

23



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA SERIE DE
COMPUESTOS $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A :
ROSARIO MORENO TOVAR



MÉXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

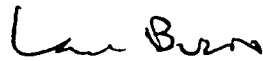
Jurado asignado:

Presidente	Prof. Mercedes Meijueirode Morosini.
Vocal	Prof. María Asunción Castellanos Roman.
Secretario	Prof. Lauro Bucio Galindo.
1er. Suplente	Prof. María de Lourdes Chávez García.
2do. Suplente	Prof. María Elena Villafuerte y Castrejon.

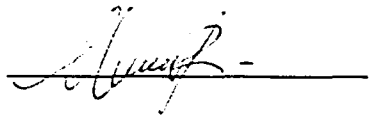
Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de metalurgia
Departamento de estado sólido
Instituto de Física, U.N.A.M.**

Nombre del asesor: Dr. Lauro Bucio Galindo.



Nombre del sustentante: Rosario Moreno Tovar.



DEDICATORIA

**A mis padres Miguel y Elvira
A mis hermanas Andrea, Elizabeth, Guadalupe y Angeles
A mi hermano Juan Miguel
A mis sobrinos Moisés y Luis Fernando
Simplemente por ser mi familia**

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que fue mi segundo hogar durante mi formación académica

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN- 113199 "Análisis de materiales óseo y síntesis de nuevos cerámicas magnéticas y biomateriales: determinación de sus estructuras cristalinas y tipificación de sus propiedades magnéticas y mecánicas, por el apoyo económico recibido durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Lauro Bucio Galindo por su paciencia, y constante apoyo académico en la dirección de esta tesis.

Al Instituto de Física y al Instituto de Química por mi formación académica

A las profesoras Mercedes Mejiuciro y María Asunción castellanos por su contribución en la revisión de esta tesis cumpliendo el papel de sinodales

Al Mc. Jorge Cárdenas por enseñarme el mundo fascinante de la química, por sus sabios consejos, por sus celebres dichos que los llevare con migo a lo largo de mi vida, y sobre todo por mi formación académico.

Al Dr. Gustavo Ávila, por el apoyo académico que me brindo a lo largo de la carrera, por su amistad y confianza.

A mis compañeros del Instituto de Química Martha, Luis Angel y Víctor, por los buenos momentos, por su amistad y confianza. Gracias por estar con migo.

A todos mis compañeros del la Facultad de Química que me brindaron su apoyo cuando lo necesitaba (Carlos, Ivonne, Michel, Joaquín, Nestor y Mireya).

A todos los nefastos por su amistad.

A mis compañeros y personal administrativo, y académico del laboratorio de Metalurgia por todos los momentos que pasamos juntos.

A Fernando, por todo su apoyo brindado durante el tiempo que estuvo con migo, por todo lo bueno y lo malo, por su Amor aunque todo haya cambiado.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de esta tesis.

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA SERIE DE COMPUESTOS $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Propiedades magnéticas de los materiales	4
2.1 Magnetización de los materiales	4
2.2 Curvas de susceptibilidad magnética	5
2.3 Ley Curie, Curie-Weiss	8
2.4 Momento magnético efectivo a partir de la susceptibilidad magnética	9
2.5 Reglas Russell-Saunders	10
2.6 Magnetismo en metales de transición $3d$, e iridio el grupo del lantano (metal $4d$)	12
2.6.1 Metales de transición $3d$	12
2.6.2 Itrio metal $4d$	12
2.7 Efecto del campo cristalino	
Capítulo 3: Caracterización estructural por técnicas de difracción de rayos X	15
3.1 Difracción de rayos X	15
3.2 Fenómeno de difracción Ley de Bragg	15
3.3 Intensidad y factor de estructura	17
3.3.1 Intensidad	17
3.3.2 Factor de estructura F	17
3.4 Método de Rietveld	18
3.5 Estado sólido de la materia	19
3.5.1 Redes y celdas unitarias	19
3.5.2 Simetría	20
3.5.3 Sistemas cristalinos	22
3.5.4 Índices de Miller.	
Capítulo 4: Preparación de muestras y análisis experimental	25
4.1 Preparación de los compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$	25
4.1.1 Caracterización de los productos	27
4.2 Análisis experimentales de los compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$	35
4.2.1 Análisis de difracción de rayos-X	35
4.2.2 Refinamiento de espectros de difracción por el método de Rietveld	35
4.2.3 Propiedades magnéticas	35
Capítulo 5: Resultados	36
5.1 Difracción de rayos-X	36
5.1.1 Parámetros reticulares	36
5.1.2 Coordenadas cristalográficas y patrón de difracción ajustados por el método de Rietveld	36

5.1.3 Análisis estructural	43
5.1.4 Análisis gráfico de variación de los parámetros reticulares	51
5.2 Propiedades Magnéticas	54
5.2.1 Comportamiento de las curvas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura	54
5.2.2 Susceptibilidad magnética específica vs temperatura en los compuestos	55
Capítulo 6: Discusión	60
6.1 Discusión de los resultados	60
6.1.1 Estructuras cristalinas	60
6.1.2 Propiedades magnéticas	61
Conclusiones	63
Bibliografía	65
Apéndice 1	68
Apéndice 2	70
Apéndice 3	73

CAPÍTULO I

Introducción

La asociación de un metal de transición con una tierra rara y un elemento covalente como fósforo, silicio, o germanio, en forma de óxidos, se pueden generar diversos compuestos con posibles aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo en el caso de los superconductores de alta temperatura crítica, con fórmula $AM_2Cu_3O_{7-x}$, A es la tierra rara, Cu el metal de transición y M puede ser Sr o Ba. Si el metal de transición es manganeso, entonces aparecen un gran número de nuevos materiales, en donde el Mn puede presentar varios estados de oxidación de II a VII y por lo tanto los compuestos pueden formar estructuras de poliedros con diferentes números de coordinación. En particular, se ha reportado magnetoresistencia gigante (GMR) en manganatos de tierras raras con fórmula $A_{1-x}B_xMnO_3$, (donde A = tierra rara, B = cation divalente y Mn como metal de transición). Aparentemente, a juzgar por las propiedades observadas en los manganatos de tierras raras, parece que la presencia del manganeso es importante en este sistema para que se presente esta propiedad.¹ Estos manganatos de tierras raras exhiben altas resistividades en estados metálicos y la presencia de iones Mn^{3+} - O - Mn^{4+} dan lugar a un comportamiento ferromagnético en estos compuestos. En el caso de $LaMnO_3$ que tiene una estructura ortorrómbica debida a la distorsión Jahn-Teller, la sustitución de La por un ion divalente da lugar al ion Mn^{4+} , y se ha reportado que el material presenta ferromagnetismo.² Otro tipo de compuestos que involucra al manganeso son los compuestos en el sistema A-Mn-Si/Ge-O donde se tienen los oxo-compuestos $La_4Mn_3Si_4O_{22}$ y $PrMnOGeO_4$. Estas dos fases presentan cadenas o laminas infinitas de octaedros de MnO_6 . El comportamiento magnético de estos materiales es consecuencia del hecho de que bajo ciertas circunstancias algunos átomos e iones se comportan como dipolos magnéticos elementales cuya orientación relativa se ve influida por un campo magnético externo. En algunos de estos materiales su respuesta magnética depende de la magnitud de las interacciones entre los iones magnéticos.

En la familia del hierro se ha encontrado que en compuestos del tipo $FcAGe_2O_7$ (A = tierra rara, La, Y, In y Sc) se generan tres tipos de estructuras cristalinas con simetrías monoclinicas según el tamaño del ion A; el tipo I para A = La, Pr Nd y Gd;^(3,4) el tipo II para A = Tb-Yb e Y;⁽⁵⁻⁷⁾ y el tipo III para A = In y Sc.⁸ Los tres tipos estructurales han sido determinados con precisión, y sólo entre los dos últimos es posible encontrar una estrecha similitud. Por otro lado, se han observado transiciones antiferromagnéticas alrededor de 2K en el tipo I y de 42K en el tipo II, con el ion Fe^{3+} en configuración de bajo y alto espin respectivamente. Para el caso de A = La, y los compuestos del tercer tipo estructural no se han encontrado evidencias de transiciones magnéticas. En los dos primeros tipos estructurales se tienen iones magnéticos de metal de transición (Fe) y tierra rara (A) coexistiendo, siendo de particular interés el segundo tipo estructural, que presenta una estructura laminar. En el antiferromagnetismo que se presenta en este caso, el arreglo de espines forma una red bidimensional (por el carácter laminar de la estructura) que luego se acopla a las otras redes bidimensionales para formar el arreglo de espines en tres dimensiones. En este tipo de compuestos se ha reportado un comportamiento antiferromagnético a temperaturas bajas.^(6,7)

Debido a que los sistemas magnéticos bidimensionales resultan muy interesantes de estudiar porque es mas fácil abordar el problema teórico de una red de dos dimensiones, y porque en el caso del segundo tipo estructural de los compuestos laminares con fórmula $FcAGe_2O_7$ es

posible tener interacciones $d-f$, $f-f$ al tener coexistiendo el metal de transición Fe con elementos de tierras raras ($A = \text{Tb}-\text{Yb}$) e Y; entonces, en el presente trabajo, se contempló llevar a cabo el estudio de la relación estructura cristalina y propiedades magnéticas de compuestos con fórmula química $Y_w\text{In}_{w-1}\text{FeGe}_2\text{O}_7$, en donde $w = 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$. Se partió de la suposición de que los compuestos que se formarían poseerían una estructura laminar, y que se tendría la coexistencia de dos iones magnéticos (Fe e Y) dando lugar a interacciones $d-d$ que se modularían introduciendo en la estructura laminar diferentes concentraciones de un átomo no magnético (In). De esta manera, el presente trabajo trata sobre la síntesis y estudio estructural de la serie de compuestos $Y_w\text{In}_{w-1}\text{FeGe}_2\text{O}_7$, con $w = 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$.

En el siguiente capítulo, se tratan algunos aspectos sobre las propiedades magnéticas de los iones involucrados así como de los materiales en general. En el capítulo 3 se presentan algunos conocimientos básicos de cristalografía necesarios para el entendimiento de los cambios estructurales presentes en los compuestos y el método de preparación de las muestras de esta serie de compuestos se presenta en el capítulo 4.

En el capítulo 5 se presentan los resultados tanto cristalográficos como de las propiedades magnéticas, en el capítulo 6 se aborda la discusión de los resultados cristalográficos así como las curvas de susceptibilidad y los datos obtenidos de las mismas, por último se presentan las conclusiones.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es realizar la síntesis por reacción en estado sólido de los germanatos con fórmula estequiométrica $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$ ($w = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.90, 1$). Esta síntesis se realizara con la intención de examinar los cambios estructurales y las propiedades magnéticas asociadas, debido a la sustitución de un átomo de itrio por uno indio, considerando la estequiometría anteriormente citada. La caracterización estructural se llevará a cabo mediante el método de Rietveld aplicado a datos de difracción de rayos X de polvos policristalinos. Las propiedades magnéticas se estudiarán a través de la medición de curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, con el fin de observar los cambios en dichas propiedades y determinar el tipo de comportamiento que siguen de acuerdo con las características especificadas de cada una de las curvas de susceptibilidad magnética.

CAPÍTULO 2

Propiedades magnéticas de los materiales

2.1 Magnetización de los materiales

Cuando se coloca un material en un campo magnético externo, H produce líneas de fuerza que penetran el medio en el cual se aplica el campo. En el vacío, el campo magnético, H , y la inducción magnética B se relacionan a través de la permeabilidad magnética del vacío, μ_0 de la siguiente forma:⁹

$$B = \mu_0 H \quad (2.1)$$

Sin embargo, si el material magnético se coloca en un campo H , el material responde orientando los momentos magnéticos de sus átomos, dando lugar al llamado vector de magnetización M (momento magnético por unidad de volumen del material). La ecuación que relaciona la inducción magnética B , el campo magnético aplicado H , y la magnetización M es:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.2)$$

M es la magnetización total inducida en el material, y es proporcional al campo magnético aplicado. Las unidades de H y M son los *Oersteds*, y la B en *gauss*¹⁰. Para materiales isotrópicos, en los cuales el vector de magnetización M es colineal al vector de campo magnético H , existe una relación lineal entre M y H . Esta relación está dada en términos de la susceptibilidad magnética por unidad de volumen κ (adimensional) como

$$\kappa = M/H \quad (2.3)$$

En general es mejor definir la susceptibilidad magnética en relación al peso en lugar de hacerlo en base al volumen; para ello se usa la siguiente relación:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad [cm^3 / g] \quad \chi_M = \chi \times w \quad [cm^3 / mol] \quad (2.4)$$

χ es la susceptibilidad específica y χ_M es la susceptibilidad molar (o atómica); ρ es la densidad del material y w es el peso molecular, el peso atómico o el peso fórmula.¹¹

La susceptibilidad magnética es una medida importante para determinar las características magnéticas de los materiales. Estos se pueden clasificar por la manera en que interactúan con los campos magnéticos y por los valores determinados de χ . Según sea el tipo de material los diferentes comportamientos magnético se describen en la tabla 2.1.¹⁰

Tabla 2.1
Tipos de comportamiento magnético

Tipo	Signo de χ_M	Magnitud* de χ_M (unidades cgs)	Dependencia de χ_M con H	Origen
Diamagnetismo	-	$1 - 500 \times 10^{-6}$	Independiente	Carga del electrón
Paramagnetismo	+	$0 - 10^{-2}$	Independiente	Movimiento de espín y orbital de los electrones en átomos individuales
Ferromagnetismo	+	$10^2 - 10^6$	Dependiente	Interacción cooperativa entre los momentos magnéticos de átomos individuales
Antiferromagnetismo	+	$0 - 10^{-2}$	Puede ser dependiente	

* Suponiendo pesos moleculares o iónicos entre más o menos de 50 a 1000; χ_M es la susceptibilidad por mol de sustancia. (Tomado de la ref. 13)

2.2 Curvas de susceptibilidad magnética y propiedades magnéticas

Cuando se obtiene una curva de susceptibilidad magnética versus temperatura absoluta de una sustancia dada, en general se obtiene alguna de las curvas mostradas en la figura (2.1).¹² En el eje Y se representa la susceptibilidad específica, que normalmente se expresa en términos de unidades electromagnéticas; (electromagnetic units, emu) para la magnetización en el sistema CGS, de manera que las unidades de χ (ec. 2.4) son $emu/(g \cdot Oe)$, o bien cm^3/g . En el eje X se representa la temperatura en escala absoluta (grados Kelvin). Cuando la sustancia es diamagnética la susceptibilidad no depende de la temperatura y ésta mantiene un valor constante y muy pequeño (del orden de -1×10^{-6}); éste caso no está representado en la figura (2.1) El diamagnetismo puede explicarse adecuadamente mediante la *ley de Lenz* según la cual, los momentos magnéticos inducidos en los átomos se oponen al campo magnético aplicado (como esto es válido en todos los átomos, todas las sustancias presentan un efecto diamagnético). Este efecto es notable principalmente en materiales cuyos átomos tienen sus capas electrónicas cerradas, es decir, materiales en los cuales los átomos no tienen un momento magnético resultante debido a que los espines y los movimientos orbitales de los electrones se compensan exactamente de modo que cualquier átomo determinado no tiene un momento magnético neto.¹⁰

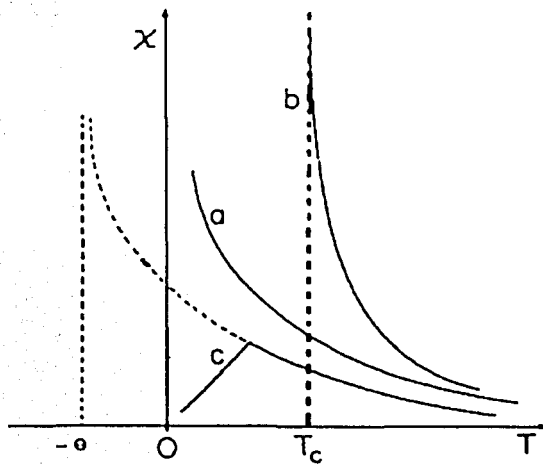


Figura 2.1 Curvas de magnetización de sustancias paramagnéticas en función de la temperatura. (Tomado de la ref. 12)

La curva (a) es una hipérbola que sigue la ley de Curie y es el caso típico de las sustancias paramagnéticas. En el caso del paramagnetismo, los momentos magnéticos permanentes de los átomos tratan de alinearse en dirección del campo y el efecto es relativamente débil, aunque domina sobre el efecto diamagnético (que siempre está presente en las sustancias). Por tanto el paramagnetismo es dependiente de la temperatura puesto que las agitaciones térmicas impiden la orientación de los dipolos magnéticos.

A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética es del orden de 1000×10^{-6} , es decir lo suficientemente grande (1000 veces) para enmascarar el efecto diamagnético¹⁰. El paramagnetismo se manifiesta en átomos, moléculas e iones que tienen electrones no apareados. Los iones de los metales de transición con electrones no apareados en los orbitales *d* y los iones de transición con electrones no apareados en los orbitales *f* son paramagnéticos.¹¹

A diferencia de las sustancias paramagnéticas, existe el caso en que los momentos magnéticos (debidos al movimiento orbital o espín de los electrones desapareados) pueden interactuar entre sí formando una estructura magnética. En el caso del *ferromagnetismo*, el acoplamiento ocurre al pasar por debajo de una temperatura característica T_c llamada *temperatura de Curie*. El alineamiento de los momentos magnéticos acoplados en un solo sentido ocurre dentro de dominios, siendo éstos los que se orientan al campo aplicado, además de que seguir orientados

al quitar el campo. Los materiales ferromagnéticos dependen tanto del campo aplicado como de la temperatura y son los más importantes por sus diversas aplicaciones. El magnetismo que presentan estos sólidos es debido a los electrones de las capas parcialmente llenas de los átomos. Un magnetismo fuerte como el que muestran los materiales ferro-y ferrimagnéticos, aparece sólo en aquellos casos en que la red cristalina de una sustancia incluye átomos con capas internas parcialmente llenas.¹⁰

La curva (b) muestra el comportamiento típico de una muestra ferromagnética: por arriba de la temperatura de Curie-cuando no hay acoplamiento ni ordenamiento- el material se comporta como paramagnético describiendo una hipérbola con asíntota en $T = T_c$. La fórmula adecuada para describir ese paramagnetismo se describirá en los siguientes apartados de este capítulo.

A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética es positiva (los momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo) y bastante grande: del orden de 10^2 . Por debajo de la temperatura de Curie T_c el material está ordenado ferromagnéticamente y no hay una fórmula para describir el comportamiento de la susceptibilidad; la curva que salga a continuación de la curva (b) para $T < T_c$ va a depender del campo aplicado y de la muestra.¹¹

La curva (c) muestra el comportamiento típico de una sustancia antiferromagnética. Cuando las temperaturas son "altas" la curva de la susceptibilidad puede describirse mediante una hipérbola, sólo que con una asíntota en $T = -\theta$ con $\theta =$ temperatura paramagnética. Al ir bajando la temperatura y pasar por una temperatura característica T_N (temperatura de Néel) se presenta un tipo de acoplamiento entre los momentos magnéticos distintos del caso ferromagnético: los vectores de momentos magnéticos se ordenan de tal manera que quedan antiparalelos vecino a vecino. El orden antiferromagnético también se presenta por dominios, y esto tiene como consecuencia que, de una situación en la que todos los momentos se alineaban en dirección del campo haciendo aumentar la magnetización -y por lo tanto χ - (cuando $T > T_N$); al pasar por debajo de T_N de repente aparecen dominios que, al irse ordenando más fuertemente a temperatura decreciente, la magnetización gradualmente empieza a disminuir - al igual que la susceptibilidad χ -. En $T = T_N$ hay por lo tanto un máximo en la curva de susceptibilidad. Cuando $T > T_N$ el comportamiento es paramagnético con una asíntota en $T = -\theta$ y la ecuación para la susceptibilidad se describirá en el siguiente apartado de este capítulo.

A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética de un antiferromagnético, es positiva y muy pequeña, entre 10^{-5} y 10^{-3} . Hay una atracción muy débil por parte del campo externo. Hay un caso especial de antiferromagnetismo que se caracteriza por temperaturas de Néel muy bajas y una fuerte dependencia con el campo aplicado. La susceptibilidad a temperatura ambiente que se observa es del orden de 10^{-5} .⁽¹⁴⁾

Una manera de representar las propiedades magnéticas de los materiales es a través de las curvas de los recíprocos de la susceptibilidad específica versus temperatura. En la figura (2.2) se muestran las curvas de los recíprocos de χ en función de la temperatura para los casos de (a) una sustancia ferromagnética, y (b) una sustancia antiferromagnética

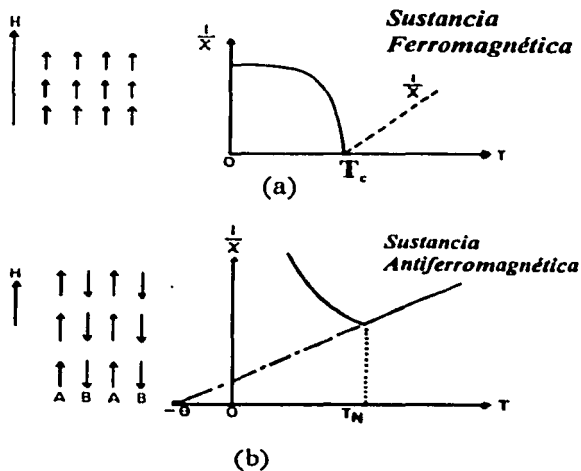


Figura 2.2 Curvas del recíproco de χ en función de la temperatura para los casos de (a) una sustancia ferromagnética, y (b) un sustancia antiferromagnética (Tomado de la ref. 11)

Con estas curvas se facilita establecer los valores de las asíntotas ($T = T_c$ para el caso ferromagnético, y $T = -\theta$ para el caso antiferromagnético) Los valores de T_c y θ están relacionados con la fuerza de interacción entre los momentos magnéticos que se acoplan. El hecho de que el acoplamiento sea ferromagnético o antiferromagnético depende de si la asíntota es positiva o negativa respectivamente; lo cual facilita la caracterización del tipo de magnetismo presente en la sustancia

2.3 Ley de Curie, Ley de Curie-Weiss

La ley de Curie establece que la magnetización M de una sustancia paramagnética es proporcional al campo aplicado H e inversamente proporcional a la temperatura absoluta T , es decir

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética específica, C es una constante conocida como constante de Curie y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.^(9,15)

Por encima de la temperatura de Curie el material es paramagnético. Si consideramos que experimentalmente para un material ferromagnético típicamente se registra una curva como la (b) mostrada en la figura 2.2, resulta que una fórmula adecuada para describir el paramagnetismo (arriba de la temperatura de Curie) también es una hipérbola, sólo que en lugar de tener una asíntota en $T = 0$ esta se ubica en $T = T_c$ (la temperatura de Curie); La fórmula para la susceptibilidad para $T > T_c$ es entonces

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.6)$$

Esta ley constituye lo que se llama como *Ley Curie-Wiess*.

Esta ley es válida a temperaturas mayores que la de transición ferromagnética. Por debajo de ésta, la susceptibilidad es función del campo aplicado, y por tanto no se puede expresar por una función de estado del tipo de la paramagnética.

A su vez en el caso de los materiales antiferromagnéticos se tiene una ecuación análoga

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.7)$$

En donde C es la constante de Curie y θ es la constante de Wiess (o temperatura paramagnética). También se conoce como ley de Curie-Weiss, pero con un cambio en el signo en la asíntota de la hipérbola.¹⁵

2.4 Momento magnético efectivo a partir de la susceptibilidad magnética

Las propiedades magnéticas de los materiales a menudo se expresan en términos del momento magnético, puesto que este es una propiedad que puede relacionarse directamente con el número de electrones no apareados. En la ley de Curie, la dependencia respecto a la temperatura es el resultado de movimientos térmicos que hacen que los momentos magnéticos atómicos se orienten aleatoriamente.¹⁶ La constante C contiene la información sobre el valor de la magnitud de los momentos magnéticos de los átomos que constituyen el material.

El momento magnético de un átomo se suele expresar en términos de magnetones de Bohr, que se abrevia como MB o μ_B . Un magnetón de Bohr está dado por la expresión:

$$\mu_B = eh / 4\pi m_0 c \quad (\text{en unidades de cgs}) = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1} \quad (2.8)$$

Donde e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, m_0 es la masa del electrón en reposo y c la velocidad de la luz en el vacío.¹⁰

Si consideramos las ecuaciones (2.4 y 2.5) para la susceptibilidad magnética y si el material obedece la ley de Curie entonces la susceptibilidad magnética específica estará dada por

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{w k T} \quad (2.9)$$

donde $N/\rho = N_A/w$ con N_A el número de Avogadro y w el peso molecular (peso fórmula) de la sustancia. N es el número de átomos con momento magnético μ por unidad de volumen.

Para el caso antiferromagnético (cc. 2.7) Van Vleck¹⁴ estableció explícitamente la constante C de manera análoga a la ecuación (2.9) para calcular la susceptibilidad magnética específica, que resulta ser

$$\chi = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3w k (T + \theta)} \quad (2.10)$$

donde μ_{eff} es el momento magnético efectivo de la muestra

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\left(\frac{3k}{N_A \mu_B^2} \right)} \sqrt{\chi w (T + \theta)} \mu_B \quad (2.11)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi w (T + \theta)} \mu_B \quad (2.12)$$

En la ecuación (2.12), las unidades de χ son $emu/g \cdot Oe$, w es el peso molecular (o peso fórmula) de la sustancia (en g/mol); T y θ están definidas en la escala de temperatura absoluta (K), y μ_B indica que el resultado queda en unidades de magnetones de Bohr.¹¹

2.5 Reglas Russell-Saunders

El momento magnético μ es una consecuencia del momento angular de electrones no apareados. Los electrones poseen tanto espín como momento angular orbital en los elementos de transición. La contribución del momento angular se representa en gran medida como consecuencia de la desaparición de la degeneración quintuplete de los orbitales $3d$.¹³ En los materiales que contienen estos átomos, el momento magnético es con frecuencia cercano al que se predice sólo para el momento angular del espín. En los materiales que contienen iones metálicos más pesados, la interacción del espín y los momentos angulares orbitales es más fuerte. En el caso de los lantánidos, el momento magnético depende del momento angular

total de los electrones, \mathbf{J} , no sólo ni principalmente del momento angular de espín. El momento angular total, \mathbf{J} , es la suma vectorial de los momentos angulares orbitales, \mathbf{L} , y del espín, \mathbf{S} .⁷

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.13)$$

Si J es el número cuántico del momento angular electrónico total, el momento magnético vendrá dado por:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (2.14)$$

La relación entre el momento angular y el momento magnético depende de las proporciones relativas de momentos angular orbital y de espín. Esta información está contenida en el factor g del desdoblamiento de Landé, que se define por

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.15)$$

El momento magnético de espín del electrón tiene una relación diferente con el momento magnético angular de espín; es aproximadamente el doble. Esto se puede expresar diciendo que el factor g para el movimiento orbital del electrón es 1 y para el espín del electrón es 2.⁹

Estado Russell-Saunders

El estado fundamental de un átomo o ion se determina combinando los números cuánticos de los electrones individuales de acuerdo con un conjunto de instrucciones conocidas como reglas de Hund. Estas proporcionan un número cuántico compuesto J .¹⁷ Las reglas que resultan de la consideración de las energías de los mecanismos de acoplamiento por orden decrecientes (espín-espín, órbita-órbita, espín total-órbita total), son las siguientes:

- (1) Los espines de los electrones se distribuyen de tal manera que exista el mayor número posible de espines paralelos sin que se viole el principio de Pauli (es decir, sólo dos electrones para cada valor de m). Haciendo $s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$ para cada electrón, según la dirección de su espín, se calcula $\sum s$. A esta suma se la designa por S , el momento angular de espín combinado.
- (2) Los electrones con espines asignados de acuerdo con (1) se distribuyen entre los valores posibles de m de manera que $\sum m$ sea máxima. A esta suma se la denota por L , el momento angular orbital combinado.
- (3) Los estados del átomo o ion están caracterizados por un número cuántico J que toma valores enteros desde $L - S$ hasta $L + S$. El estado fundamental, que es el único que trataremos, viene dado por $J = L - S$ para una capa que está a menos de la mitad y por $J = L + S$ para una capa que está llena a más de la mitad.^(18,19)

2.6 Magnetismo en metales de transición 3d, e itrio en el grupo del lantano (metal 4d)

2.6.1 Metales de transición 3d

Este es el "grupo del Fe" y está constituido por los elementos Sc, Ti y V (paramagnéticos); Cr y Mn (antiferromagnéticos); y Fe, Co y Ni (ferromagnéticos). De acuerdo con la idea de que el magnetismo en sólidos, es responsabilidad de los electrones de las capas interiores parcialmente llenas de los átomos; en este grupo esa capa corresponde a la 3d.^(11,20) Las configuraciones electrónicas de los elementos 3d de este grupo se representan a continuación a partir de la configuración del argón $Ne3s^2 3p^6$.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Paramagnéticos			Antiferromagnéticos		Ferromagnéticos		

2.6.2 Itrio (metal 4d)

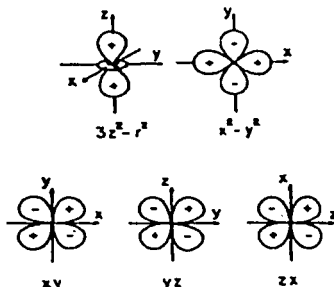
El itrio pertenece al grupo del paladio junto con Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, y Rh; que son todos paramagnéticos, inclusive el itrio (la susceptibilidad específica χ a temperatura ambiente de $2.7 \times 10^{-5} m^3/Kg = 2.15 \times 10^{-6} emu/g$); Aunque en muchos trabajos se indica que es "diamagnético". La configuración electrónica del itrio es (Kr) $4d^1 5s^2$ y es un átomo muy complicado: en el *granate YIG* ($Y_3 Fe_5 O_{12}$) su momento magnético es en gran parte contribución del momento *orbital* de los electrones. Esta contribución orbital es *opuesta* a la del espín y además es mayor; de modo que al acoplarse los espines del itrio antiferromagnéticamente con los de Fe, el efecto es que el momento magnético *total* del itrio es paralelo al del Fe, dando como resultado que el material sea un compuesto ferrimagnético normal.²¹

2.7 EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO

Los orbitales "d" son direccionales. En un ion aislado todos ellos tienen la misma energía, pero si éste se encuentra formado parte de una estructura, las cortezas electrónicas de los aniones que le rodean, interfieren con los electrones de los orbitales "d" del elemento de transición. La energía de estos orbitales es superior para aquellos que se encuentran dirigidos hacia los aniones (debido a la repulsión electrostática) que para aquellos que resultan intercalados entre ellos.²²

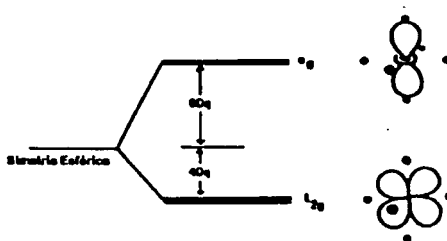
Las propiedades magnéticas de un ion de transición dependen, en primer lugar, del número de electrones d . La simetría de la distribución electrónica de la capa d está representada por cinco funciones angulares: $d_z^2, d_x^2-y^2, d_{xy}, d_{xz}$ y d_{yz} .

Figura 2.3
Las cinco funciones de distribución angulares en los orbitales $3d$



(Tomado de la ref. 11)

Figura 2.4
Efecto del campo cristalino en un octaedro



En el ion libre, a todos los orbitales les corresponde una misma energía. Pero cuando el ion forma parte de un cristal, en muchos casos, debido a la coordinación con los átomos vecinos se pueden presentar varias situaciones. Generalmente los metales de transición se representan en coordinación octaédrica (y por tanto el ion posee simetría cúbica). El efecto del campo creado por los iones de signo opuesto colocados en los vértices del octaedro (figura 2.4) es de desdoblar la energía de los orbitales en dos (efecto Stark): un nivel con una energía adicional $6Dq$ doblemente degenerado con d_z^2 y $d_x^2-y^2$; y el otro nivel con una energía adicional en $4Dq$ con d_{xy}, d_{xz} , y d_{yz} .²³ La distorsión del octaedro hace bajar la simetría del ion. En este caso el octaedro está distorsionado de diferente manera a lo largo de dos ejes perpendiculares entre sí.

El desdoblamiento de la energía de la capa d por efecto del campo del cristal origina cambios en la distribución electrónica de los electrones en los orbitales d dependiendo de las diferencias de energía entre los mismos. Si esas diferencias de energía son muy grandes, los electrones quedaran apareados en los orbitales con menor energía²³. En el caso del Fe^{3+} el efecto de un campo cristalino fuerte o débil, da origen a dos configuraciones: una de bajo espín y otra de alto espín respectivamente (está última corresponde a la configuración del ion libre).

El campo cristalino es uno de los primeros efectos que se toman en cuenta cuando un átomo magnético se encuentra en un cristal. En los materiales que son paramagnéticos y diamagnéticos, ésta es una buena aproximación: los campos magnéticos inducidos por un

campo aplicado son generalmente tan débiles, que no resulta necesario considerar el efecto de los campos magnéticos adicionales producidos por los momentos magnéticos de los otros átomos del mismo cristal²¹. En los materiales que son ferromagnéticos y antiferromagnéticos, los momentos inducidos por el campo aplicado son tan fuertes, que frecuentemente son los efectos dominantes que dan origen a los campos observados. A la interacción entre los espines de los átomos magnéticos se le llama interacción de intercambio²¹ (o interacción directa: por ejemplo en una aleación de Sm y Co, la interacción entre Sm y Co).

CAPÍTULO 3

Caracterización estructural por técnicas de difracción de rayos X

3.1 Difracción de rayos X

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal (radiación de frenado o *Bremstrahlung*). También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos (rayos X característicos). De acuerdo con su longitud de onda, los rayos X se pueden ubicar en el intervalo de aproximadamente 10^{-3} a 100Å , aunque para fines experimentales en difracción de rayos X, 0.5 a 2.5Å es adecuado.

Se producen rayos X al bombardear con electrones de alta energía un sólido metálico. Cuando los electrones penetran el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda. Ésta radiación es continua y sobre este continuo aparecen sobrepuestos unos cuantos picos agudos de alta densidad. Estos picos tienen origen en la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: en una colisión se expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de la energía como un fotón de rayos X. Estos rayos se llaman "característicos" porque su energía y longitud de onda, dependen del elemento que los origina. Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X: el continuo y el característico. El espectro continuo se denomina así porque su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda. El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el arreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones de las órbitas más internas, ha sido expulsado.

3.2 Fenómeno de difracción Ley de Bragg

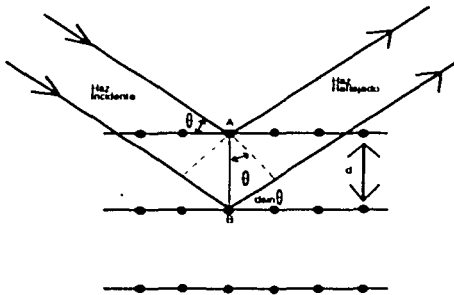
En general, la difracción es un fenómeno que se presenta cuando las ondas (de cualquier tipo) de un haz incidente interfieren entre sí después de haber sido dispersadas por un arreglo de objetos (moléculas y/o átomos) que se encuentran a su paso y que presentan un arreglo periódico tridimensional. Esto es, la onda viaja en el medio, y al encontrarse con un obstáculo, la onda se dispersa en distintas direcciones, posteriormente a la dispersión por los obstáculos, las ondas interfieren.²⁵

Para que ocurra la dispersión, la longitud de onda del haz incidente debe de ser del orden del tamaño de los objetos (molécula y/o átomos) que van a dispersar la radiación.

La difracción es entonces un fenómeno donde se presentan de manera conjunta los fenómenos de dispersión e interferencia, dando lugar a un diagrama de interferencia (o patrón de difracción) muy bien definido cuando el arreglo de objetos dispersores es periódico en 3 dimensiones.

La interferencia constructiva de estas ondas se expresa matemáticamente por medio de la ley de Bragg.

Figura 3.1
Fenómeno de difracción de rayos X



Esta figura representa el fenómeno de difracción y las reflexiones a ángulos específicos de 2θ . El valor de 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el haz detectado. (Tomado de la ref. 26)

En la figura (3.1) se pueden observar dos haces que inciden en dos centros dispersores distintos (A y B), entonces tenemos que el dispersado por B lleva un recorrido extra definido en la figura 3.1 por el doble de $d \text{ sen } \theta$. Para que los dos haces estén en fase, se requiere que el recorrido extra del haz dispersado en B, sea igual a un número entero (n) de longitudes de onda (λ). Esta es justamente la condición de Bragg. La obtención de esta fórmula es a través de una construcción geométrica, en la cual se obtiene:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

donde n = número entero, d = distancia interplanar, θ = ángulo de Bragg y λ = longitud de onda de los rayos X incidentes. Esta ecuación es fundamental para su aplicación en el estudio de monocristales o polvo policristalino.

La técnica de difracción de rayos X empleada en este trabajo fue la del método de polvos, donde, a diferencia de los materiales en forma de monocristal, tenemos muchos cristalitas, es decir, polvo policristalino. Este material, al colocarlo en un porta muestra, idealmente queda arreglado al azar. De manera que el haz de rayos X llegue a la muestra incidiendo en todas las

disposiciones de las caras de los cristalitas. En muchos casos, es posible obtener de esta manera la suficiente información para determinar la estructura cristalina de la muestra de interés. Esta técnica ofrece la ventaja de que se pueden analizar muestras que no son monocristales. .

3.3 Intensidad y Factor de estructura

3.3.1 Intensidad difractada

La intensidad relativa de los máximos de difracción de rayos X depende de la densidad electrónica del material interés, y de varios factores geométricos y físicos. La ecuación para el cálculo de la intensidad integrada o sea el área relativa bajo la curva de la intensidad vs. 2θ -en el caso del método de polvos la expresión es la siguiente:

$$I = |F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (3.2)$$

donde:

I = Intensidad integrada relativa

F = Factor de estructura

P = Factor de multiplicidad

θ = Angulo de Bragg

Los términos trigonométricos entre paréntesis corresponden al factor de Lorentz y polarización, LP .

Para un espécimen dado y bajo iguales condiciones instrumentales, es posible realizar el cálculo de las intensidades de los picos de un patrón de difracción particular.²⁴

3.3.2 Factor de estructura F

El factor de estructura F especifica la amplitud de la onda difractada en la reflexión hkl , debida a la contribución de todos los átomos contenidos en la celda unidad. Se le designa con el símbolo $F(hkl)$, queriendo indicar que tiene un valor particular para cada plano con índices hkl (o punto en el espacio recíproco hkl). Más adelante en este capítulo se explicará ampliamente la notación en términos de los índices hkl de un plano definido en la red cristalina.²⁴

El factor de estructura, F es, en general, una función que depende del número y de las clases de átomos presentes además de sus posiciones en la celda unitaria para dispersar la radiación. La intensidad de una reflexión hkl es proporcional al cuadrado del factor de estructura F , donde:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.3)$$

Donde x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias, del j -ésimo átomo en la celda unitaria. La sumatoria es sobre los átomos de la celda unitaria (N = total de átomos en la celda). Bajo un haz de rayos X, un átomo dispersa los rayos X en proporción directa con el número de electrones (Z) que contenga; pero la amplitud dispersada irá disminuyendo gradualmente con el ángulo de Bragg.

3.4 Método de Rietveld

El método de Rietveld es un método de ajuste por el método de mínimos cuadrados de un patrón de difracción calculado con un patrón de difracción obtenido experimentalmente. El método fue propuesto originalmente por Rietveld para datos de difracción de neutrones, y posteriormente se implementó con mucho éxito en el análisis de datos de difracción de rayos X.²⁷ El ajuste por mínimos cuadrados usados en la metodología Rietveld se basa en la minimización de la siguiente expresión:

$$S = \sum_{i=1}^n w (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (3.4)$$

donde y_i^{obs} son las cuentas graficadas en el eje vertical del patrón de difracción obtenido experimentalmente en función del ángulo 2θ , n es el número de puntos del patrón de difracción y y_i^{calc} es el valor calculado de ese mismo número de cuentas, en función de 2θ de acuerdo con la siguiente fórmula

$$y_i^{calc} = S \sum_{hkl} m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + B_i \quad (3.5)$$

donde S es el factor de escala, m_{hkl} el factor de multiplicidad de los planos hkl , LP_{hkl} el factor de Lorentz y polarización, F_{hkl} el factor de estructura, Ω la función que describe los contornos de las reflexiones y B_i es el término que describe el fondo del patrón de difracción (generalmente un polinomio de quinto grado). El método de Rietveld original incluye el ajuste de parámetros estructurales de un modelo propuesto como son: coordenadas cristalográficas, factor de temperatura y factores de ocupación.

El orden que se sigue para efectuar el refinamiento de los parámetros estructurales es:

1. Cero del goniómetro
2. Factor de escala

3. Parámetros reticulares
4. Tres primeros coeficientes de fondo
5. Coordenadas cristalográficas. Generalmente se empieza con los átomos más pesados, dejando al último los átomos ligeros.
6. Parámetros de los momentos magnéticos (en el caso de estructuras magnéticas)
7. Factores de temperatura isotrópicos
8. Factores de temperatura anisotrópicos. Si se refinan estos parámetros, los factores de temperatura isotrópicos correspondientes se dejan en cero
9. Factores de ocupación. No se refinan si la fase es estequiométrica y no es una aleación o solución sólida (las concentraciones –en partes por millon- no se pueden detectar mediante el ajuste de los factores de ocupación)
10. Parámetros de semianchura de pico.¹¹

3.5 Estado sólido de la materia

El estado sólido de la materia es aquel en el que los átomos están fuertemente unidos entre sí y se mantienen en posiciones estadísticamente fijas por medio de las fuerzas de origen electromagnético. Tradicionalmente los sólidos se han clasificado de acuerdo al orden interno de sus átomos en: sólidos *cristalinos* y sólidos *amorfos*.²⁶

Los sólidos amorfos son aquellos en los que el conglomerado de agregados atómicos no poseen orden como la palabra misma lo indica, ya que amorfo significa sin forma. Los sólidos cristalinos, por el contrario, se caracterizan por la simetría traslacional periódica tridimensional de un motivo atómico o molecular, esto es, poseen un orden²⁶.

Otra diferencia entre la materia cristalina y amorfa es el alcance del orden. Toda la materia posee un orden a nivel atómico que no va más allá de 10 Angstroms, a lo que se le llama de corto alcance; sin embargo, en los cristales, el ordenamiento de las moléculas en el patrón de repetición es por lo menos de 150 Angstroms, se dice entonces que existe un orden de largo alcance.

El estado cristalino de los sólidos se puede pensar como una agregación tridimensional de átomos obtenible en su totalidad por operaciones de simetría aplicada a un modulo mínimo o motivo de tal agregación atómica. Cuando esta periodicidad traslacional se conserva en toda la extensión del sólido, se dice que el sólido además de ser un cristal, es un monocristal; en cambio cuando tal periodicidad se interrumpe en ciertas fronteras (llamadas fronteras de grano) se dice que el sólido cristalino es un policristal²⁶.

3.5.1 Redes cristalinas y Celdas unitaria

Una red es, en teoría, de extensión infinita y se representa por una serie de puntos separados entre sí por unas distancias idénticas a las traslaciones. Estos puntos se denominan puntos de red.

Si se considera que un cristal está formado por arreglos idénticos de partículas que se repiten a distancias regulares en una distribución tridimensional, la celda unidad de una red tridimensional es un paralelepípedo definido por tres aristas, a , b y c , y tres ángulos, α , β y γ que representan las distancias periódicas de repetición en 3 dimensiones con los ángulos respectivos entre esas aristas (figura 3.2). Si cada arreglo de partículas en la estructura de un cristal, se representa con un punto, elegido de tal forma que conserva todas las mismas relaciones con su entorno particular, el conjunto de puntos formará un arreglo tridimensional regular como red cristalina y los puntos como puntos de red ²⁴.

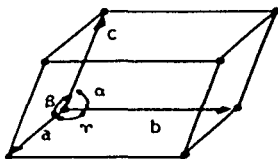


Figura 3.2. Parámetros de la celda unidad
(Tomado de la ref. 24)

3.5.2 Simetría

Se dice que un objeto o figura tiene simetría, si algún movimiento de la figura o alguna operación sobre la figura la deja en una posición de modo que se conservan todas las distancias y ángulos que se puedan trazar en la figura en su forma original (es decir, una transformación *isométrica*). No siempre la figura original se puede empalmar con su figura simétrica: por ejemplo un guante derecho y uno izquierdo se pueden colocar de tal manera que muestren una simetría a través de un espejo. Todas las distancias y ángulos que se puedan trazar en el guante derecho serán iguales al verlos en el guante izquierdo. Los guantes no se pueden empalmar uno con el otro y se pueden distinguir entre sí. El guante derecho y el guante izquierdo son figuras *enantiomorfas* entre sí.^(28,29)

Una *operación de simetría* es un movimiento geométrico que, aplicado sobre un objeto cualquiera, conduce a una configuración simétrica a la inicial. Las operaciones de simetría en Cristalografía se realizan tomando como referencia un punto, una línea o un plano, los cuales se les llama *elementos de simetría*, que son entidades geométricas.²⁹

Las operaciones de simetría son:

Simetría de rotación: A una rotación de $360^\circ/n$ se le da en símbolo de C_n , de Schoenflies o n en la notación internacional (o de Hermann-Mauguin).³⁰

Planos especulares: Un objeto tiene simetría de espejo si, al pasar un plano imaginario por el centro de éste, cada punto del objeto a una distancia x del espejo tiene asociado otro punto idéntico a una distancia igual, pero en dirección opuesta respecto a la posición del espejo. La operación de simetría correspondiente es la reflexión sobre un plano, y comúnmente se representa por el símbolo m ^(29,30).

Identidad: Cualquier dirección en cualquier objeto es un eje C_1 , puesto que una rotación de 360° restablece sencillamente la orientación original. Esta operación de simetría se llama identidad y se representa por C_1 o por I .

Centro de simetría: El elemento de simetría es un punto, y la operación de simetría consiste en la inversión alrededor de este punto. Una línea recta trazada a través del centro de inversión desde cualquier punto de la molécula se encontrará con un punto equivalente a una distancia igual más allá del centro. Si el centro de inversión está en el origen del sistema coordinado, para cualquier punto coordinado x,y,z , hay un punto idéntico de coordenadas $-x,-y,-z$.³⁰

Rotaciones impropias: Las rotaciones impropias al operar, producen el enantiomorfo del objeto (objeto derecho \rightarrow objeto izquierdo, objeto izquierdo \rightarrow objeto derecho).³¹ En el esquema de Schoenflies, un eje de rotación impropia S_n es un eje de reflexión rotatoria, y la operación es la combinación de rotación de $360^\circ/n$ seguida por una reflexión en un plano perpendicular al eje S_n . En la notación de Hermann-Mauguin, un eje de rotación impropia es un eje de inversión rotatoria. La operación aquí es una combinación de rotación de $360^\circ/n$ seguida por inversión alrededor de un punto, y el símbolo es \bar{n} . De nuevo, la operación consiste en una combinación de movimientos, y \bar{n} no implica necesariamente la existencia de un eje de rotación propia n o de un centro de inversión.³⁰

Grupos puntuales

En un grupo puntual, se tiene un conjunto de operaciones de simetría cuya ejecución deja al menos un punto inmóvil. Esto significa que la simetría puntual de un objeto, o motivo, se describe proporcionando el conjunto de aquellas transformaciones, u operaciones, que describan las simetrías poseídas por el objeto. Los elementos de simetría asociados a las operaciones de simetría del grupo coinciden en un punto. Por ello al grupo se le denomina grupo puntual.

Un conjunto de operaciones forman un grupo si existe una ley de combinación entre ellas, llamada de multiplicación, tal que se satisfacen las siguientes condiciones:

1. La ley de combinación es asociativa,
2. hay un elemento identidad en el conjunto,
3. la operación inversa de cualquier elemento es un elemento del conjunto y,
4. el producto de cualesquiera dos elementos del conjunto es un elemento del conjunto.

La ley de combinación consiste en la aplicación sucesiva de dos operaciones de simetría³⁰ por ejemplo una rotación seguida de una reflexión, etc.

Tabla 3.1 Operaciones de simetría puntual

Tipo de elemento	Descripción de la Operación	Símbolo de Schoenflies	Símbolo de Hermann Mauguin
Eje de rotación	Rotación de $360^\circ/n$ alrededor del eje (sentido antihorario)	C_1, C_2, C_3, C_4	1, 2, 3, 4
Plano especular	Reflexión a través de un plano	σ	m
Identidad	Rotación de 360° alrededor de cualquier eje Todos los objetos y figuras geométricas poseen este elemento	$E = C_1$	1
Centro de inversión (centro de simetría)	Todos los puntos se invierten a través de un centro de simetría	i	$\bar{1}$
Eje de rotación impropio (eje de roto reflexión)	Rotación de $360^\circ/n$ seguida por reflexión en un plano perpendicular al eje	S_2, S_3, S_4, S_6	
Eje de rotación impropio (eje de roto inversión)	Rotación de $360^\circ/n$ seguida por una inversión		$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Grupos espaciales

A las operaciones de simetría puntual se les agrega la operación de simetría traslacional. De esta manera surgen unas nuevas operaciones de simetría que son:

Un plano de deslizamiento: es la combinación de una reflexión más una traslación. Esta última se realiza paralela al plano de reflexión, al que se llama entonces plano de deslizamiento.

Eje helicoidal o eje tornillo: es la combinación de una rotación más traslación. Esta última se realiza paralela al eje de rotación, llamado entonces eje helicoidal. Se representa como n_m siendo n el orden de la rotación y la traslación es de una fracción de m/n del parámetro de red en la dirección del eje.³¹

3.5.3 Sistemas cristalinos

De acuerdo con la simetría del paralelepípedo que representa la celda unidad de un sólido cristalino, se conocen siete sistemas posibles para la celda unidad, (tabla 3.2) cada uno de estos sistemas está caracterizado por su simetría²⁴.

Tabla 3.2 Los siete sistemas cristalinos

Sistema	Celda unitaria	Requisitos mínimos de simetría
Triclínico		Ninguno
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	Un eje de rotación binario o un plano de simetría especular
Ortorrómico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cualquier combinación de dos ejes de rotación binarios o planos de simetría especular mutuamente perpendiculares entre sí.
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma$ $a = b = c$	Un eje de rotación ternario
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b$	Un eje de rotación senario o un eje de rotación ternario junto con un plano especular perpendicular a él.
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b$	Un eje de rotación cuaternario o un eje cuaternario impropio
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Cuatro ejes de rotación ternarios a $109^\circ 28'$ entre sí

La combinación de los siete sistemas cristalinos la adición de puntos de red en el paralelepípedo (con la adición de que la nueva red cumpla con la definición de red dada en el apartado anterior), da 14 formas de redes conocidas como redes de Bravais. Las redes de Bravais son arreglos de puntos en un volumen tal que cada punto tiene el mismo entorno.

Los símbolos de estas redes son: P = Primitiva; I = un punto de red en el centro de la celda (centrada en el cuerpo); F = puntos de red en los centros de las caras de la celda (centrada en las caras); C = puntos de red en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ (centrada en una cara C); B = puntos de red en $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (centrada en la cara B); A = puntos de red en $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (centrada en la cara A); R = puntos de red en $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ y $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ (rombohedral - trigonal).

3.5.4 Índices de Miller

Un plano paralelo a uno de los ejes cristalográficos tiene su intersección en el infinito. Para evitar la introducción del concepto de infinito y sus dificultades en el cálculo, se utilizan los recíprocos de las intersecciones, se eliminan las fracciones y los números enteros resultantes son los conocidos como "índices de Miller"; se representan con los símbolos (hkl) . Los números h, k, l , identifican la orientación del plano respecto a los ejes cristalográficos (figura 3.3). Es posible considerar al cristal como un apilamiento de planos reticulares paralelos, a una misma distancia interplanar d_{hkl} .²⁴

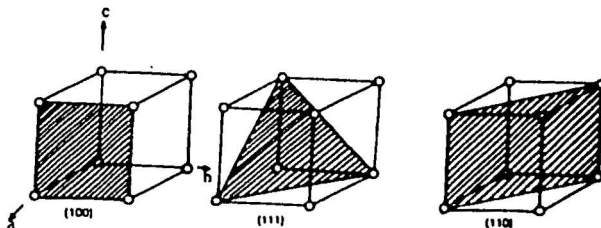


Figura 3.3 Índices de Miller
(Tomado de la ref. 24)

CAPÍTULO 4

Preparación de muestras y análisis experimentales

Todas las muestras reportadas en este trabajo fueron preparadas a partir de polvos reactantes policristalinos por métodos tradicionales de reacción en estado sólido a altas temperaturas.

4.1 Preparación de los Compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$

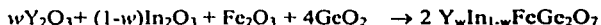
Los compuestos fueron preparados a partir de mezclar estequiometricamente Y_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , GeO_2 , la pureza, algunas propiedades físicas y químicas se reportan en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Características de los óxidos usados:

Óxidos	Pureza %	p.f. (°C)	r_i (Å)	χ_p
Y_2O_3	Aldrich 99.99	2410	Y^{3+} 0.93	1.3
In_2O_3	Alfa 99.995	850 (sublima)	In^{3+} 0.81	1.7
Fe_2O_3	Aldrich 99.99	1565	Fe^{3+} 0.64	1.8
GeO_2	CERAC 99.999	1115	Ge^{4+} 0.53	1.8

p.f punto de fusión³², r_i radios iónicos, χ_p electronegatividad de pauling³³

Se empleó la siguiente reacción balanceada:



donde w y $(1-w)$ son los coeficientes estequiométricos correspondientes a los reactivos Y_2O_3 e In_2O_3 (miembro izquierdo de la ecuación química) y están relacionados con el grado de sustitución iónica de Y por In. De esta manera un valor de $w = 0$ implica nula presencia de Y, mientras que un valor de $w = 1$ implica una presencia completa de Y. Esto significa que se asume como hipótesis que ésta es una reacción de sustitución iónica, debido a las semejanza que hay en las características de los dos los átomos: por ejemplo su radio iónico, su estado de oxidación, su número de coordinación, etc. El valor de w es adimensional y la suma de este, con $(1-w)$ nos dará siempre un valor de 1 de acuerdo con la reacción balanceada.

Para 1g de la mezcla de reactivos se calcularon las masas de los reactivos pesados. Se prepararon muestras para $w = 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$ y 1.0 (tabla 4.2).

Tabla 4.2 Masas de los reactivos pesadas (en g)
para preparar 1g de mezcla a reaccionar

w	Y ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	GcO ₂
0.25	0.0670	0.2471	0.1895	0.4964
0.50	0.1361	0.1673	0.1925	0.5042
0.75	0.2073	0.0850	0.1955	0.5122
0.90	0.2512	0.0343	0.1974	0.5171
1.00	0.2809	--	0.1986	0.5204

Técnica experimental

Para la muestra $w = 1$, YFeGc₂O₇, se pesaron 0.2809g (1.2439mmol) de Y₂O₃, 0.1986g (1.2439mmol) de Fe₂O₃ y 0.5204g (4.9758mmol) de GcO₂. En este caso, los reactivos fueron mezclados en seco en un mortero de ágata, posteriormente la mezcla se colocó en un crisol de alúmina para ser sometida a tratamiento térmico, en un horno en atmósfera abierta. Los tratamientos térmicos consistieron en calentar la muestra desde 900 a 1150 °C en etapas de 50°C, por un lapso de 5 días, en cada etapa (de 24 h), se realizaron remezclados intermedios con el objeto de homogeneizar los productos de reacción. Al final de cada etapa, el polvo de la muestra se examinó mediante difracción de rayos X.

Cuando se conoció la temperatura de reacción de $w = 1$, las muestras, con $w = 0.25, 0.50, 0.75, 0.90$, fueron sometidas directamente a tratamiento térmico a 1150°C por un lapso de 5 días con remezclados intermedios de 24hrs hasta que se observó una fase pura y completamente cristalina. Estas muestras fueron preparadas con la misma técnica experimental descrita anteriormente. La muestra $w = 1$ fue pesada después del tratamiento térmico y la masa obtenida se reporta en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Pesos de las muestras antes y después del tratamiento térmico

w	Peso del crisol + muestra antes del tratamiento (g)	Peso del crisol + muestra después del tratamiento (g)	Peso de la muestra perdida (g)	% de la muestra perdida
0 *	22.9822 *	22.953 *	0.0292 *	2.92
1	13.3149	13.2974	0.0175	1.75

* Los valores para $w = 0$ fueron tomados de la ref. 34. El compuesto esta reportado en la ref. 8

Considerando que la mayor pérdida de masa se podría tener en $w = 0$ debido a que el In_2O_3 sublima a 850°C ; con el peso de la pérdida de masa, se determinó el porcentaje mol del óxido perdido. Para preparar 1g de mezcla de reactivos, se necesitan 0.3265g (1.176 milimoles) de In_2O_3 . Como la masa que se perdió en 1 g de mezcla fue de 0.0292g, estos equivalen a 0.1052 milimoles de In_2O_3 , lo que es aproximadamente el 9% de los moles pesados de In_2O_3 . Por lo tanto el parámetro de composición para el átomo de indio estaría dado por $(1-w) \pm 0.1$ por posible sublimación.

4.1.1 Caracterización de los productos.

La muestra para $w = 1$ fue caracterizada en cada una de las etapas de los tratamientos térmicos desde 900 hasta 1150°C con difracción de rayos X. Cada etapa se examinó con el propósito de seguir la reacción y obtener una muestra completamente cristalina y libre de fases de impurezas y de los precursores. Los espectros obtenidos para la preparación de YFeGe_2O_7 ($w = 1$) a diferentes temperaturas de tratamiento térmico se muestran en la figura 4.1. La asignación de índices para la fase pura YFeGe_2O_7 fue con base a los datos de la celda unidad reportada en la ref. 6. Con fines comparativos, en la figura 4.2 se muestran los espectros que corresponden a la preparación del compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ ($w = 0$) a diferentes temperaturas de tratamiento. El patrón de difracción del compuesto final con sus d 's se muestra en la figura 4.3. Los datos y los espectros fueron tomados de la ref. 34.

Para verificar que ya no había reactivos se usaron las tarjetas PDF (ver apéndice 3), de las cuales con propósitos de identificación de fases, se consideraron las tres d correspondientes a las reflexiones más intensas de cada reactivo, y se comparó con los picos presentados en el espectro de difracción. Cuando algunos de los picos correspondían a uno de los óxidos de la mezcla de la reacción, la muestra era sometida a tratamiento térmico hasta obtener una fase cristalina y pura. Los espectros obtenidos de las muestras $w = 0.50, 0.75, 0.90$, se reportan en las figuras 4.5, 4.6, 4.7 con las d 's de la fase de interés asignadas por comparación con las d 's del compuesto YFeGe_2O_7 ($w = 1$).

El compuesto $w = 0.25$ se caracterizó con el patrón de difracción del compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (ref. 8) y el espectro obtenido se reporta en la figura 4.4

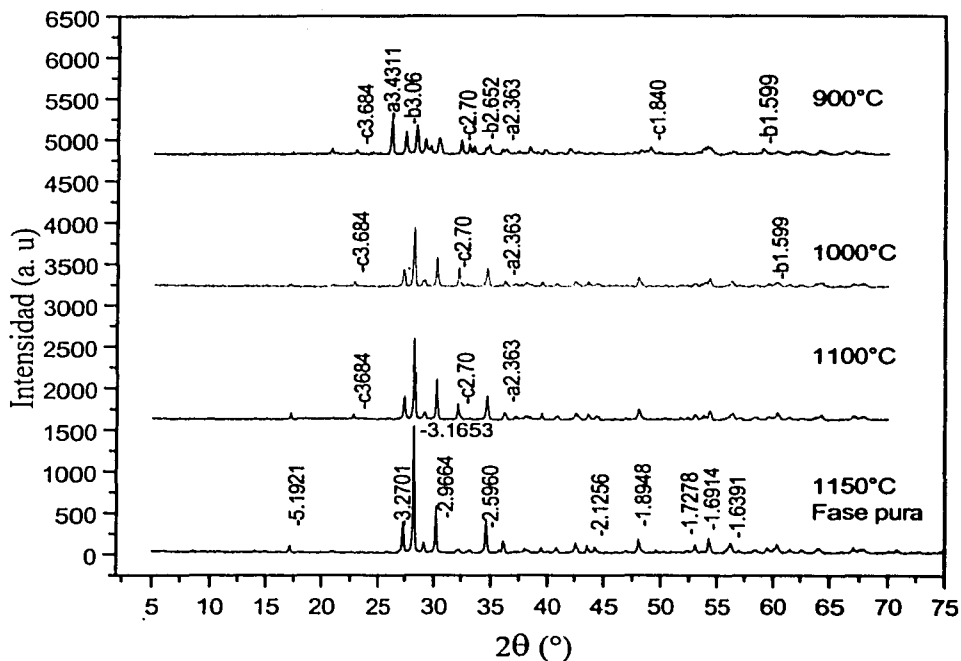


Figura 4.1 Patrón de difracción para YFeGe₂O₇, en la figura se muestran los difractogramas correspondientes al resultado del tratamiento de la muestra a las temperaturas de 950, 1000 y 1100°C. Se pueden observar algunas d's de los óxidos donde *a* corresponde al GeO₂, *b* al Y₂O₃, y *c* al Fe₂O₃. A 1150°C se observa la fase pura del tratamiento térmico, con sus respectivas d's que se muestran en la tabla 4.4. Las d's se obtuvieron de los datos de la celda unidad reportada para YFeGe₂O₇, en la ref.6.

Tabla 4.4 Valores de hkl, d's, 2θ, I para el compuesto YFeGe₃O₇

h	k	l	d(Å)	2θ	I%
0	11	11	5.19216	17.0636	2.69917
0	2	0	4.25133	20.8782	2.13622
2	1	1	3.27011	27.249	32.58105
2	2	0	3.16534	28.1692	100
3	0	0	3.16109	28.2079	13.4858
3	0	-1	3.07986	28.9679	6.99171
1	1	-2	3.07065	29.0567	8.3991
2	0	-2	2.96642	30.1014	92.24931
3	1	0	2.96295	30.1374	5.51897
1	1	2	2.77413	32.2427	5.84066
1	2	-2	2.6033	34.4222	6.93642
0	3	1	2.60156	34.446	7.36869
0	2	2	2.59607	34.5211	51.17869
2	0	2	2.48906	36.0551	37.51696
4	0	0	2.37082	37.9201	13.81754
2	3	-1	2.35514	38.1823	5.95124
4	1	-1	2.28742	39.3586	11.69641
3	2	1	2.25544	39.9402	2.61875
1	0	-3	2.22187	40.5699	5.85574
2	3	1	2.21311	40.7377	11.57075
0	4	0	2.12566	42.493	46.24277
0	1	3	2.11672	42.6813	4.98618
4	0	-2	2.11671	42.6814	9.96733
2	1	-3	2.07685	43.5421	18.88917
1	0	3	2.04812	44.1847	7.01181
4	1	1	2.04598	44.2334	9.95225
4	2	-2	1.89484	47.9735	49.87685
4	2	1	1.88852	48.1441	5.91606
4	0	2	1.77129	51.5553	16.2855
5	2	0	1.7321	52.8109	5.30284
0	3	3	1.73072	52.8563	9.68082
2	3	-3	1.70872	53.5908	9.0475
4	3	1	1.6914	54.184	57.29078
2	0	-4	1.64644	55.7907	17.30586
0	5	1	1.64607	55.8044	10.97261
4	2	-3	1.64189	55.9587	7.4089
0	0	4	1.63915	56.0608	47.5245
1	1	-4	1.6368	56.1483	29.65569
4	2	2	1.63505	56.2136	12.52576
1	5	-1	1.6347	56.2266	10.00754
2	4	2	1.61643	56.9199	9.6004
2	1	-4	1.61641	56.9205	8.59512
5	0	-3	1.58555	58.1332	10.14828
4	4	0	1.58267	58.249	12.47047
6	0	0	1.58055	58.3348	6.80573
6	1	-1	1.57805	58.4361	5.22242
2	5	-1	1.57798	58.4389	5.53405
6	1	0	1.55393	59.4334	18.08997
2	3	3	1.55389	59.4349	15.45614
3	1	-4	1.55334	59.4582	1.29681

1	1	4	1.54115	59.9763	6.45891
6	0	-2	1.53993	60.0288	21.42749
2	4	-3	1.53596	60.2001	19.80397
1	2	-4	1.53532	60.2275	16.78311
2	5	1	1.53305	60.326	34.68711
1	5	-2	1.51094	61.3029	9.97738
4	3	-3	1.50738	61.4637	21.33702
5	2	-3	1.48559	62.4652	7.24303
4	0	-4	1.48321	62.577	44.2674
4	0	3	1.47615	62.9101	7.39382
4	1	3	1.4544	63.9616	35.93868
6	1	1	1.45368	63.997	6.41367
3	4	-3	1.4479	64.2832	8.07238
6	2	-2	1.44787	64.2844	7.63508
1	3	-4	1.43752	64.8034	9.17316
0	6	0	1.41711	65.8542	27.48429
6	3	-1	1.39724	66.9129	52.55592
6	1	-3	1.3921	67.1925	5.8658
2	2	4	1.38706	67.4691	32.77708
4	5	-1	1.38264	67.7139	7.91656
4	5	0	1.38182	67.7596	16.00402
6	3	0	1.38041	67.8385	6.44383
3	3	-4	1.37999	67.8615	5.19729
7	0	-1	1.3784	67.9506	5.76527
2	6	0	1.35777	69.1283	5.4285
3	0	4	1.35592	69.236	9.6758
7	0	-2	1.34315	69.9896	11.33953
1	0	-5	1.33296	70.6039	9.53506
2	5	-3	1.33178	70.6761	27.7909
2	0	-5	1.32883	70.8562	8.11259
0	0	5	1.31132	71.949	8.26338
3	0	-5	1.29962	72.6991	17.96934
0	4	4	1.29804	72.8022	6.75547
2	6	-2	1.27869	74.0857	11.80196
1	2	-5	1.27191	74.5476	4.91078
5	4	-3	1.27093	74.6148	15.3707
7	0	-3	1.26107	75.2995	6.17241
5	3	-4	1.23537	77.1498	7.22795
3	6	-2	1.23536	77.1504	7.03192
7	2	1	1.22606	77.8458	5.23247
7	2	-3	1.209	79.1577	22.12616
6	2	-4	1.20867	79.1832	8.98718
2	3	-5	1.20316	79.6183	4.84041

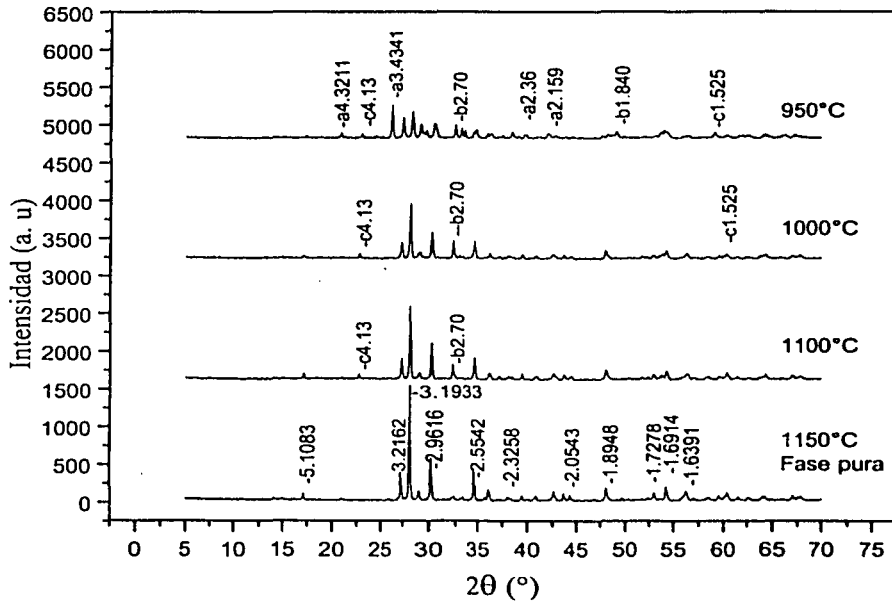


Figura 4.2 Patrones de difracción para $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (tomados de la ref. 34). En la figura se muestran los difractogramas correspondientes al seguimiento de la muestra a las temperaturas de 950, 1000 y 1100°C. Se pueden observar algunas d's de los óxidos donde *a* corresponde al GeO_2 , *b* al Fe_2O_3 , y *c* al In_2O_3 . A 1150°C se observa la fase pura del tratamiento térmico, con sus respectivas d's (ver apéndice 2).

Figura 4.3.
 Patrón de difracción correspondiente a la fase pura $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (datos tomados de la ref. 34).
 Las d's aparecen listadas en el apéndice 2.

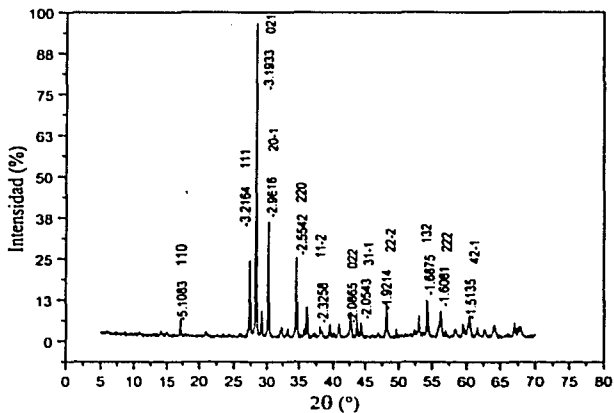


Figura 4.4.
 Patrón de difracción para $\text{Y}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{FeGe}_2\text{O}_7$. La asignación de d's se hizo con base a las d's de $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (apéndice 2)

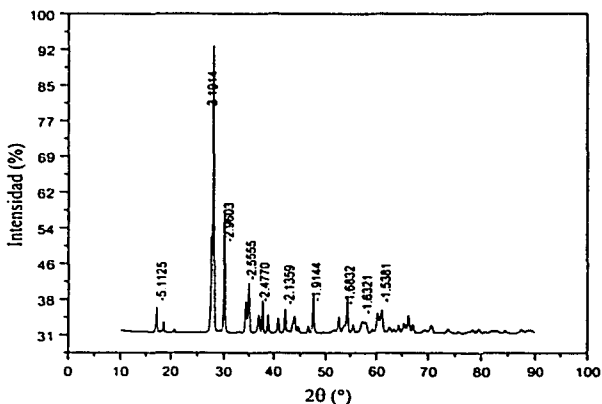


Figura 4.5
 Patrón de difracción para $Y_{0.50}In_{0.50}FeGe_2O_7$. La asignación de d's se hizo con base a las d's de $YFeGe_2O_7$ (tabla 4.4)

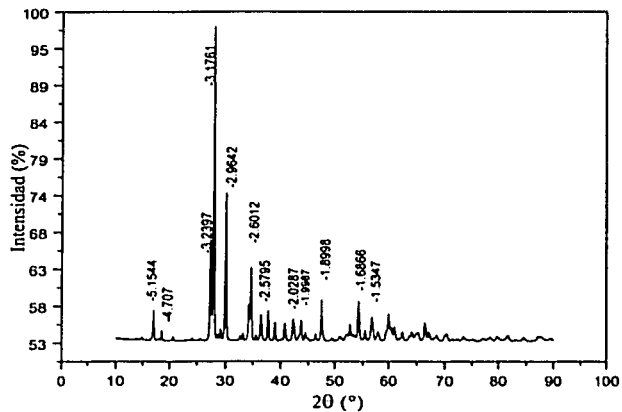


Figura 4.6
 Patrón de difracción para $Y_{0.75}In_{0.25}FeGe_2O_7$. La asignación de d's se hizo con base a las d's de $YFeGe_2O_7$ (tabla 4.4)

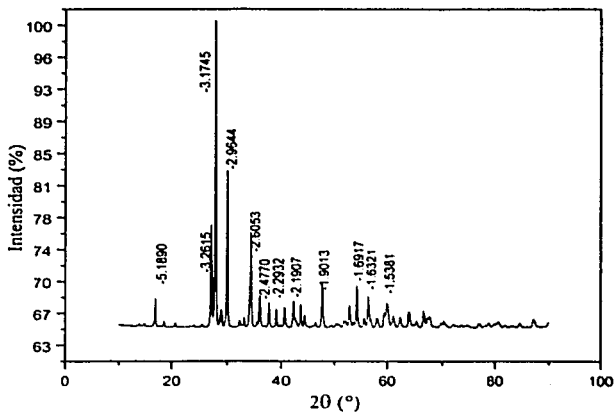


Figura 4.7.
 Patrón de difracción para $Y_{0.90}In_{0.10}FeGe_2O_7$. La asignación de d's se hizo con base a las d's de $YFeGe_2O_7$ (tabla 4.4)

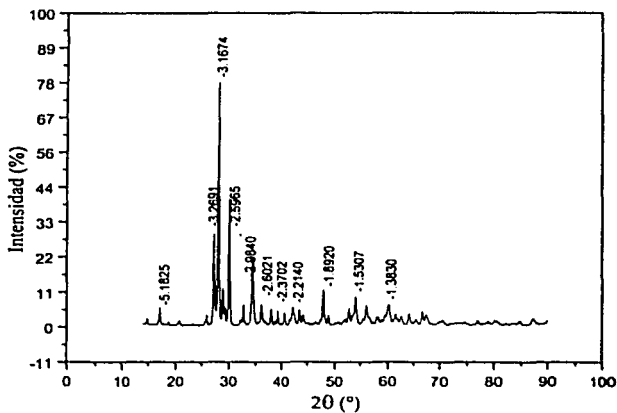
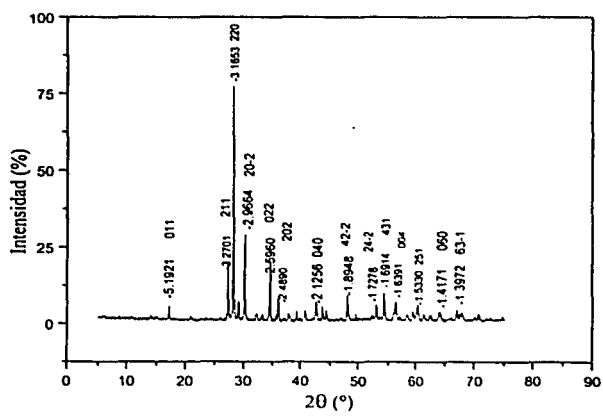


Figura 4.8
 Patrón de difracción para $YFeGe_2O_7$. La asignación de d's se hizo con base a las d's de $YFeGe_2O_7$ (tabla 4.4)



4.2 Análisis Experimentales de los Compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$

4.2.1 Análisis de difracción de rayos X

Los experimentos realizados en el presente trabajo fueron realizados en un difractómetro Siemens D5000 para polvos, con goniómetro vertical, monocromador de grafito y un detector contador de centelleo. Se utilizó un ánodo tubular de rayos X de $Cu K\alpha$, con un generador Kristalloflex operando a 35 kv y 25mA. El rango 2θ de medición registrado fue de 14 a 90° en modo de barrido por etapas de 0.02° con registro de las intensidades difractadas de 10s en cada etapa. Se utilizó silicio ($a = 5.43088(4) \text{ \AA}$) como estándar interno.

4.2.2 Refinamiento de espectros de difracción por el método de Rietveld

El ajuste de los patrones de difracción se llevó a cabo mediante el programa *FULLPROF*³⁶. Este programa para refinamiento Rietveld permite modelar patrones teóricos y refinar estructuras a partir de datos experimentales. Los parámetros que se refinaron en el método de Rietveld para obtener un buen ajuste del espectro, (en todas las muestras) fueron: el cero del goniómetro, factor de escala, coeficientes de fondo, parámetros reticulares, coordenadas cristalográficas de los átomos, y factores de temperatura. Los resultados se presentan en las tablas (5.2 a 5.7). Los parámetros de partida para los refinamientos se tomaron de los datos de la estructura tipo thortveitita del germanato $InFeGe_2O_7$ ⁸ para la muestra con $w = 0.25$ (grupo espacial $C2/m$ monoclinico). En el caso de las muestras con $w = 0.50, 0.75, 0.90$ y 1.0 se usaron los datos de difracción de neutrones reportados para el compuesto $TbFeGe_2O_7$ (con grupo espacial $P2_1/m$ monoclinico)⁶ como datos de partida para realizar el refinamiento por el método de Rietveld.

4.2.3 Propiedades magnéticas

El registro de las curvas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en los compuestos para $w = 0.25, 0.50, 0.75, 0.90$ y 1.0 ; se obtuvieron en un magnetómetro MPMS, Quantum Design (SQUID) equipado con un sistema criogénico para alcanzar temperaturas de hasta 2K. El registro de la curva de M/H de la muestra $YFeGe_2O_7$ como función de la temperatura se llevo a cabo en un magnetómetro provisto de un *SQUID* operando en un rango de temperatura desde 300K hasta 1.7K, ambos magnetómetros operando con un campo fijo de 1000Oe. La forma de realizar la medición de las curvas M/H como función de la temperatura, para todas las muestras fue haciendo un enfriamiento inicial hasta la temperatura mínima de los equipos 1.7, 2K respectivamente. Posteriormente se hizo un calentamiento, con un campo aplicado de 1000Oe hasta una temperatura de 300 K. Esta última etapa es la que se tomó en cuenta para la representación de las curvas de susceptibilidad magnética.

CAPÍTULO 5

Resultados

5.1 Difracción de rayos X

5.1.1 Parámetros reticulares

Los parámetros reticulares obtenidos a partir del refinamiento por el método de Rietveld del patrón de difracción de rayos X para todos los compuestos se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Parámetros reticulares

w	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
0.00*	2(4.8936(3))	8.5914(5)	6.5124(4)	102.683(2)	2(267.12)
0.25	9.7339(1)	8.5553(1)	6.5479(1)	102.319(1)	532.75(5)
0.50	9.7032(3)	8.5692(2)	6.6129(2)	101.675(1)	538.48(3)
0.75	9.6759(2)	8.5619(2)	6.6572(1)	101.028(1)	541.33(2)
0.90	9.6596(2)	8.5327(1)	6.6684(1)	100.705(1)	540.06(2)
1.00	9.6519(4)	8.5044(4)	6.6748(3)	100.686(2)	538.39(2)

*Los valores para la muestra w = 0 fueron tomados de la referencia 34.

5.1.2 Coordenadas cristalográficas y patrón de difracción ajustados por el método de Rietveld

En las tablas (5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7) se muestran las coordenadas atómicas obtenidas de los refinamientos de los patrones de difracción de rayos X por el método de Rietveld para todos los compuestos sintetizados. Los factores de mérito dados por R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 y R_{Bragg} muestran valores razonables correspondiendo a un buen refinamiento (se definen de acuerdo a como se indica en el apéndice 1).

En las figuras (5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6) se ilustran de manera gráfica los ajustes logrados para todos los compuestos. Como se puede observar en los espectros las crucesitas indican el espectro experimental, la línea continua el calculado y las barras verticales las posiciones 2θ de Bragg. La diferencia entre el espectro experimental y calculado puede observarse debajo de las barras verticales que indican las reflexiones de Bragg.

Figura 5.1
 Patrón de difracción $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$, ajustado por el método de Rietveld

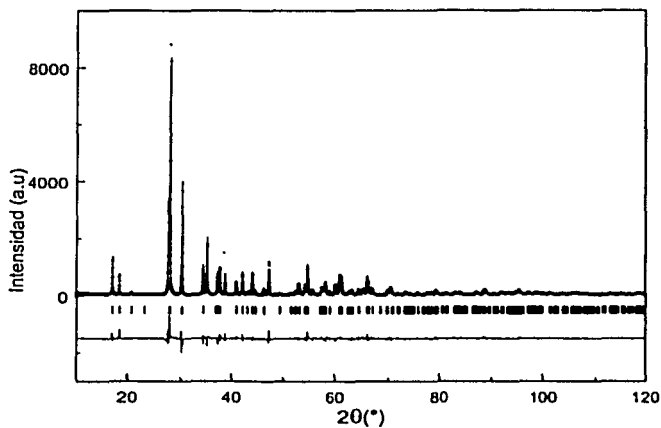


Tabla 5.2 Coordenadas atómicas del compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$
 Grupo espacial: $C2/m$

Átomo	x	y	z	B_{eq}	F_{ocup}
In/Fe	0.0	0.3054(2)	0.0	0.73(7)	0.268(5) 0.232(5)
Ge	0.2367(3)	0.0	0.4080(0)	1.04(7)	0.5
O(1)	0.0	0.0	0.5	1.4(2)	0.25
O(2)	0.405(2)	0.0	0.716(2)	1.4(2)	0.5
O(3)	0.231(1)	0.1720(8)	0.221(1)	1.4(2)	1.0

Factores de mérito (%)

$$R_p = 11.3 \quad R_{\text{exp}} = 8.51 \quad \chi^2 = 3.11 \quad R_{\text{Bragg}} = 6.50 \quad R_F = 4.56$$

Figura 5.2
 Patrón de difracción de $Y_{0.25}In_{0.75}FeGe_2O_7$ ajustado por el método de Rietveld

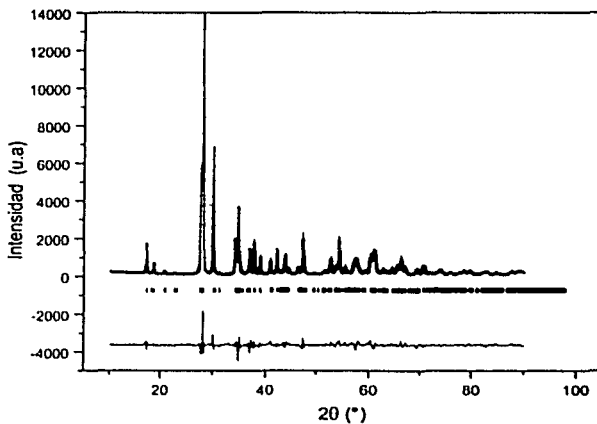


Tabla 5.3 Coordenadas atómicas del compuesto $Y_{0.25}In_{0.75}FeGe_2O_7$
 Grupo espacial: $C2/m$.

Átomo	x	y	z	B_{eq}	F_{ocup}
In(1)	0.0	0.3048(6)	0.0	1.19(5)	0.248(8)
Fe(1)	0.0	0.3048(6)	0.0	1.19(5)	0.252(8)
Y2	0.0	0.3039(7)	0.5(0)	1.19(5)	0.397(15)
Fe2	0.0	0.3039(7)	0.5(0)	1.19(5)	0.103(15)
Ge(1)	0.2373(1)	0.0	0.2043(6)	1.19(5)	0.5
Ge(2)	0.2272(9)	0.0	0.7066(7)	1.19(5)	0.5
O(1)	0.022(4)	0.0	0.214(2)	1.19(5)	0.5
O(2)	0.429(4)	0.0	0.365(4)	1.19(5)	0.5
O(3)	0.561(4)	0.25	0.388(4)	1.19(5)	0.5
O(4)	0.854(4)	0.085(4)	0.209(3)	1.19(5)	1.0
O(5)	0.112(7)	0.25	0.255(2)	1.19(5)	1.0

Factores de mérito (%)

$$R_p = 10.9 \quad R_{wp} = 14.2 \quad R_{exp} = 4.95 \quad \chi^2 = 8.18 \quad R_{Brock} = 7.37$$

Figura 5.3

Patrón de difracción de $Y_{0.50}In_{0.50}FeGe_2O_7$ ajustado por el método de Rietveld

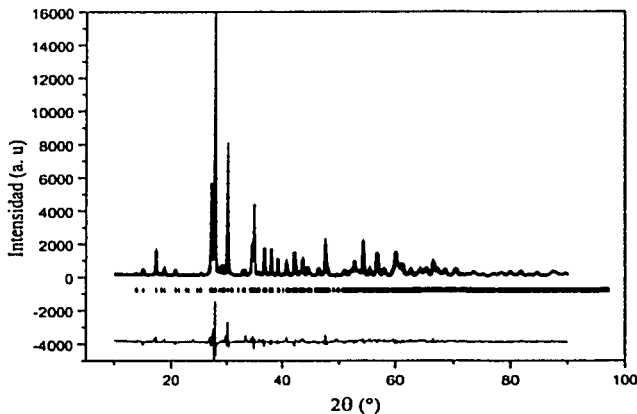


Tabla 5.2 Coordenadas atómicas $Y_{0.50}In_{0.50}FeGe_2O_7$
Grupo espacial: $P2_1/m$

Átomo	x	y	z	B_{eq}	f_{ocup}
Y	0.750(1)	0.5488(5)	0.767(1)	0.36(6)	0.5
In	0.750(1)	0.5488(5)	0.767(1)	0.36(6)	0.5
Fe	0.750(2)	0.4447(8)	0.254(2)	0.36(6)	1.0
Ge(1)	0.529(1)	0.75	0.034(2)	0.36(6)	0.5
Ge(2)	0.550(1)	0.25	0.492(2)	0.36(6)	0.5
Ge(3)	0.953(1)	0.25	0.011(2)	0.36(6)	0.5
Ge(4)	0.043(1)	0.25	0.541(2)	0.36(6)	0.5
O(1)	0.669(4)	0.433(4)	0.462(5)	0.36(6)	1.0
O(2)	0.868(6)	0.25	0.358(7)	0.36(6)	0.5
O(3)	0.995(5)	0.25	0.809(6)	0.36(6)	0.5
O(4)	0.561(4)	0.25	0.744(7)	0.36(6)	0.5
O(5)	0.854(4)	0.085(4)	-0.001(5)	0.36(6)	1.0
O(6)	0.112(7)	0.25	0.126(7)	0.36(6)	0.5
O(7)	0.129(4)	0.061(5)	0.532(5)	0.36(6)	1.0
O(8)	0.395(7)	0.25	0.366(8)	0.36(6)	0.5
O(9)	0.643(6)	0.25	0.172(7)	0.36(6)	0.5
O(10)	0.648(4)	0.588(4)	0.053(5)	0.36(6)	1.0

Factores de mérito (%)

$$R_p = 11.2 \quad R_{wp} = 14.6 \quad R_{exp} = 4.93 \quad \chi^2 = 8.91 \quad R_{Bragg} = 7.13$$

Figura 5.4

Patrón de difracción de $Y_{0.75}In_{0.25}FeGe_2O_7$ ajustado por el método de Rietveld

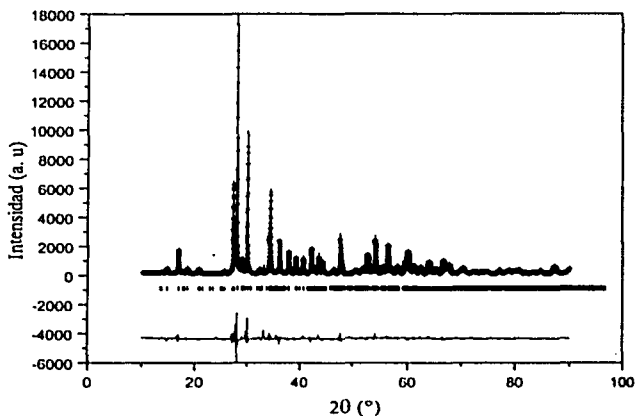


Tabla 5.5 Coordenadas atómicas $Y_{0.75}In_{0.25}FeGe_2O_7$
Grupo espacial: $P2_1/m$

átomo	x	y	z	B_{eq}	f_{ocup}
Y	0.748(1)	0.5450(3)	0.752(1)	0.32(5)	0.75
In	0.748(1)	0.5450(3)	0.752(1)	0.32(5)	0.25
Fe	0.747(2)	0.4464(5)	0.250(2)	0.32(5)	1.0
Ge(1)	0.531(2)	0.75	0.036(2)	0.32(5)	0.5
Ge(2)	0.547(2)	0.25	0.503(2)	0.32(5)	0.5
Ge(3)	0.946(2)	0.25	0.028(2)	0.32(5)	0.5
Ge(4)	0.033(2)	0.25	0.544(2)	0.32(5)	0.5
O(1)	0.652(4)	0.424(5)	0.458(6)	0.32(5)	1.0
O(2)	0.869(6)	0.25	0.353(7)	0.32(5)	0.5
O(3)	0.977(4)	0.25	0.815(5)	0.32(5)	0.5
O(4)	0.583(3)	0.25	0.782(5)	0.32(5)	0.5
O(5)	0.852(5)	0.074(5)	0.016(6)	0.32(5)	1.0
O(6)	0.111(8)	0.25	0.122(8)	0.32(5)	0.5
O(7)	0.139(4)	0.067(4)	0.555(6)	0.32(5)	1.0
O(8)	0.392(8)	0.25	0.360(8)	0.32(5)	0.5
O(9)	0.631(4)	0.593(4)	0.048(6)	0.32(5)	0.5
O(10)	0.638(6)	0.25	0.182(7)	0.32(5)	1.0

Factores de mérito (%)

$R_p = 9.89$ $R_{wp} = 13.6$ $R_{exp} = 4.62$ $\chi^2 = 8.68$ $R_{Bragg} = 5.04$

Figura 5.5

Patrón de difracción de $Y_{0.99}In_{0.10}FeGe_2O_7$ ajustado por el método de Rietveld

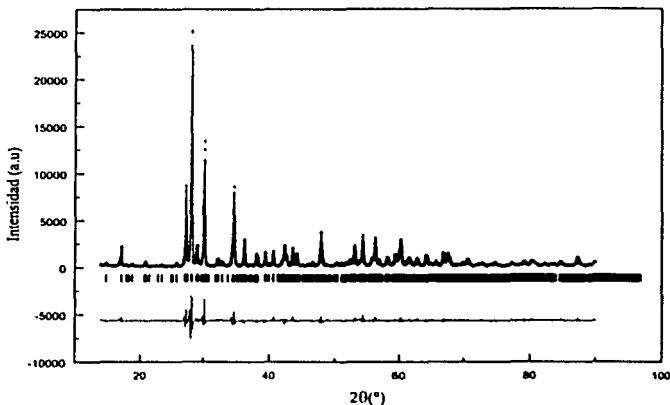


Tabla 5.6 Coordenadas atómicas $Y_{0.99}In_{0.10}FeGe_2O_7$
Grupo espacial: $P2_1/m$

átomo	x	y	z	B_{eq}	f_{ocup}
Y	0.756(9)	0.5449(3)	0.753(2)	0.68(5)	0.90
In	0.756(9)	0.5449(3)	0.753(2)	0.68(5)	0.10
Fe	0.748(2)	0.4500(5)	0.252(3)	0.68(5)	1.0
Ge(1)	0.529(1)	0.75	0.046(2)	0.68(5)	0.5
Ge(2)	0.552(1)	0.25	0.494(2)	0.68(5)	0.5
Ge(3)	0.946(1)	0.25	0.028(2)	0.68(5)	0.5
Ge(4)	0.029(1)	0.25	0.546(2)	0.68(5)	0.5
O(1)	0.632(4)	0.435(5)	0.454(6)	0.68(5)	1.0
O(2)	0.874(7)	0.25	0.350(9)	0.68(5)	0.5
O(3)	0.950(4)	0.25	0.736(7)	0.68(5)	0.5
O(4)	0.585(3)	0.25	0.736(7)	0.68(5)	0.5
O(5)	0.863(5)	0.078(5)	0.024(6)	0.68(5)	1.0
O(6)	0.118(7)	0.25	0.138(9)	0.68(5)	0.5
O(7)	0.143(5)	0.095(5)	0.547(7)	0.68(5)	1.0
O(8)	0.375(7)	0.25	0.357(8)	0.68(5)	0.5
O(9)	0.613(7)	0.25	0.357(8)	0.68(5)	0.5
O(10)	0.638(5)	0.584(5)	0.0556(8)	0.68(5)	1.0

Factores de mérito (%)

$$R_p = 9.28 \quad R_{wp} = 11.9 \quad R_{exp} = 3.95 \quad \chi^2 = 8.99 \quad R_{Bragg} = 4.47$$

Figura 5.6
 Patrón de difracción YFeGe₂O₇ ajustado por el método de Rietveld

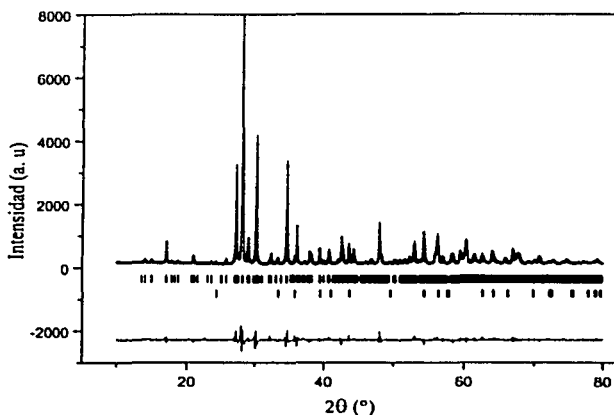


Tabla 5.7 Coordenadas atómicas de YFeGe₂O₇
 Grupo espacial: *P2₁/m*

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_w</i> [*]	<i>f_{ocup}</i>
Y	0.745(2)	0.5407(4)	0.758(2)	0.3	1.0
Ge(1)	0.529(2)	0.75	0.059(2)	0.4	0.5
Ge(2)	0.557(2)	0.25	0.473(3)	0.4	0.5
Ge(3)	0.952(2)	0.25	0.012(3)	0.4	0.5
Ge(4)	0.029(2)	0.25	0.534(2)	0.4	0.5
Fe	0.751(3)	0.449(7)	0.253(3)	0.5	1.0
O(1)	0.642(7)	0.426(6)	0.456(9)	0.7	1.0
O(2)	0.88(1)	0.25	0.33(1)	0.7	0.5
O(3)	0.9334(9)	0.25	0.74(1)	0.7	0.5
O(4)	0.566(9)	0.25	0.76(1)	0.7	0.5
O(5)	0.867(7)	0.079(6)	0.027(9)	0.7	1.0
O(6)	0.121(7)	0.25	0.109(8)	0.7	0.5
O(7)	0.134(7)	0.101(5)	0.544(1)	0.7	1.0
O(8)	0.388(7)	0.25	0.328(7)	0.7	0.5
O(9)	0.63(1)	0.25	0.15(1)	0.7	0.5
O(10)	0.636(7)	0.580(5)	0.04(1)	0.7	1.0

* Los factores de temperatura fueron fijados a los valores indicados en la tabla.

Factores de mérito (%)

$$R_p = 8.03 \quad R_{wp} = 10.6 \quad R_{exp} = 6.13 \quad \chi^2 = 2.99 \quad R_{Bragg} = 7.13$$

5.1.3 Análisis estructural

A partir del refinamiento de los patrones de difracción por el método del Rietveld, se confirmó la existencia de dos tipos de redes de Bravais monoclinicas para la serie de compuestos sintetizados. Una de ellas es una *red monoclinica primitiva* con un grupo espacial $P2_1/m$ correspondiente a los compuestos con $w = 0.5, 0.75, 0.90$ y 1.0 . La segunda red de Bravais es una *red monoclinica centrada en C* (las caras de la celda unidad paralelas al plano x,y) que corresponde al tipo de compuestos con $w = 0$ (reportado en la literatura⁸) y el compuesto preparado en el presente trabajo con $w = 0.25$, con un grupo espacial $C2/m$. Los tipos de red que son de interés es entonces la monoclinica P y la monoclinica C .

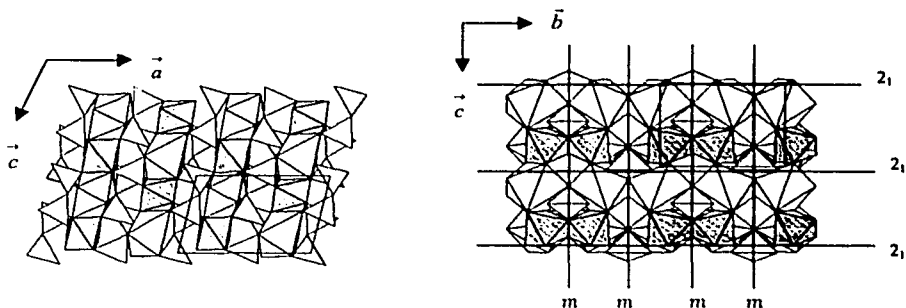
De acuerdo a las tablas internacionales³⁷ las operaciones de simetría para el grupo espacial $P2_1/m$ son:

- | | | | |
|-----|------------------------|---------------------|---|
| (1) | 1 | | (operación de identidad) |
| (2) | $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ | $0,y,0$ | (eje tornillo 2_1 en b con traslación de $\frac{1}{2}$ en b) |
| (3) | $\bar{1}$ | $0,y,0$ | (operación de inversión con centro en el origen) |
| (4) | m | $x, \frac{1}{4}, z$ | (plano de espejo en $y = \frac{1}{4}$) |

Las operaciones de simetría se observan en las siguientes figuras.

Figura 5.7

Operaciones de simetría en el compuesto $YFeGe_2O_7$ con $w = 1.0$, grupo espacial $P2_1/m$. El eje tornillo estaría a lo largo del eje b pasando por los centros de los tetraedros donde se ubican los átomos de germanio, perpendicular al plano del dibujo de la estructura mostrada a la izquierda. Los planos de espejo se muestran en la figura de la derecha. En estas dos representaciones de la estructura cristalina, los tetraedros de germanio se muestran en blanco, los poliedros de coordinación asociados al Y (coordinación 7) se muestran en color claro, y en obscuro, los poliedros de coordinación de Fe (coordinación 6).



La estructura de los compuestos con simetría $P2_1/m$ (para $w = 0.5, 0.75, 0.9$ y 1.0) está basada en la participación de tres poliedros de coordinación: uno de ellos lo forman los átomos de Y^{3+} e In^{3+} , que comparten la misma posición indistintamente en la estructura cristalina. Esta posición, en el compuesto $YFeGe_2O_7$ ($w = 1.0$) es ocupada por el átomo de Y^{3+} que está coordinado con siete oxígenos formando una bipirámide pentagonal distorsionada (figura 5.8).

Figura 5.8
bipirámide pentagonal (coordinación 7)



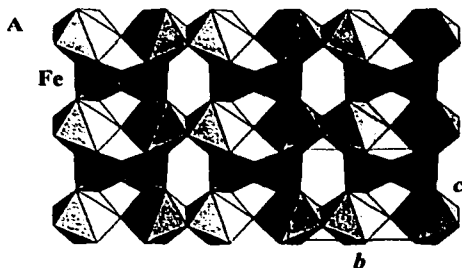
El segundo tipo de poliedro de coordinación que presentan estos compuestos son los octaedros de Fe^{3+} que forman octaedros distorsionados FeO_6 , (figura 5.9).

Figura 5.9
octaedro (coordinación 6)



En la figura 5.10 se muestra una proyección sobre el plano bc donde a lo largo del eje b se observan los poliedros de coordinación correspondientes a AO_7 donde ($A = In$ o Y) compartiendo sucesivamente vértices y aristas, mientras que los octaedros de FeO_6 comparten aristas en grupos de dos a lo largo del eje b a su vez, tanto las bipirámides pentagonales AO_7 como los octaedros de FeO_6 , comparten sus aristas alternandose sucesivamente formando cadenas de $AO_7-FeO_6-AO_7$ a lo largo del eje c .

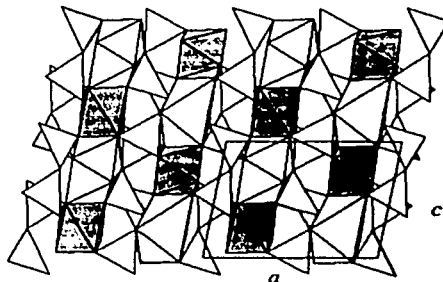
Figura 5.10
Poliedros AO_7 y FeO_6 compartiendo vértices y aristas. Proyección sobre el plano bc ($A = In, Y$)



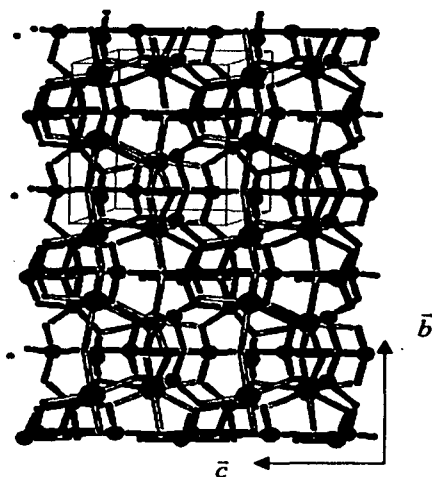
En la figura 5.11 se puede observar una estructura tipo laminar en la cual hay capas de poliedros de coordinación constituida por las bipirámides pentagonales y los octaedros. Las capas se encuentran separadas por un tercer tipo de poliedro, los tetraedros de germanio que se encuentran unidos por un vértice en grupos de dos: Ge(1) con Ge(2) y Ge(3) con Ge(4) para dar diortogrupos de Ge_2O_7 . Estos grupos de tetraedros de germanio unen las capas formadas por el conjunto de poliedros correspondientes a los átomos de Fe, In o Itrio.

Figura 5.11

Estructura tipo laminar donde se observa la separación de las capas correspondientes a los poliedros de los átomos de Y, In y Fe con las de los tetraedros de germanio. Proyección sobre el plano ac



En la figura 5.12 se presenta el modelo de barras y esfera para el compuesto $YFeGe_2O_7$, en la cual se muestra la celda unidad y observa una estructura tipo laminar, con tres tipos de poliedros de coordinación. En color negro se muestran los tetraedros de germanio, en gris claro los poliedros correspondientes al átomo de itrio y en gris oscuros los poliedros correspondientes al átomo de hierro.



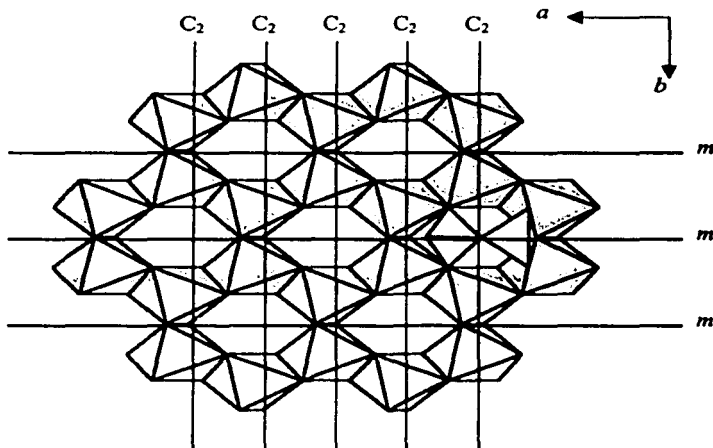
Las operaciones de simetría para el grupo espacial $C2/m$ son:³⁷

- | | | | |
|-----|------------|---------|--|
| (1) | I | | (operación de identidad) |
| (2) | $2(0,y,0)$ | $0,y,0$ | (eje de orden 2 en b) |
| (3) | \bar{I} | $0,0,0$ | (operación de inversión con centro en el origen) |
| (4) | m | $x,0,y$ | (plano de espejo) |

Las operaciones de simetría en la estructura se observan en la (figura 5.13)

Figura 5.13

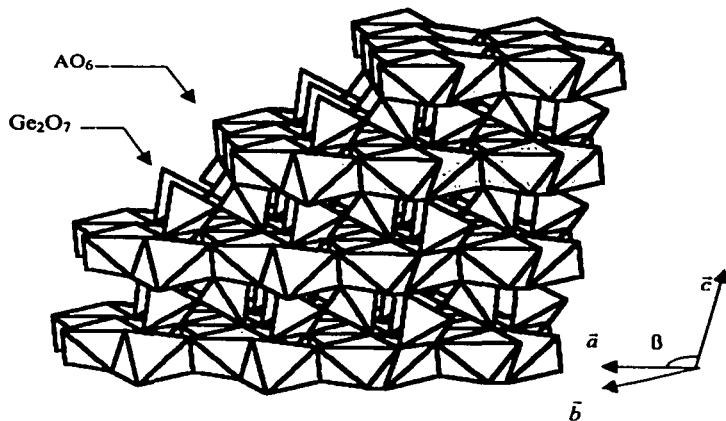
Operaciones de simetría en el compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ con $w = 0$, grupo espacial $C2/m$. El eje C_2 está a lo largo del eje b pasando por los vértices que unen los tetraedros de germanio. Los planos de espejo se muestran perpendiculares al eje b . En esta representación, los tetraedros de germanio se muestran en blanco, los poliedros de coordinación asociados al In y Fe (en coordinación 6 octaédrica) se muestran en color oscuro.



El compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (grupo espacial $C2/m$, $w = 0.0$) también presenta una estructura laminar. Los octaedros de In y Fe se distribuyen aleatoriamente uniéndose a través de aristas de modo que forman arreglos hexagonales sobre el plano ab . Estos planos se unen entre sí mediante grupos de tetraedros de Ge que se unen en pares a través de un vértice (figura 5.14). En este tipo estructural no se tiene un poliedro de coordinación 7 y solo se tienen octaedros y tetraedros.

Figura 5.14

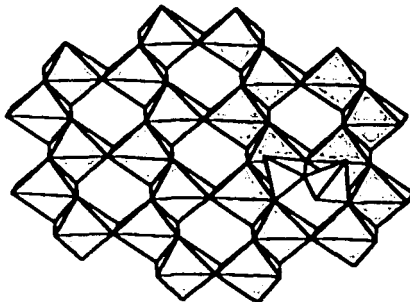
Al igual que el compuesto YFeGe_2O_7 (grupo espacial $P2_1/m$, $w = 1.0$), el compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$ (grupo espacial $C2/m$, $w = 0.0$) también presenta una estructura laminar. $A = \text{Fe, In}$.



El grupo espacial $P2_1/m$ tiene cuatro operaciones de simetría, igual que el grupo espacial $C2/m$ mencionadas anteriormente. Por consiguiente, las diferencias existentes entre los dos grupos espaciales es la presencia de un eje de orden dos en el $C2/m$, que cambia por un eje tornillo 2_1 en el $P2_1/m$. Los planos de espejo m en ambos grupos espaciales son perpendiculares al eje monoclinico b . La red C corresponde a una red de Bravais con puntos de red en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, 0)$.

En la siguiente figura 5.15 se muestra la estructura para el compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$, que presenta dos tipos de poliedros de coordinación: un tipo son los octaedros que forman los átomos de In^{3+} y Fe^{3+} , ocupando la misma posición indistintamente ambos átomos presentan coordinación seis, y forman capas sucesivamente unidas por aristas y vértices (figura 5.15)

Figura 5.15
Poliedros AO_6 y Ge_2O_7 (proyección ab)



En ambas estructuras se observan los pares de tetraedros de Ge unidos a través de un vértice. El oxígeno de ese vértice sólo forma parte de los dos tetraedros en el caso de las estructuras con grupo espacial $C2/m$ (figura 5.15). En el caso de las estructuras con grupo espacial $P2_1/m$, el oxígeno que une un par de tetraedros de Ge, es el séptimo oxígeno que forma el poliedro de coordinación 7 (la bipirámide pentagonal). En función del coeficiente estequiométrico w se observa una distorsión en los poliedros de coordinación debida al acercamiento o alejamiento del oxígeno que une los tetraedros de germanio.

Esta observación se determinó midiendo la distancia entre ese átomo de oxígeno y a la línea que une a un átomo de Itrio o Indio. (figuras 5.16, 5.17, el valor de la distancia se simboliza como d).

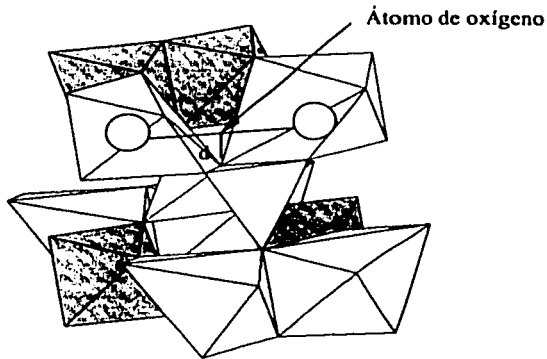


Figura (5.16)
 Los círculos blancos simbolizan los átomos de In o Y. Notese los poliedros de coordinación siete en color claro y los de coordinación 6 en obscuro.

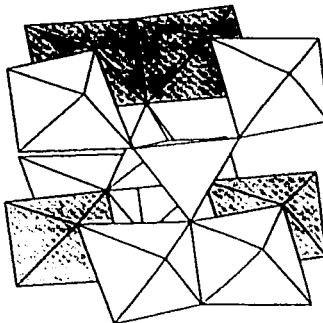
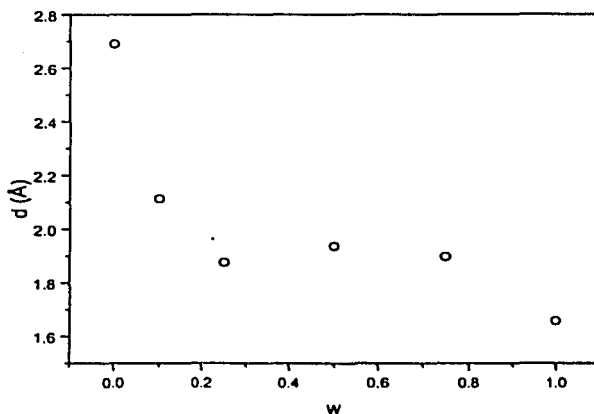


Figura (5.17)
 Se puede observar la distorsión de los poliedros de coordinación debida al acercamiento o alejamiento del oxígeno que unen los tetraedros de germanio

Gráfica 5.1
Variación con la distancia d mostrada en la figura 5.15

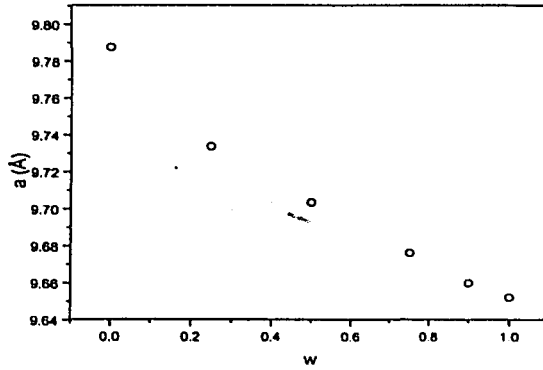


Se puede ver que a un bajo valor de w la distancia d es mayor, correspondiendo este valor a la coordinación seis (el caso del compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$), y por el contrario cuando w es igual a uno la distancia d es menor correspondiendo a la coordinación siete observada en el compuesto YFeGe_2O_7 .

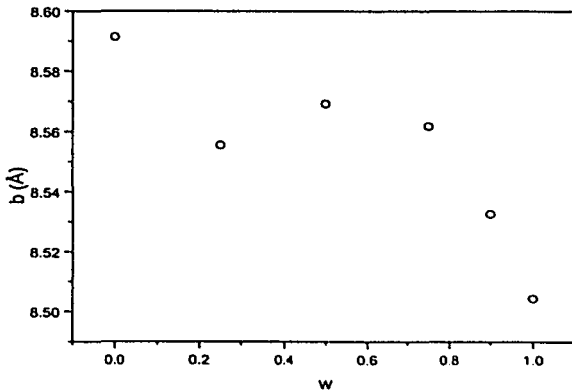
5.1.4 Análisis gráfico de variación de los parámetros reticulares

En las gráficas (5.2, 5.3, 5.4, 5.5) se pueden observar cambios en los parámetros reticulares. En el parámetro a se observa un decremento igual que en el ángulo β , conforme aumenta w , mientras que en el parámetro c hay un incremento, conforme se aumenta w . Sin embargo en el parámetro b no se observa esta tendencia, es notable un cambio, en la serie de compuestos con $w = 0.5, 0.75, 0.90, 1$, presentan un ligero aumento y decremento, los compuestos con $w = 0.25, 0$ muestran un decremento conforme se aumenta w . En la variación de estos parámetros reticulares se puede observar que no siguen la ley de Vegard puesto que no dan una línea recta se pueden apreciar desviaciones negativas y positivas.

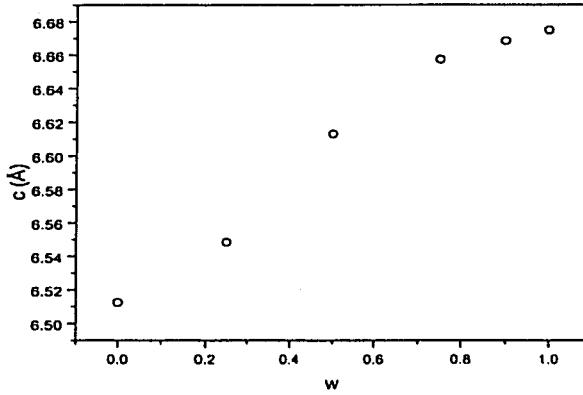
Gráfica 5.2
Variación del parámetro a



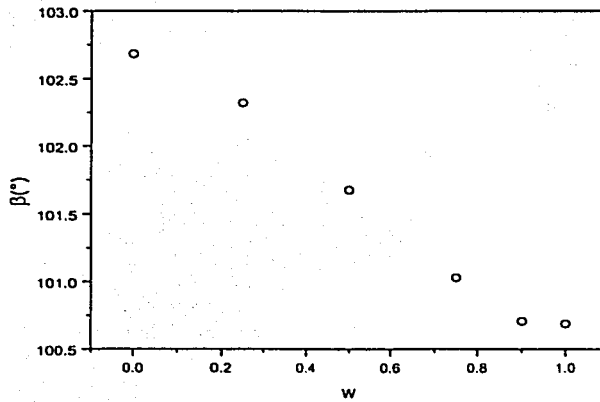
Gráfica 5.3
Variación del parámetro b



Gráfica 5.4
Variación del parámetro c



Gráfica 5.5
Variación del parámetro β

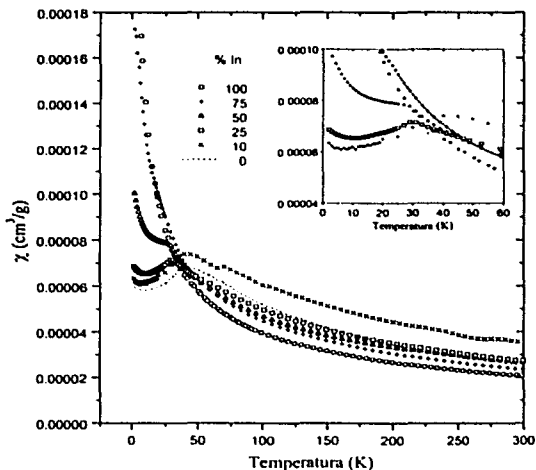


5.2 Propiedades magnéticas

5.2.1 Comportamiento de las curvas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura

En la siguiente gráfica se muestran las curvas de susceptibilidad magnética obtenidas para toda la serie de compuestos

Gráfica 5.6
Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura

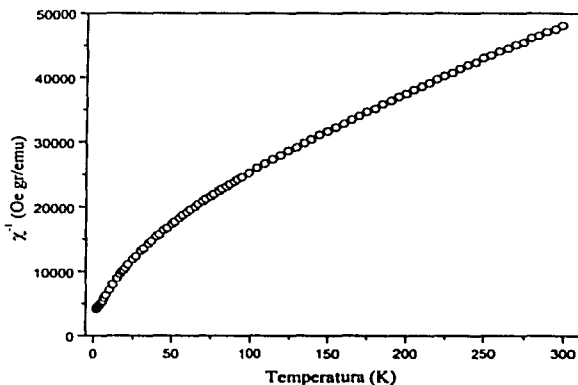


En esta gráfica se puede observar como cambian las curvas de susceptibilidad conforme se incrementa el porcentaje en el átomo de itrio. Los compuestos donde $w = 0, 0.25$ presentan una curva clásica de un comportamiento paramagnético; mientras que en los compuestos donde $w = 0.50, 0.75, 0.90, 1$ presentan una curva que por debajo de cierta temperatura T_N muestran un comportamiento antiferromagnético.

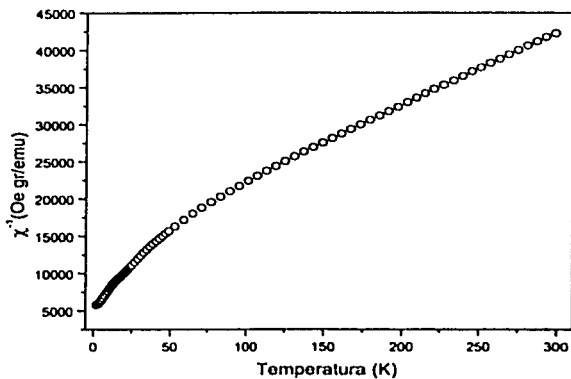
5.2.2 Susceptibilidad magnética específica vs. temperatura en los compuestos

En las gráficas (5.7, 5.8) que corresponden a los compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$ ($w = 0.0, 0.25$) se puede observar un comportamiento lineal en ciertos intervalos de temperatura por lo tanto los compuestos tienen una zona paramagnética y siguen la Ley de Curie (Curie-Weiss). Este comportamiento paramagnético se atribuye al único ion magnético presente Fe^{3+} , pero en las gráficas también se observa una parte curva, esta observación se discutirá el capítulo 6. Las gráficas (5.10, 5.11, 5.12) correspondientes a los compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$ ($w = 0.75, 0.9, 1$) presentan en las curvas una zona "paramagnética", de acuerdo con el ajuste lineal de las curvas χ^{-1} vs. T y también siguen la Ley Curie (Curie-Weiss) en los intervalos de temperatura presentados en la tabla 5.7; y por debajo de esta temperatura presentan un comportamiento antiferromagnético. Las temperaturas de Néel para cada compuesto fueron 29.8K, 40.5K, 42K, respectivamente. En la gráfica 5.9 del compuesto $Y_{0.50}In_{0.50}FeGe_2O_7$ se observa de acuerdo con el ajuste lineal que no sigue la Ley Curie (Curie-Weiss), ya que no se observa una línea recta, pero por debajo de una temperatura de Néel de 29.8K presenta un comportamiento antiferromagnético, ambos comportamientos se discutirán en el capítulo 6.

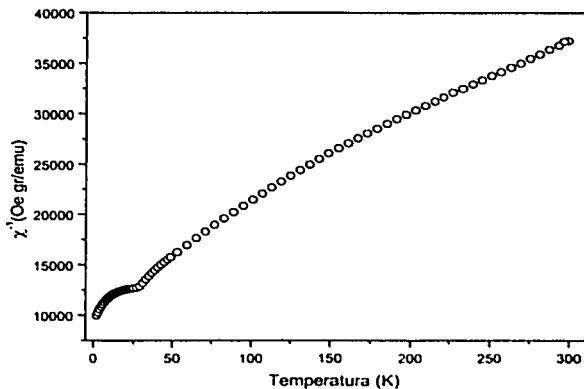
Gráfica 5.7
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $InFeGe_2O_7$



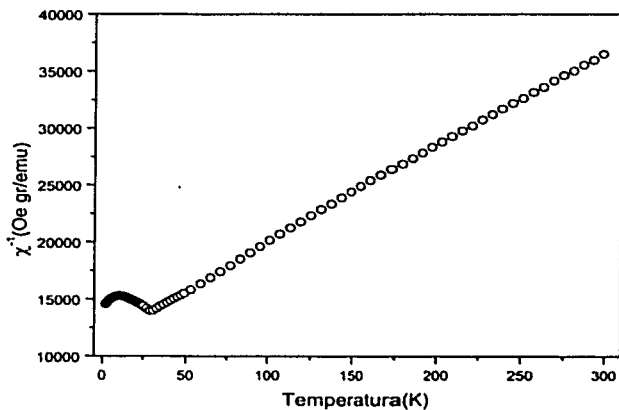
Gráfica 5.8
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $Y_{0.25}In_{0.75}FeGe_2O_7$



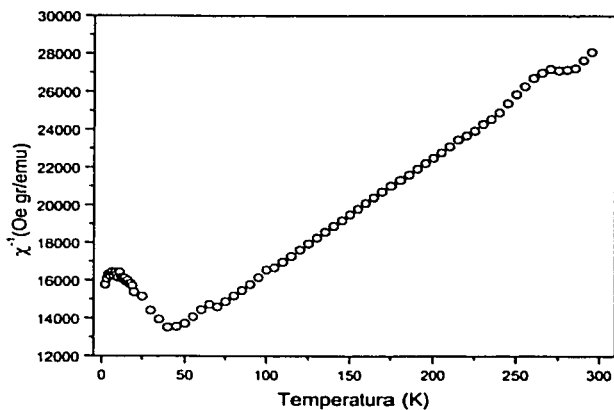
Gráfica 5.9
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $Y_{0.50}In_{0.50}FeGe_2O_7$



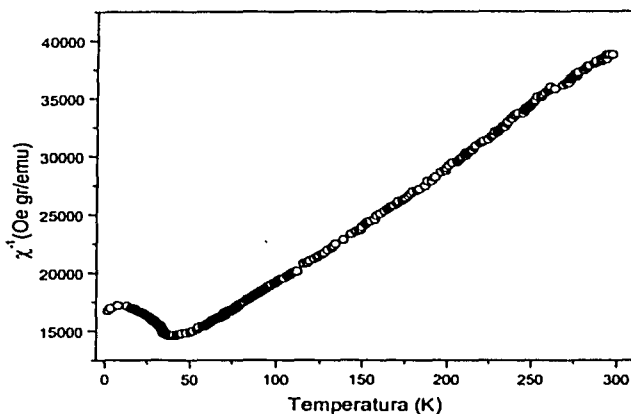
Gráfica 5.10
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $Y_{0.75}In_{0.25}FeGe_2O_7$



Gráfica 5.11
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $Y_{0.90}In_{0.10}FeGe_2O_7$



Gráfica 5.12
Susceptibilidad magnética específica vs Temperatura $YFeGe_2O_7$



El ajuste lineal entre $\chi^{-1} = H/M$ (Oe gr/emu) y la temperatura absoluta T (K) en los intervalos de temperatura condujeron a los resultados señalados en la tabla 5.7. Estos datos están ordenados de acuerdo a la concentración correspondiente a la serie de compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$.

Tabla 5.7

w	Intervalo	$-\theta$ (K)	χ ($\times 10^{-5}$ emu/gr-Oe)	$\mu_{\text{eff}}(300K)$	Temperatura de Néel (K)	Coefficiente de correlación
0.0	95 - 299	125.75	2.06	5.47	Paramagnética	0.9995
0.25	65 - 297	118.68	2.34	5.74	Paramagnética	0.9994
0.50	53 - 297	158.09	2.64	6.33	29,8	0.9965
0.75	33 - 299	137.01	2.71	6.22	29,8	0.9997
1.0	60 - 297	93.39	2.55	5.70	42	0.9995

En estos datos puede observarse que existe un cambio en el valor de las pendientes de las rectas ajustadas en los intervalos indicados en la tabla 5.7. La temperatura paramagnética θ tiene también una variación apreciable. Los momentos magnéticos efectivos que se muestran en la tabla fueron calculados a partir de la ecuación (2.12) del capítulo II. Para los compuestos donde ($w = 0.50, 0.70$) están calculados sin considerar que de acuerdo al ajuste no dan exactamente una línea recta.

Los valores del momento magnético efectivo para el compuesto YFeGe_2O_7 a temperatura ambiente (300 K) es de $5.70 \mu_B$, es el valor que esta dentro del rango que exhibe el Fe^{3+} en varios compuestos y en configuración de alto espín.¹⁴ La variación de los momentos magnéticos efectivos obtenidos están de acuerdo con la idea de una configuración de alto espín en el ion Fe^{3+} y con una contribución del ion magnético, en este caso se debe a la contribución del átomo de itrio (se discutirá en el capítulo 6). Esta contribución del átomo de Y^{3+} se puede observar en las curvas de susceptibilidad magnética de los compuestos $\text{Y}_w\text{In}_{1-w}\text{FeGe}_2\text{O}_7$ (con $w = 0.50, 0.75, 0.90, 1$) que presentan notablemente un comportamiento antiferromagnético.

CAPÍTULO 6

Discusión

Discusión de los resultados

6.1 Estructuras Cristalinas

Las estructuras cristalinas determinadas en el presente trabajo de los compuestos $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$ donde $w = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$; presentan cambios estructurales con una simetría cristalina que va desde la representada por el grupo espacial $C2/m$ al $P2_1/m$. Los cambios pueden observarse cristalográficamente en las operaciones de simetría. Los compuestos donde $w = 0.50, 0.75, 0.90, 1$; están representados por el grupo espacial $P2_1/m$, mientras que los compuestos donde $w = 0, 0.25$; están dentro del grupo espacial $C2/m$. Estos dos tipos estructurales los llamaremos tipo **P** y **C** respectivamente para facilitar la discusión. La diferencia que hay entre estos dos grupos espaciales son las operaciones de simetría descritas en el capítulo IV, ambos grupos tienen cuatro operaciones de simetría, pero la diferencia está en la presencia de un eje de orden dos en los tipo **C**, que cambia por un eje tornillo en los tipo **P**. un eje tornillo es la combinación de una rotación más una translación. Esta última se realiza en dirección del eje monoclinico b con su respectiva translación de $\frac{1}{2}$ en b . En ambos tipos estructurales se tiene un plano de espejo m perpendicular al eje monoclinico b . En ambos casos, estos compuestos presentan estructuras laminares con tres poliedros de coordinación, que corresponden a la formación de bipirámides pentagonales YO_7 , octaedros InO_6 , FeO_6 en una capa, y grupos de dos tetraedros Ge_2O_7 en otra lámina. En los tipo **C** no se encuentran las bipirámides pentagonales. En los compuestos tipo **P** el átomo de itrio tiene coordinación siete mientras que el átomo de indio tiene coordinación seis, estos dos átomos ocupando la misma posición indistintamente, pero como no se puede distinguir un átomo de otro los poliedros que dominan en la estructura Figura (5.10) son las bipirámides pentagonales correspondientes a la coordinación siete del átomo de itrio. Debido a que por las técnicas difractométricas se obtiene un poliedro de coordinación "promedio" para los sitios de los cationes, entonces a medida que el parámetro estequiométrico w indica una proporción mayor o menor de itrio, se vio que el poliedro de coordinación siete (para altas proporciones de itrio) sufre una transformación hacia una coordinación seis convirtiéndose en un octaedro distorsionado (para altas proporciones de indio). Esta transformación se promueve gracias a que un séptimo oxígeno se va alejando del poliedro de coordinación promedio a medida que se disminuye la proporción de itrio. En consecuencia, se llega a un poliedro de coordinación promedio que es un octaedro distorsionado (ver figuras 5.16 y 5.17). El parámetro d mostrado en la figura 5.16 permitió examinar y confirmar lo anteriormente expuesto, y se ilustra claramente en la gráfica 5.1. Esta distancia fue medida entre el átomo de oxígeno que une a dos tetraedros de germanio a un átomo de indio o itrio.

Si consideramos los valores de los radios iónicos 0.8, 0.9 y 1.35 Å³⁸ para los átomos de In, Y y O, respectivamente, se puede apreciar que el átomo de indio es mas pequeño que el itrio. Por otro lado, cuando en una estructura existen varios cationes, se establece una lucha entre ellos por la mayor estabilidad. Aquellos átomos en los que se forman uniones más fuertes con los aniones, los atraen acercándolos disminuyendo así su coordinación. En particular, el átomo de In^{3+} tiene una electronegatividad mayor (1.7)³³ que el átomo de Y^{3+} (1.3),³³ por lo tanto las uniones entre In^{3+} y los átomos de oxígeno son mas fuertes, disminuyendo así su

coordinación respecto a la del átomo de Y^{3+} . En el itrio sucede lo contrario, como su electronegatividad es menor (1.3) que la del indio, sus uniones no son tan fuertes teniendo así un átomo de oxígeno mas enlazado y presentado un aumento en la coordinación²². En los compuestos tipo C el átomo de indio e itrio comparten posiciones y los poliedros de coordinación predominantes en este caso es el poliedro de coordinación promedio citado anteriormente. Cuando el átomo de indio se encuentra en el mayor porcentaje con respecto a los átomos de itrio, se da el dominio de los octaedros dentro de la estructura, con respecto a las bipirámides pentagonales de coordinación siete.

Los cambios en la simetría de la estructura, viéndolas como originadas por razones geométricas, es debida al acomodo de los poliedros de coordinación que originan cambios en los parámetros reticulares con respecto al porcentaje del átomo de indio, y que aparecen en las gráficas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5. En estas gráficas se pudo observar que los parámetros no siguen la ley de Vegard,²⁵ ya que en ninguno de ellos se observa una línea recta, se observan desviaciones positivas y negativas principalmente en los parámetros a y c respectivamente; mientras que en el parámetro b hay un comportamiento no uniforme debido a un rompimiento de simetría (el eje tornillo en el eje b). En el ángulo β solo se observa que (se abre) conforme se incrementa el átomo de indio, no presenta un tendencia lineal, por lo tanto se puede decir que estos compuestos no siguen la ley de Vegard debido al cambio en el grupo espacial.

6.1 Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de estos compuestos, se determinaron mediante sus curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura con el propósito de observar los cambios magnéticos en cada uno de los compuestos. Con los datos obtenidos se pudo graficar χ' vs T presentes en las gráficas (5.7, 5.8, 5.10, 5.11, 5.12), de ellas se puede observar que el compuesto correspondiente al $Y_{0.5}In_{0.5}FeGe_2O_7$, no sigue un comportamiento Curie-Weiss, mientras que los demás compuestos sintetizados presentan un comportamiento paramagnético en ciertos intervalos de temperatura que siguen en buena aproximación la Ley de Curie (Curie- Weiss). Este comportamiento se debe al ion magnético Fe^{3+} que esta presente en estos compuestos, y en algunos compuestos a la contribución (principalmente por contribución orbital) del ion magnético de Y^{3+} .

El ion de Fe^{3+} tiene cinco electrones desapareados y esta como ion libre en configuración de alto espín¹⁴ (descrito en el capítulo II). En los compuestos tipo C los valores del momento magnético efectivo (ecuación 2.12) aumentan conforme hay un incremento en el porcentaje del átomo de Y^{3+} . Este incremento en el momento magnético es debida a la contribución magnética del átomo de itrio y del átomo de Fe^{3+} , aunque el átomo itrio en muchos trabajos se indica que es diamagnético tiene una susceptibilidad magnética específica a temperatura ambiente de $2.15 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$, lo cual indica que es paramagnético. El itrio es un átomo complicado y en los *granates YIG* ($Y_3Fe_5O_{12}$) su momento magnético es en gran parte a la contribución del movimiento orbital de los electrones³¹, esta contribución magnética de los átomos se ve reflejada en las curvas de susceptibilidad magnética para el caso de los compuestos tipo P. Cuando se gráfico χ' vs T gráficas (5.7, 5.8) se observó que a cierta temperatura los compuestos tipo C presentan un comportamiento paramagnético y debajo de

esta temperatura presenta una curva, que puede deberse a un efecto del campo cristalino porque el átomo de indio no tiene contribución magnética por tener todos sus orbitales $d(4d^{10})$ apareados. El ion Fe^{3+} está como ion libre, siendo esta una configuración de alto espín dentro del desdoblamiento del campo cristalino, en esta configuración los niveles t_{2g} de los orbitales d tienen 3 electrones desapareados, y los niveles e_g dos electrones desapareados²¹, los valores de los momentos magnéticos efectivos en configuración de alto espín para el átomo de Fe^{3+} son muy cercanos a los del ion libre¹⁸. En los compuestos tipo **P** se observa otro tipo de comportamiento, las curvas de susceptibilidad magnética presentan puntos de inflexión en 29.8, 40.5 y 42K llamadas temperaturas Néel. Por debajo de estas temperaturas las susceptibilidades decrecen agudamente, confirmando así la existencia de un ordenamiento antiferromagnético en las estructuras, por que por arriba de la T_N , la evolución de la susceptibilidad magnética presenta un comportamiento Curie-Weiss. El ordenamiento antiferromagnético se presenta debido a que los momentos de los iones en la estructura cristalina tienden a alinearse. Dentro de ella existen acoplamientos entre los espines, de los átomos magnéticos de Y^{3+} y Fe^{3+} . Los acoplamientos se dan entre los átomos Fe-Fe y Y-Fe ocasionando un alineamiento entre los iones y los espines de núcleos diferentes interactúan cooperativamente de tal forma que se anulan los momentos magnéticos⁶. Por tanto, los materiales antiferromagnéticos muestran una caída en la susceptibilidad magnética cuando se inicia una conducta cooperativa, esta conducta sugiere que en los electrones d los iones interactúan. Por encima de la T_N , la agitación térmica impide que haya una alineación efectiva, y las interacciones sólo se manifiestan en forma de una constante de Weiss. Sin embargo, por debajo de la T_N esta alineación es antiparalela y la susceptibilidad disminuye. Estos acoplamientos se determinaron experimentalmente por difracción neutrónica dentro de la línea de investigación para otros germanatos^(4,6). Esta puede ser una razón por la cual hay un incremento en los valores del momento magnético efectivo en estos compuestos, principalmente cuando hay un incremento en el átomo de itrio. El aumento en la temperatura de Néel para los compuestos YFeGe_2O_7 e $\text{Y}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{FeGe}_2\text{O}_7$ puede atribuirse a que las interacciones de los iones Fe-Fe e Y-Fe son más fuertes, ya que no existe la presencia de un ion no magnético como el indio o su porcentaje es muy pequeño. El compuesto donde $w = 0.75$, las interacciones presentes en la estructura son menos fuertes por que se comparten posiciones con el átomo de indio, por ello su temperatura de T_N es mucho menor. En comparación con los compuestos tipo **C**, estos compuestos no presentan dentro de su estructura cristalina este tipo de acoplamientos debido a la presencia de un ion no magnético el átomo de indio y a su alto porcentaje de este. El compuesto donde $w = 0.50$ presenta un comportamiento diferente acuerdo con el ajuste lineal descrito en el capítulo 5. Este compuesto no sigue un comportamiento Curie-Weiss, ya que no presenta una línea recta si no un encurvamiento debido posiblemente a un efecto del campo cristalino, sin embargo el compuesto por debajo de su punto de inflexión a cierta temperatura de Néel de 28.9K presenta un ordenamiento antiferromagnético.

CONCLUSIONES

1. Por la técnica de reacción en estado sólido se logró la síntesis de compuestos con fórmula estequiométrica $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$ para $w = 0.25, 0.50, 0.75, 0.9$ y 1 .
2. La caracterización de las estructuras cristalinas se llevó a cabo mediante el método de Rietveld aplicado a datos de difracción de rayos X de polvo policristalino. Los bajos factores de mérito R_p , R_{wp} , R_{exp} y R_{Bragg} obtenidos indicaron el buen refinamiento logrado para los modelos estructurales.
3. Se logró la síntesis $YFeGe_2O_7$, en forma de fase pura de modo que se pudo llevar a cabo la determinación precisa de los datos de la estructura cristalina dando como resultado una estructura monoclinica laminar con un grupo espacial $P2_1/m$.
4. Los grupos espaciales observados fueron: El $C2/m$ correspondiente a los compuestos con coeficiente estequiométrico $w = 0, 0.25$, y el grupo espacial $P2_1/m$ para los compuestos con coeficientes $w = 0.50, 0.75, 0.90$ y 1.0 . El incremento en el porcentaje del átomo de indio dentro de los sitios de itrio en la celda unidad ocasiona un cambio en el grupo espacial (de $P2_1/m$ a $C2/m$). En todos los casos se obtuvieron estructuras monoclinicas laminares.
5. Los cambios estructurales para esta serie de compuestos se observaron principalmente en los extremos, es decir en los compuestos $InFeGe_2O_7$ y $YFeGe_2O_7$, ambos compuestos presentan estructuras laminares, pero con arreglos diferentes. En el compuesto $InFeGe_2O_7$, se observó que los octaedros de los átomos de In y Fe se encuentran distribuidos aleatoriamente formando arreglos hexagonales, mientras que en el compuesto $YFeGe_2O_7$, no se observan estos arreglos debido a la coordinación siete del átomo de itrio. Se encontró que una disminución en la concentración del átomo de indio ocasiona primeramente, una distorsión gradual de los poliedros de coordinación octaédrica hasta que para $w = 0.25$ se tiene un cambio abrupto pasando los sitios de coordinación octaédrica a la de una bipirámide pentagonal. Esta circunstancia se refleja en los parámetros de red (sobre todo en el parámetro b). En ambos tipos estructurales las capas de poliedros correspondientes a átomos de Y , In y Fe se encuentran separadas por los tetraedros de germanio y están unidas entre sí por aristas y vértices.
6. Se determinaron las propiedades magnéticas de los compuestos a partir de las curvas de susceptibilidad magnética χ vs T y se encontró que estos compuestos muestran un comportamiento antiferromagnético, principalmente en las muestras con $w = 0.50, 0.75, 0.90$ y 1.0 con temperaturas de Néel de $29.8, 29.8, 40.5$ y 42 K respectivamente.
7. El compuesto donde $w = 0, 0.25$ presenta un efecto del campo cristalino determinado por su curva de susceptibilidad magnética en la región de baja temperatura (aproximadamente $25K$) y el valor del momento magnético efectivo es muy cercano al del átomo de Fe^{3+} como ion libre.
8. Los compuestos donde $w = 0.75, 0.90, 1.0$ por arriba de sus temperaturas de Néel muestran un comportamiento paramagnético y siguen la Ley Curie-Weiss.

9. El compuesto donde $w = 0.50$ es un caso especial en donde, del análisis de la curva de susceptibilidad magnética vs. Temperatura presentó una curva que se aleja de un comportamiento Curie-Weiss a una temperaturas por arriba de 150 K.
10. Los compuestos $YFeGe_2O_7$ y $Y_{w_0}In_{10}FeGe_2O_7$, presentaron temperaturas de Néel altas, debido a que en la estructura existen fuertes acoplamiento tipo Fe-Fe y Fe-Y. A estos acoplamiento se atribuye el ordenamiento antiferromagnético en los compuestos, solo que en algunos casos este acoplamiento se ve modificado con la inclusión de átomos de indio.
11. En estos compuestos se encontró que el ion Y^{3+} paramagnético juega un papel muy importante en la formación de la estructura antiferromagnética, mientras que el ion Fe^{3+} se encuentra con buena aproximación como ion libre en configuración de alto espín. La presencia de indio ocasiona un efecto fuerte del campo cristalino debido a que tiene todos sus orbitales d apareados, ocasionando cambios en la propiedades magnéticas de estos compuestos y en la consideración del Fe^{3+} como ion libre.

Perspectivas:

La importancia de haber estudiado este tipo de compuestos se apoya en lo observado a través de experimentos de análisis químico por técnicas nucleares RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) en esta familia de germanatos. En esta técnica aplicada a las muestras, se bombardeo cada muestra con partículas alfa en un acelerador Pelletron. En estos experimentos se encontró que en estos germanatos con estructura laminar, al incidir el haz de partículas alfa, los compuestos emiten luz en el visible con una respuesta óptica muy buena, y por tanto podrían ser considerados en aplicaciones como posibles detectores de partículas como α , o β . Por otra parte, los arreglos bidimensionales de momentos magnéticos presentados por estos compuestos (a determinarse por medio de difracción de neutrones), son un excelente caso en donde se pueden hacer cálculos teóricos (usando el modelo de Ising por ejemplo) para estudiar ventajosamente la naturaleza de las interacciones $d-f$ en óxidos multicomponentes.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Mahesh, R.; Mahendiran, R.; Raychaudhuri, A.K.; C.N.R. Rao. *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 559 – 563.
- 2.- Tavio-Guého, C.; Léone, P.; Palvadeau, P.; and Rouxel, J.; *Journal of Solid State Chemistry* **143**, 145-150 (1999).
- 3.- Jarchow O.; und. Klaska, H.; *Zeitschrift für Kristallographie* **172**, 159-166(1985)
- 4.- Bucio, L.; Cascales, C.; Alonso, J.A.; and Rasines, I.; *Journal Phys* **8** (1996) 2641-2653.
- 5.- Kaze, Z. A.; Y Kuyanov, A.; Levitin, R. Z.; Markosyan, A. S.; Mil B.V.; Re man, S.I., Snegirev V. V.; and Tamazyan, S.A.; *Sov phys. Solid State* **31**(2): 233-236 (1989).
- 6.- Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez Puebla, E.; and, Rasines, I.; Fernández Díaz, M. T.; *Physical Review B*, Volume 57, Number 8.
- 7.- Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez Puebla, E.; Rasines, I.; Fernández Díaz, M. T.; *Journal of Alloys Compounds* **275-277** (1998) 629-632.
- 8.-Bucio, L.; Ruvalcaba-Sil, J.L.; Rosales, I.; García-robledo, J.; and Orozco, E.; *The cristal structure of FeInGe₂O₇* Z. Kristallogr. **216** (2001) 438-441
- 9.- Smart, L. And Moore, E. *Solid State Chemetry an Introduction*. Chapman and may, (1992)
- 10.- Manku, G. S. *Principios de Química Inorgánica*. Mc Graw Hill, México (1983).
- 11.- Bucio L. *Estructuras cristalograficas y magnéticas determinadas por difracción de rayos X y de neutrones en polvos de germanatos mixtos* Tesis de Doctorado en Física, Facultad de ciencias, UNAM, México,(1997).
- 12.- McMillan, J A. *Paramagnetismo Electónico*. Monografía No. 14 OEA, Seric Química, Washington (1975).
- 13.- Cotton, F Albert. Wilkison, Geoffrey. *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa, México (1999)
- 14.- Boudreaux E. A. & Mully L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*. John Wiley & Sons, New York, London (1976).
- 15.- West, A. R. *Basic State Chemistry an Introducción*. Chapman and Hall, (1992).
- 16.- Valenzuela R., *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, (1994).
- 17.- Adams D.M *Sólidos Inorgánicos*. Alambra, México (1986), p.136-137.

- 18.- Linus Pauling *Uniones Químicas y la estructura de moléculas y cristales una introducción a la química estructural moderna*. Kapelusz, Buenos Aires (1966).
- 19.- Rosenberg, H. M.. *El estado sólido una introducción a la física de los cristales*. Alianza, Madrid España (1991).
- 20.- Cruz Garritz, Diana. Chamizo, Jose A. Garritz, Andoni. *Estructura de Atómica (un enfoque químico)*, Addison-Wesley, México (1991).
- 21.- Feynman, R.P. Leighton, R B & Sands, M. *Física Vol. II Electromagnetismo y Materia. The Feynman lectures on physics*. Fondo Educativo Interamericano, México (1972).
- 22.- García de Miguél, J. M. *Química del cristal*, Fundación Gómez Pardo, Madrid (1995)
- 23.- Huheey, J.E. *Química Inorgánica*. Harla, México(1981)
- 24.- Castellanos Roman, M. A, et al. Cuadernos de posgrado No. 29, Química Inorgánica VI Tema Difracción de Rayos X: Métodos de polvo. Facultad de Química U.N.A.M, México (1990).
- 25.-West, A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley and sons, Chichester, (1984).
- 26.- Millán, M B. *Difracción de rayos X por el método de Debye-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales*. Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de ciencias, UNAM, México D.F. (1991).
- 27.- Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).
- 28.- Díaz Peña, M.. Roig Muntaner A.. *Química Física*. Vol I Alambra, México (1972)
- 29.- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordan, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti. M. 1995. *Fundamentals of Crystallography*. Editado por C. Giacovazzo. IUCr Texts on Crystallography-2. International union of Crystallography. Oxford science publications.
- 30.- Donald, E. Saunders. *Introducción a la cristalografía*, Ed. Reverté, S. A., (1993)
- 31.- Huanosta Tera, Alfonso. *Apuntes de Difracción y Elementos de Cristalografía*
- 32.- Lide, R. D.; *Hanbook of chemistry and physics*, 72ND edition CRC Press Inc U.S.A.(1991-1992)
- 33.- Tabla periódica de los elementos químicos, ediciones y publicaciones el Sol, México D.F 590-6769
- 34.- Bucio G. L. *Bitácora de trabajo de Tesis Doctorado en Física*, Laboratorio de Metalurgia Instituto de Física, UNAM, México,(1997).

35.- Werner, P. E.: TREOR trial and error program for indexing of unknown powder patterns. Department of Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, Sweden (unpublished); Wener, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M.: TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 367-370.

36.- Rodriguez-Carvajal, J.: FULLPROF program for Rietveld refinement and pattern matching analysis (unpublished). The program is a strongly modified version of that described by wiles, D.B. and Young, R. A.J. *Appl. Cryst.* **14** (1981) 149-151.

37.- *International Tables for Crystallography, Vol A: Space group Symmetry* (Theo Hahn ed.) The International Union Crystallography, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989), p 42.

38.- Shannon, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-7672.

39.- Powder Diffraction File, ICDD, *International Center for Diffraction Data*, Pennsylvania U.S.A. (1991)

APÉNDICE 1

Para cuantificar la calidad del ajuste existen los llamados factores de mérito (o de confiabilidad) que se definen como sigue (en valores porcentuales)

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs}|} \quad R \text{ del perfil} \quad (1.1)$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad R \text{ del perfil pesado} \quad (1.2)$$

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad R \text{ esperado} \quad (1.3)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{Bondad del ajuste} \quad (1.4)$$

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} I_j^{*obs} - I_j^{calc}}{\sum_{j=1}^{Nref} |I_j^{*obs}|} \quad R \text{ de Bragg} \quad (1.5)$$

$$R_F = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{obs}} - \sqrt{I_j^{calc}} \right|}{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{obs}} \right|} \quad R \text{ de factor de estructura} \quad (1.6)$$

Los factores mas significativos para examinar el progreso del refinamiento son R_{wp} y χ^2 ya que contiene directamente en el numerador la cantidad que se esta minimizando. Idealmente, el valor de χ^2 debe de ser cercano a uno de un buen ajuste.

En FULLPROF las funciones del peso w_j que aparecen en las fórmulas anteriores se calculan como

$$w_j = \frac{1}{\text{var}(y_j^{obs})} \text{ método de mínimos cuadrados tradicional} \quad (1.7)$$

$$w_j = \frac{1}{\text{var}(y_j^{calc})} \text{ máxima probabilidad de refinamiento} \quad (1.8)$$

En el ajuste del espectro de la muestra de interés se usó la fórmula (1.7) para representar la función de peso, siguiendo el método tradicional de ajuste por mínimos cuadrados.

En la fórmula (1.3) N es el número de total de puntos usados en el refinamiento que dan origen a las contribuciones de Bragg, P el número de parámetros que se están ajustando, y C es el número de constricciones. De acuerdo con estas definiciones, $N-P+C$ es el número de grados de libertad que hay en el proceso de ajuste.

Por otra parte, como los factores R_{Bragg} y R_F se basan no solamente en las reflexiones de Bragg observadas, sino que también en las calculadas mediante un modelo de estructura; entonces resultan muy útiles como criterios para favorecer el modelo adoptado. Estas R 's son las que más se asemejan a los valores de R reportados en la literatura en trabajos sobre refinamiento estructural en monocristales.

APÉNDICE 2

Valores de hkl, d's, 2θ, l para el compuesto $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$

h	k	l	d(Å)	2θ	l
1	1	0	5.10839	17.345	128.8
1	1	0	5.10839	17.384	63.1
0	0	1	4.77422	18.57	55.7
0	0	1	4.77422	18.611	26
1	1	1	3.21629	27.713	375
1	1	1	3.21629	27.776	190.3
0	2	1	3.19334	27.916	1102.1
0	2	1	3.19334	27.98	575
2	0	-1	2.9616	30.151	505.9
2	0	-1	2.9616	30.22	253.8
1	3	0	2.61084	34.319	151.6
1	3	0	2.61084	34.398	79.9
2	2	0	2.5542	35.104	300.4
2	2	0	2.5542	35.185	161.9
2	0	1	2.4118	37.251	107.5
2	0	1	2.4118	37.337	52.4
0	0	2	2.38711	37.651	72.9
1	3	-1	2.38298	37.718	91.9
0	0	2	2.38711	37.738	36.7
1	3	-1	2.38298	37.806	49.8
1	1	-2	2.32584	38.681	81.1
1	1	-2	2.32584	38.771	40.1
1	3	1	2.20835	40.828	78.4
1	3	1	2.20835	40.924	42.9
2	0	-2	2.14829	42.023	49.4
0	4	0	2.14786	42.032	79.4
2	0	-2	2.14829	42.121	23.9
0	4	0	2.14786	42.13	38.4
2	2	1	2.10302	42.972	14.2
0	2	2	2.08659	43.327	16.7
3	1	0	2.05628	43.999	24.5
3	1	-1	2.05435	44.043	110.9
3	1	0	2.05628	44.102	12.8
3	1	-1	2.05435	44.146	58
1	1	2	2.02959	44.609	23.2
1	1	2	2.02959	44.714	12
0	4	1	1.95876	46.314	33
0	4	1	1.95876	46.423	17.7
2	2	-2	1.92141	47.268	181.9
2	2	-2	1.92141	47.38	91.5
3	1	1	1.75735	51.993	13.5
2	4	-1	1.73873	52.592	56.7
2	4	-1	1.73873	52.719	29
2	0	2	1.73425	52.739	40.8
2	0	2	1.73425	52.866	21.5
3	3	0	1.7028	53.791	46.3
3	3	-1	1.7017	53.828	27.4
3	3	0	1.7028	53.92	23.9
3	3	-1	1.7017	53.958	14

1	3	2	1.68755	54.316	224.2
1	3	2	1.68755	54.448	121.3
1	5	0	1.6587	55.341	49.3
1	5	0	1.6587	55.476	27.9
2	2	2	1.60814	57.239	53.1
2	2	2	1.60814	57.378	26
2	4	1	1.604	57.4	16.8
0	4	2	1.59667	57.688	13
1	5	-1	1.59543	57.737	13.3
0	0	3	1.59141	57.897	20.6
4	0	0	1.58837	58.018	84.5
0	0	3	1.59141	58.039	11.2
4	0	0	1.58837	58.16	51
2	0	-3	1.56731	58.874	22.7
1	5	1	1.53971	60.037	100.6
1	5	1	1.53971	60.185	51.9
3	3	1	1.52112	60.847	66.8
3	3	-2	1.51878	60.951	101.8
3	3	1	1.52112	60.998	33
3	3	-2	1.51878	61.101	52
4	2	-1	1.51355	61.184	83.1
4	2	-1	1.51355	61.336	41.9
0	2	3	1.49229	62.152	12
4	0	-2	1.4808	62.689	31.4
4	0	-2	1.4808	62.844	15.7
2	2	-3	1.47237	63.088	32.1
2	2	-3	1.47237	63.245	15.8
1	1	3	1.44851	64.251	46.4
1	1	3	1.44851	64.412	23.6
0	6	0	1.43191	65.087	56.8
0	6	0	1.43191	65.25	26.6
1	3	-3	1.41687	65.865	101.4
3	1	2	1.41584	65.919	33.2
1	3	-3	1.41687	66.031	50
4	0	1	1.41685	66.032	2.3
3	1	-3	1.4127	66.084	25.6
3	1	2	1.41584	66.085	16.3
3	1	-3	1.4127	66.251	12.9
1	5	-2	1.40027	66.747	60.3
1	5	-2	1.40027	66.915	29.8
4	2	1	1.34555	69.845	43.1
4	2	1	1.34555	70.023	25.9
3	5	0	1.33434	70.518	29.5
3	5	-1	1.33382	70.55	56.3
3	5	0	1.33434	70.699	15
3	5	-1	1.33382	70.731	29.6
2	0	3	1.31216	71.894	12.7
2	6	-1	1.28914	73.385	30.9
2	6	-1	1.28914	73.575	17
4	4	0	1.2771	74.192	12.4
2	2	3	1.25492	75.731	20.6
2	6	1	1.23125	77.453	13.7
5	1	-2	1.22758	77.729	15.9
4	2	-3	1.22015	78.292	16.8
4	4	-2	1.21914	78.369	11.9
1	1	-4	1.21056	79.033	20.8

2	0	-4	1.20803	79.231	17.2
1	7	-1	1.18014	81.491	11.4
5	3	0	1.1615	83.086	23.7
4	2	2	1.16102	83.127	3.2
2	2	-4	1.16292	83.188	0.1
5	3	0	1.1615	83.313	11.2
5	1	1	1.15538	83.624	16.8
0	2	4	1.14999	84.105	23.2
0	2	4	1.14999	84.336	12.2
1	5	3	1.11681	87.215	40.3
1	1	4	1.1193	87.215	0.7
1	5	3	1.11681	87.459	20.5
3	5	2	1.10163	88.728	40
3	5	-3	1.10015	88.879	32.6
3	5	2	1.10163	88.979	18.2
3	5	-3	1.10015	89.131	15.6
6	0	-1	1.0854	90.417	21.5
3	3	3	1.0721	91.858	27.3
3	3	-4	1.07019	92.07	21.7
3	3	3	1.0721	92.123	13.1
3	3	-4	1.07019	92.335	11.2
4	6	0	1.06354	92.815	21.3
1	7	2	1.05818	93.426	22.6
1	7	2	1.05818	93.698	11.4
6	0	-2	1.05786	93.735	1.7
1	3	4	1.05027	94.347	16.3
0	8	1	1.04775	94.644	27.7
0	8	1	1.04775	94.922	14.4
2	0	4	1.04435	95.049	11.1
5	3	-3	1.04316	95.192	35.8
4	2	-4	1.04206	95.325	13.6
5	3	-3	1.04316	95.473	18.6
6	2	0	1.02814	97.042	19.2
6	2	-2	1.02718	97.164	17.1
2	8	0	1.01737	98.424	23.8
3	7	1	1.01321	98.97	16.1
3	7	-2	1.01252	99.062	16.2
5	5	-2	1.00568	99.98	24.5
5	5	-2	1.00568	100.285	13.7
1	5	-4	0.99626	101.279	35.4
1	5	-4	0.99626	101.592	16
1	7	-3	0.98056	103.543	15.9
5	3	2	0.9706	105.049	21.9
5	3	2	0.9706	105.383	12.1
5	5	1	0.96481	105.95	26.6
5	5	1	0.96481	106.29	13.7
2	8	-2	0.96059	106.62	19
0	0	5	0.95484	107.551	13.9
2	2	-5	0.95116	108.16	15
2	8	2	0.91304	115.053	13.7
4	8	-1	0.89465	118.856	23.4
4	8	-1	0.89465	119.29	12.2

APÉNDICE 3
Tarjetas PDF'S

25-1200

d					Y ₂ O ₃					
3.06		1.87		1.60	4.34		Ltrium Oxide			
///	100	46	31	16	dA	///	hkj	dA	hkj	
Rad. C.Ka. λ 1.5405 Filter No. Dia Cut off 11. DIFFRACTOMETER 11 cor Ref. SWANSON and Fayat, NBS CIRCULAR 539, Vol. III, 28 (1954)					4.34	16	211	1.443	3	721
					3.060	100	222	1.471	2	042
					2.652	30	400	1.346	2	732
					2.500	7	411	1.325	4	800
					2.372	1	420	1.305	3	811
Sys. CUBIC (body-centered) S.G. Ia ₃ (206)* a=10.604 b c A C α β γ Z 18 In 801					2.261	8	332	1.287	1	820
					2.165	1	422	1.267	2	653
					2.080	12	431	1.249	1	822
Ref. Ino.					1.936	3	521	1.233	3	831
					1.874	46	440	1.216	8	062
Ba 2V D mp Color Sign.					1	2	433	1.1854	5	840
Ref. Ino.					1.749	1	600	1.1705	1	457,551
					1.720	5	611	1.1570	1	842
					1.677	1	620	1.1436	2	921
					1.636	4	541	1.1175	2	833
Spaulfiag, Z Krist., 75 128 (1930). SAMPLE FROM THE NBS Spec. Lab. SPECT. ANAL.: <0.1% Ba <0.01%; Ca, B, Si, <0.01% Mg, Pb X-RAY PATTERN AT 26°C: Replaces 1-0811, 5-574.					1.599	31	622	1.092	2	932
					1.563	7	631	1.0821	5	844
					1.531	5	444	1.0711	2	941
					1.492	2	543	1.0606	1	1000
					2.470	1	640	1.0499	<1	1011

36-1463

GeO ₂					★					
Germanium Oxide					dA	///	hkj	dA	///	hkj
					4.321	18	100	1.1714		311
					4.431	10	101	1.1437	^ ^ ^	303
					3.363	16	110	1.1401	^ ^ ^	379
					2.493	10	102	1.1023	^ ^ ^	312
					2.2807	12	111	1.0928	^ ^ ^	105
Rad. C.Ka. λ 1.540598 Filter d-sp Diff. Cut off 17.7 Int. DIFFRACTOMETER 1/A cor. Ref. Nat. Bur. Stand., (U.S.) Monogr. 22 (1985)					2.1590	16	200	1.0794	^ ^ ^	400
					2.0171	5	201	1.0676	^ ^ ^	214
					1.8822	5	003	1.0602	^ ^ ^	401
					1.8686	10	112	1.0592	^ ^ ^	395
					1.7255	3	103	1.0280	^ ^ ^	115
Sys. HEXAGONAL S.G. P3 ₂ 1 (154) a=4.98502(12)b c ₂ 6.480(2) A C 1 1 1 10 α β γ Z 3					1.7150	5	202	1.0103	^ ^ ^	313
					1.6371	2	210	1.0078	^ ^ ^	304
					1.5678	11	211	1.0010	^ ^ ^	305
					1.5224	3	113	0.9904	^ ^ ^	396
Ref. Ino.					1.4185	8	203	0.9755	^ ^ ^	321
Color Colorless Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.4 C. References to other early patterns will be found in Swanson and Large (5). The sample was obtained from Eagle-Pickel Industries, Inc., Cincinnati, Ohio, USA, CAS# 1310-33-8 listed as 1. Two other forms of GeO ₂ have been reported rutile type (van Aike, 3) and low crystallite type (Bohm, 4.) The structure was determined by Zachariasen used as internal standard, PSC hp9 to replace 4-497 (5) Structure references 1.					1.4128	9	212	0.9420	^ ^ ^	410
					1.3943	6	301	0.9363	^ ^ ^	403
					1.3418	4	104	0.9343	^ ^ ^	724
					1.2825	3	302	0.9263	^ ^ ^	411
					1.2462	< 1	220	0.9288	^ ^ ^	215
					1.2331	2	213	0.9198	< 1	106
					1.2285	2	114	0.9133	< 1	314
					1.2168	1	221	0.8936	< 1	412
					1.1975	2	310	0.8886	< 1	305
					1.1815	< 1	204	0.8806	< 1	116

tomado de la ref. 39

33-664

d	2.70	2.52	1.69	3.68	Fe ₂ O ₃ ★		
//l	100	70	45	30	IRON OXIDE (HEMATITE)		
	dA	//l	hkl	dA	//l	hkl	
Rad. C. Ka. λ 1.540598 Filter Mono Dia	3.684	30	012	1.1632	5	0210	
Cut off //l. DIFFRACTOMETER //cor.	2.700	100	104	1.1411	7	134	
Ref. Nat. Bur. Stand., Monogr. 25 Sec. 1B (1981)	2.519	70	110	1.1035	7	226	
	2.292	3	006	1.0768	2	042	
	2.207	20	113	1.0557	7	2110	
Sys. HEXAGONAL S.G. R $\bar{3}c$ (167)	2.0779	3	202	1.0428	< 1	1112	
a= 5.0156(1)Å c= 13.7489(2)Å C 2.7301	1.8406	40	024	1.0393	3	404	
$\alpha = \beta$ γ $Z = 6$ D _{3h} 5.270	1.6941	45	116	0.9892	4	318	
Ref. Int.	1.6367	1	211	0.9715	< 1	229	
	1.6033	5	122	0.9606	5	324	
B α 2.94 $nw\beta$ 3.22 γ Sign -	1.5992	10	018	0.9581	4	0114	
2V D α 5.26 mp1350-1360 Color Dark reddish	1.4859	30	214	0.9516	5	410	
Ref. Int.; Dana's System of Mineralogy, brow 7th Ed., Vol. 1, 529 (1944)	1.4538	30	300	0.9318	2	413	
	1.3497	3	208	0.9206	2	048	
SAMPLE FROM PFUZER, INC., NEW YORK (USA) HEATED AT 800°C FOR DAYS	1.3115	10	1010	0.9081	5	1310	
AG. (AG = 4.065Å) USED AS INTERNAL STANDARD.	1.3064	6	119	0.8998	1	3012	
PATTERN AT 25°C CAS no 1109-37-1	1.2592	8	220	0.8954	3	2018	
F30 - 67.9 (0.011, 40)	1.2276	4	306	0.8789	6	416	
VALIDATED BY CALCULATED PATTERN 24 72	1.2141	2	223	0.8648	1	238	
CORUNDUM GROUP, CORUNDUM SUBGROUP	1.1896	5	128	0.8543	3	4010	
TO REPLACE 13.514, 24-72. SEE FOLLOWING CARD							

5-0586 MINOR CORRECTION

d	2.92	1.79	2.53	4.12	(In ₂ O) ₃ 80B ★		
//l	100	35	30	14	INDIUM OXIDE		
	dA	//l	hkl	dA	//l	hkl	
Rad. C. Ka. λ 1.5405 Filter Mono Dia	4.13	14	211	1.403	2	640	
//l. DIFFRACTOMETER Cut off Coll. d corr. abs. t	2.921	100	222	1.377	4	721	
Ref. SWANSON ET. AL., NBS CIRCULAR 539, 5 25-27 (1955)	2.704	2	321	1.352	2	642	
	2.529	30	400	1.265	4	732	
	2.385	8	411	1.265	4	800	
Sys. CUBIC S.G. Fm $\bar{3}m$ (199)	2.262	2	420	1.246	4	811	
a= 10.118 Å b= c= A C	2.157	6	332	1.227	2	820	
Ref. Int.	2.068	2	422	1.209	< 4	653	
	1.984	10	431	1.192	2	822	
	1.848	4	521	1.1762	4	831	
B α $nw\beta$ B γ Sign -	1.788	35	440	1.1606	6	662	
2V D α 7.12mp Color PALE YELLOW	1.735	4	530, 433	1.1456	< 1	752	
Ref. Int.	1.686	2	600	1.1312	4	840	
	1.641	6	611	1.1173	2	833	
	1.600	2	620	1.1040	2	842	
SAMPLE BY JOHNSON, MATTHEY AND CO. LTD.	1.561	4	541	1.0911	2	921	
SPECT. ANAL.: <0.1% N; Ca <0.01% Ag; Mg.	1.525	25	622	1.0786	< 1	664	
Fe, Li, Sn, Co, Sr, <0.0001% Cu, Mn	1.492	6	631	1.0664	2	851	
X-RAY PATTERN AT 26°C: Ti ₂ O ₃ STRUCTURE TYPE	1.460	6	444	1.0436	2	932	
	1.431	2	543	1.0327	4	944	

tomado de la ref. 39