



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

*“ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y
MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS TIPO PIROCLORO $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ Y
 $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ ”*

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

PRESENTA
M. en C. CASTRO ESPINOSA AMARANTA ANAI

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

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. MORALES LEAL FRANCISCO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

DR. ARENAS ALATORRE JESÚS ÁNGEL
INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice general

Lista de figuras	III
Lista de tablas	VIII
Agradecimientos	IX
Resumen	XI
Abstract	XIII
1. Introducción	1
2. Teoría	5
2.1. Difracción de rayos X	5
2.1.1. Método de Rietveld	7
2.2. Principios de la espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X	9
2.3. Resistencia eléctrica	11
2.4. Magnetismo	16
2.4.1. Paramagnetismo	18
2.4.2. Ferromagnetismo	20
2.4.3. Antiferromagnetismo	21
3. Sistema tipo pirocloro $A_2B_2O_7$	24
3.1. Estructura cristalina de los pirocloros tipo $A_2B_2O_7$	24
3.2. Propiedades eléctricas y magnéticas	27
3.3. Propiedades electrónicas	34

4. Metodología experimental	37
4.1. Síntesis del compuesto tipo pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$	37
4.2. Caracterización estructural	40
4.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	41
4.4. Mediciones de resistencia eléctrica a baja temperatura	42
4.5. Medidas de magnetización	43
5. Resultados y discusión	45
5.1. Sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$	45
5.1.1. Difracción de rayos X	45
5.1.2. Mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	50
5.1.3. Mediciones de resistencia eléctrica a baja temperatura	54
5.1.4. Mediciones de magnetización en función de la temperatura	60
5.2. Sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . .	68
5.2.1. Difracción de rayos X	68
5.2.2. Mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	75
5.2.3. Propiedades de resistencia eléctrica a baja temperatura	81
5.2.4. Mediciones de magnetización en función de la temperatura	86
6. Conclusiones	93
A. Refinamientos Rietveld	96
B. Artículo de investigación	102
Referencias	110

Índice de figuras

1.1. Configuraciones de espines idénticamente frustrados en una red de triángulos equiláteros.	3
2.1. Desdoblamiento de orbitales debido al acoplamiento espín-orbita.	10
2.2. Función de Langevin. Para valores pequeños de y , $L(y) \approx y/3$ como lo indica la línea punteada [22].	19
2.3. Ordenamiento de los iones magnéticos en una red antiferromagnética [20].	21
2.4. Dependencia de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material antiferromagnético [20].	22
3.1. Estructura cristalina del pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$. Vista a lo largo del eje c	25
3.2. Coordinación de los átomos (a) tipo A y (b) tipo B en el pirocloro $A_2B_2O_6O'$	26
3.3. Calor específico en función de la temperatura correspondiente al $Y_2Ru_2O_7$ y $RE_2Ru_2O_7$ con $RE = Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd$ y Pr [36].	28
3.4. (a) Dependencia de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura así como su inverso correspondientes al $Gd_2Ru_2O_7$. La línea recta corresponde a un ajuste de los datos a la ley de Curie Weiss. (b) Calor específico en función de la temperatura. (c) Calor específico magnético dividido entre la temperatura en función de la temperatura. La línea representa el cambio en la entropía magnética [36].	29
3.5. Resistividad eléctrica en función de la temperatura correspondiente al $Nd_2Mo_2O_7$, $Sm_2Mo_2O_7$ y $Gd_2Mo_2O_7$	31
3.6. Dependencia del logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura de los compuestos $Y_2Mo_2O_7$ y $Tb_2Mo_2O_7$. En el inset se muestra un acercamiento en un intervalo de temperatura de 200-67 K [13].	32
3.7. Dependencia del logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura del compuesto $(La_{0.3}Y_{0.7})_2Mo_2O_7$ [13].	32

3.8.	Dependencia de la resistividad eléctrica en función de la temperatura del $Y_{2-x}Zn_xRu_2O_7$ para $x = 0.00$ (círculos) y $x = 0.15$ (triángulos). En el recuadro se muestran los mismos datos en una escala logarítmica en función del inverso de la temperatura [45].	34
3.9.	Espectro de XPS del Ru $3d$ correspondiente a los compuestos $Hg_2Ru_2O_7$ y RuO_2 medidos a temperatura ambiente [48].	35
3.10.	Espectro de alta resolución del Ru $3p_{3/2}$ deconvolucionado suponiendo dos estados de valencia para el Ru: $4+$ y $5+$, el ajuste en azul se realizó para el Ru^{4+} y el amarillo para el Ru^{5+} . La línea roja corresponde a la suma de las dos contribuciones [45].	35
4.1.	Mufla marca FELISA con un intervalo de operación de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y resolución de $1\text{ }^\circ\text{C}$.	39
4.2.	Difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000.	40
4.3.	Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X.	41
4.4.	Sistema para la caracterización eléctrica. Physical Properties Measurement System Model Dyna-Cool (Quantum Design).	42
4.5.	Sistema de medición de propiedades magnéticas. Quantum Design modelo MPMS-3.	43
5.1.	Patrones de difracción de las muestras $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . En el recuadro superior se muestra un corrimiento hacia ángulos mayores de la reflexión correspondiente al plano (222).	46
5.2.	Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.9}Co_{0.1}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción de rayos X mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color azul. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $Gd_2Ru_2O_7$. En el recuadro superior se muestra el parámetro de red, a , en función del contenido de Co (x).	47
5.3.	Espectro total de fotoelectrones correspondiente al $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$	50
5.4.	Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital $3d$ del Ru. La notación Sat corresponde a los satélites asociados al Ru.	51
5.5.	Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital $3d$ del Gd.	52
5.6.	Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital $1s$ del O.	53
5.7.	Banda de valencia obtenida a través de medidas de XPS para las muestras $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. En el recuadro superior se muestra la banda de valencia en un intervalo de 0.5 a -0.5 eV.	55
5.8.	Curvas normalizadas de resistencia eléctrica a 300 K en función de la temperatura correspondientes a las muestras policristalinas de $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$	56
5.9.	Variación del $\ln R$ en función del inverso de la temperatura (T^{-1}). La línea morada corresponde al ajuste realizado a la ecuación tipo Arrhenius en el intervalo de 0.0033 K^{-1} (300 K) a 0.005 K^{-1} (200 K).	57
5.10.	Ajuste de las curvas del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura en el intervalo de 0.0033 K^{-1} (300 K) a 0.005 K^{-1} (200 K).	58

5.11. Logaritmo de la resistencia en función de la temperatura del sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Las curvas son ajustadas a la ecuación VRH (Ecuación 2.23) en el intervalo de 200-60 K.	59
5.12. Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC en el intervalo de temperatura de 2-75 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_2O_7$	61
5.13. Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC medidos de 2-300 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe para el sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4	63
5.14. Curvas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura obtenidas del modo ZFC para los compuestos tipo pirocloro $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$	64
5.15. Comparación del momento magnético efectivo experimental y momento magnético efectivo teórico en función del contenido de Co. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.	65
5.16. Acercamiento de 2 a 200 K del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La línea morada representa el ajuste realizado a la ecuación de Curie-Weiss con un término adicional independiente de la temperatura en el intervalo de 150-300 K.	66
5.17. Curvas de χT vs T correspondientes al sistema impurificado con Co obtenidas del modo FC.	67
5.18. Patrones de difracción de las muestras $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En el recuadro superior se muestra un corrimiento hacia ángulos menores de la reflexión correspondiente al plano (222).	69
5.19. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.8}Mo_{0.2}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra en la parte inferior de color negro. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg.	70
5.20. Parámetro de red a (eje vertical izquierdo), y el cociente $r_{Gd}/r_{(1-x)Ru+xMo}$ (eje vertical derecho) en función del contenido de molibdeno.	71
5.21. Espectro total (survey) después de erosionar con iones de Ar^+ la superficie de las pastillas de $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400	76
5.22. Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Gd.	77
5.23. Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Ru. La gaussiana en rayado corresponde a una contribución asociada a una fase identificada como NaCN.	78
5.24. Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Mo.	79
5.25. Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $1s$ del O. La gaussiana en rayado corresponde a una contribución asociada a una fase identificada como grupo OH.	79
5.26. Banda de valencia de las muestras de $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En el recuadro superior se muestra la banda de valencia en un intervalo de -0.5 a 0.5 eV.	80
5.27. Resistencia normalizada a 300K en función de la temperatura para las muestras $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400	81
5.28. Variación del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura. En la región de 300 a 200 K se muestra el ajuste de estas curvas (líneas verdes) a la ecuación de Arrhenius.	82

5.29. Ajuste de las curvas del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura dentro del intervalo de 300 a 200 K.	83
5.30. Curvas del logaritmo de la resistencia en función de la temperatura del sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . Las curvas son ajustadas a la ecuación VRH en el intervalo de 200-60 K.	85
5.31. Curvas de susceptibilidad molar en función de la temperatura obtenidas del modo ZFC del sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400	86
5.32. Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC medidos de 2-300 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe para el sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400	88
5.33. Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La línea morada representa el ajuste realizado a la ecuación de Curie-Weiss modificada en el intervalo de 150 a 300 K.	89
5.34. Momento magnético efectivo experimental y teórico en función del contenido de Mo. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.	90
5.35. Curvas de χT vs T para el sistema dopado con Mo obtenidas en el modo FC.	91
A.1. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	97
A.2. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.8}Co_{0.2}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	97
A.3. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.7}Co_{0.3}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	98
A.4. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.6}Co_{0.4}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	98
A.5. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.975}Mo_{0.025}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	99
A.6. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.85}Mo_{0.15}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	99

A.7. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	100
A.8. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_{1.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	100
A.9. Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.	101

Índice de tablas

1.1.	Aplicaciones de los compuestos tipo pirocloro.	2
3.1.	Propiedades eléctricas y magnéticas del algunos pirocloros a base de Ru.	27
5.2.	Energía de activación de las muestras realizadas con Co obtenidas en el intervalo de 300-200 K a través del modelo de Arrhenius.	59
5.3.	Parámetros obtenidos a través del ajuste de curvas en el intervalo de 200K-60 K por medio del modelo VRH.	60
5.4.	Parámetros magnéticos, χ_0 (emu K mol ⁻¹), Constante de Curie C (emu K/mol), temperatura de Curie -Weiss θ_{CW} (K), momento magnético efectivo experimental $\mu_{\text{eff EXP}}$ (μ_B), momento magnético efectivo teórico $\mu_{\text{eff TEO}}$ (μ_B).	62
5.5.	Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld sobre los patrones de difracción de rayos X correspondientes al sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 a 295 K. Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$. Posiciones atómicas: Gd:16d (1/2, 1/2, 1/2); Ru: 16c (0, 0, 0); O(1): 48f (x, 1/8, 1/8); O(2): 8b (3/8, 3/8, 3/8); N corresponde al factor de ocupación.	73
5.6.	Datos de la suma de valencia del enlace para $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En unidades u.v. (unidades de valencia).	75
5.7.	Energía de activación obtenida en el intervalo 300-200 K a través del modelo de Arrhenius.	83
5.8.	Parámetros obtenidos a través del ajuste de curvas en el intervalo de 200K a 60 K por medio del modelo VRH.	85
5.9.	Parámetros magnéticos, χ_0 (emu K mol ⁻¹), Constante de Curie C (emu K/mol), temperatura de Curie -Weiss θ_{CW} (K), momento magnético efectivo experimental $\mu_{\text{eff EXP}}$ (μ_B), momento magnético efectivo teórico $\mu_{\text{eff TEO}}$ (μ_B).	87

Agradecimientos

A mis padres por todo el apoyo brindado no sólo en este proyecto sino en todo lo que he realizado. A mis hermanos por todos los buenos momentos que hemos pasado. A ustedes les debo lo que soy.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero mi más sincero agradecimiento por aceptar ser mi tutor principal, por brindarme un espacio donde trabajar, por todos los consejos y enseñanzas, tiempo y apoyo brindado.

Al Dr. Francisco Morales Leal por todas las enseñanzas y consejos que me brindo de manera incondicional desde la maestría, así como por la revisión y discusión de mi trabajo.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre por facilitarme el uso del magnetómetro y por formar parte del comité tutor.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo y al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por permitirme el uso de sus equipos y por la asesoría brindada para la obtención de las medidas eléctricas.

De manera muy especial a Oscar Olicón por todo el apoyo otorgado, por ayudarme en el análisis de la parte magnética, en el análisis de datos, por la asesoría brindada en \LaTeX y por haberme alentado durante todo este tiempo. Lo logramos juntos, con mucho cariño gracias.

A CONACYT por la beca otorgada. A la UNAM y al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme el uso de sus instalaciones y equipo. Al proyecto DGAPA-UNAM IN109718/30.

A los miembros del jurado el cual estuvo conformado por: la Dra. Elizabeth Chavira

Martínez, el Dr. Eduardo Verdín López, el Dr. Martín Romero Martínez y el Dr. Radamés Reynoso Manríquez, por su paciencia en la revisión del documento y por sus valiosas observaciones realizadas.

Al Fís. Lazaro Huerta por el apoyo en las medidas de XPS. A Caín González Sánchez por el apoyo y soporte técnico en el equipo de computo. A la M. en C. Adriana Tejeda por el apoyo en el equipo de rayos X.

Resumen

En la presente investigación se reporta el estudio del efecto de la sustitución de Gd por Co y de Ru por Mo, en el compuesto pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, sobre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas, eléctricas y magnéticas.

En este estudio se sintetizaron los compuestos de $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 por el método de sales fundidas. Las muestras fueron estudiadas a través de difracción de rayos X empleando el método de Rietveld, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, medidas de resistencia eléctrica y medidas de magnetización.

La caracterización estructural muestra que para el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ el parámetro de red a , disminuye con el contenido de Co, como consecuencia la longitud de enlace Ru–O disminuye y el ángulo Ru–O–Ru aumenta. Estos cambios inducen una valencia mixta en el Ru la cual es detectada a través de medidas de XPS. El análisis del orbital $3d$ del Ru muestra que se puede ajustar si se asume una contribución de dos estados químicos diferentes los cuales se localizan a 280.7 y 281.0 eV, que corresponden al Ru^{4+} y Ru^{5+} respectivamente. Estudios de la banda de valencia obtenidos cerca de 0.0 eV muestran un incremento en la intensidad debido al traslape de los estados $3d$ y $4d$ del cobalto

y rutenio respectivamente, lo cual sugiere un incremento en la $N(E_F)$, en este caso asociado a la sustitución del ion Gd^{3+} por el ion Co^{2+} .

Por otra parte, estudios de difracción de rayos X en el sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 muestran que el parámetro de red, a , se incrementa con el contenido de Mo; lo que origina una disminución en la longitud de enlace Ru-O y un incremento en el ángulo de enlace Ru-O-Ru. A diferencia del sistema previamente descrito, el estudio de XPS no muestra cambios en la valencia del Ru, ésta se mantiene como $4+$. Estudios de la banda de valencia muestran un incremento a $0.0 eV$ lo cual podemos asociar con el carácter metálico del $Gd_2Mo_2O_7$.

A partir de las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura se observa que estos dos sistemas presentan un comportamiento tipo semiconductor, el cual puede ser explicado a través de dos mecanismos de transporte eléctrico. En la región de temperatura de 300 a 200 K el mecanismo de transporte es el de portadores térmicamente activados. En esta región la energía de activación obtenida a través de un ajuste lineal empleando una ecuación tipo Arrhenius disminuye; mientras que en el intervalo de 200 a 60 K el transporte es gobernado por el modelo de rango variable de salto.

En el estudio del comportamiento magnético también se consideraron dos modelos; para el $Gd_2Ru_2O_7$, el inverso de la susceptibilidad magnética molar se ajustó empleando la ecuación de Curie-Weiss. Mientras que para las muestras realizadas sustituyendo Co y Mo se empleó la ecuación de Curie-Weiss modificada. Los parámetros magnéticos obtenidos fueron: el término independiente de la temperatura, χ_0 , la constante de Curie, C , la temperatura de Curie -Weiss, θ_{CW} , el momento magnético efectivo experimental, $\mu_{eff EXP}$ y el momento magnético efectivo teórico, $\mu_{eff TEO}$. Con lo cual podemos clasificar los sistemas como materiales antiferromagnéticos debido a la presencia de una temperatura de Curie-Weiss negativa.

Abstract

In this work, we report the study of the effect of Co and Mo substitution on the Gd and Ru sites, in the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore compound, on the crystal structure, electronic, electric and magnetic properties.

The samples of the compounds $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4 and $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ with $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ and 0.400 were synthesized by the molten salt method. The samples were studied by X-ray diffraction using the Rietveld refinement method, X-ray photoelectron spectroscopy, electrical resistivity and magnetic measurements.

The structural characterization reveals that for the $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ system, the lattice parameter a decreases as the Co content increases, in consequence the Ru–O bond length decreases while the Ru–O–Ru bond angle increases. These changes induce a mixed valence in the ruthenium ion which is detected by XPS measurements. The analysis of the Ru $3d$ orbital shows that it could be fitted assuming the contribution of two different chemical states localized at 280.7 and 281.6 eV, which corresponds to Ru^{4+} and Ru^{5+} .

The study of the valence band spectra measured near 0.0 eV show an increase in the intensity due to the overlap of the Co 3*d* and Ru 4*d* states which suggests an increase in the $N(E_F)$, in this case, associated with the substitution of Gd^{3+} for Co^{2+} .

On the other hand, the study on X-ray diffraction in the $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, with $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ and 0.400 shows that the lattice parameter a increases as Mo content increases, in consequence the Ru-O bond length decreases while the Ru-O-Ru bond angle increases. Unlike the system with Co the analysis of the XPS measurements does not show a change in the Ru valence; this stays as 4+. Studies of the valence band indicate an increase at 0.0 eV, which can be associated with the metallic character of the $Gd_2Mo_2O_7$.

From the electrical resistivity as a function of the temperature curves, it is observed that the two systems present a semiconducting behavior, which can be explained through two mechanisms of conduction. In the range temperature from 300 to 200, the activation energy obtained using an Arrhenius style plot decreases; while in the range from 200 to 60 K the transport is governed by a 3D variable-range hopping model.

In the study of magnetic behavior, two models were considered; for the $Gd_2Ru_2O_7$ system the reciprocal magnetic susceptibility versus temperature curve was fitted by the Curie-Weiss law equation. While the samples with Co and Mo were fitted using the Curie-Weiss law equation with a temperature-independent paramagnetic susceptibility. The magnetic parameters obtained were the temperature-independent paramagnetic susceptibility χ_0 , the Curie constant C , the Curie-Weiss constant θ_{CW} , the experimental effective magnetic moment $\mu_{\text{eff EXP}}$ and the theoretical effective magnetic moment $\mu_{\text{eff TEO}}$. The negative Curie-Weiss constant indicate that the samples in study are antiferromagnetic.

Introducción

En 1930 Von Gaertner descubrió el mineral $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, su característica principal era que al calentarse el material adquiere un color verde, debido a esto se le llamó pirocloro (del griego “Pyros”- fuego y “Khloros”- verde). Por tal motivo, los minerales o compuestos sintetizados que presentan una estructura similar a este son clasificados como pirocloros, y son ubicados como una clase de óxidos complejos.

Los óxidos de estructura tipo pirocloro y fórmula química $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, donde A es una tierra rara y B es un metal de transición, han llamado mucho la atención en los últimos años debido a sus propiedades eléctricas y recientemente por sus propiedades magnéticas. Se ha observado ferromagnetismo y magnetoresistencia colosal a bajo campo magnético ($\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$) [1, 2], algunos compuestos muestran superconductividad ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [4]), otros más muestran una transición de metal a aislante ($\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [5]) y transición de metal a semi-

Tabla 1.1: Aplicaciones de los compuestos tipo pirocloro.

Compuesto	Aplicación	Referencia
$Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$	Conductores iónicos	[7]
$Bi_2Ru_2O_7$	Componente para los “Thick film resistors” (TFR)	[8]
$Pb_2Ru_2O_7$	Resistencias de película gruesa	[8]
$Y_2Mo_2O_7$	Aislante	[9]
$Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$	Dieléctricos	[10]
$Cd_2Os_2O_7$	Procesadores de alta frecuencia	[11]
$Cd_2Sb_2O_7$	Procesadores de alta frecuencia	[11]
$(Tb_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$	Catalizadores	[12]

conductor ($Tl_2Ru_2O_7$) [6]. Desde el punto de vista tecnológico, se emplean como materiales dieléctricos, aislantes, conductores iónicos y componentes para los “Thick film resistors” (TFR). Son usados en la fabricación de las pilas o celdas de combustible a base de óxidos. “SOCF’s” Solid oxide fuel cells, por sus siglas en inglés (ver Tabla 1.1).

Otra característica que tienen estos materiales es que debido a su arreglo estructural presentan frustración magnética ($A_2Ti_2O_7$ [13]). Este último término fue introducido por Gerard Toulouse para referirse a la situación en la que una gran fracción de sitios magnéticos en una red, están sujetos a un número de interacciones antiferromagnéticas que no se satisfacen simultáneamente, provocando la incapacidad del sistema para evolucionar hacia un estado base, es decir, los espines pueden apuntar solo en dos direcciones (arriba o abajo) interactuando con el vecino más cercano en un arreglo triangular o tetraédrico. Bajo estas condiciones es imposible que tres espines estén alineados de manera antiparalela (espines de Ising), ver Figura 1.1. Los materiales que presentan frustración magnética son buenos candidatos para estudiar interesantes fenómenos físicos como congelamiento vidrio de espín (spin-glass), comportamiento líquido de espín (spin-liquid), desorden hielo de espín (spin-ice) y efecto Kondo entre otros. Entre los pirocloros más estudiados se encuentra el $Gd_2Ru_2O_7$. Es bien conocido que este pirocloro tiene una temperatura de Curie- Weiss, $\theta_{CW} = -10.9$ K. Por otra parte, mediciones de resistencia eléctrica sugieren que este material es un semiconductor [14].

El fenómeno de frustración magnética ha sido un tema bien estudiado en muchos pi-



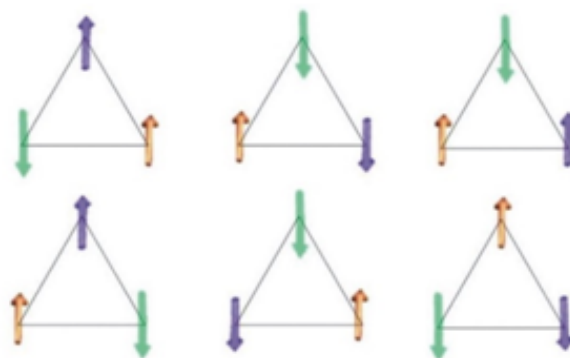


Figura 1.1: Configuraciones de espines idénticamente frustrados en una red de triángulos equiláteros.

rocloros; sin embargo, en el pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ han sido poco estudiados los efectos que tienen las sustituciones de elementos de transición en los sitios de rutenio sobre su naturaleza magnética. Más aún, no se ha llevado a cabo un estudio sistemático del efecto que tienen estas sustituciones sobre la estructura cristalina y sus propiedades electrónicas. La motivación de este estudio es analizar de qué manera se ve afectada la naturaleza magnética de este pirocloro. Los resultados de dicha investigación nos permitirán entender si las sustituciones químicas afectan su carácter semiconductor, es decir, se presente alguna transición al estado metálico como ha sido observado en otros pirocloros. Más aún, determinar cómo se modifican las propiedades de transporte de carga.

El objetivo de este trabajo fue realizar la sustitución del Gd por Co y Ru por Mo en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y estudiar los efectos de estas sustituciones sobre la estructura cristalina, propiedades electrónicas y magnéticas. El radio iónico del ion Co^{2+} (0.90 Å) es menor al del ion Gd^{3+} (1.053 Å) ambos en coordinación 8; mientras que el del ion Mo^{4+} (0.65 Å) es mayor al del ion Ru^{4+} (0.62 Å), ambos en coordinación 6. La intención de estas sustituciones es que la diferencia de radios iónicos genere una presión química dentro de la celda unitaria lo cual debe modificar el parámetro de red, la naturaleza magnética, la resistencia eléctrica y las propiedades electrónicas de los sistemas en estudio.

El método de síntesis empleado será el de sales fundidas ya que a diferencia de los métodos

que se han reportado en la literatura resulta en un menor consumo de energía y se realiza en un menor tiempo.



Teoría

2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X se producen cuando electrones de alta energía colisionan con un ánodo metálico que constituye el blanco. Un tubo de rayos X debe contener: una fuente de electrones que constituye el cátodo, un potencial de aceleración entre el ánodo y el cátodo y un blanco metálico. Los electrones son dirigidos al blanco metálico debido al potencial V_0 entre el cátodo y el ánodo, adquieren una energía igual a eV_0 , en donde e es la magnitud de la carga electrónica al llegar al ánodo. El cuanto de rayos X más energético que pueden producir estos electrones es aquel para el que la energía del cuanto $h\nu$ es igual a eV_0 , es decir,

$$eV_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

donde $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js es la constante de Planck, $c = 299\,792\,458$ m/s es la velocidad de la luz y ν es la frecuencia. La longitud de onda, λ , de rayos X más corta que se puede producir está dada por

$$\lambda = \frac{hc}{eV_0}. \quad (2.2)$$

Cuando el potencial, V_0 , en un tubo de rayos X es llevado por arriba de un valor crítico, el cual es característico del blanco metálico, aparecen intensidades máximas para ciertas longitudes de onda llamadas líneas características (K , L , M , etc.) debido a que su longitud depende del blanco metálico. Las líneas características K son las que se usan en los rayos X. Existen varias líneas características K , sin embargo las más utilizadas son $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$. La diferencia de la longitud de onda entre estas líneas es muy poca, menor que 0.001 Å. Ahora bien, cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que las distancias interatómicas de los cristales (1 Å), pueden aparecer haces difractados en direcciones diferentes al haz incidente.

W. L. Bragg dio una explicación del proceso físico que ocurre cuando un haz de rayos X es difractado sobre la superficie de un cristal. Se consideró que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente. Además, no varía la energía de los rayos X en la reflexión. Se considera que los planos paralelos de la red distan una distancia d entre sí. La diferencia de trayectos de los haces reflejados es $2d \sin \theta$, en donde el ángulo θ se mide a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos de los haces con longitud de onda λ es un número entero n de modo que

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.3)$$



Ésta es la ley de Bragg, la cual es una consecuencia de la periodicidad de la red. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$.

La difracción de rayos X por el método de polvos es un método no destructivo empleado en el estudio de los materiales. Permite obtener información de características microscópicas tales como la estructura y las fases cristalinas presentes en la muestra.

2.1.1. Método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica que se emplea para refinar estructuras cristalinas utilizando las intensidades de un patrón de difracción. Inicialmente este método fue desarrollado para el análisis de datos por difracción de neutrones, sin embargo, actualmente es empleado satisfactoriamente en trabajos realizados con difracción de rayos X. Los parámetros que se pueden refinar son las posiciones atómicas, factores térmicos isotrópicos, tamaño del cristal y microdeformaciones [15]. El método consiste en realizar un ajuste por mínimos cuadrados de una función conocida de la forma del perfil al patrón experimental minimizando la función residuo, S_y , la cual se define como

$$S_y = \sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2, \quad (2.4)$$

donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el i -ésimo paso, $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el i -ésimo paso y w_i es el peso ponderado de las observaciones calculadas en cada ciclo para el i -ésimo paso. Se ocupan generalmente cuatro funciones de la forma del perfil, la función Gaussiana, la Lorentziana, la Pseudo-Voigt y la función de Pearson.

Al realizar el refinamiento es necesario analizar qué tan significativos son los resultados obtenidos. Para evaluar la calidad del ajuste y del refinamiento se hace uso de ciertos

indicadores R , los cuales se reportan en cada ciclo de refinamiento,

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}}, \quad (2.5)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|^2}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}, \quad (2.6)$$

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{i(obs)}^2}}, \quad (2.7)$$

$$R_B = \frac{|\sum I_{k(obs)} - I_{k(calc)}|}{\sum I_{k(obs)}}, \quad (2.8)$$

donde R_p es el residuo del perfil. R_{wp} es el residuo pesado del perfil, desde el punto de vista matemático es el indicador más significativo debido a que el numerador es el residuo minimizado y es el que mejor refleja el progreso del refinamiento. R_e es el residuo esperado, donde N es el número de puntos del perfil y P es el número de parámetros refinados. R_B , es el factor de Bragg que indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, donde I_k es la intensidad asignada a la k -ésima reflexión de Bragg dado al finalizar el ciclo de refinamiento. Otro indicador que sirve para determinar la confiabilidad del ajuste es la σ^2 , que se define como

$$\sigma^2 = \frac{R_{wp}}{R_e}. \quad (2.9)$$

Un valor para σ^2 de 2 se considera relativamente alto. Un valor de σ^2 de 1.3 es considerado como satisfactorio. El residuo pesado y el residuo esperado se consideran satisfactorios si son menores a 15.



2.2. Principios de la espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (XPS por sus siglas es inglés) es una de las técnicas más usadas para el análisis de superficies debido a que se puede determinar la composición de éstas sin que se vea alterada durante su análisis. Además, se puede obtener información acerca del entorno químico de la superficie.

Esta técnica se desarrolló por primera vez a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación. El análisis de superficie por medio de XPS consiste en irradiar la superficie de la muestra con rayos X suaves mono energéticos para detectar la energía cinética de los electrones emitidos y con esto obtener un espectro. En el espectro se obtiene una gráfica del número de electrones detectados por intervalos de energía en función de la energía cinética.

Para generar los rayos X se emplea principalmente ánodos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486.6 eV) con emisión K_{α} , los cuales poseen suficiente energía para excitar electrones de los orbitales. La fuente de rayos X opera entre 500 W a 1 kW, con un voltaje de 5-15 kV, por lo que es necesario que la fuente de rayos X cuente con un sistema de enfriamiento a base de agua. Los electrones penetran en el sólido de 1 a 10 micrómetros, interactúan con los átomos en la superficie por medio del efecto fotoeléctrico causando que sean emitidos fotoelectrones, los cuales tienen una energía cinética de:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s, \quad (2.10)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico donde se genera el electrón y ϕ_s corresponde a la función trabajo.

La energía de amarre se puede ver como la energía de ionización del átomo de la capa involucrada. Como existe una variedad de iones de cada tipo de átomos hay una variedad

Efecto electrónico del acoplamiento espín - órbita						
Orbital	l	s	$j=l\pm s$	Término	Línea XPS	Intensidad relativa
s	0	1/2	1/2	1S	s	---
p	1	1/2	1/2	3P	$p_{1/2}$	1
			3/2		$p_{3/2}$	2
d	2	1/2	3/2	3D	$d_{3/2}$	2
			5/2		$d_{5/2}$	3
f	3	1/2	5/2	3F	$f_{5/2}$	3
			7/2		$f_{7/2}$	4

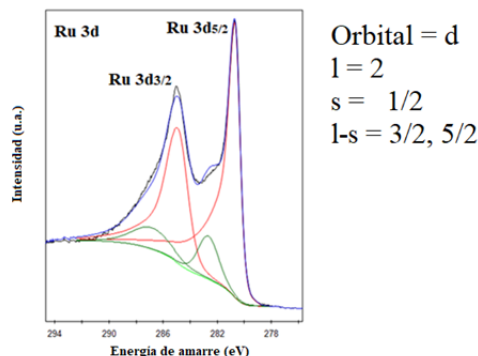


Figura 2.1: Desdoblamiento de orbitales debido al acoplamiento espín-órbita.

de energía cinética de los electrones emitidos. Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, son emitidos electrones de Auger debido a la relajación de la energía de los iones después de la fotoemisión. Los electrones Auger son emitidos 10^{-14} segundos después del efecto fotoeléctrico.

El espectro de XPS viene dado en intensidad (cuentas por segundo) como función de la energía de amarre (eV). Para referirse a los picos de fotoelectrones por rayos X se suele usar la notación de acoplamiento espín-órbita (Figura 2.1), ya que en ésta técnica es habitual poder observar los dobletes característicos de dicho acoplamiento ($2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, ...). Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede.

El espectro de fotoelectrones por rayos X se puede dividir en dos regiones, las cuales dependen de la energía de enlace:

- De 0 eV~15 eV. Involucra una estructura que corresponde a los orbitales externos de la banda de valencia los cuales están formados por orbitales atómicos principalmente llenos.
- Mayores a 15 eV. Presentan una estructura asociada con los electrones más internos de

los átomos.

2.3. Resistencia eléctrica

La conducción eléctrica está relacionada con el movimiento de los electrones dentro del sólido bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Necesariamente, los electrones son libres de moverse dentro del sólido. La experiencia nos dice que los metales son buenos conductores de la electricidad. Uno de los primeros estudios realizados sobre la conductividad eléctrica de los metales considerando que los electrones son los responsables del transporte de carga es el estudio realizado por Drude, en donde se considera al metal como un gas de electrones. Cuando se le aplica un campo eléctrico, E , al metal los electrones con carga $-e$ son acelerados por la fuerza electrostática eE . Después de haber viajado dentro del metal un cierto tiempo, τ , los electrones experimentan colisiones con los átomos del sólido y son detenidos, transfiriendo su energía cinética al sólido. La velocidad media de los electrones, v_D , está dada por

$$v_D = \frac{eE\tau}{m}, \quad (2.11)$$

donde m es la masa del electrón, por lo tanto la corriente eléctrica por unidad de área está dada por

$$J = nev_D = \frac{ne^2\tau E}{m}, \quad (2.12)$$

donde n es la densidad volumétrica de los electrones libres que contiene el sólido. Esta ecuación corresponde a la ley de Ohm. La conductividad eléctrica, σ , se define como

$$J = \sigma E. \quad (2.13)$$



La resistividad eléctrica, $\rho = 1/\sigma$, es por lo tanto

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (2.14)$$

En éste modelo Drude introduce el tiempo promedio entre colisiones, τ , las cuales considera que son colisiones entre los electrones y los iones. En algunos textos se le conoce como “tiempo de relajación”.

Una propiedad que nos puede brindar más información es el camino libre medio entre colisiones, λ , el cual está dado por $v_0\tau$, donde v_0 es la velocidad promedio del electrón, la cual se estima de la ley clásica de equipartición de la energía: $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$. Utilizando la masa electrónica se obtiene que v_0 tiene un orden de 10^7 cm/seg a temperatura ambiente y por lo tanto un camino libre medio de 1-10 Å. Ésta distancia es comparable con la separación interatómica y el resultado es consistente con la idea original de Drude que indica que las colisiones son debidas a los electrones que chocan con átomos más grandes o pesados. Sin embargo a bajas temperaturas v_0 es independiente de la temperatura. Se ha encontrado que para algunas muestras medidas a bajas temperaturas el camino libre medio es del orden de centímetros, es decir, 10^8 veces más que los espacios que entre átomos. Lo cual quiere decir que los electrones no rebotan con los iones como lo supone el modelo de Drude [16]. El modelo de Drude solo explica el comportamiento de los metales, no explica la resistividad de los semiconductores.

En el caso de tener un comportamiento metálico, la resistividad medida a cualquier temperatura se puede escribir como la suma de dos componentes

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T), \quad (2.15)$$

donde ρ_0 es la resistividad residual, debida a las impurezas en la red cristalina y $\rho_{\text{ph}}(T)$ es debida a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red. Esta regla también es



utilizada en compuestos o aleaciones. En compuestos magnéticos se puede escribir la regla de Matthiessen como

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{m}}(T), \quad (2.16)$$

donde $\rho_{\text{m}}(T)$ es la contribución magnética dependiente de la temperatura y se debe a la interacción de los electrones con los momentos magnéticos.

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo a cómo varía su resistividad eléctrica en función de la temperatura. Los metales tienen pendiente positiva mientras que los semiconductores tienen pendiente negativa. Un metal puede pasar a ser un semiconductor o superconductor al disminuir la temperatura. Para entender este tipo de transiciones de fase que se llevan a cabo en los materiales es importante conocer su estructura electrónica. La estructura electrónica de una molécula se caracteriza por niveles discretos de energía, mientras que la de un sólido por bandas de energía. Una banda de energía consiste en N niveles discretos, donde N es el número total de celdas unitarias en el sólido [17].

Una consecuencia del descubrimiento de la electricidad fue que se observó que los metales son buenos conductores mientras que los aislantes son pobres conductores de la electricidad. La conductividad en los metales varía entre 10^6 y 10^4 $(\Omega\text{cm})^{-1}$ mientras que la conductividad en los aislantes es de menos de 10^{-10} $(\Omega\text{cm})^{-1}$. Los semiconductores se clasifican generalmente por su conductividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores que están comprendidos entre 10^4 y 10^{-10} $(\Omega\text{cm})^{-1}$ o en términos de su resistividad entre 10^{-4} y 10^{10} (Ωcm) .

Un aislante contiene bandas completamente llenas y bandas completamente vacías, entre las bandas llenas y vacías se encuentra una región de energía prohibida, E_a , también llamada brecha de energía, tan ancha (generalmente mayor a 3 eV) que es prácticamente imposible a temperaturas físicamente posibles, excitar térmicamente un número importante de electrones para que atraviesen esta región desde la parte superior de la banda llena más alta a la base de la banda vacía más baja [18].

En un semiconductor el vacío de energía, E_a , entre las bandas llenas y vacías es pequeño



(menor a 3 eV) y por lo tanto, se tiene una probabilidad estadística de que a temperaturas diferentes de 0 K los electrones puedan excitarse térmicamente de estados cercanos de la parte superior de la banda llena, llamada banda de valencia, para atravesar el vacío de energía, hasta los estados cercanos a la base de la banda vacía, llamada banda de conducción. Los electrones térmicamente excitados son capaces de conducir corriente. Y puede ocurrir un proceso de conducción por huecos en la banda de la cual han sido excitados.

En los semiconductores la conductividad eléctrica es casi siempre mucho menor que la de un metal debido a la concentración limitada de electrones libres y huecos, además depende enormemente de la temperatura, que aumenta con gran rapidez al incrementarse ésta, ya que la probabilidad de la excitación térmica se incrementa con la temperatura.

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la brecha prohibida de energía, se conoce como semiconductores intrínsecos. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores intrínsecos de carga y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco. En este tipo de semiconductores el número de portadores varía de la forma

$$2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-E_a/2k_B T). \quad (2.17)$$

Al aumentar la temperatura el número de portadores aumenta y por lo tanto se incrementa la conductividad (disminuye la resistencia). La conductividad y la temperatura se pueden relacionar mediante una ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{2k_B T}\right), \quad (2.18)$$



en términos de la resistencia se tiene que

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{2k_B T}\right), \quad (2.19)$$

donde σ_0 y R_0 son constantes proporcionales a la concentración de portadores, E_a corresponde a la energía de activación y k_B es la constante de Boltzmann.

Mientras que para un semiconductor cuya mayoría de portadores se origina debido a átomos de impureza, se le conoce como semiconductor extrínseco. Cuando existen más electrones que huecos se denominan semiconductores tipo-n. Cuando los portadores de carga son mayoritariamente huecos se denominan semiconductores tipo-p.

En los semiconductores extrínsecos la concentración de portadores (huecos o electrones) varía de la forma

$$4 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^3 \exp(-E_a/k_B T), \quad (2.20)$$

la conductividad y la temperatura se pueden relacionar de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), \quad (2.21)$$

que en términos de la resistencia se tiene que

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.22)$$

A bajas temperaturas los estados están localizados cerca de la energía de Fermi. Si la función de onda está localizada entonces la conducción se produce a través de un fenómeno llamado “rango variable de salto” (VRH¹ por sus siglas en inglés), en donde un electrón que está por debajo del nivel de Fermi salta a un estado más alto. En este proceso por saltos el electrón obtiene energía a través de un fonón [19]. Si no se toman en cuenta las interacciones

¹VRH: variable-range hopping



entre los electrones la resistividad tomara la siguiente forma

$$\rho(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad (2.23)$$

donde

$$T_0 = \frac{1.5}{\alpha^3 k_B N(E_F)}, \quad (2.24)$$

R_0 es una constante que depende de la interacción electrón-fonón, $N(E_F)$ es la densidad de estado en el nivel de Fermi y α es un coeficiente que tiene que ver con el decaimiento de la función de onda de los estados localizados.

2.4. Magnetismo

Los átomos contienen electrones, cada uno gira sobre su propio eje y se mueve bajo su propia orbita. El momento magnético asociado a cada movimiento es una cantidad vectorial paralela al eje del espín y normal al plano de la órbita, respectivamente. El momento magnético del átomo esta asociado con su momento angular, \mathbf{J} , el cual es la suma del momento angular orbital, \mathbf{L} , y el momento angular del espín, \mathbf{S} , es decir:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (2.25)$$

Pueden surgir dos posibilidades:

1. Los momentos magnéticos de todos los electrones están orientados de tal manera que se cancelan los unos a los otros y por lo tanto el átomo no tiene un momento magnético. Sin embargo al aplicar un campo magnético los momentos orbitales se ven modificados generando un campo magnético que se opone al campo aplicado. El cambio en el momento orbital debido a la aplicación de un campo magnético se conoce como



diamagnetismo [20].

2. La cancelación del momento es solo parcial y el átomo presenta un momento magnético. Se suele decir que el átomo es magnético. Los compuestos que contienen este tipo de átomos son los compuestos paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos o ferrimagnéticos [21].

La magnetización, \mathbf{M} , se define como el momento magnético por unidad de volumen. En el vacío no hay magnetización. El campo magnético se puede describir por medio de los vectores de campo \mathbf{B} y \mathbf{H} los cuales están relacionados de manera lineal a través de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{M} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.26)$$

donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ es la permeabilidad magnética del vacío, \mathbf{B} es el vector de inducción magnética y \mathbf{H} es el vector de fuerza de campo magnético.

En un sólido magnético la relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} es más complicada y los vectores de campo pueden diferir en magnitud y dirección. La relación vectorial está dada por:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.27)$$

En el caso especial donde la magnetización, \mathbf{M} , está relacionada de manera lineal al campo magnético se puede escribir

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.28)$$

donde, χ , es una cantidad adimensional llamada susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética es una propiedad intrínseca del material. Lo que se obtiene a través de un aparato de medición es la respuesta de la magnetización a un campo aplicado:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (2.29)$$



Un material diamagnético presenta susceptibilidad negativa. Se considera que el efecto del campo aplicado sobre la órbita de un electrón es reducir la corriente efectiva de la órbita y producir un momento magnético que se opone al campo aplicado. Este efecto se suma sobre todos los electrones en el átomo y cada uno actúa independientemente uno de otro. El diamagnetismo se presenta en todos los materiales pero su efecto es débil y por lo tanto se puede ignorar.

2.4.1. Paramagnetismo

Un material paramagnético presenta susceptibilidad positiva, al aplicar un campo magnético se induce una magnetización la cual se alinea de manera paralela con el campo magnético aplicado. Para este caso se tienen átomos que poseen un momento magnético neto diferente de cero debido a electrones desapareados. Sin la presencia del campo magnético aplicado los momentos magnéticos apuntan en direcciones aleatorias. El efecto del campo magnético es alinear estos momentos y por lo tanto inducir una magnetización. El grado de alineación depende de la fuerza del campo magnético aplicado y de la temperatura.

Un estudio clásico del paramagnetismo es descrito por la función de Langevin [22],

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}, \quad (2.30)$$

donde $y = \frac{\mu B}{k_B T}$. Esta función se puede expresar en serie de la siguiente manera

$$L(y) = \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \frac{2y^5}{945}, \quad (2.31)$$

la cual es válida solo para $y \leq 1$. La gráfica de la función de Langevin se muestra en la Figura 2.2. Para valores pequeños de y ,



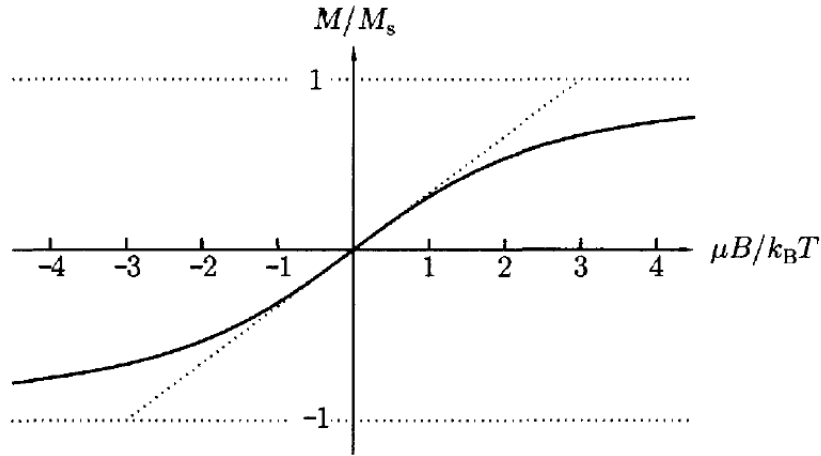


Figura 2.2: Función de Langevin. Para valores pequeños de y , $L(y) \approx y/3$ como lo indica la línea punteada [22].

$$\coth(y) = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45}, \quad (2.32)$$

por lo tanto

$$L(y) \approx \frac{y}{3}, \quad (2.33)$$

con lo que la función corresponde a una línea recta con pendiente de 1/3.

La magnetización de saturación, M_s , es la máxima magnetización que podemos tener cuando todos los momentos están alineados, por lo tanto $M_s = N\mu$, donde N es el número de momentos magnéticos por unidad de volumen, $\langle m_z \rangle$ es el promedio del momento magnético a lo largo del campo aplicado y μ es el momento magnético. La razón de la magnetización y la magnetización de saturación es una cantidad importante

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\langle m_z \rangle}{\mu} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T}. \quad (2.34)$$

Para campos pequeños y altas temperaturas, $\chi \ll 1$, por lo tanto $B \approx \mu_0 H$, con ello $\chi =$



$M/H \approx \mu_0 M/B$, entonces

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T}. \quad (2.35)$$

Esto demuestra que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura, lo cual es conocido como la ley de Curie (en honor a su descubridor, Pierre Curie). La constante de Curie es por lo tanto:

$$C = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B}. \quad (2.36)$$

La teoría clásica del paramagnetismo de Langevin, la cual nos lleva a la ley de Curie, está basada en la idea de que los portadores del momento magnético (átomos o moléculas) no interaccionan unas con otras y son afectadas solamente por el campo magnético aplicado y por las agitaciones térmicas.

En 1907 Pierre Weiss propuso que los momentos magnéticos sí interaccionan entre sí. Sugirió que esta interacción se puede explicar en términos de un campo interno ficticio al que llamo el campo molecular, B_m , el cual actúa con el campo aplicado. Weiss asumió que la intensidad del campo molecular es directamente proporcional a la magnetización:

$$\mathbf{B}_m = \lambda \mathbf{M}, \quad (2.37)$$

donde λ es una constante que parametriza la fuerza del campo molecular en función de la magnetización.

2.4.2. Ferromagnetismo

Un material ferromagnético tiene una magnetización espontánea aún en ausencia de un campo magnético aplicado.



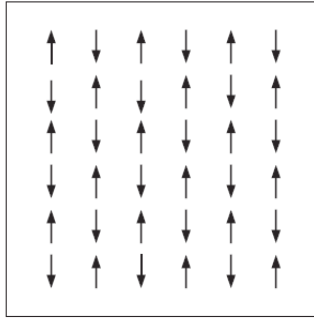


Figura 2.3: Ordenamiento de los iones magnéticos en una red antiferromagnética [20].

En 1906 Weiss propuso un modelo para el ferromagnetismo. La idea general es que trata a un sistema ferromagnético como si fuera un sistema paramagnético bajo la influencia de un campo magnético $\mathbf{B} + \mathbf{B}_m$. A bajas temperaturas, los momentos magnéticos son alineados por el campo molecular, aun sin la aplicación de un campo. Al aumentar la temperatura las fluctuaciones térmicas destruyen progresivamente la magnetización y a cierta temperatura crítica se destruye el orden.

2.4.3. Antiferromagnetismo

En un material antiferromagnético, los momentos magnéticos se alinean de manera antiparalela entre sí. Podemos pensar que estos materiales están compuestos por dos redes interpenetradas entre sí de iones magnéticos idénticos, en una red los momentos magnéticos apuntan hacia arriba y en la otra red los momentos magnéticos apuntan hacia abajo como se puede ver en la Figura 2.3 [20].

El campo molecular de cada subred estará dado por

$$B_+ = +|\lambda|M_+ \quad , \quad B_- = -|\lambda|M_- \quad (2.38)$$

donde λ es la constante molecular la cual es negativa. Como la magnetización de cada subred tiene dirección opuesta la magnetización total del sistema es cero.

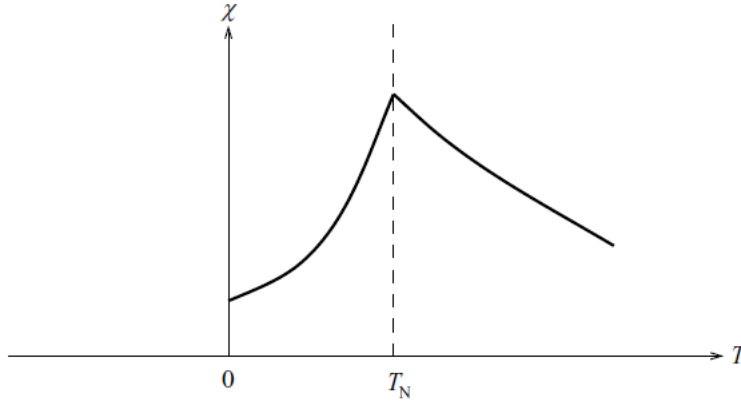


Figura 2.4: Dependencia de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material antiferromagnético [20].

La forma en que la susceptibilidad de un material antiferromagnético varía con la temperatura se muestra en la Figura 2.4. Conforme la temperatura disminuye la susceptibilidad aumenta y llega a una susceptibilidad máxima que ocurre a una temperatura característica llamada la temperatura de Néel, T_N . Por arriba de T_N el material es paramagnético y antiferromagnético por debajo de T_N .

Por arriba de la T_N el efecto de aplicar un campo magnético pequeño se puede calcular de la misma manera que para un material ferromagnético, expandiendo la función de Brillouin $B_j(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3)$, como resultado la susceptibilidad magnética está dada como

$$\chi(T) = \frac{C}{T + T_N}. \quad (2.39)$$

La susceptibilidad magnética puede ser ajustada a la ecuación de Curie-Weiss,

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (2.40)$$

donde θ_{CW} es la temperatura de Curie-Weiss. Si $\theta_{CW} = 0$, el material es paramagnético. Si $\theta_{CW} > 0$, el material es ferromagnético y se espera que $\theta_{CW} = T_C$. Si $\theta_{CW} < 0$, el material es

antiferromagnético y se espera que $\theta_{\text{CW}} = -T_{\text{N}}$.



Sistema tipo pirocloro $A_2B_2O_7$

3.1. Estructura cristalina de los pirocloros tipo $A_2B_2O_7$

La familia de óxidos denominados pirocloros tiene composición $A_2B_2O_7$ y cristalizan en una estructura cristalina de tipo cúbica. La estructura cristalina posee cuatro sitios cristalográficos no equivalentes A : 16d (1/2, 1/2, 1/2), B : 16c (0, 0, 0), O : 48f (x; 1/8, 1/8) y O' : 8b (3/8, 3/8, 3/8). Por lo que la fórmula general de los óxidos tipo pirocloro se puede expresar como $A_2B_2O_6O'$. El grupo espacial de la estructura tipo pirocloro es $Fd\bar{3}m$ y hay 8 fórmulas unitarias ($Z = 8$) tal como se muestra en la Figura 3.1.

En esta estructura, el sitio A está generalmente ocupado por un elemento de tierra rara (trivalente) o un alcalinotérreo (divalente) y se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno como vecinos más cercanos, ver Figura 3.2(a). El resultado es un escalenoedro, que

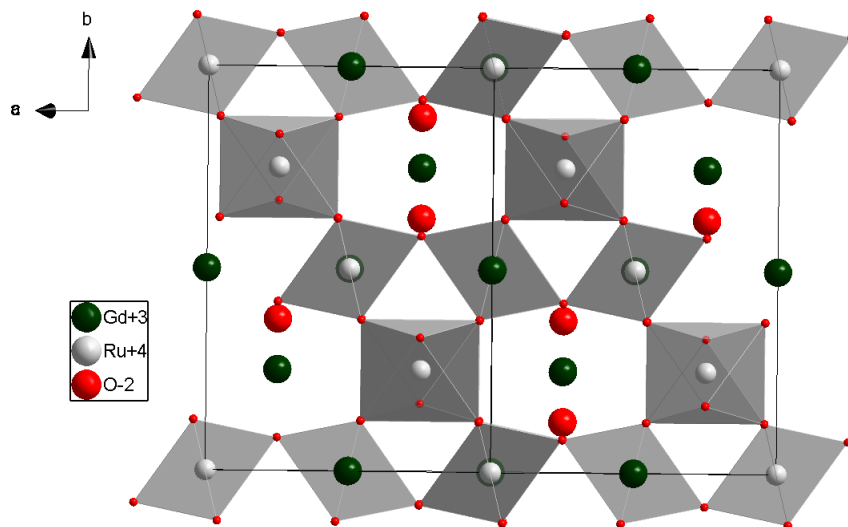


Figura 3.1: Estructura cristalina del pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$. Vista a lo largo del eje c .

contiene seis oxígenos equidistantes (O_{48f}) y dos oxígenos centrales (O_{8b}). Mientras que el sitio B está ocupado por un metal de transición y se encuentra coordinado con seis átomos de oxígenos (O_{48f}), formando un octaedro, ver Figura 3.2(b).

La estructura de tipo pirocloro tiene un solo parámetro posicional, x , el cual corresponde al oxígeno. El valor de éste puede variar entre 0.309 y 0.355. Los poliedros de coordinación están relacionados con el parámetro posicional, x , del oxígeno.

Como en la estructura cúbica tipo perovskita, los pirocloros $A_2B_2O_6O'$ tienen un arreglo de octaedros BO_3 unidos en una esquina. Sin embargo, los ángulos $B - O - B$ se reducen de 180° (en la estructura perovskita) hasta 130° (en la estructura tipo pirocloro) [6]. Se ha observado experimentalmente en los pirocloros que la reducción angular $B - O - B$ hace que se modifiquen las propiedades eléctricas; por ejemplo, en los pirocloros a base de Ru se observa un comportamiento tipo metálico, para ángulos $Ru - O - Ru$ entre $135-140^\circ$; mientras que, para ángulos entre $129-134^\circ$ se observa un comportamiento semiconductor. Así como se modifican estos ángulos, también se modifican las longitudes de enlace $Ru - O$; por ejemplo,

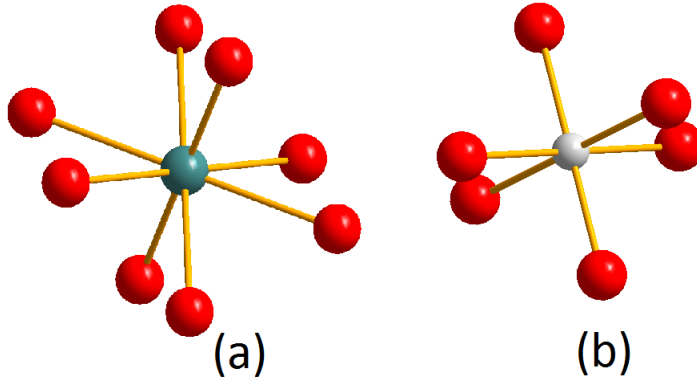


Figura 3.2: Coordinación de los átomos (a) tipo A y (b) tipo B en el pirocloro $A_2B_2O_6O'$.

los que presentan carácter metálico se caracterizan por tener pequeñas longitudes de enlace $Ru - O$ (1.95 Å) comparado con los que presentan un carácter tipo semiconductor (1.98 Å). El efecto de tener distancias pequeñas de $Ru - O$ y ángulos más grandes entre $Ru - O - Ru$ es el de incrementar el traslape entre los orbitales $4d$ del Ru con los $2p$ del O [23].

Es bien conocido a partir de la literatura que existe una gran variedad de óxidos de tipo pirocloro $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7^{2-}$. Esto es debido a que los cationes A^{3+} y B^{4+} presentan radios iónicos adecuados a la formación de la estructura de tipo pirocloro [14].

Para determinar la estabilidad de la fase pirocloro, las variables termodinámicas que juegan un papel importante son la temperatura, la presión y la falta de estequiometría. La relación de los radios de los cationes $\frac{r_a}{r_b}$, es uno de los factores más importantes en la estabilidad de la fase del pirocloro. Subramanian *et. al.*, encuentran una relación $1.46 \leq \frac{r_a}{r_b} \leq 1.80$ basado en el radio iónico de Shannon, el cual considera la coordinación 8 y 6 de los sitios A y B respectivamente [13, 24].

Para valores de $\frac{r_a}{r_b} < 1.46$ se forma la estructura fluorita debido al aumento en el intercambio de los dos cationes, como en el caso de $Y_2Zr_2O_7$ [8]. En el otro extremo, $\frac{r_a}{r_b} > 1.8$, la diferencia de tamaño entre los sitios de los cationes A y B es lo suficientemente grande para dar lugar a una simetría cúbica distorsionada como se observa en el $Ni_2Ti_2O_7$ [25].

Tabla 3.1: Propiedades eléctricas y magnéticas de algunos pirocloros a base de Ru.

Compuesto	Tipo de Muestra	$\rho_{298\text{K}}$ (Ω cm)	Ordenamiento magnético	Referencia
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$	Sinterizado	2.7×10^{-4}	Paramagnetismo de Pauli	[30]
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$	Polvo	1.2×10^{-3}	Paramagnetismo de Pauli	[31]
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$	Sinterizado	4.7×10^{-4}	Paramagnetismo de Pauli	[32]
$\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Sinterizado	2.7×10^{-4}	-	[33]
$\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Monocristal	2.0	-	[29]
$\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Polvo	-	Paramagnético	[34]
$\text{Dy}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Sinterizado	4.4×10^{-3}	-	
$\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Monocristal	0.2	Antiferromagnético	[29]

Moon demuestra que un compuesto cuaternario tal como $\text{A}_2(\text{B}'_x\text{B}''_{1-x})_2\text{O}_7$ forma la fase pirocloro si el radio del catión A (r_a) y el promedio de los radios de B' y B'' están dentro de los límites exigidos [26]. En este caso, r_b es el promedio de la composición del peso de los radios del catión B' y B'' definido como $r_b = xr'_b + (1-x)r''_b$.

Estudios por difracción de rayos X y neutrones han mostrado que los parámetros de red en los pirocloros a base de Ru ($\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $\text{A}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ y Tl), varían entre 10.700 a 10.355 Å [27].

3.2. Propiedades eléctricas y magnéticas

Las propiedades eléctricas y magnéticas de algunos pirocloros con Ru como metal de transición han sido bien estudiadas. Estos tienen la forma $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ donde $\text{A}=\text{Pb}, \text{Bi}, \text{Tl}, \text{Y}, \text{Pr-Lu}$. Los cuales presentan diferentes propiedades electrónicas de acuerdo con la naturaleza del catión A . Los pirocloros $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ tienen un comportamiento metálico. Mientras que el $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ presenta una transición metal-aislante a 125 K [28].

Por otro lado, el $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ es un aislante y tiene un comportamiento paramagnético (Tabla 3.1). Mientras que los compuestos en donde $\text{A}=\text{Pr-Lu}$, han sido clasificados como semiconductores con bajas energías de activación, alrededor de 0.10 eV [29].

Estudios sobre las propiedades electrónicas de los pirocloros $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ reve-



lan que las bandas $6s$ y $6p$ de los cationes Bi y Pb se encuentran por debajo y por encima del nivel de Fermi respectivamente, mientras que el carácter metálico se origina a partir de las bandas del bloque Ru, t_{2g} [35]. Estudios utilizando el método de Rietveld y medidas de resistividad en función de la temperatura indican que para los pirocloros de Ru, $A_2Ru_2O_{7-\delta}$, con comportamiento tipo metálico el ángulo de enlace Ru-O-Ru es mayor que 133° y $\delta > 0$ [23].

Se ha reportado a partir de estudios estructurales que el ángulo Ru-O-Ru asociado al pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ es aproximadamente 130.2° y presenta una resistividad de $0.2 \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente, con una energía de activación de 0.10 eV [29]. Los pirocloros $Nd_2Ru_2O_7$, $Eu_2Ru_2O_7$, $Gd_2Ru_2O_7$ y el $Yb_2Ru_2O_7$ también son semiconductores con energías de activación de alrededor de 0.10 eV (Tabla 3.1) [29].

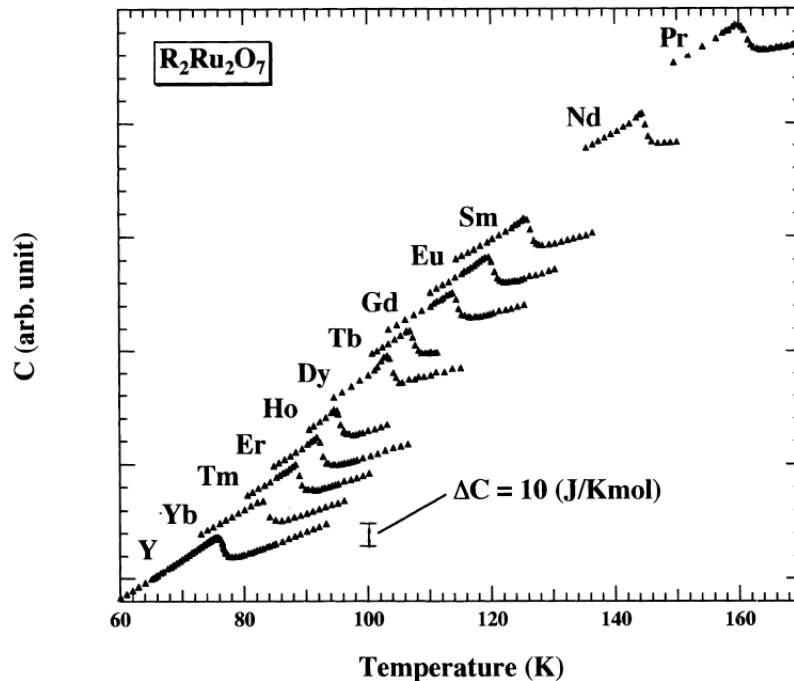


Figura 3.3: Calor específico en función de la temperatura correspondiente al $Y_2Ru_2O_7$ y $RE_2Ru_2O_7$ con $RE = Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd$ y Pr [36].

Mediciones de calor específico en función de la temperatura llevadas a cabo en los pirocloros $R_2Ru_2O_7$, con $R = Pr, Nd, Y, Sm\text{-}Yb$, muestran la presencia de una anomalía. Este

tipo de anomalía puede estar asociada al orden de largo alcance antiferromagnético del ion Ru^{4+} [36]. La posición de esta anomalía disminuye al disminuir el radio iónico de los elementos de tierras raras, tal y como se observa en la Figura 3.3. En el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ esta anomalía se observa a 113 K.

Los compuestos $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ presentan una transición magnética a 165, 150, 135 y 120 K respectivamente [37]. El $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y el $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ presentan una transición magnética a 80 y 85 K respectivamente. Por debajo de estas temperaturas pasan a un estado vidrio de espín. En estos dos últimos compuestos las propiedades magnéticas se le atribuyen al ion Ru^{4+} , debido a que el Y^{3+} y el Lu^{3+} son iones diamagnéticos [38]. Mientras que en los pirocloros con iones más pesados de tierras raras (Gd-Yb) no se observa una transición magnética en el intervalo de 5-300 K [36, 39].

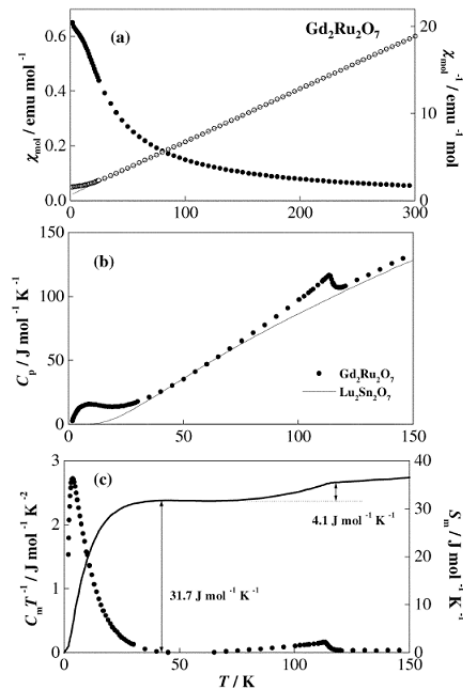


Figura 3.4: (a) Dependencia de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura así como su inverso correspondientes al $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. La línea recta corresponde a un ajuste de los datos a la ley de Curie Weiss. (b) Calor específico en función de la temperatura. (c) Calor específico magnético dividido entre la temperatura en función de la temperatura. La línea representa el cambio en la entropía magnética [36].

Por otra parte, a través de mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura realizados al compuesto $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Figura 3.4(a)) se obtiene el valor de la constante de Curie, $C = 16.49 \text{ emu K mol}^{-1}$, mientras que la temperatura de Curie-Weiss, $\theta_{\text{CW}} = -10.9 \text{ K}$. El valor negativo en la constante de Curie-Weiss indica que la interacción predominante es antiferromagnética. En las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, por debajo de los 35 K, se observa la existencia de una anomalía tipo Schottky la cual corresponde a una desviación de lo descrito por la ley de Curie Weiss [36].

A pesar del amplio conocimiento de las propiedades eléctricas y magnéticas de los pirocloros (ver Tabla 3.1), poco se conoce sobre sus propiedades electrónicas. En particular existen pocos trabajos relacionados con la estructura electrónica de estos materiales, ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$) [35].

Por otra parte la resistividad eléctrica de los pirocloros con Mo como metal de transición, ha sido bien estudiada [40]. Se ha reportado un comportamiento metálico en los compuestos $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Figura 3.5), los cuales presentan un ordenamiento ferromagnético a 96 K, 80 K y 57 K respectivamente.

Mientras que en los pirocloros $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, no se observa un ordenamiento de la subred hasta por debajo de los 4.2 K y son semiconductores, sin embargo no cumplen con la ley de Arrhenius a lo largo de todo el intervalo de temperatura. Para estos pirocloros se han reportado valores de energía de activación muy similares: $7.0 \times 10^{-3} \text{ eV}$ y $1.3 \times 10^{-2} \text{ eV}$ respectivamente [14], así como $1.4 \times 10^{-2} \text{ eV}$ y $1.8 \times 10^{-2} \text{ eV}$ en un intervalo de 200 a 70 K (Figura 3.6) [13].

En el compuesto $(\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ se muestran tres regiones lineales en la gráfica de $\log \rho$ vs T^{-1} (Figura 3.7) con los siguientes valores de energía de activación: 300-130K, 0.67 eV; 130-40 K, 0.046 eV y de 40-26 K, 0.035 eV [13].

Se ha propuesto que en los pirocloros $(\text{TR})_2(\text{ET})_2\text{O}_7$ (TR es una tierra rara trivalente y ET es un elemento de transición), el mecanismo de conducción eléctrica puede ser explicado

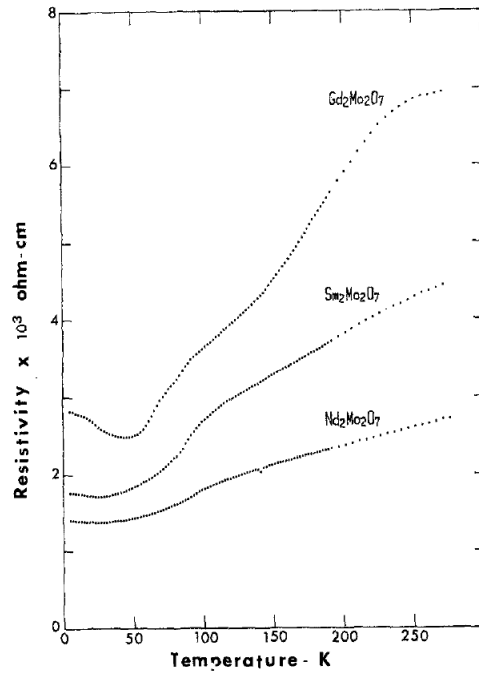


Figura 3.5: Resistividad eléctrica en función de la temperatura correspondiente al $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

a través del diagrama de banda de energía propuesto por Sleight *et. al.* [29] y Subramanian *et. al.* [41]. En los pirocloros $(\text{TR})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, el Mo está como $\text{Mo}^{4+}:d^2$, esto significa que los electrones están localizados, de manera similar a lo observado en el $4d^4$ (Ru^{4+}) y $5d^5$ (Ir^{4+}). La estructura de pirocloro puede verse como dos redes interpenetradas de $(\text{TR})_2\text{O}$ y $2(\text{Metal})\text{O}_3$ con una fuerte unión entre el metal y el oxígeno dentro de la red, estando en coordinación 6 el metal dentro de la red $2(\text{Metal})\text{O}_3$. Debido a esta coordinación los orbitales d se ven afectados por el campo cristalino (gradiente de campo eléctrico proveniente de los vecinos más cercanos) y experimentan un desdoblamiento en diferentes bandas, que dependen de la simetría que presente el sitio del Ru dentro de la estructura cristalina. Según esto, debido al efecto del campo cristalino, los orbitales d se desdoblan en orbitales t_{2g} y e_g (2 y 3 veces).

En estos materiales, la interacción de intercambio dominante se localiza dentro de la subred Mo_2O_6 , la siguiente más importante es la interacción de intercambio entre las subredes

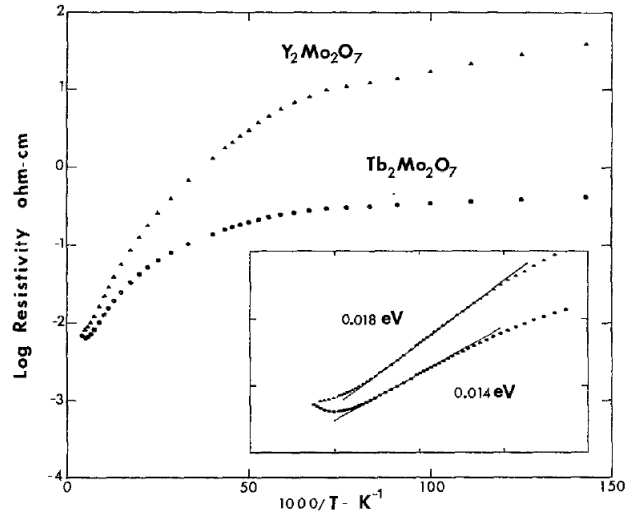


Figura 3.6: Dependencia del logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura de los compuestos $Y_2Mo_2O_7$ y $Tb_2Mo_2O_7$. En el inset se muestra un acercamiento en un intervalo de temperatura de 200-67 K [13].

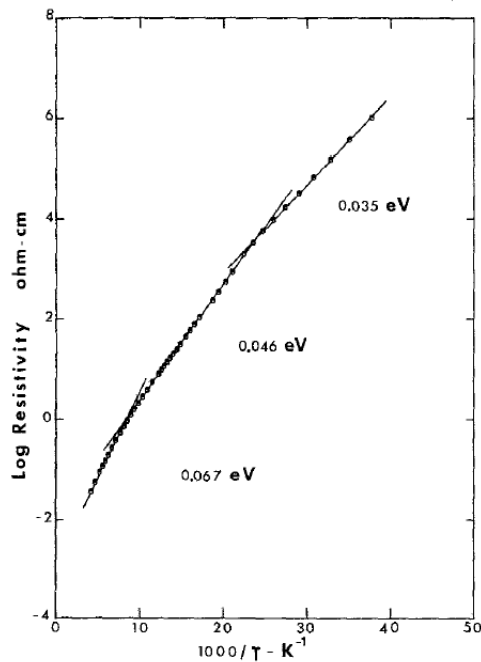


Figura 3.7: Dependencia del logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura del compuesto $(La_{0.3}Y_{0.7})_2Mo_2O_7$ [13].

(TR)₂O y Mo₂O₆ y finalmente la más débil es la subred formada por los iones *f*: (TR)₂O. Los orbitales *s* y *p* del metal, se combinan adecuadamente con los orbitales *s* y *p* de los átomos de oxígeno para formar los estados de enlace (banda de valencia) y los de anti-enlace (banda de conducción) (σ y σ^*). Similarmente, los orbitales *f* de la tierra rara se hibridizan con los orbitales 2*s* y 2*p* del oxígeno contribuyendo a la banda de conducción a través de las bandas llenas σ y bandas vacías σ^* .

Por otra parte, en la subred (TR)₂O, el mecanismo de intercambio dominante es diferente para los pirocloros con comportamiento metálico o semiconductor. En los compuestos semiconductores, el intercambio antiferromagnético prevalece mientras que, en los compuestos metálicos, el acoplamiento ferromagnético que involucra la contribución de los estados 4*d*, 5*d* del metal al nivel de Fermi domina [42]. Otros autores mencionan que el comportamiento metálico está asociado al carácter ferromagnético de la subred de metal, que en su caso está relacionada con la longitud de enlace Mo-O [43].

Estudios donde sustituyen elementos divalentes en los sitios de las tierras raras trivalentes, muestran que a través de esta sustitución se puede inducir portadores de carga, en este caso huecos. Por ejemplo en el Y_{2-x}Zn_xRu₂O₇ se han realizado medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las concentraciones de $x = 0.0$ y 0.15 (Figura 3.8). La muestra sin impurificar se puede ajustar a la ecuación de Arrhenius, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$, con una energía de activación de E_a , además sigue un comportamiento de tipo aislante Mott-Hubbard [44]. Mientras que para $x = 0.15$ ésta no tiene un comportamiento lineal, lo que indica que no sigue un comportamiento de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Además la resistividad se reduce en un factor de 10^2 a temperatura ambiente lo que sugiere que la sustitución del Y³⁺ por Zn²⁺ conlleva a un comportamiento más metálico de la muestra [45].

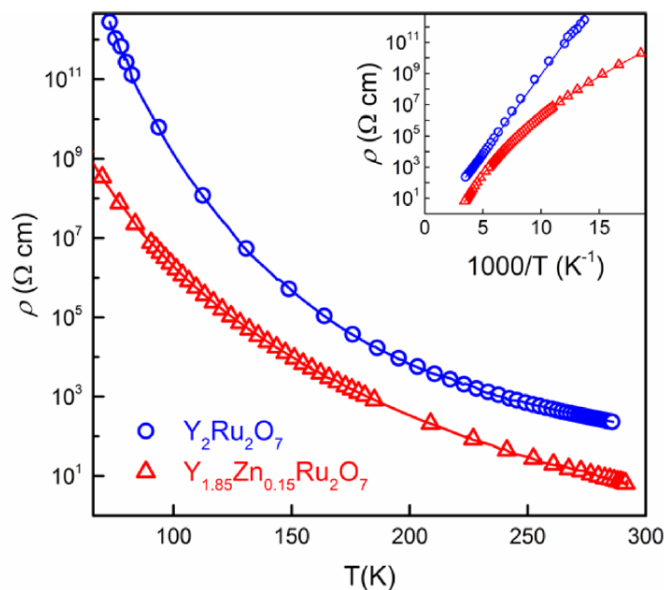


Figura 3.8: Dependencia de la resistividad eléctrica en función de la temperatura del $Y_{2-x}Zn_xRu_2O_7$ para $x = 0.00$ (círculos) y $x = 0.15$ (triángulos). En el recuadro se muestran los mismos datos en una escala logarítmica en función del inverso de la temperatura [45].

3.3. Propiedades electrónicas

De los compuestos tipo pirocloro basados en Ru existen materiales con interesantes propiedades electrónicas, algunos son metálicos como el $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ [30, 35], mientras que el $RE_2Ru_2O_7$ ($RE=Pr-Lu$) e $Y_2Ru_2O_7$ son aislantes [39] y otros más semiconductores como el $Gd_2Ru_2O_7$ [29]. En todos estos ejemplos el ion Ru aparece como 4+, y en general se enlaza con seis átomos de oxígeno, en este arreglo los orbitales d se ven afectados por el campo cristalino (gradiente de campo eléctrico proveniente de los vecinos más cercanos) y experimentan un desdoblamiento en diferentes bandas, que dependen de la simetría que presente el sitio del rutenio dentro de la estructura cristalina. Según la población de electrones y su distribución en dichas bandas, así como la orientación de los octaedros respecto a sus vecinos (lo cual va a depender de los cationes que acompañen al Ru en el material) el sistema desarrolla diversas propiedades físicas.

Recientemente nuevos materiales tipo pirocloro a base de Ru han sido sintetizados, lo



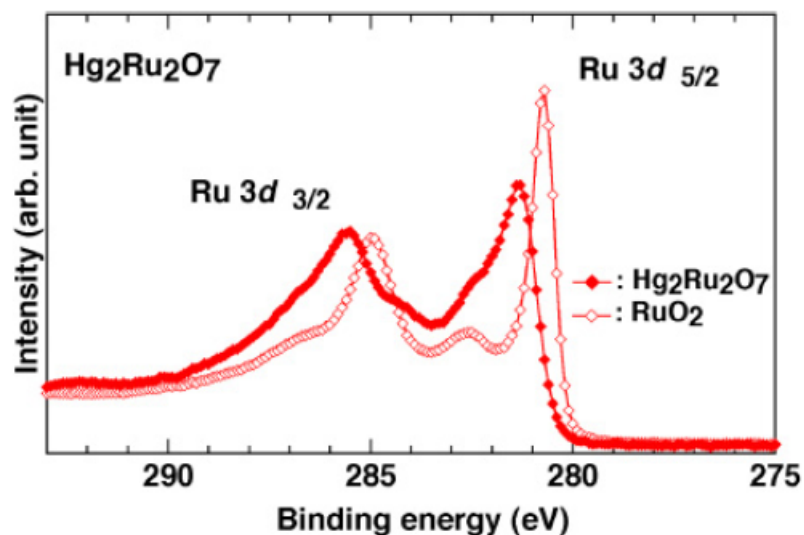


Figura 3.9: Espectro de XPS del Ru 3d correspondiente a los compuestos $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y RuO_2 medidos a temperatura ambiente [48].

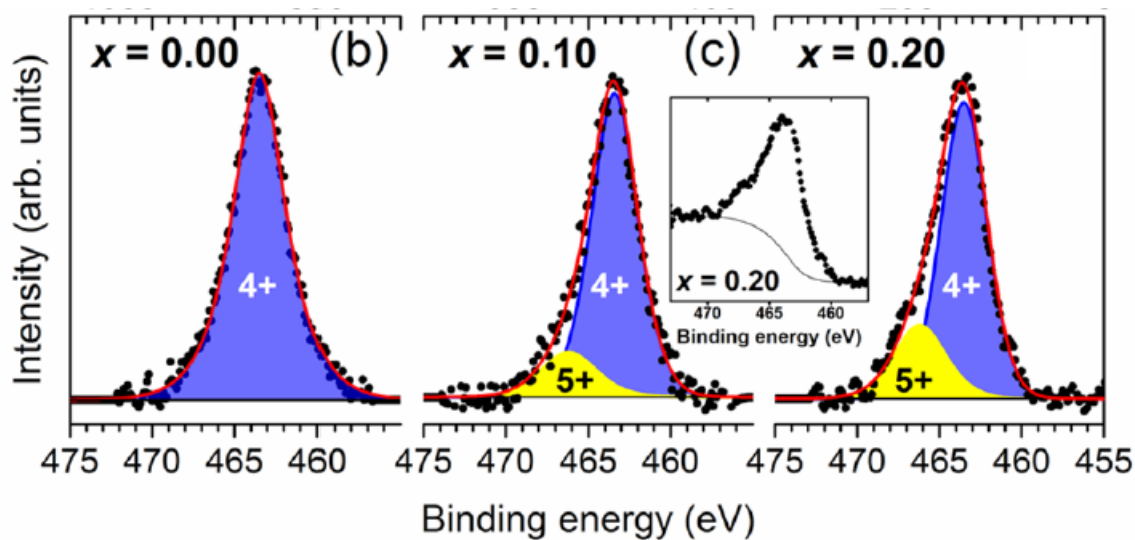


Figura 3.10: Espectro de alta resolución del Ru $3p_{3/2}$ deconvolucionado suponiendo dos estados de valencia para el Ru: 4+ y 5+, el ajuste en azul se realizó para el Ru^{4+} y el amarillo para el Ru^{5+} . La línea roja corresponde a la suma de las dos contribuciones [45].

increíble de estos nuevos materiales es que el Ru aparece como 5+. Entre esos ejemplos está el $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [46], $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [47] y el $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [48]. Para determinar la valencia del ion Ru se hicieron estudios de XPS (Figura 3.9), estos muestran que la energía de amarre del orbital $3d_{\frac{5}{2}}$ del Ru correspondiente al $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ se localiza a 281.3 eV y está a 0.6 eV por debajo del óxido RuO_2 (280.7 eV), lo cual demuestra la pentavalencia del Ru [48].

Otro caso interesante ha sido observado cuando se hacen sustituciones divalentes en los sitios A (trivalente) del pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, como ejemplo, en el compuesto $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (con Zn^{2+}) estudios de XPS muestran que parte de los iones de Ru presentan un estado de valencia mixta (4+/5+) [45]. En la Figura 3.10 se muestran los orbitales $3p_{\frac{3}{2}}$ del Ru de las muestras correspondientes a $x = 0.0, 0.1$ y 0.2 . Para la muestra correspondiente a $x = 0.0$ el pico se puede ajustar a una sola contribución de energía de 463.4(3) eV el cual ha sido reportado para Ru^{4+} . Para las muestras con contenido de Zn^{2+} se observa que es necesario más de una contribución para poder ajustar el orbital $3p_{\frac{3}{2}}$ [45], esta segunda contribución se localiza a 465.9(3) eV la cual se le asocia al Ru^{5+} .

Metodología experimental

4.1. Síntesis del compuesto tipo pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$

El método de síntesis por sales fundidas es utilizado para preparar materiales cerámicos. Se utiliza una sal con un bajo punto de fusión (fundente) la cual es agregada a los reactivos, estos son mezclados para después calentarlos por encima del punto de fusión de la sal. Al fundirse la sal actúa como solvente para los reactivos.

Por lo general el óxido deseado se forma preparando una mezcla homogénea de los reactivos con la sal (fundente), por medio de un proceso de molienda. Posteriormente esta mezcla es sometida a un tratamiento térmico por encima del punto de fusión de la sal. En este punto, la sal se derrite y se genera un medio líquido homogéneo el cual sirve como solvente para que los productos se empiecen a formar.

La mezcla obtenida se enfría a temperatura ambiente y se lava con un solvente (agua destilada) para posteriormente filtrarlo a través de una membrana y obtener el producto deseado.

El método de sales fundidas sirve principalmente para aumentar la velocidad de la reacción y disminuir la temperatura de formación de la reacción; aumentar la homogeneidad de la muestra; controlar el tamaño de partícula y para controlar el estado de aglomeración. Las características que deben de tener las sales empleadas es que sean estables y que puedan ser removidas fácilmente por medio de un lavado. Además, es recomendable que tengan un bajo punto de fusión y que no generen reacciones con los reactivos o con los productos. El aumento en la velocidad de reacción es una consecuencia de que se incrementa el área de contacto entre las partículas de los reactivos iniciales y de que se aumenta la movilidad de estas partículas en la sal derretida. Debido a que aumenta la movilidad de las partículas los productos finales presentan una mayor homogeneidad que los que se preparan por el método de estado sólido.

La síntesis por sales fundidas tiene dos mecanismos de reacción, el de plantilla de crecimiento y el de disolución precipitación; en el primer mecanismo uno de los reactivos es poco soluble en la sal fundida, mientras que en el segundo ambos reactivos son altamente solubles en la sal fundida.

La morfología de las partículas también se puede modificar por medio de este método dependiendo de la composición química y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. La forma de las partículas depende de la sal empleada, la temperatura y el tiempo en el cual se lleva a cabo la reacción y las características de los reactivos empleados.

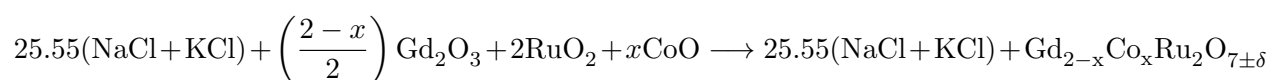
Las muestras policristalinas del sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 se sintetizaron por el método de sales fundidas en una mezcla eutéctica (1:1 M) de KCl (Sigma Aldrich > 99%) y NaCl (Sigma Aldrich 99.5%). Los precursores fueron RuO_2 (Sigma Aldrich 99%), CoO (Sigma Aldrich



Figura 4.1: Mufla marca FELISA con un intervalo de operación de 50 °C a 1100 °C y resolución de 1 °C.

99.9 %), MoO₂ (Sigma Aldrich 99 %) y Gd₂O₃ (Sigma Aldrich 99.9 %).

Los precursores se mezclan en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino. Posteriormente se mezcla el NaCl y el KCl y se incorporan los precursores. Todo esto a partir de las siguientes reacciones:



La mezcla de precursores y sales se calienta a 1200 °C durante 43 200 s en una mufla marca FELISA ± 5 °C, ver Figura 4.1. El producto obtenido es lavado con ayuda de un agitador magnético y una parrilla magnética con agua destilada durante 2 horas. Posteriormente se filtra a través de un Sistema Nalgene® utilizando un filtro Millipore® de 0.22 μm.

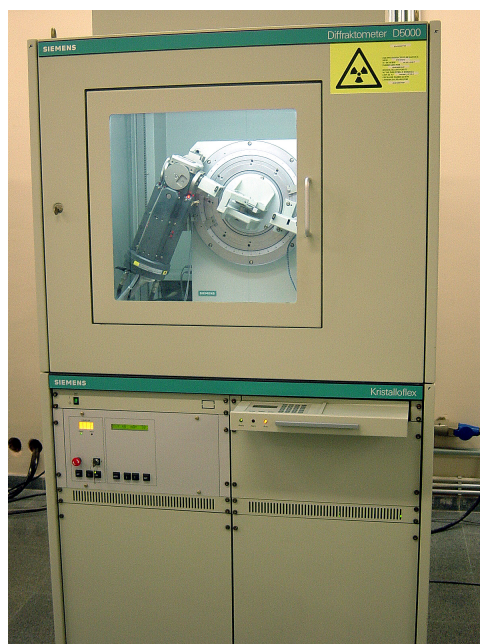


Figura 4.2: Difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000.

4.2. Caracterización estructural

Para realizar el análisis estructural de las muestras con sustitución de Co se utilizó un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 (Figura 4.2) que trabaja con radiación de $\text{Co-K}\alpha$ y un filtro de Fe. Mientras que para las muestras con sustitución de Mo se empleó un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$. Las mediciones fueron en 2θ de $10\text{-}120^\circ$ con pasos angulares de 0.02° . Para identificar las fases de las muestras se utilizó el programa MATCH (Phase Identification from Powder Diffraction), el cual compara los difractogramas obtenidos con la base de datos ICDD¹ PDF-2². El programa empleado en el proceso de refinamiento de la estructura cristalina fue MAUD³.

¹ICDD: International Center for Diffraction Data

²PDF: Powder Diffraction File

³MAUD: Materials Analysis Using Diffraction

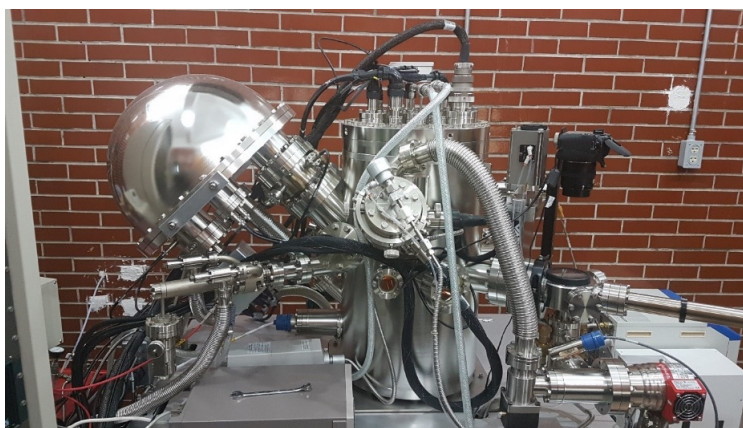


Figura 4.3: Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X.

4.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Para identificar los orbitales atómicos, los estados de valencia y la banda de valencia que constituyen nuestros pirocloros, se realizaron medidas de XPS usando policristales de cada concentración bajo una geometría de una pastilla. Las medidas se realizaron en un sistema de alto vacío UHV⁴ Scanning XPS microprobe PHI 5000 Versa Probe II, el vacío obtenido fue de 7×10^{-8} Pa, con radiación de Al ($h\nu = 1486.6$ eV) y un analizador MCD, ver Figura 4.3. La superficie de las muestras fue erosionada durante 600 s con Ar^+ a 2.0 kV, a razón de $0.25 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Esto con el fin de remover las impurezas que se pudieran haber formado por el contacto de la muestra con el ambiente. El espectro obtenido mediante XPS se realizó a 45° de la normal a la superficie, en el modo de paso de energía constante (CAE, por sus siglas en inglés), con $E_0 = 50$ eV para el modo de barrido completo y $E_0 = 20$ eV para el barrido de alta definición.

⁴UHV:ultra high vaccum



Figura 4.4: Sistema para la caracterización eléctrica. Physical Properties Measurement System Model Dyna-Cool (Quantum Design).

4.4. Mediciones de resistencia eléctrica a baja temperatura

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó con un sistema de propiedades físicas PPMS (Physical Properties Measurement System) de la marca Quantum Design (Figura 4.4), en la opción de transporte eléctrico. Para medir la resistencia eléctrica se emplea el método de 4 terminales. La medida a 4 terminales consiste en colocar sobre una muestra dos electrodos en la parte lateral, a través de los cuales se aplica una corriente eléctrica. Entre los electrodos de corriente se colocan otros dos electrodos para medir la caída de potencial. A partir de estas mediciones se puede estimar la resistencia eléctrica a través de la ley de Ohm

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

La medida de resistencia eléctrica se realizó aplicando una corriente alterna de $10 \mu\text{A}$ y una frecuencia de 9.15 Hz. Las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura de 300-60 K.



Figura 4.5: Sistema de medición de propiedades magnéticas. Quantum Design modelo MPMS-3.

4.5. Medidas de magnetización

Las mediciones magnéticas se realizaron por medio de un magnetómetro de la marca Quantum Design modelo MPMS-3 (Sistema de medición de propiedades magnéticas), el cual está diseñado para detectar el momento magnético de un material y a partir de éste se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética (Figura 4.5).

Este instrumento de medición cuenta con un sistema de control de temperatura (en un intervalo de 2-400 K), un sistema de control magnético (donde se pueden suministrar campos magnéticos de 0-5 Teslas), un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) el cual es un dispositivo muy sensible que mide indirectamente los campos magnéticos y un sistema para manejar y sostener las muestras.

Debido a la alta sensibilidad del SQUID, éste se encuentra aislado de las fluctuaciones magnéticas del ambiente y de campos magnéticos intensos producidos por imanes superconductores a través de un escudo superconductor. La sensibilidad del SQUID permite detectar campos magnéticos de hasta 1×10^{-8} emu.

A pesar de que el SQUID tiene alta sensibilidad para detectar campos magnéticos, los

detecta de manera indirecta. La muestra se mueve a través de una bobina detectora la cual está conectada al SQUID. Conforme la muestra se mueve a través de la bobina detecta el momento magnético de la muestra e induce una corriente eléctrica en la bobina. Debido a que el SQUID funciona como un convertidor de corriente-voltaje las variaciones de corriente en la bobina producen variaciones de voltaje las cuales son proporcionales al momento magnético de la muestra.

En este trabajo las mediciones de las propiedades magnéticas se realizaron en un campo de 1000 Oe y en un intervalo de temperatura de 2-300 K en el modo ZFC⁵ Y FC⁶. El modo ZFC consiste en enfriar la muestra hasta la temperatura mínima que alcanza el equipo, sin campo aplicado. A esta temperatura se aplica el campo magnético y se empieza a calentar la muestra al tiempo que se mide el momento magnético. En el modo FC la muestra es enfriada con el campo aplicado mientras se mide el momento magnético hasta la mínima temperatura.

⁵ZFC: Zero Field Cooling

⁶Field Cooling



Resultados y discusión

5.1. Sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$

5.1.1. Difracción de rayos X

La Figura 5.1 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras policristalinas de $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las reflexiones de los difractogramas corresponden a la estructura cúbica del $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 28-0425). Se puede apreciar en los patrones de difracción, entre 34.5° y 36° , un corrimiento hacia ángulos mayores en función del contenido de Co. Este corrimiento sugiere que el Co se está integrando a la estructura y está afectando el parámetro de red a .

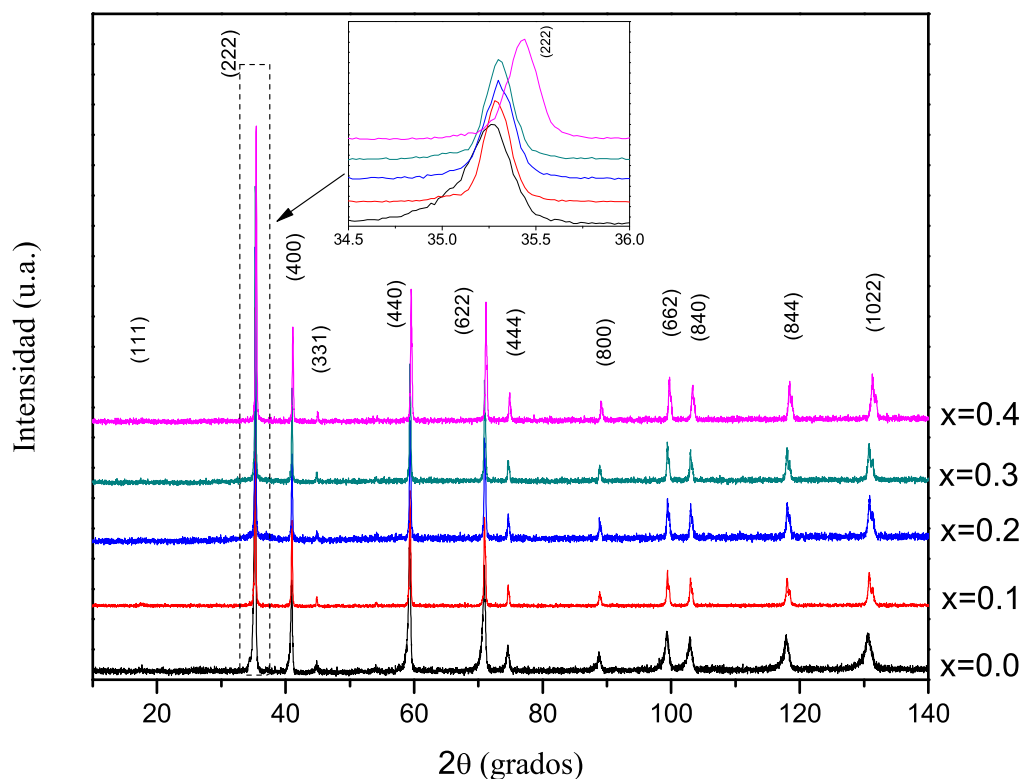


Figura 5.1: Patrones de difracción de las muestras $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . En el recuadro superior se muestra un corrimiento hacia ángulos mayores de la reflexión correspondiente al plano (222).

Los patrones de difracción de rayos X se refinaron por el método de Rietveld considerando que los iones de Co^{2+} ocupan el sitio del Gd^{3+} . El grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No 227) se empleó en el refinamiento del $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Los parámetros estructurales y los factores-R (factores de bondad) se presentan en la Tabla 5.1.

El parámetro de red correspondiente a la muestra sin impurificar concuerda con los valores reportados [14]. En el recuadro superior de la Figura 5.2 se muestra el parámetro de red a en función del contenido de Co. Como se puede observar sigue un comportamiento cuadrático.

La línea continua representa un ajuste de los datos según la ecuación

$$a = 10.239 - 0.165x + 0.198x^2. \quad (5.1)$$

Esto puede ser debido a que se está haciendo la sustitución de iones de diferente naturaleza química, en este caso un ion de tierra rara trivalente por metal de transición divalente.

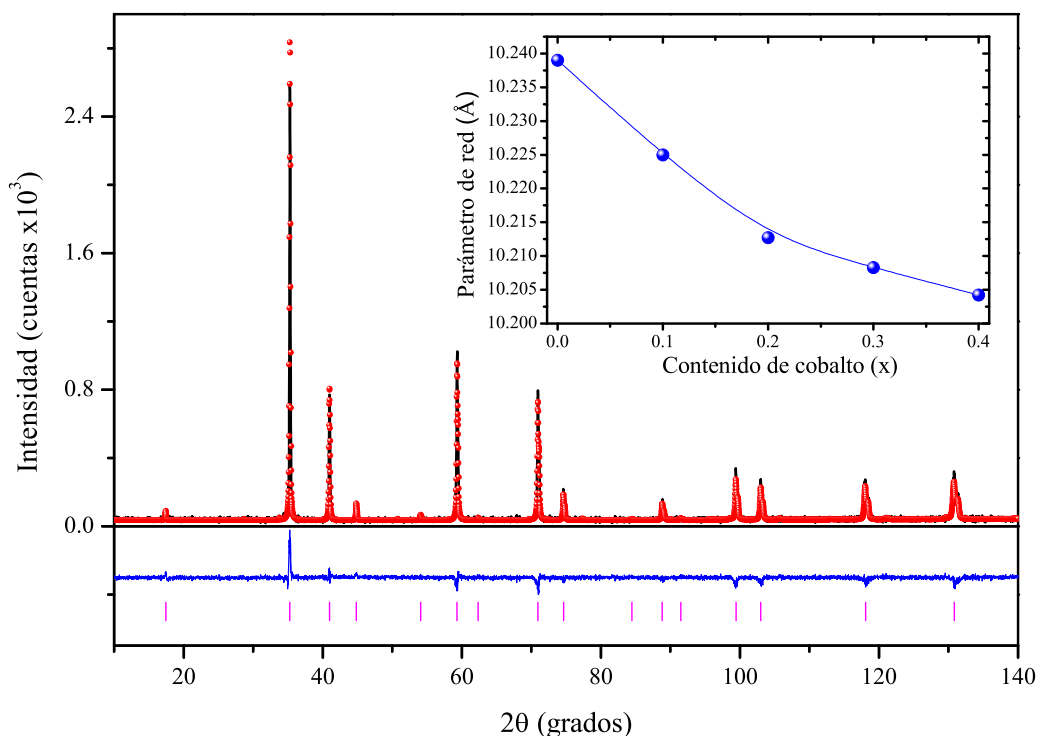


Figura 5.2: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.9}Co_{0.1}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción de rayos X mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color azul. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg de la fase $Gd_2Ru_2O_7$. En el recuadro superior se muestra el parámetro de red, a , en función del contenido de Co (x).

La disminución del parámetro de red a se puede explicar considerando la coordinación y el radio iónico de los iones Gd^{3+} , Ru^{4+} y Co^{2+} . Los radios iónicos del Gd^{3+} y el Co^{2+} en coordinación 8 son de 1.053 Å y 0.90 Å mientras que los del Ru^{4+} y Ru^{5+} en coordinación

6 son de 0.62 Å y 0.565 Å respectivamente [24]. La disminución del parámetro de red a está relacionada con la sustitución del ion Co^{2+} en los sitios del ion Gd^{3+} , más que en los sitios de Ru; ya que el ion Co^{2+} es más grande que los iones Ru^{4+} y Ru^{5+} . Este resultado es consistente con el cambio observado en el parámetro de red a en el $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, $x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ y 0.50 , donde el ion Zn^{2+} ocupa el sitio del ion Y^{3+} [45].

Para determinar si el contenido de cobalto forma una fase tipo pirocloro o una fase tipo fluorita, consideramos el cociente entre los radios iónicos de los sitios A y B ($\frac{r_A}{r_B}$) del pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Subramanian *et. al.* han demostrado que el intervalo de estabilidad para un compuesto tipo pirocloro se localiza entre $\frac{r_A}{r_B} = 1.46$ y 1.80 [14]. En este trabajo, los valores obtenidos disminuyen de 1.698 a 1.649, lo que demuestra que la estructura cristalina de $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ es estable y no forma una fase tipo fluorita.

Como consecuencia de la sustitución de los iones de Co en los sitios de los iones de Gd, se observa un desplazamiento de la posición x_{48f} del oxígeno O(1): de 0.336(3) Å para $x = 0.0$ a 0.334(4) Å para $x = 0.4$. Se observa que este desplazamiento induce cambios importantes en las longitudes de enlace. Por ejemplo, se observa que la longitud de enlace Gd-O(1) se incrementa de 2.469(2) Å para $x = 0.0$ hasta 2.476(1) Å para $x = 0.4$. Mientras que la longitud de enlace Gd-O(2) disminuye de 2.217(3) Å hasta 2.211(2) Å.

Otra variables que se observan son el cambio en los ángulos de enlace, por ejemplo el ángulo de enlace Ru-O-Ru aumenta de $128.12(1)^\circ$ para $x = 0.0$ a $129.17(1)^\circ$ para $x = 0.4$, esto implica según estudios de correlación entre variación del ángulo de enlace Ru-O-Ru y sus propiedades eléctricas de los pirocloros [23, 49], que el material tiene un comportamiento de tipo semiconductor.

Con el fin de determinar si la sustitución catiónica de Gd^{3+} por Co^{2+} es compensada por la formación de vacantes de O, se trató de refinar las ocupaciones de los sitios de los átomos de O. En los tres casos (que refirieron la ocupación de sólo O(1) o sólo O(2) o ambos sitios O, la ocupación de los sitios de los átomos de O se redefinió (dentro del error experimental)

a 1. Por lo tanto, de nuestro estudio por refinamiento de Rietveld no encontramos evidencia de la formación de vacancias de oxígeno dentro de nuestro sistema pirocloro, lo que indica que las muestras son estequiométricas en su contenido de oxígeno, es decir 7.

Tabla 5.1: Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld sobre los patrones de difracción de rayos X correspondientes al sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ a 295 K. Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$. Posiciones atómicas: Gd:16d (1/2, 1/2, 1/2); Ru: 16c (0, 0, 0); O(1): 48f (x, 1/8, 1/8); O(2): 8b (3/8, 3/8, 3/8); N corresponde al factor de ocupación.

x	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
a (Å)	10.2390(1)	10.2250(2)	10.2127(2)	10.2083(4)	10.2097(2)
V (Å ³)	1073.43	1069.02	1065.18	1063.80	1064.24
$\frac{Gd}{Co}$					
$\frac{B}{\text{Å}^2}$	0.17(2)	0.34(2)	0.46(2)	0.44(2)	0.37(3)
N	1.00	0.95(3)	0.90(2)	0.85(2)	0.80(3)
$\frac{Ru}{O(1)}$					
$\frac{B}{\text{Å}^2}$	0.21(8)	0.21(7)	0.14(6)	0.18(6)	0.18(2)
N	1.00(1)	1.00(3)	1.00(2)	1.00(2)	1.00(3)
$\frac{O(1)}{O(2)}$					
$\frac{B}{\text{Å}^2}$	1.17(8)	0.65(4)	0.56(5)	0.60(5)	0.50(4)
N	1.00(2)	1.00(2)	1.00(1)	1.00(1)	1.00(3)
x 48f	0.336(3)	0.335(3)	0.335(2)	0.334(2)	0.334(4)
$\frac{O(2)}{O(1)}$					
$\frac{B}{\text{Å}^2}$	0.61(4)	0.71(2)	0.97(3)	1.11(2)	0.76(3)
N	1.00(4)	0.98(4)	0.99(3)	0.98(3)	0.99(1)
Longitud de enlace (Å)					
Gd-O(1):6	2.469(2)	2.473(2)	2.470(2)	2.476(3)	2.476(1)
Gd-O(2):2	2.217(3)	2.214(3)	2.211(3)	2.210(2)	2.211(2)
Ru-O(1):6	2.013(3)	2.006(2)	2.003(3)	1.998(2)	1.998(1)
Ángulo de enlace (°)					
Ru-O(1)-Ru	128.12(1)	128.64(2)	128.64(2)	129.17(2)	129.17(1)
Gd-O(1)-Gd	94.29(2)	93.95(1)	93.95(1)	93.60(2)	93.60(2)
r_A/r_B	1.698	1.686	1.673	1.661	1.649
R_{wp} (%)	21.9	16.1	16.5	44.5	18.8
R_B (%)	17.5	12.8	13.3	34.9	15.1
R_e (%)	14.1	13.7	12.9	43.1	3.8
σ^2 (%)	1.5	1.2	1.3	1.03	1.4

5.1.2. Mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

El espectro de fotoelectrones de rayos X de 0 eV hasta 1100 eV, también llamado en inglés “survey” se presenta en la Figura 5.3, el cual muestra los orbitales atómicos de Co, O, Ru y Gd. Se observa en la misma gráfica que los orbitales químicos de mayor intensidad corresponden al Co 2*p*, O 1*s*, Ru 3*d* y Gd 4*d*, los cuales serán analizados a través de un proceso de deconvolución.

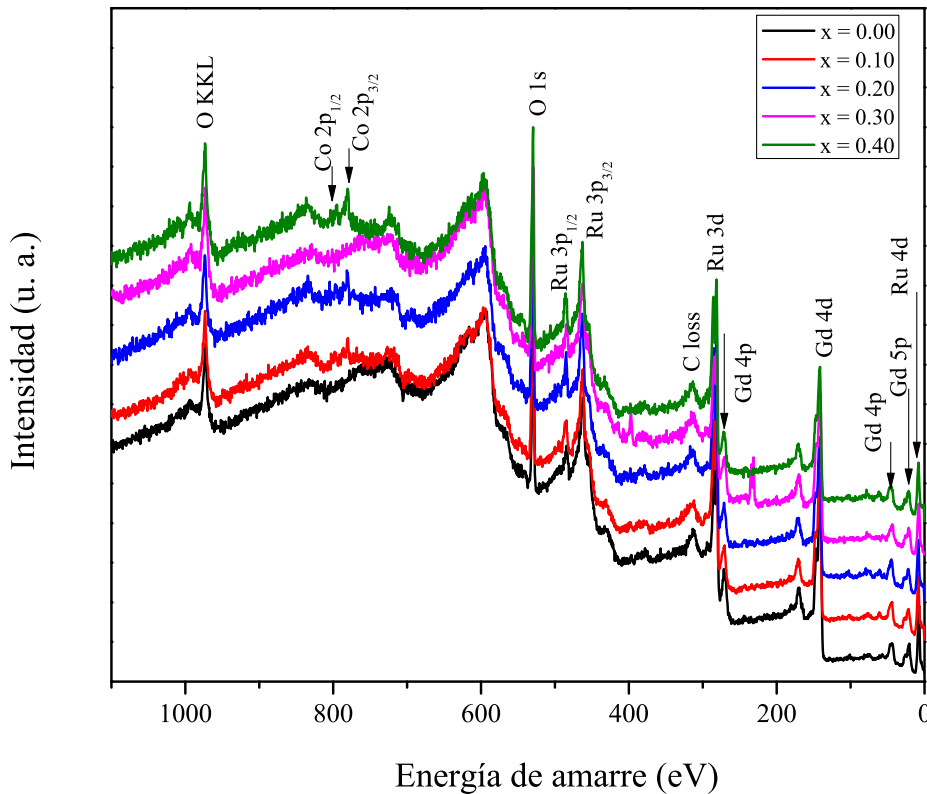


Figura 5.3: Espectro total de fotoelectrones correspondiente al $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

En la Figura 5.4 se muestra el espectro de alta resolución del orbital 3*d* del Ru con un paso de energía constante de 10 eV en función del contenido de Co. Hacemos notar que para $x = 0.0$, el orbital 3*d* del Ru presenta un desdoblamiento espín-orbita $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ los



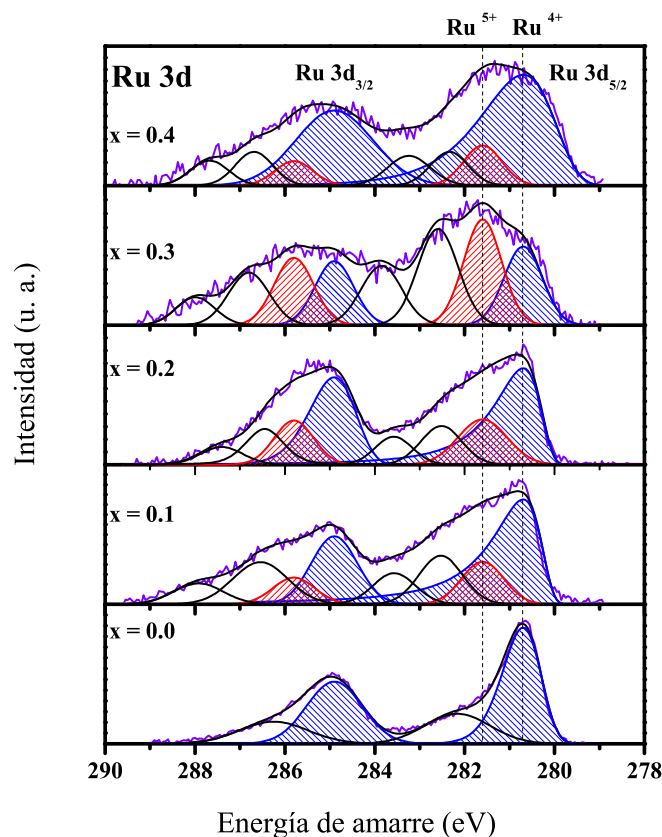


Figura 5.4: Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital $3d$ del Ru. La notación Sat corresponde a los satélites asociados al Ru.

cuales son localizados a 280.70 y 284.9 eV, respectivamente. El valor asociado al orbital $3d_{5/2}$ concuerda con lo reportado para el RuO_2 en la base de datos NIST [50]: $\text{Ru}3d_{5/2}$: 280.30-280.90 eV. Este valor indica que el ion Ru está con valencia 4+. Además la sustitución del Co conlleva a un ensanchamiento del espectro de alta resolución Ru $3d$, el cual a través de un proceso de deconvolución puede ser ajustado con un par de dobletes. El primer doblete corresponde al Ru^{4+} , mientras que el segundo doblete está localizado en 281.6 y 285.8 eV el cual está asociado al Ru^{5+} de acuerdo con lo reportado en los compuestos de tipo pirocloro $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ [45], $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [47] y $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [48]. De la Figura 5.4 es evidente que para $x = 0.3$, el contenido de Ru^{5+} domina sobre el Ru^{4+} . A partir de un balance de carga se puede

sugerir que el $\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{5+} + e$; sin embargo, también podemos expresar esta relación como $\text{Ru}^{4+} + h \rightarrow \text{Ru}^{5+}$, donde e es un electrón y h es un hueco.

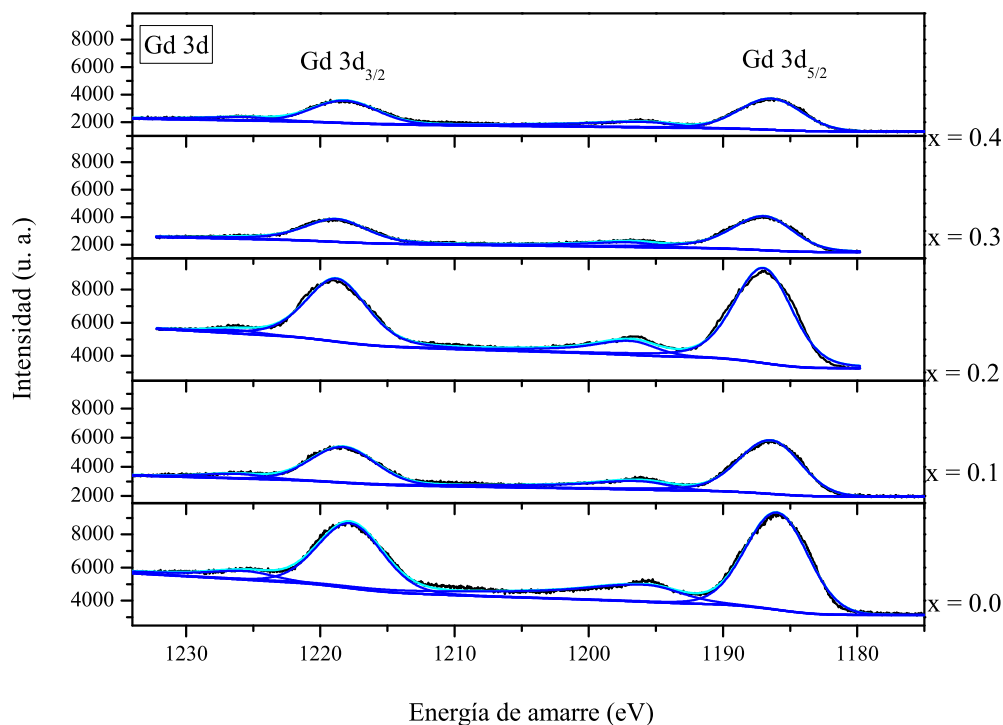


Figura 5.5: Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital $3d$ del Gd.

Por otra parte, el espectro de alta resolución XPS del orbital $\text{Gd } 3d$ para todas las concentraciones estudiadas se muestra en Figura 5.5. Los dos orbitales característicos corresponden a un desdoblamiento espín-orbita de 3.2 eV asociado a los niveles de energía $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ los cuales están localizados a 1187 eV y 1220 eV, respectivamente. Estas observaciones concuerdan con lo reportado en la literatura para el compuesto de Gd_2O_3 [51, 52].

En la misma Figura 5.5 se observa que la intensidad de los orbitales $3d$ del Gd disminuye, a excepción de $x = 0.2$, como debería de esperarse, ello debido a la sustitución parcial de Gd por Co. Para $x = 0.0$, no hay sustitución por iones de Co^{2+} ; por lo tanto, la intensidad del orbital $\text{Gd } 3d$ tiene un máximo y éste disminuye con la sustitución del Co en los sitios del

Gd. Es importante mencionar que las condiciones de medición fueron las mismas para cada muestra.

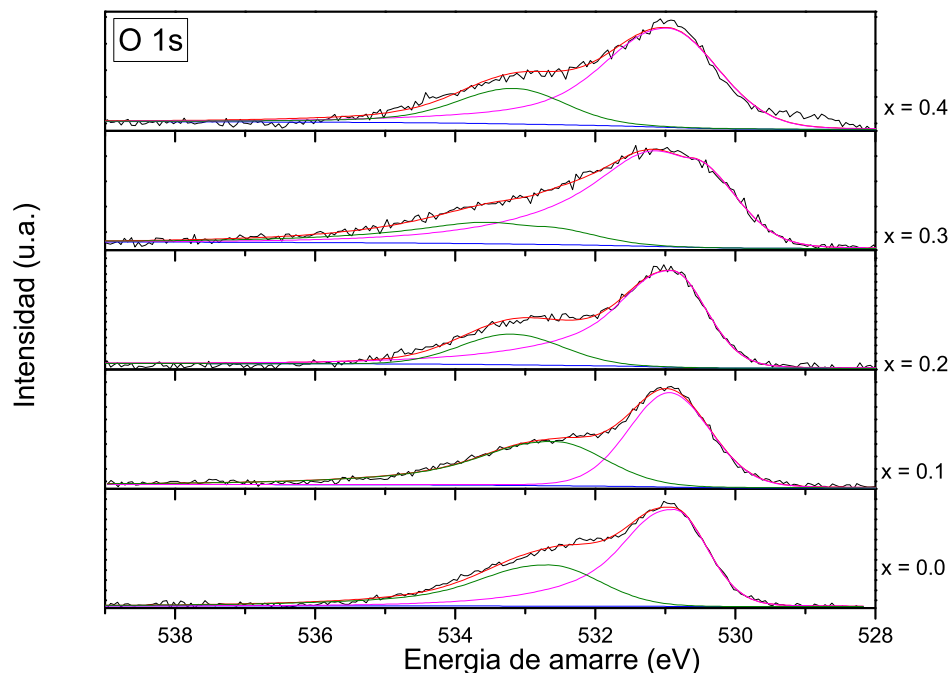


Figura 5.6: Deconvolución del espectro de alta resolución del orbital 1s del O.

La Figura 5.6 muestra el espectro de alta resolución del orbital 1s del O para cada concentración de Co estudiada. En el espectro se observan dos contribuciones, las cuales pueden ser ajustadas por dos funciones gaussianas. La primera de mayor intensidad es localizada a 531 eV, mientras que la de menor es localizada a 533 eV. Las energías de enlace son consistentes con los valores reportados en la literatura [50]. La diferencia en la energía de enlace del oxígeno es consecuencia de la diferencia de la carga negativa efectiva en oxígeno, cuanto menor sea la energía de enlace, mayor será la densidad media de electrones en el elemento. En pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, hay dos sitios de oxígeno cristalográficamente diferentes: el oxígeno O(1) con posición 4f y el oxígeno O(2) con posición 8a. El átomo de oxígeno O(1)

está coordinado con dos iones de gadolinio y dos de rutenio; mientras que, el oxígeno O(2) está rodeado por cuatro iones de gadolinio. Teniendo en cuenta la baja electronegatividad de Gd^{3+} (1.2) en comparación con la de Ru^{4+} (2.2), el carácter iónico del enlace Gd-O es mayor que el del enlace Ru-O. Esto significa que la densidad electrónica del oxígeno en el enlace Gd-O es mayor que la del enlace Ru-O. Así, asignamos el pico de menor energía de enlace del espectro O 1s a los iones de oxígeno O(1) y el de mayor energía a los iones de oxígeno O(2). Para $x = 0.3$ se observa un ensanchamiento de los orbitales 1s del O, ello puede ser explicado por la contribución de una o más contribuciones de óxidos, los cuales desgraciadamente no son detectados por la técnica de difracción de rayos X. Por otra parte, se observa que la intensidad del orbital O(1) se mantiene esencialmente constante, mientras que la del O(2) disminuye ligeramente.

Para analizar el comportamiento de la banda de valencia en función del contenido de cobalto, se consideró estudiarla cerca de 0.0 eV. La Figura 5.7 muestra la banda de valencia en un intervalo de 15 eV a -2 eV. En dicha figura se observa un incremento de la intensidad de los estados 3d del Co los cuales se traslapan con los del 4d del Ru conforme se incrementa el contenido de Co, lo que origina un incremento en la banda de valencia.

5.1.3. Mediciones de resistencia eléctrica a baja temperatura

Para determinar el mecanismo de conducción en el sistema tipo pirocloro $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ se estudió la dependencia de la resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T). En la Figura 5.8 se muestra la resistencia normalizada con la resistencia medida a 300 K en función de la temperatura, en dicha figura se observa que las curvas R vs T presentan un típico comportamiento semiconductor, conforme disminuye la temperatura su resistencia eléctrica se incrementa. Se propuso inicialmente ajustar el logaritmo natural de la resistencia eléctrica en función del inverso de la temperatura a una ecuación tipo Arrhenius. En la Figura 5.9 se muestran estas curvas. Se observa que dichas

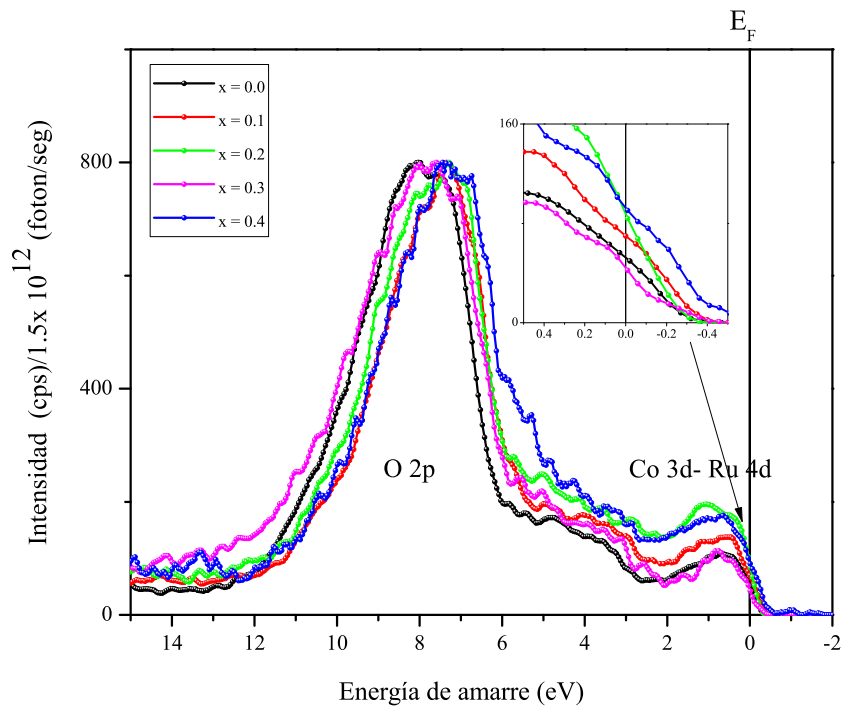


Figura 5.7: Banda de valencia obtenida a través de medidas de XPS para las muestras $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. En el recuadro superior se muestra la banda de valencia en un intervalo de 0.5 a -0.5 eV.

curvas no muestran un comportamiento lineal en todo el intervalo de temperatura (300-60 K); sin embargo, en el intervalo de 300 K ($1/T = 0.0033 \text{ K}^{-1}$) a 200 K (0.005 K^{-1}) si se observa un comportamiento lineal el cual puede ser ajustado a través de una ecuación tipo Arrhenius. Esto se puede ver más claramente si realizamos un acercamiento en este intervalo de temperatura, el cual se muestra en la Figura 5.10.

Se propuso inicialmente ajustar el logaritmo natural de la resistencia eléctrica en función del inverso de la temperatura a una ecuación tipo Arrhenius. En la Figura 5.9 se muestran estas curvas. Se observa que dichas curvas no muestran un comportamiento lineal en todo el intervalo de temperatura (300-60 K); sin embargo, en el intervalo de 300 K ($1/T = 0.0033 \text{ K}^{-1}$) a 200 K (0.005 K^{-1}) si se observa un comportamiento lineal el cual puede ser ajustado

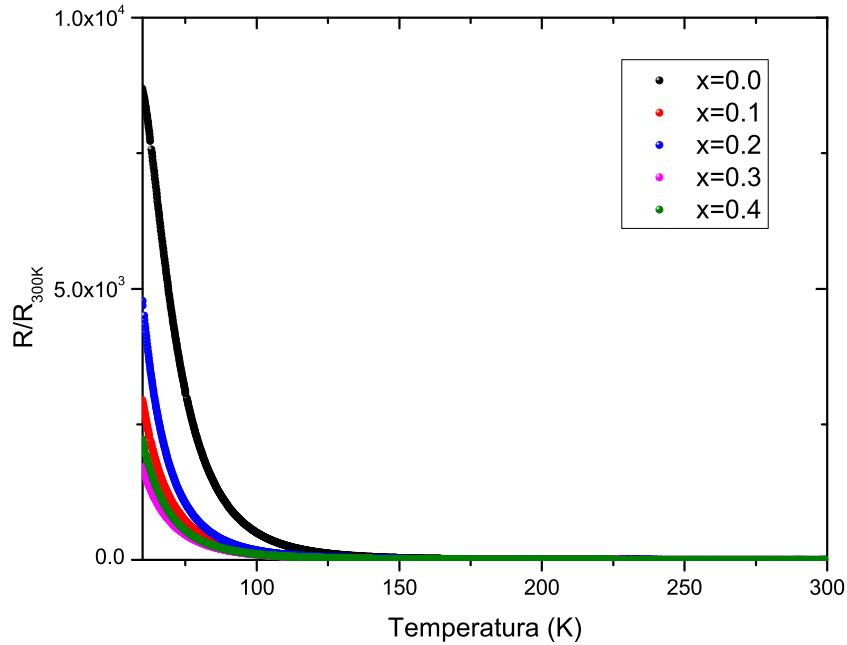


Figura 5.8: Curvas normalizadas de resistencia eléctrica a 300 K en función de la temperatura correspondientes a las muestras policristalinas de $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

a través de una ecuación tipo Arrhenius. Esto se puede ver más claramente si realizamos un acercamiento en este intervalo de temperatura, el cual se muestra en la Figura 5.10.

Los valores de bondad de este ajuste son de 0.999, 0.998, 0.976, 0.983 y 0.998 para las muestras con concentración de Co de $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 , respectivamente. Los valores de la energía de activación obtenidos a través del ajuste lineal empleando la ecuación de Arrhenius en el intervalo de temperatura de $300-200$ K se presentan en la Tabla 5.2 .

La energía de activación obtenida para el $Gd_2Ru_2O_7$, fue de 0.098 eV, valor similar al reportado (0.10 eV) [53]. Los valores de la Tabla 5.2 muestran que la energía de activación disminuye conforme se incrementa el contenido del ion Co^{2+} , lo cual sugiere una tendencia hacia un comportamiento tipo metálico y puede ser asociado a la creación de huecos debido a la sustitución de iones trivalentes Gd^{3+} por iones divalentes Co^{2+} . Éste resultado es con-

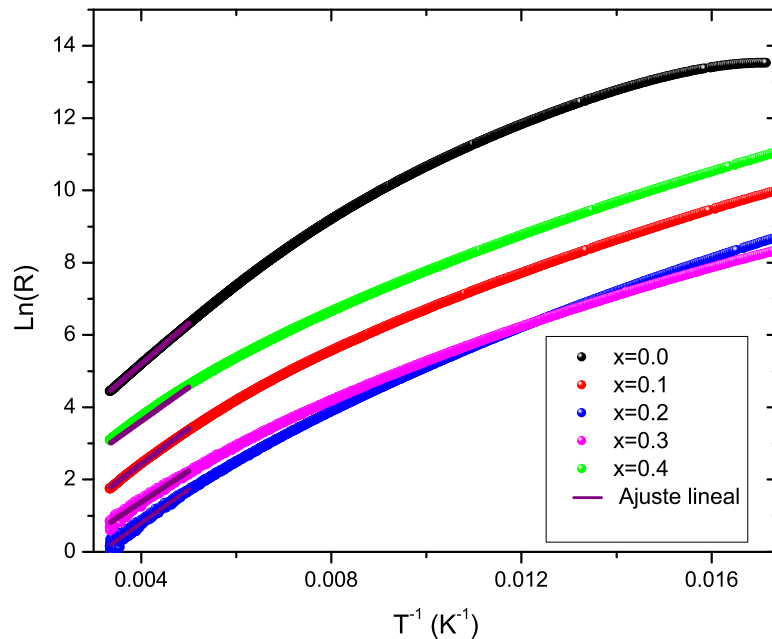


Figura 5.9: Variación del $\ln R$ en función del inverso de la temperatura (T^{-1}). La línea morada corresponde al ajuste realizado a la ecuación tipo Arrhenius en el intervalo de 0.0033 K^{-1} (300 K) a 0.005 K^{-1} (200 K).

gruente con la variación de las distancias Ru-O y los ángulos de enlace Ru-O-Ru obtenidas a partir del refinamiento estructural; es decir al disminuir la distancia Ru-O y aumentar el ángulo Ru-O-Ru se incrementa el traslape entre los electrones $4d$ del Ru con los $2p$ del O lo cual favorece el comportamiento metálico.

Los valores que se obtuvieron de energía de activación son característicos de semiconductores de brecha angosta, es decir semiconductores con energías de activación más pequeñas que la del silicio (1.1 eV).

Como se puede observar en la Figura 5.9 no se puede ajustar con un solo modelo todo el intervalo de resistencia, sin embargo es posible separar en regiones de temperatura y encontrar una función que se ajuste mejor a dichas regiones. Las curvas de R vs T , dentro del intervalo de 200-60 K, se ajustaron por medio del modelo denominado rango variable

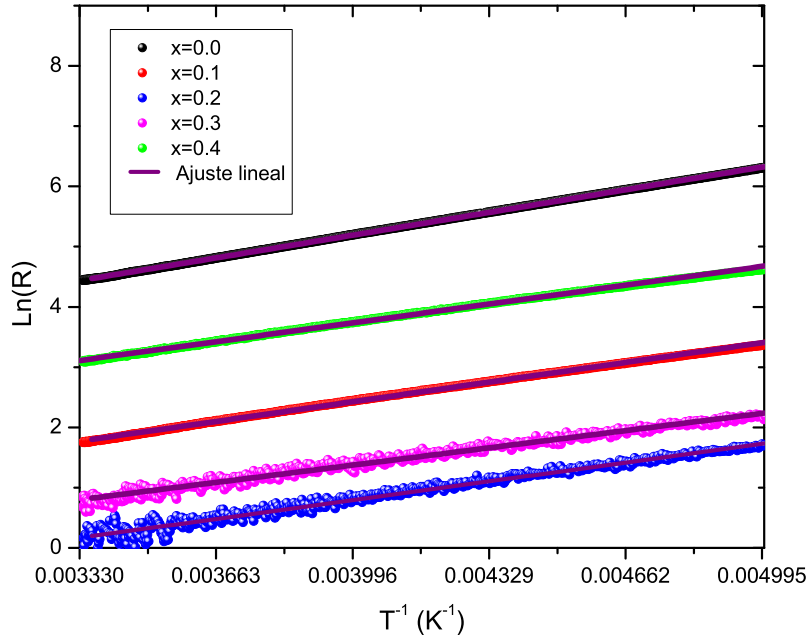


Figura 5.10: Ajuste de las curvas del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura en el intervalo de 0.0033 K^{-1} (300 K) a 0.005 K^{-1} (200 K).

de salto (VRH, Ecuación 2.23). La Figura 5.11 muestra los ajustes de las curvas de $\ln R$ vs $T^{-1/4}$, a través del modelo VRH, los parámetros obtenidos R_0 y T_0 se presentan en la Tabla 5.3. Se observa que el valor de T_0 disminuye con el incremento del contenido de cobalto, como se menciona en el marco teórico, este valor es directamente proporcional a la longitud de localización (α) e inversamente proporcional a la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$. Esta información demuestra que la posibilidad de transporte eléctrico en esta región de temperatura ocurre debido a que existen estados localizados en la brecha de energía, los cuales pueden ser originados por impurezas del material.

A partir de lo anterior se puede decir que existen dos mecanismos de conducción que contribuyen al comportamiento semiconductor de nuestros materiales en diferentes intervalos de temperatura, como ocurre en varios semiconductores en donde no es posible ajustar la

Tabla 5.2: Energía de activación de las muestras realizadas con Co obtenidas en el intervalo de 300-200 K a través del modelo de Arrhenius.

Contenido de Co (x)	$E_a \pm 1 \times 10^{-4}$ (eV)
0.0	0.0980
0.1	0.0850
0.2	0.0810
0.3	0.0740
0.4	0.0830

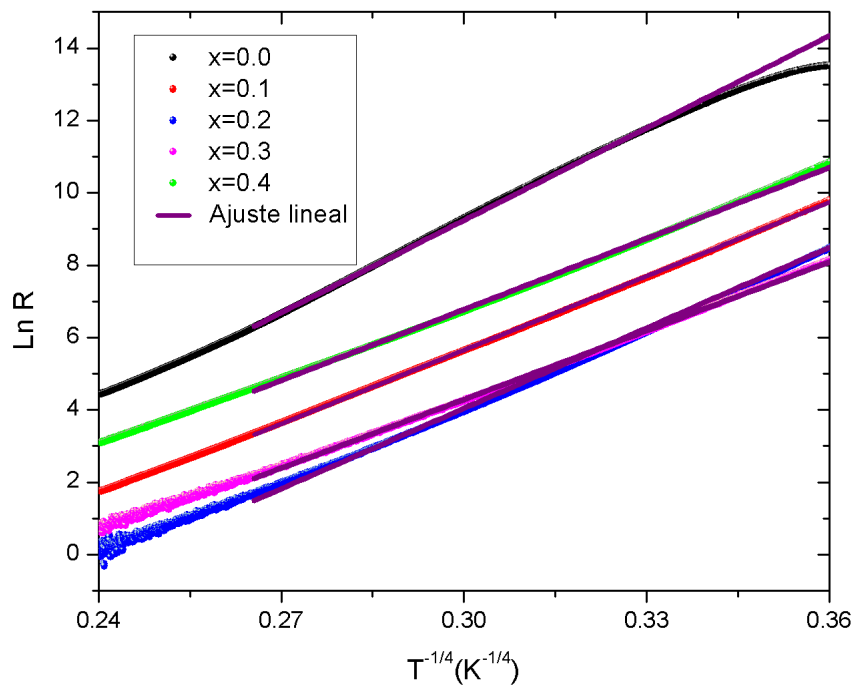


Figura 5.11: Logaritmo de la resistencia en función de la temperatura del sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Las curvas son ajustadas a la ecuación VRH (Ecuación 2.23) en el intervalo de 200-60 K.

Tabla 5.3: Parámetros obtenidos a través del ajuste de curvas en el intervalo de 200K-60 K por medio del modelo VRH.

Contenido de Co (x)	$T_0 \pm \delta T_0$ (K)	$R_0 \pm \delta R_0$ (Ω)
0.0	$(5.23 \pm 0.04) \times 10^7$	$(0.85 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
0.1	$(2.15 \pm 0.01) \times 10^7$	$(3.88 \pm 0.08) \times 10^{-7}$
0.2	$(3.02 \pm 0.02) \times 10^7$	$(0.12 \pm 0.06) \times 10^{-7}$
0.3	$(1.60 \pm 0.01) \times 10^7$	$(4.07 \pm 0.09) \times 10^{-7}$
0.4	$(1.80 \pm 0.02) \times 10^7$	$(3.30 \pm 1.10) \times 10^{-7}$

ecuación de Arrhenius en todo el intervalo de temperatura [54], [55, 56].

5.1.4. Mediciones de magnetización en función de la temperatura

Las curvas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura se muestran en la Figura 5.12. Los resultados de dichas mediciones permiten observar que la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ presenta una histéresis entre la modalidad ZFC y FC, ver Figura 5.12.

Esta diferencia ha sido reportada previamente en este mismo compuesto en donde la histéresis inicia entre 110 - 115 K [57]. Sin embargo al agregar el Co en la estructura ésta histéresis desaparece, esto se puede apreciar en la Figura 5.13.

Para realizar el estudio del magnetismo presente en los pirocloros a base de Ru, se consideró analizar las curvas de la susceptibilidad magnética molar, χ_{mol} , en función de la temperatura, ver Figura 5.14. Se observa que en la región de baja temperatura el valor de la χ_{mol} se incrementa con el contenido de Co de $x = 0.0, 0.2$ y 0.3 , mientras que disminuye para $x = 0.1$ y 0.4 .

Para determinar el comportamiento magnético que rigen a nuestros materiales, las curvas de la susceptibilidad magnética molar, χ_{mol} en función de la temperatura se ajustaron con dos modelos, para $x = 0.0$ se ajustó a la ecuación de Curie-Weiss (Ecuación 2.40) en un intervalo de 150-300 K, graficando el inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura, ver Figura 5.16.

Mientras que para las muestras realizadas sustituyendo Co, se empleó la ecuación de



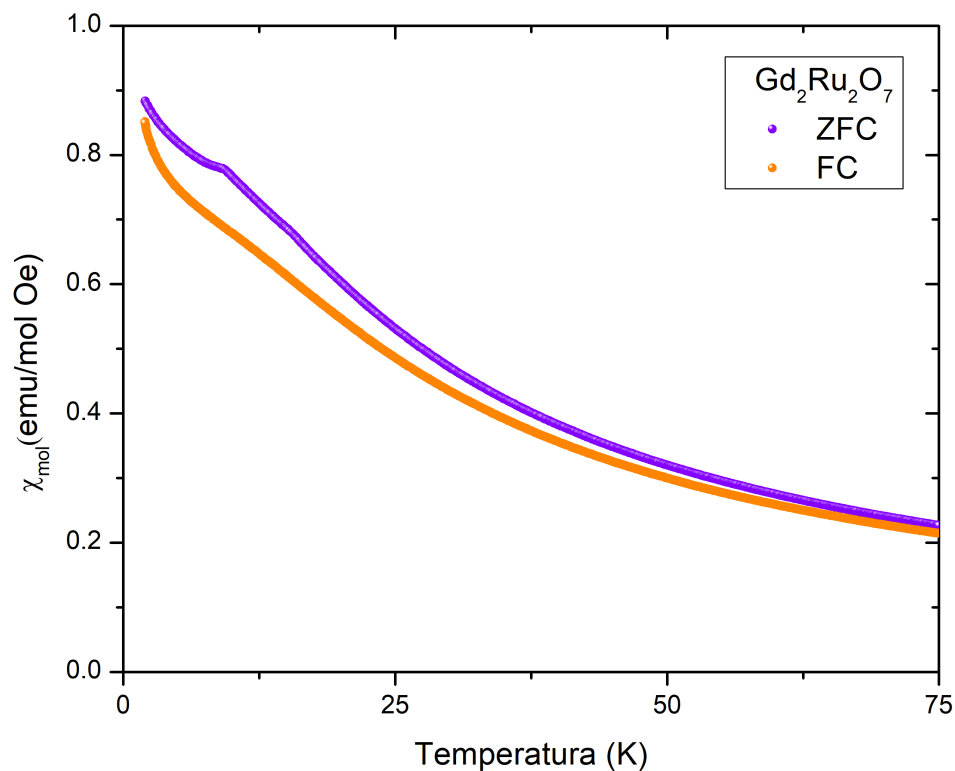


Figura 5.12: Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC en el intervalo de temperatura de 2-75 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe correspondiente a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

Curie-Weiss más un término independiente de la temperatura:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}}, \quad (5.2)$$

donde χ_0 es una contribución de Pauli a la susceptibilidad o también llamado paramagnetismo de Pauli. Ésta contribución adicional nos indica la presencia de electrones libres en la banda de conducción. Recordemos que las medidas eléctricas se ajustaron a través del modelo VRH en el intervalo de 200 - 60 K lo cual nos indica la existencia de estados localizados en la brecha energética. Los electrones atrapados en estos estados pueden saltar y llegar a la banda de

Tabla 5.4: Parámetros magnéticos, χ_0 (emu K mol⁻¹), Constante de Curie C (emu K/mol), temperatura de Curie -Weiss θ_{CW} (K), momento magnético efectivo experimental $\mu_{\text{eff EXP}}$ (μ_B), momento magnético efectivo teórico $\mu_{\text{eff TEO}}$ (μ_B).

Muestra	χ_0	C	θ_{CW}	$\mu_{\text{eff EXP}}$	$\mu_{\text{eff TEO}}$
Gd ₂ Ru ₂ O ₇	-	19.34(1)	-8.39(7)	12.32	11.92
Gd _{1.9} Co _{0.1} Ru ₂ O ₇	0.01032(2)	18.25(1)	-5.64	12.05	11.66
Gd _{1.8} Co _{0.2} Ru ₂ O ₇	0.0002(1)	18.38(5)	-17.5	12.09	11.40
Gd _{1.7} Co _{0.3} Ru ₂ O ₇	0.00106(2)	19.21(1)	-4.22(6)	12.36	11.13
Gd _{1.6} Co _{0.4} Ru ₂ O ₇	0.00542(9)	14.63(4)	-28.1(4)	10.79	10.84

conducción.

A partir de las ecuaciones (2.40, 5.2) es posible obtener la constante de Curie, C , la temperatura de Curie- Weiss (θ_{CW}), la constante χ_0 y el momento magnético efectivo (μ_{eff}). Para la muestra Gd₂Ru₂O₇ se obtienen los siguientes parámetros: a) $\theta_{CW} = -8.39$ K, dicho valor es menor a los reportados en la literatura (-10.9 K [36], -9.2 K [57]). El valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss indica que la interacción de intercambio es de tipo anti-ferromagnética y refleja la fuerte interacción de intercambio entre Gd-Gd. b) $\mu_{\text{eff}} = 12.32$ μ_B , dicho valor es mayor al valor teórico considerando la contribución orbital y de espín al momento magnético total $2(J(J+1))^{1/2}$ para el ion Gd³⁺, mientras que para el ion Ru⁴⁺ solo se consideró la contribución del espín $2(S(S+1))^{1/2}$ en un estado de bajo espín con $S = 1$ [6].

Para las muestras Gd₂Ru₂O₇ y Gd_{1.7}Co_{0.3}Ru₂O₇, en la Figura 5.16 se puede observar en la curva del inverso de la susceptibilidad una desviación de la ley de Curie Weiss a 40 K y 30 K aproximadamente, lo cual se sugiere que es debido a un congelamiento abrupto del momento magnético del Gd [J. Gurgul]. En las demás muestras conforme se incrementa el contenido de Co dicha desviación se incrementa.

Analizando la Tabla 5.4, observamos que con el incremento del contenido de cobalto los momentos magnéticos de las muestras con $x = 0.0, 0.1$ y 0.4 , disminuyen de $12.32 \mu_B$ a $11.77 \mu_B$ respectivamente (Figura 5.15), además los valores del momento efectivo obtenidos de manera experimental son muy cercanos con los valores teóricos para estas mismas concen-



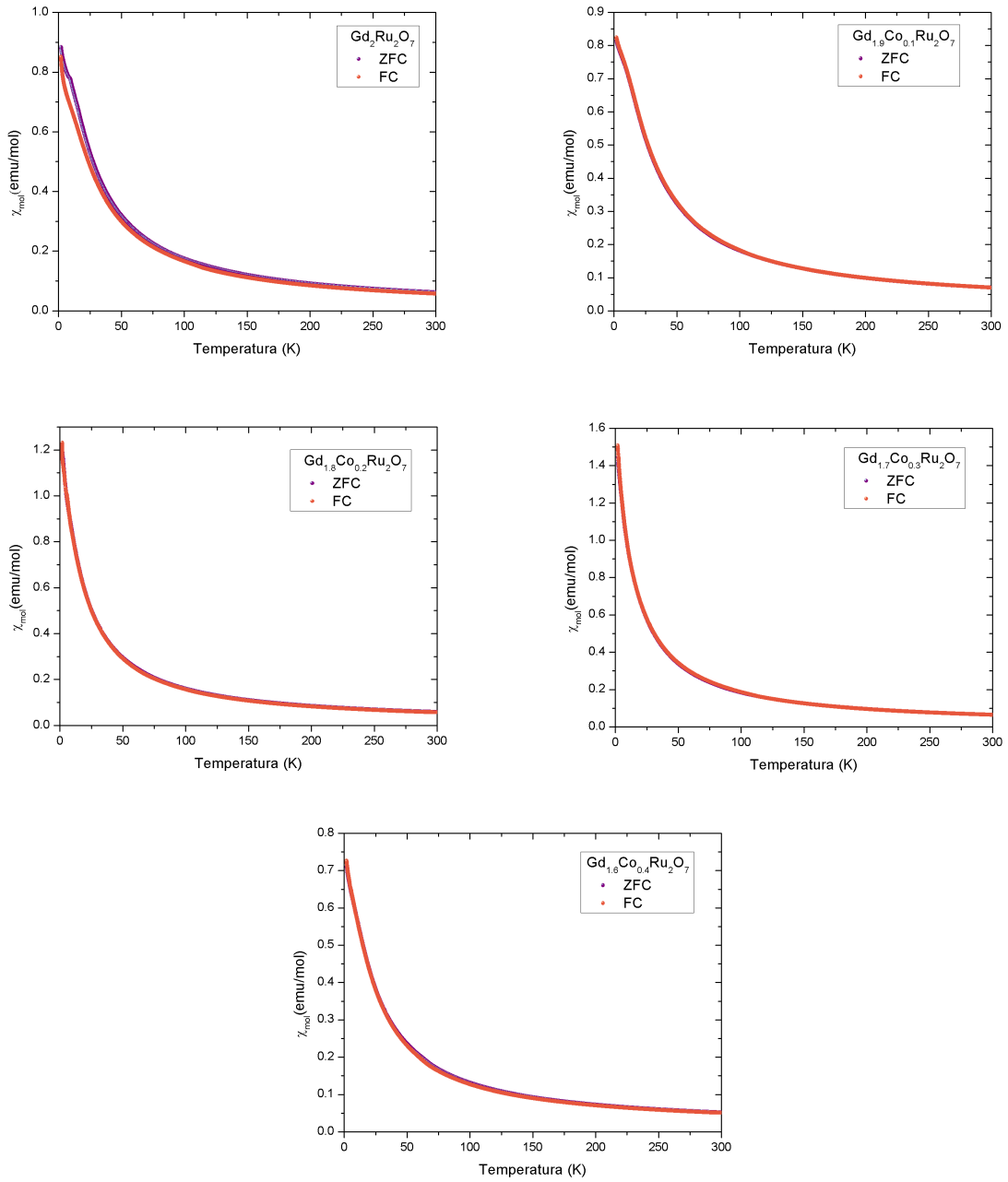


Figura 5.13: Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC medidos de 2-300 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe para el sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

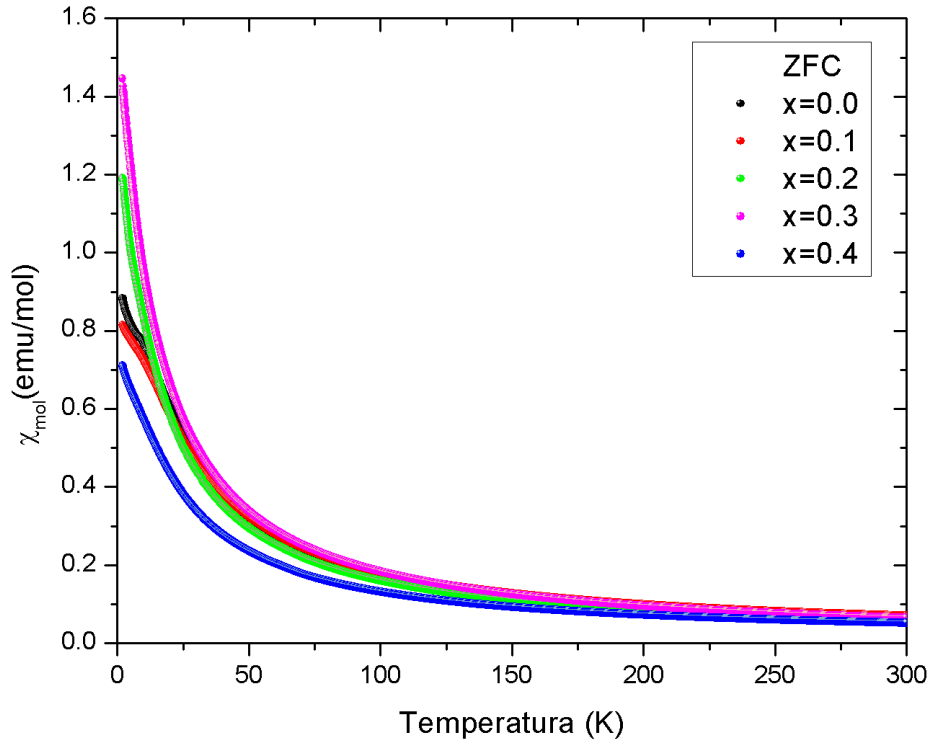


Figura 5.14: Curvas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura obtenidas del modo ZFC para los compuestos tipo pirocloro $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

traciones. El momento magnético efectivo teórico fue calculado considerando los momentos magnéticos efectivos del ion libre: $\mu_{Gd} = 7.94 \mu_B$, $\mu_{Ru} = 2.83 \mu_B$ y $\mu_{Co} = 1.72 \mu_B$, mediante la ecuación $\mu_{eff} = \sqrt{(2-x)\mu_{Gd}^2 + x\mu_{Co}^2 + 2\mu_{Ru}^2}$ [58]. Es evidente que la constante de Curie, la temperatura de Curie-Weiss y el momento efectivo aumentan para ciertas sustituciones de Co lo cual refleja una fuerte interacción de intercambio entre los iones de Gd en la región paramagnética. Esto podría ser debido a que a pesar de no observar impurezas de Gd_2O_3 en los patrones de difracción de rayos X, se podría tener un exceso de Gd en las muestras realizadas.

Por otra parte, se sabe que en estos pirocloros los iones de Ru son 4+ exclusivamente, y se pronostica teóricamente que el momento magnético efectivo disminuye; sin embargo, no



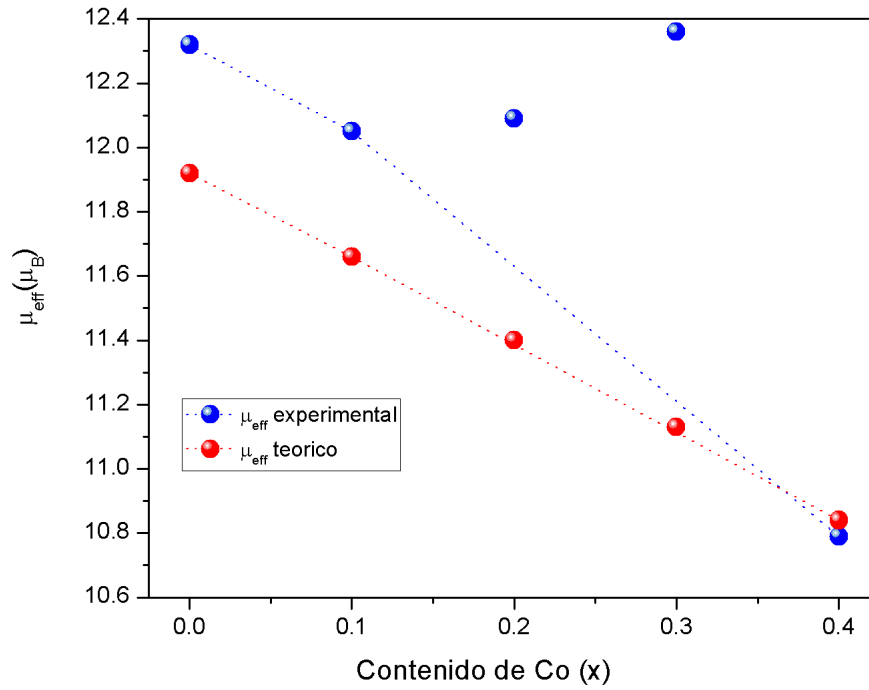


Figura 5.15: Comparación del momento magnético efectivo experimental y momento magnético efectivo teórico en función del contenido de Co. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.

debemos olvidar que, con el incremento de cobalto, aparece una valencia mixta $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$, ello implica que la interpretación presenta un escenario más complicado.

Es importante notar que algunos autores consideran la temperatura de transición al estado antiferromagnético, $T_N \approx 114$ K, en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ debido a la observación de una divergencia de la susceptibilidad entre el modo ZFC y FC, la presencia de una magnetización remanente [57] y además debido a una anomalía en el calor específico, la cual coincide con una anomalía en las curvas de χT en función de la temperatura [36]. De acuerdo con comparaciones realizadas a los compuestos que tienen elementos no magnéticos en el sitio de la tierra rara, por ejemplo el $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y el $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, estos muestran un ordenamiento al estado antiferromagnético a $T_N \approx 80$ K y $T_N \approx 85$ K respectivamente [38]. Además de que la transición al ordenamiento magnético coincide con una anomalía en medidas de calor

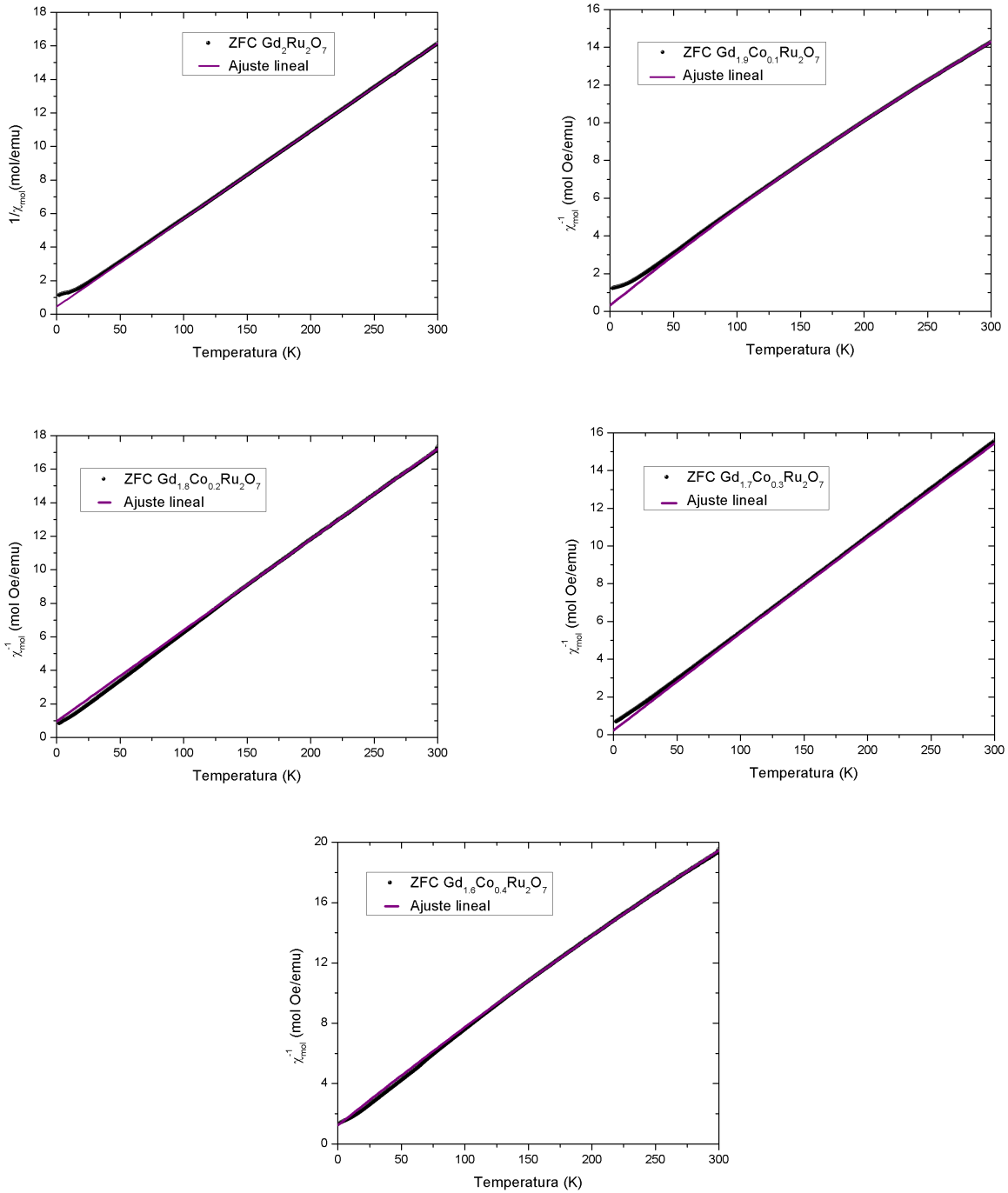


Figura 5.16: Acercamiento de 2 a 200 K del inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La línea morada representa el ajuste realizado a la ecuación de Curie-Weiss con un término adicional independiente de la temperatura en el intervalo de 150-300 K.

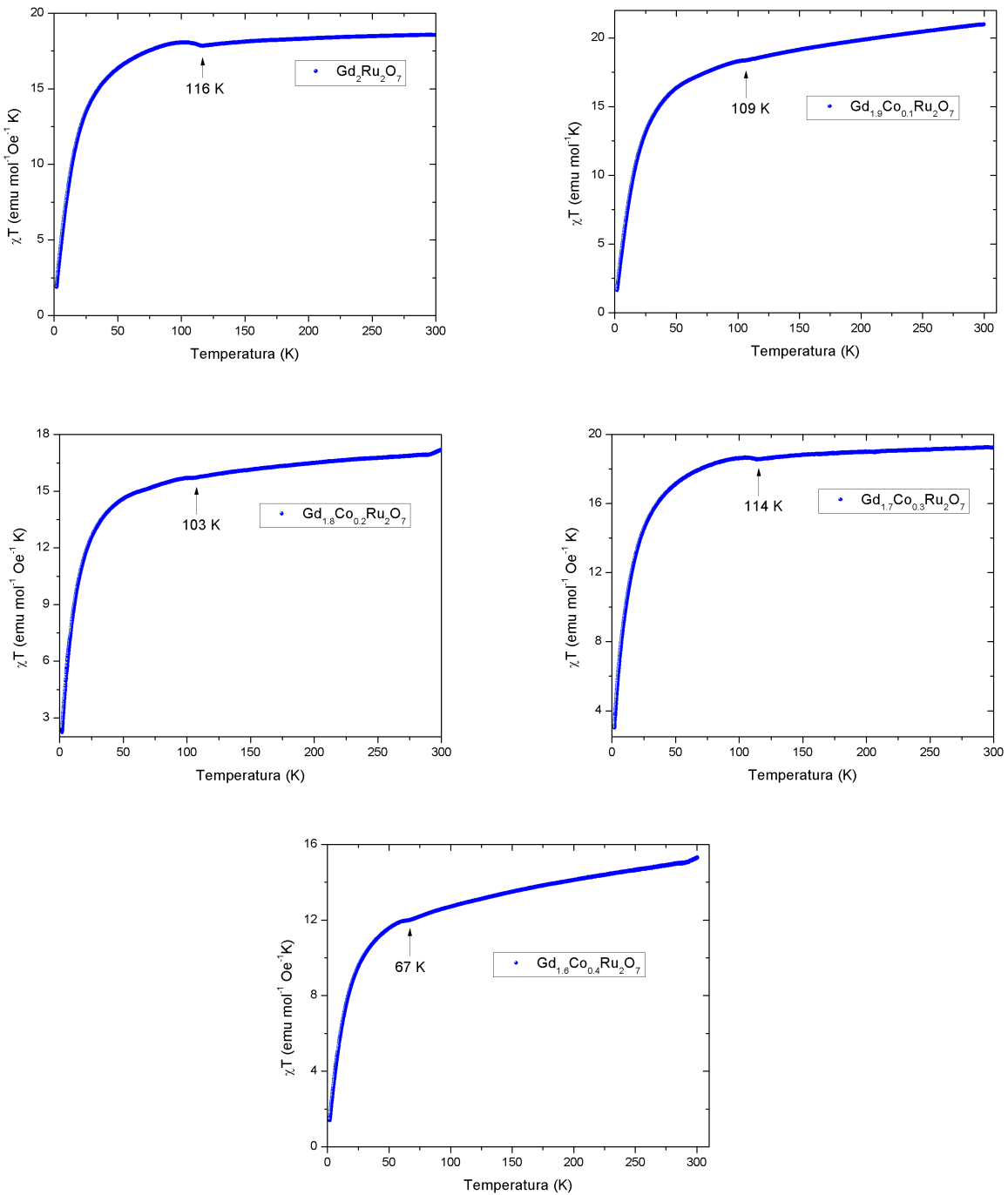


Figura 5.17: Curvas de χT vs T correspondientes al sistema impurificado con Co obtenidas del modo FC.

específico en estos dos compuestos [39]. Estos resultados sugieren que el orden magnético es una consecuencia de la interacción de intercambio del Ru en la red del pirocloro.

Por medio de las gráficas χT en función de la temperatura, obtenidas en modo FC (Figura 5.17) se puede observar una anomalía alrededor de 116 K para el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ la cual es cercana a la reportada como la temperatura de transición antiferromagnética ($T_N = 114$ K) [57]. Bajo este contexto se puede decir que la T_N en nuestro sistema impurificado con Co disminuye de 116 K, para el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, hasta 67 K para el $\text{Gd}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_2\text{O}_7$. El efecto de introducir el ion de Co^{3+} en el compuesto $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ esta relacionado con la longitud de enlace Ru-Ru. Se demuestra a través de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld que dicha longitud de enlace se incrementa con el contenido del ion Co, conforme mas se incrementa éste enlace, la interacción Ru-Ru disminuye y como consecuencia se presenta un decrecimiento en la T_N .

es aumentar la distancia Ru-Ru; a partir del refinamiento Rietveld se determinó el ángulo Ru-O(1)-Ru el cual aumenta al incrementar el contenido de Co y por lo tanto se incrementaron las distancias entre el Ru. Es posible que el aumento en las distancias entre Ru esté relacionado con la disminución de la T_N .

5.2. Sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400

5.2.1. Difracción de rayos X

La Figura 5.18 muestra los patrones de difracción de rayos X para $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . Nuevamente las reflexiones de los difractogramas corresponden a la estructural cristalina tipo cúbica del $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 28-0425). La sustitución de molibdeno trae cambios notables en la posición de las reflexiones, lo cual

se observa en el recuadro de la Figura 5.18 con el desplazamiento de estas hacia ángulos menores.

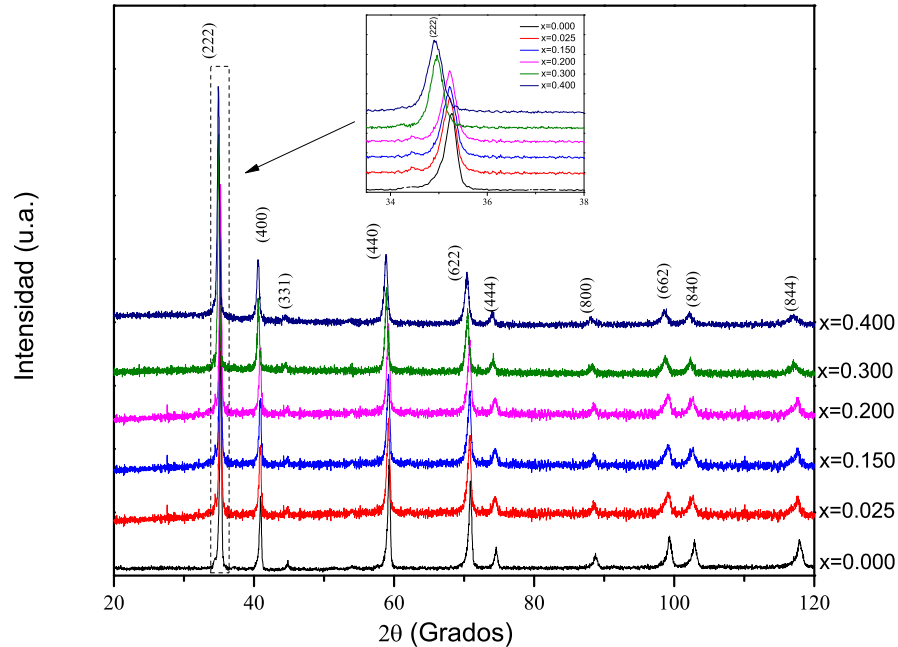


Figura 5.18: Patrones de difracción de las muestras $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En el recuadro superior se muestra un corrimiento hacia ángulos menores de la reflexión correspondiente al plano (222).

Los patrones de difracción de rayos X se refinaron por el método de Rietveld considerando el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No.227), factores térmicos isotrópicos (Biso) y la posibilidad de que los iones de Mo^{4+} pueden ocupar sitios de los iones de Ru^{4+} . Como un ejemplo, mostramos en la Fig. 5.19 el patrón de difracción de rayos X ajustado para el compuesto $Gd_2Ru_{1.8}Mo_{0.2}O_7$.

El parámetro de red a , coordenadas atómicas, factores de temperatura, longitudes de enlace y ángulos de enlace, así como el conjunto correspondiente de los factores de confiabilidad obtenidos a través del refinamiento de la estructura son mostrados en la Tabla 5.5. La primera fila muestra la tendencia del parámetro de red a , medida a temperatura ambiente

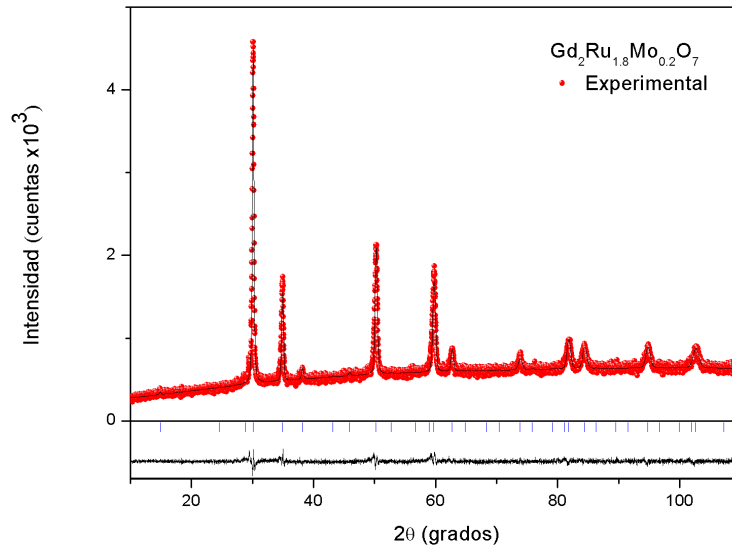


Figura 5.19: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra en la parte inferior de color negro. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg.

con el aumento del contenido de Mo. Para $x = 0.000$, el parámetro de red a fue $10.2390(1)$ Å, lo que concuerda con los datos reportados para $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [14]. Como ejemplo, uno de los patrones ajustados ($x = 0.2$) se muestra en la Figura 5.19.

La Figura 5.20 muestra el parámetro de red a en función del contenido de molibdeno. Como se puede observar, el parámetro de red a se incrementa con el aumento del contenido de Mo; como consecuencia el volumen de la celda unitaria aumenta. A través de un proceso de regresión lineal obtenemos:

$$a = 10.2386 + 0.0611x. \quad (5.3)$$

Para explicar el incremento en el parámetro de red, a , consideramos la diferencia de los radios iónicos entre el ion Ru^{4+} (0.62 Å) y el ion Mo^{4+} (0.65 Å); estos iones tienen una coordinación de 6 [24]. Notamos que el comportamiento del parámetro de red es consistente

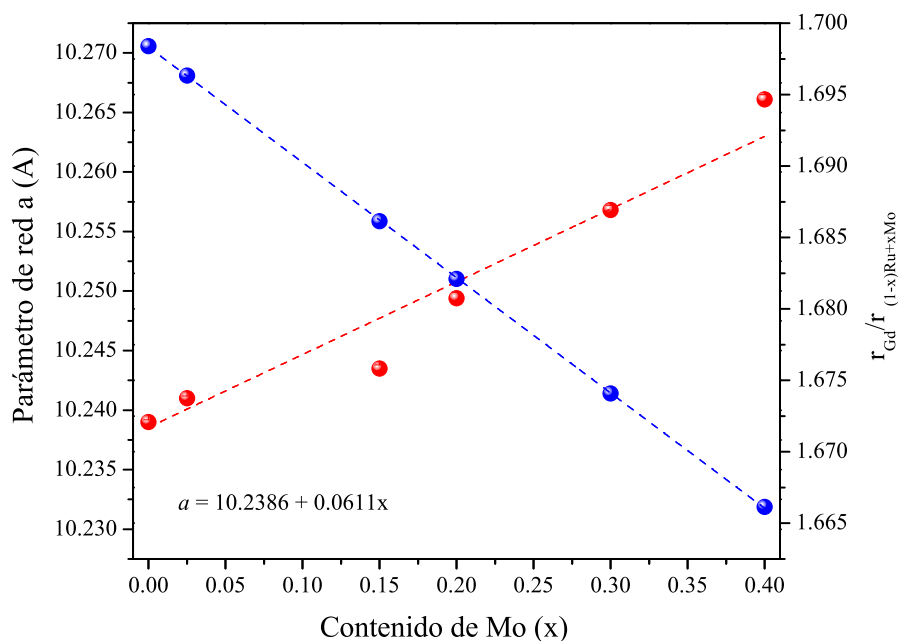


Figura 5.20: Parámetro de red a (eje vertical izquierdo), y el cociente $r_{\text{Gd}}/r_{(1-x)\text{Ru}+x\text{Mo}}$ (eje vertical derecho) en función del contenido de molibdeno.

bajo el criterio de efecto de presión química, donde la sustitución de Mo produce un efecto expansivo isotrópico en el cristal $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 .

Para determinar si un pirocloro es altamente ordenado, consideramos el criterio de estabilidad de los pirocloros $\text{A}_2^{3+} \text{B}_2^{4+} \text{O}_7^{2-}$ a través de la relación de radios iónicos de los cationes A y B (r_A/r_B). Para los pirocloros preparados a presión atmosférica y temperaturas de hasta $1500\text{ }^\circ\text{C}$, el intervalo de estabilidad de la fase pirocloro se extiende desde $r_A/r_B = 1.46$ para $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ hasta 1.78 para $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En este contexto, calculamos la relación de radios iónicos r_A/r_B para las concentraciones estudiadas con A: Gd^{3+} y B: $((2-x)\text{Ru}^{4+} + x\text{Mo}^{4+})$. Los resultados mostraron que la variación de la relación de radios iónicos se mantiene dentro de este intervalo de estabilidad: 1.698 ($x = 0.000$) – 1.666 ($x = 0.400$).

Para establecer otros efectos del contenido de Mo sobre la estructura cristalina de $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, calculamos las longitudes de enlace y los ángulos de enlace. El ion Ru^{4+} está ubicado en el

centro del octaedro, formando una red tridimensional de Ru_2O_6 , el cual rodea un “orificio o canal” hexagonal unidimensional a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 1]$. Aunque las cadenas $\text{Gd}_2\text{O}(1)$ ocupan estos canales, solo interactúan débilmente con la red Ru_2O_6 más rígida. Nuestros resultados del refinamiento de Rietveld muestran que la longitud de enlace Ru-O(1) disminuyen de 2.013(3) Å a 2.005(3) Å a medida que aumenta el contenido de molibdeno. El segundo catión en esta estructura, Gd^{3+} , está rodeado por ocho átomos de oxígeno en una geometría escalenoédrica comprimida con seis enlaces largos Gd-O(1) y dos cortos Gd-O(2). En particular, los cationes Gd^{3+} y los aniones O(1) en este óxido forman una red tridimensional constituida por una distribución de tetraedros que comparten esquinas. En esos casos, la longitud del enlace Gd-O(2) se incrementa de 2.217(2) Å a 2.223(3) Å, y la longitud del enlace Gd-O(1) permanece esencialmente constante a 2.497(2) Å. Al igual que el sistema anterior la distancia Ru-O disminuye mientras que el ángulo de enlace Ru-O-Ru se incrementa lo que favorece el comportamiento metálico.

De la Tabla 5.5, es evidente que la precisión en la posición 48f y el factor térmico isotrópico del átomo de oxígeno O(2) es bastante pobre debido a que su factor de dispersión de rayos X es relativamente bajo respecto a la presencia de los átomos “pesados” Gd, Ru y Mo. Para entender mejor el efecto que tiene la sustitución de iones de Ru por iones de Mo, usamos el modelo de enlace-valencia (BV¹, por sus siglas en inglés) [59].

El análisis de enlace-valencia [59] de $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 implica, (1) el análisis crítico de la fiabilidad de los parámetros de la BV reportados para los pares de iones $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$, $\text{Ru}^{4+}\text{-O}^{2-}$; (2) el cálculo de las sumas de la valencia de enlace (BVSS) para cada átomo con posiciones cristalográficamente diferentes en la estructura, y el cálculo del índice de inestabilidad global (GII) [60]. Los parámetros de la BV reportados para un par de iones se considera fiables si se aproximan al valor real de la “valencia de la longitud de enlace” dentro del intervalo de interés; por ejemplo, si se pueden

¹BV: Bond-Valence



Tabla 5.5: Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld sobre los patrones de difracción de rayos X correspondientes al sistema $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 a 295 K. Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$. Posiciones atómicas: Gd:16d (1/2, 1/2, 1/2); Ru: 16c (0, 0, 0); O(1): 48f (x, 1/8, 1/8); O(2): 8b (3/8, 3/8, 3/8); N corresponde al factor de ocupación.

x	0.000	0.025	0.150	0.200	0.300	0.400
a (Å)	10.2390(1)	10.2410(2)	10.2435(3)	10.2494(5)	10.2568(4)	10.2661(3)
V (Å ³)	1073.43	1074.06	1074.84	1076.70	1079.04	1081.97
Gd						
$B(\text{Å}^2)$	0.2(2)	0.8(1)	0.3(1)	1.1(2)	0.4(8)	0.6(6)
N	1.0(1)	1.0(3)	1.0(4)	1.0(2)	1.0(3)	1.0(2)
Ru/Mo						
$B(\text{Å}^2)$	0.2(4)	0.5(5)	1.0(2)	1.3(4)	1.2(3)	1.1(7)
N	1.0(1)	0.9875/0.01	0.925/0.75	0.9/0.1	0.85/0.15	0.8/0.2
O(1)						
$B(\text{Å}^2)$	0.6(4)	0.9(5)	0.7(2)	0.9(2)	1.2(3)	1.0(3)
N	1.0(2)	1.0(2)	1.0(3)	1.0(2)	1.0(1)	1.0(3)
x_{48f}	0.332(3)	0.332(1)	0.332(2)	0.332(2)	0.333(3)	0.333(1)
O(2)						
$B(\text{Å}^2)$	1.2(8)	1.3(3)	2.4(1)	2.2(3)	2.4(3)	2.0(1)
N	1.0(4)	1.0(2)	1.0(1)	1.0(2)	1.0(2)	1.0(1)
Longitud de enlace (Å)						
Gd-O(2):2	2.217(2)	2.217(2)	2.218(3)	2.219(2)	2.221(3)	2.223(3)
Gd-O(1):6	2.497(3)	2.498(3)	2.498(2)	2.499(2)	2.494(3)	2.497(2)
Ru-O(1):6	2.013(3)	1.996(2)	1.996(1)	1.997(2)	2.003(3)	2.005(3)
Ángulo de enlace (°)						
Ru-O(1)-Ru	128.12(1)	130.23(2)	130.23(2)	130.23(3)	129.70(2)	129.70(3)
Gd-O(1)-Gd	94.29(2)	92.92(2)	92.92(3)	92.92(3)	93.26(2)	93.26(2)
r_A/r_B	1.698	1.696	1.686	1.682	1.674	1.666
R_{wp} (%)	21.9	3.4	3.4	3.4	3.8	4.1
R_B (%)	17.5	2.6	2.6	2.9	2.7	2.8
R_e (%)	14.1	2.3	2.2	2.3	2.2	2.1
σ^2 (%)	1.5	1.4	1.6	1.7	1.7	1.9

reproducir las longitudes de enlace típicas en diferentes poliedros de coordinación formados por estos iones.

Los altos valores de GII (> 0.3) son indicativos que pueden conducir a inestabilidades en la estructura cristalina o bien la estructura cristalina propuesta es incorrecta o se han refinado en un grupo espacial con una simetría demasiado alta [59].

La Tabla 5.6 muestra la variación de la suma de la valencia del enlace (BVS) para los cuatro iones presentes, a saber, Gd, Ru, O(1), y O(2). De las variaciones en las longitudes de enlace y el incremento en el volumen de la celda unitaria se prevé que habrá una disminución sistemática de la densidad de electrones en los núcleos de Ru conforme el parámetro de red a se incrementa. Esto es aparentemente confirmado por los cálculos de BVS para Ru, los cuales muestran una pequeña disminución a medida de que el parámetro de red a se incrementa, y como consecuencia la longitud de enlace Ru-O(1). La disminución en la BVS del Ru conforme el parámetro de red a se incrementa, sugiere un incremento en el nivel de covalencia del enlace Ru-O(1). Similarmente, la pequeña variación en los valores de la suma de valencia de enlace de los átomos de oxígeno sugieren una interacción covalente muy débil. Respecto a las variaciones de BVS en el Gd, se observa que este se mantiene esencialmente constante desde 3.05 para $x = 0.000$ hasta 3.04 para $x = 0.400$. Resultados similares se han observado en los pirocloros a base de estaño $(TR)_2Sn_2O_7$ (TR= Tierra rara) [61]. El alto valor de GII (0.25-0.30 v.u.) obtenido en este trabajo, nos indica que está dentro del límite de estabilidad en la estructura cristalina de $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . Según el modelo BVS, en los sitios Ru y O(1) la valencia es ligeramente menor a los valores de valencia nominal, en su caso $4+$ y $2-$. Mientras que en el caso de Gd y O(2) la valencia es ligeramente mayor a $3+$ y $2-$. Dichos valores pueden estar relacionados a un mecanismo de transferencia de carga, sin embargo otros estudios son necesarios para confirmar o desechar tal conjetura.

Tabla 5.6: Datos de la suma de valencia del enlace para $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En unidades u.v. (unidades de valencia).

x	Gd	Ru	O(1)	O(2)
0.000	3.06	3.95	1.94	2.40
0.025	3.05	3.95	1.93	2.40
0.150	3.05	3.95	1.93	2.39
0.200	3.04	3.93	1.93	2.39
0.300	3.06	3.88	1.92	2.38
0.400	3.04	3.86	1.91	2.37

5.2.2. Mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

El espectro total medido de 0-1300 eV se presenta en la Figura 5.21. Se observa que los picos se pueden asignar a las transiciones electrónicas en Gd, Ru, Mo y O. Se hace notar que los espectros están normalizados respecto a la intensidad del orbital 1s del O, debido a que suponemos que es estequiométrico en su contenido de oxígeno, es decir O_7 .

El espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Gd se muestra en Figura 5.22. Los dos orbitales característicos corresponden a un desdoblamiento espín-órbita de 3.2 eV asociado a los niveles de energía $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ los cuales están localizados a 1187 eV y 1220 eV, respectivamente. Estas observaciones concuerdan con lo reportado en la literatura para el Gd_2O_3 [51, 52]. En la misma Figura 5.22 se observa que la intensidad de los orbitales $3d$ del Gd disminuye ligeramente con el incremento de Mo.

En la Figura 5.23 se presenta el espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Ru en función del contenido de Mo. El orbital $3d$ del Ru presenta un desdoblamiento espín-órbita $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, los cuales están localizados en 280.7 eV y 284.9 eV respectivamente. El primer valor concuerda con lo reportado para el RuO_2 en la base de datos NIST [50]: Ru $3d_{5/2}$: 280.30 - 280.90 eV. Esto indica que el ion Ru está con valencia 4+ y su intensidad disminuye con el incremento de contenido del Mo. Es importante mencionar que para $x = 0.025$, aparece una contribución extra que se traslapa con el satélite de Ru $3d_{3/2}$. Este se localiza aproximadamente a 286 eV, el cual puede ser identificado como NaCN [50]. Probablemente su presencia

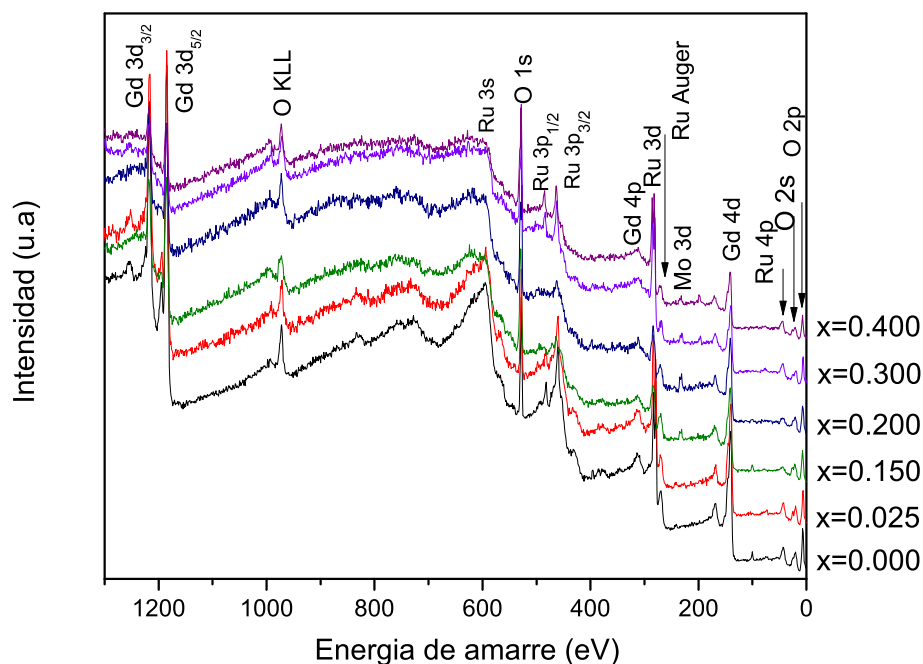


Figura 5.21: Espectro total (survey) después de erosionar con iones de Ar^+ la superficie de las pastillas de $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 .

puede ser originada por residuos de sales del proceso de síntesis. Por otra parte, la Figura 5.24 muestra el espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Mo. Este se caracterizó de manera similar al orbital $3d$ del Ru. Presenta un desdoblamiento espín-órbita $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con energías de enlace de 229.0 eV y 232.0 eV respectivamente. Estas energías de enlace son usualmente asociadas al molibdeno con estado de oxidación de 4+ [50]. Se observa en la Figura 5.24 que la señal es muy ruidosa por el bajo contenido de molibdeno, lo cual se ve reflejado por el pequeño número de cuentas. Hacemos hincapié que todas las muestras fueron medidas bajo las mismas condiciones. A pesar de ello, se observa que la intensidad del orbital $3d$ del Mo se incrementa ligeramente conforme se incrementa su contenido. Asimismo, se hace énfasis que la muestra con $x = 0.025$ de molibdeno no se presenta, ya que la intensidad del orbital $3d$ del Mo no está bien definida debido a que se traslapa con el ruido.

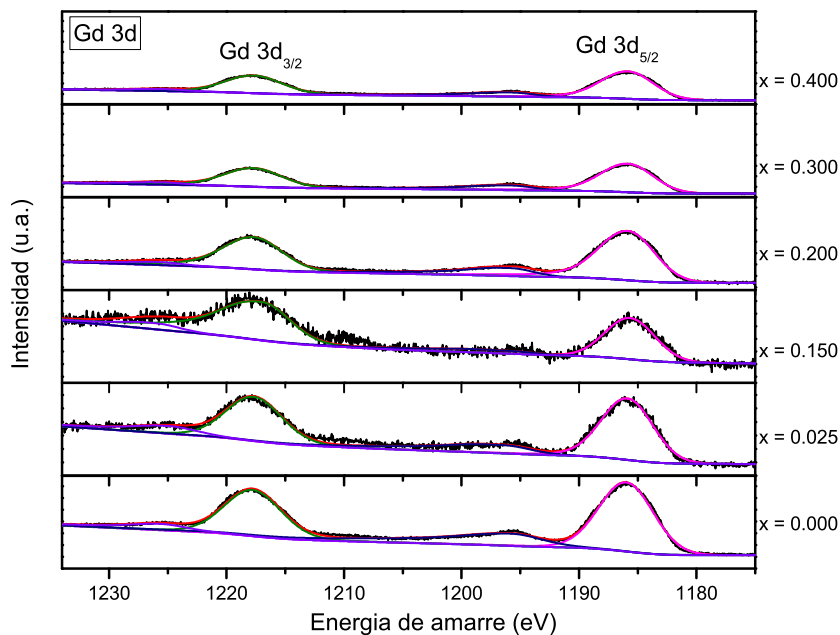


Figura 5.22: Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Gd.

La Figura 5.25 muestra el espectro de alta resolución del orbital $1s$ del O de $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. En el espectro se observan dos contribuciones, las cuales pueden ser ajustadas por dos funciones gaussianas. La de menor energía es asociada a los iones de oxígeno O(1) y la de mayor energía a los iones de oxígeno O(2). En este contexto, podemos suponer que el contenido de oxígeno en los sitios O(2) disminuye conforme se incrementa el contenido de molibdeno.

Para $x = 0.15$ se observa una tercera contribución al orbital $1s$ del O, localizada a 534.5 eV, algunos autores han sugerido que puede ser asociado a un grupo-OH [62].

La Figura 5.26 muestra la banda de valencia asociada a cada concentración de molibdeno del sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . La banda de valencia está conformada por contribuciones de los orbitales $4d$ del Ru, $4d$ del Mo y $2p$ del O, siendo esta última la contribución mayoritaria. Se observa que con el incremento de molibdeno, la intensidad de la banda de valencia se incrementa en el intervalo de 2.0 – 3.0

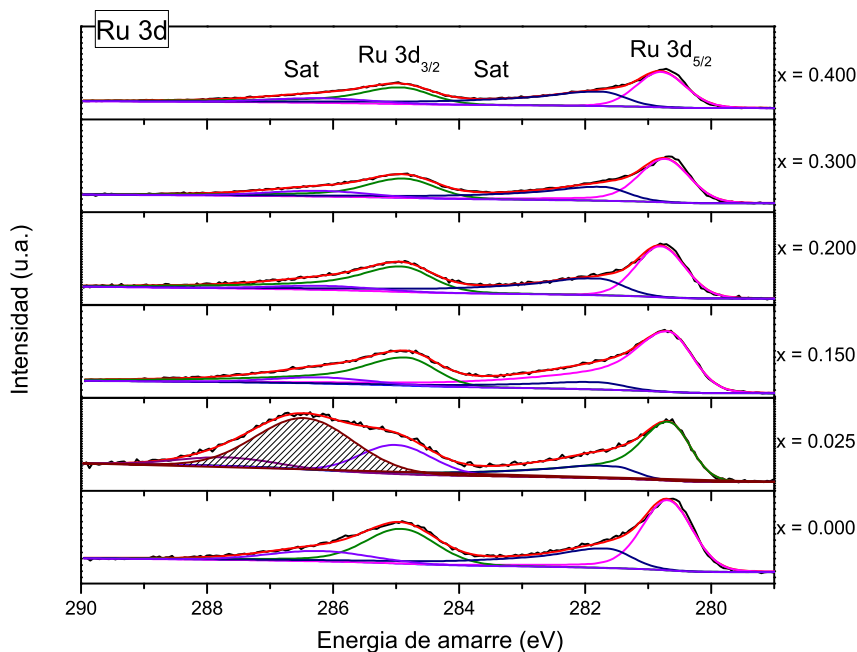


Figura 5.23: Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital $3d$ del Ru. La gaussiana en rayado corresponde a una contribución asociada a una fase identificada como NaCN.

eV y cerca de 0.0 eV. Esta tendencia es confirmada con el cálculo de la densidad de estados (DOS siglas en inglés) de los pirocloros $Gd_2Ru_2O_7$ y $Gd_2Mo_2O_7$ utilizando cálculos ab-initio mediante el código CASTEP. Los cálculos muestran una densidad de estados al nivel de Fermi de 4.89 estados/eV y 5.74 estados/eV para $Gd_2Ru_2O_7$ y $Gd_2Mo_2O_7$, respectivamente. Este hecho confirma la tendencia a incrementar la intensidad de la banda de valencia a una energía de Fermi con el contenido de molibdeno a diferencia del sistema $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ el cual era un proceso por huecos.

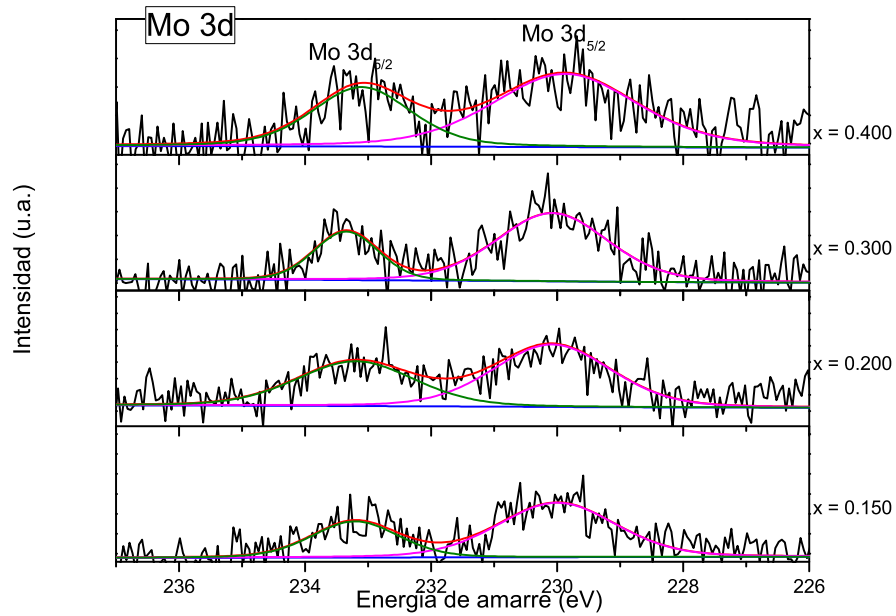


Figura 5.24: Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital 3d del Mo.

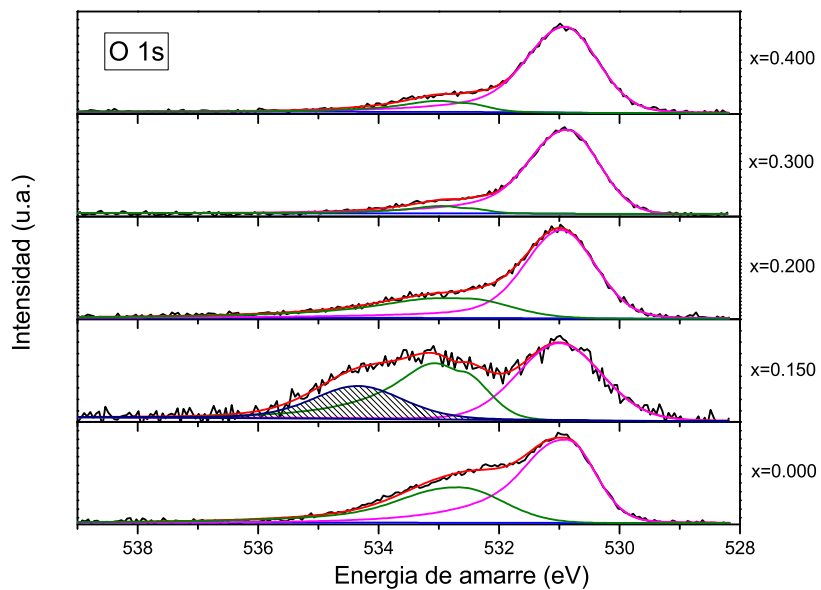


Figura 5.25: Deconvolución del espectro de alta resolución XPS del orbital 1s del O. La gaussiana en rayado corresponde a una contribución asociada a una fase identificada como grupo OH.

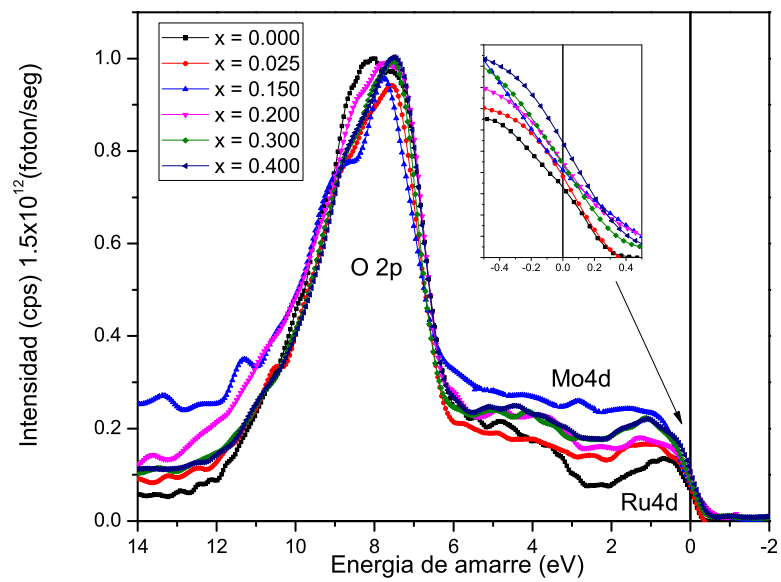


Figura 5.26: Banda de valencia de las muestras de $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . En el recuadro superior se muestra la banda de valencia en un intervalo de -0.5 a 0.5 eV.

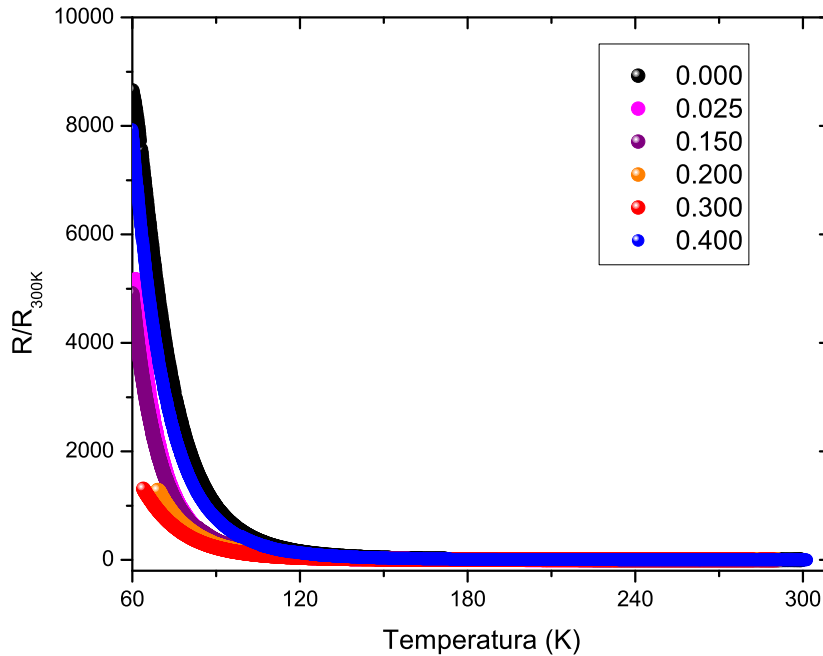


Figura 5.27: Resistencia normalizada a 300K en función de la temperatura para las muestras $Gd_2Ru_{2-x}Mo_xO_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 .

5.2.3. Propiedades de resistencia eléctrica a baja temperatura

La resistencia eléctrica normalizada a 300 K en función de la temperatura en un intervalo de 60-300K se presentan en la Figura 5.27 . Las muestras presentan un comportamiento tipo semiconductor y se observa que la pendiente de las curvas disminuye a partir de 120 K al aumentar el contenido de Mo (a excepción de la muestra con $x = 0.400$).

En la Figura 5.28 se muestran las curvas del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura. Se puede observar que dichas curvas no presentan un comportamiento lineal a lo largo de todo el intervalo del inverso de la temperatura, lo que nos indica que las muestras en estudio no siguen un comportamiento tipo ley de Arrhenius. Sin embargo, dentro del intervalo de 0.0033 K^{-1} (300 K) a 0.005 K^{-1} (200 K) la curva tiende a comportarse de una manera lineal y es posible emplear la ecuación de Arrhenius (Figura

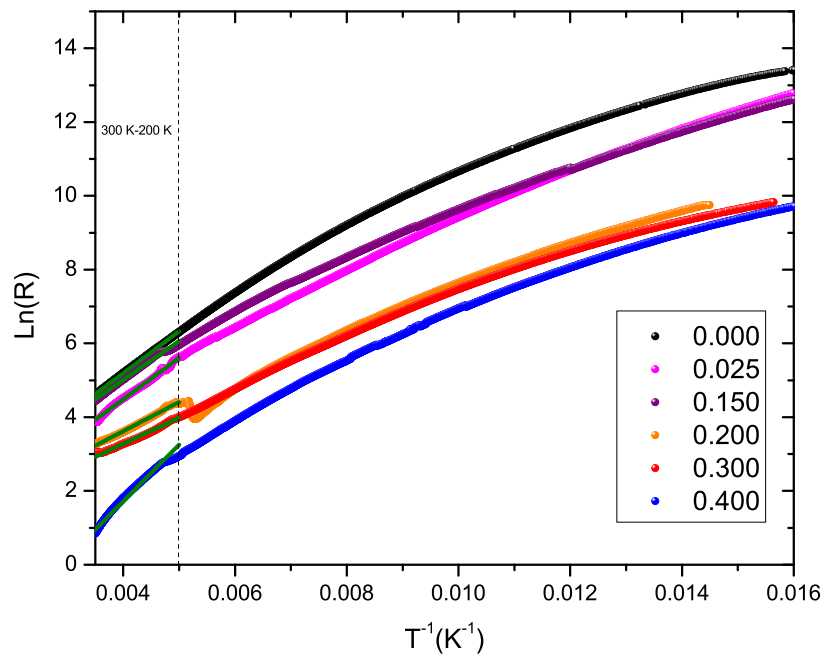


Figura 5.28: Variación del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura. En la región de 300 a 200 K se muestra el ajuste de estas curvas (líneas verdes) a la ecuación de Arrhenius.

5.29). Los valores de la energía de activación obtenidos a través del ajuste lineal empleando la ecuación de Arrhenius se presentan en la Tabla 5.7.

Se puede observar que las muestras con una concentración de $x = 0.025$ y 0.200 muestran una anomalía a 213 K y 209 K. La muestra con $x = 0.400$ presenta un mejor ajuste lineal de 300 K a 211 K.

La bondad del ajuste lineal de las curvas de $\ln R$ vs T a la ecuación de Arrhenius nos da los siguientes valores: 0.99987, 0.99474, 0.99354, 0.995, 0.99426, 0.9803 para las muestras con concentración de Mo de $x = 0.000$, 0.025, 0.200, 0.300 y 0.400 respectivamente.

De la Tabla 5.7, se observa que conforme se incrementa el contenido de Mo, la energía de activación disminuye de $x = 0.000$ a $x = 0.300$. Resultados similares son observados cuando se sustituye Y por Gd en el pirocloro $Gd_{2-x}Y_xMo_2O_7$. En este caso el $Y_2Mo_2O_7$ es semiconductor,

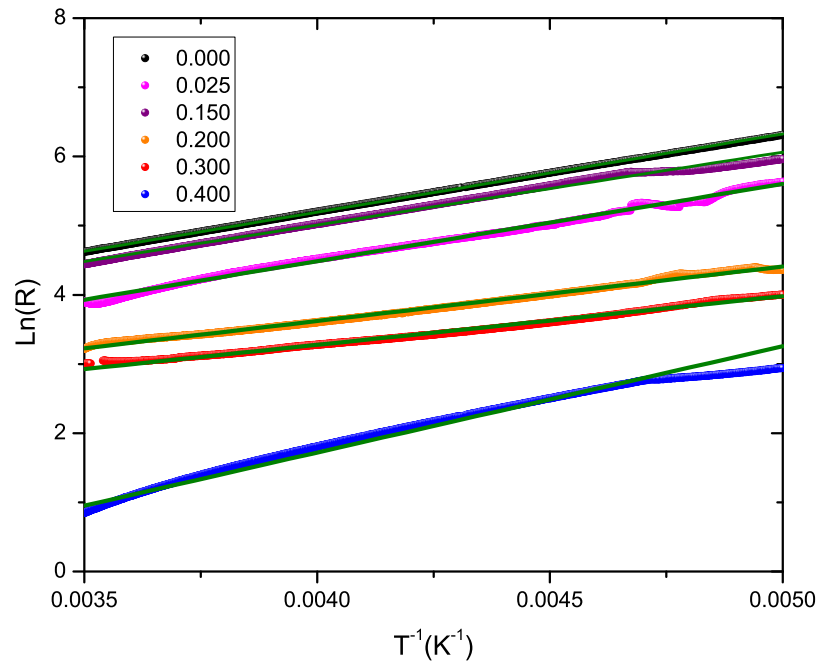


Figura 5.29: Ajuste de las curvas del logaritmo de la resistencia en función del inverso de la temperatura dentro del intervalo de 300 a 200 K.

Tabla 5.7: Energía de activación obtenida en el intervalo 300-200 K a través del modelo de Arrhenius.

Contenido de Mo (x)	$E_a \pm 1 \times 10^{-5}$ (eV)
0.000	0.09800
0.025	0.97000
0.150	0.09000
0.200	0.07000
0.300	0.06000
0.400	0.13000

mientras que el $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, como ya ha sido mencionado tiene un comportamiento metálico [13].

Otro caso similar es el observado en el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$; sin embargo, las causas de este hecho son diferentes. En el primero es debido a la sustitución de un ion divalente Co^{2+} por un ion trivalente Gd^{3+} , mientras que en este caso es la sustitución de un ion tetravalente Mo^{4+} por otro tetravalente Ru^{4+} . En el caso de los pirocloros basados en Ru, en particular el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ presenta un comportamiento semiconductor, mientras que el basado en Mo exhibe comportamiento metálico. Por lo tanto, se espera que con la sustitución parcial de Mo por Ru se observe una tendencia hacia una transición semiconductor–metal.

La Figura 5.30 muestra el comportamiento lineal del $\ln R$ vs $1/T^{1/4}$. Entre 0.005 K^{-1} (200K) y 0.016 K^{-1} (60 K). Se puede observar que los ajustes realizados en las regiones de bajas temperaturas sugieren que los procesos electrónicos dominantes como mecanismos de conducción ocurren en una banda de energía más angosta alrededor del nivel de Fermi, a través de estados localizados, es decir el transporte de portadores de carga se da vía procesos hopping entre estados presentes en el “gap” del material y la banda de valencia o conducción. Los valores de T_0 y ρ_0 , obtenidos del ajuste a bajas temperaturas, son mostrados en la Tabla 5.8.

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros obtenidos a través del ajuste de las rectas $\ln R$ vs $1/T^{1/4}$ entre 0.005 K^{-1} (200 K) y 0.016 K^{-1} (60 K). A partir del valor de T_0 es posible obtener información de la densidad de estados al nivel de Fermi $N(E_F)$, y que α es la longitud de localización según el modelo 3D variable-range hopping [63]. Desgraciadamente en esta expresión tenemos dos variables experimentalmente desconocidas, por lo que no podríamos evaluar dichas cantidades.

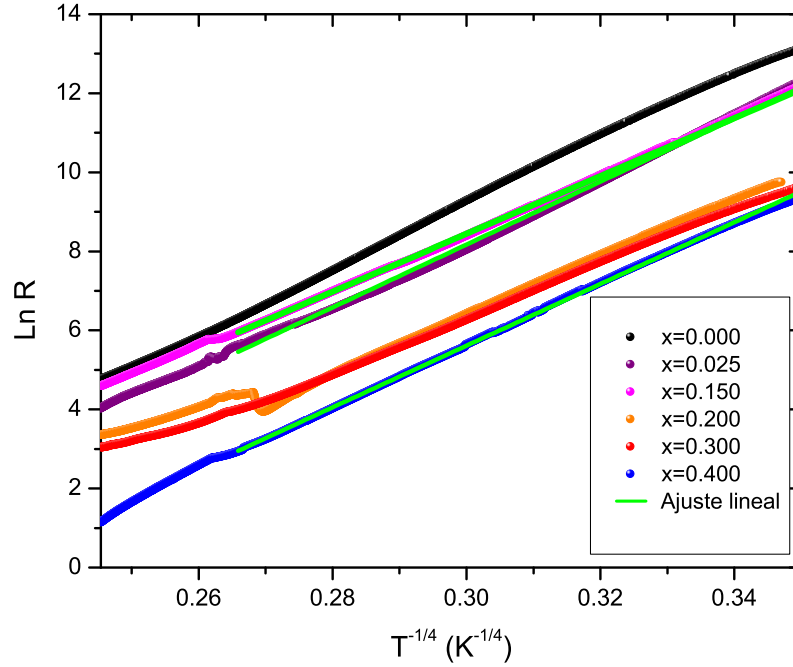


Figura 5.30: Curvas del logaritmo de la resistencia en función de la temperatura del sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . Las curvas son ajustadas a la ecuación VRH en el intervalo de 200-60 K.

Tabla 5.8: Parámetros obtenidos a través del ajuste de curvas en el intervalo de 200K a 60 K por medio del modelo VRH.

Contenido de Mo (x)	$T_0 \pm \delta T_0$ (K)	$R_0 \pm \delta R_0$ (Ω)
0.000	$(5.23 \pm 0.04) \times 10^7$	$(0.85 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
0.025	$(4.01 \pm 0.01) \times 10^7$	$(3.88 \pm 0.04) \times 10^{-7}$
0.150	$(2.86 \pm 0.02) \times 10^7$	$(0.14 \pm 0.01) \times 10^{-7}$
0.200	$(3.28 \pm 0.01) \times 10^7$	$(0.82 \pm 0.02) \times 10^{-7}$
0.300	$(2.44 \pm 0.03) \times 10^7$	$(3.81 \pm 0.22) \times 10^{-7}$
0.400	$(3.80 \pm 0.01) \times 10^7$	$(0.19 \pm 0.002) \times 10^{-7}$

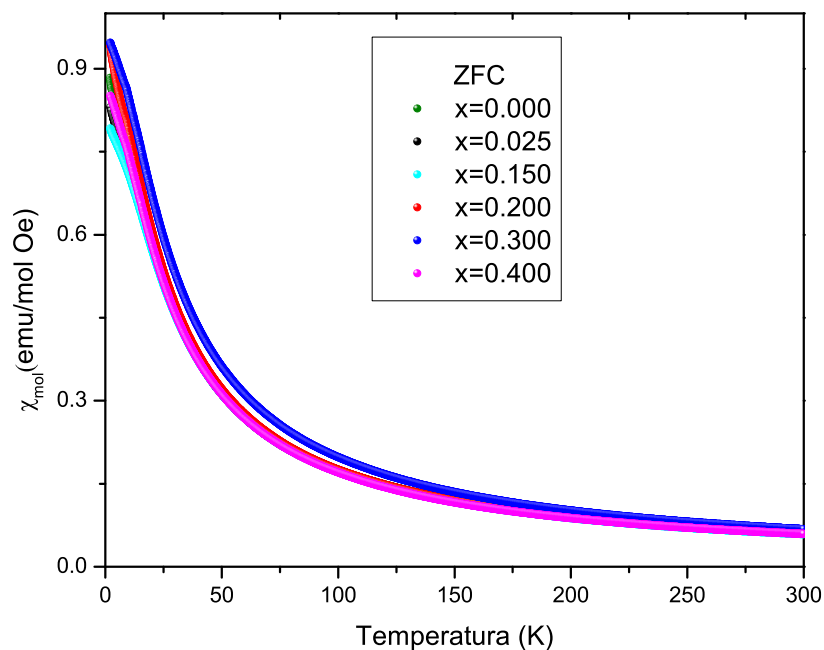


Figura 5.31: Curvas de susceptibilidad molar en función de la temperatura obtenidas del modo ZFC del sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 .

5.2.4. Mediciones de magnetización en función de la temperatura

En la Figura 5.31 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética molar (χ_{mol}) para todas las concentraciones de Mo estudiadas. Donde se observa que solamente para las concentraciones de Mo de $x = 0.200$ y 0.300 , el valor de la χ_{mol} aumenta en la región de baja temperatura con respecto a la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

La Figura 5.32 muestra las medidas de susceptibilidad magnética molar de las muestras $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 . Los resultados de estas mediciones permiten observar que no hay histéresis entre la modalidad ZFC y FC.

Las curvas del inverso de la susceptibilidad molar en función de la temperatura se presentan en la Figura 5.33. El inverso de la susceptibilidad molar en función de la temperatura de la muestra $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ es ajustada con la ecuación de Curie-Weiss en el intervalo de tem-

Tabla 5.9: Parámetros magnéticos, χ_0 (emu K mol⁻¹), Constante de Curie C (emu K/mol), temperatura de Curie-Weiss θ_{CW} (K), momento magnético efectivo experimental $\mu_{\text{eff EXP}}$ (μ_B), momento magnético efectivo teórico $\mu_{\text{eff TEO}}$ (μ_B).

Muestra	χ_0	C	θ_{CW}	$\mu_{\text{eff EXP}}$	$\mu_{\text{eff TEO}}$
Gd ₂ Ru ₂ O ₇	-	19.34(1)	-8.39(7)	12.32	11.92
Gd ₂ Ru _{1.975} Mo _{0.025} O ₇	0.00068(3)	18.44(1)	-7.4(1)	12.1128(1)	11.92
Gd ₂ Ru _{1.850} Mo _{0.150} O ₇	0.00171(4)	17.06(2)	1.8(1)	11.65(2)	11.91
Gd ₂ Ru _{1.800} Mo _{0.200} O ₇	0.00287(3)	17.87(1)	-1.9(1)	11.921(1)	11.91
Gd ₂ Ru _{1.700} Mo _{0.300} O ₇	0.00030(3)	20.43(1)	-1.4(1)	12.746(1)	11.90
Gd ₂ Ru _{1.600} Mo _{0.400} O ₇	0.00158(3)	17.46(1)	-2.0(1)	11.76(7)	11.89

peratura de 150-300 K. Mientras que para las muestras realizadas con las concentraciones de Mo mencionadas se empleó la ecuación de Curie-Weiss con un término independiente de la temperatura, esto debido a que presenta una mejor aproximación a los datos experimentales. Esta contribución adicional nos indica la presencia de electrones libres en la banda de conducción. En esta misma figura se puede observar que las curvas del inverso de la susceptibilidad molar se desvían del comportamiento lineal de acuerdo a la ley de Curie Weiss. Según J. Gurgul *et. al.* [57], este comportamiento se sugiere que puede ser debido a un congelamiento abrupto del momento magnético de los átomos de Gd. Para las muestras con $x = 0.000, 0.025$ y 0.200 esta desviación se presenta alrededor de los 25 K, mientras que para las muestras con $x = 0.150, 0.300$ y 0.400 se presenta por arriba de los 50 K.

A partir de estos ajustes se obtiene la constante de Curie, C , la temperatura de Curie-Weiss, θ_{CW} , la constante χ_0 y el momento magnético efectivo μ_{eff} , dichos resultados se presentan en la Tabla 5.9. Además se evaluó el $\mu_{\text{eff TEO}}$ considerando la contribución orbital y de espín al momento magnético total $2(J(J + 1))^{1/2}$ para el ion Gd³⁺, mientras que para los iones Ru⁴⁺ y Mo⁴⁺ solo consideramos la contribución del espín $2(S(S + 1))^{1/2}$ en un estado de bajo espín con $S = 1$.

En la Tabla 5.9 se observa que la concordancia entre los valores de $\mu_{\text{eff EXP}}$ y $\mu_{\text{eff TEO}}$, indica que la respuesta magnética de las muestras estudiadas surge de la contribución de ambos sitios magnéticos. Para las muestras con $x = 0.000, 0.025, 0.200$ y 0.400 el momento



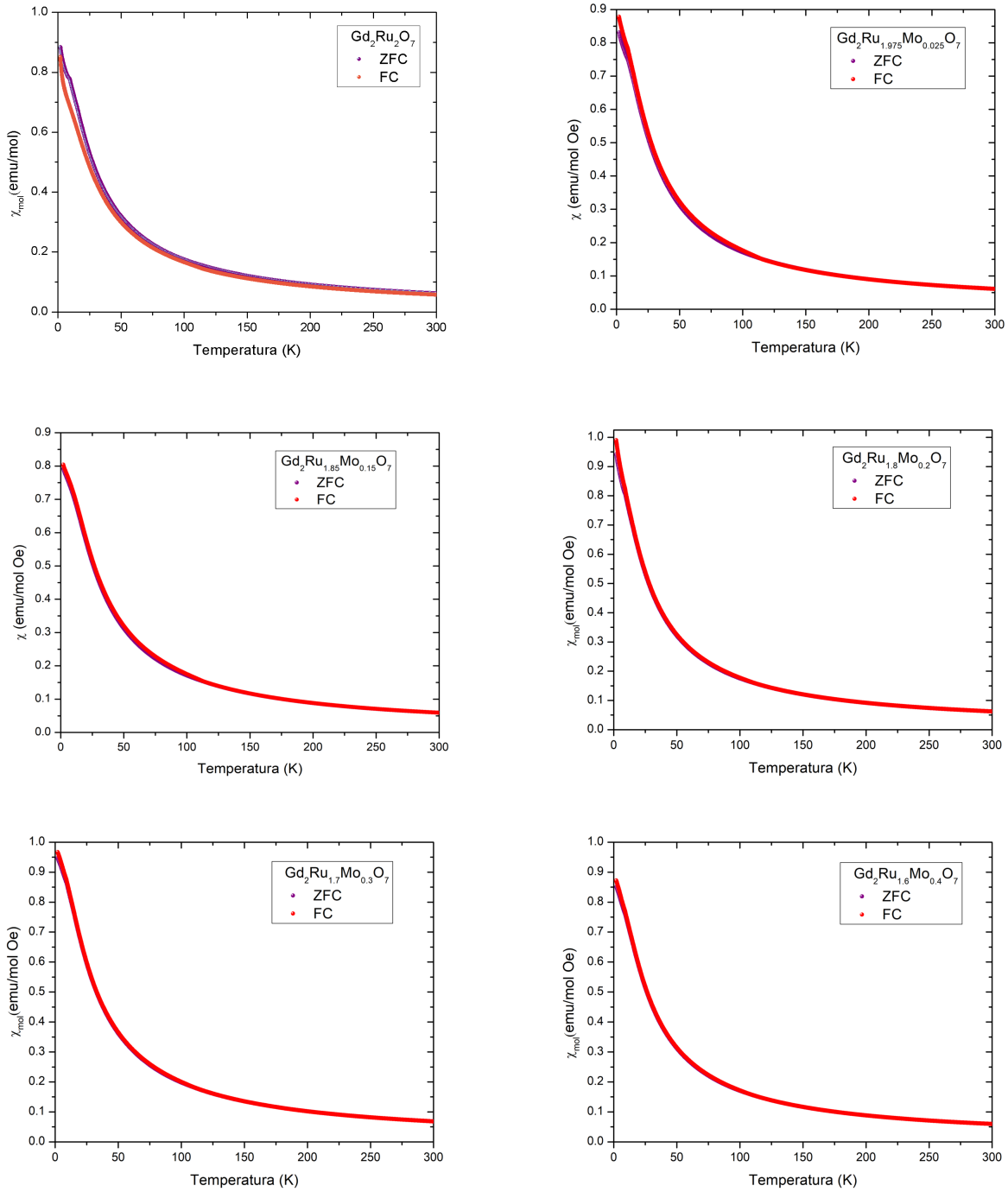


Figura 5.32: Comportamiento de la susceptibilidad magnética molar como función de la temperatura en el modo ZFC y FC medidos de 2-300 K bajo un campo aplicado de 1000 Oe para el sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 .

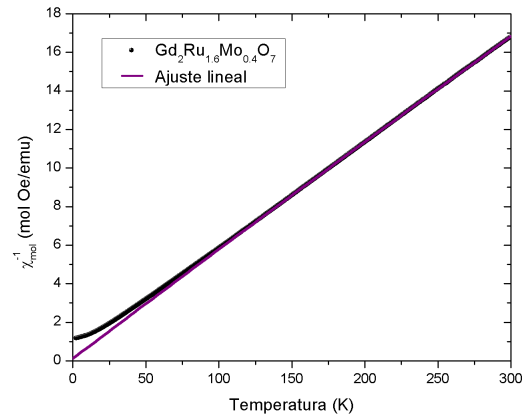
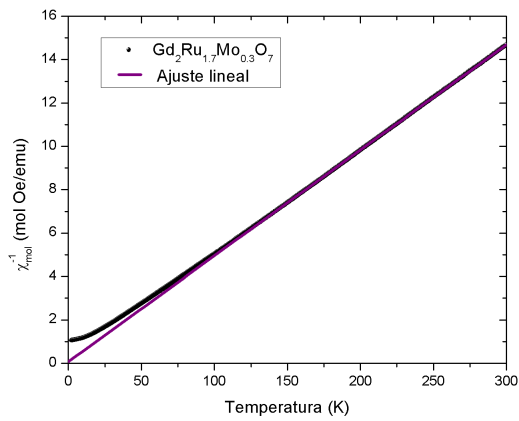
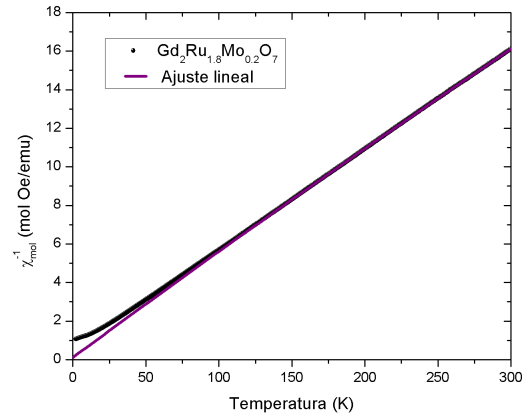
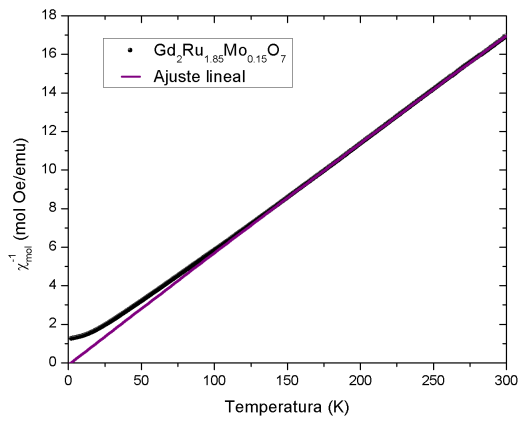
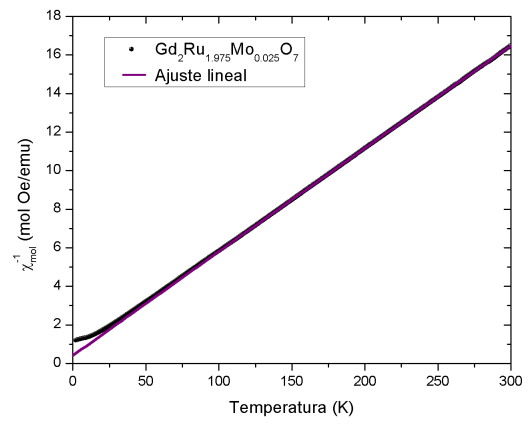
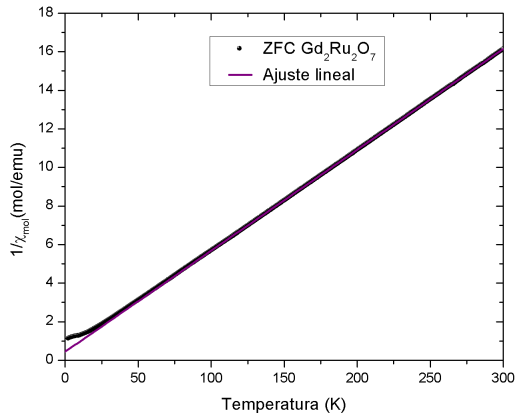


Figura 5.33: Inverso de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La línea morada representa el ajuste realizado a la ecuación de Curie-Weiss modificada en el intervalo de 150 a 300 K.

magnético experimental disminuye al aumentar el contenido de Mo, ver Figura 5.34.

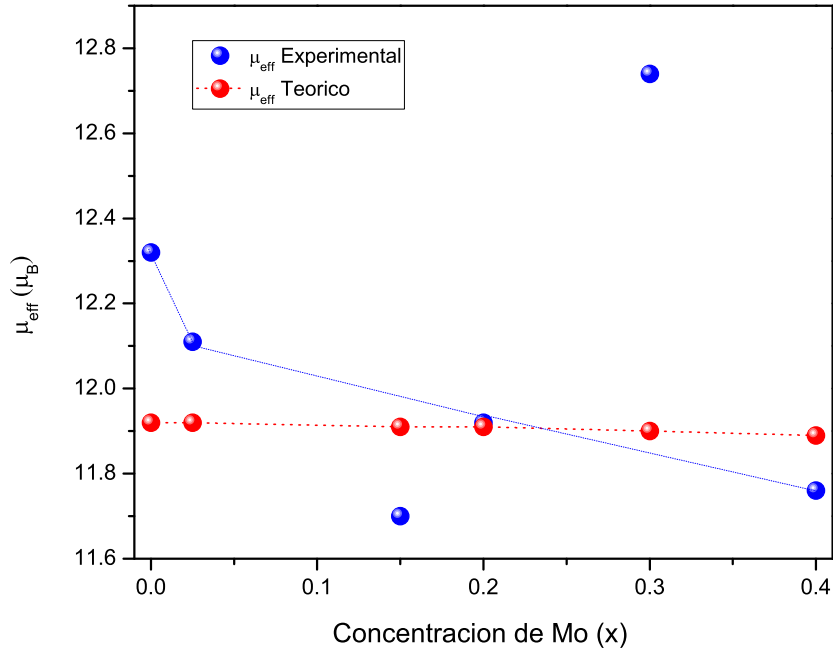


Figura 5.34: Momento magnético efectivo experimental y teórico en función del contenido de Mo. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.

Se observa también que la temperatura de Curie-Weiss es negativa para la mayoría de las muestras lo que nos indica que la interacción es de tipo antiferromagnético; con excepción de $x = 0.150$, la cuál evidencia un ordenamiento ferromagnético. Este resultado podría estar asociado a un exceso de Mo o bien a una deficiencia de Ru, o ambas. Cabe señalar que el $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ presenta un ordenamiento ferromagnético con una temperatura de Curie-Weiss positiva de 57 K [64, 65]; mientras que el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ es antiferromagnético con una $\theta_{\text{CW}} = -8.39$ K. De la misma Tabla 5.9, se observa que conforme se incrementa el contenido de Mo, el valor de la temperatura de Curie-Weiss disminuye, pero no de una manera como debiera de esperarse.

En el sistema $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, $x = 0.000, 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 , al igual que



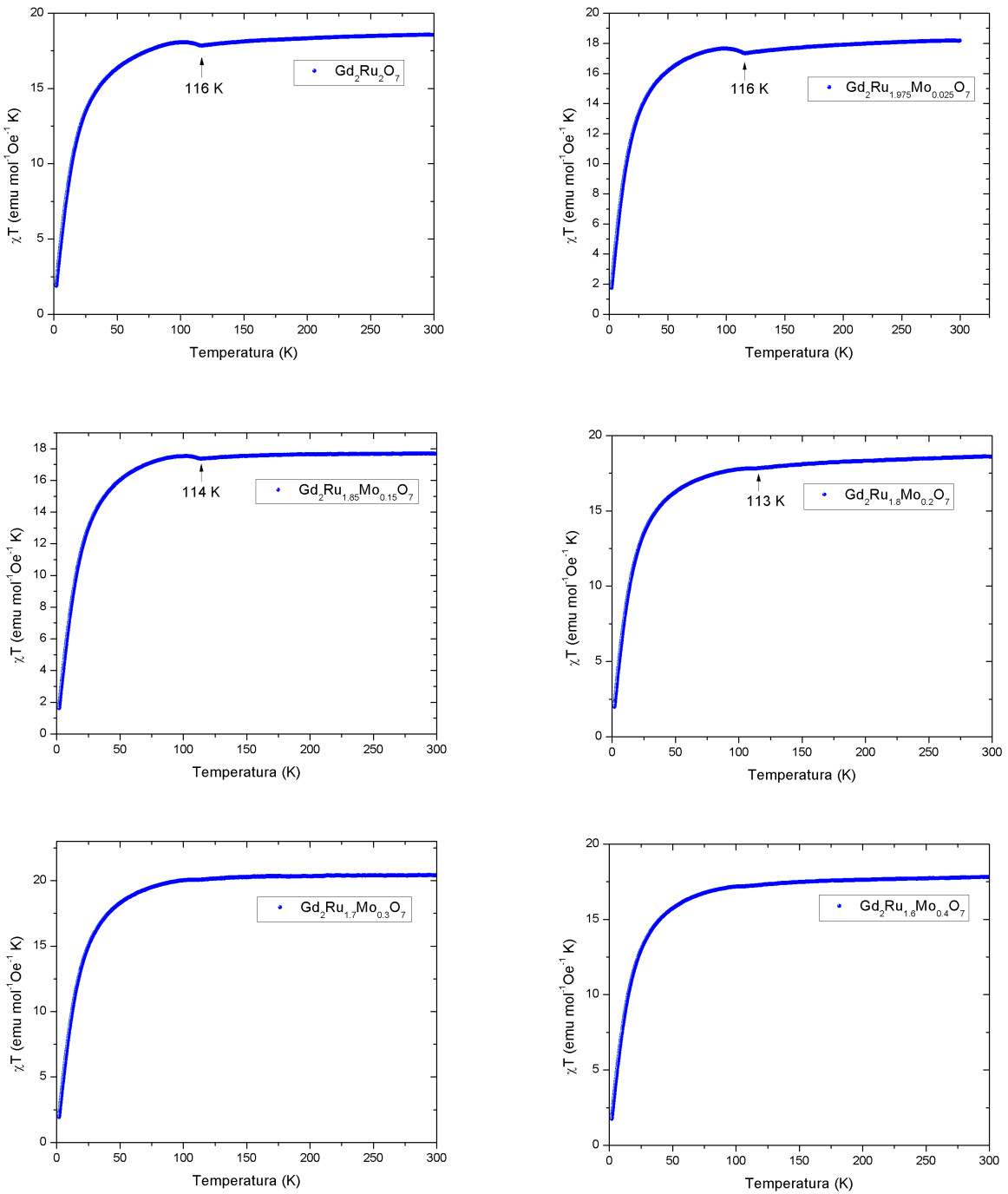


Figura 5.35: Curvas de χT vs T para el sistema dopado con Mo obtenidas en el modo FC.

en el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 , se observa una anomalía en las curvas de χT vs T la cual está asociada con la T_N . Para las muestras con concentración de $\text{Mo} = 0.000, 0.025, 0.150$ y 0.200 la T_N se encuentra en 116 K para el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ y disminuye a 113 K para $\text{Gd}_2\text{Ru}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$ (Figura 5.35). En este sistema la T_N permaneció casi en el mismo orden de temperatura debido a que el ángulo Ru-O(1)-Ru de las muestras con $\text{Mo} = 0.025, 0.150$ y 0.200 es de 130° , es decir las distancias entre el Ru permanecen constantes. Las muestras con $\text{Mo} = 0.300$ y 0.400 ya no presentan esta anomalía.

Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio de la estructura cristalina, propiedades eléctricas, magnéticas y electrónicas del pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, así como el efecto de la sustitución del Co en los sitios del Gd, así como de Mo en los sitios de Ru.

Las muestras de ambos sistemas, $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 fueron sintetizadas por la técnica de sales fundidas, siendo esta la primera ocasión que se obtienen estos materiales por dicha técnica.

Mediante un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld y estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, se muestra que la sustitución de iones de Co^{2+} en los sitios de Gd^{3+} , conlleva a que:

- El parámetro de red a , disminuye al aumentar la cantidad del ion Co^{2+} , de una manera

cuadrática.

- La longitud de enlace Ru-O(2) disminuye y el ángulo de enlace Ru-O-Ru se incrementa.
- Con el contenido del ion Co^{2+} , se observa una valencia mixta en el ion Ru^{4+} ($\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$) determinado a través de la técnica XPS.
- Se observe un incremento de la intensidad de la banda de valencia a 0.0 eV, lo cual es atribuido al incremento de los estados $3d$ del cobalto.

Para sustituciones de iones de Mo^{4+} en los sitios de Ru^{4+} :

- El parámetro de red a , se incrementa al aumentar el contenido de iones Mo^{4+} de manera lineal.
- Con el contenido de iones Mo^{4+} no se observa un cambio en la valencia de los iones Ru^{4+} por XPS.
- Se observa un incremento de la intensidad de la banda de valencia a 0.0 eV, lo cual es atribuido a que la $N(E_F)$ del pirocloro $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ es mayor a la del $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$.

A partir de medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, se obtiene que los compuestos $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 :

- Presentan un comportamiento semiconductor.
- La energía de activación, E_a , disminuye al aumentar el contenido de Co y Mo, lo cual sugiere un incremento en la conductividad de nuestros materiales.
- Existen dos mecanismos de transporte eléctrico que rigen el comportamiento de estos dos sistemas dependiendo de la región de temperatura analizada. Para la región de $300 \text{ K} \geq T \geq 200 \text{ K}$, se encontró que el mecanismo de transporte predominante es el



de portadores térmicamente activados mientras que, para temperaturas en el intervalo $200 \text{ K} \geq T \geq 60 \text{ K}$, el transporte es gobernado por “hopping” de rango variable, VRH.

A partir de medidas de magnetización en función de la temperatura se obtiene que:

- La temperatura de Curie-Weiss obtenida para el pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (-8.39 K), indica la presencia de un ordenamiento antiferromagnético.
- Los sistemas $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y $\text{Gd}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, con $x = 0.025, 0.150, 0.200, 0.300$ y 0.400 se clasifican como materiales antiferromagnéticos, ello a partir de la presencia de una temperatura de Curie-Weiss negativa.
- El efecto de introducir el ion Co^{3+} en el sitio del ion Gd^{2+} , en el $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, es aumentar las distancias entre los átomos de Ru lo cual pudiera estar relacionado con la disminución de la temperatura de Néel.
- A pesar de que se obtuvo la fase deseada correspondiente al $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, el material presenta impurezas, las cuales generan estados localizados en la brecha de energía, esto se puede ver en la región de bajas temperaturas a través de medidas de R vs T a través del modelo VRH. Por otro lado el término adicional correspondiente al paramagnetismo de Pauli nos dice que tenemos electrones en la banda de conducción. Esto se puede explicar si consideramos que los electrones atrapados en los estados localizados pueden saltar la barrera de tunelaje y llegar a la banda de conducción.

APÉNDICES A

Refinamientos Rietveld

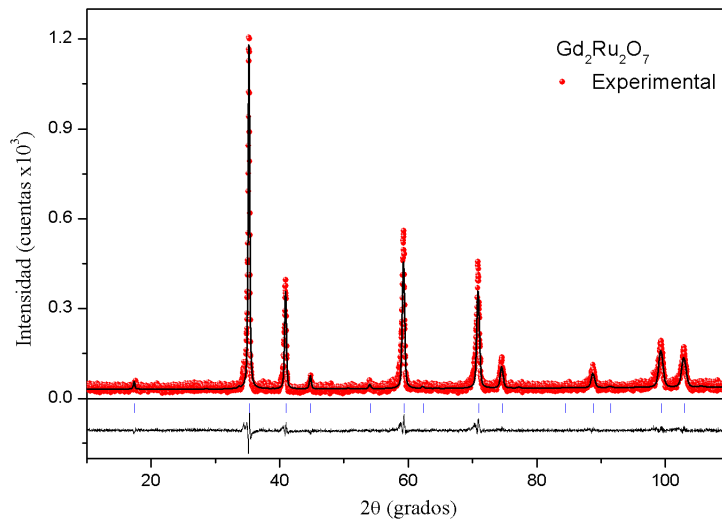


Figura A.1: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

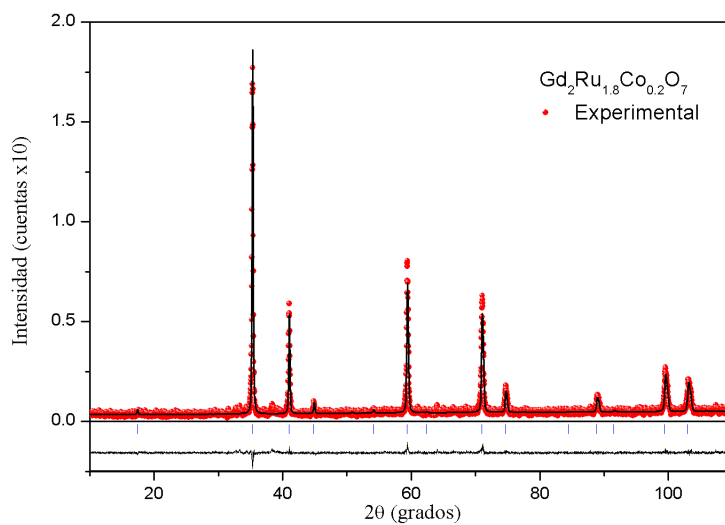


Figura A.2: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_{1.8}Co_{0.2}Ru_2O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

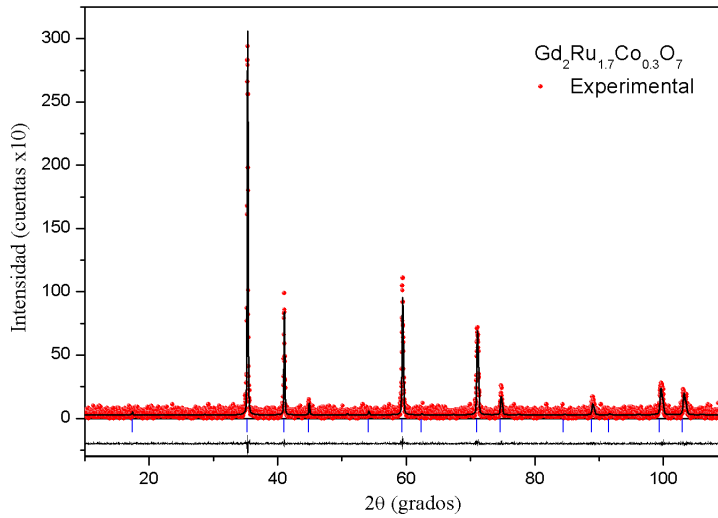


Figura A.3: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ru}_2\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

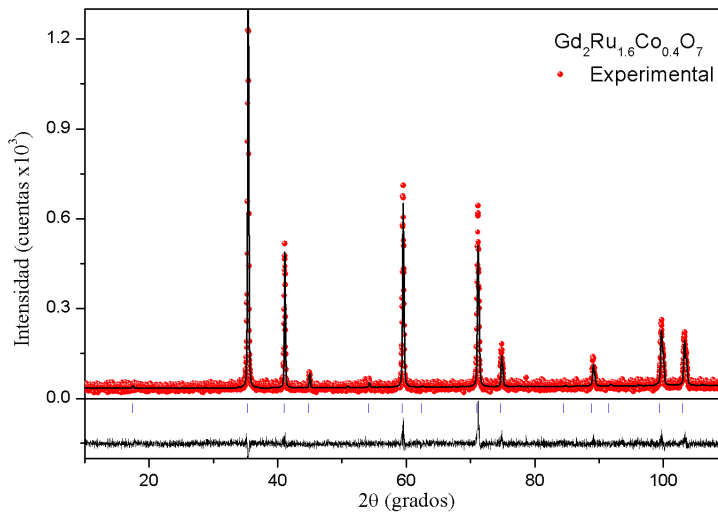


Figura A.4: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $\text{Gd}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{Ru}_2\text{O}_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

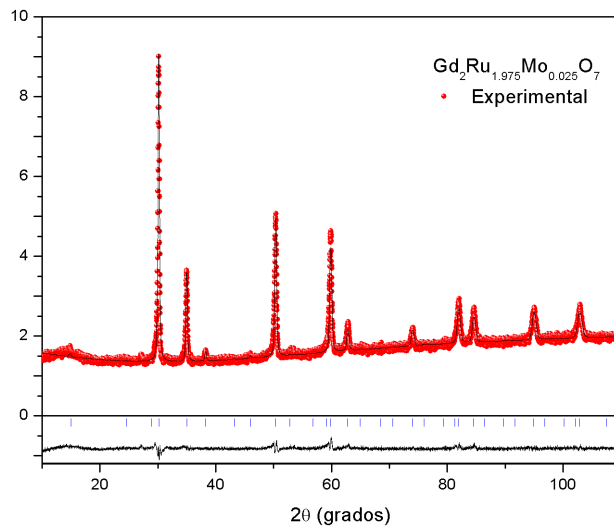


Figura A.5: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.975}Mo_{0.025}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

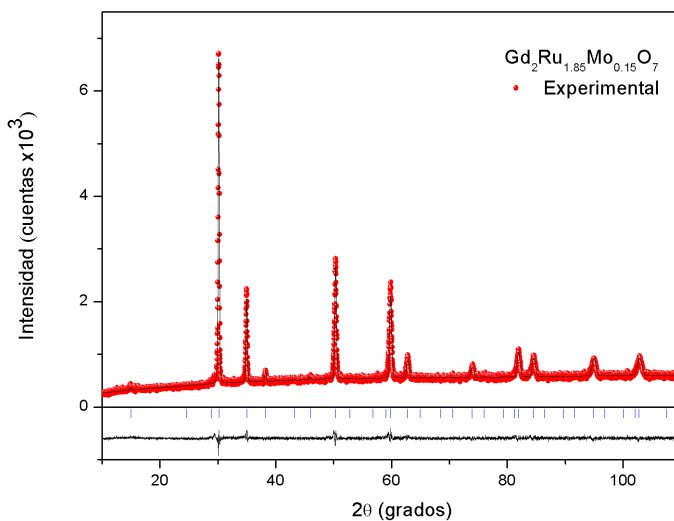


Figura A.6: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.85}Mo_{0.15}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

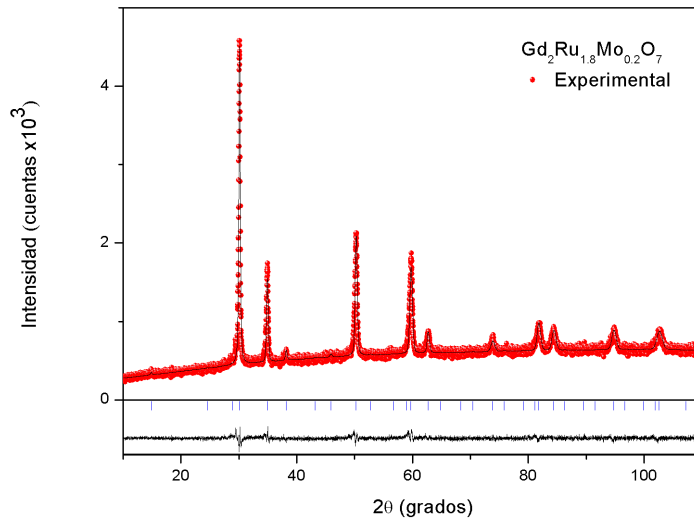


Figura A.7: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.8}Mo_{0.2}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

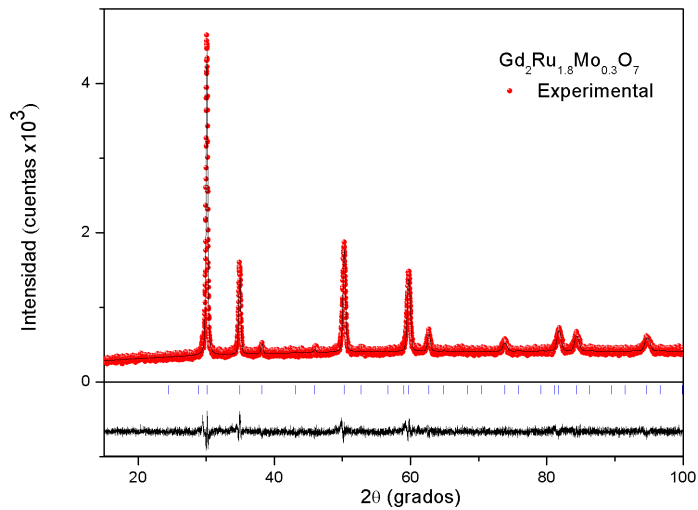


Figura A.8: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.7}Mo_{0.3}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

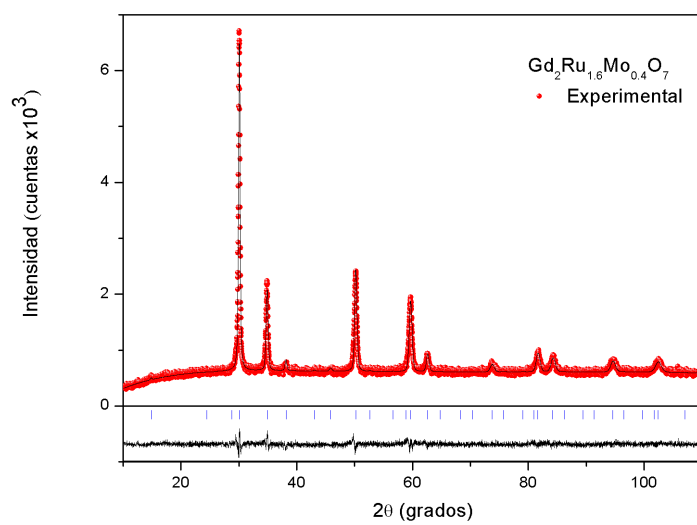



Figura A.9: Refinamiento del patrón de difracción correspondiente a la muestra $Gd_2Ru_{1.6}Mo_{0.4}O_7$. Los círculos rojos indican el patrón de difracción mientras que la línea negra corresponde al patrón calculado. La diferencia entre el patrón experimental y el calculado se muestra de color negro. Las barras verticales azules indican las reflexiones de Bragg.

APÉNDICES B

Artículo de investigación



Effect of Co partial substitution on the valence state of Ru in the $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ pyrochlore

A. A. Castro¹, F. Morales¹, M. Romero², A. Conde- Gallardo³, and R. Escamilla^{1,*} 

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, 04510 Mexico, D.F., Mexico

²Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-399, 04510 Mexico, D.F., Mexico

³Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apartado Postal 14-740, 07360 Mexico, D.F., Mexico

Received: 11 December 2017

Accepted: 20 February 2018

Published online:

27 February 2018

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

ABSTRACT

Polycrystalline samples of $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ with $x = 0.0, 0.1$ and 0.4 were synthesized by the molten salt method. The samples were studied by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrical resistivity measurements. Rietveld refinements of the XRD patterns and XPS measurements showed that the Co^{2+} ion replaces Gd^{3+} sites. As a result, the lattice parameter a and the Ru–O bond length decrease; then, the Ru–O–Ru bond angle increases. Those changes induce a charge compensation which was detected by XPS measurements. The analysis of these results shows that the Ru $3d_{5/2}$ core level could be fitted assuming the contribution of two different chemical states of the Ru. The Ru $3d_{5/2}$ core level is localized at 280.7 and 281.6 eV, which corresponds to Ru^{4+} and Ru^{5+} . The valence band XPS spectra show an increase in Co $3d$ states at the Fermi level as the Co content increases, which contribute to the decrease in the electrical resistivity.

Introduction

Pyrochlore compounds can be written with general formula $A_2^{3+}B_2^{4+}O_6^{-2}O'^{-2}$ with four nonequivalent atom sites. The space group is Fd3m (No. 227), and there are eight formula units per unit cell ($Z = 8$) [1]. The A cations have an eight coordination (AO_8), and the smaller B cations have a six coordination (BO_6) which forms infinite interpenetrating networks of tetrahedrons that share the corners. Another stoichiometry emerges due to a significant capacity of these oxides to form a solid solution, for example, as $A_2^{3+}(B^{3+}B^{5+})O_6^{-2}O'^{-2}$ and $A_2^{2+}B_2^{5+}O_6^{-2}O'^{-2}$, where

the A cation can represent an earth rare (E.R.) or alkaline earth metals (A.E.M.), and the B cation is a transition metal (T. M.).

Pyrochlore compounds have been widely studied due to their applications, for example, in solid electrolytes [2–4], anodes [5–7] and cathodes [5, 8–10] for fuel cells and sensors, catalysis [11–13], dielectrics [14–16], novel conductivity [17, 18] and for their magnetic properties [19, 20].

In the last decades, pyrochlore based on Ru compounds has been extensively studied due to their intriguing electronic properties. For example, the $Bi_2Ru_2O_7$ and $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ pyrochlore compounds

Address correspondence to E-mail: rauleg@unam.mx



show interesting electrical properties having a metallic behavior and low resistivity of 10^{-3} Ω cm at room temperature [21], while the $(\text{R.E.})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (R.E. = rare earth and Y) is semiconductors with low activation energies. In other cases, such as $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [22] and $\text{Pb}_{2-x}(\text{R.E.})_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ with R.E. = Nd, Gd pyrochlore compounds [23], a metallic–semiconductor transition around 120 K is observed. Similar results are observed when a divalent T. M. substitutes the A site; for example, in the $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x^2+\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore compound, the electric conductivity increases with the increasing Zn^{2+} ion [24, 25]. To understand the origin of the metallic–semiconductor transition studies on the correlation of electric properties between crystal structures has been reported. The results show that the particular behavior can be associated with Ru–O–Ru bond angle: between 135° and 140° and between 129° and 134° , it has a metallic and semiconducting response, respectively [26].

In the crystal structure $(\text{R.E.})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, the Ru ion has a six coordination, and due to crystal field, the Ru $4d$ states show a split into t_{2g} and e_g groups [27]. Studies of electronic band structure have shown that the main contributions to the electronic density of states at the Fermi level $N(E_F)$ come from the anti-bonding states of Ru $4d$ and the O $2p$ states. In the $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ and $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ pyrochlore, the metallic behavior is associated with the significant mixing between Ru $4d$ band and the $6s$ orbital of Bi and Pb ions [28]. Although the conduction mechanisms in the pyrochlore oxides based on Ru have been discussed, the electronic structure and properties of these materials are poorly understood.

In the present work, we report the crystalline structure and electronic properties of $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0, 0.1$ and 0.4) pyrochlore.

Experimental details

Polycrystalline samples of $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0, 0.1$ and 0.4) were synthesized by a molten salt method using a eutectic mixture (1:1 M) of KCl (Sigma-Aldrich > 99%) and NaCl (Sigma-Aldrich 99.5%). The precursors were RuO_2 (Sigma-Aldrich 99%), CoO (Sigma-Aldrich 99.999%) and Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich 99.9%). In the reaction, the salts were first mixed in an agate mortar until a fine homogeneous powder was gotten. To obtain the samples, a 25.55:1 M proportion of salt to reactants was mixed

stoichiometrically. The mixture was heated at 1200°C for 12 h. The product obtained was washed and stirred in distilled water for 2 h to remove the salts. Then, it was filtered in a Nalgene® System using a $0.22\text{-}\mu\text{m}$ Millipore® filter. The X-ray diffraction patterns were measured at room temperature using a Bruker (D5000) diffractometer with Co K_α radiation with a Fe filter in 0.02° steps from 10° to 120° and refined with the Rietveld program MAUD v 1.7.7 [29]. The chemical orbital and valence band were measured by X-ray photoelectron spectroscopy. The measurements were taken in an ultra-high vacuum (UHV) system Scanning XPS microprobe PHI 5000 Versa Probe II, with an Al K_α X-ray source ($h\nu = 1486.6$ eV) and an MCD analyzer. The surface of the samples was etched for 10 min with 2.0 kV Ar^+ at 0.25 $\mu\text{A mm}^{-2}$. The XPS spectra were obtained at 45° to the normal surface in the constant pass energy mode (CAE), $E_0 = 100$ and 10 eV for survey surface and high-resolution narrow scan, respectively. The XPS spectra were analyzed using the SDP v 4.1 program [30]. Electrical resistance versus temperature was measured using the four-probe technique in a Physical Properties Measurement System Model Dyna Cool (Quantum Design). The measurements were taken at a range of temperatures between 300 and 60 K.

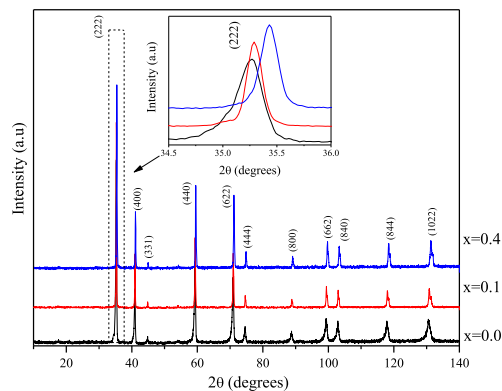


Figure 1 X-ray diffraction patterns for $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ with $0 \leq x \leq 0.4$ compounds. The inset shows the shift of the (222) plane reflexion with increasing Co content.

Results and discussion

Figure 1 displays the X-ray diffraction patterns for the polycrystalline samples of $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ with $x = 0.0, 0.1$ and 0.4 . The main features of the patterns correspond to the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ cubic structure cubic (JCPDS No. 28-0425). The inset shows the shift of (222) reflexion toward higher angles as a function of Co content. The X-ray diffraction patterns were Rietveld-fitted by considering the possibility that Co^{2+} ions can occupy Gd^{3+} sites. Figure 2 shows, as an example, the fitted X-ray diffraction pattern for $x = 0.1$. The structural parameters and R-factors are summarized in Table 1. The lattice parameter a for the undoped sample agrees with other published results [1]. The inset Fig. 2 shows the lattice parameter a as a function of Co content (x). It can be observed that the lattice parameter a decreases linearly with an increasing dopant concentration following Vegard's law. Using a least-squares fitting algorithm, a linear relationship was obtained between a_0 and x . This can be described as:

$$a = 10.2365 - 0.0829x$$

where a_0 is 10.2365.

This result may be explained considering the coordination number and the ionic radii of the Gd^{3+} , Ru^{4+} and Co^{2+} ions. It is well known that the Gd^{3+} and Co^{2+} ionic radii in eight coordination are 1.053 and 0.90 Å, while Ru^{4+} and Ru^{5+} in six coordination are 0.62 and 0.565 Å, respectively [31].

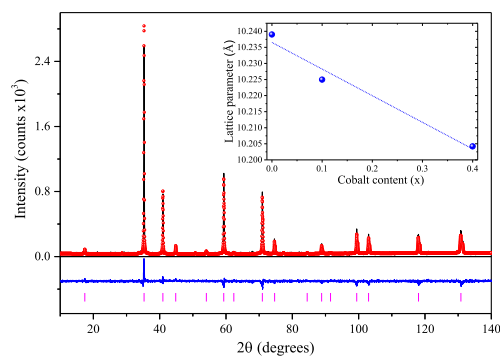


Figure 2 The Rietveld-fitted result for the $x = 0.1$ sample along with experimental (filled circle), calculated (line) and the difference between the observed and calculated patterns (bottom line) is observed. The inset shows the lattice parameter a as a function of Co content (x) fitted by Vegard's law.

From these results, the decrease in the lattice parameter of a value can be related to the substitution of Co^{2+} ions into the Gd^{3+} sites. This behavior is consistent with the observed changes in $\text{Y}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ when Zn^{2+} occupies the Y^{3+} sites [25].

From the structural refinement results, it could be concluded that cobalt atoms mostly occupy the Gd sites, leading to significant changes on the Ru–O(1) bond length, rather than the Gd/Co–O(1) or Gd/Co–O(2) bond lengths. From our structural refinement, we can conclude that the majority of cobalt atoms go to the Gd^{3+} sites, which give place to significant changes on the Ru–O(1) bond length, rather than in the Gd/Co–O(1) and Gd/Co–O(2) bond length. Furthermore, the Gd/Co–O(1)–Gd/Co bond angle decreases and the Ru–O(1)–Ru bond angle associated with the rotation of RuO_6 octahedral around the c -axis increases from 128.12° to 130.23° as a function of Co content. According to earlier studies on the correlation between the Ru–O–Ru bond angle and the electrical properties [26], our compounds have a behavior semiconductor. On the other hand, the proposal to substituting Co^{2+} ions in the Ru^{4+} sites does not induce significant changes in the quality fitting value of χ^2 ; therefore, we cannot discard this possibility.

The stability of the structure of $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ was investigated considering the r_A/r_B ratio where r_A and r_B are the A- and B-site ionic radii, which determines the stability field for the formation of a pyrochlore structure. Subramanian et al. [1] had shown that the range of stability for $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$ pyrochlore compound is localized between $1.46 < r_A/r_B < 1.80$. In this work, the values obtained decrease from 1.70 to 1.65, which shows that the $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ structure is stable.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to identify and analyze the chemical state and electronic state of the pyrochlore-type compounds. Figure 3 shows the XPS survey spectra after Ar+ etching the surface of the $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ samples with $0.0 \leq x \leq 0.4$ compositions.

Figure 3 shows the XPS survey spectra after Ar+ etching the surface of the $\text{Gd}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ samples with $0.0 \leq x \leq 0.4$ compositions.

Figure 4 shows the high-resolution spectra for the Ru 3d as a function of Co content. The spectrum of $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ comprises a simple spin-orbit doublet with narrow, symmetric components in which splitting is about 4.2 eV. The Ru $3d_{5/2}$ and Ru $3d_{3/2}$ core levels

Table 1 Structural parameters obtained from the Rietveld fitting of the X-ray diffraction patterns of $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ at 295 K

$x =$	0.0	0.1	0.4
a (Å)	10.2390 (1)	10.2250 (2)	10.2042 (2)
V (Å ³)	1073.43	1069.02	1062.52
Gd/Co			
B (Å ²)	0.17 (2)	0.34 (2)	0.37 (3)
N	1.00	0.95 (3)/0.05	0.80 (3)/0.20
Ru			
B (Å ²)	0.21 (8)	0.21 (7)	0.18 (2)
B (Å ²)	0.61 (4)	0.61 (3)	0.45 (5)
O(1)			
N	1.00 (2)	1.00 (2)	1.00 (3)
Pos. $\times 48f$	0.336 (3)	0.335 (3)	0.332 (4)
B (Å ²)	1.17 (8)	0.65 (4)	0.50 (4)
O(2)			
N	1.00 (4)	0.98 (4)	0.99 (1)
Bond length (Å)			
Gd–O(1):6	2.469 (2)	2.473 (2)	2.489 (1)
Gd–O(2):2	2.217 (3)	2.214 (3)	2.209 (2)
Ru–O(1):6	2.013 (3)	2.006 (2)	1.989 (1)
Bond angle (°)			
Ru–O(1)–Ru	128.12 (1)	128.64 (2)	130.23 (2)
Gd–O(1)–Gd	94.29 (2)	93.95 (1)	92.92 (2)
Ionic radii ratios r_A/r_B			
R_{wp} (%)	21.9	16.1	18.8
R_b (%)	17.5	12.8	15.1
R_{exp} (%)	14.1	13.7	13.8
χ^2 (%)	1.5	1.2	1.4

Space group: $Fd\bar{3}m$ ($N^{\circ} 227$). Atomic positions: Gd: $16d$ (1/2, 1/2, 1/2); Ru: $16c$ (0, 0, 0); O(1): $48f$ (x , 1/8, 1/8), O(2): $8b$ (3/8, 3/8, 3/8) position; N is the occupancy factor

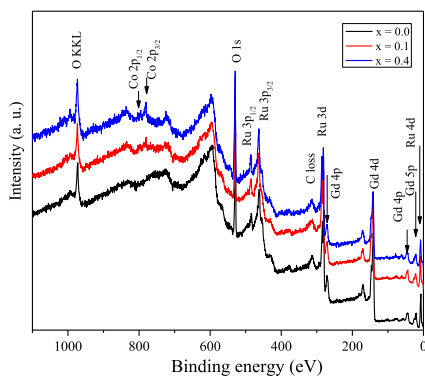


Figure 3 XPS survey spectra after Ar^+ etching of the $Gd_{2-x}Co_xRu_2O_7$ polycrystalline samples.

are localized at 280.70 and 284.9 eV, respectively. The first value is consistent with the reported for RuO_2 in the NIST XPS database [32]: $Ru 3d_{5/2}$:

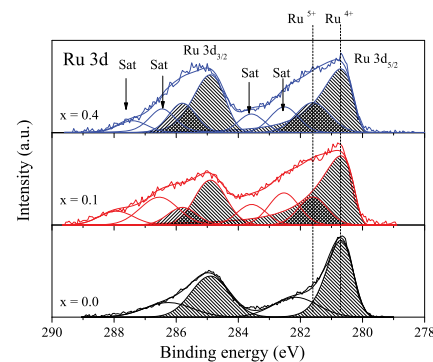


Figure 4 Deconvolution of the high-resolution XPS spectra of the Ru $3d$ core levels of the studied samples. The notation Sat corresponds to satellites associated with Ru core level.

280.30–280.90 eV, average: 280.60 eV. This value shows that the ion is in valence Ru^{4+} . For $x > 0.0$, the Co substitution leads to a larger broadening of the

core level through the addition of a second spin-orbit doublet on the high binding-energy side. This second doublet is localized at 281.6 and 285.8 eV, which are associated with the Ru^{5+} as is reported in the $\text{Y}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ [25], $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [33] and $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [34] pyrochlore compounds. From Rietveld analyses, we found that the remarkable decreases in the average Ru–O bond length support the mixed valence Ru^{4+} (0.64 Å)/ Ru^{5+} (0.565 Å). This fact should have a notable effect on the electronic properties. To investigate this behavior, we had obtained and analyzed the spectrum of the valence band by XPS.

Figure 5 shows the XPS valence band spectra of $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$. From band structure calculations in pyrochlore ruthenates [27, 28] and ruthenium oxides [35], it is known that the contributions to the electronic density of states, DOS, from -8 up to -2 eV can be associated with the O 2*p* states. Near the Fermi energy, E_F , the Ru 4*d* states with t_{2g} character are predominant, which are hybridized with O 2*p* states in an anti-bonding way. Moreover, as Co content increases, the Co 3*d* contribution increases near Fermi.

The bands close to E_F are of importance since they manage the transport properties. The XPS valence band spectra show an increase in the valence band intensity at the Fermi energy as Co content increases, see inset of Fig. 5. This increase indicates that the charge carrier's density at the Fermi level increases, which suggests changes to the transport properties due to Co content on the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ structure. It is

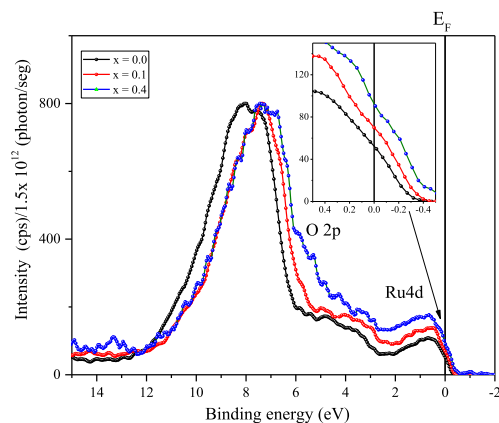


Figure 5 XPS valence band for $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ polycrystalline samples. The inset shows the valence band from -0.5 to 0.5 eV.

well known that in the pyrochlore compounds, the transport properties are affected by the T. M substitution. Here, to investigate the effect of the Co substitution on the transport properties, we analyze the electrical resistance below room temperature.

Figure 6 shows the normalized resistance as a function of the temperature of the investigated samples. The Arrhenius equation was used to describe the electrical conduction of our samples, $R = R_0 \exp(E_g/2k_B T)$, where the constant R_0 is proportional to the carrier concentration, E_g is the energy gap energy, and k_B is the Boltzmann's constant. The samples show a semiconductor behavior; however, the resistance decreases as the Co content increases. The inset in Fig. 6 shows the curves resistance fitted by the Arrhenius equation in the region of 200–300 K. The nonlinear behavior displayed in the inset indicates that the Co-doped samples do not follow an ideal Arrhenius-type law. The energy gap values obtained from 200 to 300 K were 0.195, 0.169, 0.164 eV and the activation energy 0.097, 0.084 and 0.082, for $x = 0.0, 0.1$ and 0.4 , respectively. The activation energy of 0.097 eV found for the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ in this study is comparable to the activation energy of 0.10 eV reported by R. J Bouchard [36]. The decreases in gap energy suggest that a charge transfer mechanism occurs due to the presence of mixed valence of $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$. To explain this behavior consider the next reaction: $\text{Ru}^{4+} + h \rightarrow \text{Ru}^{5+}$, where h is a hole, and this reaction indicates that the major carriers are

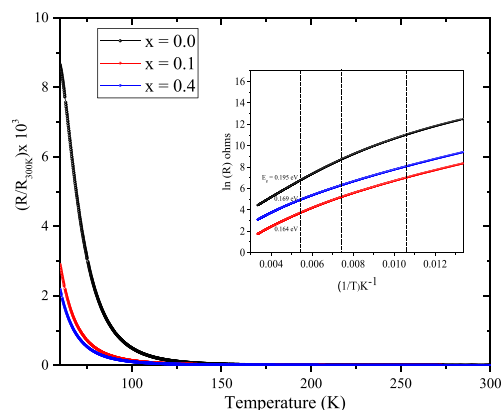


Figure 6 Normalized resistance versus temperature for $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ polycrystalline samples. The inset shows the variation of $\ln R$ with the reciprocal of temperature (T^{-1}).



holes. This process is responsible for the sizable decrease in the resistivity of the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ concerning the undoped one, as shown in Fig. 6.

Conclusions

We presented a systematic study on the effect of Co substitution in the Gd sites of the $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore on the crystal structure and electronic properties. X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy studies show that Co^{2+} ion occupies the Gd^{3+} sites, which induces a mixed valence in the ruthenium ion (Ru^{4+} and Ru^{5+}) and a decrease in the lattice parameter a and, as a consequence, a decrease in the Ru–O(2) bond length and increases in the Ru–O–Ru bond angle. This substitution has notable effects on the electrical properties. It is found that the electrical resistivity shows a drastic decreasing for $x \leq 0.4$ of Co content. This fact is confirmed by the increase in the intensity of the valence band near to the Fermi energy as is observed by XPS.

Acknowledgements

A.A will like to thank CONACYT and R.E to the Project DGAPA-UNAM IN109718 and IA106117. They will also like to thank L. Huerta, Adriana Tejada-Cruz, M.M.S. Alberto Lopez-Vivas, A. Pompa and C. Gonzalez for providing technical help.

References

- [1] Subramanian A, Aravamudan G, Subba Rao GV (1983) Oxide pyrochlores: a review. *Prog Solid State Chem* 15:55–143
- [2] Wang JD, Xie YH, Zhang ZF, Liu RQ, Li ZJ (2005) Protonic conduction in Ca^{2+} -doped $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ce}, \text{Zr}$) with its application to ammonia synthesis electrochemically. *Mater Res Bull* 40:1294–1302
- [3] Shimizu Y, Maeda K (1998) Solid electrolyte NOx sensor using pyrochlore-type oxide electrode. *Sens Actuators B* 52:84–89
- [4] Shimura T, Komori M, Iwahara H (1996) Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature. *Solid State Ion* 86–88(Part 1):685–689
- [5] Porat O, Spears MA, Heremans C, Kosacki I, Tuller HL (1996) Modelling and characterization of mixed ionic-electronic conduction in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_{7+y}$. *Solid State Ion* 86–88(Part 1):285–288
- [6] Tao S, Irvine JTS (2004) Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cells. *Chem Record* 4:83–95
- [7] Porat O, Heremans C, Tuller HL (1997) Stability and mixed ionic-electronic conduction in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{O}_7$ under anodic conditions. *Solid State Ion* 94:75–83
- [8] Takeda T, Kanno R, Kawamoto Y, Takeda Y, Yamamoto O (2000) New cathode materials for solid oxide fuel cells ruthenium pyrochlores and perovskites. *J Electrochem Soc* 147:1730–1733
- [9] Takeda T, Kanno R, Tsubosaka K, Takeda Y (2002) Low-temperature SOFCs with the ruthenium pyrochlore cathode. *Electrochemistry* 70:969–971
- [10] Bae JM, Steele BCH (1999) Properties of pyrochlore ruthenate cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Electroceram* 3:37–46
- [11] Ke JH, Kumar AS, Sue JW, Venkatesan S, Zen JM (2005) Catalysis and characterization of a rugged lead ruthenate pyrochlore membrane catalyst. *J Mol Catal A Chem* 233:111–120
- [12] Zen JM, Kumar AS, Chen HP (2003) Lead ruthenate pyrochlore formed in clay for sensitive determination of dopamine. *Electroanalysis* 15:1584–1588
- [13] Sohn JM, Kim MR, Woo SI (2003) The catalytic activity and surface characterization of $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, and Tb ; $\text{B} = \text{Ti}$ or Zr) with pyrochlore structure as novel CH_4 combustion catalyst. *Catal Today* 83:289–297
- [14] Wang H, Du H, Peng Z, Zhang M, Yao X (2004) Improvements of sintering and dielectric properties on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ pyrochlore ceramics by V_2O_5 substitution. *Ceram Int* 30:1225–1229
- [15] Du H, Wang H, Yao X (2004) Observations on structural evolution and dielectric properties of oxygen-deficient pyrochlores. *Ceram Int* 30:1383–1387
- [16] Choi GK, Kim DW, Cho SY, Hong KS (2004) Influence of V_2O_5 substitutions to $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ pyrochlore on sintering temperature and dielectric properties. *Ceram Int* 30:1187–1190
- [17] Pike GE, Seager CH (1977) Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors. *J Appl Phys* 48:5152–5159
- [18] Horowitz HS, Longo JM, Horowitz HH (1983) Oxygen electrocatalysis on some oxide pyrochlores. *J Electrochem Soc* 130:1851–1859
- [19] Taira N, Wakeshima M, Hinatsu Y (2000) Specific heat and ac susceptibility studies on ruthenium pyrochlores $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{rare earths}$). *J Solid State Chem* 152:441–446



- [20] Taira N, Wakeshima M, Hinatsu Y (2002) Magnetic susceptibility and specific heat studies on heavy rare earth ruthenate pyrochlores $R_2Ru_2O_7$ ($R = Gd - Yb$). *J Mater Chem* 12:1475–1479
- [21] Tachibana M, Kohama Y, Shimoyama T, Harada A, Taniyama T, Itoh M, Kawaji H, Atake T (2006) Electronic properties of the metallic pyrochlore ruthenates $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ and $Bi_2Ru_2O_7$. *Phys Rev B* 73:193107
- [22] Takeda T, Kanno R, Kawamoto Y, Takano M, Izumi F, Sleight AW, Hewat AW (1999) Structure-property relationships in pyrochlores: low-temperature structures of $Tl_2Ru_2O_{7-\delta}$ ($\delta = 0.00$ and 0.05). *J Mater Chem* 9:215–222
- [23] Kobayashi H, Kanno R, Kawamoto Y, Kamiyama T, Izumi F, Sleight AW (1995) Synthesis, crystal structure, and electrical properties of the pyrochlores $Pb_{2-x}Ln_xRu_2O_{7-y}$ ($Ln = Nd, Gd$). *J Solid State Chem* 114:15–23
- [24] Berti G, Sanna S, Ruiz-Bustos R, Van Duijn J, Brambilla A, Muñoz-Noval Á, Demartin F, Duò L, Castellano C (2015) Evidence of a correlation between magnetic and structural transitions in $Y_{2-x}Zn_xRu_2O_7$ pyrochlore compounds. *RSC Adv* 5:100809–100815
- [25] Berti G, Sanna S, Castellano C, Van Duijn J, Ruiz-Bustos R, Bordonali L, Bussetti G, Calloni A, Demartin F, Duò L, Brambilla A (2016) Observation of mixed-valence Ru components in Zn doped $Y_2Ru_2O_7$ pyrochlores. *J Phys Chem C* 120:11763–11768
- [26] Sleight AW, Bouchard RJ (1972) Precious metal pyrochlores. *Ntl. Bur. of Stds. Special Publ, J Solid State Chem. In: Proceedings of 5th maters. res. symp, vol 364, pp 227–232*
- [27] Ishii F, Oguchi T (2000) Electronic band structure of the pyrochlore ruthenium oxides $A_2Ru_2O_7$ ($A = Bi, Tl$ and Y). *J Phys Soc Jpn* 69:526–531
- [28] Hsu WY, Kasowski RV, Miller T, Chiang TC (1988) Band structure of metallic pyrochlore ruthenates $Bi_2Ru_2O_7$ and $Pb_2Ru_2O_{6.5}$. *Appl Phys Lett* 52:792–794
- [29] Lutterotti L, Bortolotti M, Ischia G, Lonardelli I, Wenk H-R (2007) Rietveld texture analysis from diffraction images. *Z. Kristallogr Suppl.* 26:125–130
- [30] SDP v4.1 (32 bit) Copyright XPS International, LLC, Compiled 17 January (2004)
- [31] Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32:751
- [32] NIST X-ray Photoelectron spectroscopy database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012). <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [33] Munenaka T, Sato H (2006) A novel pyrochlore ruthenate: $Ca_2Ru_2O_7$. *J Phys Soc Jpn* 75:103801
- [34] Yamamoto A, Sharma PA, Okamoto Y, Nakao A, Aruga Katori H, Nitaka S, Hashizume D, Takagi H (2007) Metal–insulator transition in a pyrochlore-type ruthenium oxide, $Hg_2Ru_2O_7$. *J Phys Soc Jpn* 76:043703
- [35] Oguchi T (1995) Electronic band structure of the superconductor Sr_2RuO_4 . *Phys Rev B* 51:1385–1388
- [36] Bouchard RJ, Gillison JL (1971) A new family of bismuth—precious metal pyrochlores. *Mater Res Bull* 6:669–679



Referencias y bibliografía

- [1] H. Y. Hwang y S. W. Cheong, *Nature* **389**, 942 (1997).
- [2] S. T. Bramwell y M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
- [3] M. Hanawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001).
- [4] H. Aoki, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, V1 (2004).
- [5] W. Klein, R. K. Kremer, y M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **17**, 1356 (2007).
- [6] T. Takeda *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **140**, 182 (1998).
- [7] P. Moon y H. Tuller, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1**, 199 (1990).
- [8] G. E. Pike y C. H. Seager, *Journal of Applied Physics* **48**, 5152 (1977).
- [9] O. Ofer, A. Keren, J. S. Gardner, Y. Ren, y W. A. MacFarlane, *Phys. Rev. B* **82**, 092403 (2010).

-
- [10] M. Valant y P. K. Davies, *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 147 (2000).
- [11] W. J. Padilla, D. Mandrus, y D. N. Basov, *Phys. Rev. B* **66**, 035120 (2002).
- [12] S. J. Korf, H. J. A. Koopmans, B. C. Lippens, A. J. Burggraaf, y P. J. Gellings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83**, 1485 (1987).
- [13] J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.* **11**, 37 (2001).
- [14] M. Subramanian, G. Aravamudan, y G. S. Rao, *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55 (1983).
- [15] R. Young, *The Rietveld Method* (Oxford University Press, 1995).
- [16] N. D. M. Neil W. (Neil W. Ashcroft) Ashcroft, *Solid state physics* Solid State Physics, 1 ed. (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [17] E. Canadell y M. H. Whangbo, *Chemical Reviews* **91**, 965 (1991).
- [18] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics* (Krieger Publishing Company, 1984).
- [19] N. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, 1990).
- [20] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications* .
- [21] C. D. G. B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, 2 ed. (Wiley-IEEE Press, 2008).
- [22] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* Oxford Maser Series in Condensed Matter Physics, 1 ed. (Oxford University Press, USA, 2001).
- [23] B. Kennedy y T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry* **126**, 261 (1996).
- [24] R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B* **25**, 925 (1969).



-
- [25] R. B. Roth, Journal of Research of the National Bureau of Standards **56**, 17 (1956).
- [26] P. Moon, *Electrical Conductivity and Structural Disorder in Gd₂Ti₂O₇-Gd₂Zr₂O₇ and Y₂Ti₂O₇-Y₂Zr₂O₇ Solid Solutions*, Ph.D. Thesis (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA., 1988).
- [27] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, y J. E. Greedan, Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).
- [28] M. Tachibana *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 193107 (2006).
- [29] A. W. Sleight y R. Bouchard, NBS Special Publication 364, Proc. 5th Materials Research Symp., Solid State Chem., R.S. Roth and S.J. Schneider, eds., U.S. Depet. Of Commerce , 227 (1972).
- [30] J. Longo, P. Raccah, y J. Goodenough, Materials Research Bulletin **4**, 191 (1969).
- [31] R. Beyerlein, H. Horowitz, y J. Longo, Journal of Solid State Chemistry **72**, 2 (1988).
- [32] G. M.-V. Kürthy *et al.*, Journal of Solid State Chemistry **79**, 34 (1989).
- [33] V. B. Lazarev y I. S. Shlaplyngin, Russian Journal of Inorganic Chemistry **23**, 163 (1978).
- [34] R. Aléonard, E. F. Bertaut, M. C. Montmory, y R. Pauthenet, Journal of Applied Physics **33**, 1205 (1962).
- [35] W. Y. Hsu, R. V. Kasowski, T. Miller, y T. Chiang, Applied Physics Letters **52**, 792 (1988).
- [36] N. Taira, M. Wakeshima, y Y. Hinatsu, J. Mater. Chem. **12**, 1475 (2002).
- [37] N. Taira, M. Wakeshima, y Y. Hinatsu, Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 6983 (1999).

-
- [38] N. Taira, M. Wakeshima, y Y. Hinatsu, *Journal of Solid State Chemistry* **144**, 216 (1999).
- [39] N. Taira, M. Wakeshima, y Y. Hinatsu, *Journal of Solid State Chemistry* **152**, 441 (2000).
- [40] J. Greedan, M. Sato, N. Ali, y W. Datars, *Journal of Solid State Chemistry* **68**, 300 (1987).
- [41] M. Subramanian, G. Aravamudan, y G. S. Rao, *Materials Research Bulletin* **15**, 1401 (1980).
- [42] J.-S. Kang *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 224422 (2002).
- [43] J. Hodges *et al.*, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **33**, 173 (2003).
- [44] M. Yasukawa, S. Kuniyoshi, y T. Kono, *Solid State Communications* **126**, 213 (2003).
- [45] G. Berti *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11763 (2016).
- [46] R. Wang y A. Sleight, *Materials Research Bulletin* **33**, 1005 (1998).
- [47] T. Munenaka y H. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 103801 (2006).
- [48] A. Yamamoto *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 043703 (2007).
- [49] R. Kanoo, J. Huang, y A. W. Sleight, *Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Energy Research* , 127 (1994).
- [50] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1.* <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K> (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD., 2012).

-
- [51] D. Raiser y J. Deville, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **57**, 91 (1991).
- [52] J.-P. Zhou *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **270**, 21 (2004).
- [53] M. Subramanian y A. Sleight, Chapter 107 rare earth pyrochlores, , *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 16*, pp. 225 – 248, Elsevier, 1993.
- [54] M. W. Gaultois *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 186004 (2013).
- [55] M. Okutan, H. I. Bakan, K. Korkmaz, y F. Yakuphanoglu, *Physica B: Condensed Matter* **355**, 176 (2005).
- [56] R. da Silva, E. Alves, y M. Cruz, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **191**, 158 (2002).
- [57] J. Gurgul, M. Rams, Z. Świątkowska, R. Kmieć, y K. Tomala, *Phys. Rev. B* **75**, 064426 (2007).
- [58] Y. Hinatsu, M. Wakeshima, N. Kawabuchi, y N. Taira, *Journal of Alloys and Compounds* **374**, 79 (2004), *Proceedings of the 5th International Conference on f-Elements*.
- [59] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model* (Oxford University Press, USA, 2002).
- [60] I. D. Brown y D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B* **41**, 244 (1985).
- [61] B. J. Kennedy, B. A. Hunter, y C. J. Howard, *Journal of Solid State Chemistry* **130**, 58 (1997).
- [62] P. Anithakumari, V. Grover, C. Nandi, K. Bhattacharyya, y A. K. Tyagi, *RSC Adv.* **6**, 97566 (2016).

-
- [63] N. F. Mott y E. A. Davis, *Electronic Processes In Non-Crystalline Materials* (Oxford University Press, USA, 1979).
- [64] C. Castellano *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **723**, 327 (2017).
- [65] H. Kim *et al.*, *Physica B: Condensed Matter* **359-361**, 1246 (2005), Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems.