_g , análoga a la presentada por los FMG en la ecuación 54, esto es coherente si consideramos que los vidrios de espín son sistemas frustrados (Mydosh, 1993), pero no es del todo concluyente en cuanto a diferenciar un sistema FMG de un vidrio de espín.

En cuanto a la susceptibilidad magnética en DC, el estudio del comportamiento de la magnetización remanente a temperatura constante (TRM del inglés Thermo Remanent Magnetization) como función del tiempo ha sido una de las técnicas más usadas. Esta técnica se realiza a temperatura constante y se parte de la muestra desmagnetizada, creando después un estado FC (enfriar con campo aplicado, obteniendo TRM) o ZFC (enfriar si campo aplicado, si se usa esta metodología se obtiene la magnetización isotérmica, IRM). Una vez obtenida la temperatura deseada, se aplica un campo magnético muy débil (unos cuantos Oe) por un periodo de tiempo establecido (generalmente unos cientos de segundos), después se apaga el campo y se observa el comportamiento de la magnetización como función del tiempo (Soukoulis, Levin, & Grest, 1983).

En estos experimentos se busca ajustar el comportamiento de la magnetización con la función descrita en la ecuación 56, donde M_0 se asocia a una interacción ferromagnética débil, M_{TR} es la magnetización debida al vidrio de espín, τ_r es el tiempo de relajación característico del sistema y n es considerado el exponente crítico: cuando n vale 0, implica la existencia de un sólo tiempo de relajación para el sistema, y si vale 1, el sistema no muestra relajación alguna (Shao et al., 2012).

$$M(t) = M_0 - M_{TR} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_r} \right)^{1-n} \right] \quad \text{ecuación 56}$$

Este tipo de estudios se realizan para definir si el vidrio de espín está en un estado meta-estable o si está en equilibrio termodinámico (Ito et al., 1986; Labarta, Batlle, Martínez, & Obradors, 1992). Quizá la desventaja más grande de este tipo de experimentos es el tiempo que toman, pues, los más conservadores, tardan varias horas en la colección de datos, aspecto que limita la disponibilidad de los equipos, si tomamos en cuenta que estos experimentos se realizan a temperaturas inferiores a T_g la cual es, para muchos sistemas, menor que la temperatura de nitrógeno líquido (Kumar, Tandon, & Awana, 2012; Mori & Leithe-Jasper, 2002; Nair & Nigam, 2007).

Otra manera de caracterizar a estos sistemas es por medio del estudio de la parte real (asociada con la dispersión, denominada χ') e imaginaria (relacionada con la absorción, denominada χ'') de la susceptibilidad magnética AC. En estos esquemas, cerca de la T_g aparece un máximo en la curva de χ' vs T (denominado como $T_{\chi\text{-max}}$) el cual se desplaza hacia temperaturas mayores conforme se incrementa la frecuencia de medición (Mydosh, 1993).

A partir del comportamiento $T_{\chi\text{-max}}$ con la frecuencia de medición es posible obtener información del tipo de vidrio de espín. La obtención del parámetro K es una metodología muy utilizada para comparar los sistemas con los vidrios de espín canónicos. K se define en la ecuación 57 donde $\Delta T_{\chi\text{-max}}$ es la diferencia de temperaturas entre dos máximos obtenidos a diferentes frecuencias y $\Delta(\log \omega)$ es la diferencia de los logaritmos de las frecuencias de medición (Mydosh, 1993).

$$K = \frac{\Delta T_{\chi\text{-max}}}{T_{\chi\text{-max}} \Delta(\log \omega)} \quad \text{ecuación 57}$$

Los valores de K para los vidrios de espín canónicos más representativos fueron reportados por Mydosh (Mydosh, 1993) en su libro sobre vidrios de espín y son presentados en la tabla 4.

Otra manera de obtener información por medio de la susceptibilidad en AC es evaluar $T_{\chi\text{-max}}$ como una función de la frecuencia de medición. De acuerdo con la ley de Vogel-Fulcher, primeramente usada para identificar transiciones vítreas en vidrios normales (Laguta, Glinchuk, & Kondakova, 2004), y después extrapolada al escenario de los vidrios de espín (Shtrikman & Wohlfarth, 1981) es posible obtener algunos parámetros característicos de estos sistemas. Dicha ley se puede apreciar en la ecuación 58, donde f_0 es el inverso del tiempo de relajación del sistema

(generalmente entre 10^8 y 10^{12} Hz), T_g es la temperatura de transición y E_a es la energía de activación para llegar al estado de vidrio de espín (Saslow, 1988).

Tabla 4. Valores del parámetro K reportados para algunos vidrios de espín, los últimos son sistemas aislantes. Tomada del libro de Mydosh (Mydosh, 1993)

Compuesto	K
CuMn	0.005
AuMn	0.0045
AgMn	0.006
PdMn	0.013
NiMn	0.018
AuFe	0.01
LaGdAl₂	0.06
EuSrS	0.06
FeMgCl₂	0.08
a-(CoO)(Al₂O₃)(SiO₂)	0.06
a-(HoO₃)(B₂O₃)	0.28

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B (T_{\chi-\max} - T_g)}\right) \quad \text{ecuación 58}$$

Algunos sistemas, como los cúmulos de vidrios de espín, son satisfactoriamente descritos con esta ecuación (Harikrishnan et al., 2008), un cúmulo de vidrio de espín es un sistema donde la concentración de momentos magnéticos es grande, de manera que es posible la formación de agregados magnéticos que interactúan entre ellos como si fuesen, cada uno de ellos, un momento magnético individual (Sendil Kumar, Babu, & Srinath, 2014). Existen sistemas que no obedecen la ley de Vogel-Fulcher o que arrojan parámetros que son inconsistentes con sus propiedades físicas, como una energía de activación, E_a , muy elevada en comparación con las temperaturas de transición ($E_a = k_B T$) o simplemente las T_g calculadas no correspondan con las determinadas experimentalmente (por ejemplo: en los experimentos de magnetización en DC).

Para los sistemas canónicos, en lugar de la ley de Vogel-Fulcher, se prefiere usar el análisis crítico dinámico (Hohenberg & Halperin, 1977) mostrado en la ecuación 59. Aquí τ_0 representa el tiempo de relajación intrínseco del sistema, no menor a 10^{-12} s, y $z\nu$ es el exponente crítico dinámico el cual tiene valores de entre 2 y 9 para vidrios de espín reportados (Gunnarsson et al., 1988; Nair & Nigam, 2007; Ogielski, 1985; Shao et al., 2012)

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{T_g}{T_{\chi-\max}} \right)^{-zV} \quad \text{ecuación 59}$$

Ambas metodologías (Vogel-Fulcher y el análisis crítico dinámico) están relacionada una con la otra como lo mostró el trabajo de Hammann y colaboradores (Hammann, Lederman, Ocio, Orbach, & Vincent, 1992), sin embargo, el análisis crítico dinámico posee una ventana de análisis más grande comparada con la ley de Vogel-Fulcher (Souletie & Tholence, 1985).

Por último, también es posible realizar análisis de plano complejo, análogos a los realizados en la espectroscopia de impedancia. En este caso los gráficos de χ' vs χ'' son llamados diagramas de Argant y se comportan como semicírculos perfectos cuando el sistema posee sólo un tiempo de relajación, de lo contrario se aprecian arcos de semicírculos (Binder, 1986). En el caso ideal los diagramas de Argant, se siguen las ecuaciones de Casimir-du Pré mostradas abajo. En éstas χ_T es la susceptibilidad isotérmica en el límite cuando $\omega \rightarrow 0$, y χ_S es la susceptibilidad adiabática en el límite cuando $\omega \rightarrow \infty$. En los casos sencillos χ_S es cero o despreciable y χ_T es la χ medida en DC (Huser, Duyneveldt, Nieuwenhuys, & Mydosh, 1986). En estos análisis, en el máximo del semicírculo se cumple que $\omega = 1/\tau$ lo que permite obtener información de la evolución de los tiempos de relajación de los sistemas con la temperatura (Mydosh, 1993).

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{y} \quad \chi'' = \omega \tau \left(\frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad \text{ecuación 60}$$

Planteamiento del problema

Cómo se ha expuesto anteriormente, la estructura clásica de los óxidos con ETW se compone de cadenas de octaedros MO_6 unidos por los vértices y paralelas al eje c , alternadas con cadenas de cubos LnO_8 unidos por las aristas. Dichas cadenas forman planos y están separados por cadenas de prismas de coordinación 7, LnO_7 , unidos por vértices y aristas. Estas características estructurales permiten distinguir dos tipos de cationes Ln: unos de coordinación cúbica y otros de coordinación 7, y estas diferencias podrían implicar sitios selectivos para cationes Ln al momento de realizar la síntesis de las soluciones sólidas y pueden ser, también, un factor determinante al momento de interpretar las propiedades magnéticas de los compuestos.

No considerando a los átomos de oxígeno en la red, los cationes Ln construyen tres tipos de tetraedros entre sí (considerando solamente la primera vecindad entre cationes): Ln_4 , MLn_3 y M_2Ln_2 , si consideramos que los cationes Ln poseen momento magnético diferente de cero y que los cationes M son no magnéticos, entonces los distintos arreglos formados por dichos tetraedros, como son redes tipo Kagomé y redes triangulares, brindan un importante factor para obtener sistemas magnéticos no convencionales como son vidrios o hielos de espín o incluso sistemas con frustración magnética por geometría; dichos posibles arreglos se ilustran en la figura 13.

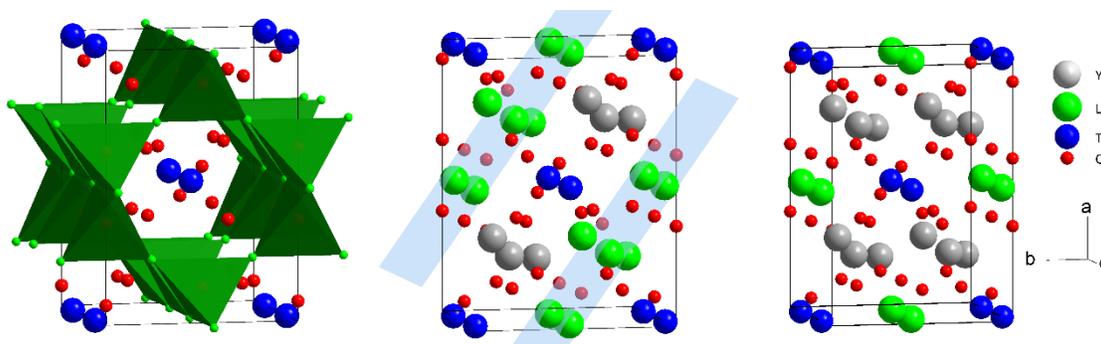


Figura 13. Posibles arreglos de cationes Ln^{3+} en la ETW que es tema de estudio en este trabajo. Izquierda: Arreglo de tetraedros unidos por los vértices y aristas, centro: arreglo de planos triangulares y derecha: arreglo lineal de átomos Ln.

Las variaciones en la estequiometría de estos sistemas, puede conducir a unos compuestos en los que se presenten diferentes arreglos de momentos magnéticos como el triangular, el lineal y, finalmente, una configuración susceptible de exhibir una FMG, con un arreglo de tetraedros análogo al que se da en los hielos de espín.

Tomando en cuenta estas características estructurales habrá tres composiciones fundamentales al momento de sintetizar las soluciones sólidas: 1) cuando los tetraedros están formados por átomos magnéticos (Gd^{3+} o Dy^{3+}) representando a un compuesto de estequiometría Ln_3MO_7 (donde $Ln = Gd$ o Dy); 2) cuando los tetraedros están constituidos por dos átomos Ln , un Y^{3+} (sin momento magnético) y Ta^{5+} constituyendo un compuesto de estequiometría $(LnY)(LnTa)O_7$. Esta composición puede dar lugar a la red triangular; y, por último, 3) un arreglo de tetraedros donde sólo uno de los cationes que lo constituyen posee momento magnético formando cadenas de cationes magnéticos en la red cristalina con fórmula Y_2LnTaO_7 . Una parte importante en estas suposiciones es considerar que dentro de las soluciones sólidas se está manteniendo un ordenamiento de cationes, esto es, que los átomos con momento magnético ocuparan preferentemente las posiciones de coordinación 7 antes que las de coordinación 8 debido, principalmente, a su tamaño.

Hipótesis

Considerando un ordenamiento de cationes, las diferentes composiciones de los sistemas $\text{Ln}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ ($0 \leq x \leq 3$, Ln = Gd o Dy) presentarán diversos comportamientos magnéticos convencionales o asociados a sistemas frustrados; las transiciones de orden magnético serán consecuencia de la concentración de iones magnéticos en la red cristalina. En los casos con estequiometría Ln_3YTaO_7 y Ln_2YTaO_7 se podría observar una interacción magnética cercana a la de los sistemas con FMG y en el caso de LnY_2TaO_7 podría observarse un fenómeno cercano a un sistema de Peierls. En lo que refiere a la caracterización eléctrica del sistema $\text{Ln}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$, y dado que se tiene un sistema cristalino de grupo espacial no centrosimétrico, podría ser posible estudiar un caso de ferroelectricidad dependiente de la composición.

Objetivos

Objetivo principal

Investigar la relación que existe entre las propiedades físicas y la composición química que poseen los sistemas $\text{Ln}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ ($0 \leq x \leq 3$, Ln = Gd o Dy).

Objetivos particulares

Sintetizar los compuestos con composiciones $\text{Gd}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ y $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ por el método de estado sólido convencional partiendo de los reactivos: Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 y Ta_2O_5 mezclados en proporciones estequiométricas y una calcinación a 1400 °C con moliendas intermedias usando crisoles de alta alúmina.

Caracterizar la estructura y pureza de las fases sintetizadas por medio de difracción de rayos X por la técnica de polvos a temperatura ambiente.

Obtener información detallada sobre los parámetros de red y posiciones atómicas así como su variación conforme a la composición de los sistemas por medio del refinamiento estructural por el método de Rietveld de cada uno de los patrones de difracción de rayos X obtenidos.

Caracterizar el comportamiento eléctrico de los compuestos por medio de la espectroscopia de impedancia para obtener información relativa al mecanismo de conducción eléctrica y el tipo de portador de carga involucrado en dicho fenómeno.

Realizar estudios sobre el comportamiento de la capacitancia en función de la temperatura para identificar alguna posible transición de orden eléctrico.

Caracterizar el comportamiento magnético en el intervalo de 2 a 300 K de los compuestos de estudio para averiguar la naturaleza del acoplamiento magnético al que son sujetos los momentos magnéticos, así como la existencia de alguna transición de orden de largo o corto alcance en dichos compuestos.

Síntesis de los compuestos

Se estudiaron varias metodologías de síntesis para los compuestos de estudio, cómo la síntesis por estado sólido convencional y algunas técnicas de síntesis por química suave (complejo polimerizable y citratos con EDTA). Esta última tiene ventajas en cuanto a que el tiempo y la energía involucrados en el proceso de síntesis son inferiores comparados con la síntesis por estado sólido; sin embargo, la fase cristalina obtenida por química suave es una fase cúbica donde no existe ordenamiento de cationes entre Ta y Ln. Dado que el ordenamiento de estos cationes es pieza clave en el desarrollo de esta tesis, fue empleada la síntesis por estado sólido convencional.

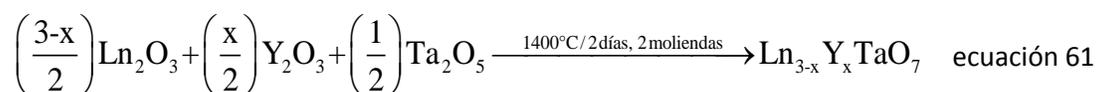
Síntesis por el método de estado sólido convencional

La síntesis por el método de estado sólido convencional consiste en someter una mezcla estequiométrica de los reactivos (generalmente óxidos o carbonatos metálicos) a tratamientos térmicos por periodos de tiempo bien definidos. El tiempo y la temperatura de reacción varían según el compuesto que se desea estudiar. La reacción química que ocurre durante este procedimiento es en estado sólido y la directriz de la misma es la energía cinética que adquieren los granos de los reactivos así como la superficie de contacto entre ellos; por estas características el mezclado íntimo de los reactivos es una clave fundamental para este tipo de metodología (Anthony R. West, 1984).

Los reactivos usados para este trabajo fueron los óxidos correspondientes de los metales involucrados: Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 y Ta_2O_5 todos marca Sigma-Aldrich con pureza de 99.99%. A pesar de que el proceso de hidratación así como el de adsorción de CO_2 en este tipo de compuestos no es considerable, los reactivos fueron sometidos a un tratamiento térmico preliminar de 900 °C por 9 h; este tratamiento previo disminuye la posibilidad de desviaciones en la estequiometría final de los compuestos debido a la presencia de agua o CO_2 en los reactivos.

Cantidades estequiométricas de los reactivos antes señalados se pesaron de acuerdo con la ecuación 61. Los polvos se molieron en mortero de ágata, usando acetona como medio dispersante. Una vez que se obtuvo una mezcla homogénea de los reactivos, ésta se prensó de manera uniaxial con una presión de 350 MPa formando pastillas de 13 mm de diámetro y de cerca de 1 mm de espesor.

Para los compuestos de estudio, las mejores condiciones de síntesis son aquellas mostradas en la ecuación 61 donde Ln = Dy o Gd. A temperaturas inferiores el tiempo de reacción se hace más extenso y el exceso de energía involucrada a temperaturas mayores no muestra mejoría neta en el proceso de síntesis. Cabe mencionar que durante la síntesis de los compuestos se detectó la presencia de una fase cristalina secundaria correspondiente a un ortotantalato de estequiometría LnTaO₄ (TRUNOV, KINZHIBALO, EFREMOV, & KRONGAUZ, 1981), esta fase desaparece durante las dos moliendas intermedias. De esta manera, se obtuvieron dos diferentes sistemas cuya composición química es: Gd_{3-x}Y_xTaO₇ y Dy_{3-x}Y_xTaO₇ donde x = 0, 0.33, 0.66, 1.0, 1.33, 1.66, 2.0, 2.33, 2.66 y 3.0.



Los valores de x fueron elegidos de acuerdo con la composición química de los compuestos, de manera que, dentro de las composiciones estudiadas existieran los compuestos: Ln₂YTaO₇ y LnY₂TaO₇ donde Ln = Gd o Dy. Las demás composiciones son intermedias a las anteriormente propuestas. El contar con compuestos cuya estequiometría se basara en números enteros, nace de la posibilidad de obtener fases con ordenamiento de cationes.

Identificación de fases cristalinas

Una vez sintetizados los compuestos de estudio se identificaron las fases presentes en las composiciones extremas: Y₃TaO₇, Dy₃TaO₇ y Gd₃TaO₇ por medio de la difracción de rayos X. Se usó un difractómetro Bruker D8 con lámpara de Cu con radiación k_{α1} de 1.5418 Å y acoplado con un detector Lynxeye®. Los patrones de difracción fueron colectados a temperatura ambiente en el intervalo de 10 ° a 100 ° en la escala 2θ. El tamaño de paso y tiempo de detección fueron 0.02 ° y 1.5 s respectivamente.

En la figura 14 se aprecia un patrón de difracción para la muestra de disprosio (Dy₃TaO₇), este patrón muestra las mismas reflexiones que aquellas reportadas por Yokogawa y Yoshimura para el compuesto similar (Yokogawa & Yoshimura, 1997).

De las investigaciones previas sobre la estructura de este tipo de compuestos se sabe que su sistema cristalino es ortorrómbico y su grupo espacial es el C222₁ (No. 20) (Wakeshima et al., 2004; Yokogawa & Yoshimura, 1997).

Aunque las reflexiones reportadas para los sistemas estudiados fueron obtenidas por Yokogawa y colaboradores (Gd_3TaO_7 y Dy_3TaO_7) y Rossell y colaboradores (Y_3TaO_7) (Rossell & Allpress, 1979), estos no hacen una investigación extensiva en cuanto a la estructura cristalina del compuesto. Sin embargo, años después, Wakeshima y colaboradores realizaron un estudio más detallado en cuanto a la estructura cristalina de este tipo de compuestos con estructura tipo weberita (Wakeshima et al., 2004).

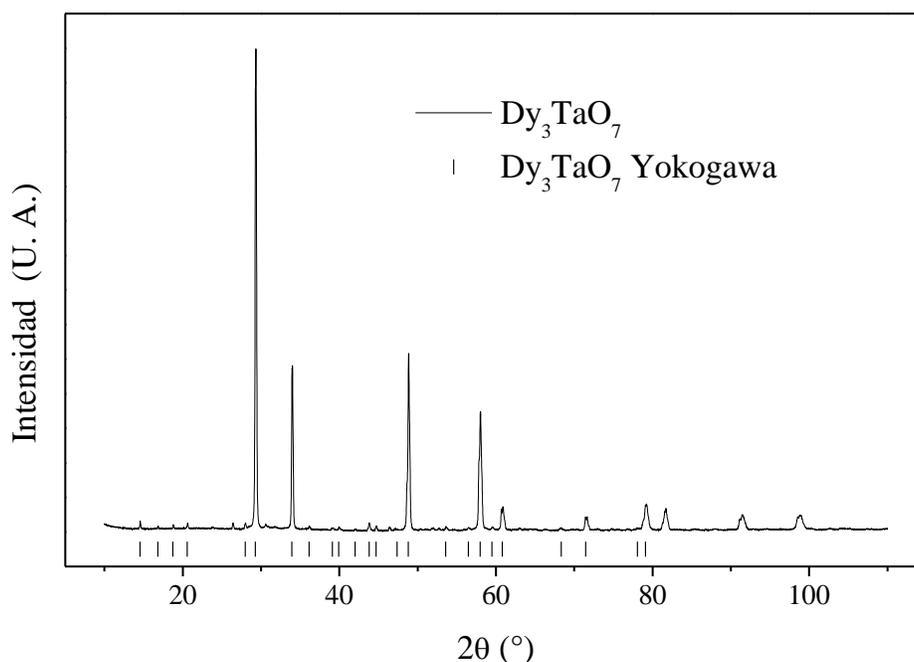


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X para la muestra Dy_3TaO_7 . En la parte inferior se aprecian la posición de las reflexiones de Bragg reportadas para dicho compuesto.

Todos los compuestos límite de las composiciones estudiadas presentan las reflexiones características de sus análogos con grupo espacial $C222_1$ (No. 20); sin embargo, por motivos de espacio y continuidad de lectura, no se presentan las gráficas correspondientes. Éstas pueden observarse en el apéndice de difracción de rayos X (vea página 104).

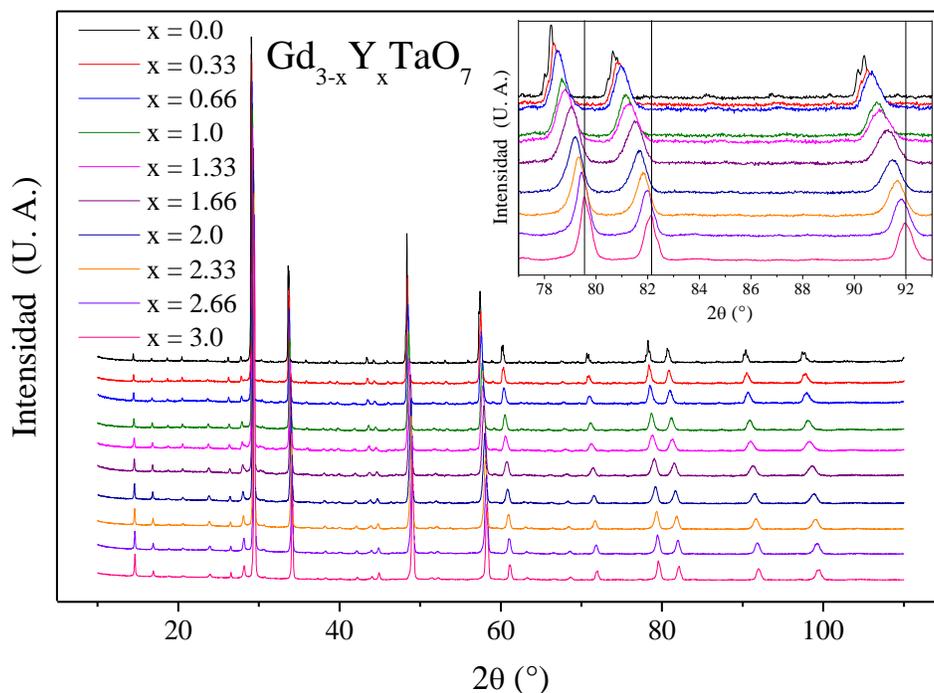


Figura 15. Patrones de difracción para la serie $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. Se aprecian ligeros cambios en valores grandes de 2θ .

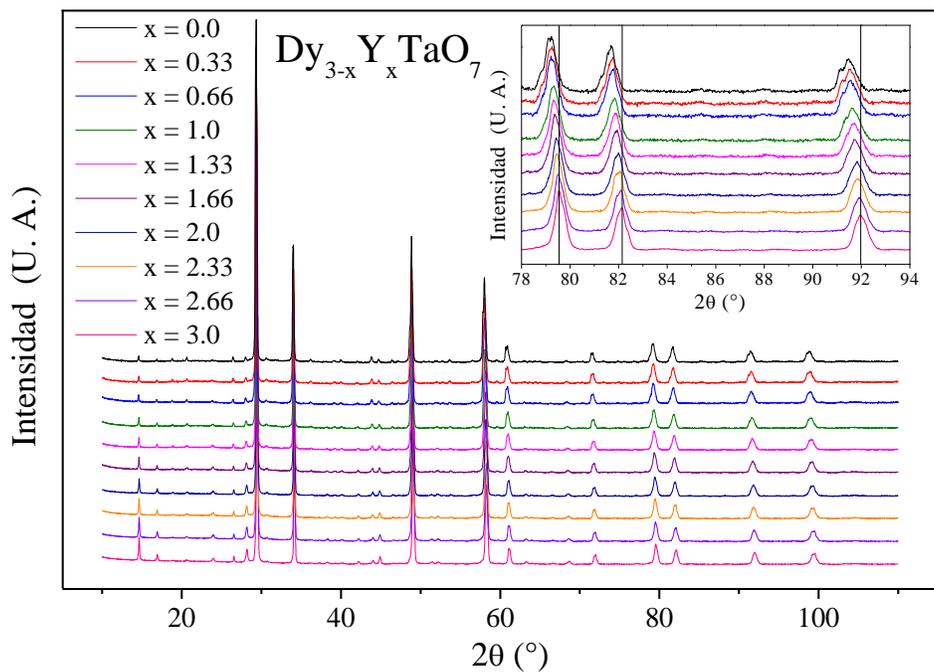


Figura 16. Patrones de difracción para la serie $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$. Se aprecian ligeros cambios en valores grandes de 2θ .

La figura 15 muestra los patrones de difracción de rayos X colectados para la serie de compuestos $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$, las composiciones intermedias no revelan señales diferentes a las

previamente reportadas para Gd_3TaO_7 o Y_3TaO_7 ; sin embargo, es posible observar cambios en las reflexiones de altos ángulos indicando ligeras modificaciones en los parámetros de la celda unitaria de los compuestos, aunque es posible apreciar múltiples señales en la reflexión cercana a los 92° en 2θ para composiciones ricas en ytrio, esto no representa un cambio estructural ya que los planos correspondientes a estas reflexiones también están presentes para las demás composiciones sólo que la separación entre ellos es menor.

Un comportamiento similar puede ser observado para la serie de compuestos $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ cuyos patrones de difracción son mostrados en la figura 16. Los ligeros cambios en los parámetros de la celda cristalina son atribuidos a la pequeña diferencia de radios iónicos de las especies involucradas: $Y^{3+} = 0.96 \text{ \AA}$, $Gd^{3+} = 1.0 \text{ \AA}$ y $Dy^{3+} = 0.97 \text{ \AA}$, todos con número de coordinación 7 (Shannon, 1976).

Las composiciones intermedias sintetizadas en este trabajo aún no han sido reportadas en la base de datos de la ICDD sin embargo algunas de ellas ya fueron publicadas en una revista internacional, particularmente las composiciones Dy_2YTaO_7 , $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$ y $Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$ (Gomez-Garcia, Escudero, & Tavizon, 2014).

Caracterización estructural

Refinamiento por el método de Rietveld

La caracterización estructural se realizó por medio del refinamiento de los patrones de difracción obtenidos mediante el método de Rietveld (Rietveld, 1969) por medio del programa de cómputo GSAS (Larson & Von Dreele, 1994) acoplado con la interfaz gráfica EXPGUI (Toby, 2001). El modelo inicial para el refinamiento de las estructuras cristalinas se tomó de los parámetros reportados por Wakeshima y colaboradores (Wakeshima et al., 2004) que están detallados en la tabla 5.

Tabla 5. Datos cristalográficos para el compuesto Gd_3TaO_7 con parámetros de red $a = 10.6259 \text{ \AA}$, $b = 7.5234 \text{ \AA}$ y $c = 7.5446 \text{ \AA}$. El compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio cristalográfico	x/a	y/b	z/c
Gd1	4b	0	0.4956(2)	¼
Gd2	8c	0.2360(2)	0.2374(2)	0
Ta	4b	0	0	¼
O1	8c	0.139(2)	0.181(2)	0.304(3)
O2	8c	0.121(2)	0.770(2)	0.267(2)
O3	4a	0.131(2)	½	0
O4	4a	0.131(2)	½	½
O5	4a	0.072(2)	0	0

La estrategia de refinamiento consistió en ajustar los parámetros referentes a la escala, el fondo (polinomio de 12 términos tipo Chebyshev), el cero (referente al desplazamiento respecto al goniómetro) los parámetros de red, el perfil de reflexión (tipo 2 dentro del programa), las posiciones atómicas y los factores térmicos. Cada parámetro se refinó hasta la convergencia y posteriormente se refinó el siguiente parámetro en el orden citado anteriormente.

Los valores de ocupación cristalográfica se fijaron de acuerdo con la composición química de cada uno de los compuestos y en consecuencia no se refinaron. Se llegó a esta aproximación debido a que ajustes con ocupación preferencial en alguno de los dos sitios producía errores mayores y aunado al hecho de que no se encontró evidencia alguna de algún ordenamiento preferencial de iones Y^{3+} dentro de la celda cristalina, se asumió que dichos iones ocupan ambos sitios (4b y 8c) de manera aleatoria y en proporciones estequiométricas.

Una vez obtenidos los parámetros de refinamiento para el compuesto con $x = 0$, se usaron estos para refinar el compuesto con $x = 0.33$ y el resultado de éste a su vez usarlo para el de $x = 0.66$ y así sucesivamente hasta llegar a la composición $x = 3.0$ o Y_3TaO_7 . Una vez refinada la serie $\text{Gd}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$, con los datos del compuesto $x = 3.0$, se inició el refinamiento de los compuestos de la serie $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$, pero en esta ocasión se inició el refinamiento con las composiciones grandes de x , esto es $x = 2.66$, y los resultados se usaron de manera auto consistente para las composiciones menores de x , hasta llegar al compuesto Dy_3TaO_7 .

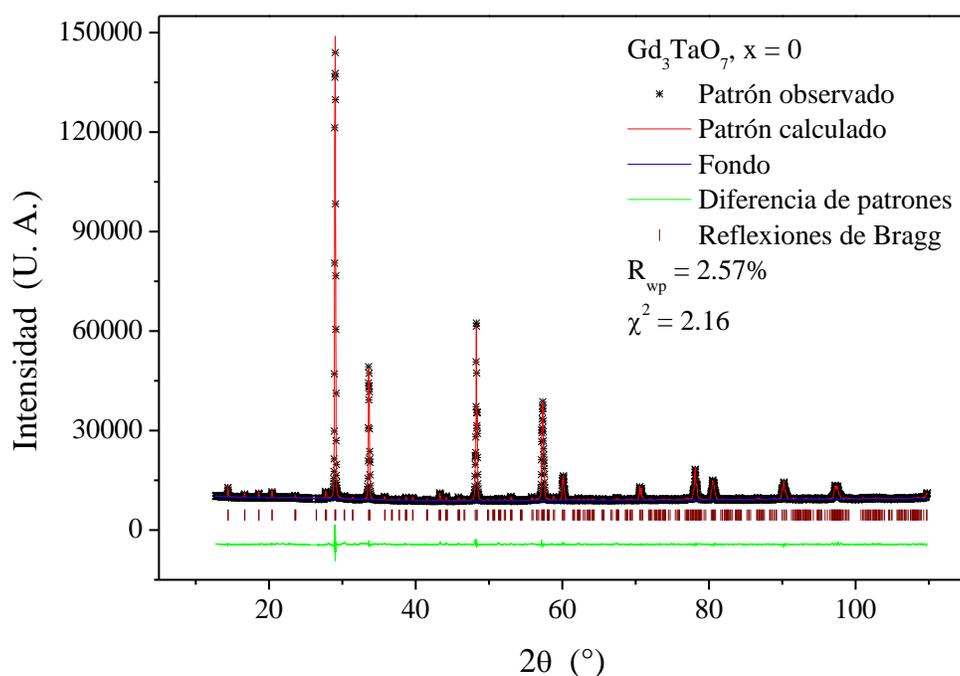


Figura 17. Gráfico de refinamiento para el compuesto Gd_3TaO_7 . Los asteriscos denotan el patrón observado, la línea roja indica el patrón calculado y la línea verde muestra la diferencia entre el patrón observado y el calculado; las barras en color vino muestran las reflexiones de Bragg calculadas. También se muestran los parámetros de bondad del ajuste.

Un gráfico de refinamiento para Gd_3TaO_7 puede apreciarse en la figura 17, donde también se aprecian los valores de bondad del ajuste, los cuales indican que el ajuste entre el modelo teórico y el patrón experimental es de muy buena calidad. Para cada uno de los patrones ajustados se hicieron gráficas de refinamiento y tablas de datos cristalográficos, todas ellas se muestran en la sección de apéndice en la parte de resultados de refinamiento (ver página 105), no obstante, un resumen de los valores de bondad de ajuste para cada compuesto es mostrado en la tabla 6.

Es de notar que los valores de bondad de ajuste correspondientes a los compuestos cuya composición es rica en itrio ($\text{Gd}_{0.34}\text{Y}_{2.66}\text{TaO}_7$, $\text{Dy}_{0.34}\text{Y}_{2.66}\text{TaO}_7$ y Y_3TaO_7) son más grandes que aquellos

correspondientes a Gd_3TaO_7 o Dy_3TaO_7 ; la razón de esta diferencia puede deberse a una considerable asimetría en las reflexiones de los compuestos ricos en itrio, misma que no pudo ser modelada adecuadamente con la función tipo 2. También existe la posibilidad de que el modelo propuesto para Y_3TaO_7 no sea el más adecuado y por consiguiente un estudio detallado de la estructura cristalina es necesario. Los resultados presentados obedecen a los mejores refinamientos que se obtuvieron con diferentes modelos iniciales, incluso con diferentes grupos espaciales.

Tabla 6. Valores de bondad de ajuste (R_{wp} y χ^2) para los patrones de difracción refinados por el método de Rietveld para cada uno de los compuestos estudiados.

Compuesto	R_{wp} (%)	χ^2	Compuesto	R_{wp} (%)	χ^2
Gd_3TaO_7	2.57	2.16	Dy_3TaO_7	2.83	3.212
$Gd_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$	4.3	4.054	$Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$	2.77	3.004
$Gd_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$	5.15	4.68	$Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$	2.88	3.081
Gd_2YTaO_7	2.91	2.84	Dy_2YTaO_7	2.66	3.524
$Gd_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$	2.55	2.8	$Dy_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$	2.91	3.94
$Gd_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$	4.48	3.55	$Dy_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$	3.09	4.77
GdY_2TaO_7	4.32	6.25	DyY_2TaO_7	3.47	6.67
$Gd_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$	5.75	10.96	$Dy_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$	4.36	9.035
$Gd_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$	4.0	9.29	$Dy_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$	4.46	11.95
Y_3TaO_7	5.8	21.8			

Los datos cristalográficos obtenidos para Gd_3TaO_7 son mostrados en la tabla 7 y los demás datos pueden ser consultados en la sección de apéndice en la parte de resultados de refinamiento (ver página 105). A partir de los datos cristalográficos obtenidos por el refinamiento por el método de Rietveld, es posible construir la celda unitaria del compuesto, misma que nos ayuda a visualizar la distribución espacial de los átomos dentro de la celda cristalina.

Tabla 7. Datos cristalográficos obtenidos por el refinamiento del patrón de difracción de rayos X para Gd_3TaO_7 . Se muestran los factores de ocupación (S.O.F.), las coordenadas atómicas así como los factores térmicos (U). Los parámetros de red son: $a = 10.6445(1)$ Å, $b = 7.5375(1)$ Å y $c = 7.5581(1)$ Å. El ajuste se realizó bajo la geometría del grupo espacial $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Gd1	4b	1	0	0.5096(2)	1/4	0.004(5)
Gd2	8c	1	0.2349(5)	0.2376(2)	-0.0049(3)	0.008(2)
Ta	4b	1	0	0.0018(6)	1/4	0.012(7)
O1	8c	1	0.105(2)	0.241(5)	0.293(4)	0.001(9)
O2	8c	1	0.142(1)	0.820(5)	0.276(4)	0.025(2)
O3	4a	1	0.130(2)	1/2	0	0.001(6)
O4	4a	1	0.144(9)	1/2	1/2	0.007(3)
O5	4a	1	0.082(2)	0	0	0.025(7)

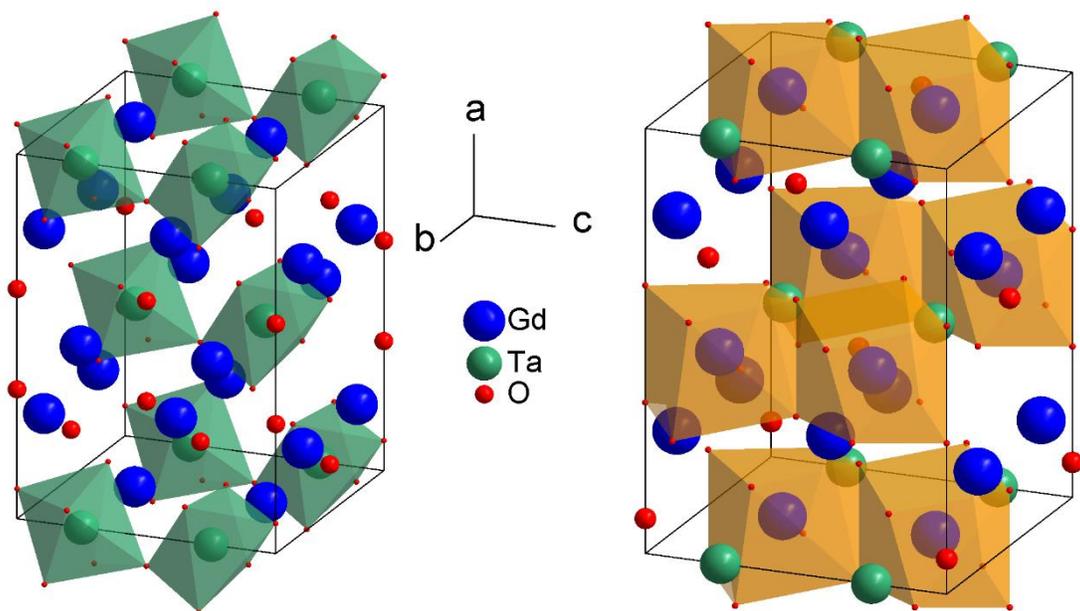


Figura 18. Estructura cristalina del compuesto Gd_3TaO_7 . En verde se observan los octaedros TaO_6 y en naranja los cubos deformados de GdO_8 . En ambos casos el átomo central del poliedro se encuentra en un sitio de Wyckoff 4b.

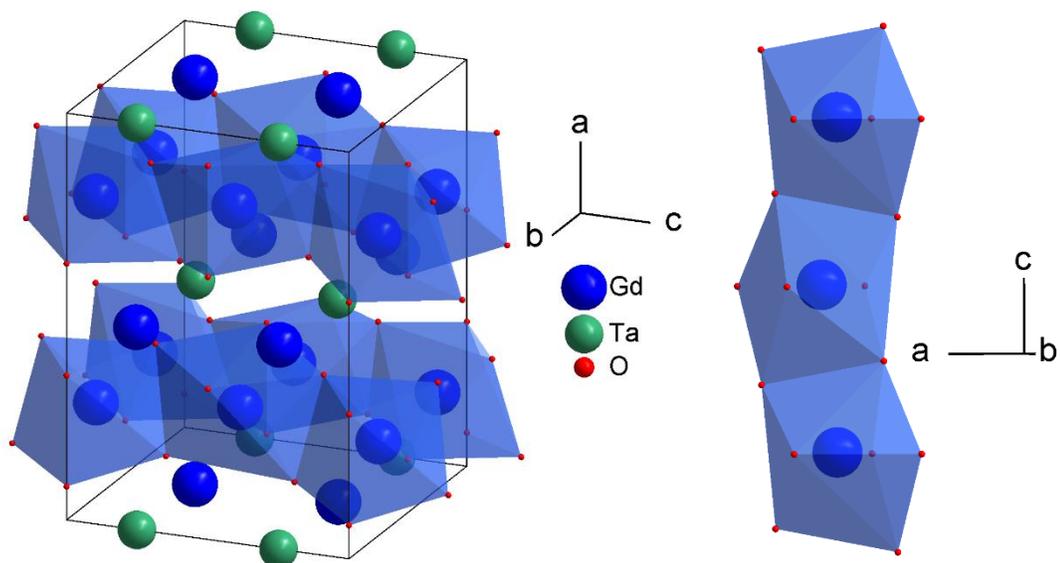


Figura 19. Poliedros de coordinación 7 para el compuesto Gd_3TaO_7 . Los poliedros de coordinación 7 parecen cubos sin una arista, el átomo central está en un sitio 8c.

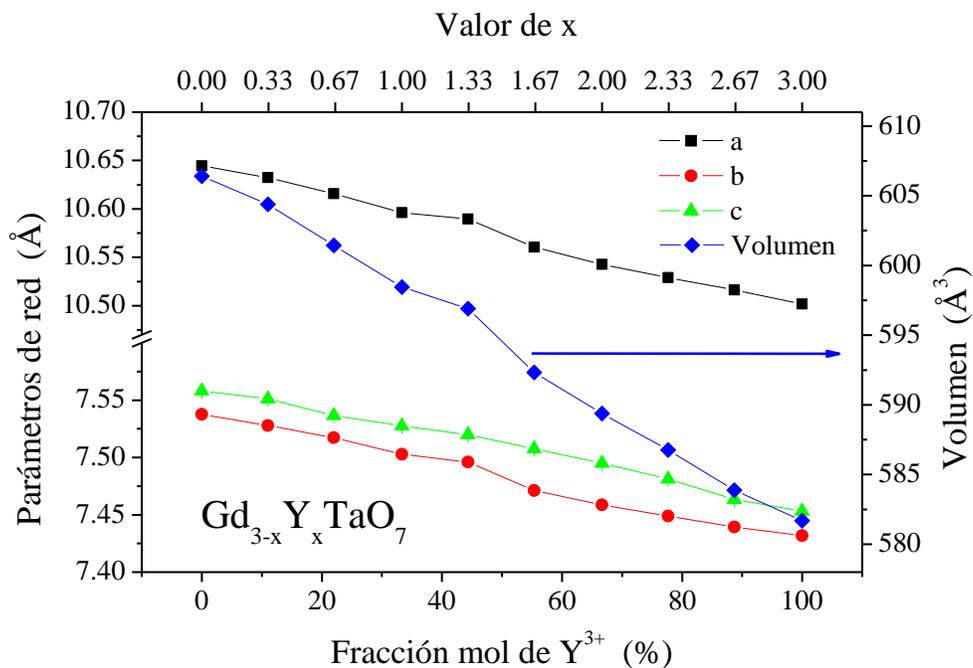


Figura 20. Parámetros de red para la serie $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ y su comportamiento frente a la composición química de los compuestos. El comportamiento lineal de los parámetros indica que la serie de compuestos forma una solución sólida en el intervalo de composiciones estudiadas.

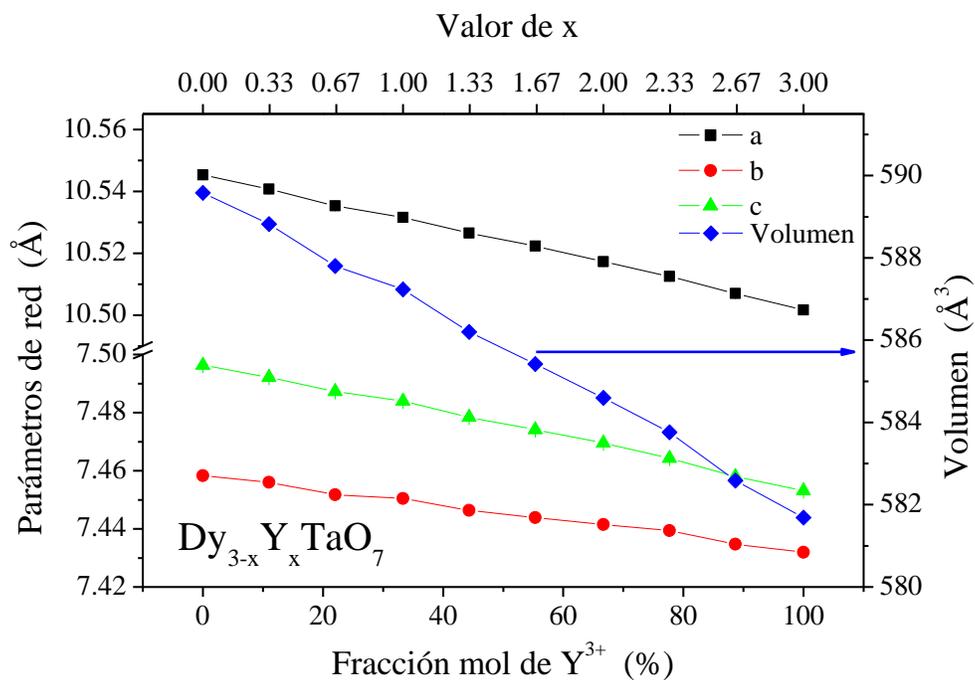


Figura 21. Parámetros de red para la serie $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ y su comportamiento frente a la composición química de los compuestos. El comportamiento lineal de los parámetros indica que la serie de compuestos también forma una solución sólida.

La figura 18 muestra la celda cristalina del compuesto Gd_3TaO_7 construida con los datos cristalográficos de la tabla anterior y usando el programa Diamond 3.2[®]. En esta figura se muestran los poliedros asociados a los átomos de Ta y de Gd cuyos sitios de Wyckoff son iguales (4b). Puede apreciarse que, aunque comparten el mismo sitio, el número de coordinación es distinto, siendo 6 para Ta y 8 para Gd.

Los poliedros mostrados en la figura antes mencionada no son regulares: los octaedros de Ta están distorsionados e inclinados formando cadenas de octaedros unidos por los vértices y en forma de zigzag a lo largo del eje *c*, de manera similar, los cubos de Gd están distorsionados y unidos por las aristas, estos forman cadenas, también, a lo largo del eje *c*.

Para los cationes de Gd^{3+} , cuyo sitio de Wyckoff es 8c, la coordinación es una mezcla de las dos anteriores siendo el número 7 la cantidad de aniones que les rodea, pero la distribución de estos alrededor del átomo central, obedece a un cubo con un vértice de menos, como puede apreciarse en la figura 19. En este caso, la estructura puede considerarse como un arreglo de poliedros de coordinación 7, unidos entre sí por vértices y aristas que forman capas paralelas al plano *bc*; dichas capas están separadas por cadenas de cationes de Ta^{5+} y Gd^{3+} que se prolongan por el eje *c* y que se alternan en la dirección *b*. Este arreglo de poliedros y cadenas se repite en el eje *a* pero se trasladan $\frac{1}{2}$ en la dirección *b*. Todos los compuestos sintetizados describen la misma conectividad que la mostrada para el caso de Gd_3TaO_7 .

Además de los parámetros cristalográficos, es posible realizar un análisis de los parámetros de red de cada compuesto en función de la composición de itrio, este tipo de tendencia se muestra en la figura 20, donde puede apreciarse que los parámetros disminuyen proporcionalmente al incremento de la fracción mol de itrio en los compuestos. Este comportamiento se debe a la diferencia de radios iónicos entre las especies sujetas a la sustitución: Gd^{3+} e Y^{3+} cuyos radios son: 1 Å y 0.96 Å respectivamente, ambos en coordinación 7 (Shannon, 1976). Además el comportamiento lineal de los parámetros de red indica que la serie de compuestos $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ forma una solución sólida en todo el intervalo de composiciones estudiadas. Dicho comportamiento también se aprecia en la evolución del volumen de la celda en función de la cantidad de itrio, el cuál disminuye proporcionalmente al aumentar la cantidad de itrio (que es más pequeño que el gadolinio), este comportamiento está descrito por la ley de Vegard para soluciones sólidas (Vegard, 1921).

Un comportamiento similar, al descrito en el párrafo anterior, puede ser observado para las composiciones de $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$, en cuyo caso el tamaño de Dy^{3+} (0.97 Å), ligeramente mayor al de Y^{3+}

(0.96 Å), provoca cambios más sutiles en la evolución de los parámetros de red, en comparación con los exhibidos para las composiciones de gadolinio. Pero también es evidente la existencia de una solución sólida en todo el intervalo de composición estudiada.

Cabe resaltar que, como el análisis por el método de Rietveld es un ajuste de cuadrados mínimos de un patrón calculado hacia un el patrón experimental, existen errores asociados a cada parámetro de refinamiento, estos errores son de naturaleza estadística y están implícitos en los gráficos anteriores, pero son tan pequeños (vea tabla 7) que las barras de error no son perceptibles en estos gráficos.

Además de analizar los parámetros de red en las series de compuestos, también se hicieron análisis similares sobre las distancias de enlace dentro de la celda unitaria, sin embargo, para tal hecho, las distancias de enlace usadas fueron el promedio de los primeros y/o segundos vecinos que presentaba algún átomo central. El grupo espacial (No. 20 de los 230) presenta una baja simetría, lo cual implica una gran libertad en la disposición espacial que pueden adoptar los átomos, manifestándose en, tanto en diferentes distancias de enlace así como, en la distorsión de los poliedros de coordinación que se forman en estas vecindades.

En la figura 22 se presentan las distancias de enlace entre los diferentes cationes y sus primeros vecinos: los iones óxido. Para facilitar la interpretación de estas gráficas se mantuvo el color de los poliedros de coordinación asociados a dichos cationes y que se presentaron en las figuras de la estructura cristalina para Gd_3TaO_7 ubicadas en la página 55. De la figura 22 puede observarse que la distancia Ln-O (donde Ln es Gd^{3+} o Y^{3+}) de ambos sitios, disminuye proporcionalmente a la cantidad de itrio introducida en el compuesto, situación que es coherente con la diferencia de radios iónicos entre Y^{3+} y Gd^{3+} . No se aprecia que exista un comportamiento asociado a la ocupación preferencial de itrio por alguno de los dos sitios cristalográficos *4b* o *8c* y, por el contrario, se refuerza la idea de que el ion ocupa ambos sitios de manera aleatoria y proporcionalmente a la estequiometría de compuesto.

Contrariamente a lo esperado, la distancia de enlace Ta-O incrementa de manera proporcional a la cantidad de itrio dentro de la celda cristalina. En primera instancia uno podría pensar que el sitio de tántalo está siendo ocupado por átomos de Y^{3+} , sin embargo, la gran diferencia de tamaño (el radio iónico de Ta^{5+} en coordinación octaédrica es 0.64 Å) y el número distinto de coordinación hace que esta idea sea poco probable, de acuerdo con la regla de la parsimonia (Pauling, 1929).

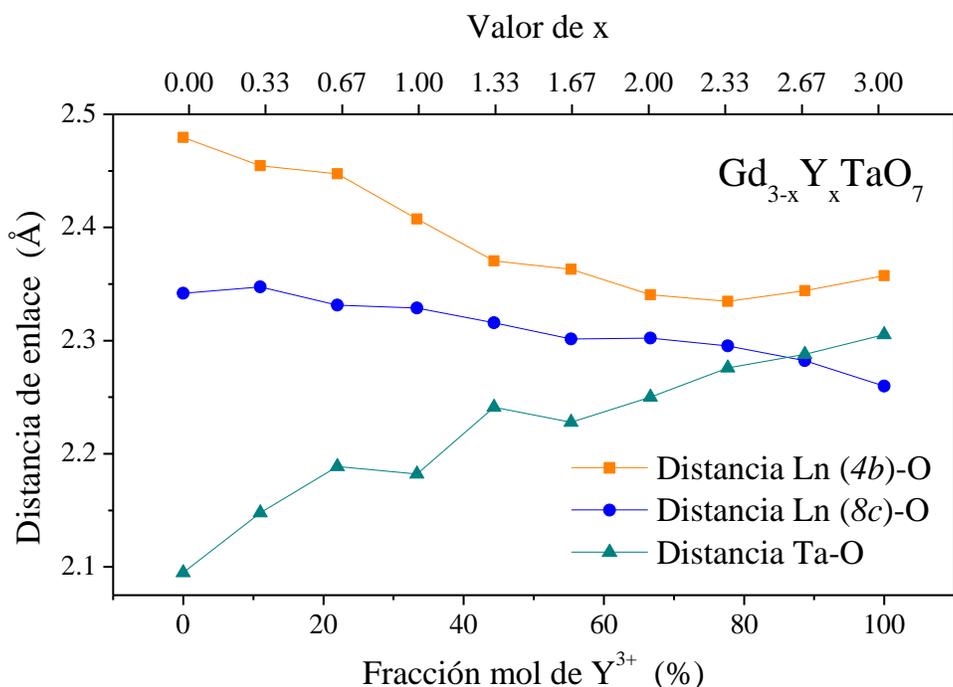


Figura 22. Distancia promedio de enlace entre los diferentes cationes y sus primeros vecinos para los compuestos de la serie $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. Ln representa a Gd, Y o la mezcla de ambos.

Para corroborar el efecto del comportamiento observado en las distancias de enlace para tántalo, se estudió la distancia promedio entre los cationes previamente analizados y sus segundos vecinos, los cuales son de naturaleza catiónica también. Este comportamiento puede ser apreciado en la figura 23. La disminución de la distancia entre cationes en segunda vecindad al incrementar el contenido de itrio, es análogo al que muestran los parámetros de red para esta misma serie de compuestos presentados en la página 56. Entonces el incremento de la distancia de enlace Ta-O es un efecto de acomodamiento local y no se refleja en el tamaño de la celda.

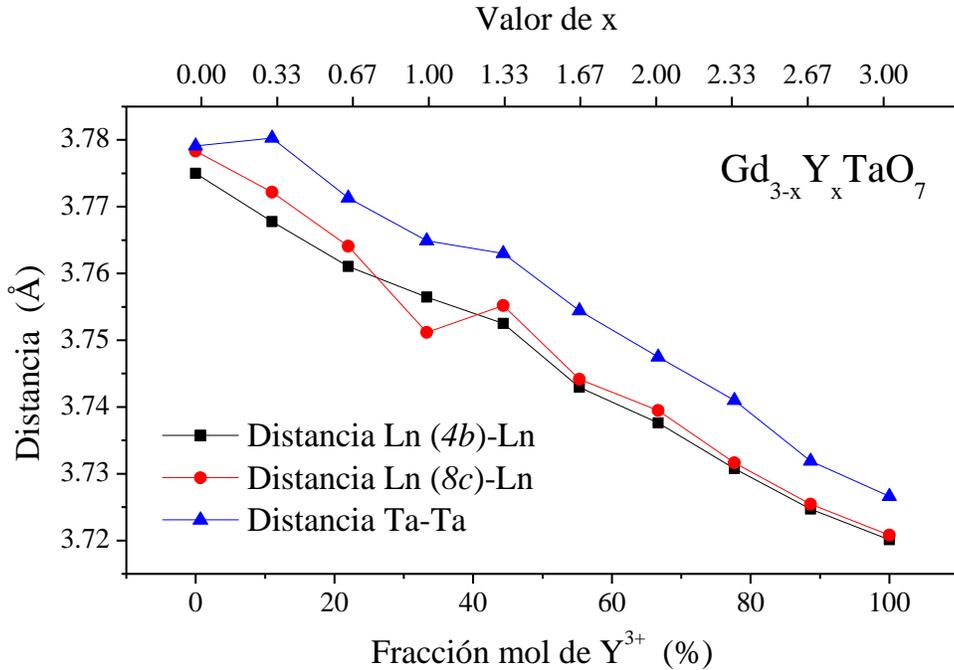


Figura 23. Distancia promedio entre cationes en segunda vecindad para la serie $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. El comportamiento es coherente con la evolución de los parámetros de red.

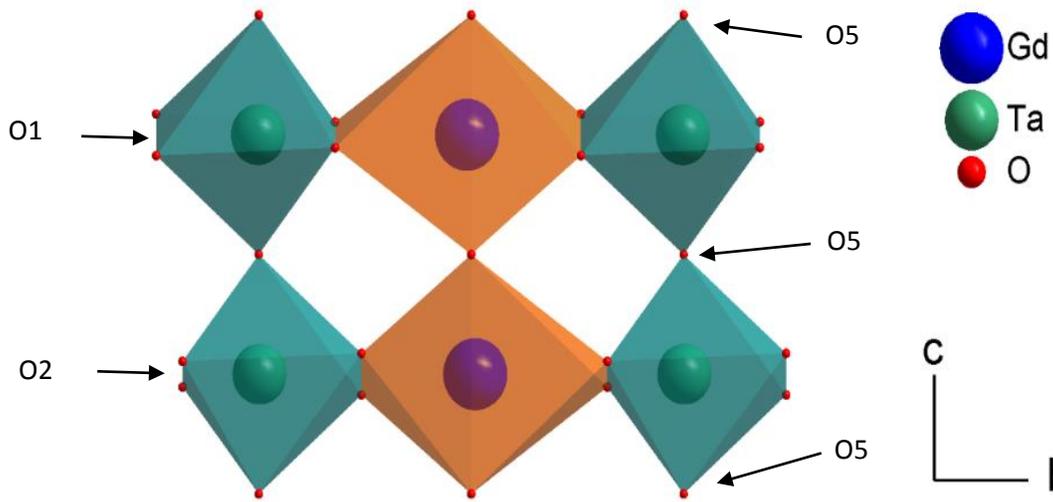


Figura 24. Esfera de coordinación para Ta^{5+} y su ambiente químico más cercano. Diferencias importantes existen entre los iones óxido que rodean al átomo de Ta.

Haciendo un análisis más detallado sobre la esfera de coordinación de Ta^{5+} , se encuentra que existen iones óxido sometidos a diferentes ambientes químicos, por ejemplo, en la figura 24 se observa que los iones óxido denotados por las etiquetas O1 y O2 poseen un sitio de Wyckoff $8c$ y además, están tanto en la esfera de coordinación de Ta^{5+} como en la de Gd^{3+} . A diferencia de estos,

los iones óxido con etiqueta O5 con sitio de Wyckoff $4a$, sólo están presentes en la esfera de coordinación de Ta^{5+} . Definamos entonces a los iones óxido que se comparten por Ta^{5+} y Gd^{3+} como iones ecuatoriales, y a aquellos que sólo pertenecen a la esfera de Ta^{5+} como apicales. El ambiente químico diferente en estos iones se manifiesta en la distancia de enlace Ta-O apical y Ta-O ecuatorial, como se observa en la figura 25; el incremento en la distancia de Ta-O es mayor en las posiciones ecuatoriales comparadas con las apicales, luego entonces, el efecto debe estar relacionado con la vecindad de los iones óxido en posiciones ecuatoriales.

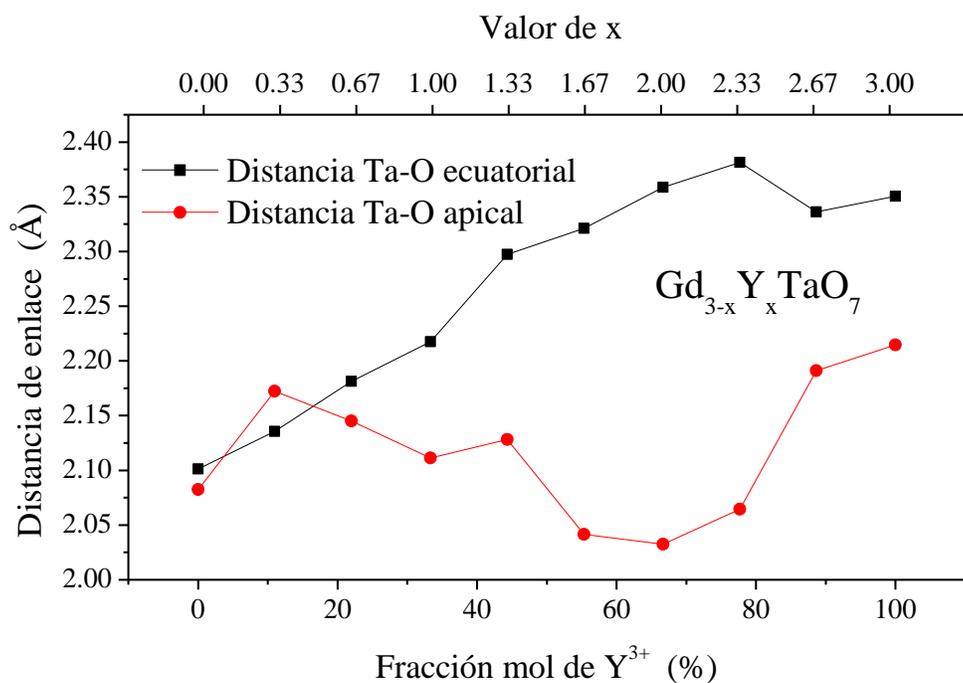


Figura 25. Distancia promedio de Ta-O en sus diferentes ambientes químicos.

La figura 26 muestra la evolución de la distancia de enlace Ta-O y Ln-O para las posiciones apicales descritas. Del gráfico es posible apreciar que mientras que la distancia Ta-O aumenta, la distancia Ln-O disminuye y la diferencia de cambio entre ambos enlaces en los extremos de la composición es cercana a 0.3 \AA , que es casi 10 veces mayor que la diferencia que existe entre los radios iónicos de Gd^{3+} e Y^{3+} (1 \AA y 0.96 \AA respectivamente), luego entonces, el tamaño de los iones no es razón suficiente para justificar este cambio en las distancias de enlace.

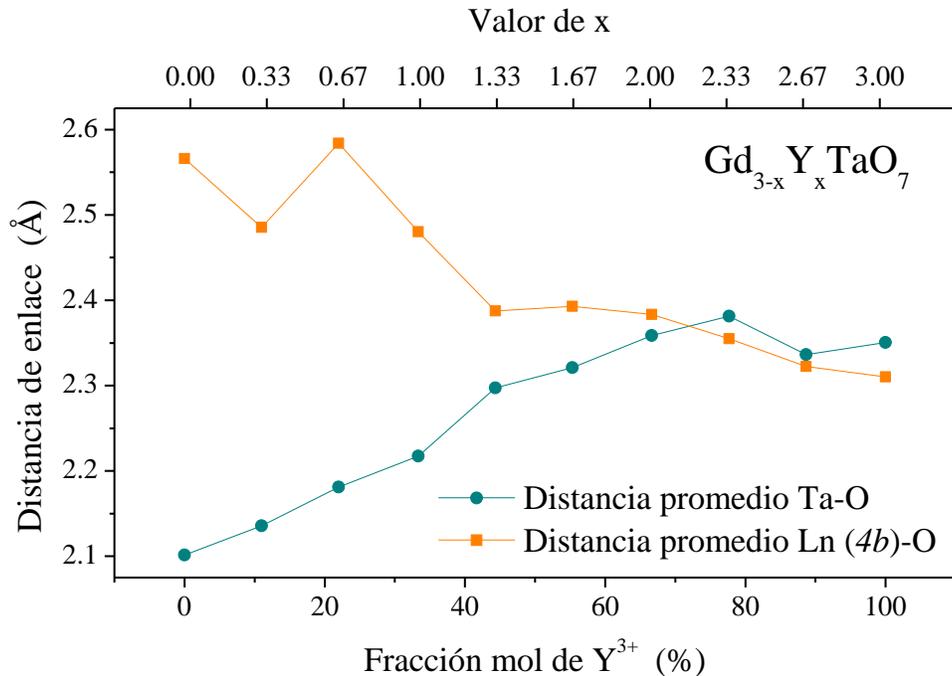


Figura 26. Distancia promedio de enlace de los oxígenos en posición ecuatorial con los átomos de Ta y Ln ambos es sitios de Wyckoff 4b.

Considerando los radios iónicos, el enlace Ta-O debería tener una distancia de 2.04 Å para una coordinación octaédrica, mientras que los enlaces de Y-O y Gd-O deberían poseer longitudes de 2.37 Å y 2.41 Å respectivamente. En la figura 26 se aprecia que el enlace Gd-O está por encima del valor esperado para una distancia iónica y que para la distancia de enlace Y-O es relativamente similar al esperado. El enlace Ta-O es cercano al valor iónico cuando el compuesto es rico en gadolinio y éste se va alejando del valor esperado cuanto más itrio existe en la red.

Cualitativamente podemos inferir que el enlace Ta-O se vuelve más débil (al ser más largo) a medida que se incrementa el contenido de itrio en la red; de manera inversa, el enlace Ln-O se hace más fuerte en la medida que el contenido de itrio es mayor. Todo esto, considerando que la fuerza de los enlaces es inversamente proporcional a su longitud de enlace (Huheey, 1997).

Quizás al ser Y³⁺ un catión *d*⁰ como Ta⁵⁺, la densidad electrónica de los iones oxígeno se aloja en los niveles vacíos del catión de itrio, similar a cómo ocurre para el catión de tántalo en coordinación octaédrica, donde las distorsiones de Jahn-Teller de segundo orden son importantes y determinantes para justificar la geometría octaédrica de muchos tantalatos y niobatos (Chang, Sivakumar, Ok, & Halasyamani, 2008) y de la distorsión de otros metales de transición con la misma configuración electrónica (Ok et al., 2006). En este tipo de situaciones los niveles vacíos *d* del catión

reducen su energía cuanto mayor carga posee el cation, de esta manera los niveles p llenos en los iones óxido pueden mezclarse con los niveles d vacíos del metal, haciendo que el efecto Jahn-Teller de segundo orden sea considerable, provocando una coordinación octaédrica distorsionada alrededor del metal (J. B. Goodenough, 1998; Kunz & Brown, 1995).

Considerando esto, si la densidad electrónica en los niveles p del ion óxido pudiese alojarse tanto en los niveles d vacíos de Ta^{5+} y de Y^{3+} , es coherente observar que el enlace Ln-O se debilita conforme la cantidad de Y^{3+} sea menor, implicando que la densidad de los iones óxido solamente se alojara en los niveles d vacíos de Ta^{5+} , haciendo, al mismo tiempo, más fuerte este enlace. Esta suposición puede ser corroborada de manera experimental a través de espectroscopias vibracionales como IR o Raman, las cuales por razones de tiempo no se realizaron para este trabajo.

Las características expuestas anteriormente para la serie de compuestos $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ también está presente para la serie de $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ y los comportamientos son paralelos a los que se han expuestos con anterioridad. La figura 27 muestra la distancia promedio de los enlaces Ta-O y Ln-O para la serie de compuestos con disprosio donde se aprecia que el enlace Ta-O aumenta conforme el contenido de itrio en la red.

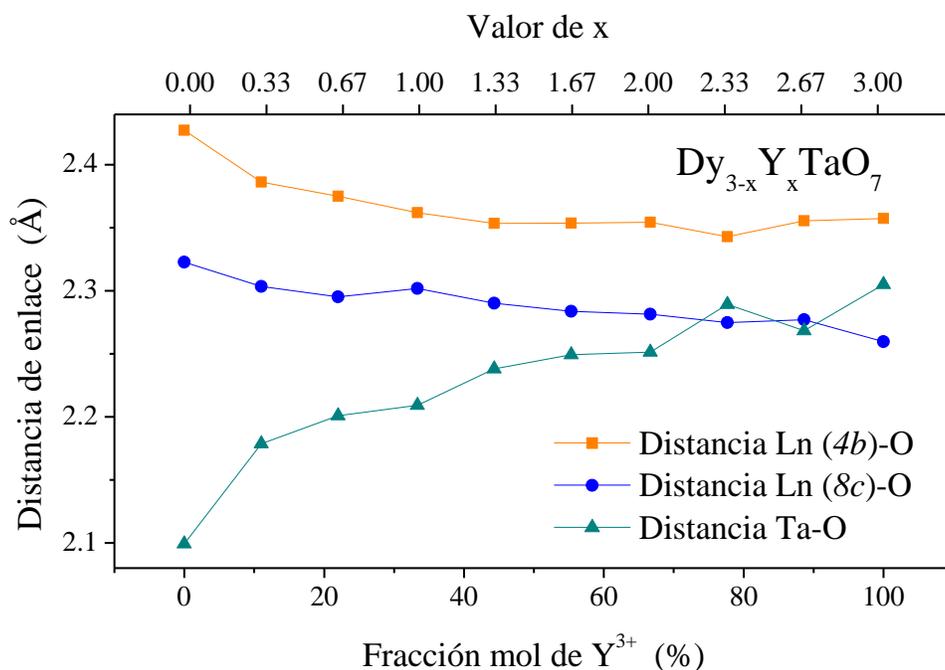


Figura 27. Distancia promedio de enlace entre los diferentes cationes y sus primeros vecinos para los compuestos de la serie $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$. Ln representa a Dy, Y o la mezcla de ambos.

La figura 28 muestra que el efecto de la distancia Ta-O es local, pues ya no se percibe en la distancia Ta-Ta y, por tanto, no afecta al comportamiento mostrado por los parámetros de red.

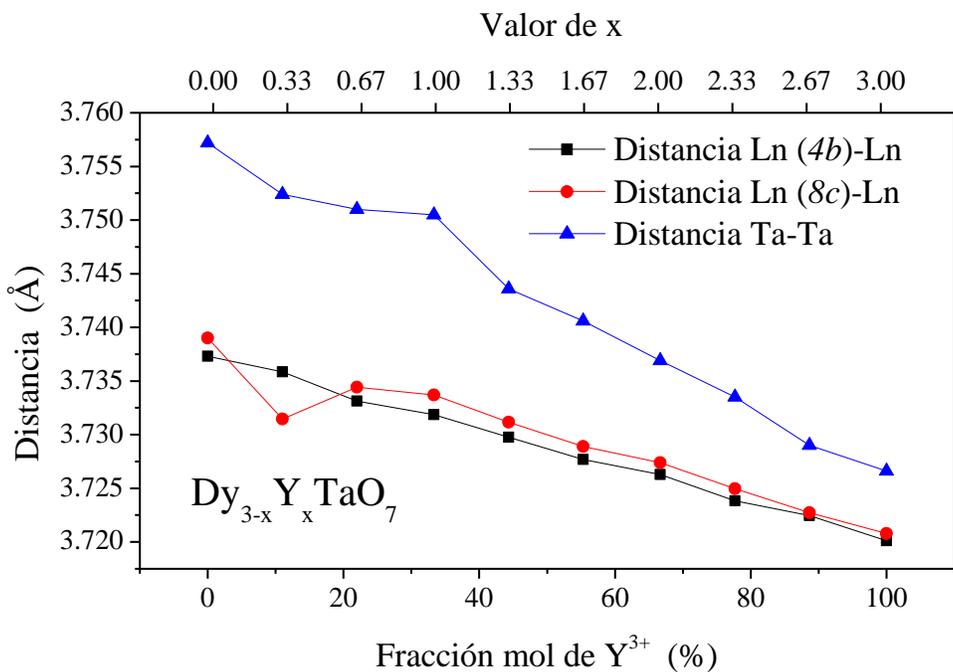


Figura 28. Distancia promedio entre cationes en segunda vecindad para la serie $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$.

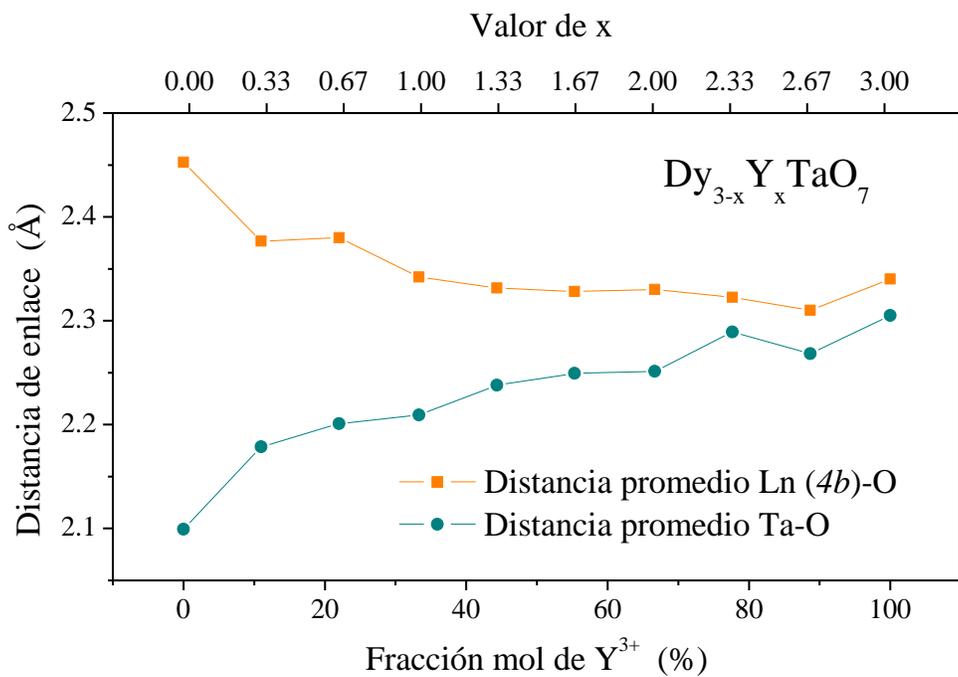


Figura 29. Distancia promedio de enlace de los oxígenos en posición ecuatorial con los átomos de Ta y Ln, ambos es sitios de Wyckoff 4b.

Y por último, la figura 29 muestra que la distancia promedio de Ln-O y Ta-O, cuando los iones óxido involucrados son aquellos situados en las posiciones ecuatoriales, se comporta de manera similar con la mostrada por la serie de compuestos de gadolinio.

De manera análoga, los iones de Y^{3+} interferirían con la interacción de Jahn-Teller en Ta-O, haciendo más débil el enlace Ta-O a medida que la cantidad de itrio aumenta en la red cristalina.

Aquí concluye el análisis estructural de los compuestos estudiados en este trabajo, sin embargo, más adelante se retomará para hacer correlación con las propiedades físicas mostradas por dichos compuestos.

Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se realizó por diferentes técnicas y equipos. Por una parte se usó la espectroscopia de impedancia para determinar las propiedades de transporte eléctrico y cuyos resultados fueron usados en la elucidación del mecanismo de conducción eléctrica que ocurre en los compuestos de estudio. Por otra parte, se hicieron estudios de capacitancia eléctrica como función de la frecuencia, así como su evolución con la temperatura; además de medidas de polarización eléctrica. Este tipo de mediciones nos ayudaron a comprender la estructura eléctrica dentro del material.

Espectroscopia de impedancia

La caracterización por esta técnica se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, usando un 4192A LF Impedance Analyzer marca HP. Las mediciones eléctricas se realizaron en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y dentro del intervalo de temperatura de 400 °C a 600 °C. La respuesta del equipo es el módulo de impedancia así como el ángulo de desfase. A través de estos datos es posible obtener los valores de impedancia real e imaginaria en los diferentes intervalos de mediciones realizadas.

Por razones de tiempo y disposición de equipo sólo fue posible obtener espectros de impedancia para las muestras cuya composición química es: Dy_3TaO_7 , Dy_2YTaO_7 , DyY_2TaO_7 , Y_3TaO_7 , GdY_2TaO_7 , Gd_2YTaO_7 y Gd_3TaO_7 ; los cuales corresponden a las composiciones $x = 0, 1, 2$ y 3 de las fórmulas: $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ y $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$.

El medir las propiedades eléctricas de estos compuestos nos brindó un panorama general del mecanismo de conducción eléctrica, así como el tipo de acoplamientos que pudiesen llevarse a cabo en cada uno de ellos.

Para las mediciones eléctricas se hicieron pastillas de estos compuestos con dimensiones de 5 mm de diámetro y de 1 mm de espesor aproximadamente. Para disminuir la cantidad de poros dentro del material se sometieron a un proceso de sinterizado a 1600 °C por 8 horas. Debido a las propiedades físico-químicas de los materiales es extremadamente difícil sinterizarlos a menores

temperaturas. El resultado de dichos tratamientos fueron pastillas de alta dureza con densidad cercana al 80 % de la densidad teórica.

El tratamiento de las muestras, previo a la caracterización eléctrica, consistió en una inspección estructural para descartar aquellas pastillas que presentaran fracturas (éstas pueden crear falsas interfaces durante la caracterización por impedancia); después de seleccionar las pastillas adecuadas, se pulieron sus caras y posteriormente se pintaron con platino coloidal para crear los electrodos de contacto. Se usó platino por su alta conductividad eléctrica, incluso a temperaturas elevadas, además de sus propiedades electroquímicas que lo hacen un buen electrodo en este tipo de caracterización (Barsoukov & Macdonald, 2005). Una vez pintadas las pastillas se sometieron a tratamiento térmico a 600 °C por 2 horas para una buena adhesión del platino a la pastilla.

La celda de medición consta de un tubo de cuarzo acoplado con una brida de acero inoxidable que permite sellar el sistema. De la brida salen las terminales eléctricas que se conectan al analizador de impedancia, además de otras salidas de tubos de acero inoxidable que se pueden acoplar a un sistema de gases para mediciones con atmósferas controladas; también posee una salida para un termopar tipo K con el cual se monitorea la temperatura interna de la celda de medición. El interior de la celda tiene un soporte de cuarzo con pastillas de alúmina que sirven de portamuestra. Los electrodos de medición usados, son de platino y estos están blindados por un tubo de alúmina y una capa de pintura de platino exterior para evitar, en la medida de lo posible, contaminación eléctrica, así como contribución inductiva de la configuración espacial de los electrodos (Barsoukov & Macdonald, 2005). Para cada medición se consideró que el equilibrio se obtenía al esperar dos horas después de fijar las condiciones de medición (temperatura constante y atmosfera de aire).

Durante las pruebas preliminares se determinó que la resistencia de las muestras superaba el límite de detección del equipo usado, el cual es de 2 MOhm. Por tal motivo se realizó una modificación en la celda de medición para disminuir la resistencia total del sistema. La modificación consistió en adicionar una resistencia de valor conocido (1 MOhm) conectada en paralelo con respecto a la muestra, pero fuera de la celda de medición para que las altas temperaturas no afectaran el desempeño de la resistencia de prueba. Dado que la resistencia no posee parte capacitiva detectable por el analizador de impedancia, la respuesta capacitiva se asoció directamente con la muestra medida, y la resistencia de ésta se estimó tomando en cuenta el valor

de la resistencia de prueba. En la figura 30 se muestra el diagrama de conexión en paralelo de los elementos resistivos y capacitivos dentro de la celda.

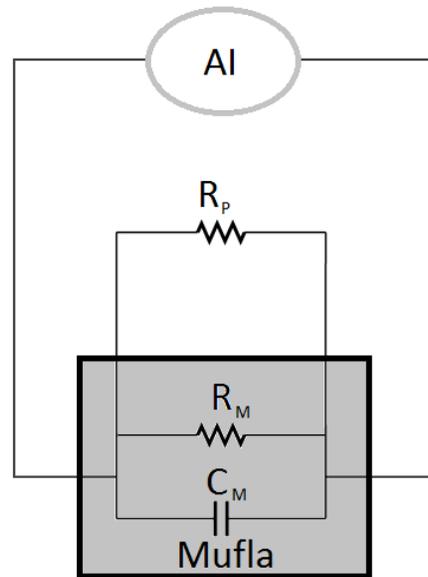


Figura 30. Esquema general de conexión de elementos eléctricos en la celda de medición. AI hace referencia al analizador de impedancia y los subíndices P y M refieren a los elementos eléctricos del patrón y de la muestra.

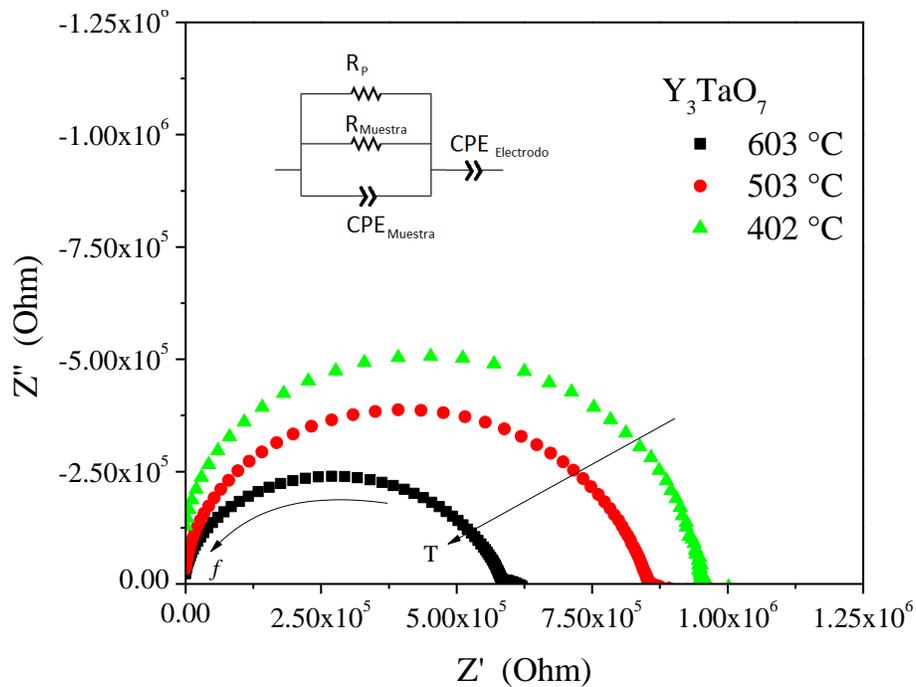


Figura 31. Espectros de impedancia para Y_3TaO_7 a diferentes temperaturas dentro del intervalo estudiado. Se muestra también el circuito equivalente que modela la respuesta de la muestra.

Con estas condiciones se obtuvieron espectros de impedancia como los mostrados en la figura 31, donde se aprecian semicírculos casi perfectos con una desviación en bajas frecuencias. Esta desviación se atribuye a la interacción con el electrodo y se modela matemáticamente con un elemento capacitor de fase constante (CPE por sus siglas en inglés: Constan Phase Element) (Cole & Cole, 1941). En ocasiones el modelo RC no es suficiente para representar el semicírculo experimental en el diagrama de plano complejo, en estas circunstancias se usa también un CPE para poder modelar las pequeñas desviaciones que pudieran existir, mismas que se atribuyen a una mala sinterización de la muestra, o a efectos de alta temperatura, que ocasiona vibraciones caóticas en la red cristalina.

Dado el tipo de respuesta que presentan las muestras en los diagramas de plano complejo, se considera un circuito RC modificado para su posterior ajuste. Las modificaciones se pueden apreciar en la misma figura 31, donde se observan elementos asociados al electrodo y a la resistencia de prueba (R_p), además de los propios de la muestra. Los datos eléctricos obtenidos por el ajuste de este circuito equivalente se muestran en la tabla 8. De acuerdo con los valores de capacitancia obtenidos sabemos que la respuesta eléctrica obedece a la resistencia del grano de la muestra (ver tabla 3 en la página 15). En nuestro caso fue necesario implementar el CPE en lugar de un capacitor ideal para modelar la respuesta de la muestra, pero los valores cercanos a 1 de la fase del elemento (ver tabla 8) implican buen apego al modelo teórico expresado por Cole ((Cole, 1942)).

Tabla 8. Parámetros eléctricos obtenidos para Y_3TaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
603	1.02×10^{-7}	0.59353	1.28×10^{-11}	0.92224	1228200
583	9.97×10^{-8}	0.58649	9.73×10^{-12}	0.93246	1609500
563	8.22×10^{-8}	0.59817	7.93×10^{-12}	0.94545	2073000
543	7.31×10^{-8}	0.60928	6.62×10^{-12}	0.957	2669700
523	7.02×10^{-8}	0.61688	5.66×10^{-12}	0.96701	3437900
503	5.53×10^{-8}	0.64811	5.46×10^{-12}	0.97671	4379000
483	7.72×10^{-8}	0.62969	4.51×10^{-12}	0.98151	5686400
463	8.10×10^{-8}	0.64144	4.17×10^{-12}	0.98639	7380300
443	8.99×10^{-8}	0.65066	3.92×10^{-12}	0.99028	9547000
422	1.75×10^{-7}	0.63213	3.87×10^{-12}	0.9905	13295000
381	2.01×10^{-7}	0.71046	3.57×10^{-12}	0.99534	22749000

Por razones de continuidad en el análisis de resultados, los espectros de impedancia de las otras 6 muestras estudiadas no se presentan en esta parte, pero pueden ser consultados junto con sus respectivos valores de ajuste en la sección de apéndice en resultados de espectroscopia de impedancia en la página 115.

A partir de los valores de resistencia eléctrica (R) obtenidos para cada compuesto y en cada temperatura de medición, es posible obtener el valor de conductividad eléctrica por medio de la ecuación 62, donde A es el área de contacto con los electrodos y l es el espesor de la pastilla.

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad \text{ecuación 62}$$

Los valores de la conductividad medida para cada una de las muestras estudiadas son presentados en la figura 32, donde se puede apreciar que las muestras poseen una conductividad muy pobre (alrededor de $2.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) comparada con la de otros conductores iónicos como la zirconia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3) (el mejor conductor de oxígeno en altas temperaturas) cuya conductividad a similar temperatura puede ser de hasta 0.01 Scm^{-1} (Brune, Lajavardi, Fisler, & Wagner Jr., 1998).

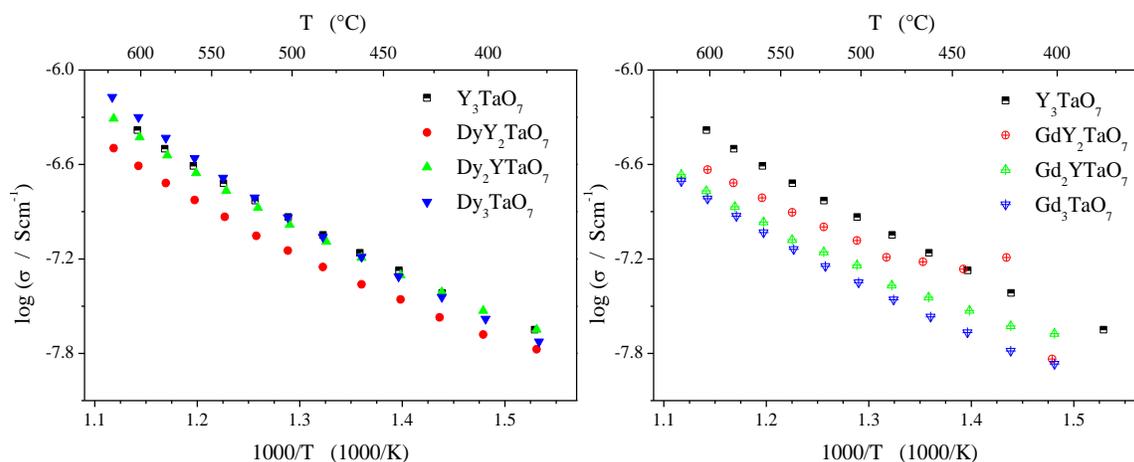


Figura 32. Conductividad eléctrica de las muestras estudiadas por espectroscopia de impedancia.

A pesar de la pobre conductividad eléctrica en los materiales, nos dimos a la tarea de averiguar el mecanismo de transporte eléctrico en este tipo de sistemas. Para ello se determinó la energía de activación (E_a) para el transporte eléctrico (página 18) a partir de gráficos tipo Arrhenius del logaritmo natural del producto de la conductividad con la temperatura, como el que se aprecia en la figura 33, donde la pendiente (m) se relaciona con la E_a de acuerdo con la ecuación 63.

$$m = \frac{E_a}{k_B}$$

ecuación 63

En este gráfico es posible diferenciar dos zonas de comportamiento lineal, cuya energía de activación (obtenida de la pendiente del gráfico tipo Arrhenius) cambia. La temperatura de este cambio es prácticamente la misma para todas las muestras y es de 490 °C. En la tabla 9 se resumen todas las energías de activación para el transporte eléctrico de las muestras estudiadas. Los valores presentados en esta tabla son consistentes con aquellos reportados para transporte eléctrico vía iones oxígeno en óxidos sólidos (Molenda, Swierczek, & Zajac, 2007) y calculados para sistemas cuya estructura es muy similar (Preux et al., 2010). Por estas razones inferimos que el transporte de oxígeno es el responsable de las propiedades eléctricas mostradas en esta sección.

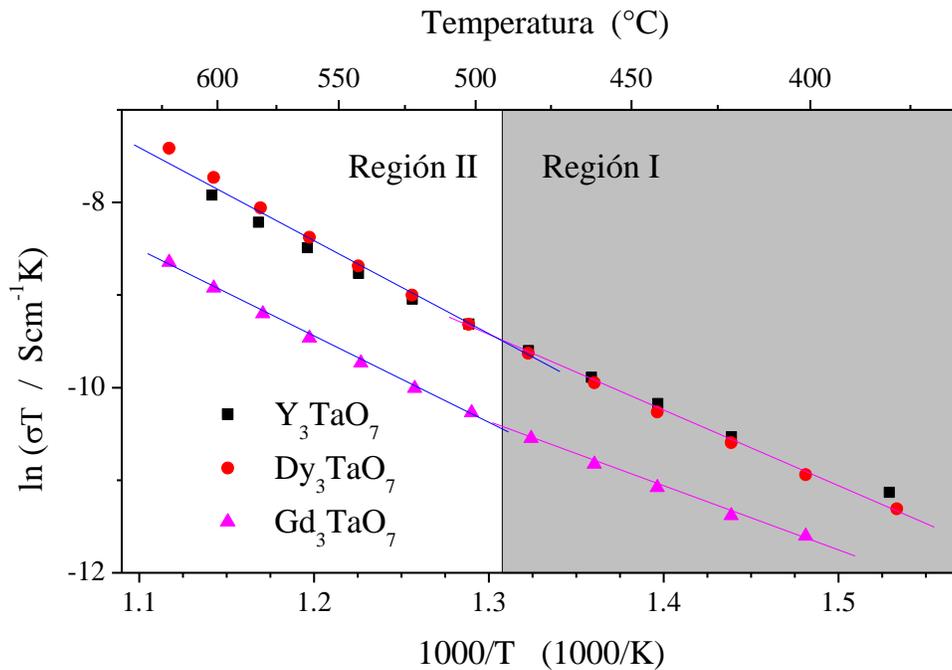


Figura 33. Gráfico tipo Arrhenius de $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ para los compuestos con composiciones extremas en los sistemas de estudio.

A parte de los datos de conductividad eléctrica, también es posible realizar un estudio de la permitividad eléctrica (ϵ) de los compuestos como función de la temperatura, para esto debemos tomar en cuenta que ϵ es una propiedad intensiva relacionada con la capacitancia de los materiales como se muestra en la ecuación 64, donde A y l hacen referencia a los parámetros geométricos usados para obtener la conductividad de los compuestos.

$$\varepsilon = \frac{l}{A} C$$

ecuación 64

Tabla 9. E_a para el transporte eléctrico en el intervalo de 400 °C a 600 °C para los compuestos estudiados por espectroscopia de impedancia. (*) La E_a para esta región se determinó con solo tres puntos ya que la dispersión de los restantes fue muy grande.

Compuesto	E_a en región I (400 °C a 490 °C)	E_a en región II (490 °C a 600°C)
Dy₃TaO₇	0.69(1) eV	0.96(1) eV
Dy₂YTaO₇	0.61(1) eV	0.85(1) eV
DyY₂TaO₇	0.57(1) eV	0.83(2) eV
Y₃TaO₇	0.64(1) eV	0.81(1) eV
GdY₂TaO₇	0.26(1)* eV	0.69(1) eV
Gd₂YTaO₇	0.46(2) eV	0.74(2) eV
Gd₃TaO₇	0.58(1) eV	0.81(2) eV

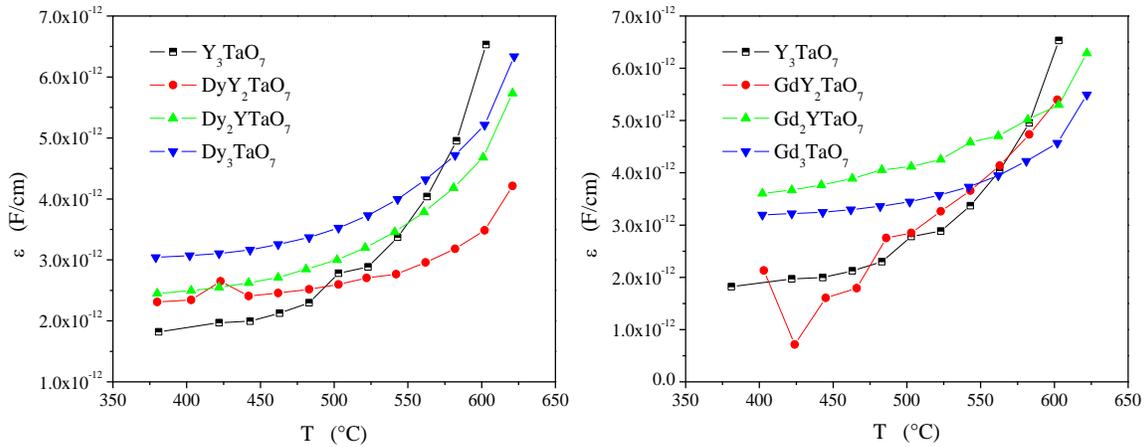


Figura 34. La permitividad eléctrica y su evolución con la temperatura para los compuestos estudiados por espectroscopia de impedancia.

En la figura 34 es posible apreciar la permitividad eléctrica de las siete muestras estudiadas y su dependencia con la temperatura. Los valores de la permitividad indican que el transporte eléctrico es vía interior de grano (considerando que el factor geométrico $-l/A-$ está en el intervalo de 0.3 a 0.5 para todas las muestras). Conforme la temperatura de medición se acerca a 600 °C, se aprecia un considerable incremento de la permitividad eléctrica, dicho comportamiento es muy similar al que presentan los compuestos denominados ferroeléctricos (A.R. West et al., 1997), en cuyo caso existe una transición de orden-desorden de los momentos eléctricos dentro de la celda unitaria (Cohen, 1992).

De acuerdo con la literatura, para que un compuesto posea una transición ferroeléctrica, es necesario que posea un momento dipolar eléctrico. Para que el compuesto posea esta propiedad debe tener un conjunto de elementos de simetría característicos donde no esté presente un centro de inversión (Halasyamani & Poeppelmeier, 1998). El grupo espacial $C222_1$ es uno, cuyo conjunto de elementos de simetría no tiene el centro de inversión (Hahn, 2005), por tal motivo es un buen candidato para presentar propiedades ferroeléctricas. Por tal motivo, y considerando el comportamiento que presenta la permitividad eléctrica, se realizaron las mediciones correspondientes para elucidar la naturaleza ferroeléctrica que pudiesen presentar estos compuestos.

Pruebas dieléctricas y de polarización eléctrica

Las pruebas para medir ferroelectricidad se llevaron a cabo en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Campus Ensenada de la UNAM, ubicado en Ensenada, Baja California, México. En dicho lugar se cuenta con equipos especializados para obtener datos acerca de la capacitancia como función de la frecuencia y temperatura en el intervalo de 500 Hz a 1 MHz y de 30 °C a 700 °C respectivamente, por medio de un LCR meter modelo 4284A, acoplado a una celda de medición en cuyo interior se encuentran los electrodos de platino, el termopar tipo K y los elementos calefactores, dispuestos de tal manera que las mediciones eléctricas se monitorean en tiempo real.

Se midió la respuesta dieléctrica para cada uno de los 19 compuestos sintetizados con pastillas de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor aproximadamente. El tratamiento previo de las muestras fue similar al realizado para aquellas a las que se estudiaron por espectroscopia de impedancia.

Los resultados de las mediciones de capacitancia en función de la temperatura para cada uno de los compuestos sintetizados se muestran en la sección del apéndice (vea página 123). En todos los gráficos se presenta el valor de ϵ'_r que representa la parte real de la permitividad eléctrica relativa y tiene una dependencia con la capacitancia medida de acuerdo con la ecuación 65, donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío.

$$\epsilon'_r = \frac{l C}{A \epsilon_0} \quad \text{ecuación 65}$$

El comportamiento de todos los compuestos estudiados puede clasificarse en dos tipos: uno en el que la permitividad eléctrica presenta un máximo cercano a la temperatura ambiente y aquellas muestras que no presentan dicho máximo. En la figura 35 mostramos dos compuestos que representan a dicha clasificación.

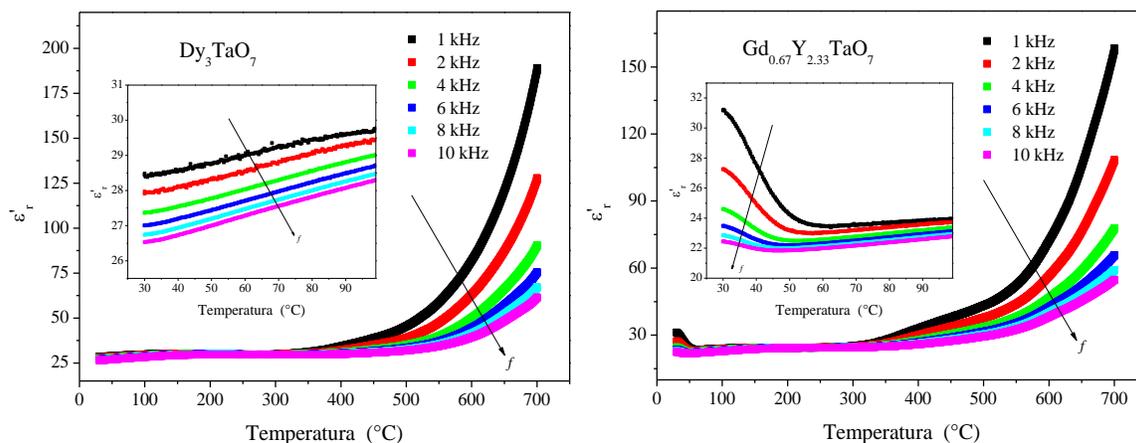


Figura 35. Los dos tipos de comportamiento de la permitividad eléctrica que muestran todos los compuestos estudiados. Izquierda: sin máximo a temperatura ambiente. Derecha: con máximo a temperatura ambiente.

A partir de los datos de permitividad eléctrica obtenidos en el intervalo de 30 $^{\circ}C$ a 700 $^{\circ}C$ fue posible determinar que el aumento de capacitancia que detectamos previamente, por medio de la espectroscopia de impedancia no es el resultado de una transición de orden-desorden ferroeléctrica; este aumento se asocia a la activación del transporte eléctrico dentro del material. Todos los compuestos presentan similar comportamiento en el intervalo de 300 $^{\circ}C$ a 700 $^{\circ}C$; sin embargo, en bajas temperaturas el comportamiento difiere para cada uno de ellos, mostrando, algunos, un máximo en la permitividad cerca de los 30 $^{\circ}C$, y otros cuyo comportamiento en la permitividad no presenta una variación significativa.

Este aumento de la permitividad encontrado cerca de la temperatura ambiente podría tratarse de una transición ferroeléctrica; entonces, para determinar si existe o no una fase ferroeléctrica en los compuestos estudiados, se realizaron mediciones de polarización eléctrica a temperatura ambiente (25 $^{\circ}C$) por medio de un Precision LC Materials Analyzer acoplado a una fuente de alto voltaje (Precision 4kV HVA) y a un amplificador de voltaje (High voltage amplifier 609E-6). Los voltajes aplicados fueron de hasta 1000 V, más allá de estos voltajes aplicados se ocasionaba el rompimiento dieléctrico produciendo arcos de corriente eléctrica entre los electrodos mismos que estropeaban la medición.

Todas las mediciones de polarización eléctrica, realizadas para cada muestra, se pueden apreciar en el apéndice en la sección de propiedades dieléctricas en la página 123. El resumen de la polarización eléctrica también se traduce en dos tipos de comportamientos, mismos que se ilustran en la figura 36. Se puede apreciar que aquellas muestras que presentan un incremento de la permitividad eléctrica cerca de 30 °C, presentan una curva con histéresis eléctrica, la cual muestra de manera indirecta la presencia de momentos dipolares eléctricos acoplados con el campo eléctrico aplicado. Por otra parte, aquellas muestras que no presentan aumento significativo de la permitividad cerca de los 30 °C, tampoco presentan curva de histéresis eléctrica a 25 °C indicando la presencia de una fase paraeléctrica, donde no existen momentos eléctricos o sí existen pero no se encuentran acoplados con el campo eléctrico aplicado.

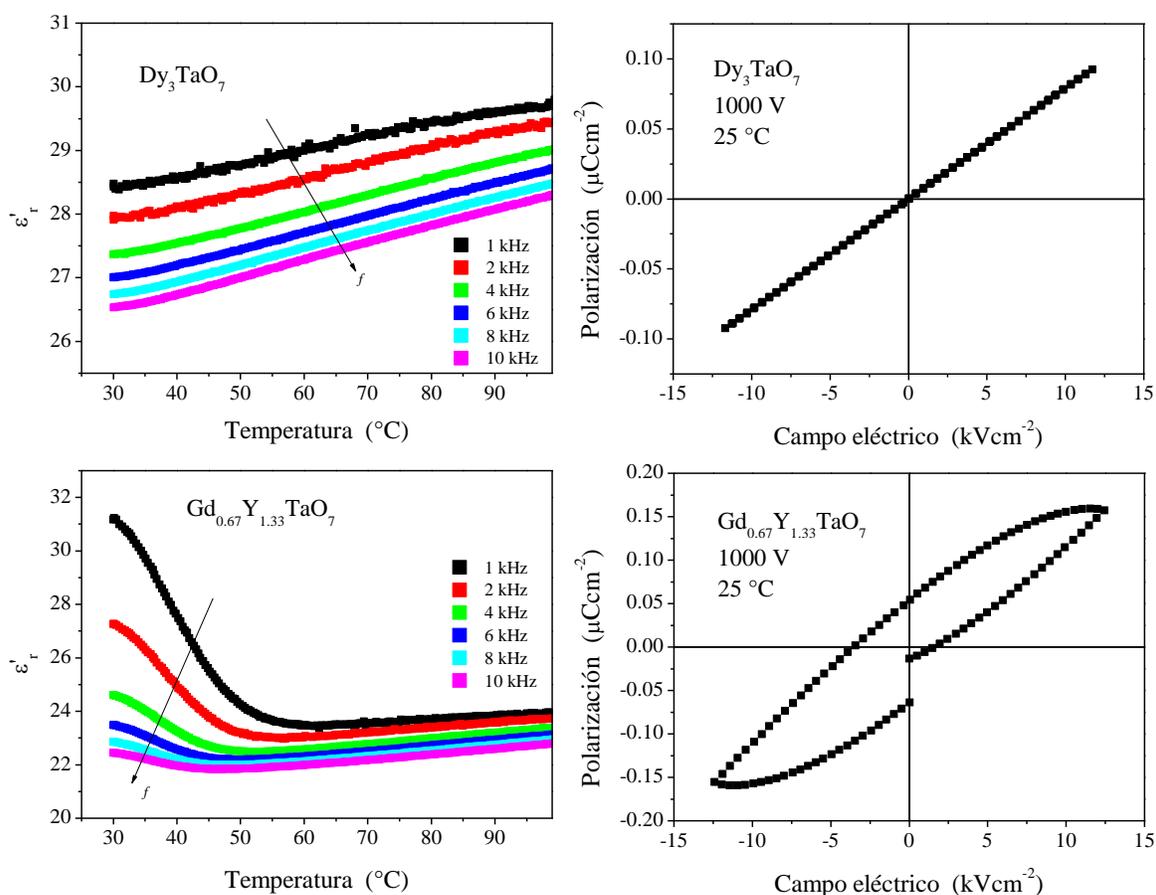


Figura 36. Resumen del comportamiento de la polarización eléctrica y su relación con la permitividad eléctrica. Arriba: las muestras que no presentan cambio significativo en la permitividad alrededor de 30 °C, no poseen histéresis eléctrica. Abajo: las muestras que presentan un incremento en la permitividad eléctrica cerca de los 30 °C también presentan histéresis eléctrica.

Dado que, tanto el comportamiento de la permitividad como el comportamiento de la polarización eléctrica, puede clasificarse en dos tipos, resulta interesante ver la correlación que pudiese existir entre dichas propiedades y la composición química de los sistemas. La correlación mencionada queda evidenciada en la figura 37, donde se presenta una gráfica de la polarización remanente (P_r) contra el contenido de itrio en cada uno de los sistemas. Debido a la naturaleza intrínseca de los compuestos, fue imposible determinar la polarización de saturación (P_s) para cada uno de ellos, por tal motivo se determinó P_r , la cual es muy cercana a cero para el caso de las curvas que no presenten histéresis eléctrica, y mucho mayor que cero para aquellas que si la tienen. Así pues, en la figura 37 se muestra la polarización remanente normalizada con respecto a los moles de compuesto, para poder hacer un análisis comparativo entre cada una de las mediciones realizadas.

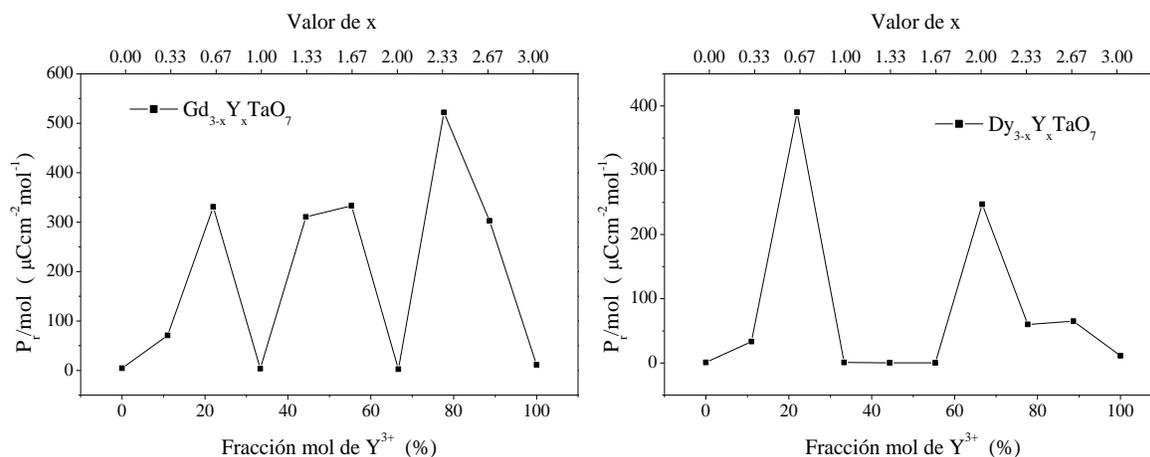


Figura 37. Comportamiento de la polarización remanente frente a la composición de Y^{3+} para los dos sistemas estudiados en este trabajo. Nótese que la polarización remanente para la muestra $Y_3\text{TaO}_7$ es de $11.32 \mu\text{Ccm}^{-2} \text{mol}^{-1}$ y no cero como podría parecer.

Los valores de P_r calculados para cada compuesto se pueden apreciar en la tabla 10, donde es posible apreciar que existen compuestos cuya polarización remanente es muy pequeña, o casi cero, y estos compuestos están asociados con una polarización meramente electrónica, esto es, que no presentaron histéresis eléctrica en su curva de polarización. A diferencia de estos, el compuesto $Y_3\text{TaO}_7$ presenta un valor muy pequeño en su polarización remanente; sin embargo, sí presenta una pequeña curva de histéresis eléctrica, misma que corrobora la existencia de acoplamiento de momentos dipolares en el bulto del material.

Tabla 10. Valores de P_r determinados para cada uno de los compuestos de estudio a partir de las mediciones de polarización eléctrica. La marca (*) señala los compuestos que no presentaron histéresis eléctrica en las mediciones.

Gd_{3-x}Y_xTaO₇			Dy_{3-x}Y_xTaO₇		
Valor de x	Fracción mol de Y ³⁺ (%)	P_r ($\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)	Valor de x	Fracción mol de Y ³⁺ (%)	P_r ($\mu\text{Ccm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)
0	0	4.21*	0	0	0.91*
0.33	11	70.81	0.33	11	33.28
0.66	22	330.77	0.66	22	390.20
1	33.34	3.74*	1	33.34	0.70*
1.33	44.34	310.37	1.33	44.34	0.24*
1.66	55.34	333.20	1.66	55.34	0.27*
2	66.67	2.65*	2	66.67	247.12
2.33	77.67	521.75	2.33	77.67	60.17
2.66	88.67	302.48	2.66	88.67	65.07
3	100	11.32	3	100	11.32

Resulta importante resaltar la tendencia que muestra la polarización eléctrica en función de la composición para cada una de las series estudiadas. Por un lado, para la serie Gd_{3-x}Y_xTaO₇, los compuestos con valor de x = 0, 1 y 2 no presentan polarización eléctrica mientras que los demás sí la muestran. Por otra parte, en la serie Dy_{3-x}Y_xTaO₇, los compuestos que no muestran polarización eléctrica son aquellos asociados a x = 0, 1, 1.33 y 1.66. Este tipo de comportamiento podría ser asociado a la existencia de algún ordenamiento especial de los átomos dentro de la red cristalina, pero no nos es posible detectar la existencia de dicho ordenamiento por las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

La existencia de polarización eléctrica para la mayoría de los compuestos estudiados indica la presencia de momentos dipolares eléctricos dentro de la celda unitaria de cada compuesto. Con ayuda de los datos cristalográficos obtenidos por medio del refinamiento por el método de Rietveld y considerando que el momento dipolar (μ_D) está determinado por la ecuación 66, donde q hace referencia a una distribución de carga no homogénea y d a la separación que existe entre dicha distribución de carga.

$$\vec{\mu}_D = q\vec{d} \quad \text{ecuación 66}$$

Dada la naturaleza del problema, es imposible determinar la separación de carga que pudiese originar el momento dipolar, sin embargo, es posible conocer la dirección del vector resultante del momento dipolar si se conoce la distribución de los átomos en el espacio. El vector

resultante estará asociado con una suma vectorial de las distancias de enlace de las especies involucradas dentro del cristal (Alvarez, Alemany, & Avnir, 2005; Alvarez, Avnir, Lluell, & Pinsky, 2002; Chang et al., 2008; Wheeler et al., 1986; Zabrodsky, Peleg, & Avnir, 1992). De esta manera, para conocer la dirección del momento dipolar resultante (si existe) necesitamos, primero, dividir al cristal en subunidades de poliedros conformados por aniones y cationes como aquellos presentados en la página 55; después de esto, necesitamos realizar un análisis vectorial de las distancias de enlace tomando al átomo central del poliedro como el origen del sistema coordenado.

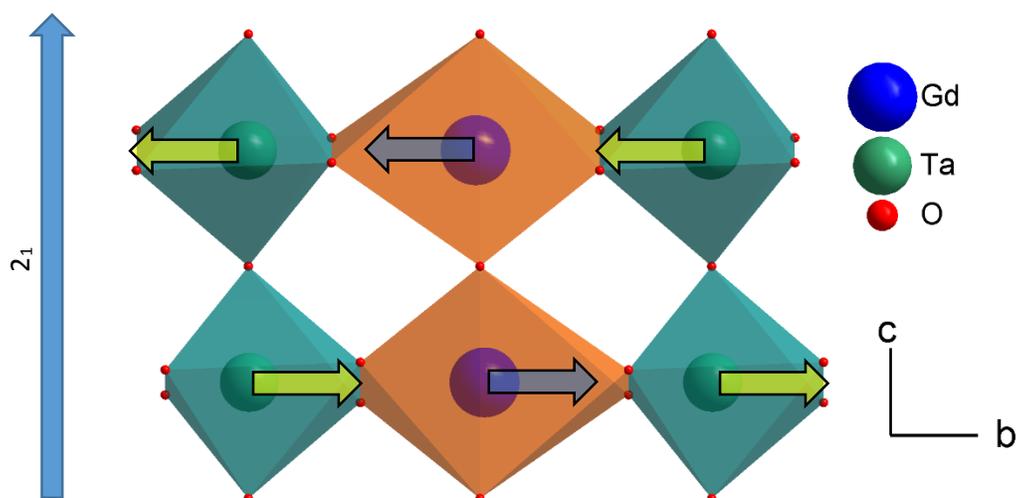


Figura 38. Direcciones preferenciales de momentos dipolares dentro de los poliedros TaO_6 y LnO_8 . Por la simetría del cristal, el momento neto es cero.

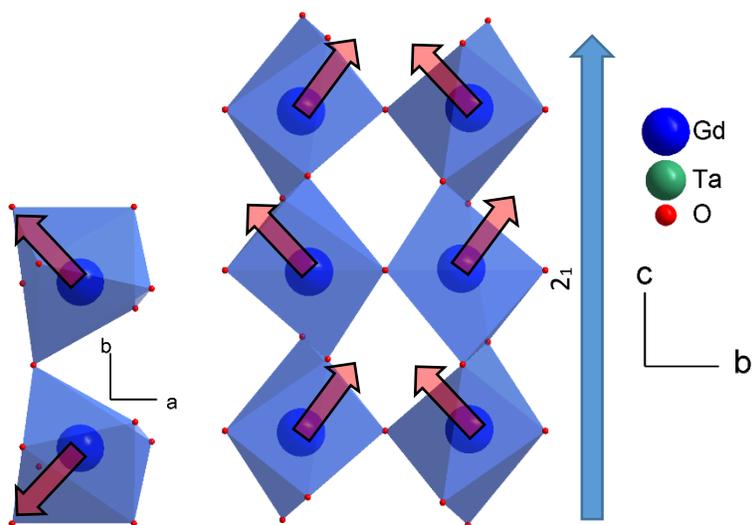


Figura 39. Dirección resultante del análisis vectorial para los poliedros LnO_7 . Existe un momento resultante en la dirección del eje c de la celda.

Los resultados de este análisis, realizado para cada uno de los 19 compuestos, fueron cualitativamente los mismos para cada caso. Primero se realizó el análisis con los octaedros TaO₆ y los cubos LnO₈ donde Ln = Y, Gd o Dy. Los cationes de estos poliedros ocupan un sitio *4b* y los resultados se representan en la figura 38. Cada poliedro estudiado posee una dirección preferencial de momento dipolar (el vector resultante tiene dirección entre los ejes *a* y *b* de la celda), esto es consistente, considerando el grado de distorsión que se aprecia en dicha figura; sin embargo, debido a la simetría de la celda unitaria (el grupo espacial C222₁ posee un eje de roto-reflexión a lo largo del eje *c*) el momento neto resultante es cero, pues, estos momentos se cancelan con los poliedros que les siguen en dirección del eje *c*.

Para el caso de los poliedros LnO₇ (en estos el átomo *Ln* ocupa un sitio *8c*), cada poliedro presentó una dirección resultante con componentes en las tres direcciones cristalográficas. El vector neto en las direcciones *a* y *b* es cero, debido a la condición de simetría expuesta arriba, pero el momento neto no es cero en la dirección *c*, lo que implica que cada compuesto posee un momento dipolar diferente de cero a lo largo del eje *c*.

Para poca fortuna nuestra, fue imposible obtener mediciones de polarización eléctrica en función de la temperatura; tampoco se pudo determinar la permitividad eléctrica a temperaturas inferiores a 30 °C. Este tipo de condiciones experimentales serán esenciales en el momento en que se pretenda elucidar si existe o no una transición de fase ferroeléctrica en estos sistemas; por ahora, sólo tenemos una sospecha fundamentada de su existencia; además de que este tipo de transición es bien conocida para compuestos análogos como Ln₃NbO₇ con Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb e Y (L. Cai & Nino, 2007).

Caracterización magnética

Mediciones magnéticas en DC

La caracterización magnética se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Se utilizó un equipo del tipo MPMS, Quantum Design SQUID Magnetometer, acoplado con un dispositivo de AC. En este equipo se midió la magnetización en función de la temperatura para 18 de los 19 compuestos sintetizados, sólo se realizaron mediciones para aquellos compuestos que poseen iones magnéticos en su composición. La magnetización se determinó con un campo de prueba de 100 Oe en el intervalo de 2 K a 300 K, primero enfriando sin aplicar campo magnético (modo zero-field-cooling (ZFC)) y después calentando con campo magnético aplicado (modo field-cooling (FC)).

A partir de las mediciones de magnetización se determinó la susceptibilidad magnética (se sustrajo la componente diamagnética como lo muestra Brain (Bain & Berry, 2008)) y, a partir de ajustes a la ley de Curie-Weiss, se determinaron las constantes magnéticas para cada compuesto en la región de comportamiento paramagnético.

En la figura 40 se muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura para el compuesto Dy_2YTaO_7 , no se aprecia diferencia significativa entre el modo ZFC y FC y este comportamiento se repite sistemáticamente para cada uno de los compuestos estudiados.

Dado el comportamiento isotrópico, se determinaron los parámetros magnéticos solamente con los datos obtenidos en modo ZFC. La figura 41 muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética de los compuestos de la serie de $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$, aquí es posible observar que los datos experimentales poseen un excelente apego a la ley de Curie-Weiss, esto por el comportamiento lineal observado de $1/\chi$ en función de la temperatura, mismo que se muestra en el inserto de la misma figura.

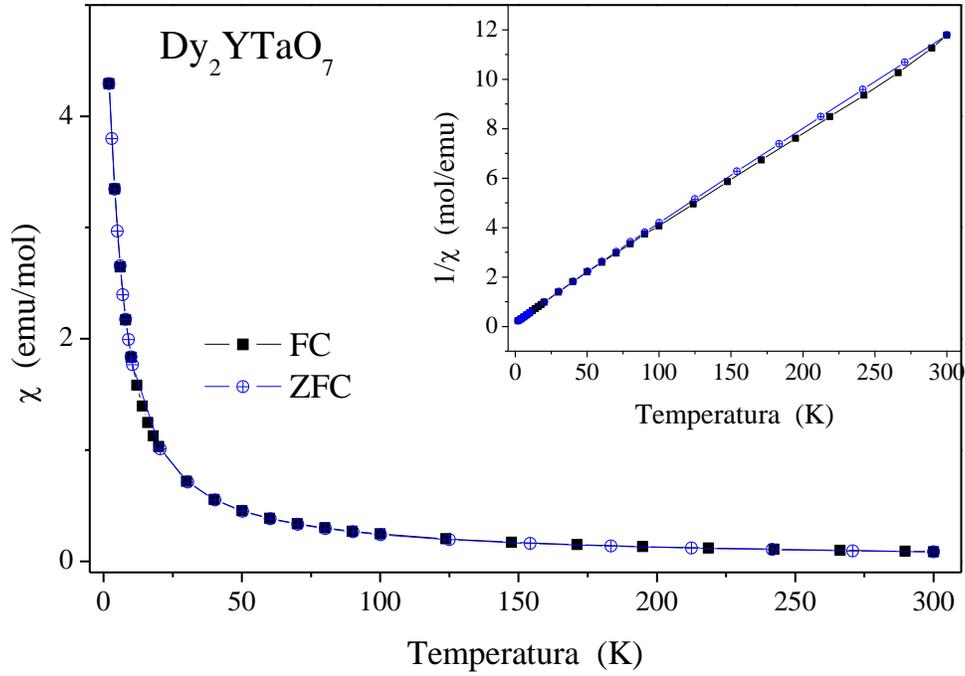


Figura 40. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para Dy_2YTaO_7 . No se aprecia diferencia alguna entre las mediciones en ZFC y FC.

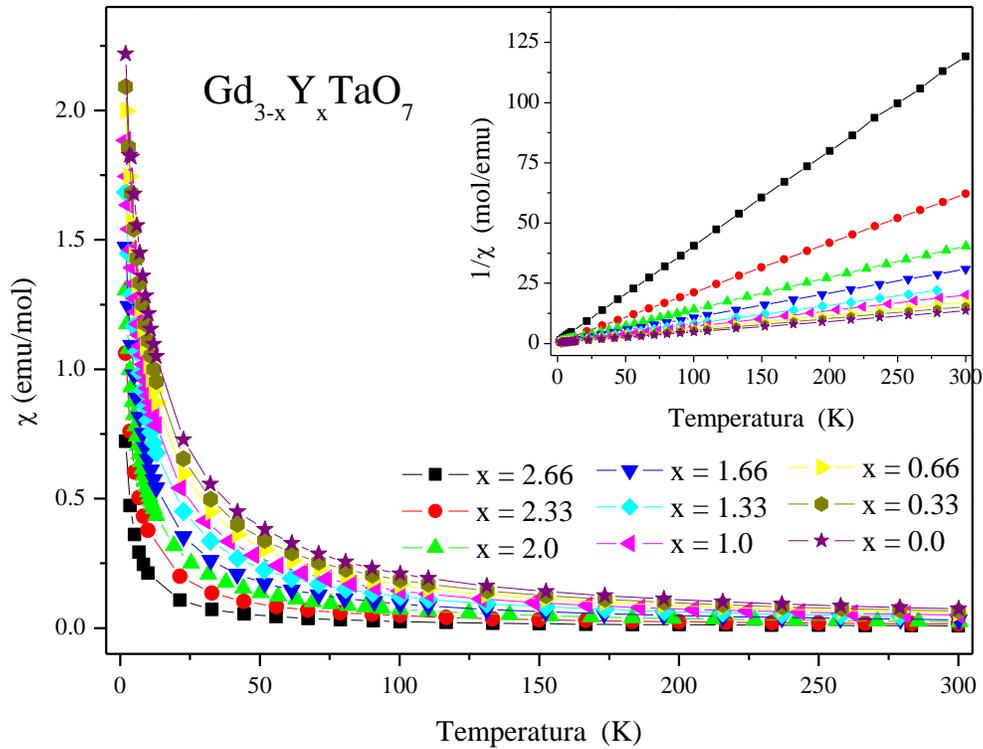


Figura 41. Comportamiento de la susceptibilidad magnética para la serie $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. No se aprecian temperaturas de transición hacia un orden magnético.

Nótese que en el comportamiento magnético mostrado en la figura 41 no es posible observar algún máximo en la susceptibilidad asociado a una transición hacia un orden magnético.

Para calcular el momento magnético efectivo (μ_{efe}) en este tipo de composiciones (donde la estequiometría del átomo magnético es diferente de 1) se necesitan hacer ajustes a la ecuación tradicional de Curie-Weiss (Cullity & Graham, 2009). Dichos ajustes son mostrados en ecuación 67 donde C representa la constante de Curie y n representa el número de moles de átomo magnético por mol de compuesto; μ_{efe} está en términos del magnetón de Bohr (μ_B) el cual tiene un valor de 9.27×10^{-24} Am² en el SI. El parámetro C se obtiene del inverso de las pendientes de las gráficas de $1/\chi$ vs T.

$$\mu_{efe} = 2.8289 \sqrt{\frac{C}{n}} \mu_B \quad \text{ecuación 67}$$

Los parámetros magnéticos calculados a partir de los resultados experimentales son mostrados en la tabla 11 y los ajustes para cada uno de los gráficos se muestran en la sección de apéndices en la página 130. Resalta el hecho de que los valores de μ_{efe} calculados son muy cercanos al valor teórico para el ion Gd³⁺ en estado ⁸S_{7/2}, que es de 7.94 μ_B (Ashcroft & Mermin, 1976), lo que nos permite aseverar que las propiedades magnéticas mostradas en esta serie de compuestos son debido al ion Gd³⁺ solamente.

Tabla 11. Parámetros magnéticos obtenidos por el ajuste de Curie-Weiss para el sistema Gd_{3-x}Y_xTaO₇ en el intervalo de 150 a 300 °C.

Valor de x	Fración mol de Y ³⁺ (%)	C (emuK/mol)	Θ (K)	μ _{efe} (μ _B)
0.0	0	22.76(1)	-8.7(2)	7.79(1)
0.33	11	20.10(4)	-8.2(2)	7.76(3)
0.66	22	17.92(3)	-8.4(3)	7.82(3)
1.0	33.34	15.28(4)	-7.3(1)	7.85(4)
1.33	44.34	12.97(7)	-6.0(3)	7.88(5)
1.66	55.34	10.01(3)	-8.0(2)	7.71(4)
2.0	66.67	7.66(3)	-10.0(3)	7.83(4)
2.33	77.67	4.90(1)	-4.9(1)	7.65(3)
2.66	88.67	2.55(1)	-4.3(1)	7.75(2)

Los valores negativos de Θ implican una interacción de naturaleza antiferromagnética entre los momentos magnéticos dentro del compuesto; sin embargo, no se aprecia transición de fase alguna por lo que el comportamiento de este sistema se considera de Curie-Weiss tal como el

reportado para el compuesto de Gd_3TaO_7 en el trabajo de Wakeshima y colaboradores (Wakeshima et al., 2004)

Con el fin de detectar si no existe impureza paramagnética alguna en nuestro sistema, se realizaron estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR por sus siglas en inglés) para los compuestos estudiados. Dicho estudio se realizó en la banda X (9.86 GHz) a temperatura ambiente. Algunos resultados son mostrados en la figura 42, donde se aprecia la presencia de una señal predominante (que se asocia con la transición del estado $\frac{1}{2}$ al estado $-\frac{1}{2}$) cuyo valor de g calculado es muy cercano a 2, el cual coincide con el valor de la especie paramagnética Gd^{3+} estudiada en este sistema.

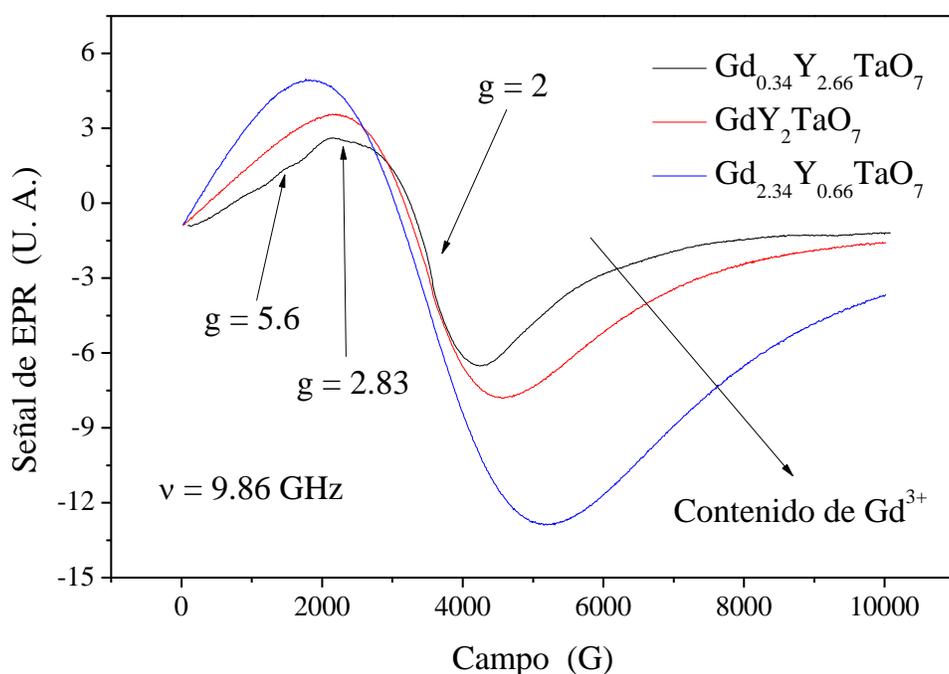


Figura 42. Espectro de EPR para algunos compuestos de la serie de $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. Sólo se aprecia la existencia de una especie paramagnética con $g = 2$.

La figura 42 también muestra otras señales para el compuesto con bajo contenido de gadolinio, dichas señales ya han sido previamente observadas en sistemas cuya concentración de Gd^{3+} es muy diluida y están relacionadas con interacciones aleatorias que se establecen entre los iones, además de que el ancho de las señales es proporcional al contenido de Gd^{3+} en la red (Sreedhar, Lakshmana Rao, & Lakshmana, 1990); las señales extras que se aprecian en el compuesto $Gd_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$ ya no se aprecian en las demás composiciones, quizás debido a que la concentración es tan alta que las interacciones que las originan pierden intensidad o a que la temperatura de

medición está por encima de su temperatura de coalescencia (Sreedhar et al., 1990). La mayoría de los análisis por EPR para este tipo de iones se hacen en condiciones muy diluidas y a temperaturas muy bajas (Alfonsov et al., 2012; Boatner & Abraham, 1967).

En la tabla 12 se resumen los valores de g calculados a partir de los espectros de EPR realizados para la serie de $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$. Todos son prácticamente iguales y fueron calculados de acuerdo con la ecuación 68, donde B representa el campo magnético de resonancia, ν es la frecuencia de radiación de excitación y h es la constante de Planck (Weil & Bolton, 2007).

Tabla 12. Valores de g obtenidos para la serie de $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ a partir de los espectros de EPR.

Valor de x	Fracción mol de Y^{3+} (%)	g calculada
0.0	0	2.05
0.33	11	1.97
0.66	22	1.97
1.0	33.34	1.97
1.33	44.34	1.97
1.66	55.34	1.97
2.0	66.67	1.98
2.33	77.67	1.97
2.66	88.67	1.97

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} \quad \text{ecuación 68}$$

Por otra parte, el comportamiento magnético descrito por la serie $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ (figura 43), muestra gran similitud por el mostrado por la serie de gadolinio, salvo para las muestras que son ricas en contenido de disprosio, pues para éstas es posible observar un máximo en las curvas de susceptibilidad vs temperatura, el cual puede estar asociado a una transición de orden magnético (Blundell, 2001) la temperatura a la cual se sitúa el máximo de la susceptibilidad, por ahora, se denominará como $T_{\chi\text{-max}}$.

También es posible apreciar el comportamiento lineal que presenta el gráfico de $1/\chi$ vs temperatura, indicando que los compuestos se ajustan bien al modelo paramagnético de Curie-Weiss (esto es válido para altas temperaturas). A partir de los ajustes de este modelo fue posible obtener las constantes magnéticas de la serie de compuestos, mismas que se enlistan en la tabla 13 (los ajustes para cada uno de los gráficos se muestran en la sección de apéndices en la página 130). Nuevamente, los compuestos presentan un valor negativo en el parámetro Θ , indicando un

acoplamiento de naturaleza antiferromagnética entre los momentos magnéticos en los compuestos, además de que la temperatura de transición para el compuesto Dy_3TaO_7 coincide con la transición antiferromagnética reportada por Wakeshima de 2.3 K (Wakeshima et al., 2004); sin embargo, las otras composiciones no habían sido reportadas antes y no existen datos con los cuales comparar el tipo de acoplamiento que prevalece entre sus momentos magnéticos.

En la tabla 13 se aprecian también los valores del grado de frustración (f) obtenidos por la ecuación 54, por los cuales es posible plantear que el sistema posee cierto grado de frustración ya que los cocientes son mayores a 1.

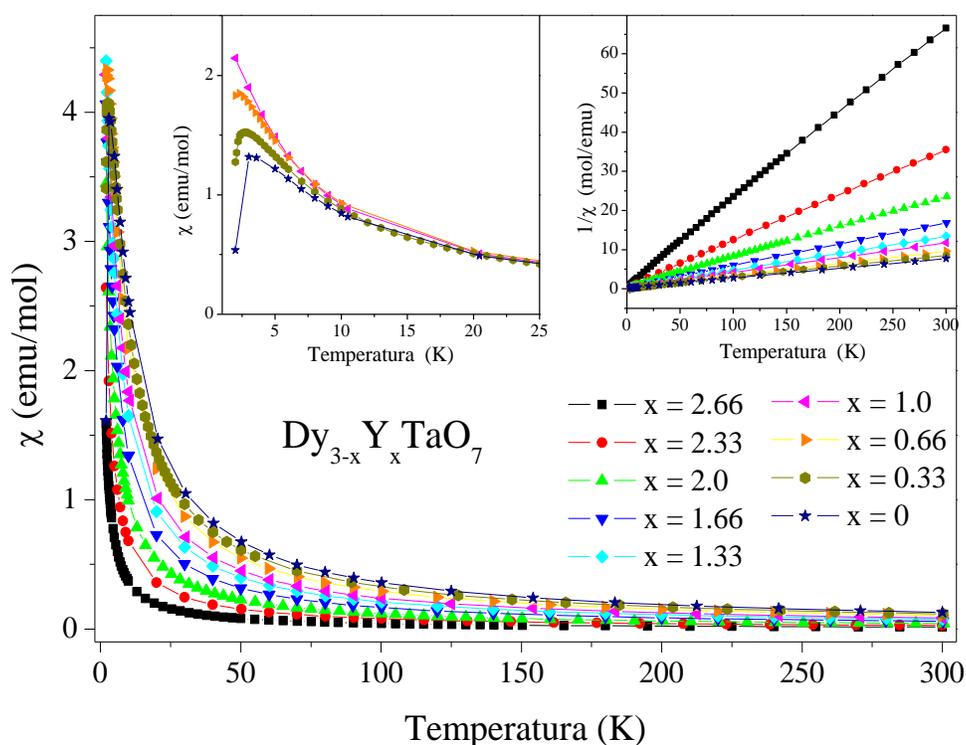


Figura 43. Comportamiento de la susceptibilidad magnética para la serie $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$. Las tres muestras cuya composición es rica en Dy^{3+} ($x = 0, 0.33$ y 0.66) parecen mostrar temperatura de transición de orden magnético.

El momento magnético efectivo determinado a partir de los datos experimentales es muy cercano al teórico para el ion Dy^{3+} en el estado ${}^6\text{H}_{15/2}$ que es de $10.66 \mu_B$ (Charles, 1996), por tal motivo se infiere que el comportamiento magnético observado es ocasionado solamente por los átomos de disprosio en la red cristalina.

Para corroborar esto, también se realizaron pruebas de EPR para los compuestos de la serie de disprosio; sin embargo, los espectros de esta serie no muestran una señal clara que pueda ser

asociada a la especie paramagnética de Dy^{3+} con g teórica de 1.33, la cual debería aparecer, tomando en cuenta las condiciones de la banda X, a un campo de 4000 G. En la figura 44 se muestra uno de los espectros de EPR obtenido para la serie de disprosio, en el cual se aprecian algunas señales que no se pueden asociar fácilmente al ion Dy^{3+} .

Tabla 13. Parámetros magnéticos obtenidos por el ajuste de Curie-Weiss para el sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ en el intervalo de 150 a 300 °C. También se incluyen los valores del grado de frustración para aquellos compuestos que mostraron transición magnética.

Valor de x	Fracción mol de Y^{3+} (%)	C (emuK/mol)	Θ (K)	μ_{efe} (μ_B)	T_{X-max} (K)	f
0.0	0	40.0(1)	-11.2(2)	10.3(5)	3	3.73
0.33	11	37.2(1)	-16.8(2)	10.5(5)	2.7	6.22
0.66	22	32.62(7)	-12.8(1)	10.5(1)	2.2	4.57
1.0	33.34	26.12(2)	-9.7(4)	10.2(2)	-	-
1.33	44.34	23.31(5)	-12.6(4)	10.5(4)	-	-
1.66	55.34	18.61(2)	-14.4(5)	10.5(3)	-	-
2.0	66.67	13.12(3)	-10.4(1)	10.2(4)	-	-
2.33	77.67	8.74(1)	-11.2(5)	10.2(3)	-	-
2.66	88.67	4.67(1)	-11.9(1)	10.4(4)	-	-

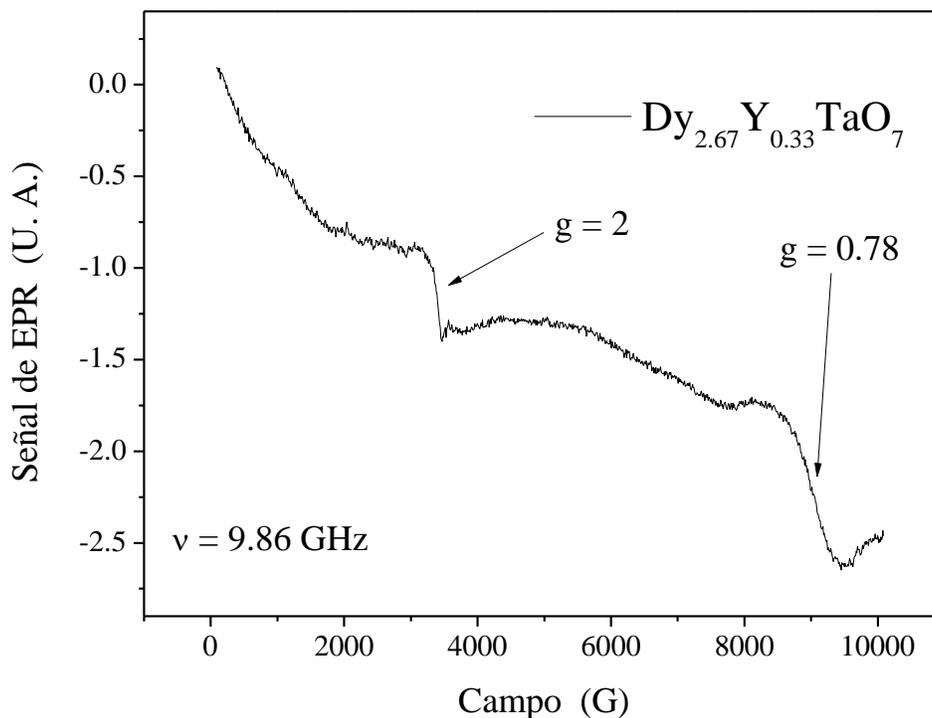


Figura 44. Espectro de EPR para el compuesto $Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$. No se aprecia la señal esperada para la especie paramagnética de Dy^{3+} con g = 1.33.

En la literatura, así como sucedió con gadolinio, es muy limitada la información sobre EPR de disprosio, y sólo se limita a casos muy diluidos (Jablonski, Pracka, & Swirkowicz, 1997) y a experimentos a muy bajas temperaturas (Brower, 1967) En general, los estudios de EPR para disprosio muestran múltiples procesos de transición en los cuales no existe un único valor de g y es difícil asignar el tipo de transición de estados magnéticos que se está efectuando (Bravo, Kaminskii, & López, 1998; Jablonski et al., 1997).

Regresando con la caracterización magnética de los compuestos, se realizaron más pruebas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura a diversos campos de prueba. Esto con la finalidad de obtener información acerca del tipo de acoplamiento que se lleva a cabo en las muestras de disprosio que mostraron $T_{\chi\text{-max}}$, pues de acuerdo con la literatura, el perfil que muestra esta transición no es el esperado para una transición de tipo antiferromagnética, el cual suele presentarse bastante estrecho alrededor del máximo en la susceptibilidad magnética (Blundell, 2001). La figura 45 muestra el comportamiento magnético del compuesto $D_{y2.34}Y_{0.66}TaO_7$ a diferentes campos de prueba.

Lo más relevante de la figura 45 es que se aprecia que la $T_{\chi\text{-max}}$ se desplaza a menores temperaturas conforme se incrementa el campo de prueba, incluso, desaparece en campos mayores a 20 000 Oe (2 T). Este comportamiento no es el propio de un sistema antiferromagnético y se parece más al comportamiento mostrado por la existencia de metamagnetismo (Strydom, 2010) o por la presencia de un vidrio de espín (Labarta et al., 1992).

El comportamiento metamagnético se evidencia por medio de curvas de magnetización vs campo, donde se encuentra un incremento anómalo en la curva de magnetización típica para un paramagneto, por tal motivo se realizó este tipo de mediciones para el compuesto en cuestión a diferentes temperaturas (específicamente a 10 K y a 2 K) y los resultados son presentados en la figura 46, en la cual se aprecia que el compuesto se comporta como un paramagneto ideal en las condiciones de medición y por tal motivo se descarta la presencia de metamagnetismo.

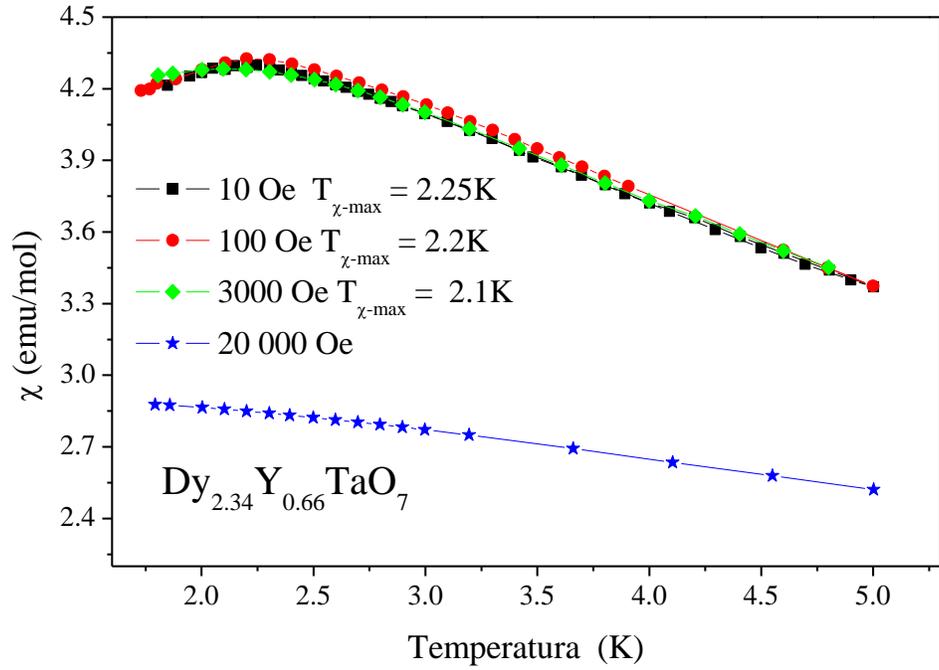


Figura 45. Susceptibilidad magnética medida con diferentes campos de prueba para el compuesto $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Las temperaturas de $T_{\chi-max}$ disminuyen conforme aumenta el campo de prueba y desaparece en campos muy altos.

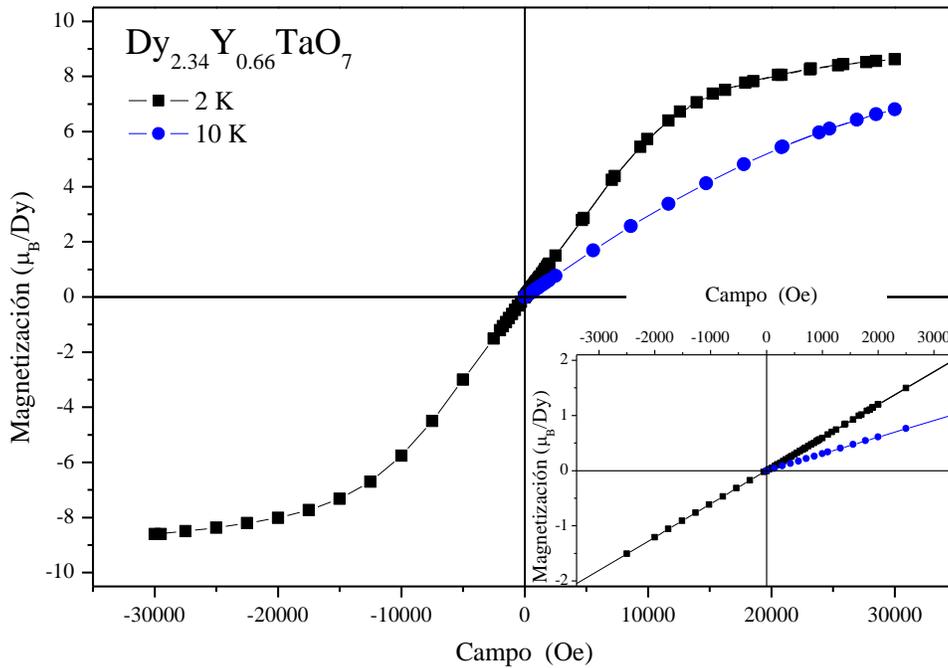


Figura 46. Curva de magnetización vs campo aplicado para el compuesto $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. No se aprecia evidencia de metamagnetismo ni de interacciones ferromagnéticas débiles. El comportamiento es netamente paramagnético.

Mediciones magnéticas en AC

Considerando que el comportamiento metamagnético fue descartado, ahora es necesario estudiar la posibilidad de la existencia del vidrio de espín. Este tipo de comportamiento usualmente es estudiado por técnicas dependientes del tiempo como lo es la susceptibilidad magnética medida en campo AC (Z. Fu et al., 2013; Mydosh, 1993).

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron con el mismo magnetómetro SQUID del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, pues tiene acoplado un dispositivo para realizarlas. Se estudiaron las muestras que presentaron $T_{\chi\text{-max}}$ en las mediciones en DC y una más que no presentó dicho máximo, esto es, aquellas cuya composiciones son $x = 0.0, 0.33, 0.66$ y 1.0 .

Se determinó la susceptibilidad para estos compuestos en el intervalo de 2 K a 21 K con un campo de prueba de 1 Oe, y las mediciones se realizaron a 50, 250, 500, 750 y 1000 Hz. Los resultados de todas estas mediciones se encuentran en la parte de apéndice en la sección de medidas magnéticas en AC (página 133) y un ejemplo para el compuesto Dy_3TaO_7 se muestra en la figura 47.

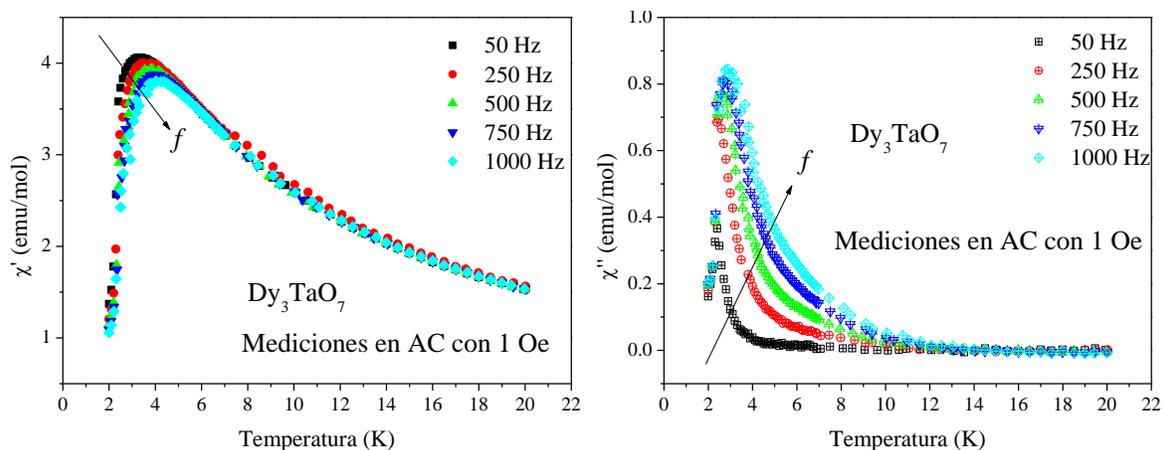


Figura 47. Susceptibilidad magnética en AC para Dy_3TaO_7 . Los máximos en susceptibilidad real se desplazan en función de la frecuencia de medición, comportamiento típico en los vidrios de espín.

Los resultados mostrados en la figura anterior, junto con los mostrados en el apéndice (ver página 133) son consistentes con el comportamiento de un vidrio de espín, esto es: la susceptibilidad magnética, asociada a la parte real de la medición (χ') en función de la temperatura, muestra un máximo ($T_{\chi\text{-max}}$) que se desplaza a temperaturas mayores conforme se incrementa la

frecuencia de medición, además de que la intensidad de este máximo disminuye ligeramente a mayores frecuencias. A diferencia de éste, la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética (χ'') tiende a aumentar de intensidad conforme se aumenta la frecuencia en la medición. Estas características son propias de un vidrio de espín canónico, que es aquel conformado por un metal diamagnético con trazas de iones magnéticos en su red (Mydosh, 1993).

Es de destacar que la muestra con $x = 1.0$, que no mostró máximo en la susceptibilidad en DC, mostró un máximo en la susceptibilidad medida en AC. La evolución de este máximo en función de la frecuencia también sugiere un comportamiento de vidrio de espín en este compuesto.

Se determinó el parámetro K (ver ecuación 57) para los cuatro compuestos estudiados, los resultados se muestran en la tabla 14, estos valores se encuentran en el límite para aquellos reportados para vidrios de espín canónicos y para vidrios de espín en sistemas aislantes (Mydosh, 1993).

Tabla 14. Valores del parámetro K para los compuestos estudiados por AC. Los valores están dentro del intervalo de 0.0045 a 0.28 para compuestos identificados como vidrios de espín (ver tabla 4 en la página 41)

Valor de x	Fracción mol de Y³⁺ (%)	K
0.0	0	0.14
0.33	11	0.18
0.66	22	0.15
1.0	33.34	0.2

El mejor ajuste que se pudo realizar con los datos obtenidos por la susceptibilidad en AC fue por medio del análisis crítico dinámico, mostrado en la ecuación 59. Se realizaron ajustes mediante la ley de Vogel-Fulcher, sin embargo, las temperaturas de transición que se obtuvieron no fueron consistentes con las observadas en DC, pues, en la mayoría de los casos, se obtenían temperaturas de transición vítrea negativas.

Los resultados del ajuste por el análisis crítico dinámico son mostrados en la tabla 15. Mediante este análisis sí se obtuvieron resultados consistentes con la teoría en la mayoría de los casos (Binder, 1986; Mydosh, 1993). También es posible apreciar que los parámetros ajustados poseen buena tendencia, en lo que refiere a su comportamiento frente a la composición. Por ejemplo, los tiempos de relajación para cada uno de los sistemas disminuyen conforme la dilución magnética se incrementa (aumento en el contenido de itrio en la red), comportamiento que es coherente si consideramos que los tiempos de relajación para diluciones magnéticas (sistemas

RKKY) son de alrededor de 10^{-12} s (Huser et al., 1986). El hecho de que nuestro sistema tenga tiempos de relajación más grandes que los magnetos diluidos implica que se trata de un sistema de cúmulos de vidrios de espín y los tiempos de relajación observados son los de las interacciones entre cúmulos (Sendil Kumar et al., 2014).

Tabla 15. Valores obtenidos por el ajuste del análisis crítico dinámico para los sistemas con comportamiento de vidrio de espín.

Valor de x	Fracción mol de Y^{3+} (%)	τ_0 (s)	$z\nu$	T_g (K)	T_{x-max} (K) en DC
0.0	0	$1.84(2)\times 10^{-5}$	1.56(6)	3.196(7)	3
0.33	11	$7.38(9)\times 10^{-6}$	2.7(3)	2.80(5)	2.7
0.66	22	$1.6(1)\times 10^{-6}$	5.8(8)	2.2(2)	2.2
1.0	33.34	$1.6(3)\times 10^{-7}$	23(10)	1.0(9)	-

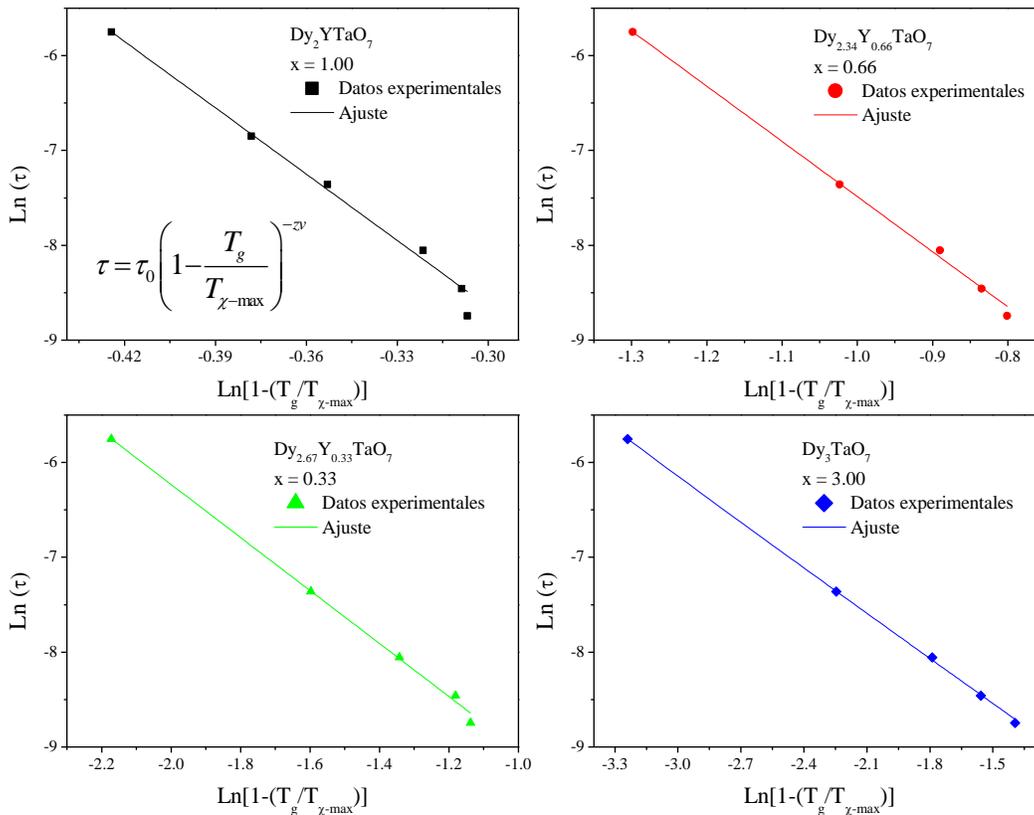


Figura 48. Representación lineal de los datos ajustados y los resultados del ajuste por el análisis crítico dinámico. Los ajustes muestran una buena correlación con los datos experimentales.

De igual manera, se observa que las temperaturas de transición vítrea ajustadas son muy similares a las observadas por DC, además de que la temperatura de transición calculada para la muestra con $x = 1.0$ está por debajo de los 2 K, el cual fue el límite de medición de la susceptibilidad

magnética. Aunque los ajustes muestran buena correlación con los datos experimentales (como se observa en la figura 48), los valores de $z\nu$ obtenidos no están del todo apegados a la teoría, que sugiere que dicho exponente no debe tener valores de más allá de 10 (Gunnarsson et al., 1988).

A través de los datos obtenidos por el análisis crítico dinámico y la composición química de los compuestos de estudio, fue posible proponer un diagrama de fases magnéticas para el sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$. Este diagrama se muestra en la figura 49, donde se aprecian tres regiones: en verde se encuentra la región paramagnética, en gris la región de vidrio de espín y en azul una región de naturaleza desconocida pues no se tienen datos a temperaturas menores a 2 K.

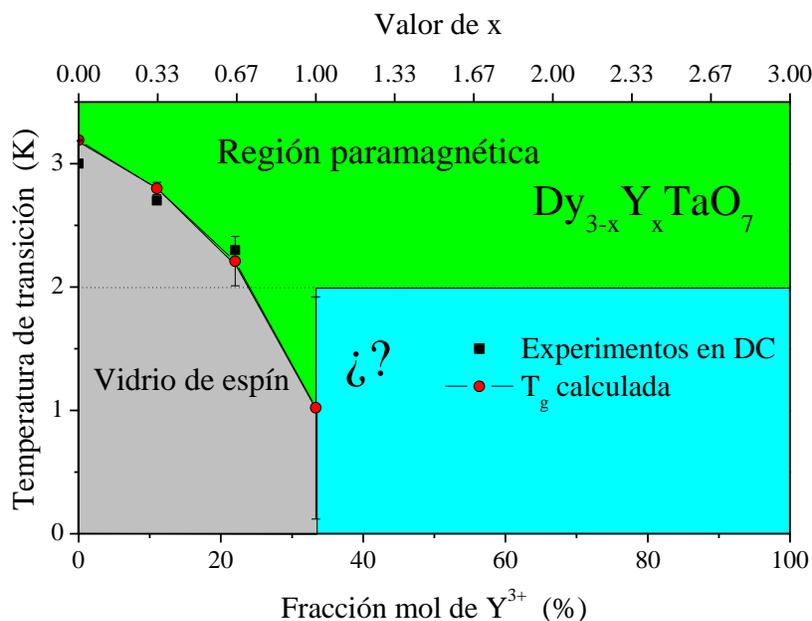


Figura 49. Diagrama de fases magnéticas propuesto para el sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$.

Con el fin de obtener más información acerca del mecanismo por el cual el sistema adquiere el estado de vidrio de espín, investigamos la evolución de los tiempos de relajación para cada uno de los compuestos como función de la temperatura. Para ello usamos las ecuaciones de Casimir-du Pré (Mydosh, 1993) modificadas para un sistema con más de un tiempo de relajación (Cole & Cole, 1941; Cole, 1942) mostrada en la ecuación 69 (Mori & Mamiya, 2003).

$$\chi = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad \text{ecuación 69}$$

Donde χ_0 y χ_s representan las susceptibilidades isotérmicas y adiabáticas respectivamente, τ_0 representa el tiempo de relajación promedio del sistema y α representa el ancho de la distribución de tiempos de relajación en el compuesto de estudio.

Por medio de esta modificación es posible establecer las relaciones para la susceptibilidad real en la ecuación 70, y para la susceptibilidad imaginaria en la ecuación 71 (Huser et al., 1986).

$$\chi' = \chi_s + \frac{1}{2}(\chi_0 - \chi_s) \left(1 - \frac{\sinh(1-\alpha) \ln(\omega\tau_0)}{\cosh(1-\alpha) \ln(\omega\tau_0) - \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)} \right) \quad \text{ecuación 70}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}(\chi_0 - \chi_s) \left(1 - \frac{\cos\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)}{\cosh(1-\alpha) \ln(\omega\tau_0) + \sin\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)} \right) \quad \text{ecuación 71}$$

Obtener los valores de χ_0 , χ_s , τ_0 y α partir de las ecuaciones anteriores es posible, sin embargo, no es un ejercicio recomendado, dado que los ajustes a estas ecuaciones pueden no ser satisfactorios. Para evitar este tipo de problemas se hace uso de los diagramas de Argand (χ' vs χ'') los cuales, idealmente, deberían comportarse como semicírculos perfectos (caso de Debye (Cole & Cole, 1941)), pero dado que el sistema posee el parámetro α para una distribución de estados, estos pueden comportarse como arcos de círculo (Guo et al., 2011; Huser et al., 1986; Mori & Mamiya, 2003).

Son pocos los reportes que se tienen sobre esta metodología y muchos de ellos presentan incoherencias al realizar el ajuste o compararlos con otros resultados, por ello nos dimos a la tarea de deducir las ecuaciones que representan al semicírculo (o arco) descrito por los gráficos de Argand. El resultado fue la ecuación 72, donde el argumento de la tangente representa el ángulo que forma el eje de las abscisas con la línea que une el origen del sistema coordenado con el centro del semicírculo, como esquemáticamente se muestra en la figura 50.

$$\chi'' = -\frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \sqrt{\chi'(\chi_0 - \chi_s) - \chi'^2 + \left[\frac{\chi_0 - \chi_s}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right]^2} \quad \text{ecuación 72}$$

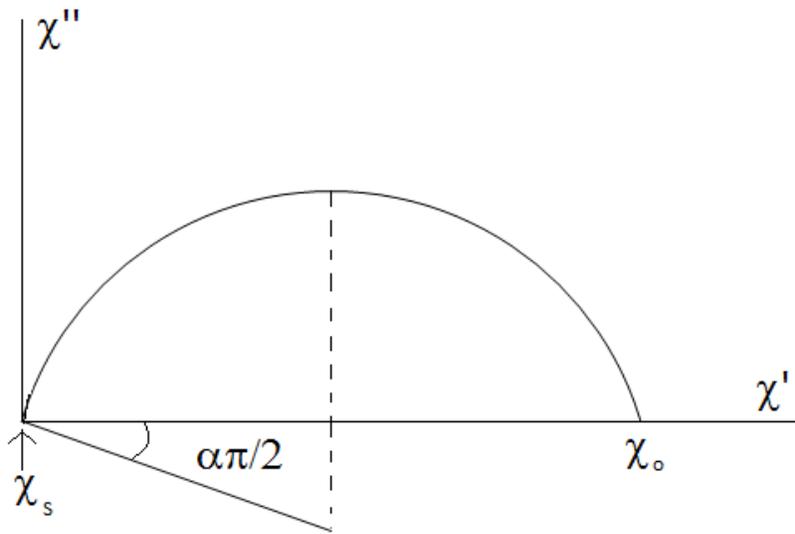


Figura 50. Representación esquemática de un diagrama de Argant y los principales parámetros a evaluar.

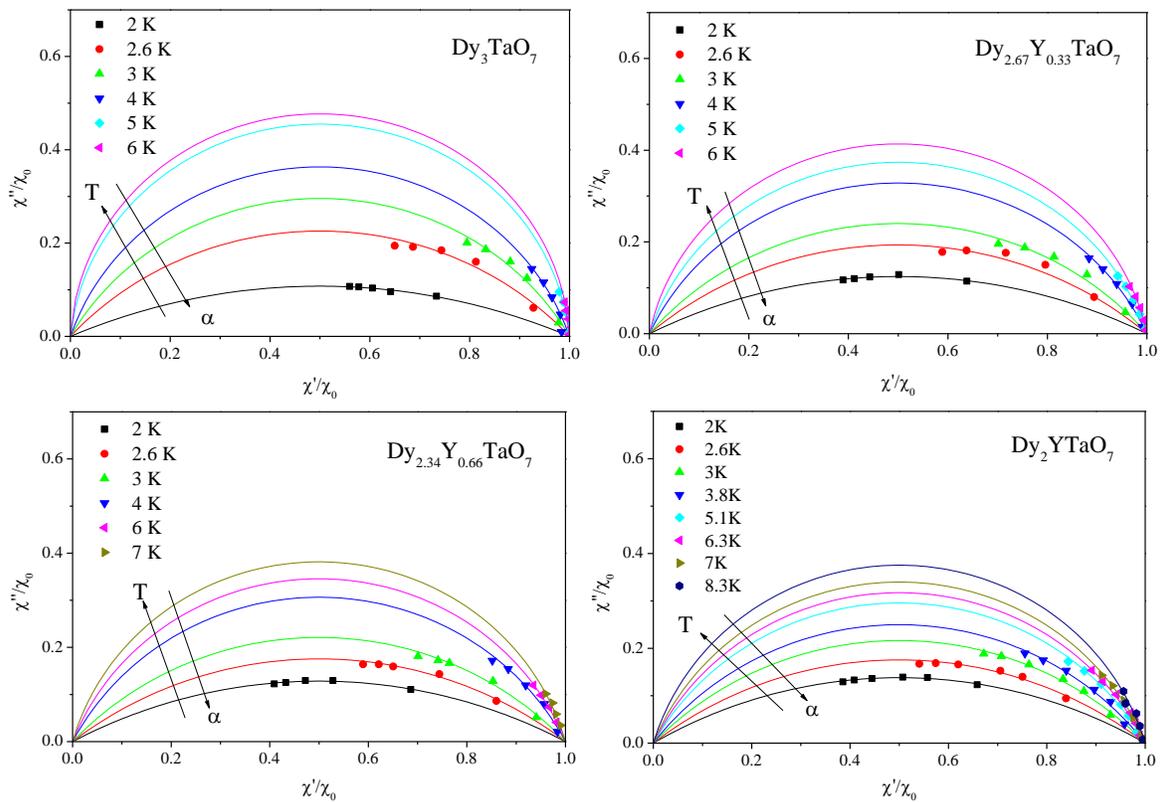


Figura 51. Diagramas de Argant para los compuestos estudiados por susceptibilidad en AC. La línea indica el ajuste a la ecuación 72.

A partir de esta ecuación es posible ajustar los valores de α para la porción de semicírculo presentado en el gráfico de Argant; de las intersecciones del semicírculo se obtiene χ_0 y χ_s ; en este trabajo se consideró que $\chi_s = 0$ de acuerdo con lo expuesto por Hüser (Huser et al., 1986). Los resultados de los ajustes realizados por la ecuación 72 son mostrados en la sección de apéndices de la página 134. En la figura 51 se muestran los diagramas de Argant para cada sistema estudiado (normalizado con respecto a χ_0).

En el gráfico anterior es posible observar que, en todos los compuestos, el parámetro α aumenta a menores temperaturas. Fenomenológicamente, el parámetro alfa está relacionado con el ancho de la distribución de tiempos de relajación que hay en el sistema, esto es, si α vale 1 la distribución se hace infinita, pero cuanto más se acerca a cero la distribución se estrecha más alrededor de un tiempo de relajación dado (Huser et al., 1986).

El comportamiento detallado de este parámetro puede apreciarse en la figura 52, donde se observa que en bajas temperaturas α tiene valores cercanos a 1 para todos los compuestos, pero decrece a casi cero para Dy_3TaO_7 ($x = 0$). También es de observar que α no alcanza el valor de cero para las demás composiciones ($x = 0.33, 0.66$ y 1.0), sin embargo el comportamiento casi constante con la temperatura de estos sistemas ($T > 8$ K), nos indica que están en la fase paramagnética (Huser et al., 1986).

Dado que α indica el ancho de la distribución de tiempos de relajación a los que tiene acceso el sistema, es coherente inferir que un vidrio de espín (que es un sistema con frustración magnética) posea un gran número de tiempos de relajación, de ahí que los valores de α se acerquen a 1 a medida que el sistema se encuentra en la fase de vidrio de espín ($T < 3$ K), y que en la fase paramagnética se tenga sólo un tiempo de relajación asociado (como el caso de Dy_3TaO_7 a $T > 6$ K); sin embargo, para las otras composiciones se aprecia que α no vale cero, inclusive en la región paramagnética, dato que indica que estos sistemas siguen conservando cierto número de tiempos de relajación y que éste aumenta conforme se incrementa el contenido de itrio en la red cristalina.

Considerando la composición química de los compuestos y la evolución del parámetro α , podemos considerar el número remanente de estos tiempos de relajación como consecuencia del desorden químico, dado que los iones de Y^{3+} se introducen aleatoriamente en la red cristalina, las interacciones entre los momentos magnéticos se ven afectadas por el desorden impuesto por la inserción del ion no magnético, Y^{3+} . Entonces, el comportamiento de vidrio de espín para los compuestos donde $x = 0.33, 0.66$ y 1.0 está justificado por el efecto de dilución de itrio en la red. Sin

embargo, bajo esta hipótesis, no hay explicación para la existencia del estado de vidrio de espín para el sistema Dy_3TaO_7 , pues éste no posee característica alguna que le brinde desorden magnético al sistema. Debemos considerar que los estados de oxidación para Dy y Ta son +3 y +5 respectivamente y que no presentan otros estados de oxidación que se pudiesen asociar con desorden magnético en la red.

Existen pocos compuestos como éste, y el más estudiado es el pirocloro de molibdeno e itrio ($Y_2Mo_2O_7$) (Silverstein et al., 2014) quienes lo catalogan como un vidrio de espín no convencional o un vidrio de orbital, donde la degeneración de estados no proviene del desorden químico o estructural, sino de la falla del sistema al satisfacer la frustración de momentos magnéticos en redes tetraédricas, la frustración en interacciones de orbitales y la degeneración de orbitales, todas al mismo tiempo (Silverstein et al., 2014).

Es complicado comparar a nuestro sistema con el pirocloro de ytrio y molibdeno; por un lado ambas redes de iones magnéticos son tetraédricas; sin embargo, para el pirocloro se plantea una hibridación de orbitales d tal que, resulta en una degeneración de los mismos. En nuestro sistema, en cambio, los momentos magnéticos se encuentran en orbitales f muy bien localizados, lo que hace difícil que el modelo de hibridación se aplique de manera satisfactoria.

Hasta ahora, en lo que refiere a nuestro seguimiento de la literatura del tema, no existe un modelo que describa satisfactoriamente al tipo de vidrios de espín que se presenta en el intervalo de composiciones de $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ como el que aquí se presenta; aunque es posible dar una explicación para un estado degenerado en el compuesto Dy_3TaO_7 considerando interacciones de enlace valencia en el estado sólido (Balents, 2010). Bajo este modelo, las interacciones entre momentos magnéticos ocurren casi en toda la red cristalina y no se restringen a primeros vecinos. Estas interacciones promueven el estado singulete disminuyendo la magnetización del sistema (Balents, 2010), como ocurre debajo de la temperatura de transición vítrea para los compuestos estudiados en la figura 47.

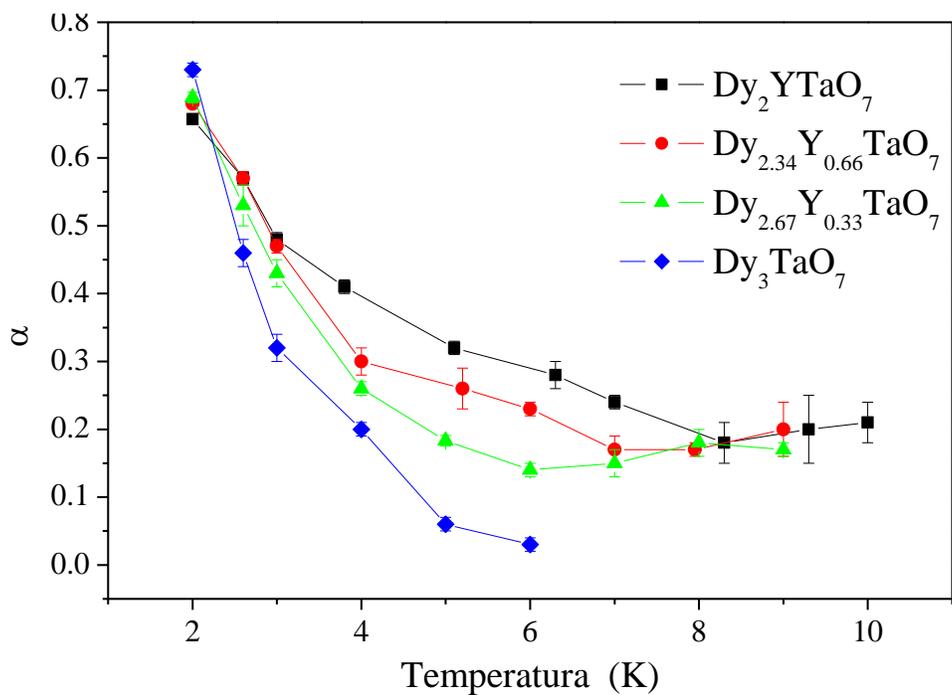


Figura 52. Variación del parámetro α en función de la temperatura para los compuestos estudiados.

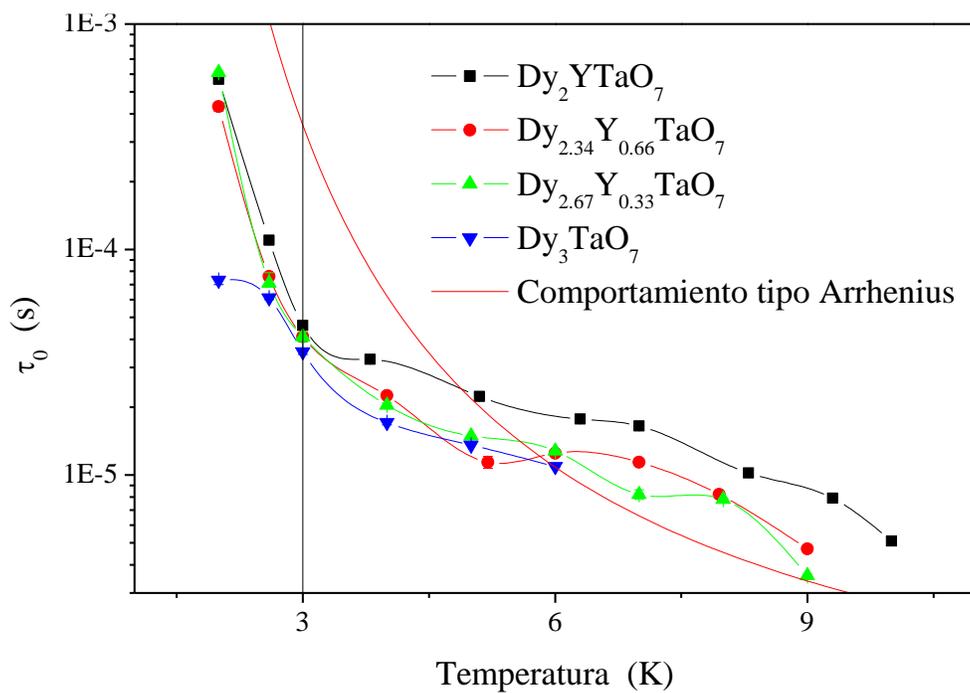


Figura 53. Comportamiento de los tiempos de relajación promedio en función de la temperatura.

Si siguiendo con el análisis de los compuestos, una vez obtenidos los valores de χ_0 , χ_s y α , es posible obtener el valor de τ_0 para cada compuesto por medio de ajustes a la ecuación 70. En la

figura 53 se muestra el comportamiento de los tiempos de relajación para cada sistema y se observa que la evolución de los mismos es muy similar para los cuatro compuestos; en la idealidad, este comportamiento puede ajustarse a la ley de Arrhenius dando información acerca de la magnitud del parámetro de intercambio (Jaubert & Holdsworth, 2009), sin embargo, en este sistema no se ajusta a dicha ley seguramente por las limitaciones del modelo que se usa en hielos de espín (Jaubert & Holdsworth, 2009). Todos poseen una inflexión en su comportamiento cerca de los 3 K, donde Dy_3TaO_7 se convierte en vidrio de espín. Aunque no sabemos el mecanismo por el cual se hacen vidrios de espín, lo que sí sabemos es que para los cuatro sistemas tendría que asociarse un mismo mecanismo de acceso al estado de vidrio de espín, ya que el comportamiento de los tiempos de relajación en la gráfica de abajo es muy similar para todos.

Si consideramos que todos los compuestos empiezan a convertirse en vidrios de espín a 3 K y que sólo uno de ellos lo manifiesta a esa temperatura (Dy_3TaO_7), entonces el número de tiempos de relajación remanente en las otras composiciones impide a los otros compuestos adquirir el estado de vidrio de espín a 3 K, necesitando mayor número de estados, a los que pueden acceder a menores temperaturas, para entonces mostrar el comportamiento de vidrio de espín.

Si además consideramos que el número de estados remanente se incrementa con el contenido de itrio en la red, entonces el sistema necesitará temperaturas cada vez más bajas para poder acceder al estado de vidrio de espín. Esta fenomenología describe de manera satisfactoria lo observado para este grupo de vidrios de espín, faltando el mecanismo por el cual Dy_3TaO_7 se hace vidrio de espín del que ya habíamos mencionado que no es convencional.

Por último, a partir de los valores de χ_0 , χ_s , τ_0 y α es posible construir la función de distribución de estados para los tiempos de relajación, $g(\ln \tau)$, para cada uno de los sistemas. La función es simétrica alrededor del tiempo de relajación promedio τ_0 y su amplitud está definida por α . La función de distribución se muestra en la ecuación 73, tomada del trabajo de Hüser y colaboradores (Huser et al., 1986) y cuyos gráficos se muestran en la figura 54.

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\text{sen}(\alpha\pi)}{\cosh \left[(1-\alpha) \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right] - \cos(\alpha\pi)} \right\} \quad \text{ecuación 73}$$

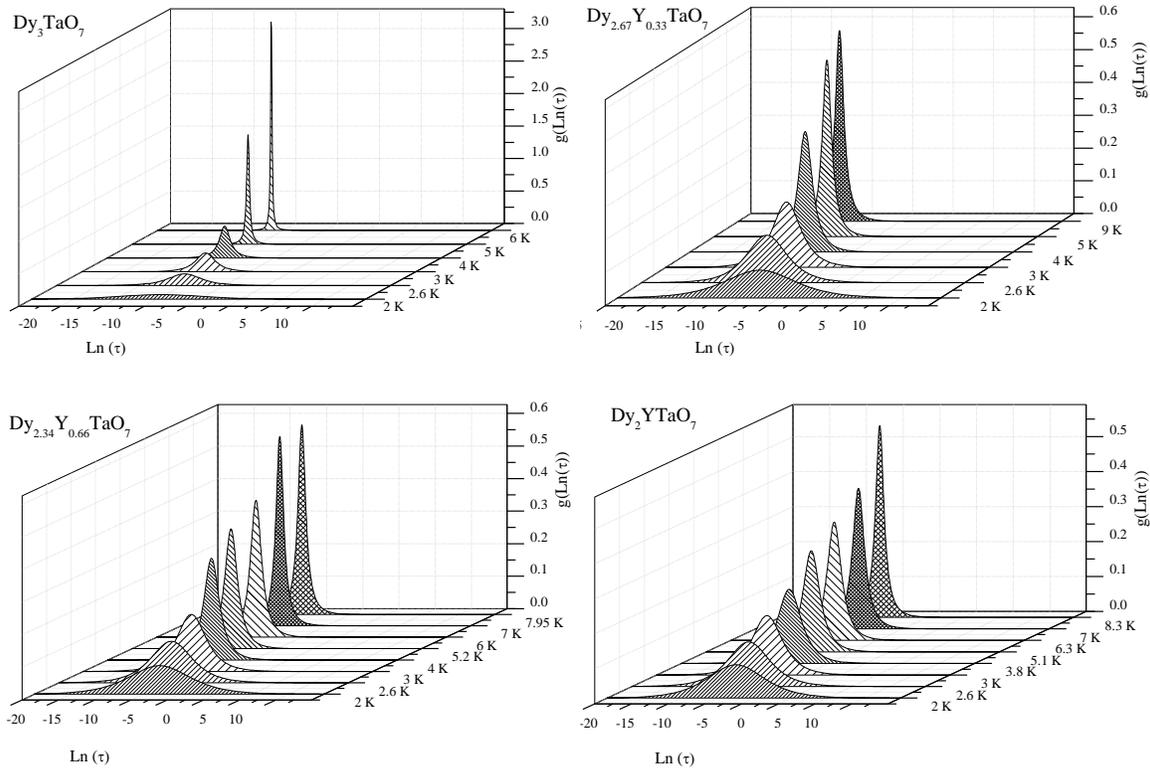


Figura 54. Gráficas de la función de distribución de tiempos de relajación para los sistemas a diferentes temperaturas.

En la figura 54 se aprecia cómo la distribución de los tiempos de relajación se hace muy amplia conforme la temperatura del sistema disminuye (la distribución llega a significar 30 órdenes de magnitud en la escala $\text{Ln}(\tau)$), comportamiento asociado con el estado de vidrio de espín, donde la frustración magnética es la que aporta el número tan grande de tiempos de relajación (el sistema se encuentra macroscópicamente degenerado). También es posible observar cómo, para el compuesto de Dy_3TaO_7 , la distribución se hace muy estrecha a temperaturas de 6 K indicando así un comportamiento de tipo Debye clásico (cuando $\alpha = 0$), mientras que para los demás sistemas el ancho de la distribución se mantiene constante (no lo suficiente para ser vidrio de espín), en principio por el número remanente de tiempos de relajación aportados por el desorden químico en ellos.

Conclusiones

- Se sintetizaron 19 compuestos por el método de estado sólido convencional pertenecientes a los sistemas $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$ y $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ con $x = 0, 0.33, 0.66, 1.0, 1.33, 1.66, 2.0, 2.33, 2.66$ y 3. Dieciséis de los 19 compuestos sintetizados no han sido reportados en la base de datos de la ICDD.
- El refinamiento estructural por el método de Rietveld mostró sus mejores resultados cuando se consideraron las propiedades geométricas del grupo espacial ortorrómbico $C222_1$ para todos los compuestos sintetizados.
- La evolución de los parámetros de red en función de la composición de Y^{3+} muestra que todos los compuestos forman una solución sólida en toda la composición estudiada para los dos sistemas de estudio.
- Las propiedades de transporte eléctrico mostraron que la conductividad de estos compuestos es de naturaleza iónica y que el portador de carga es el ion O^{2-} .
- El mecanismo de transporte eléctrico se realiza vía interior de los granos hasta los 600 °C, pero no se descarta que cambie hacia un mecanismo vía frontera de grano a mayores temperaturas.
- Las mediciones de permitividad dieléctrica mostraron la presencia de un máximo a temperaturas cercanas a los 30 °C para aquellas muestras que presentaron histéresis eléctrica en las mediciones de polarización. Esto es evidencia de una fase ferroeléctrica pero no se pudo determinar su temperatura de transición.
- Las mediciones magnéticas de los compuestos mostraron un comportamiento de Curie-Weiss, con un acoplamiento antiferromagnético para todas las composiciones del sistema $Gd_{3-x}Y_xTaO_7$.
- Se observaron tres máximos en la susceptibilidad magnética para las composiciones de $x = 0.0, 0.33, 0.66$ del sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$, el resto de las composiciones mostró un comportamiento de paramagneto de Curie-Weiss, con un acoplamiento antiferromagnético.

- Las mediciones de susceptibilidad magnética en AC mostraron que los compuestos del sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$ con composiciones $x = 0.0, 0.33, 0.66$ y 1.0 presentan un comportamiento de vidrio de espín a temperaturas cercanas a los 2 K.
- El análisis crítico dinámico realizado para las T_{x-max} en las mediciones de AC reveló que los compuestos poseen características físicas propias de un cúmulo de vidrio de espín, además de que las temperaturas de transición vítrea se modifican de acuerdo con la composición química de los compuestos, lo que permitió establecer el correspondiente diagrama de fases magnéticas para el sistema $Dy_{3-x}Y_xTaO_7$.
- El comportamiento de vidrio de espín para las composiciones $x = 0.33, 0.66$ y 1.0 se explica satisfactoriamente con los modelos de campo medio (Edwards-Anderson o Sherrington-Kirpatrick), sin embargo, el compuesto Dy_3TaO_7 se une a la lista de los sistemas limitados, cuyo comportamiento de vidrio de espín no es convencional.
- Se obtuvo una ecuación para el ajuste de los datos presentados en los diagramas de Argand, a partir de la cual se obtuvieron parámetros físicos tales como la susceptibilidad adiabática y el parámetro α , relacionado con el ancho de la distribución de tiempos de relajación en cada uno de los compuestos.
- El análisis del parámetro α en función de la temperatura permitió descubrir que los sistemas con composición $x = 0.33, 0.66$ y 1.0 poseen cierto número remanente de tiempos de relajación intrínsecos a ellos y no a la fase de vidrio de espín, se presume que estos son originados por el desorden químico ocasionado por la inserción de Y^{3+} en la red de los compuestos.
- El análisis de los tiempos de relajación promedio en función de la temperatura sugiere que el mecanismo (que permanece desconocido), por el cual los compuestos adquieren el estado de vidrio de espín es el mismo para todos. Así el modelo que se use para justificar el estado de vidrio de espín en el compuesto Dy_3TaO_7 tendría que ser válido para las demás composiciones distintas de $x=0$.

Apéndices

Relación de las immitancias con la impedancia

La admitancia (Y) se relaciona con la impedancia (Z) de acuerdo con la ecuación 74. La parte real asociada de la admitancia se denomina conductancia (G) y la imaginaria se conoce como susceptancia (B).

$$Y(t) = \frac{1}{Z(t)} = G + iB \quad \text{ecuación 74}$$

La conductancia se relaciona directamente con la parte real de la impedancia (Z') y con la parte imaginaria de la impedancia (Z'') como se aprecia en la ecuación 75.

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{ecuación 75}$$

De manera similar, la susceptancia se puede expresar en términos de Z' y Z'' como se muestra en la ecuación 76.

$$B = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{ecuación 76}$$

Por su parte, la constante dieléctrica compleja es una medida de las propiedades dieléctricas de los compuestos, de tal manera que es posible estudiar el comportamiento de dipolos eléctricos como función de la frecuencia. Esta propiedad se relaciona con el inverso de la impedancia, pero toma en cuenta la parte capacitiva de la medición, como se aprecia en la ecuación 77, donde C_0 es la capacitancia del vacío expresada en la ecuación 78, donde A es el área de contacto de los electrodos y d es la distancia de separación entre ellos y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. La parte real de la constante dieléctrica es conocida como constante dieléctrica (ϵ') y la parte imaginaria de la misma se denomina pérdida dieléctrica (ϵ'').

$$\epsilon(t) = \frac{1}{i\omega C_0 Z(t)} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{ecuación 77}$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{ecuación 78}$$

De la misma manera, la constante dieléctrica real se relaciona con la impedancia real e imaginaria, como lo muestra la ecuación 79.

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega C_0} \left(\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad \text{ecuación 79}$$

La pérdida dieléctrica también puede obtenerse por medio de medidas de impedancia como se muestra en la ecuación 80.

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad \text{ecuación 80}$$

El cociente entre la pérdida dieléctrica y la permitividad real (ecuación 81) se conoce como tangente de pérdida dieléctrica y el ángulo δ se conoce como ángulo de pérdida.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{ecuación 81}$$

Por último, el módulo eléctrico representa una medición de la distribución de los tiempos de relajación asociados a diferentes procesos eléctricos a los que tenga acceso el material. La ventaja que ofrece el estudio del módulo eléctrico es que refleja las propiedades eléctricas de una muestra problema, sin tomar en cuenta los efectos de polarización que el electrodo pudiera aportar. El módulo eléctrico se relaciona con la impedancia de acuerdo con la ecuación 82. Igualmente posee una parte real que se denomina M' y una parte imaginaria denotada como M'' . Nótese que existe una relación inversa entre el módulo eléctrico y la constante dieléctrica complejos, esta relación también existe entre la impedancia y la admitancia.

$$M(t) = i\omega C_0 Z(t) = \frac{1}{\varepsilon(t)} = M' + iM'' \quad \text{ecuación 82}$$

La parte real del módulo eléctrico puede determinarse a partir de las componentes de la impedancia, como lo establece la ecuación 83.

$$M' = \omega C_0 Z'' \quad \text{ecuación 83}$$

La parte imaginaria se relaciona con la impedancia de acuerdo con la ecuación 84.

$$M'' = \omega C_0 Z'$$

ecuación 84

Difracción de rayos X

En esta sección se muestran los patrones de difracción para los compuestos de composición extrema, Y_3TaO_7 y Gd_3TaO_7 , así como sus correspondientes reflexiones de Bragg reportadas por Yokogawa y colaboradores.

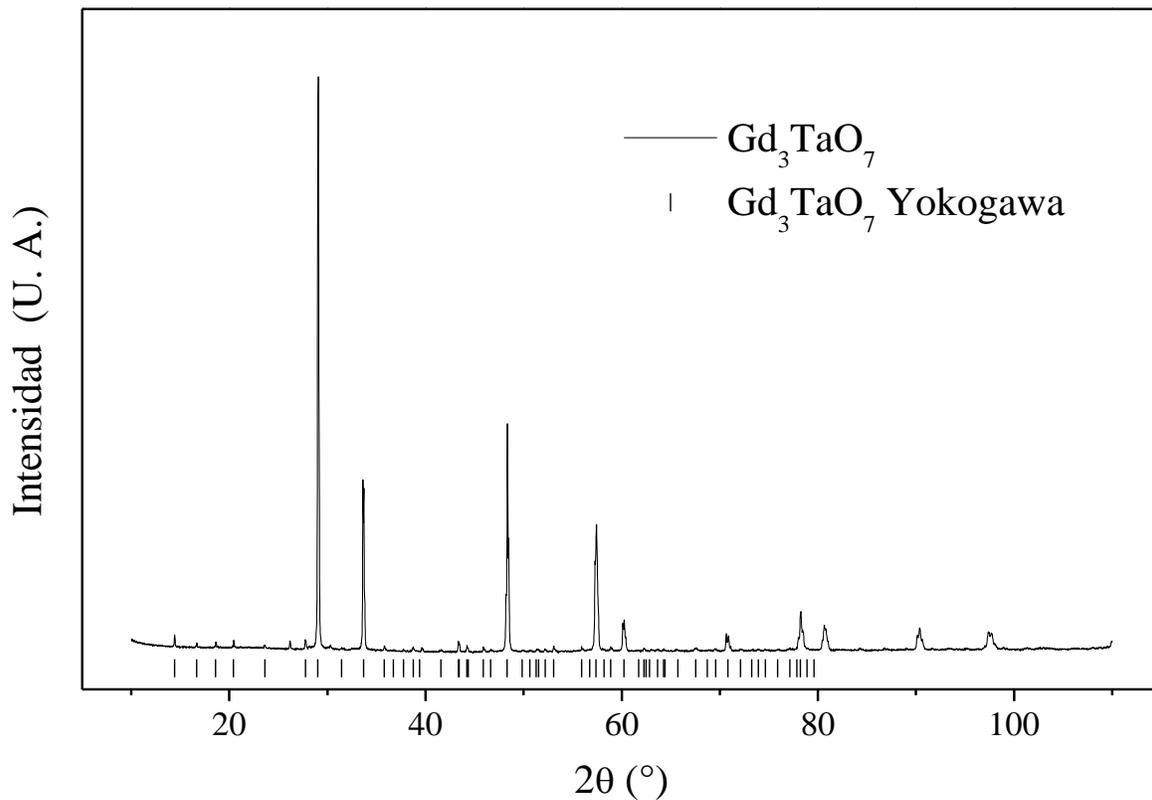


Figura 55. Patrón de difracción obtenido para la muestra de Gd_3TaO_7 . En la base del gráfico se muestran las reflexiones reportadas para este compuesto, indexado bajo el grupo espacial $C222_1$ (No. 20) (Yokogawa & Yoshimura, 1997).

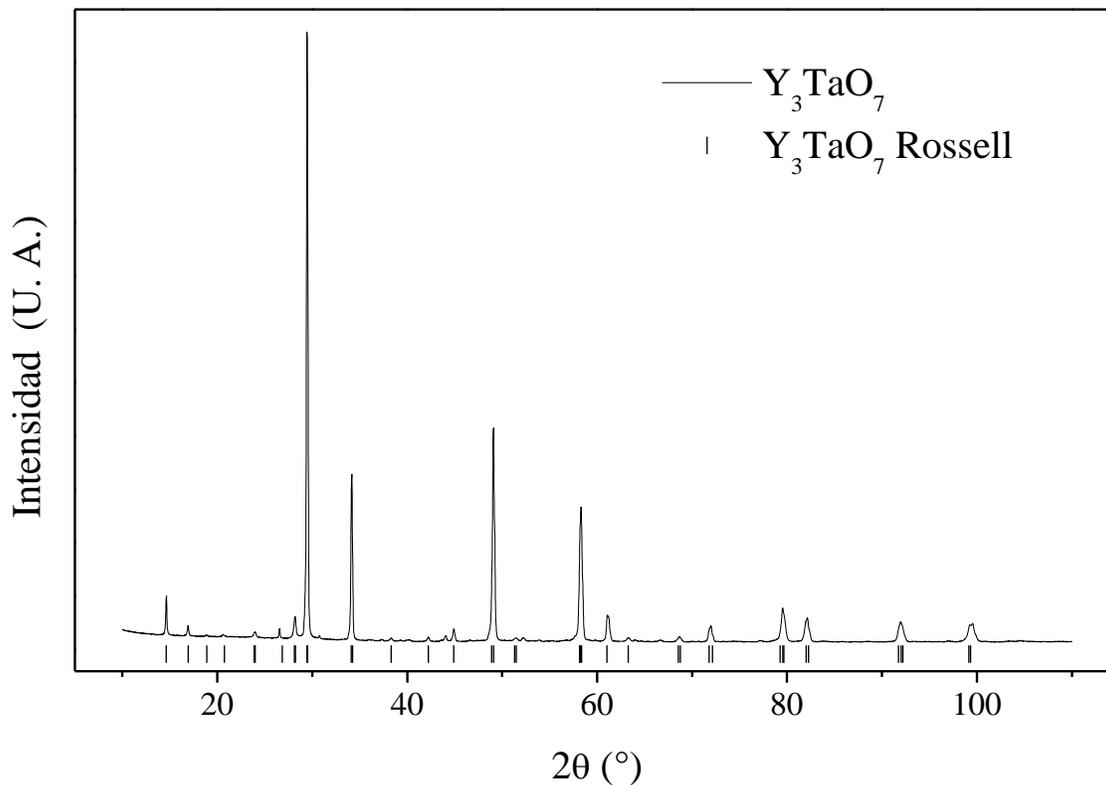


Figura 56. Patrón de difracción obtenido para la muestra de Y_3TaO_7 . En la base del gráfico se muestran las reflexiones reportadas para este compuesto, indexado bajo el grupo espacial $C222_1$ (No. 20) (Rossell & Allpress, 1979).

Resultados de refinamiento

En esta sección se muestran las gráficas de refinamiento, así como las tablas de datos cristalográficos para cada uno de los ajustes realizados. No se muestran los datos correspondientes al compuesto Gd_3TaO_7 porque fueron expuestos en la sección de resultados (vea página 53).

Los valores de ocupación cristalográfica (SOF por sus siglas en inglés) se fijaron de acuerdo con la estequiometría de los compuestos.

Para todos los patrones presentados el grupo espacial que mejor reprodujo los datos experimentales fue el ortorrómbico $C222_1$ (No. 20). No se encontró evidencia alguna de la existencia de algún ordenamiento preferencial entre cationes Ln (Ln = Dy o Gd) e itrio dentro de la celda cristalina en los patrones de difracción colectados.

Gráficas de refinamiento

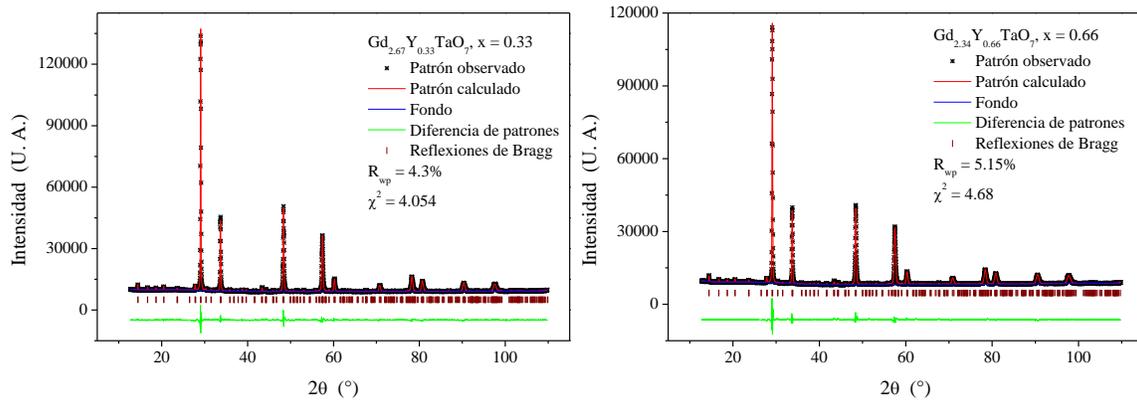


Figura 57. Izquierda: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$. Derecha: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Los asteriscos denotan el patrón observado, la línea roja indica el patrón calculado y la línea verde muestra la diferencia entre el patrón observado y el calculado; las barras en color vino muestran las reflexiones de Bragg. También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

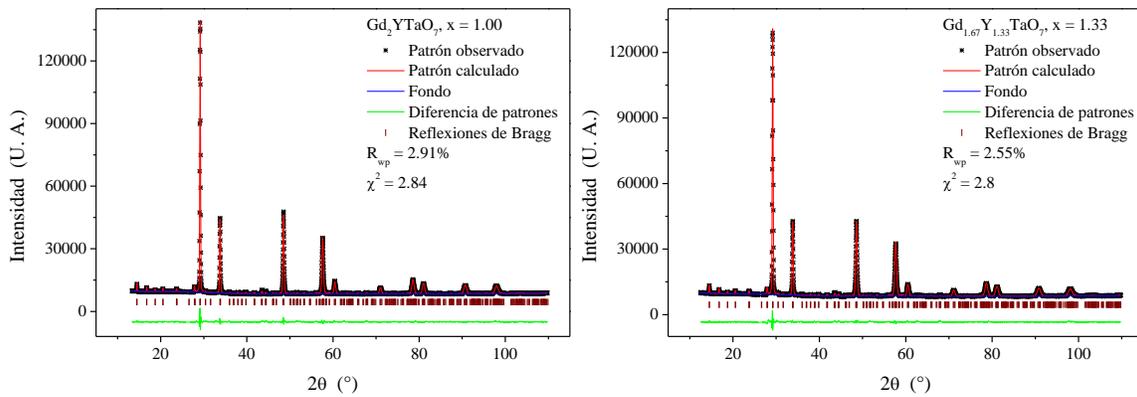


Figura 58. Izquierda: gráfico de refinamiento para el compuesto Gd_2YTaO_7 . Derecha: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$.

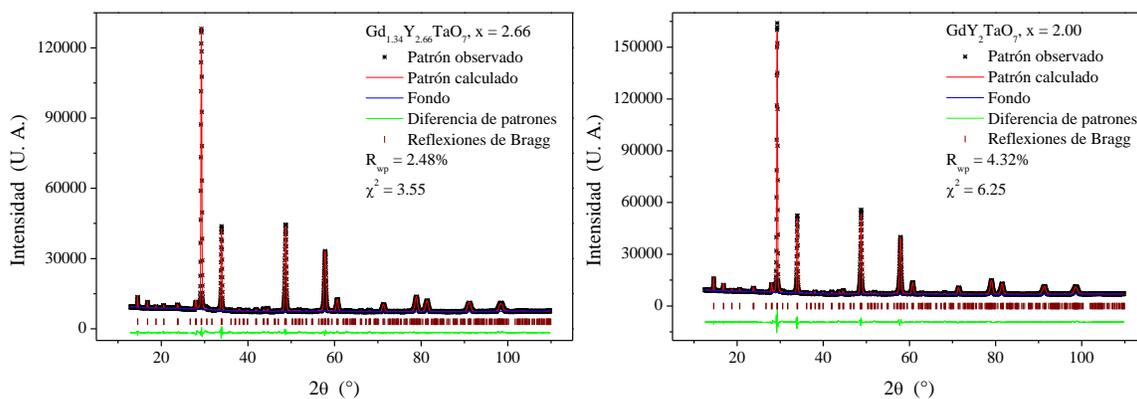


Figura 59. Izquierda: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{1.34}Y_{2.66}TaO_7$. Derecha: gráfico de refinamiento para el compuesto GdY_2TaO_7 . También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

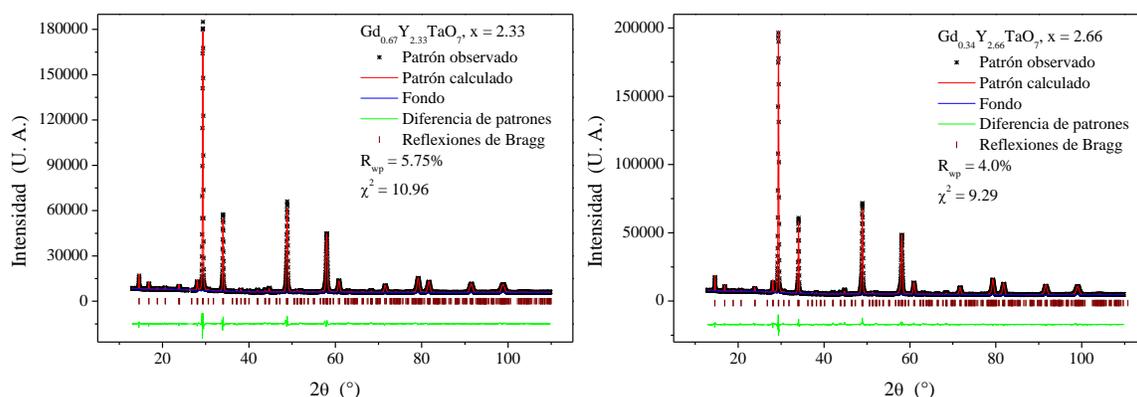


Figura 60. Izquierda: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$. Derecha: gráfico de refinamiento para el compuesto $Gd_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$. También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

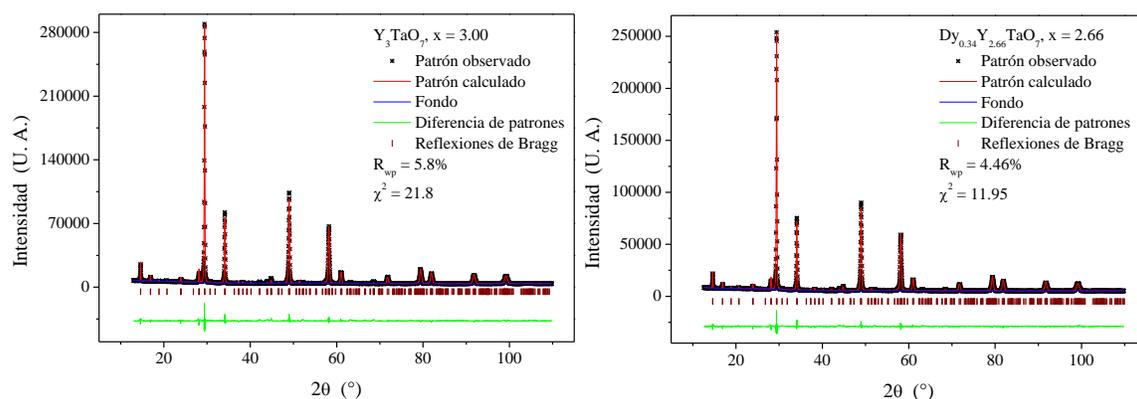


Figura 61. Izquierda: gráfico de refinamiento para el compuesto Y_3TaO_7 . Derecha: gráfico de refinamiento para el compuesto $Dy_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$. También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

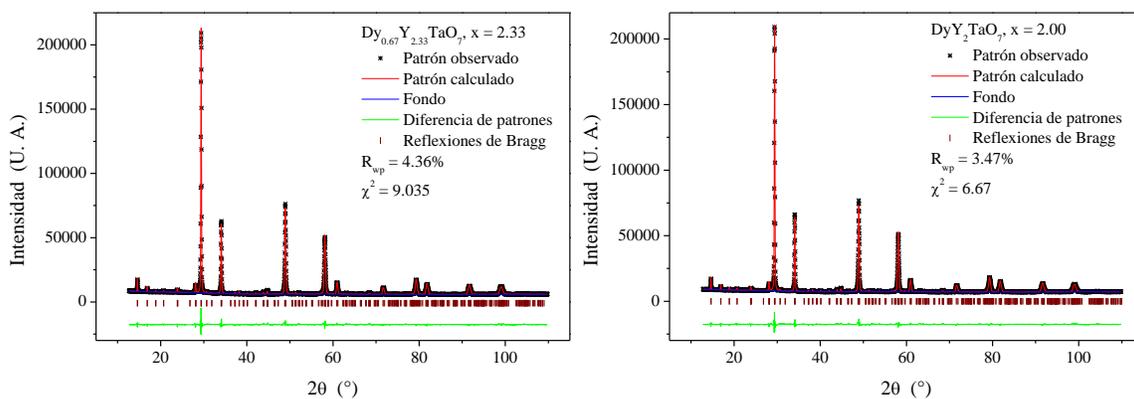


Figura 62. Izquierda: gr3fico de refinamiento para el compuesto $Dy_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$. Derecha: gr3fico de refinamiento para el compuesto DyY_2TaO_7 . Tambi3n se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

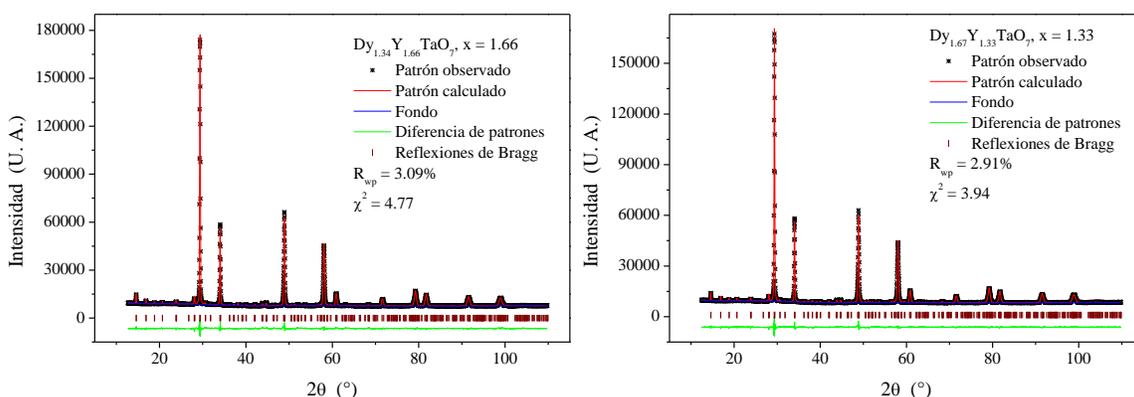


Figura 63. Izquierda: gr3fico de refinamiento para el compuesto $Dy_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$. Derecha: gr3fico de refinamiento para el compuesto $Dy_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$. Tambi3n se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

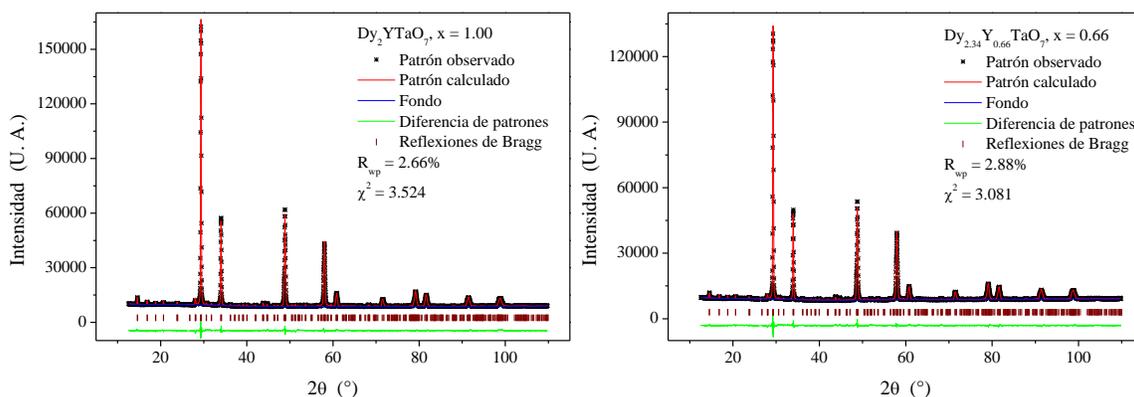


Figura 64. Izquierda: gr3fico de refinamiento para el compuesto Dy_2YTaO_7 . Derecha: gr3fico de refinamiento para el compuesto $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Tambi3n se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

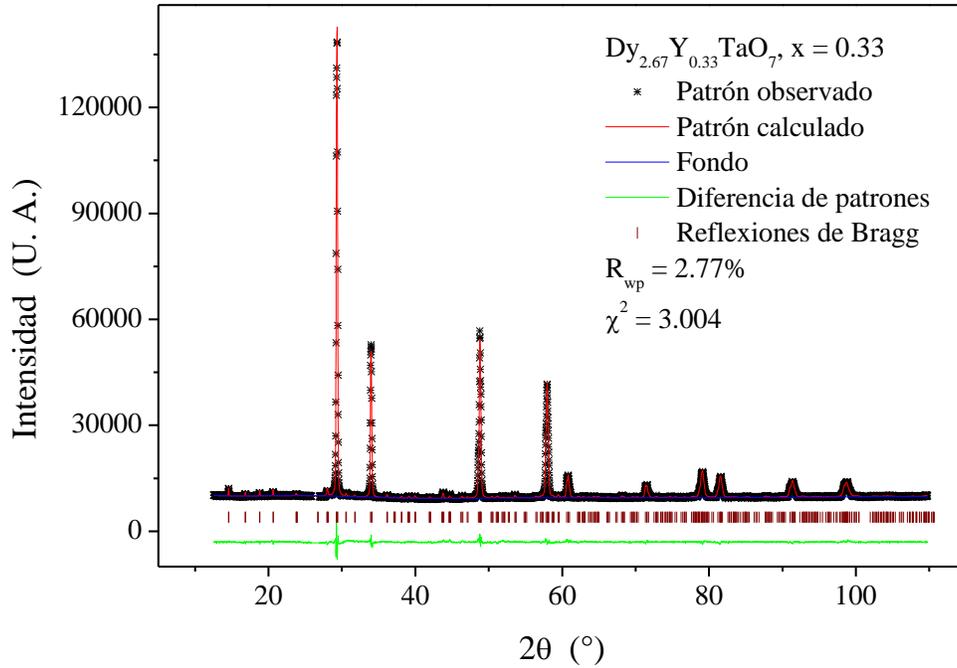


Figura 65. Gráfico de refinamiento para el compuesto $\text{Dy}_{2.67}\text{Y}_{0.33}\text{TaO}_7$. También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

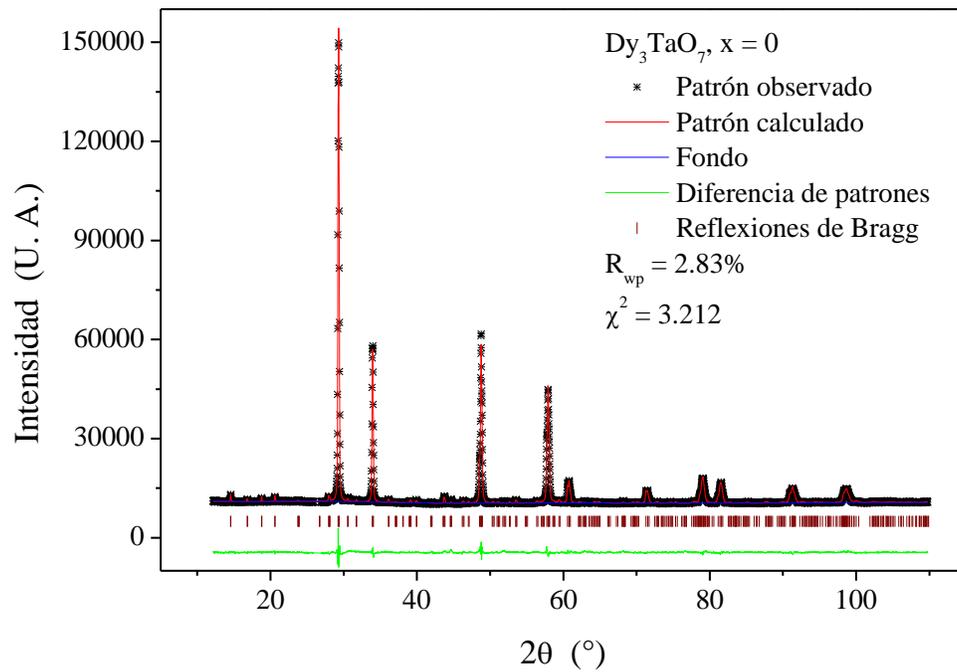


Figura 66. Gráfico de refinamiento para el compuesto Dy_3TaO_7 . También se muestran algunos valores de los criterios de ajuste.

Tablas de datos cristalográficos

Tabla 16. Datos cristalográficos de $Gd_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.6322(2) \text{ \AA}$, $b = 7.5279(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.5511(2) \text{ \AA}$. Los valores de ocupación (S.O.F.) se fijaron de acuerdo con la estequiometría de los compuestos. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.89	0	0.5006(4)	1/4	0.006(6)
Y1	4b	0.11	0	0.5006(4)	1/4	0.006(6)
Gd2	8c	0.89	0.2359(5)	0.2614(3)	-0.0077(2)	0.009(1)
Y2	8c	0.11	0.2359(5)	0.2614(3)	-0.0077(2)	0.009(1)
Ta	4b	1	0	0.0125(1)	1/4	0.013(6)
O1	8c	1	0.099(2)	0.266(2)	0.286(4)	0.001(9)
O2	8c	1	0.142(6)	0.827(1)	0.276(4)	0.025(3)
O3	4a	1	0.130(1)	1/2	0	0.012(4)
O4	4a	1	0.155(1)	1/2	1/2	0.011(2)
O5	4a	1	0.100(7)	0	0	0.025(4)

Tabla 17. Datos cristalográficos de $Gd_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.6157(5) \text{ \AA}$, $b = 7.5173(4) \text{ \AA}$ y $c = 7.5367(5) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.78	0	0.4980(4)	1/4	0.004(8)
Y1	4b	0.22	0	0.4980(4)	1/4	0.004(8)
Gd2	8c	0.78	0.2375(2)	0.2571(3)	-0.0012(5)	0.008(3)
Y2	8c	0.22	0.2375(2)	0.2571(3)	-0.0012(5)	0.008(3)
Ta	4b	1	0	0.0098(6)	1/4	0.014(6)
O1	8c	1	0.113(4)	0.263(4)	0.284(6)	0.001(9)
O2	8c	1	0.153(5)	0.835(6)	0.260(1)	0.025(3)
O3	4a	1	0.115(1)	1/2	0	0.015(3)
O4	4a	1	0.136(9)	1/2	1/2	0.001(1)
O5	4a	1	0.096(3)	0	0	0.025(6)

Tabla 18. Datos cristalográficos de Gd_2YTaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5961(3) \text{ \AA}$, $b = 7.5028(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.5276(3) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.66667	0	0.4895(3)	1/4	0.001(3)
Y1	4b	0.33333	0	0.4895(3)	1/4	0.001(3)
Gd2	8c	0.66667	0.2364(8)	0.2523(5)	-0.0022(1)	0.015(8)
Y2	8c	0.33333	0.2364(8)	0.2523(5)	-0.0022(1)	0.015(8)
Ta	4b	1	0	0.0061(7)	1/4	0.016(5)
O1	8c	1	0.111(5)	0.272(7)	0.287(4)	0.016(3)
O2	8c	1	0.146(4)	0.819(9)	0.272(8)	0.025(5)
O3	4a	1	0.119(1)	1/2	0	0.008(5)
O4	4a	1	0.140(6)	1/2	1/2	0.001(2)
O5	4a	1	0.090(2)	0	0	0.025(6)

Tabla 19. Datos cristalográficos de $Gd_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5895(5) \text{ \AA}$, $b = 7.4959(3) \text{ \AA}$ y $c = 7.5199(5) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.55667	0	0.4951(7)	1/4	0.003(2)
Y1	4b	0.44333	0	0.4951(7)	1/4	0.003(2)
Gd2	8c	0.55667	0.2360(1)	0.2513(7)	-0.0028(9)	0.016(9)
Y2	8c	0.44333	0.23601	0.2513(7)	-0.0028(9)	0.016(9)
Ta	4b	1	0	0.010(3)	1/4	0.018(4)
O1	8c	1	0.108(2)	0.288(6)	0.280(5)	0.028(3)
O2	8c	1	0.149(2)	0.807(6)	0.279(6)	0.025(5)
O3	4a	1	0.124(3)	1/2	0	0.008(5)
O4	4a	1	0.141(5)	1/2	1/2	0.003(5)
O5	4a	1	0.093(3)	0	0	0.025(6)

Tabla 20. Datos cristalográficos de $Gd_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5606(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4711(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.5075(3) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.44667	0	0.4986(5)	1/4	0.004(7)
Y1	4b	0.55333	0	0.4986(5)	1/4	0.004(7)
Gd2	8c	0.44667	0.2395(4)	0.2486(1)	-0.0032(6)	0.017(6)
Y2	8c	0.55333	0.2395(4)	0.2486(1)	-0.0032(6)	0.017(6)
Ta	4b	1	0	0.0048(7)	1/4	0.018(4)
O1	8c	1	0.113(7)	0.274(8)	0.258(2)	0.038(5)
O2	8c	1	0.154(3)	0.790(1)	0.272(6)	0.025(8)
O3	4a	1	0.120(9)	1/2	0	0.005(8)
O4	4a	1	0.141(7)	1/2	1/2	0.014(8)
O5	4a	1	0.075(9)	0	0	0.025(2)

Tabla 21. Datos cristalográficos de GdY_2TaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5428(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4587(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4951(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.3333	0	0.5016(2)	1/4	0.0065(1)
Y1	4b	0.66667	0	0.5016(2)	1/4	0.0065(1)
Gd2	8c	0.33333	0.2380(2)	0.2427(5)	-0.0052(1)	0.016(2)
Y2	8c	0.66667	0.2380(2)	0.2427(5)	-0.0052(1)	0.016(2)
Ta	4b	1	0	0.0006(14)	1/4	0.0229(7)
O1	8c	1	0.114(2)	0.283(3)	0.265(5)	0.046(4)
O2	8c	1	0.156(2)	0.792(2)	0.285(3)	0.002(5)
O3	4a	1	0.119(3)	1/2	0	0.025(2)
O4	4a	1	0.132(3)	1/2	1/2	0.021(6)
O5	4a	1	0.074(2)	0	0	0.022(2)

Tabla 22. Datos cristalográficos de $Gd_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5291(4) \text{ \AA}$, $b = 7.4489(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4811(3) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.2233	0	0.5002(1)	1/4	0.007(1)
Y1	4b	0.77667	0	0.5002(1)	1/4	0.007(1)
Gd2	8c	0.22333	0.2412(4)	0.2481(1)	-0.003(4)	0.0160(7)
Y2	8c	0.77667	0.2412(4)	0.2481(1)	-0.003(4)	0.0160(7)
Ta	4b	1	0	0.0040(1)	1/4	0.022(9)
O1	8c	1	0.112(2)	0.296(3)	0.272(7)	0.046(4)
O2	8c	1	0.158(2)	0.796(2)	0.274(5)	0.002(5)
O3	4a	1	0.126(4)	1/2	0	0.029(3)
O4	4a	1	0.133(4)	1/2	1/2	0.027(2)
O5	4a	1	0.083(2)	0	0	0.039(9)

Tabla 23. Datos cristalográficos de $Gd_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5163(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4393(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4633(3) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Gd1	4b	0.11333	0	0.5057(9)	1/4	0.019(3)
Y1	4b	0.88667	0	0.5057(9)	1/4	0.019(3)
Gd2	8c	0.11333	0.2443(5)	0.2535(1)	-0.0097(1)	0.0072(3)
Y2	8c	0.88667	0.2443(5)	0.2535(1)	-0.0097(1)	0.0072(3)
Ta	4b	1	0	0.0030(2)	1/4	0.049(7)
O1	8c	1	0.101(3)	0.290(2)	0.289(2)	0.046(4)
O2	8c	1	0.156(1)	0.793(2)	0.257(2)	0.002(3)
O3	4a	1	0.132(3)	1/2	0	0.024(2)
O4	4a	1	0.144(4)	1/2	1/2	0.029(4)
O5	4a	1	0.109(3)	0	0	0.021(7)

Tabla 24. Datos cristalográficos de Y_3TaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5017(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4319(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4531(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Y1	4b	1	0	0.5075(1)	1/4	0.023(1)
Y2	8c	1	0.2437(3)	0.2495(1)	-0.0087(5)	0.0084(5)
Ta	4b	1	0	0.0008(9)	1/4	0.054(1)
O1	8c	1	0.103(2)	0.289(3)	0.287(4)	0.046(7)
O2	8c	1	0.1590(23)	0.7933(26)	0.2745(32)	0.002(6)
O3	4a	1	0.135(4)	1/2	0	0.021(2)
O4	4a	1	0.145(4)	1/2	1/2	0.023(8)
O5	4a	1	0.114(4)	0	0	0.027(5)

Tabla 25. Datos cristalográficos de $Dy_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5070(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4347(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4580(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.11333	0	0.5092(1)	1/4	0.016(4)
Y1	4b	0.88667	0	0.5092(1)	1/4	0.016(4)
Dy2	8c	0.11333	0.2418(3)	0.2470(8)	-0.0018(1)	0.008(2)
Y2	8c	0.88667	0.2418(3)	0.2470(8)	-0.0018(1)	0.008(2)
Ta	4b	1	0	0.0000(7)	1/4	0.029(3)
O1	8c	1	0.092(1)	0.285(2)	0.281(4)	0.042(9)
O2	8c	1	0.152(2)	0.796(2)	0.277(4)	0.003(8)
O3	4a	1	0.136(4)	1/2	0	0.008(4)
O4	4a	1	0.151(3)	1/2	1/2	0.013(4)
O5	4a	1	0.119(4)	0	0	0.052(9)

Tabla 26. Datos cristalográficos de $Dy_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5125(3) \text{ \AA}$, $b = 7.4394(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4643(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.22333	0	0.5013(4)	1/4	0.013(1)
Y1	4b	0.77667	0	0.5013(4)	1/4	0.013(1)
Dy2	8c	0.22333	0.2417(5)	0.2538(2)	-0.0018(3)	0.0071(7)
Y2	8c	0.77667	0.2417(5)	0.2538(2)	-0.0018(3)	0.0071(7)
Ta	4b	1	0	0.0068(7)	1/4	0.0269(7)
O1	8c	1	0.108(3)	0.293(6)	0.284(3)	0.046(4)
O2	8c	1	0.151(1)	0.794(1)	0.268(3)	0.002(1)
O3	4a	1	0.134(2)	1/2	0	0.024(5)
O4	4a	1	0.141(7)	1/2	1/2	0.022(3)
O5	4a	1	0.108(4)	0	0	0.021(9)

Tabla 27. Datos cristalográficos de DyY_2TaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5173(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4415(2) \text{ \AA}$ y $c = 7.4696(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.33333	0	0.5020(1)	1/4	0.0140(9)
Y1	4b	0.66667	0	0.5020(1)	1/4	0.0140(9)
Dy2	8c	0.33333	0.2403(2)	0.2469(6)	-0.0009(2)	0.0127(6)
Y2	8c	0.66667	0.2403(2)	0.2469(6)	-0.0009(2)	0.0127(6)
Ta	4b	1	0	0.0085(3)	1/4	0.0210(6)
O1	8c	1	0.104(2)	0.285(1)	0.289(8)	0.046(3)
O2	8c	1	0.149(1)	0.794(1)	0.272(2)	0.002(1)
O3	4a	1	0.129(7)	1/2	0	0.023(2)
O4	4a	1	0.150(1)	1/2	1/2	0.029(1)
O5	4a	1	0.102(3)	0	0	0.027(5)

Tabla 28. Datos cristalográficos de $Dy_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5223(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4439(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4741(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C22_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.44667	0	0.5016(3)	1/4	0.014(4)
Y1	4b	0.55333	0	0.5016(3)	1/4	0.014(4)
Dy2	8c	0.44667	0.2403(2)	0.2539(6)	-0.0009(2)	0.013(2)
Y2	8c	0.55333	0.2403(2)	0.2539(6)	-0.0009(2)	0.013(2)
Ta	4b	1	0	0.010(9)	1/4	0.013(7)
O1	8c	1	0.100(1)	0.280(6)	0.278(6)	0.030(7)
O2	8c	1	0.148(2)	0.795(9)	0.265(4)	0.005(2)
O3	4a	1	0.131(1)	1/2	0	0.039(2)
O4	4a	1	0.148(6)	1/2	1/2	0.013(7)
O5	4a	1	0.115(8)	0	0	0.040(6)

Tabla 29. Datos cristalográficos de $Dy_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5265(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4464(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4784(2) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C22_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.5566	0	0.4976(6)	1/4	0.015(2)
Y1	4b	0.4433	0	0.4976(6)	1/4	0.015(2)
Dy2	8c	0.5566	0.2387(8)	0.2509(1)	0.0012(1)	0.018(6)
Y2	8c	0.4433	0.2387(8)	0.2509(1)	0.0012(1)	0.018(6)
Ta	4b	1	0	0.0121(3)	1/4	0.007(2)
O1	8c	1	0.107(1)	0.284(2)	0.288(4)	0.043(5)
O2	8c	1	0.143(1)	0.796(2)	0.273(4)	0.008(1)
O3	4a	1	0.138(3)	1/2	0	0.047(7)
O4	4a	1	0.139(2)	1/2	1/2	0.012(5)
O5	4a	1	0.103(2)	0	0	0.021(8)

Tabla 30. Datos cristalográficos de Dy_2YTaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5316(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4504(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4840(1) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C22_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.667	0	0.4983(7)	1/4	0.021(5)
Y1	4b	0.333	0	0.4983(7)	1/4	0.021(5)
Dy2	8c	0.667	0.2380(2)	0.2469(9)	0.000(1)	0.016(2)
Y2	8c	0.333	0.2380(2)	0.2469(9)	0.000(1)	0.016(2)
Ta	4b	1	0	0.0138(4)	1/4	0.004(2)
O1	8c	1	0.104(2)	0.279(3)	0.289(5)	0.052(2)
O2	8c	1	0.136(2)	0.794(3)	0.271(5)	0.012(1)
O3	4a	1	0.151(3)	1/2	0	0.037(5)
O4	4a	1	0.138(3)	1/2	1/2	0.019(1)
O5	4a	1	0.099(2)	0	0	0.014(5)

Tabla 31. Datos cristalográficos de $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5353(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4517(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4873(1) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.78	0	0.4973(7)	1/4	0.012(5)
Y1	4b	0.22	0	0.4973(7)	1/4	0.012(5)
Dy2	8c	0.78	0.2380(2)	0.250(1)	0.000(1)	0.012(4)
Y2	8c	0.22	0.2380(2)	0.250(1)	0.000(1)	0.012(4)
Ta	4b	1	0	0.0139(5)	1/4	0.004(3)
O1	8c	1	0.102(2)	0.264(4)	0.298(4)	0.030(5)
O2	8c	1	0.140(2)	0.796(3)	0.263(5)	0.003(2)
O3	4a	1	0.139(4)	1/2	0	0.052(3)
O4	4a	1	0.143(3)	1/2	1/2	0.019(7)
O5	4a	1	0.105(3)	0	0	0.021(7)

Tabla 32. Datos cristalográficos de $Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$. Los parámetros de red son: $a = 10.5408(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4560(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4921(1) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	0.78	0	0.4965(6)	1/4	0.016(6)
Y1	4b	0.22	0	0.4965(6)	1/4	0.016(6)
Dy2	8c	0.78	0.2376(2)	0.2505(9)	0.000(1)	0.013(5)
Y2	8c	0.22	0.2376(2)	0.2505(9)	0.000(1)	0.013(5)
Ta	4b	1	0	0.0145(4)	1/4	0.002(1)
O1	8c	1	0.104(2)	0.264(4)	0.300(4)	0.030(2)
O2	8c	1	0.136(2)	0.798(3)	0.265(5)	0.003(3)
O3	4a	1	0.141(4)	1/2	0	0.050(8)
O4	4a	1	0.141(3)	1/2	1/2	0.018(3)
O5	4a	1	0.104(4)	0	0	0.022(5)

Tabla 33. Datos cristalográficos de Dy_3TaO_7 . Los parámetros de red son: $a = 10.5453(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4583(1) \text{ \AA}$ y $c = 7.4963(1) \text{ \AA}$. El grupo espacial asignado es $C222_1$ (No. 20).

Átomo	Sitio de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U (\AA^2)
Dy1	4b	1	0	0.4956(8)	1/4	0.25(5)
Dy2	8c	1	0.2376(2)	0.2542(9)	0.0026(8)	0.001(1)
Ta	4b	1	0	0.0174(7)	1/4	0.023(6)
O1	8c	1	0.104(2)	0.242(5)	0.302(4)	0.031(2)
O2	8c	1	0.129(2)	0.805(3)	0.261(5)	0.025(4)
O3	4a	1	0.143(3)	1/2	0	0.031(7)
O4	4a	1	0.141(3)	1/2	1/2	0.006(4)
O5	4a	1	0.100(3)	0	0	0.013(3)

Resultados de la espectroscopia de impedancia

En las siguientes páginas se muestran tanto los espectros de impedancia colectados para cada muestra a diferentes temperaturas, así como las tablas de resultados de los ajustes RC para cada espectro de impedancia a temperatura constante.

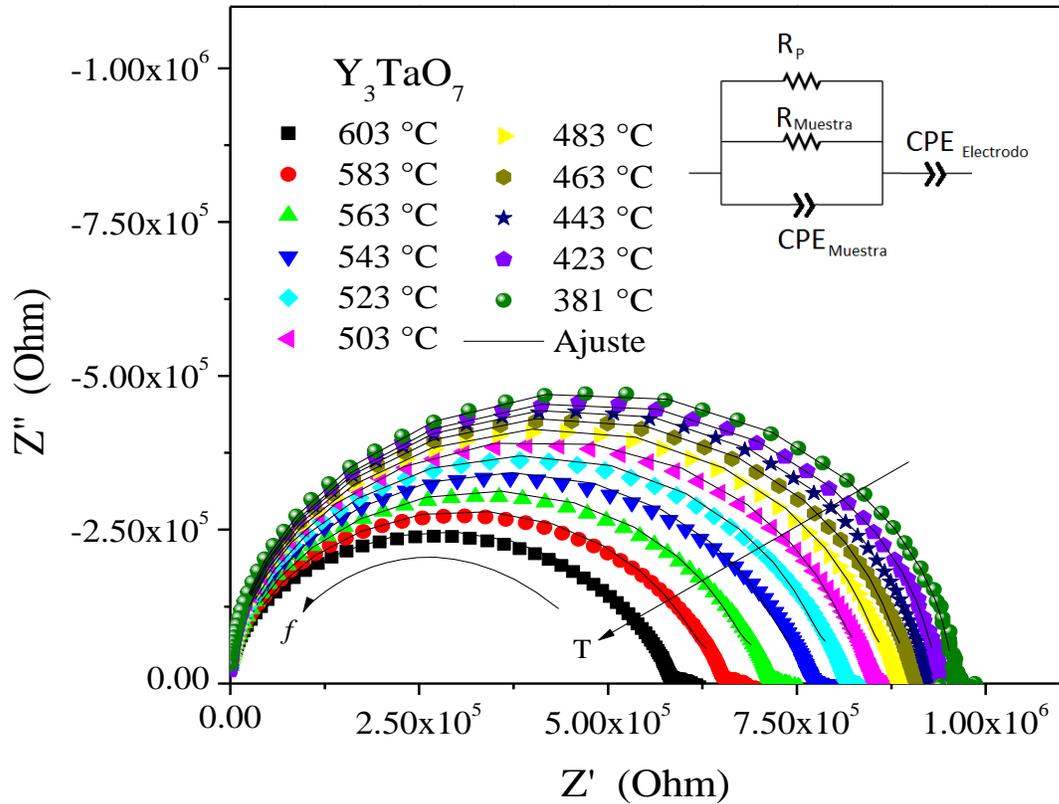


Figura 67. Espectros de impedancia para Y_3TaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 34. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para Y_3TaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
603	$1.0(5) \times 10^{-7}$	0.59(5)	$1.2(2) \times 10^{-11}$	0.92(1)	$1.22(1) \times 10^6$
583	$9.9(4) \times 10^{-8}$	0.58(4)	$9.7(1) \times 10^{-12}$	0.93(1)	$1.60(2) \times 10^6$
563	$8.2(3) \times 10^{-8}$	0.59(4)	$7.9(1) \times 10^{-12}$	0.94(1)	$2.07(2) \times 10^6$
543	$7.3(2) \times 10^{-8}$	0.60(4)	$6.62(9) \times 10^{-12}$	0.95(1)	$2.66(3) \times 10^6$
523	$7.0(2) \times 10^{-8}$	0.61(6)	$5.66(6) \times 10^{-12}$	0.96(1)	$3.43(4) \times 10^6$
503	$5.5(1) \times 10^{-8}$	0.64(3)	$5.46(5) \times 10^{-12}$	0.976(8)	$4.37(6) \times 10^6$
483	$7.7(2) \times 10^{-8}$	0.62(3)	$4.51(7) \times 10^{-12}$	0.981(6)	$5.68(7) \times 10^6$
463	$8.1(2) \times 10^{-8}$	0.64(3)	$4.17(2) \times 10^{-12}$	0.986(5)	$7.38(9) \times 10^6$
443	$8.9(2) \times 10^{-8}$	0.65(3)	$3.92(1) \times 10^{-12}$	0.990(4)	$9.5(1) \times 10^6$
422	$1.7(5) \times 10^{-7}$	0.63(3)	$3.87(1) \times 10^{-12}$	0.990(2)	$1.32(1) \times 10^7$
381	$2.0(1) \times 10^{-7}$	0.71(6)	$3.57(6) \times 10^{-12}$	0.995(1)	$2.27(2) \times 10^7$

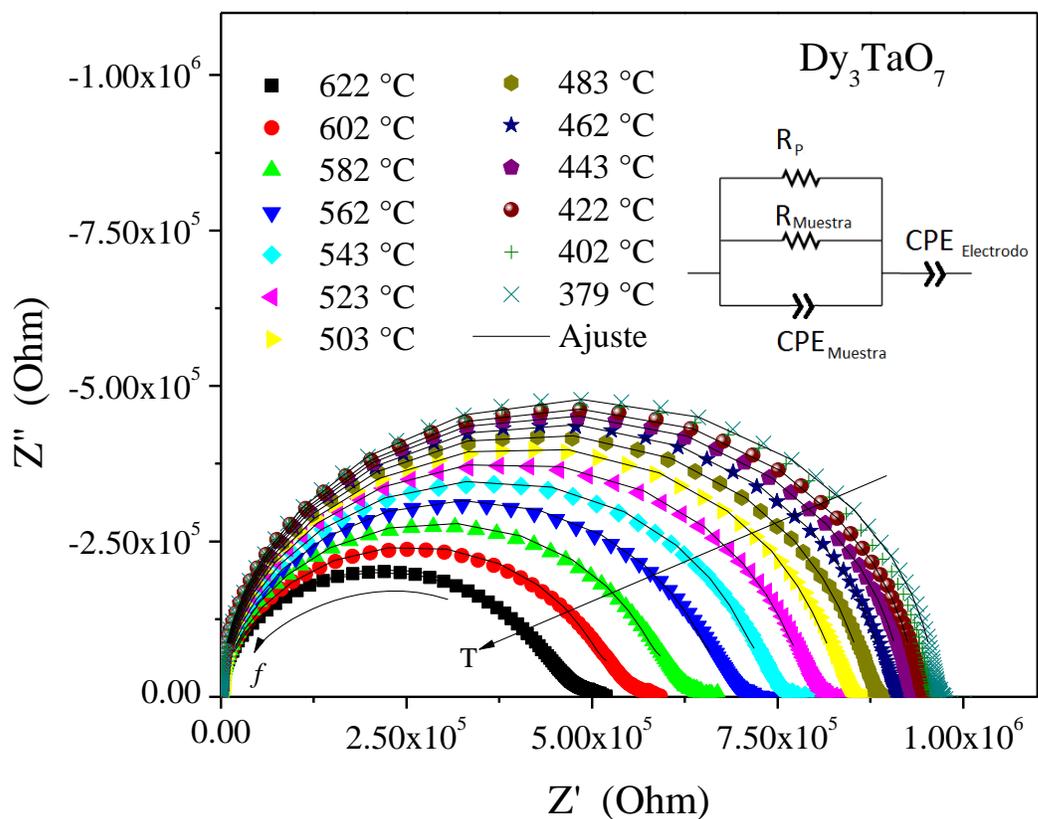


Figura 68. Espectros de impedancia para Dy_3TaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 35. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para Dy_3TaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
622	$7.3(1) \times 10^{-8}$	0.61(2)	$1.24(1) \times 10^{-11}$	0.95(1)	$7.51(6) \times 10^5$
602	$6.6(1) \times 10^{-8}$	0.62(2)	$1.02(1) \times 10^{-11}$	0.96(1)	$1.012(6) \times 10^6$
582	$5.2(1) \times 10^{-8}$	0.65(2)	$9.25(9) \times 10^{-12}$	0.969(9)	$1.383(9) \times 10^6$
562	$4.5(1) \times 10^{-8}$	0.67(2)	$8.46(7) \times 10^{-12}$	0.974(7)	$1.85(1) \times 10^6$
543	$4.0(1) \times 10^{-8}$	0.69(2)	$7.83(5) \times 10^{-12}$	0.979(6)	$2.47(1) \times 10^6$
523	$4.0(1) \times 10^{-8}$	0.70(2)	$7.31(4) \times 10^{-12}$	0.984(5)	$3.30(2) \times 10^6$
503	$4.3(1) \times 10^{-8}$	0.70(2)	$6.91(3) \times 10^{-12}$	0.988(4)	$4.41(3) \times 10^6$
483	$4.77(1) \times 10^{-8}$	0.71(2)	$6.61(2) \times 10^{-12}$	0.990(3)	$5.88(4) \times 10^6$
462	$5.57(1) \times 10^{-8}$	0.72(2)	$6.38(1) \times 10^{-12}$	0.993(2)	$7.87(5) \times 10^6$
443	$6.37(1) \times 10^{-8}$	0.72(2)	$6.20(1) \times 10^{-12}$	0.995(1)	$1.048(6) \times 10^7$
422	$8.98(1) \times 10^{-8}$	0.73(2)	$6.086(7) \times 10^{-12}$	0.996(1)	$1.417(8) \times 10^7$
402	$1.13(2) \times 10^{-7}$	0.75(2)	$6.018(5) \times 10^{-12}$	0.9972(8)	$1.94(1) \times 10^7$
379	$1.74(3) \times 10^{-7}$	0.74(2)	$5.961(3) \times 10^{-12}$	0.9979(5)	$2.72(1) \times 10^7$

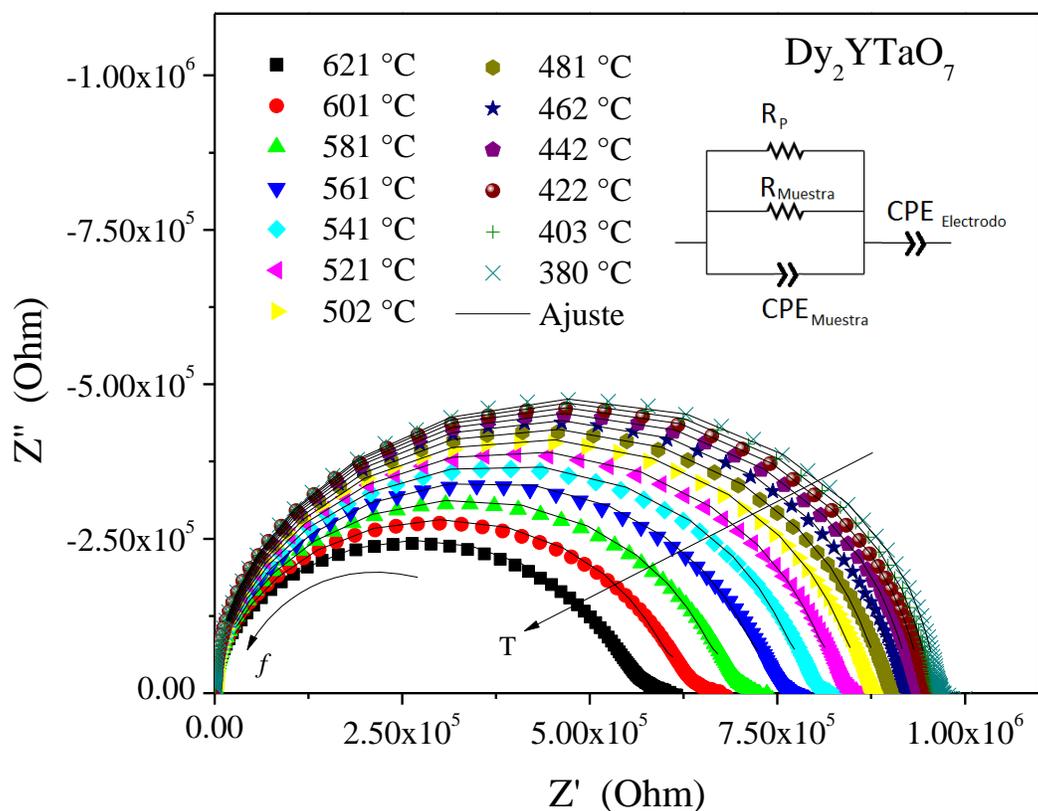


Figura 69. Espectros de impedancia para Dy_2YTaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 36. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para Dy_2YTaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
621	$8.36(2) \times 10^{-8}$	0.60(3)	$1.0(1) \times 10^{-11}$	0.94(1)	$1.123(7) \times 10^6$
601	$8.44(2) \times 10^{-8}$	0.60(3)	$8.4(1) \times 10^{-12}$	0.95(1)	$1.47(1) \times 10^6$
581	$7.44(2) \times 10^{-8}$	0.61(3)	$7.56(8) \times 10^{-12}$	0.961(9)	$1.92(1) \times 10^6$
561	$6.74(1) \times 10^{-8}$	0.63(3)	$6.85(6) \times 10^{-12}$	0.968(6)	$2.49(2) \times 10^6$
541	$6.44(1) \times 10^{-8}$	0.63(3)	$6.26(5) \times 10^{-12}$	0.974(7)	$3.23(3) \times 10^6$
521	$6.46(1) \times 10^{-8}$	0.64(2)	$5.79(5) \times 10^{-12}$	0.979(6)	$4.13(4) \times 10^6$
502	$6.99(1) \times 10^{-8}$	0.64(2)	$5.42(3) \times 10^{-12}$	0.983(5)	$5.30(5) \times 10^6$
481	$7.34(1) \times 10^{-8}$	0.65(2)	$5.15(2) \times 10^{-12}$	0.986(4)	$6.80(6) \times 10^6$
462	$8.19(1) \times 10^{-8}$	0.65(2)	$4.90(1) \times 10^{-12}$	0.989(3)	$8.59(7) \times 10^6$
442	$9.28(1) \times 10^{-8}$	0.66(2)	$4.75(1) \times 10^{-12}$	0.992(2)	$1.111(9) \times 10^7$
422	$1.15(2) \times 10^{-7}$	0.66(2)	$4.61(1) \times 10^{-12}$	0.994(1)	$1.42(1) \times 10^7$
403	$1.65(3) \times 10^{-7}$	0.66(2)	$4.513(7) \times 10^{-12}$	0.995(1)	$1.87(1) \times 10^7$
380	$1.90(3) \times 10^{-7}$	0.68(2)	$4.434(4) \times 10^{-12}$	0.9965(8)	$2.46(1) \times 10^7$

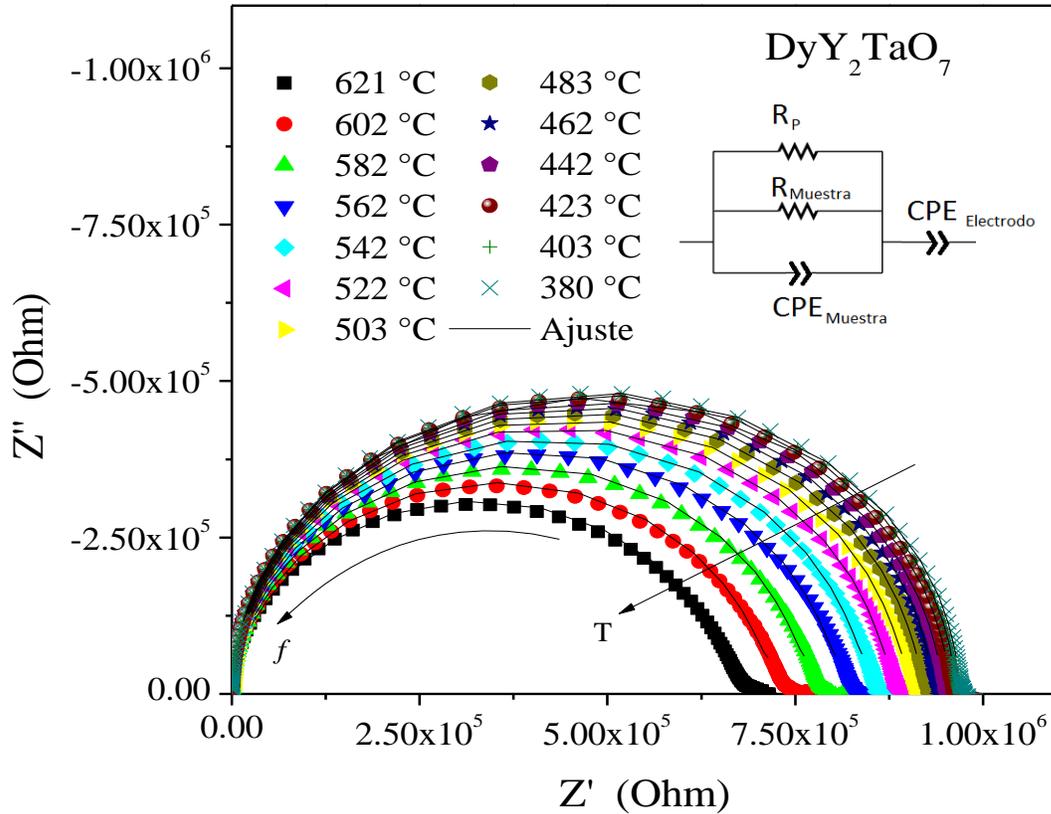


Figura 70. Espectros de impedancia para DyY_2TaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 37. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para DyY_2TaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
621	$8.86(9) \times 10^{-8}$	0.61(3)	$7.22(7) \times 10^{-12}$	0.964(8)	$1.83(1) \times 10^6$
602	$1.04(2) \times 10^{-7}$	0.60(3)	$5.97(5) \times 10^{-12}$	0.969(7)	$2.37(1) \times 10^6$
582	$9.98(9) \times 10^{-8}$	0.60(2)	$5.45(4) \times 10^{-12}$	0.975(6)	$3.05(2) \times 10^6$
562	$1.01(2) \times 10^{-7}$	0.61(2)	$5.07(3) \times 10^{-12}$	0.979(5)	$3.90(3) \times 10^6$
542	$1.04(2) \times 10^{-7}$	0.62(2)	$4.74(2) \times 10^{-12}$	0.984(4)	$4.99(3) \times 10^6$
522	$1.15(2) \times 10^{-7}$	0.64(2)	$4.63(1) \times 10^{-12}$	0.987(3)	$6.60(4) \times 10^6$
503	$1.21(2) \times 10^{-7}$	0.63(2)	$4.45(1) \times 10^{-12}$	0.990(2)	$8.19(5) \times 10^6$
483	$1.30(2) \times 10^{-7}$	0.64(2)	$4.32(1) \times 10^{-12}$	0.992(2)	$1.042(7) \times 10^7$
462	$1.74(3) \times 10^{-7}$	0.65(2)	$4.211(7) \times 10^{-12}$	0.993(1)	$1.341(9) \times 10^7$
442	$1.75(3) \times 10^{-7}$	0.66(2)	$4.123(5) \times 10^{-12}$	0.994(1)	$1.67(1) \times 10^7$
423	$1.98(4) \times 10^{-7}$	0.68(2)	$4.541(4) \times 10^{-12}$	0.9960(9)	$2.17(1) \times 10^7$
403	$3.02(8) \times 10^{-7}$	0.68(3)	$4.014(3) \times 10^{-12}$	0.9965(7)	$2.79(1) \times 10^7$
380	$4.3(1) \times 10^{-7}$	0.67(2)	$3.956(2) \times 10^{-12}$	0.9975(5)	$3.46(1) \times 10^7$

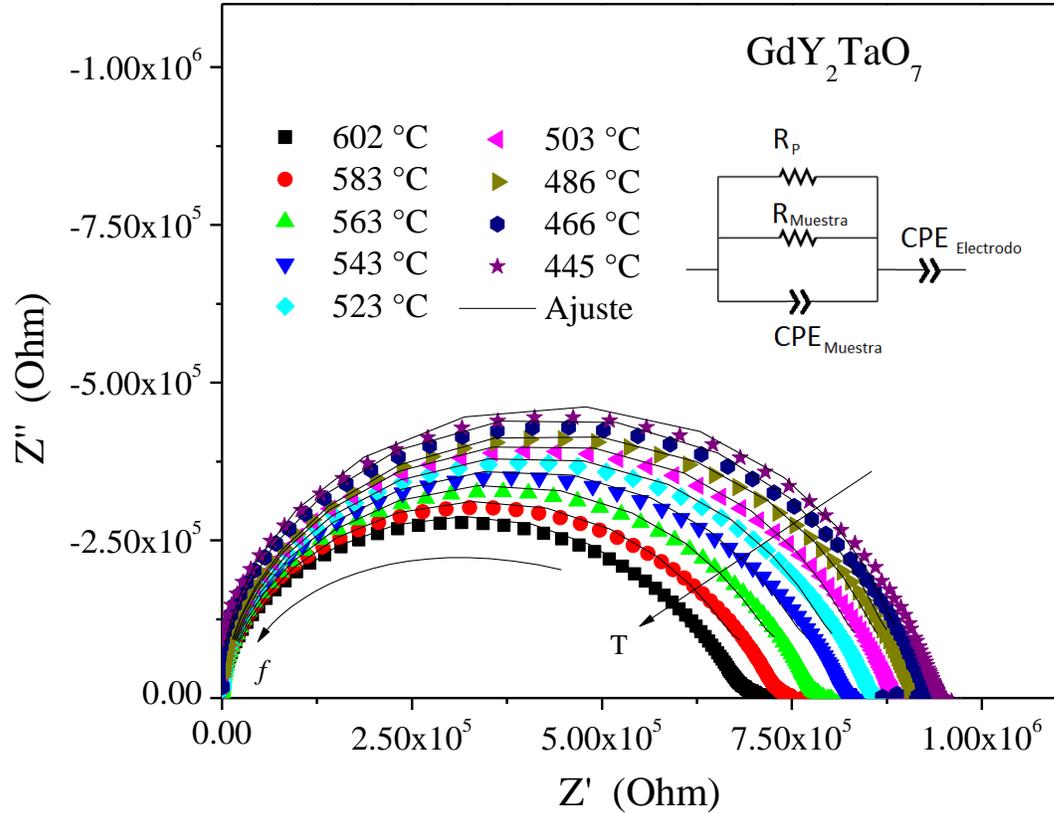


Figura 71. Espectros de impedancia para GdY₂TaO₇ tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 38. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para GdY₂TaO₇ por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
602	3.4(1)x10 ⁻⁸	0.66(4)	1.4(2)x10 ⁻¹¹	0.93(1)	1.66(2)x10 ⁶
583	3.0(1)x10 ⁻⁸	0.67(3)	1.2(1)x10 ⁻¹¹	0.94(1)	2.01(2)x10 ⁶
563	2.70(8)x10 ⁻⁸	0.68(3)	1.07(1)x10 ⁻¹¹	0.95(1)	2.50(3)x10 ⁶
543	2.54(8)x10 ⁻⁸	0.69(3)	9.4(1)x10 ⁻¹²	0.96(1)	3.10(5)x10 ⁶
523	2.46(7)x10 ⁻⁸	0.70(3)	8.43(9)x10 ⁻¹²	0.96(1)	3.83(6)x10 ⁶
503	2.19(7)x10 ⁻⁸	0.71(3)	7.37(8)x10 ⁻¹²	0.978(9)	4.68(8)x10 ⁶
486	2.60(7)x10 ⁻⁸	0.71(3)	7.11(6)x10 ⁻¹²	0.980(7)	5.9(1)x10 ⁶
466	1.11(5)x10 ⁻⁸	0.77(5)	4.63(7)x10 ⁻¹²	1.01(1)	6(2)x10 ⁶
445	7.54(4)x10 ⁻⁹	0.81(6)	4.15(7)x10 ⁻¹²	1.02(1)	7(3)x10 ⁶
424	7.8(3)x10 ⁻⁹	0.77(5)	1.8(4)x10 ⁻¹²	1.09(2)	6(2)x10 ⁶
403	2.40(1)x10 ⁻¹¹	1.4(4)	5.5(3)x10 ⁻¹²	1.006(4)	2.6(8)x10 ⁷

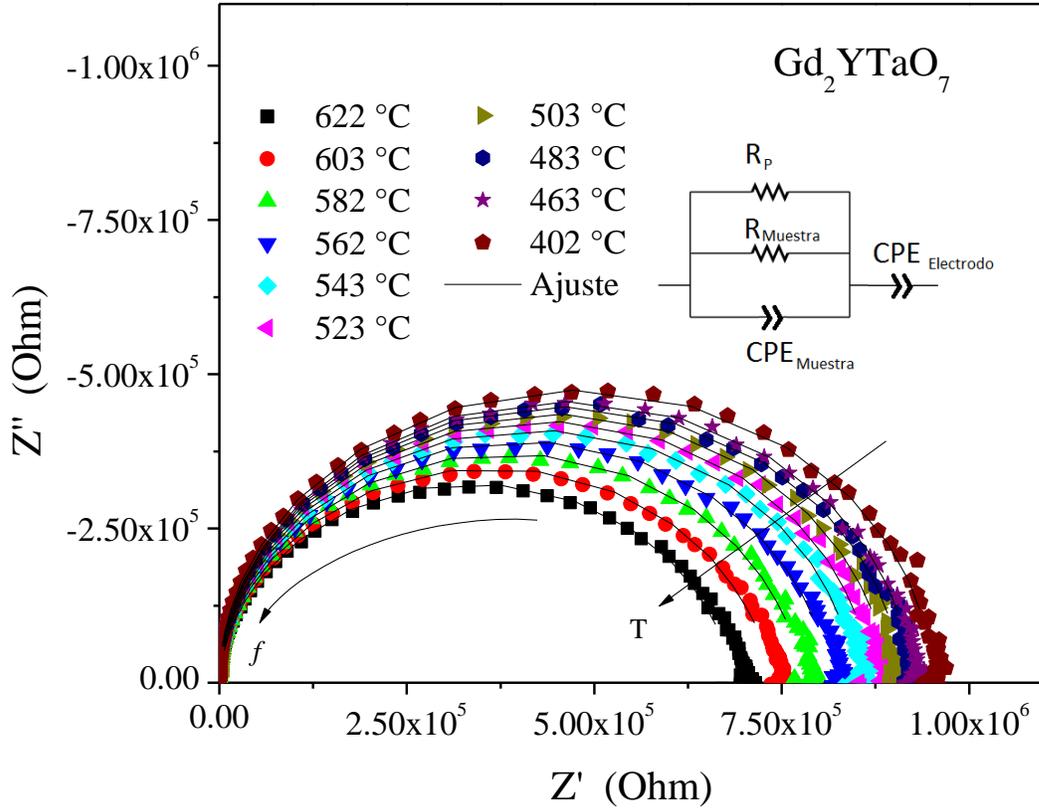


Figura 72. Espectros de impedancia para Gd_2YTaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 39. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para Gd_2YTaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
603	$2.8(1) \times 10^{-8}$	0.77(6)	$1.2(1) \times 10^{-11}$	0.973(7)	$2.57(2) \times 10^6$
582	$2.7(1) \times 10^{-8}$	0.78(6)	$1.19(8) \times 10^{-11}$	0.977(6)	$3.26(3) \times 10^6$
562	$2.4(1) \times 10^{-8}$	0.80(6)	$1.11(6) \times 10^{-11}$	0.981(5)	$4.08(4) \times 10^6$
543	$3.3(3) \times 10^{-8}$	0.81(1)	$1.08(5) \times 10^{-11}$	0.983(5)	$5.29(7) \times 10^6$
523	$3.8(2) \times 10^{-8}$	0.80(7)	$1.01(4) \times 10^{-11}$	0.988(3)	$6.33(7) \times 10^6$
503	$3.0(1) \times 10^{-8}$	0.80(5)	$9.7(4) \times 10^{-12}$	0.990(4)	$7.6(1) \times 10^6$
483	$1.1(1) \times 10^{-6}$	0.81(2)	$9.5(4) \times 10^{-12}$	0.991(4)	$1.03(1) \times 10^7$
463	$4.8(3) \times 10^{-7}$	0.79(8)	$9.1(3) \times 10^{-12}$	0.994(4)	$1.22(2) \times 10^7$
442	$4.8(3) \times 10^{-7}$	0.79(8)	$8.9(1) \times 10^{-12}$	0.996(1)	$1.49(5) \times 10^7$
422	$4.8(3) \times 10^{-7}$	0.79(8)	$8.67(9) \times 10^{-12}$	0.9980(7)	$1.86(6) \times 10^7$
402	$4.8(3) \times 10^{-7}$	0.79(8)	$8.52(7) \times 10^{-12}$	0.9993(7)	$2.08(7) \times 10^7$

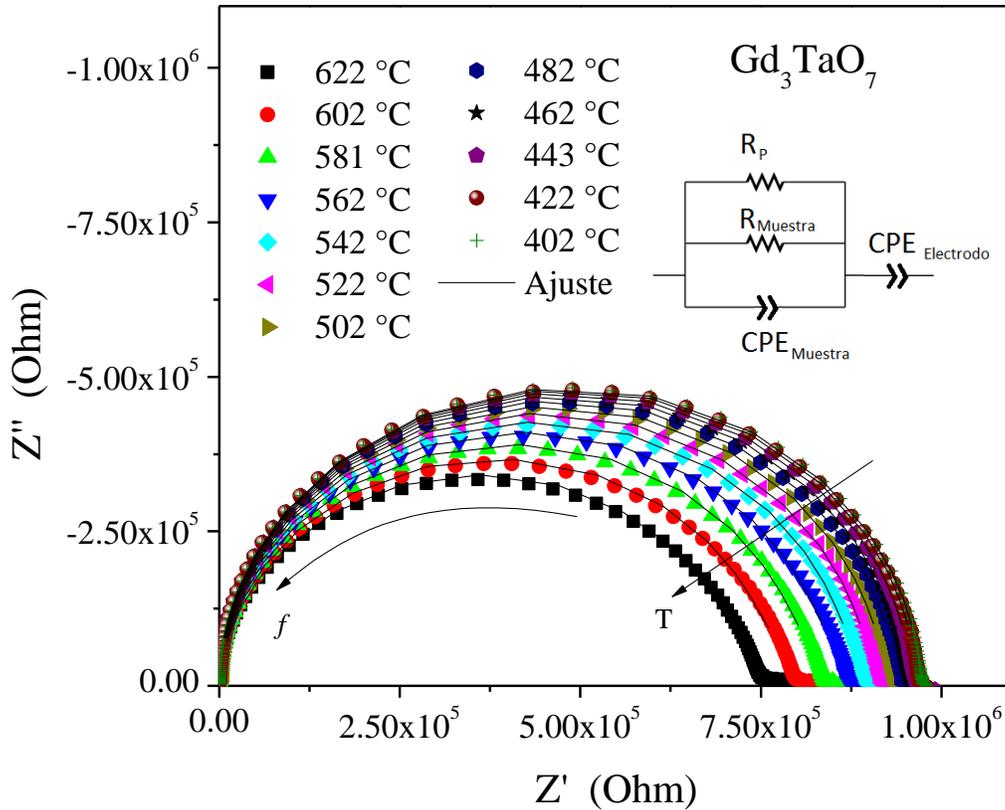


Figura 73. Espectros de impedancia para Gd_3TaO_7 tomados dentro del intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.

Tabla 40. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para Gd_3TaO_7 por el análisis de espectroscopia de impedancia.

Temperatura (°C)	Electrodo		Muestra		
	Capacitancia (F)	Fase	Capacitancia (F)	Fase	Resistencia (Ohm)
602	$2.81(9) \times 10^{-8}$	0.72(3)	$9.49(7) \times 10^{-12}$	0.973(7)	$3.16(3) \times 10^6$
581	$2.80(9) \times 10^{-8}$	0.73(3)	$8.77(5) \times 10^{-12}$	0.978(6)	$4.07(4) \times 10^6$
562	$2.93(9) \times 10^{-8}$	0.74(3)	$8.20(4) \times 10^{-12}$	0.983(5)	$5.17(5) \times 10^6$
542	$3.18(9) \times 10^{-8}$	0.74(3)	$7.75(3) \times 10^{-12}$	0.987(4)	$6.62(7) \times 10^6$
522	$3.6(1) \times 10^{-8}$	0.75(3)	$7.42(2) \times 10^{-12}$	0.990(3)	$8.48(8) \times 10^6$
502	$4.6(1) \times 10^{-8}$	0.75(3)	$7.16(1) \times 10^{-12}$	0.992(2)	$1.07(1) \times 10^7$
482	$5.2(1) \times 10^{-8}$	0.76(2)	$6.98(1) \times 10^{-12}$	0.994(1)	$1.38(1) \times 10^7$
462	$7.2(1) \times 10^{-8}$	0.76(2)	$6.842(9) \times 10^{-12}$	0.995(1)	$1.77(4) \times 10^7$
443	$1.0(9) \times 10^{-7}$	0.73(2)	$6.740(7) \times 10^{-12}$	0.9967(9)	$2.2(1) \times 10^7$
422	$1.8(9) \times 10^{-7}$	0.74(3)	$6.688(5) \times 10^{-12}$	0.9973(6)	$2.9(2) \times 10^7$
402	$4.1(8) \times 10^{-7}$	0.68(1)	$6.638(3) \times 10^{-12}$	0.9980(4)	$3.5(1) \times 10^7$

Resultados de medición de permitividad eléctrica

En esta sección mostramos las propiedades dieléctricas obtenidas en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, ubicado en Ensenada, Baja California México. Algunas muestras presentan un máximo en la permitividad eléctrica alrededor de los 30 °C y estas muestras poseen histéresis eléctrica en sus curvas de polarización eléctrica. Creemos que existe una transición de fase ferroeléctrica alrededor de los 30 °C.

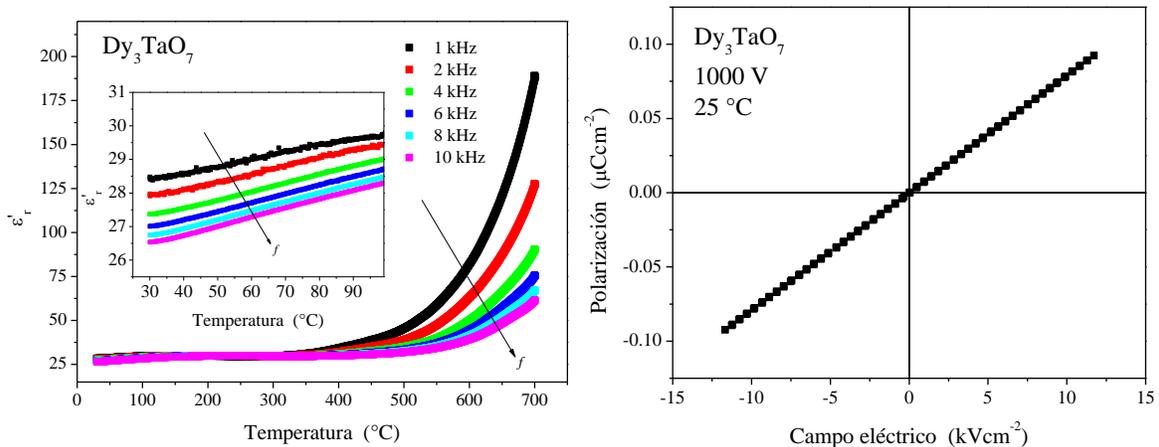


Figura 74. Propiedades dieléctricas para Dy_3TaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

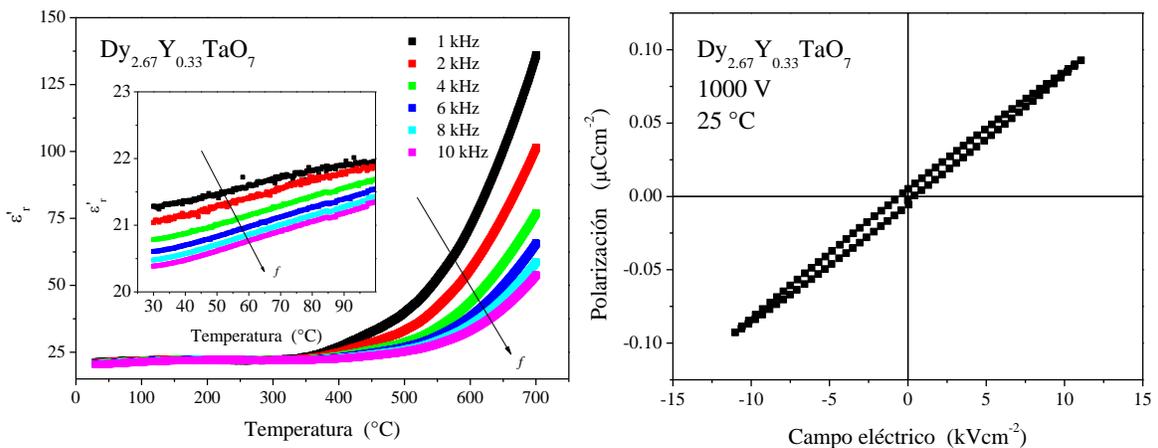


Figura 75. Propiedades dieléctricas para $\text{Dy}_{2.67}\text{Y}_{0.33}\text{TaO}_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

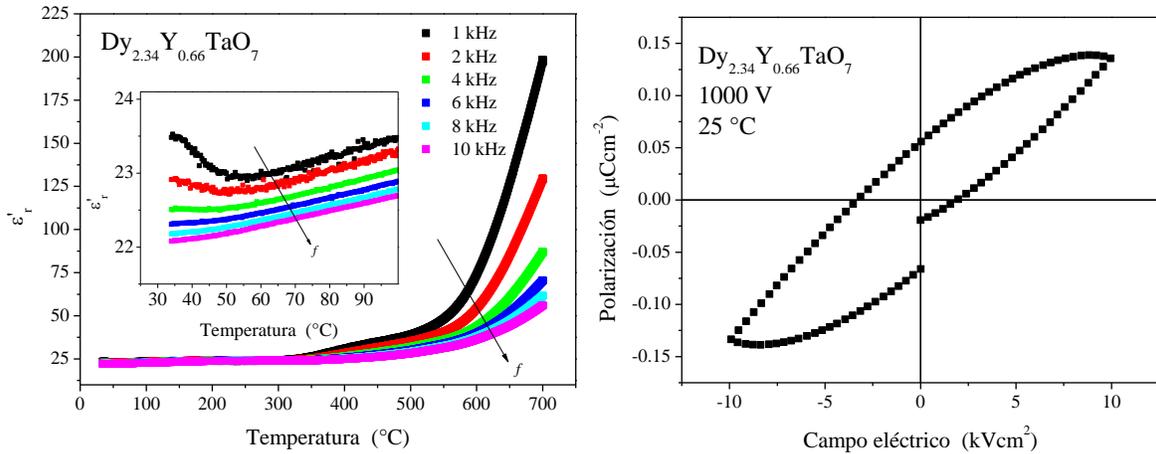


Figura 76. Propiedades dieléctricas para $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 $^{\circ}C$ a 700 $^{\circ}C$. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 $^{\circ}C$.

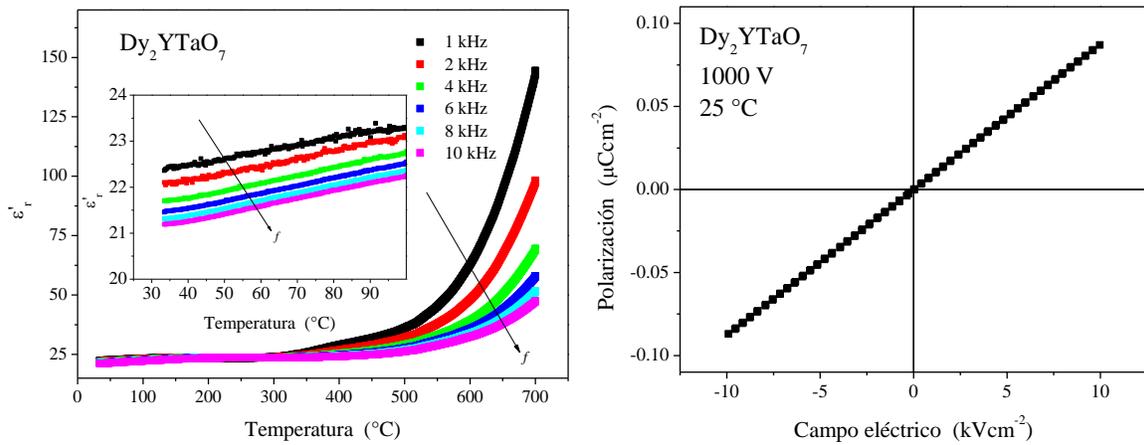


Figura 77. Propiedades dieléctricas para Dy_2YTao_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 $^{\circ}C$ a 700 $^{\circ}C$. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 $^{\circ}C$.

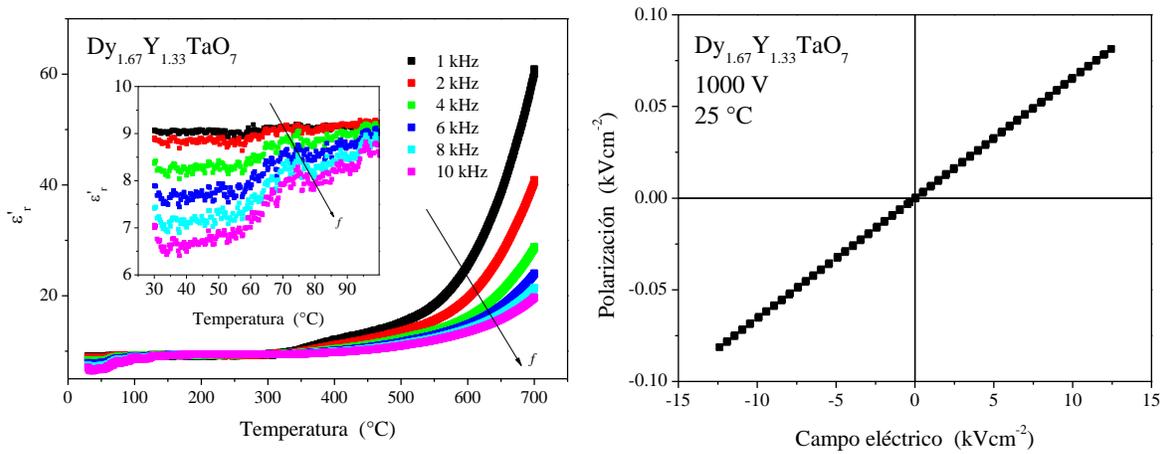


Figura 78. Propiedades dieléctricas para $Dy_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 $^{\circ}C$ a 700 $^{\circ}C$. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 $^{\circ}C$.

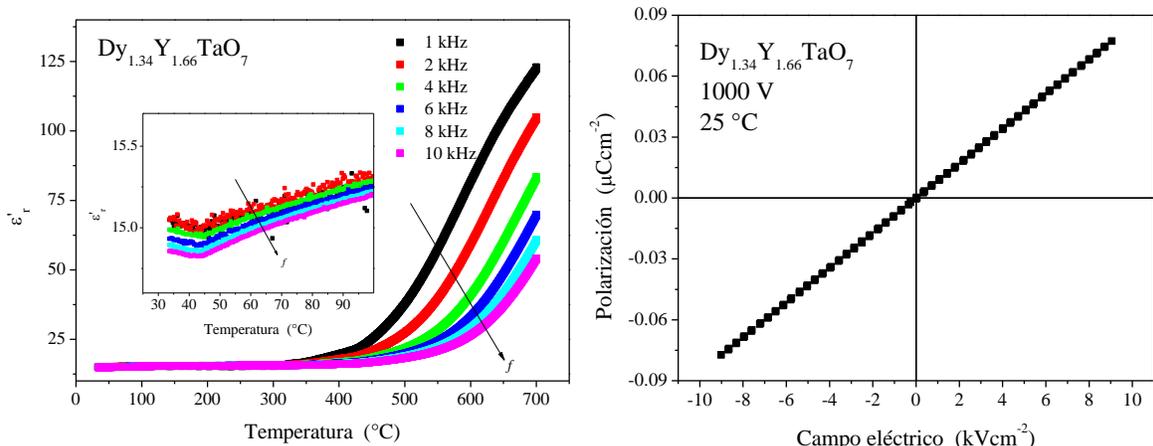


Figura 79. Propiedades dieléctricas para $\text{Dy}_{1.34}\text{Y}_{1.66}\text{TaO}_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

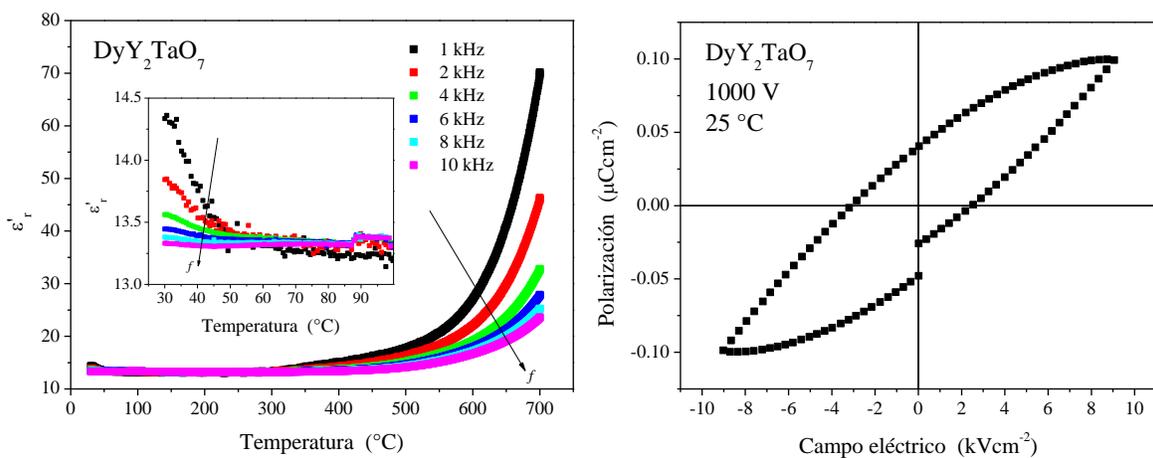


Figura 80. Propiedades dieléctricas para DyY_2TaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

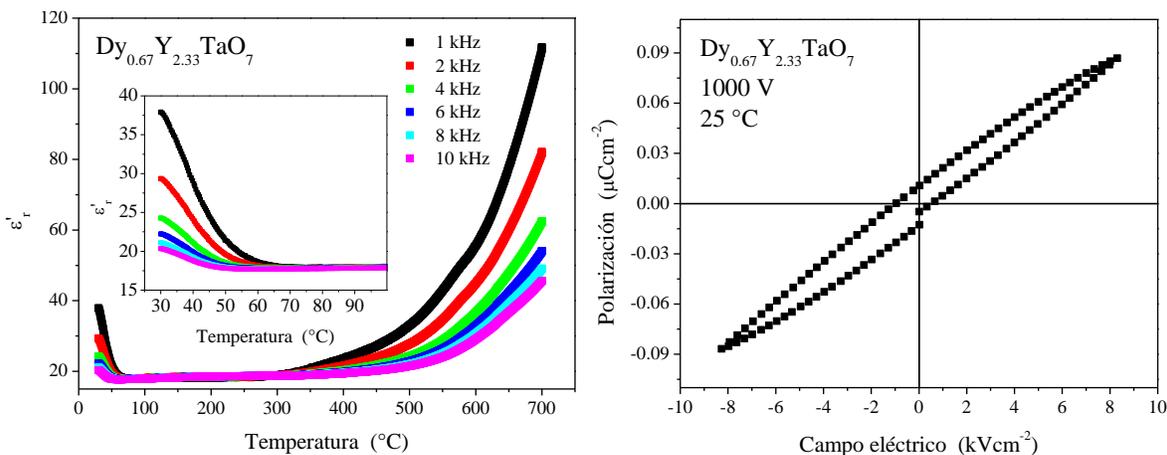


Figura 81. Propiedades dieléctricas para $\text{Dy}_{0.67}\text{Y}_{2.33}\text{TaO}_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

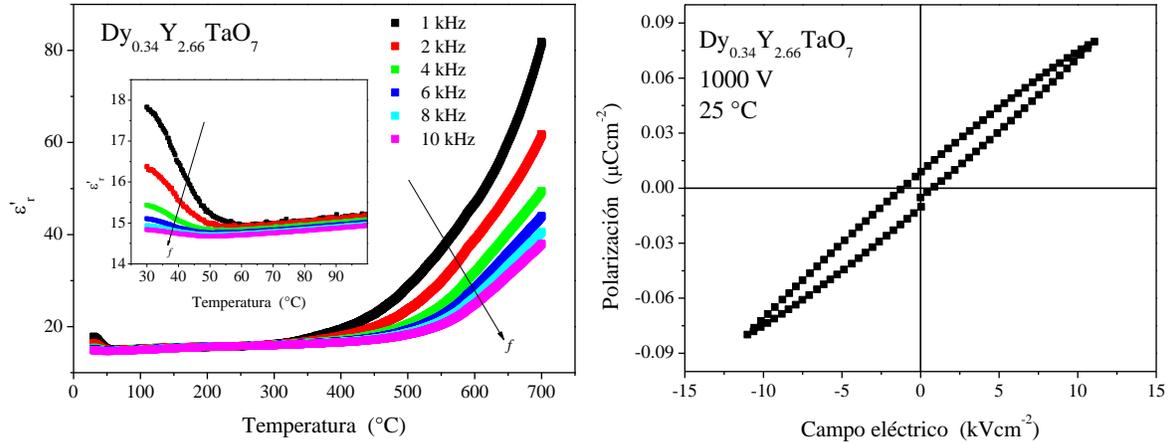


Figura 82. Propiedades dieléctricas para $\text{Dy}_{0.34}\text{Y}_{2.66}\text{TaO}_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

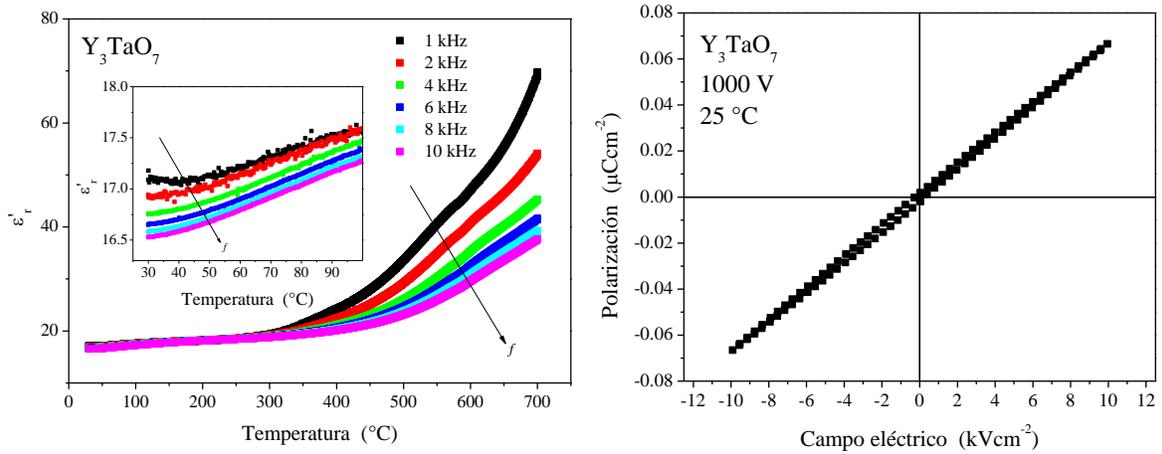


Figura 83. Propiedades dieléctricas para Y_3TaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

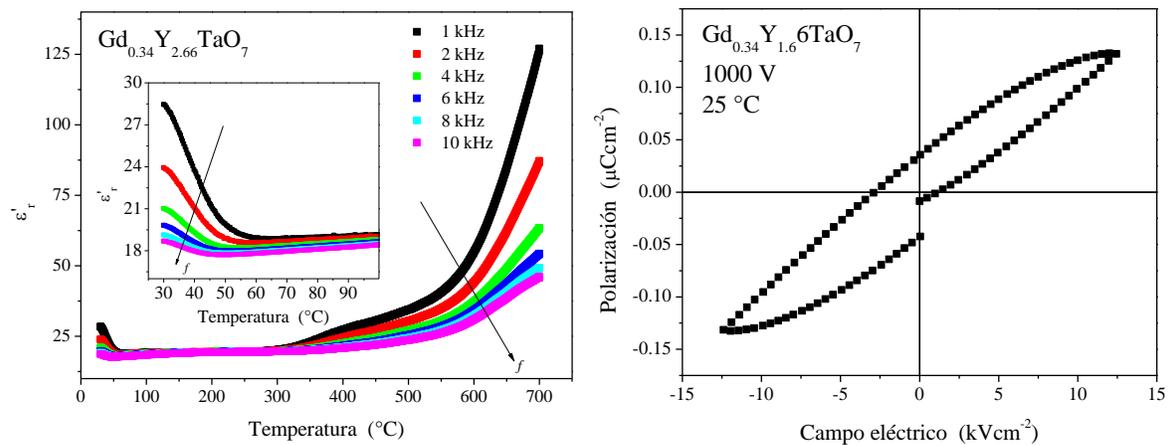


Figura 84. Propiedades dieléctricas para $\text{Gd}_{0.34}\text{Y}_{1.6}\text{TaO}_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

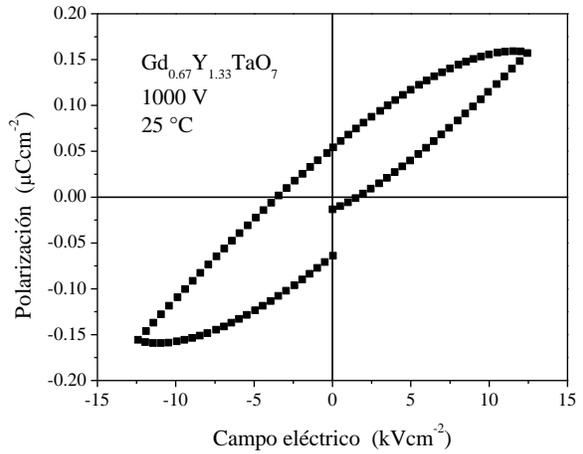
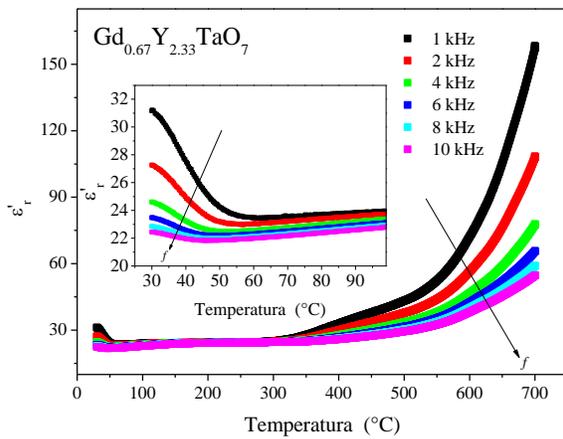


Figura 85. Propiedades dieléctricas para $Gd_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

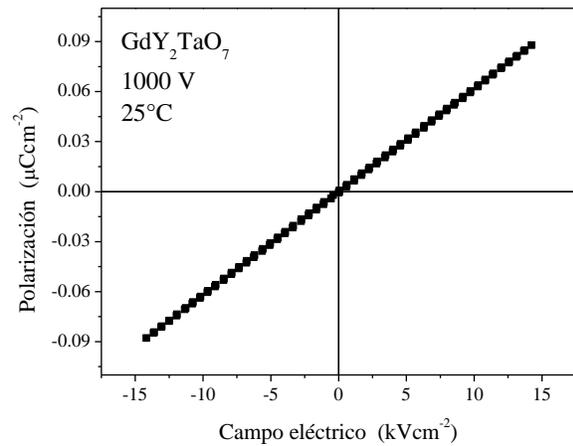
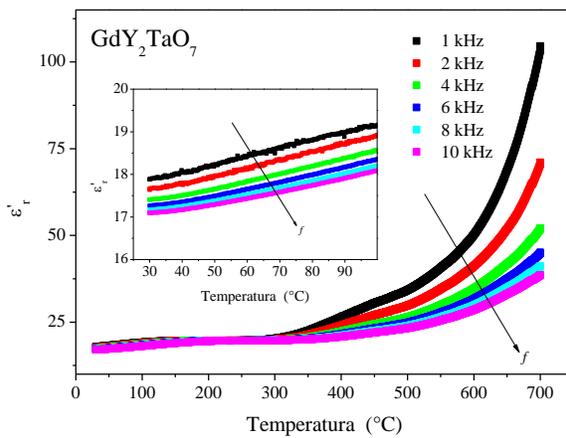


Figura 86. Propiedades dieléctricas para GdY_2TaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

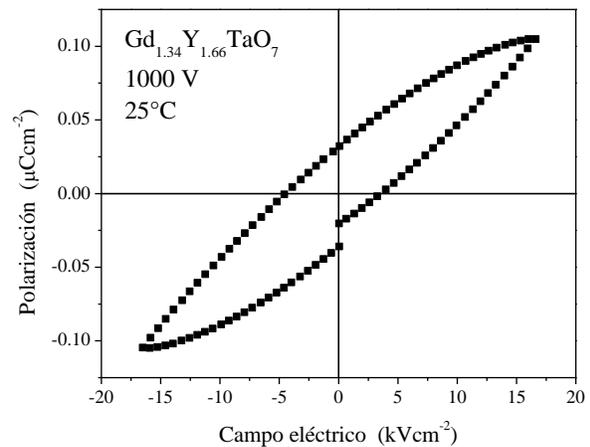
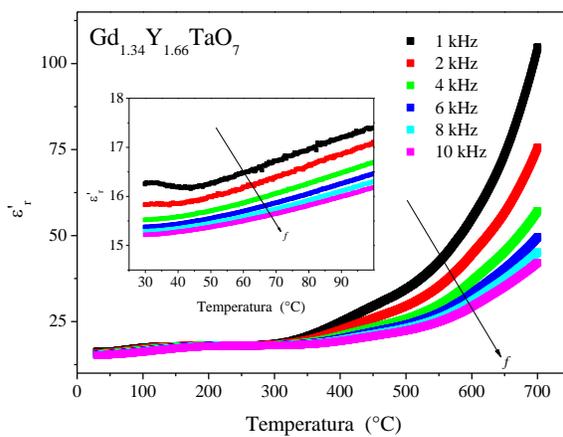


Figura 87. Propiedades dieléctricas para $Gd_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25°C.

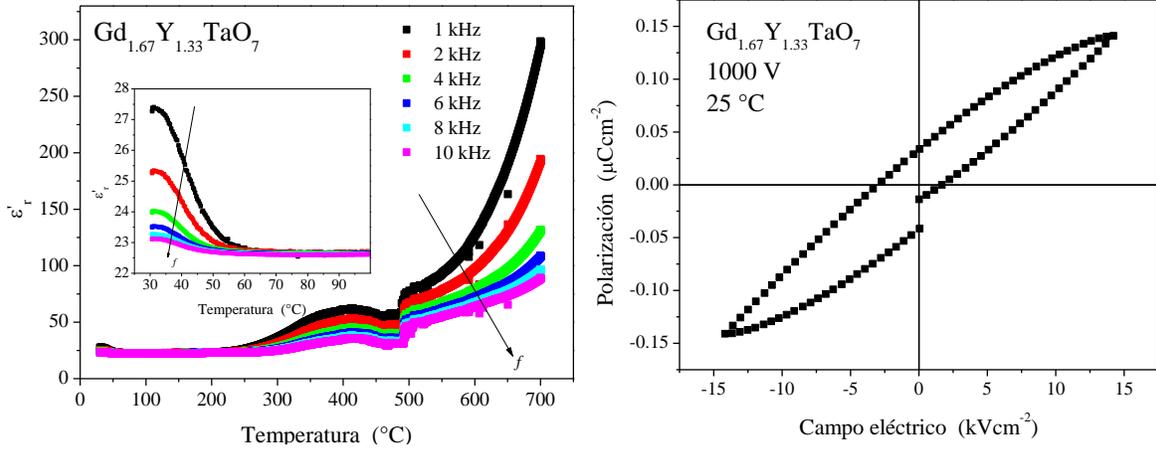


Figura 88. Propiedades dieléctricas para $Gd_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

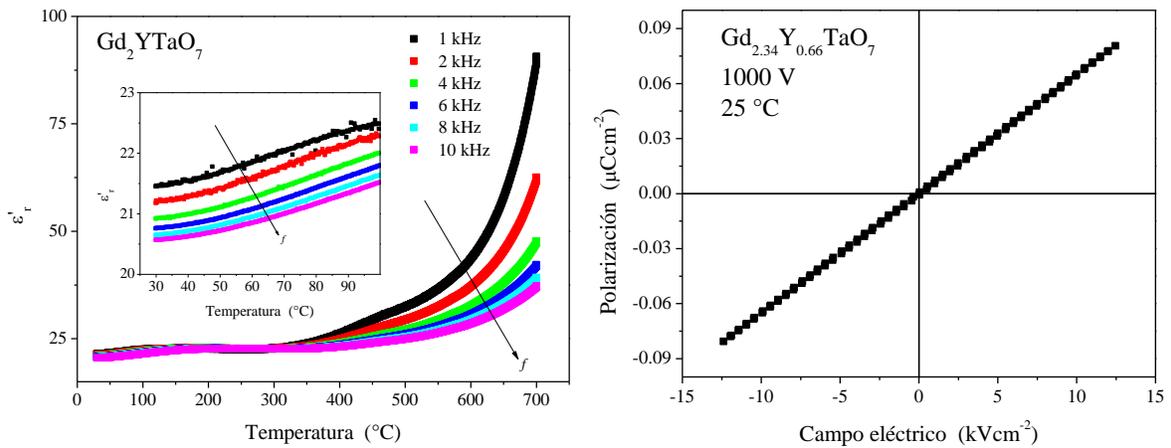


Figura 89. Propiedades dieléctricas para Gd_2YTaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

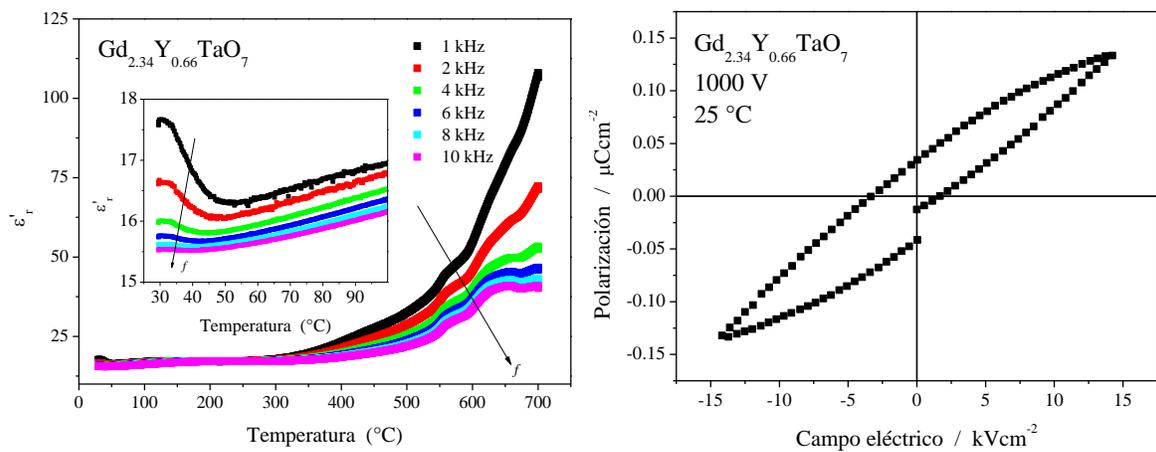


Figura 90. Propiedades dieléctricas para $Gd_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

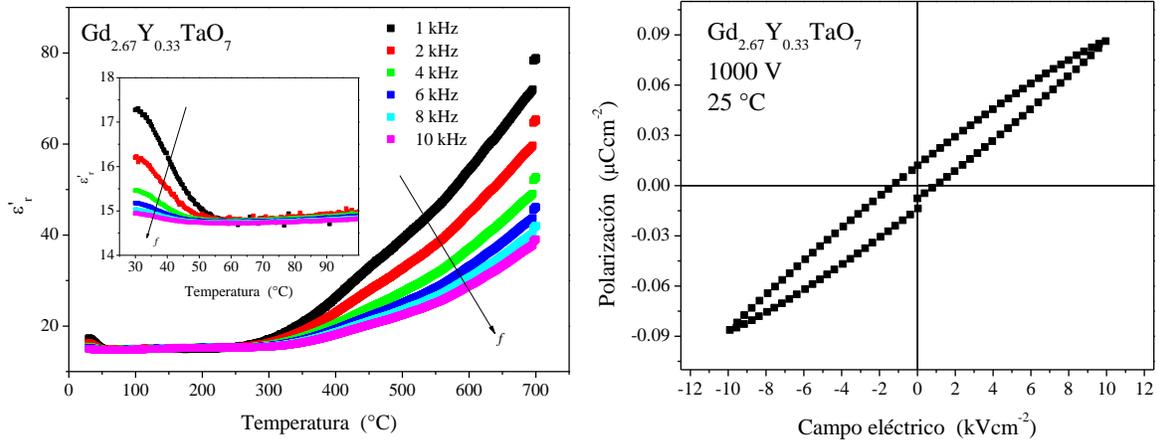


Figura 91. Propiedades dieléctricas para $Gd_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$. Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

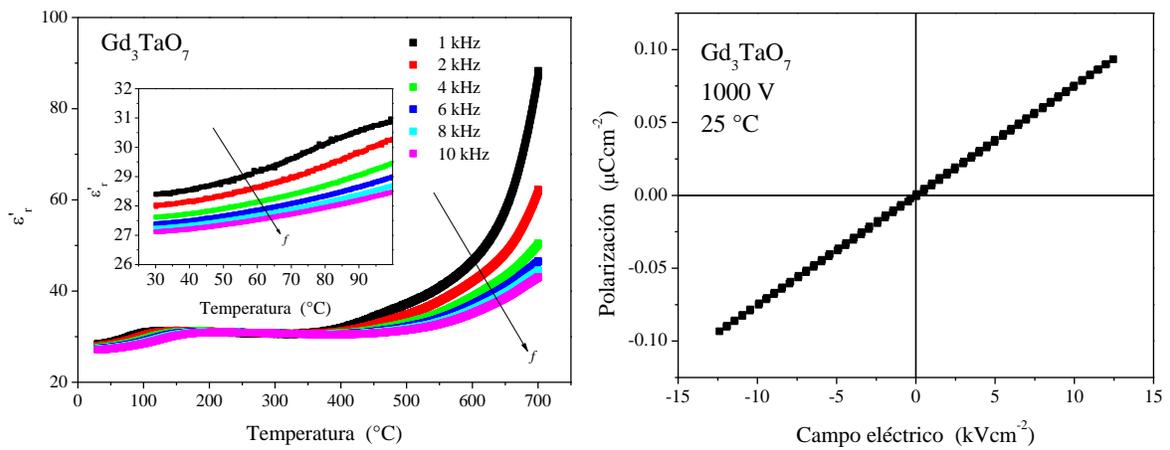


Figura 92. Propiedades dieléctricas para Gd_3TaO_7 . Izquierda: permitividad eléctrica medida de 30 °C a 700 °C. Derecha: Polarización eléctrica obtenida a 25 °C.

Ajustes de Curie-Weiss para los datos de susceptibilidad magnética

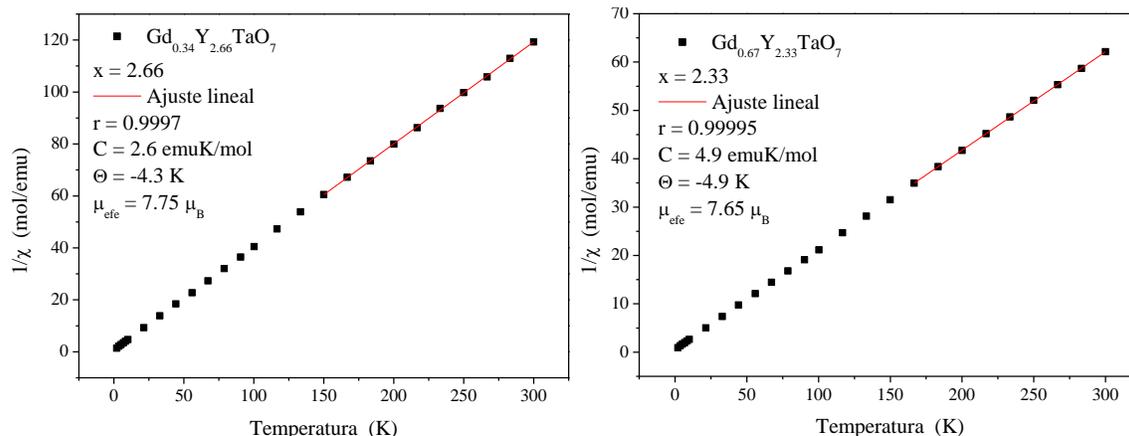


Figura 93. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $Gd_{0.34}Y_{2.66}TaO_7$ y derecha $Gd_{0.67}Y_{2.33}TaO_7$.

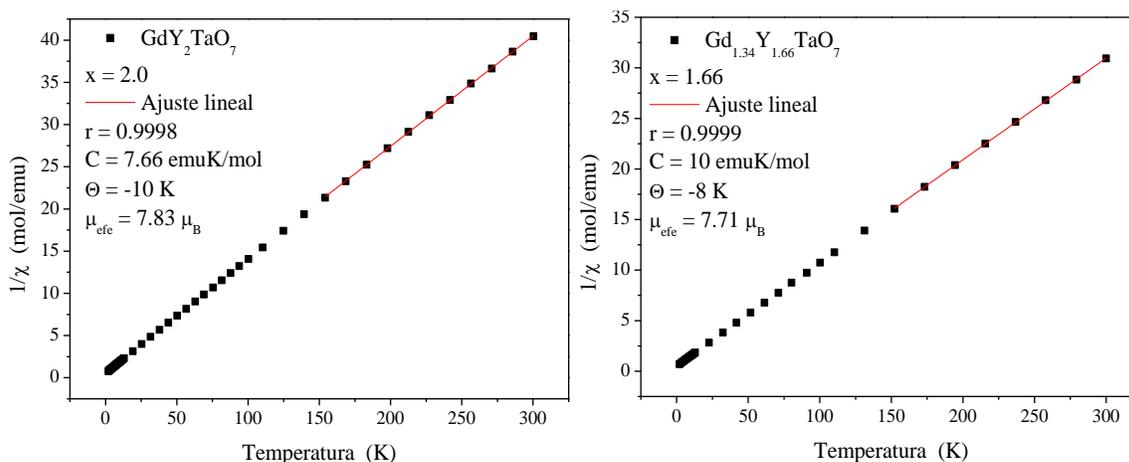


Figura 94. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda GdY_2TaO_7 y derecha $Gd_{1.34}Y_{1.66}TaO_7$.

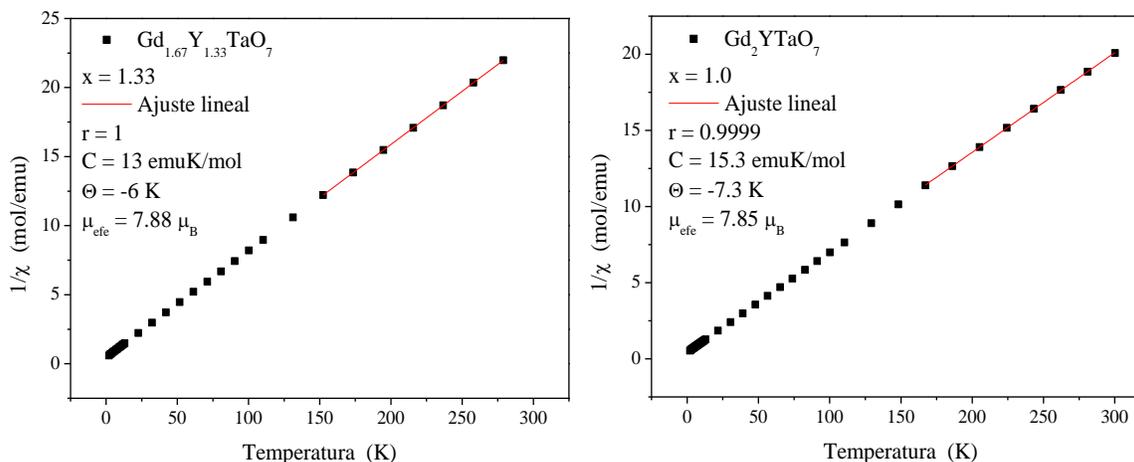


Figura 95. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $Gd_{1.67}Y_{1.33}TaO_7$ y derecha Gd_2YTaO_7 .

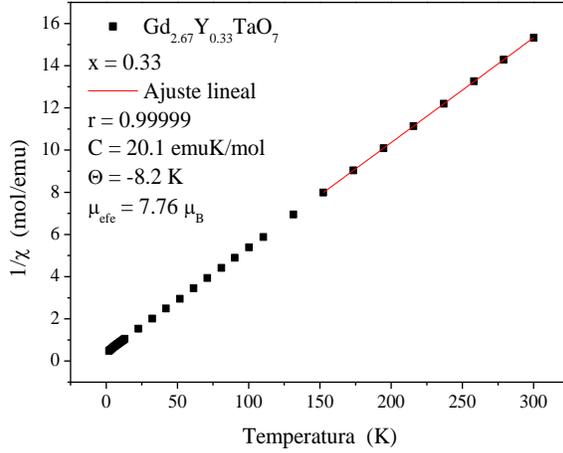
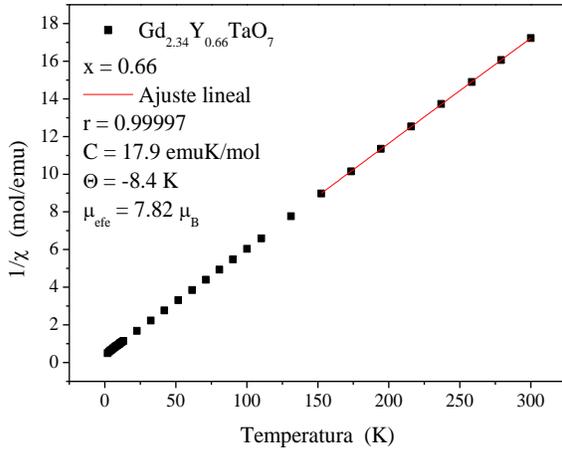


Figura 96. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $\text{Gd}_{2.34}\text{Y}_{0.66}\text{TaO}_7$ y derecha $\text{Gd}_{2.67}\text{Y}_{0.33}\text{TaO}_7$.

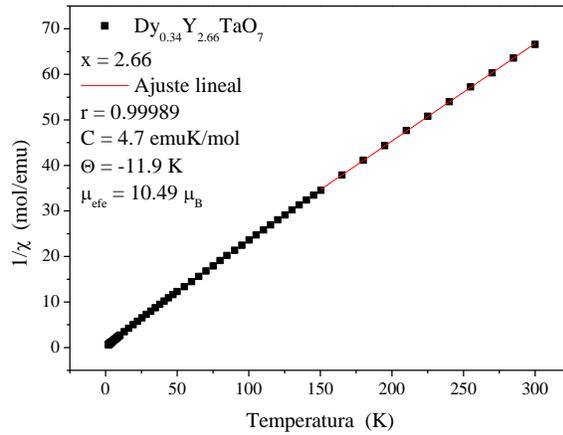
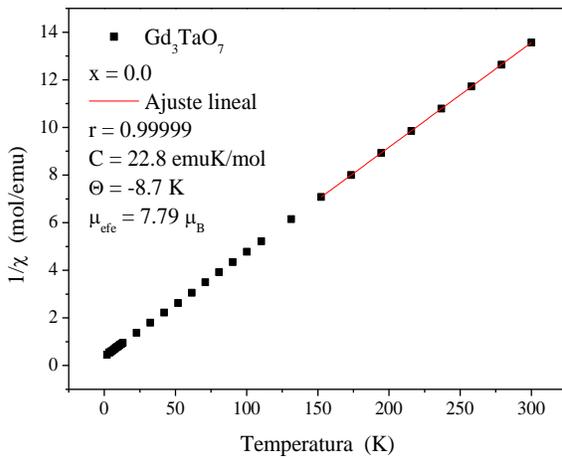


Figura 97. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda Gd_3TaO_7 y derecha $\text{Dy}_{0.34}\text{Y}_{2.66}\text{TaO}_7$.

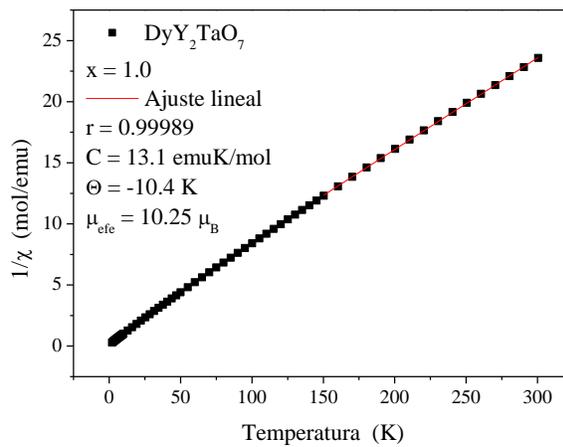
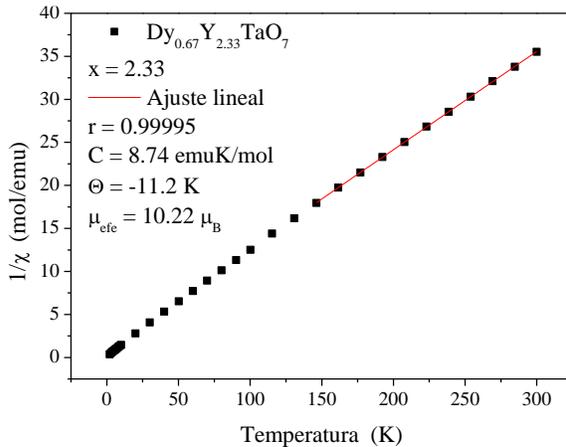


Figura 98. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $\text{Dy}_{0.67}\text{Y}_{2.33}\text{TaO}_7$ y derecha DyY_2TaO_7 .

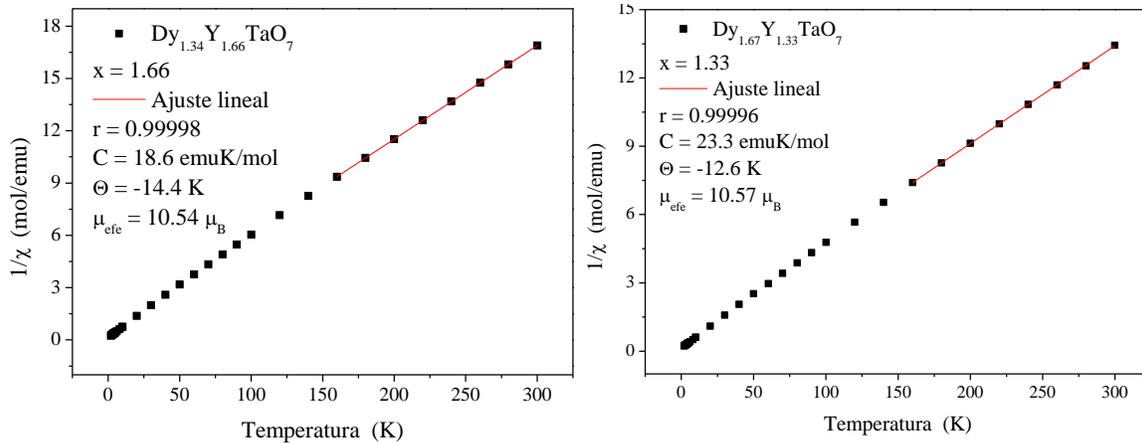


Figura 99. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $\text{Dy}_{1.34}\text{Y}_{1.66}\text{TaO}_7$ y derecha $\text{Dy}_{1.67}\text{Y}_{1.33}\text{TaO}_7$.

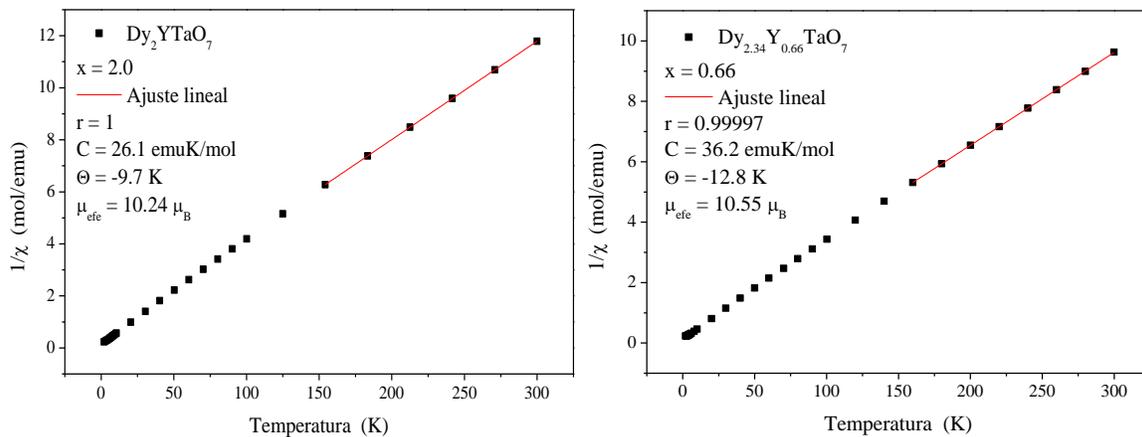


Figura 100. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda Dy_2YTaO_7 y derecha $\text{Dy}_{2.34}\text{Y}_{0.66}\text{TaO}_7$

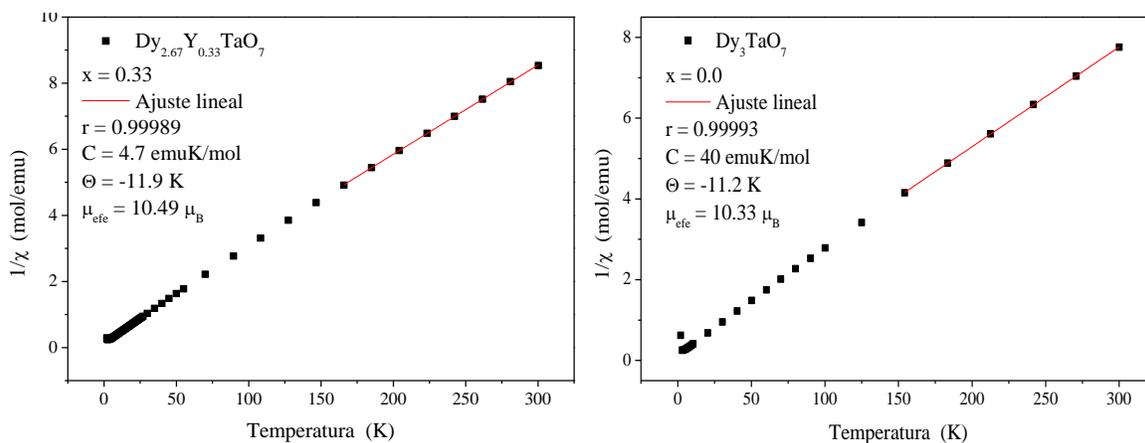


Figura 101. Ajustes de Curie-Weiss para los datos magnéticos. Izquierda $\text{Dy}_{2.67}\text{Y}_{0.33}\text{TaO}_7$ y derecha Dy_3TaO_7

Medidas magnéticas en AC

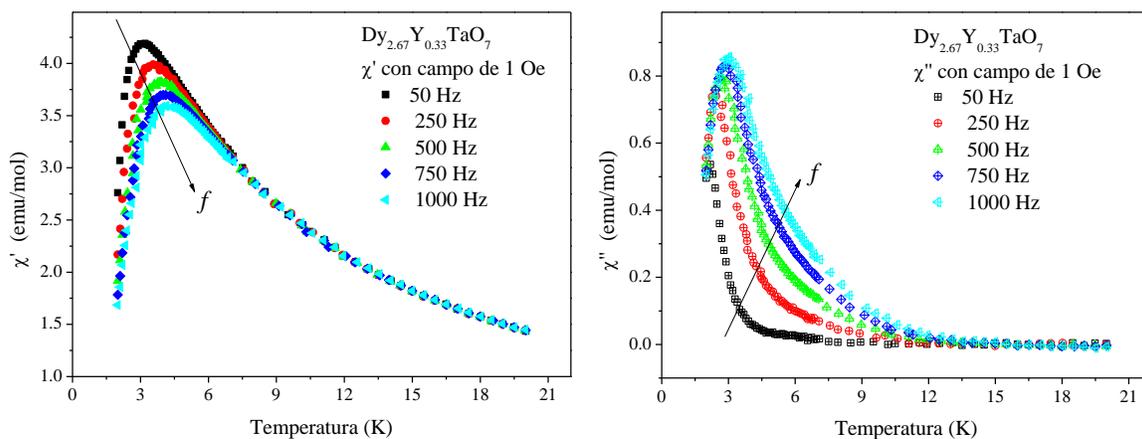


Figura 102. Susceptibilidad magnética en AC para $Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$.

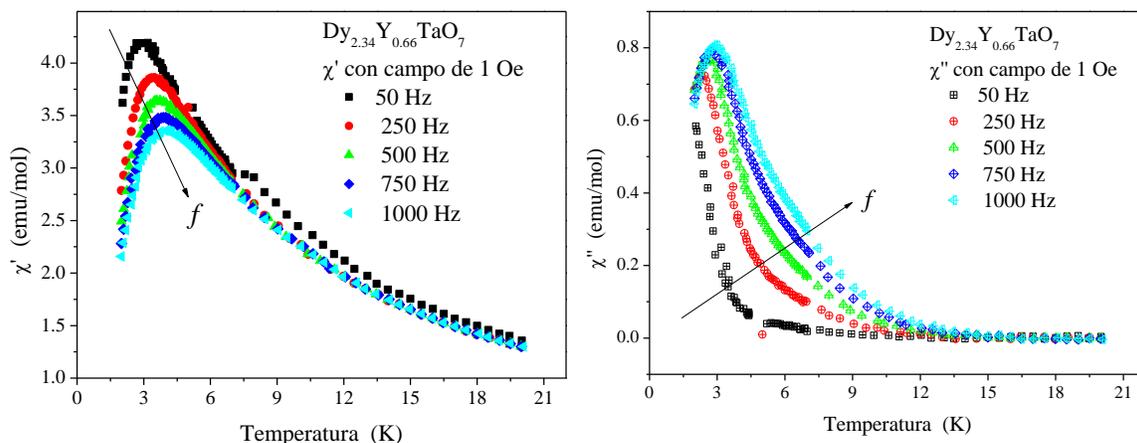


Figura 103. Susceptibilidad magnética en AC para $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$.

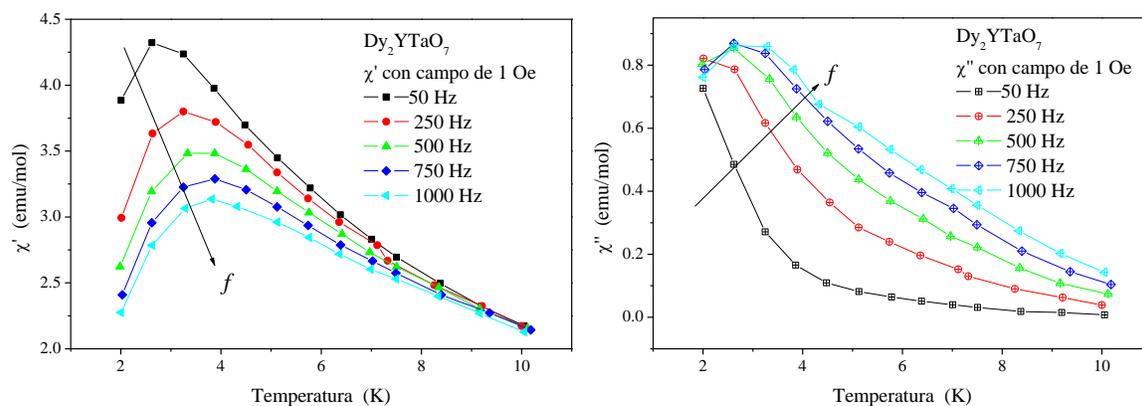


Figura 104. Susceptibilidad magnética en AC para Dy_2YTaO_7 .

Ajustes a los diagramas de Argant

Tabla 41. Ajuste de los diagramas de Argant para el compuesto con $x = 1.0$: Dy_2YTaO_7 . Se enlista el parámetro alfa (α), la susceptibilidad isotérmica (χ_0), el tiempo de relajación (τ_0) así como los factores de correlación (r) para cada ajuste.

Temperatura (K)	Ajuste del semicírculo en los diagramas de Argant			Ajuste por las ecuaciones de Casimir-du Pré	
	α	χ_0 (emu/mol)	r	τ_0 (s)	r
2	0.675(5)	5.19(1)	0.904	$5.69(7) \times 10^{-4}$	0.9992
2.6	0.57(1)	4.53(1)	0.9621	$1.10(2) \times 10^{-4}$	0.9975
3	0.48(1)	4.017(7)	0.9865	$4.6(1) \times 10^{-5}$	0.9940
3.8	0.41(1)	3.656(6)	0.9803	$3.26(8) \times 10^{-5}$	0.9952
5.1	0.32(1)	3.092(2)	0.9872	$2.23(5) \times 10^{-5}$	0.9967
6.3	0.28(2)	2.687(1)	0.9860	$1.77(3) \times 10^{-5}$	0.9974
7	0.24(1)	2.515(1)	0.9877	$1.65(2) \times 10^{-5}$	0.9985
8.3	0.18(3)	2.211(2)	0.9065	$1.02(3) \times 10^{-5}$	0.9903
9.3	0.20(5)	2.061(2)	0.8191	$7.9(2) \times 10^{-6}$	0.9887
10	0.21(3)	1.9259(8)	0.9089	$5.1(2) \times 10^{-6}$	0.9824

Tabla 42. Ajuste de los diagramas de Argant para el compuesto con $x = 0.66$: $Dy_{2.34}Y_{0.66}TaO_7$.

Temperatura (K)	Ajuste del semicírculo en los diagramas de Argant			Ajuste por las ecuaciones de Casimir-du Pré	
	α	χ_0 (emu/mol)	r	τ_0 (s)	r
2	0.680(5)	5.28(1)	0.9369	$4.3(2) \times 10^{-4}$	0.9872
2.6	0.571(1)	4.80(1)	0.9746	$7.6(3) \times 10^{-5}$	0.9928
3	0.47(1)	4.46(4)	0.9825	$4.1(2) \times 10^{-5}$	0.9874
4	0.30(2)	3.94(4)	0.9760	$2.25(6) \times 10^{-5}$	0.9956
5.2	0.26(3)	3.59(4)	0.9583	$1.14(7) \times 10^{-5}$	0.9735
6	0.23(1)	3.23(1)	0.9956	$1.25(2) \times 10^{-5}$	0.9975
7	0.17(2)	2.92(1)	0.9697	$1.14(1) \times 10^{-5}$	0.9984
7.95	0.17(1)	2.686(7)	0.9869	$8.2(1) \times 10^{-6}$	0.9973
9	0.20(4)	2.47(1)	0.8980	$4.7(1) \times 10^{-6}$	0.9941

Tabla 43. Ajuste de los diagramas de Argant para el compuesto con $x = 0.33$: $Dy_{2.67}Y_{0.33}TaO_7$.

Temperatura (K)	Ajuste del semicírculo en los diagramas de Argant			Ajuste por las ecuaciones de Casimir-du Pré	
	α	χ_0 (emu/mol)	r	τ_0 (s)	r
2	0.689(8)	4.33(5)	0.7546	$6.1(1) \times 10^{-4}$	0.9988
2.6	0.53(3)	4.57(2)	0.9091	$7.1(8) \times 10^{-5}$	0.9705
3	0.43(2)	4.38(1)	0.9670	$4.1(2) \times 10^{-5}$	0.9824
4	0.26(1)	4.06(2)	0.9892	$2.04(5) \times 10^{-5}$	0.9961
5	0.183(8)	3.734(7)	0.9956	$1.49(1) \times 10^{-5}$	0.9991
6	0.14(1)	3.414(8)	0.9839	$1.28(1) \times 10^{-5}$	0.9991
7	0.15(2)	3.15(1)	0.9759	$8.2(4) \times 10^{-6}$	0.9759
8	0.18(2)	2.882(8)	0.8889	$7.8(1) \times 10^{-6}$	0.9964
9	0.17(1)	2.667(4)	0.9724	$3.58(5) \times 10^{-6}$	0.9975

Tabla 44. Ajuste de los diagramas de Argant para el compuesto con $x = 0.0$: Dy_3TaO_7 .

Temperatura (K)	Ajuste del semicírculo en los diagramas de Argant			Ajuste por las ecuaciones de Casimir-du Pré	
	α	χ_0 (emu/mol)	r	τ_0 (s)	r
2	0.73(1)	1.85(9)	0.9302	$7.3(3) \times 10^{-5}$	0.9906
2.6	0.46(2)	4.1(1)	0.9502	$6.1(1) \times 10^{-5}$	0.9984
3	0.32(2)	4.11(8)	0.9718	$3.53(9) \times 10^{-5}$	0.9933
4	0.20(1)	4.05(2)	0.9939	$1.71(4) \times 10^{-5}$	0.9955
5	0.06(1)	3.750(8)	0.9755	$1.359(6) \times 10^{-5}$	0.9998
6	0.03(1)	3.481(5)	0.9629	$1.089(2) \times 10^{-5}$	0.9999

Bibliografía

- Abe, R., Higashi, M., Zou, Z., Sayama, K., Abe, Y., & Arakawa, H. (2004). Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ over R₃TaO₇ and R₃NbO₇ (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(3), 811–814. doi:10.1021/jp036300v
- Alfonsov, A., Murányi, F., Leps, N., Klingeler, R., Kondrat, A., Hess, C., ... Büchner, B. (2012). Gd³⁺ electron spin resonance spectroscopy on LaO_{1-x}F_xFeAs superconductors. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 114(4), 662–670. doi:10.1134/S1063776112030120
- Alvarez, S., Alemany, P., & Avnir, D. (2005). Continuous chirality measures in transition metal chemistry. *Chemical Society Reviews*, 34(4), 313–26. doi:10.1039/b301406c
- Alvarez, S., Avnir, D., Llunell, M., & Pinsky, M. (2002). Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds. *New Journal of Chemistry*, 26(8), 996–1009. doi:10.1039/b200641n
- Aroyo, M. I., Kirov, A., Capillas, C., Perez-Mato, J. M., & Wondratschek, H. (2006). Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography*, 62(Pt 2), 115–28. doi:10.1107/S0108767305040286
- Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Capillas, C., Kroumova, E., Ivantchev, S., Madariaga, G., ... Wondratschek, H. (2006). Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 221(1/2006). doi:10.1524/zkri.2006.221.1.15
- Asai, T., Camargo, E. R., Kakihana, M., & Osada, M. (2000). A novel aqueous solution route to the low-temperature synthesis of SrBi₂Nb₂O₉ by use of water-soluble Bi and Nb complexes. *Journal of Alloys and Compounds*, 309(1-2), 113–117. doi:10.1016/S0925-8388(00)01081-1
- Ashcroft, N., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics* (p. 652). London: Holt-Saunders International Editions.
- Bain, G. A., & Berry, J. F. (2008). Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4), 532. doi:10.1021/ed085p532
- Balents, L. (2010). Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286), 199–208. doi:10.1038/nature08917
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (Eds.). (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications* (2nd ed.). United States of America: Wiley-Interscience.

- Binder, K. (1986). Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, 58(4), 801–976. doi:10.1103/RevModPhys.58.801
- Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter* (p. 250). New York: Oxford University Press.
- Boatner, L., & Abraham, M. (1967). Temperature Variation of Gd³⁺ Electron-Spin-Resonance Spectra in LaCl₃ and LaBr₃ Single Crystals. *Physical Review*, 163(2), 213–219. doi:10.1103/PhysRev.163.213
- Bogvad, R. (1938). New Minerals from Ivigtut. *Meddelelser Om Grønland*, 119, 1–11.
- Bramwell, S. T., & Gingras, M. J. (2001). Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5546), 1495–501. doi:10.1126/science.1064761
- Bravo, D., Kaminskii, A. A., & López, F. J. (1998). Electron paramagnetic resonance investigation of ions in single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(14), 3261–3268. doi:10.1088/0953-8984/10/14/014
- Brower, K. L. (1967). Electron Spin Resonance of Dy³⁺ in LaCl₃. *The Journal of Chemical Physics*, 46(3), 888. doi:10.1063/1.1840822
- Brune, A., Lajavardi, M., Fidler, D., & Wagner Jr., J. . (1998). The electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia prepared by precipitation from inorganic aqueous solutions. *Solid State Ionics*, 106(1-2), 89–101. doi:10.1016/S0167-2738(97)00486-4
- Busch, G., & Schade, H. (1976). *Lectures on Solid State Physics*. New York: Pergamon Press Inc.
- Cai, L., Arias, A. L., & Nino, J. C. (2011). The tolerance factors of the pyrochlore crystal structure. *Journal of Materials Chemistry*, 21(11), 3611. doi:10.1039/c0jm03380d
- Cai, L., Denev, S., Gopalan, V., & Nino, J. C. (2010). Phase Transition in Weberite-Type Gd₃NbO₇. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(3), 875–880. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03494.x
- Cai, L., & Nino, J. C. (2007). Structure and dielectric properties of Ln₃NbO₇ (Ln=Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y). *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15), 3971–3976. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.077
- Cai, L., & Nino, J. C. (2009). Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, 65(Pt 3), 269–90. doi:10.1107/S0108768109011355
- Cai, L., & Nino, J. C. (2011). Synchrotron and neutron powder diffraction study of phase transition in weberite-type Nd₃NbO₇ and La₃NbO₇. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8), 2263–2271. doi:10.1016/j.jssc.2011.06.017
- Cai, L. U. (2010). *Fundamental Structure-Dielectric property relationships in fluorite-related ceramics*, PhD Dissertation. University of Florida.

- Carlin, R. L. (1986). *Magnetochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Chang, H. Y., Sivakumar, T., Ok, K. M., & Halasyamani, P. S. (2008). Polar hexagonal tungsten bronze-type oxides: KNbW₂O₉, RbNbW₂O₉, and KTaW₂O₉. *Inorganic Chemistry*, *47*(19), 8511–7. doi:10.1021/ic800573k
- Charles, K. (1996). *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed.). Wiley.
- Chowdhury, D., & Mookerjee, A. (1984). Mean-field theories of spin glasses. *Physics Reports*, *114*(1), 1–98. doi:10.1016/0370-1573(84)90017-6
- Cohen, R. E. (1992). Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, *358*(6382), 136–138. doi:10.1038/358136a0
- Cole, K. S. (1942). Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, *10*(2), 98. doi:10.1063/1.1723677
- Cole, K. S., & Cole, R. H. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, *9*(4), 341. doi:10.1063/1.1750906
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2009). *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS* (2nd ed., p. 550). USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Cusack, N. (1958). *The Electrical and Magnetic Properties of Solids. An Introductory Textbook*. London: Longmans, Green and CO LTD.
- Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, *61*(9), 1267–1324. doi:10.1088/0034-4885/61/9/002
- Dionne, G. F. (2009). *Magnetic Oxides*. Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4419-0054-8
- Edwards, S. F., & Anderson, P. W. (1975). Theory of spin glasses. *Journal of Physics F: Metal Physics*, *5*(5), 965–974. doi:10.1088/0305-4608/5/5/017
- Elissalde, C., & Ravez, J. (2001). Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. *Journal of Materials Chemistry*, *11*(8), 1957–1967. doi:10.1039/b010117f
- Fu, W. T., & IJdo, D. J. W. (2009). On the crystal structures of Ln₃MO₇ (Ln=Nd, Sm, Y and M=Sb, Ta)—Rietveld refinement using X-ray powder diffraction data. *Journal of Solid State Chemistry*, *182*(9), 2451–2455. doi:10.1016/j.jssc.2009.06.028
- Fu, Z., Zheng, Y., Xiao, Y., Bedanta, S., Senyshyn, A., Simeoni, G. G., ... Brückel, T. (2013). Coexistence of magnetic order and spin-glass-like phase in the pyrochlore antiferromagnet Na₃Co(CO₃)₂Cl. *Physical Review B*, *87*(21), 214406. doi:10.1103/PhysRevB.87.214406

- Gardner, J. S., Gingras, M. J. P., & Greedan, J. E. (2010). Magnetic pyrochlore oxides. *Reviews of Modern Physics*, 82(1), 53–107. doi:10.1103/RevModPhys.82.53
- Getzlaff, M. (2006). *Fundamentals of Magnetism*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-540-31152-2
- Giblin, S. R., Bramwell, S. T., Holdsworth, P. C. W., Prabhakaran, D., & Terry, I. (2011). Creation and measurement of long-lived magnetic monopole currents in spin ice. *Nature Physics*, 7(3), 252–258. doi:10.1038/nphys1896
- Gomez-Garcia, J. F., Escudero, R., & Tavizon, G. (2014). Spin glass behavior in the Dy₃-xYxTaO₇ (0 ≤ x ≤ 1) system. *Journal of Solid State Chemistry*, 217(1), 42–49. doi:10.1016/j.jssc.2014.04.029
- Goodenough, J. B. (1963). *Magnetism and Chemical Bond*. New York: John Wiley & Sons, INC.
- Goodenough, J. B. (1998). JAHN-TELLER PHENOMENA IN SOLIDS. *Annual Review of Materials Science*, 28(1), 1–27. doi:10.1146/annurev.matsci.28.1.1
- Greedan, J. E. (2001). Geometrically frustrated magnetic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 37–53. doi:10.1039/b003682j
- Greedan, J. E. (2006). Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 444–455. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.084
- Grosse-Kunstleve, R. W., & Adams, P. D. (2002). On the handling of atomic anisotropic displacement parameters. *Journal of Applied Crystallography*, 35(4), 477–480. doi:10.1107/S0021889802008580
- Gunnarsson, K., Svedlindh, P., Nordblad, P., Lundgren, L., Aruga, H., & Ito, A. (1988). Dynamics of an Ising Spin-Glass in the Vicinity of the Spin-Glass Temperature. *Physical Review Letters*, 61(6), 754–757. doi:10.1103/PhysRevLett.61.754
- Guo, Y.-N., Xu, G.-F., Wernsdorfer, W., Ungur, L., Guo, Y., Tang, J., ... Powell, A. K. (2011). Strong axiality and Ising exchange interaction suppress zero-field tunneling of magnetization of an asymmetric Dy₂ single-molecule magnet. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 11948–51. doi:10.1021/ja205035g
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- Hahn, T. (2005). *International Tables for Crystallography, Volume A* (5th ed.). USA: Springer.
- Halasyamani, P. S., & Poeppelmeier, K. R. (1998). Noncentrosymmetric Oxides. *Chemistry of Materials*, 10(10), 2753–2769. doi:10.1021/cm980140w

- Hammann, J., Lederman, M., Ocio, M., Orbach, R., & Vincent, E. (1992). Spin-glass dynamics. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 185(1-4), 278–294. doi:10.1016/0378-4371(92)90467-5
- Harikrishnan, S., Naveen Kumar, C. M., Bhat, H. L., Elizabeth, S., Rößler, U. K., Dörr, K., ... Wirth, S. (2008). Investigations on the spin-glass state in Dy(0.5)Sr(0.5)MnO(3) single crystals through structural, magnetic and thermal properties. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 20(27), 275234. doi:10.1088/0953-8984/20/27/275234
- Harris, M. (2008). Condensed-matter physics: the eternal triangle. *Nature*, 456(7224), 886–7. doi:10.1038/456886a
- Hinatsu, Y., Wakeshima, M., Kawabuchi, N., & Taira, N. (2004). Structures and magnetic properties of rare earth rhenium oxides Ln₃ReO₇ (Ln = Gd, Tb, and Dy). *Journal of Alloys and Compounds*, 374(1-2), 79–83. doi:10.1016/j.jallcom.2003.11.067
- Hohenberg, P., & Halperin, B. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3), 435–479. doi:10.1103/RevModPhys.49.435
- Huheey, J. E. (1997). *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad* (4th ed., p. 1023). Oxford University Press Harla México.
- Huser, D., Duyneveldt, A. J. van, Nieuwenhuys, G. J., & Mydosh, J. A. (1986). Phenomenological model for the frequency dependence of the susceptibility of spin glasses and related compounds. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(19), 3697–3717. doi:10.1088/0022-3719/19/19/023
- Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304
- Ito, A., Aruga, H., Torikai, E., Kikuchi, M., Syono, Y., & Takei, H. (1986). Time-Dependent Phenomena in a Short-Range Ising Spin-Glass, Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO₃. *Physical Review Letters*, 57(4), 483–486. doi:10.1103/PhysRevLett.57.483
- Ivantchev, S., Kroumova, E., Madariaga, G., Pérez-Mato, J. M., & Aroyo, M. I. (2000). SUBGROUPGRAPH : a computer program for analysis of group–subgroup relations between space groups. *Journal of Applied Crystallography*, 33(4), 1190–1191. doi:10.1107/S0021889800007135
- Jablonski, R., Pracka, I., & Swirkowicz, M. (1997). Electron spin resonance spectra of Nd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ in LiNbO₃. In J. Zmija, A. Majchrowski, J. Rutkowski, & J. Zielinski (Eds.), (pp. 303–306). doi:10.1117/12.280759
- Järvinen, M. (1993). Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*, 26(4), 525–531. doi:10.1107/S0021889893001219

- Jaubert, L. D. C., & Holdsworth, P. C. W. (2009). Signature of magnetic monopole and Dirac string dynamics in spin ice. *Nature Physics*, 5(4), 258–261. doi:10.1038/nphys1227
- Jones, R. A. J. (2002). *Soft Condensed Matter*. Great Britain: Oxford University Press.
- Kaduk, J. a., & Reid, J. (2012). Typical values of Rietveld instrument profile coefficients. *Powder Diffraction*, 26(01), 88–93. doi:10.1154/1.3548128
- Kaganov, M. I., & Tsukernik, V. M. (1985). *The Nature of Magnetism*. Moscow: Mir Publishers.
- Kahn-Harari, A., Mazerolles, L., Michel, D., & Robert, F. (1995). Structural Description of La₃NbO₇. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1), 103–106. doi:10.1006/jssc.1995.1189
- Kumar, A., Tandon, R. P., & Awana, V. P. S. (2012). Successive spin glass, cluster ferromagnetic, and superparamagnetic transitions in RuSr₂Y_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O₁₀ complex magneto-superconductor. *The European Physical Journal B*, 85(7), 238. doi:10.1140/epjb/e2012-30075-5
- Kunz, M., & Brown, I. D. (1995). Out-of-Center Distortions around Octahedrally Coordinated d0 Transition Metals. *Journal of Solid State Chemistry*, 115(2), 395–406. doi:10.1006/jssc.1995.1150
- Labarta, A., Batlle, X., Martínez, B., & Obradors, X. (1992). Magnetic study of spin freezing in the spin glass BaCo₆Ti₆O₁₉: Static and dynamic analysis. *Physical Review B*, 46(14), 8994–9001. doi:10.1103/PhysRevB.46.8994
- Laguta, V. V., Glinchuk, M. D., & Kondakova, I. V. (2004). The Vogel-Fulcher law as a criterion for identifying a mixed ferroelectric-glass phase in potassium tantalate doped with lithium. *Physics of the Solid State*, 46(7), 1262–1269. doi:10.1134/1.1778451
- Lam, R. (2003). Structure and magnetism in Pr₃ReO₇ and Nd₃ReO₇—materials with an ordered, defect fluorite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1-2), 317–323. doi:10.1016/S0022-4596(02)00210-4
- Lam, R., Wiss, F., & Greedan, J. E. (2002). Magnetic Properties of the Fluorite-Related La₃MO₇ Phases, M=Ru and Os. *Journal of Solid State Chemistry*, 167(1), 182–187. doi:10.1006/jssc.2002.9640
- Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (1994). *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
- Macdonald, J. R. (1992). Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20(3), 289–305. doi:10.1007/BF02368532
- Malozemoff, A. P., & Barbara, B. (1985). Physical model for static and dynamic scaling in spin glasses. *Journal of Applied Physics*, 57(8), 3410. doi:10.1063/1.335057

- Moessner, R. (2001). Magnets with strong geometric frustration. *Canadian Journal of Physics*, 79(11-12), 1283–1294. doi:10.1139/p01-123
- Moessner, R., & Ramirez, A. P. (2006). Geometrical Frustration. *Physics Today*, 59(2), 24. doi:10.1063/1.2186278
- Mohn, P. (2006). *Magnetism in the Solid State. An Introduction* (2nd ed.). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Molenda, J., Swierczek, K., & Zajac, W. (2007). Functional materials for the IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, 173(2), 657–670. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.085
- Mori, T., & Leithe-Jasper, A. (2002). Spin glass behavior in rhombohedral B12 cluster compounds. *Physical Review B*, 66(21), 214419. doi:10.1103/PhysRevB.66.214419
- Mori, T., & Mamiya, H. (2003). Dynamical properties of a crystalline rare-earth boron cluster spin-glass system. *Physical Review B*, 68(21), 214422. doi:10.1103/PhysRevB.68.214422
- Mydosh, J. A. (1993). *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor & Francis Group.
- Nair, S., & Nigam, a. (2007). Critical exponents and the correlation length in the manganite spin glass Eu_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃. *Physical Review B*, 75(21), 214415. doi:10.1103/PhysRevB.75.214415
- Nishimine, H., Wakeshima, M., & Hinatsu, Y. (2004). Crystal structures, magnetic and thermal properties of Ln₃IrO₇ (Ln=Pr, Nd, Sm, and Eu). *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3), 739–744. doi:10.1016/j.jssc.2003.08.036
- Nishimine, H., Wakeshima, M., & Hinatsu, Y. (2005). Structures, magnetic, and thermal properties of Ln₃MoO₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, and Eu). *Journal of Solid State Chemistry*, 178(4), 1221–1229. doi:10.1016/j.jssc.2004.10.013
- Ogielski, A. T. (1985). Dynamics of three-dimensional Ising spin glasses in thermal equilibrium. *Physical Review B*, 32(11), 7384–7398. doi:10.1103/PhysRevB.32.7384
- Ok, K. M., Halasyamani, P. S., Casanova, D., Lluell, M., Alemany, P., & Alvarez, S. (2006). Distortions in Octahedrally Coordinated d⁰ Transition Metal Oxides: A Continuous Symmetry Measures Approach. *Chemistry of Materials*, 18(14), 3176–3183. doi:10.1021/cm0604817
- Patterson, J., & Bailey, B. (2010). Dielectrics and Ferroelectrics. In *Solid-State Physics Introduction to the Theory* (pp. 513–544). Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-02589-1_9
- Pauling, L. (1929). THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. *Journal of the American Chemical Society*, 51(4), 1010–1026. doi:10.1021/ja01379a006
- Pauling, L. (1935). The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12), 2680–2684. doi:10.1021/ja01315a102

- Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2005). *FUNDAMENTALS OF POWDER DIFFRACTION AND STRUCTURAAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS*. Springer.
- Plaisier, J. R., Drost, R. J., & IJdo, D. J. W. (2002). Structures and magnetic properties of Ln_3OsO_7 ($\text{Ln}=\text{Pr},\text{Nd},\text{Sm}$). *Journal of Solid State Chemistry*, *169*(2), 189–198. doi:10.1016/S0022-4596(02)00057-9
- Preux, N., Rolle, A., Merlin, C., Benamira, M., Malys, M., Estournes, C., ... Vannier, R.-N. (2010). La_3TaO_7 derivatives with Weberite structure type: Possible electrolytes for solid oxide fuel cells and high temperature electrolyzers. *Comptes Rendus Chimie*, *13*(11), 1351–1358. doi:10.1016/j.crci.2010.07.009
- Ramesha, K., Sebastian, L., Eichhorn, B., & Gopalakrishnan, J. (2003). Perovskite and Pyrochlore Modifications of $\text{Pb}_2\text{MnReO}_6$: Synthesis, Structure, and Electronic Properties. *Chemistry of Materials*, *15*(3), 668–674. doi:10.1021/cm0207494
- Ramirez, A. P. (1994). Strongly Geometrically Frustrated Magnets. *Annual Review of Materials Science*, *24*(1), 453–480. doi:10.1146/annurev.ms.24.080194.002321
- Reading, J., Knee, C. S., & Weller, M. T. (2002). Syntheses, structures and properties of some osmates(iv,v) adopting the pyrochlore and weberite structures. *Journal of Materials Chemistry*, *12*(8), 2376–2382. doi:10.1039/b201410f
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, *2*(2), 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558
- Rossell, H. J. (1979). Fluorite-related phases Ln_3MO_7 , Ln = rare earth, Y or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. *Journal of Solid State Chemistry*, *27*(1), 115–122. doi:10.1016/0022-4596(79)90150-6
- Rossell, H. J., & Allpress, J. G. (1979). Fluorite-related phases Ln_3MO_7 , Ln = rare earth, Y, or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. I. Crystal chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, *27*(1), 105–114. doi:10.1016/0022-4596(79)90149-X
- Sadoc, J.-F., & Mosseri, R. (1999). *Geometrical Frustration*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Saslow, W. (1988). Scenario for the Vogel-Fulcher “law.” *Physical Review B*, *37*(1), 676–678. doi:10.1103/PhysRevB.37.676
- Sendil Kumar, A., Babu, P. D., & Srinath, S. (2014). $\text{SrFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: A cluster spin glass. *Materials Research Bulletin*, *51*, 332–335. doi:10.1016/j.materresbull.2013.12.039
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, *32*(5), 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551

- Shao, D. F., Yang, J., Zhu, X. B., Dai, J. M., Yang, Z. R., Song, W. H., & Sun, Y. P. (2012). Observation of spin glass behavior in Ba_{0.8}La_{0.2}Ti_{0.8}Co_{0.2}O₃. *The European Physical Journal B*, 85(5), 156. doi:10.1140/epjb/e2012-20912-x
- Sherrington, D., & Kirkpatrick, S. (1975). Solvable Model of a Spin-Glass. *Physical Review Letters*, 35(26), 1792–1796. doi:10.1103/PhysRevLett.35.1792
- Shtrikman, S., & Wohlfarth, E. P. (1981). The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses. *Physics Letters A*, 85(8-9), 467–470. doi:10.1016/0375-9601(81)90441-2
- Silverstein, H. J., Fritsch, K., Flicker, F., Hallas, A. M., Gardner, J. S., Qiu, Y., ... Zhou, H. D. (2014). Liquidlike correlations in single-crystalline Y₂Mo₂O₇: An unconventional spin glass. *Physical Review B*, 89(5), 054433. doi:10.1103/PhysRevB.89.054433
- Skomski, R. (2008). *Simple Models of Magnetism*. New York: Oxford University Press.
- Soukoulis, C., Levin, K., & Grest, G. (1983). Irreversibility and metastability in spin-glasses. I. Ising model. *Physical Review B*, 28(3), 1495–1509. doi:10.1103/PhysRevB.28.1495
- Souletie, J., & Tholence, J. (1985). Critical slowing down in spin glasses and other glasses: Fulcher versus power law. *Physical Review B*, 32(1), 516–519. doi:10.1103/PhysRevB.32.516
- Sreedhar, B., Lakshmana Rao, J., & Lakshmana, S. V. J. (1990). Electron spin resonance spectra of Gd³⁺ ions in K₂SO₄-ZnSO₄ glasses. *Journal of Materials Science*, 25(2), 1299–1304. doi:10.1007/BF00585440
- Standley, K. J. (1962). *Oxide Magnetic Materials*. London: Oxford University Press.
- Strydom, A. M. (2010). Antiferromagnetic ordering and metamagnetism in PrCuSi. *The European Physical Journal B*, 74(1), 9–18. doi:10.1140/epjb/e2010-00050-5
- Takahashi, H. (1999). Synthesis of NiO-loaded KTiNbO₅ photocatalysts by a novel polymerizable complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 285(1-2), 77–81. doi:10.1016/S0925-8388(98)00968-2
- Thouless, D. J., Anderson, P. W., & Palmer, R. G. (1977). Solution of “Solvable model of a spin glass.” *Philosophical Magazine*, 35(3), 593–601. doi:10.1080/14786437708235992
- Tilley, R. J. D. (2004). *Understanding Solids, The Science of Materials*. UK: John Wiley & Sons, INC.
- Tilley, R. J. D. (2008). *Defects in Solids*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9780470380758
- Toby, B. H. (2001). EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242

- TRUNOV, V., KINZHIBALO, L., EFREMOV, V., & KRONGAUZ, V. (1981). ON THE M-STRUCTURE OF ORTHOTANTALATES OF THE RARE-EARTH ELEMENTS. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 260(1), 103–106.
- Vegard, L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift Für Physik*, 5(1), 17–26. doi:10.1007/BF01349680
- Vente, J. F., Helmholdt, R. B., & IJdo, D. J. W. (1994). The Structure and Magnetic Properties of Pr₃MO₇ with M = Nb, Ta, and Sb. *Journal of Solid State Chemistry*, 108(1), 18–23. doi:10.1006/jssc.1994.1003
- Wakeshima, M., Nishimine, H., & Hinatsu, Y. (2004). Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE₃TaO₇ (RE = rare earths). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(23), 4103–4120. doi:10.1088/0953-8984/16/23/025
- Walasek, A., Zych, E., Liqiong, A., Zhang, J., & Wang, S. (2007). Spectroscopic properties of Y₃TaO₇ powders activated with Eu, Er and co-activated with Yb. *Journal of Physics: Conference Series*, 79, 012043. doi:10.1088/1742-6596/79/1/012043
- Weil, J. A., & Bolton, J. R. (2007). *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE Elementary Theory and Practical Applications* (2nd ed., p. 687). New Jersey: John Wiley & Sons, INC.
- Weller, M. T., Hughes, R. W., Rooke, J., Knee, C. S., & Reading, J. (2004). The pyrochlore family -- a potential panacea for the frustrated perovskite chemist. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, (19), 3032–41. doi:10.1039/b401787k
- West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and Its Applications* (p. 742). John Wiley & Sons, Inc.
- West, A. R., Sinclair, D. C., & Hirose, N. (1997). Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroceramics*, 1(1), 65–71. doi:10.1023/A:1009950415758
- Wheeler, R. A., Whangbo, M. H., Hughbanks, T., Hoffmann, R., Burdett, J. K., & Albright, T. A. (1986). Symmetric vs. asymmetric linear M-X-M linkages in molecules, polymers, and extended networks. *Journal of the American Chemical Society*, 108(9), 2222–36. doi:10.1021/ja00269a018
- White, M. R. (2007). *Quantum Theory of Magnetism* (3rd ed.). New York: Springer Berlin Heidelberg.
- Yokogawa, Y., & Yoshimura, M. (1997). Formation and Stability Regions of the High-Temperature Fluorite-Related Phase in the R₂O₃-Ta₂O₅ System (R = La, Nd, Sm, Ho, Er, and Yb). *Journal of the American Ceramic Society*, 80(8), 1965–1974. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03079.x
- Yoshino, M., Kakihana, M., Cho, W. S., Kato, H., & Kudo, A. (2002). Polymerizable Complex Synthesis of Pure Sr₂Nb_xTa_{2-x}O₇ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H₂ and O₂. *Chemistry of Materials*, 14(8), 3369–3376. doi:10.1021/cm0109037

- Yoshioka, K., Petrykin, V., Kakihana, M., Kato, H., & Kudo, a. (2005). The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates. *Journal of Catalysis*, 232(1), 102–107. doi:10.1016/j.jcat.2005.02.021
- Yosida, K. (1996). *Theory of Magnetism*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. (International Union of Crystallography, Ed.). Oxford University Press.
- Zabrodsky, H., Peleg, S., & Avnir, D. (1992). Continuous symmetry measures. *Journal of the American Chemical Society*, 114(20), 7843–7851. doi:10.1021/ja00046a033