



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA, ELÉCTRICA  
Y MAGNÉTICA DEL  $\alpha$ -PIROCLORO  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

NELLY DEL CARMEN FLORES SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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**

**PROFESORES**

**PRESIDENTE:** Profesor: Margarita Chávez Martínez

**VOCAL:** Profesor: Lauro Bucio Galindo

**SECRETARIO:** Profesor: Carlos Cosio Castañeda

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Carlos Olvera Bermudez

**2° SUPLENTE:** Profesor: Oliver Martínez Anaya

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Facultad de Química, Departamento de Física y Química Teórica, laboratorio F- 103 y 104**

**ASESOR DEL TEMA**

---

M en C. Carlos Cosio Castañeda

**SUPERVISOR TÉCNICO**

---

Q. Oliver Martínez Anaya

**SUSTENTANTE**

---

Nelly del Carmen Flores Sánchez

## Índice

Capítulo 1. Introducción .....	1
Capítulo 2. Cristalografía	
• Acerca de la cristalografía.....	5
• Celdas cristalinas tipo $\alpha$ - pirocloro.....	8
• Difracción de rayos X .....	14
• Método de Rietveld .....	16
Capítulo 3. Propiedades de transporte eléctrico	
• Propiedades eléctricas.....	19
• Comportamiento eléctrico de los $\alpha$ -pirocloro.....	25
Capítulo 4. Propiedades magnéticas	
• Ordenamientos magnéticos.....	29
• Frustración magnética y los $\alpha$ -pirocloro.....	34
Capítulo 5. Diseño experimental	
• Síntesis .....	40
• Caracterización estructural.....	42
• Caracterización eléctrica.....	45
• Caracterización magnética.....	34

## Capítulo 6. Discusión de resultados

- Caracterización cristalográfica..... 46
- Propiedades de transporte eléctrico..... 63
- Propiedades magnéticas..... 68

## Capítulo 7. Conclusiones..... 82

- Referencias..... 84

## Agradecimientos

Madre, definitivamente sin ti no hubiera sido esto posible, gracias por tu incondicional apoyo y tu infinito amor. Te amo

Edna (mi osita favorita), Marina (Mar) y hermanito guapo Pato (Eder), gracias por la paciencia, por alimentarme, soportarme y por todo su cariño, hermanitos ¿qué sería de mi sin ustedes? los quiero.

Mi profesora la más guapa Pilar Ortega Bernal, por la guía académica, pero sobre todo por el cariño.

Mi asesor Carlos Cosío Castañeda (Caditos) por su infinita paciencia y por creer en mí.

A mis mujeres hermosas que siempre están conmigo.

Al grupo de trabajo del laboratorio F-103 y 104

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la vía perfecta para fascinarme, involucrarme y enviciarme con las ciencias y artes. A la facultad de química, por todas las miradas de asombro que logró despertar en mí.

...Gracias por darle luz a mis ojos...

## Capítulo 1

### Introducción

El grupo mineralógico de los pirocloros fue determinado por Gaertner (1930) y Brandenberg (1931) con base en el mineral  $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$  (figura 1.1) encontrado en Fredriksvarn, Noruega.

Algunos de los campos más explorados son los referidos a propiedades eléctricas de transporte y su singular comportamiento magnético, el cual se encuentra asociado a la distribución geométrica y naturaleza química de las múltiples combinaciones de elementos que pueden alojarse en estas estructuras cristalinas.



Figura 1.1 Cristal de geometría octaédrica del mineral pirocloro con fórmula  $(\text{Ca,Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$  encontrado en Montérégie, Québec,

Al observar que este mineral tenía la característica de tomar una coloración verdosa cuando se exponía al fuego, se le nombró pirocloro que proviene del griego *Pyros* (fuego) y *Khloros* (verde). Desde entonces, aquellos compuestos que presentan una estructura similar a éste, han sido clasificados como pirocloros, entrando en el rubro de los denominados óxidos complejos o hidróxidos dependiendo de quien ocupe el sitio cristalográfico definido como X en la fórmula general.

Los hay de dos tipos alfa y beta, que aunque comparten características estructurales similares, se distinguen por tener una composición química distinta, ya que los  $\alpha$ -pirocloro se representan como  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$  y los  $\beta$ -pirocloro como  $\text{AB}_2\text{X}_6$ .

Eléctricamente, se ha encontrado que los compuestos  $\alpha$ -pirocloro, pueden adoptar comportamientos que van desde aislantes, conductores iónicos, semiconductores, metales e incluso superconductores; por ejemplo, los compuestos con rutenio  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  y  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  se caracterizan por su alta conductividad electrónica<sup>[1]</sup> ( $10\text{-}1000 \Omega^{-1}$  a temperatura ambiente). El compuesto  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  se comporta como un aislante electrónico<sup>[2]</sup>. El  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  presenta una

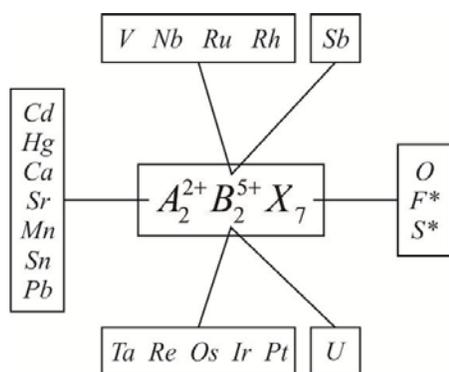
alta conductividad iónica<sup>[3]</sup> y el  $Cd_2Re_2O_7$  presenta superconductividad tipo II alrededor de  $1.1 K$ <sup>[4]</sup>.

Además, en los  $\alpha$ -pirocloro se ha observado la presencia de propiedades dieléctricas como la piezoelectricidad y ferroelectricidad<sup>[5] [6] [7]</sup>, como es el caso de  $Cd_2Sb_2O_7$ ,  $Cd_2Nb_2O_7$  y  $Cd_2Os_2O_7$ , así como de magnetoresistencia colosal en el compuesto<sup>[8]</sup>  $Tl_2Mn_2O_7$ .

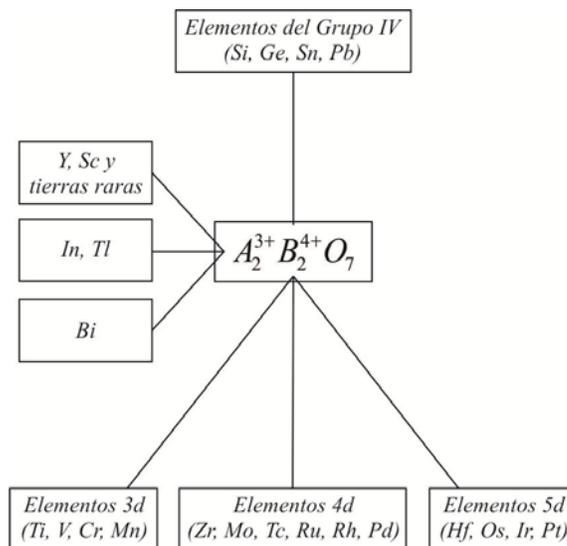
Químicamente, se ha encontrado que se pueden obtener distintos compuestos  $\alpha$ -pirocloro variando la naturaleza de los cationes, o bien, de la especie aniónica, siguiendo la estequiometría general  $A_2^{3+} B_2^{4+} X_7$  y  $A_2^{2+} B_2^{5+} X_7$ , como se muestra en los diagramas (a) y (b)

siguientes:

Diagramas (a) y (b). Se representan algunas combinaciones posibles para compuestos tipo pirocloro.



(a)



(b)

Debido a esto, se puede plantear la posibilidad de realizar soluciones sólidas del tipo:

- $A_2 B_{2-y} B'_y X_7$
- $A_2 B_2 X_{7-y} X'_y$
- $A_{2-y} A'_y B_2 X_7$

Con  $A'$ ,  $B'$  y  $X'$  representando a las especies que se intercambiarán por los iones  $A$ ,  $B$  y  $X$ . Para lograr dichas sustituciones, deberán tomarse en consideración factores como el radio iónico y los posibles estados de oxidación de las especies involucradas.

En particular para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  se ha encontrado en la literatura que ya ha sido caracterizado a través de estudios de difracción de neutrones, refinamiento estructural de Rietveld, técnica de XPS, etc<sup>[9]</sup>. Para este proyecto se ha introducido una concentración controlada de átomos de sodio, que en principio se espera ocupen preferentemente las posiciones espaciales asociadas originalmente para los átomos de bismuto, para posteriormente estudiar cómo influye dicho intercambio catiónico  $\text{Bi}^{3+}/\text{Na}^+$  en la red de los  $\alpha$ -pirocloro propuestos.

Por ello, se ha estudiado cómo es que la presencia de sodio afecta los parámetros cristalográficos tales como el parámetro de red  $a$ , los ángulos de enlace  $\text{Ir} - \text{O}48f - \text{Ir}$  y  $\text{Bi} - \text{O}48f - \text{Bi}$ , el valor de la posición espacial de los átomos de  $\text{O}48f$ , las distancias de enlace  $\text{Bi} - \text{O}48f$  e  $\text{Ir} - \text{O}48f$ , así como el comportamiento eléctrico y magnético en función de la temperatura.

En primera instancia se ha realizado la síntesis de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , en un intervalo de concentraciones de  $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ . Posteriormente, ha sido necesario realizar estudios de difracción de rayos X (en la modalidad de polvos) para definir si el grupo espacial del sistema sintetizado corresponde con aquel del  $\alpha$ -pirocloro de referencia ( $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ) así como identificar la presencia de impurezas.

Para estimar el valor del parámetro de red, longitudes y ángulos de enlace referidos anteriormente se realizó un ajuste por mínimos cuadrados denominado método de refinamiento estructural de Rietveld.

Por otra parte, se determinó la variación de la resistividad en función de la temperatura  $\rho$  (T) en un intervalo de 20 a 300 K, observando una tendencia al comportamiento metálico, que se conserva pese al cambio en la concentración de  $\text{Na}^+$ , pero con un incremento en los valores de resistividad eléctrica y de la metalicidad asociada.

En cuanto al comportamiento magnético se siguieron los cambios en la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura  $\chi$  (T) con un campo magnético externo constante de 0.1 T, en un intervalo de 2 a 300 K, encontrando la ausencia de una transición magnética que haga referencia a un orden específico. Posteriormente se realizó un ajuste Curie-Weiss con el cual se determinó la tendencia de la especies magnéticas al acoplamiento antiferromagnético. Por otro lado, por medio de un ajuste lineal de  $1/\chi$  vs T y el factor empírico de frustración, se clasificó a la serie de compuestos obtenidos como frustrados magnéticos por geometría.

En los capítulos 2, 3 y 4 se encontrarán, respectivamente, una breve descripción de las cuestiones teóricas básicas, relacionadas con la cristalografía de la estructura tipo  $\alpha$ -pirocloro, propiedades eléctricas (teoría de bandas y ley de Ohm) y las propiedades magnéticas asociadas con órdenes magnéticos y los fenómenos de la frustración magnética por geometría.

En el capítulo 5 se describen a detalle las condiciones experimentales bajo las cuales fueron realizadas la síntesis y caracterización de los sistemas, mediciones de  $\rho$  (T) y  $\chi$  (T).

En los capítulos 6 y 7 se discuten los resultados obtenidos y se enumeran las conclusiones derivadas de éstos, debidamente sustentadas de acuerdo a los resultados experimentales y metodologías antes mencionados. Por último, se podrán encontrar todas las referencias utilizadas para el desarrollo del tema.

## **Capítulo 2**

### **Cristalografía**

#### **Acerca de la cristalografía**

La palabra "*Crista*" proviene del término  $\lambda\alpha\tau\sigma\nu\rho\kappa\lambda\omicron\varsigma$ , que en griego significa "hielo". Este término fue usado por los antiguos filósofos pero ellos llamaban cristal sólo al mineral  $\text{SiO}_2$ , "*cuarzo*" y creían que este mineral era agua congelada por un intenso frío. Posteriormente, la palabra cristal se generalizó a todo mineral cuya forma presentara, caras planas, aristas, rectas y esquinas. A pesar de que pareciera tan solo intuición de aquellos griegos del pasado, con argumentos meramente empíricos, algo había de cierto, ya que es bien sabido que si una sustancia se enfría lo suficiente formará una o varias fases sólidas; y algunas de ellas podrán formar a su vez una o más fases cristalinas.

Con la introducción de la técnica de cristalografía de rayos X, la definición de lo que es un cristal y sus propiedades comenzó a establecerse con bases experimentales sólidas y una descripción teórica bien fundamentada.

Para visualizarlo se ha pensado en los átomos como esferas rígidas que se encuentran distribuidas de forma regular en el espacio, que tienen la característica de que los ángulos interfaciales y su forma, u ordenamiento espacial, son constantes<sup>[10]</sup>.

Para describir un cristal, habrá que identificar la disposición de las partículas que constituyen la "unidad fundamental" conocida como celda unitaria o celda unidad. Así, para fijar y clasificar con exactitud todas las posibles estructuras cristalinas, se definen la forma, las posiciones atómicas, tamaño y simetría para cada celda unitaria.

Una celda unitaria definida en 3 dimensiones siempre estará asociada a un paralelepípedo descrito por tres vectores denominados  $a$ ,  $b$  y  $c$  así como tres ángulos asociados  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  como se observa en la figura 2.1.

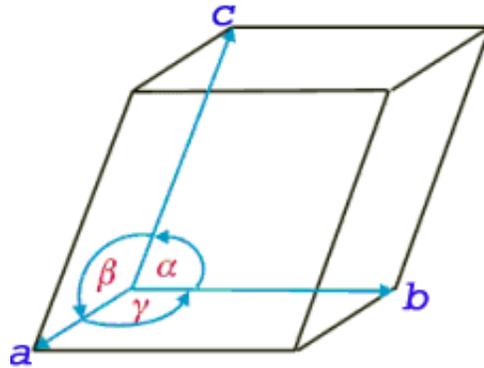


Figura 2.1. Paralelepípedo representando los vectores  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

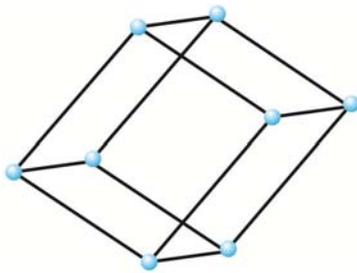
Existen siete paralelepípedos distintos que se pueden generar mediante traslación cualquier patrón repetitivo en tres dimensiones, siempre que cumplan con la propiedad de llenar todo el espacio y los requisitos mínimos de simetría (que son particulares para cada sistema cristalino).

Los cristales se clasifican justamente en estos siete sistemas cristalinos de acuerdo con la simetría puntual de la celda unitaria, los parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ). En la figura 2.2 se describen los sistemas cristalinos con sus respectivas relaciones entre longitudes y ángulos.

Por simetría existen cuatro tipos distintos de centrado de celdas unitarias tridimensionales o clases de red:

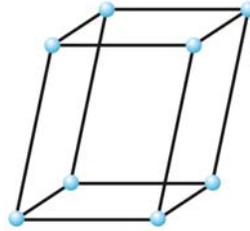
- Primitiva (**P**)
- Centrada en el cuerpo (**I**)
- Centrada en la cara (**A** o **B** o **C**)
- Centrada en todas las caras (**F**)

Al acoplar los siete sistemas cristalinos con las cuatro clases de red (**P**, **I**, **F**, **A** o **B** o **C**) y cumpliendo con los requisitos de simetría se generan 14 redes permitidas, llamadas redes de Bravais. (Figura 2.2)



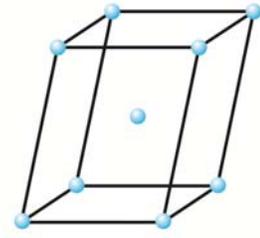
**P**

- Triclínico
- $a \neq b \neq c$
- Ninguno

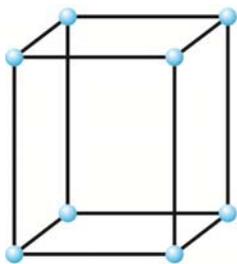


**P**

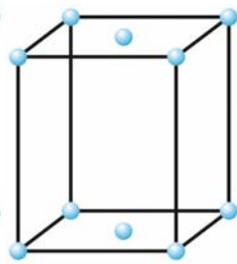
- Monoclínico
- $a \neq b \neq c$
- Un eje de rotación binario o un plano de simetría.



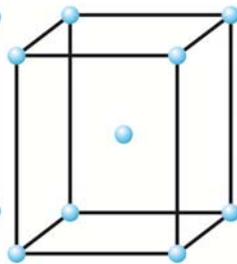
**I**



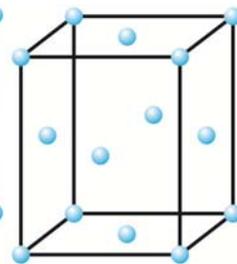
**P**



**A o B o C**

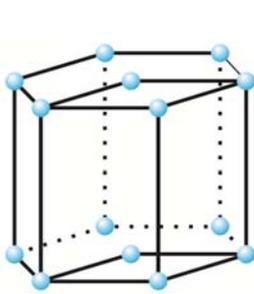


**I**



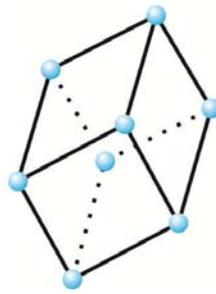
**F**

- Ortorrómbico
- $a \neq b \neq c$
- Cualquier combinación de 3 ejes de rotación binarios o 3 planos de simetría mutuamente perpendiculares.



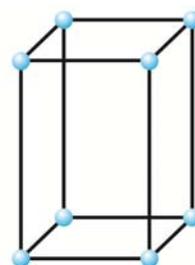
**P**

- Hexagonal
- $a = b \neq c$
- Un eje de rotación senario o un eje senario impropio.

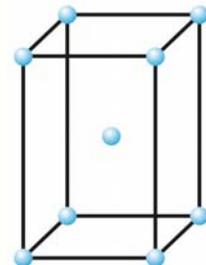


**P**

- Trigonal
- $a = b = c$
- Un eje rotación ternario



**P**



**I**

- Tetragonal
- $a = b \neq c$
- Un eje de rotación cuaternario o un eje cuaternario impropio.

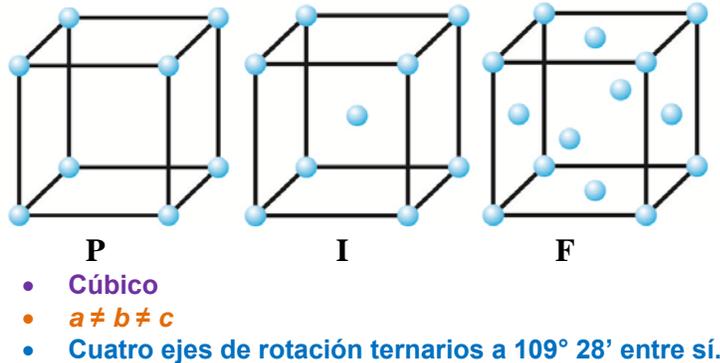


Figura 2.2. Redes de Bravais.

- Sistema cristalino.
- Celda unitaria.
- Requisitos mínimos de simetría.

Existen 32 formas en las cuales pueden arreglarse los elementos de simetría que se pueden detectar por examen visual o morfológico, generándose los llamados grupos puntuales. Un elemento de simetría es una operación que lleva al cristal a coincidir consigo mismo y estos son:

- Rotación sobre un eje.
- Reflexión de un plano.
- Inversión a través de un centro de simetría.
- Rotación inversión.
- Ejes helicoidales.
- Planos de deslizamiento.

En un arreglo periódico además de la simetría dentro de cada celda particular, los puntos de las celdas vecinas están relacionados por simetría con los de la primera celda. Por lo tanto, podemos aumentar operaciones de simetría que contengan un elemento de traslación y así al combinar todos los posibles elementos de simetría con las redes de Bravais se obtienen 230 grupos espaciales distintos en un espacio de 3 dimensiones<sup>[11]</sup>.

### Celdas cristalinas tipo $\alpha$ -pirocloro

Los  $\alpha$ -pirocloro son compuestos con fórmula general  $A_2B_2O_7$  con A y B siendo cationes metálicos, de forma que sean isoestructurales con el mineral  $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$ , el cual presenta un parámetro de red entre 10.35 y 10.47 Å con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (No. 227). Químicamente, la celda cristalina  $\alpha$ -pirocloro, en el caso de óxidos metálicos, es susceptible a

la sustitución e intercambio de los cationes ubicados en los sitios cristalográficos de las especies A y B, siguiendo la restricción de conservación de electroneutralidad en el sistema.

La descripción de la distribución espacial de los átomos en la celda  $\alpha$ -pirocloro se puede visualizar a través de:

- Un conjunto de celdas tipo fluorita con defectos secuenciales.
- Una red de anticristobalita ( $A_2O$ ) que es independiente y está interpenetrada con una red de octaedros distorsionados de  $B_2O_6$

Sin embargo en este texto solo se analizará la estructura de la red a partir de celdas tipo fluorita.

Dado que se utilizará la celda tipo fluorita como “bloque constructor” resulta conveniente hacer una breve descripción de ella. La fluorita es un mineral con fórmula  $CaF_2$  que cristaliza en un sistema FCC (cúbico centrado en las caras), donde los cationes  $Ca^{2+}$  se encuentran centrados en las caras formando huecos tetraédricos que son ocupados por los iones de  $F^-$ . (Figura 2.3). La fluorita pertenece al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) y tiene un parámetro de red de 5.46 Å.

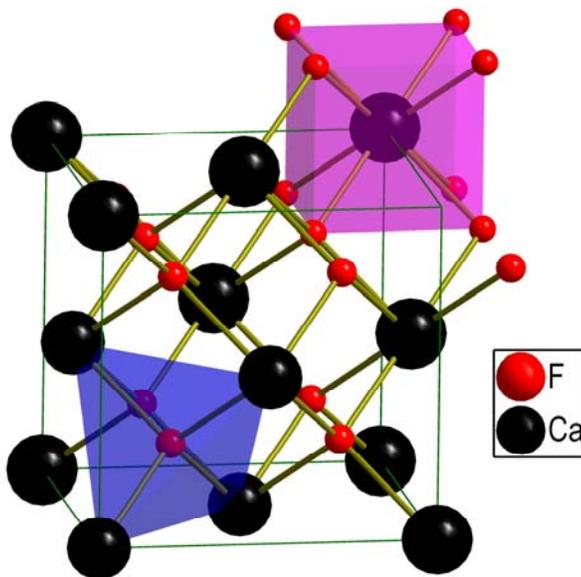


Figura 2.3. Descripción de las coordinaciones en la celda de fluorita.

- Cúbica para los átomos de Ca coordinados con 8 átomos de F.
- Tetraédrica para los átomos de F coordinados con 4 átomos de Ca.

Los sitios cristalográficos que ocupan los átomos de Ca están definidos en  $4a$  (0, 0, 0) y para F en  $8c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ).

Ahora bien, para poder describir la celda  $\alpha$ -pirocloro a partir de la celda tipo fluorita se requiere generar una supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  fluoritas con una deficiencia sistemática de F, o en el caso de óxidos metálicos de fórmula  $AO_2$ , de O. Considerando las operaciones de simetría características del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  se podrán redefinir los sitios cristalográficos, donde los cationes A y B forman un arreglo cúbico centrado en las caras localizando a los oxígenos en los intersticios tetraédricos.

Dado lo anterior, es posible describir la existencia de 3 tipos de oxígeno en la supercelda formada por celdas tipo fluorita; uno de los oxígenos estará en el sitio cristalográfico  $8a$  (que corresponde con la vacancia de oxígeno), otro en el sitio  $8b$  (oxígeno de coordenadas fijas dada la lejanía con la vacancia) y el oxígeno del sitio cristalográfico  $48f$ . Este último oxígeno, dada su cercanía con la vacancia es el único átomo que podrá desplazarse al interior de la celda unitaria.

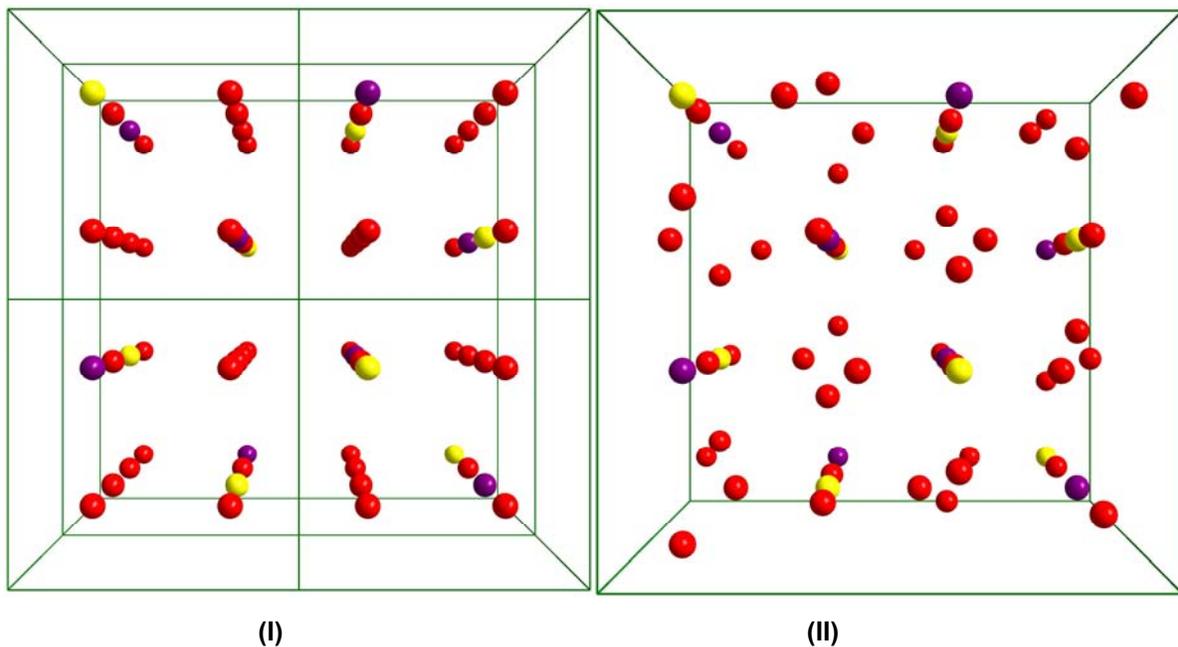


Figura 2.4. (I y II). Representación del reacomodo de los átomos de oxígeno cuando se aplican las operaciones de simetría del grupo espacial del  $\alpha$ -pirocloro a la supercelda formada por 8 celdas tipo fluorita.

- **8a** ( $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ) ●
- **8b** ( $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ) ●
- **48f** ( $x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ) ●

En (I) se observa una supercelda formada por 8 celdas tipo fluorita, donde los átomos de oxígeno ocupan el sitio cristalográfico de F en  $\text{CaF}_2$ . Se han diferenciado en amarillo aquellos sitios en los que se observará la formación de vacancias, en morado aquellos que permanecerán fijos y en rojo los átomos que tendrán la tendencia a moverse dada la vacancia generada en las celda tipo  $\alpha$ -pirocloro como se observa en (II).

Como resultado de esta redefinición en las posiciones atómicas, cuando se considera el grupo espacial de la red cristalina  $\alpha$ -pirocloro, los iones A, B y O ahora ocuparán las posiciones descritas en la figura 2.5 y 2.6.

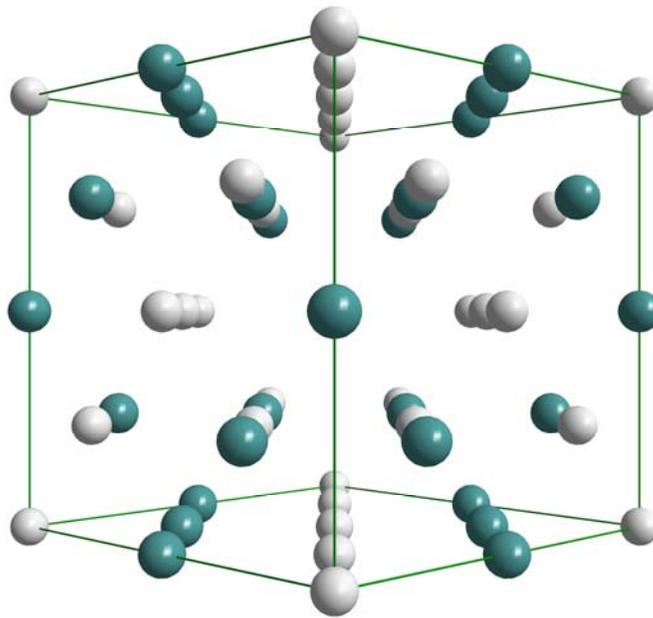


Figura 2.5. Celda tipo  $\alpha$ -pirocloro descrita únicamente por los cationes A y B.

A en el sitio  $16d (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ●  
 B en el sitio  $16c (0, 0, 0)$  ○

En la figura 2.6 se observa que los cationes A se encuentran coordinados en una geometría cúbica distorsionada con 6 átomos de  $\text{O}48f$  y 2 átomos de  $\text{O}8b$ , mientras que los cationes B están en una coordinación de antiprismo trigonal (u octaedro distorsionado) con 6 átomos de  $\text{O}48f$ .

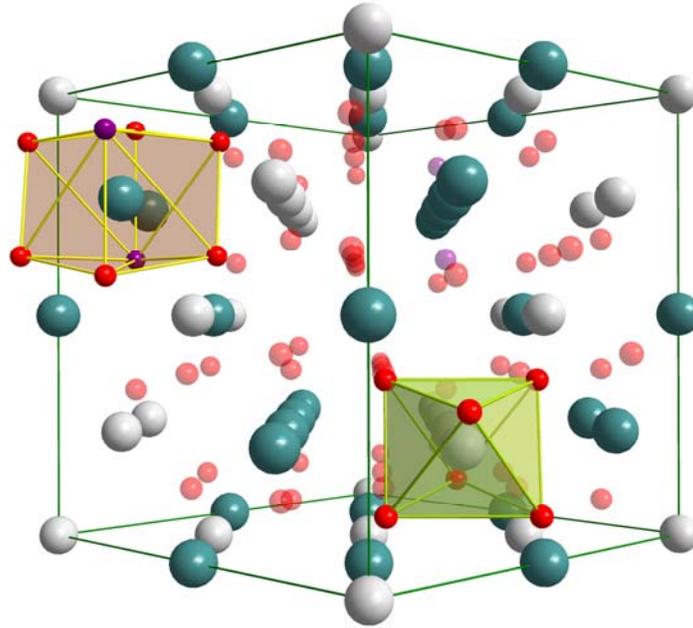
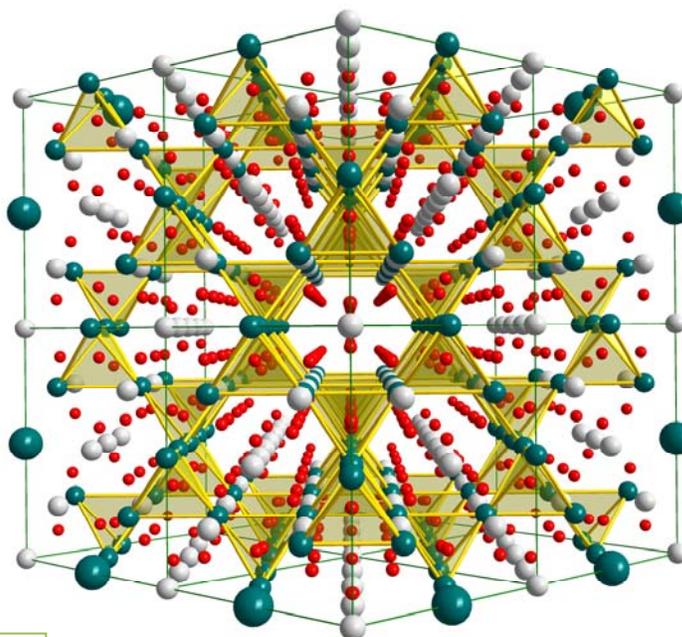


Figura 2.6. Celda tipo  $\alpha$ -pirocloro.

Se puede notar que se han diferenciado los O8b en color morado, aunque lo único que los diferencia de los O48f es su posición en el espacio pues químicamente son equivalentes.

Otra característica de estas redes tridimensionales es que los átomos A se disponen en los vértices de tetraedros regulares encerrando un átomo de O8b. Al construir una supercelda de 2 x 2 x 2 celdas tipo  $\alpha$ -pirocloro se observa la formación de anillos con geometría hexagonal, donde cada lado del hexágono se encuentra formado por una arista que corresponde a un tetraedro, como se muestra en la figura 2.7 (a) y (b).



(a)

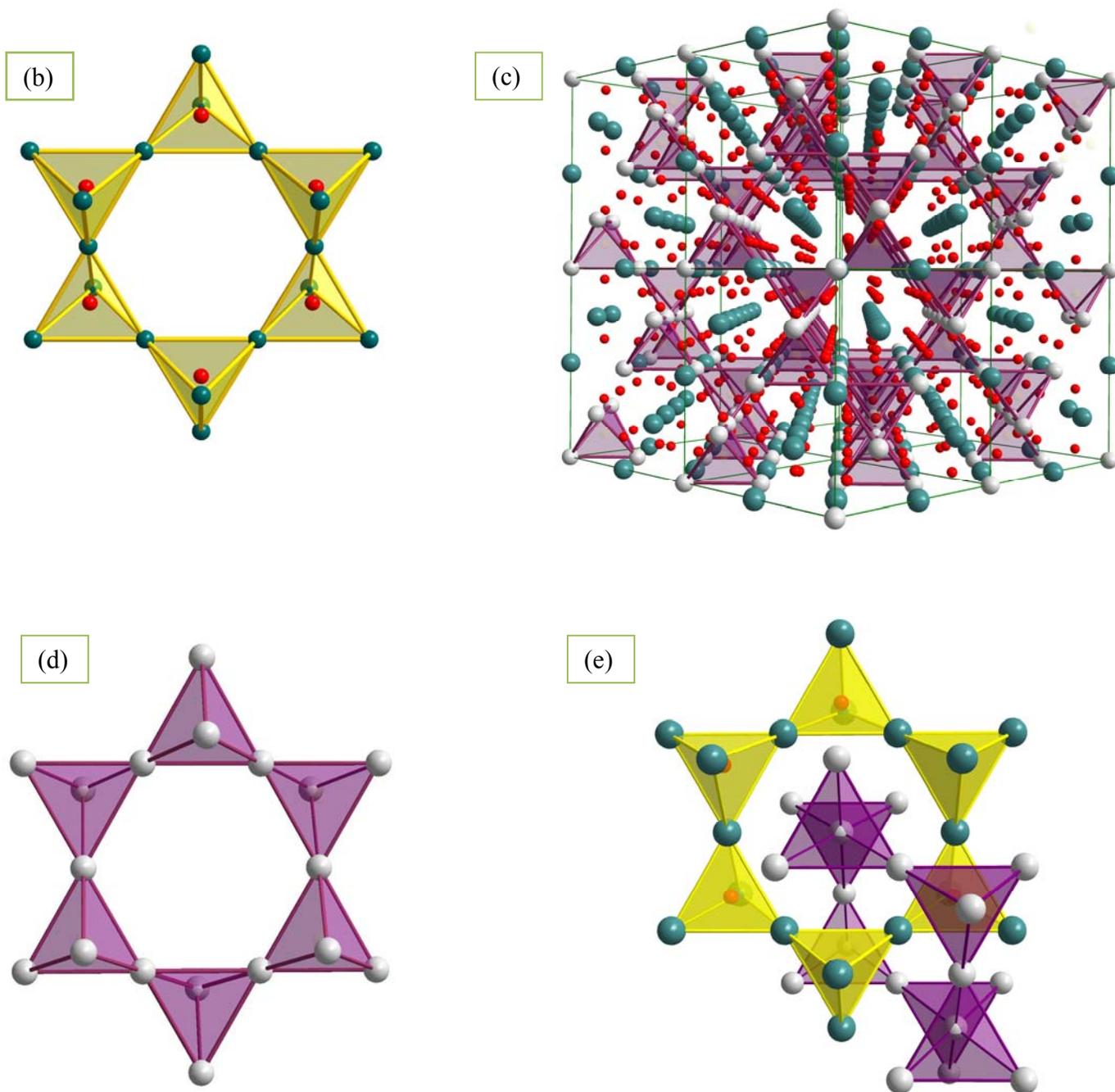


Figura 2.7.

- (a) Supercelda de un sistema  $\alpha$ -pirocloro  $A_2B_2O_7$  donde se resalta la existencia de anillos formados por tetraedros del catión A.
- (b) Anillo formado por tetraedros del catión A.
- (c) Supercelda de un sistema  $\alpha$ -pirocloro  $A_2B_2O_7$  donde se resalta la existencia de anillos formados por tetraedros del catión B.
- (d) Anillo formado por tetraedros del catión B.
- (e) Anillos de los cationes A y B intercalados.

Así mismo, es importante resaltar que los átomos B también forman redes de tetraedros a diferencia de que en su interior se encuentra situada una vacancia en el sitio ( $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ) al igual que los anillos de tetraedros del catión A, cada tetraedro aporta una arista para la formación de un anillo hexagonal, estas redes son particularmente importantes ya que la disposición espacial que adopten como en la figura 2.7(e), se encuentra fuertemente relacionada con los fenómenos de transporte eléctrico y comportamiento magnético, como se verá más adelante<sup>[12]</sup>.

Particularmente, y para los fines de este proyecto de investigación, la posición cristalográfica 16d, que corresponden con el catión A, serán ocupadas por  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$  mientras que la posición 16c será ocupada por cationes de  $\text{Ir}^{4+}$ . Resultando en un  $\alpha$ -pirocloro de fórmula general  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

### Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvos es una técnica muy versátil que ha encontrado aplicación en numerosos campos. Sin embargo para extraer toda la información que contiene un difractograma son esenciales dos requerimientos:

- La muestra debe estar compuesta de cristalitos orientados al azar, es decir, sin una orientación preferente.
- Estos cristalitos deben encontrarse en un número lo suficientemente elevado para asegurar que se presentan todas las orientaciones posibles al haz incidente.

Para una red tridimensional de átomos irradiada con radiación X, sólo ocurrirá interferencia constructiva fuerte en direcciones específicas y para condiciones específicas de incidencia. No se observará interferencia constructiva a menos que nos coloquemos en el lugar correcto del espacio. Este hecho fue concebido por Laue alrededor de 1912.

En 1913 Bragg observó que las condiciones para la interferencia constructiva de los rayos X eran equivalentes a aquellas para un plano simple que reflejara dicha radiación, con la condición de que el plano pudiera ser descrito por una tripleta de índices de Miller (h k l).

Entonces, cuando los rayos X incidentes golpean una familia de planos (h k l) que tienen una distancia **d** entre sí, a un ángulo determinado  $\theta$ , el requisito para que exista un interferencia constructiva es simple. Considerando sólo dos rayos,  $R_1$  y  $R_2$ , que son reflejados especularmente por un par de planos para dar  $R'_1$  y  $R'_2$  si queremos que ambos se refuercen mutuamente deben estar en fase; esta condición se cumple si la distancia adicional recorrida por  $R_2$  y  $R'_2$  es igual a un número entero de longitudes de onda.

La distancia adicional que recorren  $R'_1$  y  $R'_2$  es  $2x$ , con  $2x = n \lambda$  (donde n es un número entero) y  $x = d \text{sen}\theta$ . Dado lo anterior, se cumple la siguiente igualdad mejor conocida como la ley de Bragg:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

Por lo que, para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá solo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición de interferencia constructiva (Figura 2.8).

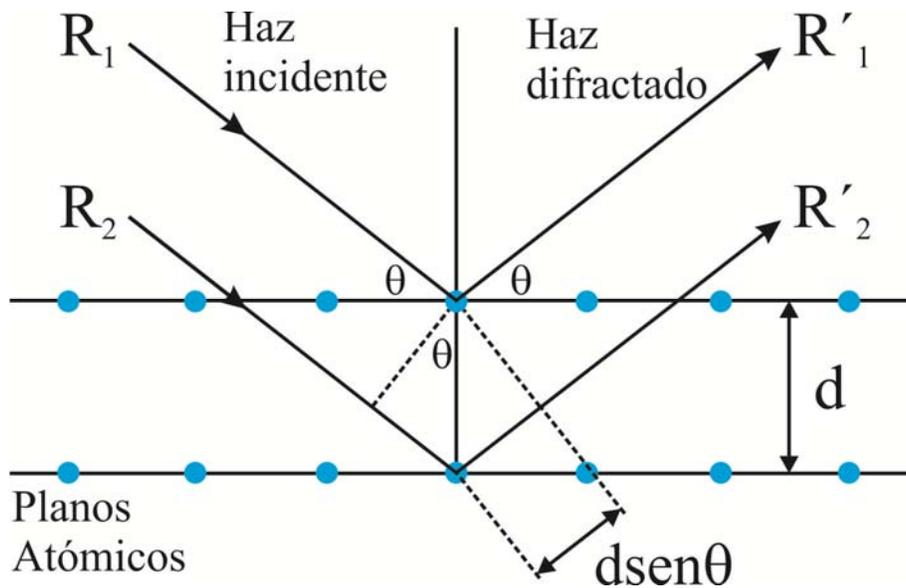


Figura 2.8. Ejemplificación de la interferencia constructiva siguiendo la ley de Bragg.

### Método de Rietveld

Para conocer o resolver detalladamente la estructura cristalina Hugo Rietveld propuso trabajar con las intensidades de cada punto del difractograma  $Y_i(2\theta)$ ; y aunque en sus inicios este método fue concebido para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones en modalidad de polvos, este método ha sido ampliado para tratar un gran número de problemas con datos de difracción de rayos X. Actualmente se ha encontrado que con esta metodología se puede realizar:

- Refinamiento de estructuras cristalinas (incluyendo mezclas de fases complejas).
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Resolución de estructuras cristalinas *ab initio* (sin conocimiento estructural previo).
- Estimación del tamaño y forma de los cristales.
- Estudio de tensiones y estrés residual.

El refinamiento de una estructura cristalina por este método consiste en:

Minimizar la diferencia entre el difractograma experimental y un difractograma simulado a través de un modelo de la celda cristalina, que con ayuda de parámetros descriptores del ancho de las difracciones y la forma de las mismas, permiten simular las intensidades de las diferentes difracciones en el patrón de difracción de rayos X. Consiguiéndose resolver el traslape de dichas difracciones y permitiendo elucidar la distribución atómica y las características estructurales de la celda cristalina propuesta inicialmente.

La función que se minimizará,  $S_y$ , está representada por:

$$S_y = \sum_i w_i |Y_i^o - Y_i^c|^2$$

Donde

$Y_i^o$  Intensidad observada en el punto  $i$

$w_i$  Peso asignado al punto  $i$

$Y_i^c$  Intensidad calculada en el punto  $i$

El procedimiento matemático en el que se basa el ajuste del difractograma experimental por el método de Rietveld es el análisis estándar por mínimos cuadrados con una función residuo no lineal, obteniéndose un conjunto de ecuaciones normales que contienen la derivada de todas las intensidades calculadas  $Y_i(c)$  respecto al parámetro que se optimiza.

Estas ecuaciones se resuelven mediante la inversión de la matriz normal con elementos  $M_{jk}$  que se expresa como:

$$M_{jk} = -\sum 2w_i \left[ (Y_i^o - Y_i^c) \left( \frac{\partial^2 Y_i^c}{\partial x_j \partial x_k} \right) - \left( \frac{\partial Y_i^c}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial Y_i^c}{\partial x_k} \right) \right]$$

Con  $x_j$  y  $x_k$  representando los parámetros que están siendo ajustados. Particularmente, la solución no se puede encontrar en una sola etapa mediante el conjunto de ecuaciones normales, por lo que se requiere de un proceso iterativo en el que se calculan los desplazamientos de las variables refinadas,  $\Delta x_k$ , con la ecuación:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

Los desplazamientos calculados  $\Delta x_k$ , se aplican a los valores iniciales de los parámetros refinados con el objetivo de obtener un mejor modelo. Este proceso se repite un número de ciclos dado, o bien, hasta alcanzar una convergencia en los desplazamientos, es decir, hasta que el cambio de  $\Delta x_k$  no sea significativo.

El modelo de partida debe ser cercano al modelo correcto ya que la relación entre los parámetros ajustados y las intensidades de las difracciones no es lineal. Si el modelo inicial no se parece al correcto (final) el proceso no convergerá al mínimo global sino que divergirá, o bien, se quedará estancado en un falso mínimo (mínimo local) cercano al modelo de partida.

Algunos de los principales criterios de ajuste más utilizados son:

Residuo de patrón pesado  $R_{wp}$  que muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que es aquella que está siendo minimizada durante el refinamiento.

$$R_{wp}(\%) = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o - Y_i^c)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o)^2}}$$

Factor estadístico esperado  $R_{exp}$  que refleja la calidad de los datos obtenidos (estadística de conteo) en la medición del patrón de difracción y está representada por la siguiente ecuación:

$$R_{exp}(\%) = 100 * \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o)^2}}$$

Con N como el número de observaciones, P el número de parámetros refinados y C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento estructural.

Idealmente el valor final de  $R_{wp}$  debe aproximarse al factor estadístico esperado  $R_{exp}$

El cociente entre  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  se define como el parámetro  $\chi^2$  y se denomina bondad del ajuste. Para un caso ideal  $\chi^2$  debería ser próximo a la unidad<sup>[13]</sup>.

## Capítulo 3

### Propiedades de transporte eléctrico

#### Propiedades eléctricas

De forma general, los materiales sólidos se pueden clasificar, tomando como base su conductividad eléctrica, en materiales metálicos, semiconductores y aislantes. Los metales son buenos conductores de la electricidad mientras que los aislantes no lo son, como es el caso del trióxido de fósforo en el que la energía necesaria para ionizar el electrón de una molécula y transferirlo a otra es demasiado grande como para que se lleve a cabo en condiciones de potenciales ordinarios.

Por otro lado se ha visto que la mayoría de los sólidos iónicos no son conductores mientras que aquellos que están conformados por enlaces covalentes infinitos como el diamante y el cuarzo, son por lo general buenos aislantes. Este tipo de compuestos pertenecen al grupo de los semiconductores, es decir, sistemas con propiedades intermedias entre los metales y los no metales; un ejemplo de ellos son el silicio y germanio o compuestos entre estos como el arseniuro de galio y algunas estructuras no estequiométricas o con defectos. Por ello, las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores van desde conductores hasta no conductores o aislantes<sup>[14]</sup>.

Para nuestros fines se profundizará en el comportamiento de aquellos sólidos que se comportan de forma metálica dada la naturaleza de los  $\alpha$ -pirocloro que aquí son estudiados.

Al observar la tabla periódica encontramos que cerca de cuatro quintos de los elementos químicos se pueden clasificar dentro del grupo de los metales, en los que de forma general se tiene la característica de tener 1, 2 o 3 electrones de valencia que energéticamente son susceptibles a ser extraídos. Dado este razonamiento y la evidencia experimental de que los electrones móviles son los portadores de la corriente en los metales, Drude y Lorentz a principios de 1900 propusieron el modelo clásico de “gas de electrones libres”, en el que se asume que los electrones de valencia se encuentran completamente libres dentro del metal y así su comportamiento sería coincidente con el de un gas ideal.

En este modelo de gas de electrones libres, se describe que en un conductor eléctricamente neutro, la carga negativa del gas de electrones libres se compensa exactamente con la carga de los cationes que se encuentran en la red cristalina, y entonces, el conductor se encuentra en equilibrio electrostático con un campo eléctrico interno nulo. Ahora bien, al aplicar un campo eléctrico externo que propicie el movimiento de los electrones libres al interior del material, se incrementa la fricción entre el gas de electrones y el conductor, debido a colisiones ion-electrón con los átomos que conforman la red cristalina disipándose la energía cinética que adquieren los electrones por influencia del campo inducido. Esta energía disipada permanece en la red cristalina en forma de energía térmica o calor produciéndose un aumento en la temperatura del material (efecto Joule). Para minimizar las pérdidas de energía en forma de calor, se utilizan generadores eléctricos en forma de corriente alterna, la cual se genera fácilmente mediante inducción magnética adoptando un comportamiento sinusoidal. Para establecer la corriente eléctrica es necesario crear una diferencia de potencial  $\Delta V$ , que puede ser creada por medio de un generador de corriente (ya sea alterna o directa) facilitándose la manipulación experimental.

Un aumento en esta diferencia de potencial provocará un aumento en el flujo de corriente eléctrica e inevitablemente un aumento proporcional de la energía cinética.

Siguiendo la misma lógica del modelo de gas de electrones libres, se entiende que la cantidad de corriente que fluye en un material no depende solamente del valor de  $\Delta V$ , sino también de la resistencia que ofrece el material al flujo de electrones, entonces, a mayor resistencia, menor será la corriente generada por un  $\Delta V$  determinado. Por lo tanto, la corriente queda definida de forma inversamente proporcional con la resistencia (Figura 3.1)

$$I = \frac{V}{R}$$

Donde **R** es la resistencia, **V** la diferencia de potencial e **I** representa la corriente que fluye en el interior del material. A esta relación entre el comportamiento de la corriente eléctrica como función de la diferencia de potencial y las propiedades intrínsecas del material inmersas en el valor de la resistencia, se le conoce como ley de Ohm.

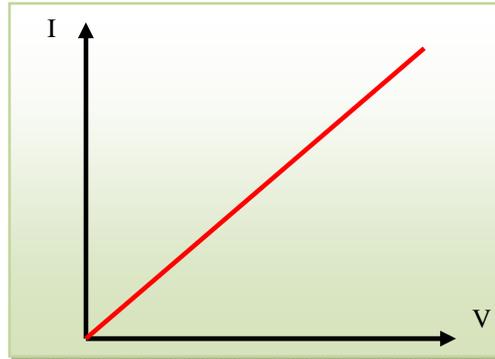


Figura 3.1. Gráfico de I en función de V para materiales óhmicos donde la caída de potencial a través de una porción de conductor es proporcional a la corriente observándose que el valor de la resistencia se mantiene constante ( $R = V/I$ ), independientemente del valor de la corriente I.

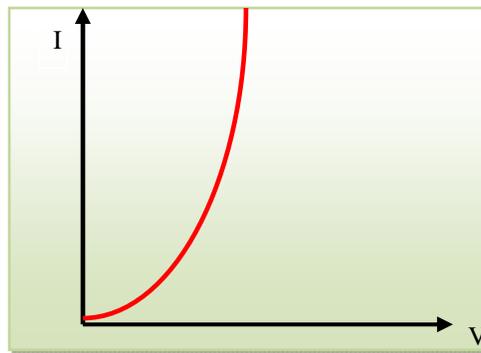


Figura 3.2 En los materiales no óhmicos la resistencia depende directamente de la corriente I de modo que V no es proporcional a I.

La ley de Ohm no es una ley fundamental como las leyes de Newton o las leyes de la termodinámica, sino más bien una descripción empírica de una propiedad compartida por muchos materiales. Es por eso que sólo describe a materiales conductores metálicos en los que la resistencia no depende de la caída de potencial o la intensidad de corriente. Y es por ello, que a los materiales que siguen esta ley empírica se les conoce como materiales óhmicos. En el caso de materiales que no siguen la relación descrita en la ley de Ohm (Figura 3.2), materiales no óhmicos, la resistencia será dependiente de la corriente impuesta.

Por otra parte, la resistencia de un material conductor es proporcional a la distancia de separación entre los puntos donde se aplica la diferencia de potencial e inversamente proporcional a su área transversal.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

donde  $\rho$  es una constante de proporcionalidad llamada resistividad del material conductor. La cual resulta dependiente de la temperatura (figura 3.3).

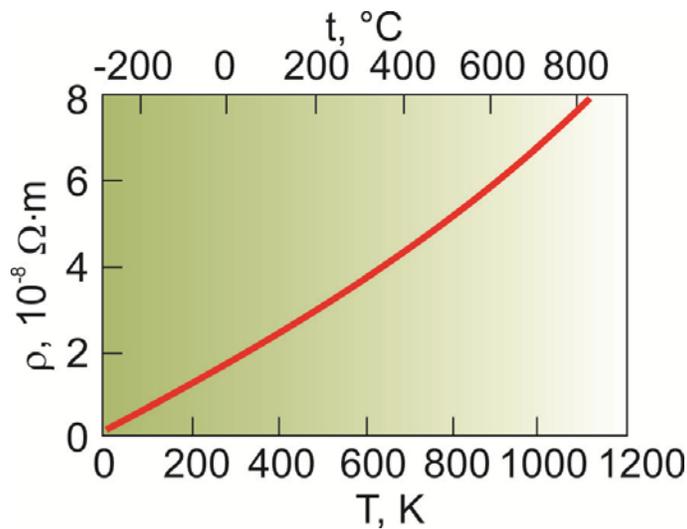


Figura 3.3 Comportamiento de la resistividad,  $\rho$ , en función de la temperatura para el caso particular de cobre. Nótese el comportamiento lineal por debajo de los 600 K y el subsiguiente cambio de pendiente conforme se incrementa la temperatura.

La ley de Ohm es válida para conductores metálicos y también para muchos conductores no metálicos como por ejemplo el carbono, en los que la corriente eléctrica está asociada con el flujo de electrones. También es válida para plasmas y electrolitos, en los que la corriente eléctrica está ligada tanto al flujo de electrones como de iones<sup>[15]</sup>.

Las relaciones entre las variables físicas descritas anteriormente derivan de la simplificación del modelo de gas de electrones clásico, y éstas pueden describir correctamente algunas de las propiedades físicas importantes de la materia. Sin embargo, dado que los electrones en un metal están agrupados mucho más densamente que las moléculas en un gas ideal, es necesario considerar que las desviaciones a la predicción teórica se deben fundamentalmente

a las interacciones coulombianas entre los electrones y la presión alta a la que se encuentra el gas de electrones. Aunque la falla más importante es que el electrón mismo no se puede describir en términos clásicos.

Es por eso que para lograr una descripción realista del medio ambiente de un electrón dentro de un metal se debe considerar el efecto de los átomos que forman la estructura periódica dentro del cristal. Cuando éste se incluye, se encuentra que existen ciertas regiones de energía en las cuales no hay solución para la ecuación de Schrödinger. Estos huecos en la distribución de energía entre los estados cuánticos separan las energías permitidas en bandas y el carácter de estas bandas determina las propiedades electrónicas de sólidos, clasificándolos en conductores y no conductores.

En la realidad, los electrones se mueven dentro del metal bajo la influencia de otros electrones y átomos cercanos. Una descripción matemática completa de estos electrones no es tarea fácil, y por esta razón sólo se describirá cualitativamente.

En un átomo individual, la teoría cuántica establece que los orbitales están asociados con el núcleo atómico por estados energéticos definidos y cuantizados, prohibiéndose energías intermedias entre dos estados cualesquiera.

En un sólido, la situación se vuelve más compleja debido a que los átomos se encuentran densamente agrupados e inevitablemente interactúan entre sí, provocando que los niveles de energía que ocuparía cada electrón en el átomo aislado se modifiquen, ya que de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. Por ello, si en un cristal hay un orden de  $10^{20}$  átomos, habrá tal cantidad de estados cuánticos que se traslapan entre ellos construyéndose un continuo de energías que forman las llamadas bandas de energía permitidas.

El que un sólido sea un aislante, conductor o semiconductor, en este nuevo modelo de bandas energéticas, estará ahora determinado por la estructura de bandas y el arreglo de los electrones con respecto a éstas.

Particularmente, el traslape de orbitales atómicos que dan cabida a la formación de bandas ocasiona la formación de dos tipos de banda:

Banda de valencia. Es la banda de energía más alta que contiene a los electrones provenientes de los átomos que forma el material sólido por lo que puede estar total o parcialmente llena.

Banda de conducción. Es la banda de más baja energía en la que existen estados energéticos no ocupados.

Para el caso específico de materiales metálicos la banda de valencia no está forzosamente llena de modo que ésta es también la banda de conducción; en otras palabras, la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran traslapadas. Esta característica en el orden de las bandas favorece el movimiento de electrones al inducir una corriente, ya que no existe una brecha ( $\Delta E$ ) que requiera de energía para ser superada, como se muestra en la figura 3.4.

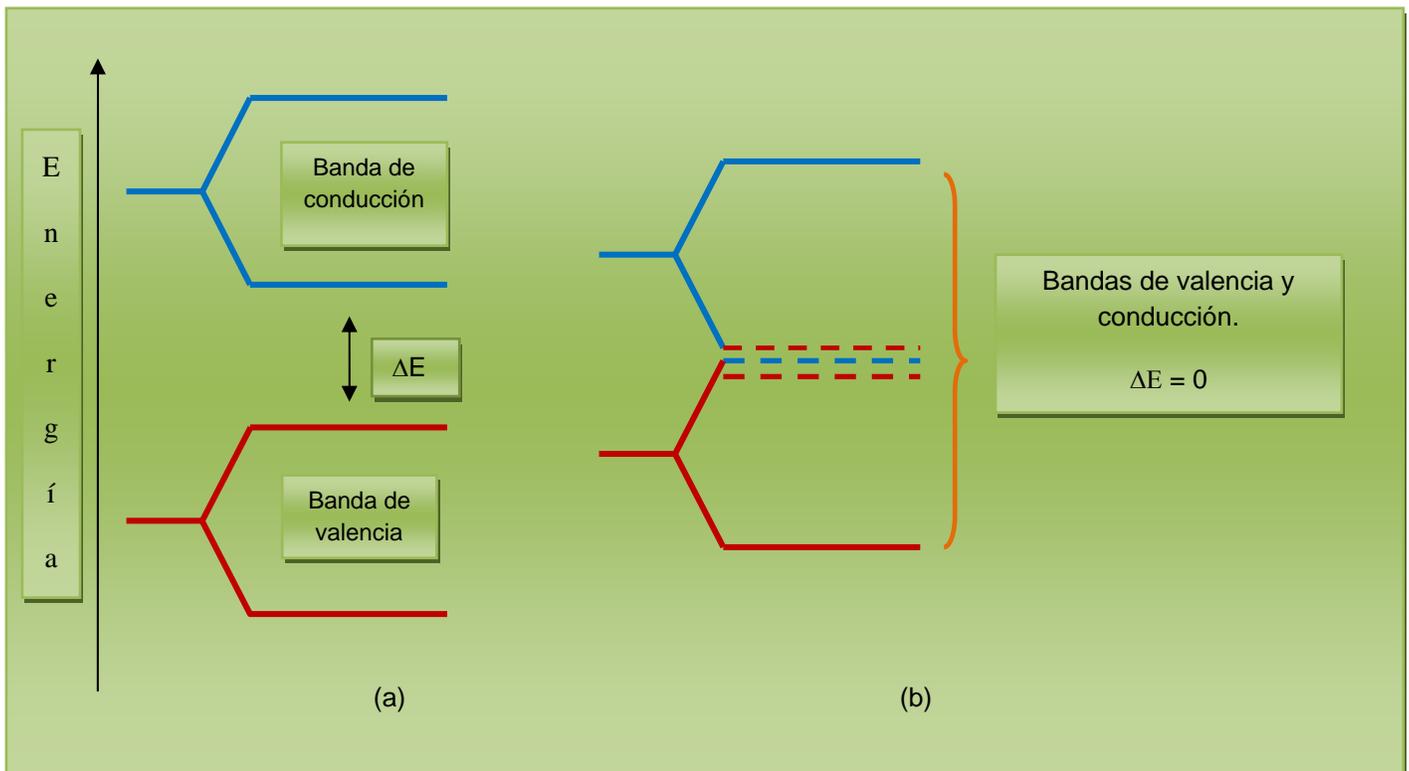


Figura 3.4. Estructura de bandas en un caso general (a) y estructura para el caso particular de en un metal (b)

Debido a esto, la resistividad eléctrica en la mayoría de los metales se ve influida a la temperatura ambiente (300 K) por las colisiones de los electrones de la banda de conducción con los fonones de la red; mientras que a baja temperatura, alrededor de la temperatura del helio líquido (4K) se ve influida por las colisiones con los átomos, impurezas, fronteras de grano, dislocaciones, vacancias y en general las imperfecciones mecánicas de la red, ya que todas estas dispersarán a los electrones.

En síntesis, para materiales metálicos (metales y aleaciones), la resistividad total está en función de dos factores: El factor térmico, que tiene su origen en las vibraciones de la red cristalina, y un factor asociado a las imperfecciones estructurales que establecen potenciales no homogéneos que impiden el movimiento uniforme de los electrones<sup>[16]</sup>.

### **Comportamiento eléctrico de los $\alpha$ -pirocloro.**

Tras haber explicado un poco acerca de cómo se conciben algunos de los fenómenos de la resistividad eléctrica en los materiales y sus causas, ha sido necesario buscar la forma de sustentar el comportamiento metálico que presentan las redes cristalinas tipo  $\alpha$ -pirocloro, y particularmente, aquellas de composición  $A_2Ir_2O_7$ .

En la literatura sobre el comportamiento eléctrico de los materiales  $\alpha$ -pirocloro, existe un estudio profundo, realizado por Daiki Yanagishima y Yoshiteru Maeno, donde se pretende dar cuenta de las variaciones de la resistividad eléctrica cuando se modifica la naturaleza del catión A. En este trabajo, se analizó la variación térmica de la resistividad eléctrica cuando el catión A está definido a través de la serie de cationes lantánidos; encontrándose, que para  $A = \text{Pr, Nd, Sm y Eu}$  los  $\alpha$ -pirocloro son metálicos mientras que cuando  $A = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Yb e Y}$  el comportamiento es no metálico (figura 3.5).

Como puede observarse en la figura referida, el límite entre el comportamiento metálico y no metálico se encuentra entre Eu y Gd, lo cual tiene fundamento en la correlación que existe entre el radio iónico del catión A y el parámetro de red cristalino, como se muestra en el recuadro interno que aparece en la figura 3.5.<sup>[17]</sup>

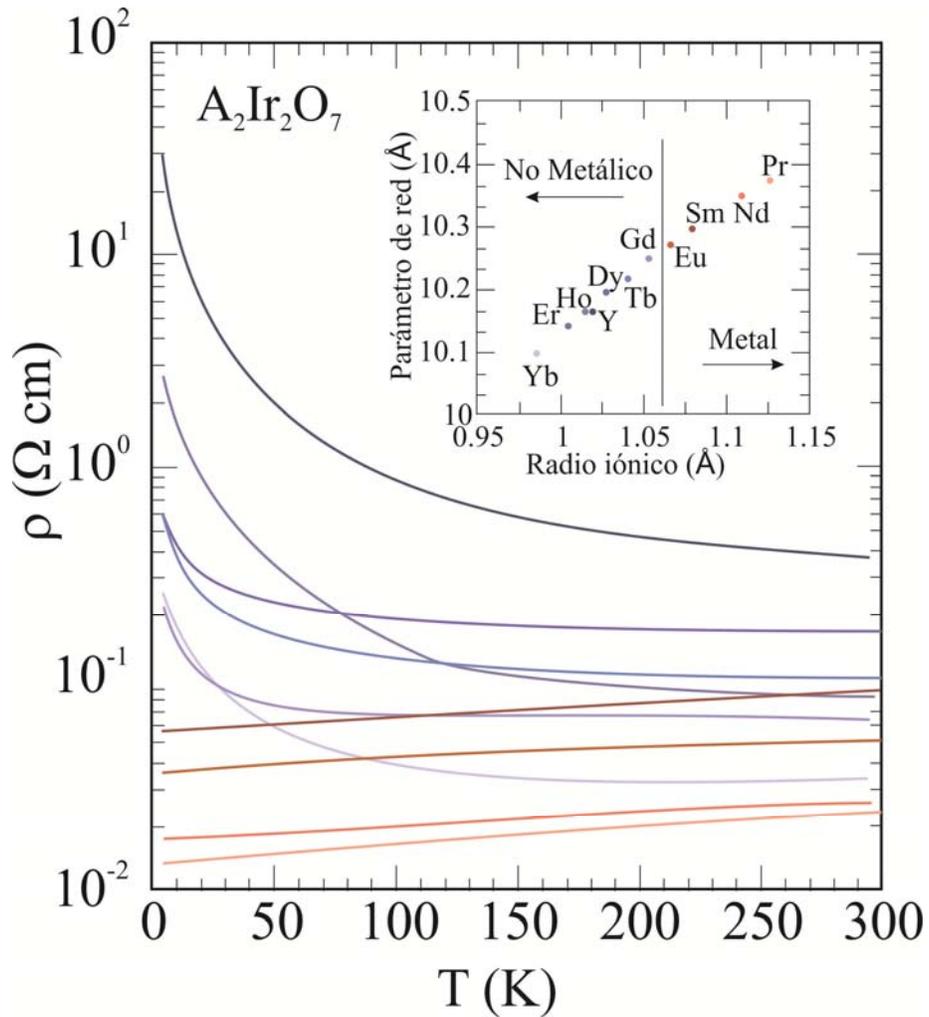
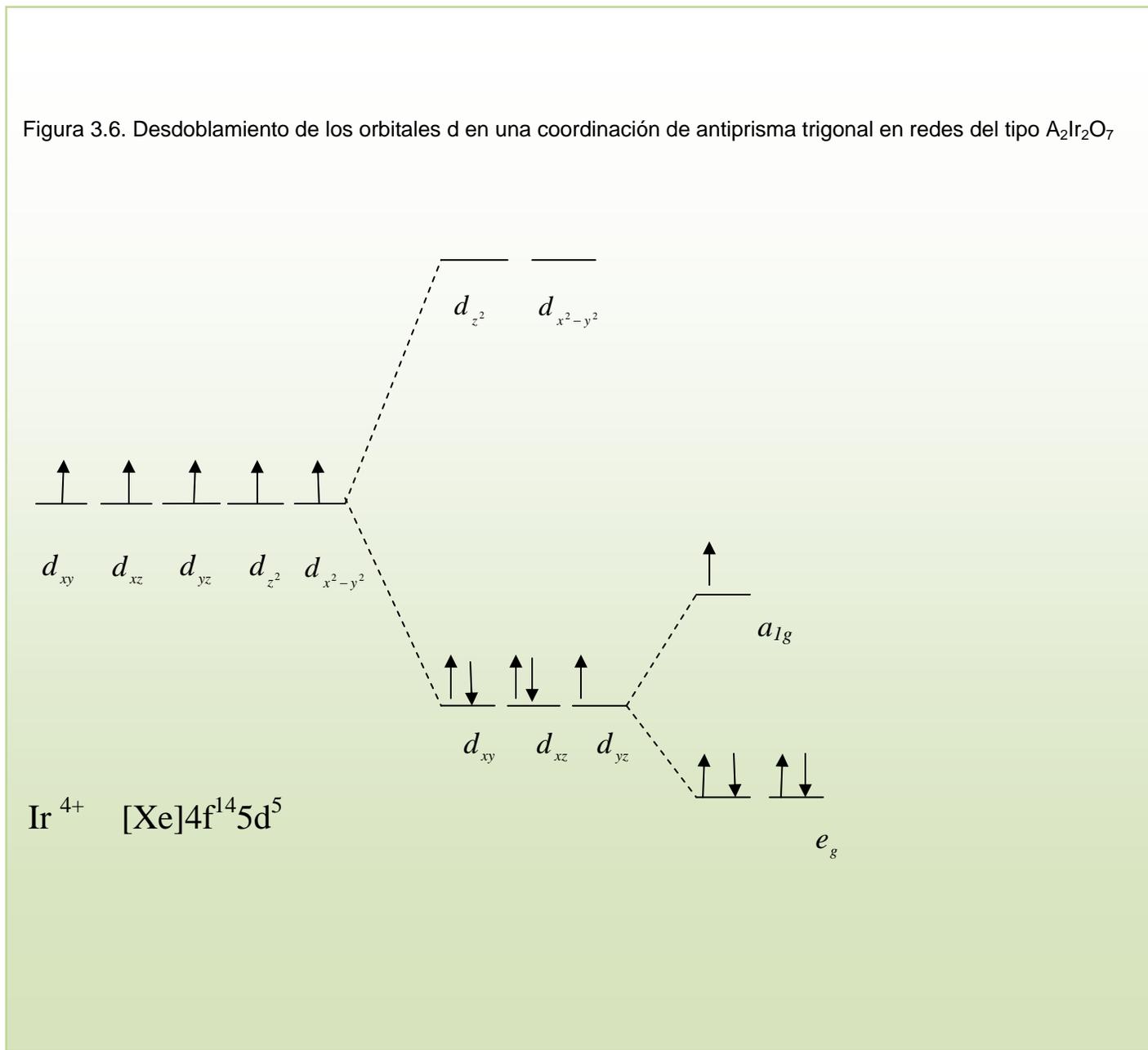


Figura 3.5 Resistividades eléctricas observadas para la serie de compuestos  $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $A$  = catión lantánido) como función de la temperatura. En el recuadro interno se muestra la relación entre el radio iónico del catión  $A$  y el parámetro de red con respecto al comportamiento eléctrico del material. En la escala de tonos azules se encuentran los no metálicos y en escala de tonos en café aquellos que presentan un comportamiento metálico.

Independientemente de la naturaleza del catión  $A$ , siempre que se conserve el hecho de que  $A$  sea un catión trivalente, el catión de  $\text{Ir}$  en la fórmula  $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  presentará un estado de oxidación  $4+$ , que en coordinación de antiprisma trigonal con los átomos de  $\text{O}48f$ , tendrá un llenado de orbitales descrito en la figura 3.6 <sup>[18]</sup>.

Figura 3.6. Desdoblamiento de los orbitales d en una coordinación de antiprisma trigonal en redes del tipo  $A_2Ir_2O_7$



En el diagrama del desdoblamiento de orbitales d, es de notarse que existe al menos un electrón que se encuentra desapareado por cada átomo de  $Ir^{4+}$ . Este hecho justifica lo propuesto por M. Avdeev y colaboradores, en donde asocian fuertemente el comportamiento eléctrico de los  $\alpha$ -pirocloro con el ángulo de enlace  $Ir - O48f - Ir$ , ya que la conductividad se modificará proporcionalmente con el cambio en éste ángulo pues el traslape orbital se modificará proporcionalmente a él.



## **Capítulo 4**

### **Propiedades magnéticas**

#### **Ordenamientos magnéticos**

Los compuestos fueron clasificados como diamagnéticos o paramagnéticos por Michael Faraday en 1845 cuando vio que un trozo de bismuto era repelido por un polo cualquiera de un imán, pero no fue sino hasta muchos años después que éste comportamiento magnético se comprendió en términos de la estructura electrónica.

Ahora sabemos que cuando se somete cualquier sustancia a un campo magnético externo, se produce una circulación inducida de electrones que da lugar a un momento magnético resultante que se opone al campo magnético aplicado.

Este fenómeno se presenta debido al efecto del diamagnetismo el cual se debe a aquellos electrones que se encuentran apareados dentro de la muestra, y ya que todos los compuestos tienen electrones apareados, el diamagnetismo es una propiedad universal de la materia; entonces, cuando una sustancia tiene solamente electrones apareados, su efecto predomina y el material se clasifica como diamagnético experimentando una leve repulsión frente a un campo magnético.

Por el contrario, el paramagnetismo es producido por la presencia de al menos un electrón desapareado, en donde su movimiento espín-orbital da origen a momentos magnéticos permanentes que tienden a alinearse con el campo magnético aplicado. Por ser predominante el efecto paramagnético, éste cancela cualquier repulsión entre el campo aplicado y los electrones apareados de la muestra. Sin embargo, el efecto paramagnético sólo se observa en presencia de un campo magnético externo ya que al estar éste presente los momentos magnéticos tenderán a alinearse en la dirección del campo magnético aplicado pero al retirar dicho campo, los momentos magnéticos de la muestra regresarán a su estado aleatorio debido a la energía térmica presente, entonces la muestra en si carecerá de momento neto; es decir, la suma de momentos magnéticos será igual a cero.

Cabe mencionar que cuando se aplica un campo magnético existirá una competencia entre la tendencia térmica hacia la aleatoriedad y la capacidad del campo para forzar la alineación, y en consecuencia, los efectos de orientación con el campo magnético aplicado disminuirán a medida que la temperatura aumenta.

Al someter cualquier sustancia a un campo magnético, el campo que se produce en el interior de la muestra será mayor o menor que el campo aplicado dependiendo de que el material sea paramagnético o diamagnético. Esta diferencia se ha representado como  $\Delta H$

$$\Delta H = B - H_0$$

Con  $B$  representando al campo inducido en el material mientras que  $H_0$  corresponde con la magnitud del campo magnético aplicado.

Dado lo anterior,  $\Delta H$  tomará valores negativos tratándose de una sustancia diamagnética ( $B < H_0$ ) y positivos tratándose de una sustancia paramagnética ( $B > H_0$ ). Con frecuencia la diferencia entre el campo magnético aplicado y aquel inducido se expresa en términos de la variable  $I$  (intensidad de magnetización) que se define como el momento magnético por volumen unitario, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$4\pi I = B - H_0$$

Al realizar el producto por  $1/H_0$  en ambos lados de la ecuación se obtienen las relaciones de  $I/H_0$  y  $B/H_0$  que son en esencia constantes para una sustancia en particular.

El término  $B/H_0$  denominado *permeabilidad magnética*, es la relación entre la densidad de las líneas de fuerza magnética en presencia de la muestra con respecto a la misma densidad cuando no está presente la muestra; en el vacío esta relación es igual a 1. El término  $I/H_0$  corresponde con la *susceptibilidad magnética por volumen unitario*  $\kappa$  que expresa el grado en el cual el material está magnetizado.

$$4\pi\kappa = \left( \frac{B}{H_0} - 1 \right)$$

Por lo que si  $\kappa < 0$  se está refiriendo a un material diamagnético pero si  $\kappa > 0$  entonces el material será paramagnético.

Experimentalmente se determina con frecuencia la *susceptibilidad específica* (o de masa),  $\chi$ , y ésta a su vez se relaciona con la susceptibilidad volumétrica mediante la densidad del material, ( $d$ ).

$$\chi = \frac{\kappa}{d}$$

Al realizar el producto entre la *susceptibilidad específica* y la masa molecular del compuesto se obtiene el valor de la susceptibilidad molar,  $\chi_M$ <sup>[19]</sup>.

La definición del término de susceptibilidad es importante ya que es una variable accesible experimentalmente hablando, y con base a ella, se pueden describir los distintos ordenamientos magnéticos.

El fenómeno de ferromagnetismo se ha observado principalmente en el hierro puro, cobalto, níquel y en aleaciones de estos metales entre sí, así como en gadolinio, disprosio y en algunos otros pocos materiales.

El ferromagnetismo se debe a una interacción intensa entre los electrones de una banda parcialmente llena del metal o entre los electrones localizados que forman momentos magnéticos en moléculas o átomos vecinos. Esta interacción, llamada interacción de intercambio, disminuye la energía de un par de electrones con momento de espín paralelos.

En estas sustancias, un campo magnético externo pequeño puede producir un grado alto de alineación de los momentos magnéticos, que en algunos casos, puede persistir incluso aunque no exista un campo magnetizante externo. Esto es debido a que los momentos magnéticos de los átomos de estas sustancias ejercen fuerzas intensas sobre sus vecinos de modo que en una pequeña región del espacio los momentos magnéticos están alineado unos con otros aún cuando no exista un campo externo. Esta pequeña región se define como dominio magnético. El tamaño de un dominio es normalmente microscópico y dentro del dominio todos los momentos magnéticos se encuentran igualmente alineados pero la

dirección de alineación varía de un dominio a otro, de modo que el momento magnético neto de un trozo macroscópico de material es cero en su estado normal<sup>[15]</sup>.

La mecánica cuántica predice la existencia de fuerzas dipolares en estas sustancias que no pueden ser explicadas mediante la física clásica. A temperaturas por encima de una temperatura crítica, denominada temperatura de Curie, la agitación térmica es suficiente para destruir esta alineación y los materiales ferromagnéticos se transforman en paramagnéticos.

En 1895 Pierre Curie encontró que la susceptibilidad paramagnética es inversamente proporcional a la temperatura absoluta, impulsado por la evidencia de la fuerte dependencia que existe entre el comportamiento magnético en materiales y las variaciones de temperatura:

$$\chi_M = \frac{C}{T}$$

La ecuación anterior se conoce como la ley de Curie, y las sustancias paramagnéticas magnéticamente diluidas la siguen bastante bien ya que presentan la característica particular de tener sus centros paramagnéticos bien separados unos de otros por átomos diamagnéticos. En materiales que no tienen dilución magnética, los espines desapareados de átomos vecinos pueden aparearse, este fenómeno es conocido como intercambio magnético, los materiales que presentan este fenómeno de intercambio en general pueden describirse mejor mediante la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_M = \chi_0 + \left( \frac{C}{T - \Theta} \right)$$

Donde  $\Theta$  es una constante que tiene unidades de temperatura y  $\chi_0$  la susceptibilidad independiente de la temperatura. Si los dipolos magnéticos que interaccionan en átomos vecinos tienden a asumir alineación paralela, se dice que la sustancia es ferromagnética. Por otra parte si existe la tendencia al ordenamiento antiparalelo de los espines desapareados, la sustancia se denomina antiferromagnética.

En cualquier material que presente intercambio magnético, la tendencia hacia la alineación de espines competirá con la tendencia térmica que favorece la aleatoriedad de éstos, sin

embargo en todos los casos habrá una temperatura por debajo de la cual predomine el intercambio magnético. A esta temperatura se le denomina temperatura de Curie ( $T_C$ ) cuando el tipo de intercambio que se presenta es ferromagnético y temperatura de Néel ( $T_N$ ) si es antiferromagnético.

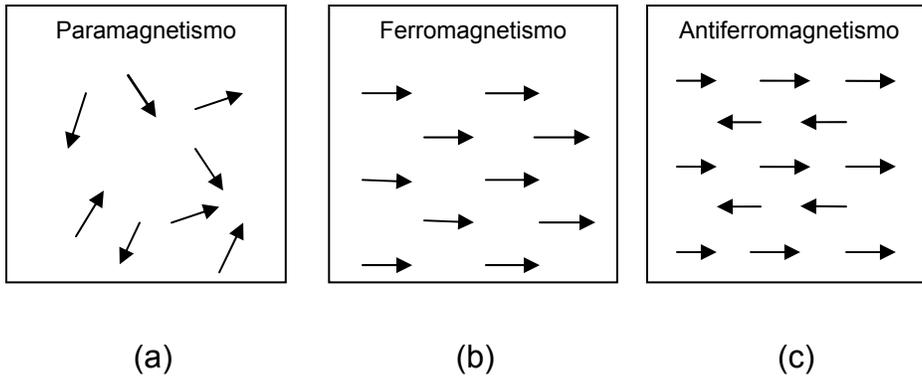


Figura 4.1 Esquema del ordenamiento magnético en materiales.

Los cambios de susceptibilidad a medida que la temperatura se reduce por debajo de  $T_C$  o  $T_N$  pueden ser bastante drásticos<sup>[19]</sup>, como se puede observar en la figura 4.2

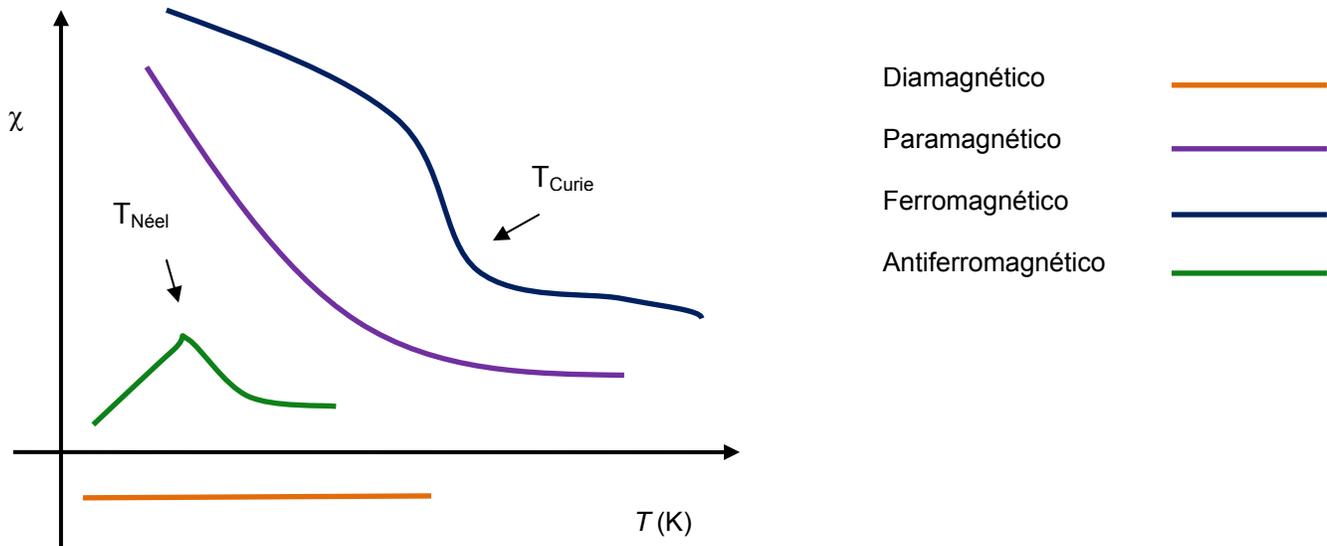


Figura 4.2. Comportamientos de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura. Las transiciones señaladas para el caso ferromagnético y antiferromagnético se producen a las temperaturas de Curie ( $T_C$ ) y de Néel ( $T_N$ ), respectivamente.

### **Frustración magnética y los $\alpha$ -pirocloro**

En redes periódicas con átomos magnéticos existe la tendencia general por adquirir una configuración de mínima energía que representa el estado fundamental del orden magnético; sin embargo, la existencia de interacciones antiferromagnéticas en topologías cristalinas particulares genera la presencia de más de una configuración magnética de mínima energía.

Considérese el caso de interacciones antiferromagnéticas en una red lineal, aquí los momentos de espín tenderán a alinearse en sentido opuesto al de su vecino magnético, tal y como se observa en la figura 4.3 (a); y si no existe algún otro factor que influya en el orden magnético, estaremos en presencia de un material magnéticamente ordenado con una única configuración de momentos magnéticos (estado de mínima energía).

Pero si se considera una red cristalina triangular con interacciones antiferromagnéticas, entonces los momentos magnéticos no podrán ordenarse favorablemente respecto a sus vecinos, figura 4.3 (b), ya que si se ordena favoreciendo la interacción antiferromagnética respecto a un vecino se entrará en conflicto respecto al otro vecino, y entonces, el sistema se frustra magnéticamente por geometría.

En el caso de las redes cristalinas tipo  $\alpha$ -pirocloro, que están formadas por redes tetraédricas, las energías de interacción entre los momentos magnéticos que se encuentran vecinos no pueden ser todas mínimas simultáneamente, entonces, lo que se minimiza es la energía entre las diferentes configuraciones magnéticas adquiridas; y es por ello que cuando se está frente este tipo de configuraciones se dice que la red presenta “frustración”.

La distribución espacial de los momentos magnéticos entre grupos vecinos es similar a la correlación que existe entre moléculas o átomos de un sólido o un líquido. Debido a esto, los materiales frustrados se comportan termodinámicamente como sólidos magnéticos llamados “hielos de espín”, líquidos magnéticos llamados “líquidos de espín” o vidrios magnéticos llamados “vidrios de espín”.

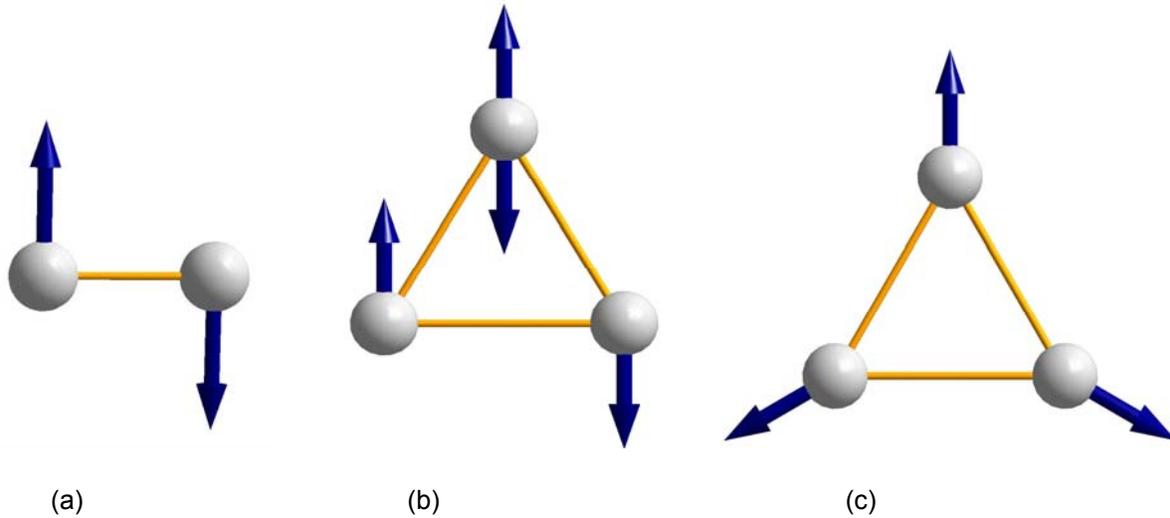


Figura 4.3 Ejemplos de posibles configuraciones que pueden adoptar los momentos magnéticos.

Es posible estimar el grado de frustración magnética por geometría a través de ajustes (figura 4.4) y determinaciones experimentales, particularmente con las temperaturas críticas ( $T_c$ ) donde se presentan transiciones asociadas a algún orden magnético, así como de una temperatura estimada por medio de un ajuste Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) que predice la temperatura crítica donde se encuentra una transición; es decir, la relación entre ellas es justamente la que se ha denominado como el factor  $f$ .

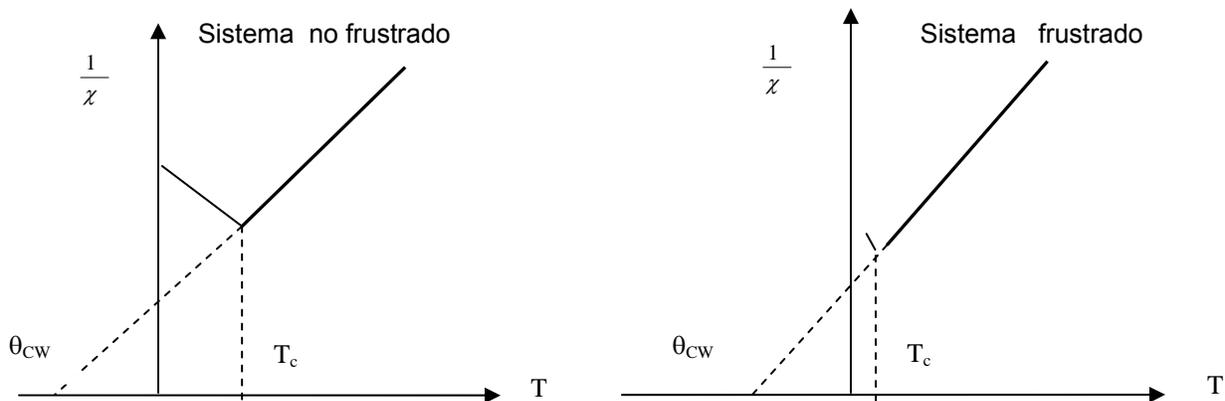


Figura 4.4. Compara las magnitudes en los valores de  $\theta_{CW}$  y  $T_c$  para un sistema frustrado magnéticamente y para uno que no lo está. Es de notarse que  $T_c \sim \theta_{CW}$  para un sistema que no presenta frustración mientras que para uno que si lo está  $T_c \ll \theta_{CW}$ .

$$f = -\frac{\theta_{CW}}{T_c}$$

Si el factor  $f > 1$  entonces el sistema se encuentra frustrado magnéticamente por geometría<sup>[20]</sup>.

Ahora, es un hecho que la descripción cristalográfica de un material se encuentra inevitablemente ligada con el comportamiento magnético en los materiales, y para el caso de las redes cristalinas  $\alpha$ -pirocloro se ha encontrado que existen al menos cuatro tipos de orden magnético que logran describir el fenómeno de frustración magnética por geometría:

- De largo alcance
- Vidrio de espín
- Hielo de espín
- Líquido de espín (paramagnetismo cooperativo)

El orden magnético de largo alcance se encuentra asociado a una configuración conocida como estructura magnética de  $109^\circ$  donde los momentos magnéticos de espín se ordenan alternadamente hacia adentro y hacia afuera en una geometría tetraédrica como se observa en la figura 4.5. Dicho orden tiene como resultado una suma de momentos magnéticos de espín igual a cero, y aunque en algunos sistemas  $\alpha$ -pirocloro se ha encontrado una pequeña distorsión en la dirección de los momentos magnéticos, se ha determinado que a pesar de no cumplir perfectamente con la estructura de  $109^\circ$  la suma total de momentos magnéticos sigue siendo igual a cero.

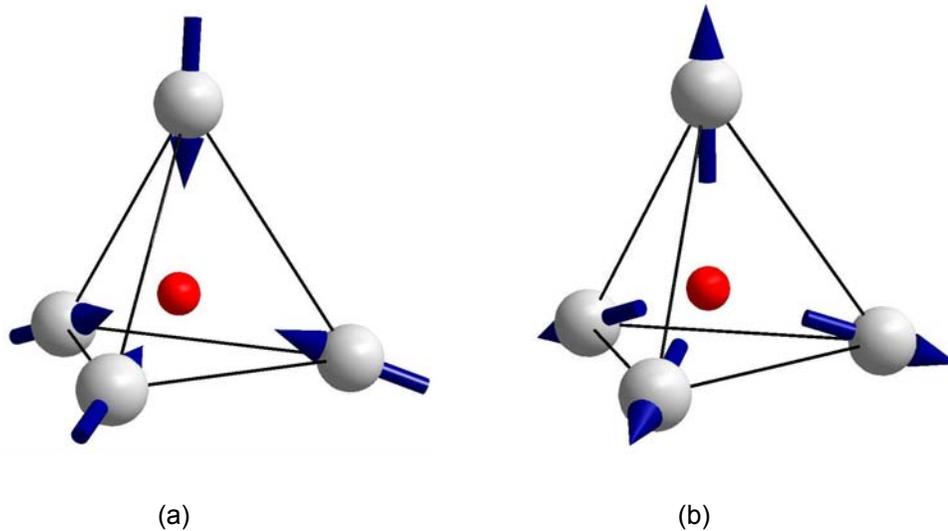


Figura 4.5 Configuración  $109^\circ$  en (a) se encuentran los momentos magnéticos de espín orientados hacia el interior del tetraedro y en (b) hacia el exterior.

Un vidrio de espín se caracteriza por no presentar un orden de largo alcance y presentar acoplamientos magnéticos fuertes cuando alcanza su temperatura crítica, que es justamente aquella donde presentan una transición magnética. A diferencia del orden magnético de hielo de espín y largo alcance, dicha transición no está definida por interacciones de intercambio antiferromagnéticas sino por el efecto térmico de “congelar” los momentos magnéticos de espín.

Por ello, para arreglos cristalinos  $\alpha$ -pirocloro existirán distintas configuraciones de momentos magnéticos de espín que tendrán pequeñas diferencias en el valor de su estado de mínima energía. A cada una de éstas configuraciones se les podrá asociar experimentalmente una temperatura de transición distinta, al realizar experimentos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura aplicando un campo magnético constante o siguiendo la dependencia de la susceptibilidad magnética al hacer variar el campo magnético y manteniendo una temperatura fija<sup>[21]</sup>.

Ahora, en el estado magnético conocido como hielo de espín los momentos magnéticos se encuentran distribuidos en una configuración espacial bien definida, ya que dos de los momentos de espín apuntan hacia el interior del tetraedro y los dos restantes hacia afuera (two in/ two out) (figura 4.6).

Ésta configuración de momentos magnéticos sigue la “regla del hielo” (que está basada en los estudios realizados por Linus Pauling en hielos de agua).

Al igual que el orden de largo alcance, el hielo de espín presenta una temperatura de transición asociada a interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético. Sin embargo, cuando coexisten distintos tetraedros en la misma red, como es el caso de los sistemas  $\alpha$ -pirocloro aquí estudiados, es probable que exista una resultante magnética; es decir, se tendrá una suma de momentos diferente de cero a causa de una dirección espacial preferencial. Pero independientemente del valor de la resultante magnética, los momentos magnéticos en cada tetraedro que conforma la red se ordena de acuerdo a la configuración característica de hielo de espín.

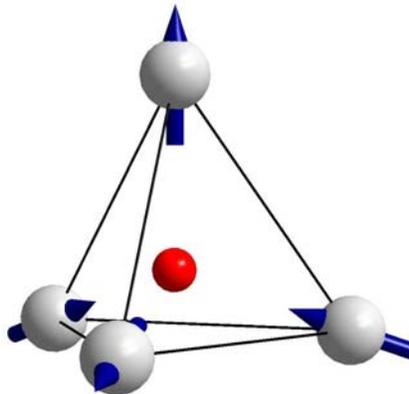


Figura 4.6. Configuración de los momentos magnéticos en un ordenamiento magnético tipo hielo de espín.

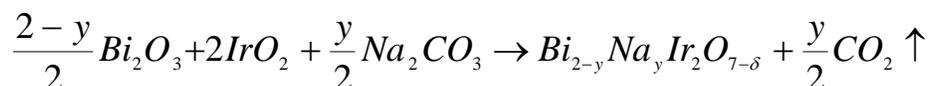
El último orden que se describirá es el de líquido de espín o de paramagnetismo cooperativo, que se caracteriza porque al realizar experimentos en FC (Field Cooling) o ZFC (Zero Field Cooling) y seguir la variación de susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura, no se observa una temperatura crítica asociada a una transición magnética que se pueda relacionar con algún tipo de acoplamiento magnético sea de corto o largo alcance.

Este comportamiento magnético se debe a que las interacciones de intercambio en los momentos magnéticos de espín y el efecto térmico de “congelar” dichos momentos resultan insuficientes para lograr que los momentos magnéticos de espín se acoplen o alcancen una transición magnética.

Dado el comportamiento descrito podría pensarse que un líquido de espín es un estado intermedio antes de llegar a un estado de frustración magnética pero no lo es, ya que para “romper” el estado de paramagnetismo cooperativo se requiere de grandes campos magnéticos externos<sup>[22]</sup>.

**Capítulo 5****Desarrollo experimental****Síntesis**

La síntesis de la muestra policristalina  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , se llevó a cabo mediante el método cerámico en estado sólido a altas temperaturas. Para ello, se preparó una mezcla siguiendo la estequiometría de la siguiente reacción química, partiendo de los reactivos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%) y  $\text{IrO}_2$ .



En un mortero de ágata, se realizaron moliendas hasta la homogenización, utilizando acetona como medio de dispersión, explorando las composiciones:

$y = 0$	$y = 0.1$	$y = 0.2$	$y = 0.3$	$y = 0.4$	$y = 0.5$
$\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$

La mezcla de reactivos se pastillaron a 1GPa de presión y se colocaron en una navecilla de alta alúmina donde fueron sometidas a condiciones de reacción iguales, siguiendo las etapas de síntesis establecidas que se muestran en la tabla 3.1, utilizando una mufla Furnace 47900.

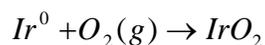
Tabla 3.1. Condiciones de reacción

Etapa	T (°C)	Tiempo (h)
1	600	12
2	800	24
3	1050	48

Es de vital importancia asegurarse de realizar el proceso de molienda al pasar por las diferentes etapas de tratamiento térmico propuestas, así como la preparación de pastillas para

cada una de las composiciones, con el propósito de favorecer la homogenización de las fases y una síntesis eficaz.

En el caso particular del reactivo  $\text{IrO}_2$ , este se obtuvo a partir de Ir metálico por medio de una reacción de oxidación total<sup>[23]</sup>.



Experimentalmente, la reacción de oxidación se consiguió haciendo pasar una corriente saturada de  $\text{O}_2$  a través del Ir en un sistema acoplado a una mufla tubular empleando un tubo de cuarzo. Dicho sistema se llevó hasta una temperatura de 1150 Celsius durante 12 h consecutivas, observándose cambios relativamente notables en la coloración del material ya que el Ir es de un tono grisáceo mientras que el  $\text{IrO}_2$  presenta un tono negro-azulado. Para tener la certeza de que el producto obtenido fue  $\text{IrO}_2$  se realizó un análisis por difracción de rayos X como se presenta en el gráfico 5.1.

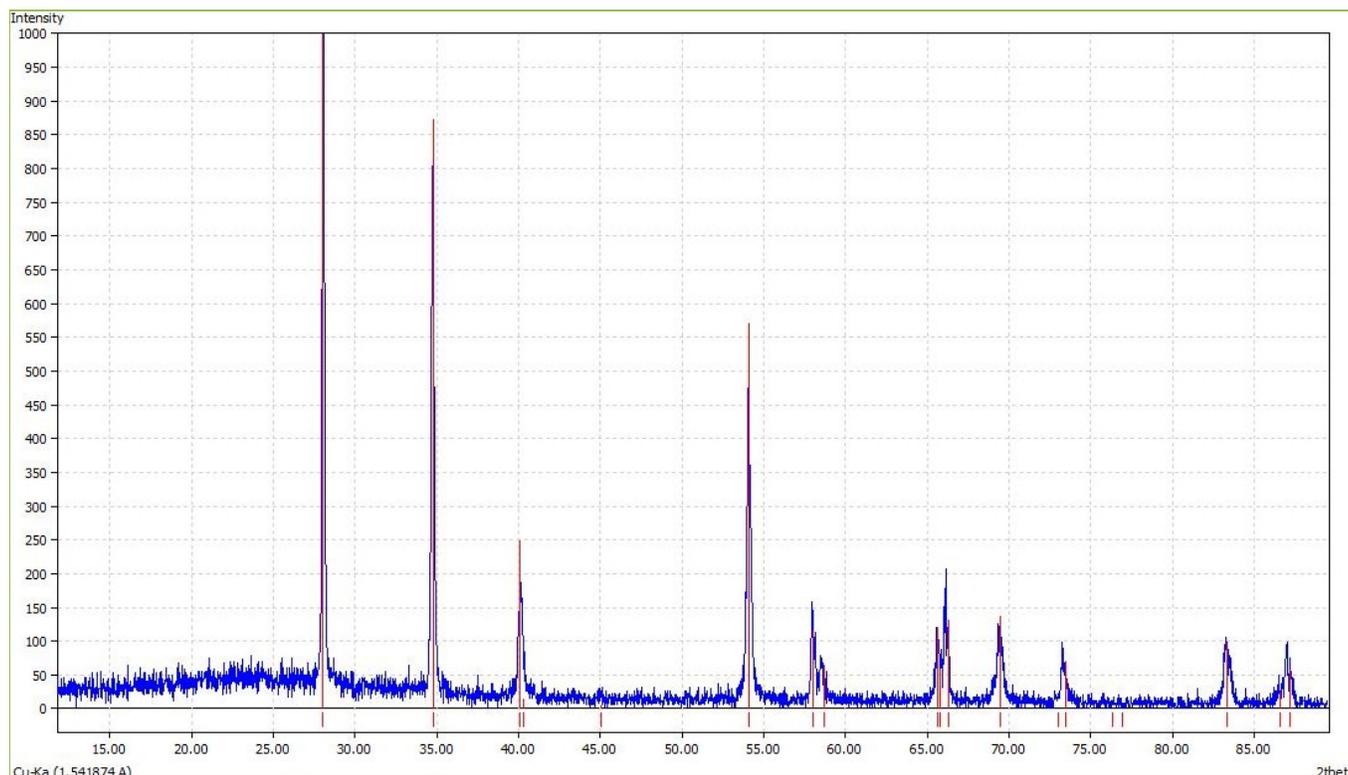


Gráfico 5.1. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{IrO}_2$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

### **Caracterización estructural.**

Ya que se obtiene un polvo cristalino, un estudio de difracción de rayos X resulta experimentalmente adecuado y fundamental para dilucidar la presencia de impurezas o restos de los reactantes y para evaluar la pureza del sistema.

La obtención de dichos difractogramas se realizó utilizando un difractómetro D-5000 Siemens con tubo de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.541874$  Å) y un filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffract A. T., V.3.3. Los difractogramas se obtuvieron con una variación angular de 2 a 90 grados en escala  $2\theta$  y una corriente de trabajo de 35 mA con un voltaje de 30 kV, en modo de transmisión ó geometría Debye-Scherrer.

En cuanto a la velocidad de barrido, ésta se realizó en forma continua estableciendo que cada 11 s el detector avance 0.02 en la escala  $2\theta$ .

Una vez obtenidos los difractogramas, mediante la base de datos *International Centre for Diffraction Data* incluida en el software Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*), se corroboró la obtención de los  $\alpha$ -pirocloro Bi $_{2-y}$ Na $_y$ Ir $_2$ O $_{7-\delta}$  por comparación con las posiciones, en escala  $2\theta$ , de las reflexiones de Bragg asignadas para sistemas isoestructurales anteriormente reportados.

Sin embargo es la única información que se puede obtener directamente a través de dichos difractogramas, y dado que no es posible realizar una caracterización precisa del sistema cristalino de forma directa, es decir, determinar parámetros de red, posiciones atómicas, factores de dispersión y ocupación; se utilizó el ajuste por mínimos cuadrados o análisis de Rietveld usando la paquetería GSAS (General Structure Analysis System).

### **Caracterización eléctrica**

Antes de realizar las mediciones eléctricas fue necesario someter las muestras a un tiempo de sinterizado de aproximadamente de 12 h y temperatura de 1000 °C, con el propósito de hacer más sencilla su manipulación sin que sufrieran fracturas. Las muestras originalmente correspondían a una geometría cilíndrica, debido a esto debieron ser cortadas de manera que

adoptaran la forma regular, de un paralelepípedo recto. Para realizar dichos cortes se utilizó una plumilla de carburo de silicio.

El procedimiento a seguir para realizar las mediciones de la resistividad eléctrica con respecto a la temperatura en un intervalo de 20 – 300 K, fue utilizando la llamada técnica de cuatro terminales (o cuatro puntas), la cual se ejemplifica en la figura 5.1. Para indicar las dimensiones de la pastilla se utilizaron los parámetros  $a$  y  $b$ .

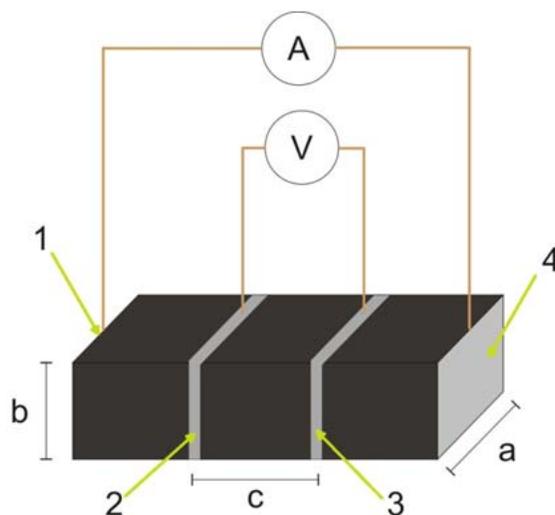


Figura 5.1. Distribución de las 4 terminales y dimensiones asignadas para las muestras de  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$

La técnica consiste en adherir 4 terminales de alambre de cobre a la muestra usando una suspensión de plata metálica soportada en metil isobutil cetona.

A través de las puntas 1 y 4 se hace pasar una corriente eléctrica a la muestra, mientras que de acuerdo a las puntas señaladas como 2 y 3, situadas a una distancia fija  $c$ , se mide la caída de potencial,  $V$ , que ocasiona el paso de corriente, y de esta manera, se establecen los valores de la resistencia en la muestra.

Las mediciones se realizaron con un generador amplificador de señales (Lock-in, modelo 5209) que tiene un osciloscopio incluido, ajustado a 77 Hz, induciendo una corriente alterna al sistema, con el objetivo de disminuir la cantidad de energía disipada en forma de calor, debido al ya discutido efecto Joule.

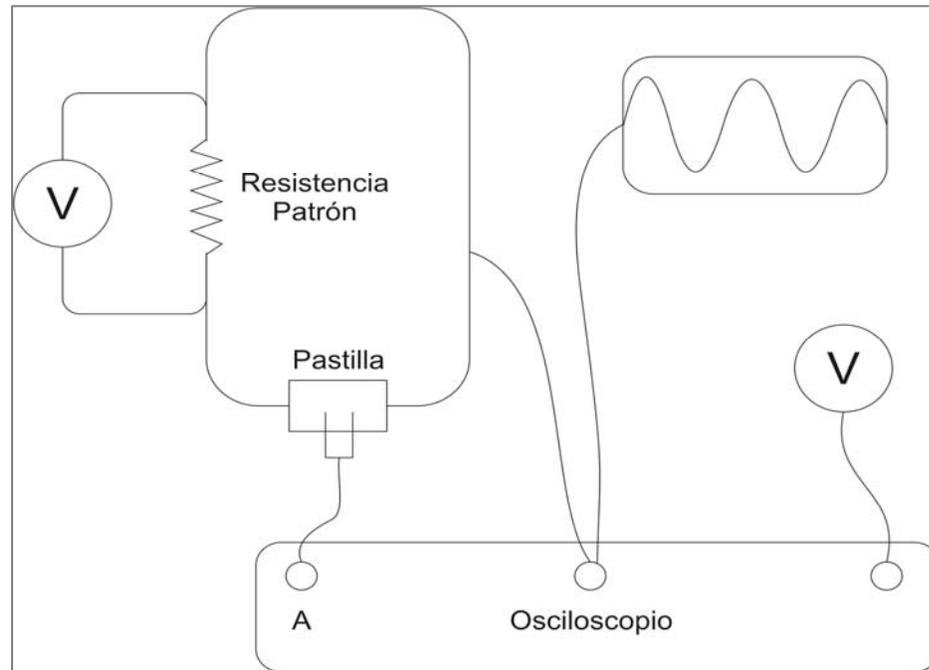


Figura 5.2. Esquema representativo de cómo fueron acopladas las pastillas para poder seguir las caídas de potencial en función de la temperatura (20 – 300 K).

En la figura 5.2 se muestra a grosso modo un esquema de la forma en que se estableció el circuito para realizar las mediciones en corriente alterna. Como se observa en dicha figura, fue utilizada una resistencia patrón de  $1000 \Omega$  que sirvió como referencia para calcular la resistencia que presentan los compuestos al paso de la corriente; el multímetro que se encuentra conectado al generador amplificador de señales siguió las caídas de potencial respuesta de la muestra de acuerdo a los cambios de temperatura, mientras que el multímetro conectado en paralelo a la resistencia patrón, detecta el voltaje que el generador manda a la muestra analizada.

Para alcanzar una temperatura de 20 K se utilizó un refrigerador de ciclo cerrado de Helio (APD cryosystems) que se encuentra acoplado a diodos de silicio calibrados, que permiten monitorear la temperatura a través de la caída de potencial en función de los cambios de la temperatura inducida<sup>[24]</sup>.

Los valores de temperatura y voltaje fueron recolectados en un ordenador personal a través de la plataforma LabVIEW Development System, el cual es un sistema de control de medida

que a través de un diagrama de flujo, cables e íconos gráficos, permite visualizar fácilmente los resultados. Para el análisis de los resultados obtenidos se utilizaron los módulos de ajuste de datos contenidos en la versión 6.0 del paquete comercial Origin (Microcal).

### **Caracterización magnética**

Para conocer el comportamiento y propiedades magnéticas de los compuestos  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , se realizaron mediciones de magnetización a través de un magnetómetro dotado de un sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*) Quantum Design MPMS (*Magnetic Property Measurement System*), que es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de la magnetización ( $M$ ) y susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de pequeñas muestras en un amplio intervalo de temperatura (1.7 – 300 K) y campos magnéticos aplicados (0 – 5 T)<sup>[25]</sup>.

En todas las mediciones realizadas se impuso un intervalo de temperatura entre 2 - 300 K con un campo magnético externo aplicado de 0.1 T.

Cuantificar la masa de las muestras fue relevante para este tipo de determinaciones ya que los valores de susceptibilidad magnética dependen inversamente de los valores de la masa, sin embargo la geometría y dimensiones de éstas ya no fueron factores determinantes.

El procedimiento experimental es sencillo ya que las muestras se colocan en el interior de una cápsula para procurar que permanezca inmóvil durante el proceso de medición y ésta se introduce en el sensor SQUID, inicializándose la secuencia de medición.

En un inicio se disminuye la temperatura de las muestras en ausencia de un campo magnético hasta llegar a los 10 K, y posteriormente, hasta los 2 K. Una vez alcanzado el equilibrio térmico en esta temperatura, se aplica un campo magnético externo que permanecerá constante a lo largo de todo el proceso de medición. Establecidas las condiciones anteriores, temperatura y campo magnético, se inicia medición incrementando la temperatura hasta llegar a los 300 K (modalidad ZFC, Zero Field Cooling). Alcanzados los 300 K, se realiza el descenso de la temperatura hasta alcanzar nuevamente los 2 K, con el campo magnético aplicado (modalidad FC, Field Cooling).

## **Capítulo 6**

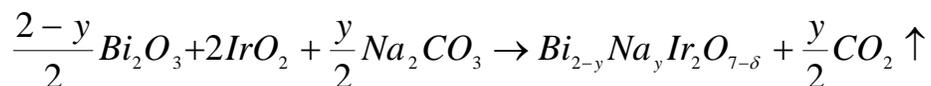
### **Discusión de resultados**

A continuación se presentan los resultados obtenidos a través de las técnicas experimentales y metodologías ya descritas en el capítulo 5, por medio de gráficos, tablas y figuras, con su respectiva discusión. Y para ello, los resultados y su discusión se han organizado en tres apartados:

- Caracterización estructural. Particularidades de la síntesis, resultados encontrados por medio del refinamiento de Rietveld y en base a ellos la descripción de la estructura cristalina para cada compuesto.
- Propiedades de transporte eléctrico. Descripción del comportamiento eléctrico encontrado en cada compuesto a través de los cambios observados en la resistividad de los compuestos en función de la temperatura.
- Propiedades magnéticas. Se sustenta a través de resultados de variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, la frustración magnética por geometría y análisis del comportamiento magnético de los  $\alpha$ -pirocloro aquí descritos.

### **Caracterización cristalográfica**

Se realizó la síntesis a través del método convencional de estado sólido o de altas temperaturas, de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción anterior se realizó siguiendo la estequiometría que permita la formación de 6 compuestos, que perteneciendo al sistema  $Bi_{2-y}Na_yIr_2O_{7-\delta}$ , estén dentro del intervalo de composiciones de  $0.0 \leq y \leq 0.5$ .

Una vez pesadas las cantidades estequiometrias de cada reactivo y terminado el ya mencionado ciclo de síntesis: tratamiento térmico (600, 800 y 1050 °C), molienda y pastillado,

se templaron las muestras a temperatura ambiente y se realizó un proceso de sinterizado que facilitará la manipulación de los compuestos sintetizados para su caracterización.

Previo al proceso de sinterizado, se obtuvieron los correspondientes patrones de difracción de rayos X en las muestras policristalinas bajo la modalidad de transmisión (geometría Debye-Scherrer). La razón de elegir ésta modalidad y no la convencional de reflexión (geometría Bragg-Brentano) tiene sustento en la cantidad de producto obtenido para cada uno de los compuestos (aproximadamente de 0.2 gramos).

En los gráficos 6.1 al 6.6 se comparan los patrones de difracción experimentales obtenidos para las composiciones  $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$  con lo reportado en la base de datos cristalográficos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) No. 89-0580 para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ , con ayuda del software computacional Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*).

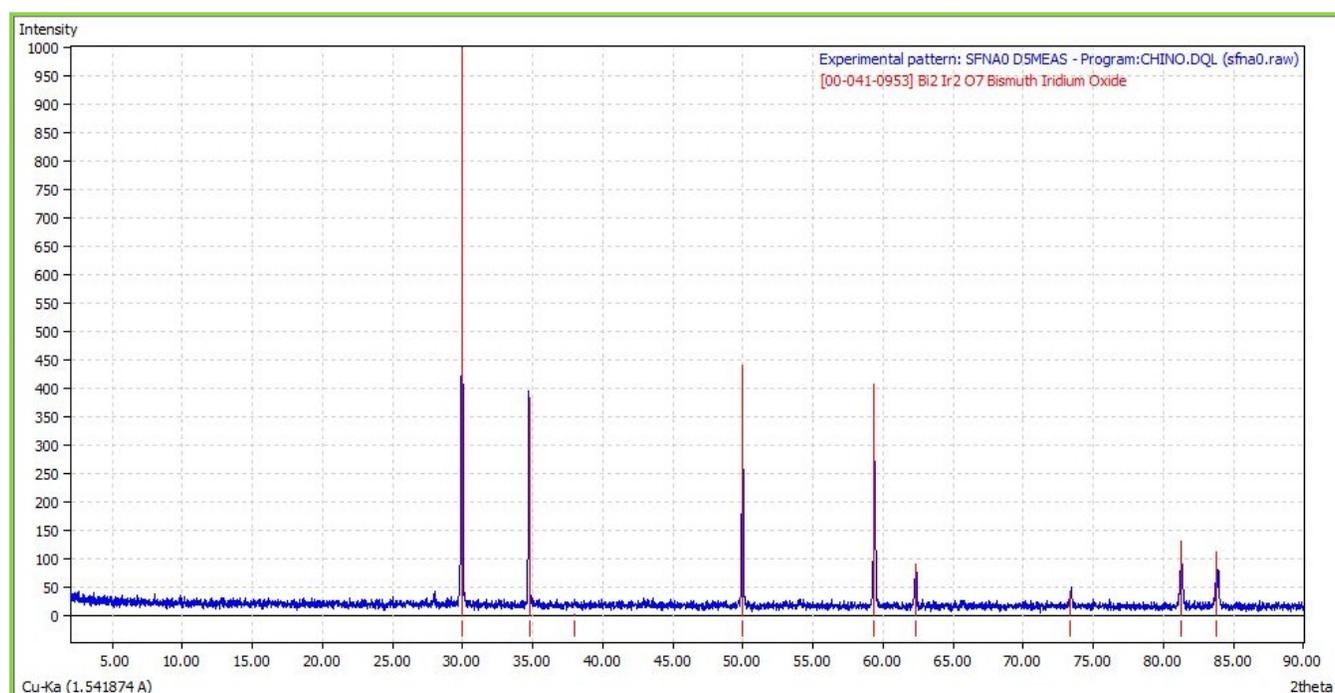


Gráfico 6.1. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

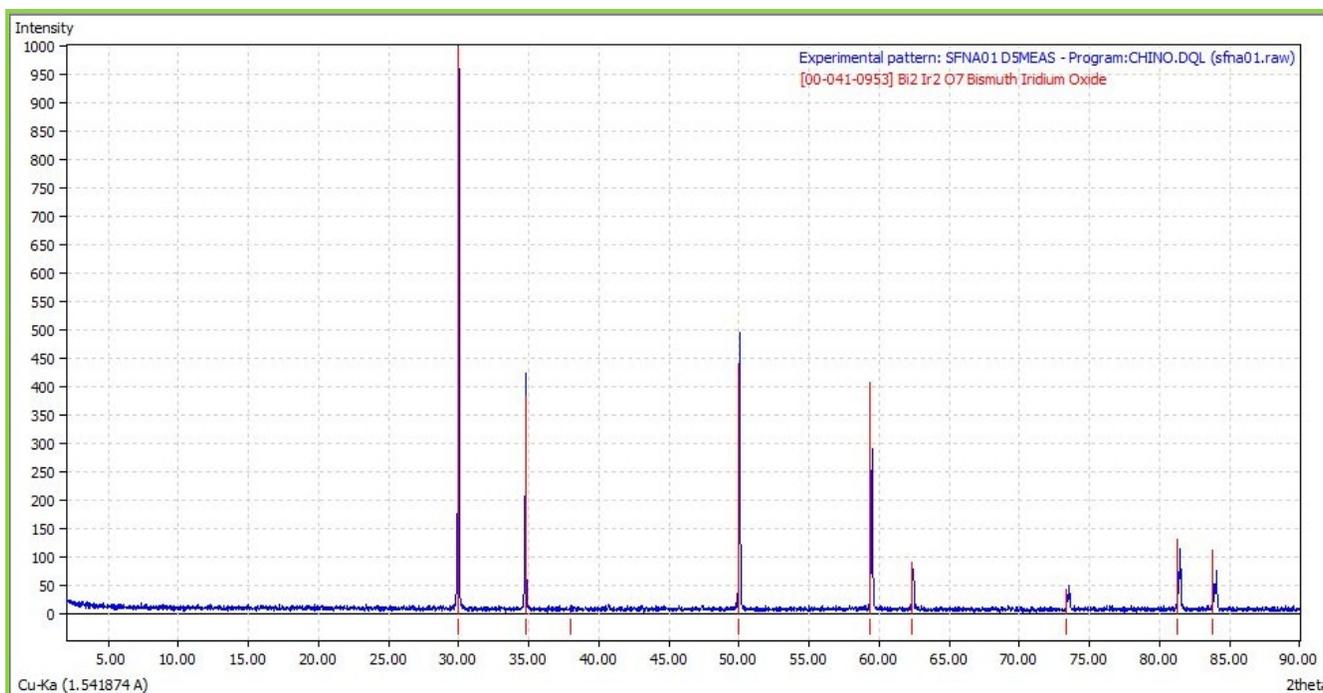


Gráfico 6.2. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

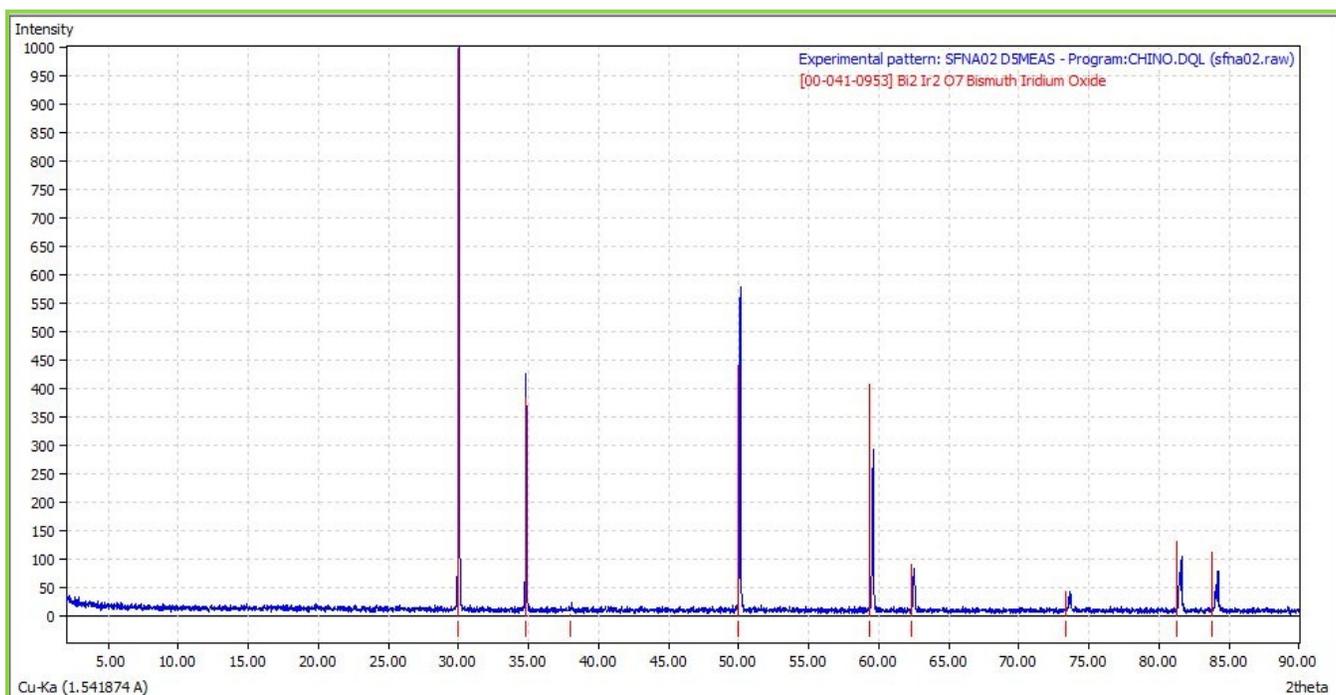


Gráfico 6.3. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

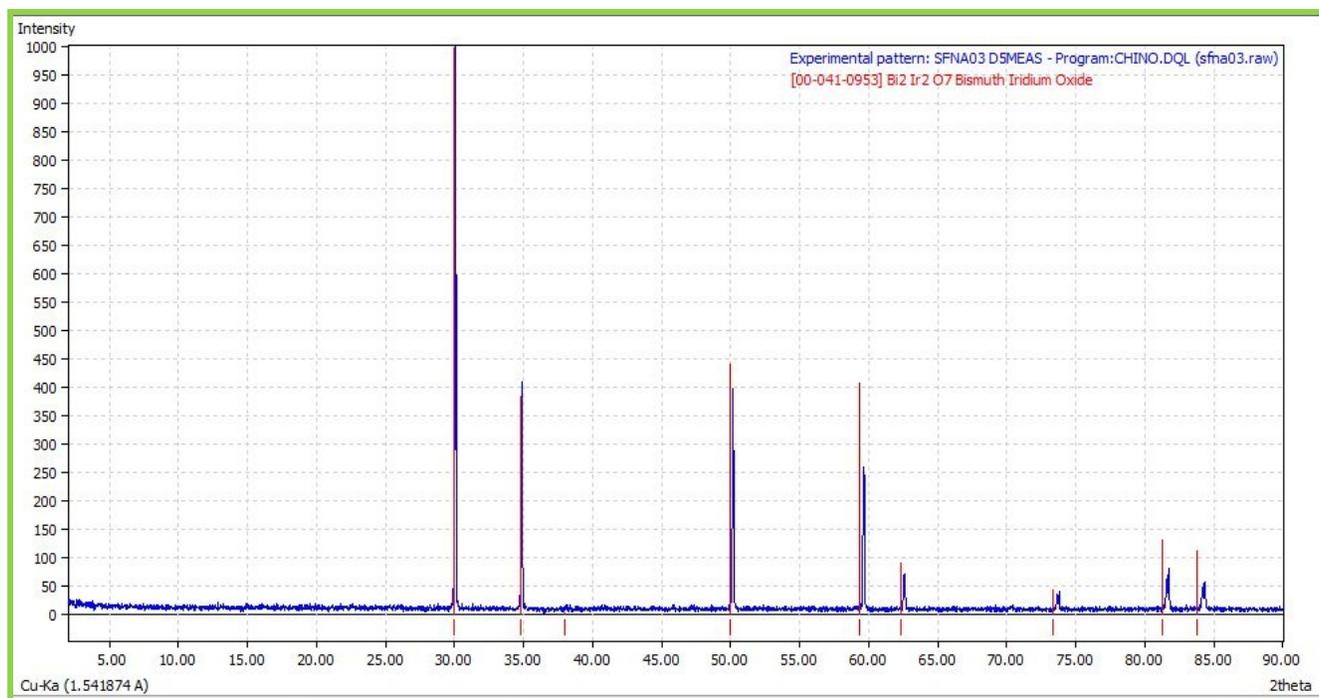


Gráfico 6.4. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

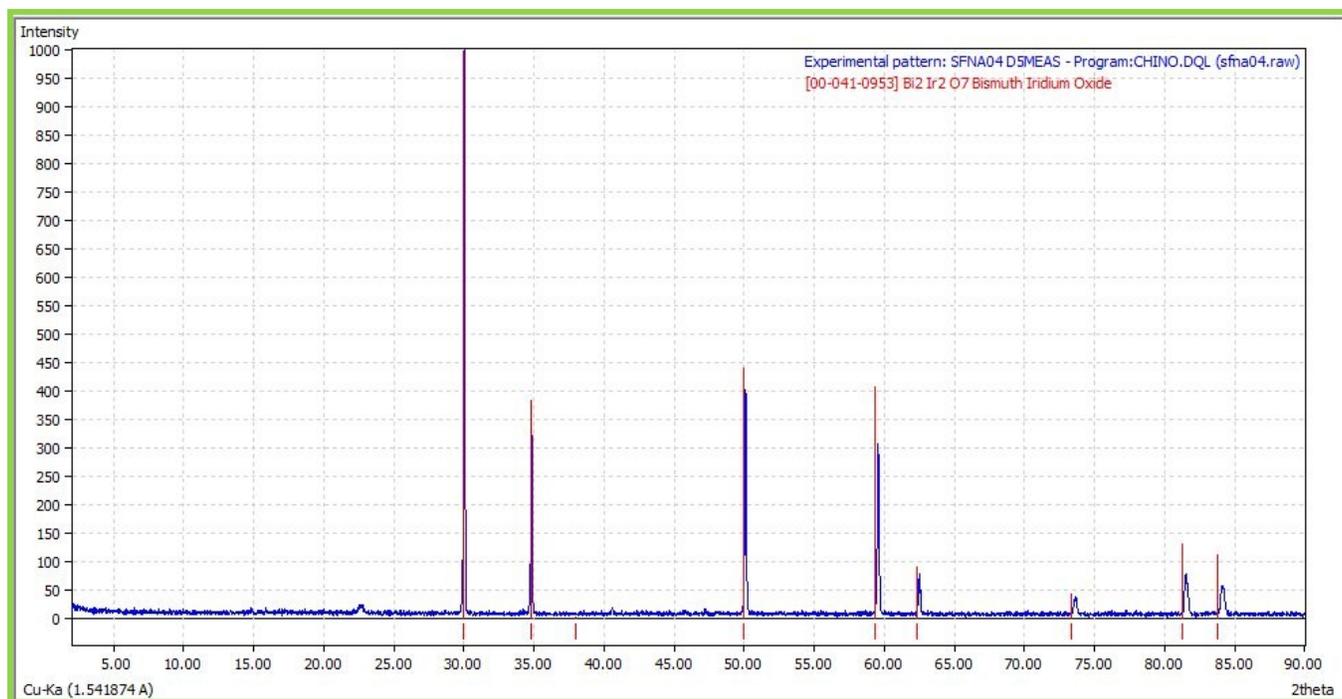


Gráfico 6.5. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

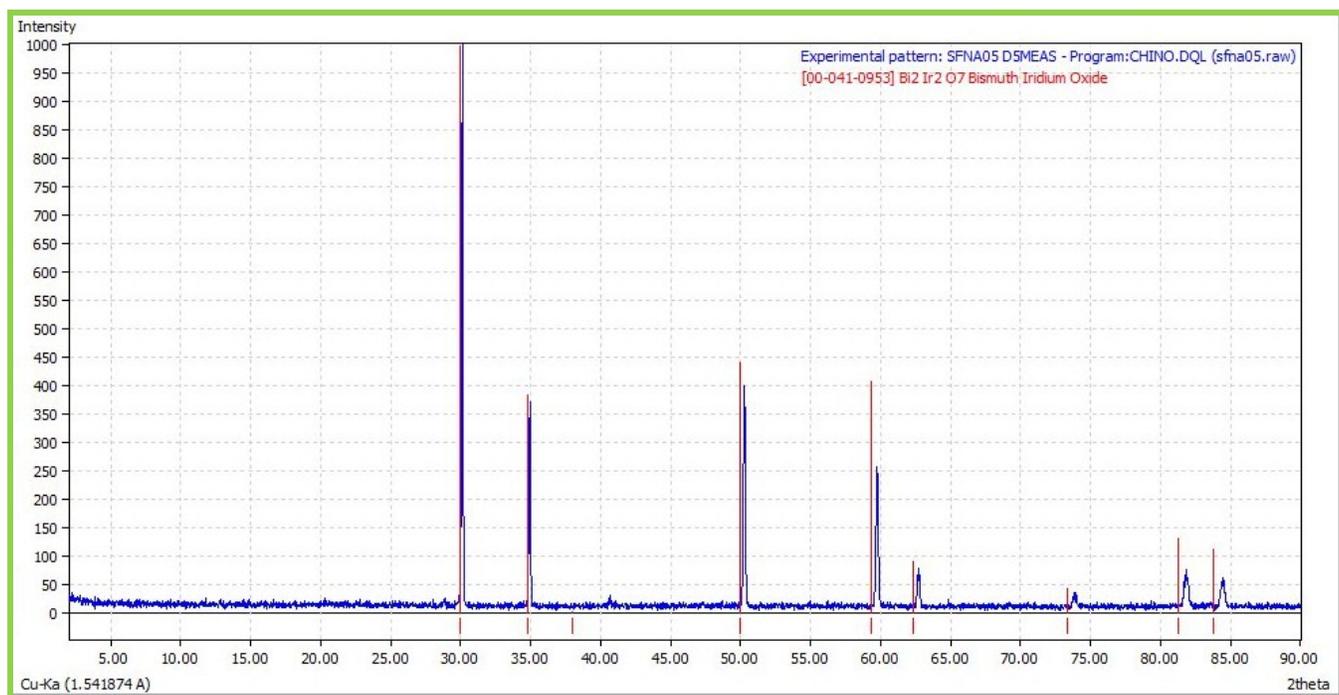


Gráfico 6.6. Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . En rojo aparece el patrón de difracción reportado y en azul el experimental.

En todos los casos (6.1-6.6) se observa, considerando el criterio de detección de difracción de rayos X (~ 5% de fase) que no existen impurezas en el sistema (vestigios de los reactantes, fases intermedias o productos alternos).

Tabla 6.1. Descripción del sistema  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  reportado

2θ	hkl	d (Å)	Intensidad
29.98	222	2.9809	1000
34.75	400	2.5815	386.3
37.98	331	2.3689	6.0
49.96	440	1.8254	443.4
59.37	622	1.5567	410.4
62.30	444	1.4904	94.0
73.35	800	1.2908	47.0
81.21	662	1.1845	134.1
83.79	840	1.1545	115.1
94.03	844	1.0539	83.0

Particularmente, se observa que las reflexiones de Bragg más destacadas, para el compuesto de referencia  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ , se encuentran ubicadas en valores de  $2\theta$  e intensidad citados en la tabla 6.1, donde se puede observar que para el sistema  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  la difracción más intensa se encuentra ubicada en un valor cercano a los 30 grados, en escala  $2\theta$ , la cual tiene asociados los índices de Miller,  $hkl$ , (222).

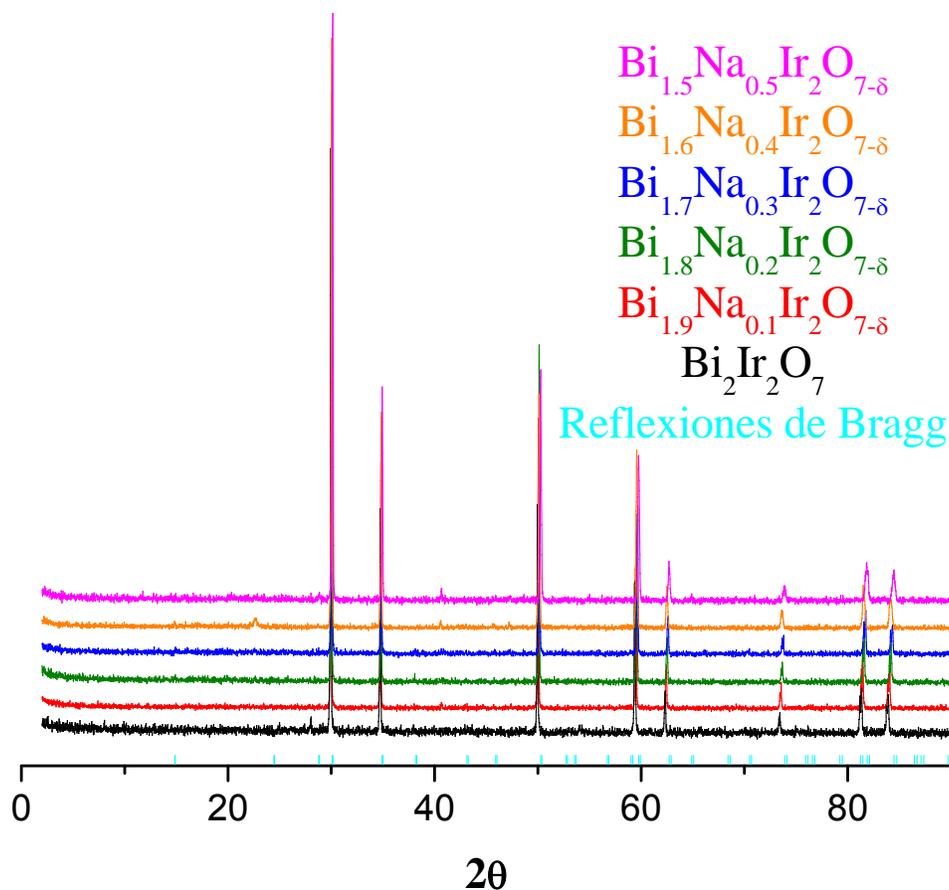


Gráfico 6.7. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$   $0.0 \leq y \leq 0.5$

Como se puede observar en los difractogramas compilados en el gráfico 6.7, los seis sistemas son isoestructurales al  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ , es decir, se confirma que pertenecen al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  que se ha indicado como el descriptor de la celda cristalina de los  $\alpha$ -pirocloro.

Por otra parte, cuando se analiza con mayor detalle el patrón de difracción como función del contenido de Na, se puede observar que existe un ligero desplazamiento de la difracción de mayor intensidad (gráfico 6.8).

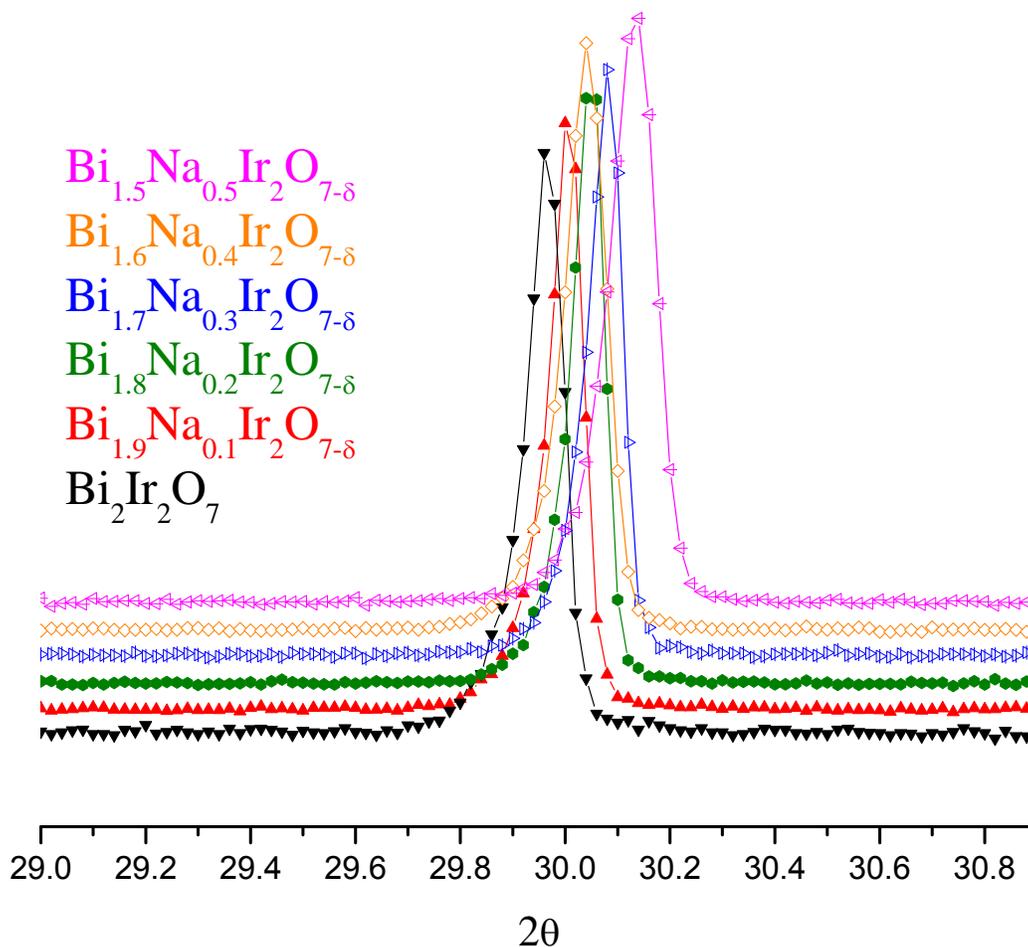


Gráfico 6.8. Desplazamientos de la difracción de mayor intensidad.

De acuerdo con la ley de Bragg se encuentra que el valor  $d$  (relacionado con la distancia interplanar), depende inversamente del valor asociado al ángulo  $\theta$ , por lo que al aumentar el valor del ángulo de la difracción de mayor intensidad, se espera que la distancia interplanar disminuya, y como consecuencia, el parámetro de red cristalina sufrirá una reducción.

En el caso de nuestros compuestos, se observa que la difracción de mayor intensidad se desplaza hacia ángulos mayores en la escala  $2\theta$  conforme incrementa la concentración de Na, y por consiguiente, disminuirá el volumen de la celda cristalina. Cabe resaltar que existe una notable discrepancia para el compuesto con  $y = 0.4$ , ya que el valor de  $2\theta$ , en el que aparece la mayor difracción, es menor que el correspondiente al compuesto con  $y = 0.3$ . (Gráfico 6.8 y 6.9).

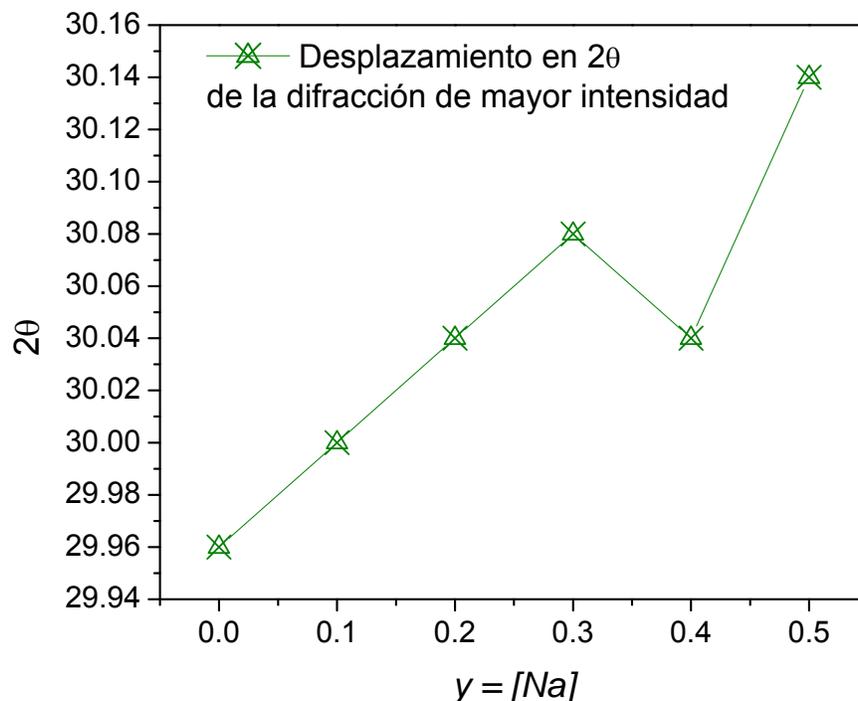


Gráfico 6.9 Valores en escala  $2\theta$ , asociados a los máximos de la difracción más intensa en función de la concentración de Na.

Después de constatar que los compuestos  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  cumplen con la descripción asociada a un sistema tipo  $\alpha$ -pirocloro, se realizó un análisis estructural por el método de Rietveld con el objetivo de dilucidar las modificaciones que ocasiona la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Na}^+$ .

Para fines de refinamiento se utilizaron, como referencia de partida, los resultados cristalográficos reportados por Brendan J. Kennedy para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

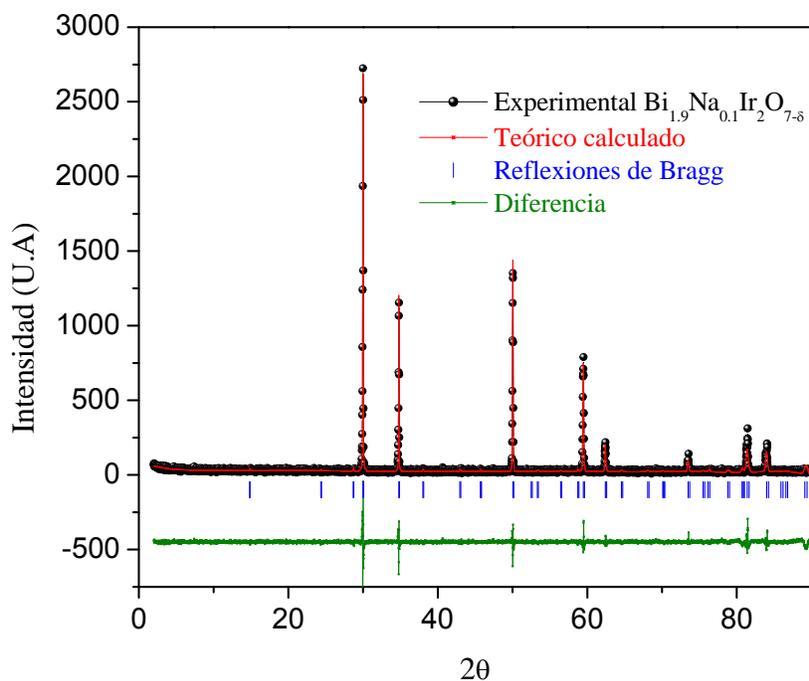
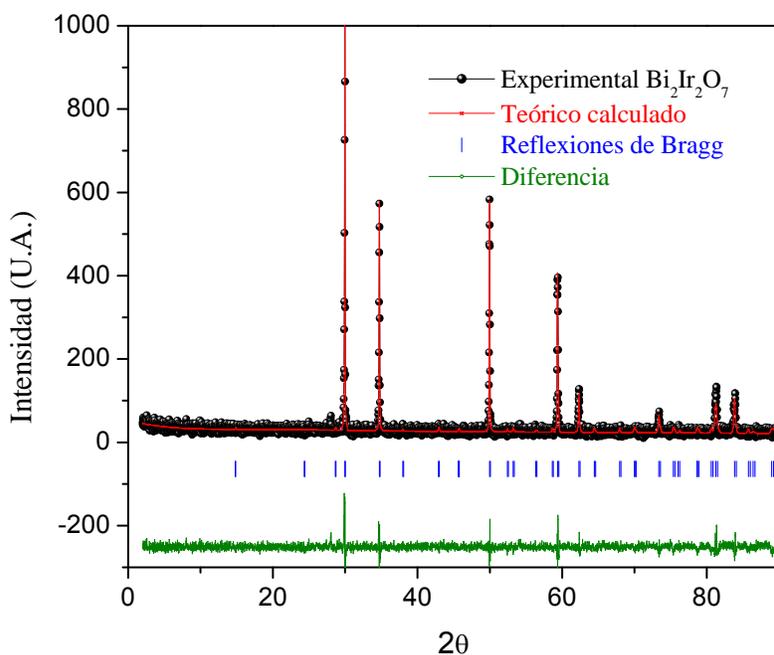
a) Parámetro de red 10.3256 (1) Å.

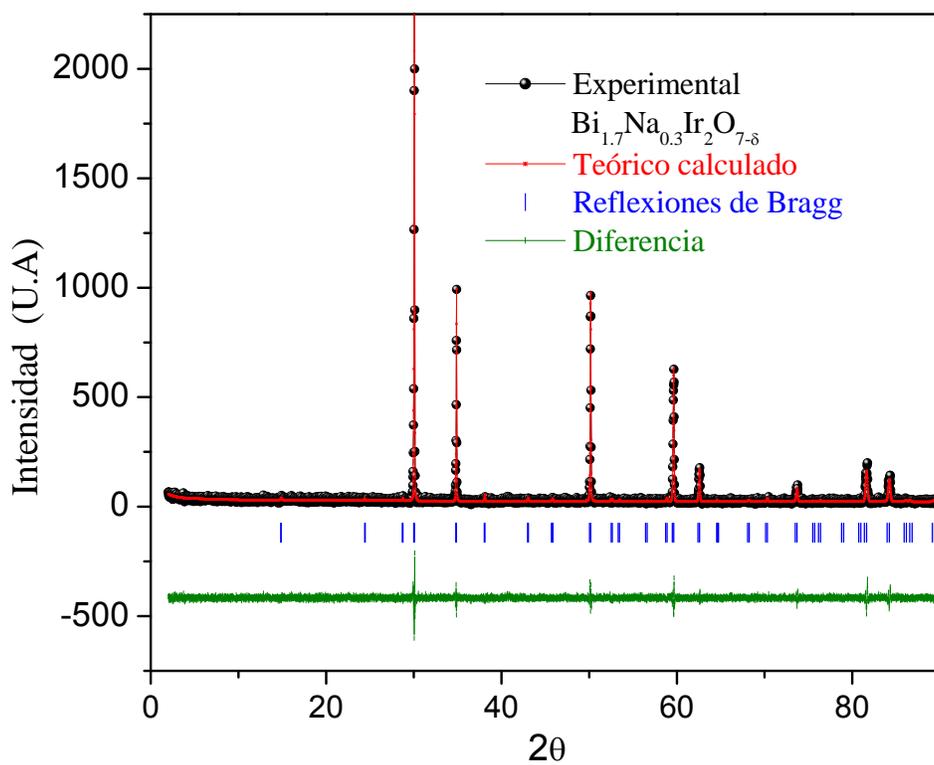
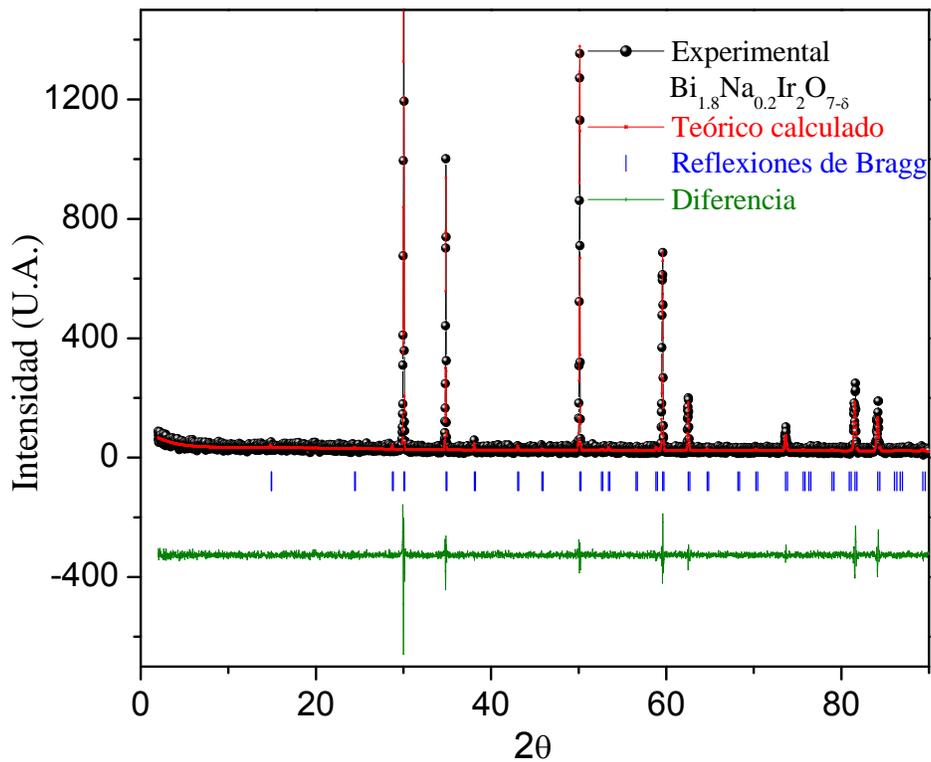
b) Sitios cristalográficos  $\text{Ir}$  (0, 0, 0),  $\text{Bi}$  ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ),  $\text{O48f}$  (0.32985,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ),  $\text{O8b}$  ( $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8}$ )

En cuanto a la herramienta computacional se utilizó la paquetería GSAS (*General Structure Analysis System*), con una función tipo Shifted Chebyshev de dieciseisavo orden para describir el fondo de cada difractograma y una función pseudo-Voigt con intersección asimétrica de Finger-Cox-Jephcoat para describir la forma de las difracciones. El propósito de refinar bajo estas condiciones, es el de minimizar las desventajas que implica haber obtenido

los difractogramas con la geometría Debye-Scherrer y no con aquella convencional del tipo Bragg-Brentano<sup>[26]</sup>.

A continuación se encontrarán los resultados gráficos obtenidos en el refinamiento de Rietveld, que son de gran importancia ya que es la forma más clara de identificar que se ha alcanzado la menor diferencia entre los difractogramas experimental y calculado.





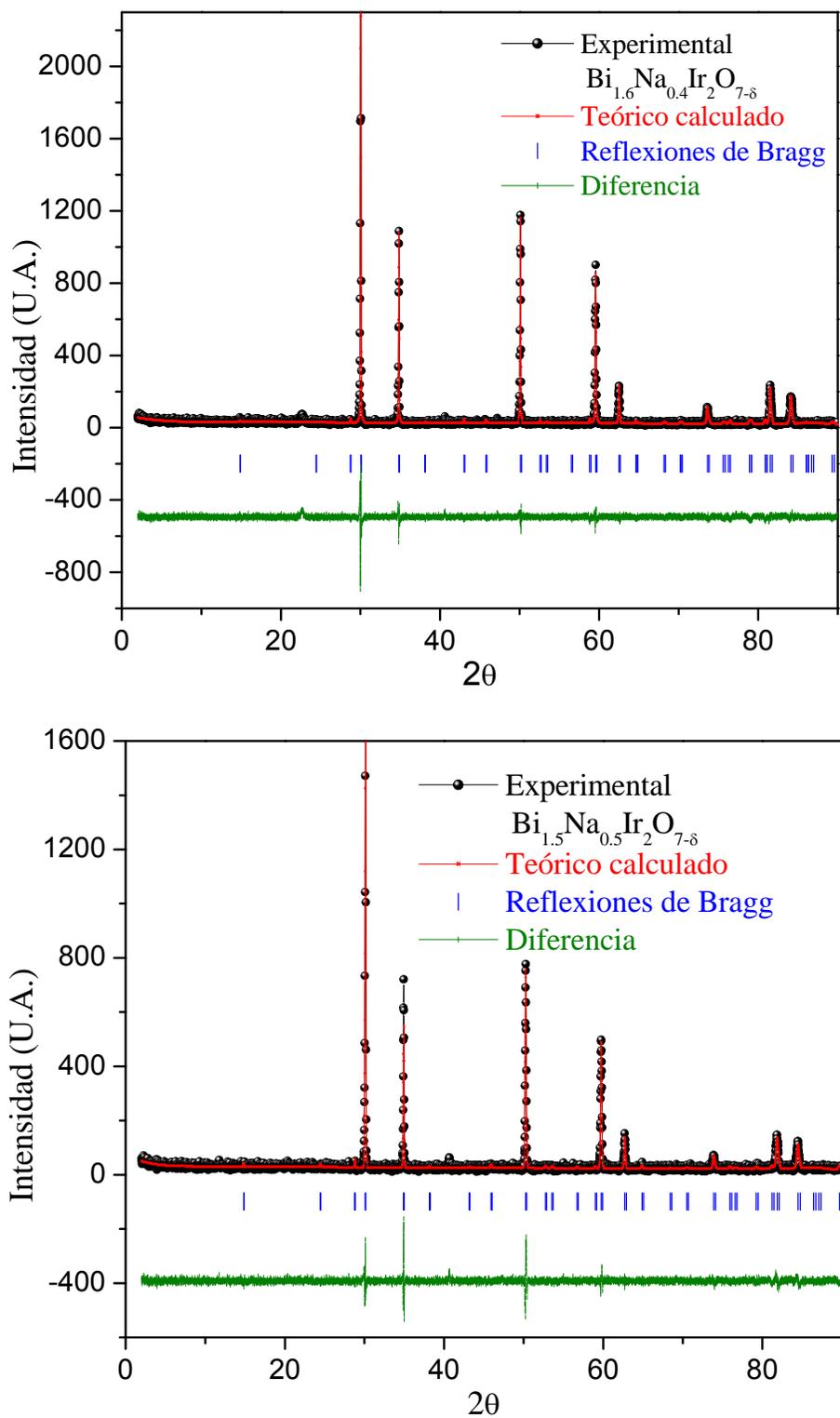


Gráfico 6.10. Ajustes de Rietveld para los compuestos  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  en el intervalo  $0.0 \leq y \leq 0.5$

Después de alcanzar la menor diferencia posible entre el difractograma calculado y el experimental se han extraído los valores de las variables cristalográficas más significativas que servirán para esclarecer el comportamiento tanto eléctrico como magnético. Dichos resultados han sido compilados en la tabla 6.2 y en los gráficos 6.11 y 6.12 con el fin de visualizar las tendencias de forma sencilla.

Tabla 6.2. Resultados del ajuste de Rietveld, parámetros de red ( $a$ ), posición del O48f ( $x$ ), ocupaciones de Bi y O48f, así como los criterios que evalúan la bondad del ajuste  $\chi^2$

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $y$ )	Parámetro de red, $a$ (Å)	Posición del O48f $x$	Ocupación $\text{Bi}$	Ocupación O48f	$\chi^2$
0.0	$10.3090 \pm 0.00036$	$0.285 \pm 0.006016$	$0.982 \pm 0.096$	$0.863 \pm 0.156$	1.395
0.1	$10.2934 \pm 0.00026$	$0.303 \pm 0.009634$	$0.905 \pm 0.074$	$0.887 \pm 0.175$	2.241
0.2	$10.2830 \pm 0.00025$	$0.333 \pm 0.007352$	$0.895 \pm 0.039$	$0.966 \pm 0.267$	1.465
0.3	$10.2932 \pm 0.00024$	$0.338 \pm 0.008203$	$0.849 \pm 0.055$	$0.911 \pm 0.123$	1.270
0.4	$10.2787 \pm 0.00025$	$0.339 \pm 0.005429$	$0.806 \pm 0.022$	$0.896 \pm 0.134$	1.697
0.5	$10.2782 \pm 0.00030$	$0.359 \pm 0.007294$	$0.740 \pm 0.016$	$0.987 \pm 0.129$	1.175

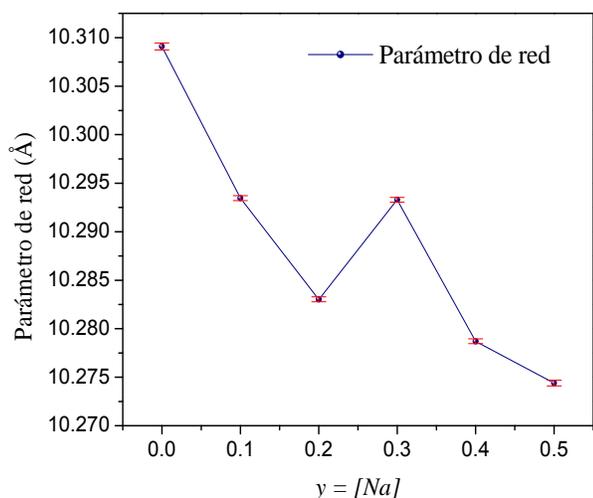


Gráfico 6.11. Parámetros de red en función de [Na].

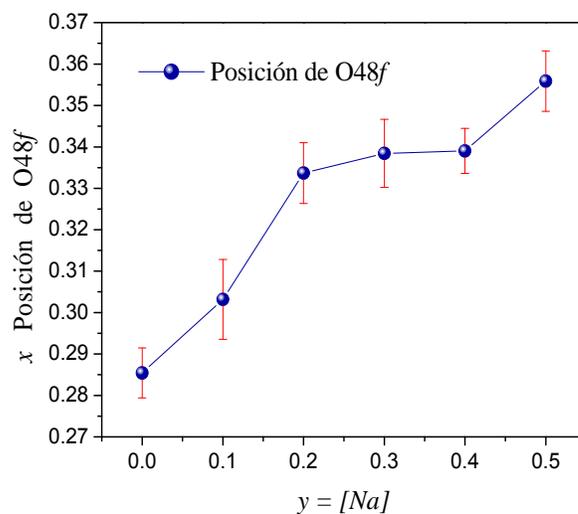


Gráfico 6.12. Posición relativa del O48f.

Como puede observarse en los resultados del análisis de Rietveld, el parámetro de red asociado con las diferentes composiciones resulta inconsistente con lo que se esperaría dado el análisis extraído de la posición de la difracción de mayor intensidad. (Gráficos 6.8 y 6.9). Esta inconsistencia ha sido asociada con un falso mínimo de convergencia al momento de realizar el ajuste de Rietveld, ya que la congruencia con la que se desarrollan los demás parámetros (posición del oxígeno y ocupaciones atómicas) nos hacen pensar que éste parámetro en particular ha sido mal establecido. Sin embargo, y de forma general, podemos rescatar el hecho de que el parámetro de red tiende a disminuir conforme se incrementa la concentración de  $\text{Na}^+$  (gráfico 6.11). Este comportamiento en el parámetro de red se encuentra anticipado por la ley de Vegard, en la que se establece que en soluciones sólidas con geometría cúbica el parámetro de red estará gobernado por la composición y tamaños relativos de los cationes que conforman la red cristalina. En el caso particular de los  $\alpha$ -pirocloro aquí estudiados, se ha sustituido átomos de  $\text{Bi}^{3+}$  por átomos de  $\text{Na}^+$ , los cuales tienen un radio iónico similar ( $\text{Bi}^{3+}$  1.31Å y  $\text{Na}^+$  1.32Å)<sup>[27]</sup> por lo que el comportamiento del parámetro de red cristalina no puede ser asociada con el tamaño de estos cationes. No obstante, debe recordarse que se está intercambiando un catión trivalente ( $\text{Bi}^{3+}$ ) por uno monovalente ( $\text{Na}^+$ ), por lo que debe de existir un factor que permita restituir la electroneutralidad del compuesto en cuestión.

Para explicar cómo se consigue dicha electroneutralidad en la red, se han hecho un par de propuestas basadas en los resultados obtenidos mediante el método de Rietveld y características muy particulares de los  $\alpha$ -pirocloro reportados en la literatura.

1. Por una parte, podría pensarse que la electroneutralidad se consigue a través de la pérdida de átomos de oxígeno, como sucede en algunos sistemas con la forma  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-y}$ , pero como se puede observar en la tabla 6.2, las deficiencias de oxígeno no responden directamente a la concentración de  $\text{Na}^+$ . De hecho, existen reportes en los que se habla de que, para éste tipo de compuestos, la no-estequiometría en los átomos de oxígeno es una propiedad intrínseca de los  $\alpha$ -pirocloro<sup>[12]</sup>.

2. Colateralmente, y con la intención de explicar tanto la electroneutralidad del sistema como la tendencia del parámetro de red a disminuir conforme se incrementa la concentración de  $\text{Na}^+$ , se ha planteado la posibilidad de que exista un proceso de oxidación en algunos de los iones  $\text{Ir}^{4+}$  o  $\text{Bi}^{3+}$ . En el caso de suponer la oxidación de  $\text{Ir}^{4+}$ , se necesitaría que por cada  $\text{Na}^+$  se oxidaran dos iones de  $\text{Ir}^{4+}$  a  $\text{Ir}^{5+}$ , o bien, un átomo de  $\text{Ir}^{4+}$  a  $\text{Ir}^{6+}$ ; y en ambos casos, se tendría un cambio sustancial en el comportamiento magnético, pero como se analizará posteriormente no existe tal cambio y por lo tanto no se tiene fundamento para plantear la oxidación de  $\text{Ir}^{4+}$ .

Por ello, apoyándonos en los resultados del ajuste de Rietveld para la posición del  $\text{O}48f$ , y su repercusión en las distancias y ángulos de enlace, es factible pensar que el balance de la electroneutralidad del sistema está siendo aportado por la oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{5+}$ . Las razones por la cual establecemos que el  $\text{Bi}^{3+}$  se está oxidando son varias y serán desglosadas detalladamente a lo largo de esta discusión de resultados. Por el momento, podemos anticipar que el incremento en la posición relativa del átomo de  $\text{O}48f$ , (Gráfico 6.12) junto con el subsecuente incremento en la distancia  $\text{Ir} - \text{O}48f$ , así como la obligada disminución en la distancia de enlace  $\text{Bi} - \text{O}48f$ , por la simetría del  $\alpha$ -pirocloro (figura 6.2), nos indican que el átomo de  $\text{O}48f$  está siendo desplazado hacia el átomo de Bi. La única forma de esclarecer el por qué el  $\text{O}48f$  se está moviendo hacia el átomo de Bi, es a través de la suposición de que  $\text{Bi}^{3+}$  se está oxidando a  $\text{Bi}^{5+}$ ; y con ello, suponiendo a los iones como cargas puntuales, existirá una mayor fuerza de atracción en el par  $\text{Bi} - \text{O}48f$  reduciéndose la distancia de enlace. Gráfico 6.13(a).

Particularmente, referimos que el movimiento del  $\text{O}48f$  ha sido estudiado y analizado por Koo et. al. en sistemas  $\alpha$ -pirocloro; en los cuales, la naturaleza del catión A (en nuestro caso  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$ ) modifica sustancialmente la posición del  $\text{O}48f$ .

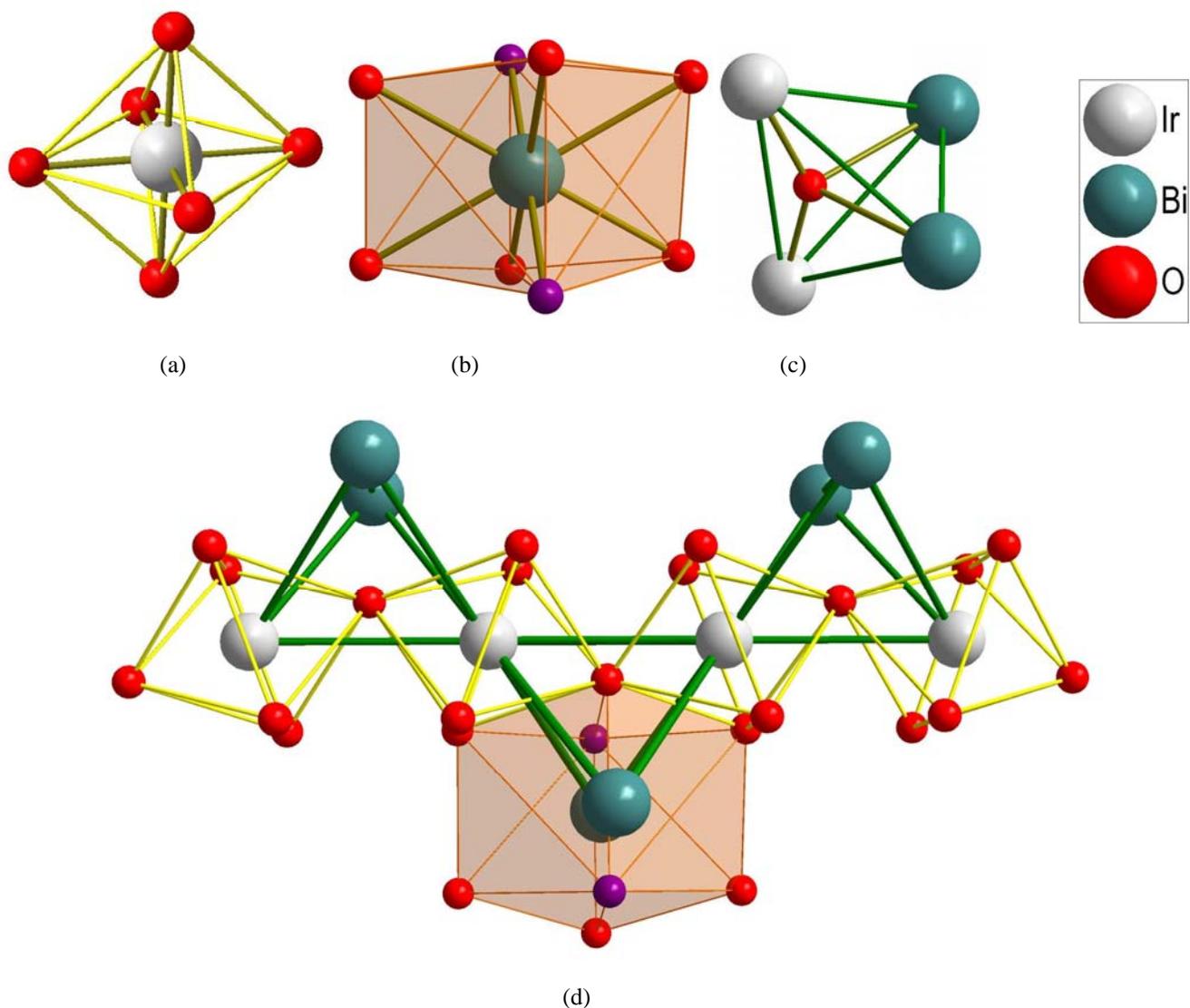
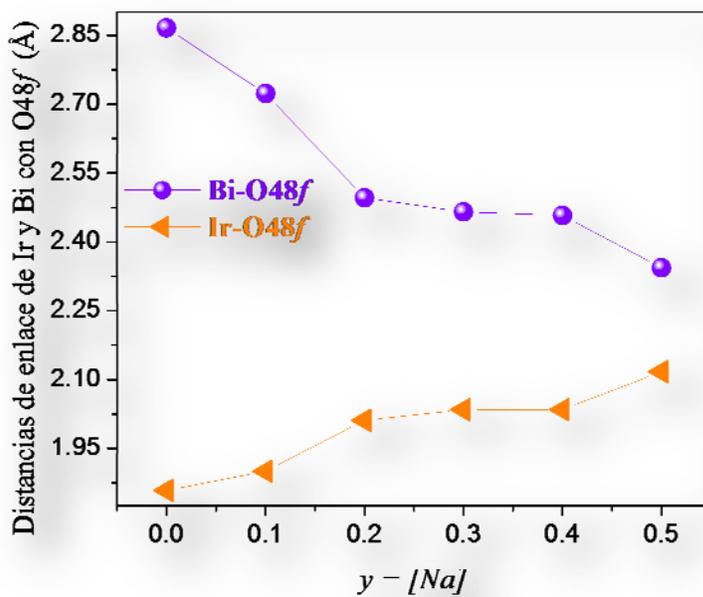


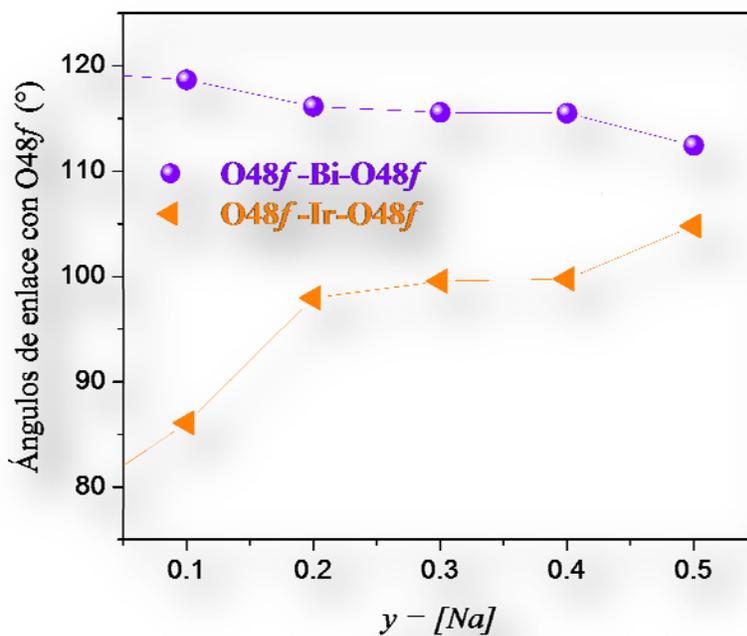
Figura 6.2.

- (a) Antiprisma trigonal donde se observa la coordinación de los átomos de Ir con O48f.
- (b) Cubo distorsionado donde se observan las coordinaciones de los átomos de Bi con dos O8b (morado) y seis O48f (rojo)
- (c) Tetraedro formado por dos átomos de Ir y dos de Bi en los vértices y un O48f en el centro.
- (d) Fragmento de una red  $\alpha$ -piroclore donde se encuentran ubicadas las figuras (a), (b) y (c).

Para describir cómo se comporta en conjunto la red  $\alpha$ -piroclore, es importante visualizar que los cambios observados se deben principalmente a dos factores: 1) El movimiento de los átomos de O48f y 2) en nuestro caso particular, la oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{5+}$ .



(a)



(b)

Gráficos 6.13. Variación de las distancias (a) y ángulos de enlace (b) al interior de la celda unitaria como función del contenido de Na<sup>+</sup>.

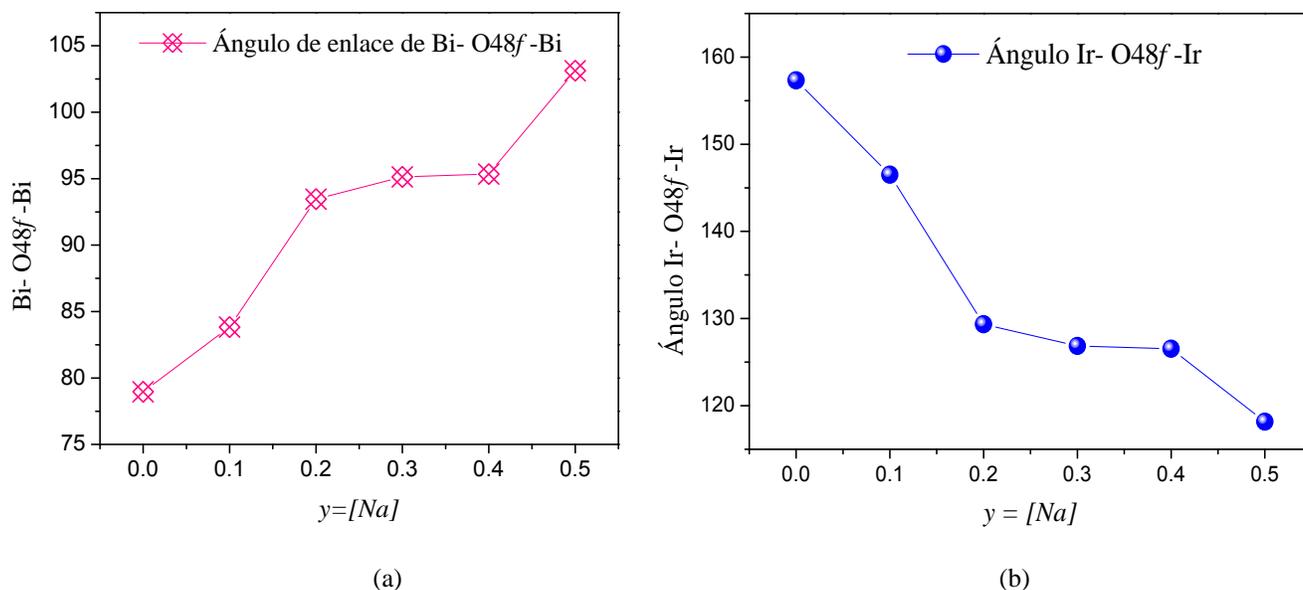


Gráfico 6.14 (a) Variaciones de los ángulos Bi – O48f – Bi y (b) Ir – O48f – Ir en función de [Na]

Como se muestra en la figura 6.2(a), la simetría que mejor describe la coordinación de los átomos de Ir con el O48f es a través de un antiprisma trigonal y no con la de un octaedro. Esto se ha reportado en compuestos análogos, como es el caso del  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ .<sup>[18]</sup> Ahora, si observamos la figura 6.2(d) específicamente al O48f, que funciona como puente entre los átomos de Ir, y retomamos la premisa de que los O48f presentan un desplazamiento hacia el átomo de Bi, podremos entender por qué en el gráfico 6.13(b) se describe una variación progresiva ascendente del ángulo de enlace O48f – Ir – O48f en función del contenido de sodio.

En cuanto a los átomos de Bi, se observa que se encuentran en una coordinación cúbica distorsionada como se puede ver en la figura 6.2 (b) formada por dos O8b y seis O48f. En esta coordinación no existe una cara formada por cuatro O48f, de hecho, de los cuatro oxígenos que forman una cara del cubo, uno es O8b y tres O48f, y a su vez, estos últimos oxígenos pertenecen a dos antiprismas trigonales vecinos de Ir. Por ello, dado que el ángulo O48f – Ir – O48f está aumentando, se provoca que se distorsione homogéneamente la coordinación cúbica de Bi disminuyéndose el ángulo O48f – Bi – O48f, como se aprecia en el gráfico 6.13(b).

Para comprender que sucede con el tetraedro que aparece en la figura 6.2 (c) es importante ahondar un poco más en el ya citado trabajo de H.-J. Koo y colaboradores donde, para

sistemas del tipo  $A_2B_2O_{7-y}$ , partiendo del tamaño y polarizabilidad del catión A, el ángulo de enlace Bi – O48f – Bi y las distancias de enlace A – O48f y B – O48f, explican la razón del desplazamiento de los O48f hacia Bi<sup>[28]</sup>. (Figura 6.3).

En base a esta propuesta, se ha planteado que la disminución en las distancias de enlace Bi – O48f se deben a la oxidación de algunos átomos de Bi<sup>3+</sup>, que al aumentar su carga ejercen una mayor fuerza de atracción sobre los átomos de oxígeno, y en respuesta a esta atracción, la distancia de enlace Ir – O48f aumenta, gráfico 6.13 (a).

En cuanto a los ángulos de enlace, gráfico 6.14 (a) y (b), se ha propuesto que dada la disminución en el radio iónico de Bi por efecto del cambio en su carga, éste presentará un impedimento estérico cada vez menor en función del contenido de Na, permitiéndose el aumento en el ángulo de enlace Bi – O48f – Bi. (8)

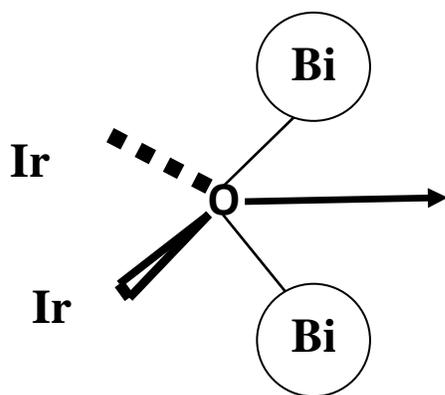


Figura 6.3. Propuesta para explicar el movimiento de O48f en las redes  $\alpha$ -pirocloro. En ésta particularmente se observa que el O48f se mueve hacia los átomos de Bi.

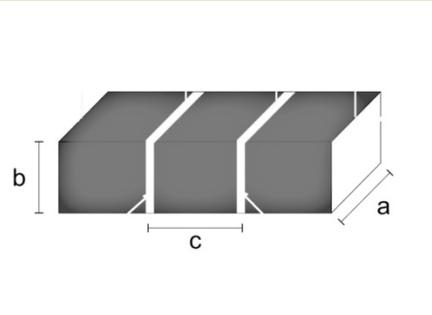
El ángulo Bi – O48f – Bi aumentará a causa del contenido de Na y simultáneamente el ángulo Ir – O48f – Ir disminuirá.

### Propiedades de transporte eléctrico

Como ya ha sido mencionado en el capítulo 5 se utilizó la técnica de cuatro terminales para realizar las mediciones de resistividad en función de la temperatura, y dado que la geometría de la pastilla es primordial para este tipo de determinaciones se enlistan, en la tabla 6.3, las dimensiones de los paralelepípedos rectos empleados para la medición de la resistividad eléctrica.

Tabla 6.3. Dimensiones asociadas a los paralelepípedos empleados en la medición de la resistividad eléctrica como función de temperatura.

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $y$ )	$a$ ( $10^{-3}$ m)	$b$ ( $10^{-4}$ m)	$c$ ( $10^{-4}$ m)
0.0	2.438	4.826	5.588
0.1	1.981	5.842	6.858
0.2	2.159	6.350	5.588
0.3	3.098	3.810	4.572
0.4	2.387	5.334	4.064
0.5	2.921	4.572	5.760



El resultado gráfico de la determinación de la resistividad eléctrica como función de la temperatura en el intervalo de 20 a 300 K, cuando varía la cantidad de  $\text{Na}^+$  en el sistema  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , se muestra en el gráfico 6.15. En dicho gráfico se observa que la tendencia general de la resistividad eléctrica, para cualquiera de los compuestos estudiados, aumenta conforme se incrementa la temperatura, ya que si la temperatura aumenta se genera un aumento en la energía cinética de los electrones y en las vibraciones de los átomos que conforman la red cristalina; lo cual derivan en una mayor fricción u oposición al paso de electrones a través del material, incrementándose la resistencia.

Como puede observarse en el gráfico 6.15, el comportamiento general para las diferentes composiciones es el de una recta con pendiente positiva, lo cual está asociado directamente con el comportamiento metálico de los  $\alpha$ -pirocloro aquí estudiados. Este comportamiento de la resistividad eléctrica resulta coincidente con la clasificación semiempírica realizada por H. Fukazawa *et. al.* para los  $\alpha$ -pirocloro de composición  $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ . En éste trabajo, Fukazawa y colaboradores encuentran que cuando el parámetro de red es superior a los 10.25 Å y el radio iónico del catión A es mayor a 1.025 Å, se tiene un comportamiento metálico; y si extraemos la información cristalina de nuestros compuestos, encontraremos que la descripción del comportamiento metálico es adecuada y consistente con sistemas análogos a los aquí reportados.

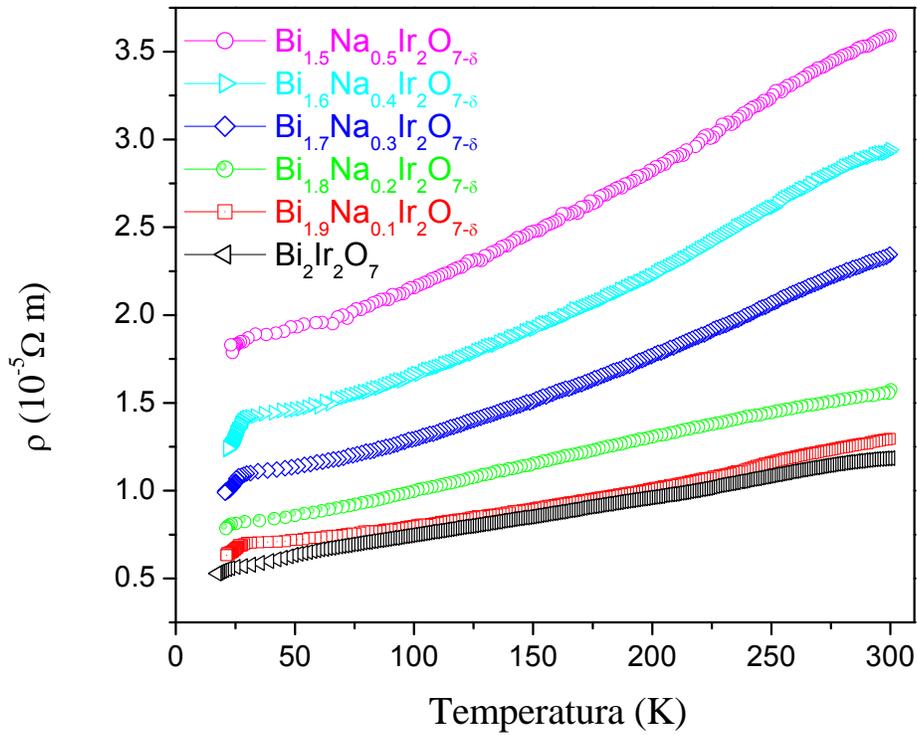
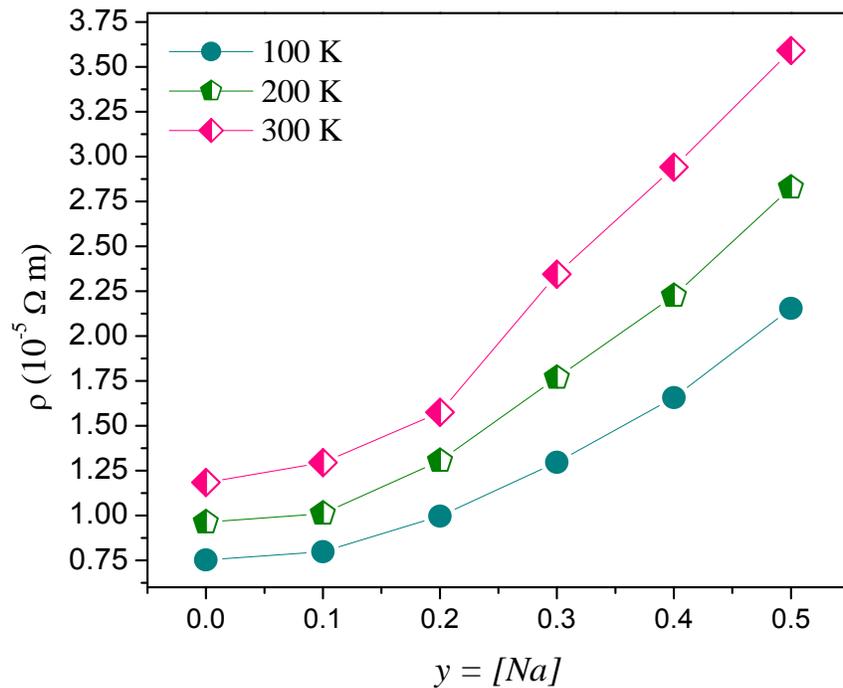
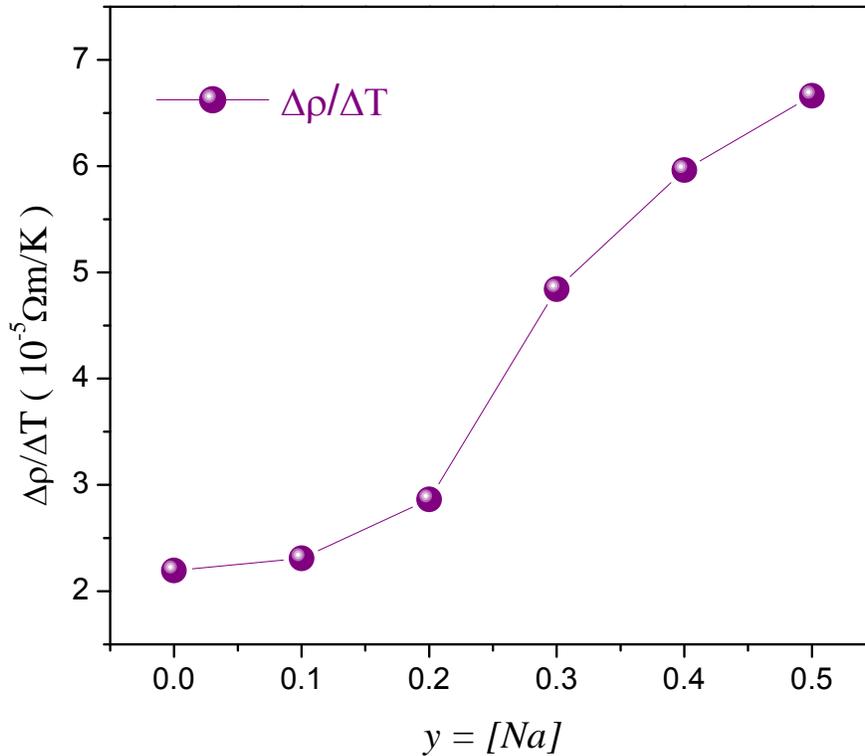


Grafico 6.15 Resistividad eléctrica en función de la temperatura para la serie de compuestos de la solución sólida  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Obsérvese la existencia de una tendencia lineal de la resistividad con respecto a la variación térmica.



(a)



(b)

Gráfico 6.16 (a) Cambio de la  $\rho$  en función de  $y$  a temperaturas fijas de 100, 200 y 300 K (b) Variación de las pendientes,  $\Delta\rho/\Delta T$ , en función del contenido de sodio en la red.

En los gráficos 6.16 (a) y (b), así como en la tabla 6.4, se describen los cambios en las pendientes  $\Delta\rho/\Delta T$  obtenidos mediante un ajuste de regresión lineal. Dichas pendientes presentan una tendencia a aumentar en función del contenido de  $\text{Na}^+$ , y con ello, se asocia un aumento en la metalicidad del compuesto.

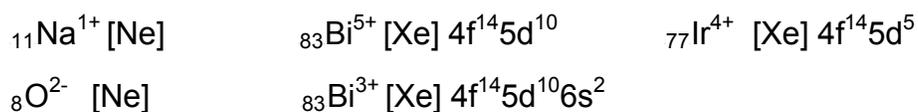
Para el estudio de la variación de  $\Delta\rho/\Delta T$  se requiere de un análisis profundo de la estructura de bandas y la densidad de estados a nivel de Fermi, pero desafortunadamente este tipo de investigaciones se encontraban ajenas al planteamiento inicial del trabajo que aquí se reporta, y por ello no fueron realizadas. Sin embargo, en la literatura se ha encontrado que el incremento en la pendiente de la resistividad eléctrica depende del ancho de banda electrónica, y ésta a su vez, presenta una fuerte dependencia con la estructura cristalina.

Tabla 6.4 Valores de las pendientes  $\Delta\rho/\Delta T$

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ $y$	$\Delta\rho/\Delta T$ ( $10^{-8} \Omega\text{m/K}$ )
0.0	$2.267 \pm 0.00248$
0.1	$2.235 \pm 0.00701$
0.2	$2.893 \pm 0.00498$
0.3	$4.659 \pm 0.00120$
0.4	$5.842 \pm 0.01570$
0.5	$6.727 \pm 0.02428$

A nivel atómico, y en términos de la configuración electrónica de los átomos que forman la red cristalina, podemos inferir el nivel de participación que tendrán los diferentes átomos al nivel energético de Fermi, que es justo el nivel que describe el caso metálico.

En el sistema  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  existen átomos de O, Bi, Na, e Ir que tienen por configuración electrónica:



Se puede observar que, los átomos de O y Na adquieren una configuración electrónica de gas noble, es decir, que tiene completo su último nivel energético, característica electrónica que les confiere gran estabilidad y por ello es difícil pensar en ellos como los átomos que aporten electrones al “gas de electrones” causante de las características metálicas. Por otro lado, y bajo la premisa de que el  $\text{Bi}^{3+}$  está oxidándose a  $\text{Bi}^{5+}$ , el posible aporte de electrones a nivel de Fermi que tendría Bi sería cada vez menor al incrementar la concentración de  $\text{Na}^+$ , y con ello, se observaría un aumento en el valor de la resistividad eléctrica, que es precisamente el fenómeno aquí encontrado.

Conjuntamente, estudios anteriores han demostrado que la contribución al nivel de Fermi de los iones de Bi no es sustancialmente importante<sup>[9]</sup>; de hecho, en estos reportes se establece que la conductividad eléctrica se encuentra dominada por la red de Ir – O48f.

## Propiedades magnéticas

Para conocer la respuesta que tienen los átomos de Ir (la única especie magnética en el sistema) se siguieron los cambios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Para el caso del estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, la masa es una variable importante debido a que los valores de susceptibilidad magnética están directamente relacionados con la cantidad de sustancia (Tabla 6.5).

Tabla 6.5. Valores de masa utilizadas en la medición de  $\chi$  (T) para los  $\alpha$ -pirocloro  $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ $y$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Masa (g)	0.0225	0.06963	0.06114	0.02903	0.03117	0.0587

Experimentalmente, se obtienen valores de magnetización en función de la temperatura y para obtener dichos valores en términos de la susceptibilidad magnética se utiliza la siguiente ecuación:

$$\chi = \left( \frac{M}{H} \right) \left( \frac{M_m}{m} \right)$$

Donde  $M$  está referida a los valores de magnetización,  $H$  es el campo magnético aplicado,  $M_m$  refiere a la masa molar del compuesto y  $m$  es la masa de muestra utilizada para realizar los experimentos. Una vez obtenida la magnetización en términos de susceptibilidad magnética por mol, se realizó la corrección del diamagnetismo intrínseco de cada compuesto a través de las constantes de Pascal, donde para obtener la susceptibilidad diamagnética  $\chi_D$  se suman los valores de las susceptibilidades diamagnéticas asignadas a cada átomo, encontradas en las tablas reportadas por Gordon A. Bain.

Una vez obtenidos los valores de la susceptibilidad diamagnética se realizó el cálculo de la susceptibilidad paramagnética<sup>[29]</sup>:

$$\chi = \chi_{\text{experimental}} - \chi_D$$

Los resultados gráficos, del comportamiento magnético mostrado por los compuestos  $\alpha$ -pirocloro de la solución sólida  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , son reportados a continuación

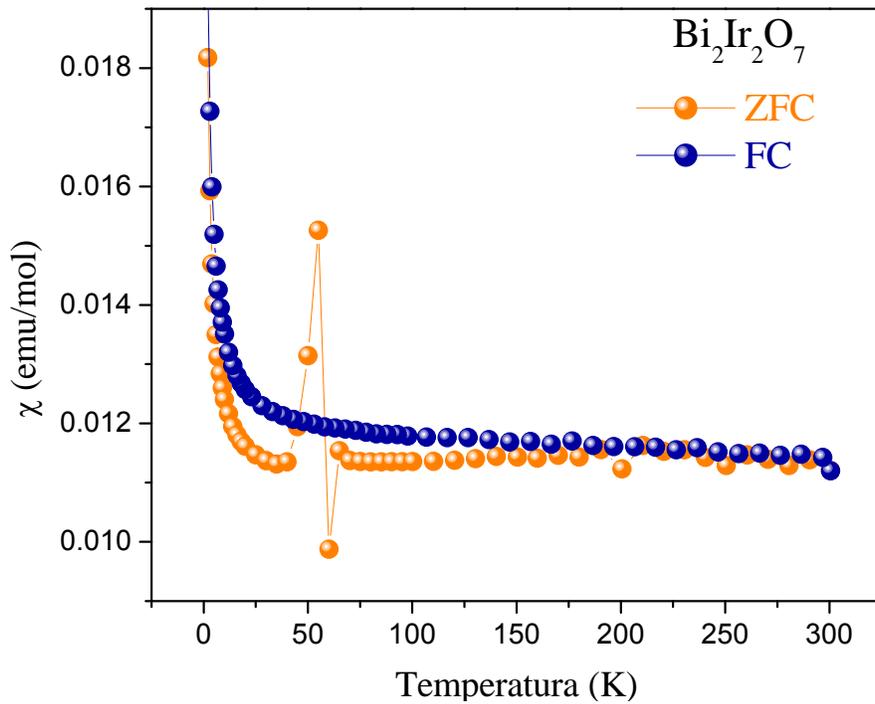


Gráfico 6.17. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.0$

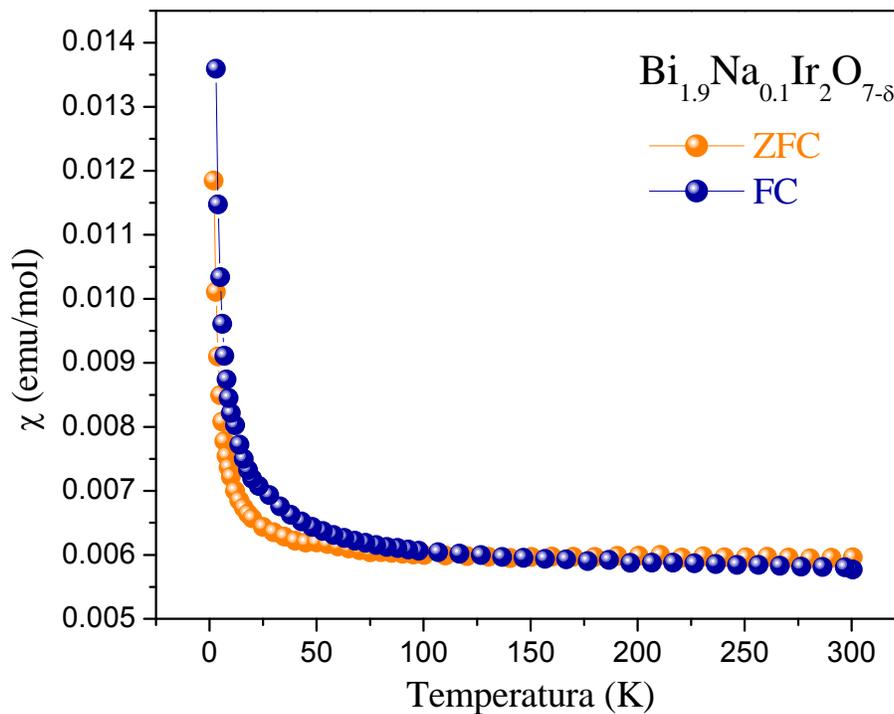


Gráfico 6.18. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.1$

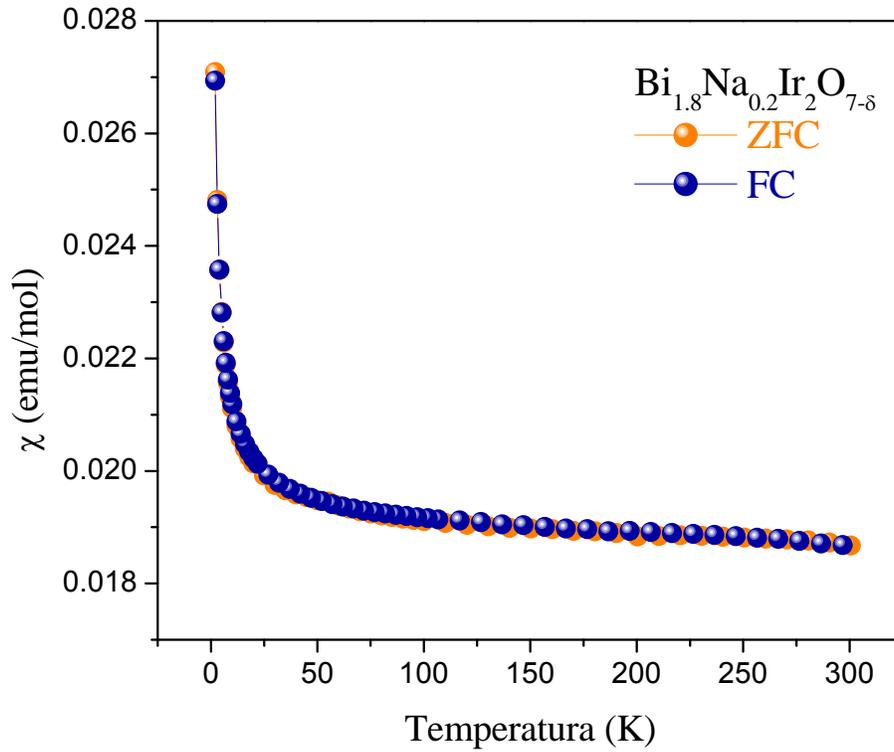


Gráfico 6.19. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.2$

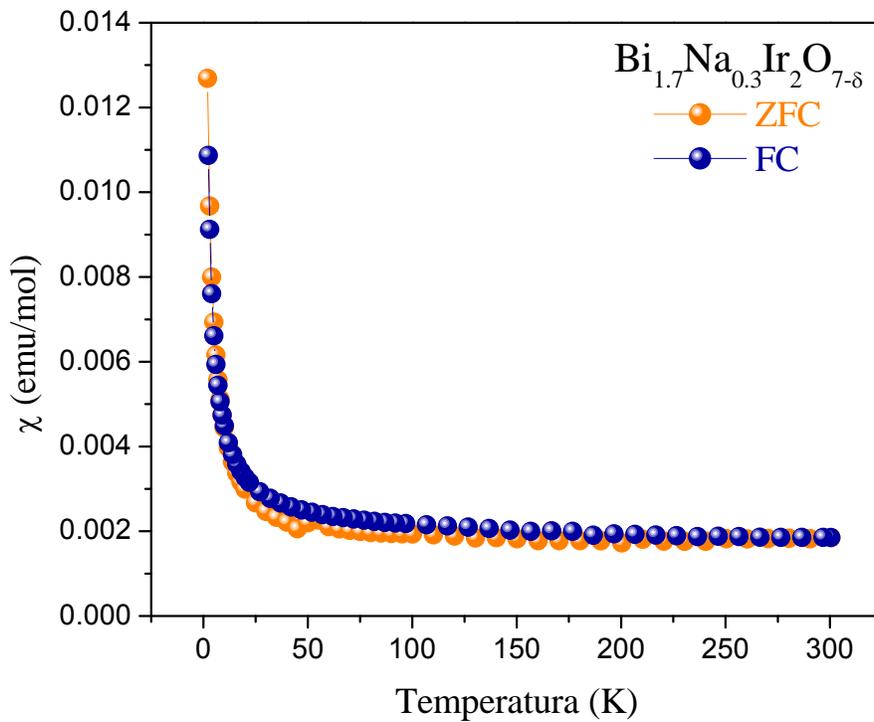


Gráfico 6.20. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.3$

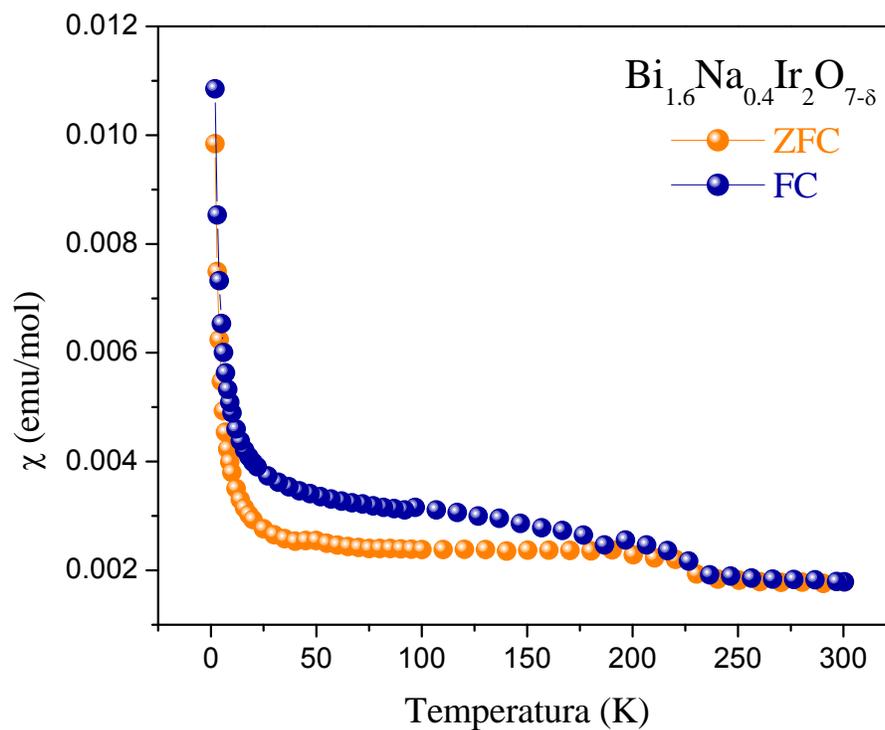


Gráfico 6.21. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.4$

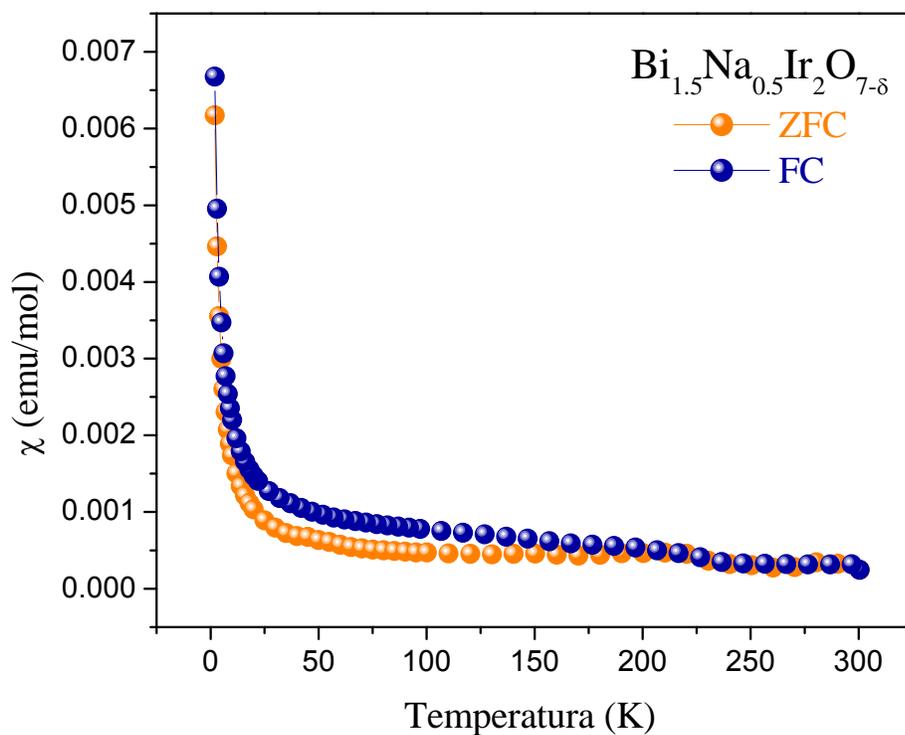


Gráfico 6.22. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en las modalidades ZFC y FC para  $y=0.5$

Como puede observarse en los gráficos de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura mostrados previamente (Gráfico 6.17 al 6.22) el comportamiento general es muy similar entre las diferentes modalidades empleadas, ZFC y FC. Sin embargo, el comportamiento FC parece ser mucho más homogéneo que aquel proveniente de la modalidad ZFC, y por ello, los siguientes análisis serán realizados en términos solamente de los valores obtenidos a través de la modalidad FC.

Por otra parte, y dado el comportamiento magnético observado, se podría pensar que magnéticamente los compuestos  $\alpha$ -pirocloro aquí estudiados puede ser descritos a través de un sistema tipo paramagnético, ya que no se observa una transición en el intervalo de medición. Pero, de acuerdo a lo reportado por A. P. Ramírez, si se calcula el inverso de la susceptibilidad  $1/\chi$  como se muestra en los gráficos 6.23 a 6.28 donde se puede notar el comportamiento lineal en la región de altas temperaturas (aproximadamente por encima de 100 K), encontraremos que es posible hallar un valor de temperatura  $\Theta$  (ver tabla 6.5), que será diferente de cero, lo cual es indicio de la ausencia de un comportamiento paramagnético.

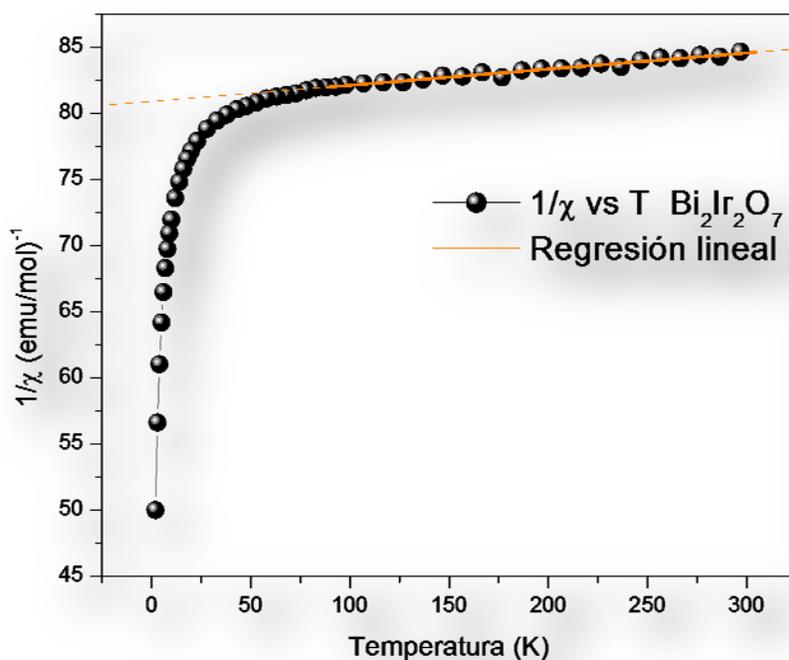


Gráfico 6.23. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

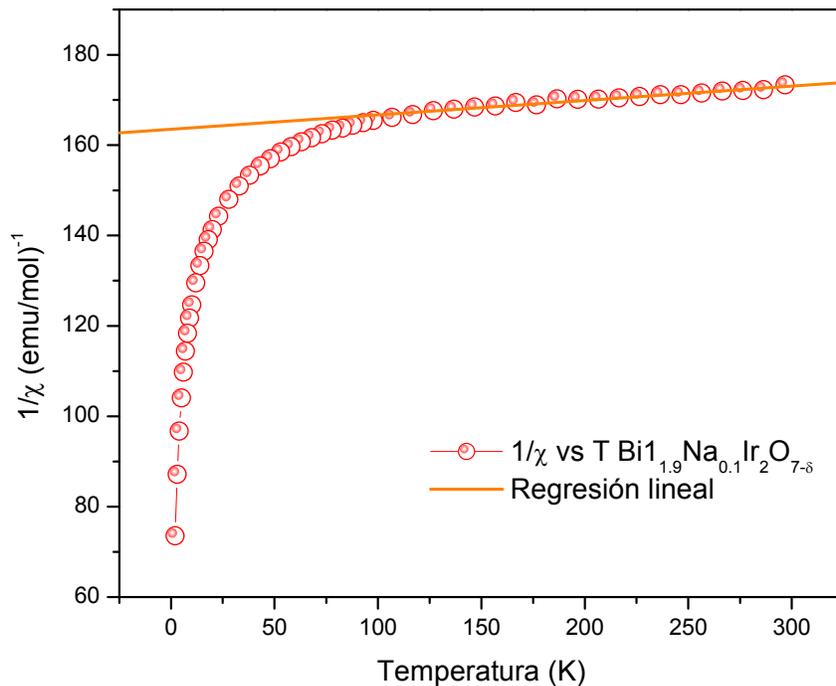


Gráfico 6.24. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

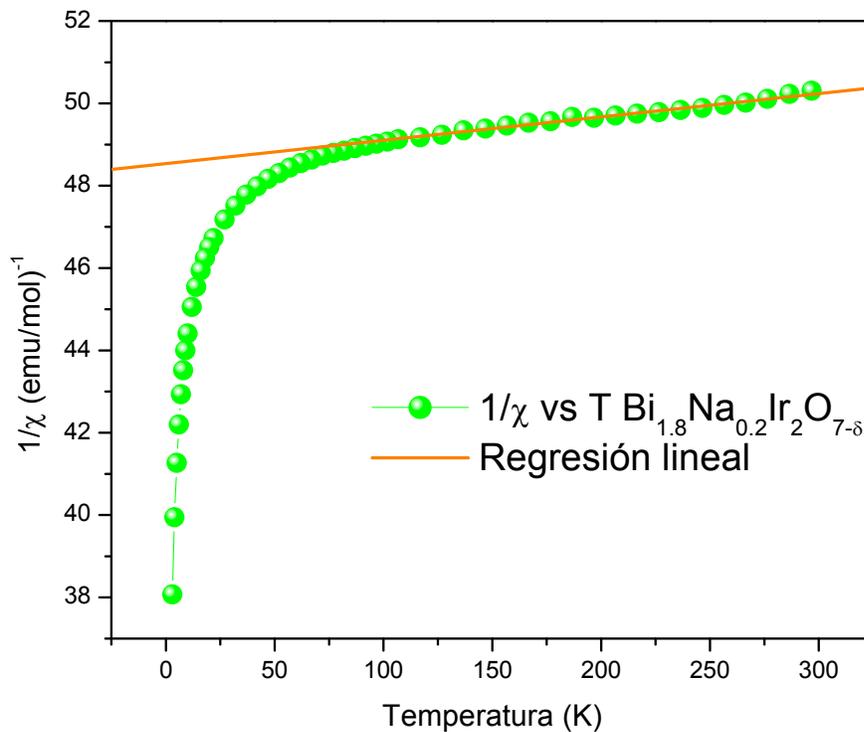


Gráfico 6.25. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

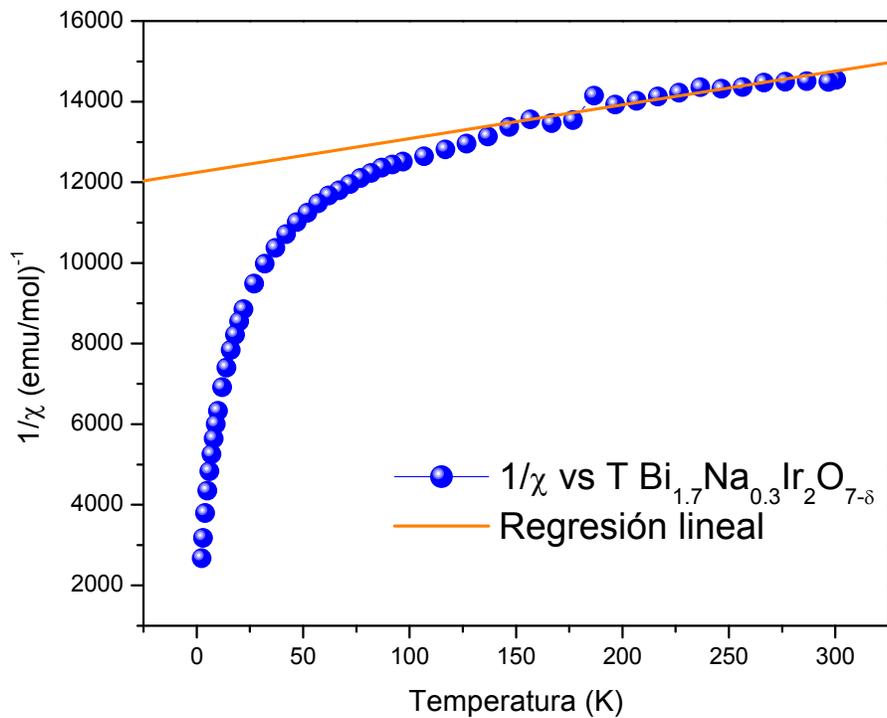


Gráfico 6.26. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

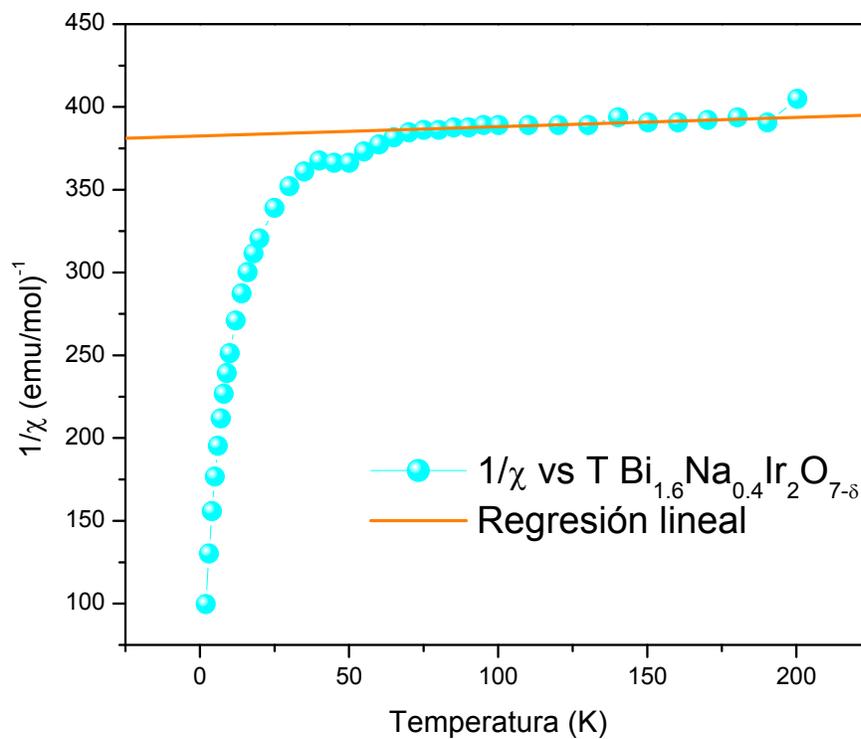


Gráfico 6.27. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

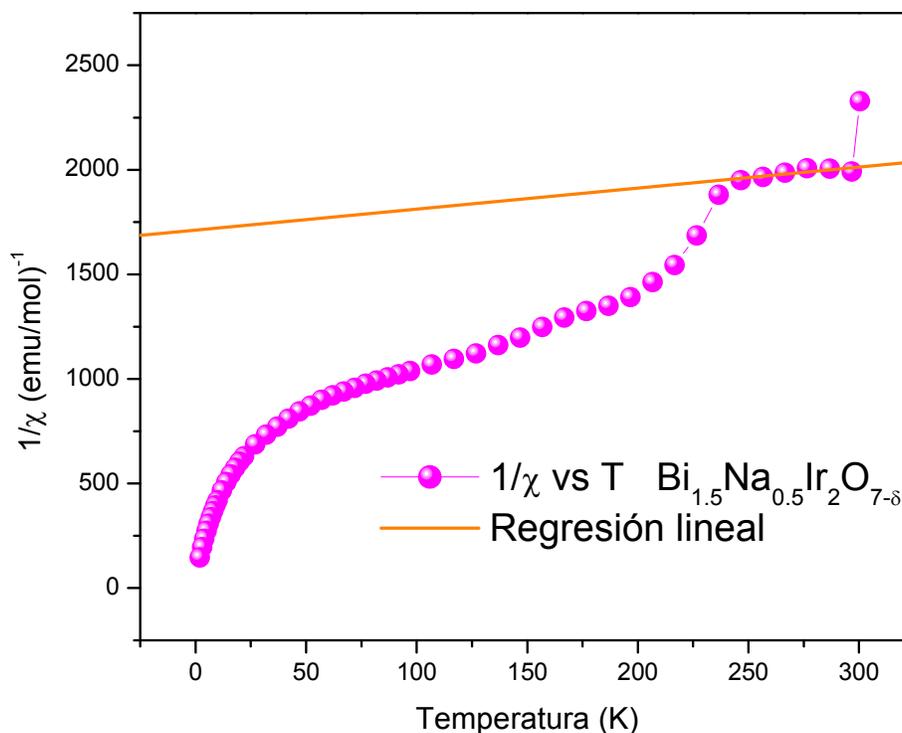


Gráfico 6.28. Ajuste de regresión lineal del inverso de susceptibilidad magnética

Tabla 6.5. Valores de  $\Theta$  obtenidos a través de la regresión lineal para  $1/\chi$  vs  $T$ , para  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$   $0.0 \leq y \leq 0.5$ .

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ $y$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\Theta$ (K)	-6627	-5149	-8576	-1461	-6853	-1705

Este valor de  $\Theta$  es útil para calcular el factor semiempírico  $f$ , que nos da un indicio del grado de frustración magnética por geometría tan característico de este tipo de redes cristalinas. Este factor está dado por:

$$f = -\frac{\theta_{CW}}{T_c}$$

Como se observa en la ecuación anterior, en la que  $T_c$  refiere a la temperatura de transición magnética, nuestros compuestos quedarían definidos con un alto valor de  $f$  dada la ausencia de una transición magnética, siendo altamente frustrados. Este hecho, aunado a la gran diferencia de orden numérico que existe entre  $\Theta$  y la  $\theta$  (calculada en los ajustes de Curie-

Weiss, tabla 6.6), coinciden con las explicaciones de A. P. Ramírez para definir a un sistema como un frustrado por geometría.

Con la intención de profundizar en la caracterización del comportamiento magnético, recurrimos a un ajuste del tipo Curie-Weiss (Gráficos 6.23 – 6.28). Dicho ajuste se realizó con la paquetería Origin Microcal 6.0 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

Obteniendo los resultados que se presentan en la tabla 6.5. Cabe señalar que este ajuste nos servirá para conocer a profundidad el comportamiento magnético dado que  $\theta$  está asociado con las interacciones de intercambio y la constante de Curie,  $C$ , con el número de momentos magnéticos de espín.

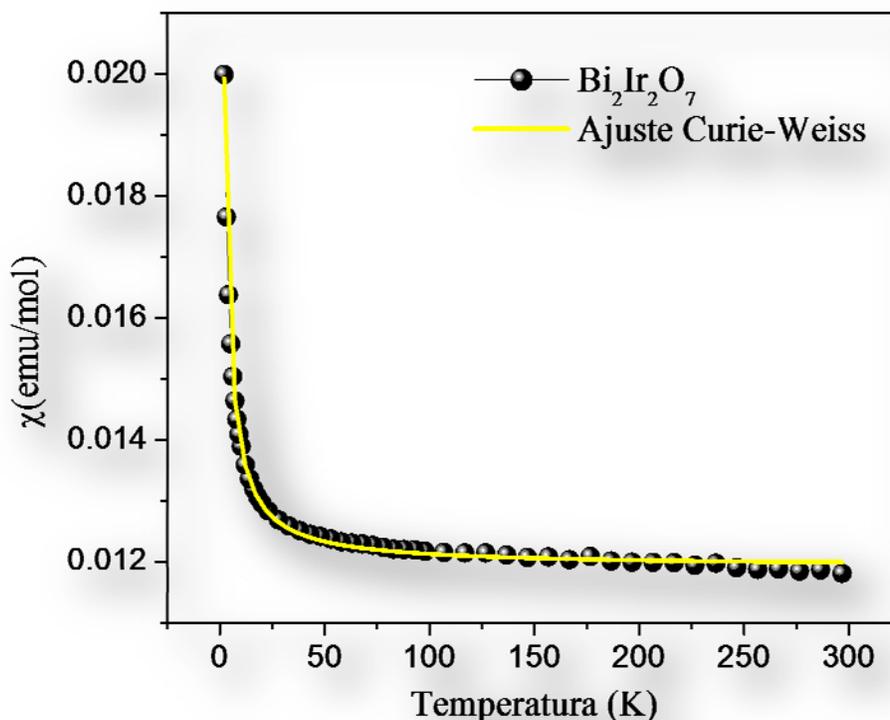


Gráfico 6.29. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $y=0.0$

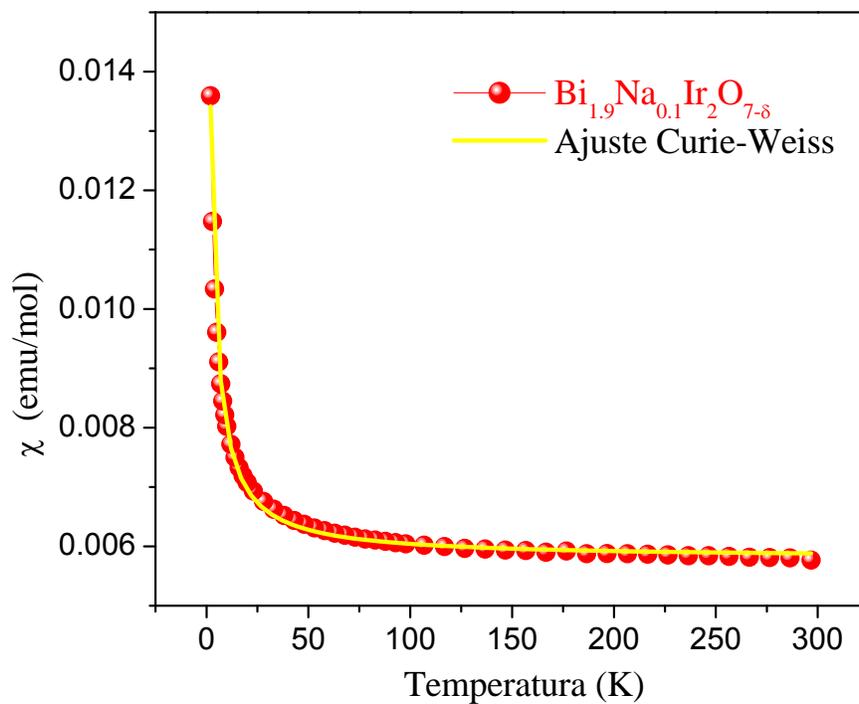


Gráfico 6.30. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $y=0.1$

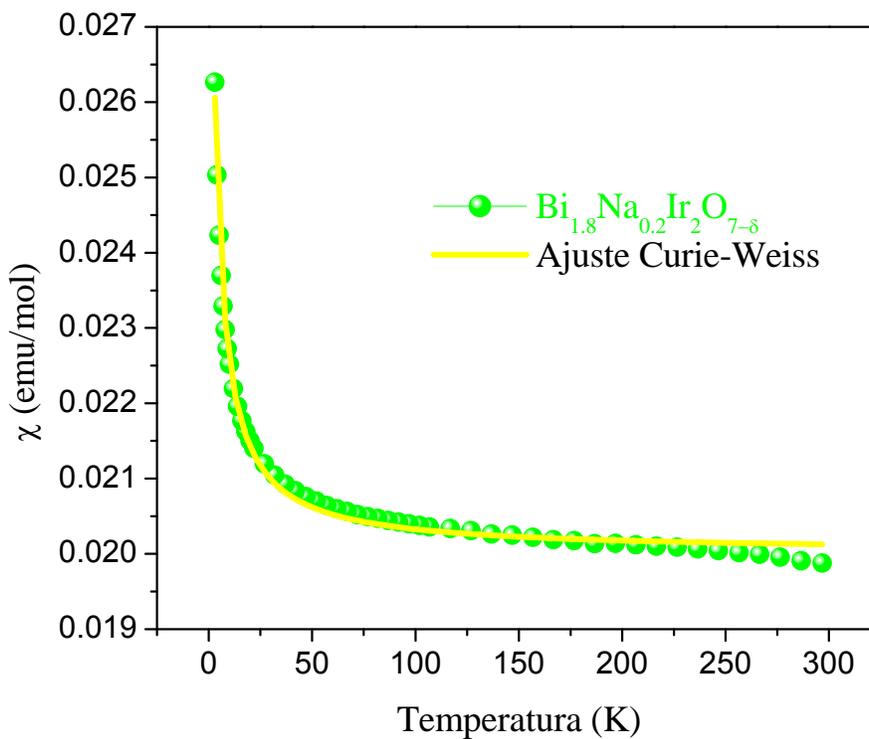


Gráfico 6.31. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $y=0.2$

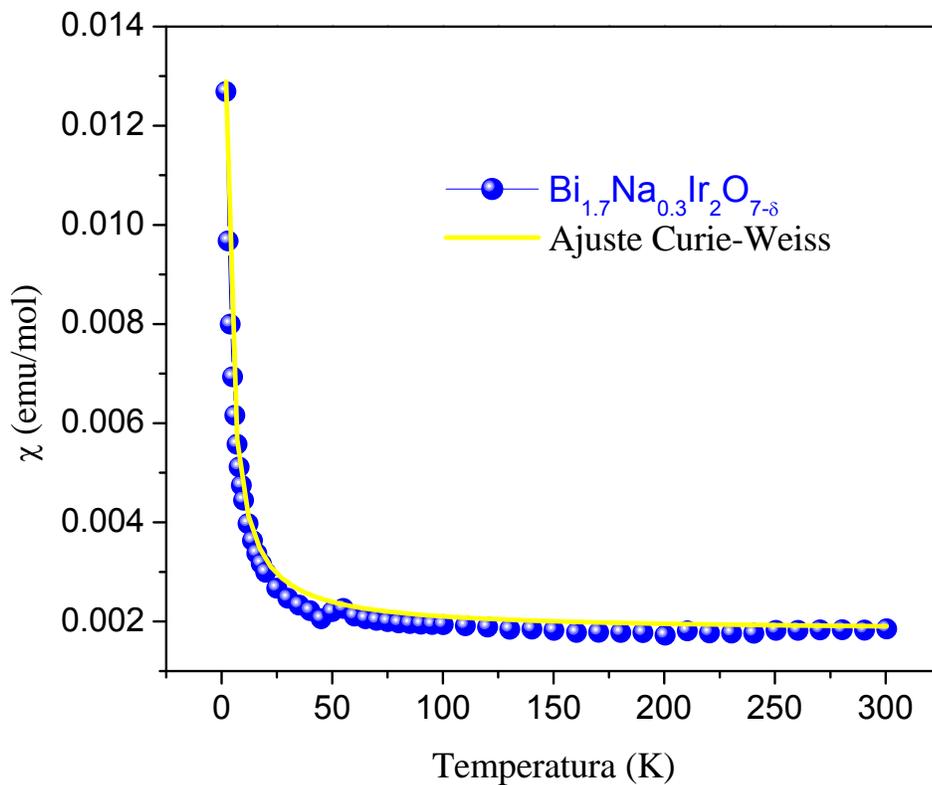


Gráfico 6.32. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $\gamma=0.3$

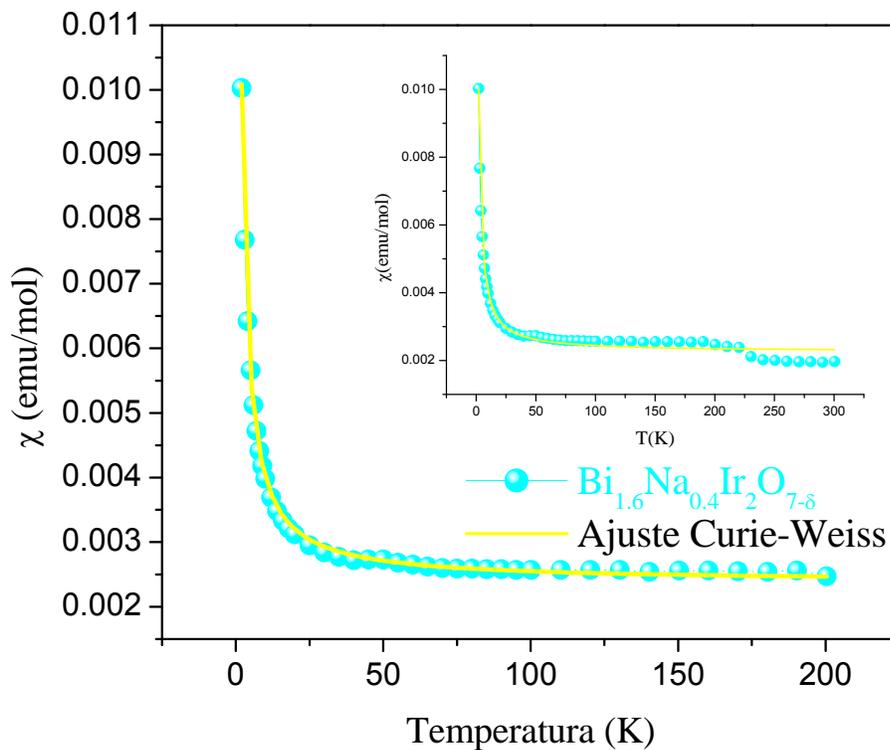


Gráfico 6.33. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $\gamma=0.4$

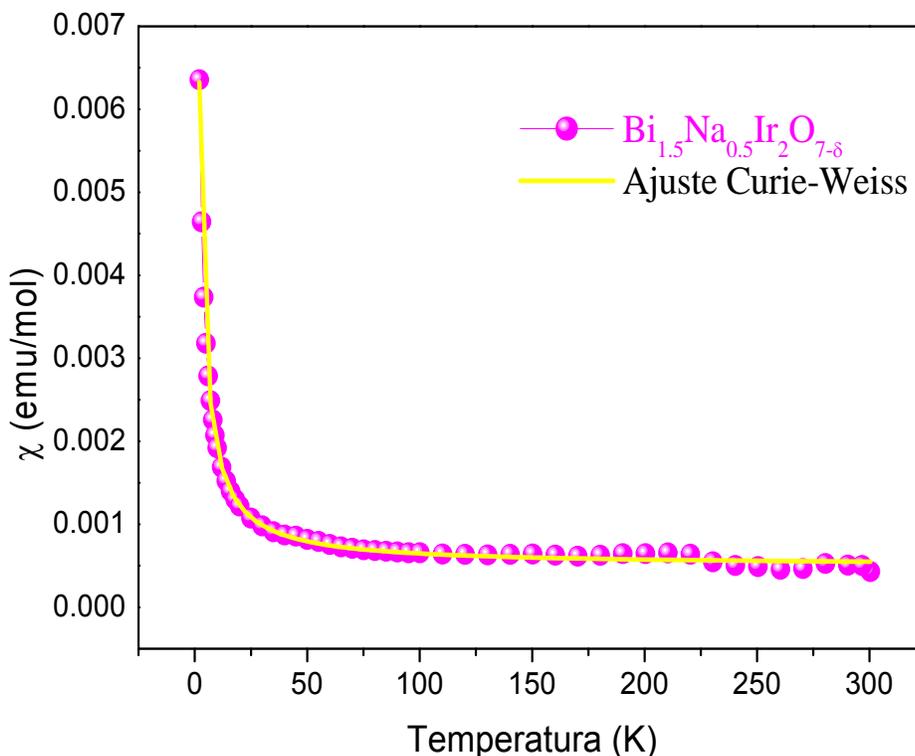


Gráfico 6.34. Ajuste tipo Curie-Weiss, para FC de  $y=0.5$

Tabla 6.6. Resultados de los ajustes tipo Curie-Weiss para los compuestos  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$   $0.0 \leq y \leq 0.5$

$\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ $y$	$\chi_0$ (emu/mol)	C emu*(K)/mol	$\theta$ (K)
0.0	0.01192	0.0208	-0.60248
0.1	0.0058	0.02458	-1.23247
0.2	0.02003	0.02666	-1.13301
0.3	0.0018	0.02994	-0.69964
0.4	0.00226	0.01805	-0.13853
0.5	0.0005	0.01488	-0.55128

Como puede observarse en la tabla 6.6, los valores de  $\theta$ , que representan la temperatura aproximada a la cual se podría esperar una transición magnética, se encuentran por debajo de los 2 K. Experimentalmente no se exploró ese intervalo de temperatura, y probablemente esa sea la razón por la cual no nos fue posible observar una transición de orden magnético.

Sin embargo, el valor negativo en todas ellas nos confirma que en los compuestos aquí analizados se tiene la tendencia al orden antiferromagnético<sup>[30]</sup>.

Por otro lado, los valores obtenidos para la constante de Curie,  $C$ , han sido de gran utilidad para explicar la restitución de la electroneutralidad en los  $\alpha$ -pirocloro, ya que como puede observarse en la tabla 6.6 los valores asociados a  $C$  no varían considerablemente como función del contenido de  $\text{Na}^+$ , por lo que creemos que la cantidad de momentos magnéticos del sistema  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  permanece constante.

Como fue postulado previamente, la inclusión de  $\text{Na}^+$  ocasionaría un desbalance en la carga total del sistema obligando a que alguno de los cationes de la red,  $\text{Bi}^{3+}$  o  $\text{Ir}^{4+}$ , aumenten el valor de su carga. En el caso particular de  $\text{Ir}^{4+}$  existen dos posibilidades, o bien que dos cationes se oxiden a  $\text{Ir}^{5+}$  o que un átomo de  $\text{Ir}^{4+}$  se oxide a  $\text{Ir}^{6+}$ . Si se considera el primer caso, se tendrían cationes de  $\text{Ir}^{5+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^4$ ) que son no magnéticos en la coordinación antiprisma trigonal, y por lo tanto, se reduciría el valor de  $C$ . En el segundo caso, la especie  $\text{Ir}^{6+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^3$ ) tendría un momento magnético de espín de  $\frac{1}{2}$ , conservándose así el momento magnético del sistema  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Sin embargo, la existencia de  $\text{Ir}^{6+}$  ocasionaría que el átomo de O48f se desplazara hacia él, y lo que se observa en el análisis estructural es precisamente que el O48f se aleja de los átomos de Ir, gráfico 6.13, por lo que la existencia de una especie con mayor carga en los sitios cristalográficos del catión B (Ir) carece de sentido.

Dado lo anterior, el postulado de que  $\text{Bi}^{3+}$  se está oxidando a  $\text{Bi}^{5+}$  adquiere mayor sentido, ya que la oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$  no afecta el número de momentos magnéticos del sistema  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ , conservándose el valor de  $C$ .

Cabe destacar que aquella propuesta, donde las pérdidas no controladas de átomos de oxígeno en la red, también se cumple y contribuye a la regeneración de electroneutralidad, éstas deficiencias se ven reflejadas en los resultados de refinamiento de Rietveld para la ocupación de los átomos de O48f, pero debido a que no se pierde una cantidad suficiente oxígeno, la oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{5+}$  sigue siendo obligada.

Por otra parte, el momento magnético  $\mu$  es una consecuencia del momento angular de los electrones no apareados; y como los electrones poseen tanto momento de espín como momento angular orbital, el momento magnético total será la suma del momento angular orbital y el momento angular de espín. En el caso de los orbitales d se ha hecho la consideración de que dada la desaparición en la degeneración quintuple de éstos, se ha

reducido notablemente la contribución del momento angular orbital y es por eso que para estimar el valor del momento magnético se ha utilizado:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$$

Donde  $g$  es una constante con el valor de 2.00023 y  $S$  depende del número de electrones no apareados. En el caso de los  $\alpha$ -piroclore aquí estudiados, tenemos un electrón desapareado al que le corresponde un valor en  $S = \frac{1}{2}$  y como consecuencia el valor esperado sería de  $1.73\mu_B$ ; sin embargo, en la tabla 6.7 se observa que los resultados de momento magnético corresponden aproximadamente con el 23% relativo al valor esperado. Esta característica no es particular del sistema aquí analizado ya que se ha encontrado que en sistemas análogos, como es  $Y_2Ir_2O_7$  en donde  $S = \frac{1}{2}$ , se encuentra un porcentaje de momento magnético del 14%<sup>[31]</sup>.

Tabla 6.7. Valores de los momentos magnéticos efectivos para los compuestos  $Bi_{2-y}Na_yIr_2O_{7-\delta}$   $0.0 \leq y \leq 0.5$

$y$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\mu$ ( $\mu_B$ )	0.4095	0.4452	0.4637	0.4914	0.3815	0.3464

Los valores obtenidos para el momento magnético  $\mu$ , se realizaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mu = 2.84\sqrt{C}$$

Donde  $C$  es la constante de Curie obtenida en el ajuste Curie-Weiss. Como se observa en la tabla 6.7, los resultados del momento magnético no cambian sustancialmente en respuesta a la concentración de sodio; lo que corrobora que los átomos de  $Ir^{4+}$  no están cambiando su estado de oxidación.

## **Capítulo 7**

### **Conclusiones**

De acuerdo a los resultados desglosados en el capítulo anterior se han podido establecer las siguientes conclusiones sobre el sistema  $\alpha$ -pirocloro  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

1. El método de síntesis de altas temperaturas resultó efectivo para la obtención de los compuestos pertenecientes a la solución sólida  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  en el intervalo  $0.0 \leq y \leq 0.5$ , ya que dentro del intervalo de detección intrínseca a la difracción de rayos X, se encontró la presencia de una sola fase policristalina, es decir, los compuestos se encuentran libres de fases no deseadas.
2. Se corroboró mediante un análisis cualitativo que los compuestos obtenidos son isoestructurales con el sistema de referencia  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ , que pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , independientemente del contenido de  $\text{Na}^+$ .
3. De acuerdo a los resultados obtenidos a través del refinamiento estructural por el método de Rietveld, se encontró que por efecto del intercambio catiónico  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Na}^+$ , el parámetro de red cristalina sufre una reducción sin salirse de la descripción cristalográfica de los  $\alpha$ -pirocloro.
4. Adicionalmente, y con base en el análisis estructural, se encontró que las distancias de enlace ( $\text{Bi} - \text{O}48f$  e  $\text{Ir} - \text{O}48f$ ) y los ángulos de enlace ( $\text{Bi} - \text{O}48f - \text{Bi}$  e  $\text{Ir} - \text{O}48f - \text{Ir}$ ) se modifican sustancial y progresivamente en función de la concentración de  $\text{Na}^+$ .
5. La restitución de la electroneutralidad del sistema está soportada en la pérdida intrínseca de oxígeno al interior de la celda unitaria así como en la oxidación de los átomos de  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^{5+}$ . La motivación de plantear la oxidación de  $\text{Bi}^{3+}$ , y no la de  $\text{Ir}^{4+}$ , tiene fundamento en el acercamiento del  $\text{O}48f$  al sitio cristalográfico A y en la conservación del momento magnético.

6. La forma que adoptan las mediciones de resistividad en función de la temperatura, indican que los compuestos presentan un comportamiento metálico en el intervalo de 20 a 300 K. La metalicidad de los compuestos aumenta en función de la concentración de sodio de acuerdo a lo reflejado en los gráficos de  $\Delta\rho/\Delta T$  vs [Na].
7. Los resultados observados en las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura indican la ausencia de una transición magnética que refiera a un orden específico en el intervalo de 2 a 300 K. Pese a la marcada tendencia de las especies magnéticas por el acoplamiento antiferromagnético.
8. De acuerdo a los ajustes realizados, siguiendo la ecuación de Curie-Weiss, se puede aseverar que los átomos de  $\text{Ir}^{4+}$  no sufren de procesos oxidativos ya que los valores de momento magnético asociados a cada compuesto se mantienen prácticamente constantes a pesar del intercambio de cationes en el sitio cristalográfico A.
9. De acuerdo al parámetro empírico  $f$  (factor de frustración) y los valores encontrados en los ajustes del inverso de la susceptibilidad podemos clasificar a los compuestos pertenecientes a la solución sólida  $\text{Bi}_{2-y}\text{Na}_y\text{Ir}_2\text{O}_{7-\delta}$  como sistemas frustrados magnéticos por geometría.

## Referencias

- [1] P. A. Cox, , R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett y C. C. Naish, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16**, 6221 (1983).
- [2] Yuping Tong, Yanping Wang, Zongxue Yu, Xin Wang, Xujie Yang y Lude Lu, *Materials Letters*, **62**, 889-891 (2008).
- [3] O. Porat, C. Heremans, y H. L. Tuller, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 2278 (1997).
- [4] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga y Y. Onuki, *Journal of Physics Condensed Matter*, **13**, L785 (2001).
- [5] B. R. Li, J. L. Zhang, *Journal of Materials Science Letters*, **9**, 109 (1990).
- [6] E. Buxaderas, S. Kamba, J. Petzelt, M. Savinov y N.N. Kolpakova *The European Physical Journal B*, **19**, 9 (2001).
- [7] J. Reading, and M. T. Weller, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 2373 (2001).
- [8] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, *Science*, **277**, 546 (1997).
- [9] B. J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry*, **123**, 14 (1996).
- [10] L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido*, Addison Wesley Iberoamericana, 1995.
- [11] Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [12] M. A. Subramanian, G. Aravamudan y G. V. Subba Rao, *Solid State Chemistry*, **15**, 55 (1983).
- [13] Miguel Ángel García Aranda, *Fundamentos del método de Rietveld*, Universidad de Jaume, 2006.

- [14] James E. Huheey, Química inorgánica principios de estructura reactividad, Oxford University Press Harla México, 1997.
- [15] Paul A. Tipler, Física para la ciencia y la tecnología, volumen 2 Electricidad y magnetismo Reverté, 2001.
- [16] Virgilio Acosta, Clyde L. Cowan, B. J. Graham, Curso de Física Moderna, Harla México, 1975.
- [17] Daiki Yanagishima, Yoshiteru Maeno, *Journal of the Physical Society of Japan* **70**, 2880 (2001).
- [18] M. Avdeev, M. K. Haas, J.D. Jorgensen y R. J. Cava, *Journal of Solid State Chemistry* **169**, 24 (2002).
- [19] James E. Huheey, Química inorgánica principios de estructura reactividad, Oxford University Press Harla México, 1997.
- [20] A. P. Ramirez, *Annual Review of Materials Science*, **24**, 453 (1994).
- [21] John E. Greedan, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 37 (2001).
- [22] Jason S. Gardner, Michel J. Gingras, John E. Greedan, *Reviews of Modern Physics*, (2009).
- [23] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, edición 71, CRC Press, inc, 1990-1991.
- [24] Laboratory Cryogenic Systems, Air Products and Chemicals, Inc., 1979.
- [25] Mike McElfresh, Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Quantum Design, 1994.
- [26] Larson A.C., Von Breele R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.

[27] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32**, 751 (1976)

[28] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, B. J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry*, **136**, 269 (1998).

[29] Gordon A. Bain, John F. Berry, *Journal of Chemical Education* **85**, 532 (2008).

[30] Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.

[31] Hideto Fukazawa, Yoshiteru Maeno, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 2578 (2002).