



Universidad Nacional Autónoma de México

Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Síntesis de $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$ $M = (Mn, Fe, Co, Cu \text{ y } Zn)$ por el Método de Sales Fundidas y su Caracterización por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.

T E S I S

para optar por el grado de

Maestro en Ciencia e Ingeniería en Materiales.

PRESENTA:

Fis. Olmedo Reséndiz Emiliano Tonatiuh

Tutor Principal:

M en C. José Luis Pérez Mazariego, Facultad de Ciencias

Comité Tutor:

Dr. Raúl Escamilla Guerrero, Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú, Instituto de Ciencia Aplicada y Tecnología

México, CDMX. (Febrero) 2021



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

1. Introducción	9
1.1. Estructura Cristalina de los Pirocloros	9
1.1.1. Pirocloro $(Bi_3Zn)(Sb_3Zn)O_{14}$	12
2. Síntesis y Técnicas de Caracterización de los compuestos $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn	13
2.1. Método de síntesis por sales fundidas	13
2.2. Síntesis de $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn	14
2.3. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X	17
2.4. Difracción de Rayos X	21
2.4.1. Método de polvos	22
2.4.2. Refinamiento Rietveld	22
2.5. Espectroscopía Mössbauer	24
2.5.1. Ancho natural de línea	24
2.5.2. Conservación del momento en transiciones radiativas	25
2.5.3. Interacciones Hiperfinas	28
2.5.4. Adquisición del Espectro Mössbauer	31
3. Análisis y Resultados de las Técnicas de Caracterización	33
3.1. Difractogramas de Rayos X y Refinamiento Rietveld	33
3.2. Espectroscopía Mössbauer de los compuestos tipo pirocloro	41
3.3. Espectroscopía por Emisión de Fotoelectrones	45
3.4. Resultados de la Difracción de Rayos X	51
3.5. Resultados de la espectroscopía Mössbauer	52
3.6. Resultados de la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X	53
3.7. Los pirocloro $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ y su distribución de valencias	54
3.7.1. $Bi_3CoSb_3FeO_{14}$ $M = Co$ y $Bi_3CuSb_3FeO_{14}$ $M = Cu$	54
3.7.2. Sobre los pirocloros restantes $M = Mn, Fe, Zn$	54
4. Conclusiones	56
A. Fracción Libre de Recule	57
A.1. Distribución de Lorentz	59
A.2. Tensor Cuadrupolar y Tensor de Campo Eléctrico.	59

Índice de figuras

1.1.	Imagen izquierda muestra el pirocloro $[(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)]$ con origen en el sitio A y a la derecha con elección de origen en el sitio B, que corresponde a los pirocloros bajo estudio $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$.	9
1.2.	Los sitios cristalográficos de los pirocloros pueden ser ocupados por elementos muy diversos, permitiendo una gran cantidad de aplicaciones.	10
1.3.	Antiprisma Trigonal el cual contiene los átomos B y escalenoedro el cual contiene los átomos A.	11
2.1.	Esquema del proceso en la síntesis por medio de sales fundidas.	14
2.2.	Imagen izquierda lavado de la sal en la muestra con agua destilada a $60^\circ C$ y a la derecha el proceso de filtrado.	16
2.3.	Una vez filtrada la sal se deja secar la humedad de la muestra.	17
2.4.	Ejemplo esquemático de la deconvolución de dos subniveles de un mismo átomo con dos enlaces químicos diferentes, el tipo de enlace altera ligeramente la energía de los electrones.	20
2.5.	Haz incidente difractado por planos sucesivos en un cristal.	21
2.6.	Por conservación de momento los átomos deben recular tanto al emitir como al absorber.	24
2.7.	Decaimiento de una fuente de cobalto-57 por captura electrónica.	24
2.8.	Energía de recule en la curva de emisión y absorción, cuando el recule es eliminado, se obtiene la absorción resonante.	27
2.9.	Desdoblamiento de los niveles de energía debido a interacciones eléctricas y magnéticas sobre el núcleo.	30
2.10.	En el experimento la fuente se monta sobre un motor que genera el efecto doppler, al emitirse la radiación va hacia una muestra bajo estudio donde es absorbida y posteriormente la que no es absorbida se detecta y analiza.	31
3.1.	Las muestras son isoestructurales, por lo que presentarán las mismas difracciones, se observan los pirocloros de <i>Co</i> y <i>Fe</i> .	34
3.2.	Las muestras son isoestructurales, por lo que presentarán las mismas difracciones, en la figura se observan los difractogramas de los pirocloros de <i>Mn</i> , <i>Zn</i> y <i>Cu</i> .	34
3.3.	La difracción de color naranja (primera de izquierda a derecha) es la difracción principal del antimoniato de hierro $FeSbO_4$, solamente se aprecia la difracción principal, se aprecia ligeramente mejor en la parte superior derecha.	35
3.4.	En este difractograma como en el relativo a la muestra de Cobalto la fase principal del pirocloro es considerablemente mayoritaria, y es en estos dos donde se aprecian mayoritariamente las impurezas y apesar de ello no son realmente significativas sus intensidades.	36
3.5.	Refinamiento Rietveld del Pirocloro $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$.	37

3.6. Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color azul se ilustra la diferencia entre los valores.	38
3.7. Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color azul se ilustra la diferencia entre los valores.	39
3.8. En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Mn)(Sb_3Fe)O_{14}$.	41
3.9. En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Cu)(Sb_3Fe)O_{14}$.	42
3.10. En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Zn)(Sb_3Fe)O_{14}$.	43
3.11. En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Co)(Sb_3Fe)O_{14}$.	44
3.12. El espectro muestra la existencia de la fase $FeSbO_4$ y Fe_2O_3 junto al pirocloro $(Bi_3Fe)(Sb_3Fe)O_{14}$	45
3.13. En este espectro se muestran las energías de enlace correspondientes a los electrones de los átomos de Bi , Sb y Cu . La concentración de hierro en el pirocloro está fuera del límite de resolución de XPS.	46
3.14. Una asimetría en la curva siempre es indicativa de la existencia de más de un tipo de enlace.	47
3.15. Se aprecia la deconvolución en la región del bismuto en el compuesto, tres curvas Gaussianas son necesarias para ajustar cada sub nivel.	48
3.16. A diferencia del pirocloro de Cobre en el átomo de antimonio, éste muestra menor asimetría en las curvas, pero no es posible ajustarlo correctamente solamente con dos curvas, de izquierda a derecha $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$	49
3.17. Nuevamente en el átomo de bismuto es claro el hecho de que no se puede realizar un ajuste solamente con dos curvas por subnivel, de izquierda a derecha $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$	50
3.18. El espectro se puede ajustar en cada subnivel con una sola curva, también se muestra uno de los llamados satélites.	51

@@@figure.caption:36

Índice de tablas

1.1. La tabla presenta las posiciones de Wyckoff, la simetría de sitio y las posiciones de los átomos en la celda unitaria, correspondientes al grupo espacial Fd-3m con elección de origen en el átomo B.	11
2.1. Masas molares de los reactivos Bi_2O_3 , FeO , Sb_2O_5 y MnO necesarias para obtener 1 mol de $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$	14
2.2. Masa de las sales $NaCl$ y KCl para tener una proporción molar 4:1 en el proceso de síntesis.	15
2.3. La tabla muestra los subniveles de cada orbital así como su degeneración, el efecto observable de la degeneración en un espectro XPS se verá en la intensidad de la emisión.	19
2.4. Energías de enlace de compuestos orgánicos en el nivel 1s.	20
3.1. En la primera sección de la tabla muestra la posición a refinar en la estructura $48f$ y el parámetro que x que adquiere al refinar, el volumen de la celda unitaria y el parámetro de red, después se muestra los ángulos y distancias de enlace para el escalonaedro (sitio cristalográfico $16d$ ocupado por átomos Bi/M) y para el octaedro (sitio cristalográfico $16c$ ocupado por átomos Sb/Fe), finalmente se muestran los diferentes parámetros de bondad del refinamiento.	40
3.2. Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.491$	41
3.3. Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.563$	42
3.4. Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.43$	43
3.5. Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.43$	44
3.6. Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ además de la fase Fe_2O_3 junto con las posiciones del escalenoedro y el Tetraedro asociadas al pirocloro, este ajuste tiene una $\chi^2 = 0.43$	45
3.7. Parámetros de los ajustes en la energía de enlace del átomo de Antimonio en el pirocloro con $M = Co$, la diferencia $\Delta Sb^{+3} = 9.35$ eV mientras que $\Delta Sb^{+5} = 9.1$ eV.	47
3.8. Parámetros de las emisiones del átomo de Bismuto en el pirocloro con $M = Co$, la diferencia $\Delta Bi^{+3} = 5.28$ eV mientras que $\Delta Bi^{+5} = 5.28$ eV.	48
3.9. Parámetros de las emisiones del átomo de Antimonio en el pirocloro con $M = Cu$, la diferencia $\Delta Sb^{+3} = 9.3$ eV mientras que $\Delta Sb^{+5} = 9.13$ eV.	49
3.10. Parámetros de las emisiones del átomo de Bismuto en el pirocloro $M = Cu$, la diferencia $\Delta Bi^{+3} = 5.25$ eV mientras que $\Delta Bi^{+5} = 5.01$ eV.	50

3.11. Parámetros de las emisiones del átomo de Cobre en el pirocloro , la diferencia $\Delta Cu^{+2} = 19.81$ 51

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor José Luis Pérez Mazariego y a Jesús Alberto León Flores por todo el apoyo y consejos durante mi estancia en el posgrado, este trabajo no hubiera sido concluído sin su apoyo.

Agradezco a mi comité tutorial conformado por los Doctores Raúl Escamilla Guerrero y Roberto Ysacc Sato Berrú por todo el apoyo brindado durante mi trabajo de investigación.

De igual forma agradezco a mi jurado de examen por todas sus recomendaciones, correcciones y sugerencia, integrado por:

Dra. Elizabeth Chavira Martínez.

Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte.

Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra.

Dr. Jesús Alberto León Flores.

M en C. José Luis Pérez Mazariego.

Finalmente agradezco al CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de mis estudios de posgrado.

Hipótesis

La síntesis de los compuestos tipo pirocloro con la fórmula química $Bi_3^{+3}M^{+2}Sb_3^{+5}Fe^{+2}O_{14}$ con $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn , puede ser obtenida.

El valor del corrimiento isomérico ($=0.340$ mm/s), obtenido del espectro Mössbauer, está asociado a las valencias 3+ o 2+ del átomo de hierro, por lo que se espera que en todos los compuestos este parámetro tenga un valor similar. En el compuesto $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$ con $(M = Mn, Fe, Co, Zn, Cu)$ el parámetro de red a cambiará en función del radio iónico de cada átomo sustituyente, por lo que se espera que el desdoblamiento cuadripolar ΔQ (asociado a un gradiente de campo eléctrico) sea menor a medida que el parámetro de red a crece. Se espera una valencia mixta en el átomo de Antimonio dependiendo de la valencia del átomo M .

Objetivo General

El objetivo general es la síntesis de la familia de pirocloros $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$ con $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn por medio del método de sales fundidas y demostrar que se ha sintetizado el compuesto con valencia +2 en los átomos a sustituir en los sitios M .

Objetivos Particulares

Para poder lograr el objetivo general, tienen que ser alcanzados diferentes objetivos particulares como lo son.

- Encontrar las condiciones óptimas de síntesis de cada uno de los compuestos pues en principio no tienen que ser las mismas para todos.
- Ajustar los patrones de difracción por medio del método de Rietveld para la determinación de los parámetros estructurales (estructura cristalina) y en su caso encontrar fases secundarias.
- Obtener los espectros Mössbauer, de cada uno de los compuestos.
- Analizar y ajustar los espectros Mössbauer para determinar los parámetros hiperfinos de los compuestos.
- Obtener y analizar los espectros de fotoelectrones emitidos por Rayos X de cada una de las muestras.
- Determinación de los estados de oxidación con la evidencia acumulada de las técnicas de caracterización.

Resumen

En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los siguientes compuestos con estructura tipo pirocloro $(Bi_3Fe)(Sb_3M)O_{14}$ $M = (Mn, Fe, Co, Cu \text{ y } Zn)$. El estudio de sus propiedades se realiza con diferentes técnicas de caracterización como difracción de Rayos X, espectroscopía Mössbauer y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X.

La difracción de Rayos X es fundamental para determinar junto al método de refinamiento Rietveld los parámetros estructurales, además de lo anterior identifica si en el proceso de síntesis obtenemos el compuesto buscado de forma total o se han generado fases secundarias.

Dado que los compuestos estudiados siempre contienen hierro, la espectroscopía Mössbauer resulta útil para obtener información de los sitios cristalográficos donde se encuentran los átomos de hierro y fundamentalmente observar el cambio de los parámetros conforme cambia el átomo M en los compuestos.

Finalmente usamos la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X para obtener información de las valencias adoptadas por los átomos en el compuesto, lo cual junto con la espectroscopía Mössbauer nos permitirá proponer una relación estequiométrica de los compuestos.

Los compuestos se sintetizaron con el método de sales fundidas, el cual tiene la virtud de ser ecológico, económico, fácil y escalable. Este método ha probado su efectividad en la síntesis de compuestos cerámicos, por lo que poder sintetizar más compuestos con este método es algo que vale la pena resaltar en sí mismo. Con el método fue posible sintetizar los pirocloros antes mencionados con una temperatura de calcinación de $1000^\circ C$ durante una hora, y se determinó que existe una fase secundaria de antimonato de hierro $FeSbO_4$ en todas las muestras, pero que debido a la poca cantidad de dicha fase secundaria solamente espectroscopía Mössbauer puede detectar de manera confiable.

Con la información obtenida de los diferentes métodos de caracterización se determinó que las valencias de los elementos con los que se inicia la síntesis se oxidan y/o reducen para tener una electroneutralidad que de estabilidad a la estructura, dicho cambio en las valencias dependerá del átomo $M = (Mn, Fe, Co, Cu \text{ y } Zn)$ a susituir en el pirocloro $(Bi_3Fe)(Sb_3M)O_{14}$.

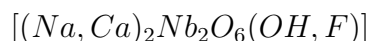
Capítulo 1

Introducción

En el siguiente capítulo se describe brevemente la estructura de los compuestos tipo pirocloro $A_2B_2O_7$, las distribuciones de valencia que pueden tener los compuestos de esta forma, así como los criterios de radio iónico conocidos para la formación de dichos compuestos, se describe además el método de síntesis por sales fundidas y en particular de $(Bi_3Fe)(Sb_3M)O_{14}$ $M = (Mn, Fe, Co, Cu \text{ y } Zn)$.

1.1. Estructura Cristalina de los Pirocloros

Históricamente el primer compuesto al que se le dio el nombre de Pirocloro es:



y cuyo nombre viene del griego *piro*, que significa 'fuego', y *cloros*, que significa 'verde', en alusión a su propiedad de volverse de color verde al arder.

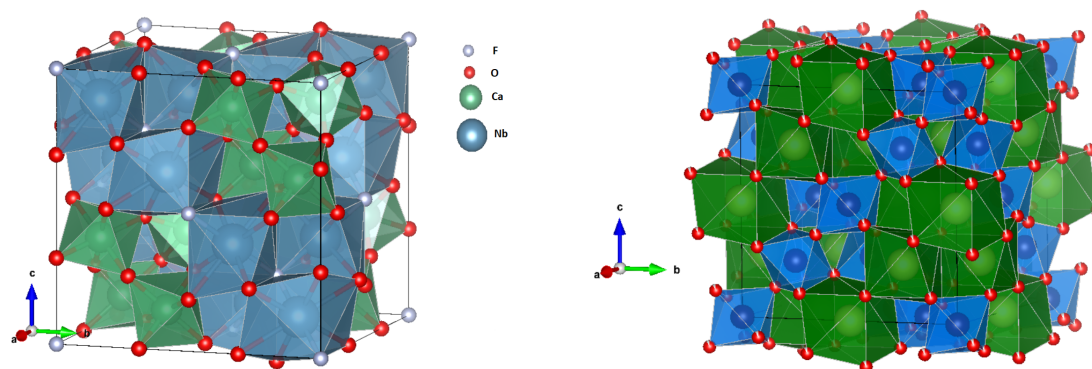


Figura 1.1: Imagen izquierda muestra el pirocloro $[(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)]$ con origen en el sitio A y a la derecha con elección de origen en el sitio B, que corresponde a los pirocloros bajo estudio $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Actualmente se conocen a los compuestos tipo pirocloro como aquellos que siguen la composición química $A_2B_2O_7$ y son isoestructurales al compuesto pirocloro $[(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)]$ [1], la composición también puede ser de la forma $A_3A'B_3B'O_{14}$ en donde las valencias de los átomos A, A' y B, B' que dan lugar a la electroneutralidad son diversas, por ejemplo la mayor cantidad de pirocloros reportados en la literatura tienen una distribución de valencias del tipo $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$. De manera esquemática en la figura 1.2 se pueden observar los diferentes elementos que pueden ocupar los sitios A y B, una combinación menos frecuente de estados de oxidación en los pirocloros es $A_2^{+2}B_2^{+5}O_6X$, nuevamente los átomos que ocupan dichos sitios se encuentran

representados en la figura 1.2, en el caso anterior el átomo X puede ser Oxígeno, Flúor o Azufre aunque en el caso del Flúor y el Azufre solamente pueden ser sustituciones parciales (como en el caso de $[(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)]$).

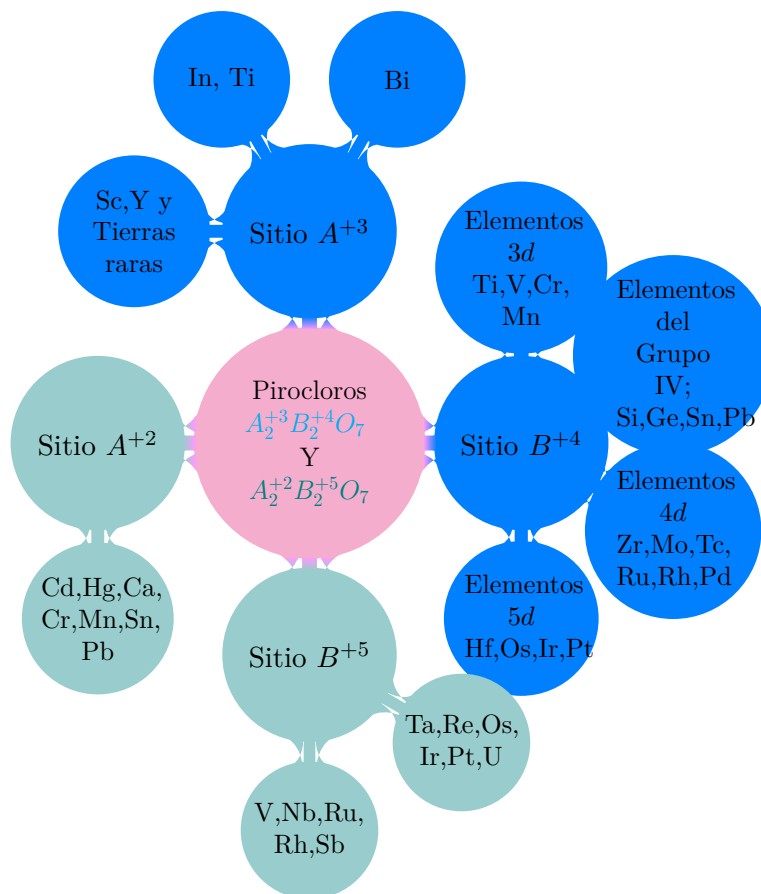


Figura 1.2: Los sitios cristalográficos de los pirocloros pueden ser ocupados por elementos muy diversos, permitiendo una gran cantidad de aplicaciones.

En las dos combinaciones de valencias se pueden presentar las soluciones sólidas del tipo $A_{2-x}A'_xB_2O_7$ o $A_2B_{2-x}B'_xO_7$ e incluso soluciones no estequiométricas como $A^{+2}(B_x^{+4}B_{2-x}^{'+5}O_{7-0.5x})$. Con todas estas combinaciones las propiedades de dichos materiales puedan ser muy diversas, con tal cantidad de combinaciones se desprende que estos materiales pueden ser utilizados para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, los pirocloros de la forma $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ en donde A es un elemento de las tierras raras y B es un metal de transición presentan un fenómeno conocido como magnetismo frustrado [2] que surge a partir de la simetría de la subred que rodea a los cationes A y B , si bien el magnetismo frustrado no es de los efectos más raros encontrados en las estructuras tipo pirocloro, gracias a las múltiples combinaciones de átomos en los sitios cristalográficos se tiene una amplia variedad de aplicaciones como lo son; eliminación de residuos nucleares [3], materiales dieléctricos [4], materiales ópticos [5], fotocatalizadores [6], electrólitos sólidos [7] y superconductores [8]. En la presente tesis nos interesa la distribución del tipo $A_{1.5}^{+3}A_{0.5}^{'+2}B_{1.5}^{+5}B_{0.5}^{'+2}O_7$.

Desde el punto de vista de la cristalografía el grupo espacial de los compuestos tipo Pirocloros es $Fd\bar{3}m$ grupo espacial 227 de las Tablas Internacionales de Cristalografía [9], en donde es con-

Átomo	Wyckoff	Simetría de Sitio	Posiciones
<i>B</i>	16c	$\bar{3}m(D_{3d})$	0,0,0
<i>A</i>	16d	$\bar{3}m(D_{3d})$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
<i>O</i>	48f	$mm(C_{2v})$	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
<i>O'</i>	8b	$\bar{4}3m(T_d)$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

Tabla 1.1: La tabla presenta las posiciones de Wyckoff, la simetría de sitio y las posiciones de los átomos en la celda unitaria, correspondientes al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con elección de origen en el átomo B.

vencional en los pirocloros elegir el origen número 2 [10]) con estas condiciones las posiciones de los átomos y sus simetrías serían, los presentados en la tabla 1.1.

La posición A tiene una coordinación 6 formada por aniones oxígenos en la posición cristalográfica 48*f* y 2 aniones oxígenos a una diferente distancia en la posición cristalográfica 8*b* (En el caso de la figura 1.1 serían los átomos de Flúor), el poliedro que generan estos 8 aniones es el de un cubo distorsionado mejor conocido como escalenoedro, mientras que la posición B (de donde tomamos el origen) está roeada por 6 aniones equidistantes correspondientes a la posición cristalográfica 48*f*.

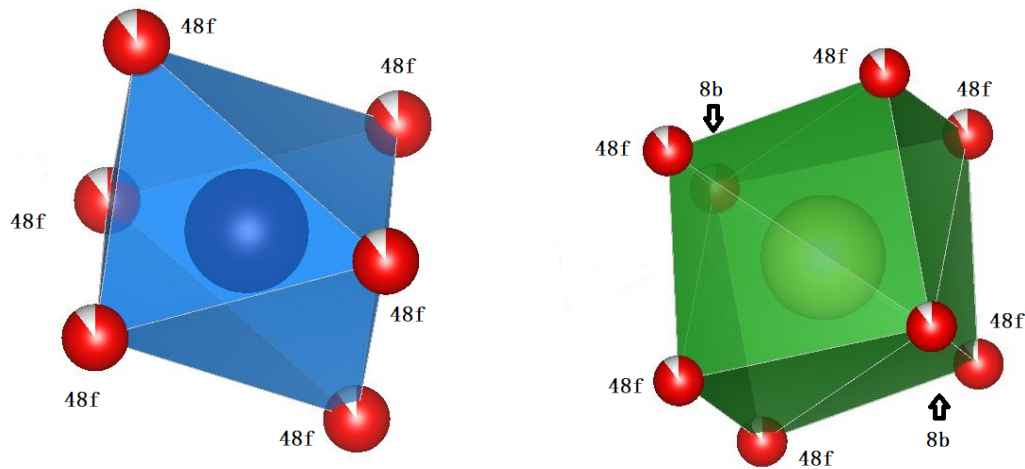


Figura 1.3: Antiprisma Trigonal el cual contiene los átomos B y escalenoedro el cual contiene los átomos A.

En la tabla 1.1 se nota que la única posición a refinar son las de los átomos de Oxígeno de la posición 48*f* en su parámetro x , este parámetro se encuentra en el intervalo $x = 0.3125$ para un octaedro regular y $x = 0.375$ para un cubo, la razón de estos dos límites es que tanto el octaedro como el cubo no tienen la simetría (D_{3d}) y como tal ya no estaríamos hablando del mismo grupo espacial.

Con referencia al parámetro de refinamiento x , cuando este valor está cerca del límite ($x = 0.375$) (por el tamaño de los radios iónicos de los elementos) el pirocloro puede sufrir una transición de fase del grupo espacial $Fd\bar{3}m$ al $Fm\bar{3}m$, la diferencia entre una fluorita y el pirocloro es que la posición cristalográfica 8*a* está ocupada en la fluorita [11] y en el pirocloro esa posición está desocupada.

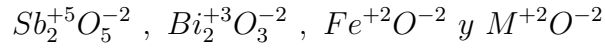
El criterio principal de la estabilidad de la estructura tipo pirocloro a temperatura y presión ambiente [12] sigue siendo la relación entre los radios r_A/r_B en donde como regla simple pero consistente, si la proporción de los radios satisface los siguientes límites se obtendrá una estructura tipo pirocloro.

$$0.87 < r_A < 1.17 \text{ \AA} \quad 0.58 < r_B < 0.77 \text{ \AA} \quad 1.46 < r_A/r_B < 1.80 \quad (A = 3+, B = 4+)$$

$$0.96 < r_A < 1.29 \text{ \AA} \quad 0.54 < r_B < 0.76 \text{ \AA} \quad 1.4 < r_A/r_B < 2.2 \quad (A = 2+, B = 5+)$$

Bajo sustituciones parciales de los sitios también se puede obtener la fase tipo fluorita, algunos pirocloros pueden obtenerse con una relación $r_A/r_B = 2.30$ siempre y cuando sean sintetizados a presiones de 1-10 GPa[13]

En la presente tesis se presenta el estudio de los pirocloros de la forma $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$ con $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn o visto de la forma estándar $(Bi_{1.5}M_{0.5})(Sb_{1.5}Fe_{0.5})O_7$ de donde se puede apreciar que el bismuto y el antimonio ocupan respectivamente los sitios A y B , parte del objetivo de la presente tesis es tratar de determinar si la estructura adopta la estequiometría con las valencias de los óxidos que se partió para la síntesis, estos son



O por el contrario alguno de los siguientes casos; una distribución de valencias en las posiciones A y B o vacancias en la posición de los oxígenos.

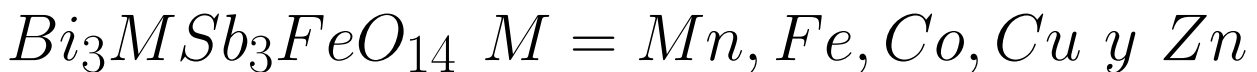
1.1.1. Pirocloro $(Bi_3Zn)(Sb_3Zn)O_{14}$

El pirocloro $(Bi_3Zn)(Sb_3Zn)O_{14}$ estudiado por A. Mergen y W.E. Lee [14] es similar al propuesto en la presente tesis, con diferentes átomos en los sitios A y B , en su artículo Mergen intenta demostrar que los dos sitios son ocupados por los átomos de Zinc haciendo sustituciones con átomos que respeten los límites propuestos por Subramanian [1].

En el caso del sitio A los átomos de Zinc son sustituidos por Cd, Sr y Ca , mientras que en el sitio B los átomos de Zinc serán sustituido por Mg . Los elementos anteriores solamente pueden enlazarse con valencia 2+ sin embargo cuando realiza las sustituciones las cuales son de la forma $(Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}M_x)(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ con $M = Ca, Sr, Cd$ y $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5-x}Mg_x)O_7$ obtienen fases secundarias a valores de sustitución tan bajos como $x = 0.2$, los pirocloros considerados en esta tesis pueden adoptar valencias diferentes a 2+, por lo que se busca saber si los pirocloros adoptarán una distribución de valencias diferente a la ideal de tal forma que permita su formación.

Capítulo 2

Síntesis y Técnicas de Caracterización de los compuestos



2.1. Método de síntesis por sales fundidas

En el método de síntesis por reacción en estado sólido es una constante la gran cantidad de energía usada para lograr obtener un compuesto, desde calcinar una muestra en más de 3 ocasiones por arriba de $900\text{ }^\circ\text{C}$, con moliendas intermedias, hasta rampas de temperatura que sobrepasan una semana de calcinado para lograr la síntesis de un material. Por esta razón, un método que pueda reducir la cantidad de energía empleada en el proceso es altamente deseable. El método de sales fundidas (MSS) es una propuesta para resolver el problema antes mencionado, pues si se requiere producir industrialmente un material para ciertas aplicaciones que necesite más de 3 tratamientos térmicos la síntesis por estado sólido resulta onerosa. El método por sales fundidas consiste en moler los reactivos en un mortero de ágata con una cierta proporción molar de sales ($NaCl$, KCl , $LiCl$, etc.) con el propósito de obtener una mezcla homogénea, luego se calcina a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de sales, para obtener un medio líquido que favorezca la formación del compuesto, a menor temperatura y tiempo que en el método de estado sólido convencional. De esta manera la elección adecuada de las sales debe hacerse considerando punto de fusión de las sales además de que sean químicamente inertes con los reactivos y solubles en agua.

El compuesto obtenido es lavado con agua destilada para disolver la sal, para posteriormente filtrarlo en un sistema Nalgene con filtro millipore de tamaño de poro de $0.22\mu\text{m}$. Para obtener las condiciones óptimas de síntesis es necesario variar el tiempo y la temperatura de calcinado, así como también las proporciones de sales respecto a los reactivos.

Algunos de los efectos del método por sales fundidas son los siguientes[15] [16]:

- Disminución de la temperatura y tiempo de reacción
- Incremento en la tasa de reacción
- Incremento de la homogeneidad del compuesto
- Control del tamaño de grano

En el proceso de síntesis una cantidad de sal muy baja no causa el efecto esperado en su fase líquida para promover la reacción, por otra parte una cantidad de sal demasiado grande genera problemas como la sedimentación y una baja tasa de reacción. Por lo anterior se propone una proporción de 80 % a 120 % en peso de sales con respecto al compuesto para evitar los problemas anteriores.

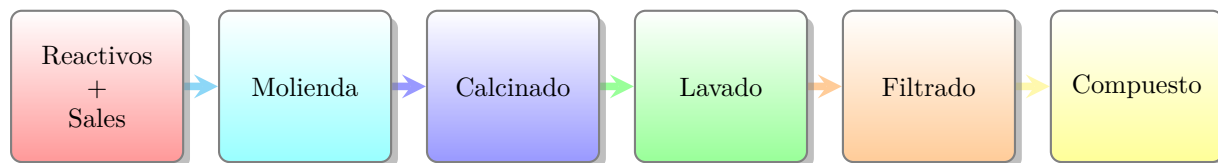
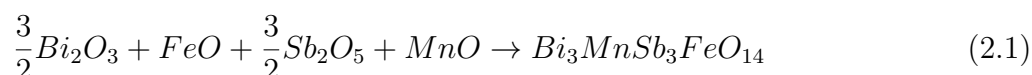


Figura 2.1: Esquema del proceso en la síntesis por medio de sales fundidas.

2.2. Síntesis de $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn

Los Pirocloros con fórmula química $BiMSb_3FeO_{14}$ $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn no han sido estudiados con anterioridad, aunque la sustitución de un átomo en una posición de la estructura no genere cambios sustanciales en el parámetro de celda, sí puede generar algunos cambios importantes en las propiedades físicas.

Para sintetizar los compuestos se llevaron a cabo diferentes pruebas para encontrar las condiciones idóneas de síntesis (se presenta la síntesis del pirocloro con $M = Mn$, los cálculos son equivalentes para los compuestos restantes), en el procedimiento se usaron los reactivos óxido de hierro (II), óxido de manganeso (II), óxido de antimonio (V) y óxido de bismuto (III) de marca sigma-aldrich con 99 % de pureza. Con los reactivos mencionados la estequiometría del compuesto es



Reactivos	Masa Molar g/mol	Cantidad de Moles	Porcentaje %
Bi_2O_3	465.96	$\frac{3}{2}$	52 %
FeO	71.85	1	5.41 %
Sb_2O_5	323.52	$\frac{3}{2}$	36 %
MnO	70.94	1	5.34 %
$Bi_3MnSb_3FeO_{14}$	1327.01	1	100 %

Tabla 2.1: Masas molares de los reactivos Bi_2O_3 , FeO , Sb_2O_5 y MnO necesarias para obtener 1 mol de $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$.

Los pesos de las tablas anteriores muestran las masas molares y la cantidad de moles propuestos de reactivos y de sales para llevar a cabo la reacción, para obtener las masas que serán pesadas de cada reactivo, se divide su masa molar entre la masa molar del compuesto $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$

$$\%Bi_2O_3 = \frac{698.94}{1327.01} = 0.52670$$

$$\%FeO = \frac{71.85}{1327.01} = 0.05414$$

Sales	Masa Molar g/mol	Cantidad de Moles	Masa Total
<i>KCl</i>	74.55	6	447.30
<i>NaCl</i>	58.44	6	350.64
<i>Bi₃MnSb₃FeO₁₄</i>	1327.01	1	1327.01
Total			2124.95

Tabla 2.2: Masa de las sales *NaCl* y *KCl* para tener una proporción molar 4:1 en el proceso de síntesis.

$$\%Sb_2O_5 = \frac{485.28}{1327.01} = 0.36569$$

$$\%MnO = \frac{70.94}{1327.01} = 0.05345$$

En el caso de las sales, las masas serán la cantidad de moles que intervienen de cada sal entre las suma total de sales-compuesto

$$\%KCl = \frac{447.3}{2124.95} = 0.21449$$

$$\%NaCl = \frac{350.64}{2124.95} = 0.16501$$

Una vez pesados los reactivos en las proporciones antes mencionadas, se muelen en un mortero de ágata para eliminar los grumos de los reactivos y generar un polvo homogéneo; al considerarse que ya se han mezclado los reactivos se van agregando las sales y se van moliendo con el mismo propósito de deshacer los grumos y mezclar los reactivos junto con las sales durante el proceso. El resultado es una mezcla homogénea de los reactivos, en la cual se promoverá la reacción al ser calcinado en una mufla por arriba del punto de fusión de las sales.

Las mezclas homogéneas de las muestras se calcinaron a una temperatura de 1000° C durante una hora, fueron retiradas de la mufla y se dejó enfriar de manera natural. Al salir de la mufla el compuesto ya habrá reaccionado pero conserva la sal que promovió la reacción, ésta es eliminada por medio de 500 ml de agua destilada a 60° C y un agitador magnético; se ha demostrado [15] que con una duración de 1 hr es suficiente para remover la sal en una sola ocasión, aunque en este trabajo sólo 30 minutos fueron necesarios para remover las sales.



Figura 2.2: Imagen izquierda lavado de la sal en la muestra con agua destilada a 60°C y a la derecha el proceso de filtrado.

Para separar el agua y el pirocloro $\text{Bi}_3\text{MnSb}_3\text{FeO}_{14}$ se usa un filtro millipore con tamaño de poro de $0.22\mu\text{m}$, y un sistema de filtración por vacío, en el cual al generar vacío en su interior la presión exterior hace pasar el agua salada por el poro y éste a su vez impide el paso del pirocloro como se muestra en la figura 2.3.

El filtro con el pirocloro se coloca en una placa caliente para evaporar el exceso de agua y, una vez seco, es vuelto a moler con intención de dispersar cualquier orientación de los cristales que pudiera haber ocurrido durante el proceso de filtrado. La muestra final se coloca en un porta muestras para difracción de Rayos X y en un absorbedor para espectroscopía Mössbauer.



Figura 2.3: Una vez filtrada la sal se deja secar la humedad de la muestra.

En las siguientes secciones se abordan las técnicas para caracterizar los compuestos tipo pirocloro. En primer lugar la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X y la información que podemos obtener a partir de ella, en segundo la difracción de Rayos X, así como la manera en la que se lleva a cabo un refinamiento Rietveld para conocer los parámetros de la estructura cristalina; y finalmente la Espectroscopía Mössbauer, así como las interacciones hiperfinas y la información que nos ofrece.

2.3. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Basado en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein y observado por primera vez por Hertz, muchos materiales emiten electrones al ser bombardeados con luz. En un material para que un electrón sea expulsado debe vencer cierta energía de enlace E_b y una función de trabajo Φ que es la energía necesaria para remover a un electrón no perteneciente a un enlace, al salir expulsado tendrá una energía cinética equivalente a la energía del Rayo X que impactó menos la pérdida para vencer el enlace y la función de trabajo, es decir

$$E_k = h\nu - E_b - e\Phi \quad (2.2)$$

Los electrones que son arrancados tendrán diferentes energías asociadas a las capas del átomo del cual provienen, pues como es sabido la energía de cada capa depende de sus números cuánticos, en espectroscopía de foto electrones se mide la energía cinética de dichos electrones. Si bien los fotones que interactúan con el material pueden penetrar al material en el orden de micrómetros, los electrones al ser expulsados van perdiendo energía en colisiones inelásticas impidiendo que superen la función de trabajo, por lo anterior solamente cierto número de electrones dentro de las capas atómicas (típicamente de 1 a 10 nm) logran tener la energía suficiente para superar la función de trabajo y adquirir una cierta energía cinética para generar el espectro.

La distancia máxima que recorre el fotón para poder ionizar a algunos átomos de la superficie y que podrán adquirir alguna energía cinética se llama camino libre medio, éste tiene una

dependencia en la energía del fotón y de la composición del sólido, algunas consecuencias prácticas sobre el espectro de dicha interacción entre los fotones y el material son las siguientes:

- Si el electrón emitido de la ionización del átomo no experimenta colisiones inelásticas con el material, éste contribuirá a su respectivo subnivel con mayor intensidad.
- Si el electrón pierde energía por colisiones inelásticas pero alcanza a superar la función de trabajo para salir del material, contribuirá a la línea base del espectro.
- Si un electrón ha sido emitido en las capas internas, entonces electrones de las capas superiores ocuparán su lugar, en este proceso hay un exceso de energía y como consecuencia se emite un segundo electrón conocido como electrón de Auger, su energía depende de la capa de la cual ha sido ionizado el primer electrón.

Esta técnica se usa para medir:

- Composición elemental de la superficie.
- Fórmula empírica de materiales puros.
- Elementos que contaminan una superficie.
- Estado electrónico de los elementos en la superficie.

Como se ha mencionado la energía cinética medida de los electrones es proporcional a qué capa han sido arrancados, las intensidades son identificadas por términos espectroscópicos de los números cuánticos de cada capa.

- n número cuántico principal
- l número cuántico de momento angular
- j momento angular total $j = l \pm s$
- s spín del electrón $s = \pm \frac{1}{2}$

$$n l_{l \pm s} \tag{2.3}$$

Puesto que $s = \pm \frac{1}{2}$ cada nivel con $l > 0$ se divide en dos subniveles con una diferencia de energía conocida como desdoblamiento spin-orbita, la degeneración de cada uno de estos niveles es $2j + 1$, la intensidad relativa de los picos es función de la degeneración. En el caso del orbital 3d su momento angular total es tanto $j = 3/2$ con degeneración 4 o $j = 5/2$ con degeneración 6, por tanto la proporción de intensidad es 4:6=2:3. En la figura 2.4 se puede apreciar como las curvas del mismo color tienen diferentes proporciones.

Orbital	l	J	Degeneración	Nivel Electrónico
1s	0	$\frac{1}{2}$	1	1s
2s	0	$\frac{1}{2}$	1	2s
2p	1	$\frac{1}{2}$	2	$2p_{1/2}$
2p	1	$\frac{3}{2}$	4	$2p_{3/2}$
3d	2	$\frac{3}{2}$	4	$3d_{3/2}$
3d	2	$\frac{5}{2}$	6	$3d_{5/2}$
4f	3	$\frac{5}{2}$	6	$4f_{5/2}$
4f	3	$\frac{7}{2}$	8	$4f_{7/2}$

Tabla 2.3: La tabla muestra los subniveles de cada orbital así como su degeneración, el efecto observable de la degeneración en un espectro XPS se verá en la intensidad de la emisión.

Como se ha mencionado la espectroscopía por fotoemisión de electrones provee información acerca de la energía de enlace, así como el entorno químico dentro del compuesto, por ejemplo, supongamos que en la figura 2.4 las señales son del nivel $3d_{5/2}$ de óxido de molibdeno MoO_2 en color azul y MoO_3 en color naranja, aunque la señal proviene del mismo elemento el ambiente químico genera un corrimiento de las señales debido a que el Molibdeno tiene diferente energía de enlace en los estados de oxidación Mo^{+4} (MoO_2) y Mo^{+6} (MoO_3), por regla general átomos con mayor estado de oxidación presentan mayor energía de enlace.

Grupo Funcional		Energía de Enlace (eV)
Hidrocarburo	$C - H$	285.0
Amina	$C - N$	286.0
Cl enlazado a C	$C - Cl$	286.5
F enlazado a C	$C - F$	287.8
Carbonyl	$C = O$	288.0

Tabla 2.4: Energías de enlace de compuestos orgánicos en el nivel 1s.

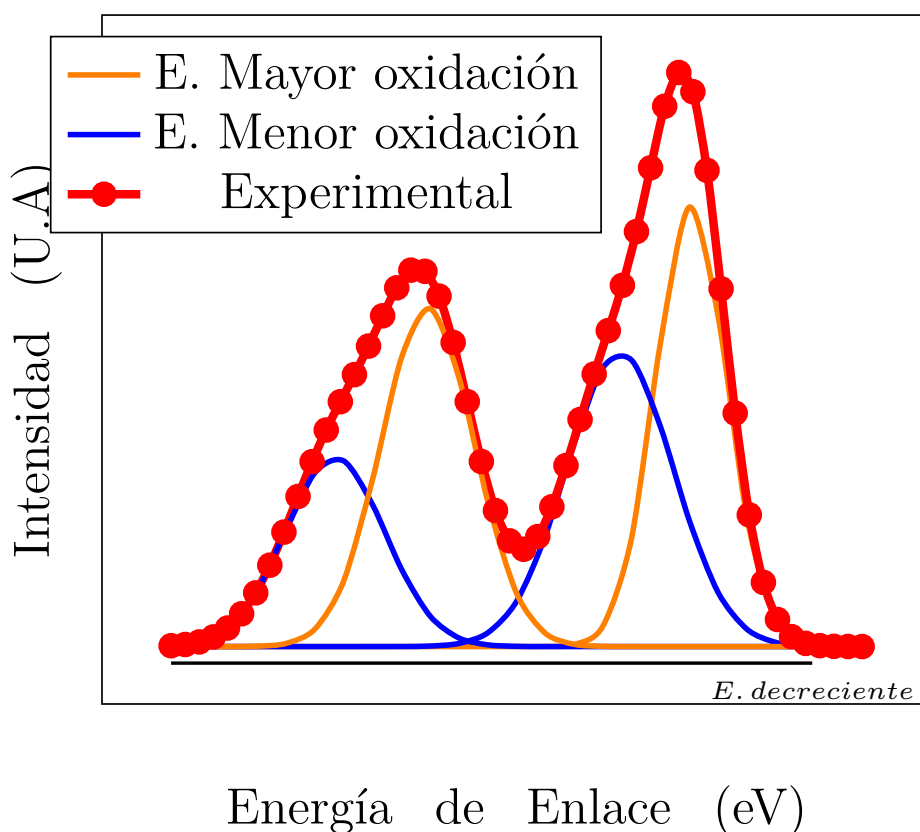


Figura 2.4: Ejemplo esquemático de la deconvolución de dos subniveles de un mismo átomo con dos enlaces químicos diferentes, el tipo de enlace altera ligeramente la energía de los electrones.

En el caso de metales y óxidos de un elemento, el ancho natural de línea de la intensidad (ver figura 2.4) es más estrecho en los metales que en los óxidos, hasta por un 50 %.

No solamente la valencia del átomo tiene un efecto en la energía de enlace, el entorno químico que tiene un átomo en una estructura también afecta la posición en la que estará centrada la energía de enlace, por ejemplo en el estudio del átomo de carbono en su nivel 1s tenemos la tabla 2.4 de energías de enlace de compuestos orgánicos, a medida que aumenta la electronegatividad aumenta la energía de enlace pues se tiene un enlace más fuerte, de manera equivalente si existen enlaces dobles o triples la energía aumenta.

2.4. Difracción de Rayos X

Uno de los métodos fundamentales para la caracterización de materiales es la difracción de Rayos X. Pues proporciona información fundamental de la estructura cristalina que se busca estudiar, los Rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda de 0.1 nm a 10 nm .

Los Rayos X se generan de la siguiente manera: Cuando un haz de electrones es acelerado mediante una diferencia de potencial grande (5000 V a 10000 V) y se le dirige hacia un blanco material (generalmente molibdeno), los electrones son bruscamente desacelerados al chocar con los átomos del blanco. Debido a esta desaceleración, se emite radiación electromagnética (llamada Bremsstrahlung) con un espectro continuo de energías. Superpuesta a éste, aparecen picos angostos cuyo origen se debe a que algunos electrones del haz original pueden interactuar con los electrones de las capas más internas de los átomos del blanco y ionizar a los mismos. Cuando el hueco (vacancia) dejado de un orbital interno es “llenado” por la transición de un electrón de las capas vecinas, se emite radiación cuasimonocromática. Es esta radiación la que resulta útil para los estudios de estructuras cristalinas.

El electrón que ocupa la vacante de la capa K ($n = 1$) puede provenir de la capa L ($n = 2$), M ($n = 3$) o N ($n = 4$) y por tanto tenemos una serie de líneas de Rayos X designadas por K_α , K_β y K_γ [17] estas radiaciones tienen diferentes longitudes de onda y diferentes intensidades, por tanto una pureza espectral es deseable en una aplicación de difracción, por esto diferentes métodos son usados para obtener un haz monocromático.

Cuando la longitud de onda de la radiación electromagnética es del orden de magnitud similar que las distancias interplanares de una estructura cristalina, esta última provoca una difracción sobre la onda incidente, este efecto es aprovechado para la determinación de estructura periódica de los compuestos. La ecuación para este fenómeno fue propuesta por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. Al tener los compuestos una estructura periódica, un haz incidente es difractado en fase por los planos sucesivos como en la figura 2.5. Cuando un rayo tiene una interferencia constructiva con el rayo reflejado del siguiente plano sucesivo se tendrá un máximo de intensidad.

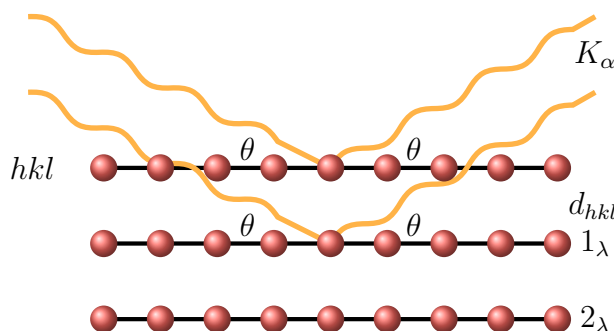


Figura 2.5: Haz incidente difractado por planos sucesivos en un cristal.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

Cada compuesto tendrá asociado un difractograma específico dependiendo de su distancia interplanar y la estructura cristalina que posea.

2.4.1. Método de polvos

Como se ha mencionado líneas más arriba cada estructura cristalina tiene un difractograma asociado. Lo que hace que el método de polvos sea poderoso es que diferentes características estructurales tienen diferentes efectos en los parámetros del patrón de difracción: Con el difractograma obtenido es posible conocer si el compuesto obtenido consta de una fase pura o se han formado fases secundarias, cuando los parámetros atómicos, como las coordenadas de los átomos o las ocupaciones de los diferentes sitios, varían, generan un cambio en las intensidades de los máximos y en sus posiciones en el difractograma. Cuando el cambio es microscópico como el cambio en el tamaño de grano entonces los máximos se ven alterados en su forma, posición e intensidad, por estas razones la difracción de Rayos X proporciona información elemental de un compuesto sintetizado.

Al haber terminado la síntesis y después de filtrar el agua con sal y quedarnos con el compuesto en el filtro de nitrocelulosa se separa de éste, y se muele en un mortero de ágata, para eliminar cualquier orientación preferencial que se pudiera obtener, esto es importante para la adquisición del difractograma de Rayos X.

Al colocar el compuesto en el porta muestras de vidrio es importante tener suficiente cantidad para evitar la observación de las difracciones asociadas al vidrio y garantizar que la intensidad de las reflexiones sea la adecuada para obtener un buen refinamiento, un difractograma en donde sean observadas las difracciones del vidrio no es un difractograma del cual se pueda obtener información útil, para los compuestos estudiados en esta tesis se usó un difractómetro Siemens D5000 con radiación de $Co K_\alpha$ ($\lambda = 1.7889\text{\AA}$) a temperatura ambiente en pasos de 0.020° y para la identificación de las fases se usó el software Match! de Crystal Impact.

2.4.2. Refinamiento Rietveld

El análisis de un compuesto sólo se puede decir finalizado cuando se tiene un modelo y sus parámetros. Los resultados de la difracción de Rayos X pueden (entre otra información) identificar si un compuesto ha sido sintetizado en fase pura, pero no indica cual es el tamaño de la red cristalina. El refinamiento Rietveld es sólo una técnica de optimización al ajustar un patrón de intensidades teórico a uno experimental [18]. Es un análisis por mínimos cuadrados no lineal, en donde la función a minimizar es

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (2.5)$$

Con w_i un factor de peso que reescala (normaliza la intensidad de la ecuación 2.5). En particular $w_i = [Y_i^{obs}]^{-1}$; Y_i^{calc} es la propuesta teórica de la forma de las intensidades, la cual es

$$Y_i^{calc} = \underbrace{b_i}_{\text{Línea-Base}} + \overbrace{K}^{\text{Absorción}} \sum_{j=1}^m \underbrace{I_j}_{\text{Intensidad}} \overbrace{y_j(x_j)}^{\text{FormaI}} \quad (2.6)$$

El sentido de la ecuación es el siguiente: La línea base es una señal propia del equipo pero al tener efecto en el difractograma debe tomarse en cuenta su contribución en cada punto de las intensidades; I_j es la intensidad asociada a un máximo mientras que $y_j(x_j)$ es la forma del máximo en el punto x_j ; por esta razón aparecen en el producto $I_j y_j(x_j)$, mientras que I es la intensidad, y_j es la forma de dicha intensidad (angosta, estrecha, etc.).

$$Y_i^{calc} = b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} y_{l,j}(x_{l,j}) \quad (2.7)$$

La ecuación 2.6 es considerando un solo tipo de longitud de onda. Es decir si hubiera emisiones K_α y K_β simultáneamente deben tomarse en cuenta en la forma y_j ; de igual manera si existieran p fases secundarias al compuesto deseado, éstas deberían ser introducidas en una segunda suma que las tenga en cuenta (ecuación 2.7). Una aproximación o iteración tiene como característica propia un error asociado; de la forma de la ecuación 2.7 notamos que a mayor número de fases tiende a complicarse la estructura de Y_i^{calc} . Como consecuencia, a mayor número de fases mayores serán los errores generados al aproximar. Por lo anterior es que un difractograma de tiempo de acumulación largo y con una sola fase es altamente deseable, mas no indispensable para hacer un refinamiento Rietveld, sobre todo cuando la precisión de los parámetros estructurales es de importancia. En muchos casos puede no ser posible alcanzar la fase pura y en este caso debe llevarse a cabo el refinamiento con la ecuación 2.7.

Para conocer si el ajuste es correcto, existen diferentes parámetros de error estadístico.

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs} - Y_i^{calc}}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100 \% \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^n |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^n I_j^{obs}} \times 100 \% \quad R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{j=1}^n w_j (Y_j^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100 \%$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

En donde se considera que un buen refinamiento ha sido alcanzado si $\chi^2 \leq 2$ [18] [19]. Los factores residuales R_p , R_{wp} , R_B disminuyen mientras el ajuste teórico vaya coincidiendo con el experimental. El término R_{exp} caracteriza la calidad de la estadística del difractograma, a mayor número de cuentas (resolución) menor valor de R_{exp} , donde n representa el número de datos y p el número de parámetros. En el refinamiento se deben tomar en cuenta algunas precauciones, como lo demuestra la ecuación 2.6 la línea base cobra importancia si es demasiado grande y este efecto puede alterar los valores de R_{wp} y R_p . Durante el refinamiento Rietveld, el valor de R_B es importante, pues es el único que depende exclusivamente de los parámetros estructurales y caracteriza la precisión del modelo cristalino usado.

Como se ha mencionado es necesario una aproximación teórica de las posiciones de los átomos en una estructura cristalina y el difractograma asociado para desarrollar el refinamiento. La información cristalográfica se concentra en un archivo con extensión .CIF (Archivo de Información Cristalografica) y con el uso del programa Maud se extrae la información del grupo espacial y las posiciones atómicas iniciales; por medio del refinamiento se ajustan los valores maximizando la coincidencia entre el patron teórico y el experimental.

De esta manera con el refinamiento Rietveld se obtiene la estructura cristalina, así como los parámetros de estructura (parámetros de red, ángulos y longitudes de enlace, posiciones y ocupaciones atómicas, catiónicas y aniónicas).

2.5. Espectroscopía Mössbauer

Cuando los núcleos emisor y absorbedor forman parte de una red cristalina existe una probabilidad distinta de cero de que la emisión, o la absorción, se produzca sin excitación fonónica y, entonces, será el cristal el que recule como un todo; como la masa del cristal es mayor que la del núcleo emisor o absorbedor, la energía cedida por el fotón es esencialmente cero, es decir, en este caso la emisión (y absorción) ocurre sin retroceso y la sintonía para la absorción resonante no se pierde. Tal fue el descubrimiento hecho en 1957 por Rudolf Mössbauer.



Figura 2.6: Por conservación de momento los átomos deben recular tanto al emitir como al absorber.

Los rayos gamma son generados en las transiciones nucleares de un estado excitado al estado base, este efecto se puede obtener de manera natural por medio del decaimiento de una fuente radiactiva, en este caso el átomo de cobalto-57 es un precursor útil por dos razones importantes. La primera de ellas es que debe existir un precursor con vida media larga para poblar el estado excitado, la segunda es que la energía del rayo gamma emitido es preferible que sea menor a 50 keV pues como se verá más adelante a mayor energía decrece el factor f [20] de resonancia en la absorción. Como lo muestra el diagrama de la figura 2.7 el cobalto-57 (que decae por captura electrónica) cumple con estas dos condiciones pues el nivel $I_{3/2}$ es poblado continuamente y la transición de $I_{3/2} \rightarrow I_{1/2}$ genera un rayo gamma con una energía de 14.4 keV.

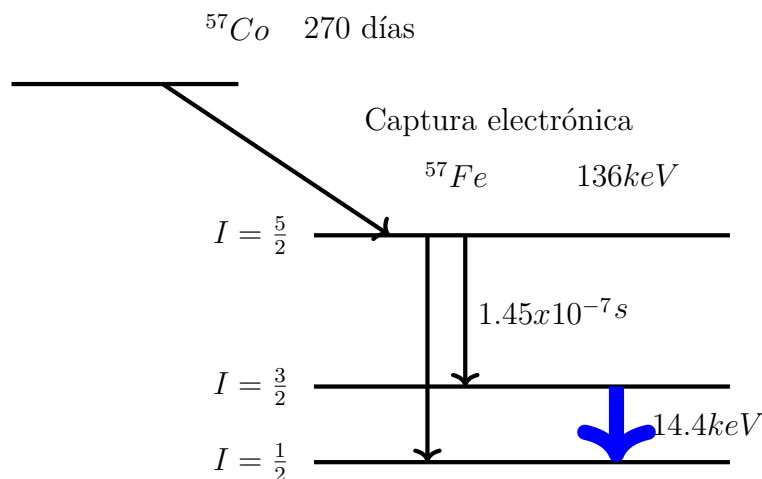


Figura 2.7: Decaimiento de una fuente de cobalto-57 por captura electrónica.

2.5.1. Ancho natural de línea

Como se ha mencionado, la mecánica cuántica no permite estados intermedios en sus niveles de energía, sin embargo la misma teoría cuántica tiene un principio de incertidumbre en la energía

ΔE y un intervalo de tiempo $\Delta t = \tau$ que es del orden de la vida media en dicho estado.

$$\Delta E \Delta t = \hbar \quad (2.8)$$

Teniendo un ancho en la energía posible de $\Gamma = \Delta E$

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (2.9)$$

Weisskopf y Winger encontraron que este ancho de línea era posible si se tiene una distribución Lorentziana donde Γ denota el ancho en la mitad de la altura máxima de la distribución,¹

$$N(E) = \frac{N_0}{(E - E_\gamma)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (2.10)$$

dicho valor de indeterminación implica que si hay una transición entre estados

$$h\nu = (E_f - E_i) \pm \frac{1}{2}\Delta E \quad (2.11)$$

La energía del fotón de la transición, no necesariamente debe ser $E_f - E_i$ de forma absoluta sino que acepta una variación ΔE que también permitiría hacer la transición, una consecuencia de la ecuación 2.11 es la de permitir la absorción o no en un sistema.

2.5.2. Conservación del momento en transiciones radiativas

Si un sistema excitado (una molécula o núcleo) emite un fotón o radiación con una energía $E_i - E_f = h\nu$ en un proceso de desexcitación, un sistema equivalente que interactúe con el fotón emitido no podrá transitar al estado excitado, esto en un principio podría parecer falso pues si el sistema es equivalente $h\nu$ es la energía necesaria para la transición, pero un análisis más detallado muestra que esto en realidad es natural, pues el sistema receptor (núcleo, molécula) deberá recular al interactuar con el fotón y como consecuencia consumiendo parte de la energía necesaria para la transición, un fotón tiene un momento $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$, para un sistema emisor la ecuación de conservación de momento quedaría como

$$0 = \vec{P}_{\text{átomo}} + \vec{P}_{\text{fotón}} \quad \rightarrow \quad P_{\text{átomo}} = P_{\text{fotón}} = -\frac{h\nu}{c} \quad (2.12)$$

mientras que la conservación de la energía establece

$$E_i = E_f + \frac{p^2}{2M} + h\nu \rightarrow E_i - E_f = h\nu \left(\frac{h\nu}{2Mc^2} + 1 \right) \quad (2.13)$$

Si $h\nu$ es pequeña con respecto al factor $2Mc^2$, el término $h\nu/2Mc^2$ será pequeño

$$h\nu = (E_i - E_f) \left(\frac{h\nu}{2Mc^2} + 1 \right)^{-1} \quad (2.14)$$

con estas consideraciones es válido aproximar por medio de la serie $(1 + x)^{-1} = 1 - x \dots$ y recordando que $h\nu$ es la energía de la transición

$$h\nu = (E_i - E_f) \left(1 - \frac{h\nu}{2Mc^2} \right) \quad (2.15)$$

¹El desarrollo para obtener la distribución será presentado en el anexo

$$h\nu = (E_i - E_f) - \frac{(E_i - E_f)^2}{2Mc^2} \quad (2.16)$$

Una consecuencia de la ecuación 2.16 es que la energía necesaria para que un átomo o molécula haga una transición no solo debe tener la energía propia de la transición sino también tiene que proveer la energía del recule, este último término tiene una dependencia en dicha energía pero también en la masa del sistema que recula, éste es un aspecto clave en la espectroscopía Mössbauer, el análisis anterior fue hecho para un núcleo que emite una energía de excitación; un análisis equivalente para un sistema de absorción nos lleva a la ecuación.

$$h\nu = (E_i - E_f) + \frac{(E_i - E_f)^2}{2Mc^2} \quad (2.17)$$

Lo cual nos indica que para que un núcleo o molécula sea capaz de absorber la energía del fotón debe tener tanto la energía de transición como la de recule, las ecuaciones 2.11, 2.16 y 2.17 están representadas en la figura 2.8, la comparación de dichas ecuaciones nos permite saber si habrá o no absorción resonante, si el ancho de línea es mayor al factor de recule éste podrá admitir la energía y pasar al estado excitado. Este es el caso de transiciones atómicas como el de vapor de mercurio, el cual tiene una transición [21] de 4.86 eV con un factor $Mc^2 = 1.86 \times 10^{11}$ eV y una vida media de $\Delta t = 10^{-8}$ s con lo que se obtendría

$$\frac{(E_f - E_i)^2}{2Mc^2} = 7.15 \times 10^{-11} \text{ eV} \quad \Delta E = 4.14 \times 10^{-7} \text{ eV} \quad (2.18)$$

Dado que la energía ΔE es mucho mayor al recule de la transición, habrá absorción en el sistema receptor. Desafortunadamente no pasa de manera similar en una transición nuclear, en el caso de un rayo gamma de 1.3 MeV en Níquel-60 un factor $Mc^2 = 5.6 \times 10^{10}$ eV y una vida media de $\Delta t = 10^{-14}$ s se obtiene

$$\frac{(E_f - E_i)^2}{2Mc^2} = 15 \text{ eV} \quad \Delta E = 0.41 \text{ eV} \quad (2.19)$$

El ancho de línea en transiciones nucleares es mucho menor comparado con el recule producido por el núcleo, y como tal no puede haber absorción resonante, el problema anterior fue resuelto por R. Mössbauer de la siguiente manera.

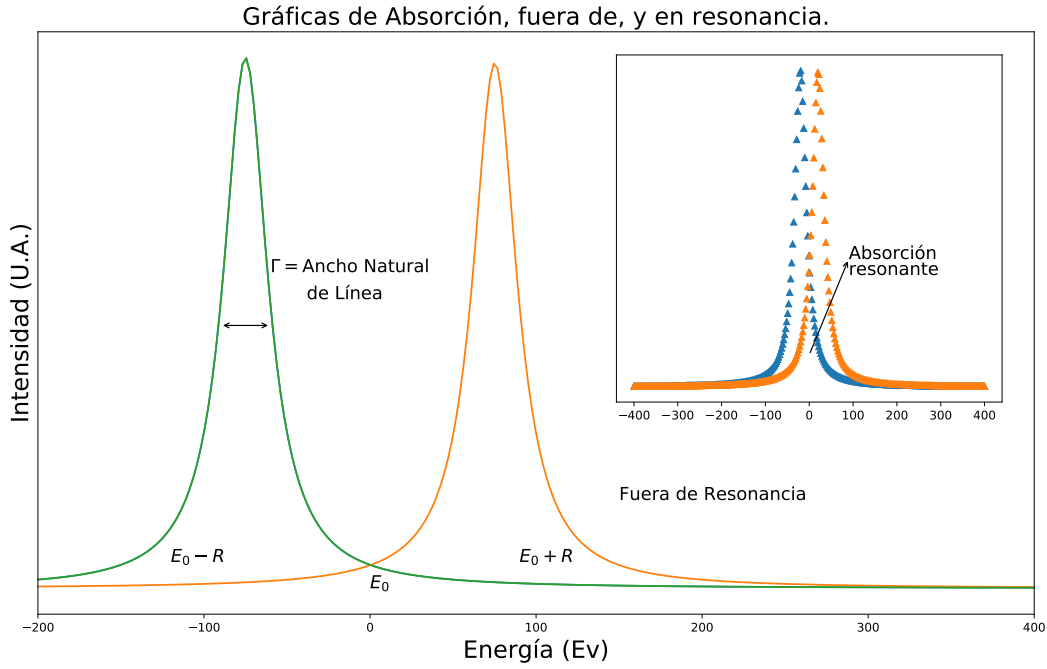


Figura 2.8: Energía de recule en la curva de emisión y absorción, cuando el recule es eliminado, se obtiene la absorción resonante.

Si los átomos emisores y absorbedores son insertados dentro de una red cristalina, el recule ya no será de manera individual por el núcleo y se verá modificado por la masa aportada por la malla cristalina, al incrementar la masa disminuye el recule. La fracción de los átomos emisores y absorbedores que tendrá este efecto es conocida como Fracción Libre de Recule y su dependencia es en el modelo del sólido en el cual está insertado. En este caso se usará la aproximación de Debye.

Es definida tanto para un emisor como para el absorbedor, dicha fracción² en el modelo de Debye viene dada por

$$f = \exp\left\{-\frac{E_\gamma^2}{\hbar c} \langle x^2 \rangle\right\} \quad (2.20)$$

En la teoría de Debye $\langle x^2 \rangle$ es el desplazamiento medio del átomo por las vibraciones térmicas, es un factor conocido de manera que f puede ser evaluada siempre que se conozca la energía del rayo gamma, así f será grande para valores pequeños de E_γ .

En el análisis de momentos y energías con los que se obtuvieron las ecuaciones 2.16 y 2.17 se consideró que los núcleos se encuentran fijos en el espacio antes de la emisión y de la absorción, si se desarrollan las ecuaciones de momento y energía considerando que hay un movimiento relativo entre la fuente emisora y el absorbedor, se tiene un término extra que también modifica la energía en el sistema y es el Efecto Doppler; así las ecuaciones anteriormente mencionadas quedan como

$$h\nu = (E_i - E_f) + \frac{(E_i - E_f)^2}{2m_b c^2} + \left(\frac{E_f - E_i}{c}\right) \vec{V} \cdot \hat{\mu} \quad (2.21)$$

²La obtención de la fracción libre se encuentra en el anexo.

$$h\nu = (E_i - E_f) - \frac{(E_i - E_f)^2}{2m_e c^2} + \left(\frac{E_f - E_i}{c} \right) \vec{V} \cdot \hat{\mu} \quad (2.22)$$

donde m_e y m_b son la masa del núcleo en el estado excitado y base respectivamente y $\hat{\mu}$ un vector unitario en la dirección de movimiento.

Puede sonar contradictorio el agregar un término de efecto doppler pues la característica de un sólido es que los átomos deberán tener un movimiento limitado que lo diferencia, por ejemplo, de un gas, sin embargo este término es agregado para poder llevar a cabo el experimento de adquisición de un espectro Mössbauer.

2.5.3. Interacciones Hiperfinas

Tanto el corrimiento isomérico como el desdoblamiento cuadripolar, son resultado de la interacción entre un potencial $V(\vec{r})$ y la distribución de carga del núcleo.

El núcleo no debe ser considerado una carga puntual, dado que tiene en un volumen finito una distribución de carga. Consideremos un sistema de coordenadas en cuyo origen se localiza el centro de un núcleo, que tiene una distribución de carga nuclear $\rho(\vec{r})$, en presencia de un potencial eléctrico $V(\vec{r})$ debido a las cargas que se encuentran fuera del núcleo.

$$E_e = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (2.23)$$

Donde la integral es sobre todo el volumen del núcleo. Como el radio nuclear es pequeño comparado con la distancia de las cargas exteriores que producen el potencial $V(\vec{r})$, podemos aproximar el potencial por su expansión en serie de Taylor cerca del origen:

$$V(\vec{r}) \approx V_0 + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) x_j x_k$$

Substituyendo en la ecuación anterior obtendríamos.

$$E_e \approx V_0 \int \rho_n(\vec{r}) d\tau + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \int \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) \int \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau$$

En esta expansión el primer término es la energía de interacción con el potencial si el núcleo fuera una carga puntual. Esta energía es constante, y como tal no afectará. El segundo término es cero ya que el núcleo no tiene momento dipolar eléctrico. El tercer término es diferente de cero y al desarrollar la expresión (el desarrollo completo se puede observar en el Anexo) se obtiene.

$$E = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right] \int \frac{1}{3} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad (2.24)$$

Donde Q_{ij} es el tensor de momento cuadripolar y V_{ij} el tensor gradiente de campo eléctrico. Cuando un núcleo tiene un espín $I = 0$ o $I = 1/2$ tiene una simetría esférica y como tal $Q_{ij} = 0$ en los casos en que $I > 1/2$ habrá una interacción cuadripolar, éste es precisamente el caso de la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe con un espín $I = 3/2$.

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d\tau$$

Corrimiento isomérico: El primer término de la ecuación 2.24 es el responsable del corrimiento isomérico, y será discutido a continuación. La suma de los valores V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} es la ecuación de Poisson.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} \quad (2.25)$$

Con $\rho_e(0) = -e|\Psi(0)|^2$, recordando que si ρ_0 representa la densidad electrónica, ésta debe ser obtenida a partir de la función de onda correspondiente, las funciones de onda que según la mecánica cuántica tienen una contribución en el origen son S y $P_{1/2}$. Por otra parte la densidad de carga del núcleo es $\rho(\vec{r})$, por lo que las densidades se reescriben como:

$$\rho_0 = -e\Psi(0)\Psi^*(0) = -e|\Psi(0)|^2 \quad \int \rho(\vec{r})r^2 d\tau = \int \Psi(r_1, \dots, r_A)r^2\Psi^*(r_1, \dots, r_A)d\tau = Ze\langle r^2 \rangle \quad (2.26)$$

con los resultados anteriores y reagrupando las constantes en un factor α .

$$\delta = \alpha \langle r^2 \rangle |\Psi_e(0)|^2$$

En una transición del estado excitado al estado base, el radio cuadrado promedio no es el mismo, esto es considerando a la fuente (δ_f), pero el mismo efecto es para el sistema que absorbe (δ_a).

$$\delta = \alpha |\Psi_f(0)|_b^2 |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b|$$

Más aun en el caso de un sistema absorbedor el isótopo Mössbauer puede encontrarse en un entorno químico diferente, implicando $|\Psi_f(0)|^2 \neq |\Psi_a(0)|^2$.

$$\delta = \alpha |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b| (|\Psi_f(0)|^2 - |\Psi_a(0)|^2)$$

Si observamos que la diferencia entre los radios cuadrados promedio del núcleo es un valor específico, el resultado anterior se puede reescribir como.

$$\delta = \alpha^* (|\Psi_f(0)|^2 - |\Psi_a(0)|^2) \quad (2.27)$$

Donde $\alpha^* = \alpha |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b|$, la ecuación 2.27 muestra que el corrimiento isomérico es una medida de la densidad electrónica de los electrones S y $P_{1/2}$ entre el núcleo emisor y absorbedor.

Desdoblamiento Cuadripolar: El segundo término de la ecuación (2.24)

$$\frac{1}{6} \sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij}$$

es la interacción entre el momento cuadripolar del núcleo (Q_{ij}) y el tensor gradiente de campo eléctrico (TGC) (V_{ij}) generado por la distribución de cargas en su entorno, los dos tensores anteriores pueden ser simplificados.

En el caso de Q , al considerar la simetría axial del núcleo (digamos en el eje z) permite describir el tensor Q con sólo una componente $Q_{33} = eQ$

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \rho(r) d\tau$$

Si el núcleo tiene una forma prolata (más larga en el eje z y corta en el plano x e y), entonces $Q > 0$; si tiene una forma oblata $Q < 0$.

Para el caso del tensor gradiente de campo eléctrico, éste se puede simplificar si se toma un sistema de ejes principales en donde $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ con un parámetro de asimetría $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ ($0 \leq \eta < 1$), si este valor es cero, el gradiente de campo eléctrico es el mismo en el plano X y Y , entre más se acerca a uno el gradiente es más fuerte en la dirección Y que en X , las consideraciones anteriores junto con la ecuación de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ permiten, eventualmente, reescribir el Hamiltoniano del segundo término de la ecuación 2.24 como;

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

Este hamiltoniano depende del gradiente de campo eléctrico por medio de V_{zz} y η , y en el spin nuclear a través de I , también depende de la orientación del núcleo(m_I) en \hat{I} e \hat{I}_\pm , los eigenvalores de dicho hamiltoniano son

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

donde $m = I, I-1, \dots, -|I|$, en el caso de ^{57}Fe con $I = 3/2$ la energía se separa en dos sub niveles ($m = \pm 3/2$ y $m = \pm 1/2$) puesto que en la ecuación 2.28 el número cuántico m aparece elevado al cuadrado, implicando que cada subnivel es doblemente degenerado.

Interacciones magnéticas: Análogo al desdoblamiento de los niveles de energía del efecto Zeeman en las transiciones electrónicas, el efecto Zeeman nuclear es el desdoblamiento de los niveles de energía del núcleo con momento total J . En este caso el campo magnético es generado por el ordenamiento de la red cristalina de un compuesto o por un campo externo aplicado.

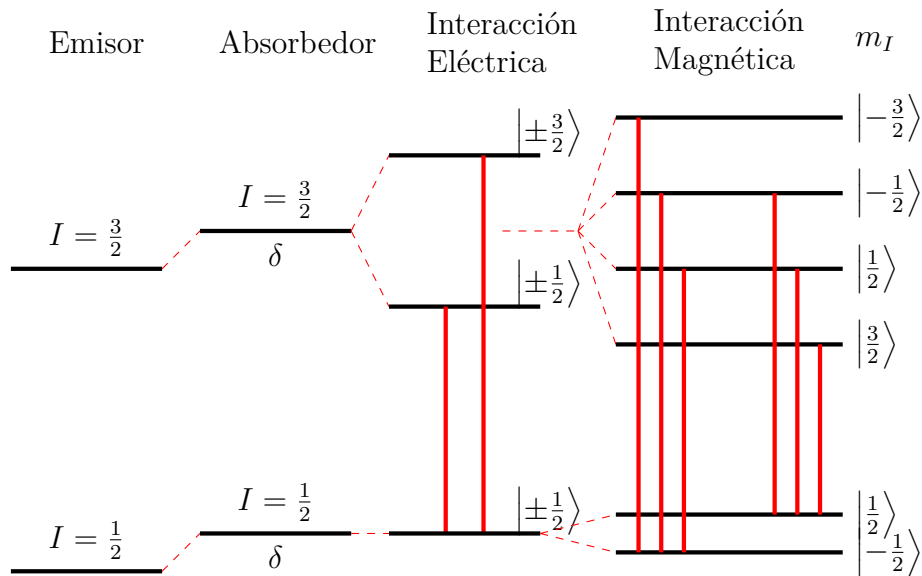


Figura 2.9: Desdoblamiento de los niveles de energía debido a interacciones eléctricas y magnéticas sobre el núcleo.

El hamiltoniano del sistema es

$$\mathcal{H} = H_{nuclear} - g\mu_N I \cdot B \quad (2.29)$$

Donde g es el factor de Landé nuclear, μ_N el magnetón nuclear, I el espín nuclear y B el campo magnético, el efecto del campo magnético como lo demuestra la ecuación 2.30 es el rompimiento

de la degeneración en $2I+1$ niveles, la regla de selección $\Delta m_z = \pm 1, 0$ debe aplicarse por tratarse de transiciones dipolares magnéticas. En el caso del hierro ^{57}Fe la transición es entre $I_{\frac{3}{2}}$ e $I_{\frac{1}{2}}$ con 6 transiciones permitidas representadas en la figura 2.9.

$$E_{total} = E_{nucleo} - g\mu_N B m_z \quad (2.30)$$

En el análisis de un compuesto se pueden tener las combinaciones de las interacciones anteriores, produciendo así un espectro que puede ser muy complejo, por lo anterior es preferible al hacer espectroscopía Mössbauer tener un compuesto en fase pura; esto ayuda a simplificar el análisis del espectro estudiado y determinar sólo los parámetros de interés del mismo.

2.5.4. Adquisición del Espectro Mössbauer

En la adquisición del espectro Mössbauer deben considerarse los efectos estudiados en la Teoría para maximizar algunos efectos y minimizar otros. En la figura 2.10 se ilustra la fuente Mössbauer montada sobre un motor que genera un movimiento de oscilante, una vez emitido el rayo γ , la muestra lo absorberá pasando del estado base al estado excitado. La observación de un espectro Mössbauer, requiere de una comparación de la intensidad transmitida por el absorbedor en resonancia y fuera de resonancia, el detector registra esta información en el multicanal, el generador de funciones debe estar conectado tanto al multicanal como al motor para mantener la sincronía entre el movimiento oscilante y el registro en el canal.

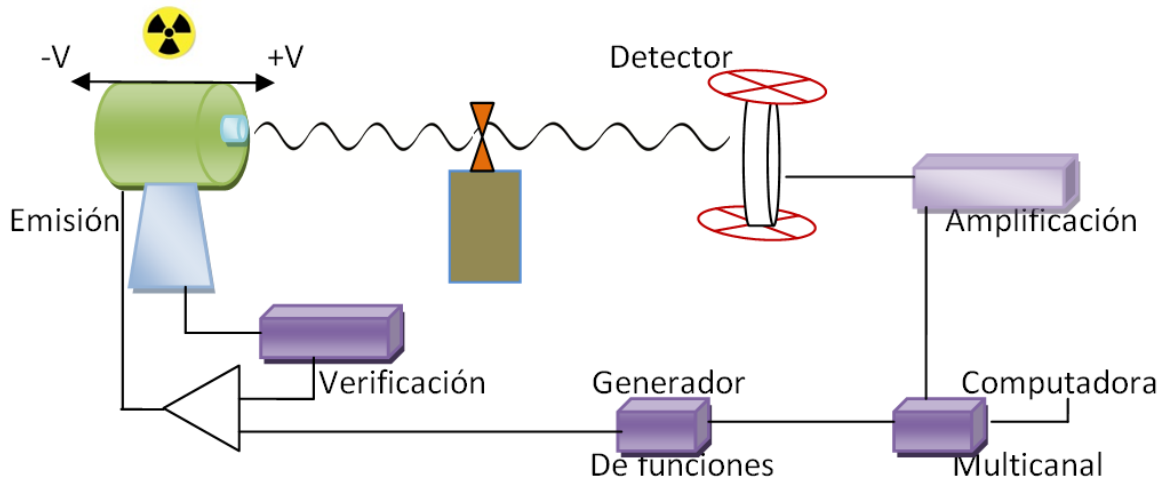


Figura 2.10: En el experimento la fuente se monta sobre un motor que genera el efecto doppler, al emitirse la radiación va hacia una muestra bajo estudio donde es absorbida y posteriormente la que no es absorbida se detecta y analiza.

A continuación se describen algunos factores que se toman en cuenta en cada elemento del arreglo experimental. Como se explicó, el cobalto-57 es embebido en una matriz para que sea toda la malla cristalina la responsable en la absorción del recule, dicha malla cumple con tener simetría cúbica para no presentar desdoblamiento cuadripolar, debe ser paramagnética para no inducir un desdoblamiento en los niveles de energía por un efecto magnético, no debe tener isótopos de Fe para evitar cualquier tipo de absorción, y debe tener una temperatura de Debye alta para que la fracción Mössbauer f sea grande a temperatura ambiente. En la preparación del Absorbedor (el material bajo estudio) es conveniente que no sea demasiado grueso y su

montaje es en un material que no presente absorción resonante y no reaccione químicamente con el compuesto.

El detector generará una señal eléctrica en la que sólo se busca la energía de interés, y por esto la señal generada es amplificada pero también discriminada para eliminar energías que no corresponden al efecto Mössbauer. Además del registro de la muestra en estudio debe tomarse un espectro de calibración para saber la velocidad con la cual se está moviendo la fuente. Como se ha mencionado, en la espectroscopía Mössbauer se observa el entorno de los núcleos de hierro, cualquier contribución de reactivos o fases secundarias que contengan hierro serán observadas por lo que es importante no contaminar la muestra con dicho elemento, se pesan entre 10 y 20 miligramos de la muestra, un anillo se monta sobre un pedazo de masking tape y sobre éste se coloca la muestra, ésta es presionada para que se adhiera al pegamento, como se mencionó el efecto Mössbauer es sobre el átomo de hierro, de tal forma que el "masking tape" no tiene ningún efecto sobre el espectro, los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente con una aceleración constante usando una fuente de cobalto-57 en su emisión de 14.4keV , la fuente de cobalto se encuentra embebida en una matriz de Rodio.

Capítulo 3

Análisis y Resultados de las Técnicas de Caracterización

3.1. Difractogramas de Rayos X y Refinamiento Rietveld

Los difractogramas obtenidos con la técnica de difracción de Rayos X se presentan en las figuras 3.1 y 3.2 los 5 pirocloros sintetizados, el pirocloro $Bi_3CuSb_3FeO_{14}$ tiene poca intensidad en sus difracciones lo cual es debido a un efecto de fluorescencia. En primera instancia, los difractogramas tienen correspondencia con las reflexiones asociadas a los compuestos tipo pirocloro, sin embargo, un análisis más detallado permite identificar la presencia de fases secundarias, la importancia de determinar compuestos secundarios radica en que si éstos contienen hierro serán detectados por espectroscopía Mössbauer y posiblemente en Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X si la cantidad de fase secundaria presente se encuentra en una proporción significativa, no considerar una señal proveniente de estos llevaría a un ajuste equivocado.

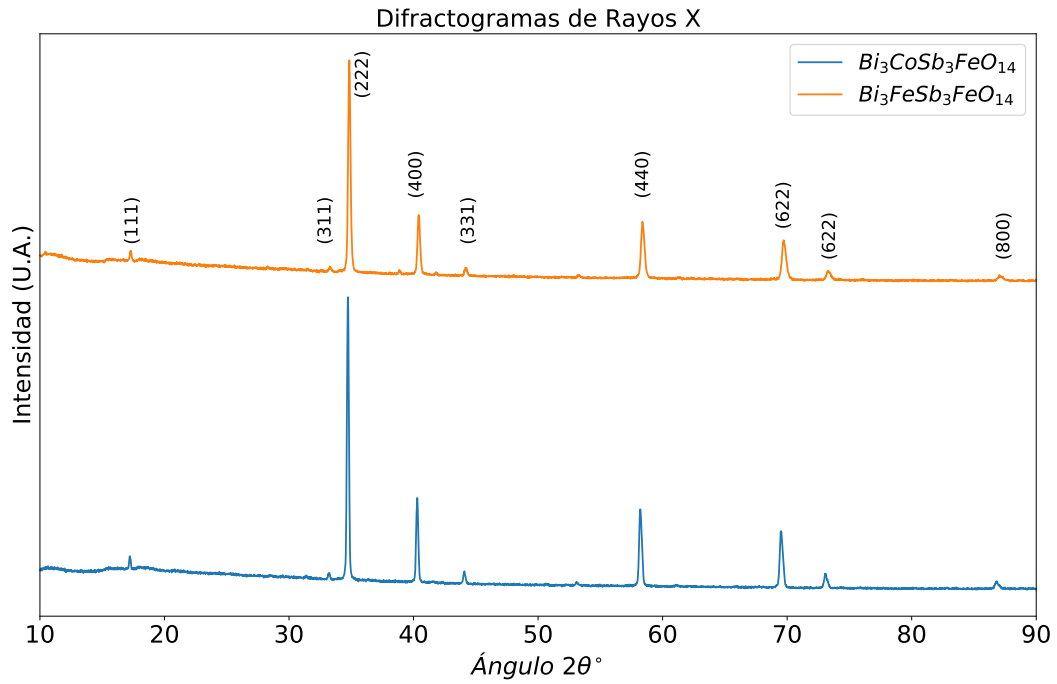


Figura 3.1: Las muestras son isoestructurales, por lo que presentarán las mismas difracciones, se observan los pirocloros de *Co* y *Fe*.

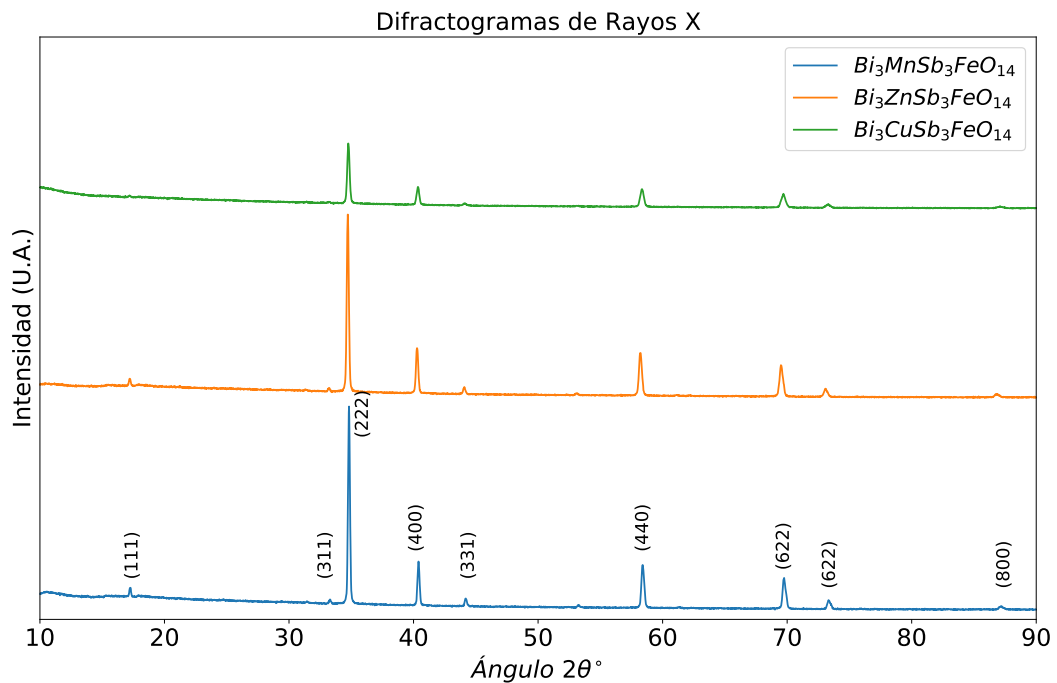


Figura 3.2: Las muestras son isoestructurales, por lo que presentarán las mismas difracciones, en la figura se observan los difractogramas de los pirocloros de *Mn*, *Zn* y *Cu*.

En el difractograma del pirocloro de Cobalto en la figura 3.3 podemos identificar la existencia

del antimoniato de hierro, en principio para la identificación de una fase en un difractograma de Rayos X se necesita por lo menos observar la existencia de las 3 principales difracciones, pero es conocido que esta fase aparece en la síntesis de compuestos tipo pirocloro que contienen antimonio [22] [23], en este caso la difracción principal es la única que se aprecia con relevancia, dado que contiene hierro es necesario considerar sus parámetros en espectroscopía Mössbauer al realizar un ajuste.

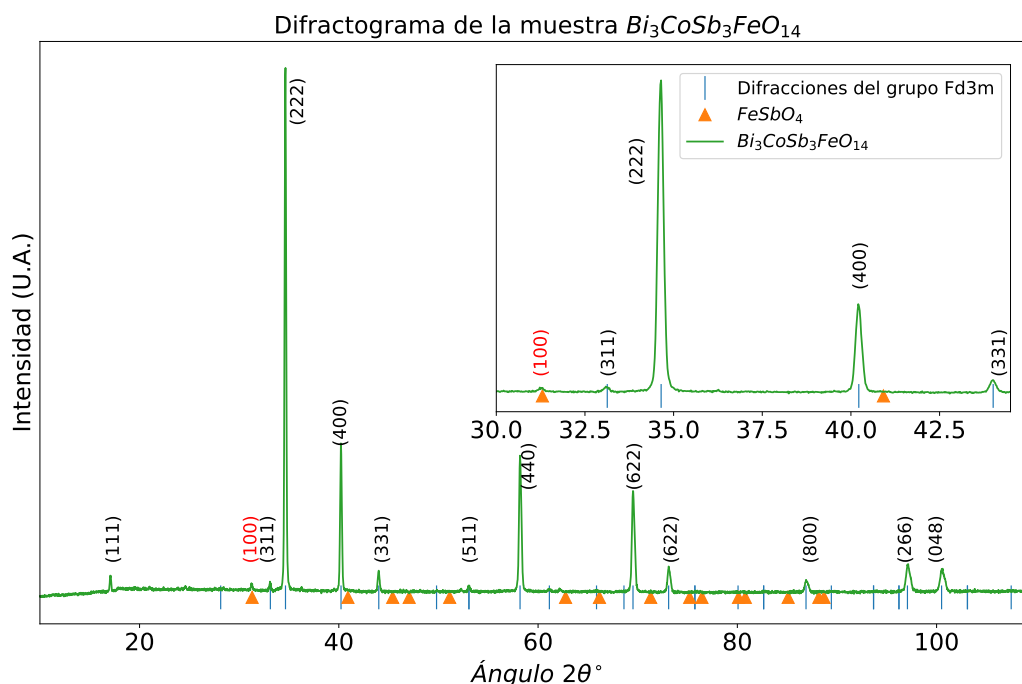


Figura 3.3: La difracción de color naranja (primera de izquierda a derecha) es la difracción principal del antimoniato de hierro $FeSbO_4$, solamente se aprecia la difracción principal, se aprecia ligeramente mejor en la parte superior derecha.

En la misma figura 3.3 en la parte superior se presenta el mismo difractograma del pirocloro de Cobalto en el intervalo (30.0° , 44.5°), es notorio que esa difracción indicada en rojo (100) está por encima de la línea base del ruido. Para determinar de manera semicuantitativa cual es la proporción de antimonato de hierro que existe en la muestra se realizará refinamiento Rietveld en este difractograma, pues en éste es donde más se aprecia dicha difracción.

La impureza Fe_2O_3 solamente se ha notado en el pirocloro $Bi_3Fe_2Sb_3O_{14}$ en la figura 3.4 se muestra el difractograma de esta muestra y las difracciones asociadas, a diferencia del caso anterior donde solamente se identifica por la difracción principal, aquí podemos identificar por lo menos dos difracciones asociadas al óxido de hierro.

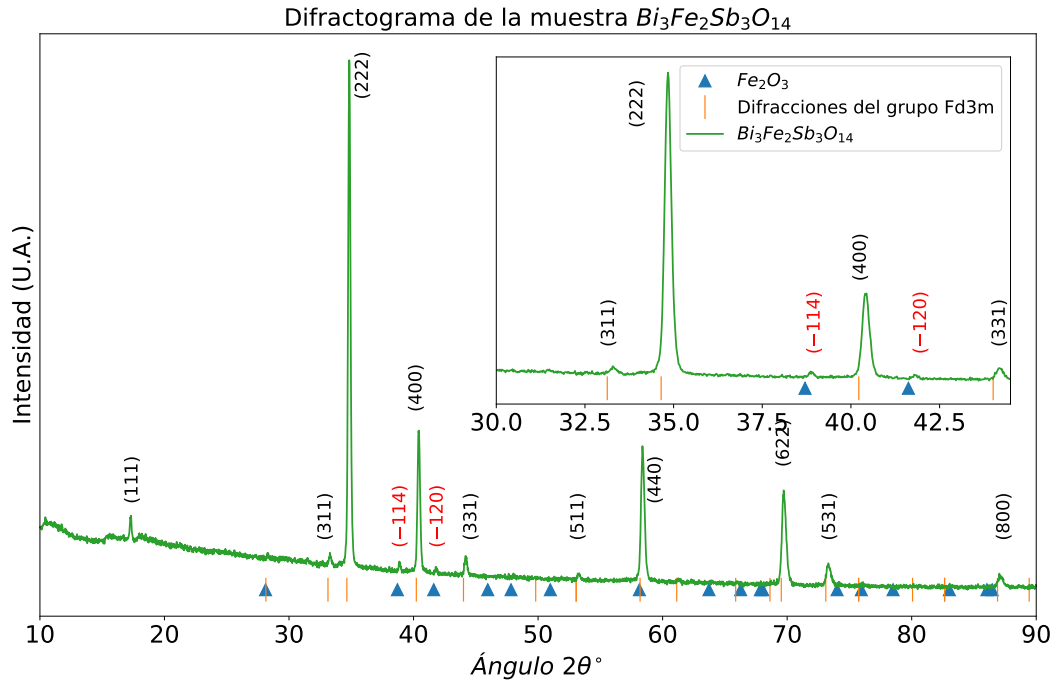


Figura 3.4: En este difractograma como en el relativo a la muestra de Cobalto la fase principal del pirocloro es considerablemente mayoritaria, y es en estos dos donde se aprecian mayoritariamente las impurezas y apesar de ello no son realmente significativas sus intensidades.

En la misma figura 3.4 en la parte superior derecha se muestra el intervalo $(32.0^\circ, 46.5^\circ)$ para apreciar la existencia de las dos difracciones más intensas, de igual manera al caso anterior por medio de Refinamiento Rietveld se obtendrá una aproximación de la cantidad de óxido de hierro presente.

Mientras que el antimonio de hierro se encuentra en todos los difractogramas en una cantidad mínima, en el pirocloro $Bi_3Fe_2Sb_3O_{14}$ es el único en donde se puede observar el óxido de hierro, como se mencionó su identificación es importante por las posibles consecuencias que tenga en los análisis de Espectroscopía Mössbauer y Espectroscopía por Fotoelectrones de Rayos X.

Como se mencionó en la parte introductoria en el refinamiento del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, solamente es necesario refinar la posición del oxígeno $48f (x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$, el procedimiento se hizo con el software Maud haciendo uso del Crystallography Information File (CIF) con origen número 2 ($Fd\bar{3}m:2$) y con el cual obtendremos los parámetros de red. En la imagen 3.5 se muestra el refinamiento del pirocloro $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$, en este caso el refinamiento es sólo sobre la fase del pirocloro, aunque a todas las muestras se intentó agregar la fase del antimonio de hierro para estimar la cantidad presente en la muestra, el programa Maud al refinar rechaza su contribución, la razón de lo anterior es que es tan poca la cantidad presente de dicha fase que para el programa es imposible cuantificarla, solamente hay un difractograma en el cual el programa pudo cuantificar la cantidad de fase presente y que nos permitirá estimarla, y es como ya se mencionó en el pirocloro de cobalto $Bi_3CoSb_3FeO_{14}$.

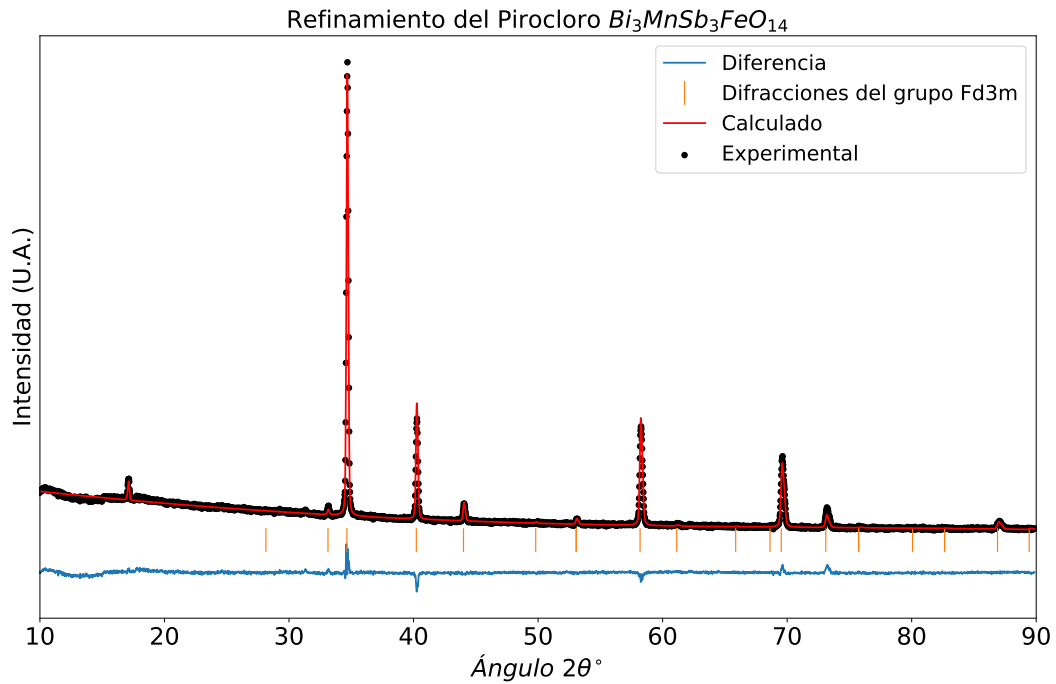


Figura 3.5: Refinamiento Rietveld del Pirocloro $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$.

En la figura 3.5 se observa el refinamiento del pirocloro $Bi_3MnSb_3FeO_{14}$, como se ha mencionado y como se apreció en anteriores figuras, debido a que son compuestos isoestructurales colocar más figuras de refinamientos no tendría ninguna utilidad.

En la figura 3.6 se muestra el refinamiento del difractograma del pirocloro $Bi_3CoSb_3FeO_{14}$ junto a la fase de antimoniato de hierro $FeSbO_4$, con el propósito de obtener de manera semicuantitativa cual es la proporción de dicho compuesto detectado por difracción de Rayos X, como se mencionó es en éste donde se tiene mayor cantidad de antimoniato de hierro y donde el programa Maud es capaz de cuantificar su proporción y se obtuvo que es 3.2%.

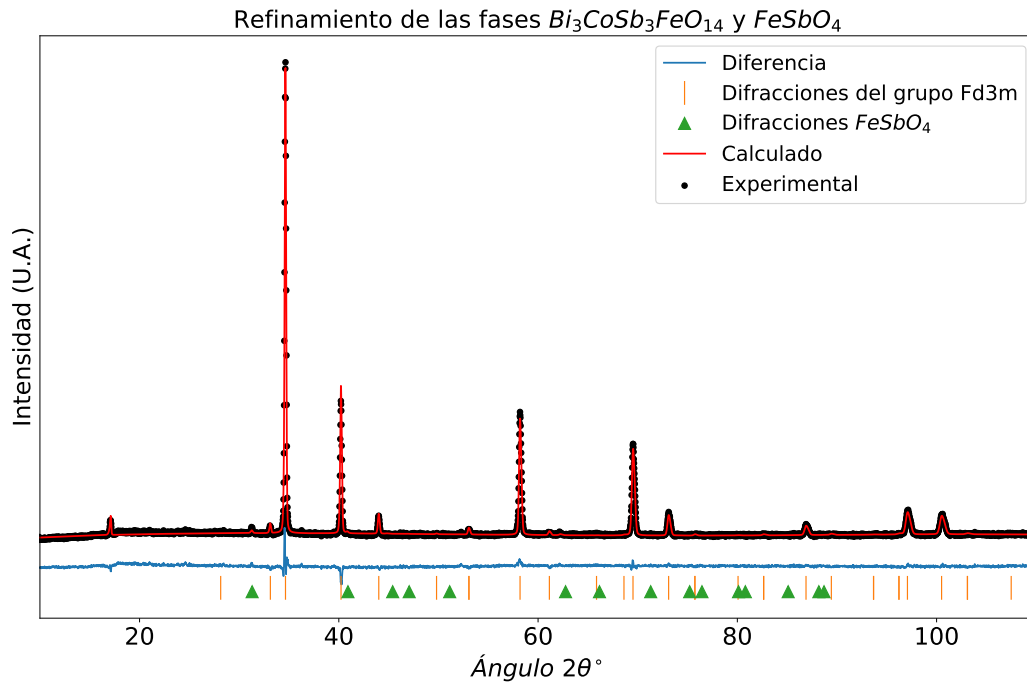


Figura 3.6: Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color azul se ilustra la diferencia entre los valores.

En la figura 3.7 se muestra el refinamiento de la fase $Bi_3Fe_2Sb_3O_{14}$ junto con el óxido de hierro Fe_2O_3 previamente identificado, en este caso el refinamiento nos da una proporción de óxido de hierro de 2.53 % muy similar a la proporción obtenida de antimoniato.

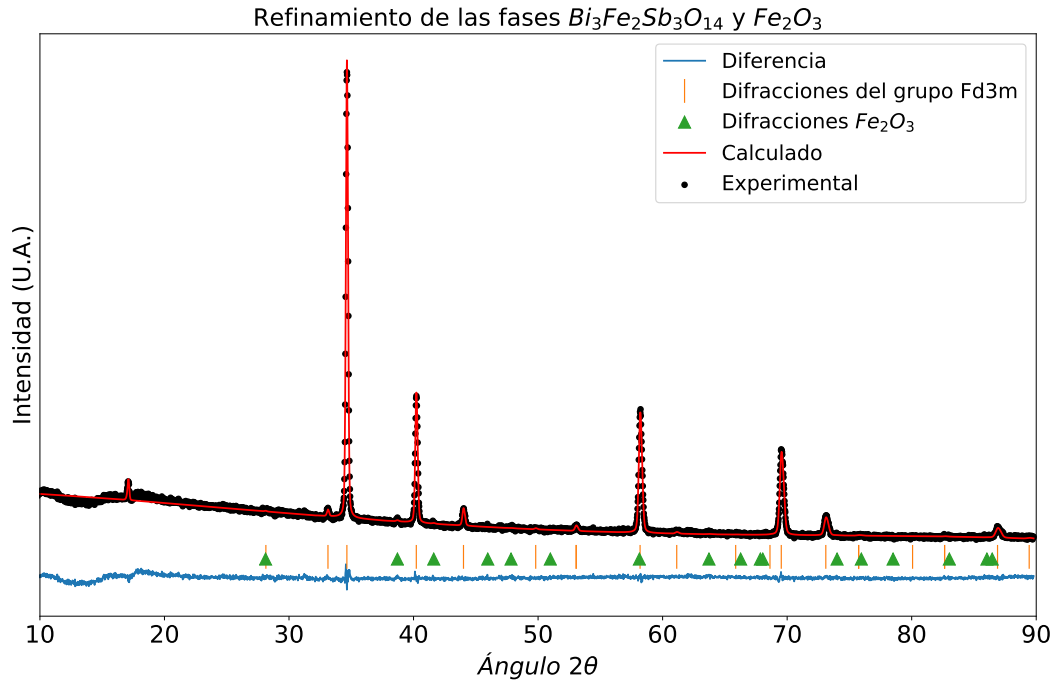
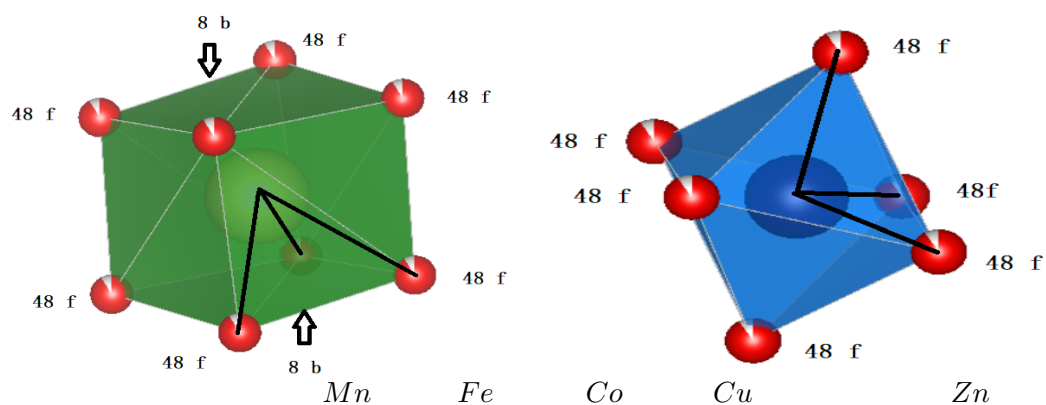


Figura 3.7: Difractograma experimental (Negro) y curva teórica (Rojo), en color azul se ilustra la diferencia entre los valores.

Es importante mencionar que la difracción de Rayos X solamente puede detectar fases cuando su proporción está por encima del intervalo de 5% a 8%. Desde la perspectiva de la técnica de difracción de Rayos X solamente se tienen 3 fases, los pirocloros son con $M = Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn , antimoniato de hierro $FeSbO_4$ como impureza en todos los difractogramas y Fe_2O_3 solamente cuando $M = Fe$.

Con la información obtenida de los refinamiento en la posición $48f(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ e indicado en la tabla 3.1 podemos crear la estructura para medir sus ángulos y distancias características, usando el Software Vesta se introducirán los valores obtenidos de los refinamientos $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ donde $M = (Mn, Fe, Co, Cu$ y $Zn)$, con este programa obtenemos los ángulos y distancias de enlace indicados también en la tabla 3.1.



	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
P. $48f$ ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) (Å)	0.3253	0.3289	0.3347	0.3214	0.3273
V (Å ³)	1123.56	1126.48	1135.60	1125.83	1134.95
Parámetro a (Å)	10.396(3)	10.405(7)	10.433(8)	10.403(3)	10.431(2)
Escalenoedro ●					
Ángulos					
$O_{48f} - Bi - O_{48f}$	62.99(2)	63.34(7)	63.97(5)	62.63(6)	63.18(6)
$O_{48f} - Bi - O_{8b}$	79.92(5)	79.32(9)	78.34(2)	80.55(8)	79.59(6)
Longitud de enlace (Å)					
$Bi - O_{48f}$	2.59(2)	2.56(6)	2.52(5)	2.62(1)	2.57(8)
$Bi - O_{8b}$	2.25(8)	2.25(8)	2.25(8)	2.25(8)	2.25(8)
Octaedro ●					
Ángulos					
$O_{48f} - Sb - O_{48f}$	85.02(7)	83.71(8)	81.69(5)	86.49(1)	84.29(5)
$O_{48f} - Sb - O_{48f}$	94.97(2)	96.28(1)	98.30(4)	93.50(9)	95.70(4)
Longitud de enlace (Å)					
$Sb - O_{48f}$	2.00(4)	2.01(9)	2.04(5)	1.98(9)	2.01(2)
Parámetros de Bondad					
R_{exp}	2.01	2.10	2.11	2.51	2.07
R_{wp}	3.49	3.48	3.82	3.99	3.19
R_p	6.05	2.36	1.23	3.31	3.72
R_B	2.64	2.71	2.98	2.95	2.52
χ^2	1.73	1.65	1.81	1.58	1.53

Tabla 3.1: En la primera sección de la tabla muestra la posición a refinar en la estructura $48f$ y el parámetro que x que adquiere al refinar, el volumen de la celda unitaria y el parámetro de red, después se muestra los ángulos y distancias de enlace para el escalenoedro (sitio cristalográfico $16d$ ocupado por átomos Bi/M) y para el octaedro (sitio cristalográfico $16c$ ocupado por átomos Sb/Fe), finalmente se muestran los diferentes parámetros de bondad del refinamiento.

3.2. Espectroscopía Mössbauer de los compuestos tipo pirocloro

Los parámetros obtenidos de los pirocloros son mostrados a continuación, en ellos se puede notar el antimoniato de hierro $FeSbO_4$ previamente identificado en los difractogramas de Rayos X, que aunque pequeña en apariencia, en un espectro Mössbauer se puede apreciar más su contribución, sus parámetros ya son conocidos [24]. El corrimiento isomérico δ es con respecto al hierro metálico, en todas las tablas donde se presente dicho parámetro deberá ser interpretado de esa manera.

En la figura 3.8 la señal Mössbauer corresponde en este caso al sitio octaedral (el argumento de lo anterior es que si estuviera en la posición asociada al escalenoedro el desdoblamiento cuadripolar sería mayor debido a la asimetría), se puede notar la contribución del antimoniato de hierro $FeSbO_4$, los parámetros son presentados en la tabla 3.2, en donde la mayor contribución de la señal es debida al pirocloro $(Bi_3Mn)(Sb_3Fe)O_{14}$.

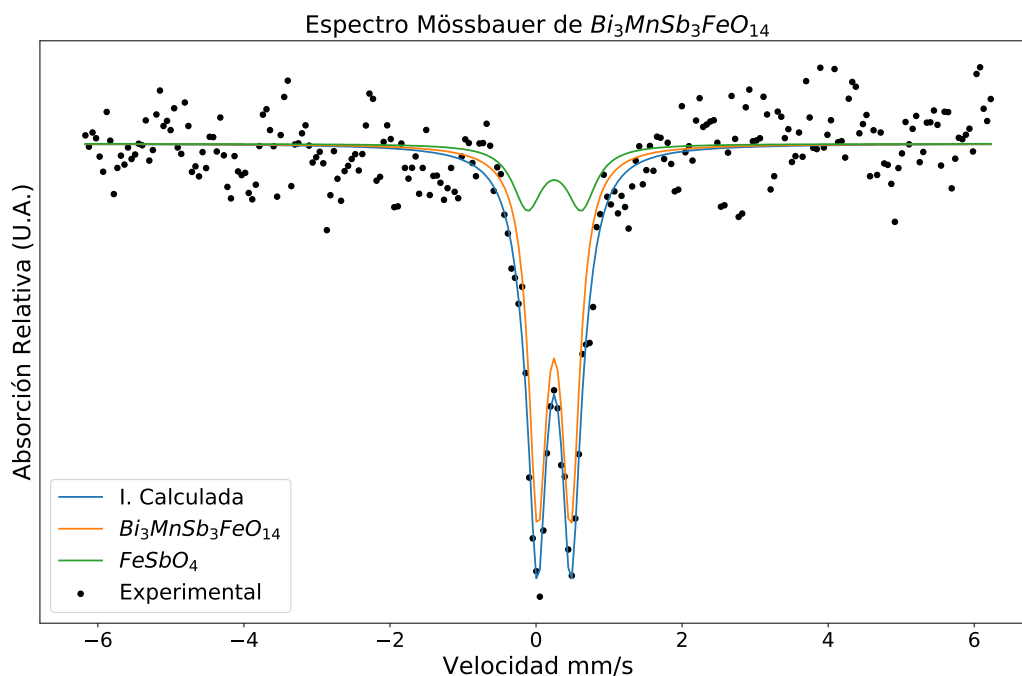


Figura 3.8: En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Mn)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Compuesto	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
$(Bi_3Mn)(Sb_3Fe)O_{14}$	0.45	0.367	0.15	78.99
$FeSbO_4$	0.745	0.390	0.23	21.00

Tabla 3.2: Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.491$.

El espectro Mössbauer del compuesto $(Bi_3Cu)(Sb_3Fe)O_{14}$ se muestra en la figura 3.9 y sus

parámetros en la tabla 3.3, en este caso se puede apreciar que la contribución del antimoniato de hierro es mucho menor, y puede notarse que no hay mucha dispersión en la señal, esto es debido a que la fuente de cobalto era nueva y se tiene una señal intensa.

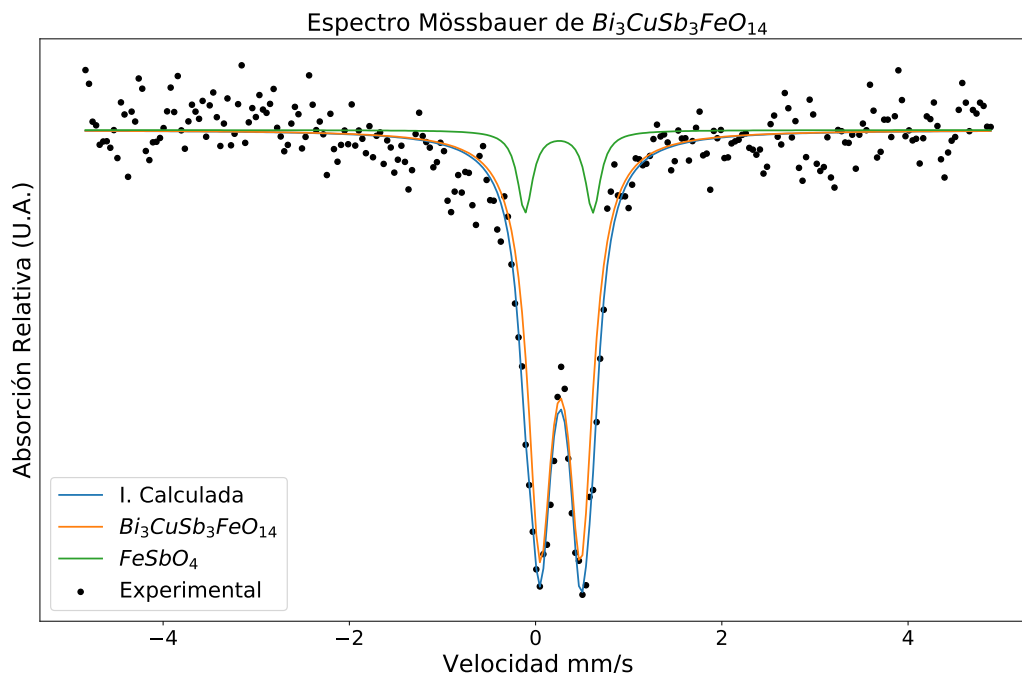


Figura 3.9: En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Cu)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Compuesto	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
$(Bi_3Cu)(Sb_3Fe)O_{14}$	0.41	0.37	0.177	87.50
$FeSbO_4$	0.74	0.41	0.097	12.49

Tabla 3.3: Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.563$.

En el espectro Mössbauer de $(Bi_3Zn)(Sb_3Fe)O_{14}$, mostrado en la figura 3.10, se aprecia una mayor cantidad de la fase de antimoniato de hierro (la mayor cantidad en todas las muestras estudiadas), los parámetros de este pirocloro son mostrados en la tabla 3.4, el espectro muestra una dispersión significativa, como se ha mencionado esto puede deberse a la fuente de cobalto-57 y su decaimiento con el tiempo de la intensidad de la señal, pero también es consecuencia de la poca cantidad de hierro que hay en la muestra, es decir una proporción de átomos de hierro 1:21 (21 elementos restantes) lo que hace que el espectro tarde más tiempo en acumularse y sea más difícil obtener un espectro con menor dispersión.

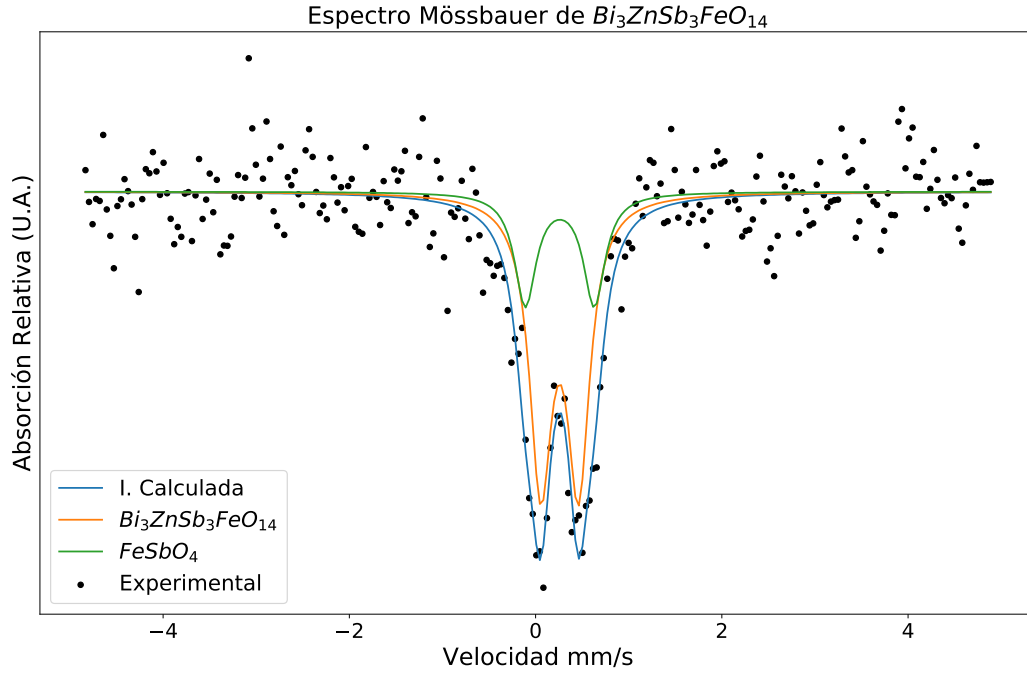


Figura 3.10: En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Zn)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Compuesto	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
$(Bi_3Zn)(Sb_3Fe)O_{14}$	0.406	0.378	0.145	72.40
$FeSbO_4$	0.74	0.38	0.14	27.59

Tabla 3.4: Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.43$.

El espectro del compuesto $(Bi_3Co)(Sb_3Fe)O_{14}$ se presenta en la figura 3.11 y a su vez los parámetros en la tabla 3.5, nuevamente el espectro muestra una dispersión relativamente elevada debido a las razones previamente explicadas, también es posible apreciar una asimetría en la señal esto tiene dos posibles explicaciones, una es que la relación entre los corrimientos isoméricos haga que dos de las absorciones se empalmen en uno de los máximos generando la asimetría, otra explicación asociada a la asimetría es una orientación preferencial en la muestra.

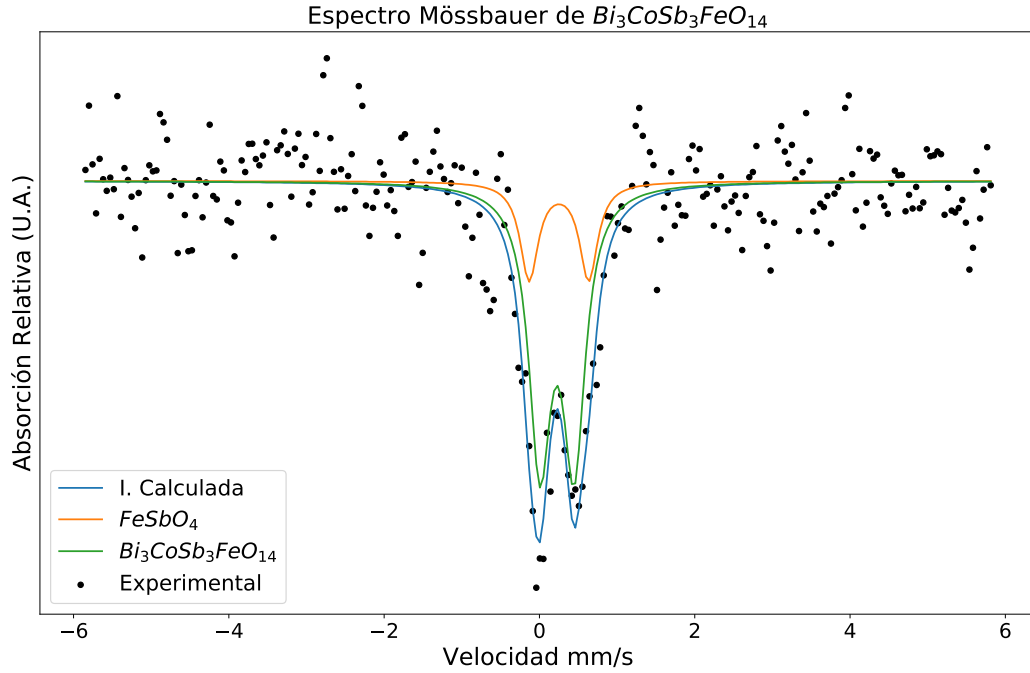


Figura 3.11: En el espectro se aprecia la fase $FeSbO_4$ junto al pirocloro $(Bi_3Co)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Compuesto	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
$(Bi_3Co)(Sb_3Fe)O_{14}$	0.485	0.331	0.1864	88.0
$FeSbO_4$	0.69	0.46	0.14	12

Tabla 3.5: Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ cuyos parámetros son conocidos, con un parámetro $\chi^2 = 0.43$.

Finalmente se presenta el espectro Mössbauer del compuesto $(Bi_3Fe)(Sb_3Fe)O_{14}$ en la figura 3.12, este espectro se obtuvo a alta velocidad debido a la existencia de la fase Fe_2O_3 la cual es magnética, además de la presencia del antimoniato de hierro $FeSbO_4$ los parámetros son presentados en la tabla 3.6, como en los casos anteriores se determinó la existencia de dichas fases por medio de difracción de Rayos X y se ajustó considerando sus parámetros.

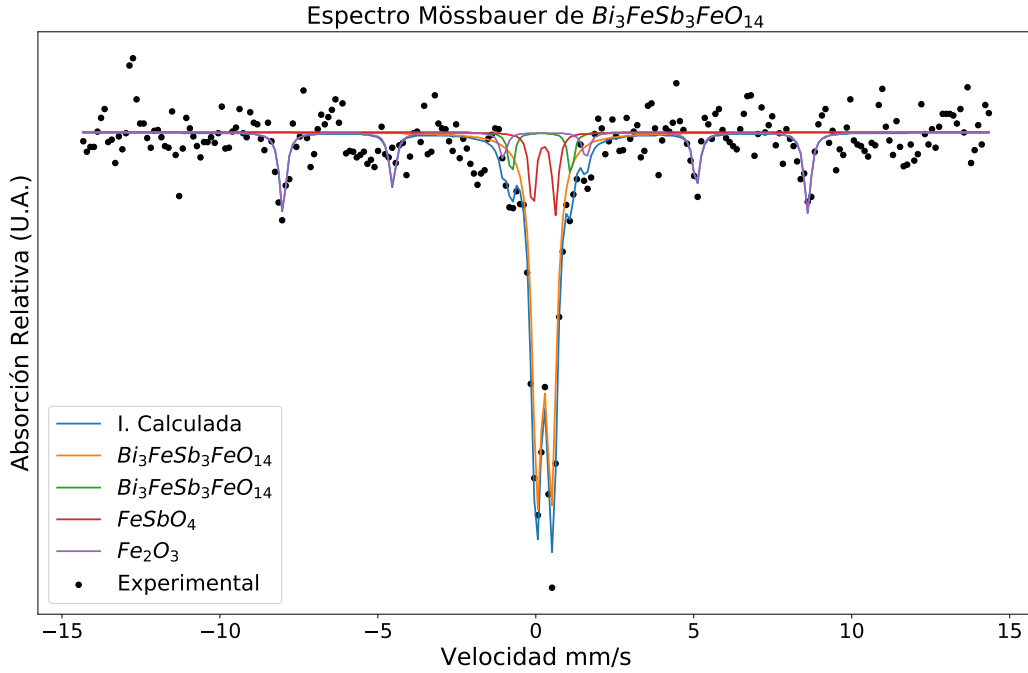


Figura 3.12: El espectro muestra la existencia de la fase $FeSbO_4$ y Fe_2O_3 junto al pirocloro $(Bi_3Fe)(Sb_3Fe)O_{14}$.

Compuesto	H (Tesla)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
Fe_2O_3	51.5 T	0.40	0.13	22.56
Compuesto	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	$\frac{\Gamma}{2}$ (mm/s)	%
$(Bi_3Fe)(Sb_3Fe)O_{14}$ Escalonahedro	1.88	0.29	0.1	5.77
$(Bi_3Fe)(Sb_3Fe)O_{14}$ Tetrahedral	0.39	0.40	0.143	45.79
$FeSbO_4$	0.74	0.38	0.149	26.16

Tabla 3.6: Parámetros Mössbauer del compuesto pirocloro y de la impureza $FeSbO_4$ además de la fase Fe_2O_3 junto con las posiciones del escalenoedro y el Tetraedro asociadas al pirocloro, este ajuste tiene una $\chi^2 = 0.43$.

3.3. Espectroscopía por Emisión de Fotoelectrones

La figura 3.13 muestra el espectro de barrido en escala de energía de enlace del pirocloro $Bi_3CuSb_3FeO_{14}$, en donde, las contribuciones de mayor intensidad corresponden a las capas más exteriores de cada elemento (pues es más fácil arrancar electrones de capas exteriores) que componen con mayor proporción el pirocloro, para obtener más información de las muestras se obtubvo el espectro de cada subnivel de los átomos constituyentes del compuesto, por ejemplo el barrido en la energía de enlace en el átomo de bismuto es en los subniveles $Bi f_{7/2}$ y $Bi f_{5/2}$ pues son los de mayor intensidad, los subniveles $Bi p_{5/2}$ y $Bi p_{3/2}$ también se encuentran presentes, pero son de menor intensidad, en el caso del Antimonio las regiones de energía de enlace analizados corresponden a la d y en el cobre corresponden a la p .

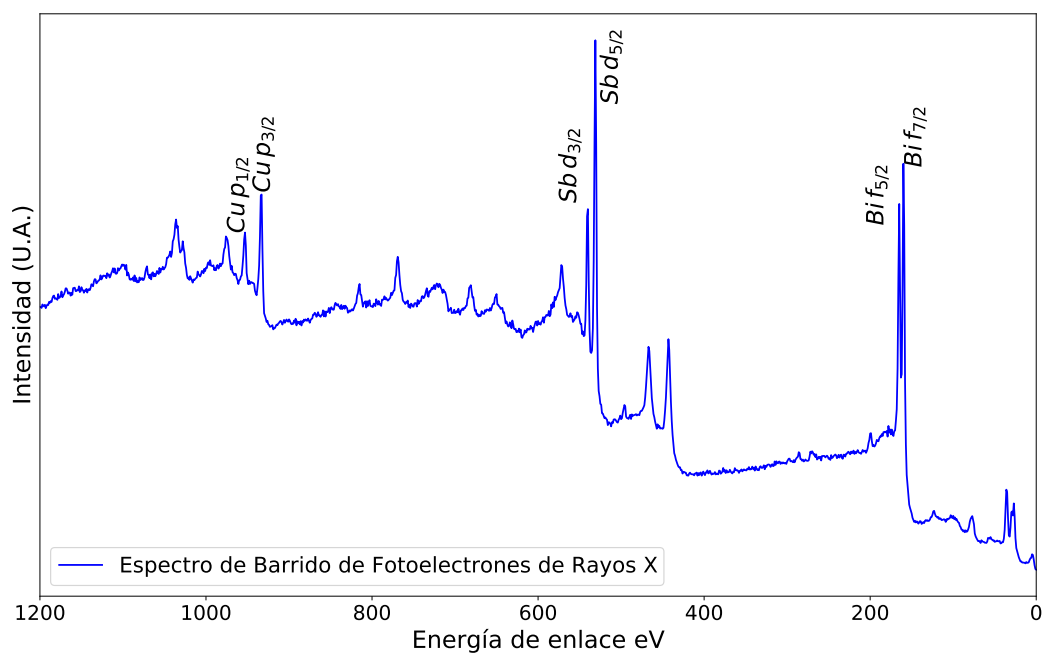


Figura 3.13: En este espectro se muestran las energías de enlace correspondientes a los electrones de los átomos de *Bi*, *Sb* y *Cu*. La concentración de hierro en el pirocloro está fuera del límite de resolución de XPS.

A continuación se muestra el análisis de dichos barridos de alta resolución en el Espectro de Fotoelectrones de Rayos X y el análisis de sus deconvoluciones, para estimar la valencia adoptada por cada elemento en la estructura.

El criterio usado para la identificación de las valencias en cada una de las deconvoluciones es que a mayor energía de enlace corresponde mayor valencia, el eje de la energía de enlace se suelen graficar de mayor a menor, en nuestro caso el eje va de 1200 a 0 eV, la figura 3.14 se muestra los subniveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ la curva de color amarillo es asociada a Sb^{+5} y la curva de color rojo está asociada a la valencia Sb^{+3} .

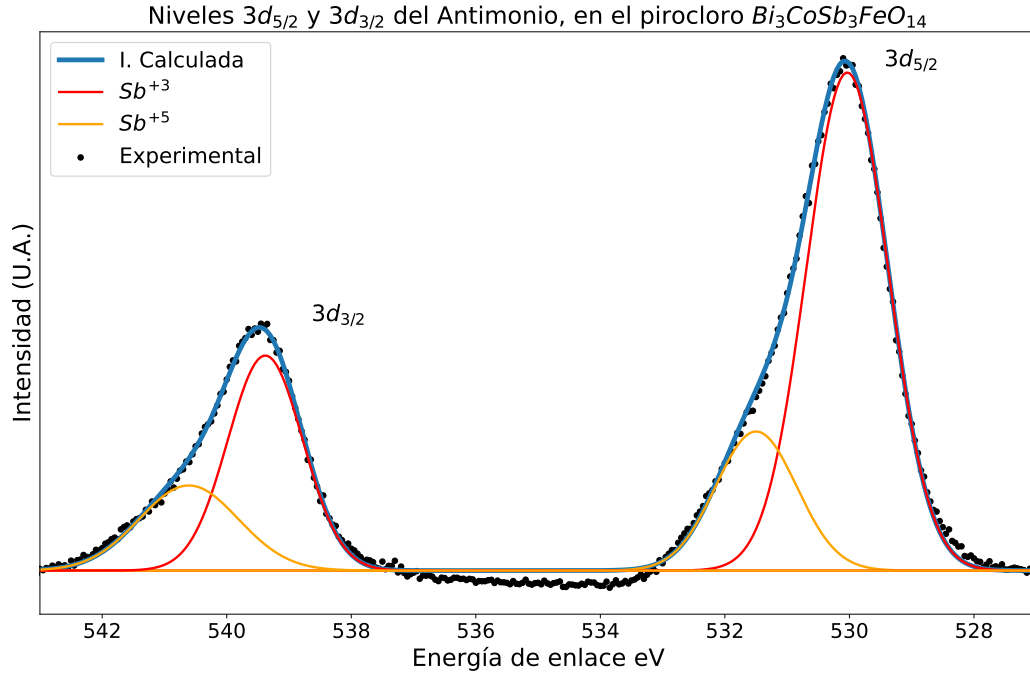


Figura 3.14: Una asimetría en la curva siempre es indicativa de la existencia de más de un tipo de enlace.

Los parámetros de dicha deconvolución se presentan en la tabla 3.7.

Nivel	Emisión	Energía de Enlace (eV)	Ancho de Línea (eV)	Porcentaje
$3d_{5/2}$	Sb^{+3}	530.03	1.55	53.20 %
	Sb^{+5}	531.50	1.53	14.7 %
$3d_{3/2}$	Sb^{+3}	539.38	1.42	21.1 %
	Sb^{+5}	540.61	1.87	11.0 %

Tabla 3.7: Parámetros de los ajustes en la energía de enlace del átomo de Antimonio en el pirocloro con $M = Co$, la diferencia $\Delta Sb^{+3} = 9.35$ eV mientras que $\Delta Sb^{+5} = 9.1$ eV.

En la referencia Handbook Of X Ray Photoelectron Spectroscopy la diferencia entre los niveles de acoplamiento espín órbita es $\Delta Sb = 9.34$. En la figura 3.14 es evidente que el antimonio con valencia Sb^{+3} tiene mayor presencia en el pirocloro siendo aproximado a un 74.3% lo anterior se determinó siguiendo un análisis sencillo del área de su respectiva señal en la deconvolución, por su parte el antimonio con valencia Sb^{+5} tiene un 25.7% de presencia en el Pirocloro.

En particular los porcentajes de las intensidades en el Antimonio deben interpretarse con cuidado, lo anterior debido a que los compuestos Bi_2O_3 , Sb_2O_5 y $FeSbO_4$ pueden tener una contribución vía los átomos de Oxígeno los cuales en su nivel $O1s$ suelen aparecer en el intervalo de energías entre 529 y 532 traslapando con la señal de los átomos de Antimonio (en su nivel $3d_{5/2}$) y como consecuencia sobreestimando alguna de las valencias al elevar el porcentaje que se observa en la tabla 3.7.

Es importante señalar que la valencia del óxido de antimonio con el que se inició la síntesis era Sb^{+5} , el cambio de la valencia en los átomos de antimonio debe ser resultado de una compensación al cambio de valencia de los elementos restantes, el análisis de dichos cambios serán discutidos en la sección de resultados.

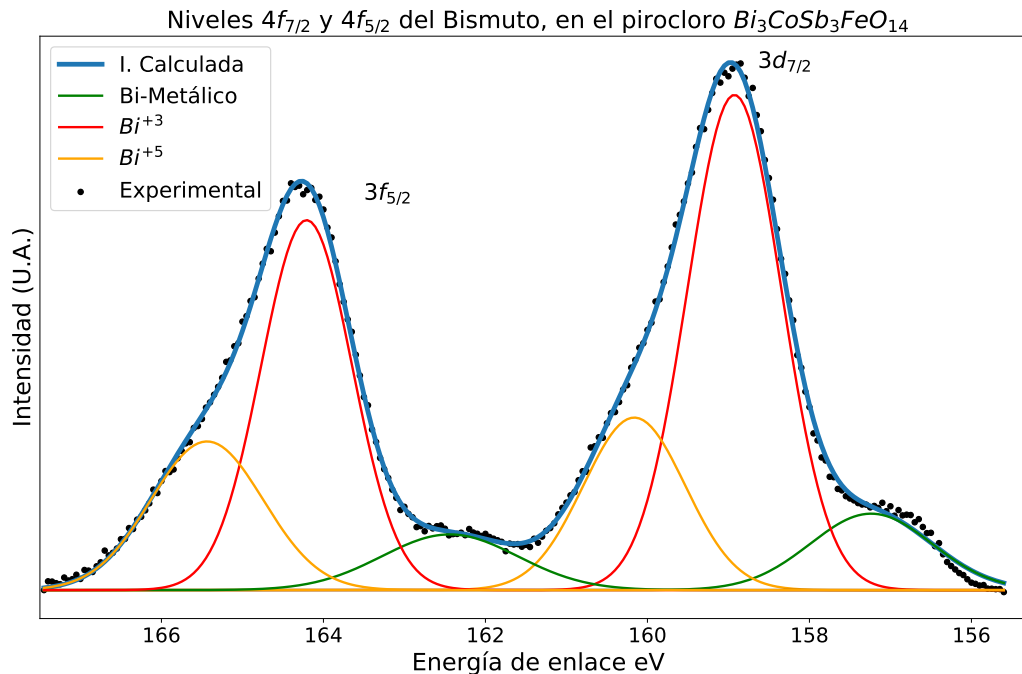


Figura 3.15: Se aprecia la deconvolución en la región del bismuto en el compuesto, tres curvas Gaussianas son necesarias para ajustar cada sub nivel.

Nivel	Emisión	Energía de Enlace (eV)	Ancho de Línea (eV)	Porcentaje
$4f_{7/2}$	$Bi_{metálico}$	157.24	1.77	7.1 %
	Bi^{+3}	158.93	1.37	35.5 %
	Bi^{+5}	160.16	1.48	13.4 %
$4f_{5/2}$	$Bi_{metálico}$	162.44	1.98	5.8 %
	Bi^{+3}	164.21	1.32	25.6 %
	Bi^{+5}	165.44	1.63	12.7 %

Tabla 3.8: Parámetros de las emisiones del átomo de Bismuto en el pirocloro con $M = Co$, la diferencia $\Delta Bi^{+3} = 5.28$ eV mientras que $\Delta Bi^{+5} = 5.28$ eV.

Nuevamente siguiendo la referencia Handbook of XPS la diferencia entre los niveles de acoplamiento espín-órbita es $\Delta Bi = 5.31$ que es similar al obtenido, en la tabla 3.8, en el caso del Bi^{+5} coincide con los valores en las energías de la siguiente referencia [25], además se nota la presencia del bismuto metálico el cual puede ser resultado del proceso de obtención de XPS.

En el mismo análisis también se aprecia la existencia de Bi^{+5} en una proporción de 26.1% mientras que Bi^{+3} existe con un 61.1% en este caso Bi^{+3} fue la valencia del óxido que se partió para la síntesis.

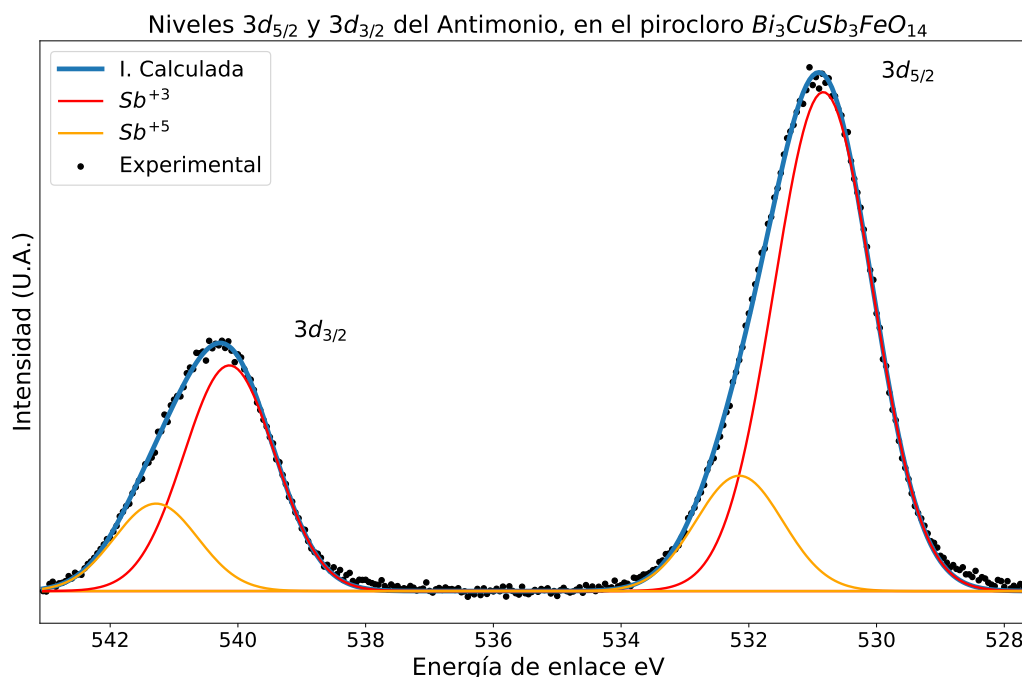


Figura 3.16: A diferencia del pirocloro de Cobre en el átomo de antimonio, éste muestra menor asimetría en las curvas, pero no es posible ajustarlo correctamente solamente con dos curvas, de izquierda a derecha $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

Similar al pirocloro con la sustitución $M = Co$ la sustitución de $M = Cu$ representado en la figura 3.16 muestra los niveles del átomo de antimonio en el cual la valencia Sb^{+3} tiene mayor proporción con un 70.1% mientras que la valencia Sb^{+5} tiene un 19.9%, nuevamente con la observación que las emisiones debidas al oxígeno pueden sobreestimar alguna de las valencias, pues se traslapa en el intervalo de energías analizado.

Nivel	Emisión	Energía de Enlace (eV)	Ancho de Línea (eV)	Porcentaje
$3d_{5/2}$	Sb^{+3}	530.83	1.82	56.5 %
	Sb^{+5}	532.15	1.61	11.5 %
$3d_{3/2}$	Sb^{+3}	540.13	1.68	23.6 %
	Sb^{+5}	541.28	1.54	8.4 %

Tabla 3.9: Parámetros de las emisiones del átomo de Antimonio en el pirocloro con $M = Cu$, la diferencia $\Delta Sb^{+3} = 9.3$ eV mientras que $\Delta Sb^{+5} = 9.13$ eV.

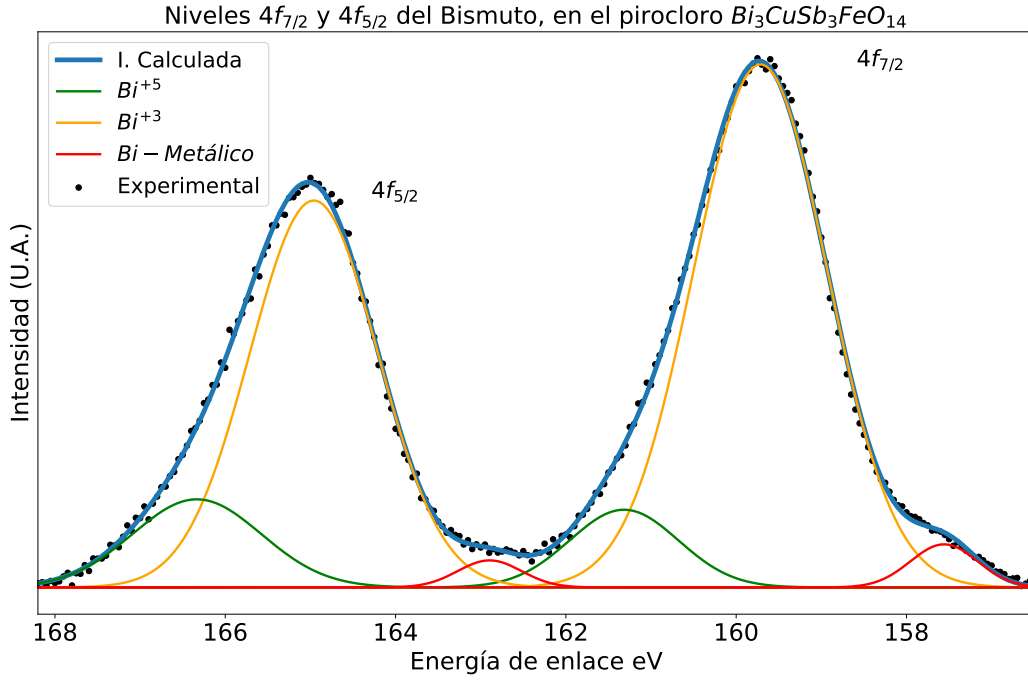


Figura 3.17: Nuevamente en el átomo de bismuto es claro el hecho de que no se puede realizar un ajuste solamente con dos curvas por subnivel, de izquierda a derecha $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$.

En el caso del Bismuto con $M = Cu$ se tienen los siguientes porcentajes de las valencias Bi^{+3} con 82.9% y Bi^{+5} con 13.8% siendo la valencia Bi^{+3} con la cual se inició la síntesis.

Nivel	Emisión	Energía de Enlace (eV)	Ancho de Línea (eV)	Porcentaje
$4f_{7/2}$	$Bi_{metálico}$	157.56	0.93	2.0%
	Bi^{+3}	159.71	1.85	48.6%
	Bi^{+5}	161.32	1.50	5.9%
$4f_{5/2}$	$Bi_{metálico}$	162.90	0.88	1.2%
	Bi^{+3}	164.96	1.77	34.3%
	Bi^{+5}	166.33	1.78	7.9%

Tabla 3.10: Parámetros de las emisiones del átomo de Bismuto en el pirocloro $M = Cu$, la diferencia $\Delta Bi^{+3} = 5.25$ eV mientras que $\Delta Bi^{+5} = 5.01$ eV.

Al hacer los análisis anteriores no se mencionó la razón por la cual se omite atribuir alguna de las contribuciones al antimonio de hierro $FeSbO_4$ la razón es que si bien se sabe basado en Espectroscopía Mössbauer y Difracción de Rayos X de su presencia, ésta es pequeña, por lo que aunque puede contribuir en las señales de Antimonio considero que ésta no debe de ser sustancial.

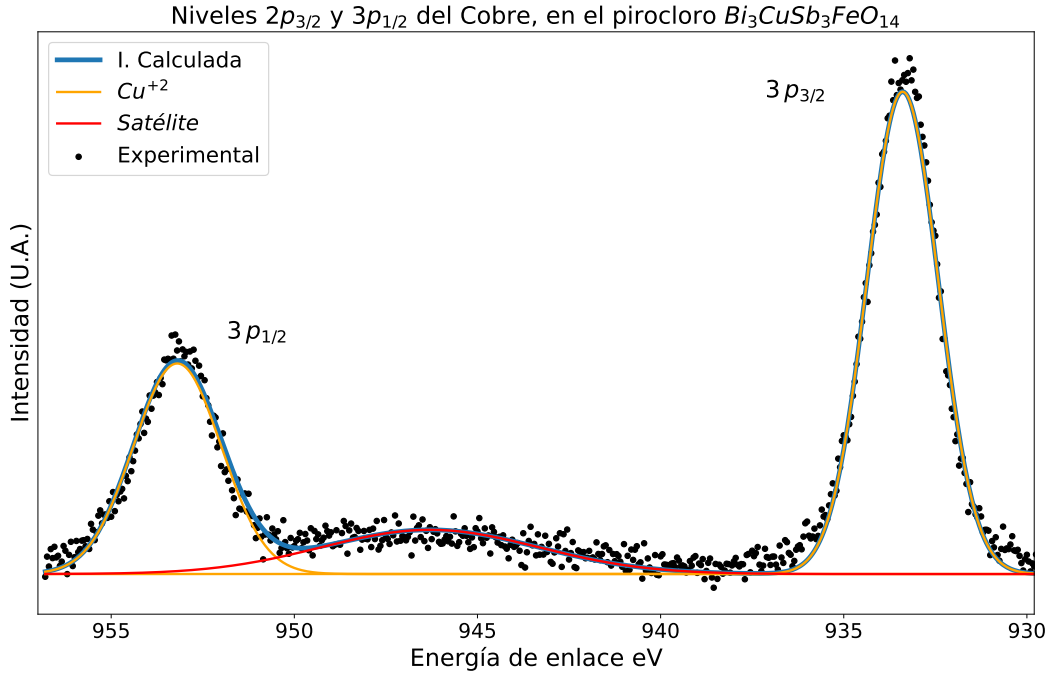


Figura 3.18: El espectro se puede ajustar en cada subnivel con una sola curva, también se muestra uno de los llamados satélites.

Por su parte el cobre es identificado con una señal bastante simétrica, indicando que en él no existe una distribución en la valencia.

Nivel	Emisión	Energía de Enlace (eV)	Ancho de Línea (eV)	$M = Cu$ Porcentaje
$3p_{5/2}$	Cu^{+2}	933.39	2.30	55.1 %
$3p_{3/2}$	Cu^{+2}	953.20	2.83	29.6 %
	Satélite	946.30	6.98	15.2 %

Tabla 3.11: Parámetros de las emisiones del átomo de Cobre en el pirocloro , la diferencia $\Delta Cu^{+2} = 19.81$.

Debe de mencionarse que también se hicieron barridos detallados en donde debería de aparecer el hierro en su nivel P , sin embargo la intensidad de la señal no fue suficiente para identificarlo, debe recordarse que XPS es una técnica que da información principalmente del material, y la existencia del hierro en la estructura es ampliamente respaldada por la espectroscopía Mössbauer.

3.4. Resultados de la Difracción de Rayos X

Como se mencionó en la sección introductoria la difracción de Rayos X pueden ayudarnos a identificar en un análisis cualitativo si la síntesis produjo o no fases secundarias o los reactivos con los que se piensa sintetizar el compuesto están aún presentes, y en un análisis cuantitativo

podemos determinar los parámetros de red de la estructura, y la cantidad presente de cada fase.

En lo que se refiere al aspecto cualitativo es posible notar la existencia de antimonio de hierro $FeSbO_4$ en todas las muestras, y en un solo caso se observa el óxido de hierro Fe_2O_3 , en dichos casos por medio de refinamiento Rietveld de las difracciones observadas se cuantifica que son cantidades menores al 3%, aunque su contribución es un efecto medible en un espectro Mössbauer, se descarta un efecto importante en Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X dada la poca cantidad que se observa.

La estructura del grupo espacial $Fd\bar{3}m$ solamente tiene una posición a refinar, ésta, es la que ocupa el átomo de oxígeno que se encuentra en la posición $48f$ en su coordenada x , los valores de dicho parámetro aparecen en la tabla 3.1 puesto que es una celda cúbica esta coordenada x determina cual es el valor del parámetro de red a el cual también aparece en la tabla 3.1, si los átomos de sustitución M estuvieran siguiendo la valencia propuesta originalmente para el pirocloro $Bi_3^{+3}M^{+2}Sb_3^{+5}Fe^{+2}O_{14}^{-2}$ el orden de crecimiento del parámetro de red a debería seguir el crecimiento del radio iónico, el cual es el siguiente (el mismo de la tabla periódica) Mn, Fe, Co, Cu, Zn el hecho de que lo anterior no suceda es debido a que los elementos no están siguiendo dichas valencias y por tanto dicho radios iónicos.

3.5. Resultados de la espectroscopía Mössbauer

Como se mencionó en la sección introductoria la espectroscopía Mössbauer tiene la virtud de poder medir diferencias de energía pequeñas, en nuestro caso la utilidad práctica de lo anterior es poder detectar tanto los sitios de hierro que se encuentran en posiciones químicamente diferentes como fases secundarias al compuesto de interés.

En los diferentes pirocloros estudiados en la presente tesis el desdoblamiento cuadripolar toma valores en el intervalo $\Delta Q = [0.39, 0.50](mm/s)$, este resultado indica que el hierro siempre se encuentra en la posición tetraédrica (sitio B 16c), de tomar la posición escalenoédrica (sitio A 16d) dicho desdoblamiento sería mucho mayor al obtenido [26] [27] esto es por la asimetría que presenta el sitio A . Los valores del desdoblamiento cuadripolar y el corrimiento isomérico en conjunto nos ayudan a determinar los valores de la valencia adoptada en el compuesto, que en nuestro caso es Fe^{+3} , este primer resultado va en contra de lo esperado si el pirocloro tomara la estequiometría propuesta para los pirocloros.

Esta técnica también indica que se forman fases secundarias como antimonio de hierro $FeSbO_4$, el cual aparece en prácticamente todas las muestras y el óxido de hierro Fe_2O_3 cuando se sustituye el elemento $M = Fe$, no es de sorprenderse que existan éstas u otros compuestos pues sería incluso un exceso afirmar que la síntesis genera un compuesto puro, basta con identificar cuáles son dichas fases y determinar que no sean cantidades demasiado altas como para tener un impacto significativo en las medidas de cada técnica de caracterización.

Una situación similar a la de difracción de Rayos X entre el radio iónico y el parámetro de red a se da con respecto al desdoblamiento cuadripolar y el radio iónico (estudios de dicho cambio se pueden encontrar en [28] y [29]), si se respetara la valencia M^{+2} el desdoblamiento cuadripolar ΔQ disminuiría siguiendo la misma tendencia de la tabla periódica, la cual es Mn, Fe, Co, Cu, Zn dicha tendencia así como no sucede con difracción de Rayos X a través del parámetro de red a tampoco sucede con el desdoblamiento cuadripolar.

3.6. Resultados de la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Para los propósitos de determinar las valencias de los compuestos en el pirocloro esta espectroscopía resulta particularmente útil, los resultados de difracción de Rayos X nos mostró que no siguen el incremento en el parámetro de red porque no se están respetando las valencias propuestas, pero no nos dice cuál o cuáles átomos cambian sus valencias, con los resultados de espectroscopía Mössbauer solamente podemos obtener información acerca de los átomos de hierro y se determinó que es Fe^{+3} . Por medio de Espectroscopía de Fotoelectrones obtenemos información de lo que ocurre con los átomos de Antimonio y Bismuto.

De las 5 muestras disponibles solamente se pudieron tomar 2 espectros los cuales son $M = Cu, Co$, el análisis que se presenta a continuación es basado en las deconvoluciones y de cada elemento, considerando que la intensidad de cada curva es proporcional a la valencia de dicho elemento.

En el caso de los espectros del pirocloro de Cobalto su análisis indica que la valencia del óxido de Antimonio y Bismuto sufren los siguientes cambios

$$Sb^{+5} \ 100\% \longrightarrow Sb^{+3} \ 74.3\% \ y \ Sb^{+5} \ 25.7\%$$

$$Bi^{+3} \ 100\% \longrightarrow Bi^{+3} \ 61.1\% \ y \ Bi^{+5} \ 26.1\%$$

El cambio de la valencia en el Antimonio y en el Bismuto al igual que en los otros elementos indica que hay una combinación de valencias diferente a la propuesta por los óxidos iniciales, los porcentajes de cada valencia nos ayudarán a proponer una combinación que respete la electroneutralidad en el compuesto, en el caso del Antimonio que inició con valencia Sb^{+5} cambió prácticamente en su totalidad hasta ser Sb^{+3} en un 74 % y el restante es Antimonio Sb^{+5} , por su parte el Bismuto conserva en su mayoría la valencia del óxido inicial es decir Bi^{+3} con un 61.1 %, un 26.1 % adquiere la valencia Bi^{+5} , aunque es rara la valencia +5 en compuestos pirocloro ésta sí ha sido reportada [30], [31] y el 12.8 % restante es Bismuto metálico (muy probablemente generado al tomar las medidas de XPS).

En el caso del pirocloro con $M = Cu$ se presentan las siguientes porcentajes en el Bismuto y el Antimonio, como en el caso anterior la valencia del Antimonio pasa principalmente de Sb^{+5} a Antimonio Sb^{+3} con un 80.1 %, en el caso del Bismuto nuevamente mantiene la valencia del óxido inicial y el Bismuto nuevamente conserva en su mayoría su estado inicial con un Bi^{+3} en un 82.9 % y Bi^{+5} con un 13.8 % y apenas un 3.3 % de Bismuto metálico.

$$Sb^{+5} \ 100\% \longrightarrow Sb^{+3} \ 80.1\% \ y \ Sb^{+5} \ 19.9\%$$

$$Bi^{+3} \ 100\% \longrightarrow Bi^{+3} \ 82.9\% \ y \ Bi^{+5} \ 13.8\%$$

3.7. Los pirocloro $Bi_3MSb_3FeO_{14}$ y su distribución de valencias

En la parte introductoria se mencionó el caso del pirocloro $Bi_3ZnSb_3ZnO_{14}$ estudiado por A. Mergen, en dicho análisis se intentó la sustitución de átomos en los sitios A y B de la estructura que solamente podían tener valencias +2 éstas fueron del tipo $(Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}M_x)(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_{14}$ con $M = Ca, Sr, Cd$ y $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5-x}Mg_x)O_{14}$, las cuales a valores tan bajos de sustitución como $x = 0.2$ producían fases secundarias.

Los resultados obtenidos en la presente tesis indican que dichos pirocloros no se forman debido a que los átomos M no pueden adoptar la distribución de valencias siendo el Zinc el único posible con valencia +2.

3.7.1. $Bi_3CoSb_3FeO_{14}$ $M = Co$ y $Bi_3CuSb_3FeO_{14}$ $M = Cu$

El pirocloro de Cobalto debe tener una distribución similar a las siguientes o una situación intermedia.

$$\left(Bi_{2.5}^{+3}Bi^{+5}Co^{+3}\right)\left(Sb_2^{+3}Sb^{+5}Fe^{+3}\right)O_{14}^{-2} \quad o \quad \left(Bi_2^{+3}Bi^{+5}Co^{+2}\right)\left(Sb_{2.5}^{+3}Sb_{0.5}^{+5}Fe^{+3}\right)O_{13}^{-2} \quad (3.1)$$

Las valencias en los átomos de Bismuto y Antimonio son justificados por los resultados obtenidos de la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X, los átomos de hierro presentan esa valencia según lo obtenido por Espectroscopía Mössbauer, los compuestos anteriores presentarán las difracciones observadas en Difracción de Rayos X y además a la observación de por qué no existe una tendencia en el tamaño del parámetro de red a con las respectivas sustituciones de los átomos de sustitución M .

El pirocloro de Cobre debe tener una distribución similar a la siguiente

$$\left(Bi_{2.5}^{+3}Bi_{0.5}^{+5}Cu^{+2}\right)\left(Sb_2^{+3}Sb^{+5}Fe^{+3}\right)O_{13}^{-2}$$

De manera similar al caso anterior el hecho que esté distribuido de esta forma tiene justificación en la evidencia de las técnicas de caracterización, en este caso el Cobre no puede adoptar la valencia +3 a diferencia del Cobalto.

3.7.2. Sobre los pirocloros restantes $M = Mn, Fe, Zn$

En los pirocloros restantes se sospecha que los elementos de sustitución tienen algún tipo de distribución de valencias como las descritas anteriormente, resulta particularmente interesante el caso del Zinc, al igual que el cobre solamente puede adoptar una valencia de +2 y obtener un espectro de fotoelectrones de Rayos X sería muy importante para poder ampliar la información de la distribución de valencias.

El caso del Hierro se tiene la sospecha de que su estado de oxidación de la segunda posición es también hierro +3, difícil es decirlo debido a que el espectro Mössbauer de dicho compuesto presenta como fase secundaria Fe_2O_3 que dificulta el análisis de dicho espectro, de cualquier forma un espectrograma de fotoelectrones de Rayos X, nuevamente podría clarificar mucho con respecto a este punto pudiendo inferir por medio de las valencias de Bismuto y Antimonio cual será el valor de la valencia del Hierro.

El Manganeso por su parte es el elemento que puede adoptar mayor número de valencias, interesante será saber si tomará valencia +2, +3 o superiores, para poder tener un análisis más completo de todo lo anterior tener su espectro de fotoelectrones es igualmente importante. Por todo lo presentado con anterioridad, aunque cada pirocloro tendrá sus variaciones específicas con respecto a las valencias es claro que ninguno adopta la distribución propuesta al inicio de la tesis, la respuesta a por que A. Mergen [14] obtiene fases secundarias a sustituciones tan bajas, es simplemente que los átomos que intenta sustituir solamente tienen valencia +2 y no tienen la posibilidad de oxidarse, una manera de corroborar si lo anterior es cierto es obtener el espectro de fotoelectrones del compuesto $Bi_3ZnSb_3ZnO_{14}$ siendo el único que se forma con la valencia del Zinc +2 este pirocloro no deberá mostrar ni en el Antimonio ni en el Bismuto una valencia mixta.

Capítulo 4

Conclusiones

- Los compuestos $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$ $M = (Mn, Fe, Co, Cu \text{ y } Zn)$ se sintetizaron por primera vez por el método de sales fundidas.
- Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el Método de Rietveld muestran que el parámetro de red a no muestra una tendencia asintótica de acuerdo con su radio iónico. Asimismo, un análisis cuantitativo muestra que las fases secundarias son menores al 3% y son antimonio de hierro $FeSbO_4$ y óxido de hierro Fe_2O_3 .
- Los resultados de la espectroscopía Mössbauer indican que los átomos de hierro se encuentran con valencia +3 en todas las muestras, y con los valores del desdoblamiento cuadripolar obtenidos por el ajuste de curvas lorentzianas por mínimos cuadrados, revelan que los átomos de hierro se sitúan en la estructura en el sitio $B\ 16c(0, 0, 0)$. De la misma manera, se identifica el hierro asociado a la impureza antimonio de hierro $FeSbO_4$ y en un sólo caso la impureza Fe_2O_3 .
- Por medio de la espectroscopía por Fotoelectrones de Rayos X se demuestra que el antimonio y el bismuto presentan valencia mixta (Sb^{+5}/Sb^{+3} y Bi^{+3}/Bi^{+5}) para mantener la electroneutralidad del compuesto, dicha valencia mixta dependerá de la sustitución del átomo M .
- Para determinar con mayor claridad los cambios en las proporciones de la valencia del bismuto y del antimonio es necesario obtener el espectro de la muestra de Zinc pues éste solamente puede adoptar la valencia +2 y respondería a cuál de los átomos (el bismuto o el antimonio) cambia debido a la valencia del átomo M .
- Siendo claro que las valencias no siguieron el orden pre establecido, una manera indirecta de corroborar que un compuesto como el propuesto $(Bi_3M)(Sb_3Fe)O_{14}$, en donde sólo cambia M , sigue las valencias planteadas a la hora de la síntesis es con gráficas de radio iónico contra parámetro de red a y radio iónico contra desdoblamiento cuadripolar ΔQ , pues de respetarse el cambio de valencia en los átomos M los valores mencionados seguirán algún tipo de tendencia .

Apéndice A

Fracción Libre de Recule

Para la fracción libre de recule[32] se considera al núcleo que decae y al sólido en el cual está embebido como un solo sistema, y se escribe la función de onda del sistema como un producto de la función de onda nuclear y función de onda del sólido, esto es posible porque la fuerza nuclear es fuerte pero de corto alcance y solo afecta al núcleo y no al sólido en el que se encuentra incrustado, equivalentemente el sólido no afecta la función de onda del núcleo.

$$\Psi_{sistema} = \varphi_{núcleo}\psi_{sólido} \quad (A.1)$$

La probabilidad de una transición en la que el núcleo decae de un estado excitado φ_i hacia el estado base φ_f y simultáneamente la red va de un estado estacionario inicial ψ_i hacia un estado final ψ_f es el cuadrado del elemento matricial

$$W(\varphi_i \rightarrow \varphi_f, \psi_i \rightarrow \psi_f) = const |\langle \Psi_f | H_s | \Psi_i \rangle| \quad (A.2)$$

H_s es el hamiltoniano responsable del decaimiento en la red cristalina, dicho hamiltoniano afecta de manera independiente a la parte nuclear del sistema y a la red cristalina, su efecto en la red es la transmisión de momento que hace el átomo al emitir el rayo gamma, como la misma función de onda del sistema se separa en parte nuclear y del sólido, la ecuación anterior se reescribe como

$$\langle \Psi_f | H_s | \Psi_i \rangle = \langle \psi_f | \exp(ik_0 \cdot r) | \Psi_i \rangle \langle N \rangle \quad (A.3)$$

con k_0 definiendo el momento transferido a través de $p = \hbar k_0$ en la transición del núcleo.

Los estados estacionarios del sólido son descritos por la ecuación de Schrödinger del sistema, suponemos que el sólido se encuentra en reposo, por lo que el operador $-i\hbar\nabla$ debe tener un eigenvalor de 0

$$H |u_i\rangle = E_i |u_i\rangle \quad ; \quad -i\hbar\nabla |u_i\rangle = 0 \quad (A.4)$$

Después de la emisión de fotón con momento $p_0 = \hbar k_0$ el sólido se encuentra en el estado ψ_f . dado que la energía de recule E_R incluso para un rayo gamma muy energético es pequeña para eyectar el átomo de un sólido, este debe adquirir el momento $-p_0$, esta condición debe verse reflejada en el operador de momento, lo que significa que el estado final $|\psi_f\rangle$ cumple

$$-i\hbar\nabla |\psi_f\rangle = -p_0 |\psi_f\rangle \quad (A.5)$$

Para encontrar ψ_f escribimos la función de onda estacionaria inicial como $\psi_i = u_i$ en ondas planas

$$|\psi_i\rangle = |u_i\rangle = \sum_k c_{ki} \cdot e^{ikr} \quad (A.6)$$

el momento del sólido después de la emisión gamma ha cambiado de k a $k - k_0$ por lo que

$$|\psi_f\rangle = \sum_k c_{ki} e^{i(k-k_0)r} \quad (\text{A.7})$$

o reescribiendo en término de la función de onda inicial como

$$|\psi_f\rangle = e^{-ik_0r} |u_i\rangle \quad (\text{A.8})$$

La probabilidad de que el sólido se encuentre con una energía E_m viene dada por $|c_m|^2$ después de la emisión es

$$|c_m|^2 = |\langle u_m | \psi_f \rangle|^2 = \left| \int u_m^* \cdot \psi_f d^3x \right| \quad (\text{A.9})$$

o de manera equivalente

$$|c_m|^2 = \left| \int u_m^* \cdot e^{-ik_0r} \cdot u_i d^3r \right| \quad (\text{A.10})$$

La probabilidad de una emisión libre de recule f se cumple si $m = i$, es decir el sólido tiene la misma energía antes como después de la emisión.

$$f = |\langle u_i | e^{ik_0r} |u_i\rangle|^2 = \left| \int \rho(r) \cdot e^{-ik_0r} d^3r \right|^2 \quad (\text{A.11})$$

f es el cuadrado de una transformada de Fourier, si $\rho(r)$ se encuentra en un volumen amplio f será pequeña, si por otra parte $\rho(r)$ se encuentra concentrado en un pequeño volumen f será grande, en el caso ideal con una delta de Dirac la fracción libre de recule será la unidad, desde la perspectiva ondulatoria esto significa que si el núcleo se mueve en un gran espacio mientras radia, las ondas emitidas desde diferentes puntos se suman en un tren de onda incoherente generando que no haya una frecuencia bien definida y como consecuencia la energía no estará bien definida.

Para encontrar una expresión del recule f debemos expresarla en términos de los parámetros del sólido, esto se hace a través del hamiltoniano de un núcleo ligado en un potencial armónico (el núcleo embebido en la red)

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{M\omega^2}{2}x^2 \quad (\text{A.12})$$

con eigenvalores

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (\text{A.13})$$

La solución de la ecuación de onda del estado base viene dado por

$$u_0 = \left(\frac{M\omega E}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{M\omega E x^2}{2\hbar}\right) \quad (\text{A.14})$$

al usar esta función de onda en la ecuación [A.11](#) obtenemos

$$f = \left(\frac{M\omega E}{\pi\hbar}\right) \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_0x} e^{\left(\frac{M\omega E}{\hbar}\right)x^2} dx \right| \quad (\text{A.15})$$

que es soluble con ayuda de la expresión

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iyx} \cdot e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{y^2}{4a}} \quad (\text{A.16})$$

con $y = k_0 = E_0/\hbar c$ y $a = M\omega_E/\hbar$ la integración termina en

$$f = e^{-\left(\frac{E_0^2}{2Mc^2\hbar\omega}\right)} \quad (\text{A.17})$$

que con la expresión $\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\omega}$ obtenemos la expresión

$$f = e^{-\frac{E_0^2 \langle x^2 \rangle}{(\hbar c)^2}} \quad (\text{A.18})$$

A.1. Distribución de Lorentz

La forma de la distribución [20] puede ser obtenida clasicamente por medio de un estado que decae con vida media de $\tau = \hbar/\Gamma$, en un tren de onda

$$\psi = \psi_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-\Gamma t/2\hbar} \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{A.19})$$

donde ω_0 es la frecuencia promedio, la intensidad de la onda es proporcional al cuadrado de la amplitud

$$I(t) = |\psi(t)|^2 = |\psi_0|^2 e^{-\Gamma t/\hbar} \quad (\text{A.20})$$

Expresión que efectivamente decae con una vida media de τ , con la distribución de frecuencia obtenemos

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\omega) d\omega e^{-i\omega t} \quad (\text{A.21})$$

que al invertir la Transformada de Fourier

$$\Psi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt e^{i\omega t} \quad (\text{A.22})$$

e integrando por medio de la ecuación A.19

$$\Psi(\omega) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \Gamma/2\hbar} \quad (\text{A.23})$$

La intensidad de la distribución es

$$I(t) = |\psi(\omega)|^2 = |\psi_0|^2 \frac{1}{2\pi (\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2\hbar)^2} \quad (\text{A.24})$$

que es similar a la ecuación 2.10 con el cambio de variable $E = \hbar\omega$.

A.2. Tensor Cuadripolar y Tensor de Campo Eléctrico.

Para demostrar la ecuación 2.24, nos basaremos en una analogía con el potencial gravitacional, los dos pueden entenderse en desarrollos multipolares pero con diferencias que hacen que los resultados sean distintos.

Consideremos la situación presentada en la figura A.1, el objetivo es calcular la energía potencial generada por la distribución de masa M_2 sobre M_1

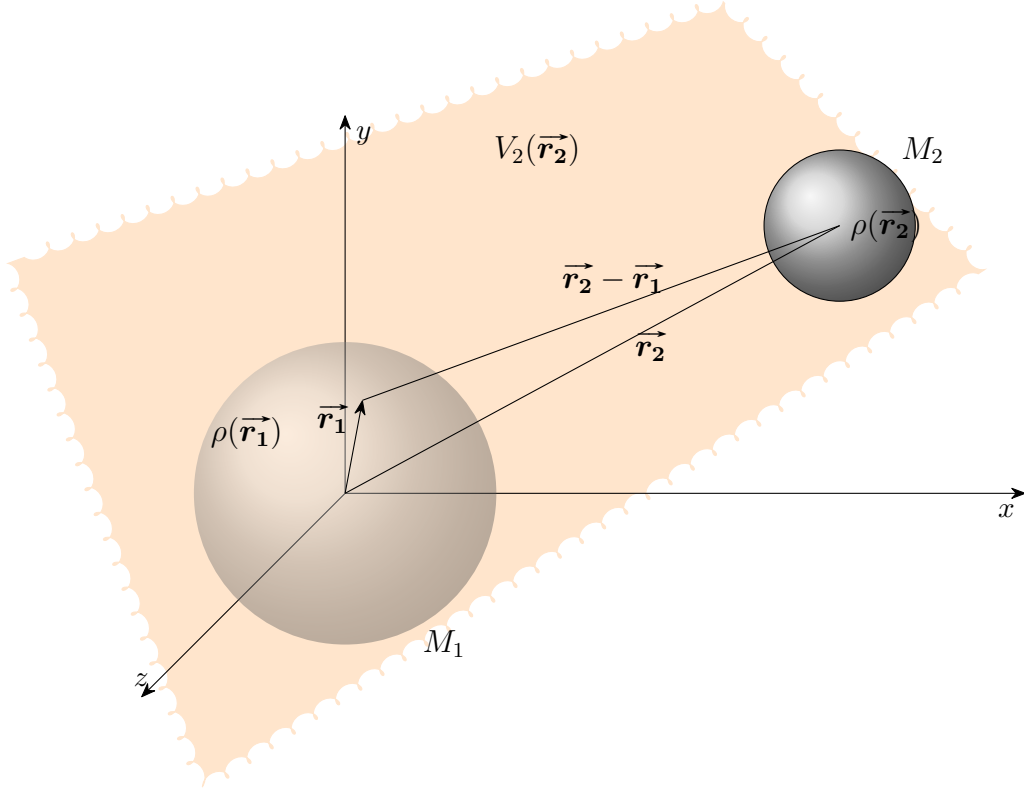


Figura A.1: Potencial generado por la masa dos sobre la masa uno, notece que al ser masas y no poder traslaparse la densidad de masa $\rho(\vec{r}_2)$ nunca puede superponerse en $\rho(\vec{r}_1)$, esta limitación no existe en las densidades de carga.

De la ecuación A.25 a la ecuación A.29 son la energía potencial y el potencial generado por una distribución de masa, en donde se ha usado el desarrollo de Laplace en armónicos esféricos.

$$E_{pot} = \int_1 \rho_1(\vec{r}_1) V_2(r_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{A.25})$$

$$V_2(\vec{r}_1) = -G \int_2 \frac{\rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_2 \quad (\text{A.26})$$

$$E_{pot} = -G \int_1 \int_2 \frac{\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = 4\pi \sum_{n,q} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \frac{1}{2n+1} Y_q^{n*}(\theta_1, \phi_1) Y_q^n(\theta_2, \phi_2) \quad (\text{A.28})$$

En la ecuación A.29 la notación $r_{<}^n = \min(r_1, r_2)$ mientras que $r_{>}^n = \max(r_1, r_2)$ esta consideración en el caso de masas puesto que no pueden traslaparse siempre habrá un vector de posición máximo y mínimo, sin embargo esto no es igual para distribuciones de carga.

$$E_{pot} = -4\pi G \int_1 \int_2 \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) \left(\sum_{n,q} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \frac{1}{2n+1} Y_q^{n*}(\theta_1, \phi_1) Y_q^n(\theta_2, \phi_2) \right) \quad (\text{A.29})$$

$$E_{pot} = \sum_{n,q=[-n,n]} Q_q^{n*} V_q^n \quad (\text{A.30})$$

Podemos agrupar los factores de la ecuación A.29 en dos tensores diferentes, el primero Q_q^{n*} es el tensor de momentos e involucra a la distribución y la geometría de la masa M_1 sobre la que

actuará el potencial.

$$Q_q^{n*} = \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} \int_1 \rho_1(\vec{r}_1) r_1^n Y_q^{n*}(\theta_1, \phi_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{A.31})$$

El segundo es el tensor gradiente de campo en este caso será la masa M_2 la responsable de generar dicho campo sobre M_1

$$V_q^n = -G \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} \int_1 \frac{\rho_2(\vec{r}_2)}{r_2^{n+1}} Y_q^n(\theta_2, \phi_2) d\vec{r}_2 \quad (\text{A.32})$$

Los dos tensores pueden reescribirse en su forma cartesiana la cual es una matriz simétrica de traza zero.

$$\int \rho_1(\vec{r}_1) \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3xz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} d\vec{r}_1$$

o en sus formas compactas

$$Q_{ij} = \int \rho_1(\vec{r}_1) (3x_i x_j - r_1^2 \delta_{ij}) d\vec{r}_1 \quad V_{ij} = -G \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_2|^5} (3x_i x_j - r_2^2 \delta_{ij}) d\vec{r}_2 \quad (\text{A.33})$$

V_{ij} en la ecuación A.33 es el Tensor gradiente de campo eléctrico en coordenadas cartesianas, $V_{ij} = \frac{\partial V}{\partial x_i \partial x_j}$ también puede obtenerse dicho gradiente partiendo del potencial

$$-\nabla V = -\nabla \left(-G \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r} d\tau' \right) \rightarrow G \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r^2} \hat{r} d\tau' \quad (\text{A.34})$$

Al volver a aplicar el gradiente (por simplicidad tomaremos la coordenada x), recordando que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ y $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$

$$-\nabla_x \left(G \int \rho(\vec{r}') x r^{-3} \right) d\tau' = -G \int \rho(\vec{r}') \left(r^{-3} - 3r^{-4} x \frac{dr}{dx} \right) d\tau' = -G \int \rho(\vec{r}') (r^{-3} - 3x^2) r^{-5} d\tau' \quad (\text{A.35})$$

por otra parte los términos cruzados son de de la forma

$$V_{xy} = -G \int \rho(\vec{r}') (3xy) r^{-5} d\tau' \quad (\text{A.36})$$

juntando los resultados de los casos particulares de las ecuaciones A.35 y A.36 podemos obtener nuevamente la forma compacta del tensor gradiente de campo.

$$\begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow V_{ij} = -G \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_2|^5} (3x_i x_j - r_2^2 \delta_{ij}) d\vec{r}_2$$

Podemos interpretar entonces el tensor cuadrupolar de campo como el negativo del gradiente del campo gravitacional debido a la masa M_2 . La deducción anterior es correcta para situaciones en donde r'_1 es siempre menor a r'_2 lo cual es cierto para masas pues no pueden traslaparse una sobre otra, en el caso de cargas lo anterior es posible ya que pueden coexistir distribuciones de carga en un mismo punto pues en un punto, y dicho traslape produce cambios medibles en la espectroscopía Mossbauer, El desarrollo anterior no ha sido en vano pues las ecuaciones A.33 volverán a aparecer (cambiar G por $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$), y un término extra será agregada a ellas.

$$f(\vec{r}) = \int \frac{g(\vec{r}_v)}{|\vec{r}_v - \vec{r}|} d\vec{r}_v \quad (\text{A.37})$$

$$f(\vec{r} + \vec{0}) = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{1}{j!} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}'})^j f(\vec{r}') \right]_{\vec{r}'=0} \quad (\text{A.38})$$

este es un desarrollo en serie de Taylor de un Potencial Vectorial alrededor del zero, el primer y segundo término no son de interés pues uno es constante (y al medir diferencias de energía este desaparece) y el segundo es la contribución dipolar (un núcleo no tiene momento dipolar) el término $j = 2$ es similar a los tensores cuadripolares vistos anteriormente, más no de manera directa y se desarrollará algebraicamente .

la expansión en su segundo orden se escribe como

$$E_{pot} = \int \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{a}) \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} (\vec{x} - \vec{a})^T$$

El resultado de la suma anterior es (introduciendo un zero para reacomodar los términos de manera adecuada).

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \left[V_{xx}x^2 + V_{xy}xy + V_{xz}xz + V_{yx}xy + V_{yy}y^2 + V_{yz}yz + V_{zx}xz + V_{zy}zy + V_{zz}z^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{3}(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})r^2 - \frac{1}{3}(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})r^2 \right] \quad (\text{A.39}) \end{aligned}$$

al asociar los términos anteriores.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \frac{1}{3} \left[V_{xx}(3x^2 - r^2) + V_{xy}3xy + V_{xz}3xz + V_{yx}3xy + V_{yy}(3y^2 - r^2) + V_{yz}3yz \right. \\ \left. + V_{zx}3xz + V_{zy}3zy + V_{zz}(3z^2 - r^2) \right] + \frac{1}{2} \int \rho_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \frac{1}{3} (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})r^2 \quad (\text{A.40}) \end{aligned}$$

los factores de la ecuación [A.40](#) que se encuentran en brackets cuadrados dan lugar al segundo factor de la ecuación [A.41](#) que contiene a los momentos cuadripolares.

$$E_{pot} = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right) \int \frac{1}{3} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{6} \left[\sum_{i,j}^3 V_{ij} Q_{ij} \right] \quad (\text{A.41})$$

Esto permite finalizar nuestra analogía con la ecuación [A.30](#) que se presenta a continuación, mientras que el potencial de dos distribuciones en las que no hay traslape solamente lleva asociados el tensor cuadripolar y el tensor gradiente de campo, en una distribución donde si existe traslape como es el caso de distribuciones.

$$E_{pot} = \sum_{n,q=[-n,n]} Q_q^{n*} V_q^n$$

Precisamente en el primer término de la ecuación [A.41](#) en la suma podemos distinguir la ecuación de poisson, que es la densidad de carga que se generará en el origen.

$$\sum_{i=1}^3 V_{ii} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Bibliografía

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, and G.V. [Subba Rao]. Oxide pyrochlores — a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2):55 – 143, 1983.
- [2] Jason S. Gardner, Michel J. P. Gingras, and John E. Greedan. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 82:53–107, Jan 2010.
- [3] Rodney C. Ewing, William J. Weber, and Jie Lian. Nuclear waste disposal—pyrochlore $A_2B_2O_7$: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 95(11):5949–5971, 2004.
- [4] J. Roberto Esquivel-Elizondo, Beverly Brooks Hinojosa, and Juan C. Nino. $Bi_2Ti_2O_7$: It is not what you have read. *Chemistry of Materials*, 23(22):4965–4974, 2011.
- [5] Jinsheng Liao, Liling Nie, Qi Wang, Suijun Liu, Junxiang Fu, and He-Rui Wen. Microwave hydrothermal method and photoluminescence properties of $Gd_2Sn_2O_7$: Eu³⁺ reddish orange phosphors. *Journal of Luminescence*, 183(C):377–382, 2017.
- [6] Jia Zeng, Hao Wang, YongCai Zhang, Man Kang Zhu, and Hui Yan. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $La_2Sn_2O_7$ nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32):11879–11887, 2007.
- [7] F. Zhong, Lanqian Shi, Jiwu Zhao, Guohui Cai, Yong Zheng, Yihong Xiao, and Jinlin Long. Ce incorporated pyrochlore $Pr_2Zr_2O_7$ solid electrolytes for enhanced mild-temperature NO_2 sensing. *Ceramics International*, 43:11799–11806, 2017.
- [8] Zenji Hiroi, Jun-ichi Yamaura, Tatsuo C. Kobayashi, Yasuhito Matsubayashi, and Daigo-rou Hirai. Pyrochlore oxide superconductor $Cd_2Re_2O_7$ revisited. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87(2):024702, 2018.
- [9] Theo Hahn, Uri Shmueli, and JC Wilson Arthur. *International tables for crystallography*, volume 1. Reidel Dordrecht, 1983.
- [10] Ronald A. McCauley. Structural characteristics of pyrochlore formation. *Journal of Applied Physics*, 51(1):290–294, 1980.
- [11] Peter ER Blanchard, Richard Clements, Brendan J Kennedy, Chris D Ling, Emily Reynolds, Max Avdeev, Anton PJ Stampfl, Zhaoming Zhang, and Ling-Yun Jang. Does local disorder occur in the pyrochlore zirconates? *Inorganic chemistry*, 51(24):13237–13244, 2012.
- [12] Antonio F. Fuentes, Sagrario M. Montemayor, Mirosław Maczka, Maik Lang, Rodney C. Ewing, and Ulises Amador. A critical review of existing criteria for the prediction of pyrochlore formation and stability. *Inorganic Chemistry*, 57(19):12093–12105, 2018. PMID: 30198710.

- [13] C. R. Wiebe and A. M. Hallas. Frustration under pressure: Exotic magnetism in new pyrochlore oxides. *APL Materials*, 3(4):041519, 2015.
- [14] A Mergen and WE Lee. Crystal chemistry, thermal expansion and dielectric properties of $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ pyrochlore. *Materials research bulletin*, 32(2):175–189, 1997.
- [15] Toshio Kimura. Molten salt synthesis of ceramic powders. In *Advances in Ceramics-Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*. InTech, 2011.
- [16] Shirley Saraí Flores Morales, Jesús A León Flores, José Luis Pérez Mazariego, Vivianne Marquina Fábrega, and Raúl W Gómez González. Synthesis of $Bi_{25}FeO_{39}$ by molten salts method and its mössbauer spectrum. *Physica B Condensed Matter*, 504:109–111, 2017.
- [17] Tipler Paul and A Llewellyn Ralph. Modern physics. *Freeman*, 4 edition, 2003.
- [18] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [19] Luca Lutterotti, S Matthies, and Hans-Rudolf Wenk. Maud (material analysis using diffraction): a user friendly java program for rietveld texture analysis and more. In *Proceeding of the twelfth international conference on textures of materials (ICOTOM-12)*, volume 1, page 1599. NRC Research Press Ottawa, Canada, 1999.
- [20] Leopold May. *An introduction to Mössbauer spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [21] M Alonso and E Finn. Fundamentos de la física cuántica.[revisión del libro física. volumen iii. fundamentos cuánticos y estadísticos]. *Fondo Educativo Interamericano, SA United States of America*, pages 7–12, 1971.
- [22] Jesús Alberto León Flores. Síntesis del compuesto $BiSbFe_2O_7$ por el método de sales fundidas . Master’s thesis, Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM, Mayo 2015.
- [23] Anna V. Egorysheva, Olga M. Gajtko, Pavel O. Rudnev, Olga G. Ellert, and Vladimir K. Ivanov. Synthesis of $Bi-Fe-Sb-O$ pyrochlore nanoparticles with visible-light photocatalytic activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(13-14):2193–2199, 2016.
- [24] Calvin H Bartholomew and John B Butt. *Catalyst Deactivation 1991*. Elsevier, 1991.
- [25] Mianowski A. Szatkowski P. et al. Ciszewski, M. Reduced graphene oxide–bismuth oxide composite as electrode material for supercapacitors. *International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion*, 21:557–563, 2015.
- [26] Mariana J Whitaker, Jose F Marco, Frank J Berry, Christina Raith, Elizabeth Blackburn, and Colin Greaves. Structural and magnetic characterisation of the pyrochlores $Bi_{2-x}Fe_x(FeSb)O_7$, ($x= 0.1, 0.2, 0.3$), $Nd_{1.8}Fe_{0.2}(FeSb)O_7$ and $Pr_2(FeSb)O_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 198:316–322, 2013.
- [27] Jesús Alberto León Flores, José Luis Pérez Mazariego, Shirley Saraí Flores Morales, Roberto Hinojosa Nava, Paola Arévalo López, Raúl Escamilla Guerrero, and Raúl W. Gómez González. Mössbauer and x-ray photoelectron spectroscopy studies of Fe_2BiMO_7 ($M = Sb, Ta$) pyrochlore compounds synthesized by molten salts method, 2018.

- [28] Osvald Knop, François Brisse, R. Meads, and J. Bainbridge. Pyrochlores. iv. crystallographic and mössbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores. *Canadian Journal of Chemistry*, 46:3829–3832, 02 2011.
- [29] Timothy J. Snee, Roy E. Meads, and Frank W. D. Woodhams. A mössbauer study of rare-earth metal pyrochlores A_2FeSbO_7 ($A = \text{Lu, Er, Tb, or Sm}$) using the 37.2-keV γ -ray of antimony-121. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 1689–1692, 1977.
- [30] Md Saiduzzaman, Takahiro Takei, Sayaka Yanagida, Nobuhiro Kumada, Hena Das, Hirokazu Kyokane, Shogo Wakazaki, Masaki Azuma, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa. Hydrothermal synthesis of pyrochlore-type pentavalent bismuthates $Ca_2Bi_2O_7$ and $Sr_2Bi_2O_7$. *Inorganic Chemistry*, 58(3):1759–1763, 2019.
- [31] N. Kinomura, M. Hosoda, N. Kumada, and H. Kojima. Preparation of pyrochlore type $Na_{0.39}Bi_{3.47}O_7$ containing Bi⁵⁺ by low temperature hydrothermal reaction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101:966–968, 1993.
- [32] M. E. H Tijani. A conversion electron Mössbauer spectroscopy study of magnetite and FeRh thin films. Master’s thesis, Department of Applied Physics TU/e, June 1996.