



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE UN SISTEMA
MAGNÉTICAMENTE FRUSTRADO POR GEOMETRÍA, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

CARLOS COSIO CASTAÑEDA



TUTOR: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO AÑO: 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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por tanto esplendor y maravilla que nos da a cada segundo de convivir con ella y su gente.

A mi tutor Dr. Gustavo Tavizón Alvarado. Su calidad como investigador y amigo me ha sido esencial para desarrollarme más allá del campo de la Química y Física del Estado Sólido.

Al grupo de trabajo de los laboratorios de Química y Física de Sólidos, F-103 y F-104, Facultad de Química, UNAM, por la exquisita compañía y sabidurías en el delicado camino que representa vivir el Doctorado.

A los miembros de mi comité tutorial Dr. Pablo de la Mora por enseñarme que tener un “tercer ojo” es mejor que cualquier viaje astral en el mágico mundo de las estructuras cristalinas y al Dr. Roberto Escudero por mostrarme que existe un paraíso terrenal en el espacio del magnetismo.

A los miembros del jurado para mi examen de grado Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dr. Raúl Escamilla Guerrero, Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por el empeño y dedicación puesta para que esta tesis doctoral mejorara sustancialmente.

Al grandioso personal del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por tantas y tantas oportunidades y apoyo para poder finalizar este proceso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su financiamiento a través de la beca con número de becario 173075.

A MIS PADRES, CARLOS Y MARÍA DE LOS ÁNGELES, Y MI HERMANA...
POR EL INCONDICIONAL APOYO Y RESPALDO QUE A CADA SEGUNDO ME LEVANTO.

A MI COMPAÑERA DE VIDA Y FELICIDAD, AZUCENA.
EN VERDAD AMOR, SIN TI ESTO JAMÁS HUBIESE SIDO POSIBLE.

GRACIAS POR ESTAR SIEMPRE A MI LADO,
EN CADA LETRA, EN CADA RISA Y CADA BESO.
TE AMO... ESTA TESIS ES PARA TI PRINCESA.

Bonito... todo me parece bonito.

*Desde donde se posan las águilas,
desde donde se yerguen los jaguares,
el Sol es invocado.*

*Como un escudo que baja,
así se va poniendo el Sol.
En México está cayendo la noche,
la guerra merodea por todas partes,
¡Oh Dador de la vida!
se acerca la guerra.*

*Orgullosa de sí misma
se levanta la ciudad de México-Tenochtitlán.
Aquí nadie teme la muerte en la guerra.
Ésta es nuestra gloria.
Éste es tu mandato.
¡Oh dador de la vida!
Tenedlo presente,
oh príncipes, no lo olvidéis.
¿Quién podría sitiar a Tenochtitlán?
¿Quién podría conmover los cimientos del cielo?*

*Con nuestras flechas,
con nuestros escudos,
está existiendo la ciudad,
¡México-Tenochtitlán subsiste!*

TRABAJOS PUBLICADOS

PUBLICACIÓN EN REVISTA DE CIRCULACIÓN INTERNACIONAL

- 1- Synthesis and structural analysis of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, a new pyrochlore solid solution. Carlos Cosio-Castaneda, Pablo de la Mora, Gustavo Tavizon. *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 1251 – 1256.

PUBLICACIÓN EN MEMORIAS DE CONGRESOS

Congresos Internacionales.

- 1- Structural and electrical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, Ca^{2+} and Ce^{4+}) pyrochlores. Carlos Cosio-Castaneda, Oliver Martínez-Anaya, Gustavo Tavizon, Pablo de la Mora. March Meeting of the American Physical Society, Denver, Colorado, E. U. A. 2007.
- 2- Magnetic behaviour of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ pyrochlore. Carlos Cosio-Castaneda, Oliver Martínez-Anaya, Gustavo Tavizon, Pablo de la Mora, Francisco Morales-Leal, Roberto Escudero. March Meeting of the American Physical Society, New Orleans, Louisiana, E. U. A. 2008.
- 3- Magnetic behavior of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ α -pyrochlore. Carlos Cosio-Castaneda, Gustavo Tavizon, Pablo de la Mora, Francisco Morales, Roberto Escudero. March Meeting of the American Physical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, E. U. A. 2009.
- 4- Geometrically frustrated pyrochlores $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, a solid solution with non-large magnetic order. Carlos Cosio-Castaneda, Gustavo Tavizon, Pablo de la Mora, Francisco Morales, Roberto Escudero. March Meeting of the American Physical Society, Portland, Oregon, E. U. A. 2010.
- 5- Crystal structure and electrical properties of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ α -pyrochlore solid solution. Carlos Cosio-Castaneda, Gustavo Tavizon, Pablo de la Mora, Francisco Morales. March Meeting of the American Physical Society, Dallas, Texas, E. U. A. 2011.

Congresos Nacionales.

- 1- Análisis de Rietveld para sistemas frustrados por geometría, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$. Carlos Cosio Castañeda, Gustavo Tavizón. 44° Congreso Mexicano de Química. Puebla, Puebla, México, 2009.
- 2- Relación estructura-propiedades electrónicas e un sistema frustrado magnéticamente por geometría, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$. Carlos Cosio Castañeda, Gustavo Tavizón. 44° Congreso Mexicano de Química. Puebla, Puebla, México, 2009.
- 3- Estudio de la resistividad eléctrica de $(\text{Bi}/\text{Sr})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. Análisis de la estructura de bandas. Carlos Cosio Castañeda, Gustavo Tavizón, Pablo de la Mora. 45° Congreso Mexicano de Química. Riviera Maya, Quintana Roo, México, 2010.
- 4- Frustración magnética por geometría. Una solución sólida sin solución magnética. Carlos Cosio Castañeda, Gustavo Tavizón. 45° Congreso Mexicano de Química. Riviera Maya, Quintana Roo, México, 2010.

CONFERENCIAS.

- 1- “Frustración magnética”. Facultad de Química, UNAM. 10 de marzo de 2006.
- 2- “Frustración magnética. Dzyaloshinsky-Moriya y pirocloros”. Facultad de Química, UNAM. 21 de octubre de 2008.
- 3- “Frustración magnética”. Facultad de Ciencias, UNAM. 14 de mayo de 2010.



Synthesis and structural analysis of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, a new pyrochlore solid solution

Carlos Cosio-Castaneda^{a,*}, Pablo de la Mora^b, Gustavo Tavizon^a

^a Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

^b Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2010

Received in revised form

2 December 2010

Accepted 1 March 2011

Available online 29 March 2011

Keywords:

Iridium pyrochlores

Rietveld analysis

Electrical resistivity

ABSTRACT

This paper presents a study of the synthesis and structural properties of the new pyrochlore-type $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ series. Ten compositions with $0.0 \leq y \leq 0.9$ were prepared by solid-state reaction with thermal treatments at 873, 1073 and 1323 K under atmospheric pressure conditions. Structural refinements from X-ray powder diffraction data by the Rietveld method show that all compounds of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ solid solution crystallize in a α -pyrochlore structure. The main structural difference when bismuth is substituted by strontium concerns the x position of the O1 ($x, 1/8, 1/8$). This substitution significantly increases the Bi/Sr–O1 distance and diminishes the Ir–O1 distance; this implies that the Ir–O1–Ir bond angle increases. With the Sr substitution, the IrO_6 local configuration goes from a flattened trigonal antiprism, $y < 0.5$, to an elongated one, $y > 0.5$, passing through an octahedral array, $y \sim 0.5$. The electrical consequences of these structural changes observed in this system are qualitatively explained with electronic structure calculations, this behavior agrees very well with those observed in other pyrochlore systems $A_2M_2O_7$ (A =rare earth cations or Tl^+ , Pb^{2+} , or Bi^{3+} , and M =Ru or Ir).

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

During the last decade, there has been substantial interest in the research of compounds crystallizing in the α -pyrochlore structure. This is mainly because they have important technological applications such as catalysis, compounds for nuclear waste immobilization, electronic systems, etc. [1–6], most of these applications are related with the flexibility with which chemical elements can be incorporated into the pyrochlore structure and to the remarkable high structure stability and response under high pressure and high radiation field [2,3]. Moreover, the α -pyrochlore-type magnetic compounds offer the possibility to analyze the complex magnetic phenomena exhibited by geometrically frustrated systems [7,8]. Additionally, some compounds crystallizing in this structure show sophisticated electrical properties such as superconductivity or insulator–metal Mott transitions [9,10]. Recently, from electronic structure calculations, a topological insulator character has been suggested for the $M_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ system (M =Y or rare-earth element) [11]. The diverse chemistry of the pyrochlore structure and the remarkable variation of properties make this crystalline system one of the most versatile

to study electric and magnetic phenomena in complex ceramic oxides.

Metal oxides with α -pyrochlore crystal structure are generally described with the general composition $A_2B_2O_7$ where A and B are generally tri- and tetravalent cations, respectively, although it is possible to find compounds with A^{2+} and B^{5+} [12]. The crystal structure of the α -pyrochlore, $A_2B_2O_7$, can be thought as consisting of two interpenetrating and independent networks, one of them is the anticristobalite-type and corresponds to the A_2O network; the other one is the B_2O_6 network in which B is in a distorted octahedral coordination (see Fig. 1). In both cases, there are corner-linked A_4 and B_4 tetrahedral networks that provide the possibility to have a highly frustrated magnetic moment interaction.

The Ir–Bi oxide based pyrochlore is highly susceptible of showing non-stoichiometry. This is the result of the high vapor pressure of both Bi_2O_3 and IrO_2 at the reaction temperature [13]. On the other hand, the deficiency of Bi in $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ is associated with Bi surface segregation that forms an amorphous surface oxide [14].

Nowadays, there is special interest in α -pyrochlore $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ iridates. In this kind of compounds, when A^{3+} is a non-magnetic cation the magnetic properties are due to the tetravalent Ir only, which contains five $5d$ electrons in low spin $S=1/2$ configuration. This system with only one magnetic network could be thought as a reference system, in which magnetic frustration could appear

* Corresponding author.

E-mail address: carloscosioc@gmail.com (C. Cosio-Castaneda).

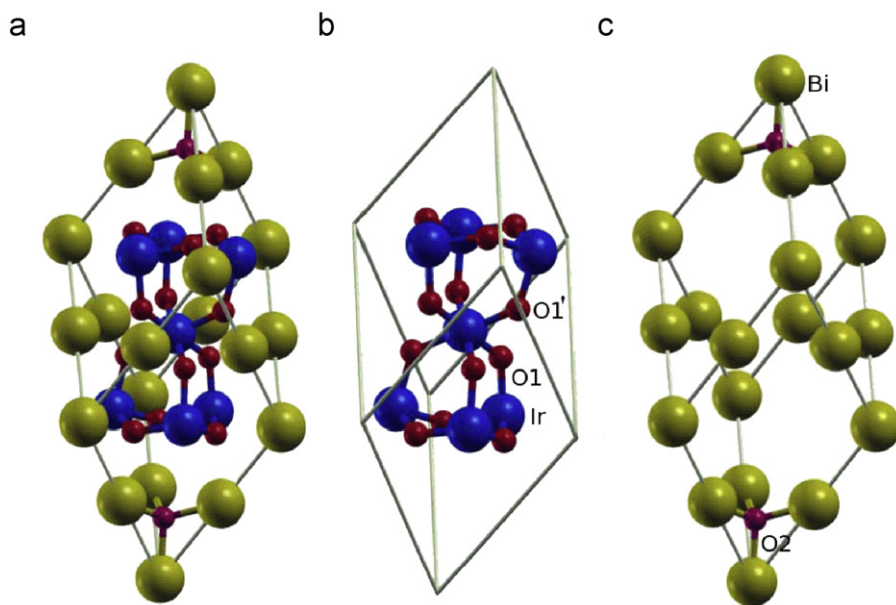


Fig. 1. Conventional unit cell of $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ is a FCC cell. The primitive cell is trigonal (a) with 60° angles containing two formula units. The Ir atoms are arranged in a tetrahedral arrangement (b) each Ir is in two tetrahedron corners. These tetrahedra are arranged in a 3D diamond structure. There is an O1 atom outside each tetrahedron edge (Ir_2O_6). There are six O1 atoms around each Ir atom forming a distorted octahedron (see the central Ir in B), it can be a flattened or an elongated antiprism. Bi atoms have the same arrangement, but displaced by half cell ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) (c). In this case the oxygen, O2, is at the center of the tetrahedron (Bi_2O). Two Bi of one tetrahedron and two Ir of an adjacent tetrahedron form a Bi–Ir tetrahedron ($\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}$). There is an O1 atom inside, but displaced towards the Ir atoms. The positions of the atoms have been shifted by $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ for clarity.

[10]. For instance, the magnetic behavior of the $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ system could be described as that of a spin-glass with a small ferromagnetic component [15]. On the other hand, in some α -pyrochlore iridates it is possible to explain the magnetic behavior as resulting from the localized character of antiferromagnetically ordered magnetic electrons [16]. When A^{3+} is also magnetic, normally a lanthanide cation, the magnetic behavior is the result of the contributions given by the two different magnetic A_4 and B_4 tetrahedral networks. However, in most of the lanthanide iridium pyrochlores it is possible to observe, by magnetic susceptibility measurements, a transition that suggests a spin-glass magnetic behavior [10,17].

When electrical properties are considered, iridium pyrochlores exhibit a wide variety of electrical responses that could fall either into the metallic conductivity regime or into a Mott–Hubbard electron localization-type phenomenon [10,17] the iridium pyrochlores, since it modifies the Ir–O1 distance, that is, the overlap between oxygen $2p$ and iridium $5d$ orbitals [18]. In this paper, the synthesis and structural analysis of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ α -pyrochlore solid solution are reported. The motivation of this work is the possibility of providing a system in which the correlation between structural parameters and the electrical and magnetic behavior could be established [19]. Here, the relationship between crystal structure changes in $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ and electrical properties is showed. The pyrochlore crystal structure is especially stable and even under high-pressure conditions no structural phase transitions have been found in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Tb}, \text{B}=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{and Mo}$) [20] and some effects of compression can be achieved with chemical substitution. The main effects associated with mechanical or chemical modification on pyrochlores, that are expected to change their electronics properties, are those that modify the B–B bond distance (especially when B is magnetic) and the B–O–B bond angle. Small changes in the crystal structure, associated with the cation substitution, are important because the potential magnetic and electrical applications are associated with them [16,17].

2. Experimental details

Fine powder of iridium oxide (IrO_2 , 99.9%), bismuth oxide (Bi_2O_3 , 99.99%) and strontium carbonate (SrCO_3 , 99.995%) were used in the solid-state chemical reaction to obtain ten compositions of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ system ($0.0 \leq y \leq 0.9$). Pellets of these chemicals were made from an intimate stoichiometric mixture of the components by compaction at 1 GPa using a 5 mm-steel die. These compounds were synthesized by heating the pellets at 873, 1073 and 1323 K for 12, 24 and 48 h in air, respectively, with intermediate regrindings. A special care should be taken with the second temperature of this synthesis route, since it is close to the melting temperature for Bi_2O_3 and phase segregation may occur. The single-phase formation of these compounds was confirmed by X-ray diffraction (XRD) of powders. Synthesis under oxygen atmosphere was also tried, but for the $y \geq 0.7$ compositions, an unidentified additional phase was present.

The crystal structure of these compounds was analyzed from XRD data gathered in the 2θ range from 2° to 90° , with $\Delta 2\theta$ step scan of 0.02° and a counting time of 11 s per step. Intensity data were collected at room temperature with a Siemens D-5000 X-ray diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in the transmission mode (Debye–Scherrer geometry) and operating conditions of 35 kV and 35 mA. Identification of the synthesized phases was made using the reference database of the International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF-2). Initial analyses were made by checking the permitted hkl -reflections for the $Fd\bar{3}m$ space group using the *Celref* package [21]; by this procedure the unit cell parameter, peak heights and Miller's indices were initially estimated. Rietveld analyses were performed using the General Structure Analysis System [22] (*GSAS package*) code with the graphical user interface EXPGUI [23]. One Shifted Chebyshev function with ten terms was required to describe the experimental diffraction pattern background. Simulation of X-ray diffraction peaks was carried out with a pseudo-Voigt (*FCJ Asym*) as the profile function [22].

3. Results and discussion

X-ray patterns of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ solid solution in the $0.0 \leq y \leq 0.9$ range are shown in Fig. 2.

Due to the small amount of sample, the transmission (Debye–Scherrer) geometry was chosen as the diffraction technique to refine the crystal structure of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$. In this geometry, the diffraction patterns should be corrected for absorption, especially for systems containing heavy atoms as the ones studied here. The transmission geometry is not the best approach for data collection since the strong absorption of the samples for $\text{CuK}\alpha$ radiation would require a precise absorption correction of data before a Rietveld analysis is performed [24]. In the case of the Rietveld refinement, inaccurate absorption corrections will result in unrealistic values of thermal vibration parameters [24]. Using the $\text{CuK}\alpha$ radiation in the reflection geometry (Bragg–Brentano), since none of the direct beam passes through the sample, no absorption correction is needed during analysis of the diffracted intensities and the reflection geometry is the adequate mode to prevent such problem [25]. In spite of a reduction in the intensity of reflections, especially at low scattering angles, a careful arrangement of powders by trapping the sample between two layers of a thin film (Mylar, 6 μm), was judged adequate to proceed with no correction factor, expecting only low values in the goodness of fit (χ^2) criteria. By this procedure, changes in

sample absorption as a function of diffraction angle can be neglected in symmetrical flat plane geometry, contrary as in a capillary tube array occurs [26].

Data of the polycrystalline compounds were refined with a α -pyrochlore structure model, with A=(Bi, Sr) atoms on 16d site ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); Ir on 16c site (0, 0, 0); O1 on 48f site ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), and O2 on 8b site ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$), Fig. 1 (in this figure the positions are shifted by $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ for viewing purposes). For the Rietveld refinements, the atomic coordinates given by Kennedy [27] for $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ were taken as the starting model. After that, atomic positions, occupations and other structural parameters were extracted in order to investigate more closely the changes in the crystal structure of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ and these results are summarized in Table 1. A sample of the Rietveld refinement results, in a graphic mode, is showed for the upper limit of solubility of Sr, $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ir}_2\text{O}_7$, in Fig. 3.

From the Rietveld analyses of samples of the solid solution, a regular increase of the cubic lattice parameter as a function of the Sr content can be observed, see Fig. 4. This change in the cell parameter is due to the steric effects provoked by the ionic radii of cations (Vegard's law), since Sr^{2+} is bigger than Bi^{3+} , ($\text{Bi}^{3+} = 1.31 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} = 1.40 \text{ \AA}$) [28].

In order to analyze whether the Bi substitution by Sr modifies the α -pyrochlore structure of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ towards an oxygen-defective fluorite structure, the O1 position was studied. In the ideal α -pyrochlore structure, the oxygen atoms are not equivalent, all of them have tetrahedral coordination, but the O1 atoms are surrounded by two Bi (Sr) and two Ir cations, whereas the O2 atoms are surrounded by four Bi (Sr) cations. Due to symmetry,

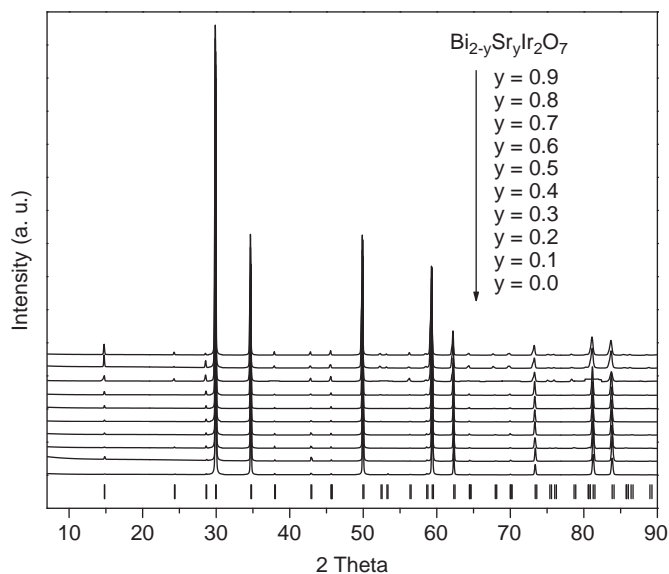


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ system. The intensities were normalized to one for visual purposes. Pyrochlore Bragg reflections are shown at the bottom of the graph.

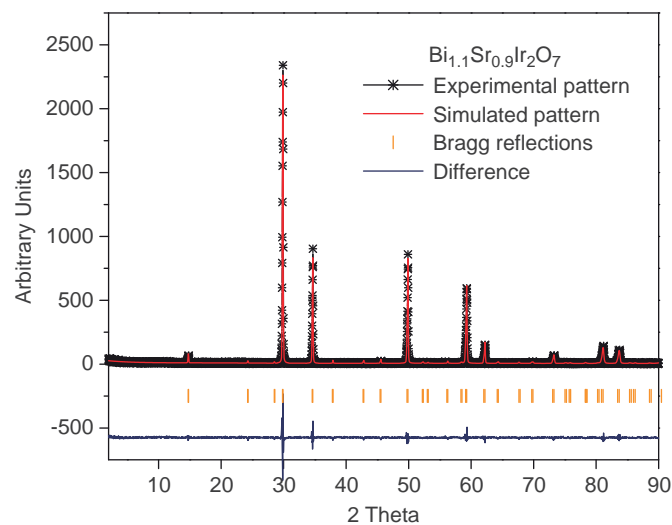


Fig. 3. Rietveld refinement results for the $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ir}_2\text{O}_7$ sample.

Table 1
Rietveld refinement results and crystal-cell parameters of the $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ solid solution.

Composition y	χ^2	Cell parameter (\AA)	Position of O1	Occupation of Ir	Occupation of O1	Occupation of O2
0.0	4.15	10.3121 (3)	0.3314 (1)	0.91 (1)	0.98 (6)	1.00
0.1	3.94	10.3132 (2)	0.3280 (1)	0.94 (2)	0.92 (1)	0.91 (2)
0.2	4.78	10.3159 (2)	0.3246 (2)	0.97 (1)	0.96 (2)	0.82 (2)
0.3	4.87	10.3199 (1)	0.3204 (1)	0.98 (3)	0.90 (2)	0.96 (1)
0.4	4.17	10.3219 (2)	0.3161 (4)	0.96 (1)	0.97 (8)	0.97 (1)
0.5	4.30	10.3221 (3)	0.3133 (1)	0.97 (1)	0.94 (5)	0.93 (2)
0.6	2.47	10.3240 (1)	0.3090 (2)	0.99 (1)	0.95 (9)	0.94 (1)
0.7	3.15	10.3255 (3)	0.3040 (1)	0.91 (2)	0.94 (4)	0.99 (1)
0.8	3.17	10.3283 (2)	0.2996 (2)	0.99 (1)	0.98 (1)	0.96 (2)
0.9	2.87	10.3318 (4)	0.2972 (3)	0.94 (6)	0.94 (4)	0.89 (1)

[†]Atomic occupations of Bi -or- Sr- were not refined.

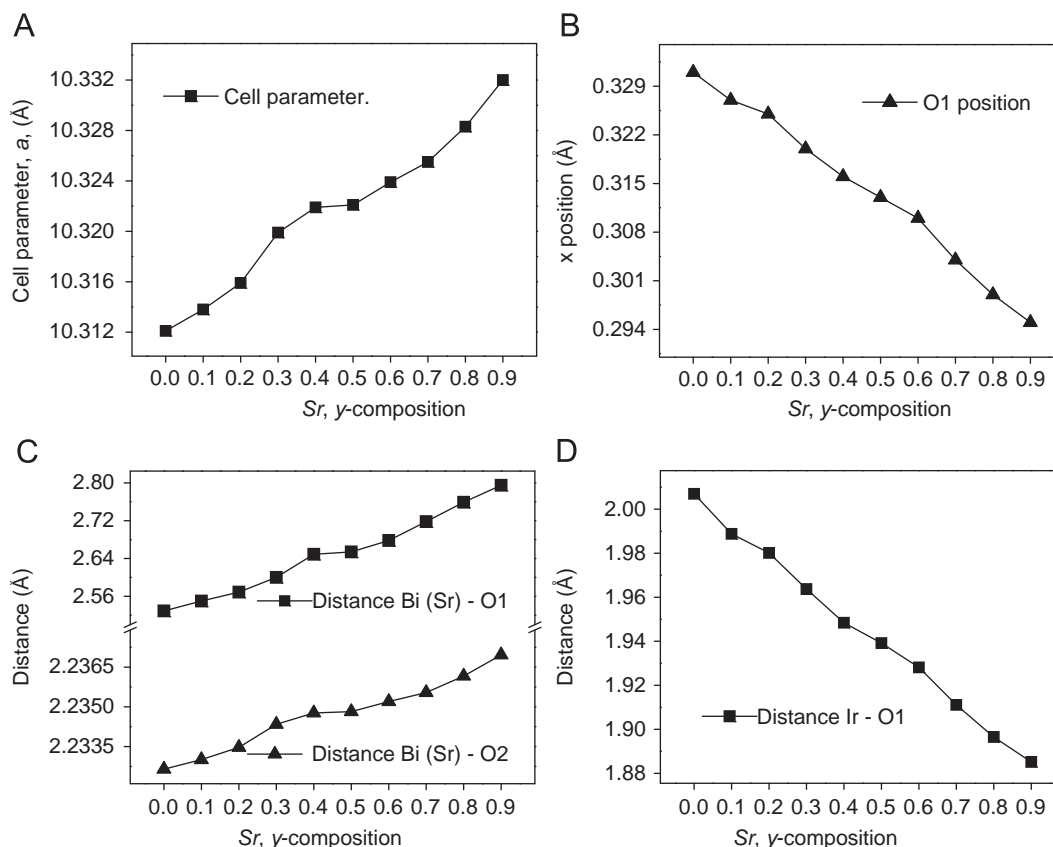


Fig. 4. (A) Crystalline parameter values of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$; (B) x-coordinate of O1; (C) Bi(Sr)-O1 and Bi(Sr)-O2 distances; and (D) Ir-O1 distance, all of them plotted as a function of the y-composition.

the O2 are equidistant from all their coordination-cations. On the other hand, the coordination-distances of the O1 are not equal, since the oxygen is closer to the Ir cations [29–31]. In the defect fluorite structure, the O1 is in $x=0.375$ and all distances between the O1 and the two types of cations are equal. In this work, it has been observed, after Rietveld analysis, that the position of O1 changes smoothly, see Fig. 4, and its mean value is $x=0.314 \pm 0.0011 \text{ \AA}$. This value lies into the limit 0.3125–0.375, which corresponds with a α -pyrochlore structure and not with a defect fluorite-type structure. Due to the high symmetry of O2, its position is not affected by the Sr substitution.

As expected for an aliovalent substitution in solid solutions, here Sr^{2+} by Bi^{3+} in $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, an increase in the valence state of Ir or Bi was reasonably anticipated if the oxygen content is maintained constant. Initial cyclic voltammetric measurements on samples did not reveal the presence of Bi(V) and similarly, Kennedy [14] reports only Bi(III) in $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. On the other hand, some of Ir(V) has been found by magnetization measurements only in the $y=0.0$ sample [19]. The existence of Ir(V), coexisting with Ir(IV) in the surface of $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, has previously been suggested on the basis of different Ir–O bond distances [14].

From the results of the Rietveld analyses and concerning to the stoichiometry of samples, there are several observations that should be highlighted. With regard to the Ir occupation, it should be pointed out that the prolonged time of the solid-state reaction to obtain $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ could lead to evaporation and disproportionation of the iridium-oxide, releasing oxygen [13]. In the synthesis method to obtain $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, no additional amounts of IrO_2 were used in order to compensate these losses and this could be the reason because the Ir occupation is low with respect to the nominal composition. Even though the Bi substitution by Sr, due to charge balance considerations could lead to the formation of Ir(V), this

condition is not valid due to the oxygen loss during the high temperature reaction. According to the charge balance fitting, from the O1 and O2 occupation in the refinement results, a Ir(IV)–Ir(V) mixture is present in $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ for $y=0.0, 0.4, 0.7, 0.8$ and 0.9 . This result is consistent with the number of Bohr magnetons (μ_B) that have been observed, $1.35 \mu_B$, for the $y=0.0$ sample [Ir $^{4+}$ (d^5) has $\mu_{eff}=1.73 \mu_B$; Ir $^{5+}$, with a singlet ground state in a distorted octahedral crystal field splitting is non-magnetic at low temperatures] [32]. The magnetic behavior for the $y > 0.0$ samples do not follow a Curie–Weiss law and the values of μ_B deserves an additional discussion [19]. On the other hand, the occupation results of the refinement suggest that for $y=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 0.6 an Ir(IV)–Ir(III) mixture is present. These irregularities in the Ir and O occupation are due probably to the synthesis route for these compounds, since for IrO_2 in the temperature range above 953 K, dissociation to Ir and O_2 occurs [33].

Apart from the loss of oxygen that occurs during the chemical reaction to produce the solid solution $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, there is an additional factor accounting for the results on O1 and O2 SOF's of the Rietveld refinement results. This is related to the oxygen anions that are located in several planes occupied by heavy atoms (Bi and Ir, particularly in 113 and 226 for O1, and 224 for O2). In such situation, their scattering is expected to be diminished; in this case, the O occupation determination by means of X-ray powder diffraction is not reliable. Neutron diffraction becomes necessary to accurately determine the O1 and O2 occupations in these compounds.

The O1 movement results as a function of the Sr content are consistent with the theoretical structural properties suggested by Koo et al. [18]. Accordingly, in any tetrahedron (FCC and spinel structure included), as those present in the pyrochlore structure ($\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}$), a bigger A cation repels more strongly the O1 atom than

Table 2Angle and distance values for ten compounds of the solid solution $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq y \leq 0.9$).

Composition y	Ir–O1	Distance (Å)		Bond angle (deg)	
		Bi–O1	Bi–O2	Ir–O1–Ir	O1–Ir–O1 ^a
0.0	2.00696 (5)	2.519 (2)	2.23265 (6)	130.54 (1)	82.83 (1)
0.1	1.99276 (7)	2.543 (1)	2.23287 (7)	132.37 (1)	84.03 (2)
0.2	1.97954 (5)	2.568 (2)	2.23347 (6)	134.21 (2)	85.26 (4)
0.3	1.96373 (4)	2.600 (3)	2.23434 (2)	136.56 (1)	86.86 (1)
0.4	1.94839 (2)	2.632 (3)	2.23477 (2)	138.94 (0)	88.51 (6)
0.5	1.93819 (2)	2.654 (2)	2.23482 (6)	140.59 (3)	89.67 (2)
0.6	1.92500 (1)	2.680 (2)	2.23521 (2)	142.90 (4)	91.30 (5)
0.7	1.91110 (1)	2.718 (1)	2.23554 (1)	145.52 (3)	93.57 (1)
0.8	1.89650 (2)	2.759 (4)	2.23616 (8)	148.61 (1)	95.46 (3)
0.9	1.89063 (1)	2.778 (4)	2.23691 (1)	150.05 (1)	96.52 (3)

^a O1 and O1' belong to different tetrahedra (Fig. 1B).

a smaller A cation. In the present work, it was possible to observe that when Bi^{3+} is substituted by a bigger cation as Sr^{2+} , the O1 moves closer to the Ir cations, see Table 2 and Fig. 4d. This Ir–O distance reduction follows the Sr nominal composition of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

4. Electrical properties

Electrical resistivities of samples show a metallic behavior ($d\rho/dT$ positive), Fig. 6. This slope increases with the strontium content of samples, and no metal–insulator transition was observed with the increase of the Sr content. It is worth commenting that both the resistivity and slope of the resistivity increase with Sr content. This could be explained in terms of two elements contributing to the electrical resistivity, see Eq. (1).

To analyze these properties two compositions were calculated; $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($y=0.0$) and $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$ ($y=1.0$). The cell parameters for the latter were extrapolated from the data in Table 1. The Density of States (DOS) for these compounds are shown in Fig. 5, at the Fermi energy, E_F , they have the same total value.

The electrical conductivity ($\sigma_\alpha = 1/\rho_\alpha$, in the α direction, where ρ is the resistivity) in the relaxation time approximation, is [34,35]

$$\sigma_\alpha = (e^2/\hbar\Omega)\tau \int v_\alpha dA_\alpha \quad (1)$$

where v_α is the electron velocity ($=d\epsilon/dk_\alpha$), A_α is the area perpendicular to v_α , the integral is evaluated at E_F , and τ is the relaxation time which depends on the 'imperfections' of the crystal. The integral of Eq. (1) contains terms that are related to the electronic structure of the crystal, these terms show a modest increase (19%) when Bi is replaced by Sr. The increase of the resistivity is due to the scattering of the imperfections in the crystal, these are due to (a) the replacement of Bi by Sr, in which Sr replaces Bi at random, and (b) Sr^{2+} has a weaker bond than Bi^{3+} , thus it has larger oscillations. These two terms affect the conductivity (Eq. (1)) through the relaxation time τ . τ has two terms that contribute in the following way [35];

$$1/\tau = 1/\tau_d + 1/\tau_{ph} \quad (2)$$

As can be observed from Fig. 5a, in $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ there are two DOS branches appearing from -2 to -0.7 , and from -0.6 to 0.8 . With the Sr substitution in $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$, these broaden and the gap disappears, at some composition with this broadening, more states would become available at E_F . The 19% increase in the electronic part of the conductivity (the integral in Eq. (1)) is due to this broadening.

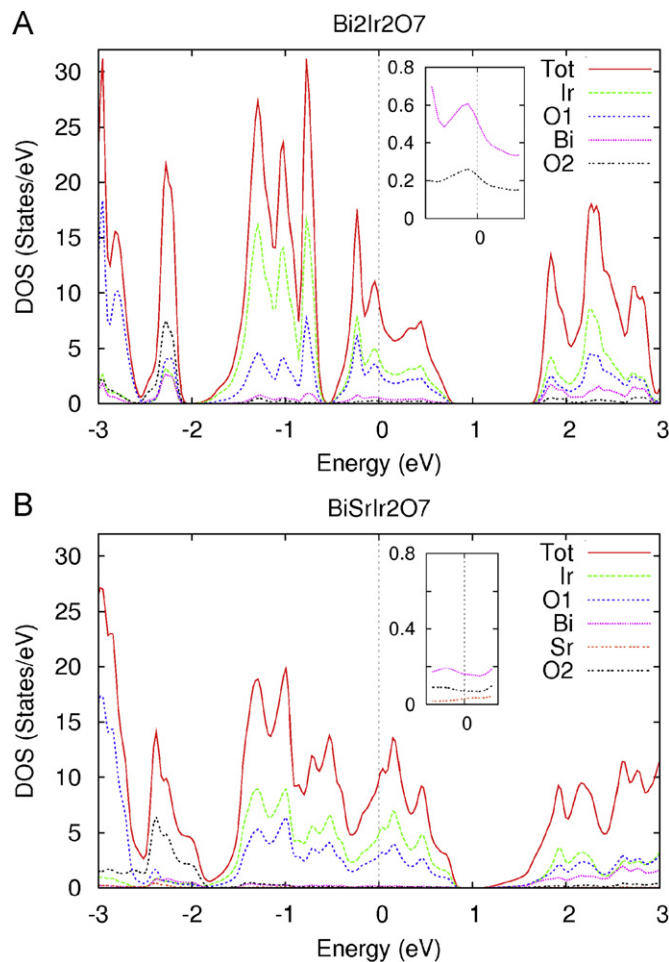


Fig. 5. Density of states for (A) $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and (B) $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$ pyrochlore systems. From these plots a metallic character of both systems can be observed. The main contribution at E_F is from the Ir_2O_6 sublattice, Bi_2O contributes very little. At E_F the total DOS values remain almost constant. The inset shows the Bi, Sr and O2 contributions at E_F .

In Eq. (2), τ_d is due to disorder, which in this case is mainly introduced by Sr that occupies the same crystalline position of Bi but in a random way, therefore with the introduction of Sr the scattering becomes more frequent, which implies that $1/\tau_d$ increases. τ_{ph} is the phononic term due to the oscillations of the atoms, these increase with temperature and $1/\tau_{ph}$ increases. With the introduction of Sr^{2+} , which has a weaker bond than Bi, and it

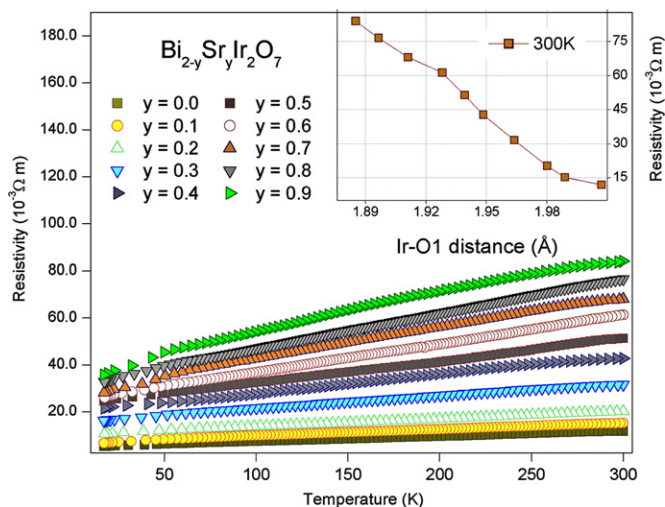


Fig. 6. Temperature dependence of resistivity for $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$. Inset shows resistivity change in function of Ir-O1 distance at 300 K.

should have larger oscillations; therefore the temperature dependence of $1/\tau_{ph}$ should increase.

As mentioned above the electronic term has a small effect increasing the conductivity, or reducing the resistivity. On the other hand the scattering terms have a much larger increment with Bi replacement by Sr.

5. Conclusions

In the present work it was shown that it is possible to obtain single-phase $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ compounds in the $0.0 \leq y \leq 0.9$ range, all of them with α -pyrochlore-type cell. With the use of X-ray Rietveld analysis it is possible to observe that the movement of the O1 plays a special role because it is the connector between the Bi_2O and the Ir_2O_6 networks. With the substitution of Bi^{3+} by the larger Sr^{2+} cation, this O1 moves away from this cation and moves closer to Ir. With this substitution the electronic structure part of the conductivity, due to the shortening in the Ir-O1 bond, shows a moderate increase (19%). On the other hand the static and dynamic imperfections of the crystal structure shorten the relaxation time and the net resistivity and its temperature dependence increases with the Sr^{2+} content.

Acknowledgment

We thank Cecilia Salcedo, of USAI laboratories in Facultad de Química UNAM, for valuable help in X-ray diffraction measurements. This work was done with support from DGAPA-UNAM under project PAPIIT IN105207-3.

References

- [1] F.E. Osterloh, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 35.
- [2] F.X. Zhang, J.W. Wang, J. Lian, M.K. Lang, U. Becker, R.C. Ewing, *Physical Review Letters* 100 (2008) 045503.
- [3] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 5949.
- [4] B.I. Omel'yanenko, T.S. Livshits, S.V. Yudntsev, B.S. Nikonov, *Geology of Ore Deposits* 49 (2007) 173.
- [5] S.V. Stefanovsky, S.V. Yudntsev, R. Gieré, G.R. Lumpkin, *The Geological Society of London* 236 (2004) 37.
- [6] T. Konishi, H. Kawai, M. Saito, J. Kuwano, H. Shiroishi, T. Okumura, Y. Uchimoto, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 896.
- [7] A.P. Ramirez, *Annual Review of Materials Science* 24 (1994) 453.
- [8] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, *Reviews of Modern Physics* 82 (2010) 53.
- [9] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamura, Z. Hiroi, *Physical Review Letters* 87 (2001) 187001.
- [10] D. Yanagishima, Y. Maeno, *Journal of the Physical Society of Japan* 70 (2001) 2880.
- [11] B.-J. Yang, Y.B. Kim, *Physical Review B* 82, (2010) 085111 and X. Wan, A. Turner, A. Vishwanath, and S.Y. Savrasov, arXiv:1007.0016v1 2010.
- [12] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Progress in Solid State Chemistry* 15 (1983) 55.
- [13] D.E. Peterson, *Thermodynamics and Transport of Gaseous Iridium Oxide in Multi-Hundred-Watt Thermoelectric Generators*. National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, UC-4 & UC-25, May 1976.
- [14] B.J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry* 123 (1996) 14.
- [15] H. Fukazawa, Y. Maeno, *Journal of the Physical Society of Japan* 71 (2002) 2578.
- [16] H. Sakai, H. Ohno, N. Oba, M. Kato, K. Yoshimura, *Physica B* 329-333 (2003) 1038.
- [17] N. Aito, M. Soda, Y. Kobayashi, M. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* 72 (2003) 1226; M. Soda, N. Aito, Y. Kurahashi, Y. Kobayashi, M. Sato, *Physica B* 329-333 (2003) 1071.
- [18] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, B.J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry* 136 (1998) 269.
- [19] C. Cosio-Castaneda et al. in preparation.
- [20] A. Apetrei, I. Mirebeau, I. Goncharenko, W.A. Crichton, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 376208.
- [21] J. Laugier, B. Bochu, CELREF Program Part of the LMGP Suite of Programs for Windows, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'École Supérieure de Physique de Grenoble, France, 2000.
- [22] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
- [23] B. Toby, *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001) 21.
- [24] C.R. Ross II, *Journal of Applied Crystallography* 25 (1992) 628.
- [25] W. Pitsche, J.A.L. Collazo, H. Hermann, V.D. Hildebrand, *Journal of Applied Crystallography* 29 (1996) 561.
- [26] R.J. Hill, I.C. Madsen, in: W.I.F. David et al. (Ed.), *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press, New York, 2002, p. 98.
- [27] B.J. Kennedy, *Physica B* 241-243 (1998) 303.
- [28] R. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751.
- [29] B.P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S.K. Deb, A.K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2643.
- [30] W.W. Barker, P.S. White, O. Knop, *Canadian Journal of Chemistry* 54 (1976) 2316.
- [31] G.D. Blundred, C.A. Bridges, M.J. Rosseinsky, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 3562.
- [32] M.W. Lufaso, H.-C. zur Loye, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 9143.
- [33] Christian Urgeghe, PhD Thesis, Università degli Studi di Ferrara, March 2006.
- [34] P. de la Mora, M. Castro, G. Tavizon, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) 965.
- [35] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, chapters 13 and 16. Holt-Saunders International Editions, London, 1976.

CONTENIDO

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL α -PIROCLORO

Estructura basada en la celda cristalina tipo fluorita.	2
Estructura basada en redes tipo A_2O y B_2O_6 .	5
Estructura basada en la celda primitiva.	7

FRUSTRACIÓN MAGNÉTICA POR GEOEMTRÍA

Fundamentos.	10
Frustración magnética en dos dimensiones.	18
Frustración magnética en sistemas α -pirocloro.	23

LOS α -PIROCLORO DE IRIDIO

$Pb_{2-x}Ca_xIr_2O_7$.	29
$Y_{2-x}Ca_xIr_2O_7$.	30
$Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$.	31
$Ln_2Ir_2O_7$.	32

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis.	35
Caracterización cristaloquímica.	36
Propiedades de transporte.	37
Propiedades magnéticas.	41

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización cristaloquímica.	44
Propiedades de transporte.	59
Propiedades magnéticas.	67

CONCLUSIONES	87
--------------	----

REFERENCIAS	90
-------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina del mineral $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$.	1
Figura 2. Estructura cristalina tipo fluorita, CaF_2 .	2
Figura 3. Distribución de aniones en el α -pirocloro a partir de fluorita.	3
Figura 4. Distribución espacial de los cationes A y B en la celda α -pirocloro.	4
Figura 5. Estructuras tipo cristobalita y anticristobalita.	5
Figura 6. Red tipo B_2O_6 .	6
Figura 7. Celda primitiva de la red cristalina α -pirocloro.	8
Figura 8. Arreglo espacial de cationes en la celda primitiva.	8
Figura 9. La celda primitiva y el tetraedro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}$.	9
Figura 10. Orden ferromagnético y antiferromagnético.	16
Figura 11. Celda unitaria del compuesto $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.	19
Figura 12. Celda unitaria del compuesto CrTa_2O_6 .	20
Figura 13. Representación del fenómeno de frustración magnética en redes triangulares.	20
Figura 14. Orden de los momentos magnéticos en redes triangulares.	21
Figura 15. Orden magnético en redes tipo Kagomé.	22
Figura 16. Representación gráfica de la frustración magnética por geometría.	23
Figura 17. Estructura magnética 109° .	24
Figura 18. Orden magnético de largo alcance sin la estructura magnética 109° .	25
Figura 19. Hielo de espín.	26
Figura 20. Característica estructural y electrónica de la solución sólida $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.	29
Figura 21. Comportamiento eléctrico y magnético en $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.	30
Figura 22. Comportamiento eléctrico y magnético en $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.	31
Figura 23. Comportamiento eléctrico de los compuestos $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.	33
Figura 24. Inverso de la susceptibilidad magnética para $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.	34
Figura 25. Descripción de la técnica de las cuatro terminales.	38
Figura 26. Representación de la función de onda en términos del vector de onda k .	40
Figura 27. Distorsión del entorno de Ir como función del contenido de Sr^{2+} .	55
Figura 28. Diagrama hipotético de los potenciales redox para $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$ e $\text{Ir}^{5+}/\text{Ir}^{4+}$.	58
Figura 29. Densidad de estados para $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$.	62
Figura 30. Contribución relativa al nivel de Fermi de los orbitales atómicos.	63
Figura 31. Estructura de bandas para $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$.	64
Figura 32. Orden magnético en redes cuadradas.	77
Figura 33. Frustración magnética en redes tipo kagomé.	78
Figura 34. Rompimiento de la densidad de estados con un campo magnético.	85

ÍNDICE DE GRÁFICAS Y TABLAS

Gráfica 1. Patrones de difracción de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.	45
Gráfica 2. Desplazamiento de la difracción de mayor intensidad.	45
Gráfica 3. Refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.	51
Gráfica 4. Distorsiones y parámetros cristalográficos resultantes del análisis de Rietveld.	54
Gráfica 5. Voltamperogramas para cinco compuestos α -pirocloro.	58
Gráfica 6. Dependencia térmica de la resistividad eléctrica.	59
Gráfica 7. Tendencia de la resistividad eléctrica cuando se modifica el contenido de Sr^{2+} .	60
Gráfica 8. Comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de T.	70
Gráfica 9. Comportamiento de χ , en la modalidad FC, como función de T.	71
Gráfica 10. Inverso de χ y χT en función de la T.	73
Gráfica 11. Ajuste de χ siguiendo la ley Curie-Weiss.	75
Gráfica 12. Ajuste de la χ considerando acoplamientos de corto alcance.	82
Gráfica 13. Dependencia térmica de la χ con un campo magnético AC.	84
Tabla 1. Dimensiones, en metros, de los paralelepípedos de $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.	37
Tabla 2. Índices de Miller para los compuestos α -pirocloro $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.	47
Tabla 3. Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural Rietveld.	52
Tabla 4. Distancias y ángulos en la celda unitaria de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.	53
Tabla 5. Valores asociados al factor térmico U.	56
Tabla 6. Razón de cambio de la resistividad eléctrica.	61
Tabla 7. Contribuciones diamagnéticas.	68
Tabla 8. Resultados del ajuste magnético considerando la ley Curie-Weiss.	76
Tabla 9. Resultados del ajuste magnético considerando la ley Curie-Weiss modificada.	83
Tabla 10. Densidad de estados.	86

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL α -PIROCLORO

Los pirocloros son compuestos inorgánicos, en su mayoría óxidos metálicos ternarios, que son isoestructurales con el mineral $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, figura 1. [Anthony J. W., *et. al.*] La fórmula química que representa a los α -pirocloros puede escribirse como $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ o $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$, con A y B siendo metales con estados de oxidación A (III) y B (IV), o bien, A (II) y B (V). La diferencia entre una y otra representación se debe a la naturaleza química de la posición X' la cual puede variar entre hidróxido, fluoruro u oxígeno mientras que la posición X está comúnmente ocupada por átomos de oxígeno.

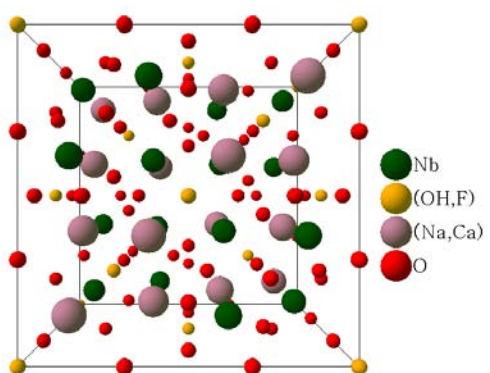


Figura 1. Estructura cristalina del mineral $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$. El mineral pertenece al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y es cúbica con parámetro de red entre 10.35 y 10.47 Å. [Perrault G.]

En el caso de considerar sólo óxidos metálicos, existen dos tipos de pirocloro que se diferencian uno del otro por su composición química, pese a la aparente conservación de las características cristalográficas. Estos dos tipos de pirocloro se conocen como alfa y beta; el α -pirocloro tiene por fórmula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ mientras que el β -pirocloro es AB_2O_6 . La diferencia fundamental entre estos dos pirocloros, más allá de la unidad AO, es que el catión A es comúnmente monovalente A (I) y puede ocupar dos posiciones cristalográficas existentes en la descripción cristalina del α -pirocloro; una de ellas asociada a la posición del catión A, $\text{A}\square\text{B}_2\text{O}_6\square'$, y la otra en un sitio cristalográfico asignado al anión, $\square_2\text{B}_2\text{O}_6\text{A}'$. Eventualmente, dependiendo del tamaño del catión A, su carga y polarizabilidad, existe la posibilidad de que el catión A ocupe un nuevo sitio cristalográfico que no está contemplado en la cristalografía del α -pirocloro. [Subramanian M. A., *et. al.*]

Estructuralmente, el α -pirocloro puede verse desde diferentes perspectivas. El caso más recurrente en la literatura hace uso de la estructura tipo fluorita y de la ausencia sistemática de un oxígeno en la misma; sin embargo, es frecuente encontrar la descripción cristalina del α -pirocloro a partir de dos redes independientes del tipo B_2O_6 y A_2O que se encuentran

interpenetradas. Adicionalmente a las dos descripciones anteriores, existen otros tipos de visualizaciones de los α -pirocloro, que aunque no siendo ni más sencillas ni más comunes, permiten visualizar información que resulta relevante al momento de describir las propiedades físicas de los α -pirocloros. En estas otras representaciones se toman en cuenta, por ejemplo, (i) una red de octaedros distorsionados tipo BO_6 que se encuentran conectados por sus vértices, con los átomos A ocupando las posiciones intersticiales de este arreglo; (ii) redes de tetraedros tipo A_4 y B_4 con átomos de oxígeno distribuidos dentro y fuera de los mismos, respectivamente; (iii) capas distorsionadas de B_2O_6 de orden hexagonal tipo bronce de tungsteno, que paralelamente al plano [111], se encuentran unidas por octaedros BO_6 . [Ismunandar, *et. al*]

Como puede darse cuenta, existe en varias formas en la que se aborda el tema de la estructura cristalina de los α -pirocloro, y aunque todas ellas tratan la misma distribución espacial de los átomos, es posible resaltar en cada caso características estructurales que suelen ser importantes en la fenomenología de este tipo de compuestos. Particularmente, y dado el interés de este trabajo, a continuación se analizará con mayor preferencia y detalle la descripción que resalta los poliedros de coordinación de los cationes A y B, y que es, por mucho, la más concurrida en la literatura del tema.

ESTRUCTURA BASADA EN LA CELDA CRISTALINA TIPO FLUORITA

Con la idea de facilitar la percepción de la estructura cristalina de los α -pirocloro a partir de la celda tipo fluorita, se describirá brevemente ésta. La estructura tipo fluorita, CaF_2 , consiste en un empaquetamiento de cationes Ca^{2+} que, ordenados en una celda cúbica centrada en las caras, generan una red tridimensional de tetraedros que hospedan en su interior a los aniones, figura 2.

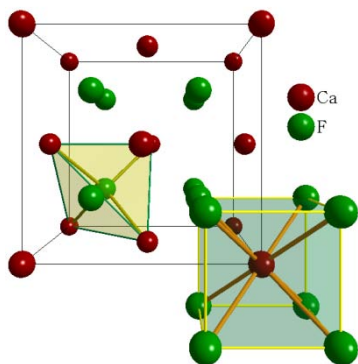


Figura 2. Estructura cristalina tipo fluorita, CaF_2 .

La estructura tipo fluorita es cúbica con parámetro de red de 5.46 Å y grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Cristalográficamente, en la estructura fluorita se encuentra al catión ocupando los sitios de simetría $4a$ (0, 0, 0) mientras que el anión está en el sitio $8c$ ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), por lo que la coordinación del anión es tetraédrica y la del catión es cúbica. [Gerward L., *et. al.*]

Ahora bien, para la descripción de los α -pirocloro es necesario tomar en cuenta 8 celdas unitarias tipo fluorita para formar un sistema cúbico cuyas dimensiones de parámetro de red será dos veces mayor que la celda original (fluorita). En este nuevo sistema isométrico, las posiciones cristalográficas que ocupaba el catión de la fluorita ahora serán ocupadas en su totalidad por los cationes A y B del α -pirocloro, mientras que el sitio cristalográfico que describe la posición del fluoruro, sitio 8c, se verá modificada, en un inicio, por la existencia obligada de una vacancia sistemática para obtener el α -pirocloro.

La forma más simple de describir la vacancia de oxígeno existente en el α -pirocloro, respecto a la supercelda generada con fluoritas, es partir de una fluorita deficiente de oxígeno. Una vez que se ha formado la supercelda con 8 celdas tipo fluorita, y tomando en cuenta las restricciones dadas por las operaciones de simetría del grupo espacial $Fd\bar{3}m$ que describe al α -pirocloro, podemos redefinir las posiciones cristalográficas de los oxígenos. Es decir, en vez de tener sólo sitios 8c, asociados al anión de la fluorita, ahora tendremos sitios 48f ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), 8b ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$) y 8a ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), en donde para el caso particular de la fluorita deficiente de oxígeno, el valor de x en el sitio 48f es $\frac{3}{8}$. Cabe aclarar que de aquí en adelante se nombrará al oxígeno de la posición 48f como O1 y O2 al oxígeno situado en el sitio cristalográfico 8b.

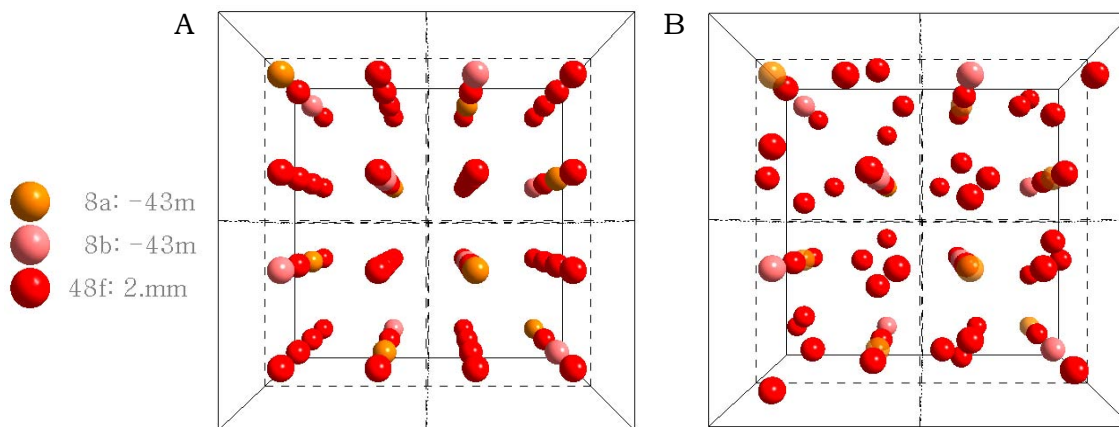


Figura 3. Distribución de aniones en el α -pirocloro a partir de fluorita.

A) Celda de aniones resultante de considerar 8 celdas unitarias tipo fluorita. La presencia de diferentes oxígenos, desde el punto de vista cristalográfico, permite detallar la celda unitaria del α -pirocloro. B) El O1 –esferas de color rojo- se desplazan hacia la zona de la vacancia –esfera de color anaranjado- obteniéndose la celda unitaria de aniones para el α -pirocloro.

Con esta redefinición de las posiciones cristalográficas podemos notar que existen 3 tipos de oxígenos, y es precisamente aquí en donde tiene sentido hablar de una vacancia sistemática.

Para ello, consideraremos que la posición $8a$ se encuentra desocupada generándose la vacancia, y con ello, la fluorita deficiente de oxígeno. Como puede observarse en la figura 3, si la posición $8a$ se encuentra vacante, entonces, el O1 tenderá a moverse hacia el hueco, y es por este motivo que la posición del O1 es variable, mientras que el O2 se mantendrá fijo pues no está directamente en las vecindades de la vacancia.

Por otra parte, dado que en el α -pirocloro se tienen dos tipos de cationes (A y B), estos se distribuyen de forma tal que se tengan columnas alternadas a lo largo de la dirección $[110]$ en cada plano con dirección $[001]$, que a su vez, están intercalados en columnas de dirección $[\bar{1}10]$ en los planos $[001]$, tal y como se muestra en la figura 4. [Subramanian M. A., *et. al.*] Este arreglo intercalado en los cationes es precisamente el que permite tener redes tridimensionales de tetraedros independientes una de la otra. Sin embargo, la diferencia fundamental entre ambas redes se suscita cuando se consideran además los oxígenos, ya que la red de tetraedros formada por los cationes A, hospeda un oxígeno en el interior de cada tetraedro, mientras que en el interior de los tetraedros formados por los cationes B no existe átomo alguno.

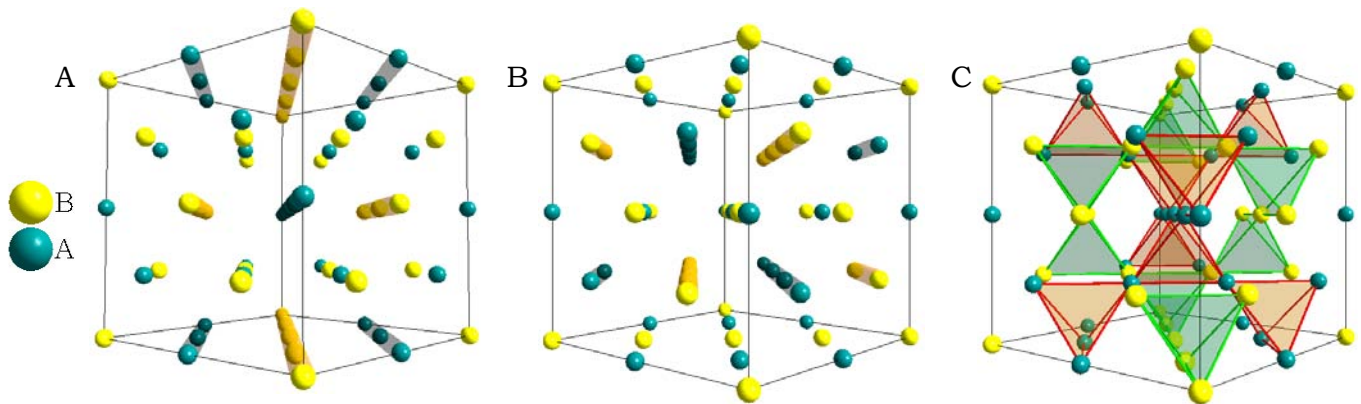


Figura 4. Distribución espacial de los cationes A y B en la celda α -pirocloro.

Disposición de los cationes A y B en el α -pirocloro a partir de la celda tipo fluorita. A) Las columnas de cationes con dirección $[110]$ se encuentran alternadas sobre los planos (100) y (200) . B) En esta representación las columnas de los cationes llevan una dirección $[\bar{1}10]$ y se encuentran en los planos (400) . El cambio de perspectiva entre la figura A y B se consigue mediante una rotación de 90° sobre alguno de los ejes cristalográficos. C) El establecimiento de redes tridimensionales de tetraedros que comparten vértices proviene de la combinación de las dos direcciones que llevan las columnas de cationes en los diferentes planos.

En términos de los sitios cristalográficos de los cationes, pese a que estos no se mueven con respecto a las posiciones que tendrían en la fluorita, sí existe una descripción diferente en el

sitio cristalográfico debido a la alternancia de los cationes y al cambio en el grupo espacial. Así pues, el sitio cristalográfico del catión A es $16d (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ mientras que el del catión B será $16c (0, 0, 0)$.

ESTRUCTURA BASADA EN REDES TIPO A_2O Y B_2O_6

En esta descripción se debe considerar que el α -pirocloro está formado por dos redes cristalinas que son independientes y están interpenetradas. La red formada por el catión A, vista como A_2O , se asocia con una red tipo anticristobalita (Cu_2O) mientras que la red del catión B, vista como B_2O_6 o $(BO_3)_2$, es una red tridimensional de octaedros distorsionados. Cabe aclarar que el oxígeno de la red A_2O corresponde exclusivamente con O2 mientras que O1 es, en su totalidad, participe de la red B_2O_6 . [Kennedy B. J.; Subramanian M. A., *et. al.*]

La anticristobalita es una red cristalina caracterizada por un intercambio de las posiciones cristalográficas del anión con el catión, y viceversa, en comparación con la celda unitaria tipo cristobalita [Rousseau J. J.]. La estructura tipo cristobalita, característica de silicatos, tiene por fórmula AX_2 con posiciones cristalográficas $2a$ para el catión, $(0, 0, 0)$, y $4b$ para el anión, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, cuando el grupo espacial es $Pn\bar{3}m$. En la figura 5 podemos visualizar la estructura tipo cristobalita y el correspondiente cambio a estructura tipo anticristobalita.

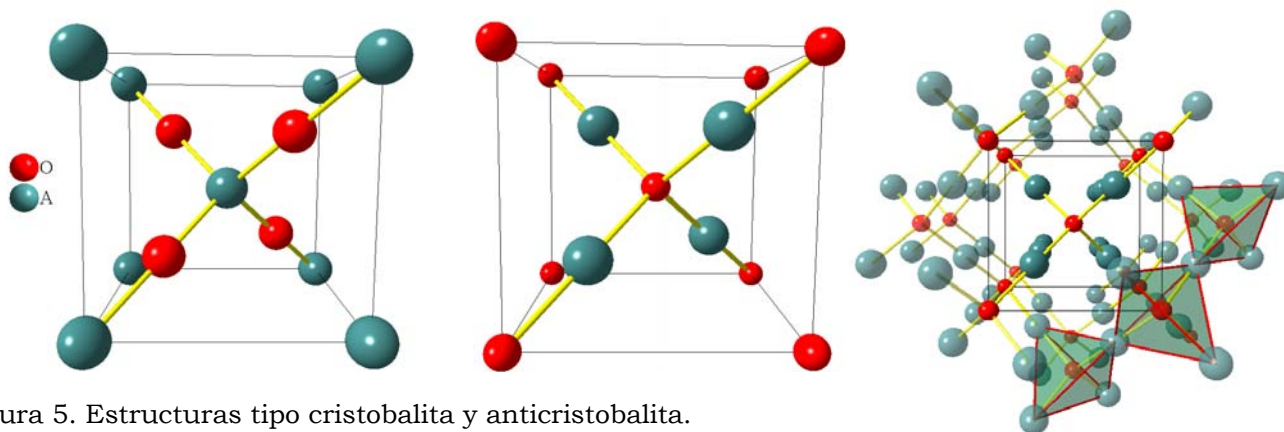


Figura 5. Estructuras tipo cristobalita y anticristobalita.

En la estructura tipo cristobalita, imagen a la izquierda, se tiene al catión, átomo central en la celda unitaria, rodeado de cuatro oxígenos que forman un tetraedro mientras que el oxígeno está en coordinación lineal con el catión. Una forma de ver la estructura cristobalita es a partir del ordenamiento tipo diamante que tienen los cationes, con la variante de que entre catión y catión se encuentra un anión. En contraposición, en la anticristobalita ahora son los cationes los que forman el tetraedro encerrando un anión, y es precisamente esta característica, la que da pie a la descripción del α -pirocloro tal y como se puede observar en la imagen de la derecha. En esta última imagen puede verse como se comparten los vértices de los tetraedros formados por los cationes A que hospedan en su interior un átomo de oxígeno.

Como puede observarse en la estructura anticristobalita se tienen cadenas entrecruzadas del arreglo catión-anión-catión; y es precisamente el entrecruzamiento entre estas cadenas lo que permite tener tetraedros de cationes en los vértices y aniones en su interior.

La otra red, la tipo B_2O_6 , está formada por un arreglo distorsionado de octaedros de oxígenos, que además de compartir vértices tienen en su interior, y de forma equidistante a cada oxígeno, al catión B, figura 6; la razón de hablar de una red distorsionada de octaedros se debe al grado de libertad existente en la posición variable del O1. En términos de esferas de coordinación, como ya se ha mencionado, la del catión B es octaédrica distorsionada o formalmente de antiprisma trigonal, mientras que la del oxígeno es angular, llegándose a un caso lineal cuando el valor de x , del O1, es 0.375 –caso de la fluorita con defectos. [Barker W. W., *et. al.*] Algo peculiar en la red B_2O_6 es que a segundos vecinos los cationes B forman una red tridimensional de tetraedros regulares que comparten sus vértices. Debe notarse que en el interior de dichos tetraedros no existe ninguna especie atómica, es decir, el anión no se encuentra en el interior del tetraedro sino fuera del mismo.

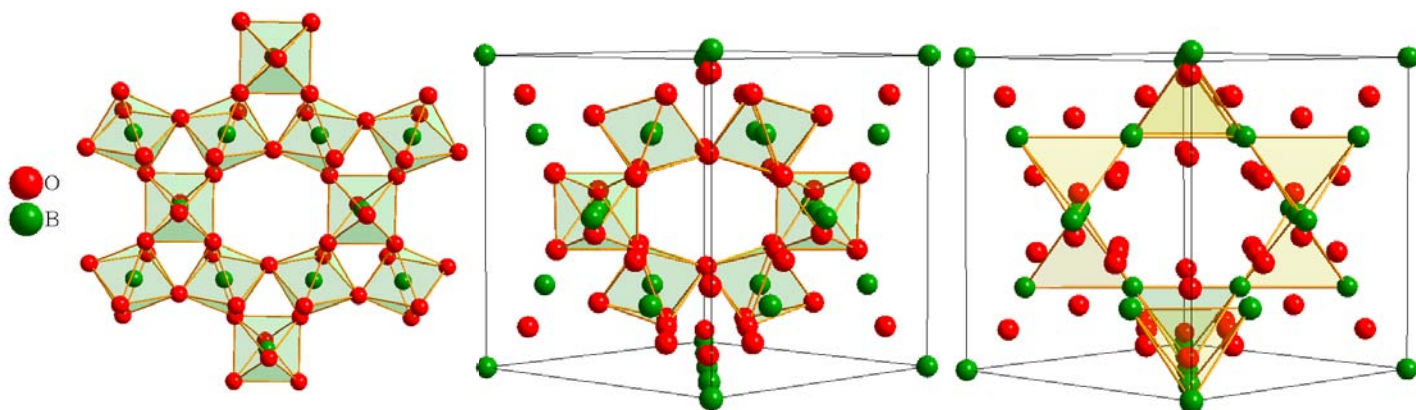


Figura 6. Red tipo B_2O_6 .

La red tridimensional de octaedros distorsionados tipo BO_6 , imagen izquierda, tiene la característica de poseer zonas sin átomos, descritas por hexágonos deformados de aniones que se encuentran distribuidas de forma alternada a lo largo de la dirección $[110]$ en los planos $[001]$ y $[002]$, y en el plano $[004]$ con dirección $[\bar{1}10]$ [Subramanian M. A., *et. al.*]. La imagen central representa a la red B_2O_6 en los límites establecidos por el parámetro de red de una celda unitaria de α -pirocloro; en esta representación sólo se muestran los octaedros internos por celda unitaria, pero para un análisis completo deben considerarse también los octaedros que incluyen a los cationes que se encuentran en las caras del cubo. La imagen del costado derecho muestra la formación de los tetraedros que se integran por cationes B; nótese que existe un oxígeno asociado con cada arista del tetraedro.

Independientemente del tipo de visualización que se elija para analizar al sistema α -pirocloro, existen puntos estructurales que resultan claves e indispensables, por ejemplo, que el catión A tiene una vecindad lineal con O2, de posición fija ($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$), sin embargo, dada la cercanía que existe con O1, de posición variable (x , $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$), suele decirse que la coordinación alrededor del catión A es cúbica distorsionada. Para el caso del catión B su coordinación es octaédrica distorsionada o de antiprisma trigonal y solamente se da con O1, e indiferentemente del movimiento de dicho oxígeno, las distancias de enlace B-O son siempre iguales. Desde el punto de vista de las redes tetraédricas que forman los cationes, aquella que forma el catión A tiene al O2 equidistante en su interior, mientras que los tetraedros del catión B están vacíos, y ambas redes se encuentran, aunque interpenetradas, independientes una de la otra. Este hecho tan peculiar de las redes catiónicas tiene un efecto directo que no puede pasarse por alto cuando se describen las propiedades eléctricas y magnéticas de los compuestos α -pirocloro.

Particularmente, en este trabajo de investigación se estudiaron compuestos α -pirocloro en los que el catión A corresponderá con cationes de Bi^{3+} o Sr^{2+} en sitio cristalino $16d$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), el catión B de sitio cristalográfico $16c$ (0, 0, 0) será ocupado por Ir mientras que los dos sitios $48f$ (x , $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$) y $8b$ ($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$) hospedarán al O1 y O2 respectivamente. Todo esto bajo el grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$.

ESTRUCTURA BASADA EN LA CELDA PRIMITIVA

La celda primitiva es una base cristalográfica definida por un conjunto de tres vectores $\{a_i\}$ ($i = 1, 2, 3$) que, con mínimo volumen, precisa un sistema de coordenadas adecuado para caracterizar a escala microscópica la estructura periódica y las propiedades físicas de un cristal. En el caso de la red cristalina α -pirocloro, la celda primitiva capaz de reproducir todo el cristal es trigonal con ángulos de 60° y contiene dos unidades fórmula ($\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$), figura 7.

En la celda primitiva, los cationes A y B están distribuidos independientemente en un arreglo tetraédrico de forma tal que cada uno de los cationes, sea A o B, está situado en el vértice de dos tetraedros. En el caso del catión B, los tetraedros están ordenados espacialmente en una estructura tipo diamante con un átomo de oxígeno (O1) asociado a cada arista del tetraedro B_4 , lo cual establece una coordinación de antiprisma trigonal en torno al catión B mientras que el catión A, que tiene el mismo arreglo que los cationes B pero desplazados media celda ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), tiene un átomo de oxígeno (O2) en el centro de cada tetraedro A_4 .

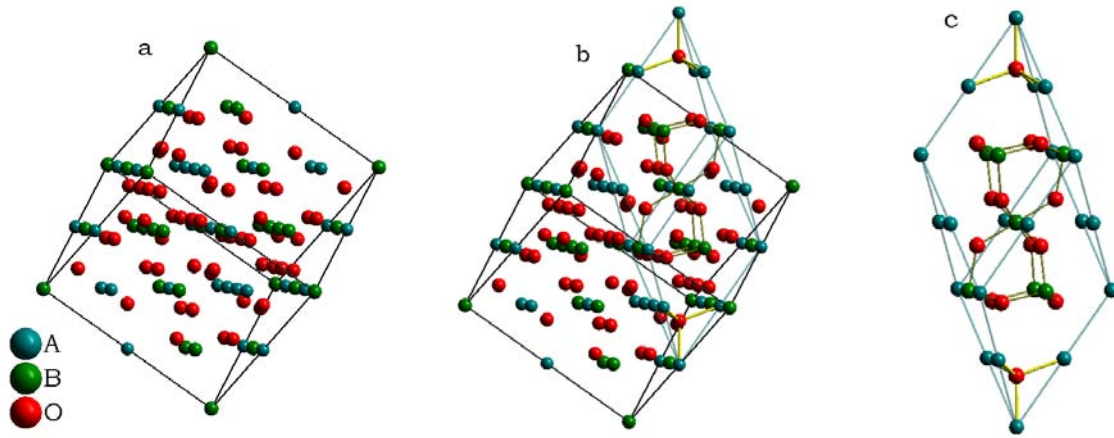


Figura 7. Celda primitiva de la red cristalina α -pirocloro.

La celda convencional del α -pirocloro $A_2B_2O_7$ (a) contiene 8 unidades fórmula por celda ($A_{16}B_{16}O_{56}$) mientras que la celda primitiva (b) sólo tiene dos unidades fórmula por celda ($A_4B_4O_{14}$). La red trigonal que define a la celda primitiva tiene en sus vértices y aristas cationes A mientras que en sus caras y centro al catión B (c).

Establecida la celda primitiva y tomando exclusivamente el arreglo de cationes B (el arreglo de cationes A es equivalente) es posible generar, a través de traslaciones, redes tipo kagomé entrecruzadas que coinciden con las caras de los tetraedros de cationes, figura 8. El arreglo espacial tipo kagomé está definido por una configuración de triángulos que comparten vértices delimitando a un hexágono.

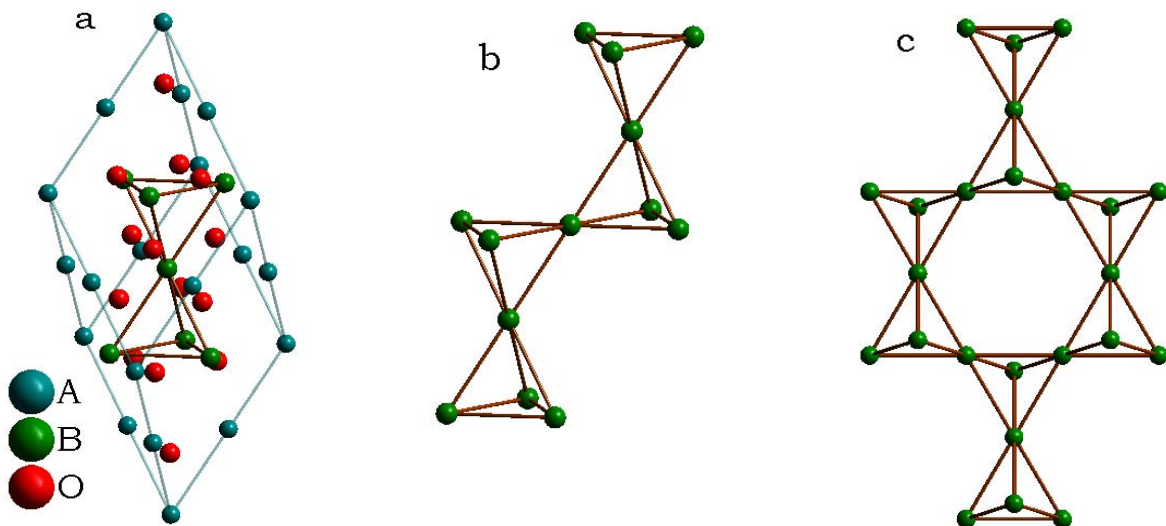


Figura 8. Arreglo espacial de cationes en la celda primitiva.

En el interior de la celda se puede observar la conectividad de dos tetraedros de cationes a través de sus vértices, figura 8a. Cuando la celda primitiva se duplica la conexión entre los tetraedros se conserva, figura 8b; y en la caso de cuadruplicar la celda primitiva, se generan redes tipo kagomé, figura 8c.

Adicionalmente, en la celda primitiva podemos observar la formación de un tetraedro compuesto por dos cationes A y dos cationes B, figura 9, que se distribuyen espacialmente compartiendo aristas describiéndose una celda tipo cúbica centrada en las caras. En el interior de este tetraedro, es localizable el oxígeno asociado con las aristas del tetraedro formado por cationes tipo B.

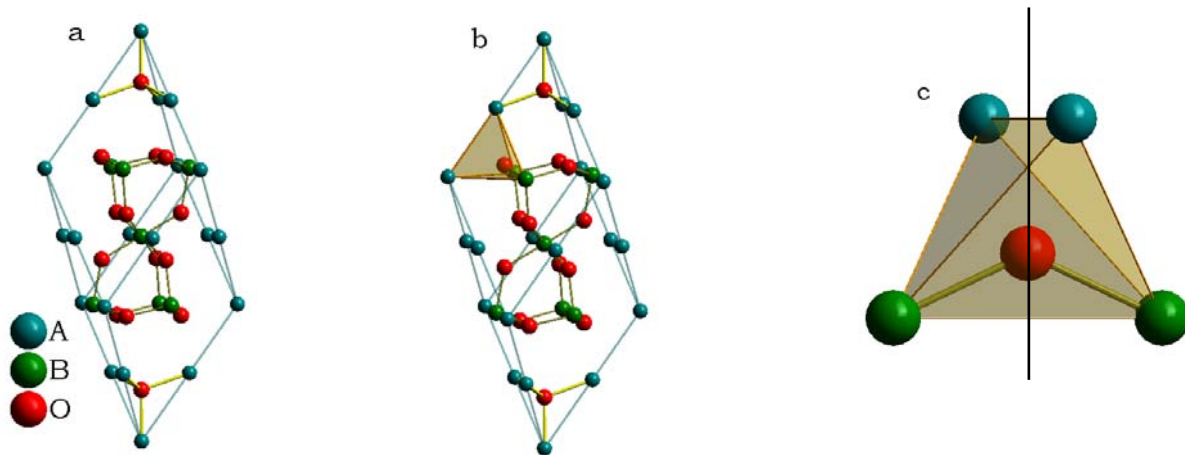


Figura 9. La celda primitiva y el tetraedro A_2B_2O .

En la celda primitiva existe un tetraedro compuesto por dos cationes A y dos cationes B que al ser repetido en todo el espacio genera una red tipo cúbica centrada en la cara con base en cationes A y B. (figura 9a y 9b) El oxígeno situado al interior del tetraedro es el único átomo que puede moverse al interior de la celda primitiva, o bien de la celda unitaria, y lo hace en la dirección marcada por la línea negra, es decir, se aleja de los cationes A y se acerca equitativamente a los cationes B o viceversa. Cuando la distancia interatómica A - O se iguala con la distancia B - O se recae en una estructura tipo fluorita con defectos, figura 9c.

FRUSTRACIÓN MAGNÉTICA POR GEOMETRÍA

Cuando se investigan fenómenos físicos como el magnetismo, en el que se tiene una relación directa con el orden -o desorden- de las posiciones cristalográficas asociadas con átomos magnéticamente activos a través del momento magnético de espín, es importante tener en consideración el tipo de interacciones y acoplamientos magnéticos que gobiernan el sistema. Por ello, en esta sección se hace hincapié en las variables y definiciones que dan cabida a los fenómenos magnéticos, y en especial, a las condicionantes que llevan a la frustración magnética por geometría. En este sentido, es necesario explorar los tipos de interacciones magnéticas que dan lugar a las situaciones de orden magnéticos que pueden ser mucho más complejas que aquellas tratadas en el caso del magnetismo colineal.

FUNDAMENTOS

Para el análisis de las interacciones magnéticas se considerará la existencia de dos electrones, a y b, que tienen por vectores de posición a r_1 y r_2 , respectivamente; con esto, la función de onda completa debe estar compuesta por el producto de los estados $\psi_a(r_1)$ y $\psi_b(r_2)$. Tomando el hecho de que los electrones son indistinguibles y que el cuadrado de su función de onda debe ser invariante ante el intercambio de los electrones, entonces, tenemos la aparición de dos situaciones. La primera refiere a una parte espacial simétrica, ψ , con una parte de espín antisimétrica, χ ; mientras que la segunda situación se caracteriza por una parte simétrica de espín y una parte espacial antisimétrica. [Blundell S.; Getzlaff M.; Jiles D.] La primera de estas situaciones es conocida como estado singulete, Ψ_s , con un momento angular de espín, S , igual a cero mientras que la segunda es un estado triplete, Ψ_T , con $S = 1$.

Dado lo anterior, las funciones de onda quedarán descritas a través de:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)) \chi_s$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)) \chi_T$$

Con energía respectiva:

$$E_s = \int \Psi_s^* \hat{H} \Psi_s dV_1 dV_2$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dV_1 dV_2$$

Tomando en cuenta que las partes de espín están normalizadas para ambos estados, entonces, $S_{\text{Total}}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, por lo que despejando el término asociado con el producto escalar y aplicando el hecho de que $S^2 = S(S + 1)$, tenemos:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{S_{\text{Total}}^2}{2} - \frac{S_1^2}{2} - \frac{S_2^2}{2} = \frac{S_{\text{Total}}(S_{\text{Total}} + 1)}{2} - \frac{S_1(S_1 + 1)}{2} - \frac{S_2(S_2 + 1)}{2}$$

Y dada la magnitud del momento angular de espín, entonces: $S_1 = S_2 = 1/2$; definiéndose el producto punto por

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{S_{\text{Total}}(S_{\text{Total}} + 1)}{2} - \frac{3}{4}$$

Y a través de esta definición del producto punto entre los momentos angulares de espín podemos observar que si $S_{\text{Total}} = 0$ (estado singulete) entonces $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -3/4$ pero si $S_{\text{Total}} = 1$ (estado triplete) el producto punto será de $1/4$. Con ello, el hamiltoniano efectivo queda expresado por:

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

De la ecuación anterior puede notarse que el primer término resulta una constante frente a la interacción de espín, ya que sólo depende de los estados independientes de espín; sin embargo, en el segundo término existe una parte dependiente del espín que refiere a la interacción de intercambio entre los espines involucrados. [Getzlaff M.; Skomski R.]

Ahora bien, si definimos la constante de intercambio, o integral de intercambio, J, como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \Psi_a^*(r_1)\Psi_b^*(r_2)\hat{H}\Psi_a(r_2)\Psi_b(r_1) dV_1dV_2$$

entonces, el término dependiente de espín en el hamiltoniano efectivo puede escribirse como

$$\hat{H}_s = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Empleando la ecuación anterior, se puede decir que en el caso de que J sea positiva, $E_S > E_T$, el estado triplete, $S = 1$, es energéticamente favorecido, pero, cuando la integral de intercambio (J) es negativa, $E_S < E_T$ y $S = 0$, es favorecido el estado singulete.

Pese a que el desarrollo expuesto anteriormente es aplicable al caso de dos electrones, es posible realizar una extrapolación para sistemas con muchos electrones. Cabe recordar que la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos cuerpos no tiene solución analítica por lo que se hará uso de diversas aproximaciones; sin embargo, en la situación de tener especies magnéticas a primeros vecinos, se puede rescatar la interacción de intercambio del tratamiento previo y proponer un hamiltoniano basados en el tratamiento de Heisenberg:

$$\hat{H}_s = -2 \sum_{ij} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j$$

Con J_{ij} representando la constante de intercambio entre el momento magnético de espín \bar{S}_i y el momento magnético de espín \bar{S}_j , que por cierto, dependerá directamente de la distancia de separación a la cual se encuentran las especies magnéticas. De esta forma, existe una relación intrínseca entre la estructura cristalina y la definición de las interacciones de intercambio colectivas; por lo que para tener una descripción completa del modelo de Heisenberg deben de considerarse los siguientes parámetros. [Mila F.]

➤ Magnitud del momento magnético.

En general, los momentos magnéticos provienen de la combinación de las contribuciones del momento magnético de espín y del correspondiente momento orbital. Dependiendo de la naturaleza del sistema, se abre la posibilidad de que la magnitud del momento magnético vaya de $\frac{1}{2}$, valor asociado con un electrón sin contribución orbital, hasta un valor asociado con el estado de mayor multiplicidad de la especie magnética en la que la contribución orbital no sea despreciable.

➤ Signo y orden de la interacción de intercambio.

La determinación del signo de la integral de intercambio suele ser compleja pero existen situaciones en las cuales es posible definirla cualitativamente. Por ejemplo, supóngase la situación en la que dos electrones están en el mismo átomo y en orbitales atómicos degenerados –función o estado espacial antisimétrico–, aquí, la interacción de intercambio suele ser positiva, estabilizándose el estado triplete a través de una disminución en la repulsión coulombiana. Pero cuando los electrones se encuentran en átomos vecinos la situación del acoplamiento resulta diferente, dado que los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares. Para ello, supóngase dos electrones situados en un orbital de enlace (orbital simétrico), y tras seguir las reglas establecidas por Friedrich Hund, los momentos de espín electrónico favorecerán el estado singulete, y con ello, la interacción de intercambio será negativa. [Goodenough J. B.]

Para la descripción del orden de la interacción de intercambio, que en otras palabras implica la “energía” de interacción entre especies magnéticas separadas a diferentes distancias, debe tenerse en cuenta que las funciones de onda decaen exponencialmente y que por ello resulta una buena aproximación considerar sólo las primeras vecindades de un átomo magnético. Esto se debe a que la mayoría de las expresiones algebraicas de la interacción de intercambio son inversamente proporcionales a la distancia de separación, así pues, más allá de cierta vecindad la magnitud de la interacción de intercambio suele ser despreciable. [Spaldin N.]

➤ Dimensionalidad de espín y de la red cristalina.

Estrictamente hablando, todos los sistemas físicos se desenvuelven en tres dimensiones, sin embargo, existen acoplamientos que son favorecidos o tienen un mayor valor en alguna dirección preferencial. En el caso del momento magnético de espín, éste puede ser tratado en una dimensión (Modelo de Ising) [Huang K.], dos dimensiones (Modelo XY) [Kosterlitz J. M.] o de forma tridimensional (Modelo de Heisenberg) [Joyce G. S.], y por ello, se requiere plantear un hamiltoniano que sea más general:

$$\hat{H}_s = -2J \left[\alpha (S_i^z S_j^z) + \beta (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right]$$

Nótese que con este hamiltoniano el modelo de Ising se define en $\alpha = 1$ y $\beta = 0$; para el modelo XY en $\alpha = 0$ y $\beta = 1$; mientras que en modelo isotrópico de Heisenberg $\alpha = \beta = 1$. Los términos S^x , S^y y S^z representan las componentes del momento de espín asociado al i -ésimo o j -ésimo momento magnético. [Mohn P.]

En términos de la dimensionalidad de la red cristalina, ésta puede ser vista en 1D (cadenas), 2D (planos) o 3D (redes). Sin embargo, para una correcta descripción del efecto de la red cristalina en las propiedades magnéticas no basta con decir, por ejemplo, que la red cristalina es bidimensional, ya que en una red en 2D existen arreglos triangulares, cuadrados, hexagonales, etc. que afectarán directamente la expresión del hamiltoniano. [Mila F.]

Con la intención de describir el orden magnético producido por efecto de la distribución espacial de los momentos magnéticos (estructura cristalina), se detallarán brevemente los tipos de interacción de intercambio que generalizan los mecanismos de interacción entre especies magnéticas. [Blundell S.]

- Intercambio directo.
Cuando dos especies magnéticas se encuentran interactuando a través del traslape directo de sus orbitales, sin que exista un átomo o especie intermediaria que funcione como enlazante o puente, entonces, la interacción de intercambio será directa.
- Intercambio indirecto o superintercambio.
Este tipo de interacción se produce cuando las especies magnéticas no están en la primera vecindad cristalográfica pero sí magnética; es decir, que los átomos magnéticos están enlazados por un átomo no magnético situado en el eje internuclear que forman las especies magnéticas.
- Intercambio itinerante o interacción RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida).
Esta interacción permite que dos especies magnéticas separadas más allá de su primera vecindad cristalográfica o magnética interactúen mediante un mecanismo de polarización de los electrones de conducción y se caracteriza por ser oscilante y dependiente de la distancia de separación.
- Doble intercambio.
En este caso, la interacción, definida para especies magnéticas en estado de oxidación variable, se produce cuando un electrón se transfiere de un catión a otro siguiendo un mecanismo $M^{(n-1)+} + M^{n+} \rightarrow M^{n+} + M^{(n-1)+}$. Y aunque no tiene relevancia la existencia de átomos puentes o enlazantes que unan a las especies magnéticas, si se requiere que los iones magnéticos se encuentren en las primeras vecindades cristalinas.
- Intercambio anisotrópico o interacción Dzyaloshinsky-Moriya.
En esta interacción, al igual que aquella de superintercambio, es requerida la presencia de un átomo no magnético que enlace a las especies magnéticas pero con la particularidad de que dicho átomo se encuentre fuera del eje internuclear, produciéndose, un vector magnético perpendicular al eje internuclear.

Una vez definidas las situaciones de interacción o intercambio magnético, resulta factible adentrarse en la física de los ordenamientos magnéticos cuando se tienen especies magnéticas formando un sólido cristalino. Para poder hablar de un orden magnético se requiere la existencia de un estado magnético previo que no esté ordenado; y este estado magnético, denominado paramagnetismo, se caracteriza por que los momentos magnéticos no

interactúan entre ellos, y por lo tanto, cada uno tendrá una orientación independiente. Cabe mencionar que el paramagnetismo es el último estado magnético que se alcanza en un material cuando se aplica energía térmica, y en él, la magnetización resultante (suma de todos los momentos magnéticos) sería cero.

Dado que la intención de esta sección no es la de hacer una revisión detallada de todos los ordenamientos magnéticos existentes en la física del estado sólido, sino la de establecer las bases que dan sustento al fenómeno de frustración magnética por geometría, sólo se analizarán los ordenamientos tipo antiferromagnético y ferromagnético. Pero si se desea ahondar en la variedad de ordenamientos magnéticos puede consultarse el trabajo descriptivo realizado por C. M. Hurd. [Hurd C. M.]

Para facilitar la descripción del orden magnético del tipo ferromagnético se considerará el caso de una red cristalina que, bidimensional y cuadrada, está formada por cationes magnéticos tipo Ising ($S = \frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$). Si se retoma la información sobre el signo de la integral de intercambio y se aplica a la red cristalina cuadrada, bajo la premisa de que la interacción a primeros vecinos es mayor que aquella a segundos vecinos, entonces, se puede establecer que: si J es positiva (recuérdese que $J > 0$ favorece el estado triplete) los momentos magnéticos se ordenarán en la misma dirección. A este orden magnético se le define como ferromagnetismo.

En el segundo caso, en el que la integral de intercambio es negativa, los momentos magnéticos se ordenarán de forma tal que, en la primera vecindad, se tenga una equivalencia con el estado singulete; es decir, un momento magnético de $\frac{1}{2}$ y sus cuatro primeros vecinos (dado que la red es cuadrada y tipo Ising) con un valor de $-\frac{1}{2}$. En este orden magnético, conocido como antiferromagnetismo, se tiene la peculiaridad de que a segundos vecinos puede plantearse un orden ferromagnético y a terceros vecinos antiferromagnético, y así sucesivamente a lo largo de la red cristalina, figura 10.

Con la consideración de que el momento atómico, $\vec{\mu}$, está relacionado con el momento angular a través de $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$ (con μ_B como el magnetón de Bohr y g un factor deducible de la ecuación de Landé), entonces:

$$\hat{H} = -2\sum_{ij} \frac{J_{ij}(g-1)^2}{g^2\mu_B^2} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$$

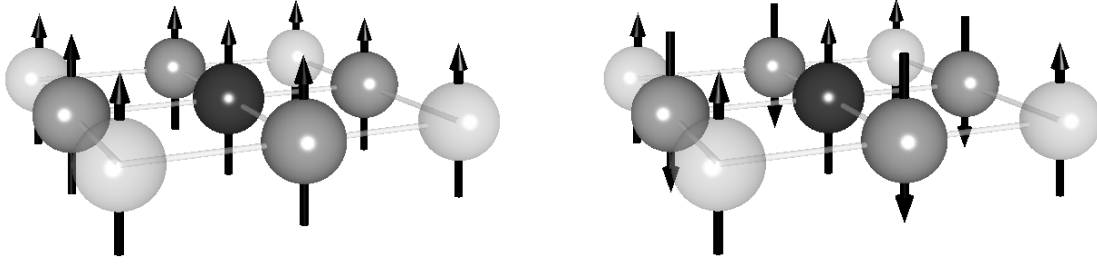


Figura 10. Orden ferromagnético (izquierda) y antiferromagnético (derecha). Nótese como en el orden antiferromagnético existe un ordenamiento ferromagnético en las diagonales de la red cuadrada.

de donde se puede extraer el valor de un campo molecular interno en la vecindad de $\vec{\mu}_i$.

$$\hat{H} = \left[-2 \sum_{ij} \frac{J_{ij} (g-1)^2}{g^2 \mu_B^2} \vec{\mu}_j \right] \cdot \vec{\mu}_i = \vec{B}_m \cdot \vec{\mu}_i$$

Por otra parte, este campo molecular (\vec{B}_m) es función de la magnetización, \vec{M} , definiéndose

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M}$$

Con λ siendo la constante de Weiss que parametriza la fuerza del campo molecular. [Buschow K. H. J., *et. al.*; Madelung O.]

Ahora bien, si se aplica un campo magnético externo, \vec{B} , puede obtenerse la magnitud de la magnetización como un promedio estadístico de la relación entre la energía magnética, $\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_B M_j B$, con $M_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$, y la energía térmica $k_B T$, según:

$$M = N \frac{\sum_{-j}^j -g\mu_B M_j e^{(-g\mu_B M_j B/k_B T)}}{\sum_{-j}^j e^{(-g\mu_B M_j B/k_B T)}}$$

La determinación de este promedio estadístico requiere del cálculo diferencial a través de $de^{mx} = me^{mx} dx$, con esto, si $x = -g\mu_B M_j B/k_B T$, podemos reescribir la magnetización como:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{m=-j}^j e^{mx} \right)$$

En donde, si

$$\sum_{m=-j}^j e^{mx} = e^{-jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2jx}) = e^{-jx} \frac{e^{(2j+1)x} - 1}{e^x - 1}$$

entonces,

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \left(e^{-jx} \frac{e^{(2j+1)x} - 1}{e^x - 1} \right) \right) = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \left(\frac{e^{(j+1)x} - e^{-jx}}{e^x - 1} \right) \right) = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \left(\frac{e^{(j+1/2)x} - e^{-(j+1/2)x}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \right) \right)$$

y aplicando la identidad $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$, se obtiene:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{\sinh \left((j + \frac{1}{2})x \right)}{\sinh \frac{x}{2}} \right)$$

que al derivar se convierte en

$$M = Ng\mu_B j \left[\frac{2j+1}{2j} \coth \frac{(2j+1)y}{2j} - \frac{1}{2j} \coth \frac{y}{2j} \right] = Ng\mu_B j B_j(y)$$

En esta última ecuación la magnetización puede reescribirse en términos de la función de Brillouin, $B_j(y)$, en la cual si $y = g\mu_B j B/k_B T$, tenemos:

$$B_j(y) = \frac{j+1}{3j} y - \frac{[(j+1)^2 + j^2](j+1)}{90j^3} y^3 + \dots$$

Cuando el campo magnético es débil, y con ello $y \ll 1$, puede demostrarse que la expansión anterior puede acotarse solamente al primer término y entonces la magnetización será:

$$M = Ng\mu_B j B_j(y) = Ng\mu_B j \left(\frac{j+1}{j} \right) y$$

Si sustituimos el valor de y ($y = g\mu_B j B/k_B T$) y se considera que el campo aplicado, \vec{B} , induce un campo \vec{H} , dado que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, obtendremos:

$$\vec{M} = Ng\mu_B j \left(\frac{j+1}{3j} \right) \frac{g\mu_B j}{k_B T} \vec{B} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 \mu_0 j(j+1)}{3k_B T} \vec{H}$$

Agrupando las constantes en una sola, denominada generalmente como constante de Curie, $C = Ng^2 \mu_B^2 \mu_0 j(j+1)/3k_B$, y retomando la presencia de un campo molecular (\vec{B}_m) que contribuye a \vec{M} , podemos reescribir la magnetización como:

$$\vec{M} = \frac{C(\vec{B} + \vec{B}_m)}{T} = \frac{C(\vec{B} + \lambda \vec{M})}{T}$$

despejando la magnetización:

$$\bar{M} = \frac{C\bar{B}}{T - \lambda C}$$

En donde, si se define la susceptibilidad magnética, χ , a través de la razón \bar{M}/\bar{B} y al producto λC como θ , entonces:

$$\chi = \bar{M}/\bar{B} = \frac{C}{T - \theta}$$

Esta última expresión es conocida como la ley Curie-Weiss, en donde se involucra la posible transición magnética de un estado desordenado (estado paramagnético) a un estado ordenado (ferromagnético, $\theta > 0$, o antiferromagnético, $\theta < 0$). Nótese que el comportamiento de θ tiene perfecta correspondencia con el signo de la integral de intercambio, ya que J_{ij} está inmersa en la definición de λ .

FRUSTRACIÓN MAGNÉTICA EN DOS DIMENSIONES

De aquí en adelante, para el estudio de la frustración magnética por geometría, el caso del orden ferromagnético no será motivo de estudio ya que la característica de tener a todos los momentos magnéticos alineados en una dirección preferente no representa una situación de conflicto magnético. Aunque existe un caso en el que se da un estado de orden ferromagnético y se plantea la frustración magnética por geometría, la mayoría de las situaciones de conflicto magnético se suscitan en el ordenamiento antiferromagnético.

Cuando se habla del orden antiferromagnético se requiere establecer las características cristalográficas (dimensionalidad, tipo de red) y magnéticas (valor de J_{ij}) en las que se define el acoplamiento magnético. Para ello consideraremos una red cuadrada en la que la interacción de intercambio en la primera vecindad magnética predomina en todo el sistema. Con estas dos características (topología de la red cristalina y dominio de la interacción de intercambio) es de esperar que de suceder la transición magnética, sólo exista un estado magnético de espín que refiera al orden de los momentos magnéticos a lo largo del material, figura 11. [Vaknin D., *et. al.*]

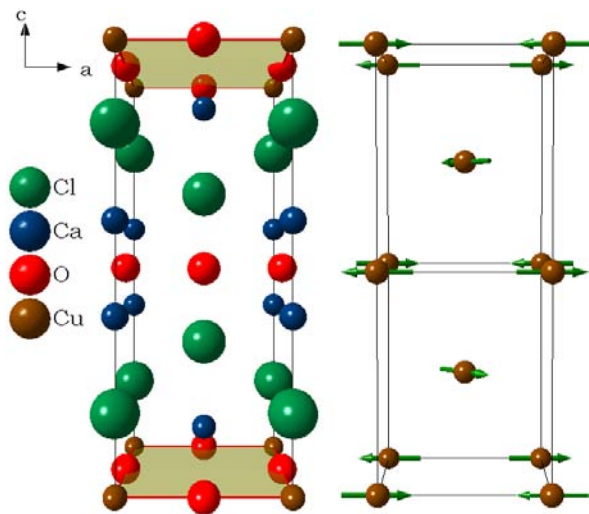


Figura 11. Celda unitaria del compuesto $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Nótese en la imagen del lado izquierdo la formación de una red cuadrada por cationes de Cu^{2+} . Cuando dos celdas se alinean en la dirección c , imagen del lado derecho, la configuración de los momentos magnéticos asociados a Cu^{2+} es antiferromagnética en el plano ab , siempre y cuando el valor de la integral de intercambio en la primera vecindad magnética sea predominante y negativa.

Si se altera alguna de estas dos características (dominio de la interacción de intercambio en la primera vecindad o ausencia de arreglos cristalinos con un número impar de especies magnéticamente colindantes), entonces, se abre la posibilidad de tener un sistema que estará magnéticamente frustrado por geometría.

El término frustración magnética por geometría, inicialmente acuñado por Gerard Toulouse en 1977 [Toulouse G.], hace referencia al impedimento que tienen los momentos magnéticos para adoptar una configuración electrónica que refiera al mínimo de energía cuando las interacciones entre las especies magnéticas son del tipo antiferromagnético.

En esta línea, el primer caso de frustración magnética se dará si se conserva la propiedad estructural de no tener regiones cristalinas definidas por distribuciones impares de especies magnéticas y se considera que la interacción de intercambio en la primera y segunda vecindad magnética son equiparables ($J_{nn} \sim J_{nnn}$). Este fenómeno es observado, por ejemplo, en el compuesto CrTa_2O_6 , el cual forma una red cuadrada de especies magnéticas (figura 12) que además de una transición antiferromagnética de largo alcance en 10.3 K, presenta una perturbación magnética asociada con la semejanza de los valores de la integral de intercambio entre la primera y segunda vecindad magnética. [Saes M., *et. al.*]

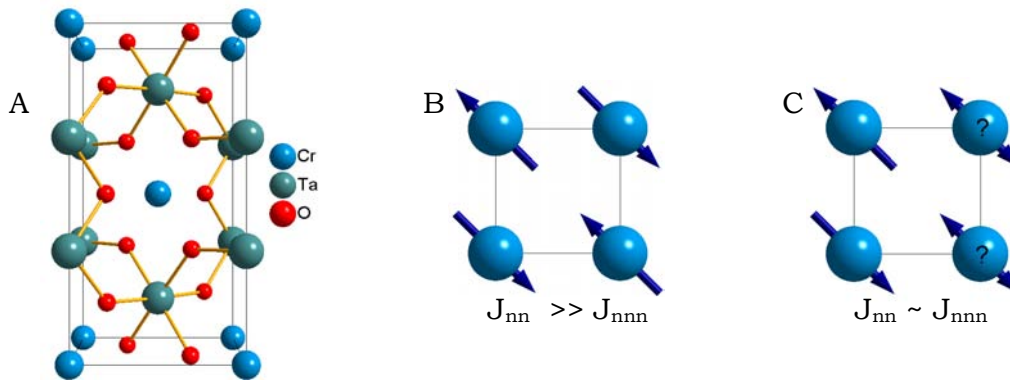


Figura 12. Celda unitaria del compuesto CrTa_2O_6 .

En la celda unitaria, figura 12a, los átomos de Cr^{2+} forman un arreglo cuadrado en los planos cristalográficos 001. B) Configuración de los momentos magnéticos cuando predomina la integral de intercambio en la primera vecindad magnética, J_{nn} . Nótese que existe un orden ferromagnético a segundos vecinos. C) Representación de la frustración de los momentos magnéticos cuando la configuración de mínima energía proviene de una integral de intercambio entre primeros (J_{nn}) y segundos vecinos (J_{nnn}) que es equiparable.

No obstante, el caso tradicional de frustración magnética por geometría se da cuando, persistiendo el predominio de la integral de intercambio en la primera vecindad magnética, se establece que la red cristalina tiene distribuciones triangulares entre las especies magnéticas. [Harris M.] En este caso se puede observar que si la integral de intercambio es negativa, entonces, el sistema se verá imposibilitado para alcanzar una configuración de momentos magnéticos que satisfaga el estado de mínima energía, figura 13.

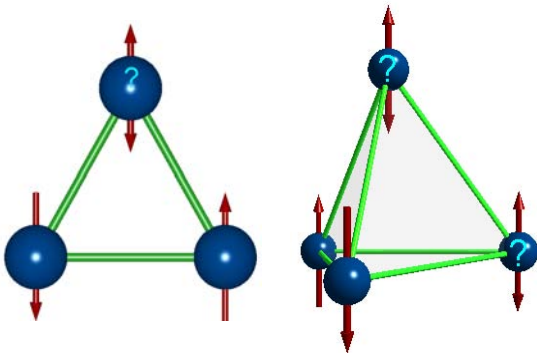


Figura 13. Representación del fenómeno de frustración magnética en redes triangulares.

La imagen muestra la tendencia por el orden antiferromagnético por parte de los momentos magnéticos.

Como se observa en la figura anterior, la frustración magnética por geometría requiere que la dimensionalidad del momento magnético (momento de espín) se conserve; esto es, si la descripción del acoplamiento antiferromagnético proviene de una dimensionalidad de Ising, entonces, debe conservarse la descripción unidireccional del momento magnético para plantear que el sistema está frustrado magnéticamente. Si se da la libertad al sistema de que se ordene, quebrantando la descripción de dimensionalidad de espín inicial, se pueden

encontrar sistemas que, frustrados magnéticamente por geometría, alcancen una configuración de momentos magnéticos definida.

En este ámbito, en una red triangular existirán configuraciones coplanares en los que la magnetización sea cero, figura 14; definiéndose en estas situaciones estados magnéticos, que con diferentes configuraciones de momentos magnéticos, tenga el mismo valor de energía (estados degenerados). Esta problemática fue inicialmente abordada por Fazekas y Anderson en 1974, planteándose que la frustración magnética se ve implicada una vez que el sistema clásico (modelo de Ising) no es estable. [Fazekas P., *et. al.*] El trabajo realizado a través de cálculos variacionales permitió describir la importante reducción de la magnetización de la red en comparación con el resultado clásico.

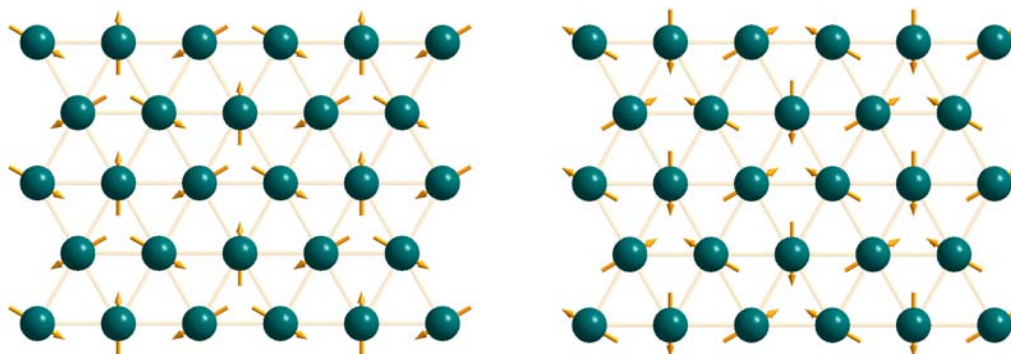


Figura 14. Orden de los momentos magnéticos en redes triangulares.

En ambas imágenes se muestra la posible configuración que adquieren los momentos magnéticos cuando el sistema cristalino se define a través de redes triangulares y $J_{nn} \gg J_{n nn}$. Obsérvese que en ambas configuraciones se tiene un orden ferromagnético a segundos vecinos cuando se permite quebrantar la dimensionalidad de espín.

Equiparablemente al caso de la red triangular analizada previamente, existe otro tipo de red bidimensional en el que existe más de una configuración de momentos magnéticos para describir el estado de mínima energía. Esta red, conocida como red kagomé, también está formada por motivos triangulares pero circundantes a huecos hexagonales, o bien, como una red triangular con $\frac{1}{4}$ de vacancias distribuidas de forma regular, figura 15. El primer estudio formal sobre sistemas cristalinos con red kagomé fue realizado por Xavier Obradors en el sistema $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$, encontrando que la susceptibilidad magnética obedece la ley Curie-Weiss por arriba de los 100 K, pero con la característica de que θ es extremadamente grande, $\theta \sim -500$ K. [Obradors X., *et. al.*] Este tipo de valores en la temperatura de transición son un reflejo de las fuertes interacciones antiferromagnéticas que provocan que el sistema

intente ordenarse bajo las consideraciones del modelo de Ising; de hecho, años después se observó que el compuesto $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ mostraba una transición de fase en los 3.3 K hacia un estado magnético tipo vidrio de espín. [Broholm C., *et. al.*]

Adicionalmente a los compuestos magnetoplumbitos de Obradors, se ha encontrado que algunos sistemas con estructura cristalina tipo Jarosita, Volvortita o Langasita, en las cuales también existe el arreglo tipo kagomé, los valores de θ pueden ir desde ~ 1 K hasta ~ 600 K. [Bordet P., *et. al.*; Lee S.-H., *et. al.*; Fukaya A., *et. al.*]

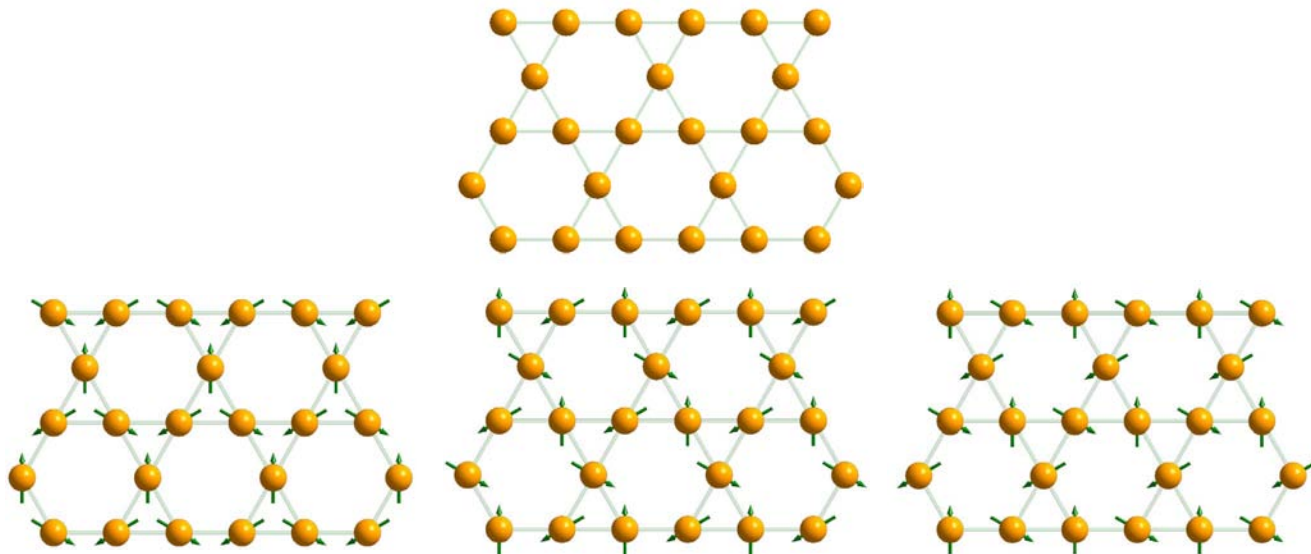


Figura 15. Orden magnético en redes tipo kagomé.

La imagen superior corresponde con una red de kagomé mientras que las tres imágenes inferiores representan las configuraciones que adquieren los momentos magnéticos cuando $J_{nn} > J_{nnp}$. En estas tres configuraciones, todas ellas energéticamente equivalentes, se observa la formación de diagonales ferromagnéticas a 120° del centro de cada hexágono como resultado de que el sistema se debe ordenar antiferromagnéticamente ($\Sigma S = 0$).

Debe hacerse notar que las configuraciones mostradas en la figura 15 refieren a un orden magnético -que aunque no clásico (modelo de Ising)- permiten alcanzar el mínimo de energía, en el cual se cumple el valor negativo de la integral de intercambio ($\theta_{cw} < 0$) sin perder la característica de ser un sistema frustrado magnéticamente por geometría. De hecho, en la exploración experimental de la susceptibilidad magnética es posible asociar dos temperaturas, que independientes describen la física del orden magnético a través de un factor que permite calificar el grado de frustración magnética del sistema.

Este factor de frustración, f , atribuido a Arthur P. Ramirez, es una relación entre la temperatura en la que sucede el acoplamiento antiferromagnético desde el punto de vista de Curie-Weiss, θ , y una temperatura experimental T_0 (inferior a θ) en la que se alcanza una configuración de momentos magnéticos que minimice la energía, figura 16. Por lo anterior, todos los factores asociados a una frustración magnética son mayores a la unidad.

$$f = -\frac{\theta_{CW}}{T_0}$$

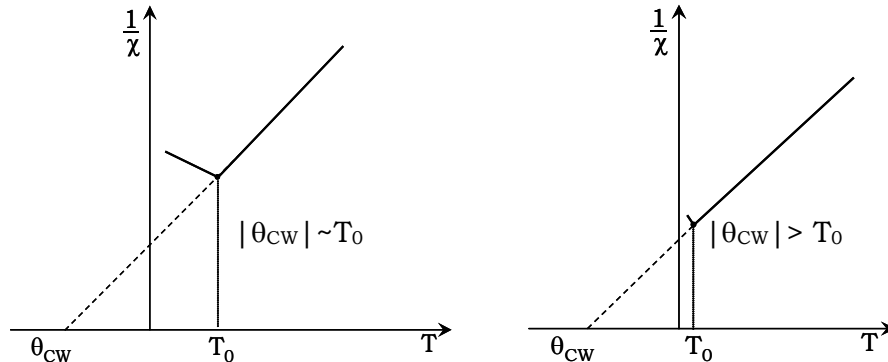


Figura 16. Representación gráfica de la frustración magnética por geometría.

En el caso de que θ_{CW} sea equiparable con T_0 el sistema no está frustrado y se ordena antiferromagnéticamente. Si θ_{CW} es mayor que la temperatura a la cual sucede la transición magnética, entonces, el sistema presentará frustración en el ordenamiento de sus momentos magnéticos.

FRUSTRACIÓN MAGNÉTICA EN SISTEMAS α -PIROCLORO

Ahora bien, si se retoma cualquier configuración descrita para la red kagomé y se sobrepone otra red tipo kagomé en la dirección en donde la magnetización no es cero (dirección intercalada y paralela con aquella en la que existe un orden ferromagnético), entonces, se observará la configuración que se adquiere cuando la red es tridimensional, llegándose a la descripción fundamental de las redes tipo α -pirocloro. [Moessner R.; Ramirez A. P.]

La literatura que trata el estudio de redes cristalinas del tipo α -pirocloro en las que se presenta el fenómeno de la frustración magnética por geometría aborda cuatro tipos de orden magnético: 1) de largo alcance, 2) vidrio de espín, 3) hielo de espín y 4) líquido de espín (paramagnetismo cooperativo). Sin embargo, es justo mencionar que resulta complejo intentar describir detalladamente las direcciones adquiridas por los momentos magnéticos, tal y como se ha realizado en las redes bidimensional (cuadradas, triangulares o kagomé). Debe de recordarse que en los α -pirocloros existen dos subredes interpenetradas, que aunque

independientes, interactúan de forma directa ocasionando variaciones en la dirección de los momentos magnéticos. Es por esto, que en el terreno del magnetismo de sistemas complejos, las celdas cristalinas α -pirocloro son consideradas como los sistemas con la mayor frustración magnética hasta ahora explorados. [Moessner R.]

Con la intención de facilitar la descripción de las diversas configuraciones de los momentos magnéticos, de aquí en adelante sólo consideraremos momentos magnético de espín (sin contribución orbital, $L = 0$) en las que sólo una de las dos subredes que forman el α -pirocloro es magnéticamente activa.

El orden magnético de largo alcance, asociado con los α -pirocloro: $A_2Mo_2O_7$ ($A = Gd, Nd, Sm$), $A_2Ru_2O_7$ ($A = Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tl$), $A_2Ti_2O_7$ ($A = Gd, Eu$), $A_2Mn_2O_7$ ($A = Sc, Y, Tb - Lu, Tl$), $A_2Sn_2O_7$ ($A = Gd, Tb$) y $A_2Ir_2O_7$ ($A = Nd - Yb$), junto con el caso especial de $py-FeF_3$, está descrito como un estado colectivo que muestra correlaciones espín-espín de corto alcance. [Canals B., *et. al.*; Moessner R., *et. al.*] El resultado general del orden de los momentos magnéticos recae en una configuración de espín conocida como estructura 109° , figura 17. [Ferey G., *et. al.*; Greedan J. E.]

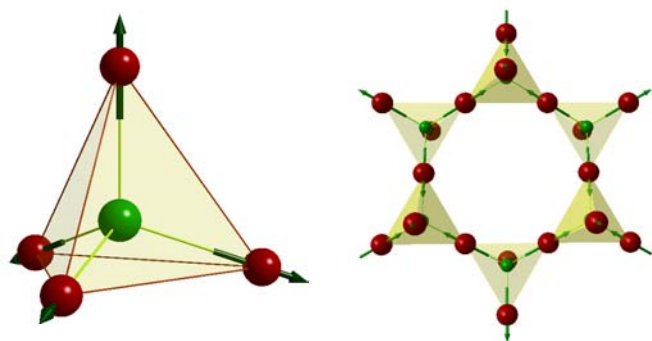


Figura 17. Estructura magnética 109° .

En esta configuración de espín los momentos magnéticos se ordenan secuencialmente hacia adentro y hacia fuera del tetraedro ocasionando que la suma de los momentos magnéticos en cada tetraedro sea cero.

De manera particular, en algunos α -pirocloros existe una ligera distorsión de la dirección de los momentos magnéticos ocasionando que estos no se encuentren exactamente en una estructura de 109° , sin embargo, se conserva la característica de que la suma de los momentos de espín sea cero, $\sum S_i = 0$.

Cuando la distorsión de los momentos magnéticos de espín va más allá de una ligera desviación de la estructura de 109° , como es el caso del α -pirocloro $Er_2Ti_2O_7$, entonces, existen un número finito de configuraciones de espín que pueden ser adquiridas para

satisfacer la condición de orden de largo alcance cuando el acoplamiento entre los momentos magnéticos de espín es del tipo antiferromagnético.

En esta línea, A. Poole y colaboradores investigaron las estructuras magnéticas que adquiere el compuesto $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a través de la técnica de neutrones magnéticamente polarizados, encontrando que existen cinco posibles configuraciones de los momentos magnéticos de espín, figura 18. [Poole A., *et. al.*]

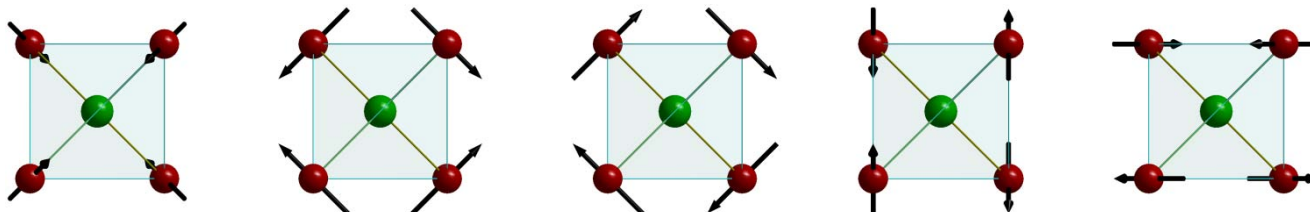


Figura 18. Orden magnético de largo alcance sin la estructura magnética 109° .

En este tipo de configuraciones los momentos magnéticos satisfacen un orden magnético de largo alcance con la particularidad de que $\sum S_i = 0$.

El caso de un vidrio de espín está caracterizado por una transición magnética, que sin reflejar la formación de un orden magnético a través de interacciones antiferromagnéticas, establece el punto térmico al cual se congelan los momentos magnéticos de espín. Experimentalmente se ha descrito que en los α -pirocloros de $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y}, \text{Tb}$) existe un patrón azaroso de momentos magnéticos, que carente de orden de largo alcance, presenta fuertes acoplamientos magnéticos (modelo Edwards-Anderson) cuando se alcanza la temperatura de transición o temperatura de congelamiento, T_f . [Greedan J. E., *et. al.*; Taniguchi T., *et. al.*; Zhou H. D., *et. al.*]

Dadas las características propias de un estado congelado, existirá, para un arreglo cristalino α -pirocloro, un considerable número de configuraciones de momentos magnéticos de espín que se diferenciarán por una sutil discrepancia en su valor energético. No obstante, cualquiera que sea la configuración en el vidrio de espín, ésta puede ser caracterizada experimentalmente a través de una divergencia en el valor de la T_f cuando se explora la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en la modalidad FC (Field Cooling, enfriando con campo magnético) y ZFC (Zero Field Cooling, enfriando en ausencia de campo magnético), o bien, a través de la dependencia de la susceptibilidad magnética cuando se aplican campos magnéticos variables. [Binder K., *et. al.*; Greedan J. E.]

Cabe mencionar que el caso clásico del comportamiento magnético tipo vidrio de espín está asociado con sistemas que tienen pequeñas concentraciones de átomos magnéticos diluidos en una red metálica no magnética. Por ejemplo, en la aleación $Au_{1-x}Fe_x$ con $x \sim 0.05$, el acoplamiento efectivo de los átomos de Fe está mediado por los electrones de conducción de Au, y se da a través de interacciones magnéticas tipo RKKY. Y aunque en este tipo de sistemas no se encuentra la condicionante estructural de arreglos espaciales tipo triangular, la frustración magnética quedará definida a través de una competencia energética entre los acoplamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos que puedan darse en función de la distancia de separación de las especies magnéticas. [Hennion B., *et. al.*]

Contrariamente al vidrio de espín, en el estado magnético definido como hielo de espín se tiene una configuración espacial de momentos magnéticos perfectamente definida, figura 19; sin embargo, al igual que en el vidrio de espín, el estado hielo de espín posee una temperatura de transición. [Snyder J., *et. al.*]

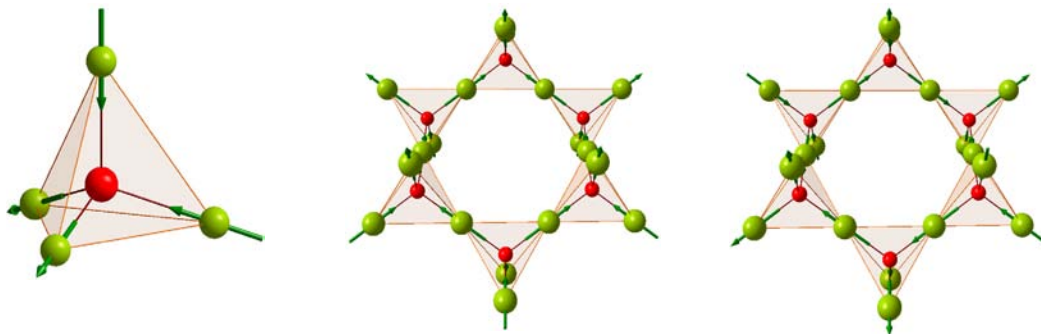


Figura 19. Hielo de espín.

La imagen de la izquierda representa la configuración de los momentos magnéticos de espín en el estado hielo de espín, el cual se caracteriza por tener dos momentos de espín apuntando al interior del tetraedro y dos saliendo del mismo (two in/two out). Esta configuración, conocida como la regla del hielo, es adquirida por las moléculas de agua propiciando que existan dos protones cercanos y dos protones lejanos de cualquier oxígeno. [Bernal J. D., *et. al.*; Pauling L.] Cuando se combinan diferentes tetraedros, como es el caso de la red cristalina α -pirocloro, se puede favorecer la presencia de una resultante magnética en una dirección espacial preferente. Tómese por ejemplo la configuración de la imagen central, aquí existe una dirección en la cual la magnetización no es cero ($\sum S_i$ apunta hacia arriba). Por otra parte, en la imagen del lado derecho se muestra la configuración adquirida cuando la magnetización es cero. No obstante, e independiente del orden magnético, cada uno de los tetraedros tiene configuración de hielo de espín.

El estado magnético denominado hielo de espín fue analizado inicialmente por Anderson en ferritas bajo la concepción de un antiferromagneto de Ising, pero, la solución configuracional

a dicho estado magnético fue anticipada por Linus Pauling en sus estudios de organización molecular en el agua sólida, es decir, en el hielo. Lo que Pauling describió, para un hielo hexagonal, es que las moléculas de agua adquieren una configuración atómica en la que existen dos protones cercanos y dos protones lejanos a un átomo de oxígeno, minimizándose la energía dipolar en la vecindad del átomo de oxígeno. [Anderson P. W.; Pauling L.]

Para algunos autores, el hielo de espín es una particularidad energética de un conjunto de estados basales que describen a una familia mucho más grande de estados magnéticos que se encuentran agrupados bajo el nombre de paramagnetos cooperativos. Experimentalmente, se ha conseguido establecer la existencia del estado hielo de espín en los siguientes α -pirocloro: $A_2Ti_2O_7$ ($A = Dy$ y Ho) y $A_2Sn_2O_7$ ($A = Pr, Dy$ y Ho). [Fennell T., *et. al.*; Matsuhira K., *et. al.*; Snyder J., *et. al.*]

Cabe mencionar que el compuesto $Ho_2Ti_2O_7$ es considerado el sistema precursor de un estado magnéticamente frustrado por geometría con interacciones ferromagnéticas, ya que en dicho compuesto se tiene una configuración magnética de hielo de espín con un valor en θ_{CW} de 1.9 K. [Cornelius A. L., *et. al.*; Harris M. J., *et. al.*; Petrenko O. A., *et. al.*]

Por otra parte, un líquido de espín o paramagneto cooperativo es un estado magnético que se caracteriza por tener momentos magnéticos de espín correlacionados que compiten energéticamente a través de su interacción de intercambio, provocando que el sistema sea fluctuante con un considerable número de estados basales. Por ello, un líquido de espín se define cuando no existe transición magnética asociada con algún acoplamiento magnético, sea de corto o largo alcance, pese a las interacciones de intercambio antiferromagnéticas. [Fennell T., *et. al.*; Mirebeau I., *et. al.*] Sin embargo, no debe de creerse que un líquido de espín es sólo un estado magnético previo al orden magnético frustrado, pues se ha demostrado experimentalmente que para quebrantar el estado líquido de espín se requieren de presiones superiores a los 8 GPa (en $Tb_2Ti_2O_7$) o de campos magnéticos externos de 13 T (en $Pr_2Ir_2O_7$). [Machida Y., *et. al.*; Mirebeau I., *et. al.*]

Adicionalmente a los compuestos previamente mencionados, se ha asociado para $Yb_2Ti_2O_7$ y $Er_2Sn_2O_7$ el estado líquido de espín, el cual, permanece fluctuante hasta los 240 mK y 20 mK, respectivamente. [Hodges J. A., *et. al.*; Lago J., *et. al.*]

LOS α -PIROCLORO DE IRIDIO

Los compuestos con estructura α -pirocloro de iridio ($A_2Ir_2O_7$) que suelen encontrarse comúnmente en la literatura corresponden con aquellos en los que el sitio A está ocupado por un catión lantánido; sin embargo, aunque menos abundante, es posible hallar información sobre α -pirocloro de iridio con metales representativos.

Cabe aclarar que independientemente del metal colocado en el sitio $16d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), posición A, el α -pirocloro de Ir resulta interesante pues en el caso de que el catión A sea trivalente, A^{3+} , los átomos de Ir serán tetravalentes (Ir^{4+} : [Xe] $4f^{14} 5d^5$), y en este estado de oxidación bajo las consideraciones de la coordinación antiprisma trigonal con los átomos de oxígenos, el valor del momento magnético de espín será $\frac{1}{2}$. Y dado que los cationes de Ir están formando tetraedros entre ellos, se abre la posibilidad de tener estados magnéticos frustrados por geometría.

Nótese que la característica magnética del estado frustrado por geometría se hará presente indiferente del carácter magnético del catión A, y a ello se debe la riqueza magnética asociada al sistema cristalino α -pirocloro de iridio.

Otra característica interesante en estos α -pirocloro se encuentra al analizar las propiedades eléctricas ya que estas pueden ir desde el caso aislante hasta el metálico, siendo determinante la distancia Ir - O1 en la manifestación de uno u otro comportamiento. En este punto resulta preciso conocer los efectos de la red A_2O sobre la subred B_2O_6 , pues, aunque el O1 no está en la primera vecindad del catión A, sí existe un efecto de repulsión-atracción que afectará la cercanía entre O1 y el Ir, y por lo tanto, las propiedades eléctricas del material.

Con la finalidad de ampliar el panorama de los α -pirocloro de iridio que hasta ahora se han estudiado, se realiza una breve recopilación de la información más relevante (estructura, propiedades eléctricas y magnéticas, principalmente) que se encuentran en la literatura de estos sistemas. La presentación de esta información se seccionó en dos bloques; el primero reseña los estudios cuando el catión A es de capa electrónica cerrada mientras que el segundo refiere a los α -pirocloro de iridio con la especie A magnéticamente activa.

Los compuestos α -pirocloro de iridio con cationes magnéticamente inactivos en el sitio A se encuentran acotados a la formación de tres soluciones sólidas: $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.

$\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$

Cristalográficamente, el parámetro de red de los compuestos pertenecientes a la solución sólida $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ va desde 10.276 Å para $x = 0.0$ hasta 10.237 Å en $x = 0.8$. Y aunque en la literatura no se analizan a profundidad las causas que ocasionan la reducción del parámetro de red, sí se menciona la correspondencia que se tiene con la ley de Vegard (que apropiadamente aplica sólo en sistemas de simetría cúbica).

En términos de sus propiedades físicas, se ha mostrado que estos compuestos tienen una conductividad metálica que disminuye al incrementar la concentración de Ca^{2+} ; así como un comportamiento magnético que obedece la ley Curie-Weiss con una disminución sistemática del momento magnético efectivo, figura 20.

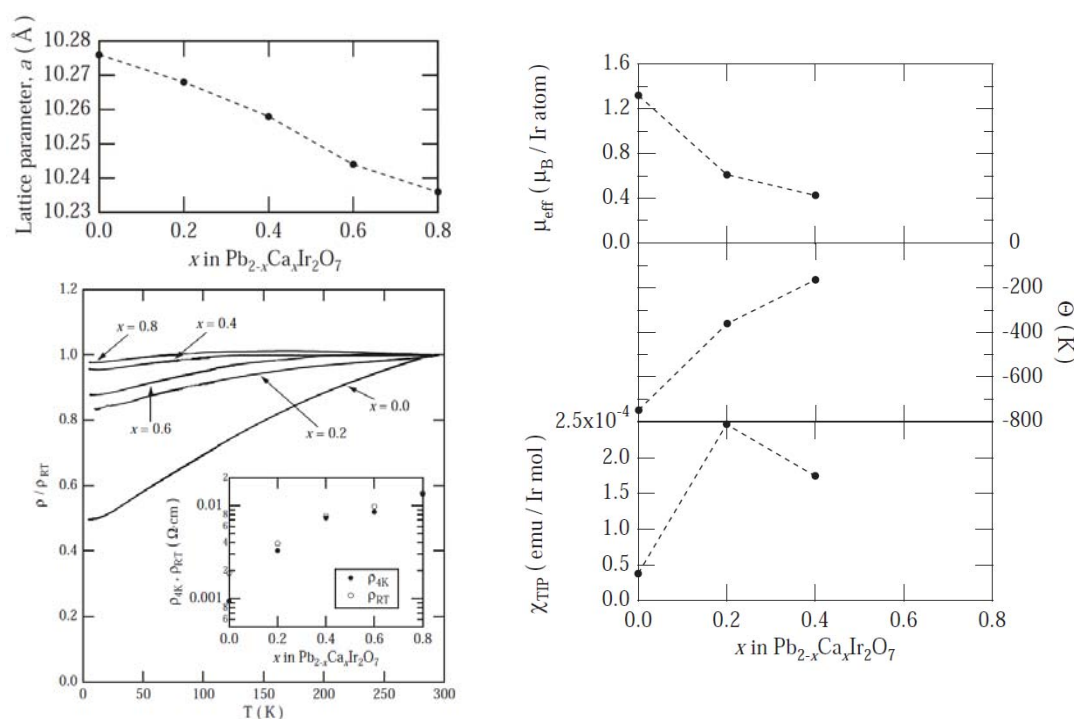


Figura 20. Característica estructural y electrónica de la solución sólida $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Algo que resulta atractivo de esta solución sólida es el hecho de que existe un cambio en el grupo espacial que describe al sistema pero se conservan las características cristalinas del α -pirocloro. Esto es, el grupo espacial preferente en un α -pirocloro es el $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, sin embargo,

dada la distribución de los átomos en los compuestos $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$, y en especial la ruptura de la simetría del $\text{O}1$, se adquiere la característica cristalográfica de inversión y con ello uno nuevo grupo espacial: $F\bar{4}3m$. Además, debe notarse que la posición A está ocupada por cationes que difícilmente estabilizan un estado de oxidación trivalente; y en esta línea, la literatura refiere a que una fracción de Pb^{4+} ocupa posiciones referentes a Ir^{4+} mientras que la posición A estaría ocupada por Pb^{2+} . [Kennedy B. J.]

$\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$

Desafortunadamente, en el caso de esta solución sólida no existe referencia de un estudio cristalográfico profundo que dé razón de los cambios que se suscitan como consecuencia de la sustitución de Y^{3+} por Ca^{2+} . De hecho, la literatura refiere que la variación en el parámetro de red es mínima y cercana a los 10.184 \AA cuando la composición está entre $0.0 < x < 0.6$ y de 10.176 \AA cuando $x = 0$.

Eléctricamente se ha encontrado que la solución sólida cambia de ser un aislante tipo Mott ($x = 0.0$) a un material metálico ($0.2 < x < 0.6$) en el intervalo de 0.3 a 300 K. Particularmente, para $\text{Y}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ir}_2\text{O}_7$ se observa una transición eléctrica a 120 K que va de un comportamiento metálico a aislante, figura 21. [Fukazawa H., *et. al.*; Singh R. S., *et. al.*]

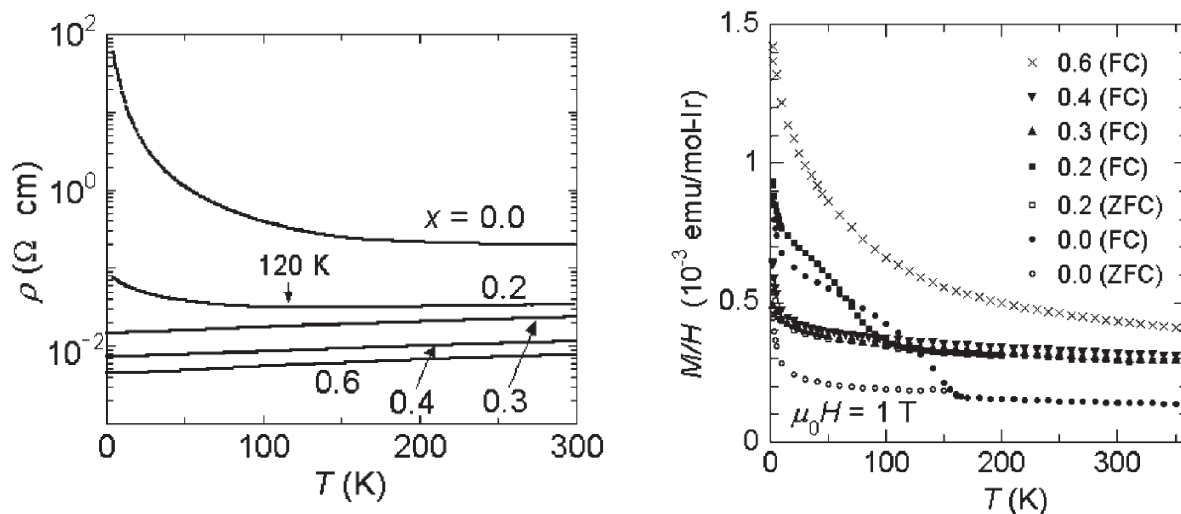


Figura 21. Comportamiento eléctrico y magnético en $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Comportamiento térmico de la resistividad eléctrica y la susceptibilidad magnética en la solución sólida $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ en el intervalo de temperatura $0.3 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

Como puede observarse en la figura 21, los compuestos con $x = 0.0$ y $x = 0.2$ dejan ver una temperatura de bifurcación a 170 K ($x = 0.0$) y 100 K ($x = 0.2$) cuando se analiza la

susceptibilidad magnética en la modalidad ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling). Aunque propiamente no se trata de una transición magnética, se asocia la presencia de una pequeña componente ferromagnética a un posible orden del tipo antiferromagneto cantedo o tipo vidrio de espín como sucede en los α -pirocloro $Y_2Mo_2O_7$ e $Y_2Ru_2O_7$. [Singh R. S., *et. al.*; Yoshii S., *et. al.*]

$Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$

En términos estructurales se encuentra informado un incremento en el parámetro de red como función del aumento en la concentración de Bi^{3+} ; sin embargo, no existe detalle de las modificaciones que suceden al interior de la celda unitaria, por ejemplo, en el cambio de ocupación o posición cristalográfica del oxígeno (este factor es imprescindible en el entendimiento de los fenómenos de conducción), o bien, de la variación en los factores térmicos, distancia y/o ángulos de enlace. Pero independientemente de esta falta de información cristalográfica, el comportamiento eléctrico de la solución sólida $Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$ está fuertemente relacionado con el valor de x .

Eléctricamente, cuando $x \leq 0.2$ los compuestos son aislantes, pero entre $0.2 < x \leq 0.5$ el comportamiento es metálico de 350 K a 150 K, presentando un mínimo de resistividad en las cercanías de los 100 K. Para $x > 0.5$ se conserva el carácter metálico con la particularidad de que al aumentar x la resistividad disminuye, figura 22. [Aito N., *et. al.*, Soda M., *et. al.*]

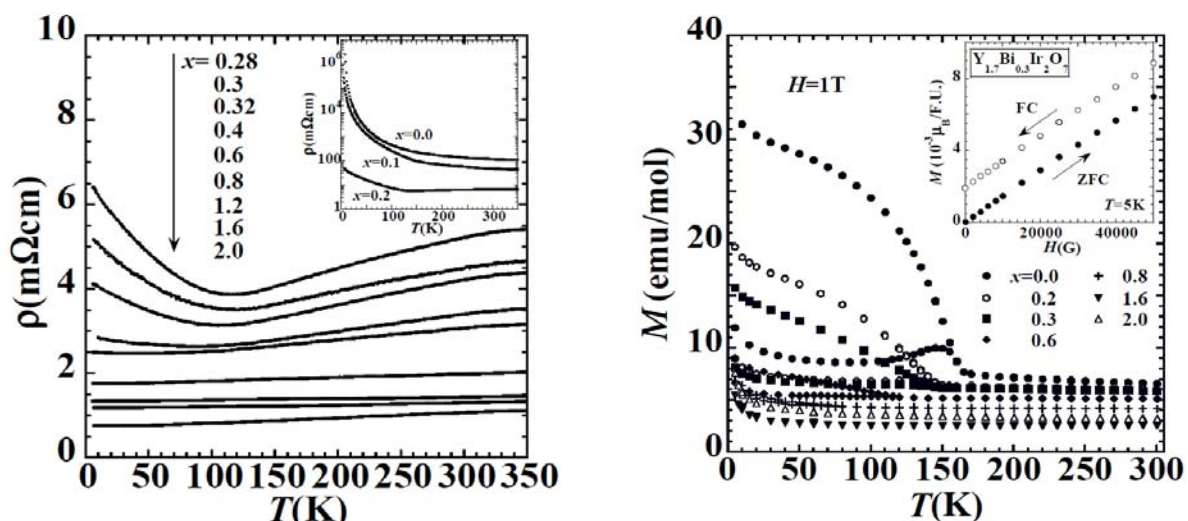


Figura 22. Comportamiento eléctrico y magnético en $Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$.

Variación en la dependencia térmica de la resistividad (figura izquierda) y la magnetización (figura derecha) en función de la composición en la solución sólida $Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$.

De manera colateral, en el comportamiento de la magnetización también se observa una dependencia con la concentración de Bi^{3+} ; esto es, al incrementar la cantidad de Bi^{3+} en la celda unitaria se disminuye el valor de la magnetización y se abate la divergencia entre el comportamiento proveniente de la modalidad ZFC y FC (Figura 22). De hecho, N. Aito y colaboradores demostraron a través del estudio de potencia termoeléctrica, calor específico y resistividad Hall que la temperatura de bifurcación magnética y aquella del mínimo en la resistividad eléctrica son equivalentes.

Esta correspondencia térmica entre el transporte eléctrico y el comportamiento magnético es indicativa de una posible transición de fase al estado de vidrio de espín, abriéndose la ventana al entendimiento de los mecanismos que dan origen a las fluctuaciones de espín.

$\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

Ahora bien, los α -pirocloro de iridio que son magnéticos en la subred A_2O pueden ser generalizados en la fórmula $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, con $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, todos ellos en estado de oxidación III.

Con la finalidad de simplificar la exposición de los resultados experimentalmente asociados a los α -pirocloro de iridio con dos redes magnéticas, estos serán agrupados en tres grandes bloques: estructura cristalina, propiedades eléctricas y comportamiento magnético.

Estructuralmente se ha observado que en los α -pirocloro $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ existe una relación directa entre el parámetro de red y el radio del catión Ln^{3+} (figura 23) pues al disminuir el radio iónico asignado al catión Ln^{3+} se reduce el volumen de la celda unitaria. Sin embargo, pese al reporte del parámetro de red cristalina para cada uno de los compuestos pertenecientes a la familia $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, no se encuentra en la literatura información detallada de las variaciones cristalinas (posición del O1, ángulos de enlace, distancias, etc.) para todos los compuestos, imposibilitándose la formulación de una relación mucho más precisa entre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas. [Subramanian M. A., *et. al.*]

Para el caso de aquellos α -pirocloro en los que sí existe un análisis detallado de las variaciones estructurales ($\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ y Lu) se puede observar una discrepancia entre el ángulo de enlace $\text{Ir} - \text{O1} - \text{Ir}$ y el radio iónico de Ln^{3+} . Siguiendo el trabajo realizado por H.-J. Koo y colaboradores en el estudio cristalino de los α -pirocloros de

Ru e Ir, es de esperarse que al disminuir el radio del catión Ln^{3+} el ángulo Ir - O1 - Ir se reduzca; sin embargo, el ángulo asociado con los compuestos $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (130.8°) y $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (128.7°) sale de la tendencia marcada por aquellos de $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (132°), $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (131°) y $\text{Lu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (126°). Y aunque esta diferencia parecería despreciable, debe recordarse que las características de transporte eléctrico son fuertemente dependientes de los ángulos y distancias de enlace que existen en torno al catión de iridio. [Koo H.-J., *et. al.*; Taira N., *et. al.*]

Independientemente de la falta de información sobre el comportamiento de la estructura cristalina, se ha mostrado que para la serie de compuestos $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ existe un cambio en el comportamiento eléctrico cuando se pasa de Eu a Gd. Esto es, para los compuestos con $A = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ y Eu el comportamiento eléctrico es metálico mientras que para los cationes más allá de Eu ($\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) la descripción corresponde con la de un aislante (figura 23). Sin embargo, en trabajos recientes se ha evidenciado que sólo $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ es metálico pues los α -pirocloro de Nd, Sm y Eu presentan una transición metal-aislante.

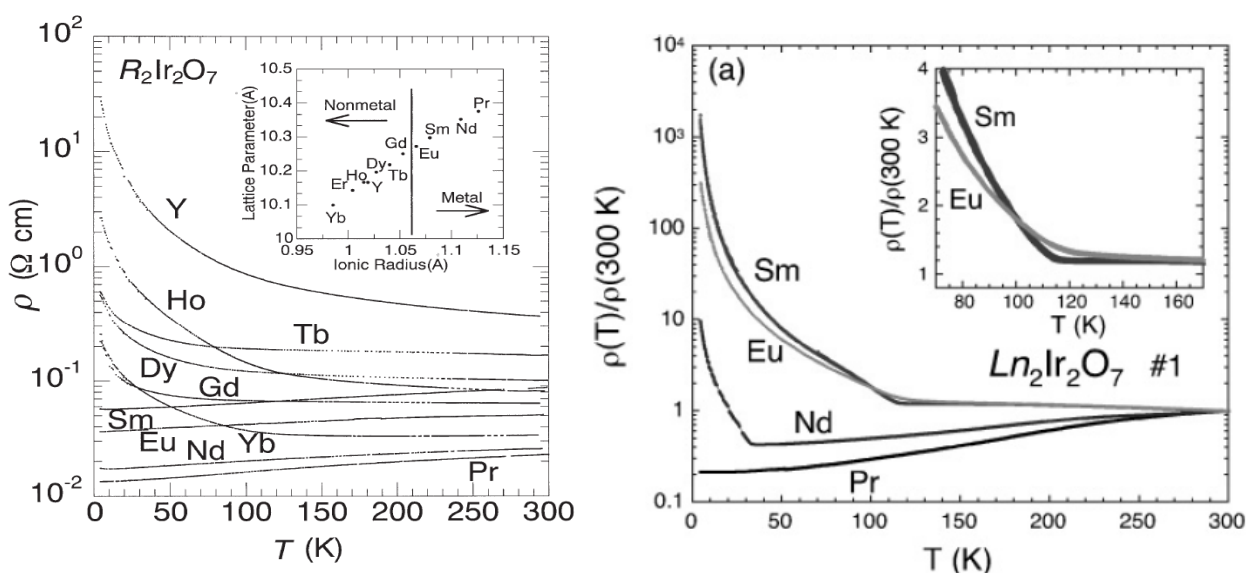


Figura 23. Comportamiento eléctrico de los compuestos $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.

(Izquierda) El carácter metálico o aislante de los α -pirocloro $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ depende del radio iónico del catión lantánido: Pr (1.26 Å), Nd (1.24 Å), Sm (1.21 Å), Eu (1.20 Å), Gd (1.19 Å), Tb (1.18 Å), Dy (1.16 Å), Ho (1.15 Å), Er (1.14 Å) e Yb (1.12 Å), todos ellos en coordinación cúbica. (Derecha) Transición metal-aislante para los α -pirocloro de Nd, Eu y Sm.

La explicación del comportamiento eléctrico está dada en dos vertientes principales. La primera hace alusión a una disminución en el traslape existente entre los orbitales $5d$ de Ir y aquellos $2p$ del O1 conforme disminuye el radio del catión Ln^{3+} . [Koo H.-J., *et. al.*] La segunda refiere principalmente a los compuestos que se caracterizan por presentar una transición

metal-aislante, correlacionando el mecanismo de conducción y el acoplamiento magnético de los electrones $5d$ de Ir, tal y como sucede en los α -pirocloro de Mo. [Taguchi Y., *et. al.*].

En términos de la susceptibilidad magnética, y exceptuando a los sistemas $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (figura 24), se ha encontrado que la mejor descripción del estado magnético es bajo los lineamientos de la ley Curie-Weiss para momentos magnéticos localizados. En este caso, el momento magnético efectivo determinado a través de la constante C , resulta coincidente con aquel previsto para los iones Ln^{3+} (como iones libres), perdiéndose la información referente al momento magnético asociado con los iones de Ir^{4+} . Lo anterior hace pensar que el magnetismo asociado con los átomos de Ir^{4+} es del tipo itinerante y no localizado, lo cual es congruente con la hipótesis de que el comportamiento eléctrico se debe más a los electrones $5d$ de Ir y no así a los posibles $4f$ de los cationes lantánidos.

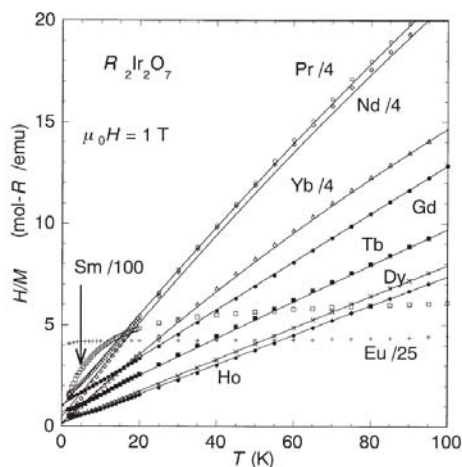


Figura 24. Inverso de la susceptibilidad magnética para $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. La línea sólida representa el ajuste siguiendo la ley Curie-Weiss.

Por otra parte, aunque el valor numérico de θ cambia con la definición del catión Ln^{3+} , se puede establecer que el resultado invariante es el signo de la integral de intercambio, pues ésta se mantiene negativa a lo largo de la serie $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ conservándose la tendencia al acoplamiento antiferromagnético. Sin embargo, dado el carácter predominante de los momentos magnéticos localizados de los cationes Ln^{3+} se puede establecer que la frustración magnética se da principalmente en la red tipo A_2O . Particularmente, en el caso $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ se ha observado un ordenamiento magnético tipo líquido de espín que difiere completamente de aquel de largo alcance que caracteriza a los demás miembros de la familia $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Dada la información anterior, resulta interesante estudiar sistemas α -pirocloro, que provistos de una sola red magnética, presenten una variación en el estado de oxidación de Ir. Este tipo de compuestos nos proveerán de sistemas, que frustrados magnéticamente por geometría, nos permitan entender, potencialmente, el mecanismo de acoplamiento antiferromagnético para redes tridimensionales cuando se tiene sistemas metálicos.

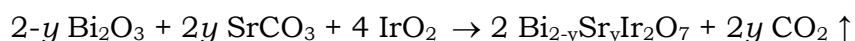
DESARROLLO EXPERIMENTAL

SÍNTESIS

La preparación de nuevos compuestos con estructura cristalina tipo α -pirocloro, que pertenecen al sistema $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, se realizó siguiendo el método convencional de reacción en estado sólido; en el cual se someten carbonatos u óxidos metálicos a condiciones de presión atmosférica y alta temperatura.

Previamente a la síntesis de los compuestos de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, fue necesario obtener óxido de iridio pues éste será uno de los reactivos a emplear en la síntesis. El óxido de iridio es posible formarlo mediante la reacción de oxidación de Ir metálico a 1343 K en una atmósfera saturada de oxígeno. [Rogers D. B., *et. al.*]

Para los propósitos de síntesis de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ se realizaron diferentes mezclas estequiométricas de óxido de iridio, IrO_2 , óxido de bismuto, Bi_2O_3 (99.99 %), y en el caso de que $y \neq 0$, carbonato de estroncio, SrCO_3 (99.995 %). Una vez mezclados homogéneamente los reactivos involucrados, se formaron pastillas de 5 milímetros de diámetro a una presión de 1 GPa que fueron sometidas a tratamientos térmicos de 873 K durante 12 horas. La razón de este tratamiento térmico es estabilizar la mezcla, pues se sabe que el Bi_2O_3 funde a 1098 K. [Lide D. R.] Una vez estabilizado el sistema, la reacción se continúa a 1073 K y 1323 K por un periodo de 24 y 48 horas, respectivamente, con moliendas intermedias. Todos los tratamientos térmicos se realizaron en condiciones de presión atmosférica de acuerdo a la reacción química:



La decisión del valor de y , que definirá a los compuestos de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, inicialmente se planteó en un incremento de 0.2; sin embargo, la difracción de rayos X nos permitió observar que para $y > 0.9$ no se conseguía obtener al compuesto α -pirocloro libre de otras fases, y por ello, se estableció la síntesis de los diversos compuestos con un incremento de 0.1 en el intervalo $0 \leq y \leq 0.9$.

Una vez que los compuestos fueron obtenidos se realizó un tratamiento térmico adicional a 1273 K durante 24 horas (proceso de sinterizado). Este procedimiento, en el cual se favorece el crecimiento intergranular, nos permitirá manipular las muestras para la subsecuente caracterización eléctrica y magnética de los compuestos.

CARACTERIZACIÓN CRISTALOQUÍMICA

El estudio estructural realizado en los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ tuvo como base el análisis de Rietveld; para ello, fue necesario obtener los correspondientes difractogramas de rayos X empleando un difractómetro D-5000 Siemens con tubo de radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffract A. T., V 3.3. Los patrones de difracción fueron generados en la escala 2θ dentro del intervalo 2 a 90° , con una velocidad de barrido de 0.02° cada 11 segundos, corriente de 35 mA y voltaje de 30 kV, bajo la geometría Debye-Scherrer (modo transmisión).

Previo al análisis estructural de Rietveld fue necesario verificar la ausencia de impurezas – fases que se generan *in situ* o bien residuos de reactivos-, y para esto, se realizó un análisis cualitativo apoyado en la información contenida en la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD PDF2); dicho análisis consistió en comparar las difracciones obtenidas experimentalmente con aquella reportada para el sistema isoestructural $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. [Kennedy B. J.; Shaplygin I.S., *et. al.*] Por otra parte, apoyándonos en el programa computacional *Celref*, [Laugier J., *et. al.*] fue posible extraer los índices de Miller asociados a cada difracción y así corroborar, mediante el análisis de ausencias sistemáticas, la pertenencia al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ (G. E. 227) característico de los α -pirocloro y descartar la posible asociación con aquel de la celda tipo fluorita, $\text{Fm}\bar{3}m$ (G. E. 225).

Sobre el análisis de Rietveld cabe mencionar que es una herramienta fundamental para conocer las variaciones de la estructura cristalina (parámetros de red, factores de dispersión, posiciones atómicas y ocupación, etc.) y conocer con detalle las diferentes modificaciones que ocasiona la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} ; y particularmente, las deformaciones en la esfera de coordinación en torno al catión de Ir a través del movimiento del O1. Para realizar el ajuste estructural de Rietveld se empleó la paquetería computacional *General Structure Analysis System* (GSAS) acoplada a la interfase gráfica EXPGUI. [Larson A. C., *et. al.*; Toby B. H.]

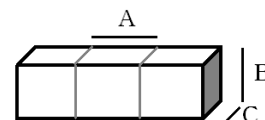
Además del cambio cristalográfico que presenta la celda unitaria cuando se sustituye Bi^{3+} por Sr^{2+} , proponemos que existe un cambio en el estado de oxidación de Ir^{4+} para restituir la descompensación de carga. Esta propuesta ha sido explorada empleando la técnica de electrodos modificados de pasta de carbono (MCPE, *Modified Carbon Paste Electrodes*). [Kalcher K.] En esta técnica, la muestra a estudiar se mezcla homogéneamente con grafito espectroscópico y aceite mineral (Nujol); y una vez realizada la mezcla, ésta se coloca en un tubo de polietileno y se conecta al sistema de mediciones de voltamperometría cíclica. Adicionalmente, se emplea un electrodo de referencia Ag/AgCl y el par ferroceno/ferrocina como parámetro de estandarización.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

El análisis de la resistividad eléctrica se realizó en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 K y 300 K, requiriéndose que las muestras tengan una geometría de paralelepípedo rectangular; para ello, fue necesario escindir las muestras sinterizadas a 1273 K con una cortadora *LS1500* con hoja de filo de diamante. Las dimensiones de los paralelepípedos se encuentran resumidas en la tabla 1.

Tabla 1. Dimensiones, en metros, de los paralelepípedos de $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Composición, y , $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	A (10^{-3})	B (10^{-3})	C (10^{-3})	Composición, y , $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	A (10^{-3})	B (10^{-3})	C (10^{-3})
0.0	3.733	1.803	1.041	0.5	2.159	0.635	0.406
0.1	1.474	0.652	0.101	0.6	2.259	1.235	0.406
0.2	2.814	1.402	0.261	0.7	1.922	1.287	0.711
0.3	2.159	0.736	0.609	0.8	3.722	1.587	0.712
0.4	2.311	0.762	0.330	0.9	2.722	1.287	0.731



Para la determinación de la resistividad eléctrica como función de la temperatura, se recurrió a la técnica de 4 terminales en la que se adhieren cuatro alambres de cobre con una emulsión de plata metálica soportada en metil-isobutilcetona, siguiendo el diagrama mostrado en la figura 25. La dimensión “A” corresponde a la separación de las puntas de cobre que miden la caída del potencial mientras que las dimensiones “B” y “C” determinan el área de las caras en las que se aplica la corriente eléctrica.

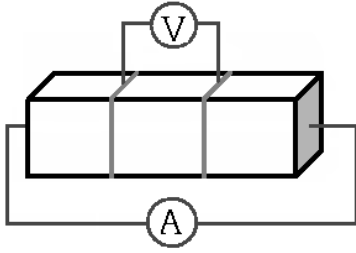


Figura 25. Descripción de la técnica de las cuatro terminales.

De los cuatro alambres de cobre, dos son encargados de inyectar la corriente eléctrica a través de la muestra mientras que los otros dos, que corresponden con los centrales, miden la caída de potencial resultante al paso de dicha corriente como respuesta de la resistencia del material.

Dada la naturaleza de las muestras aquí analizadas, en términos de que poseen una baja resistencia, la corriente que se alimentó es del tipo alterna por lo que se utilizó un preamplificador Lock-in con osciloscopio integrado a una frecuencia de trabajo de 77 Hz y voltaje de 0.5 V. La razón de utilizar corriente alterna, y no corriente directa, tiene sustento en minimizar el efecto que ocasiona la resistencia intrínseca del material para dispersar energía eléctrica en energía calorífica (efecto Joule), además de las ventajas mismas que ofrece el uso del preamplificador en la minimización de señales espurias en la medición.

En cuanto a la instrumentación empleada para determinar la variación de la resistividad en función de la temperatura, se usó un refrigerador de ciclo cerrado de Helio (APD cryosystems) acoplado a multímetros Hewlett-Packard 3748A que sirvieron en el seguimiento de la caída de potencial. La evolución en la temperatura se monitoreó a través de un diodo de silicio calibrado (marca Lakeshore, modelo DT-670-SD). Los datos de temperatura y caída de potencial se recopilaban con una computadora personal a través de la interfase GP-IB y un programa de adquisición de datos sobre la plataforma computacional Vee-Pro (Agilent Tech). Para el análisis de los resultados se aplicaron los módulos de ajuste de datos contenidos en la paquetería comercial Origin 6.0 (Microcal).

Con la intención de tener aún más elementos para la descripción del comportamiento de la resistividad eléctrica en función del contenido de Sr^{2+} , se realizaron cálculos mecánico cuánticos haciendo uso de la teoría de bandas para sólidos periódicos. Para ello, considere un potencial periódico que cumple con:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n); \quad \vec{r}_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

El cual puede desarrollarse como una serie de Fourier en los vectores de la red recíproca, G , de la forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}; \quad G = hg_1 + kg_2 + lg_3$$

En donde $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi n$, garantiza que el potencial sea periódico.

Ahora bien, proponiendo una función de onda del tipo $\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, con k representando al vector de onda, la ecuación de Schrödinger adquiere la forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Y dada su solución tendríamos:

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}, \vec{G}} V_G C_{\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}; \quad \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$$

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_G C_{\vec{k}'} \right] = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_G C_{\vec{k}'} = 0$$

Así, el potencial actúa para acoplar cada C_k con su contraparte en el espacio recíproco C_{k+G} permitiéndose tener N problemas independientes para cada valor de k que tienen solución en la suma sobre las ondas planas que difieren en G .

De la solución anterior podemos extraer el valor de la constante C_k , llegando a:

$$C_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} V_G \frac{C_{\vec{k}-\vec{G}}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_{\vec{k}-\vec{G}}} = 0$$

Estableciéndose que la función de onda será:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{k}-\vec{G}\cdot\vec{r}} \sim \begin{cases} (e^{iGx/2} + e^{-iGx/2}) \sim \cos \frac{\pi x}{a} \psi(+), \\ (e^{iGx/2} - e^{-iGx/2}) \sim \text{sen} \frac{\pi x}{a} \psi(-). \end{cases}$$

En donde las dos ondas unidimensionales $\psi(+)$ y $\psi(-)$ acumularan a los electrones en regiones diferentes y, por tanto, las dos ondas tienen valores diferentes de energía potencial. [Hoffmann R.; Kittel C.] El gráfico de las dos funciones, $\psi(+)$ y $\psi(-)$, nos permite ver la formación de la estructura de bandas cuando el potencial de interacción entre los electrones y la red cristalina no es despreciable o cero; definiéndose el nivel de Fermi como la energía del nivel energéticamente más alto que está ocupado por electrones a temperatura de 0 K, figura 26.

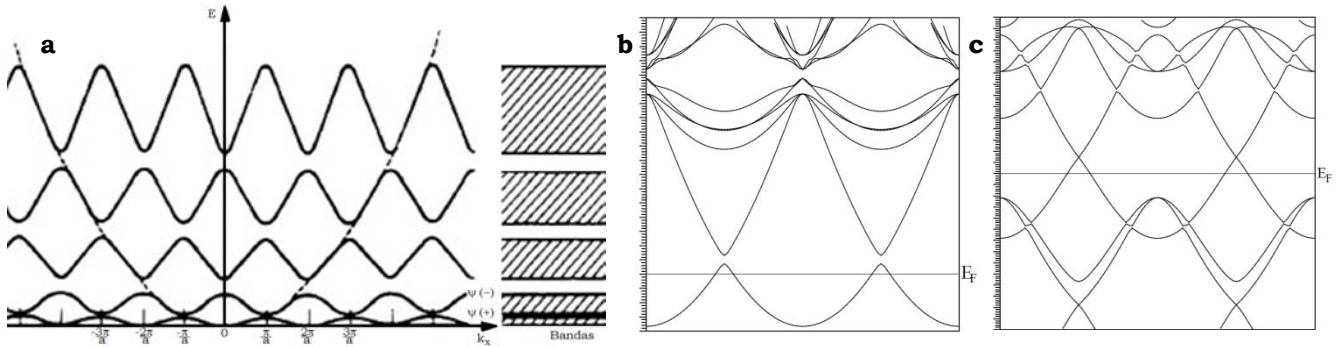


Figura 26. Representación de la función de onda en términos del vector de onda k .

La componente del vector de onda k_x refiere al argumento de las funciones de onda expresadas a través del seno y el coseno, por ello, $k_x = n\pi/a$, con $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ y a especifica el parámetro de red cristalina en la dirección x , figura 23a. En la figura 23b y 23c se muestra, respectivamente, la estructura de bandas para Na y grafito cuando se consideran potenciales periódicos. [Hummel R. E.]

Con la descripción de la estructura de bandas y la densidad de estados podemos describir la densidad de corriente, J , al nivel de Fermi como:

$$J = v_F e N(E_F) \Delta \varepsilon$$

En donde el término $N(E_F) \Delta \varepsilon$ representa la densidad de población que se desplace por efecto de un campo eléctrico externo; v_F es la velocidad de Fermi y e la carga del electrón.

Aplicando una regla de la cadena para poner la densidad de corriente en términos del desplazamiento del vector de onda Δk , queda:

$$J = v_F e N(E_F) \frac{d\varepsilon}{dk} \Delta k$$

En donde el valor del desplazamiento del vector de onda, Δk , puede deducirse de la ecuación general de movimiento a través de:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d\hbar\vec{k}}{dt} = e\vec{E}$$

$$d\vec{k} = \frac{e}{\hbar} \vec{E} dt \Rightarrow \Delta k = \frac{e}{\hbar} E \tau$$

Con E como el campo eléctrico que genera el desplazamiento del vector de onda y τ el tiempo de relajación para alcanzar el equilibrio después de la perturbación que ocasiona el campo eléctrico en la distribución de electrones al nivel de Fermi.

Dada la definición del desplazamiento del vector de onda, la densidad de corriente al nivel de Fermi queda expresada:

$$J = v_F e N(E_F) \frac{d\varepsilon}{dk} \left(\frac{e}{\hbar} E \tau \right) = \frac{v_F e^2 N(E_F) E \tau}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}$$

O bien, la conductividad eléctrica:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{v_F e^2 N(E_F) \tau}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}$$

Quedando determinada la relación directa entre la conductividad eléctrica de un material con el tiempo de relajación, la velocidad de Fermi y la densidad de población. No obstante, en este trabajo se midió experimentalmente la resistividad eléctrica y no la conductividad, por lo que $\rho = 1/\sigma \sim 1/\tau$.

Con la finalidad de obtener la densidad de estados y la estructura de bandas para encontrar una relación de la estructura cristalina y sus modificaciones con la resistividad eléctrica, nos apoyamos en la paquetería computacional WIEN2k que hace uso del método LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*). [Blaha P., *et. al.*]

PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Como se ha mencionado en capítulos previos, una de las líneas de exploración por excelencia, cuando se investigan sistemas con estructura α -pirocloro, o en general, sistemas que pueden presentar frustración magnética por la distribución espacial de los momentos magnéticos, es la descripción del comportamiento magnético en función de la temperatura o del campo magnético aplicado. El estudio magnético correspondiente a los α -pirocloro aquí analizados consistió en la determinación del comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura en el intervalo de 2 a 300 K. La caracterización magnética fue realizada en dos modalidades diferentes (susceptibilidad magnética DC y AC), y mediante éstas, fue posible extraer información valiosa sobre el comportamiento de las especies magnéticas involucradas en los α -pirocloro.

La primera determinación magnética, conocida comúnmente como medición magnética DC, se realizó con la ayuda de un magnetómetro Quantum Design MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) en donde es posible conocer el valor de equilibrio de la magnetización

cuando se les aplica un campo magnético externo; que en nuestro particular caso fue de 1000 Oe (0.1 T). Experimentalmente, la muestra es enfriada hasta 2 K y una vez estabilizada la temperatura, se aplica el campo magnético externo que permanece constante a lo largo de toda la secuencia de medición.

La otra determinación magnética, conocida como medición magnética AC, se realizó en un magnetómetro Quantum Design PPMS (*Physical Property Measurement System*). En este tipo de medición, a diferencia de aquella DC, se aplica un campo magnético oscilante superpuesto a un campo magnético DC muy débil con la intención de analizar la dependencia temporal de los momentos magnéticos. [Martien D.] El campo magnético oscilante tuvo una frecuencia de 1 kHz con un campo magnético base DC de 10 Oe.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

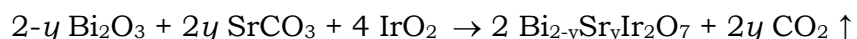
Con la intención de facilitar la presentación y el seguimiento de los resultados obtenidos en este trabajo, se consideró apropiado seccionarlos en tres bloques principales.

- a) Caracterización cristaloquímica: en este bloque se mostrarán los resultados provenientes de la difracción de rayos X para cada compuesto sintetizado dentro del sistema $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ en el intervalo $0.0 \leq y \leq 0.9$, además del análisis cualitativo que se realizó con la programa computacional Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*) que contiene la base de datos cristalográficos de la ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Posteriormente, se detalla el análisis de ausencias sistemáticas para confirmar la correcta descripción cristalográfica con base en las restricciones de simetría impuestas por el grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ que caracteriza a la celda cristalina del α -pirocloro. Comprobada la ausencia de impurezas y la inequívoca correspondencia con el grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$, se procedió al análisis estructural siguiendo la metodología Rietveld, para lo cual se empleó el código computacional GSAS (*General Structure Analysis System*) acoplado a la interfase gráfica EXPGUI. En la parte final de este bloque, mostraremos los resultados provenientes del estudio de voltamperometría cíclica.

- b) Propiedades de transporte: en este apartado se expondrá el comportamiento de la resistividad eléctrica, determinado por la técnica de 4 terminales con corriente alterna, en función de la temperatura dentro del intervalo de 20 a 300 K; así como el resultado de la simulación de la estructura de bandas y la densidad de estados para los compuestos $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$.

- c) Comportamiento magnético: en esta sección se da cuenta de la respuesta magnética cuando los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ se someten a un campo magnético. Con este fin, se midió la magnetización como función de la temperatura (2 a 300 K) en un campo magnético DC externo de 1000 Oe. Adicionalmente, en la búsqueda de transiciones magnéticas se recurrió a la medición de la susceptibilidad magnética con un campo alterno, pues esta técnica es especialmente sensible a la presencia de sutiles cambios magnéticos. Estas determinaciones fueron realizadas en los compuestos extremos en composición, $y = 0.0$ y $y = 0.9$.

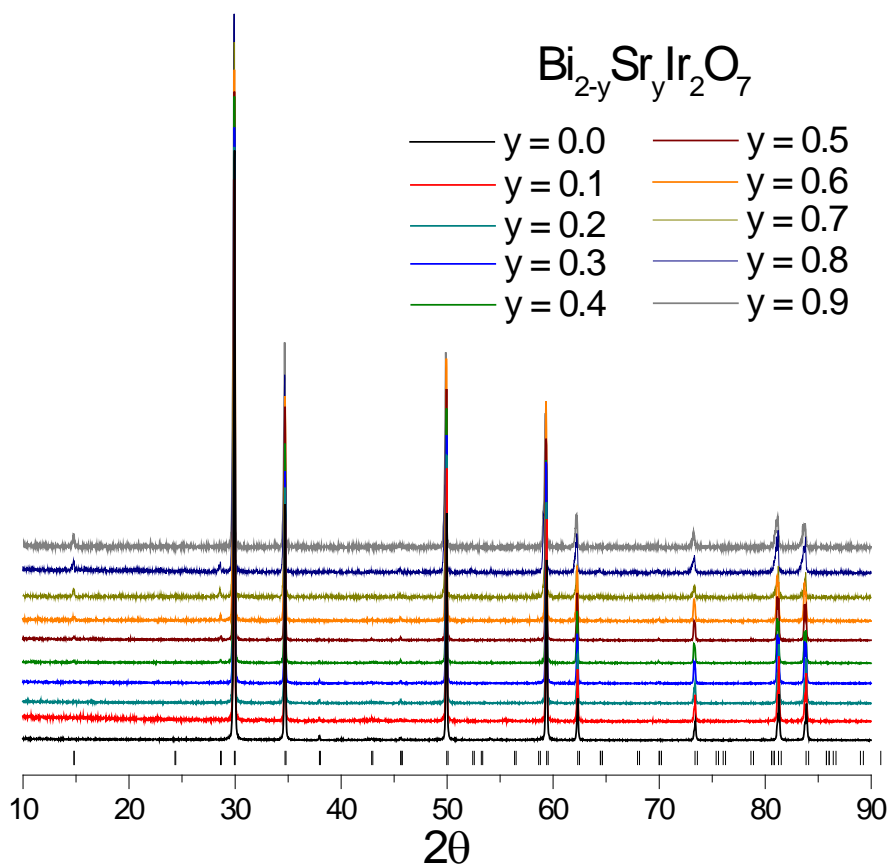
Con base en el método convencional de síntesis en estado sólido fue posible obtener diez compuestos pertenecientes a la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ en el intervalo de composición $0.0 \leq y \leq 0.9$. Para ello, se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos involucrados en la siguiente reacción:



Una vez finalizado el último tratamiento térmico, es decir, aquel de 1323 K durante 48 horas, las muestras fueron templadas a temperatura ambiente y analizadas con un difractómetro de rayos X para muestras policristalinas. La razón de haber elegido la geometría Debye-Scherrer (modo transmisión) frente a aquella configuración Bragg-Brentano (modo reflexión), tiene fundamento en la cantidad de α -pirocloro sintetizado, ya que, aproximadamente, se prepararon 200 miligramos de cada compuesto.

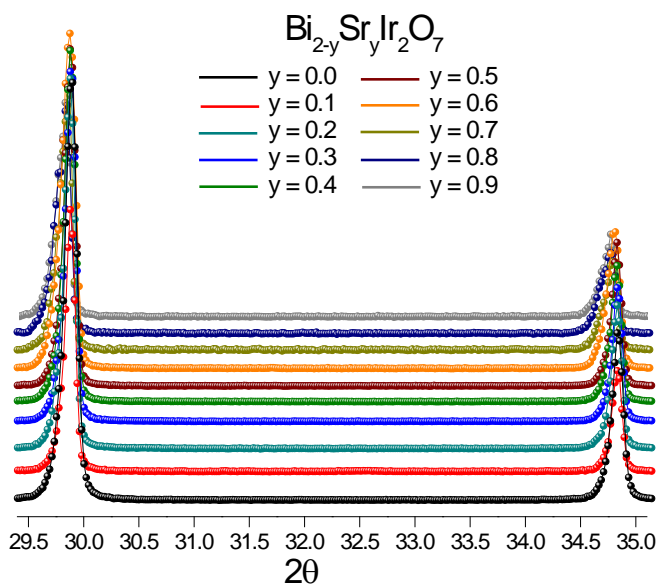
Los patrones de difracción correspondientes a las estequiometrías incluidas en el intervalo $0.0 \leq y \leq 0.9$, con un cambio en y de 0.1, son expuestos en la gráfica 1. En la mencionada gráfica puede observarse que los patrones de difracción de los compuestos sintetizados parecen ser, a la vista de la difracción de rayos X, isoestructurales con aquel compuesto tipo α -pirocloro de $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ reportado por Brendan J. Kennedy. [Kennedy B. J.]

Sí analizamos los patrones de difracción en la cercanía de los 30 grados, en escala de 2θ , donde se observa la difracción de mayor intensidad, gráfica 2, podremos ver que existe un ligero corrimiento hacia la región de bajos ángulos en la escala de 2θ conforme incrementa la concentración de Sr. Lo anterior hace referencia a un incremento en el parámetro de red cristalina conforme se avanza en la solución sólida. Esta variación en el parámetro de red puede ser causada por la disminución en la carga formal del catión A pues se sustituye un catión trivalente por un divalente, así como por la diferencia de radios iónicos entre Bi^{3+} (1.31 Å) y Sr^{2+} (1.40 Å) cuando se encuentran en coordinación cúbica. [Shannon R. D.]



Gráfica 1. Patrones de difracción de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Las líneas verticales de la parte inferior de la gráfica corresponden con las reflexiones de Bragg para la fase $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ reportadas en *International Centre for Diffraction Data* con número de referencia 89-0580.



Gráfica 2. Desplazamiento de la difracción de mayor intensidad.

Obsérvese como al incrementar la concentración de Sr en la serie $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ la difracción de 30° , en escala 2θ , se desplaza hacia un menor valor.

Con la intención de asegurar la existencia de la fase α -pirocloro frente a aquella tipo fluorita con defectos, se analizaron las difracciones de cada compuesto a la luz del criterio de ausencias sistemáticas. Para ello, se utilizó la paquetería computacional *Celref* para extraer los índices de Miller asociados a cada una de las difracciones obtenidas experimentalmente. [Laugier J., *et. al.*] En términos de las condiciones de reflexión reportadas en la literatura para el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ del α -pirocloro y el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ de la fluorita podemos observar dos claras diferencias. La primera discrepancia se encuentra en la condición general $h00$, que para el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ impone la restricción de que $h00 = 2n$ mientras que en el grupo $Fd\bar{3}m$ es $h00 = 4n$; la segunda divergencia se da en el nivel de las reflexiones especiales, y en particular, en la condición hkl , pues, en el α -pirocloro para las posiciones $48f$ y $16c$ existe la restricción $h = 2n+1$, que permite tener valores impares en los índices. En el caso del grupo espacial de la fluorita no existe dicha opción pues la condición especial asociada a la posición $8c$ señala la condición de $h = 2n$. [Hahn T.]

En el siguiente conjunto de tablas, englobadas bajo el nombre de tabla 2, se muestran los índices de Miller asociados a cada difracción experimental de cada uno de los compuestos sintetizados; además de la correspondencia con las distancias interplanares y los valores de 2θ tanto calculados como observados.

Como se mencionó anteriormente, para el estudio de los índices de Miller se requiere de las condiciones, tanto generales como especiales, que determinan las operaciones de simetría de cada grupo. Por ello, dichas condiciones son enlistadas a continuación para el grupo espacial del α -pirocloro ($Fd\bar{3}m$) y para el de la fluorita ($Fm\bar{3}m$).

Grupo espacial 227, $Fd\bar{3}m$.

Condición general	$h k l$	$h + k = 2n$	$h + l = 2n$	$k + l = 2n$
Condición general	$0 k l$	$k + l = 4n$	$k, l = 2n$	
Condición general	$h h l$	$h + l = 2n$		
Condición general	$h 0 0$	$h = 4n$		
Condición especial	$h k l$ (Sitio $48f$)	$h = 2n + 1$	$h + k + l = 4n$	
Condición especial	$h k l$ (Sitios $16d$ y $16c$)	$h = 2n + 1$	$h, k, l = 4n + 2$	$h, k, l = 4n$
Condición especial	$h k l$ (Sitio $8b$)	$h = 2n + 1$	$h + k + l = 4n$	

Grupo espacial 225, $Fm\bar{3}m$.

Condición general	$h k l$	$h + k = 2n$	$h + l = 2n$	$k + l = 2n$
Condición general	$0 k l$	$k, l = 2n$		
Condición general	$h h l$	$h + l = 2n$		
Condición general	$h 0 0$	$h = 2n$		
Condición especial	$h k l$ (Sitio 8c)		$h = 2n$	

Tabla 2. Índices de Miller para los compuestos α -pirocloro $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$, $0.0 \leq y \leq 0.9$.

$Bi_2Ir_2O_7$				$Bi_{1.9}Sr_{0.1}Ir_2O_7$			
$h k l$	d_{obs}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	$h k l$	d_{obs}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$
2 2 2	2.9817	29.943	29.999	2 2 2	2.9826	29.933	29.987
0 0 4	2.5816	34.720	34.777	0 0 4	2.5821	34.713	34.763
3 1 3	2.3696	37.939	38.011	3 1 3	2.3672	37.979	37.996
2 2 4	2.1072	42.883	42.940	3 3 3	1.9868	45.622	45.669
3 3 3	1.9864	45.633	45.687	0 4 4	1.8244	49.949	49.982
0 4 4	1.8242	49.955	50.002	2 2 6	1.5554	59.369	59.392
2 2 6	1.5552	59.379	59.416	4 4 4	1.4891	62.299	62.319
4 4 4	1.4889	62.309	62.345	0 0 8	1.2892	73.378	73.378
0 0 8	1.2890	73.396	73.410	6 2 6	1.1828	81.273	81.246
6 2 6	1.1825	81.295	81.283	0 4 8	1.1527	83.866	83.824
0 4 8	1.1524	83.887	83.863				

$Bi_{1.8}Sr_{0.2}Ir_2O_7$				$Bi_{1.7}Sr_{0.3}Ir_2O_7$			
$h k l$	d_{obs}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	$h k l$	d_{obs}	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$
2 2 2	2.9829	29.930	29.981	2 2 2	2.9821	29.938	29.969
0 0 4	2.5822	34.711	34.756	0 0 4	2.5819	34.715	34.742
3 1 3	2.3678	37.969	37.989	3 1 3	2.3685	37.958	37.973
3 3 3	1.9866	45.628	45.659	3 3 3	1.9866	45.628	45.641
0 4 4	1.8247	49.939	49.972	0 4 4	1.8248	49.938	49.951
6 2 2	1.5557	59.358	59.379	2 2 6	1.5559	59.350	59.354
4 4 4	1.4893	62.293	62.306	4 4 4	1.4896	62.277	62.279
0 0 8	1.2895	73.362	73.361	0 0 8	1.2899	73.334	73.328
6 2 6	1.1829	81.259	81.227	6 2 6	1.1835	81.211	81.189
0 4 8	1.1528	83.853	83.804	0 4 8	1.1535	83.792	83.765

Bi _{1.6} Sr _{0.4} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9769	14.809	14.854
2 2 2	2.9827	29.932	29.966
0 0 4	2.5825	34.707	34.739
3 1 3	2.3687	37.954	37.969
3 3 3	1.9870	45.619	45.635
0 4 4	1.8251	49.927	49.945
6 2 2	1.5562	59.338	59.347
4 4 4	1.4899	62.264	62.272
0 0 8	1.2901	73.321	73.319
6 2 6	1.1837	81.192	81.178
0 4 8	1.1537	83.775	83.754

Bi _{1.5} Sr _{0.5} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9745	14.815	14.852
2 2 2	2.9826	29.933	29.960
0 0 4	2.5823	34.710	34.732
3 1 3	2.3688	37.952	37.962
1 1 5	1.9866	45.627	45.626
0 4 4	1.8250	49.931	49.035
2 2 6	1.5560	59.343	59.334
4 4 4	1.4897	62.271	62.258
0 0 8	1.2900	73.328	73.303
6 2 6	1.1836	81.201	81.159
0 4 8	1.1536	83.780	83.734

Bi _{1.4} Sr _{0.6} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9650	14.839	14.850
1 1 3	3.1162	28.622	28.654
2 2 2	2.9834	29.926	29.957
0 0 4	2.5830	34.700	34.728
3 3 3	1.9879	45.596	45.621
0 4 4	1.8254	49.919	49.930
2 2 6	1.5564	59.327	59.328
4 4 4	1.4901	62.255	62.251
0 0 8	1.2902	73.312	73.294
6 2 6	1.1839	81.175	81.150
0 4 8	1.1539	83.754	83.724

Bi _{1.3} Sr _{0.7} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9849	14.789	14.847
1 1 3	3.1226	28.563	28.647
2 2 2	2.9858	29.901	29.950
0 0 4	2.5847	34.676	34.719
3 3 3	1.9874	45.607	45.610
0 4 4	1.8260	49.901	49.917
2 2 6	1.5567	59.316	59.312
4 4 4	1.4903	62.246	62.235
0 0 8	1.2899	73.335	73.274
6 2 6	1.1833	81.231	81.126
0 4 8	1.1531	83.828	83.699

Bi _{1.2} Sr _{0.8} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9881	14.782	14.843
1 1 3	3.1189	28.597	28.641
2 2 2	2.9875	29.883	29.944
0 0 4	2.5862	34.656	34.712
1 1 5	1.9874	45.607	45.600
0 4 4	1.8269	49.874	49.906
2 2 6	1.5573	59.290	59.229
4 4 4	1.4908	62.219	62.221
0 0 8	1.2904	73.303	73.256
6 2 6	1.1845	81.130	81.106
0 4 8	1.1534	83.802	83.678

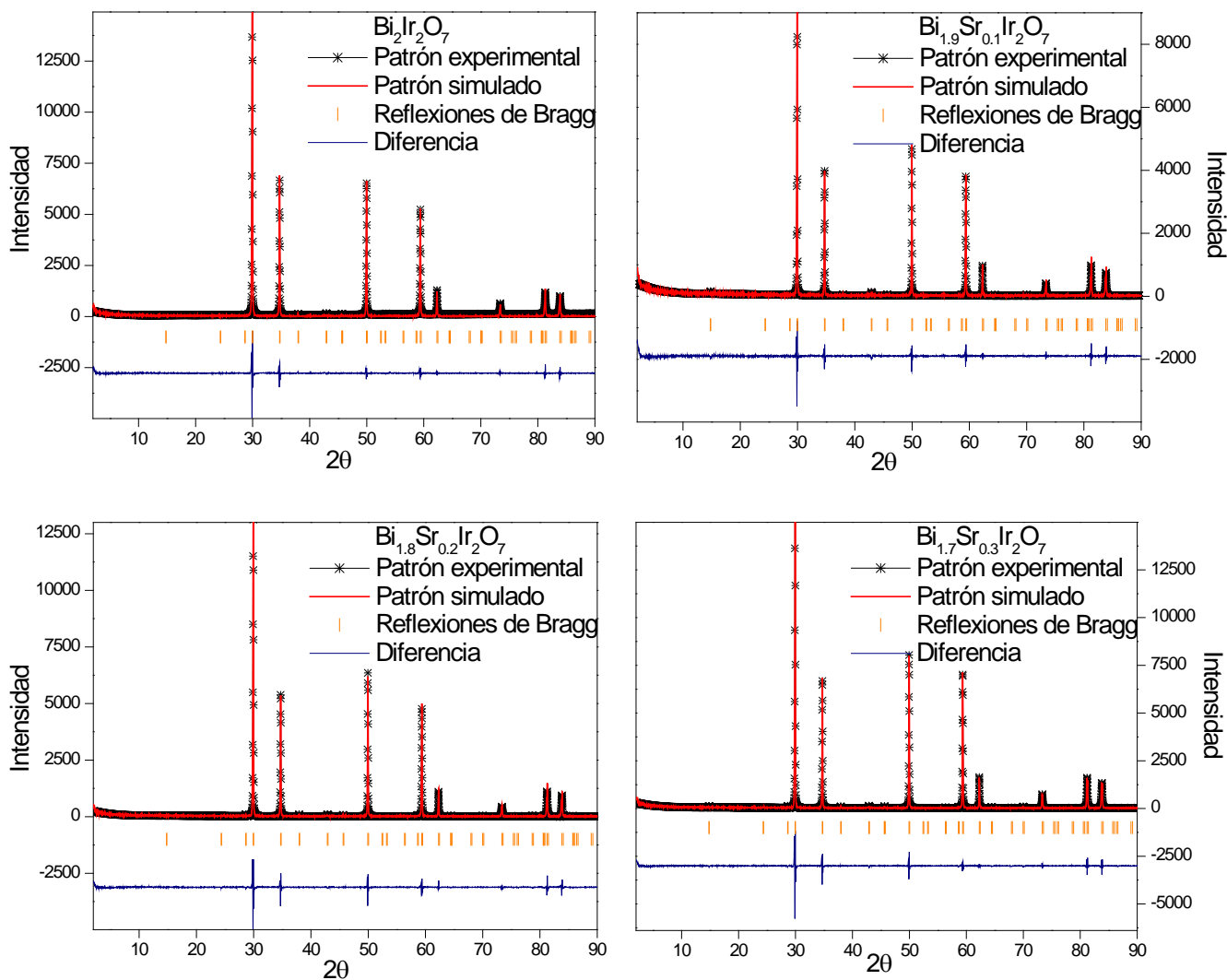
Bi _{1.1} Sr _{0.9} Ir ₂ O ₇			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{obs}	2 <i>θ</i> _{calc}
1 1 1	5.9912	14.774	14.387
1 1 3	3.1214	28.574	28.629
2 2 2	2.9876	29.882	29.931
0 0 4	2.5862	34.656	34.647
3 3 3	1.9892	45.564	45.580
0 4 4	1.8271	49.868	49.884
2 2 6	1.5576	59.279	59.272
4 4 4	1.4913	62.200	62.192
0 0 8	1.2911	73.254	73.221
6 2 6	1.1849	81.093	81.065
0 4 8	1.1548	83.674	83.635

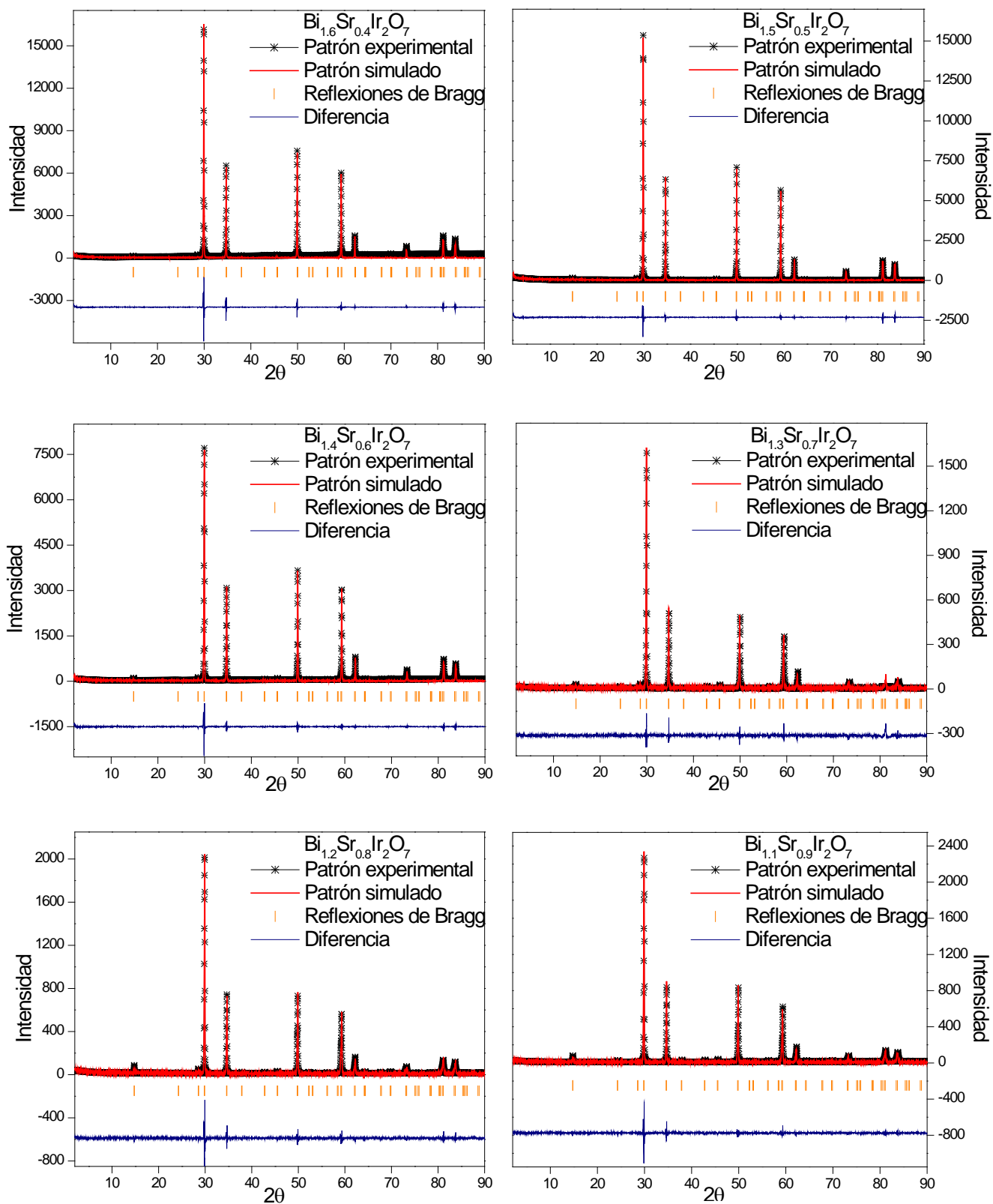
De los resultados anteriores, es factible establecer que en todo el intervalo de composiciones de la solución sólida aquí estudiada, los patrones de difracción de rayos X son bien descritos por el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ característico de los α -pirocloro, debido a que todas las difracciones observadas tienen cabida en las condiciones, tanto generales como especiales, que dicho grupo determina. Caso contrario sucede cuando se intenta la coincidencia con el grupo espacial de la fluorita, ya que por ejemplo, los índices 111, 113, 333 no tienen una condición, sea general o especial, en la descripción del grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Una vez determinada la existencia inequívoca de la fase α -pirocloro en todo el intervalo de la solución sólida Bi_{2-y}Sr_yIr₂O₇, 0.0 ≤ *y* ≤ 0.9, se realizó el análisis estructural de Rietveld con la intención de investigar las modificaciones o variaciones cristalográficas que se dan al interior de la celda unitaria cuando se incrementa la concentración de Sr.

Con este fin, fueron extraídos del trabajo de Brendan J. Kennedy los datos cristalográficos del α -pirocloro Bi₂Ir₂O₇ que funcionarán como datos de partida en el proceso de refinamiento estructural; dichos datos corresponden con las posiciones cristalinas Ir (0, 0, 0), Bi (½, ½, ½), O1 (0.3298, ⅙, ⅙), O2 (⅓, ⅓, ⅓) y parámetro de red, *a*, 10.3256 Å. Cabe mencionar, que el O1 hace referencia al oxígeno en el sitio cristalográfico 48*f* mientras que el O2 es aquel del sitio 8*b*, por lo que el O1 estará asociado con la subred Ir₂O₆ y el O2 con aquella de la anticristobalita.

Conjuntamente con los datos extraídos del trabajo de B. J. Kennedy, se estableció para todos los patrones de difracción una función tipo Chebyshev de noveno orden para la descripción polinomial del fondo en cada difractograma. En términos de la simulación de las características de la difracción (anchura, forma, etc.) se usó una función mixta tipo pseudo-Voigt con intersección de la función asimétrica Finger-Cox-Jephcoat, la cual considera que el modo de difracción empleado para la difracción de rayos X fue bajo la simetría Debye-Scherrer o modo transmisión. [Larson A. C., *et. al.*] El resultado gráfico del proceso de refinamiento estructural de Rietveld, para los diez compuestos sintetizados en este trabajo, es mostrado de forma agrupada en la gráfica 3. Aquí podrá observarse un buen ajuste, pese a la existencia de una discrepancia entre la difracción experimental de aproximadamente 30 grados con aquella proveniente de la simulación del patrón de difracción. En cuanto a la discrepancia existente, en términos de la intensidad de cada patrón de difracción, ésta está relacionada directamente con el muestreo de los datos y la técnica empleada.





Gráfica 3. Refinamiento de Rietveld para los compuestos de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Una vez alcanzado el mínimo posible de diferencia, entre el patrón de difracción experimental con la simulación realizada de la celda unitaria, se extrajeron los datos cristalográficos más

representativos que brindan información sobre las variaciones cristalinas que produce la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} en el sistema α -pirocloro, tabla 3.

Tabla 3. Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural Rietveld.

Composición $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	χ^2	Parámetro de red, a (Å)	Posición		Ocupación	
			de O1	Ir	O1	O2
0.0	4.15	10.3121 (3)	0.3314 (1)	0.91 (1)	0.98 (6)	1.00
0.1	3.94	10.3132 (2)	0.3280 (1)	0.94 (2)	0.92 (1)	0.91 (2)
0.2	4.78	10.3159 (2)	0.3246 (2)	0.97 (1)	0.96 (2)	0.82 (2)
0.3	4.87	10.3199 (1)	0.3204 (1)	0.98 (3)	0.90 (2)	0.96 (1)
0.4	4.17	10.3219 (2)	0.3161 (4)	0.96 (1)	0.97 (8)	0.97 (1)
0.5	4.30	10.3221 (3)	0.3133 (1)	0.97 (1)	0.94 (5)	0.93 (2)
0.6	2.47	10.3240 (1)	0.3090 (2)	0.99 (1)	0.95 (9)	0.94 (1)
0.7	3.15	10.3255 (3)	0.3040 (1)	0.91 (2)	0.94 (4)	0.99 (1)
0.8	3.17	10.3283 (2)	0.2996 (2)	0.99 (1)	0.98 (1)	0.96 (2)
0.9	2.87	10.3318 (4)	0.2972 (3)	0.94 (6)	0.94 (4)	0.89 (1)

En los datos anteriores se puede observar que existe un incremento en el parámetro de red, a , al incrementarse la concentración de Sr, gráfica 4, lo cual es posible que esté relacionado directamente con dos factores. El primero tiene que ver con el incremento en el radio iónico del catión A pues Sr^{2+} es mayor que Bi^{3+} ($\text{Sr}^{2+} = 1.40 \text{ \AA}$ y $\text{Bi}^{3+} = 1.31 \text{ \AA}$) mientras que el segundo factor está asociado al hecho de que al sustituir un catión trivalente, Bi^{3+} , por uno divalente, Sr^{2+} , la atracción electrostática que existe entre O2 y el catión A disminuye. Cabe mencionar que el comportamiento observado en el parámetro de red se encuentra generalizado en la ley de Vegard para sistemas cúbicos; en la cual, se menciona que la variación del volumen, o bien del parámetro de red de la celda unitaria, tendrá un cambio directamente proporcional con los tamaños relativos de los cationes activos en la solución sólida.

En otro ámbito, se ha observado que el valor relacionado con la posición de O1, referido a través de la coordenada x , se aparta del valor asociado con un estructura cristalina tipo fluorita, es decir, de un valor de $\frac{3}{8}$ conforme se incrementa la concentración de Sr, gráfica 4. Este efecto es predicho por H. -J. Koo y colaboradores, cuando se estudian tetraedros metálicos del tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}$, con los cationes A y B ocupando los vértices de un tetraedro que en su interior hospeda un átomo de oxígeno (O1). [Koo H.-J., *et. al.*] Este tipo de tetraedros

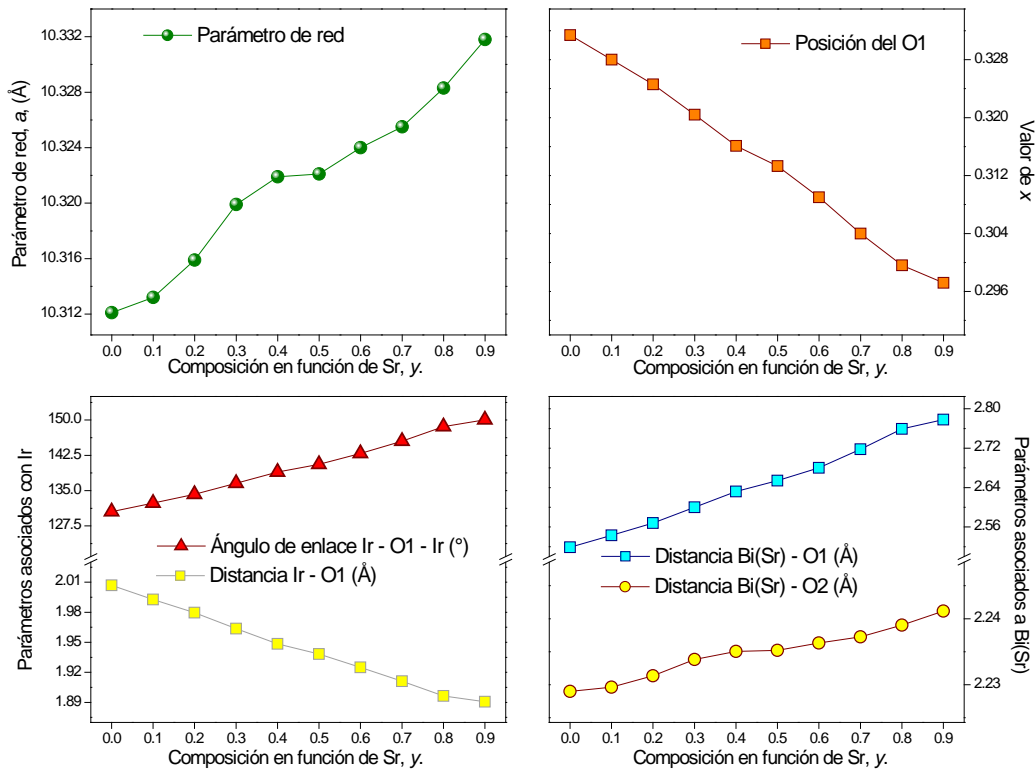
pueden encontrarse, además de en sistemas α -pirocloro, en aquellos tipo espinelas y celdas cúbicas centradas en las caras. Adicionalmente, en los datos mostrados en la tabla 3 no es posible observar una variación sistemática en términos de la ocupación de oxígeno, lo cual está relacionado de forma directa con la discrepancia entre los factores de dispersión, que en difracción de rayos X, tienen los átomos de Ir y Bi respecto a O.

Cabe aclarar que el tetraedro referido como A_2B_2O no está formado por Bi y Sr sino por Bi (Sr) e Ir; por lo que no debe de confundirse con aquel formado por los cationes de Bi (Sr) que están distribuidos espacialmente en una red tipo anticristobalita definiendo tetraedros metálicos con el O2 en su interior. Por lo tanto, el tetraedro que será analizado, que resulta irregular por las diferencia en las distancias Ir-Bi (Sr) e Ir-Ir y Bi (Sr)-Bi (Sr), tiene en su interior al O1 y está formado por dos Ir y dos Bi (Sr).

En el trabajo de H.-J. Koo y colaboradores se menciona que al incrementar el tamaño del catión A, que en nuestro caso corresponde con Bi o Sr, el oxígeno hospedado al interior del tetraedro A_2B_2O reflejará una mayor repulsión estérica, ocasionando que éste se aproxime hacia las vecindades del catión B, en nuestro caso Ir, incrementándose la distancia A-O. Y es precisamente este efecto el que se puede observar al estudiar la solución sólida $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$, ya que al incrementarse la concentración de Sr el O1 se aproxima más al átomo de Ir, gráfica 4 y tabla 4.

Tabla 4. Distancias y ángulos al interior de la celda unitaria de los compuestos $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$.

Composición	Distancia	Distancia	Distancia	Ángulo de enlace	Ángulo de enlace
$Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$	Ir - O1 (Å)	Bi - O1 (Å)	Bi - O2 (Å)	Ir - O1 - Ir (°)	O1 - Ir - O1 (°)
0.0	2.00696 (5)	2.519 (2)	2.23265 (6)	130.54 (1)	82.83 (1)
0.1	1.99276 (7)	2.543 (1)	2.23287 (7)	132.37 (1)	84.03 (2)
0.2	1.97954 (5)	2.568 (2)	2.23347 (6)	134.21 (2)	85.26 (4)
0.3	1.96373 (4)	2.600 (3)	2.23434 (2)	136.56 (1)	86.86 (1)
0.4	1.94839 (2)	2.632 (3)	2.23477 (2)	138.94 (0)	88.51 (6)
0.5	1.93819 (2)	2.654 (2)	2.23482 (6)	140.59 (3)	89.67 (2)
0.6	1.92500 (1)	2.680 (2)	2.23521 (2)	142.90 (4)	91.30 (5)
0.7	1.91110 (1)	2.718 (1)	2.23554 (1)	145.52 (3)	93.57 (1)
0.8	1.89650 (2)	2.759 (4)	2.23616 (8)	148.61 (1)	95.46 (3)
0.9	1.89063 (6)	2.778 (4)	2.23691 (1)	150.05 (1)	96.52 (3)



Gráfica 4. Distorsiones y parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural de Rietveld.

A modo de resumen, podemos mencionar que tanto el incremento del parámetro de red como el incremento en la distancia de enlace Bi-O1 y el subsecuente aumento en el ángulo de enlace Ir - O1 - Ir, están directamente relacionados con el cambio en el estado de oxidación y tamaño iónico del catión A. Sin embargo, debe notarse que en la subred anticristobalita las variaciones son prácticamente despreciables pese al cambio en la composición química de la solución sólida.

En términos de la coordinación de los átomos de Ir, la presencia de Sr^{2+} ocasiona fuertes distorsiones que repercuten directamente en el comportamiento eléctrico de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$; y es por ello que se requiere de un análisis profundo de dichas variaciones. Como se ha mencionado anteriormente, la mejor descripción de la coordinación de los átomos de Ir debe hacerse a través de un antiprisma trigonal y no de un octaedro distorsionado, lo cual tiene una influencia indiscutible en el desdoblamiento de los orbitales 5d del átomo de Ir en la teoría de campo cristalino. La razón de proponer la existencia de un antiprisma trigonal es que en un octaedro, distorsionado o no, los ángulos de enlace O1-Ir-O1 son de 90° lo cual no es observable en los resultados obtenidos a partir del análisis estructural de Rietveld (Tabla 4). Y pese a que en las cercanías de $y = 0.5$ el ángulo de enlace tiende a los 90° , esto solamente es una consecuencia del movimiento del O1. En la figura 27 puede observarse

como se desplazan los seis oxígenos asociados a la coordinación de Ir como función del contenido de Sr^{2+} .

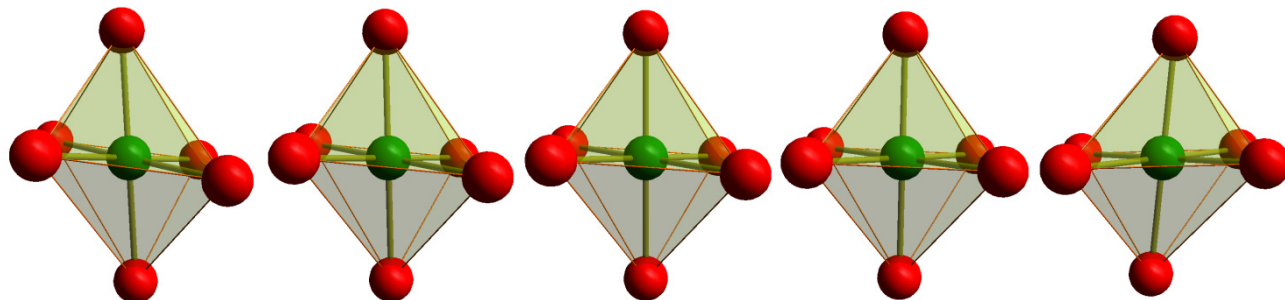


Figura 27. Distorsión del entorno de Ir como función del contenido de Sr^{2+} .

La imagen izquierda representa la esfera de coordinación del catión de Ir cuando $y = 0.0$ y, conforme se avanza en la imagen, se esquematiza el movimiento de los átomos de oxígeno cuando la concentración de Sr^{2+} incrementa hasta $y = 0.9$.

Colateralmente a la obtención del parámetro de red y los datos de ocupación y posición atómica, fue posible extraer del refinamiento estructural información asociada con el factor térmico isotrópico de cada uno de los átomos partícipes de la celda unitaria, tabla 5. En dichos valores se puede observar que el átomo que presenta la mayor vibración térmica corresponde con el oxígeno O1, lo cual resulta congruente con el hecho de que este átomo es la única especie que tiene la posibilidad de desplazarse al interior de la celda unitaria dada su cercanía con la vacancia que define a la estructura tipo α -pirocloro mientras que los factores de vibración asociados con el O2 son relativamente menores.

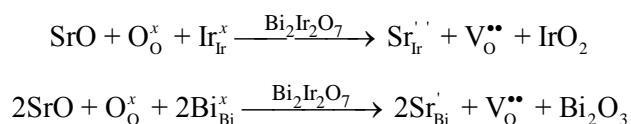
En términos de los metales contenidos en la celda cristalina, se observó que para la mayoría de los compuestos α -pirocloro el factor térmico de Bi es mayor que el correspondiente de Ir, lo cual es razonable si retomamos el hecho de que la esfera de coordinación de Bi es cúbica distorsionada mientras que aquella asociada al átomo de Ir es de antiprisma trigonal con distancias regulares. Sin embargo, no se encontró una variación sistemática en los factores térmicos que pudiera pensarse como una función de la concentración de Sr. La inexistencia de una congruencia entre los factores térmicos de Bi y Sr puede tener origen en el hecho de que los factores de ocupación de Bi y Sr no fueron refinados, por lo que al no ser ajustados existe la posibilidad de una equívoca correspondencia del factor térmico.

Tabla 5. Valores asociados al factor térmico U.

Composición Bi _{2-y} Sr _y Ir ₂ O ₇	U _{iso} (10 ⁻³ Å ²)				
	Ir	Bi	Sr	O1	O2
0.0	2.9 (2)	5.8 (2)	---	5.4 (1)	6.4 (4)
0.1	1.4 (2)	4.7 (2)	7.6 (2)	14.0 (4)	4.2 (7)
0.2	3.2 (2)	5.6 (2)	4.2 (3)	4.6 (2)	7.0 (2)
0.3	2.0 (3)	3.7 (2)	2.9 (2)	29.0 (5)	6.5 (6)
0.4	3.4 (1)	6.6 (2)	1.2 (1)	8.6 (2)	4.6 (4)
0.5	2.8 (1)	6.1 (3)	1.1 (7)	16.0 (4)	3.9 (2)
0.6	3.8 (1)	7.9 (2)	0.8 (2)	10.0 (3)	2.2 (2)
0.7	6.7 (2)	6.7 (1)	4.3 (3)	19.0 (5)	5.2 (2)
0.8	6.2 (2)	12.0 (4)	0.4 (1)	28.0 (1)	6.9 (3)
0.9	5.8 (2)	1.2 (2)	0.7 (4)	18.0 (3)	9.5 (6)

De forma conjunta al análisis estructural, con el que se consiguió profundizar en las variaciones cristalográficas que ocasiona la sustitución de Bi³⁺ por Sr²⁺, se investigó la posibilidad de que coexistieran estados de oxidación mixtos como una consecuencia para restituir la electroneutralidad del compuesto dada la formación de la solución sólida.

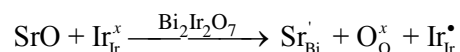
En la literatura referente a la formación de soluciones sólidas en compuestos α -pirocloro, se encuentra descrito que cuando se intercambia un catión trivalente por uno divalente en la posición del catión A pueden producirse defectos en la red cristalina que están asociados con vacancias de oxígeno, reacciones tipo Frenkel (anión y catión), o bien, con reacciones del tipo defecto Schottky como las que se muestran a continuación bajo la notación Kröger-Vink. [Pirzada M., *et. al.*]



Sin embargo, en ninguno de estos casos se modificaría el estado de oxidación del catión B que en nuestro caso corresponde con la especie magnética, y por ende, las propiedades magnéticas deberían de persistir; pero como se verá posteriormente, la explicación al comportamiento magnético mostrado por los α -pirocloro Bi_{2-y}Sr_yIr₂O₇ requiere de una modificación en la especie magnética (Ir⁴⁺). No obstante, la formación de vacancias asociadas

al anión no puede ser del todo descartada, pues en los resultados del análisis estructurales de Rietveld se observa, aunque no sistemáticamente, una pérdida de oxígeno.

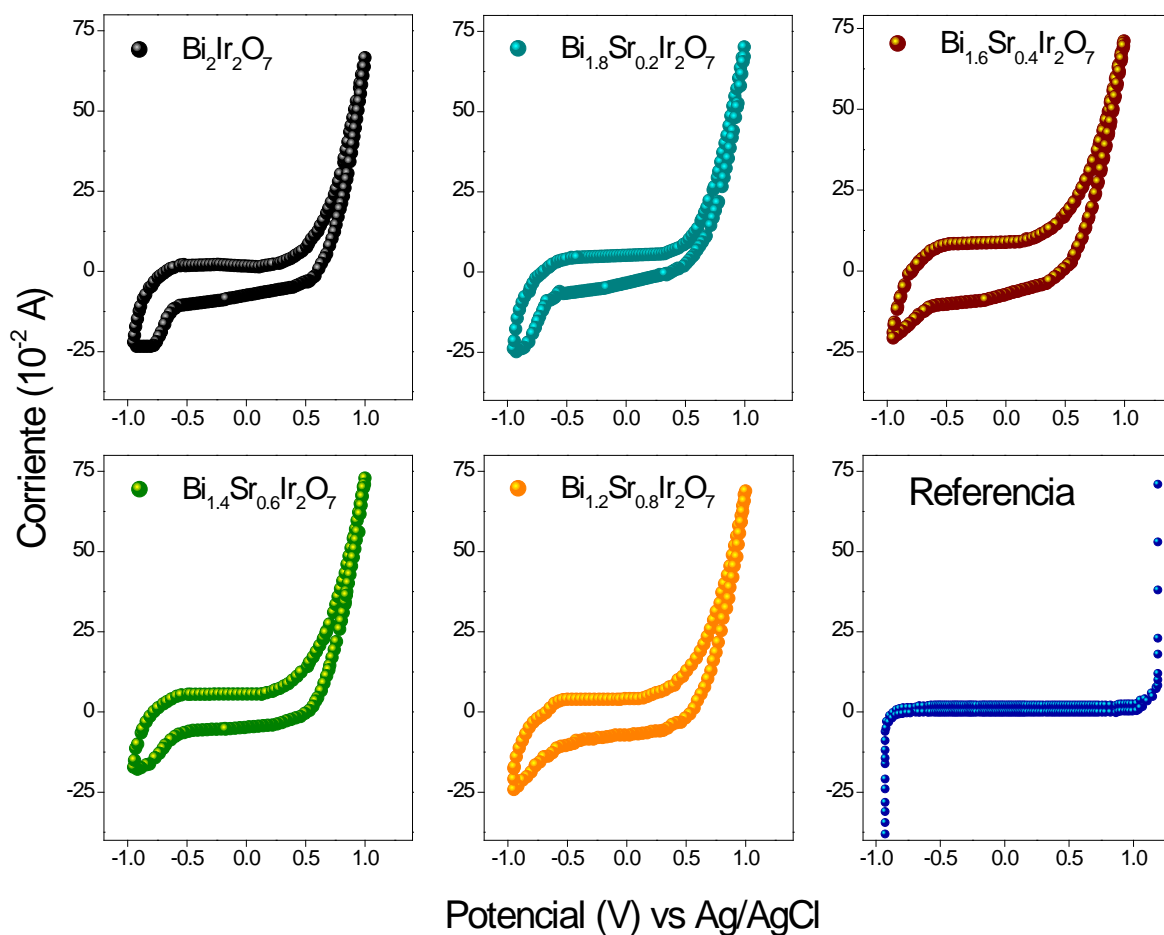
Químicamente es de esperarse que la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} ocasione una oxidación en el catión tetravalente de Ir^{4+} , $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5$, presente cuando $y = 0.0$, a un estado pentavalente que con una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^4$, aparecería cuando $y \neq 0.0$, según se describe en la siguiente reacción:



La exploración del cambio en el estado de oxidación de Ir se realizó a través de la técnica de voltamperometría cíclica en estado sólido para los α -pirocloro de composición $y = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 , además de una muestra referencia en la que se incluyeron todos los reactivos utilizados para este análisis a excepción del α -pirocloro, gráfica 5. Como puede observarse en la gráfica referida, todos los voltamperogramas presentan una señal electroquímica en la región correspondiente a reacciones de reducción, que con apoyo en reportes anteriores, podemos inferir que se deben a la reducción de Ir^{4+} a Ir^{3+} . [Cosio-Castaneda C., *et. al.*] Sin embargo, la ausencia de una señal asociada con el proceso inverso, oxidación de Ir^{3+} a Ir^{4+} , nos deja ver que la reacción de reducción es irreversible en todos los compuestos explorados.

Siguiendo los fundamentos de la electroquímica, en la que las especies de mayor estado de oxidación se presentan en un valor de potencial cada vez más positivo, figura 28, podemos deducir que el proceso de óxido-reducción asociado con Ir(V) se encuentra por encima de la barrera electroquímica del sistema empleado, y que por ello, no es factible la determinación del par redox $\text{Ir}^{5+}/\text{Ir}^{4+}$.

Previo a estos resultados, M. V. ten Kortenaar y colaboradores estudiaron, electroquímicamente, compuestos sólidos de iridio en los que observaban diferentes estados de oxidación. [ten Kortenaar M. V., *et. al.*] A diferencia de lo aquí expuesto, ten Kortenaar refiere que con electrodos formados a partir del material en estudio, carbón, 2-propanol, teflón y flujo de argón, es posible observar altos estados de oxidación en Ir.



Gráfica 5. Voltamperogramas para cinco compuestos α -pirocloro.

El material empleado en la voltamperometría de referencia consiste de Nujol y carbono mineral-materiales que conforman a los electrodos. En el voltamperograma de la muestra referencia, se observa un fondo continuo característico de la ausencia de alguna señal electroquímica asociada con un proceso óxido-reducción que no sea del α -pirocloro.

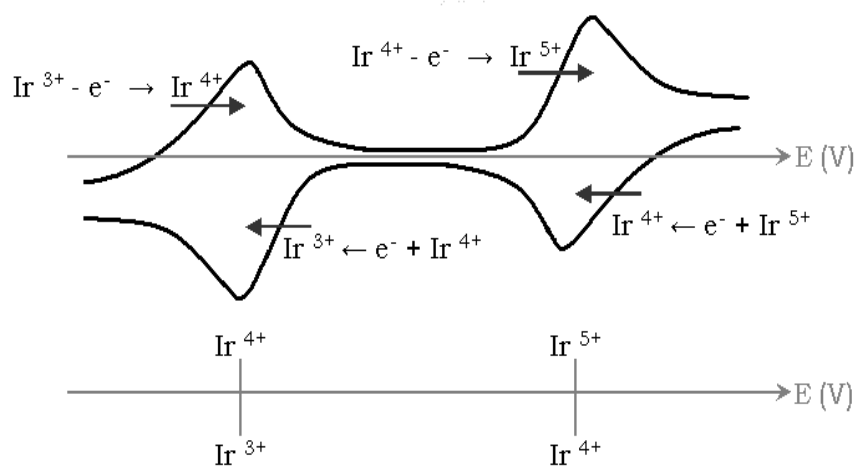
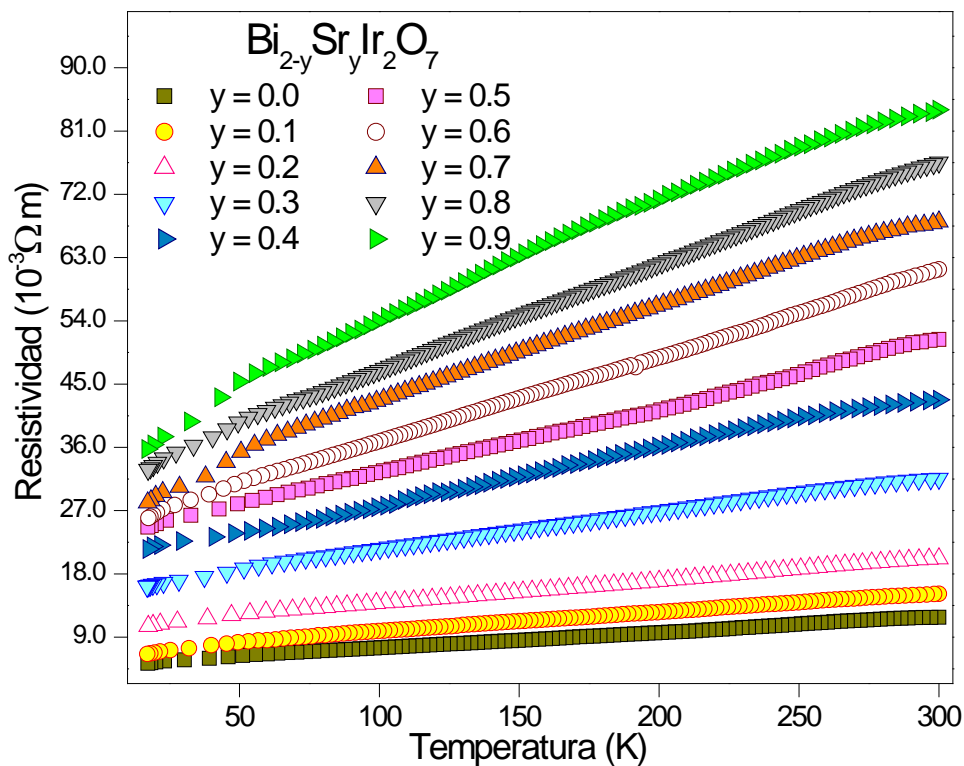


Figura 28. Diagrama hipotético de los potenciales óxido-reducción para los pares $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$ e $\text{Ir}^{5+}/\text{Ir}^{4+}$.

Con este tipo de análisis se pretende observar el efecto que tiene la variación cristaloquímica en el valor y comportamiento de la resistividad eléctrica.

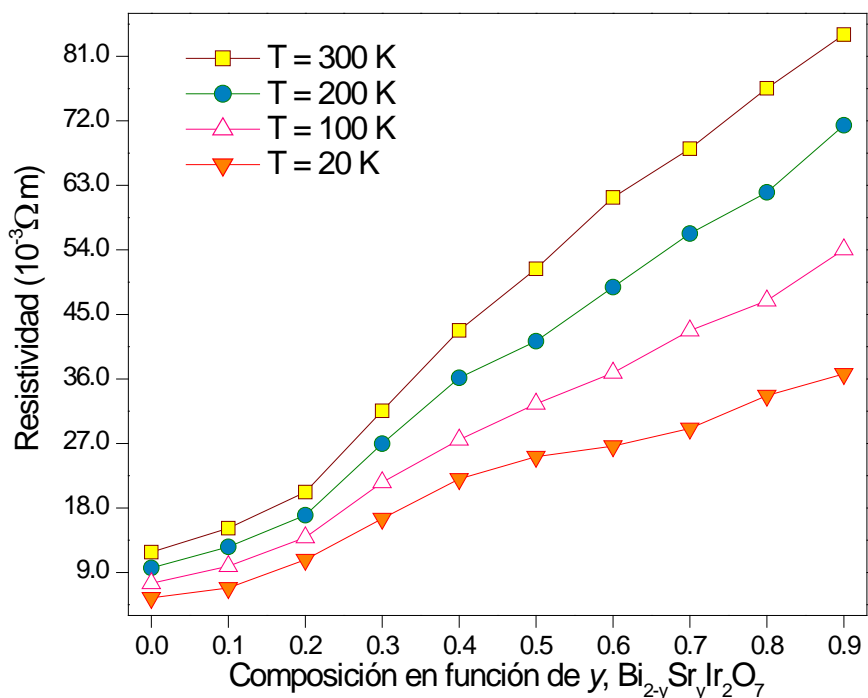
Como se mencionó en la sección experimental, las muestras se modificaron geoméricamente con la intención de obtener paralelepípedos regulares y así poder determinar el valor de la resistividad eléctrica. Una vez definida la geometría deseada, se le inyectó al material una corriente eléctrica alterna generada con una frecuencia de 77 Hz midiéndose la caída de potencial eléctrico como respuesta de la resistencia del material al paso de corriente eléctrica. Con la caída de potencial, y con base en la ley de Ohm, fue posible conocer la resistencia eléctrica del α -pirocloro; y con las dimensiones de cada muestra, la subsecuente resistividad eléctrica.

Los resultados de nuestras mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura pueden observarse en la gráfica 6; en la cual, puede notarse una variación sistemática en la resistividad eléctrica como función del contenido de Sr.



Gráfica 6. Dependencia térmica de la resistividad eléctrica en el intervalo de 20 a 300 K para la serie de compuestos pertenecientes a la solución sólida $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$.

En un primer análisis de la resistividad eléctrica podemos describir que, para un valor de temperatura fijo, la resistividad eléctrica es mayor conforme se incrementa la concentración de Sr, gráfica 7. Este comportamiento tiene explicación si se consideran dos situaciones. Primero, que los electrones 6s de Bi^{3+} , $\text{Bi}^{3+} [\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$, que están siendo aportados al proceso de conducción se ven gradualmente disminuidos al realizarse la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} , disminuyéndose la cantidad de portadores involucrados en el proceso de movilidad de electrones, y por lo tanto, incrementándose el valor de la resistividad eléctrica. La segunda situación que favorece el incremento en la resistividad eléctrica puede asociarse directamente con la formación de defectos cristalinos intrínsecos a la solución sólida.



Gráfica 7. Tendencia de la resistividad eléctrica cuando, a un valor fijo de temperatura, se modifica el contenido de Sr.

Cabe señalar que en la literatura referente a los α -pirocloro de Ir existe una solución sólida de composición $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ que dentro del intervalo $0.5 \leq x \leq 2.0$ tiene un comportamiento metálico en el que la resistividad eléctrica disminuye conforme incrementa la concentración de Bi. En estos compuestos, reportados por N. Aito y colaboradores, así como por M. Soda y colaboradores, se realizó una sustitución entre cationes trivalentes en el sitio cristalográfico del catión A, que difieren fundamentalmente en la presencia de los electrones 6s². El comportamiento eléctrico de los α -pirocloro de N. Aito en el intervalo de $0.5 \leq x \leq 2.0$, y aquellos aquí estudiados, es perfectamente equiparable. La resistividad eléctrica en ambos

casos parece tener franca dependencia con la cantidad de electrones $6s^2$ provenientes de Bi^{3+} . [Aito N., *et. al.*; Soda M., *et. al.*]

Complementariamente al incremento de la resistividad eléctrica en función del contenido de Sr, es posible observar que los compuestos $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$ presentan una pendiente asociada al comportamiento metálico cada vez más pronunciada conforme se incrementa el contenido de Sr. Este comportamiento resulta consistente con lo reportado para sistemas α -pirocloro de Ir y Ru, en los que se relaciona las propiedades eléctricas con factores estructurales como el tamaño del catión A y el parámetro de red. [Koo H.-J., *et. al.*; Yanagishima D., *et. al.*; Takeda T., *et. al.*; Field M., *et. al.*]

En el caso de los α -pirocloro de iridio, se ha encontrado que el comportamiento metálico está favorecido frente aquel de tipo aislante cuando el parámetro de red es superior a los 10.25 Å y el radio iónico del catión A, en coordinación cúbica, es mayor a los 1.07 Å. Por lo anterior, resulta perfectamente coherente que los compuestos pertenecientes a la solución sólida $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$ tengan un comportamiento metálico, pues por una parte, el análisis estructural de Rietveld ha permitido observar que el parámetro de red de estos compuestos se encuentra por encima de 1.25 Å; y por el otro lado, tanto el catión de Bi^{3+} como el Sr^{2+} satisfacen la condicionante del radio iónico del catión A.

Sin embargo, el comportamiento de la resistividad eléctrica, aunque metálica, varía conforme la concentración de Sr se incrementa; de hecho, a través de los valores asociados en la gráfica 7, pueden obtenerse razones de cambio de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, tabla 6.

Tabla 6. Razón de cambio de la resistividad eléctrica.

Composición $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\Delta\rho/\Delta T$ ($10^{-4} \Omega m/K$)	0.226	0.238	0.328	0.546	0.803	0.936	1.221	1.376	1.519	1.664

Como puede observarse en la tabla 6, existe un incremento en la razón de cambio conforme incrementa la cantidad de Sr. Con la finalidad de explicar esta última variación, se retomarán los resultados del análisis de Rietveld pero ahora los que corresponden a la subred Ir_2O_6 . En dichos resultados se observa un acortamiento en la distancia de enlace Ir – O1 acompañado

de un incremento en el ángulo de enlace Ir – O1 – Ir (tabla 4) conforme se aumenta la concentración de Sr. Con este comportamiento cristaloquímico se estará favoreciendo un mejor traslape entre los orbitales de Ir y O1, que se traducirá en un exacerbamiento del carácter metálico. Este tipo de efectos no son exclusivos de los α -pirocloro de Ir ya que también se pueden observar en compuestos isoestructurales de Ru [Yamamoto T., *et. al.*] y Mo [Miyoshi K., *et. al.*], principalmente.

Con la premisa de profundizar en la explicación del comportamiento térmico de la resistividad eléctrica, se determinó la densidad de estados y la estructura de bandas al nivel de Fermi para los compuestos $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$. [Blaha P., *et. al.*] Con el apoyo de esta metodología se pretende dar explicación a las siguientes características del comportamiento eléctrico: *i)* conservación del carácter metálico, *ii)* incremento en la resistividad a un valor de temperatura fijo y *iii)* aumento de la razón $\Delta\rho/\Delta T$.

En un primer cálculo se obtuvo la densidad de estados (DOS) para los compuestos $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y el caso hipotético $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$, encontrándose que a nivel de Fermi (E_F , estado energético definido en 0 eV) existe una considerable concentración de orbitales que se conserva pese al cambio de un átomo de Bi^{3+} por Sr^{2+} , figura 29. Esta persistencia en la densidad de estados es consistente con el comportamiento metálico observado en los compuestos α -pirocloro de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

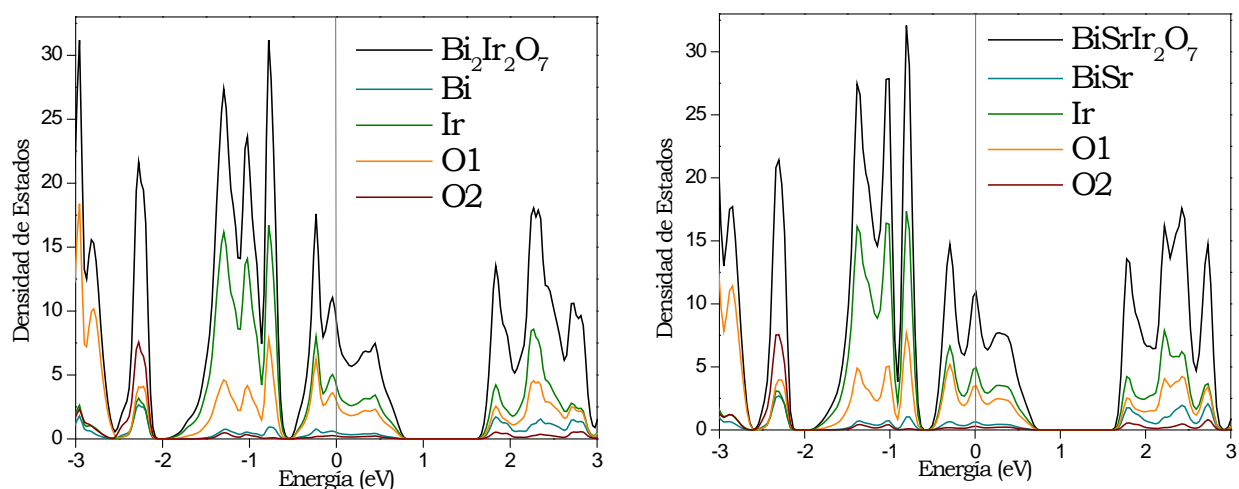


Figura 29. Densidad de estados para el compuesto $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$.

A nivel de Fermi, $E_F = 0$ eV, existe una considerable densidad de estados que se conserva pese al cambio de un átomo de Bi^{3+} por Sr^{2+} y es por ello que, independientemente de la concentración de Sr^{2+} en la solución sólida, los compuestos son metálicos.

Con este nivel de análisis computacional podemos discernir que la mayor contribución al nivel de Fermi se da por parte de los orbitales provenientes de Ir y O1, y no así, de Bi y O2; siendo posible establecer que el carácter metálico de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ debe su comportamiento primordialmente a la subred Ir_2O_6 pese a las modificaciones intrínsecas a la formulación de la solución sólida. Cabe recordar que dentro de la descripción cristalográfica del α -pirocloro, el Ir y el O1 forman una subred de antiprismas trigonales que es independiente de aquella formada por Bi y O2 (anticristobalita), por lo que no debe resultar ajena la disparidad y agrupación de las diferentes contribuciones observadas en la figura 29.

Si profundizamos en la contribución relativa de cada especie al nivel de Fermi, figura 30, se observará que con la sustitución de un átomo de Bi^{3+} por uno de Sr^{2+} se aumenta la densidad de estados asociada con cada átomo, es decir, existe una mayor contribución relativa por parte de todos los átomos en $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$ que en $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, o bien, que existe un corrimiento de la densidad de estados hacia valores de menor energía con el cambio de un catión de Bi^{3+} por uno de Sr^{2+} . Este hecho tiene explicación al considerar que la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} ocasiona una disminución en la distancia de enlace Ir-O1, produciéndose un mayor traslape de orbitales, y por consiguiente, una mayor contribución de los mismos al nivel de Fermi.

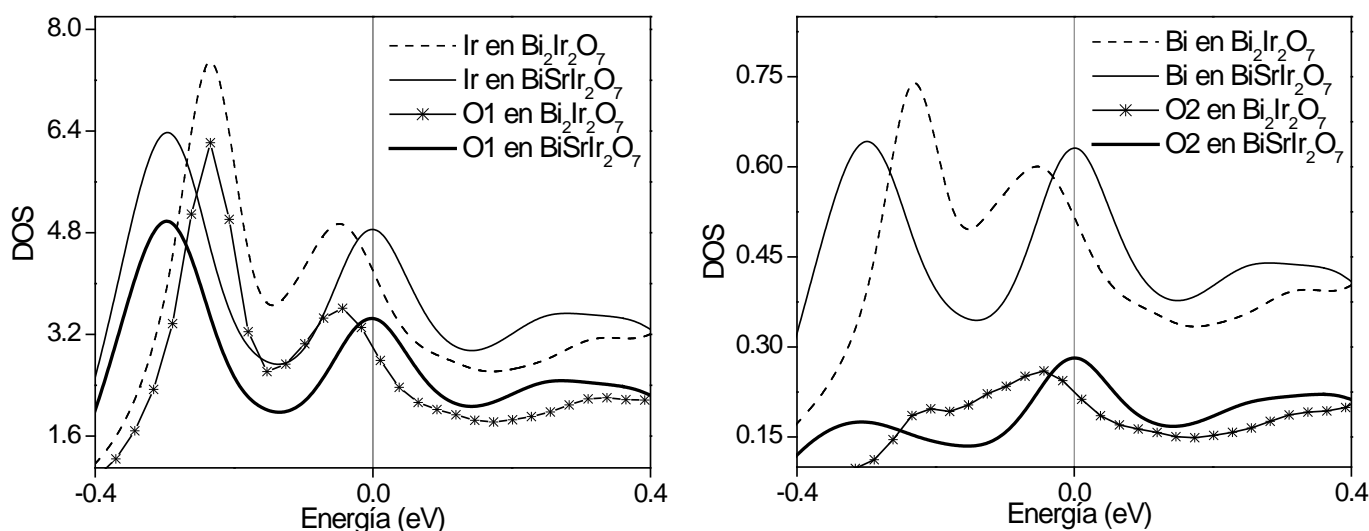


Figura 30. Contribución relativa al nivel de Fermi de los orbitales atómicos.

Obsérvese la variación en la contribución relativa de los orbitales atómicos asociados con la subred de antiprismas trigonales Ir_2O_6 y anticristobalita $(\text{Bi}/\text{Sr})_2\text{O}$. En el caso de la subred de antiprismas trigonales la contribución de los orbitales se ve acrecentada con la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} , incrementándose el carácter metálico del α -pirocloro.

Por otra parte, a través del cálculo de la estructura de bandas podemos observar que el nivel de Fermi se abate con la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} , figura 31. Si retomamos la información

de que al nivel de Fermi la mayor contribución se da por Ir y O1, entonces, la explicación al abatimiento de las bandas se encuentra en que si se intercambia un catión trivalente, Bi^{3+} , por un divalente, Sr^{2+} , manteniendo constante la cantidad de oxígeno, una fracción de Ir^{4+} se oxidaría a Ir^{5+} . Esta oxidación de Ir tendría como consecuencia la pérdida de un electrón, y con ello, el nivel de Fermi bajaría en energía. Sin embargo, debe recordarse que la existencia de Ir^{5+} no fue confirmada a través del estudio voltamperométrico por lo que no se puede asociar completamente el abatimiento del nivel de Fermi con el proceso óxido – reducción.

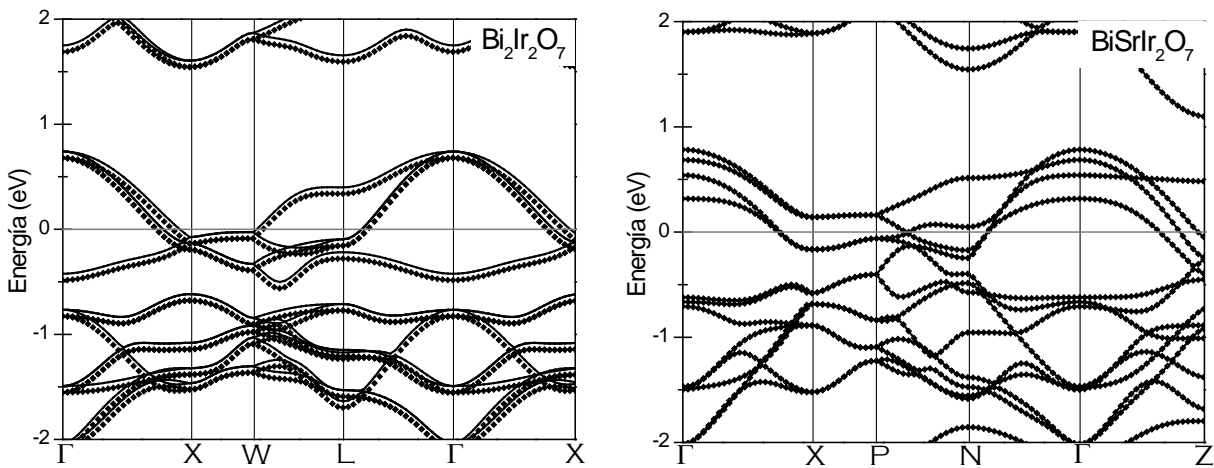


Figura 31. Estructura de bandas para $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ y $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$.

Complementariamente al efecto de abatimiento de las bandas en el nivel de Fermi, la estructura de bandas (figura 31) nos permitió observar la existencia de dos fenómenos colaterales cuando se intercambia Bi^{3+} por Sr^{2+} . El primero tiene que ver con un cambio en el número de bandas que atraviesan una dirección preferencial de la zona de Brillouin; por ejemplo, tenemos la dirección $W \rightarrow L$ en $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ en la que no existe banda alguna que corte el nivel de Fermi, pero, cuando se analiza la dirección equivalente $P \rightarrow N$ en $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$, aparecen un par de bandas en esta dirección. El segundo fenómeno está asociado con el incremento en la pendiente de las bandas que atraviesan el nivel de Fermi, o bien, con el ensanchamiento de las bandas.

En la literatura de materiales metálicos se encuentra establecida una relación entre el término denominado frecuencia de plasma, la pendiente de las bandas (que cruzan el nivel de Fermi) y la conductividad eléctrica. [Ashcroft N. W., *et. al.*; de la Mora P., *et. al.*] Cabe mencionar en este punto, que este trabajo no está enfocado a la descripción profunda de los α -pirocloro mediante el estudio computacional, por lo que nos basta mencionar que la frecuencia de plasma está relacionada con la conductividad eléctrica del material, tal y como fue descrito en la sección de desarrollo experimental, a través de:

$$\frac{1}{\rho} \sim \frac{\sigma}{\tau} \sim \omega_p^2 \sim N(\epsilon)v_F^2$$

Con ρ representando a la resistividad eléctrica, σ a la conductividad, τ el tiempo de relajación asociado con los defectos cristalinos y los fonones, ω_p la frecuencia de plasma, $N(\epsilon)$ la densidad de estados y v_F la velocidad de Fermi.

Ahora bien, apoyándonos en el cálculo de la estructura de bandas es posible obtener valores relativos de frecuencia de plasma que den indicios del cambio neto en la componente electrónica de la conductividad. En este ámbito, y bajo un proceso de normalización, el valor de la frecuencia de plasma para $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ es 1 mientras que en $\text{BiSrIr}_2\text{O}_7$ el valor de frecuencia relativa resultó de 1.19. Lo cual puede interpretarse como incremento del 19% en la componente electrónica neta cuando se intercambia un átomo de Bi^{3+} por Sr^{2+} .

Por ello, podemos proponer que el aumento en el valor de la resistividad conforme incrementa la concentración de Sr^{2+} en $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ tiene que ver con dos fenómenos primordialmente. El primero de ellos está asociado con que al disminuir la carga del catión en una de las subredes, en particular en la anticristobalita, la fuerza electrostática del enlace (Bi/Sr)-O2 disminuirá, y con ello, incrementaría la vibración de la red o el término fonónico intrínseco a τ , y subsecuentemente, aumentará la resistividad. El segundo efecto, que es intrínseco a la formación de la solución sólida, está relacionado con los defectos ocasionados por la distribución de Sr^{2+} al interior de la celda cristalina; esto es, aunque se parte de la premisa de que en una solución sólida el sistema está homogéneamente distribuido en términos de los átomos que conforman el compuesto, la presencia de Sr^{2+} modificará el potencial por el cual se conducen los electrones alterándose el valor de la resistividad eléctrica. De hecho, este tipo de variaciones en la resistividad eléctrica en sistemas metálicos se encuentran generalizadas en la regla de Matthiessen. [Hummel R. E.]

Es conocido que la resistividad eléctrica de un metal disminuye linealmente conforme disminuye la temperatura hasta adquirir un valor finito, siempre y cuando no se hagan presentes fenómenos como el de la superconductividad, en acorde con la ecuación empírica que relaciona el coeficiente lineal de resistividad, α , y el gradiente de temperatura, ΔT :

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

Cuando se analiza la resistividad eléctrica de un material deben considerarse dos grandes factores que juegan un papel importante en el comportamiento del sistema; el primero de

ellos está relacionado con el hecho de que la energía térmica causa que los átomos de una red oscilen en su posición de equilibrio propiciando un incremento en la dispersión en el movimiento de los electrones a través del material. El segundo factor, está ligado a la resistividad residual de un material, la cual está relacionada fuertemente con las impurezas, las vacancias, los bordes de grano y las posibles dislocaciones, por lo que ésta no es dependiente de la temperatura. Y es este conjunto de resistividades eléctricas en donde la regla de Matthiessen tiene definición. La regla de Matthiessen expresa que la resistividad eléctrica de un material es el resultado de una suma de dispersiones:

$$\rho = \rho_T + \rho_I + \rho_D = \rho_T + \rho_R$$

Con ρ_T como la resistividad eléctrica ideal o térmica, ρ_I y ρ_D como la resistividad eléctrica de impurezas y defectos, respectivamente, las cuales en su conjunto describen la resistividad residual ρ_R .

Dada la ecuación anterior, podemos ver que el incremento en la resistividad eléctrica conforme se avanza en la solución sólida, $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, tiene perfecta congruencia, ya que al aumentarse la cantidad de Sr^{2+} se están generando un número mayor de imperfecciones o impurezas que contribuyen al aumento en la resistividad eléctrica.

De esta forma, consideramos que la explicación al comportamiento de la resistividad eléctrica mostrado por los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ requiere de conjugar una serie de factores estructurales en términos cristalinos y de banda electrónica, siendo erróneo pensar que el incremento en la concentración de Sr afecta solamente a un agente específico de la propiedad de transporte. Esto es, dado que con el aumento en y (contenido de Sr^{2+}) se observó un incremento en el valor de la resistividad a temperatura fija y en el carácter metálico, y es por ello que, dos características que aparentemente son contrapuestas no pueden tratarse a la luz de un solo factor estructural.

Como se ha establecido en la parte inicial de este trabajo, resulta de interés fundamental la correcta caracterización de las propiedades magnéticas para sistemas cristalinos en los que existe una fuerte e inseparable relación entre el comportamiento magnético y la estructura cristalina. Por ello, en esta sección nos abocaremos a dar cuenta de los resultados obtenidos en las mediciones de magnetización que caracterizan a los diferentes α -pirocloros.

Con la finalidad de llevar a cabo un adecuado tratamiento de los resultados magnéticos y analizar correctamente el comportamiento magnético de la especie paramagnética, es decir, de aquella que tiene electrones desapareados (Ir^{4+}), es necesario realizar una corrección en la susceptibilidad magnética que refiere a la contribución diamagnética de los electrones internos de los iones partícipes en la red cristalina; y para ello, es necesario recurrir a las constantes de Pascal. [Bain G. A., *et. al.*] Las constantes de Pascal, inicialmente formuladas por P. Pascal en 1910, representan la contribución diamagnética de los átomos y los enlaces que forman una molécula o una red cristalina que se origina dado el movimiento orbital de los electrones cuando están inmersos en un campo magnético. En presencia de un electrón desapareado, el sistema contiene un dipolo magnético permanente que es atraído por el campo magnético externo, lo cual, enmascara el diamagnetismo inherente; sin embargo, la presencia de electrones apareados ocasiona una débil repulsión del sistema respecto al campo magnético aplicado, y es por ello que las contribuciones diamagnéticas son independientes de la temperatura y de valor negativo.

En la determinación experimental de la susceptibilidad magnética (o magnetización), el total obtenido proviene de sumar la contribución paramagnética y la contribución diamagnética, por lo que para obtener exclusivamente el carácter paramagnético es necesario sustraer la contribución diamagnética del valor experimental. Cabe aclarar que el procedimiento de sustracción de la contribución diamagnética, empleando las constantes de Pascal, es de una exactitud moderada ya que en la realidad la contribución diamagnética varía de compuestos a compuesto, pero, dado que la susceptibilidad paramagnética comúnmente se encuentra en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-6} emu/mol, a temperatura ambiente, y aumenta conforme se disminuye la temperatura, la evaluación exacta de la contribución diamagnética no es a menudo importante. Por lo tanto, para realizar la corrección de dicha contribución, sólo es requerido sumar los valores asociados a cada elemento y restárselo a la susceptibilidad experimental.

Con este fin, fueron empleados los valores de susceptibilidad diamagnética reportados por G. A. Bain y J. F. Berry: O^{2-} (-12), Bi^{3+} (-25), Sr^{2+} (-19), Ir^{4+} (-29) e Ir^{5+} (-20), todos ellos en unidades de 10^{-6} emu/mol. Una vez considerado los datos anteriores, se procedió a la suma de las contribuciones diamagnéticas, χ_D , que serán restadas a la susceptibilidad experimental tomando en cuenta la estequiometría de cada compuesto, tabla 7.

Tabla 7. Contribución diamagnética.

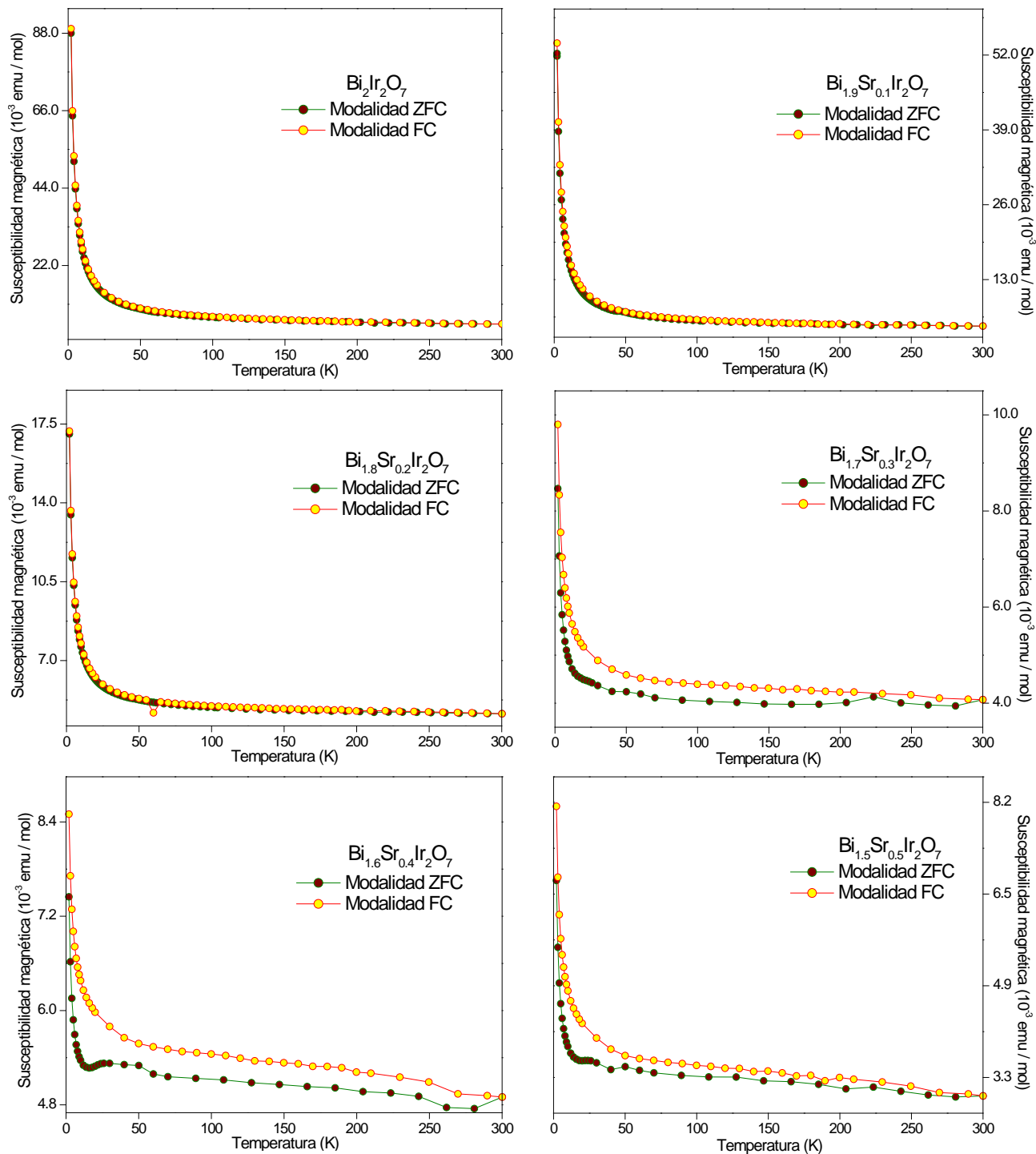
Composición $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
χ_D (10^{-6} emu/mol)	-192	-190.5	-189	-187.5	-186	-184.5	-183	-181.5	-180	-178.5

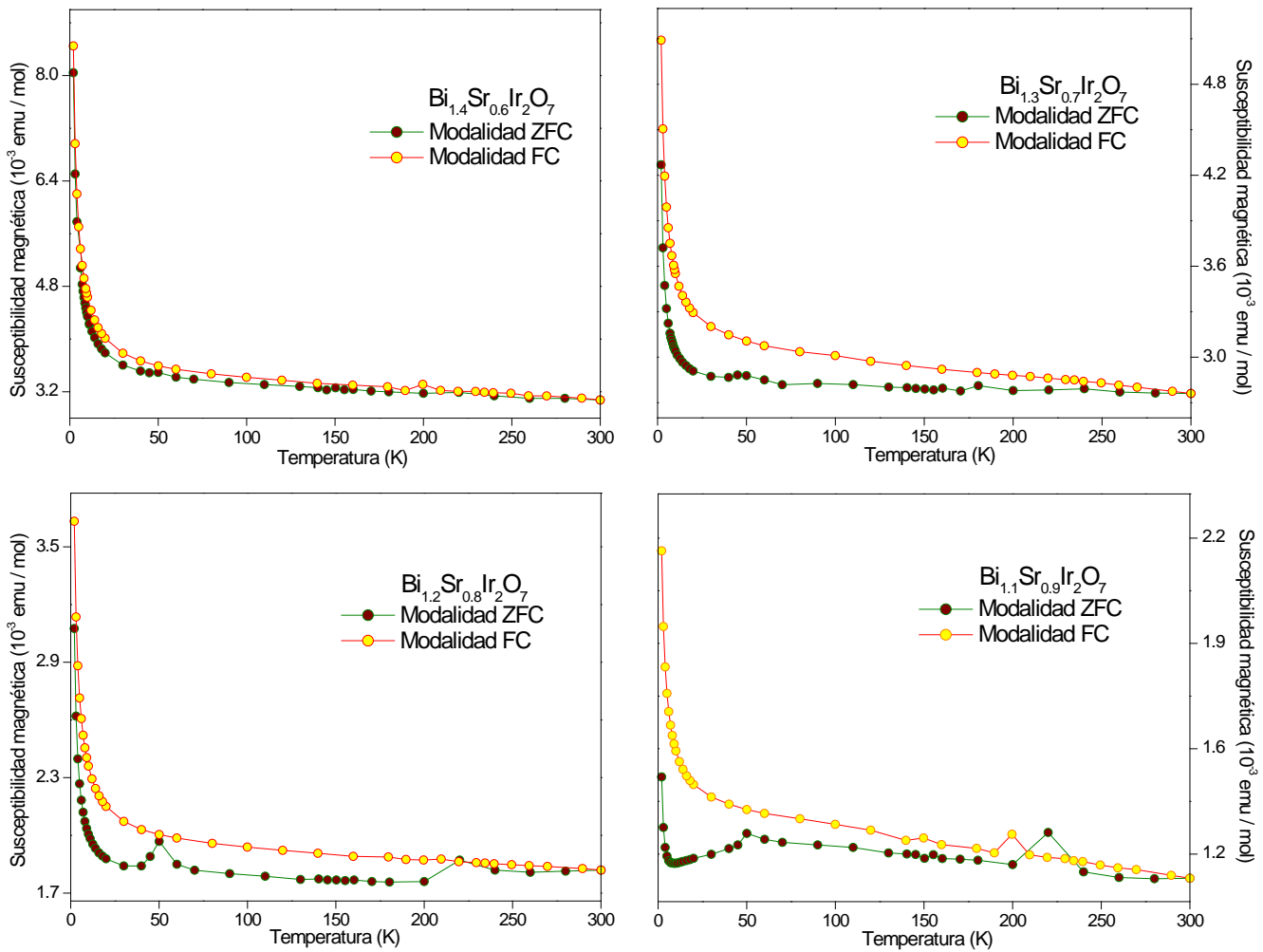
El primer análisis del comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura que se realizó fue aquel en el que los compuestos son enfriados a 2 K en ausencia del campo magnético externo; y una vez que se ha estabilizado la temperatura, se aplica un campo magnético de 1000 Oe que perdurará hasta el final de la medición. Una vez establecido el valor del campo magnético y la temperatura, se inicializa el proceso de calentamiento hasta los 300 K- modalidad ZFC, *Zero Field Cooling*- después de lo cual, sin alterar el campo magnético, se comienza un proceso de enfriamiento hasta llegar nuevamente a los 2 K- modalidad FC, *Field Cooling*.

Los resultados de dichas mediciones, gráfica 8, han permitido observar la presencia de una histéresis entre la modalidad ZFC y FC que se acentúa al aumentar la concentración de Sr. Además, para todos los α -pirocloro estudiados, no existe, en la región de temperatura explorada, una modificación sustancial en la evolución de la susceptibilidad magnética que pueda ser asociada con alguna transición de fase magnética; sin embargo, dada la característica espacial de arreglos tetraédricos formados por los cationes magnéticos, se debe tener en mente la posibilidad de un estado magnético que difiera del caso paramagnético descrito por Curie.

En una primera aproximación de la descripción del magnetismo presente en los α -pirocloro de $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$, sólo se consideró la susceptibilidad magnética, χ , que corresponde con la modalidad FC. Esta elección tiene fundamento en que la exploración de χ cuando el campo magnético aplicado es AC se realizó únicamente en la modalidad FC, y por ello, con la intención de hacer un análisis comparativo entre ambas técnicas (campo magnético DC y AC),

serán excluidos los datos provenientes de la modalidad ZFC en un campo magnético DC para los análisis subsecuentes. No obstante, es posible asociar la divergencia del comportamiento de la susceptibilidad magnética entre la modalidad ZFC y FC, en un campo magnético DC, al delicado balance de energía que existe entre aquella proveniente del acoplamiento de momentos magnéticos, la asociada al campo magnético y la posible energía de orientación de los momentos magnéticos cuando se aplica el campo magnético. Esta última razón explica porque todos los comportamientos de χ asociados a la modalidad FC están por arriba de aquellos ZFC.

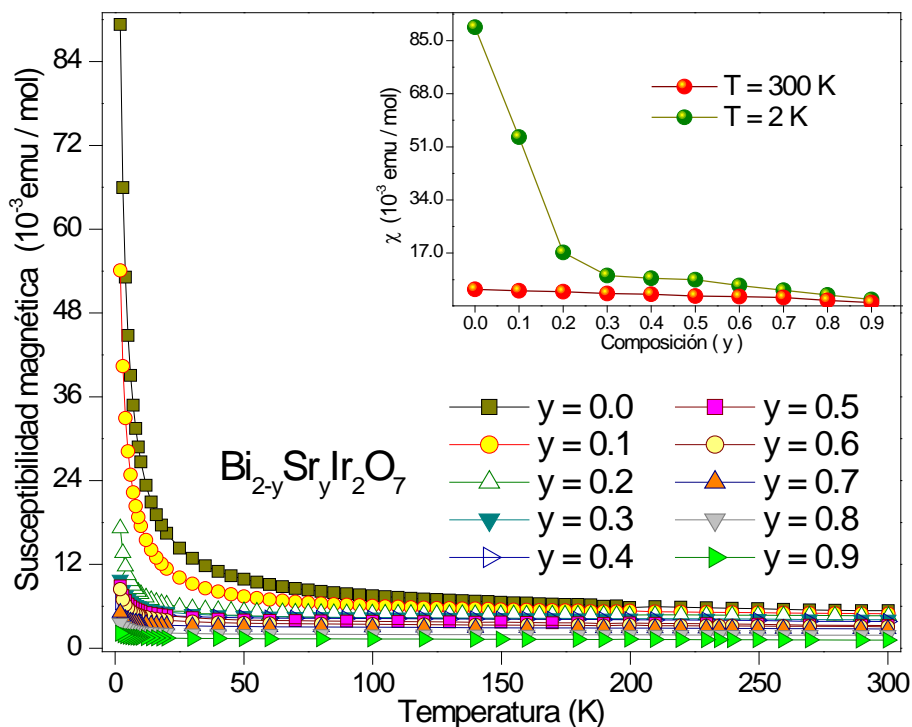




Gráfica 8. Comportamiento de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura. El intervalo de medición fue de 2 a 300 K en un campo magnético aplicado de 1000 Oe para todos los compuestos de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Extrayendo de la gráfica 8 los diferentes comportamientos de la χ obtenidos en la modalidad FC y graficándolos conjuntamente (gráfica 9) se observa una tendencia de χ a disminuir conforme se incrementa la concentración de Sr^{2+} . Esta peculiaridad en el comportamiento de la susceptibilidad magnética tiene explicación si consideramos que existe un proceso de oxidación en Ir^{4+} para restituir la descompensación de carga que se genera por la formación de la solución sólida. Con este fin, se profundizará en la descripción de la esfera de coordinación entorno al catión de Ir, ya que si ésta es octaédrica distorsionada (como es referida en muchos casos por la literatura), entonces, la oxidación de Ir^{4+} a Ir^{5+} ocasionaría un incremento en χ dado que Ir^{4+} tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5$ con un arreglo $t_{2g}^5 e_g^0$ y por lo tanto $S = \frac{1}{2}$ mientras que Ir^{5+} sería $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4$, $t_{2g}^4 e_g^0$ con $S = 1$.

Pero, si la esfera de coordinación es antiprisma trigonal se tendrá un desdoblamiento de campo cristalino del tipo e_g (d_{yz} d_{xz}), a_{1g} (d_{xy}), e_g (d_z^2 $d_{x^2-y^2}$), en donde la oxidación de Ir^{4+} ($[Xe] 4f^{14} 5d^5$, $e_g^4 a_{1g}^1 e_g^0$, $S = 1/2$) a Ir^{5+} ($[Xe] 4f^{14} 5d^4$, $e_g^4 a_{1g}^0 e_g^0$, $S = 0$) producirá una especie magnéticamente inactiva, disminuyéndose el valor de la susceptibilidad magnética conforme se incrementa la cantidad de Sr.



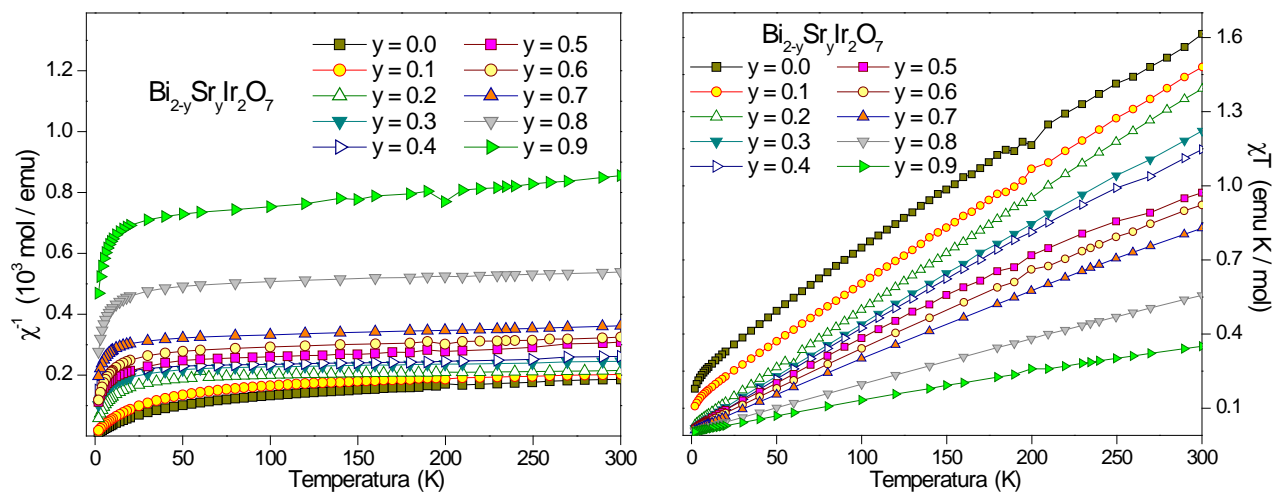
Gráfica 9. Comportamiento de χ como función de la temperatura obtenida en la modalidad FC para todos los compuestos de la solución sólida $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$. El gráfico interno muestra los valores de χ en la temperatura de 2 y 300 K para cada composición; nótese como en ambos casos χ disminuye al incrementar el contenido de Sr.

Por otra parte, cabe mencionar que la susceptibilidad magnética puede abordarse en diversas regiones de temperatura para obtener diferentes interpretaciones del comportamiento magnético; por ejemplo, si se analiza el sistema en la región de bajas temperaturas, χ será la suma de los momentos magnéticos de espín, con o sin contribución orbital, que resultan de las interacciones de intercambio que se encuentran favorecidas en el sistema. Pero si el análisis se hace en la región de altas temperaturas, cuando supuestamente se ha alcanzado el estado paramagnético, χ reflejará la suma de todos los momentos magnéticos individuales que en promedio debe ser cercana a cero. Como puede observarse en el gráfico interno de la gráfica 9, existe una variación neta de χ cuando se compara la temperatura de 2 K frente a la de 300 K respecto al cambio en la composición del sistema $Bi_{2-y}Sr_yIr_2O_7$, siendo mucho más

notoria la desigualdad cuanto menor es la cantidad de Sr. Esto es indicativo del incremento en el carácter de frustración magnética por geometría del sistema, pues, el ordenamiento de los momentos magnéticos como función de la temperatura es cada vez menos significativo, es decir, que conforme incrementa la concentración de Sr²⁺ el “desorden” magnético persiste considerablemente aún en la región de bajas temperaturas.

Si realizamos un análisis gráfico, puramente cualitativo, de la susceptibilidad magnética FC en términos del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) y el producto χT , ambas en función de la temperatura (gráfica 10) observaremos que bajo los lineamientos establecidos en el modelo Curie-Weiss, todos los α -pirocloro muestran una tendencia hacia el acoplamiento antiferromagnético, ya que la extrapolación de χ^{-1} , desde la región de alta temperatura cuando $\chi^{-1} = 0$, recaen en valores negativos en la temperatura. [Blundell S.] Pero no debe olvidarse que en todas las mediciones de la susceptibilidad magnética no existe una transición magnética que pueda asociarse al cambio del estado paramagnético al estado antiferromagnético, como en el caso de los α -pirocloro Gd₂Sn₂O₇ [Del Maestro A., *et.al.*], Hg₂Os₂O₇ [Reading J., *et.al.*] y (BiPr)₂Ru₂O₇ [Zouari S., *et. al.*].

Cabe aclarar que pese a que el análisis gráfico es cualitativo y no representa nada más allá de la elucidación del tipo de interacciones magnéticas que gobiernan en estos α -pirocloro, sí brinda gran información de lo que podría verse como los indicios del fenómeno de frustración magnética. Esto es, si los momentos magnéticos tienen la tendencia a ordenarse antiferromagnéticamente en las condiciones estructurales de la red cristalina tipo α -pirocloro y no se observa ninguna transición magnética que satisfaga las condiciones establecidas, entonces, el sistema estaría magnéticamente frustrado por geometría. De hecho, este comportamiento en el que ese tiene la tendencia al estado antiferromagnético pero no se observa alguna transición magnética no es exclusivo de los α -pirocloro aquí presentados pues también se encuentra en Y_{2-x}Ca_xIr₂O₇ [Fukazawa H., *et. al.*], Pr₂Ir₂O₇ [Machida Y., *et. al.*], Tb₂Ti₂O₇ [Gardner J. S., *et.al.*] y Er₂Sn₂O₇ [Matsuhira K., *et. al.*].



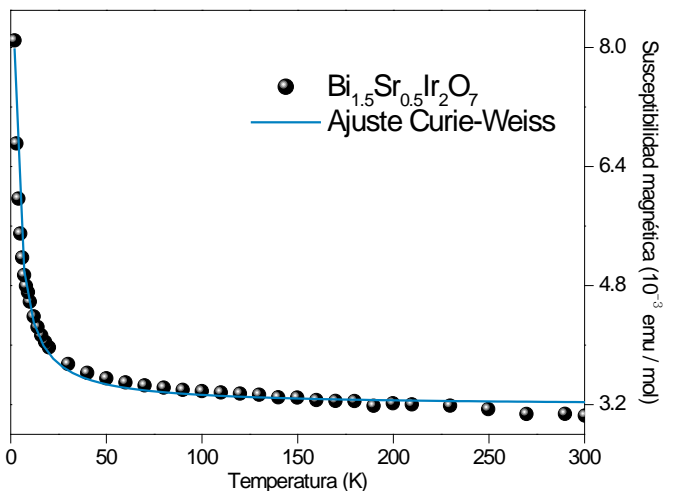
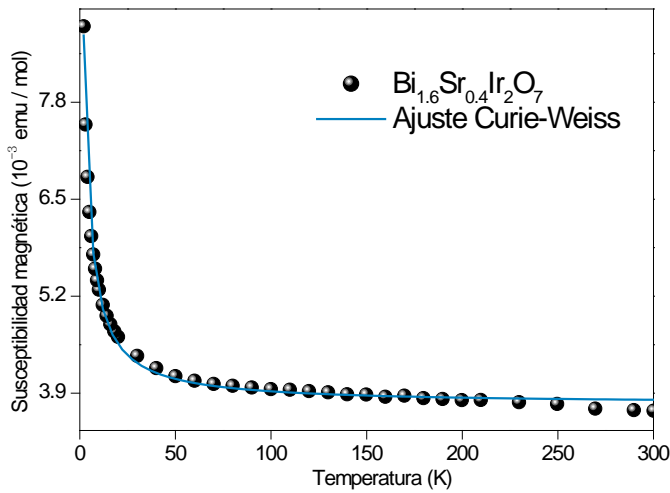
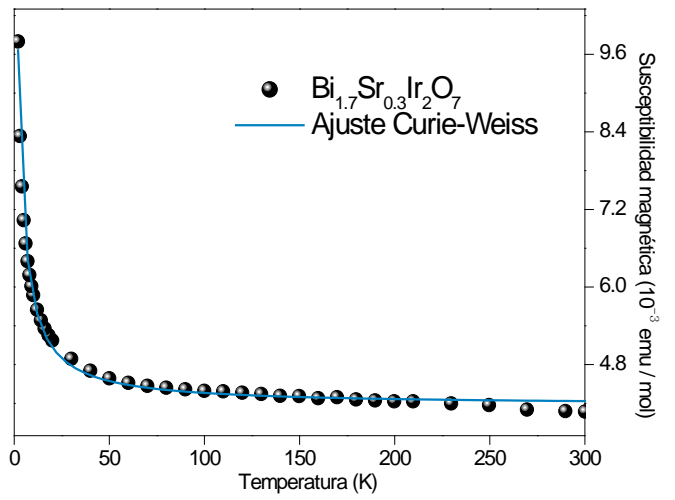
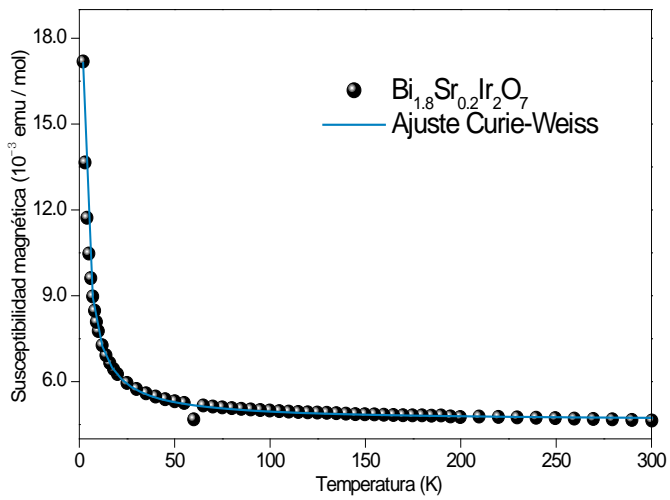
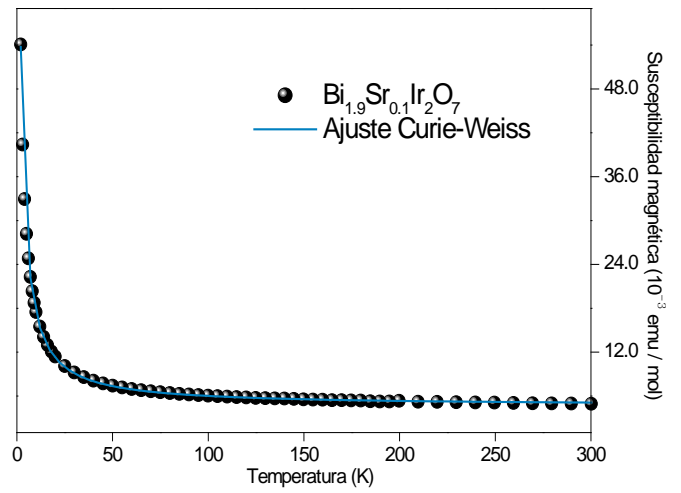
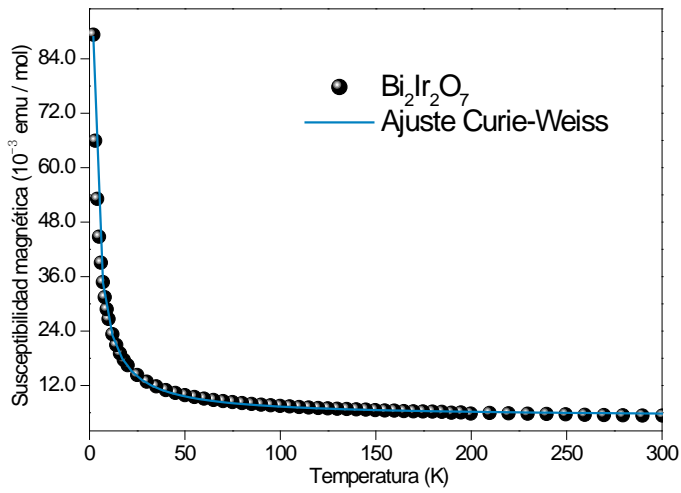
Gráfica 10. El gráfico izquierdo muestra el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Obsérvese como la extrapolación de χ^{-1} , desde la región de alta temperatura hasta $\chi^{-1} = 0$, recae en un valor negativo de la temperatura, lo que resulta característico de las interacciones antiferromagnéticas. En el gráfico derecho, la existencia de una pendiente positiva como resultado del producto χT reitera la tendencia del sistema por ordenarse antiferromagnéticamente.

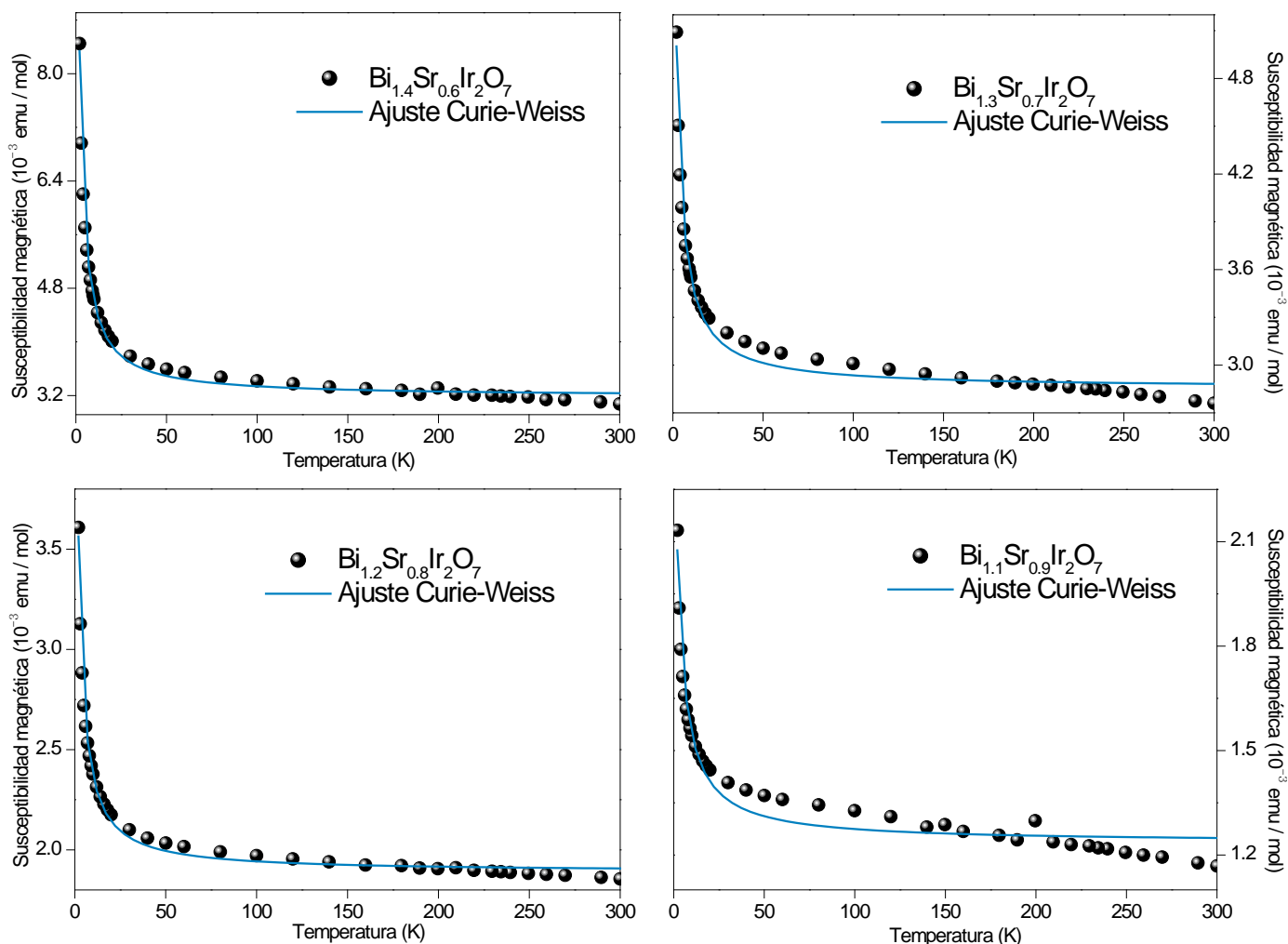
Para el análisis cualitativo se recurrió, en primera instancia, al modelo magnético descrito por la ley Curie-Weiss con la inclusión de un término independiente de la temperatura, en donde la dependencia térmica de χ viene dada por

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}$$

Siendo θ la temperatura de Curie-Weiss, χ_0 el término independiente de la temperatura (comúnmente referido como término paramagnético de Pauli) y la constante de Curie, C , en la que se incluye de manera directa el momento magnético efectivo.

Aplicando la ecuación de la ley Curie-Weiss a los gráficos de la susceptibilidad magnética de los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, gráfica 11, se observa que para las composiciones con $y \geq 0.3$ el ajuste comienza a ser deficiente en la región de alta temperatura para finalmente divergir totalmente en el intervalo de temperatura explorado. Lo anterior nos llevó a reconsiderar el ajuste realizado, ya que es precisamente en la región de alta temperatura donde el modelo de Curie-Weiss tiene validez. Sin embargo, podemos rescatar del ajuste los valores de θ , que aun cuando no son representativos del sistema, sí muestran la tendencia general al acoplamiento antiferromagnético en el sistema. Los valores negativos de θ se muestran en la tabla 8, y estos datos respaldan los del análisis cualitativo proveniente de los gráficos de χT y χ^{-1} , gráfica 10.





Gráfica 11. Ajustes de χ siguiendo la ley Curie-Weiss. El ajuste resulta aceptable para las tres primeras composiciones, sin embargo, la mala correlación en los compuestos con $y \geq 0.3$ refiere a una equívoca consideración del modelo magnético Curie-Weiss para $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$.

En la búsqueda de un ajuste satisfactorio que dé explicación al comportamiento magnético observado, resulta especialmente importante atender el intervalo de temperatura en la que la convergencia entre los valores experimentales y el modelo Curie-Weiss es deficiente, es decir, en la región de alta temperatura. Como puede observarse en la gráfica 11, para los comportamientos magnéticos en los que $y \geq 0.3$, χ muestra una débil (más no despreciable) dependencia con la temperatura que refiere a la posibilidad de tener, aún a temperaturas cercanas a los 300 K, interacciones entre los momentos magnéticos. Por ello se juzgó necesario reformular el modelo magnético para considerar los factores que comúnmente son omitidos o acotados bajo la premisa de que el comportamiento magnético es de largo alcance, y en muchos casos, de momentos magnéticos localizados (Curie-Weiss).

Tabla 8. Resultados del ajuste magnético considerando la ley Curie-Weiss, $\chi = \chi_0 + C / (T - \theta)$.

Composición	χ_0 (10^{-3})	C	θ
$\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	(emu/mol)	(emu K/mol)	(K)
0.0	0.506 (4)	0.2308 (1)	-0.75 (2)
0.1	0.465 (2)	0.1373 (2)	-0.79 (1)
0.2	0.462 (1)	0.0332 (3)	-0.65 (3)
0.3	0.417 (2)	0.0192 (5)	-1.50 (1)
0.4	0.413 (2)	0.0190 (5)	-1.50 (1)
0.5	0.110 (6)	0.0050 (1)	-1.07 (1)
0.6	0.318 (2)	0.0158 (4)	-1.06 (9)
0.7	0.286 (2)	0.0081 (4)	-1.81 (2)
0.8	0.189 (7)	0.0053 (1)	-1.21 (1)
0.9	0.124 (1)	0.0039 (3)	-2.75 (5)

En la búsqueda de la ecuación que ajuste de mejor manera los resultados experimentales de susceptibilidad magnética se tratarán ahora, y por separado, los términos de largo y corto alcance del ordenamiento magnético con base en una formulación más amplia del tratamiento de Langevin.

Para tratar el concepto de largo o corto alcance es necesario tener en mente la distribución espacial de los átomos de Ir^{4+} (redes tridimensionales de tetraedros que comparten vértices) y la información obtenida del análisis gráfico del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, ya que estas dos refieren al predominio de las interacciones antiferromagnéticas en el sistema aquí estudiado. Con estos elementos se puede plantear, inicialmente, la posibilidad de que el sistema $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ no alcance una y única configuración de espín. Esto es, si coexisten tanto la tendencia al acoplamiento antiferromagnético con la condicionante estructural que da pie al fenómeno de frustración magnética por geometría, entonces, se puede acceder a más de una configuración de espín consistente con un mínimo de energía, es decir, se abre la posibilidad de tener estados magnéticos degenerados.

Con la intención de aclarar el concepto de estado magnético degenerado, considérese una red cuadrada de cationes magnéticamente activos tipo Ising en la que la integral de intercambio favorece el acoplamiento antiferromagnético a primeros vecinos sobre cualquier otra vecindad.

En esta red no existirá más que una configuración de espín, y por lo tanto, se tendrá un estado basal y único que satisfaga las condiciones magnéticas; dicho orden está caracterizado por el estado de Néel, figura 32.

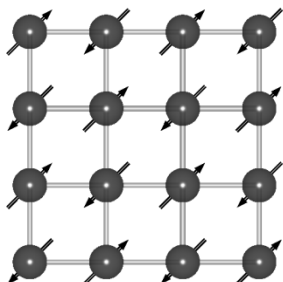


Figura 32. Orden magnético en redes cuadradas.

En la red cuadrada la integral de intercambio obliga al sistema al estado magnético de Néel. Obsérvese que a primeros vecinos se favorece el acoplamiento antiferromagnético pese al acoplamiento ferromagnético a segundos vecinos. La existencia de estados degenerados bajo estas restricciones es inaccesible en este caso, dando cabida a un ordenamiento magnético de largo alcance.

Si en una diferente situación consideramos la existencia de un arreglo triangular o del tipo kagomé con cationes magnéticamente activos con la misma restricción en la integral de intercambio y espines tipo Ising, entonces, se pueden tener dos posibles escenarios. En el primer escenario se observará el impedimento de conseguir una configuración en los momentos magnéticos de espín que satisfaga la restricción de la integral de intercambio (antiferromagnética) cuando se conserva la descripción de espín tipo Ising, figura 33. En el segundo escenario, se tiene la ruptura de la condicionante del momento magnético de espín tipo Ising, y el sistema adquiere una configuración de espín en la que se satisface que la suma de los momentos de espín sea cero. En este último escenario, la ruptura de la simetría de espín dictada por el modelo de Ising abre la posibilidad de que sistema alcance un orden magnético de largo alcance, que puede estar descrito por diferentes configuraciones del momento magnético de espín. Un caso explícito se tiene cuando se adquiere la configuración conocida como de 120° , figura 33, sin embargo, no es la única configuración estable, por lo que se definirán diferentes configuraciones con la misma energía (estados degenerados).

Si se extrapolan los dos escenarios anteriores a sistemas cristalinos en los que existen redes tridimensionales de tetraedros compartiendo aristas (celda cúbica centrada en las caras) o vértices (espinela o α -pirocloro), entonces, dado que un tetraedro se formula con cuatro triángulos, es posible anticipar un comportamiento magnético asociado directamente con la fenomenología descrita en una red triangular.

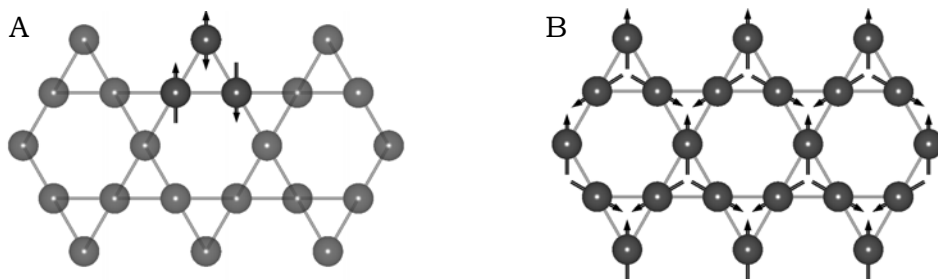


Figura 33. Frustración magnética en redes tipo kagomé.

A) Impedimento o frustración por alcanzar el mínimo de energía cuando los momentos de espín están una red kagomé y se conserva la característica de espín tipo Ising. Obsérvese que bajo estos lineamientos no se alcanzará un orden de largo alcance. B) Ruptura de la condición de espín tipo Ising frente a una configuración espacial que permite, por un lado, satisfacer que la suma de los momentos magnéticos de espín sea cero, y por el otro, establecer un orden magnético de largo alcance.

Particularmente, para el sistema cristalino tipo α -pirocloro se pueden tener tres estados magnéticos en los que se hace manifiesta la competencia directa entre la dimensionalidad del espín y los acoplamientos magnéticos existentes. El primer estado, conocido como vidrio de espín, puede verse como una configuración de momentos magnéticos de espín que han sido congelados de forma aleatoria al alcanzarse una temperatura de transición específica, y dado que el sistema es congelado, existirán un amplio número de “estados congelados” que difieren ligeramente en energía; ejemplo de este estado puede encontrarse en los compuestos $A_2Mo_2O_7$ ($A = Y, Tb$). [Dunsiger S. R., *et. al.*] El segundo estado, denominado hielo de espín, es un caso especial en el que se tiene una distribución de momentos magnéticos de espín referida como “two in/two out”, y que debe verse como dos momentos magnéticos, situados en dos de los cuatro vértices del tetraedro, apuntando al interior del tetraedro mientras que los otros dos momentos magnéticos salen de dicho tetraedro. A diferencia del estado vidrio de espín, en el hielo de espín la transición magnética se da a muy bajas temperaturas propiciando una entropía residual en el sistema. Experimentalmente, se ha demostrado la existencia de este estado magnético en $A_2Ti_2O_7$ ($A = Dy, Ho$) y $A_2Sn_2O_7$ ($A = Pr, Dy, Ho$). [Binder K. *et. al.*; Dai D., *et. al.*; Elhajal M., *et. al.*; Isakov S. V., *et. al.*, Raju N. P. *et. al.*; Ramirez A. P.; Reimers J. N.; Wannier G. H.] En el tercer estado magnético, que difiere de los dos anteriores por no presentar una transición magnética, se ha encontrado que el comportamiento magnético estará gobernado por ordenamientos magnéticos de corto alcance, ausente de una configuración preferente en la que se satisfaga la condicionante de intercambio antiferromagnética, dando pie al estado magnético definido como líquido de espín o paramagnetismo cooperativo. [Villain J.] Este estado magnético se ha asociado con el comportamiento magnético de los sistemas $Pr_2Ir_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$, $Tb_2Ti_2O_7$ y $Er_2Sn_2O_7$ en los que,

pese a la tendencia al ordenamiento antiferromagnético, no existe una transición magnética que pueda ser relacionada con alguna configuración de espín. [Anderson P. W.]

Con base en lo anterior, podemos plantear que el considerar acoplamientos magnéticos de corto alcance no es sólo un artificio para un buen ajuste de los datos experimentales con alguna ecuación, sino que resulta indispensable en el tratamiento de sistemas como los aquí analizados; en los cuales se presenta la distribución espacial de los momentos magnéticos de espín que favorecen el fenómeno de frustración magnética por geometría, así como también, un valor negativo en la integral de intercambio.

En la búsqueda de un modelo magnético que considere interacciones a corto alcance y que no sea una réplica fiel de los tratamientos establecidos en la ley Curie-Weiss, existe una descripción teórica, que bajo los lineamientos del modelo de espín de Heisenberg considera acoplamientos antiferromagnéticos en redes cúbicas. Este trabajo, realizado por Shuji Ebisu y colaboradores, retoma los trabajos de Opechowski y Li sobre el valor de la integral de intercambio para sistemas antiferromagnéticos no lineales [Li Y.-Y.; Opechowski W.]; y partiendo de estos, los acopla con las deducciones de Rushbrooke y Wood para sistemas ferromagnéticos en los que existe una fuerte dependencia con la coordinación de la especie magnética, y por ende, con el tipo de celda cristalina. [Rushbrooke G. S., *et. al.*] El resultado fundamental del trabajo de Ebisu y colaboradores puede resumirse en la inserción de una serie de términos, todos ellos incluyentes del valor de la integral de intercambio y el número de coordinación, que resultan en un factor, que siendo adimensional, afecta directamente el término de la temperatura. Aplicando las consideraciones de Ebisu a la formulación general de la ley Curie-Weiss, se obtiene:

$$\chi \approx \frac{C}{T \left[1 + \left(\frac{z J}{2k_B T} \right)^2 - \left(\frac{z J}{2k_B T} \right)^3 + \dots \right] - \frac{z J}{2k_B}}$$

Obsérvese que en esta expresión, si $\theta = z J / 2k_B$, como es el caso particular de sistemas con especies magnéticas $S = 1/2$ (como Ir^{4+}) en donde $\theta = 2z JS(S+1)/3k_B$, y se consideran altas temperaturas, entonces, los términos inversamente dependientes de la temperatura dentro de la expansión pueden aproximarse a cero, recuperándose la descripción Curie-Weiss. En esta nueva ecuación se conserva la información que brinda el valor de θ de la ley Curie-Weiss,

pues el valor de J sigue correspondiendo con el tipo de acoplamiento magnético que gobierna en el sistema, es decir, si es antiferromagnético $J < 0$ pero si es ferromagnético $J > 0$.

Conjuntamente, con la disyuntiva del carácter de los ordenamientos magnéticos –si es de corto o largo alcance-, se tiene la problemática de que los electrones que dan origen al magnetismo, que en el caso particular de los α -pirocloro de $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ están asociados a mecanismos de conducción del tipo metálico. Por lo tanto, se descarta la posibilidad de tener momentos magnéticos localizados que sean cercanamente comparables con los momentos magnéticos del ion libre, como es el caso del magnetismo presente en materiales que se comportan eléctricamente como aislantes (aislante magnético o aislante de Mott).

Para tratar este fenómeno, referido como magnetismo itinerante y caracterizado por presentar acoplamientos magnéticos definidos con electrones no localizados, es necesario recurrir al concepto de onda de densidad de espín (SDW, *Spin Density Wave*), en el cual se considera un mar de electrones (causantes del comportamiento metálico) con una modulación periódica en la densidad de espín. [Matsubara T.; Zhang G. M., *et. al.*] Cabe aclarar que no es un interés central de este trabajo, el profundizar en la teoría de cómo se acoplan magnéticamente las ondas de densidad de espín, por lo que sólo serán tratadas de forma cualitativa y con la finalidad de explicar la presencia de un comportamiento lineal entre la susceptibilidad magnética y la temperatura; y en especial, en la región de alta temperatura.

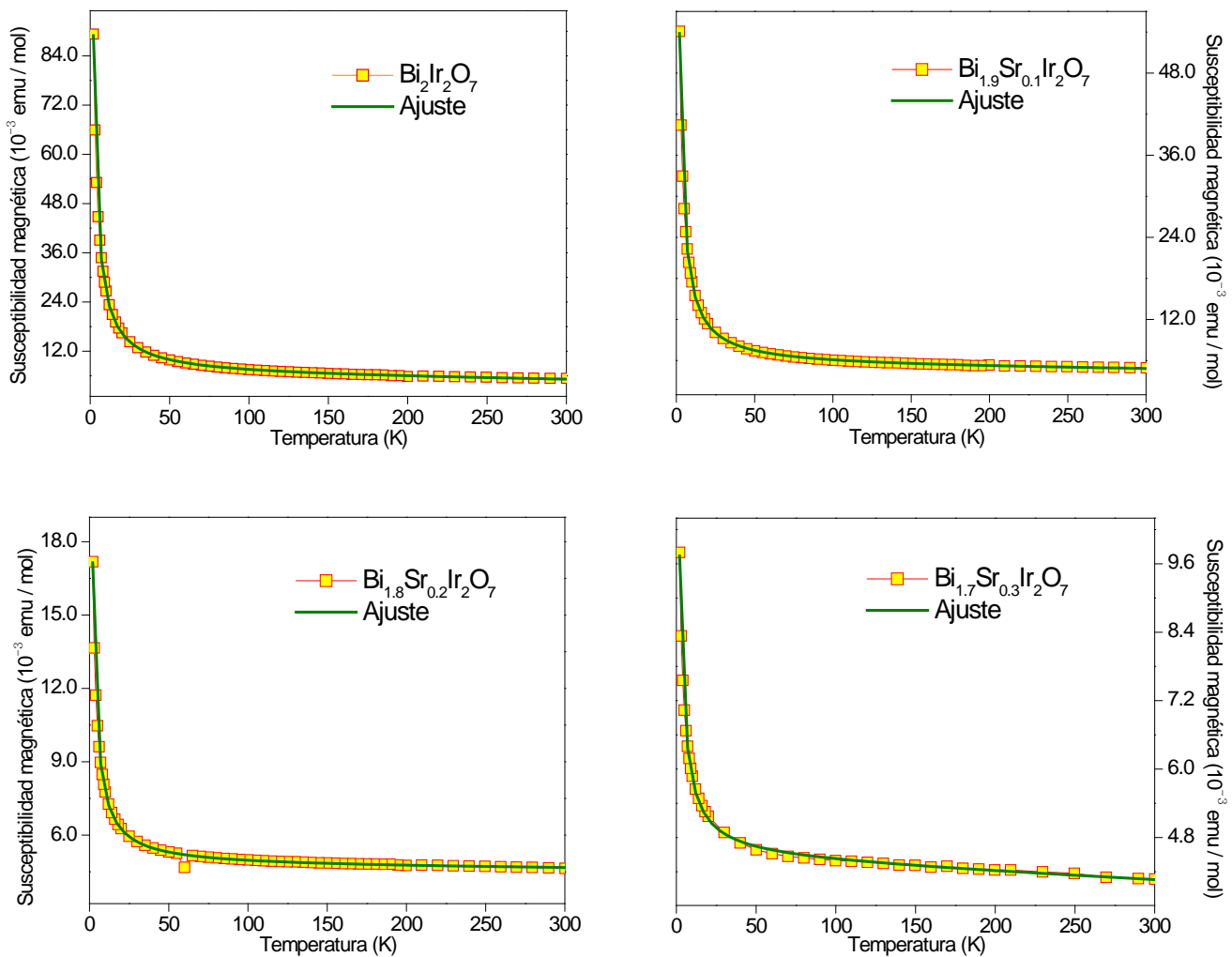
En la literatura sobre soluciones sólidas en las que coexiste el comportamiento metálico con acoplamiento antiferromagnético, como en los cupratos de estroncio [Nakano T., *et. al.*], las pnictides de hierro [Zhang G. M., *et. al.*], algunas aleaciones de cromo [Fawcett E., *et. al.*] y compuestos como la solución sólida Na_xCoO_2 [Foo M. L., *et. al.*], se relaciona el comportamiento linealmente dependiente de la susceptibilidad magnética, en la región de alta temperatura, con fluctuaciones antiferromagnéticas. Cabe mencionar que en algunos de los sistemas sólidos referidos anteriormente, las fluctuaciones antiferromagnéticas están ligadas con el fenómeno de superconductividad; pero, este fenómeno es ausente en los α -pirocloro de $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ aquí estudiados, al menos en la región térmica comprendida entre 2 K y 300 K.

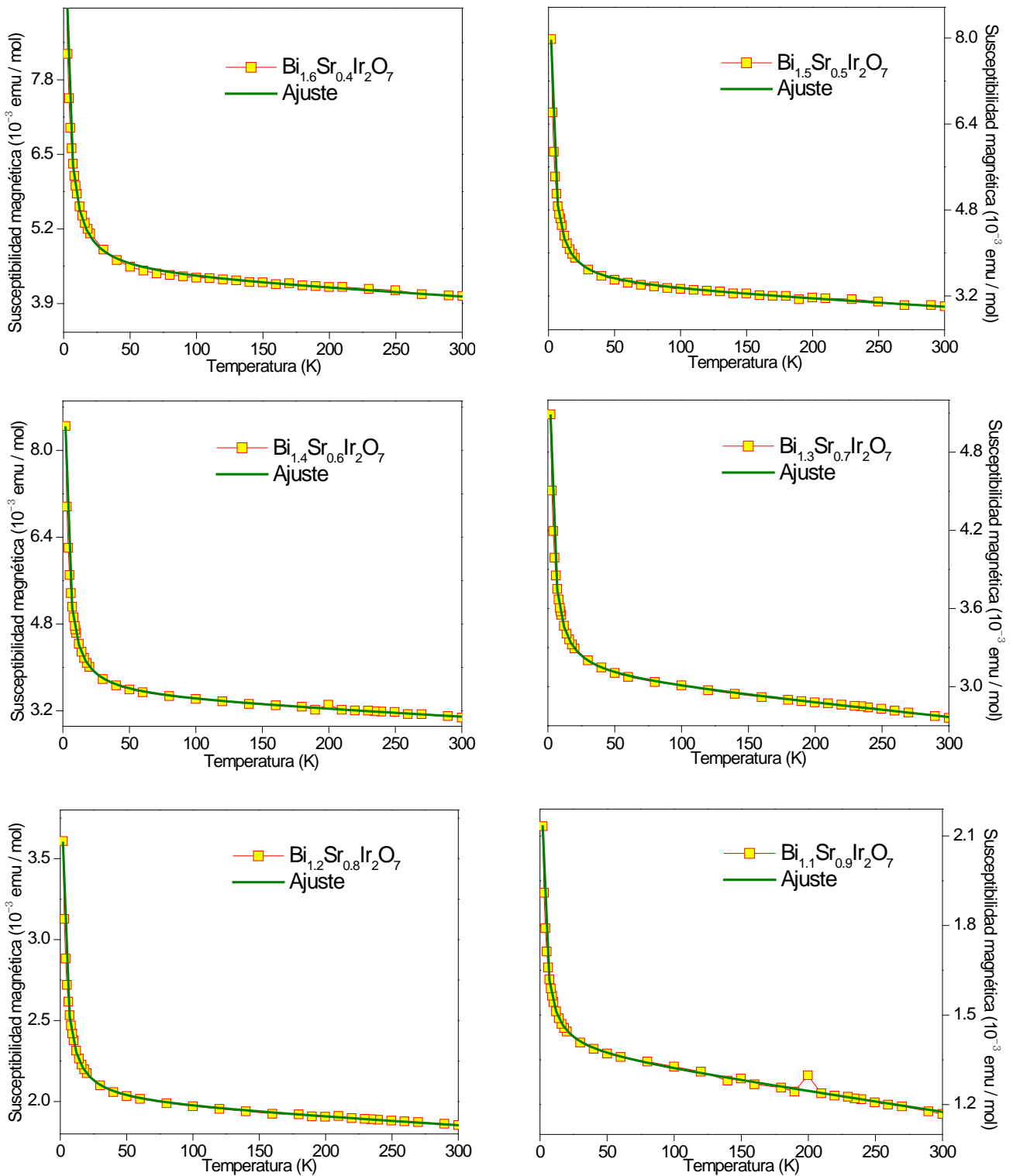
Sin embargo, y sin intentar profundizar en los conceptos de la fluctuación antiferromagnética y sus mecanismos de conducción, es posible rescatar de la literatura referente a cupratos de estroncio, pnictides de hierro, etc., información del análisis magnético cuando el sistema en estudio es metálico con acoplamientos antiferromagnéticos. En dichas referencias se muestra

la inclusión de un término que modifica sustancialmente el paramagnetismo de Pauli contenido en el modelo magnético de Curie-Weiss; es decir, en el término χ_0 . El factor que se adiciona, comúnmente expresado como αT , contiene fundamentalmente información sobre el valor de la integral de intercambio, y no así, de la temperatura a la cual sucede la transición magnética. Finalmente, tomando en cuenta las observaciones realizadas en términos del alcance del ordenamiento y la dependencia de la susceptibilidad en la región de alta temperatura, la ecuación que resulta adecuada para nuestros fines es:

$$\chi = \chi_0 [1 + \alpha T] + \frac{C}{T \left[1 + \left(\frac{z J}{2k_B T} \right)^2 - \left(\frac{z J}{2k_B T} \right)^3 \right] - \frac{z J}{2k_B}}$$

Aplicando la ecuación anterior a las mediciones de la susceptibilidad magnética se observa que el ajuste conseguido resulta más satisfactorio que aquél obtenido bajo las lineamientos de la ley Curie – Weiss con un término independiente de la temperatura, gráfica 12.





Gráfica 12. Ajustes de la susceptibilidad magnética cuando se consideran acoplamientos de corto alcance y fluctuaciones del tipo antiferromagnéticas en la región de alta temperatura.

De igual manera que en el ajuste previo (aquél referente a la ley Curie-Weiss con el término de Pauli) en este nuevo ajuste fue posible extraer la información que corresponde a cada una de las variables del nuevo modelo magnético, tabla 9, encontrándose la prevalencia del carácter

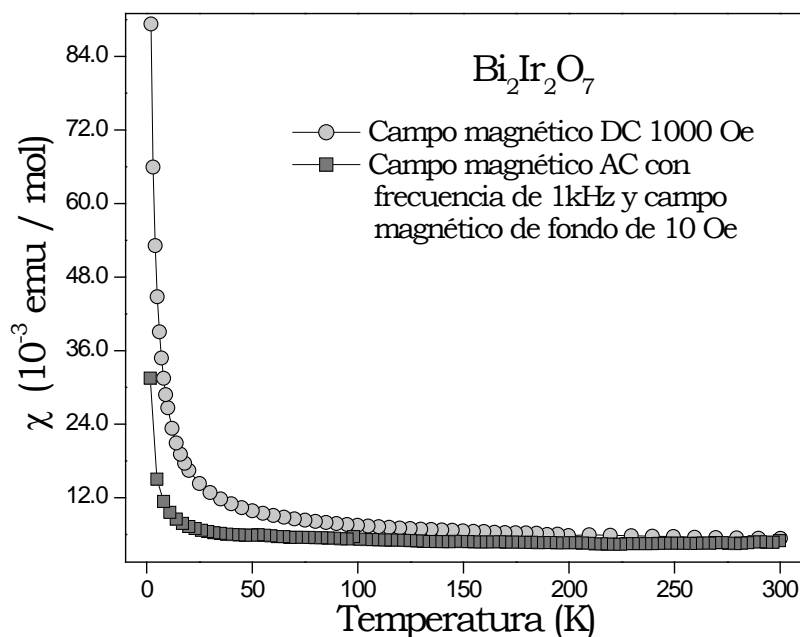
antiferromagnético ya que tanto el valor de θ como el de α , que tienen en su definición el valor de la integral de intercambio, son negativos. Pese a la sustancial mejora en el ajuste, se conserva el inconveniente de no poder relacionar el valor de la constante C con el momento magnético efectivo esperado para los compuestos de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$. Este hecho confirma que el estado paramagnético no es alcanzado a los 300 K, es decir, que aún a esta temperatura existen interacciones débiles del tipo antiferromagnético que impiden la expresión de los momentos magnéticos efectivos de forma independiente.

Con la intención de analizar y establecer la configuración preferente de los momentos magnéticos efectivos, se recurrió a la medición de la susceptibilidad magnética en un campo alterno, AC, y el resultado de dicha medición, así como su comparación con la susceptibilidad magnética proveniente de un campo magnético DC, puede observarse en la gráfica 13.

Tabla 9. Resultados del ajuste magnético descrito por $\chi = \chi_0 [1 + \alpha T] + C / [T \{1 + (\theta/T)^2 - (\theta/T)^3\} - \theta]$

Composición	χ_0 (10^{-3})	α (10^{-3})	C	θ
$\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	(emu/mol)	(K^{-1})	(emuK/mol)	(K)
0.0	5.93 (6)	- 0.82 (5)	0.2148 (8)	- 0.45 (7)
0.1	5.04 (5)	- 0.41 (5)	0.1287 (7)	- 0.49 (1)
0.2	4.70 (3)	- 0.09 (3)	0.0316 (3)	- 0.43 (2)
0.3	4.41 (2)	- 0.30 (3)	0.0151 (2)	- 0.60 (2)
0.4	4.37 (2)	- 0.30 (3)	0.0149 (2)	- 0.60 (2)
0.5	1.18 (5)	- 0.41 (2)	0.0039 (7)	- 0.38 (2)
0.6	3.43 (1)	- 0.37 (2)	0.0124 (1)	- 0.39 (1)
0.7	3.06 (3)	- 0.34 (5)	0.0051 (5)	- 0.43 (1)
0.8	1.98 (3)	- 0.24 (9)	0.0040 (5)	- 0.41 (1)
0.9	1.37 (5)	- 0.49 (2)	0.0018 (6)	- 0.35 (5)

En el caso de la muestra $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, no se consiguió observar una transición magnética que pudiese ser asociada, por ejemplo, con el comportamiento característico de un hielo de espín, como es el caso del α -pirocloro $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en donde existe una transición asociada con el relajamiento de los momentos magnéticos cuando estos están frustrados magnéticamente. [Snyder J., *et. al.*] Cabe aclarar que estos sistemas no son completamente equivalentes, pese a las coincidencias cristalográficas, pues, aunque ambos son frustrados magnéticamente por geometría, el $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ lo es en la red de Ir, mientras que $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ está frustrado magnética en la subred tipo anticristobalita.



Gráfica 13. Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética cuando el campo magnético aplicado se genera con 1 kHz de frecuencia. El campo base corresponde con 10 Oe y el intervalo de temperatura explorado es de 2 a 300 K.

La información que se extrajo de la medición de la susceptibilidad magnética con un campo alterno ha permitido postular que, probablemente, la mejor descripción de la configuración que adquieren los momentos magnéticos en $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, es probablemente la de un paramagneto cooperativo ó líquido de espín, pues bajo esta descripción es congruente la ausencia de transiciones magnéticas en el comportamiento de la susceptibilidad magnética cuando existen interacciones antiferromagnéticas. Este tipo de comportamiento magnético tiene similitud con el descrito para el α -pirocloro $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, el cual, además de ser metálico como $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, no presenta transición magnética alguna. [Machida Y., *et. al.*; Nakatsuji S., *et. al.*]

De hecho, existen sistemas magnéticos como LiV_2O_4 , en los que se puede observar que la existencia de cationes del mismo átomo pero con diferentes estados de oxidación, formando tetraedros, modificarán sustancialmente su comportamiento magnético en función de la proporción en la que se encuentren los diferentes cationes. [Shannon N.] No obstante, este tipo de sistemas no pueden ser relacionados directamente con los α -pirocloro, ya que en el compuesto LiV_2O_4 los tetraedros se consideran como aislados, es decir, que no se encuentran compartiendo vértices como en los sistemas aquí estudiados. Sin embargo, este tipo de descripciones nos brindan una idea de la complejidad presente en sistemas de valencia mixta cuando existe un momento magnético (localizado para vanadatos e itinerante para los iridatos aquí estudiados).

Finalmente, a partir del valor experimental de la susceptibilidad magnética independiente de la temperatura, χ_0 , es posible obtener la densidad de estados al nivel de Fermi, ya que este término contempla un conjunto de contribuciones a la misma:

$$\chi_0 = \chi^C + \chi^P + \chi^L + \chi^V$$

En donde χ^C refiere al diamagnetismo del núcleo electrónico y χ^V al paramagnetismo de Van Vleck, que se define a partir del efecto que tiene el campo magnético sobre los niveles energéticos del átomo magnético y aunque este término es dependiente de la temperatura, será despreciado dada la inexistencia de átomos que en el intervalo de temperatura explorado muestren transiciones de estados magnéticos (J). En cuanto a los términos χ^P y χ^L (denominados paramagnetismo de Pauli y diamagnetismo de Landau, respectivamente), estos están relacionados con la respuesta magnética de los electrones de conducción, que en el caso de los sistemas metálicos, puede explicarse como un desdoblamiento asociado con la interacción entre el momento magnético (de espín y orbital) y el campo magnético externo.

Ahora bien, despreciando la susceptibilidad magnética asociada al paramagnetismo de Van Vleck y dado que previamente se realizó la sustracción de la susceptibilidad magnética del núcleo electrónico (constantes de Pascal), podemos asumir que el término de susceptibilidad magnética independiente de la temperatura queda exclusivamente en función del término de Pauli y de Landau, figura 34.

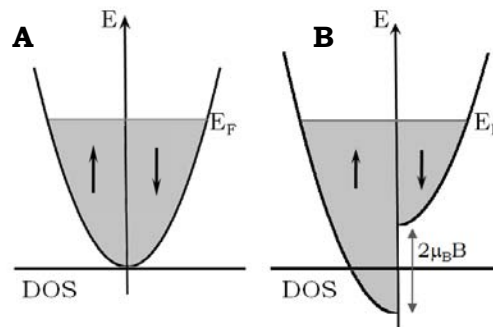


Figura 34. Efecto del campo magnético en la densidad de estados.

A) Esquematización de una banda energética para un electrón libre o gas de electrones en la que la distribución de electrones con espín $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ es equivalente. B) Variación en la distribución de electrones en una banda energética como respuesta al campo magnético externo.

El valor del paramagnetismo de Pauli puede calcularse a partir de considerar el valor del momento magnético asociado con el momento angular intrínseco de los electrones que se afecta por el campo magnético externo. Como puede observarse en la figura 34, existe un valor de energía de $2\mu_B B$ que resulta de la diferencia energética producida en las poblaciones

de espín por efecto del campo magnético; en dicho término, μ_B corresponde al valor del magnetón de Bohr y B el campo magnético aplicado. Por ello, el paramagnetismo de Pauli quedará expresado por $\chi^P = 2\mu_B^2 N(E_F)$ y el diamagnetismo de Landau por $\chi^L = -\chi^P/3$.

Una vez definidos los valores de χ^P y χ^L , podemos establecer las siguientes relaciones para determinar el valor de la densidad de estados a partir del valor de susceptibilidad magnética independiente de la temperatura. [Blundell S.; Peng J. L., *et. al.*]

$$\chi_0 = \chi^P + \chi^L = \chi^P - \frac{\chi^P}{3} = \frac{2\chi^P}{3} \Rightarrow \chi^P = \frac{3}{2}\chi_0$$

$$N(E_F) = \frac{\chi^P}{2\mu_B^2}$$

Con la intención de trabajar en el Sistema Internacional, es necesario realizar un conjunto de conversiones en las unidades para obtener la densidad de estados por eV·celda. El procedimiento se encuentra resumido en la tabla 10.

Tabla 10. Densidad de estados.

Composición	χ_0 (10^{-3})	χ_0 (10^{-6}) [†]	$N(E_F)$ (10^{17}) [‡]	$N(E_F)$ [§]
$\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$	(emu/fórmula·mol)	(emu/fórmula·g)	(1/J·fórmula)	(1/eV·celda)
0.0	5.93	9.727	6.869	0.879
0.1	5.04	8.378	5.838	0.747
0.2	4.70	7.920	5.444	0.696
0.3	4.41	7.534	5.108	0.653
0.4	4.37	7.570	5.062	0.647
0.5	1.18	2.073	4.633	0.593
0.6	3.43	6.113	3.973	0.508
0.7	3.06	5.533	3.544	0.453
0.8	1.98	3.633	2.293	0.293
0.9	1.37	2.552	1.587	0.203

[†] El término χ_0 se divide entre la masa fórmula.

[‡] Las unidades de la susceptibilidad magnética emu/g son equivalentes a J/T²·kg en el SI.

Se multiplica χ_0 , en unidades J/T²·kg·fórmula, por la densidad y el volumen de la celda unitaria.

[§] La densidad de estados, $N(E_F)$, se multiplica por el factor de conversión 1.6×10^{-19} J/eV y por el número de fórmulas por celda unitaria (8).

CONCLUSIONES

- Se consiguió obtener, a través de reacciones en estado sólido, una nueva serie de compuestos pertenecientes a la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ en el intervalo de composición de 0.0 a 0.9. Encontrándose el límite de solubilidad de Sr en éste sistema α -pirocloro.
- En términos estructurales, la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} no cambia la descripción cristalográfica del sistema cristalino α -pirocloro; sin embargo, se modifican las distancias y los ángulos de enlace al interior de la celda unitaria. Puntualmente, y con ayuda del análisis estructural de Rietveld, observamos que al modificar la subred cristalina anticristobalita, $(\text{Bi}/\text{Sr})_2\text{O}_2$, ocasiona que se acreciente el ángulo de enlace Ir-O1-Ir y disminuya la distancia de enlace Ir-O1. Este comportamiento está asociado con el aumento en el radio iónico del catión A ($\text{Bi}^{3+} = 1.3 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} = 1.4 \text{ \AA}$, en coordinación cúbica) y con la disminución de la carga formal en el sitio A (de Bi^{3+} a Sr^{2+}).
- Particularmente, el movimiento del O1 produce una importante distorsión en la esfera de coordinación de Ir la cual va de un antiprisma trigonal “achatado”, cuando $y < 0.5$, a un antiprisma trigonal “alargado”, $y > 0.5$, pasando por un arreglo octaédrico cuando $y \sim 0.5$. Cabe mencionar que el cambio en la coordinación de la especie magnética tiene repercusiones directas en las propiedades eléctricas y magnéticas de la solución sólida $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, pues como se discutió en la sección anterior, dichas propiedades dependen fuertemente del catión Ir y su entorno con O1.
- La posibilidad de un cambio en el estado de oxidación de Ir^{4+} como resultado de la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} , se investigó a través de la voltamperometría cíclica en estado sólido. Desafortunadamente, no se observó ninguna señal que indicara la presencia de Ir^{5+} pero fue posible establecer que el sistema es electroquímicamente irreversible.
- La conservación del carácter metálico resulta compatible con la deducción teórica establecida en función de los valores límites del tamaño del catión A (1.07 \AA) y el parámetro de red (10.25 \AA). De hecho, para los compuestos aquí estudiados, el parámetro de red obtenido a través del análisis de Rietveld resultó siempre superior a los 10.25 \AA . Observándose también, que la variación en la composición química modifica tanto el valor de la resistividad (para una temperatura fija) como la razón de cambio $\Delta\rho/\Delta T$.

- Desde el punto de vista estructural, el incremento de la resistividad conforme aumenta la concentración de Sr^{2+} es consecuencia de la pérdida en la periodicidad química, la cual, es inherente a la formación de la solución sólida. Por otra parte, el aumento en $\Delta\rho/\Delta T$, tiene razón en el hecho de que al acrecentarse la cantidad de Sr^{2+} el ángulo Ir-O1-Ir es mayor y la distancia de enlace Ir-O1 disminuye mejorándose el traslape de los orbitales de Ir y O1, favoreciéndose la movilidad de los electrones.
- El análisis de la estructura de bandas y la densidad de estados al nivel de Fermi nos permitió establecer que el incremento en el valor de la resistividad es función del aumento en el término fonónico de la subred anticristobalita; mientras que el aumento en $\Delta\rho/\Delta T$, se debe a la contribución de los orbitales $5d$ de Ir y $2p$ de O1 en el nivel de Fermi.
- En general, el comportamiento magnético observado no corresponde con el de un estado paramagnético del tipo Curie-Weiss pese a la ausencia de una transición magnética en el intervalo de temperatura explorado; ya que tanto el gráfico del inverso de la susceptibilidad magnética como el del producto de la susceptibilidad magnética y la temperatura, permiten apreciar la tendencia del sistema al acoplamiento antiferromagnético.
- La disminución en el valor de la susceptibilidad magnética puede residir en la oxidación de la especie magnética (Ir^{4+}) como consecuencia de la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} . Aun cuando la presencia de Ir^{5+} no fue demostrada mediante la voltamperometría cíclica, no queda del todo descartada su existencia, ya que si la coordinación de Ir es del tipo antiprisma trigonal, véase que la oxidación de Ir^{4+} ($S = 1/2$, $e_g^4 a_{1g}^1 e_g^0$) a Ir^{5+} ($S = 0$, $e_g^4 a_{1g}^0 e_g^0$) produciría una disminución en el número de especies magnéticamente activas, y con ello, en el valor de la susceptibilidad.
- La divergencia de la susceptibilidad magnética (en la región de alta temperatura) con el ajuste magnético Curie-Weiss, nos permitió establecer que la mejor descripción del comportamiento magnético se da cuando se consideran interacciones de intercambio antiferromagnéticas de corto alcance que modifican significativamente el paramagnetismo de Pauli.

- La constancia en el signo de la integral de intercambio, J , cuando se realiza el ajuste fenomenológico que toma en cuenta un orden de corto alcance en sistemas metálicos, nos permite concluir que los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq y \leq 0.9$) tienden al acoplamiento antiferromagnético, pero dada la distribución espacial de los Ir^{4+} , resulta inasequible dicho orden magnético. Por ello, todos los α -pirocloro analizados en este trabajo son magnéticamente frustrados por geometría.
- Las mediciones de susceptibilidad magnética AC no nos permiten discernir de entre los diferentes órdenes magnéticos que comúnmente se alcanzan por los sistemas α -pirocloro; es decir, no podemos afirmar que los compuestos $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$ deban ser descritos como hielos de espín o vidrios de espín. Por lo que creemos que la descripción magnética del sistema debe hacerse a través de un líquido de espín (paramagnetismo cooperativo). Sin embargo, para sustentar dicha aseveración debe profundizarse aún más en la física del magnetismo de estos sistemas.

REFERENCIAS

Aito N., Soda M., Kobayashi Y., Sato M.; "Spin-glass-like transition and Hall resistivity of $Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$ " *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 1226 - 1230.

Anderson P. W.; "Ordering and antiferromagnetism in ferrites" *Physical Review* **102** (1956) 1008 - 1013.

Anthony J. W., Bideaux R. A., Blach K. W., Nichols M. C., Handbook of Mineralogy. Halides, hydroxides, oxides Vol III. Mineral Data Publishing, U. S. A. (1997).

Ashcroft N. W., Mermin N. D., Solid State Physics Holt-Saunders International Editions, U. S. A. (1976).

Bain G. A., Berry J. F.; "Diamagnetic corrections and Pascal's constants" *Journal of Chemical Education* **85** (2008) 532 - 536.

Barker W. W., White P. S., Knop O.; "Pyrochlore. X. Madelung energies of pyrochlores and defect fluorites" *Canadian Journal of Chemistry* **54** (1976) 2316 - 2334.

Bernal J. D., Fowler R. H.; "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions" *Journal of Chemical Physics* **1** (1933) 515 - 548.

Binder K., Young A. P.; "Spin glasses: experimental facts, theoretical concepts, and open questions" *Reviews of Modern Physics* **58** (1986) 801 - 976.

Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J., WIEN2k, An augmented plane waves plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Austria (2001).

Blundell S., Magnetism in condensed matter. Oxford University Press Inc., U. S. A. (2001).

Bordet P., Gerald I., Marty K., Ibanez A., Robert J., Simonet V., Canals B., Ballou R., Lejay P.; “Magnetic frustration on a kagomé lattice in $R_3Ga_5SiO_{14}$ langasites with $R = Nd, Pr$ ” *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) 5147 – 5153.

Bramwell S. T., Gingras M. J. P.; “Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials” *Science* **294** (2001) 1495 – 1501.

Broholm C., Aeppli G., Espinosa G. P., Cooper A. S.; “Antiferromagnetic fluctuations and short-range order in a kagomé lattice” *Physical Review Letters* **65** (1990) 3173 – 3176.

Buschow K. H. J., De Boer F. R., Physics of magnetism and magnetic materials. Kluwer Academy Publishers, U. S. A. (2003).

Canals B., Lacroix C.; “Quantum spin liquid: The Heisenberg antiferromagnet on the three-dimensional pyrochlore lattice” *Physical Review* **B 61** (2000) 1149 -1159.

Cornelius A. L., Gardner J. S.; “Short-range magnetic interaction in the spin-ice compound $Ho_2Ti_2O_7$ ” *Physical Review* **B 64** (2001) 060406-1 – 060406-3.

Cosio-Castaneda C., Tavizon G., Baeza A., de la Mora P., Escudero R.; “Structure and magnetic properties of the weak ferromagnet $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ ” *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 446210-1 - 446210-13.

Cox P. A., Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties. Oxford Science Publications, U. S. A. (1992).

Dai D., Whangbo M.-H.; “Classical spin and quantum-mechanical descriptions of geometric spin frustration” *Journal of Chemical Physics* **121** (2004) 672 – 680.

De la Mora P., Castro M., Tavizon G.; “Anisotropic normal-state properties of the MgB_2 superconductor” *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 965 – 978.

Del Maestro A., Gingras M. J. P.; “Low-temperature specific heat and possible gap to magnetic excitations in the Heisenberg pyrochlore antiferromagnet $Gd_2Sn_2O_7$ ” *Physical Review* **B 76** (2007) 064418-1 - 064418-11.

Dunsiger S. R., Kiefl R. F., Chow K. H., Gaulin B. D., Gingras M. J. P., Greedan J. E., Keren A., Kojima K., Luke G. M., MacFarlane W. A., Raju N. P., Sonier J. E., Uemura Y. J., Wu W. D.; “Muon spin relaxation investigation of the spin dynamics of geometrically frustrated antiferromagnets $Y_2Mo_2O_7$ and $Tb_2Mo_2O_7$ ” *Physical Review* **B 54** (1996) 9019 - 9022.

Ebisu S., Komatsu T., Wada N., Hashiguchi T., Kichambare P., Nagata S.; “Extremely large short-range order in an antiferromagnet Li_2CuO_2 ” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59** (1998) 1407 - 1416.

Fennell T., Deen P. P., Wildes A. R., Schmalzl K., Prabhakaran D., Boothroyd A. T., Aldus R. J., McMorrow D. F., Bramwell S. T.; “Magnetic Coulomb phase in the spin ice $Ho_2Ti_2O_7$ ” *Science* **326** (2009) 415 - 417.

Ferey G., DePape R., LeBlanc M., Pannetier J.; “Ordered magnetic frustration. VII. Crystal and magnetic structures of the pyrochlore form FeF_3 between 2.5-K and 25-K from powder neutron-diffraction. Comparison with the other varieties of FeF_3 ” *Revue de Chimie Minerale* **23** (1986) 474 - 484.

Field M., Kennedy B. J., Hunter B. A.; “Structural studies of the metal-nonmetal transition in Ru pyrochlore” *Journal of Solid State Chemistry* **151** (2000) 25 - 30.

Foo M. L., Wang Y., Watauchi S., Zandbergen H. W., He T., Cava R. J., Ong N. P.; “Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered Na_xCoO_2 ” *Physical Review Letters* **92** (2004) 247001-1 - 247001-4.

Elhajal M., Canals B., Sunyer R., Lacroix C.; “Ordering in the pyrochlore antiferromagnet due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions” *Physical Review* **B 71** (2005) 094420-1 - 094420-8.

Fawcett E., Alberts H. L., Galkin V. Y., Noarkes D. R., Yakhmi J. V.; “Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys” *Reviews of Modern Physics* **66** (1994) 25 - 127.

Fazekas P., Anderson P. W.; “On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet” *Philosophical Magazine* **30** (1974) 423 - 440.

Fukaya A., Fudamoto Y., Gat I. M., Ito T., Larkin M. I., Savici A. T., Uemura Y. J., Kyriakou P. P., Luke G. M., Rovers M. T., Kojima K. M., Keren A., Hanawa M., Hiroi Z.; “Muon spin relaxation and susceptibility studies of the pure and diluted spin $\frac{1}{2}$ kagomé-like lattice system $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)2\text{H}_2\text{O}$ ” *Physical Review Letters* **91** (2003) 207603-1 - 207603-4.

Fukazawa H., Maeno Y.; “Filling control of the pyrochlore oxide $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ” *Journal of the Physical Society of Japan* **71** (2002) 2578 - 2579.

Gardner J. S., Dunsiger S. R., Gaulin B. D., Gingras M. J. P., Greedan J. E., Kiefl R. F., Lumsden M. D., MacFarlane W. A., Raju N. P., Sonier J. E., Swainson I., Tun Z.; “Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review Letters* **82** (1999) 1012 - 1015.

Gerward L., Olsen J. S., Steenstrup S., Malinowski M., Åsbrink S., Waskowska A.; “X-ray diffraction investigations of CaF_2 at high pressure” *Journal of Applied Crystallography* **25** (1992) 578 - 581.

Getzlaff M. Fundamentals of magnetism. Springer, U. S. A. (2007).

Goodenough J. B. Magnetism and the chemical bond. John Wiley & Sons, U. S. A. (1963).

Greedan J. E.; “Geometrically frustrated magnetic materials” *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 37 – 57.

Greedan J. E., Sato M., Yan X., Razavi F. S.; “Spin-glass-like behavior in $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, a concentrated, crystalline system with negligible apparent disorder” *Solid State Communications* **59** (1986) 895 – 897.

Hahn T., International tables for crystallography. Vol A. D. Reidel Publishing Company, U. S. A. (1983).

Harris M.; “The eternal triangle” *Nature* **456** (2008) 886 – 887.

Harris M. J., Bramwell S. T., McMorrow D. F., Zeiske T., Godfrey K. W.; “Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review Letters* **79** (1997) 2554 – 2557.

Hennion B., Hennion M., Mirebeau I., Alba M.; “Spin-wave anomalies in reentrant spin-glasses of $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ alloys” *Physical Review* **B 51** (1995) 8204 – 8210.

Hodges J. A., Bonville P., Forget A., Yaouanc A., Dalmas de Réotier P., André G., Rams M., Królas K., Ritter C., Gubbens P. C. M., Kaiser C. T., King P. J. C., Baines C.; “First-order transition in the spin dynamics of geometrically frustrated $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review Letters* **88** (2002) 077204-1 – 077204-4.

Hoffmann R., Solid and surface: A Chemist’s view of bonding in extended structures. Wiley-VCH, U. S. A. (1988).

Huang K., Statistical mechanics. John Wiley & Sons, U. S. A. (1987).

Hummel R. E., Electronic properties of materials. Springer/Verlag, U. S. A. (1992).

Hurd C. M.; “Varieties of magnetic order in solids” *Contemporary Physics* **23** (1982) 469 – 493.

Isakov S. V., Moessner R., Sondhi S. L.; “Why spin ice obeys the ice rule” *Physical Review Letters* **95** (2005) 217201-1 – 217201-4.

Ismunandar, Kennedy B. J., Hunter B. A.; “Observations on pyrochlore oxide structures” *Materials Research Bulletin* **34** (1999) 1263 - 1274.

Jiles D., Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman & Hall/CRC, U. S. A. (1998).

Joyce G. S.; “Classical Heisenberg model” *Physical Review* **155** (1966) 478 – 491.

Kalcher K.; “Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis” *Electroanalysis* **2** (2005) 419 - 433.

Kennedy B. J.; "Oxygen vacancies in pyrochlore oxides: Powder neutron diffraction study of $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$ and $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ " *Journal of Solid State Chemistry* **123** (1996) 14 – 20.

Kittel C., Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, U. S. A. (1996).

Koo H.-J., Whangbo M.-H, Kennedy B. J.; "Similarities and differences in the structural and electronic properties of ruthenium and iridium pyrochlores $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_{7-y}$ (M = Ru, Ir)" *Journal of Solid State Chemistry* **136** (1998) 269 - 273.

Kosterlitz J. M.; "The critical properties of the two-dimensional XY model" *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** (1974) 1046 – 1060.

Lago J., Lancaster T., Blundell S. J., Bramwell S. T., Pratt F. L., Shirai M., Baines C.; "Magnetic ordering and dynamics in the XY pyrochlore antiferromagnet: a muon-spin relaxation study of $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ " *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 979 – 988.

Laugier J., Bochu B. *CELREF program part of the LMGP suite for windows*, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'École Supérieure de Physique de Grenoble, France.

Larson A. C., Von Dreele R. B. *General structure analysis system (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.

Lee S.-H., Broholm C., Collins M. F., Heller L., Ramirez A. P., Kloc Ch., Bucher E., Erwin R. W., Lacey N.; "Less than 50% sublattice polarization in an insulating $S = 3/2$ kagomé antiferromagnet at $T \approx 0$ " *Physical Review* **B 56** (1997) 8091 – 8097.

Li Y.-Y.; "Application of the Bethe-Weiss method to the theory of antiferromagnetism" *Physical Review* **84** (1951) 721 – 730.

Lide D. R., Handbook of chemistry and physics. 71st edition. CRC press, U. S. A. (1990).

Machida Y., Nakatsuji S., Tonomura H., Tayama T., Sakakibara T., Van Duijn J., Broholm C., Maeno Y.; “Crystalline electric field levels and magnetic properties of the metallic pyrochlore compound $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 1435 - 1437.

Madelung O., Introduction to Solid State. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania (1981).

Martien D., Introduction to: AC susceptibility. Applications notes. Quantum Design, U. S. A. (2000).

Matsubara T., The structure and properties of matter. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania (1982).

Matsuhira K., Hinatsu Y., Tenya K., Amitsuka H., Sakakibara T.; “Low-temperature magnetic properties of pyrochlore stannates” *Journal of the Physical Society of Japan* **71** (2002) 1576 - 1582.

Mila F.; “Quantum spin liquids” *European Journal of Physics* **21** (2000) 499 - 510.

Mirebeau I., Goncharenko I.; “Spin liquid and spin ice under high pressure: a neutron study of $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R = Tb, Ho)” *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** (2004) S653 – S663.

Miyoshi K., Yamashita T., Fujiwara K., Takeuchi J.; “Magnetic and transport properties of pyrochlore oxide $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ single crystals” *Physica B: Condensed Matter* **312-313** (2002) 706 - 707.

Mohn P., Magnetism in the solid state. An introduction. Springer, U. S. A. (2003).

Moessner R.; “Magnets with strong geometric frustration” *Canadian Journal of Physics* **79** (2001) 1283 – 1294.

Moessner R., Chalker J. T.; “Low-temperature properties of classical geometrically frustrated antiferromagnets” *Physical Review* **B 58** (1998) 12049 – 12062.

Nakano T., Oda M., Manabe C., Momono N., Miura Y., Ido M.; “Magnetic properties and electronic conduction of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ” *Physical Review* **B 49** (1994) 16000 – 16008.

Nakatsuji S., Machida Y., Maeno Y., Tayama T., Sakakibara T., van Duijn J., Balicas L., Millican J. N., Macaluso R. T., Chan J. Y.; “Metallic spin-liquid behavior of the geometrically frustrated Kondo lattice $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review Letters* **96** (2006) 087204-1 – 087204-4.

Obradors X., Labarta A., Isalgué A., Tejada J.; “Magnetic frustration and lattice dimensionality in $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ ” *Solid State Communications* **65** (1988) 189 – 192.

Opechowski W.; “Über die temperaturabhängigkeit der magnetisierung eines ferromagnetikums bei tiefen temperaturen” *Physica* **4** (1937) 715 – 722.

Pauling L. “The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement” *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935) 2680 – 2684.

Pauling L., Bright Wilson E. Jr., Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry Dover Publications U. S. A. (1963)

Peng J. L., Klavins P., Shelton R. N., Radousky H. B., Hahn P. A., Bernardez L.; “Upper critical field and normal-state properties of single-phase $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds” *Physical Review* **B 40** (1989) 4517 - 4526.

Perrault G.; “La composition chimique et la structure cristalline du pyrochlore d’Oka, P.Q.” *The Canadian Mineralogist* **9** (1968) 383 - 402.

Petrenko O. A., Lees M. R., Balakishnan G.; “Magnetization process in the spin-ice compound $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review* **B 68** (2003) 012406-1 - 012406-2.

Pirzada M., Grimes R. W., Maguire J. F.; “Incorporation of divalent ions in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlores” *Solid State Ionics* **161** (2003) 81 – 91.

Poole A., Wills A. S., Lelièvre-Berna E.; “Magnetic ordering in the XY pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a spherical neutron polarimetry study” *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 452201-1 - 446210-6.

Ramirez A. P.; “Strongly geometrically frustrated magnets” *Annual Review of Materials Science* **24** (1994) 453 – 480.

Raju N. P., Dion M., Gingras M. J. P., Mason T. E., Greedan J. E.; “Transition to long range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore antiferromagnetic $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” *Physical Review* **B 59** (1999) 14489 – 14498.

Reading J., Gordeev S., Weller M. T.; “The synthesis, structure and properties of $\text{Hg}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ” *Journal of Materials Chemistry* **12** (2002) 646 - 650.

Reimers J. N.; “Absence of long-range order in a three-dimensional geometrically frustrated antiferromagnet” *Physical Review* **B 45** (1992) 7287 – 7294.

Rogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W., Gillson J. L.; “Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures” *Inorganic Chemistry* **8** (1969) 841 - 849.

Rousseau J. J., Basic crystallography. John Wiley & Sons, U. S. A. (1998).

Rushbrooke G. S., Wood P. J.; “On the Curie points and high temperature susceptibilities of Heisenberg model ferromagnetics” *Molecular Physics* **1** (1958) 257 – 283.

Saes M., Raju N. P., Greedan J. E.; “Structure and magnetism in CrTa_2O_6 : a trirutile oxide based on Cr^{2+} ” *Journal of Solid State Chemistry* **140** (1998) 7 – 13.

Sakai H., Ohno H., Oba N., Kato M., Yoshimura K.; “Synthesis and physical properties of pyrochlore iridium oxides $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ ” *Physica* **B 329 – 333** (2003) 1038 – 1039.

Shannon N., “Mixed valence on a pyrochlore lattice – LiV_2O_4 as a geometrically frustrated magnet” *The European Physical Journal* **B 27** (2002) 527 – 540.

- Shannon R. D.; "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallographica* **A 32** (1976) 751 - 767.
- Shaplygin I. S., Varlamov N. V.; "Compounds and solid solutions in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-IrO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-IrO}_2$ " *Inorganic Materials* **30** (1994) 1478-1480.
- Shastry B. S.; "Spin ice and other frustrated magnets on the pyrochlore lattice" *Physica* **B 329-333** (2003) 1024 - 1027.
- Singh R. S., Medicherla V. R. R., Maiti K., Sampathkumaran E. V.; "Evidence for strong 5d electron correlations in the $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ studied using high-resolution photoemission spectroscopy" *Physical Review* **B 77** (2008) 201102-1 - 201102-4.
- Skomski R., Simple models of magnetism. Oxford University Press Inc., U. S. A. (2008).
- Soda M., Aito N., Kurahashi Y., Kobayashi Y., Sato M.; "Transport, thermal and magnetic properties of pyrochlore oxides $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ir}_2\text{O}_7$ " *Physica* **B 329-333** (2003) 1071 - 1073.
- Snyder J., Slusky J. S., Cava R. J., Schiffer P.; "How spin ice freezes" *Nature* **413** (2001) 48 - 51.
- Spaldin N., Magnetic Materials. Fundamentals and device applications. Cambridge University Press, United Kingdom (2003).
- Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V.; "Oxide pyrochlores - a review" *Progress in Solid State Chemistry* **15** (1983) 55 - 143.
- Sutton A. P., Electronic structure of materials. Oxford Science Publications, U. S. A. (1993).
- Takeda T., Kanno R., Kawamoto Y., Takano M., Izumi F., Sleight A. W., Hewat A. W.; "Structure-property relationships in pyrochlores: low temperature structure of $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.00$ and 0.05)" *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 215 - 222.
- Taguchi Y., Tokura Y.; "Magnetotransport phenomena in a metallic ferromagnet on the verge of Mott transition: $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ " *Physical Review* **B 60** (1999) 10280 - 10283.

- Taniguchi T., Munenaka T., Sato H.; “Spin glass behavior in metallic pyrochlore ruthenate $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ” *Journal of Physics: Conference Series* **145** (2009) 012017-1 – 012017-4.
- ten Kortenaar M. V., Vente J. F., Ijdo D. J. W., Müller S., Kötz R.; “Oxygen evolution and reduction on Iridium oxide compounds” *Journal of Power Sources* **56** (1995) 51 – 60.
- Toby B. H. “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS” *Journal of Applied Crystallography* **34** (2001) 210 - 213.
- Toulouse G.; “Theory of frustration effect in spin-glasses” *Communications on Physics* **2** (1977) 115 – 119.
- Vaknin D., Miller L. L., Zarestky L.; “Stacking of the squared-lattice antiferromagnetic planes in $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ” *Physical Review B* **56** (1997) 8351 – 8359.
- Villain J.; “Insulating spin glasses” *Zeitschrift für Physik* **B 33** (1979) 31 – 42.
- Wannier G. H., “Antiferromagnetism. The triangular Ising net” *Physical Review* **79** (1950) 357 – 364.
- Yamamoto T., Kanno R., Takeda Y., Yamamoto O., Kawamoto Y., Takano M.; “Crystal structure and metal-semiconductor transition of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlores (Ln = Pr-Lu)” *Journal of Solid State Chemistry* **109** (1994) 372 - 383.
- Yanagishima D., Maeno Y.; “Metal-nonmetal changeover in pyrochlore iridates” *Journal of the Physical Society of Japan* **70** (2001) 2880 - 2883.
- Yoshii S., Sato M.; “Studies on metal-insulator transition of pyrochlore compound $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ” *Journal of the Physical Society of Japan* **68** (1999) 3034 – 3040.
- Zhang G. M., Su Y. H., Lu Z. Y., Weng Z. Y., Lee D. H., Xiang T.; “Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron-pnictides” *Europhysics Letters* **86** (2009) 37006-1 – 37006-6.

Zhou H. D., Wiebe C. R., Harter A., Dalal N. S., Gardner J. S.; “Unconventional spin glass behavior in the cubic pyrochlore $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ” *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2009) 325201-1 - 325201-5.

Zouari S., Ballou R., Cheikhrouhou A., Strobel P.; “Structural and magnetic properties of the $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore solid solution ($0 \leq x \leq 2$)” *Journal of Alloys and Compounds* **476** (2009) 43 - 48.