

00388



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE  
GERMANATOS MIXTOS LAMINARES"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**E INGENIERIA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A :**

**M. en C. ERICK ADRIAN JUAREZ ARELLANO**

TUTORES: DR. ELIGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA

DR. LAURO BUCIO GALINDO



MEXICO, D.F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

**Jurado asignado:**

Presidente	Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza
Primer Vocal	Dr. Enrique Ruiz Trejo
Segundo Vocal	Dr. Rubén Alfredo Toscano
Tercer Vocal	Dr. José Reyes Gasga
Secretario	Dr. Gonzalo González Reyes
Suplente	Dr. Ramiro Pérez Campos
Suplente	Dr. Lauro Bucio Galindo

**Comité tutorial:**

Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza

Dr. Bernardo Hernández Morales

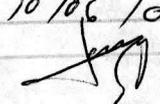
Dr. Dwight Acosta Najarro

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Erick Adrian

Juarez Arellano

FECHA: 10/06/09

FIRMA: 



## INSTITUTO DE FÍSICA UNAM

El trabajo de investigación asociado a la tesis de doctorado cuyo título fue “Estudio cristalográfico de germanatos mixtos laminares” fue realizado en los laboratorios del Instituto de Física de la UNAM bajo la dirección de los doctores: Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza y Dr. Lauro Bucio Galindo.





*Firmes tentáculos de calamar  
jugueteando estaban conmigo,  
aunque de la mar era amigo  
mi destino parecía cambiar.*

*Enfrentamiento delfín calamar  
tentáculos y aleta a bailar,  
ballena y tiburón a silbar,  
focas y pelícanos a cantar.*

*El calor inició su descenso  
y con tu canto me pude aliviar,  
aunque tenía corazón tenso  
sin duda tu amor quisiste dar.*

*Mis plumones gritaron tu nombre  
deseé tus aletas fueran alas  
y salvarme al asir tus plumas  
amarte aunque yo sea hombre.*

*A ti tamarinda del mar*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los doctores: **Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza** y **Dr. Lauro Bucio Galindo** por haberme brindado la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su paciencia, por su increíble calor humano y por transferirme sus conocimientos, quienes con su invaluable talento y experiencia docente, dieron el visto bueno a este trabajo.

A todos los miembros de mi comité tutorial, del jurado y de los investigadores que por amistad me brindaron su tiempo, su paciencia, su valiosa orientación, comentarios y sugerencias: **Dr. Bernardo Hernández Morales**, **Dr. Dwight Acosta Najarro**, **Dr. Enrique Ruiz Trejo**, **Dr. Rubén Alfredo Toscano**, **Dr. José Reyes Gasga**, **Dr. Gonzalo González Reyes**, **Dr. Ramiro Pérez Campos**, **M. en C. María A. Castellanos A.** y **Dra. Elizabeth Chavira Martínez**.

A mi familia, por su cariño e incondicional apoyo, aunque me pregunten “¿Que es lo que haces todo el día en la escuela?” jejeje. A ellos y en especial a mis padres dedico este trabajo.

A los investigadores, profesores y a todos los que trabajan en el instituto de física, en el instituto de investigaciones en materiales y en la coordinación del posgrado, ya que sin su apoyo, amistad y valiosa colaboración no hubiera sido posible finalizar este trabajo.

A todos mis amigos, cuyos nombres prefiero no enlistar ya que en estos momentos tengo la cabeza en los pies y la memoria en el estomago y no me gustaría omitir el nombre de ninguno. A todos ustedes “Gracias”.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la dirección de estudios de posgrado UNAM, al programa de apoyo a los estudios de posgrado (PAEP) y a los proyectos (PAPIIT) IN113199, IN120801 e IN101003.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, máxima casa de estudios de la republica y una de las mejores del mundo; que me alojó en su seno como uno más de sus hijos y en donde pude acrecentar día a día mi acervo cultural y que siempre será libro abierto de conocimiento.



*Sólo para locos*

*La entrada cuesta la razón*

## Introducción

El desarrollo de la ciencia y la tecnología ha generado diversos materiales con propiedades físicas interesantes. Entre algunos de ellos se encuentran compuestos con tierras raras, que generan un interés especial debido a su posible aplicación en áreas modernas de la ingeniería y la tecnología. Convertidores ópticos y centelladores son algunos ejemplos de sus aplicaciones [1-4]. Por otro lado, algunos silicatos con tierras raras han sido sintetizados por sus aplicaciones potenciales como materiales refractarios y semiconductores, así como cristales base para aplicaciones en opto-electrónica [5-7]. Dentro de los fosfatos de tierras raras, las propiedades físicas han sido consideradas el foco de aplicaciones tecnológicas debido a que estos compuestos inorgánicos luminescen bajo una fuente excitante (por ejemplo: haz de electrones, fotones en el UV, campo eléctrico)[8]. La luminiscencia surge de transiciones electrónicas del activador. Ropp [9] reportó el espectro de emisión del ion  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$ ). En su trabajo, Ropp también comparó la emisión de intensidades de fosfatos de tierras raras con aquellas que se producen en óxidos de tierras raras. La alta eficiencia en la emisión del ion  $\text{Tb}^{3+}$  en el compuesto  $(\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Ce}_z)\text{PO}_4$ , monazita, ha sido utilizada como luz verde en lámparas fluorescentes [10-12]. Algunos esfuerzos se han enfocado en la preparación y caracterización de toda una gama de fosfatos en polvo dopados con tierras raras para su uso en monitores de televisores a color, lámparas fluorescentes y en pantallas intensificadoras de rayos X [13-15]. Rambabu et al. [16] en un intento de explotar las aplicaciones comerciales de los fosfatos que emiten en el rojo, verde y azul, reportó sus resultados relacionados con la optimización de la concentración del ion dopante ( $\text{Re} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ) en un fosfato de lantánido,  $\text{LnPO}_4: \text{Re}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ). Los germanatos con tierra rara pueden tener un amplio campo de aplicaciones en radioelectrónica (como materiales para láser), en producción luminiscente (convertidores de todo el intervalo de radiación visible, pantallas luminiscentes de rayos X, dosímetros termoluminiscentes), en la manufactura de vitrocerámicos (material compuesto de vidrio y cerámica), en la instrumentación industrial nuclear (detectores de radiación nuclear) entre otras [4]. En general los silicatos, germanatos y fosfatos ofrecen un amplio campo en donde se pueden obtener muy interesantes propiedades físicas, debido a la asociación en la estructura cristalina de un metal de transición 3d y/o una tierra rara 4f con silicatos, germanatos o fosfatos covalentes e inclusive arseniatos y vanadatos.

En silicatos, germanatos, fosfatos, arseniatos y vanadatos que tienen la fórmula general  $\text{A}_2\text{X}_2\text{O}_7$  y  $\text{ABX}_2\text{O}_7$ , se presenta muy a menudo una estructura cristalina laminar tipo thortveitita. Dichos compuestos están formados por cationes  $(\text{A}, \text{B})^{n+}$  (iones de tierra rara, metales de transición bivalentes o

trivalentes) en coordinación octaédrica y aniones  $X_2O_7^{2n-}$  ( $X = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, As^{5+}$  y  $V^{5+}$ ). El arreglo cristalino de estos compuestos está construido por la unión de las vértices de los octaedros (A,B) $O_6$  formando un arreglo laminar hexagonal alternados por láminas de diortogrupos  $X_2O_7$ .

Por otro lado, es conocido que en un cristal las propiedades físicas están determinadas por su estructura cristalina, su composición química, la naturaleza y abundancia de los defectos estructurales del cristal. Las propiedades físicas pueden ser direccionales (mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, etc.) y no direccionales (temperatura, densidad, olor, sabor, etc.). Las propiedades físicas direccionales son fuertemente dependientes de la distribución espacial de las unidades estructurales del sistema cristalino. Por esta razón, un estímulo externo que afecte la simetría del cristal afectará tanto las características estructurales como las propiedades físicas. En muchos materiales cerámicos las propiedades dieléctricas, elásticas, piezoeléctricas, ferroeléctricas, ópticas no lineales, etc., son sensibles a cambios de simetría de los cristales que lo forman. Por tanto, si uno logra controlar o conocer claramente los límites de estabilidad de la estructura cristalina del producto final de una síntesis, se dispondrían de sitios iónicos bien definidos en los cuales sería posible introducir diferentes cationes. El ideal de esta posibilidad es que al sustituir tal o cual catión en dichos sitios sea posible diseñar compuestos que presenten propiedades físicas específicas (ópticas, magnéticas, eléctricas, etc.), acercándose así, a uno de los grandes retos de la ciencia de materiales: tener la capacidad de producir nuevos materiales con propiedades físicas planeadas para satisfacer una necesidad específica. Una vez que una serie de compuestos se ha caracterizado estructuralmente se podrá, en principio, realizar una caracterización completa de propiedades físicas (óptica, eléctrica o magnética) y hacer una relación directa entre estructura-propiedad física.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis estructural mediante una sustitución sistemática de cationes, estudiando el efecto del catión intercambiado en la estructura final del nuevo compuesto. Con la información obtenida se podrá determinar si existen condiciones que permitan intercambiar cationes de un compuesto de tal manera que la estructura cristalina permanezca invariante. Para ello se parte de un par de estructuras thortveitita ( $Sc_2Si_2O_7$  o  $FeInGe_2O_7$ ) y taviotita ( $GdMnGe_2O_7$ ).

La forma como está estructurado este trabajo es: en el Capítulo 1 se presenta una descripción detallada de las estructuras cristalinas bajo estudio (thortveitita y taviotita); en el Capítulo 2 los métodos de síntesis involucrados, método tradicional de reacción en estado sólido a altas temperaturas en horno sin atmósfera controlada y el método del fundente en combinación con un horno

reflectivo de dos espejos esféricos (HRDEE); en el Capítulo 3 se presenta la determinación de las estructuras cristalinas de la serie de estructuras thortveitíticas y thortvetitoides  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Y, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho}$ ) y en el capítulo 4 la caracterización estructural de los compuestos tavitotíticos  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{SmMn}_2\text{GeO}_7$ .

En el capítulo 5 se realiza un análisis estructural y cristaloquímico de los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo y los encontrados en la literatura. Al final se presentan las conclusiones del trabajo y los artículos publicados.

## Bibliografía

1. N. A. Toporov et al. Rare-Earth silicates and their analogues. Leningrad, Nauka (1971) p. 230 (Russ.)
2. A. A. Kaminsky. Laser Crystals. Moscow, Nauka (1975) p. 256 (Russ.)
3. K. P. Belov et al. Rare-Earth ferromagnetics and antiferromagnetics. Moscow, Nauka (1975) p. 320 (Russ.)
4. L.N. Demianets, A.N. Lobachev, G.A. Emelchenko. Germanates of Rare-Earth Elements. Moscow, Nauka (1980).
5. F.P. Glasser, I. Warshaw and R. Roy. Am. Ceram. Soc. Bull. 38 (1959) 169.
6. I. Warshaw and R. Roy. Crystal Chemistry of Rare-Earth Sesquioxides, Aluminates and Silicates. Washington (1962).
7. N.I. Lovachevskii. Sov.Phys. Dokl. 10 (1966) 1009.
8. G. A. Hirata, J. McKittrick and D. Devlin. Surf. Rev. Lett. 5 (1998) 413.
9. R. C. Ropp. J. Electrochem. Soc. 115(1968) 841.
10. J. D. Ghys, R. Mauricot, M. D. Faucher. J. Lumin. 69 (1996) 203.
11. R. C. L. Mooney. Acta Cryst. 3 (1950) 338.
12. W. A. McAllister. J. Electrochem. Soc. 115 (5) (1968) 535.
13. U. Rambabu, K. Annapurna, T. Balaji and S. Buddhudu. Mater. Lett. 23 (1995) 143.
14. U. Rambabu, K. Annapurna, T. Balaji, J. V. S. Narayana, S. Buddhudu. Spectrochim. Acta A52 (1996) 367.
15. U. Rambabu, T. Balaji, K. Annapurna and S. Buddhudu. Mater. Chem. Phys. 43 (1996) 195.
16. U. Rambabu, N. R. Munirathnam, T. L. Prakash, S. Buddhudu. Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 160.

## Actividades complementarias

Como parte del trabajo asociado al presente proyecto se realizaron las siguientes actividades complementarias:

### I. Artículos publicados o enviados a revistas de investigación con arbitraje:

1. "Crystallographic study of quaternary phase in the Eu-Mn-Ge-O system by TEM and SEM"  
E.A. Juárez-Arellano, G.U. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco.  
LatinAm. J. Metall. Mater. 21 No.2 (2001) 9-12.
2. "The Crystal Structure of InYGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> germanate"  
E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio, J.L. Ruvalcaba, R. Moreno-Tovar, J. F. García-Robledo and E. Orozco.  
Zeitschrift fuer Kristallographie, 217(2002) 201-204.
3. "In<sub>1.08</sub>Gd<sub>0.92</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a new member of the thortveitite family"  
Erick A. Juárez-Arellano, Lauro Bucio and Eligio Orozco.  
Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. C58 (2002) i135-i137.
4. "Synthesis, crystal structure and preliminary study of luminescent properties of InTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>"  
E.A. Juárez-Arellano; L. Bucio; A.J. Hernandez; E. Camarillo; R.E. Carbonio\* and E. Orozco.  
Journal of Solid State Chemistry. 170 (2003) 418-423.
5. "Thortveitite and thortveitite-like layered compounds"  
L. Bucio, L. Pérez-Castro, E.A. Juárez-Arellano, R. Moreno-Tovar, I. Rosales and E. Orozco.  
Research Advances in Chemistry of Materials. Global Research Network, Kerala, India, 2003.  
Res. Adv. in Chemistry of Materials 1 (2003) 65-75.
6. "In<sub>1.06</sub>Ho<sub>0.94</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a thortveitite-type compound"  
Erick A. Juárez-Arellano, I. Rosales, A. Oliver, J.L. Ruvalcaba, R.E. Carbonio, L. Bucio and E. Orozco.  
Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. C60 (2004) i14-i16.
7. "Micrometric single crystals germanates obtained using a double-spherical mirror furnace"  
E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, G.V. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco.  
Cryst. Res. Technol. (2003) aceptado.
8. "Synthesis, structural and magnetic properties of the layered germanates Y<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>FeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>"  
I. Rosales, E. A. Juárez-Arellano, R. Moreno-Tovar and L. Bucio.  
Solid Stat. Sci. (2002) enviado.
9. "Structural characterization of single crystals of a new compound SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> by electron microscopy"  
E.A. Juárez-Arellano, J. Reyes-Gasga, L. Bucio and E. Orozco.  
Solid Stat. Sci. (2004) enviado.

## II. Presentación de trabajos en congresos

1. "Crystallographic study of quaternary phase in the Eu-Mn-Ge-O system by TEM and SEM"

E.A. Juárez-Arellano, G.V. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco.

VI Interamerican Congress on Electron Microscopy.

Veracruz-México, 6-11 de Octubre 2001.

2. "Crystallographic study of new laminar germanate compounds"

E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio and E. Orozco.

SIMPOSIO MATERIA 2001.

México, D.F. 22-26 de Octubre 2001.

3. "A new family of indium rare earth compounds having the thortveitite structure "

E. A. Juárez-Arellano, L. Bucio, R. E. Carbonio and E. Orozco.

XIX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography.

Ginebra, Suiza. 6-15 de Agosto 2002.

Acta Cryst. (2002). A58 (Supplement), C153.

4. "A new indium rare earth family of pyrogermanates"

E. A. Juárez-Arellano, L. Bucio and E. Orozco.

Third International Conference on Inorganic Materials.

Konstanz, Germany 7 - 10 de Septiembre 2002.

5. "Variant of the flux synthesis method and crystal structure of the new compound Sm-Mn-Ge-O by SEM-TEM"

E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, G.U. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco.

M&M Materials Meeting 2003.

México, D.F. Febrero 10-12 del 2003.

6. "Transmission Electron Microscopy Study of a New Compound in the System Sm-Mn-Ge-O"

E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, G.U. Gamboa-Espinosa, J. Reyes-Gasga, A. Lara, L. Bucio and E. Orozco.

Microscopy and Microanalysis 2003.

San Antonio Texas USA, Agosto 3-8, 2003.

7. "A crystallochemistry study of different layered compounds"

E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, L. Bucio and E. Orozco.

IV Congreso Nacional de cristalografía.

Morelia Michoacán, México, 10-14 de Noviembre 2003.

8. "A case in which the crystal faces give us a clue of the point group"

E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, J. Reyes-Gasga, L. Bucio and E. Orozco.

IV Congreso Nacional de cristalografía.

Morelia Michoacán, México, 10-14 de Noviembre 2003.

10. "Design and construction of a reflective furnace to synthesize single crystal of new materials"

Juárez-Arellano E.A., Rosales I., Gamboa-Espinosa G.U., Lara A., Bucio L. and Orozco E.

International School on Crystal Growth, Characterization and Applications (ISCGChA).

La predrera, Rocha, Uruguay, 8-13 de Diciembre 2003.

### III Conferencias impartidas por invitación:

1. "Síntesis y determinación de estructura cristalina de nuevos compuestos cerámicos en el sistema R-A-Ge-O (R = Tierra Rara, A = In o Mn)"  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores, Puebla, Puebla México, 15 de noviembre del 2002.
2. "Synthesis and crystal structure determination of the new ceramics compounds into the system R-X-Ge-O (R = Rare Earth, X = Indium or Manganese)"  
INSTITUT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN  
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT  
DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL  
Kiel, Alemania, 10 de octubre del 2003.

### IV Cursos relacionados con el tema de tesis

- "Recientes Avances en la Resolución de Estructuras Cristalinas a Partir de Difracción de Polvos", Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 7-18 mayo 2001.
- "Escuela Latinoamericana de Difracción de Rayos X", Universidad de Chile, Santiago de Chile, 23 septiembre-04 Octubre del 2002.
- "Crystal structure determination on single crystal and powder" Universidad de Guadalajara, México, 25- 29 de Noviembre 2002.
- "Phase transition on inorganic compounds" Universidad de Guadalajara, México, 24- 28 de Marzo 2003.
- "Pan American Advanced Studies Institute on Physics at the Nanometer Scale PASI 2003", San Carlos de Bariloche Argentina, 8-18 Junio 2003.
- "International School on Crystal Growth, Characterization and Applications (ISCGChA)" La Pedrera, Rocha, Uruguay, 9 - 13 de Diciembre 2003.

## V Participación como árbitro de artículos internacionales o proyectos de investigación:

1. Materials Research Society (MRS).
2. Journal of Solid State Chemistry.
3. LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

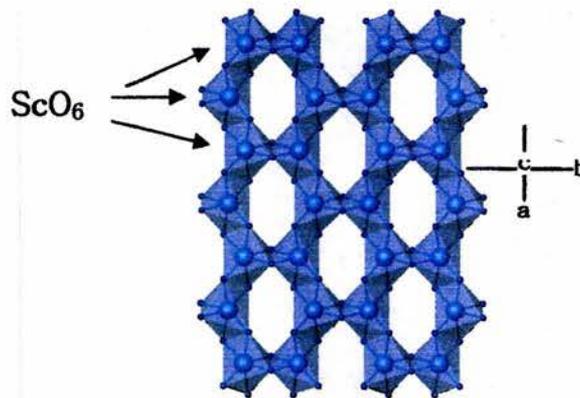
## VI Reconocimientos

1. **Interamerican Committee of Societies for Electron Microscopy (Ciasem)**  
Grant for student for Latin America.  
Microscopy and Microanalysis 2003 Congress.  
San Antonio Texas USA, 3-8 de Agosto 2003.
  
2. **Young Scientist International Union of Crystallography (IUCr) award**  
"International School on Crystal Growth, Characterization and Applications (ISCGChA)"  
La Pedrera, Rocha, Uruguay, 9 - 13 de Diciembre 2003.

## Estructuras laminares

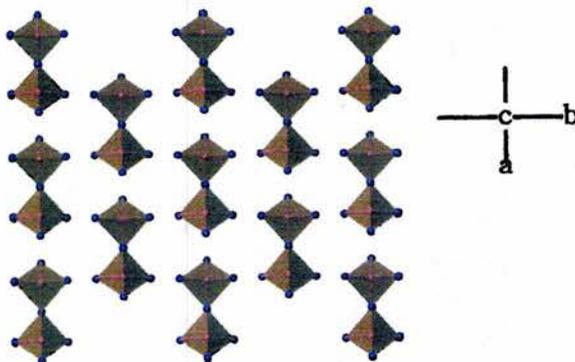
### 1.1 Thortveitita

La estructura de la thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es laminar, cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $C12/m1$  (No. 12), parámetros de red  $a = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.58 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.74 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.1^\circ$ ,  $\text{Vol.} = 259.8 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 2$ . La estructura está formada por capas de octaedros ( $\text{ScO}_6$ ) en el plano  $ab$  que se alternan con capas formadas por los tetraedros de silicio ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ )<sup>6-</sup>. Los octaedros están distribuidos en un arreglo que forma anillos hexagonales de forma muy similar a la distribución en un panal de abeja, esta distribución se genera debido a que cada octaedro comparte tres aristas con sus octaedros vecinos. En la figura 1.1, se muestra un plano de octaedros distribuidos a lo largo del plano  $ab$ .



**Figura 1.1** Plano de octaedros distribuidos a lo largo del plano  $ab$  de la estructura de la thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Los planos de octaedros de  $(\text{ScO}_6)^{3+}$  están unidos por planos de unidades aisladas de diortosilicatos  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  a lo largo del eje  $c$  construyendo así la característica estructura laminar de la thortveitita. Estas unidades aisladas de diortosilicatos juegan un papel fundamental en el arreglo final de la estructura y son los que dan la pauta para la aparición de los diferentes grupos espaciales en los compuestos thortvetitoides. En la figura 1.2 se muestran los diortogrupos de silicio en el plano  $ab$ .



**Figura 1.2** Unidades aisladas de diortosilicatos (diortogrupos) en el plano  $ab$  de la estructura de la thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

En la Fig. 1.3 se muestra la estructura de la thortveitita en los planos *ab*, *ac* y *bc*. Las operaciones de simetría que caracterizan al grupo espacial C12/m1 (No. 12) son la identidad (1 o *E*), la inversión ( $\bar{1}$  o *i*), ejes de orden dos (2 o *C*<sub>2</sub>) y planos espejo (*m* o  $\sigma$ )<sup>1</sup>; en la Fig. 1.3 se identifica cada una de estas operaciones de simetría.

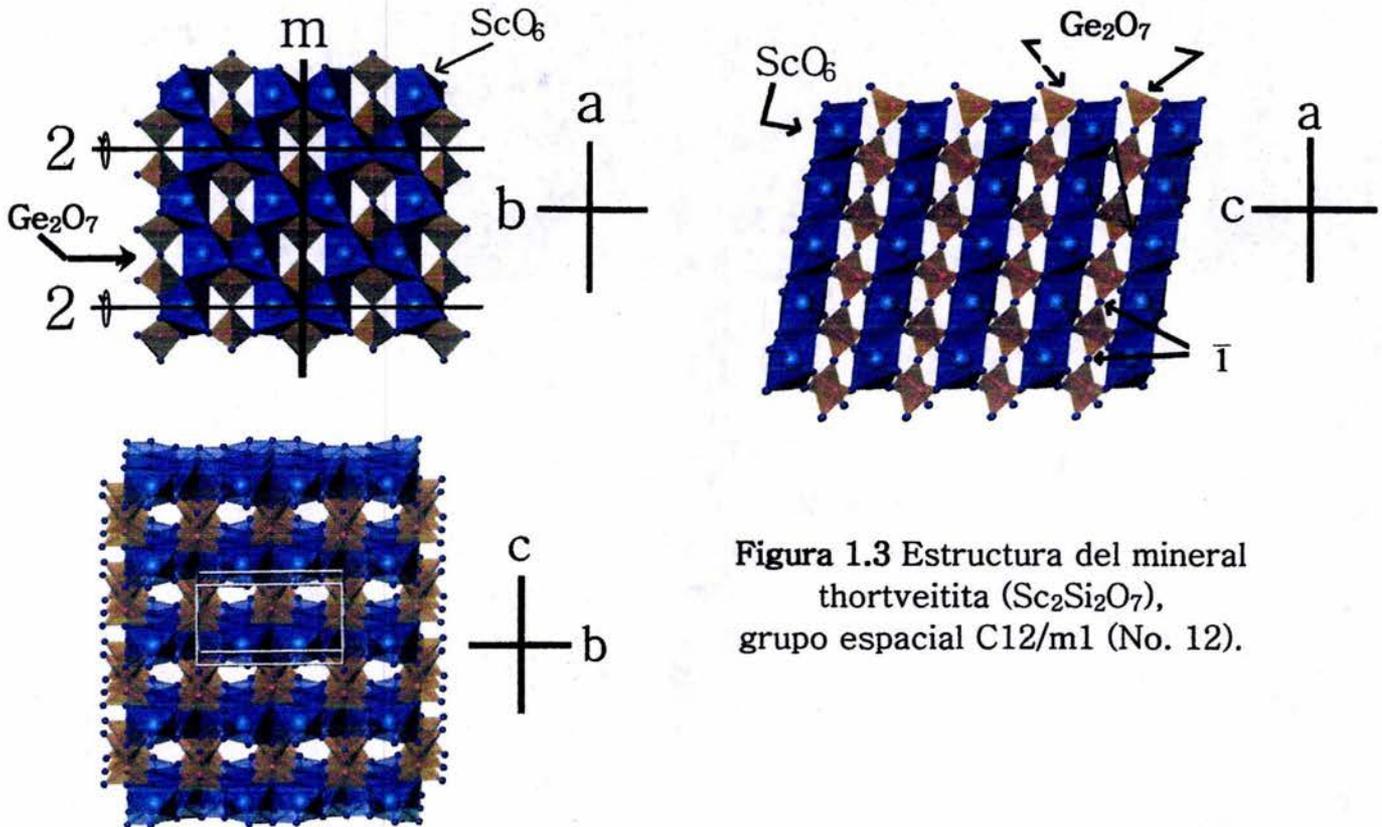


Figura 1.3 Estructura del mineral thortveitita ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), grupo espacial C12/m1 (No. 12).

Desde que Zachariasen publicó la estructura cristalina del mineral thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en 1930 [1] (figura 1.4) muchos compuestos de la misma familia han sido sintetizados y sus estructuras cristalinas resueltas.

En 1962, como resultado de una reinvestigación de la estructura cristalina de la thortveitita, Cruickshank *et al.* [3] abrieron la posibilidad de intercambiar  $\text{Sc}^{3+}$  por otros cationes trivalentes ( $A_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  entre otros. Esta idea se fundamenta debido a: 1) la existencia de impurezas en el mineral thortveitita como Zr, Hf, Al, Fe, Mn, Mg, Ca y tierras raras [4]; y 2) la existencia de minerales como la Gittinsite  $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ , Keiviite  $(\text{Y}, \text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Yttrialite  $(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y Percleveite  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . En los siguientes años,

<sup>1</sup> Los símbolos de las operaciones de simetría se presentan en la nomenclatura de Herman-Mauguin y Schönflies respectivamente.

muchos compuestos fueron sintetizados:  $Gd_2Si_2O_7$  (Smolin *et al.*, 1967),  $Sm_2Si_2O_7$  (Smolin *et al.*, 1970),  $Y_2Si_2O_7$  (Batalieva *et al.*, 1971),  $Pr_2Si_2O_7$  (Felshe J., 1971),  $Eu_2Si_2O_7$  (Felshe *et al.*, 1973),  $In_2Si_2O_7$  (Reid *et al.*, 1977; y Gaewdang *et al.*, 1994) [5-11], etc.

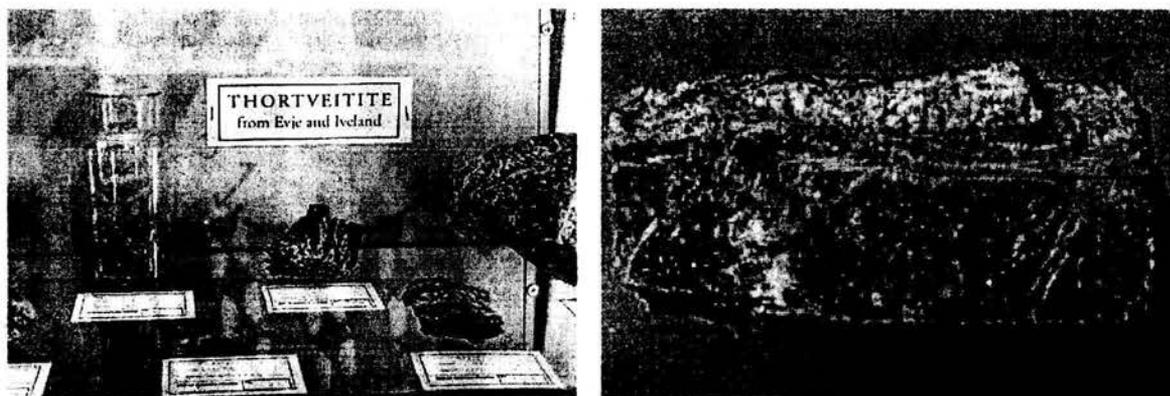


Figura 1.4 Mineral Thortveitita  $Sc_2Si_2O_7$  de las regiones de Evje e Iveland (Noruega) [2].

De la misma forma,  $Si^{4+}$  ( $A_2X_2O_7$ ) fue sustituido por  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  y  $V^{5+}$  generando algunos de los siguientes compuestos:  $Er_2Ge_2O_7$  (Smolin, 1970),  $Gd_2Ge_2O_7$  (Smolin *et al.*, 1971),  $In_2Ge_2O_7$  (Vavilin *et al.*, 1973; y Gaewdang *et al.*, 1994),  $Eu_2Ge_2O_7$  (Chigarov *et al.*, 1983),  $Ta_2Sn_2O_7$  y  $Sb_2Pb_2O_7$  (Gasperin M., 1955),  $Y_2Ti_2O_7$  (Becker *et al.*, 1969),  $La_2Zr_2O_7$  (Deiseroth and Mueller-Buschbaum, 1969),  $Mg_2P_2O_7$  (Lukaszewicz, K., 1961),  $Mg_2As_2O_7$  (Lukaszewicz, K., 1963) y  $Cd_2V_2O_7$  (Au & Calvo, 1967) [11-21], entre otros. Muchos de estos compuestos conservaron la estructura thortveititica; sin embargo, la mayoría cambió de simetría.

Así como el  $Sc^{3+}$  fue intercambiado totalmente por otro ion ( $A_2X_2O_7$ ), el  $Sc^{3+}$  fue sustituido por dos iones diferentes ( $ABX_2O_7$ ). Una búsqueda exhaustiva en la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [22] arrojó 363 fichas de diferentes compuestos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Compuestos reportados hasta el 2003 presentando las siguientes formulas químicas:  $A_2X_2O_7$  y  $ABX_2O_7$  (A, B = cualquier catión o combinación de cationes que satisfagan las cargas del anión  $X_2O_7^{6-4-}$  y  $X = Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  o  $V^{5+}$ ).

$(A_2 \text{ o } AB)X_2O_7$	$Si^{4+}$	$Ge^{4+}$	$Sn^{4+}$	$Pb^{4+}$	$Ti^{4+}$	$Zr^{4+}$	$P^{5+}$	$As^{5+}$	$V^{5+}$
$A_2$	50	14	40	4	24	6	36	8	27
$AB$	12	16	1	-	23	-	73	13	14
Total	62	30	41	4	47	6	109	21	41

Tabla 1.2 Distribución de los 363 fichas encontradas en la base de datos ICSD respecto a los diferentes sistemas cristalinos.

$(A_2 \text{ o } AB)X_2O_7$	$Sr^{4+}$	$Ge^{4+}$	$Sn^{4+}$	$Pb^{4+}$	$Ti^{4+}$	$Zr^{4+}$	$P^{5+}$	$As^{5+}$	$V^{5+}$	Total
Triclinico	5	4	-	1	-	-	19	3	7	39
Monoclinico	34	19	1	-	23	-	80	18	20	197
Ortorrombico	11	1	-	1	4	-	7	-	10	34
Tetragonal	10	5	-	-	2	-	2	-	1	20
Hexagonal	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1
Cúbico	2	1	40	2	18	6	-	-	3	72
★ Total	62	30	41	4	47	6	109	21	41	361

♣ Sumatoria de los compuestos encontrados en función de los diferentes sistemas cristalinos (horizontales).

★ Sumatoria de los compuestos encontrados en función de los diferentes iones (verticales).

Debido a que el mineral thortveitita tiene un sistema cristalino monoclinico y que ~55% de las fichas encontradas son de compuestos que presentan la misma simetría, se pondrá especial atención en esos compuestos. De los trece posibles grupos espaciales en el sistema cristalino monoclinico sólo cinco de ellos están presentes en los resultados de la búsqueda (C121 No. 5; P12<sub>1</sub>/m1 No. 11; C12/m1 No. 12; P12<sub>1</sub>/a1, P12<sub>1</sub>/c1 y P12<sub>1</sub>/n1 No. 14; y C12/c1 No. 15). En la tabla 1.3 se presenta la distribución de los compuestos entre los diferentes grupos espaciales. Un punto que hay que resaltar es que el número de compuestos de la tabla 1.3 (100) es diferente al número de fichas de la tabla 1.2 (197). Esto es debido a que en algunos casos existen varias fichas de un mismo compuesto, por lo tanto, en la tabla 1.3 se descartaron aquellas fichas que se repiten.

Tabla 1.3 Número de compuestos que presentan simetría monoclinica.

Monoclinico *	C121 (5)	P12 <sub>1</sub> /m1 (11)	C12/m1 (12)	P12 <sub>1</sub> /a1 (14)	P12 <sub>1</sub> /c1 (14)	P12 <sub>1</sub> /n1 (14)	C12/c1 (15)
Compuestos	3	7	16	5	25	28	16
Laminar	Si	Si	Si	Si	No	No	Si

\* Entre corchetes se presenta el número del grupo espacial

La característica principal de los compuestos con grupo espacial C121 No. 5; P12<sub>1</sub>/m1 No. 11; C12/m1 No. 12; P12<sub>1</sub>/a1 No. 14 y C12/c1 No. 15 es que presentan una estructura laminar en tres dimensiones. Los casos P12<sub>1</sub>/c1 y P12<sub>1</sub>/n1 (No. 14) no comparten dicha característica. Analizando la tabla 1.3 podemos ver que ~75% de los compuestos monoclinicos presentan sólo dos

grupos espaciales No. 12 y No. 14. Más adelante se verá que, en general, las diferencias entre un grupo espacial y otro son muy sutiles; y con excepción de los grupos  $P12_1/c1$  y  $P12_1/n1$  (No. 14), los demás se podrían considerar como estructuras del tipo de la thortveitita o, en otras palabras, se podrían denominar thortvetitoides.

En la tabla 1.4 se muestra la relación de los iones  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  y  $V^{5+}$  con los diferentes grupos espaciales. Se puede observar la ausencia de los iones  $Pb^{4+}$  y  $Zr^{4+}$  en la tabla 1.4, puesto que, ninguno de los dos cationes forma compuestos del tipo  $A_2Pb_2O_7$ ,  $ABPb_2O_7$ ,  $A_2Zr_2O_7$  y  $ABZr_2O_7$  con simetría monoclinica. Es claro que los iones más activos en esta clase de compuestos ( $A_2X_2O_7$  y  $ABX_2O_7$ ) son el  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  y  $V^{5+}$ .

Tabla 1.4 Relación de iones  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  y  $V^{5+}$  con los diferentes grupos espaciales.

$(A_2 \text{ o } AB)X_2O_7$	$Si^{4+}$	$Ge^{4+}$	$Sn^{4+}$	$Ti^{4+}$	$P^{5+}$	$As^{5+}$	$V^{5+}$	Total♣
$C121(5)$ $A_2/AB$	1/1	-	-	-	-	0/1	-	3
$P12_1/m1(11)$ $A_2/AB$	1/0	0/6	-	-	-	-	-	7
$C12/m1(12)$ $A_2/AB$	5/1	1/1	-	-	6/0	-	2/0	16
$P12_1/a1(14)$ $A_2/AB$	1/0	-	-	-	2/0	-	2/0	5
$P12_1/c1(14)$ $A_2/AB$	4/2	0/7	-	-	1/1	0/2	3/5	25
$P12_1/n1(14)$ $A_2/AB$	5/1	-	-	-	1/16	0/4	0/1	28
$C12/c1(15)$ $A_2/AB$	0/2	1/1	0/1	0/4	1/0	0/1	2/3	16
★ Total $A_2/AB$	17/7	2/15	0/1	0/4	11/17	0/8	9/9	100

♣ Sumatoria de los compuestos encontrados en función de los diferentes grupos espaciales (horizontales).

★ Sumatoria de los compuestos encontrados en función de los diferentes iones (verticales).

Como lo muestra la tabla 1.3, existen 16 compuestos que presentan simetría y estequiometría semejante a la de la thortveitita. Los datos como: el autor del artículo en donde se reporta el compuesto, el catión que forma el diortogrupo, el (los) cation(es) que ocupa(n) la posición octaédrica, así como el número de ficha de la base de datos ICSD de los 16 compuestos se presentan en la tabla 1.5. En

esta tabla, se puede observar que la formación del diortogrupo en el grupo espacial C12/m1 (12) se presenta solamente con cuatro cationes ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  y  $\text{V}^{5+}$ ).

Por razones de neutralidad de cargas, los diortogrupos con cationes tetravalentes (Si y Ge) forman enlaces con cationes trivalentes como Sc, Y, Yb, In, Fe y Er; y los diortogrupos con cationes pentavalentes (P y V) forman enlaces con cationes divalentes como Co, Zn, Mg, Cu, Ni, Mn y Cd.

Debido a que este trabajo está enfocado al estudio de estructuras laminares, como la thortveitita, y al comportamiento de las mismas con la sustitución sistemática de cationes trivalentes (lantánidos o tierras raras y metales de transición), el siguiente punto estará centrado en el análisis de los 6 silicatos y 2 germanatos con estructura thortveitita reportados.

Tabla 1.5 Compuestos reportados con estructura thortveitita, grupo espacial C12/m1 (12).

	Compuesto	Autor(s)	$X_2$	(A <sub>2</sub> o AB)	# ICSD
1	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Zachariasen, W. H.	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Sc}^{3+}$	26682
2	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Gaewdang <i>et al.</i>	$\text{Si}^{4+}$	$\text{In}^{3+}$	74897
3	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Chi <i>et al.</i>	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Er}^{3+}$	86148
4	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Christenssen, A. N.	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Yb}^{3+}$	74780
5	$\text{Sc}_{1.693}\text{Y}_{0.181}\text{Yb}_{0.095}\text{Fe}_{0.031}\text{Si}_2\text{O}_7$	Kimata <i>et al.</i>	$\text{Si}^{4+}$	(Sc-Y-Yb-Fe) <sup>3+</sup>	86869
6	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Redhammer & Roth	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Y}^{3+}$	-
7	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	Gaewdang <i>et al.</i>	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{In}^{3+}$	74896
8	$\text{FeInGe}_2\text{O}_7$	Bucio <i>et al.</i>	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{In}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	-
	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	El belghiti & Boukhari	$\text{P}^{5+}$	$\text{Co}^{2+}$	74542
	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Calvo, C.	$\text{P}^{5+}$	$\text{Zn}^{2+}$	24153
	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Lukaszewicz, K.	$\text{P}^{5+}$	$\text{Mg}^{2+}$	20295
	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Robertson & Calvo	$\text{P}^{5+}$	$\text{Cu}^{2+}$	27436
	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pietrasko & Lukaszewicz	$\text{P}^{5+}$	$\text{Ni}^{2+}$	30433
	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Stefanidis & Nord	$\text{P}^{5+}$	$\text{Mn}^{2+}$	47136
	$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Liao <i>et al.</i>	$\text{V}^{5+}$	$\text{Mn}^{2+}$	81994
	$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	Sokolova <i>et al.</i>	$\text{V}^{5+}$	$\text{Cd}^{2+}$	62081

Como se mencionó anteriormente, Zachariasen en 1930 publicó por primera vez la estructura del mineral nórdico thortveitita ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) y a lo largo del

tiempo algunos autores como Cruickshank *et al.* (1962), Smolin *et al.* (1972) y Foord *et al.* (1993) [1, 3, 23, 24] han reportado la estructura de la thortveitita obtenida ya sea sintéticamente o de minerales colectados en regiones como en la canadiense (Foord *et al.*). La única diferencia entre la estructura reportada por Zachariasen y las demás son pequeñas variaciones en los parámetros de red. De la misma forma, compuestos como el  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y el  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  han sido reportados en más de una ocasión. En la tabla 1.6 se muestran los compuestos previamente seleccionados, mostrando los autores, el año de publicación y el código de la base de datos.

**Tabla 1.6** Silicatos y germanatos reportados con estructura thortveitita, grupo espacial C12/m1 (12).

	Compuesto	Autor(s)	Año	#ICSD
1	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Zachariasen, W. H.	1930	26682
2		Cruickshank <i>et al.</i>	1962	23894
3		Smolin <i>et al.</i>	1972	16214
4		Foord <i>et al.</i>	1993	75925
5	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Smolin <i>et al.</i>	1970	16048
6		Christenssen, A. N.	1994	74780
7	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Gaewdang <i>et al.</i>	1994	74897
8		Patzke <i>et al.</i>	2000	409452
9	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	Gaewdang <i>et al.</i>	1994	74896
10		Pfeifer <i>et al.</i>	2001	409548
11	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Chi <i>et al.</i>	1998	86148
12	$\text{Sc}_{1.693}\text{Y}_{0.181}\text{Yb}_{0.095}\text{Fe}_{0.031}\text{Si}_2\text{O}_7$	Kimata <i>et al.</i>	1998	86869
13	$\text{FeInGe}_2\text{O}_7$	Bucio <i>et al.</i>	2001	-
14	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Redhammer & Roth	2003	-

De los 100 compuestos encontrados en la búsqueda inicial, sólo 8 de ellos reúnen las condiciones de presentar la estructura de la thortveitita y de contener diortogrupos de Si o Ge; y hasta el 2001 (que es la fecha de inicio de este proyecto) sólo eran 7 los compuestos, ya que el compuesto  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fue reportado hasta el 2003.

Debido al interés de este trabajo, de realizar una sustitución sistemática de cationes, se analizarán los compuestos obtenidos sintéticamente para tratar de encontrar alguna relación entre ellos. Para este fin, de entrada se descarta el compuesto que da nombre a esta familia y al compuesto

$Sc_{1.693}Y_{0.181}Yb_{0.095}Fe_{0.031}Si_2O_7$  que es la estructura cristalina de un mineral de thortveitita con impurezas [25], lo que reduce a 5 compuestos:  $Yb_2Si_2O_7$ ,  $Er_2Si_2O_7$ ,  $In_2Si_2O_7$ ,  $In_2Ge_2O_7$  y  $FeInGe_2O_7$ . En este punto es pertinente resaltar dos observaciones: la primera de ellas es que tres de los cinco compuestos contienen al catión  $In^{3+}$  y la segunda es que los únicos dos germanatos con estructura thortveititica tienen al catión  $In^{3+}$  en su estequiometría. De aquí que, puede ser un indicio que el  $In^{3+}$  promueva o favorezca el ordenamiento laminar de la estructura thortveititica.

Partiendo del análisis anterior y tomando como referencia al compuesto  $FeInGe_2O_7$  [26], en este trabajo se ha realizado la sustitución completa y sistemática del catión  $Fe^{3+}$  por  $A^{3+}$  (donde  $A = Y, Eu, Gd, Tb, Dy$  y  $Ho$ ) generando una nueva familia de germanatos cerámicos de la forma  $AInGe_2O_7$ .

## 1.2 Taviotita

Además de las estructuras laminares thortveititicas, existen otros tipos de compuestos laminares emparentados con la primera, como es el caso de los compuestos  $CeMn_2Ge_4O_{12}$  y  $GdMnGe_2O_7$  [27].

De los resultados de la búsqueda, se encontraron sólo ocho compuestos que contienen Mn en su composición (tabla 1.7): un silicato, tres germanatos, tres fosfatos y un vanadato. De estos compuestos dos de ellos  $Mn_2P_2O_7$  y  $Mn_2V_2O_7$  presentan estructura thortveititica. Como en el caso de la thortveitita, en estas estructuras laminares emparentadas con la primera, también interesa el intercambio de cationes trivalentes, por lo que el único compuesto que cumple con dicha restricción es el  $GdMnGe_2O_7$  y que a diferencia con el  $FeInGe_2O_7$  cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial A222 (21).

Tabla 1.7 Compuestos que contienen al catión manganeso en su composición.

Compuesto	Autor(s)	$X_2$	( $A_2$ o AB)	Simetría	G.E.	# ICSD
$Na_2Mn_2Si_2O_7$	Astakhova <i>et al.</i>	$Si^{4+}$	$Mn^{2+}/Na^{1+}$	Monoc.	P121/n1(14)	20480
$CeMn_2Ge_4O_{12}$	Taviot-Gueho <i>et al.</i>	$Ge^{4+}$	$Mn^{2+}/Ce^{4+}$	Tetra.	$P 4/n b m$ (125)	50695
$GdMnGe_2O_7$	Taviot-Gueho <i>et al.</i>	$Ge^{4+}$	$Mn^{3+}/Gd^{3+}$	Ortorr.	A222(21)	50696
$Sr_2MnGe_2O_7$	Naruse <i>et al.</i>	$Ge^{4+}$	$Mn^{2+}/Sr^{2+}$	Tetra.	P-421m(113)	39159
$Mn_2P_2O_7$	Stefanidis & Nord	$P^{5+}$	$Mn^{2+}$	Monoc.	C12/m1(12)	47136
$BaMnP_2O_7$	Adams <i>et al.</i>	$P^{5+}$	$Mn^{2+}/Ba^{2+}$	Monoc.	P121/n1(14)	78657
$MnPbP_2O_7$	Elmarzouki <i>et al.</i>	$P^{5+}$	$Mn^{2+}/Pb^{2+}$	Monoc.	P121/n1(14)	79995
$Mn_2V_2O_7$	Liao <i>et al.</i>	$V^{5+}$	$Mn^{2+}$	Monoc.	C12/m1(12)	81994

Tomando como referencia al compuesto  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ , se ha realizado la sustitución completa del cation  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{A}^{3+}$  (siendo  $\text{A} = \text{Sm}$  y  $\text{Eu}$ ) generando los nuevos compuestos del tipo  $\text{AMnGe}_2\text{O}_7$ . Se eligieron estos iones debido a lo atractivo que lucen las posibles propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas del nuevo material.

Lo único que resta presentar en esta sección es la estructura laminar del compuesto  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ , el cual cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial A222 No. 21, parámetros de red  $a = 4.735 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.839 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.5 \text{ \AA}$ , Vol. =  $501.1 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 4$ . La estructura está formada por capas de octaedros ( $\text{MnO}_6$ ) y antiprismas cuadrados ( $\text{GdO}_8$ ) a lo largo del plano  $bc$ , figura 1.5.

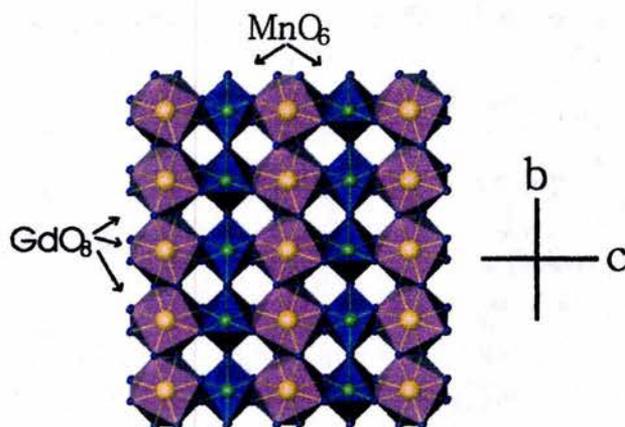


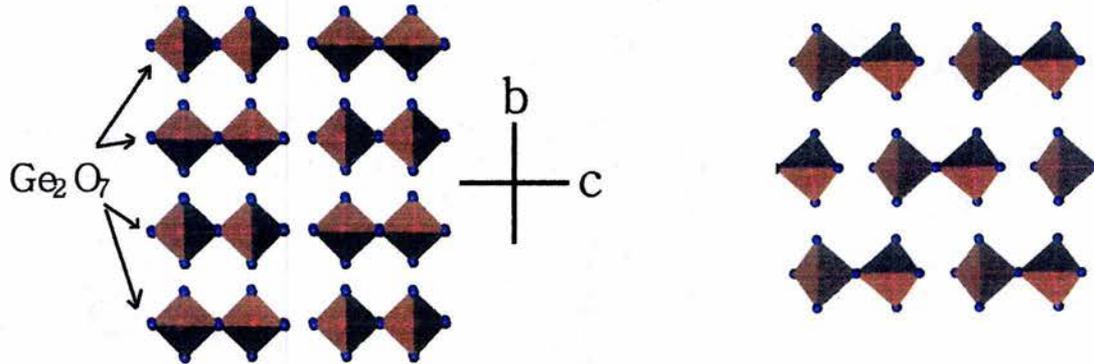
Figura 1.5 Plano de octaedros ( $\text{MnO}_6$ ) y antiprismas cuadrados ( $\text{GdO}_8$ ) a lo largo del plano  $bc$ .

A diferencia de la thortveitita, que presenta un arreglo de octaedros en el plano  $ab$  y que forma un arreglo hexagonal tipo panal de abeja, los octaedros y antiprismas en la estructura *Taviotita*<sup>2</sup> forman columnas a lo largo del eje  $b$  y se alternan a lo largo del eje  $c$ . Como se puede ver, existen diferencias notables entre la thortveitita y la taviotita, más adelante se discutirán con detalle ambas estructuras.

Los planos resultantes de la combinación de octaedros ( $\text{MnO}_6$ ) y antiprismas ( $\text{GdO}_8$ ) cuadrados están unidos por planos de diortogrupos de germanio ( $\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) a lo largo del eje  $a$  donde se alternan para formar la estructura laminar de la taviotita. Como se mencionó anteriormente los diortogrupos juegan un papel fundamental en el arreglo final de la estructura, en la figura 1.6 se muestran los diortogrupos de germanio de la taviotita a lo largo del plano  $bc$  los cuales se

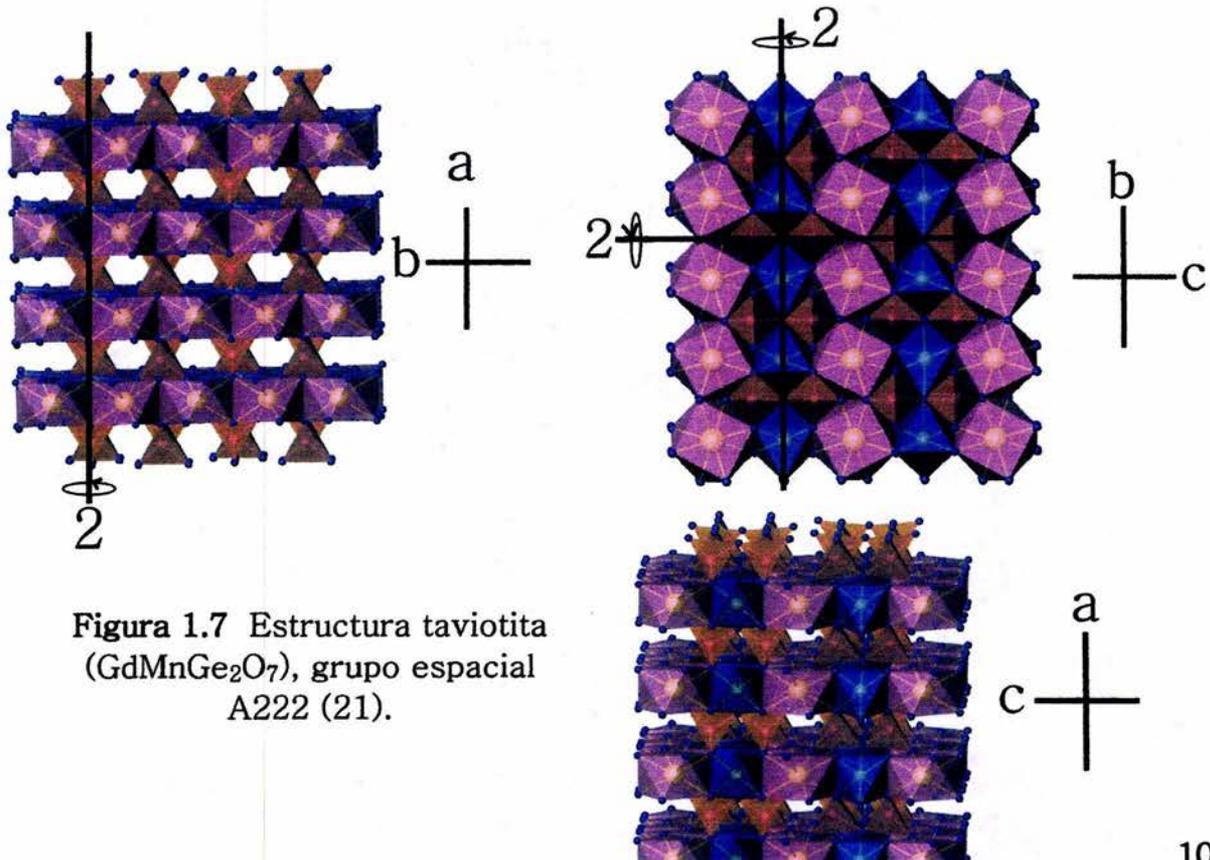
<sup>2</sup> Me tomaré la libertad de llamar a la estructura  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  como tipo Taviotita por dos razones: la primera es que para el desarrollo de este trabajo será más fácil referirnos a esta estructura por un nombre, así como en el caso de la Thortveitita, que referirnos a ella por la fórmula química o como germanato de manganeso. La segunda razón es debido al apellido del primer autor del artículo donde se reporta esta estructura, Taviot = Taviotita.

comparan con los diortogrupos de la thortveitita a lo largo del plano *ab*. Las primeras diferencias son la distribución de los diortogrupos en el plano y la simetría local, lo cual se discutirá en las siguientes secciones.



**Figura 1.6** Diortogrupos de germanio de la tavitita a lo largo del plano *bc* (izquierda) comparados con los diortogrupos de la thortveitita a lo largo del plano *ab* (derecha).

En la figura 1.7 se muestra la estructura tavitita en los planos *ab*, *bc* y *ac*. Las operaciones de simetría que caracterizan al grupo espacial A222 (21) son la identidad (1 o E) y tres ejes de orden dos (2 o  $C_2$ ) perpendiculares mutuamente, en las figuras se identifica cada una de estas operaciones de simetría.



**Figura 1.7** Estructura tavitita ( $GdMnGe_2O_7$ ), grupo espacial A222 (21).

Recapitulando, el propósito de este trabajo es realizar un análisis estructural, donde se toman un par de estructuras: thortveitita ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  o  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ ) y taviotita ( $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ ), y se realiza una sustitución sistemática de cationes, analizando el efecto del cation intercambiado en la estructura final del nuevo compuesto. El objetivo es determinar si existen condiciones que permitan intercambiar cationes y que la estructura permanezca invariante, por ejemplo, este trabajo parte de la suposición de que el  $\text{In}^{3+}$  favorece el ordenamiento laminar de la estructura thortveititica.

Una vez que se haya caracterizado estructuralmente una serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{AMnGe}_2\text{O}_7$  se podrá realizar, en trabajos posteriores, una caracterización completa de propiedades físicas (óptica, eléctrica o magnética) y hacer una relación directa entre estructura-propiedad física.

Ya que se ha realizado la descripción histórica de las estructuras laminares bajo estudio, se continuará con la descripción de los métodos de síntesis y del análisis elemental.

## Bibliografía

1. Zachariasen, W. H.: "The structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1930). *Z. Kristallogr.* **73**, 1-6.
2. [http://www.smartminerals.com/norvegia/trip/Evje\\_Iveland.htm](http://www.smartminerals.com/norvegia/trip/Evje_Iveland.htm) (27 de octubre 2003).
3. Cruickshank, D. W. J., Lynton, H. and Barclay G. A.: "A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1962). *Acta Cryst.* **15**, 491-498.
4. <http://www.mindat.org/min-3950.html> (27 de octubre 2003).
5. Smolin, Y. I. and Shepelev, Y. F.: "The determination of the structure of gadolinium pyrosilicate" (1967). *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materials* **3**, 1034-1038.
6. Smolin, Y. I., Shepelev, Y. F. and Buticova, I. K.: "The crystal structure of the low-temperature form of samarium pyrosilicate" (1970). *Kristallografiya* **15**, 256-261.
7. Batalieva, N. G. and Pyatenko, Y. A.: "Artificial yttrialite (gamma-phase) a representative of a new structure type in the rare earth diorthosilicate series". (1971). *Kristallografiya* **16**, 905-910.
8. Felshe, J.: "The crystal structure of the dimorphic rare earth disilicate  $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1971). *Zeitschrift fuer Kristallographie* **133**, 364-385.
9. Felshe, J.: "The chemistry of the Rare-Earth silicates" (1973). *Structure and Bonding* (Berlin) **13**, 165.
10. Reid, A. F., Li, C. and Ringwood A. E.: "High-pressure silicate pyrochlores,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1977). *Journal of Solid State Chemistry* **20**, 219-226.
11. Gaewdang, T., Chaminade, J. P., Gravereau, P., Garcia, A., Fouassier, C., Pouchard, M. and Hagenmueller P.: "Structural investigations and luminescence of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1994). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **620**, 1965-1970.
12. Smolin, Y. I.: "Determination of the crystal structure of erbium pyrogermanate  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1970). *Kristallografiya* **15**, 47-51.
13. Smolin, Y. I., Shepelev, Y. F. and Buticova, I. K.: "Determination of the crystal structure of  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1971). *Kristallografiya* **16**, 911-917.
14. Chigarov, M. I., Mamedov, K. S. and Kulieva, T. Z.: "Hydrothermal synthesis and crystal structure of  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1983). *Kristallografiya* **28**, 1035-1036.
15. Vavilin, V. I., Glandkih, E. A., Soldator, E. A., Kuzmin, E. A., Ilyukhin, V. V. and Belov, N. V.: "About the crystal structure of indium pyrogermanate  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1973). *Doklady Akademii Nauk SSSR* **213**, 837-839.
16. Gasperin, M.: "Synthese et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'etain" (1955). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* (1884 - 1965) **240**, 2340-2342.
17. Becker, W.J., Will, G.: "Zur Kristallstruktur von  $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)_2$ " (1969). *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (2,1947-32,1977) **24**, 259-259.
18. Deiseroth, H.J. and Mueller-Buschbaum, H.: "Ein Beitrag zur Pyrochlorstruktur an  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ " (1970). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **375**, 152-156.
19. Lukaszewicz, K.: "Crystal structure of beta- $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ " (1961). *Roczniki Chemii* **35**, 31-35. *Phase Transition* (1992), **38**, 127-220.
20. Lukaszewicz, K.: "The Crystal Structure of Magnesium Pyroarsenate  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ " (1963). *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques* **11**, 361-364.
21. Au, P.K.L. & Calvo, C.: "Crystal structure of  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ " (1967). *Canadian Journal of Chemistry* **45**, 2297-2302.

22. National institute of standards and technology gaithersburg: Inorganic crystal structure database ICSD release 2003/1. Fachinformationszentrum Karlsruhe.
23. Smolin, Y.I., Shepelev, Y.F., Titov, A.P.: "Refinement of the crystal structure of thortveitite" (1972). *Kristallografiya* **17**, 857-858.
24. Foord, E.E., Birmingham, S.D., Demartin, F., Pilati, T., Gramaccioli, C.M., Lichte, F.: "Thortveitite and associated Sc-bearing minerals from Ravalli county, Montana" (1993). *Canadian Mineralogist* **31**, 337-346.
25. Kimata, M., Saito, S., Matsui, T., Shimizu, M., Nishida, N.: "Geochemical understanding as to the crystal structure of thortveitite: the ultimate in REE fractionation and the end of magmatism" (1998). *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte* **1998**, 361-372.
26. Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J. and Orozco, E.: "The crystal structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ " (2001). *Zeitschrift fuer Kristallographie* **216**, 1-4.
27. Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. and Rouxel, J.: "Synthesis and structural characterization of two new rare-earth manganese germanates:  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ " (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **143**, 145-150.

## 2 Métodos de síntesis y análisis elemental

Tomando como referencia que el ~90% de los compuestos encontrados en la búsqueda, en la base de datos, fueron sintetizados por el método cerámico, método tradicional de reacción en estado sólido a altas temperaturas en horno sin atmósfera controlada, la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$ . Por otro lado, en un intento de explorar nuevas vías de síntesis, la serie de compuestos  $\text{AMnGe}_2\text{O}_7$  fue sintetizada por una combinación del método del fundente (flux) y un horno reflectivo, formado por dos espejos esféricos.

La idea original de trabajar con dos métodos de síntesis era poder obtener productos apropiados para su estudio por la dos vías existentes en la determinación de estructuras cristalinas, polvo (método cerámico) y monocristal (método del fundente).

### 2.1 Método Cerámico

La serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) fue preparada por reacción directa en estado sólido. A partir de la mezcla estequiométrica de óxidos policristalinos  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  y  $\text{A}_2\text{O}_3$  ( $A = \text{Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ). Por ejemplo, para la síntesis del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  se realizó una mezcla estequiométrica de los óxidos ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{GeO}_2$ ) según la siguiente reacción:



Tabla 2.1 Porcentajes en peso de los reactivos de la síntesis de la serie  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$ .

Compuesto	% Peso		
	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{A}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$
$\text{YInGe}_2\text{O}_7$			
Y	30.1191	24.4964	45.3844
Eu	26.4944	33.5827	39.9229
Gd	26.2296	34.2467	39.5236
Tb	26.1469	34.4542	39.3989
Dy	25.9720	34.8926	39.1354
Ho	25.8545	35.1873	38.9583

En la tabla 2.1 se presentan los porcentajes en peso de los reactivos utilizados en la síntesis de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$ . Una vez que se

tuvieron los reactivos bien pesados, se molieron y mezclaron en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a un tratamiento térmico que consiste en calentar la muestra a 1150 °C en un lapso aproximado de 6 días (el tiempo de tratamiento es independiente en cada muestra<sup>1</sup>). Durante el tratamiento térmico se realizaron moliendas y remezclados cada 24 horas, esto, con el objetivo de homogeneizar los productos de reacción y de permitir que los compuestos sean analizados por difracción de rayos X. El tratamiento finaliza al encontrar, mediante los sucesivos análisis de rayos X, lo que correspondería a una fase pura y bien cristalizada.

En todos los casos se llevó un control continuo del peso de cada muestra entre cada tratamiento térmico con el fin de detectar posibles pérdidas de masa. En la tabla 2.2 se presentan las temperaturas y tiempos de síntesis, así como, el color de la muestra al final de la síntesis.

**Tabla 2.2** Condiciones durante la síntesis por el método cerámico, así como, el color del compuesto final.

Compuesto	Características		
	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo (h)	Color de la muestra
Y	1150	120	blanca
Eu	1175	240	blanca
Gd	1150	120	blanca
Tb	1150	120	blanca
Dy	1175	168	amarilla
Ho	1150	120	rosa

### 2.1.1 Morfología

La morfología y tamaños de partícula del nuevo compuesto YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, y en general de toda la serie, se pueden ver en la imagen 2.1. Para su observación, las partículas fueron cubiertas previamente con una película de carbón (grafito). Las muestras forman cúmulos heterogéneos de granos finos semiesféricos, con una distribución de tamaño entre 1 y 4 µm. El contraste uniforme de la muestra no da indicios de que se tenga mezcla de fases, pero esto se confirma con el análisis elemental.

<sup>1</sup> Nota: Las temperaturas y un aproximado de los tiempos de reacción para los germanatos fueron bien determinadas en trabajos anteriores [1-5].

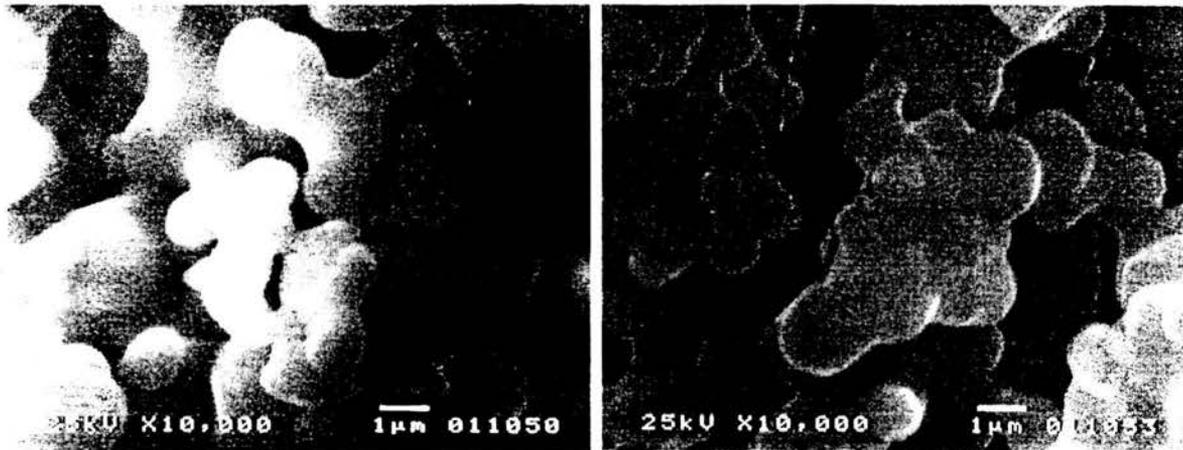


Fig. 2.1 Vista de la morfología y tamaños de partícula del nuevo compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  sintetizado por el método cerámico.

### 2.1.2 Análisis elemental

Con el fin de verificar la estequiometría de los compuestos, se hizo un análisis para determinar la proporción de elementos químicos presentes en cada muestra, por la técnica de espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) [6].

El análisis por espectroscopía RBS consiste en que un haz de iones monoenergéticos (por ejemplo partículas  $\alpha$  o protones) choquen con los núcleos de los átomos de la muestra que se analiza. En el choque elástico, el ión que incide pierde energía y la transfiere al núcleo con el cual chocó. Esa energía perdida depende de la masa  $m$  del ión incidente, así como de la masa  $M$  del núcleo con el que chocó; por lo tanto esa energía perdida es una característica intrínseca del choque ión-núcleo atómico. Esta circunstancia hace posible que por medio de esta técnica (mediante el análisis de la energía de las partículas retrodispersadas) se pueda investigar la composición elemental de una muestra determinada [7]. El espectro RBS consiste en una gráfica de número de cuentas registradas en el detector contra la energía de los iones que llegan al detector. Mediante un modelo de dispersión elástica, el programa RUMP [8-9] simula el espectro RBS y determina directamente la estequiometría de las muestras de interés.

Para el análisis RBS de las muestras de la serie  $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$  se formaron pequeñas pastillas o blancos de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de alto, sobre las cuales se bombardearon partículas  $\alpha$  (núcleos de helio) de energía inicial  $E_0 =$

3.05 MeV, intensidades de corriente de 5-10 nA, diámetro de haz de 1 mm, ángulo de incidencia y detección de 0° y 12° respectivamente. Los espectros fueron simulados empleando el programa RUMP. Los resultados del análisis elemental se muestran en la tabla 2.3

**Tabla 2.3** Resultados del análisis elemental realizado por espectroscopia RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Compuesto	Estequiometría ± 7% atómico			
	A	In	Ge	O
$\text{AlnGe}_2\text{O}_7$				
Y	1.00	1.00	2.60	8.00
Eu	1.00	1.05	2.65	8.03
Gd	1.00	1.00	2.63	7.93
Tb	1.00	1.07	2.68	7.96
Dy	1.00	1.08	2.63	7.94
Ho	1.00	1.12	2.61	7.81

De los valores de la tabla 2.3, se puede ver que la cantidad de Ge y O presente en todas las muestras está ligeramente por arriba del valor esperado, este incremento se debe a la presencia de  $\text{GeO}_2$  amorfo en las muestras.

De una forma esquemática, en la tabla 2.4 se presenta la información más relevante respecto a la síntesis de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  realizada por el método cerámico.

**Tabla 2.4** Información relevante respecto a la síntesis de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  realizada por el método cerámico.

Compuesto	Características				
	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo (h)	Color de la muestra	Tamaño de partícula (µ m)	estequiometría
Y	1150	120	blanca	1-5	$\text{YInGe}_2\text{O}_7$
Eu	1175	240	blanca	1-6	$\text{EuInGe}_2\text{O}_7$
Gd	1150	120	blanca	1-5	$\text{GdInGe}_2\text{O}_7$
Tb	1150	120	blanca	1-7	$\text{TbInGe}_2\text{O}_7$
Dy	1175	168	amarilla	1-7	$\text{DyInGe}_2\text{O}_7$
Ho	1150	120	rosa	1-5	$\text{HoInGe}_2\text{O}_7$

## 2.2 Método del Fundente (Flux)

Uno de los problemas más comunes en la química del estado sólido es contar con el método de síntesis adecuado para la obtención de nuevos materiales. A lo largo de los años la producción y crecimiento de monocristales no sólo ha recibido especial interés a nivel de investigación, sino que también a nivel industrial. En el Instituto de Física se ha construido un Horno Reflectivo de Dos Espejos Esféricos (HRDEE), realizando una variación del bien conocido horno reflectivo de espejos elípticos.

El HRDEE en combinación con el método del fundente reportado por Taviot-Guéhe et al. [10-11] resulta ser la combinación adecuada para crecer monocristales de nuevos compuestos. De aquí que la serie de compuestos  $AMnGe_2O_7$  ( $A = Sm, Eu$ ) se haya sintetizado por el método del fundente (flux) en el HRDEE.

### 2.2.1.1 Descripción del horno

Aunque los hornos reflectivos han sido utilizados por años, el verdadero auge se dio con la era espacial. Este tipo de sistemas fue muy popular debido a las altas temperaturas de trabajo; al control en la zona de calentamiento, consecuencia de la focalización de la radiación de las lámparas; a las altas purzas de los productos; a la diversidad en el uso de atmósferas y presiones; y debido a que estos sistemas son compatibles con las restricciones físicas y de seguridad de los vuelos espaciales [12-15]. La principal aplicación de los hornos reflectivos es el crecimiento de monocristales de superconductores de alta temperatura de fusión, materiales dieléctricos y magnéticos, metales puros, aleaciones metálicas y en experimentos relacionados con ambientes de microgravedad (misiones espaciales) [16-17].

A diferencia de los espejos elípticos, en donde la radiación emitida por una lámpara ubicada en un foco es concentrada en otro foco, en los espejos esféricos ambos puntos coinciden en un punto: el centro de la esfera. Esto supondría un problema técnico y físico debido a que no pueden coexistir en un mismo punto la fuente de calor y el compuesto a sintetizar. Este obstáculo se libra fácilmente al desplazar la lámpara una distancia  $X$  del centro (C), figura 2.2 imagen izquierda. Bajo este nuevo arreglo, los espejos esféricos se comportan como espejos elípticos. Con dos espejos esféricos puede verse el mismo efecto, figura 2.2 imagen derecha.

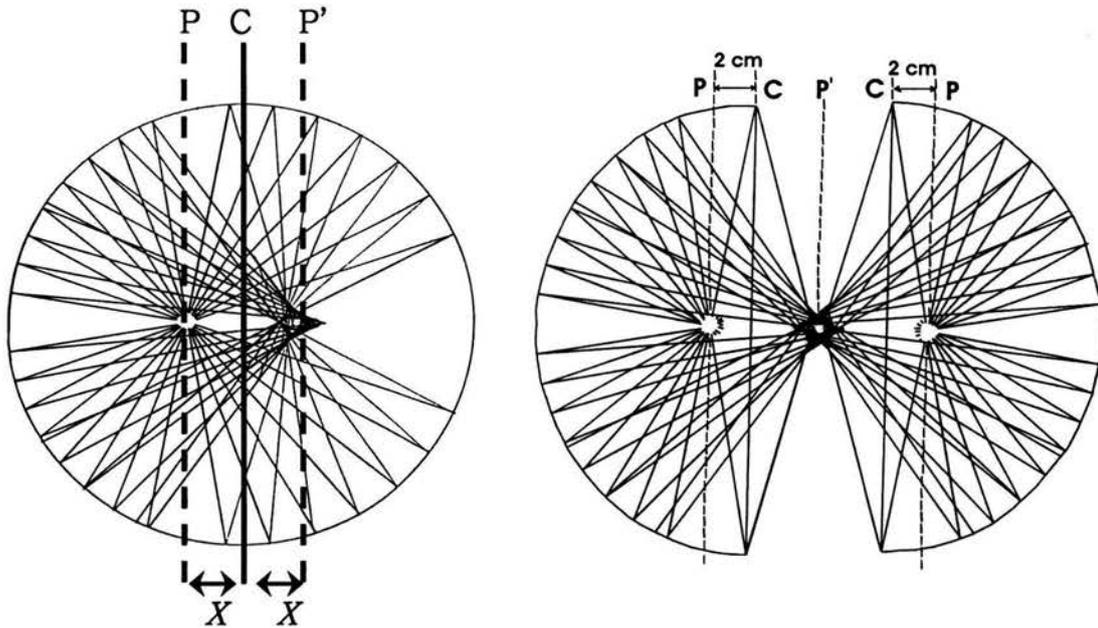


Fig. 2.2 Si en un espejo esférico se desplaza la fuente luminosa (P) una distancia  $X$  del centro (C), el punto de enfoque ( $P'$ ) se desplazará la misma distancia  $X$  pero en sentido contrario, comportándose así como un espejo elíptico.

Existen diferencias entre la utilización de espejos esféricos y elípticos. Por ejemplo, técnicamente, es más fácil maquinar espejos esféricos que elípticos. Sin embargo, la diferencia más importante y fundamental se debe a la aberración esférica de los espejos<sup>2</sup>. La aberración esférica provoca que el punto focal se vuelva difuso, figura 2.3, esto, lejos de ser una desventaja se convierte en la mayor ventaja, ya que en lugar de tener un punto se tiene una área focal [19], incrementando la zona de reacción y obteniendo una temperatura más homogénea en ella. Algunos estudios realizados en espejos elípticos se han centrado en el análisis de la distribución de la energía, con lo que se concluye, que colocar las lámparas fuera de foco es la mejor manera de modular la distribución de energía y mejorar la uniformidad del calentamiento [20-23]. En la figura 2.4 se comparan cortes de diferentes planos focales entre los espejos elípticos y esféricos. En las imágenes es evidente que la zona del punto focal es más grande en los espejos esféricos.

<sup>2</sup> Aberración esférica: Los rayos que inciden en el espejo a diferentes radios enfocan en puntos diferentes [18].

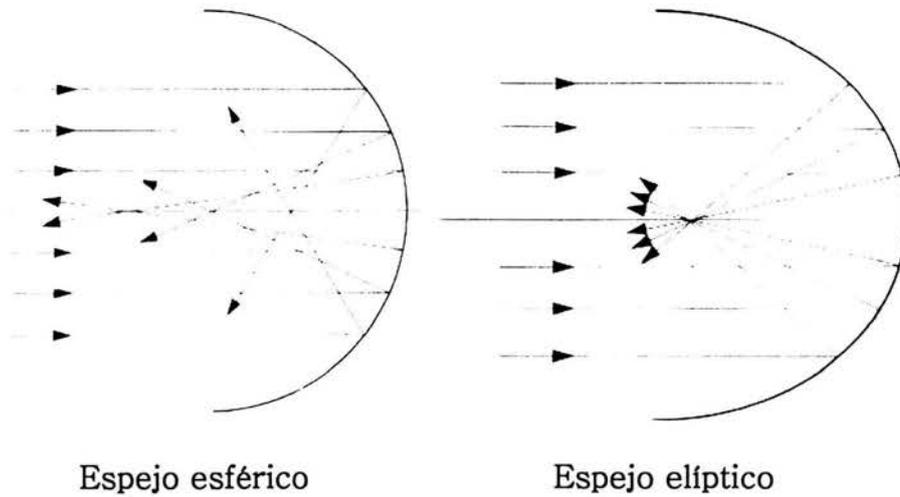


Fig. 2.3 Efecto de la curvatura en el punto focal. Mientras que en el espejo esférico se tiene una zona focal en el espejo elíptico se tiene un punto focal [24].

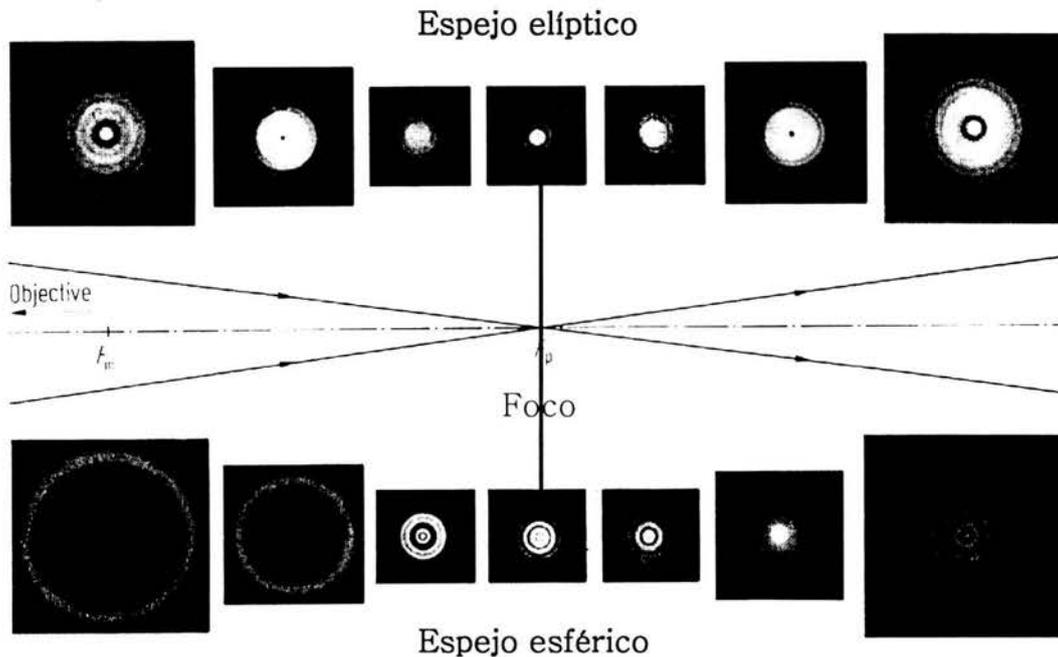
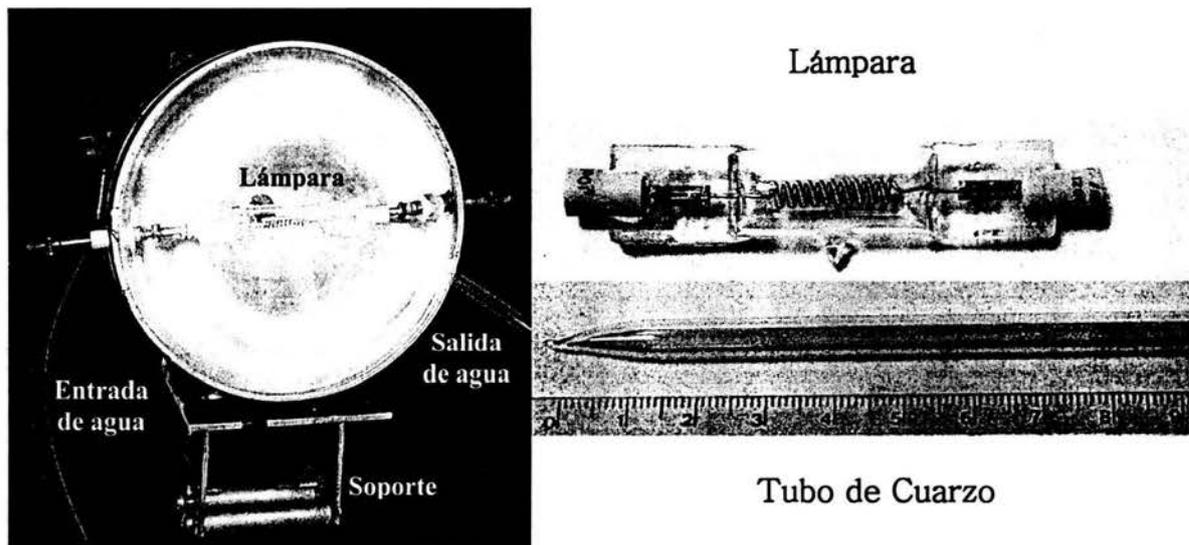


Fig. 2.4 Comparación de cortes a diferentes planos focales entre los espejos elípticos y esféricos [24].

### 2.2.1.2 Características del horno

El horno está formado por dos hemisferios de una aleación de aluminio (Al 94-96%, Cu 4-6% y trazas de Mg), de 12.3 cm de diámetro y 7.9 cm de largo; pulido por métodos estándar. Las dimensiones fueron tomadas de un diseño de Cabrera et. al. [25]. En la figura 2.5, imagen izquierda, se presenta una vista del espejo esférico utilizado en la construcción del HRDEE. Como fuentes de calor fueron utilizadas dos lámparas de 450 kW (Halogen photo optic lamp, Osram Co.), figura 2.5 imagen superior derecha, y como contenedor o crisol fue utilizado un tubo de cuarzo, imagen inferior derecha.



**Fig. 2.5** Vista general del espejo esférico, imagen izquierda. Tipo de lámpara utilizada, imagen superior derecha. Tubo de cuarzo utilizado como contenedor, imagen inferior derecha. La escala de la regla es en cm.

El HRDEE alcanza una temperatura máxima de trabajo de 1000°C. Otra ventaja que presentan los hornos reflectivos es su rapidez de calentamiento, por ejemplo, de temperatura ambiente a los 1000 °C sólo se necesitan 50 segundos, evitándose así etapas intermedias de calentamiento y posibles degradaciones o reacciones secundarias.

Los espejos son enfriados con agua, a una velocidad de flujo de 11 L/min, en circuito cerrado y temperatura ambiente. La estabilidad térmica fue medida con un termopar tipo K, el cual fue fijado en la punta del tubo de cuarzo. Los espejos son alimentados con una fuente de poder variable (variac) que tiene una

precisión de  $\pm 1\%$ . Para evitar pérdidas de calor por radiación y por convección el HRDEE se cubrió con una fibra de cuarzo.

En la figura 2.6 se muestra el arreglo del HRDEE, imagen izquierda, en la distribución de los espejos esféricos, la posición del tubo de cuarzo y la ubicación del termopar. Así como, una imagen del HRDEE en funcionamiento, imagen derecha.

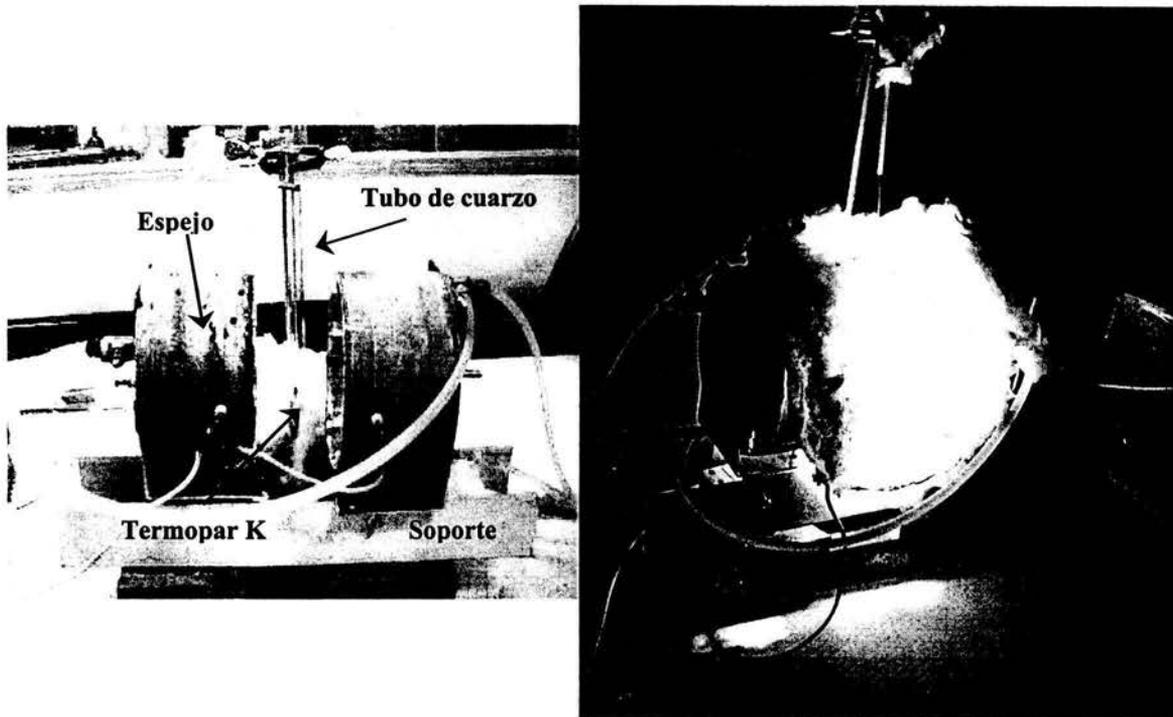


Fig. 2.6 Distribución en el arreglo del HRDEE, imagen izquierda, y funcionamiento del mismo, imagen derecha.

Considerando que la imagen hecha por el filamento es aproximadamente de 5 mm de diámetro y 1 cm de largo, se seleccionó un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro para garantizar un calentamiento homogéneo. Además, para incrementar aun más la homogeneidad, se giró una lámpara  $90^\circ$  respecto a la otra, con esto, se logró un volumen de calentamiento homogéneo de  $\sim 300 \text{ mm}^3$ .

Realizando mediciones a lo largo del tubo de cuarzo (x) y para condiciones ideales de foco, la distribución del calor a lo largo del tubo es de la forma mostrada en la imagen 2.7. En ella se puede ver que, en la zona de trabajo, se tiene en una región de  $\sim 5 \text{ mm}$  una variación de  $\pm 2.5^\circ \text{C}$ , que comparado con la temperatura de trabajo es un  $\pm 0.36\%$  de variación. Con lo anterior se comprueba

que el volumen de calentamiento es de  $\sim 300 \text{ mm}^3$ . La zona de calentamiento se puede mejorar usando diferentes fuentes de poder, con un mejor acabado en el pulido de los espejos o desenfocando el sistema [26].

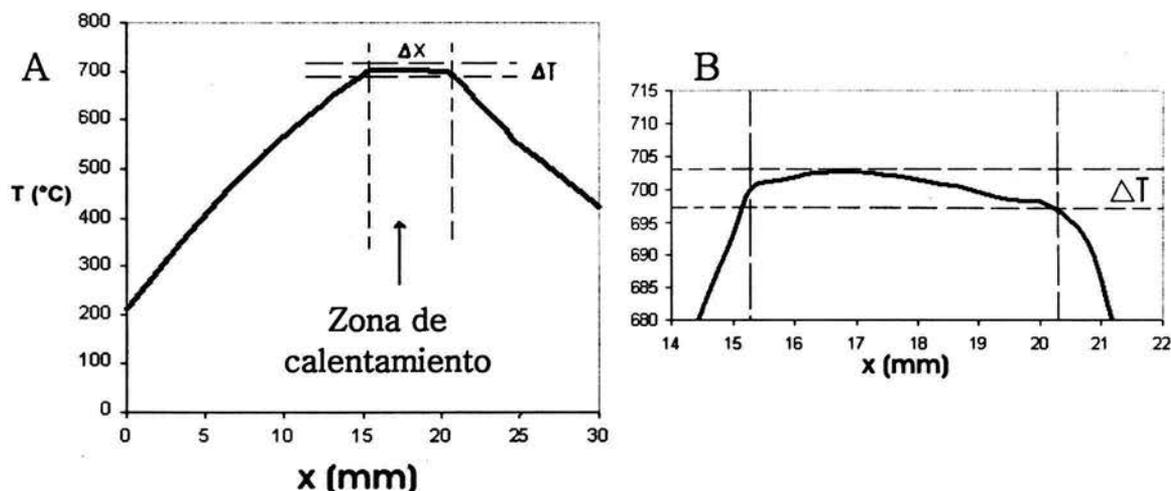
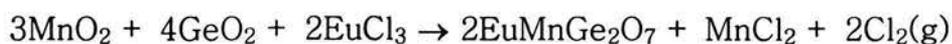


Fig. 2.7 Distribución del calor a lo largo del tubo de cuarzo (x), mostrando la zona de calentamiento homogéneo (A y B respectivamente).

Un punto importante, que debe ser mencionado, es que los hornos reflectivos son tradicionalmente usados en temperaturas de trabajo superiores a los 1000 °C dependiendo de los reactivos de la síntesis. En este caso, lo que se pretende es disminuir las temperaturas de síntesis. Para lograr esto, como se mencionó anteriormente, se usó una variación del método del fundente reportado por Taviot-Guého et al. [10-11]. El método del fundente se emplea con frecuencia para la síntesis de óxidos o soluciones sólidas de óxidos, los cuales tienen altos puntos de fusión o se descomponen antes de llegar a la fusión. Este método se caracteriza porque el sistema parte de la disolución de un compuesto de alto punto de fusión, en una sal u óxido inorgánico fundido que se denomina fundente o flux.

La serie de compuestos  $\text{AMnGe}_2\text{O}_7$  (A = Sm y Eu) se sintetizó por la combinación HRDEE y método del fundente. Para ello se mezclaron estequiométricamente  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  y  $\text{SmCl}_3/\text{EuCl}_3$ , en cantidades entre 0.5-1 g (debido a la limitación del volumen de calentamiento homogéneo), según la siguiente reacción:



En la tabla 2.5 se presentan los porcentajes en peso de los reactivos utilizados en la síntesis de la serie de compuestos  $AMnGe_2O_7$ . Una vez que se tiene la mezcla de los reactivos, debidamente incorporados en un mortero de ágata, ésta es calentada a 150 °C por tres días (para secar la mezcla), luego colocada en un tubo de cuarzo y con vacío ( $10^{-3}$  Torr) se fue incrementando la temperatura hasta alcanzar 300 °C para eliminar agua estructural. Después de 24 h a esta temperatura el tubo de cuarzo fue sellado. Para evitar explosiones debidas a la emisión y acumulación de cloro gaseoso hay que seleccionar una longitud de tubo de cuarzo adecuada.

**Tabla 2.5** Porcentajes en peso de los reactivos de la síntesis de la serie  $AMnGe_2O_7$ .

Compuesto	% Peso		
	MnO <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>
Sm	23.2520	39.4506	37.2974
Eu	23.1854	39.6239	37.1907

Después de la preparación, el tubo de cuarzo se introduce en el HRDEE y se lleva a cabo la síntesis. La temperatura y el tiempo de reacción son características para cada muestra, pero en general depende del cloruro de tierra rara que es el de temperatura de fusión más baja y el que funciona como fundente (flux). El producto de reacción final es lavado con etanol para disolver cualquier exceso o subproducto.

Durante la síntesis fueron utilizadas diversas condiciones experimentales como: temperatura, tiempo de tratamiento, lámparas, corriente, voltaje y diámetro del tubo de cuarzo. Las mejores condiciones obtenidas hasta el momento se muestran en la tabla 2.6. La principal diferencia en las condiciones de síntesis de la serie de compuestos  $AMnGe_2O_7$  es la temperatura de trabajo, y esto es a su vez, resultado directo de la temperatura de fusión del cloruro de tierra rara usado.

**Tabla 2.6** Condiciones experimentales del HRDEE durante la síntesis de la serie de compuestos  $AMnGe_2O_7$  (A = Sm y Eu).

$AMnGe_2O_7$	Lámpara	HRDEE Potencia (%)	φ Tubo (cm)	Temperatura (°C)	Tiempo de tratamiento (h)
Eu	450 W/120 VCA	70	0.4	700	24
Sm	450 W/120 VCA	80	0.4	800	12

### 2.2.2 Morfología

Después de la síntesis, crecieron muchos microcristales en la pared del tubo de cuarzo, la cual sirvió como centro de nucleación. Una vista general de los cristales obtenidos se muestra en la figura 2.8. En ella se puede ver la homogeneidad de la síntesis y del crecimiento. La imagen fue obtenida por MEB usando un equipo JEOL JSM-5600LV.



Fig. 2.8 Vista de la pared del tubo de cuarzo sobre la cual nuclean y crecen los cristales de la serie  $AMnGe_2O_7$ . En ella se aprecia un tamaño de cristal y morfología homogénea.

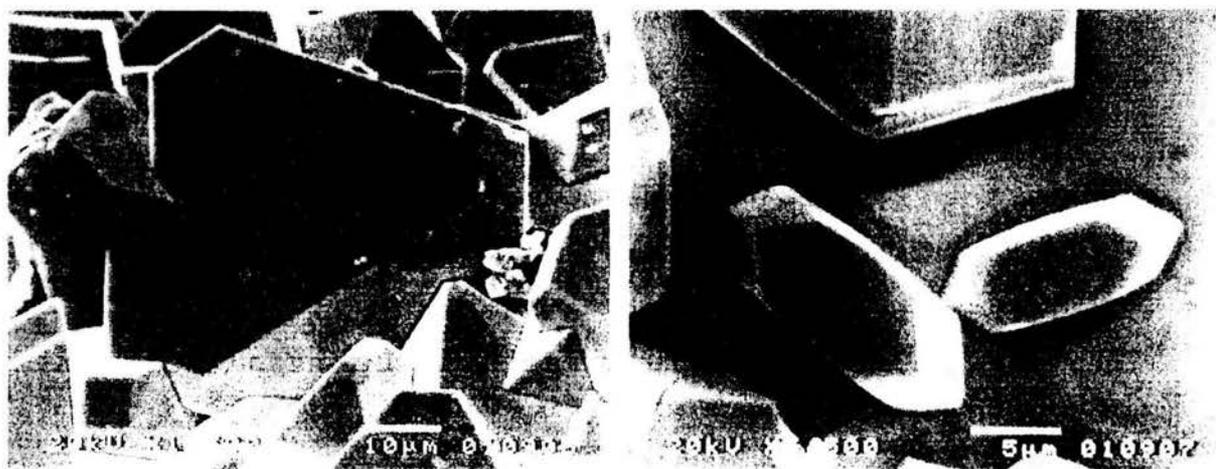


Fig. 2.9 Detalle de los microcristales de  $EuMnGe_2O_7$  obtenidos después de la síntesis. Cristal de  $\sim 50 \mu m$  choca con sus vecinos durante el crecimiento, imagen izquierda. Dos monocristales de entre  $10-15 \mu m$  crecen sin interferencia, imagen derecha.

Los cristales obtenidos en la síntesis son cristales bien definidos, con morfologías muy características en cada sistema (Sm o Eu). Para el compuesto con europio, los cristales obtenidos tienen tamaños entre 10-50  $\mu\text{m}$ ; mientras que para el caso de samario varían entre 5-20  $\mu\text{m}$ . En las figuras 2.9 y 2.10 se muestran algunos cristales característicos de cada sistema, en ellas se puede ver lo bien formado y definido de los cristales, así como, la homogeneidad en la reacción.



**Fig. 2.10** Detalle de los microcristales de  $\text{SmMn}_2\text{GeO}_7$  obtenidos después de la síntesis. No sólo muchos microcristales perfectamente cristalinos se pueden observar en ambas imágenes sino también la morfología característica, “barras”.

Con la combinación del HRDEE y el método del fundente se sintetizaron nuevos compuestos cerámicos obteniendo cristales bien formados, en tiempos de síntesis cortos y temperaturas bajas (tiempos entre 12-24 h y temperaturas de síntesis inferiores a los 1000  $^{\circ}\text{C}$ ). Con esto se eliminaron limitaciones típicas del método del fundente como son tiempos de síntesis largos y altos costos de operación.

Así como se mencionaron las ventajas, también debemos mencionar los inconvenientes. Los dos mayores inconvenientes son:

- 1) El tamaño de los cristales obtenidos no es lo suficientemente grande como para realizar mediciones de rayos X de monocristal.
- 2) Como la zona de calentamiento homogénea está restringida por las características del HRDEE, la cantidad de reactivo que se utiliza es limitada. Por

tanto, no se cuenta con material suficiente para realizar difracción de rayos X de polvos.

### 2.2.3 Análisis elemental

Con el fin de verificar la estequiometría de los compuestos, se realizó un análisis químico por espectroscopía de dispersión de rayos X característicos (EDS). El análisis se realizó en un microscopio electrónico JEOL JSM-5600LV equipado con un sistema Noran EDS. Para la determinación de la composición se obtuvieron una serie de espectros para cada compuesto y tener así valores representativos de la muestra. Como ejemplo, en la figura 2.11 se presenta un espectro de EDS, la cuantificación de los elementos y el cristal donde se realizó el análisis.

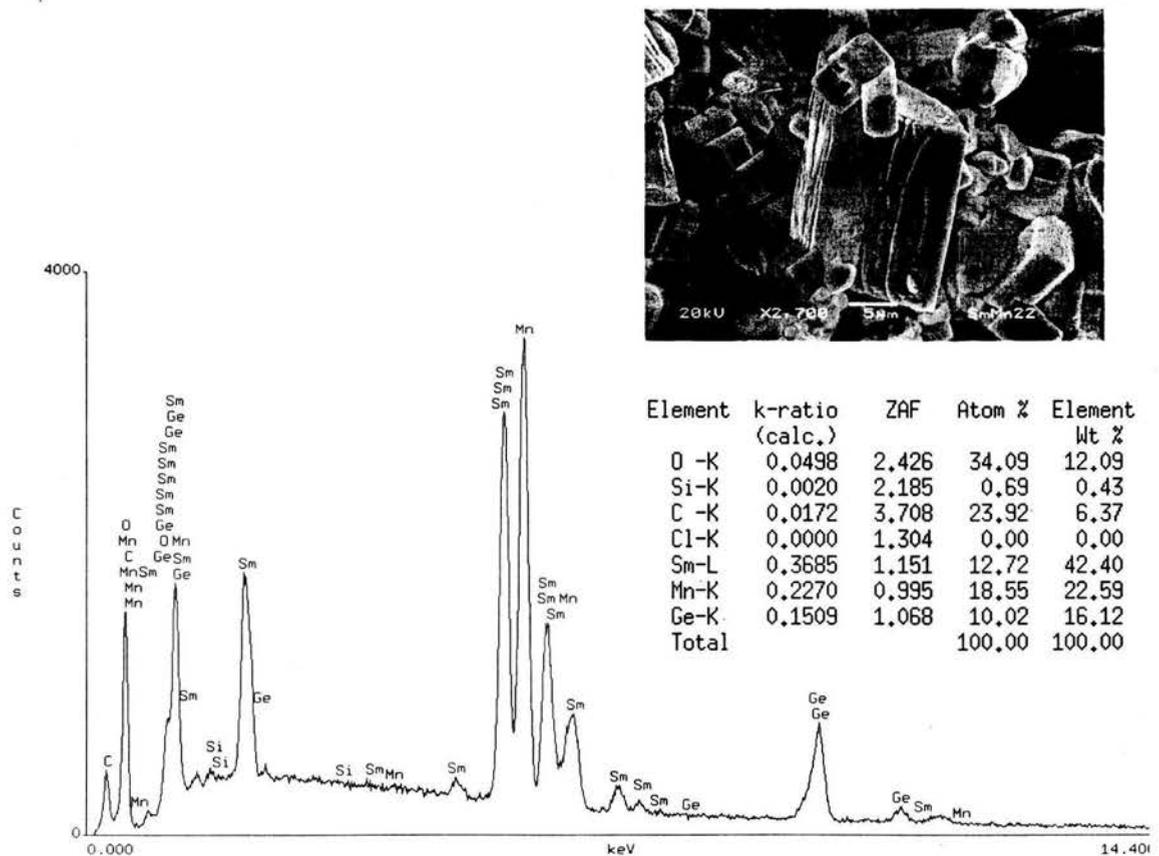


Fig. 2.11 EDS de un microcristal de  $\text{SmMn}_2\text{GeO}_7$ , cuantificación elemental y espectro.

Después de evaluar todos los espectros se determinó que la fórmula mínima de los nuevos compuestos de la serie  $AMnGe_2O_7$  es  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$ . De una forma muy esquemática, en la tabla 2.7 se presenta la información más relevante respecto a la síntesis de la serie de compuestos  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$  realizada por el método del fundente.

**Tabla 2.7** Información relevante respecto a la síntesis de los compuestos  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$  realizada por el método del fundente en combinación con el HRDEE.

Compuesto	Características				
	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo (h)	Color de la muestra	Tamaño (µm)	estequiometría
Sm	800	12	negra	5-20	$SmMn_2GeO_7$
Eu	700	24	negra	10-50	$EuMnGe_2O_7$

Recapitulando, se sintetizó la serie de compuestos de  $AInGe_2O_7$  (A = Y, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho) por el método cerámico, método tradicional de reacción en estado sólido a altas temperaturas en horno sin atmósfera controlada. Las muestras forman cúmulos heterogéneos de granos finos semiesféricos, con una distribución de tamaño entre 1 y 4 µm. El análisis elemental realizado por RBS confirmó la composición esperada.

Se sintetizaron los compuestos  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$  por el método del fundente en combinación con un horno reflectivo de dos espejos esféricos (HRDEE), construido específicamente para esta síntesis en el instituto de física IF-UNAM. Se obtuvieron microcristales de  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$  entre 10-50 y 5-20 µm respectivamente. El análisis elemental realizado por EDS confirmó la composición.

## Bibliografía

1. Bucio, L., Cascales, C., Alonso, J. A. and Rasines, I.: "Neutron diffraction refinement and characterization of  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  (R = La, Pr, Nd, Gd)" (1996). *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2641-2653.
2. Cascales, C., Bucio, L., Gutiérrez-Puebla, E., Rasines, I. and Fernández-Díaz, M. T.: "Magnetic ordering of Fe and Tb in the *ab initio* determined  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  structure (R = Y, Tb)" (1998). *Phys. Rev. B* **57**, 5240-5249.
3. Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Rasines, I. and Fernández-Díaz, M. T.: "Dimorphism and magnetic properties in iron rare earth germanates" (1998). *J. Alloys and Compounds* **275**, 629-632.
4. Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J. and Orozco, E.: "The crystal structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ " (2001). *Zeitschrift fuer Kristallographie* **216**, 1-4.
5. Bucio, L.: "Estructuras cristalográficas y magnéticas determinadas por difracción de rayos X y de neutrones en polvos de germanatos mixtos" (1997). Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM. México D. F.
6. Chu, W. K.; Mayer, J. W.: "Backscattering Spectrometry". Academic Press, London 1978.
7. Ruvalcaba S. J.: "Análisis elemental cuantitativo mediante técnicas nucleares de piezas arqueológicas" (1993). Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias UNAM, México D. F.
8. Dolittle L. R.: "Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra" (1985). *Nucl. Instrum. and Meth.* **B9**, 344.
9. Dolittle L. R.: "A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis" (1986). *Nucl. Instrum. and Meth.* **B15**, 227.
10. Taviot-Gueho, C., Giaquinta, D., Palvadeau, P. and Rouxel, J.: "Preparation and Crystal Structure of a New Praseodymium Manganese Germanate:  $\text{PrMnOGeO}_4$ " (1995). *Journal of Solid State Chemistry* **120**, 7-11.
11. Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. and Rouxel, J.: "Synthesis and structural characterization of two new rare-earth manganese germanates:  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ " (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **143**, 145-150.
12. Eyer, A., Nitsche R., Zimmermann, H.: "A double-ellipsoid mirror furnace for zone crystallization experiments in spacelab" (1979). *J. Crystal Growth* **47**, 219-229.
13. Walter, H. U. *J. Electrochem. Soc.* **124**, (1977) 250.
14. Wiedemeier, H., Klaessig, F.C., Irene E.A., Wey, S.J.: "Crystal growth and transport rates of GeSe and GeTe in micro-gravity environment" (1975). *J. Crystal Growth* **31**, 36-43.
15. Wiedemeier, H., Sadeek, H., Klaessig, F.C., Norek, M., Santandrea, R. *J. Electrochem. Soc.* **124**, (1977) 1095.
16. <http://www.nml.co.jp/english/crystal.html> (26 de noviembre 2003).
17. <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/sts-55/sts-55-press-kit.txt> (26 de noviembre 2003).
18. [http://www.cida.ve/~briceno/cursos/astrof\\_observ/clase4/pag1.html](http://www.cida.ve/~briceno/cursos/astrof_observ/clase4/pag1.html) (3 de marzo 2004).
19. Riveros, H.G., Cory, W.K. Toca, R., Camarillo, E.: "An ellipsoidal mirror furnace for czochralski growth" (1980). *J. Crystal Growth* **49**, 85-89.
20. Scholz, U., Nicolich, Z.S., Mucklich, F., Petzow, G.: "Determination and modification of the thermal conditions in a double ellipsoid mirror furnace" (1996), *J. Crystal Growth* **169**, 578-581.

21. Lan, C. W. & Tsai, C.H.: "Modeling of ellipsoid mirror furnace for floating-zone crystal growth" (1997). *J. Crystal Growth* **173**, 561-573.
22. Lan, C. W.: "Three-dimensional simulation of floating-zone crystal growth of oxide crystals" (2003). *J. Crystal Growth* **247**, 597-612.
23. Lan, C. W., Leu, J.C. Huang, Y.: "On the Design of Double-Ellipsoid Mirror Furnace and its Thermal Characteristics for Floating-Zone Growth of  $Sr_xBa_{1-x}TiO_3$  Single Crystals" (2000). *Cryst. Res. Technol.* **35**, 167-176.
24. [http://www.cida.ve/~briceno/cursos/astrof\\_observ/clase4/pag1.html](http://www.cida.ve/~briceno/cursos/astrof_observ/clase4/pag1.html) (03 de marzo del 2004).
25. Cabrera, E., Riveros, H.G., Camarillo, E.: *Memorias III Simposio de Instrumentación*. Ciudad Universitaria México D. F. Septiembre 1984.
26. Gamboa-Espinoza, G.V.: "Fusión de materiales por técnicas de radiofrecuencia y reflectividad" (2002). Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica Electricista, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, Estado de México.

### 3 Análisis estructural de los compuestos $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$

Una vez que se han sintetizado los compuestos de la serie  $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$ , comprobado que es una fase pura y determinada su estequiometría; el siguiente paso es iniciar con la determinación del sistema cristalino, tipo de red de Bravais, parámetros de red, volumen de la celda unidad, densidad cristalográfica, distancias interplanares con sus respectivos índices  $hkl$ , grupo puntual, grupo espacial, coordenadas atómicas, distancias y ángulos entre los átomos y parámetros de vibración térmica.

Aunque el procedimiento más conocido, utilizado y estandarizado para la determinación de una estructura cristalina es el método de monocristal, en donde, como su nombre lo dice, se requieren monocristales de mínimo 80  $\mu\text{m}$  en sus dimensiones, en las últimas décadas cada vez es más empleado la resolución de estructuras cristalinas por el método de polvos.

Los difractómetros que se utilizaron para llevar a cabo los experimentos reportados en este trabajo son: 1) Siemens D5000 con un ánodo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.540560$  y  $\lambda_2 = 1.544000$ , relación = 0.5140). Las condiciones de operación y de corriente en el filamento del generador fueron 35 kV y 25 mA. 2) Bruker Advance D-8 con ánodo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54060$ ), con condiciones de operación y de corriente en el filamento del generador de 40 kV y 25 mA. Ambos equipos cuentan con monocromador de grafito.

Los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo en  $2\theta$ , desde  $14^\circ$  hasta  $90^\circ$ , tomando un conteo de 10 s cada  $0.02^\circ$  en modo de barrido continuo. Una vez que se cuenta con un buen difractograma de difracción de rayos X (datos de buena calidad) se realiza la caracterización de la estructura cristalina y el refinamiento de la misma. En la figura 3.1 se muestra a grandes rasgos el procedimiento que se utiliza para la resolución de una estructura cristalina desconocida.

Siguiendo el esquema de la figura 3.1, partimos del supuesto de que las estructuras cristalinas de los nuevos compuestos son desconocidas, ya que, aunque se está realizando únicamente una sustitución iónica en una estructura conocida (thortveitita), nada garantiza que los nuevos compuestos de la forma  $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$  sigan presentando el mismo arreglo atómico. De aquí que, lo primero que se debe realizar, es la determinación del sistema cristalino, tipo de red de Bravais y parámetros de red. Para lograr esto, lo que se tiene que hacer es hallar la celda unidad del material bajo estudio, mediante la indexación del difractograma (asignación de índices de Miller a las reflexiones de Bragg). Una asignación de índices exitosa implica el haber podido escoger una celda unidad

con parámetros reticulares  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tal que cada reflexión de Bragg con índices  $hkl$  satisfaga la ecuación:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{\frac{h^2}{a^2} \text{sen}^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \text{sen}^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \text{sen}^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \quad (3.1)$$

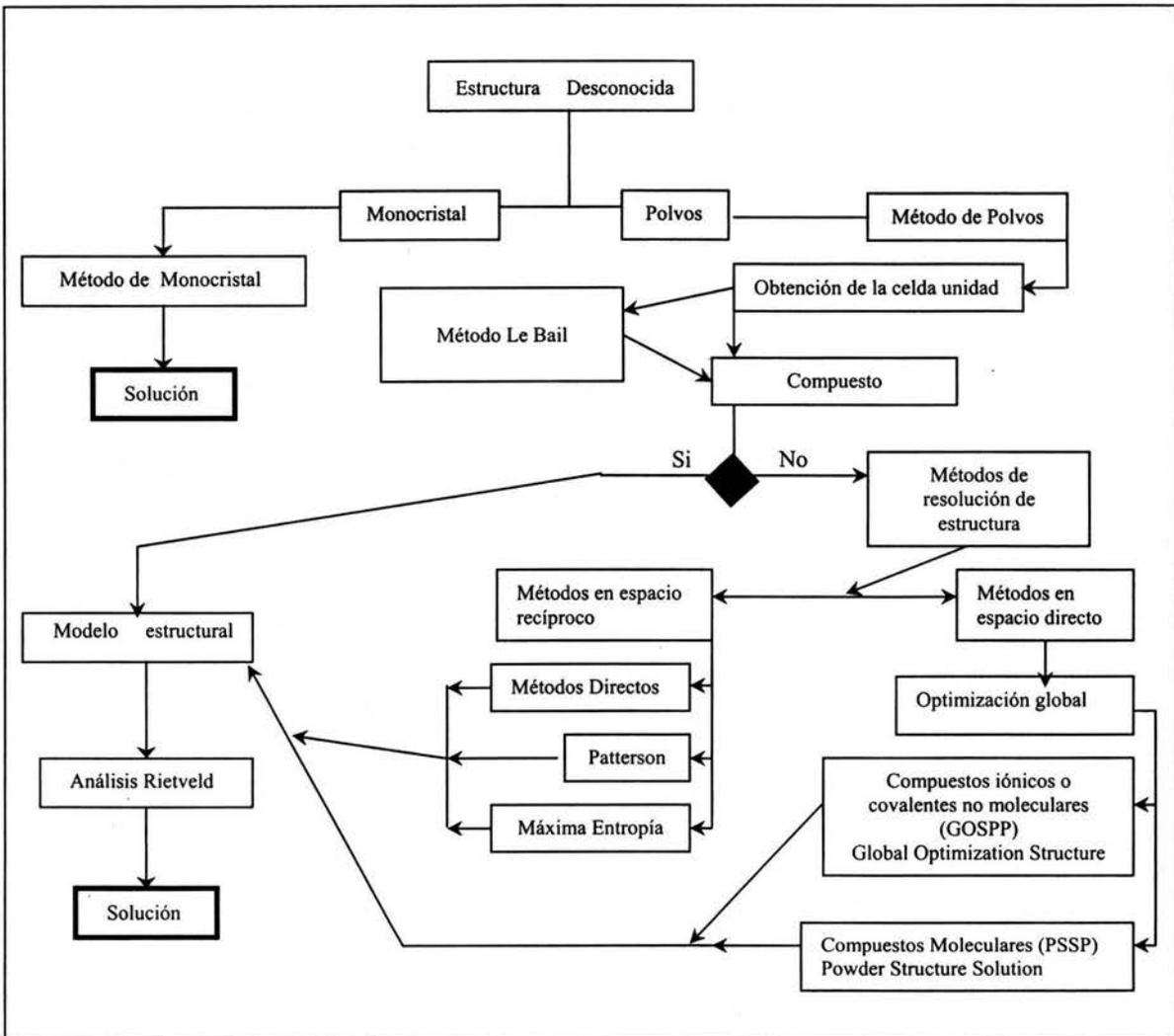


Fig. 3.1 Procedimiento que se utiliza para la resolución de una estructura cristalina desconocida.

Siendo  $d_{hkl}$  la distancia entre los planos con índices  $hkl$ , obtenida experimentalmente mediante la ley de Bragg

$$2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} = \lambda \quad (3.2)$$

Para buscar el conjunto de valores  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , para los cuales diferentes valores enteros de  $h$ ,  $k$ ,  $l$  dan los valores de  $d_{hkl}$  obtenidos experimentalmente, resulta conveniente reescribir y simplificar la fórmula 3.1 de acuerdo con el sistema cristalino a indexar. Por ejemplo, si se tratase de una estructura cristalina cúbica  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , quedando reducida la fórmula 3.1 a

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3)$$

Como se ve, indexar un difractograma de una estructura cúbica es relativamente sencillo, no obstante, al reducirse la simetría del compuesto a indexar se incrementa la complejidad y dificultad. En el anexo III.1 se presenta un esquema con la fórmula 3.1 reescrita y simplificada de acuerdo con cada uno de los sistemas cristalinos.

Para realizar la indexación de los difractogramas, se puede hacer “a pie” o se puede usar uno o varios de los muchos programas de cómputo desarrollados para tal propósito, como TREOR90, DICVOL o ITO [2-4]. Cada programa funciona mediante métodos diferentes, lo que hace que el éxito de los programas sobre determinado difractograma pueda ser diferente. De aquí que, puede llegar a ser necesario probar más de un programa con objeto de obtener la celda unidad.

Para indexar un difractograma deben determinarse las posiciones angulares de los picos de difracción y conocerse la longitud de onda de la radiación. Para la determinación de las posiciones angulares se utiliza el programa WinPlotr.

Como ejemplo del análisis de los datos durante la indexación, a continuación se presentarán dos ejemplos  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ .

En la tabla 3.1 se exhibe, de una forma ilustrativa, las soluciones de la indexación de los picos del difractograma del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  arrojadas por el programa DICVOL.

Una vez que se tiene la ficha de salida, en este caso de DICVOL, debe buscarse aquella solución con mayor figura de mérito  $M(n)$ . La figura de mérito  $M(n)$  es la que indica la calidad del indexado, donde  $M(n) = \frac{Q_n}{2\varepsilon Nn}$ ;  $Q = 1/d^2$  ( $d =$  distancia interplanar);  $Q_n =$  valor de  $Q$  hasta la  $n$ -ésima línea observada e

indexada;  $N_n$  = es el número de líneas calculadas hasta el valor  $Q_n$  y  $\epsilon$  es la discrepancia promedio para las primeras  $n$  líneas [3, 5].

**Tabla 3.1** Algunas soluciones de la indexación del patrón de difracción de rayos X del compuesto  $YInGe_2O_7$ .

DICVOL CONDENSED RESULTS:

. input file: C:/INY-L.dic  
 . output file: C:/INY-L.ind  
 . INSTRM: 0

	a(A)	b(A)	c(A)	alfa	beta	gama	symmetry	Volume(A <sup>3</sup> )	M(31)
1	11.251	8.012	9.296	90	107.48	90	Monocl.	799.31	16.3
2	9.749	9.809	9.321	90	111.49	90	Monocl.	829.34	16.5
3	12.255	8.014	9.295	90	118.87	90	Monocl.	799.45	17
4	10.741	9.806	9.320	90	122.36	90	Monocl.	829.15	16.3
5	13.277	7.701	9.832	90	122.92	90	Monocl.	843.8	17.9
6	10.740	9.808	9.749	90	126.14	90	Monocl.	829.28	17.5
7	13.291	9.610	8.147	90	127.22	90	Monocl.	828.58	17.4

Todos los programas de indexación están contruidos con los mismos criterios de calidad (figura de mérito  $M(n)$ ) y diseñados de tal forma que el mejor funcionamiento del programa se de con los primeros 20 picos del difractograma ( $M(20)$ ). Se toma como criterio  $M(20) > 10$  para decir que se tienen soluciones aceptables del indexado. Es necesario notar, que la solución obtenida puede no ser la mejor, por eso es conveniente realizar la indexación con varios programas y comparar las soluciones.

Revisando la tabla 3.1, se puede ver que algunas soluciones de la indexación del difractograma del compuesto  $YInGe_2O_7$ . Esta indexación se realizó usando la selección automática de las posiciones angulares del programa WinPlotr, 31 picos, de aquí que, la figura de mérito es  $M(31)$ . Si se considerara que esta indexación es correcta y las soluciones adecuadas, se diría que la mejor solución es aquella con la mayor figura de mérito, quinta solución. Con unos parámetros de red  $a = 13.277 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.701 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.832 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 122.92^\circ$  y un volumen de  $843.8 \text{ \AA}^3$ . Sin embargo, considerando que los parámetros de red de la estructura thorvetitoide  $FeInGe_2O_7$  son  $a = 6.512 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.591 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.893 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.683^\circ$ ,  $V = 267.12 \text{ \AA}^3$ ; y que sólo se esta intercambiando el catión  $Fe^{3+}$  por  $Y^{3+}$ , algo dice que esta solución no es la mejor. De aquí que se tenga que volver a realizar la indexación pero ahora tomando solamente los 20 primeros picos. En la tabla 3.2 se muestran los resultados.

Ahora sí, los resultados de esta segunda indexación son mucho más cercanos a los del compuesto  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$  que en la primera indexación. De estas dos posibles soluciones se toma la de mayor figura de mérito  $M(20)$ .

**Tabla 3.2** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  tomando sólo los primeros 20 picos del difractograma.

DICVOL CONDENSED RESULTS:

. input file: C:/INY-L.dic  
 . output file: C:/INY-L.ind  
 . INSTRM: 0

a(A)	b(A)	c(A)	alfa	beta	gama	symmetry	Volume(A <sup>3</sup> )	M(20)
6.833	8.888	4.908	90	101.834	90	Monocl.	291.195	35.3
7.554	8.888	4.908	90	117.705	90	Monocl.	291.74	24.4

Como se mencionó anteriormente, lo ideal, es indexar con varios programas para poder tener mayor probabilidad de éxito. En la tabla 3.3 se presenta la ficha de salida del programa TREOR90. En ella se puede ver que los valores de los parámetros de red son diferentes de los arrojados por DICVOL sólo en centésimas, lo que da certeza acerca de la solución.

**Tabla 3.3** Ficha de salida del programa TREOR90 en la indexación del difractograma del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

\*\* MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1500.  
 MAX BETA ALLOWED= 125 DEG.  
 (020)-SEARCH  
 NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 20  
 TOTAL NUMBER OF LINES = 20  
  
 A = 6.841116 0.002298 A ALFA = 90.000000 0.000000 DEG  
 B = 8.896558 0.002444 A BETA =101.909866 0.026133 DEG  
 C = 4.917018 0.001354 A GAMMA = 90.000000 0.000000 DEG  
 UNIT CELL VOLUME = 292.82 A<sup>3</sup>

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
1	1	0	0.0207	0.0207	-0.000033	16.547	16.56	5.3531
0	0	1	0.0257	0.0256	0.000024	18.435	18.426	4.809
1	1	1	0.0540	0.0540	0.000016	26.873	26.869	3.315
0	2	1	0.0556	0.0556	-0.000032	27.275	27.282	3.2671
-2	0	1	0.0635	0.0634	0.000072	29.183	29.166	3.0576
1	3	0	0.0807	0.0807	-0.000049	33	33.01	2.7122
2	2	0	0.0828	0.0830	-0.000131	33.452	33.479	2.6766
-2	2	1		0.0934			35.587	
2	0	1	0.0938	0.0938	-0.000049	35.662	35.671	2.5156
-1	3	1	0.0987	0.0987	-0.000068	36.616	36.629	2.4522

0	0	2	0.1026	0.1025	0.000094	37.369	37.352	2.4045
-1	1	2	0.1077	0.1081	-0.000327	38.324	38.384	2.3468

NUMBER OF OBS. LINES = 20  
 NUMBER OF CALC. LINES = 20  
 M(20)= 21 AV.EPS.= 0.0000723  
 0 LINES ARE UNINDEXED

**Tabla 3.4** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del compuesto TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> utilizando los programas ITO, DICVOL y TREOR90.

	a(A)	b(A)	c(A)	alfa	beta	gama	symmetry	Volume(A <sup>3</sup> )	M(20)
ITO	6.911	8.936	4.534	97.024	102.337	88.503	Tricl.	271.44	23.8
DICVOL	6.8868	8.8926	9.8019	90	101.425	90	Monocl.	588.39	34.8
TREOR90	6.877	8.8712	4.891	90	101.403	90	Monocl.	292.5	46

Una vez que se ha puesto de manifiesto el mecanismo y los pormenores de la indexación, en la tabla 3.5 se muestran los resultados de la indexación de los difractogramas de la serie compuestos AInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), así como, el programa utilizado en la indexación.

**Tabla 3.5** Resultados de la indexación de los difractogramas de la serie de compuestos AInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) utilizando los programas ITO, DICVOL y TREOR90.

AInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	a(A)	b(A)	c(A)	alfa	beta	gama	simetría	Volume(A <sup>3</sup> )	M(20)	Programa
Y	6.83	8.88	4.90	90	101.8	90	Monocl.	291.2	35.3	TREOR90
Eu	6.8929	8.8893	4.8957	90	101.995	90	Monocl.	293.974	12.6	DICVOL
Gd	6.8748	8.8805	4.8996	90	101.531	90	Monocl.	293.09	36.8	DICVOL
Tb	6.877	8.871	4.891	90	101.403	90	Monocl.	292.50	46.0	TREOR90
Dy	6.826	8.852	4.90	90	101.658	90	Monocl.	289.99	17.2	ITO
Ho	6.832	8.884	4.908	90	101.77	90	Monocl.	291.66	25.3	ITO



contiene información como: intervalo  $2\theta$ , paso  $\Delta 2\theta$ , parámetros de red, longitud de onda utilizada, valores para el ajuste del fondo del difractograma, grupo espacial, etc. En la figura 3.2 se muestra una ficha PCR arrojada durante la indexación del difractograma, usando el programa DICVOL.

El método de Le Bail no requiere de un modelo estructural para su funcionamiento. Esto, es una gran ventaja cuando se tiene mezcla de fases, cuando se quiere únicamente identificar dichas fases, cuando son fases nuevas y cuando solamente se quieren conocer los parámetros de red precisos de una muestra.

Para iniciar con el uso del archivo PCR, hay que verificar que los parámetros de red que contiene el archivo sean los de la solución previamente elegida. También se debe colocar el grupo espacial sin extinciones sistemáticas (en este caso, como la celda es monoclinica, se coloca el grupo espacial P 1 2 1 (No. 3)) para no tener restricciones de este tipo. Los parámetros a refinar son: cero del goniometro (1); parámetros de ajuste del fondo (2-7); parámetros reticulares de la fase de interés (8-11); parámetros de ajuste del perfil de pico (12-14). Usando una función de ajuste de perfil pseudo-Voigt. En el anexo III.3 se da una descripción detallada del método Rietveld, que se utilizará más adelante, pero que mucho del funcionamiento y de las bases matemáticas son idénticas a las empleadas en el método de Le Bail, como son ajuste del perfil, las diferentes funciones que existen para eso, etc.

En la figura 3.3 se muestra un archivo PCR para la deconvolución de reflexiones usando el programa FULLPROF. En ella se señalan los parámetros refinables.

En la figura 3.4 se muestra la evolución del ajuste. Describiendo la figura 3.4, en la imagen superior izquierda, se muestra la apariencia del difractograma del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  desplegado en FULLPROF. En la imagen superior derecha, el inicio del ajuste, observándose el difractograma experimental ( $Y_{\text{obs}}$ ), el difractograma calculado ( $Y_{\text{calc}}$ ), la diferencia entre ellos ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ) y las posiciones de los picos de Bragg. En esta imagen es clara una diferencia muy grande entre ambos difractogramas debido a que se está iniciando el ajuste. En la figura 3.4, imagen inferior izquierda, se muestra el resultado final del ajuste, donde la diferencia ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ), evidentemente, es mucho menor y sólo notorio en los máximos de intensidad. Una de las formas de refinar y ajustar las intensidades es realizando un refinamiento Rietveld, donde es fundamental contar con un modelo estructural.

```

COMM YInGe2O7
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 7.81
! Files => DAT-file: INY-L, PCR-file: lbailey011
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 1 0 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540560 1.544000 0.5140 40.000 7.0000 0.7998 0.0000 35.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
10 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 14.0000 0.020000 90.0000 0.000 0.000
!
14 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.05651 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
76.284 30.618 150.67 -236.90 31.583 77.542
21.000 31.000 41.000 51.000 61.000 71.000
-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.65
-----
phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 1610.800 0 5 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref
1 3 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
3.0000 3.0000 1
P 1 2 1 <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.0000 0.50000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.193364 -0.072379 0.039066 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
141.000 131.000 121.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
6.828561 8.884926 4.904870 90.000000 101.850761 90.000000
81.00000 91.00000 101.00000 0.00000 111.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

**Fig. 3.3** Archivo PCR para la deconvolución de reflexiones usando el programa FULLPROF del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

Para corroborar que los parámetros de red obtenidos durante la indexación son los correctos, así como, comprobar que se tiene una sola fase, bajo cada pico del difractograma debe de existir una marca de posición de Bragg. En la

figura 3.4, imagen inferior derecha, se ejemplifica como el ajuste del difractograma calculado no sólo se acopla muy bien al experimental sino que todo pico esta identificado por una posición de Bragg.

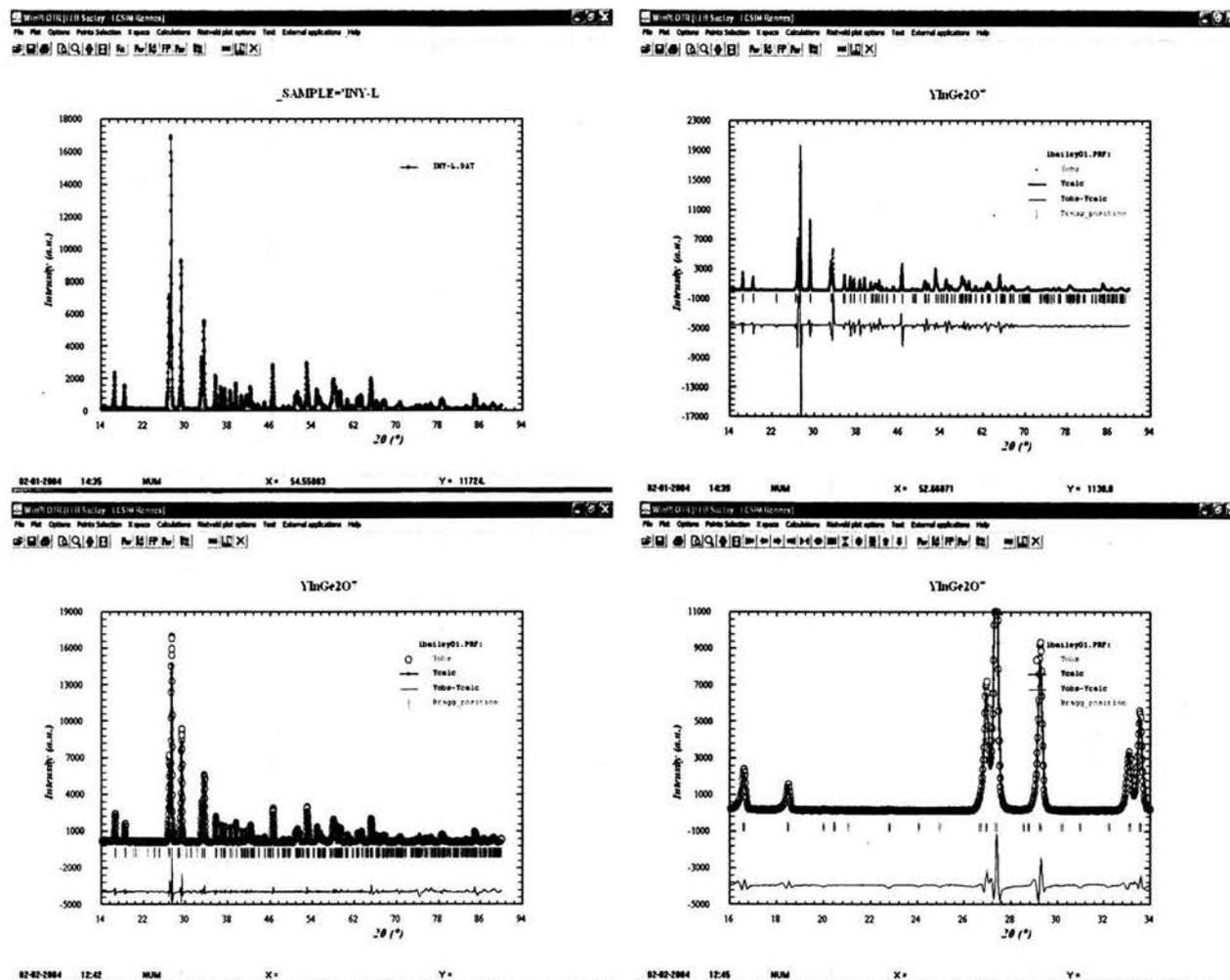


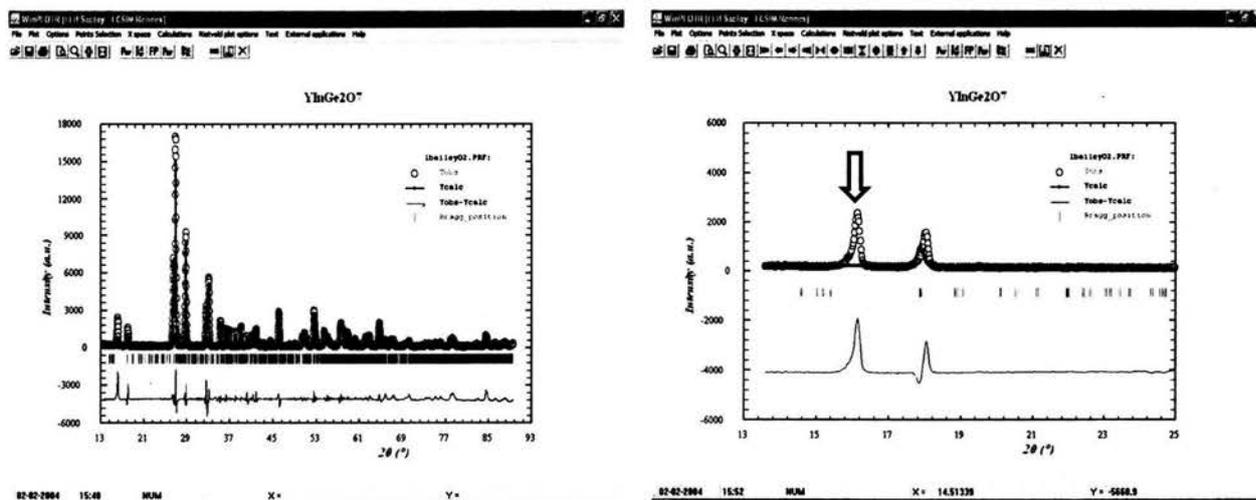
Fig. 3.4 Gráficos de la secuencia del ajuste por el método Le Bail del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

Como criterio para determinar qué tan bueno es el ajuste entre los difractogramas experimental y teórico existen los llamados factores de mérito o de confiabilidad, cada uno de ellos establece un residuo o desviación entre los puntos experimentales y los puntos calculados (Anexo III.3).

Si los valores de los parámetros de red de partida no estuvieran siquiera cerca de los reales, lo que sucedería es que el ajuste no sería bueno. Es muy importante tener en mente que todos estos criterios de ajuste o figuras de mérito son esencialmente numéricos. Como consecuencia, un valor bajo no

necesariamente indica un buen refinamiento. Es necesario que se analicen visualmente los gráficos del ajuste, para averiguar si los picos propuestos por el modelo usado se ajustan al difractograma experimental o no.

Por ejemplo, al archivo PCR del ajuste anterior (Fig. 3.4) se le colocaron unos valores de parámetros de red arbitrarios y se realizó el ajuste por el método de Le Bail. Después del refinamiento (figura 3.5), el ajuste del difractograma calculado no es muy bueno, los valores de las figuras de mérito son altos; pero lo más destacable es que, con esos valores de celda, no todas las reflexiones son descritas por ese modelo. En la figura 3.5, imagen a la derecha, se muestra un pico del difractograma experimental sin ser descrito por una posición de Bragg (barra inferior), lo que significaría que ese pico no es de la fase principal, lo que implicaría, que esa reflexión es causada por una segunda fase en la muestra (impureza).



**Fig. 3.5** Gráficos de ajuste por el método Le Bail, partiendo de parámetros de red erróneos. (Izquierda) vista global del ajuste. (Derecha) Pico del difractograma experimental no contemplado por el modelo propuesto en el compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

Con lo anterior, se ejemplifica lo importante que es la correcta indexación del difractograma. Con sólo variar los parámetros de red en el archivo PCR, según los resultados del ajuste por el método Le Bail, se pasa de una muestra pura a una muestra con impurezas. Lógicamente, si los primeros pasos están equivocados los procedimientos posteriores también lo estarán, pudiendo pasar toda una vida intentando resolver una estructura sin poder lograrlo.

Retomando el objetivo principal del método de Le Bail, la deconvolución del difractograma de polvos y la obtención de las intensidades integradas, durante

el proceso de ajuste se genera un archivo (*nombre.hkl*) que contiene los índices de Miller (*hkl*), la multiplicidad de las reflexiones, la distancia interplanar, el valor en  $2\theta$ , el ancho de pico a la mitad de la altura máxima (FWHM), la intensidad observada (*Iobs*), la intensidad calculada (*Icalc*) y la diferencia (*Iobs-Icalc*). Una muy pequeña sección de las intensidades integradas obtenidas por el método Le Bail para el compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  se exhibe en la tabla 3.6, la tabla con todos los valores se presenta en el anexo III.4.

**Tabla 3.6** Pequeña sección de las intensidades integradas del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  (por el método Le Bail, realizado en el programa FULLPROF).

h	k	l	Mult	D(A)	$2\theta$	FWHM	Iobs	Icalc	Iobs-Icalc
1	1	0	4	5.340	16.587	0.2121	367.7	357.5	10.2
1	1	0	4	5.340	16.624	0.2121	182.1	182.9	-0.8
0	0	1	2	4.800	18.468	0.2090	241	234.1	6.9
0	0	1	2	4.800	18.51	0.2089	120.6	119.8	0.8
0	2	0	2	4.442	19.974	0.2068	23.3	21.8	1.5
0	2	0	2	4.442	20.019	0.2068	13.3	11.1	2.1
-1	0	1	2	4.345	20.425	0.2062	0	0	0
-1	0	1	2	4.345	20.471	0.2062	0	0	0
0	1	1	4	4.223	21.019	0.2055	0	0	0
0	1	1	4	4.223	21.066	0.2055	0	0	0
-1	1	1	4	3.903	22.766	0.2037	38.1	36	2.1
-1	1	1	4	3.903	22.817	0.2037	19.8	18.4	1.4
1	2	0	4	3.699	24.038	0.2028	16.5	15.5	1
1	2	0	4	3.699	24.092	0.2027	8.8	7.9	0.9
1	0	1	2	3.567	24.944	0.2022	19.4	18.4	1.1
1	0	1	2	3.567	25	0.2022	10.9	9.4	1.5
2	0	0	2	3.341	26.657	0.2016	41.8	40.6	1.2
2	0	0	2	3.341	26.718	0.2016	21.4	20.8	0.6
1	1	1	4	3.310	26.914	0.2015	1106	1076.5	29
1	1	1	4	3.310	26.976	0.2015	579	550.7	28.3
0	2	1	4	3.260	27.333	0.2015	2632	2568.9	62.9

### 3.2 Determinación de posibles grupos espaciales para el compuesto $\text{YInGe}_2\text{O}_7$

Una vez que se cuenta con las intensidades integradas, es posible determinar la simetría de la red cristalina mediante el análisis de las extinciones sistemáticas, discriminando metódicamente, hasta llegar al o a los posibles grupos espaciales que describan el ordenamiento de la estructura cristalina del compuesto. La determinación del grupo espacial es necesaria tanto para la búsqueda de un compuesto isoestructural como para la implementación de los métodos de resolución de estructura.

Un grupo espacial queda completamente establecido mediante el conocimiento del conjunto de sus operaciones de simetría. Específicamente, la presencia de las operaciones de simetría traslacional puede ser detectable a través de los experimentos de difracción de rayos X, haciendo un análisis de las condiciones que deben tener los índices  $hkl$  para que sus reflexiones asociadas  $I_{hkl}$  no sean cero (extinciones). En el capítulo I se presentaron detalladamente las condiciones de no extinción.

Por razones de simplicidad, el estudio de las extinciones sistemáticas se realizó con un índice diferente de cero (para detectar la existencia de ejes de tornillo); luego reflexiones con dos índices diferentes de cero (para detectar la presencia de planos de deslizamiento); y finalmente, las reflexiones con todos los índices diferentes de cero (para determinar el tipo de red de Bravais).

#### 3.2.1 Reflexiones $h00$ , $0k0$ y $00l$

Revisando las reflexiones del tipo  $h00$ ,  $0k0$  y  $00l$  (condiciones de no extinción  $h = 2n$ ,  $k = 2n$  y  $l = 2n$  respectivamente), se encontró que todas las reflexiones tienen una intensidad no nula. Lo que da un indicio de que dichas reflexiones no están sujetas a alguna condición de extinción, descartando así, automáticamente, la existencia de cualquier eje tornillo. En la tabla 3.7 se presentan las reflexiones del tipo  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ , la intensidad observada y la calculada.

Tabla 3.7 Análisis de las reflexiones del tipo  $h00$ ,  $0k0$  y  $00l$  del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

$h00$	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	$0k0$	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	$00l$	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
200	41.8	40.6	020	23.3	11.1	001	120.6	119.8
300	18.7	18.5	030	6.5	6.2	002	225.4	219.5
400	292.2	285.3	040	131.3	127.7	003	67.2	65.1
-	-	-	050	0.2	0.2	-	-	-
-	-	-	060	117.5	112.2	-	-	-

### 3.2.2 Reflexiones $hk0$ , $h0l$ y $0kl$

Para realizar el análisis de una forma ordenada y sistemática, iniciaremos por la revisión de las reflexiones del tipo  $hk0$ . Las condiciones de no extinción de este tipo de reflexiones:  $h = 2n$  (plano de deslizamiento  $a$ ),  $k = 2n$  (plano de deslizamiento  $b$ ),  $h+k = 2n$  (plano de deslizamiento  $n$ ) y  $h+k = 4n$  (plano de deslizamiento  $d$ ). Se descarta inmediatamente, no sólo la existencia de planos de deslizamiento  $a$  y  $b$  por la existencia de reflexiones no nulas como 110, 130 y 330, sino la existencia de planos de deslizamiento  $n$  y  $d$  por las reflexiones 120, 140 y 230.

Respecto a las reflexiones del tipo  $h0l$ . Las condiciones de no extinción:  $h = 2n$  (plano de deslizamiento  $a$ ),  $l = 2n$  (plano de deslizamiento  $c$ ),  $h+l = 2n$  (plano de deslizamiento  $n$ ) y  $h+l = 4n$  (plano de deslizamiento  $d$ ). Los primeros dos, se descartan por la existencia de las reflexiones 101, 201, -102 y 301. Los restantes se eliminan por las reflexiones -201, 201, -102 y -401.

Las reflexiones del tipo  $0kl$  presentan condiciones de no extinción:  $k = 2n$  (plano de deslizamiento  $b$ ),  $l = 2n$  (plano de deslizamiento  $c$ ),  $k+l = 2n$  (plano de deslizamiento  $n$ ) y  $k+l = 4n$  (plano de deslizamiento  $d$ ). Nuevamente, se descarta de toda posibilidad la existencia de un plano de deslizamiento. En la tabla 3.8 se presentan las reflexiones del tipo  $hk0$ ,  $h0l$  y  $0kl$ , la intensidad observada y la calculada.

Tabla 3.8 Análisis de las reflexiones del tipo  $hk0$ ,  $h0l$  y  $0kl$  del compuesto  $YInGe_2O_7$ .

$hk0$	Iobs	Icalc	$h0l$	Iobs	Icalc	$0kl$	Iobs	Icalc
110	367.7	357.5	101	19.4	18.4	021	2632	2568.9
120	16.5	15.5	-201	1510	1473.9	031	3.6	3.4
130	588.5	573.5	201	290.3	281.1	022	63.1	61.2
220	964.2	941	-102	0.5	0.5	041	91.2	88.5
230	21.7	20.8	301	1	1	032	3.1	2.8
140	3.1	3	202	153.2	148.8	042	48.1	46.4
330	116.9	114.2	-401	9.8	9.3	013	12.8	12

### 3.2.3 Reflexiones $hkl$

En este punto hemos descartado la presencia de ejes tornillo y planos de deslizamiento, así que, lo único que resta es buscar alguna extinción sistemática

debida al tipo de red. Recordemos, que como un resultado de la indexación, uno de los resultados obtenidos es que el compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, de aquí que sólo pueda presentar una red centrada en la cara C (condiciones de no extinción  $h+k=2n$ ) o una red primitiva (P, no presenta extinciones).

En la tabla 3.9 se presenta el análisis de las reflexiones del tipo  $hkl$ , presentando las condiciones de extinción para la red centrada ( $h+k=2n+1$ ). Con esos resultados se diría que no se tiene ninguna extinción sistemática, por tanto, la estructura cristalina del compuesto estaría descrita por un sistema cristalino monoclinico, red primitiva y grupo espacial P121 (No.3), P1m1 (No. 6) o P12/m1 (10) dependiendo del grupo puntual presente (de acuerdo a las tablas internacionales de cristalografía [12]. Sin embargo, este es un gran error.

Tabla 3.9 Análisis de las reflexiones del tipo  $hkl$  del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

$hkl$ $h+k$	Iobs	Icalc	$2\theta$
-211	33.8	32.5	30.954
121	25.3	24.4	32.159
-411	18.7	18.4	55.312
-341	1.3	1.3	59.045
-213	7.3	6.6	59.576
-412	18.3	17.7	61.613
411	6.1	5.9	63.418

Uno de los principales problemas en la obtención de las intensidades integradas es la interpretación de valores de fondo como reflexiones. Dando como resultado, en el archivo de salida (nombre.hkl), datos falsos que pueden conducir a un análisis de extinciones sistemáticas totalmente errado. Para prevenir esto, existen dos formas con las que se podría verificar o corregir el análisis. La primera, es comprobar visualmente en el difractograma experimental la existencia de cada una de las reflexiones analizadas. Por ejemplo, de la tabla 3.9, se revisará a continuación la existencia de las reflexiones listadas. Aunque en la lista  $hkl$  las reflexiones -211 y 121 claramente aparecen como picos, al buscarlo en el difractograma experimental sólo encontramos valores del fondo (figura 3.6).

Lo mismo sucede al buscar las reflexiones -411, -341 y -213, figura 3.7. En estos valores se complica aun más el asunto, debido a la perdida de intensidad a

altos ángulos así como la cercanía entre las reflexiones. En el caso de las reflexiones  $-411$  y  $-213$  su ubicación se encuentra en la cola de otro pico, por lo que al tener un valor de intensidad no nula se pueden llegar a confundir como pico. Respecto a las reflexiones  $-412$  y  $411$ , se descartan al comprobar su ausencia.

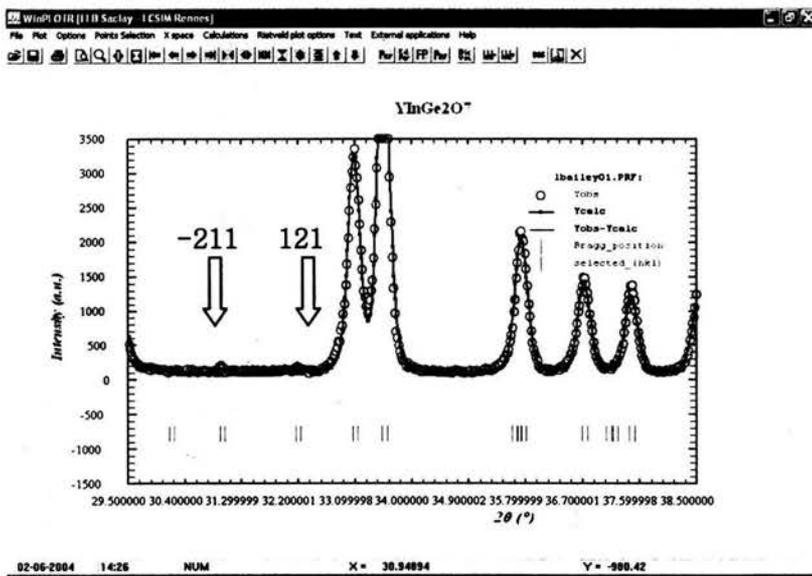


Fig. 3.6 Comprobación visual de las reflexiones  $hkl = -211$  y  $121$ .

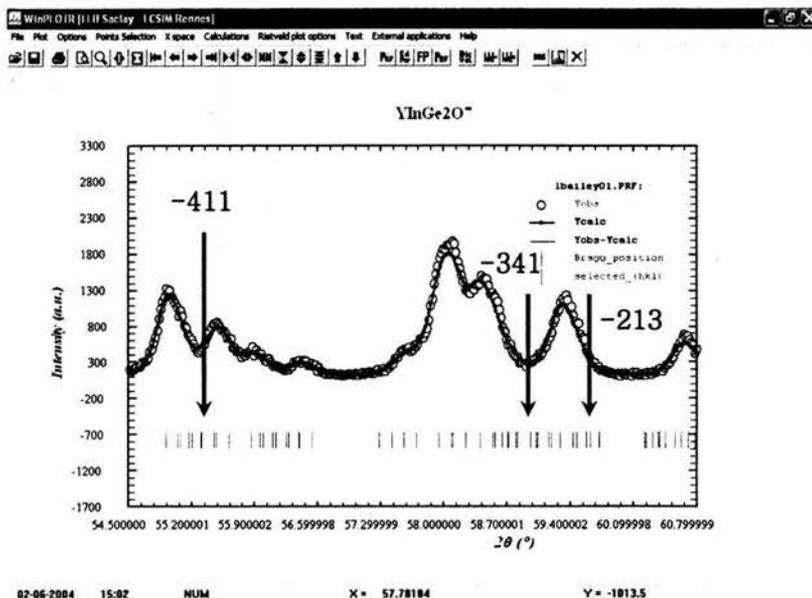


Fig. 3.7 Comprobación visual de las reflexiones  $hkl = -411$ ,  $-341$  y  $-213$ .

Se puede supervisar la existencia de cada reflexión, una por una, pero el archivo (hkl) después de obtener las intensidades integradas, contiene, para el caso del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ , 520 reflexiones. O existe una segunda forma de discriminar la existencia de falsos picos; ésta es considerando únicamente las intensidades que sean, cuando menos, mayores al 1% con relación al valor máximo de intensidad.

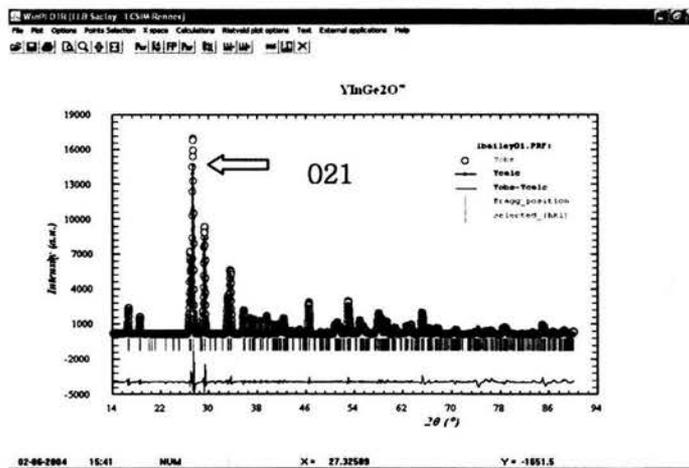


Fig. 3.8 Ubicación del máximo de intensidad, reflexión 021.

Así, para este caso, la reflexión más intensa es la 021, ubicada a  $24.33^\circ$  en  $2\theta$ , y con una intensidad observada de 2632 u.a.; de aquí que, siguiendo este criterio, para poder considerar una reflexión como tal debe de tener una intensidad mayor a 26.32 u.a. y en los casos donde el valor sea cercano a este número, corroborar visualmente la existencia de esas reflexiones. Bajo este criterio, confirmado por la revisión visual anterior, se concluye que el sistema presenta una condición de extinción  $hkl$ :  $h+k = 2n+1$ . Característica de la red centrada en la cara C.

Siguiendo la revisión de las reflexiones presentes en las tablas 3.7 y 3.8, en la tabla 3.10 se muestran los resultados encontrados. En esta segunda revisión, se encuentran condiciones que originalmente habían pasado inadvertidas, como condiciones de extinción para  $hk0 = 2n+1$ ,  $h0l = 2n+1$ ,  $0kl = 2n+1$ ,  $h00 = 2n+1$  y  $0k0 = 2n+1$ .

Con estas condiciones de extinción uno pensaría que además de la celda centrada en la cara C, se tiene un plano de deslizamiento  $n$  ( $h+k = 2n$ ), un plano de deslizamiento  $a$  ( $h = 2n$ ), un plano de deslizamiento  $b$  ( $k = 2n$ ), un eje tornillo a lo largo de  $a$  y otro a lo largo de  $b$  ( $h = 2n$  y  $k = 2n$ ). Pero en realidad, todas

estas son consecuencia de las condiciones de extinción de la celda centrada. Al tener la condición de no extinción  $hkl$ :  $h+k = 2n$  las posibles combinaciones pueden ser, por ejemplo, 111, 131,... o también 110, 130, 201, 021,... o también 200, 020,...

Tabla 3.10 Revisión de las reflexiones del tipo  $hk0$ ,  $h0l$ ,  $0kl$ ,  $h00$ ,  $0k0$  y  $00l$  del compuesto  $YInGe_2O_7$ .

$hk0$	Iobs	Icalc	$h0l$	Iobs	Icalc	$0kl$	Iobs	Icalc
110	367.7	357.5	<del>101</del>	<del>19.4</del>	<del>18.4</del>	021	2632	2568.9
<del>120</del>	<del>16.5</del>	<del>15.5</del>	<del>-201</del>	1510	1473.9	<del>031</del>	<del>3.6</del>	<del>3.4</del>
130	588.5	573.5	201	290.3	281.1	022	63.1	61.2
220	964.2	941	<del>102</del>	<del>0.5</del>	<del>0.5</del>	041	91.2	88.5
<del>230</del>	<del>21.7</del>	<del>20.8</del>	<del>-301</del>	1	1	<del>032</del>	<del>3.1</del>	<del>2.8</del>
<del>140</del>	<del>3.1</del>	<del>3</del>	202	153.2	148.8	042	48.1	46.4
330	116.9	114.2	<del>401</del>	<del>9.8</del>	<del>9.3</del>	<del>013</del>	<del>12.8</del>	<del>12</del>
$h+k = 2n + 1$			$h = 2n + 1$			$k = 2n + 1$		

$h00$	Iobs	Icalc	$0k0$	Iobs	Icalc	$00l$	Iobs	Icalc
200	41.8	40.6	<del>020</del>	<del>23.3</del>	<del>11.1</del>	001	120.6	119.8
300	18.7	18.5	<del>030</del>	6.5	6.2	002	225.4	219.5
400	292.2	285.3	040	131.3	127.7	003	67.2	65.1
-	-	-	<del>050</del>	<del>0.2</del>	<del>0.2</del>	-	-	-
-	-	-	060	117.5	112.2	-	-	-
$h = 2n + 1$			$k = 2n + 1$			-		

Hasta el momento, del compuesto  $YInGe_2O_7$  se ha determinado que cristaliza en el sistema monoclinico, red centrada en la cara  $C$ , parámetros de red  $a = 6.83 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.90 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.8$ , Vol. =  $291.2 \text{ \AA}^3$  y posible grupo espacial (G.E.)  $C121$  (No. 5),  $C1m1$  (No. 8) o  $C12/m1$  (No.12). Con esta información el siguiente paso es el buscar un compuesto isoestructural que nos permita tener un modelo de la estructura cristalina o, en su caso, realizar la resolución de la estructura. Este análisis de extinciones sistemáticas se realizo para todos los compuestos de la familia  $AlnGe_2O_7$ .

### 3.3 Búsqueda de un compuesto isoestructural para el compuesto $\text{YInGe}_2\text{O}_7$

El siguiente paso es la búsqueda de un compuesto isoestructural, los criterios más comunes para emprender esa tarea: sistema cristalino; parámetros de red; cocientes  $b/a$  o  $c/a$  y ángulos similares; volumen de celda unidad; grupo espacial; estequiometría; entre otros. Si este procedimiento es infructuoso, entonces se tendrá que recurrir a la resolución de la estructura cristalina (distribución de los átomos en la celda unidad) trabajando con los datos de difracción de polvos.

De los resultados de la búsqueda en la base de datos del capítulo anterior, tenemos que existen siete posibles compuestos isoestructurales (tabla 3.11), dos con grupo espacial C121 (No. 5) y cinco con grupo espacial C12/m1 (No. 12). Por variar en sólo un catión, el compuesto que luce como el modelo isoestructural adecuado es el  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$  [13].

Tabla 3.11 Resultados de la búsqueda de un modelo isoestructural.

Compuesto	a	b	c	beta	Vol.	Z	G. E.	Autor(es)
$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6.623	8.601	4.702	102.9	261	2	C12/m1	Gaewdang et al.
$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6.843	8.939	4.720	101.77	282.65	2	C12/m1	Chi et al.
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6.799	8.876	4.71	102	278	2	C12/m1	Christenssen
$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6.661	8.788	4.928	102.5	281.7	2	C12/m1	Gaewdang et al.
$\text{FeInGe}_2\text{O}_7$	6.512	8.591	4.893	102.683	267.12	2	C12/m1	Bucio et al.
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6.802	8.875	4.703	102.1	277.6	2	C121	Smolin et al.
$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$	6.852	8.659	4.684	101.7	272.3	2	C121	Roelofsen et al.
$\text{YInGe}_2\text{O}_7$	6.83	8.88	4.90	101.8	291.2	-	C121 o C1m1 o C2/m	Juarez-Arellano et al.

Aunque parecería fácil y lógico suponer que la estructura del nuevo compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  presenta un arreglo semejante al de la thortveitita, resulta que no es tan evidente. A lo largo de la historia han existido una serie de investigaciones relacionadas con determinar el correcto grupo espacial de la thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (C121 No.5, C1m1 No.8 y C12/m1 No.12), debido a que la thortveitita es uno de los pocos minerales de escandio que presenta diortogrupos  $\text{Si}_2\text{O}_7$  aislados, pero más aún, por el inusual ángulo Si-O<sub>1</sub>-Si formado el grupo espacial C12/m1, el cual ha sido reportado como 180° (Zachariasen, 1930; Kimata et al., 1998; Bianchi et al., 1988; Smolin et al., 1973; Cruickshank et al., 1962; Gaewdang et al.; 1994; Bucio et al., 2001; Redhammer et al. 2003)[13-20]. La discusión se ha centrado en establecer qué tan correcto

es el ángulo de  $180^\circ$ , ya que es bastante inusual para un sorosilicato<sup>1</sup>, donde el ángulo usual se encuentra entre  $130-140^\circ$  (Liebau, 1986). Ángulos alrededor de  $145-175^\circ$  (Cruickshank et al., 1962; Roelofsen et al. 1989; Smolin et al., 1971) [18, 21-22] han sido reportados en refinamientos considerando el grupo espacial C121. Sin embargo, se ha concluido que el grupo espacial correcto de la thortveitita es el C12/m1 (No.12). Debido a esto, se partió del supuesto de que el isoestructural correcto presenta el grupo espacial C12/m1.

Una vez que se cuenta con un modelo isoestructural, lo que prosigue es realizar un refinamiento Rietveld para llegar a la estructura cristalina del compuesto sintetizado.

### 3.4 Método Rietveld

Por medio del refinamiento Rietveld es posible refinar los parámetros de red, las posiciones atómicas, factores de vibración térmica, número de ocupación, realizar identificación de impurezas, determinar tamaño de grano de la muestra, cuantificación de fases y microdeformaciones en cada fase [23-24]. Una información más detallada del procedimiento y del funcionamiento del método Rietveld se presenta en el anexo III.3.

En la tabla 3.12 se muestran las posiciones atómicas del modelo estructural ( $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ ), el estado de oxidación de los átomos, los sitios de Wyckoff y el factor de ocupación.

Tabla 3.12 Posiciones atómicas del modelo isoestructural,  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ .

Átomo	Ox.	Sitio	x	y	z	Ocupación
Fe/In	+3	4 <i>g</i>	0	0.3054(2)	0	0.25/0.25
Ge	+4	4 <i>i</i>	0.2367(3)	0	0.4080(4)	0.5
O(1)	-2	2 <i>c</i>	0	0	0.5	0.25
O(2)	-2	4 <i>i</i>	0.405(2)	0	0.716(2)	0.5
O(3)	-2	8 <i>j</i>	0.231(1)	0.1720(8)	0.221(1)	1.0

Una vez que se cuenta con el modelo estructural se toma el archivo \*.pcr que se utilizó en el método de Le Bail y se le introdujo las posiciones atómicas.

<sup>1</sup> Sorosilicato, que forma pares de tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$

```

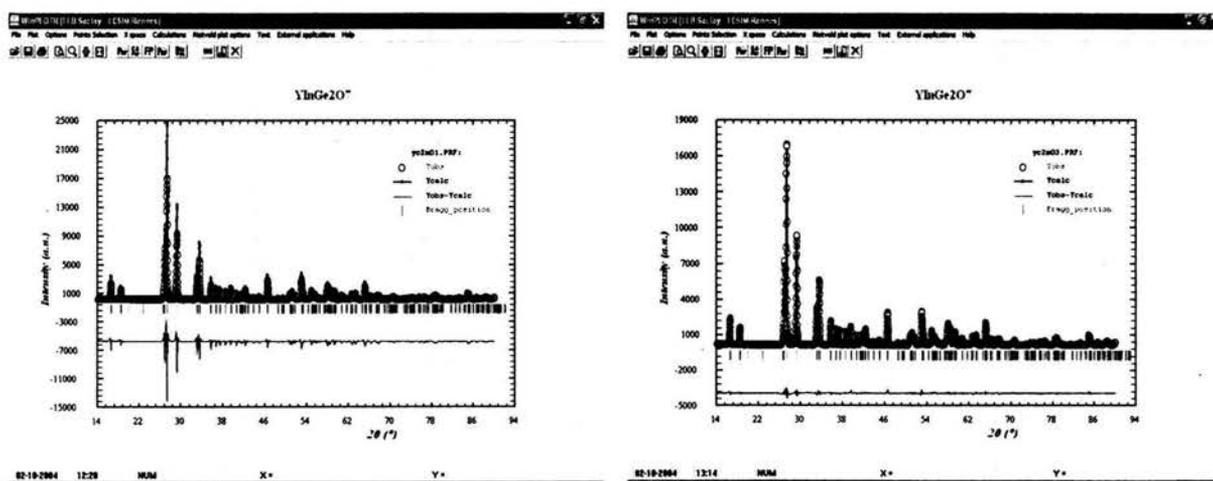
COMM YInGe2O7
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.4965
! Files => DAT-file: INY-L, PCR-file: yc2m03
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 1 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 2 0 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540560 1.544000 0.5140 40.000 7.0000 0.7998 0.0000 37.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  15 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 14.0000 0.020000 90.0000 0.000 0.000
!
30 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.05850 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
83.899 18.136 77.407 -218.69 110.14 9.1977
31.000 41.000 51.000 61.000 71.000 81.000
-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.23
-----
phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  6 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2116.980 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref
  1 3 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
3.0000 3.0000 1
C 1 2/m 1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_Lt Spc /Codes
Y Y 0.00000 0.30554 0.00000 0.51140 0.21900 0 0 0 0
  0.00 191.00 0.00 271.00 301.00
IN IN 0.00000 0.30554 0.00000 0.51140 0.28100 0 0 0 0
  0.00 191.00 0.00 271.00 -301.00
GE GE 0.22930 0.00000 0.41167 0.52446 0.50000 0 0 0 0
  201.00 0.00 211.00 281.00 0.00
O1 O 0.00000 0.00000 0.50000 0.56566 0.25000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 291.00 0.00
O2 O 0.39802 0.00000 0.73002 0.56566 0.50000 0 0 0 0
  221.00 0.00 231.00 291.00 0.00
O3 O 0.23920 0.16226 0.21956 0.56566 1.00000 0 0 0 0
  241.00 251.00 261.00 291.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shap1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.90619E-03 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.148461 -0.049355 0.024025 0.000000 0.073811 0.000000 0.000000 0
151.000 141.000 131.000 0.000 181.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
6.828606 8.883574 4.904501 90.000000 101.834045 90.000000
91.000 101.000 111.000 0.000 121.000 0.000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.07856 0.04988 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 161.00 171.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Fig. 3.9 Archivo PCR utilizado en el refinamiento Rietveld, empleando el programa FULLPROF, para el compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

En la figura 3.9 se muestra el archivo PCR, con la inserción de las posiciones atómicas, después de realizar el refinamiento Rietveld. En ella se señalan los parámetros refinables. Hay una serie de estrategias desarrolladas para determinar el orden de los parámetros a refinar, pero en términos generales, el orden puede variar de un caso a otro. La estrategia seguida en este trabajo es: primero refinar el factor de escala, para poner el difractograma experimental y teórico a la misma escala; luego, el cero del goniómetro (o del difractograma), para ajustar todo el difractograma a la derecha o a la izquierda según sea el caso; los parámetros asociados al perfil de los picos, usando en este caso, una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt No. 6; parámetros de red; parámetros U, V y W; los dos primeros parámetros de asimetría de pico, Asy1 y Asy2; posiciones atómicas en la celda unitaria; factores de temperatura, Biso; y números de ocupación.

En la figura 3.10 se muestra la relación  $Y_{obs}-Y_{calc}$  al inicio del refinamiento Rietveld (izquierda) y al final (derecha). Se puede observar que de entrada la diferencia  $Y_{obs}-Y_{calc}$  no es tan grande, esto es debido al ajuste previo hecho durante el método de Le Bail. Al final del refinamiento, el difractograma calculado es casi igual al experimental, siendo la diferencia casi cero (línea recta).



**Fig. 3.10** Refinamiento Rietveld del compuesto  $YInGe_2O_7$  usando el grupo espacial  $C12/m1$  y el modelo estructural del compuesto  $FeInGe_2O_7$ , utilizando el programa FULLPROF.

Anteriormente, cuando uno tenía las posiciones atómicas del compuesto, era necesario utilizar programas como *Bondstr* para determinar las distancias de enlace y los ángulos formados entre los distintos átomos. Pero en las últimas versiones de FULLPROF esta rutina ya está integrada, generando, así, un archivo de salida (*nombre.dis*) con todos los valores de distancias y ángulos.

La tabla 3.13 presenta los parámetros de red encontrados durante la indexación, así como, los obtenidos después del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X de la muestra  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $C12/m1$  (12),  $Z = 2$ . También se muestran los factores de mérito del refinamiento y el número de parámetros independientes involucrados en el refinamiento. Al comparar los parámetros de red se comprueba que los valores, de los parámetros de red, antes del refinamiento Rietveld deben de ser muy cercanos a los valores reales para llegar a la correcta solución (anexo III.3).

**Tabla 3.13** Parámetros de red obtenidos en la indexación y los obtenidos después del refinamiento Rietveld ( $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ ).

Parámetros de red			Factores de mérito (%)	
			$R_p$	6.19
			$R_{exp}$	4.74
$a$ (Å)	6.83	6.8286(1)	$\chi^2$	3.49
$b$ (Å)	8.88	8.8836(2)	$R_{Bragg}$	2.23
$c$ (Å)	4.90	4.9045(1)	$R_f$	1.87
$\beta$ (°)	101.8	101.8340(7)	$R_{wp}$	8.85
$V$ (Å <sup>3</sup> )	291.2	291.195(9)	Parámetros independientes	30

En la tabla 3.14 no solo se apuntan los valores refinados de las posiciones atómicas, el parámetro de temperatura isotrópico y el número de ocupación del sitio cristalográfico, a temperatura ambiente. Sino también, la descripción de los sitios: multiplicidad, letra de Wyckoff, la simetría del sitio y las coordenadas generales.

La estructura cristalina del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  presenta un sitio octaédrico ( $4g$ ), que de acuerdo con la tabla 3.12, corresponde a un catión trivalente  $\text{Y}^{3+}/\text{In}^{3+}$ , cada uno con una ocupación de 0.219(9)/0.281(9). Los cationes trivalentes se encuentran aleatoriamente distribuidos en el sitio haciendo posible la existencia del plano espejo a lo largo del eje  $ac$ , característico de la

estructura thortveitita C12/m1. Por otro lado, si se eligiere el grupo espacial C121, permitido de acuerdo al análisis hecho por las extinciones sistemáticas, la posición de Wyckoff 4*g* en C12/m1 cambia a dos posiciones de Wyckoff independientes (2*a*), haciendo posible la localización de cada uno de los cationes trivalentes en sitios independientes. Durante el refinamiento Rietveld fueron consideradas las dos posibilidades, pero al final, con el grupo espacial C121 algunos parámetros presentaban valores no razonables o sin sentido físico como: valores negativos en los parámetros de temperatura isotrópico (B) y en los valores de ocupación. Usando el grupo espacial C12/m1 tanto los valores B como los de ocupación (tabla 3.14) son muy razonables. Otro punto a favor del grupo espacial C12/m1 es la proximidad en los valores de los radios iónicos de los cationes Y<sup>3+</sup>/In<sup>3+</sup> (0.9 y 0.8 Å [25-26]).

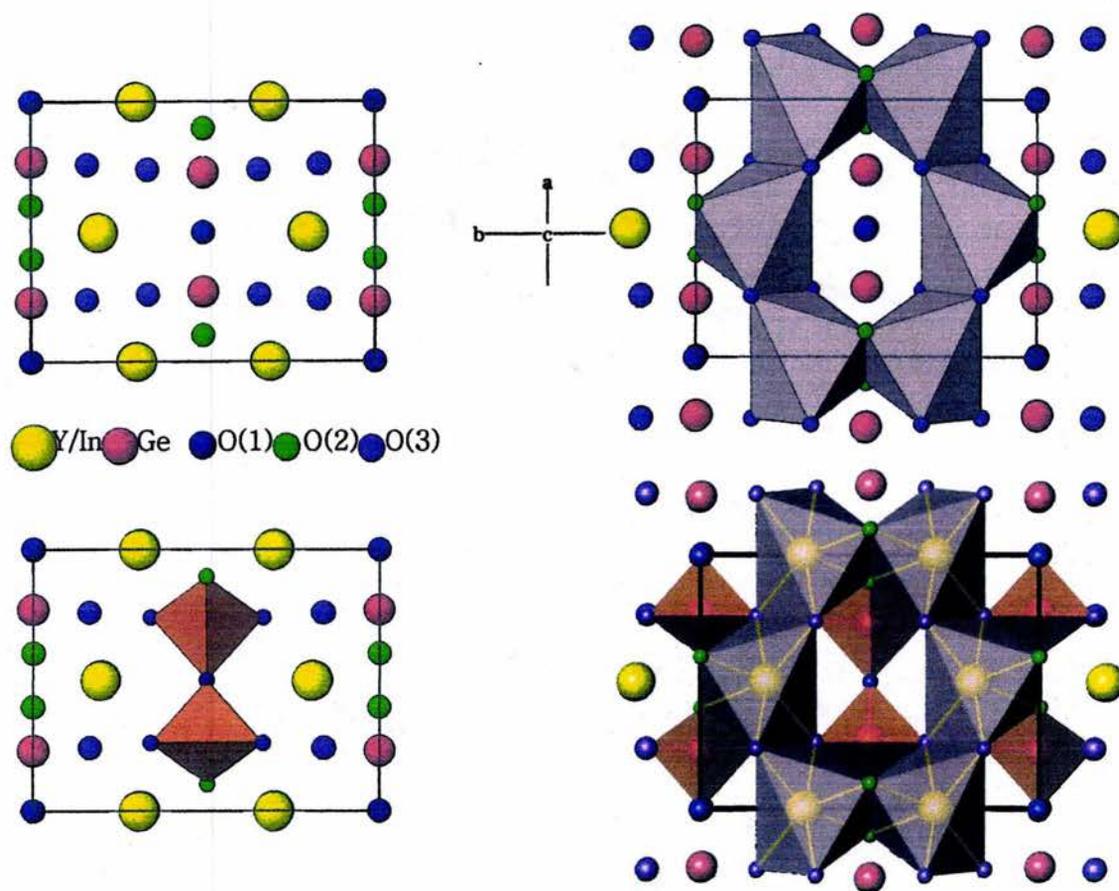
**Tabla 3.14** Posiciones atómicas, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación, así como, la descripción general de los sitios cristalográficos ocupados en la estructura cristalina del compuesto YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	Sitio Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Y/In	4 <i>g</i>	0.0	0.3055(1)	0.0	0.51(4)	0.219(9)/0.281(9)
Ge	4 <i>i</i>	0.2293(2)	0.0	0.4117(3)	0.52(6)	0.5
O(1)	2 <i>c</i>	0.0	0.0	0.5	0.6(1)	0.25
O(2)	4 <i>i</i>	0.398(1)	0.0	0.730(1)	0.6(1)	0.5
O(3)	8 <i>j</i>	0.2392(7)	0.1623(5)	0.2196(9)	0.6(1)	1.0

Multiplicidad	Wyckoff (letra)	Simetría del sitio	Coordenadas (0, 0, 0) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )
8	j	1	x, y, z; -x, y, -z -x, -y, -z; x, -y, z
4	i	m	x, 0, y; -x, 0, -y
4	g	2	0, y, 0; 0, -y, 0
2	c	2/m	0, 0, $\frac{1}{2}$

En la figura 3.11 se presenta, usando el programa Atoms [27], la imagen de la estructura cristalina del compuesto YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En la parte superior izquierda, se muestra una representación atómica del contenido de la celda unidad en el plano *ab*. Para una mejor visualización y comprensión del concepto de sitio, en amarillo se exhibe el átomo (Y/In), sitio 4*g* (según tabla 3.14); en rojo el átomo de Ge, sitio 4*i*; en azul el átomo de O (etiquetado como O(1)), sitio 2*c*; en verde el átomo de O (etiquetado como O(2)), sitio 4*i*; y en morado el átomo de O (etiquetado como O(3)), sitio 8*j*.

Los octaedros correspondientes a  $(Y/In)O_6$  están unidos entre ellos por las aristas a lo largo del plano  $ab$ , formando el característico “panal de abeja” de la thortveitita. La distancia interatómica  $(Y/In)-O$  promedio (2.22 Å), tabla 3.15, es muy cercana al valor esperado de la suma de los radios iónicos reportados por Shannon [25], siendo  $0.9 + 1.35 = 2.25$  Å (para itrio y oxígeno) y  $0.8 + 1.35 = 2.15$  Å (para indio y oxígeno), con un valor promedio de 2.20 Å. Figura 3.11 parte superior derecha.



**Fig. 3.11** Imagen de la estructura cristalina del compuesto  $YInGe_2O_7$ : contenido de la celda unidad, imagen superior izquierda; formación de los octaedros  $(Y/In)O_6$ , imagen superior derecha; formación del diortogruppo  $Ge_2O_7$ , imagen inferior izquierda; vista general de la estructura, imagen inferior derecha.

El germanio muestra la característica coordinación tetraédrica. Estos tetraedros están agrupados en pares teniendo un vértice en común, el oxígeno

etiquetado como O(1), conformando diortogrupos aislados ( $\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) que forman un ángulo de  $180^\circ$ , figura 3.11 imagen inferior izquierda. Es interesante notar que el átomo central O(1) presenta dos enlaces con átomos de germanio ( $d = 1.708 \text{ \AA}$ ), imagen inferior derecha, siendo estos enlaces más cortos que los enlaces de los oxígenos exteriores O(2) y O(3) (1.740 y 1.731 respectivamente). Esto puede ser un indicio de que la carga en el oxígeno "puente" O(1) es mayor que en los otros dos oxígenos. Cada tetraedro  $\text{GeO}_4$  en el diortogrupos está relacionado con su compañero por un eje de orden 2, además, se encuentra ligeramente alejado del tetraedro ideal debido a una distorsión producto del incremento en los ángulos O(3)-Ge-O(3') y O(2)-Ge-O(3), de  $109.47^\circ$  a  $112.8^\circ$  y  $113.3^\circ$  respectivamente, y de la disminución de los ángulos O(1)-Ge-O(3) y O(1)-Ge-O(2) de  $109.47^\circ$  a  $106.2^\circ$  y  $104.2^\circ$ , respectivamente. Lo anterior puede ser una consecuencia de la mayor carga en el átomo O(1). Las distancias Ge-O, tabla 3.15, concuerdan con los valores encontrados en otros germanatos como  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{AFeGe}_2\text{O}_7$  siendo A = Y, La, Pr, Nd, Gd y Tb [28-30].

Tabla 3.15 Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y los ángulos ( $^\circ$ ) del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .

Distancias interatómicas			
Y/In-O(2)	2.202(4) (2X)	Ge-O(1)	1.708 (1)
Y/In-O(3)	2.174(5) (2X)	Ge-O(2)	1.740(7)
Y/In-O(3')	2.280(5) (2X)	Ge-O(3)	1.731(5) (2X)
-	-	Ge-Ge *	3.416(2)
Ángulos			
O(2)- Y/In -O(2')	76.6(3)	O(3)- Y/In -O(3''')	114.8(3) (2X)
O(2)- Y/In -O(3)	150.5(4) (2X)	O(3'')- Y/In -O(3''')	165.6(4)
O(2)- Y/In -O(3')	92.8(3) (2X)	O(1)-Ge-O(2)	104.2(4)
O(2)- Y/In -O(3'')	78.4(3) (2X)	O(1)-Ge-O(3)	106.2(3) (2X)
O(2)- Y/In -O(3''')	90.2(3) (2X)	O(2)-Ge-O(3)	113.3(5) (2X)
O(3)- Y/In -O(3')	108.4(3)	O(3)-Ge-O(3')	112.8(4)
O(3)- Y/In -O(3'')	74.2(3) (2X)	Ge-O(1)-Ge *	180.0

Distancia (Ge-Ge\*) y ángulo (Ge-O(1)-Ge\*) en los diortogrupos,  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ .  
 Relaciones por simetría O(2'), O(3'):  $-x, y, -z$ ; O(3''):  $-x, -y, -z + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ;  
 O(3'''):  $x, -y, z + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .

El átomo de oxígeno O(1) se encuentra en la intersección del plano especular y del eje de orden 2 generando la característica simetría  $C_{2h}$  de los diortogrupos en la estructura thortveitita, figura 3.12. Lo anterior es un resultado directo del sitio de Wyckoff, y por consecuencia, del grupo espacial. En la tabla 3.14 se muestra los distintos sitios ocupados y su respectiva simetría. De ahí que: el sitio  $4g$ , ocupado por átomos de Y/In, tenga una simetría de sitio  $2$ ; el sitio  $4i$ , ocupado por Ge y O(2), tenga una simetría de sitio  $m$ ; el sitio  $2c$ , ocupado por átomos de O(1), tenga una simetría de sitio  $2/m$ ; y el sitio  $8j$ , ocupado por O(3), tenga una simetría de sitio  $1$ .

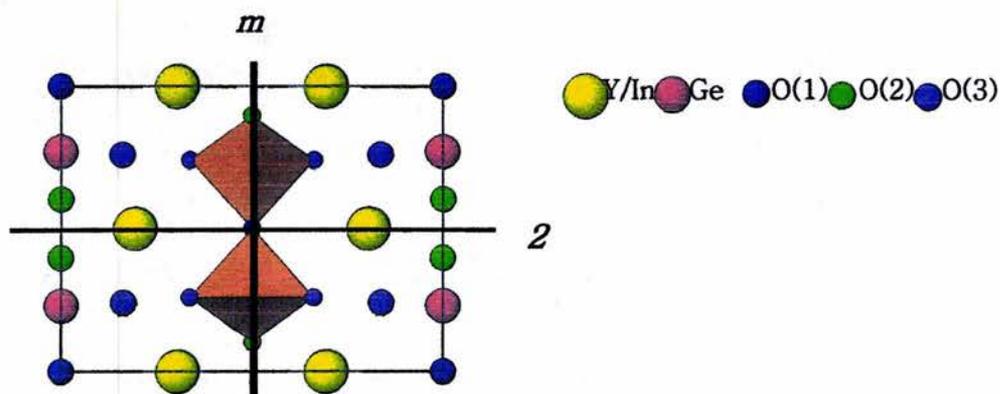


Fig. 3.12 Simetría de los sitios y su efecto en los poliedros de coordinación.

Con base en los valores de los factores de mérito del refinamiento Rietveld, producto de un buen análisis de extinciones sistemáticas y selección de compuesto isoestructural, reforzado por el análisis de las distancias interatómicas, ángulos y cercanía en los valores de los radios iónicos del Y e In se concluye que el nuevo compuesto  $YInGe_2O_7$  cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C12/m1$ , siendo isoestructural del mineral thortveitita.

### 3.4.1 $GdInGe_2O_7$

Respecto al compuesto  $GdInGe_2O_7$ , se realizó el mismo procedimiento utilizado para el compuesto  $YInGe_2O_7$ . Por medio del análisis de las extinciones sistemáticas se determinó una celda centrada en la cara C y posibles grupos espaciales  $C121$ (No.5),  $C1m1$ (No.8) y  $C12/m1$ (No.12). También se utilizó como modelo estructural las posiciones atómicas del compuesto  $FeInGe_2O_7$ . El resultado del refinamiento Rietveld indica que el nuevo compuesto  $GdInGe_2O_7$  también es un compuesto isoestructural con la thortveitita. En la figura 3.13 se

muestra un gráfico donde es apreciable el buen ajuste de los difractogramas  $Y_{obs}-Y_{calc}$ . En la tabla 3.16 se presentan los parámetros de red encontrados durante la indexación, así como, los obtenidos después del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X de la muestra  $GdInGe_2O_7$ , grupo espacial  $C2/m(12)$ ,  $Z = 2$ . También se muestran los factores de mérito del refinamiento y el número de parámetros independientes involucrados en el refinamiento.

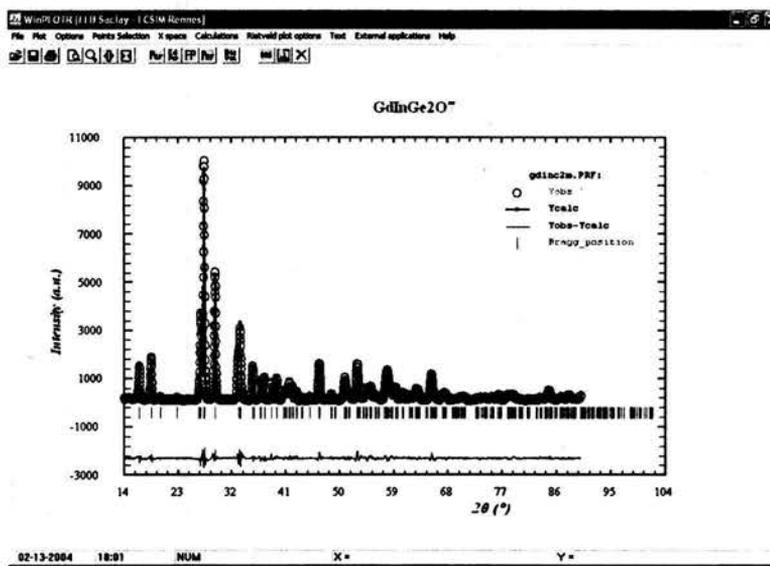


Fig. 3.13 Refinamiento Rietveld del compuesto  $GdInGe_2O_7$  usando el grupo espacial  $C12/m1(No.12)$ .

Tabla 3.16 Parámetros de red obtenidos en la indexación y los obtenidos después del refinamiento Rietveld ( $GdInGe_2O_7$ ).

Parámetros de red			Factores de mérito (%)	
	Indexación	Rietveld		
			$R_p$	8.06
			$R_{exp}$	5.45
$a$ (Å)	6.8748	6.8713(4)	$\chi^2$	3.97
$b$ (Å)	8.8805	8.8805(5)	$R_{Bragg}$	3.48
$c$ (Å)	4.8996	4.8976(3)	$R_f$	2.38
$\beta$ (°)	101.531	101.525(2)	$R_{wp}$	10.9
$V$ (Å <sup>3</sup> )	293.09	292.83(3)	Parámetros independientes	31

En la tabla 3.17 se apuntan los valores refinados de las posiciones atómicas, el parámetro de temperatura isotrópico y el número de ocupación del sitio cristalográfico, a temperatura ambiente.

Tabla 3.17 Posiciones atómicas, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación, así como, la descripción general de los sitios cristalográficos ocupados en la estructura cristalina del compuesto  $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$ .

	Sitio Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Gd/In	4g	0.0	0.3033(1)	0.0	0.50(5)	0.23(2)/0.27(2)
Ge	4i	0.2282(3)	0.0	0.4151(4)	1.13(9)	0.5
O(1)	2c	0.0	0.0	0.5	1.4(2)	0.25
O(2)	4i	0.393(2)	0.0	0.730(2)	1.4(2)	0.5
O(3)	8j	0.235(1)	0.1620(8)	0.224(1)	1.4(2)	1.0

Tabla 3.18 Distancias interatómicas (Å) y los ángulos (°) del compuesto  $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$ .

Distancias interatómicas			
Gd/In-O(2)	2.239(6) (2X)	Ge-O(1)	1.703 (2)
Gd/In-O(3)	2.202(6) (2X)	Ge-O(2)	1.698(9)
Gd/In-O(3')	2.313(6) (2X)	Ge-O(3)	1.695(6) (2X)
-	-	Ge-Ge *	3.406(2)
Ángulos			
O(2)- Gd/In -O(2')	77.5(5)	O(3)- Gd/In -O(3''')	114.1(4) (2X)
O(2)- Gd/In -O(3)	152.5(5) (2X)	O(3'')- Gd/In -O(3''')	163.7(5)
O(2)- Gd/In -O(3')	91.0(3) (2X)	O(1)-Ge-O(2)	103.9(6)
O(2)- Gd/In -O(3'')	78.9(4) (2X)	O(1)-Ge-O(3)	106.0(4) (2X)
O(2)- Gd/In -O(3''')	88.4(3) (2X)	O(2)-Ge-O(3)	113.3(2) (2X)
O(3)- Gd/In -O(3')	109.1(3)	O(3)-Ge-O(3')	113.5(6)
O(3)- Gd/In -O(3'')	75.9(3) (2X)	Ge-O(1)-Ge *	180.0

Distancia (Ge-Ge\*) y ángulo (Ge-O(1)-Ge\*) en los diortogrupos,  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Durante el refinamiento Rietveld fueron consideradas los tres grupos espaciales posibles de acuerdo al análisis de las extinciones sistemáticas, pero

al final, sólo el grupo espacial C12/m1 arrojó valores razonables y con sentido físico.

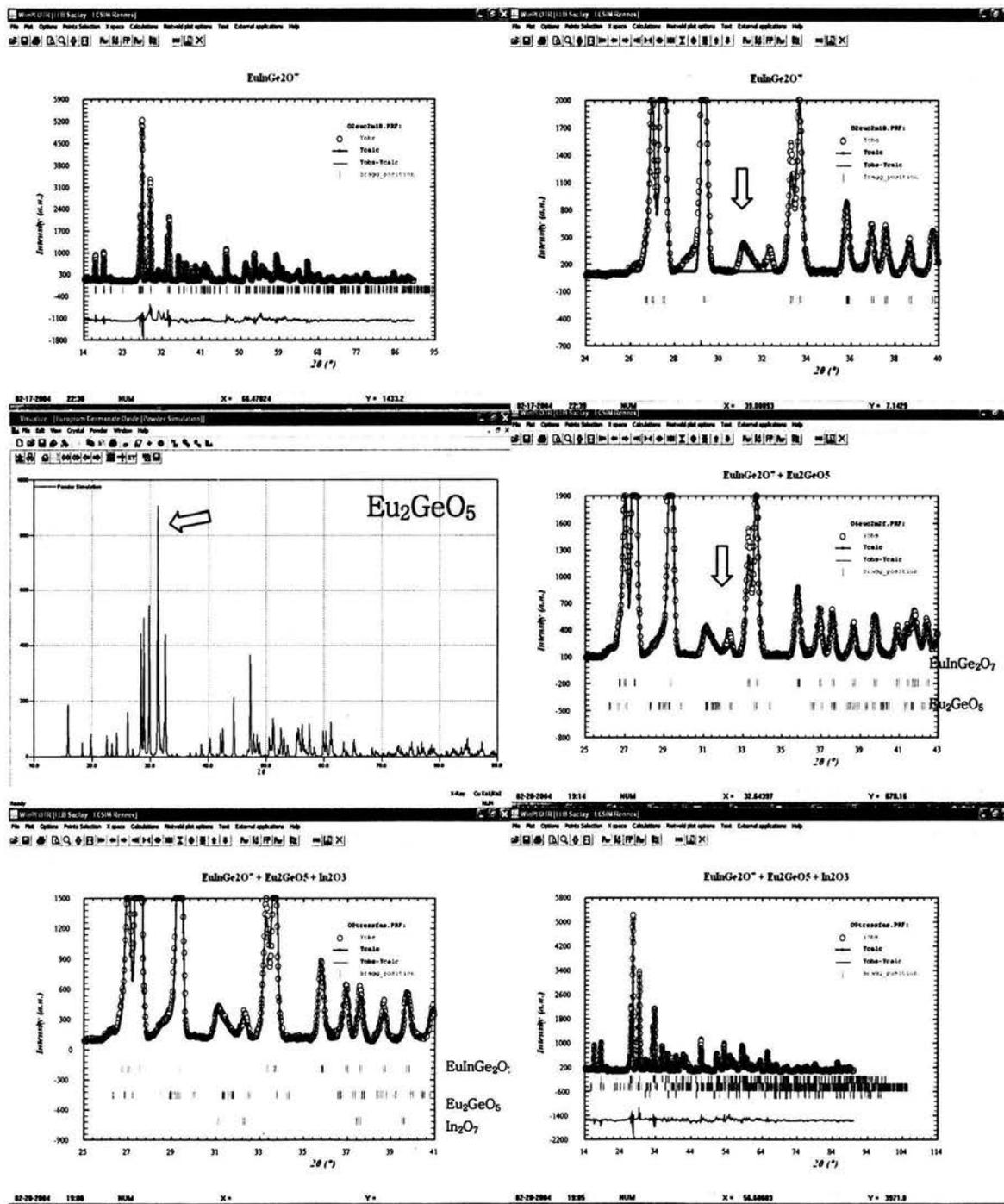
La distancia interatómica (Gd/In)-O promedio (2.252 Å), tabla 3.18, es muy cercana al valor esperado de la suma de los radios iónicos reportados por Shannon [25], siendo  $0.938 + 1.35 = 2.288$  Å (para gadolinio y oxígeno) y  $0.8 + 1.35 = 2.15$  Å (para indio y oxígeno), con un valor promedio de 2.219 Å. Las distancias Ge-O y ángulos (O-Ge-O y O-(Gd/In)-O), tabla 3.18, concuerdan con los valores encontrados en otros germanatos [28-30]. Con base en los mismos argumentos utilizados para el análisis del compuesto anterior, se concluye que el nuevo compuesto  $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C12/m1, siendo isoestructural del mineral thortveitita.

### 3.4.2 $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$

El compuesto  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$  fue el que por ningún motivo se pudo obtener una sola fase. En la figura 3.14, imagen superior izquierda, se muestra el resultado del refinamiento Rietveld usando el modelo estructural utilizado en los dos compuestos previos, grupo espacial C12/m1 (No.12). El ajuste es bueno en casi todo el difractograma excepto por una pequeña región donde existe una serie de picos que no son considerados en el difractograma teórico, ya que existen picos en zonas donde el modelo propuesto no tiene reflexiones de Bragg, lo que nos habla de una o varias fases secundarias, figura 3.14 (imagen superior derecha).

Identificar la(s) fase(s) secundaria(s) puede llegar a ser un obstáculo infranqueable, no obstante, una de las ventajas de trabajar con síntesis de compuestos es que se tiene un control de las materias primas utilizadas y, salvo que se contamine la muestra, el número de posibilidades es limitado. En general, se pueden identificar los picos usando la base de datos ICDD-PDF contenida en la mayoría de los difractómetros o usando la base de datos ICSD [31-32]. Se identifica el valor en  $2\theta$  del pico más intenso de la fase secundaria y se busca en la base de datos algún compuesto que presente el máximo o alguno de los picos más intensos en dicho valor. El criterio de búsqueda fue primero materias primas y luego alguna otra combinación posible entre los diferentes cationes. Como resultado de la búsqueda, el compuesto  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$  [33] sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P121/c1 (No. 14) sobresalió como el candidato ideal, ya que el máximo de intensidad concuerda con la posición del pico de la segunda fase, en la figura 3.14 (imagen intermedia izquierda) se muestra el

difractograma del compuesto  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$ <sup>2</sup>, encontrándose señalado el pico más intenso. Después del refinamiento Rietveld de las dos fases ( $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$ ), imagen intermedia derecha, se mejoró mucho el ajuste de los difractogramas, pero, seguía existiendo un pico sin ser ajustado muy bien, indicio de una tercera fase.



<sup>2</sup> Este difractograma se obtuvo de la base de datos ICSD, código 8218, publicado por Kato et al. 1969.

**Fig. 3.14** Refinamiento Rietveld del compuesto  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$  usando el grupo espacial  $C12/m1(\text{No.12})$ , así como, las dos fases secundarias ( $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

Siguiendo el mismo procedimiento, se encontró que la tercera fase es  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>3</sup> [34] sistema cristalino trigonal, grupo espacial  $R-3c$  (No. 167). En la figura 3.14, imagen inferior izquierda, se presenta una sección del refinamiento considerando tres fases. En este se puede ver que el ajuste entre el difractograma teórico y el experimental es bueno y que todas las reflexiones están tomadas en cuenta. En la figura 3.14, imagen inferior derecha, se muestra el refinamiento final.

En la tabla 3.19 se muestran los parámetros de red de la fase principal ( $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ ), los obtenidos en la indexación y los obtenidos al final del refinamiento Rietveld. A diferencia de los casos anteriores, por efecto de las impurezas, hay una mayor variación entre ambos valores. En la tabla también se muestran los factores de mérito, tanto los de cada fase como los globales, así como la cuantificación de las fases. De aquí que, alrededor del 86% de la muestra es  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ , 13% es  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$  y menos del 1% es  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 3.19** Parámetros de red y los factores de mérito de las tres fases después del refinamiento Rietveld,  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ .

Parámetros de red			Factores de mérito (%)			
	Indexación	Rietveld	$\text{EuInGe}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{GeO}_5$	$\text{In}_2\text{O}_3$	
			$R_f$	7.23	13.9	12.4
$a$ (Å)	6.8929	6.8163(3)	$R_{\text{Bragg}}$	8.97	29.6	24.6
$b$ (Å)	8.8893	8.8235(5)	%	86.4(6)	13.3(4)	0.24(1)
$c$ (Å)	4.8957	4.8882(3)	$\chi^2$	6.59	$R_p$	12.1
$\beta$ (°)	101.995	101.763(2)	$R_{\text{wp}}$	16.2	$R_{\text{exp}}$	6.32
$V$ (Å <sup>3</sup> )	293.974	287.82(3)	Parámetros independientes	33	-	-

Las posiciones atómicas de las tres fases:  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ , así como, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación de la fase de interés se encuentran en la tabla 3.20. Las distancias interatómicas Eu/In-O, Ge-O y los ángulos formados de la fase de interés se presentan en la tabla 3.21.

<sup>3</sup> La información cristalográfica del compuesto se obtuvo de la base de datos ICSD, código 16086, publicado por Prewitt et al. 1969.

Tabla 3.20 Posiciones atómicas de las tres fases ( $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{GeO}_7$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), así como, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación de la fase de interés.

$\text{EuInGe}_2\text{O}_7$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	Factor de ocupación
Eu/In	4g	0.0	0.3033(1)	0.0	0.50(5)	0.25/0.25
Ge	4i	0.2282(3)	0.0	0.4151(4)	1.13(9)	0.5
O(1)	2c	0.0	0.0	0.5	1.4(2)	0.25
O(2)	4i	0.393(2)	0.0	0.730(2)	1.4(2)	0.5
O(3)	8j	0.235(1)	0.1620(8)	0.224(1)	1.4(2)	1.0

$\text{Eu}_2\text{GeO}_5$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Eu(1)	4e	0.13006(9)	0.13492(9)	0.18212(8)
Eu(2)	4e	0.47725(6)	0.12804(9)	0.70949(8)
Ge	4e	0.80231(14)	0.08932(18)	0.27673(18)
O(1)	4e	0.1086(11)	0.0543(15)	0.8315(14)
O(2)	4e	0.2146(9)	0.0790(14)	0.5483(13)
O(3)	4e	0.3904(9)	0.1176(14)	0.3218(12)
O(4)	4e	0.6107(10)	0.1347(16)	0.1166(13)
O(5)	4e	0.8894(11)	0.2092(13)	0.8931(15)

$\text{In}_2\text{O}_3$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$
In	12c	0.0	0.0	0.35731(2)
O	18e	0.2980(5)	0.0	0.25

Tabla 3.21 Distancias interatómicas (Å) y los ángulos (°) del compuesto  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ .

Distancias interatómicas			
Eu/In-O(2)	2.18(1) (2X)	Ge-O(1)	1.669(4)
Eu/In-O(3)	2.17(1) (2X)	Ge-O(2)	1.84(2)
Eu/In-O(3')	2.40(1) (2X)	Ge-O(3)	1.63(1) (2X)
-	-	Ge-Ge *	3.338(4)

Tabla 3.21 (Continuación).

Ángulos			
O(2)- Eu/In -O(2')	73.9(9)	O(3)- Eu/In -O(3''')	112.3(9) (2X)
O(2)- Eu/In -O(3)	148.8(10) (2X)	O(3'')- Eu/In -O(3''')	161.9(9)
O(2)- Eu/In -O(3')	95.7(7) (2X)	O(1)-Ge-O(2)	110.1(11)
O(2)- Eu/In -O(3'')	72.4(7) (2X)	O(1)-Ge-O(3)	104.6(8) (2X)
O(2)- Eu/In -O(3''')	92.9(8) (2X)	O(2)-Ge-O(3)	111.2(13) (2X)
O(3)- Eu/In -O(3')	106.6(9)	O(3)-Ge-O(3')	114.6(12)
O(3)- Eu/In -O(3'')	78.9(7) (2X)	Ge-O(1)-Ge *	180.0

Distancia (Ge-Ge\*) y ángulo (Ge-O(1)-Ge\*) en los diortogrupos,  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

### 3.5 Cambio en el grupo espacial

Hasta el momento los tres compuestos que se han presentado,  $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$  (Y, Gd y Eu), presentan un arreglo cristalino similar al de la thortveitita. Pero, por desgracia o fortuna, no todos los compuestos propuestos para este trabajo siguen la misma tendencia.

#### 3.5.1 $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$

Al inicio de este capítulo se hizo hincapié en la importancia de la indexación y en la buena interpretación de los resultados, un ejemplo de lo anterior es el compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ . Como resultado de la indexación, y siguiendo el criterio de seleccionar los parámetros de red con la figura de mérito más alta (tabla 3.4), todo apuntaba a suponer que la estructura de este compuesto era isoestructural a la thortveitita. Pero, al realizar el refinamiento Rietveld, los factores de mérito resultaron altos comparando con los factores de los compuestos previamente mostrados, además, uno de los factores de temperatura isotrópico del sitio ocupado por Tb/In resultó negativo. En este punto, después de agotar con todas las posibilidades existentes, se optó por dar marcha atrás y revisar los resultados de la indexación.

En la tabla 3.4 se mostraron los resultados de la indexación con los mejores valores en las figuras de mérito en función a los diferentes programas (TREOR, DICVOL, ITO). De las tres soluciones, que son muy similares entre sí, hay una en particular, que difiere de las otras dos en el doble del valor del parámetro *c*. Tomando estos nuevos parámetros de red del compuesto, se obtuvieron las intensidades integradas, usando el método de Le Bail, y se realizó el análisis de las extinciones sistemáticas.

Para el estudio de las intensidades integradas del compuesto TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se parte de que el máximo de intensidad se encuentra en la reflexión 022, 27.358° (en 2θ) y es de 2098.6 u.a., de aquí que, sólo se considerarán valores mayores a ~21.0 u.a. En la tabla 3.22 se muestran los resultados del análisis de las extinciones sistemáticas.

Tabla 3.22 Análisis de las reflexiones del tipo *hkl* del compuesto TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<i>hkl</i> <i>h+k</i>	Iobs	Icalc	2θ
-112	36.7	31.0	22.816
112	702.8	681.4	26.781
-132	221.7	215.3	36.750
-114	138.1	133.1	38.604
132	257.3	249.4	39.446
222	101.689	99.541	40.992
<i>h+k = 2n + 1</i>			

<i>hk0</i>	Iobs	Icalc	<i>h0l</i>	Iobs	Icalc	<i>0kl</i>	Iobs	Icalc
110	293.7	282.6	-202	1255.7	1221.3	022	2098.6	2050.6
130	546.5	438.3	202	352.9	342.1	024	58.8	55.9
220	848.2	834.3	-204	110.8	107.8	042	33.6	30.6
310	68.3	65.0	204	51.9	50.2	044	21.63	20.35
330	53.8	51.5	-404	34.2	31.9	026	44.3	41.4
150	96.5	90.8	206	37.954	30.307	-	-	-
<i>h+k = 2n + 1</i>			<i>h, l = 2n + 1</i>			<i>k = 2n + 1</i>		

<i>h00</i>	Iobs	Icalc	<i>0k0</i>	Iobs	Icalc	<i>00l</i>	Iobs	Icalc
200	23.7	21.2	020	43.1	37.6	002	327.9	314.2
400	60.8	58.7	040	35.0	33.6	004	205.9	199.3
-	-	-	060	35.2	34.1	-	-	-
<i>h = 2n + 1</i>			<i>k = 2n + 1</i>			<i>l = 2n + 1</i>		

Como en el caso de la thortveitita, las condiciones de extinción *hkl*: *h+k = 2n+1*; *hk0*: *h+k = 2n+1*, *h0l*: *h = 2n+1*; *0kl*: *k = 2n+1*; *h00*: *h = 2n+1* y *0k0*: *k =*

$2n+1$  son debidas a la celda monoclinica centrada en la cara C. Pero a diferencia, existe un par de condiciones nuevas  $h0l: l = 2n+1$  y  $00l: l = 2n+1$ , que son debidas a un plano de deslizamiento a lo largo del eje  $c$ . Lo que nos aleja, aparentemente, de la estructura thortvetitoide cambiando del grupo espacial C12/m1 (No.12) a alguna de las dos posibilidades: C1c1 (No.9) y C12/c1 (No.15).

Partiendo de los parámetros de red  $a = 6.8868\text{Å}$ ,  $b = 8.8926\text{Å}$ ,  $c = 9.8019\text{Å}$ ,  $\beta = 101.425$ , Vol. =  $588.39\text{Å}^3$ , sistema monoclinico, red centrada en la cara C, y posibles grupos espaciales C1c1 (No.9) y C12/c1 (No.15). Se busco un compuesto isoestructural que permita refinar la estructura cristalina del nuevo compuesto.

De la búsqueda inicial en la base de datos (capitulo I, anexo I.1) no se encontraron compuestos que presenten el grupo espacial C1c1 (No.9) y sólo 16 compuestos que tienen el C12/c1 (No.15). En los cuales hay 5 vanadatos, 4 titanatos, 2 germanatos, 2 silicatos, 1 arsenato, 1 estanato y 1 fosfato. Pero sólo uno, el  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>4</sup> [35], muestra parámetros de red similares a los del compuesto bajo estudio. Los valores del modelo isoestructural son:  $a = 6.895(2)\text{Å}$ ,  $b = 8.113(3)\text{Å}$ ,  $c = 9.164(3)\text{Å}$ ,  $\beta = 109.62(2)$ , Vol. =  $482.86\text{Å}^3$ .

En la tabla 3.23 se muestran las posiciones atómicas del modelo estructural ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), el estado de oxidación de los átomos, los sitios de Wyckoff y el factor de ocupación.

Tabla 3.23 Posiciones atómicas del modelo isoestructural,  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Átomo	Ox.	Sitio	x	y	z	Ocupación
Cu	+2	8 f	-0.01814(4)	0.31288(3)	0.50706(2)	1.0
P	+5	8 f	0.19754(7)	0.00750(5)	0.20566(5)	1.0
O(1)	-2	4 e	0	0.0466(4)	0.25	0.5
O(2)	-2	8 f	0.3757(2)	0.0002(2)	0.3614(2)	1.0
O(3)	-2	8 f	0.2208(2)	0.1559(2)	0.1128(2)	1.0
O(4)	-2	8 f	0.1785(2)	-0.1508(2)	0.1179(2)	1.0

Una vez que se cuenta con el modelo estructural se realiza el refinamiento Rietveld de la estructura. En la figura 3.15 se muestra el resultado del refinamiento Rietveld.

<sup>4</sup> La información cristalográfica del compuesto  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  se obtuvo de la base de datos ICSD, código 67316, publicado por Effenberger, 1990.

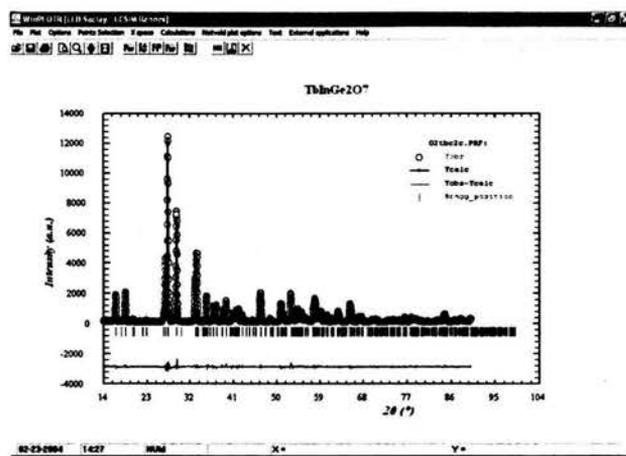


Fig. 3.15 Refinamiento Rietveld del compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$  usando el grupo espacial  $C12/c1$ (No.15).

La tabla 3.24 presenta los parámetros de red encontrados durante la indexación, así como, los obtenidos después del refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $C12/c1$  (15),  $Z = 4$ . También se muestran los factores de mérito del refinamiento y el número de parámetros independientes involucrados en el refinamiento.

Tabla 3.24 Parámetros de red y los factores de mérito de las tres fases después del refinamiento Rietveld,  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ .

Parámetros de red			Factores de mérito (%)	
	Indexación	Rietveld		
			$R_p$	5.78
			$R_{exp}$	5.18
$a$ (Å)	6.8868	6.8818(2)	$\chi^2$	2.38
$b$ (Å)	8.8926	8.8774(3)	$R_{Bragg}$	2.15
$c$ (Å)	9.8019	9.7892(4)	$R_f$	1.64
$\beta$ (°)	101.425	101.401(1)	$R_{wp}$	7.99
$V$ (Å <sup>3</sup> )	588.39	586.25(4)	Parámetros independientes	32

A diferencia del grupo espacial  $C12/m1$  (No.12), donde el sitio ocupado por los cationes trivalentes es un sitio en posición especial ( $4g$ ), en el grupo espacial

C12/c1 (No.15) el sitio ocupado es una posición general (8*f*), tabla 3.25. Por otro lado, la estructura cristalina del compuesto TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, como en el caso de la thortveitita, esta formada por planos de octaedros (Tb/In)O<sub>6</sub> unidos a lo largo del eje *c* por diortogrupos de germanio Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

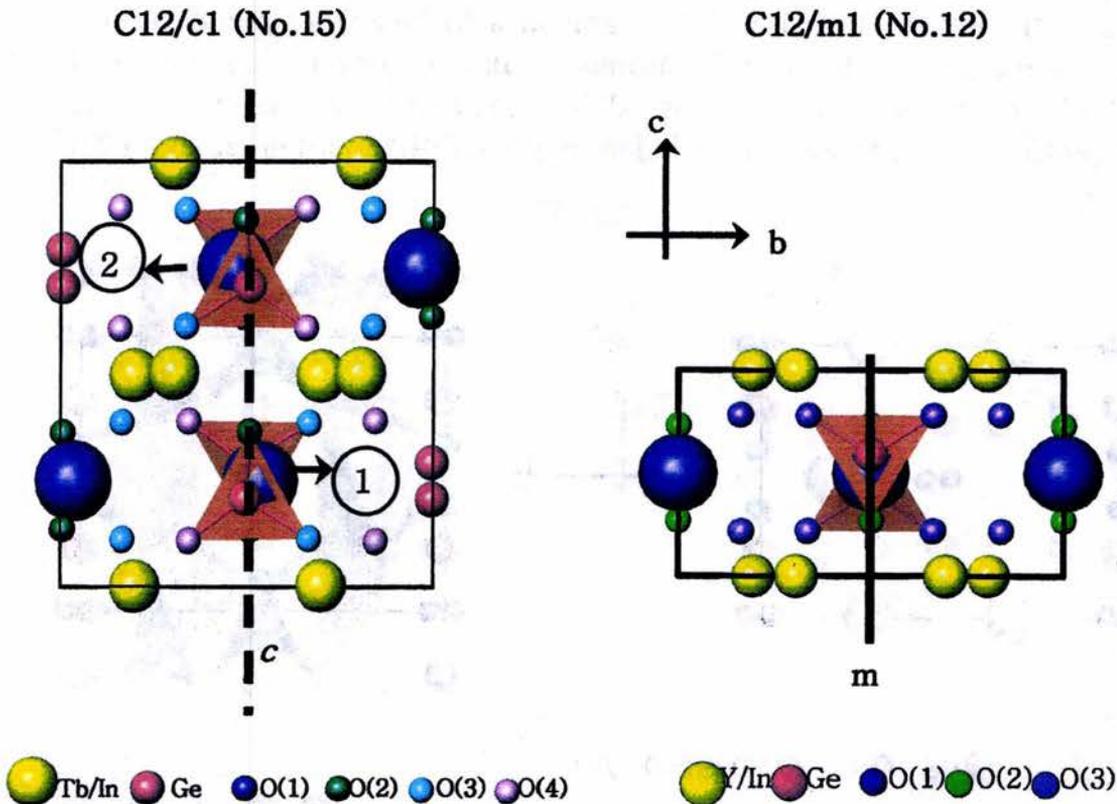
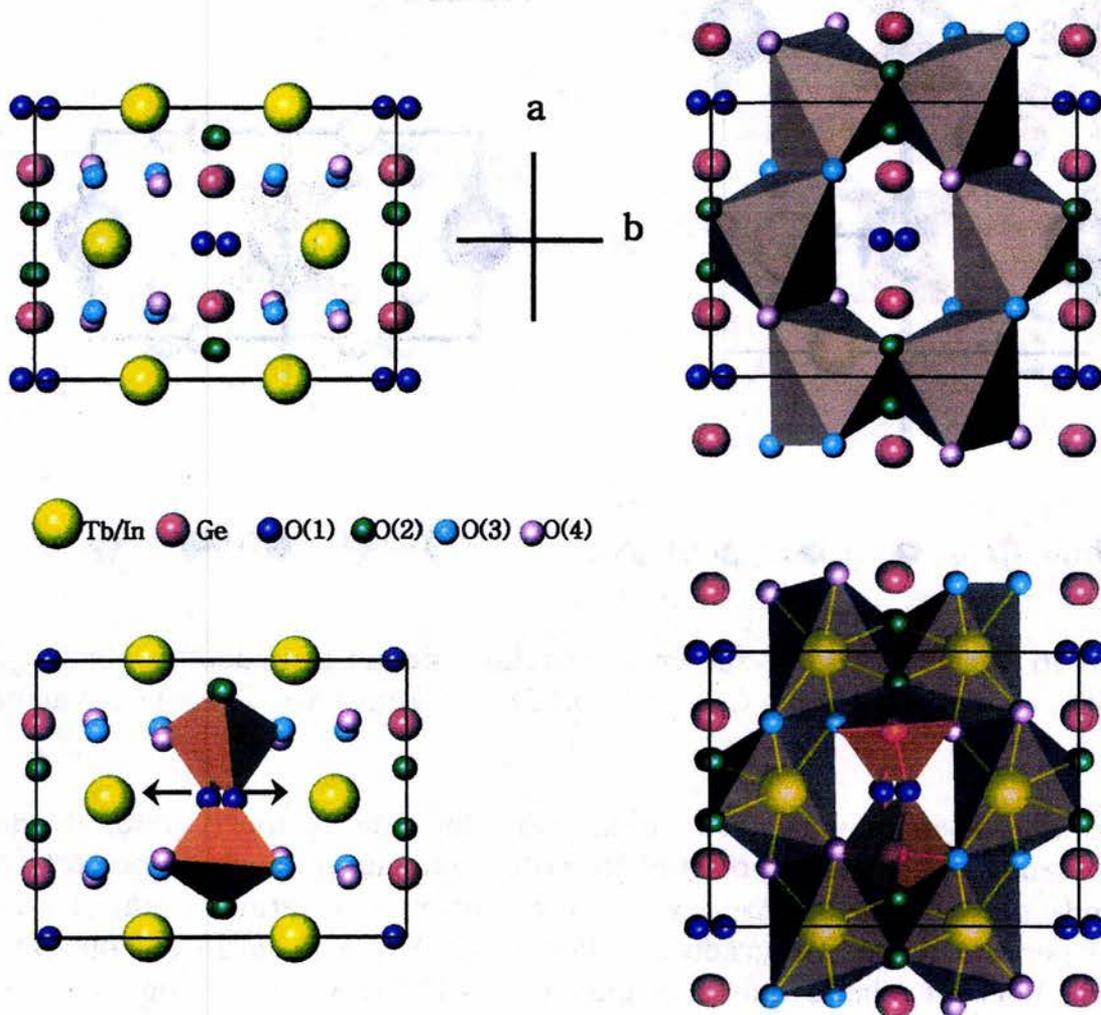


Fig. 3.16 Imagen de las estructuras cristalinas de los compuestos TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, grupos espaciales C12/c1 (No.15) y C12/m1 (No.12) respectivamente.

En comparación con el caso de la estructura de la thortveitita, donde el vértice común del diortogrupo es el átomo de oxígeno, etiquetado como O(1), y por donde pasa el plano espejo y el eje de orden 2, el grupo espacial C12/c1 (No.15) permite un mayor grado de libertad al O(1) a lo largo del eje *b*. Este grado de libertad admite que el ángulo Ge-O(1)-Ge varíe del típico valor de 180° a 156°, tabla 3.26. La razón para el cambio en el grupo espacial es el incremento en la distorsión de los poliedros, especialmente en el diortogrupo. Al cambiar el ángulo de 180° a 156° se rompe el plano espejo, provocando una desestabilización en la estructura. Por tanto, para estabilizarla, debe de existir un diortogrupo distorsionado el mismo ángulo pero en sentido contrario. Sin embargo, en la celda cristalina de la thortveitita, sólo hay espacio para un diortogrupo por celda, y como el apilamiento es sobre el eje *c*, la celda unidad

del compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$  se ve forzada a tener un desdoblamiento a lo largo del eje  $c$ , generando así la aparición del plano de deslizamiento y el cambio en el grupo espacial del  $\text{C12/m1}$  (No.12) al  $\text{C12/c1}$  (No.15). La descripción anterior se puede visualizar en la figura 3.16, del lado izquierdo se muestra la estructura cristalina de compuestos  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$   $\text{C12/c1}$  (No.15) y del lado derecho la del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$   $\text{C12/m1}$  (No.12), ambas a lo largo del plano  $bc$ . En estas imágenes se aumentó el tamaño del átomo de oxígeno etiquetado como  $\text{O}(1)$  para resaltar el fenómeno. En el caso del compuesto se marcó el plano de deslizamiento  $c$ , partiendo de (1) reflejamos y trasladamos y llegamos a (2).



**Fig. 3.17** Imagen de la estructura cristalina del compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ : contenido de la celda unidad, imagen superior izquierda; formación de los octaedros  $(\text{Tb/In})\text{O}_6$ , imagen superior derecha; formación del diortogruppo  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ , imagen inferior izquierda; vista general de la estructura, imagen inferior derecha.

Pese a la distorsión y al cambio de grupo espacial, los octaedros (Tb/In)O<sub>6</sub> se siguen ordenando en el plano *ab* en el muy característico arreglo de panal de abeja. En la figura 3.17, imagen superior izquierda, se muestra el contenido de la celda unidad del compuesto TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el plano *ab*; en amarillo se exhibe el átomo (Tb/In); en rojo el átomo de Ge; en verde el átomo de O (etiquetado como O(2)); en cyan el átomo de O (etiquetado como O(3)); en violeta el átomo de O (etiquetado como O(4)), todos los átomos anteriores ocupan un sitio 8*f* (según tabla 3.25). Sólo el átomo de O (etiquetado como O(1)), en azul, ocupa el sitio 4*e*.

Los octaedros correspondientes a (Tb/In)O<sub>6</sub> están unidos entre ellos por las aristas a lo largo del plano *ab*, formando el característico “panal de abeja” de la thortveitita, figura 3.17 imagen superior derecha. La distancia interatómica (Tb/In)-O promedio (2.24 Å), tabla 3.24, es muy cercana al valor esperado de la suma de los radios iónicos reportados por Shannon [25], siendo 0.923 + 1.35 = 2.273 Å (para terbio y oxígeno) y 0.8 + 1.35 = 2.15 Å (para indio y oxígeno), con un valor promedio de 2.2115 Å.

Tabla 3.25 Posiciones atómicas de las tres fases (TbInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), así como, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación de la fase de interés.

TbInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sitio	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	Factor de ocupación
Tb/In	8 <i>f</i>	0.0016(8)	0.3027(1)	0.5020(5)	0.63(4)	0.5(1)/0.5(1)
Ge	8 <i>f</i>	0.2291(2)	-0.006(1)	0.2077(2)	0.62(6)	1.0
O(1)	4 <i>e</i>	0.0	0.035(2)	0.25	1.8(1)	0.5
O(2)	8 <i>f</i>	0.390(1)	0.006(4)	0.3635(7)	1.8(1)	1.0
O(3)	8 <i>f</i>	0.251(3)	0.165(2)	0.113(2)	1.8(1)	1.0
O(4)	8 <i>f</i>	0.217(3)	-0.158(2)	0.109(2)	1.8(1)	1.0

Multiplicidad	Wyckoff (letra)	Simetría del sitio	Coordenadas (0, 0, 0) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )
8	<i>f</i>	1	<i>x, y, z; -x, y, -z + <math>\frac{1}{2}</math></i> <i>-x, -y, -z; x, -y, z + <math>\frac{1}{2}</math></i>
4	<i>e</i>	2	<i>0, y, <math>\frac{1}{2}</math>; 0, -y, <math>\frac{1}{2}</math></i>

Por su parte, el germanio muestra la característica coordinación tetraédrica formando diortogrupos, figura 3.17 imagen inferior izquierda. En esta imagen es evidente la distorsión de los diortogrupos, pasando de un ángulo de 180° a 156°, las flechas enfatizan la dirección de la distorsión. Una imagen global de la estructura se muestra en la figura 3.17, imagen inferior derecha, en ella se ve

que aunque el grupo espacial ha cambiado y los poliedros de coordinación están más distorsionados, la estructura sigue siendo laminar y muy similar a la estructura de la thortveitita, por eso se le dice que el compuesto  $TbInGe_2O_7$  presenta una estructura thortvetitoide.

Las distancias y ángulos, tabla 3.26, concuerdan con los valores encontrados en los óxidos de indio y terbio, así como, en otros germanatos [13, 19, 28-30, 36-37].

**Tabla 3.26** Distancias interatómicas (Å) y los ángulos (°) del compuesto  $TbInGe_2O_7$ .

Distancias interatómicas			
Tb/In-O(2)	2.35(2)	Ge-O(1)	1.740(4)
Tb/In-O(2')	2.14(2)	Ge-O(2)	1.697(8)
Tb/In-O(3)	2.22(2)	Ge-O(3)	1.80(2)
Tb/In-O(3')	2.23(2)	Ge-O(4)	1.65(2)
Tb/In-O(4)	2.12(2)		
Tb/In-O(4')	2.41(2)	Ge-Ge *	3.48(8)
Ángulos			
O(2)- Tb/In -O(2')	77.8(7)	O(3)- Tb/In -O(4')	117.8(15)
O(2)- Tb/In -O(3)	90.4(13)	O(3')- Tb/In -O(4)	111.8(16)
O(2)- Tb/In -O(3')	90.0(11)	O(3')- Tb/In -O(4')	163.7(17)
O(2)- Tb/In -O(4)	153.7(15)	O(4)- Tb/In -O(4')	75.6(12)
O(2)- Tb/In -O(4')	79.7(10)	O(1)-Ge-O(2)	102.7(5)
O(2')- Tb/In -O(3)	151.4(15)	O(1)-Ge-O(3)	96.8(13)
O(2')- Tb/In -O(3')	79.6(11)	O(1)-Ge-O(4)	112.1(15)
O(2')- Tb/In -O(4)	91.5(14)	O(2)-Ge-O(3)	105.0(14)
O(2')- Tb/In -O(4')	85.9(11)	O(2)-Ge-O(4)	124.0(17)
O(3)- Tb/In -O(3')	74.4(12)	O(3)-Ge-O(4)	112.5(19)
O(3)- Tb/In -O(4)	109.0(15)	Ge-O(1)-Ge *	156.8(2)

Distancia (Ge-Ge\*) y ángulo (Ge-O(1)-Ge\*) en los diortogrupos,  $Ge_2O_7$ .

Con base en los valores de los factores de mérito del refinamiento Rietveld, producto de un buen análisis de extinciones sistemáticas y selección de compuesto isoestructural, reforzado por el análisis de las distancias interatómicas, ángulos y cercanía en los valores de los radios iónicos del Tb e In se concluye que el nuevo compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C12/c1$ , siendo una estructura muy similar a la del mineral thortveitita, por lo que se podría decir que presenta una estructura thortvetitoide.

### 3.5.2 $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ y $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$

De la familia  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  sólo resta hablar de dos compuestos  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$ . Como se ha descrito ampliamente el procedimiento seguido en los compuestos anteriores, la descripción de estos dos compuestos se realizará muy concretamente.

Igual que para el caso del compuesto con terbio, en los compuestos con holmio y disprosio, no sólo al refinar la estructura con el grupo espacial  $C12/m1$  (No.12) las figuras de mérito fueron altas y un factor de temperatura del sitio ocupado por los cationes trivalentes fue negativo sino que durante la indexación una de las posibles soluciones contemplaba el doble en el valor del parámetro  $c$ . Por lo anterior, se realizó el refinamiento de los dos compuestos restantes utilizando el mismo modelo estructural usado anteriormente<sup>5</sup>.

En la figura 3.18 se muestra el gráfico con el resultado del refinamiento Rietveld del compuesto  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  utilizando el grupo espacial  $C12/c1$ (No.15). En este gráfico se observa el adecuado ajuste entre el difractograma teórico y el experimental de la fase de interés, además de corroborar que se tiene una sola fase. No así el caso del compuesto  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ , figura 3.19, donde después del refinamiento con el grupo espacial  $C12/c1$ (No.15) el ajuste es bueno en casi todo el difractograma, imagen superior izquierda, excepto por una serie de picos que no son considerados en el difractograma teórico, lo que indica la presencia de fases secundarias, imagen superior derecha.

Como resultado de la identificación de la segunda fase, el compuesto  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup> [38] sistema cúbico, grupo espacial  $I213$  (No.199) sobresalió como el candidato ideal. En la figura 3.19, imagen inferior izquierda, se muestra una sección del

<sup>5</sup> Compuesto  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , base de datos ICSD, código 67316, publicado por Effenberger, 1990.

<sup>6</sup> Compuesto  $\text{In}_2\text{O}_3$ , base de datos ICSD, código 33649, publicado por Zachariasen, 1927.

refinamiento de las dos fases donde se puede ver que el ajuste entre el difractograma teórico y el experimental es bueno y que todas las reflexiones están tomadas en cuenta. En la imagen inferior derecha, se muestra el refinamiento final.

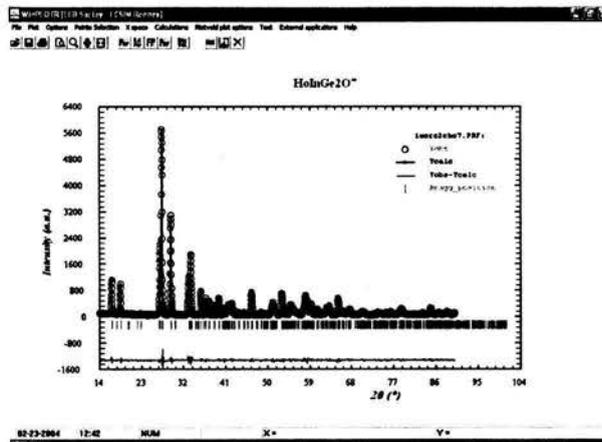


Fig. 3.18 Refinamiento Rietveld del compuesto  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  usando el grupo espacial  $C12/c1$ (No.15).

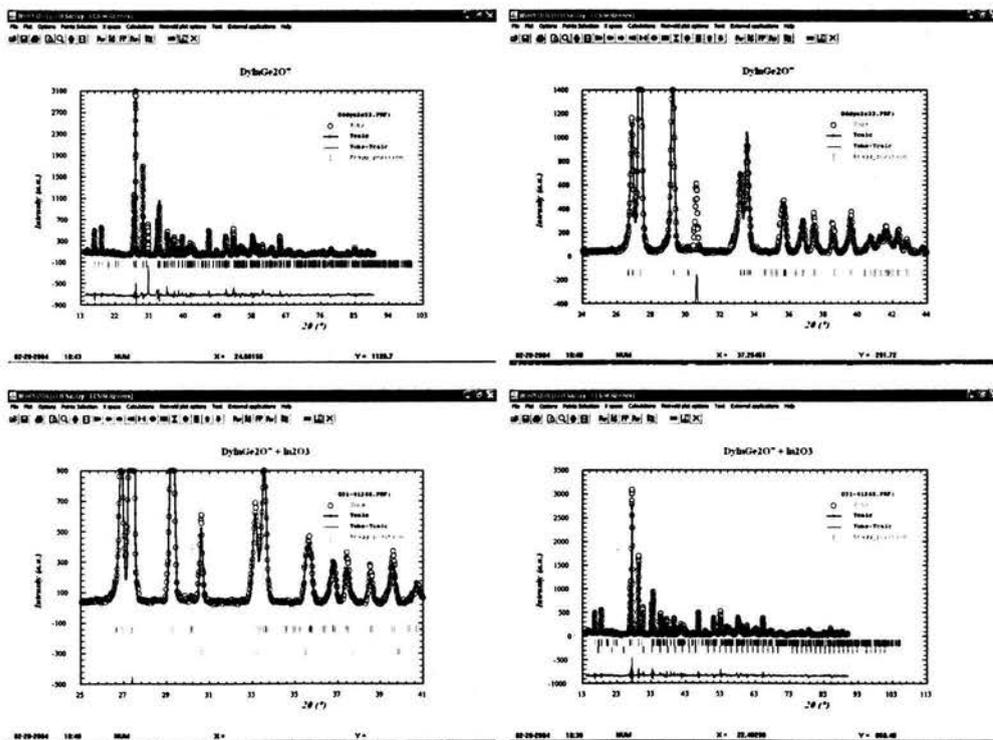


Fig. 3.19 Refinamiento Rietveld del compuesto  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  usando el grupo espacial  $C12/c1$ (No.15), así como, la fase secundaria ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

En la tabla 3.27 se muestran los parámetros de red de las fases principales ( $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$ ), tanto los obtenidos en la indexación como los obtenidos al final del refinamiento Rietveld. En la tabla también se muestran los factores de mérito del refinamiento. Para el caso del compuesto  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  se presenta la cuantificación de las fases, de aquí que, alrededor del 92% de la muestra es  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  y 8% es  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 3.27** Parámetros de red de las fases principales  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$ , así como, los factores de mérito de estas y de la fase secundaria ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

Parámetros de red			Factores de mérito (%)	
$\text{HoInGe}_2\text{O}_7$			$R_p$	7.93
Indexación			$R_{\text{exp}}$	7.77
Rietveld			$\chi^2$	2.05
$a$ (Å)	6.832	6.8348(2)	$R_{\text{Bragg}}$	3.05
$b$ (Å)	8.884	8.8863(3)	$R_f$	2.72
$c$ (Å)	9.816	9.8177(3)	$R_{\text{wp}}$	11.1
$\beta$ (°)	101.77	101.789(1)	Parámetros independientes	36
$V$ (Å <sup>3</sup> )	582.4	583.71(3)		

Parámetros de red			Factores de mérito (%)		
$\text{DyInGe}_2\text{O}_7$					
Indexación			$R_p$	-	-
Rietveld			$R_{\text{exp}}$	-	-
$a$ (Å)	6.826	6.8481(3)	$\chi^2$	-	-
$b$ (Å)	8.852	8.8654(4)	$R_{\text{Bragg}}$	5.93	16.5
$c$ (Å)	9.80	9.8117(5)	$R_f$	6.63	11.6
$\beta$ (°)	101.995	101.711(2)	$R_{\text{wp}}$	-	-
$V$ (Å <sup>3</sup> )	580.02	584.15(5)	%	91.9(14)	8.1(2)
			Parámetros independientes	-	-
					37

Las posiciones atómicas de las tres fases:  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ , así como, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación de las fases de interés se encuentran en la tabla 3.28. Las distancias interatómicas A/In-O (A = Ho y Dy), Ge-O y los ángulos formados de las fases de interés se presentan en la tabla 3.29.

Tabla 3.28 Posiciones atómicas de las tres fases ( $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), así como, parámetro de temperatura isotrópico (B) y de ocupación de las fases de interés.

$\text{HoInGe}_2\text{O}_7$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	Factor de ocupación
Ho/In	8f	0.0056(7)	0.3044(1)	0.4984(5)	0.86(5)	0.47(1)/0.53(1)
Ge	8f	0.2284(3)	0.003(1)	0.2050(2)	0.41(6)	1.0
O(1)	4e	0.0	0.025(3)	0.25	1.0(2)	0.5
O(2)	8f	0.379(1)	-0.017(3)	0.3557(9)	1.0(2)	1.0
O(3)	8f	0.245(3)	0.175(3)	0.112(2)	1.0(2)	1.0
O(4)	8f	0.239(3)	-0.144(3)	0.119(2)	1.0(2)	1.0
$\text{DyInGe}_2\text{O}_7$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	Factor de ocupación
Dy/In	8f	-0.003(1)	0.3034(2)	0.5032(7)	0.63(6)	0.5/0.5
Ge	8f	0.2272(5)	-0.008(1)	0.2061(4)	0.63(6)	1.0
O(1)	4e	0.0	0.036(4)	0.25	0.63(6)	0.5
O(2)	8f	0.408(3)	-0.024(3)	0.356(2)	0.63(6)	1.0
O(3)	8f	0.265(3)	0.172(3)	0.112(3)	0.63(6)	1.0
O(4)	8f	0.197(4)	-0.147(3)	0.115(3)	0.63(6)	1.0
$\text{In}_2\text{O}_3$	Sitio	$x/a$	$y/b$	$z/c$		
In(1)	8a	0.25	0.25	0.25		
In(2)	12b	0.021(7)	0	0.25		
In(3)	12b	0.542(14)	0	0.25		
O(1)	24c	0.125	0.125	0.375		
O(2)	24c	0.125	0.375	0.375		

Tabla 3.29 Distancias interatómicas (Å) y los ángulos ( $^\circ$ ) de las fases de interés ( $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$ ).

Distancias interatómicas			
Ho/In-O(2)	2.17(2)	Ge-O(1)	1.718(4)
Ho/In-O(2')	2.40(2)	Ge-O(2)	1.63(1)
Ho/In-O(3)	2.16(2)	Ge-O(3)	1.79(2)
Ho/In-O(3')	2.30(2)	Ge-O(4)	1.56(2)
Ho/In-O(4)	2.28(2)		
Ho/In-O(4')	2.33(2)	Ge-Ge *	3.426(4)

Ángulos			
O(2)- Ho/In -O(2')	81.3(9)	O(3)- Ho/In -O(4')	117.0(16)
O(2)- Ho/In -O(3)	84.0(14)	O(3')- Ho/In -O(4)	109.1(15)
O(2)- Ho/In -O(3')	90.3(12)	O(3')- Ho/In -O(4')	163.9(17)
O(2)- Ho/In -O(4)	159.0(16)	O(4)- Ho/In -O(4')	82.2(13)
O(2)- Ho/In -O(4')	77.1(11)	O(1)-Ge-O(2)	102.6(3)
O(2')- Ho/In -O(3)	147.9(16)	O(1)-Ge-O(3)	100.9(15)
O(2')- Ho/In -O(3')	80.7(11)	O(1)-Ge-O(4)	112.1(17)
O(2')- Ho/In -O(4)	94.3(14)	O(2)-Ge-O(3)	117.4(18)
O(2')- Ho/In -O(4')	87.2(11)	O(2)-Ge-O(4)	108.0(17)
O(3)- Ho/In -O(3')	71.1(12)	O(3)-Ge-O(4)	114.9(21)
O(3)- Ho/In -O(4)	108.9(15)	Ge-O(1)-Ge *	167.0(3)
Distancias interatómicas			
Dy/In-O(2)	2.10(2)	Ge-O(1)	1.738(8)
Dy/In-O(2')	2.41(3)	Ge-O(2)	1.72(2)
Dy/In-O(3)	2.24(3)	Ge-O(3)	1.88(3)
Dy/In-O(3')	2.10(3)	Ge-O(4)	1.51(3)
Dy/In-O(4)	2.10(3)		
Dy/In-O(4')	2.63(3)	Ge-Ge *	3.476(8)
Ángulos			
O(2)- Dy/In -O(2')	79.0(11)	O(3)- Dy/In -O(4')	119.2(17)
O(2)- Dy/In -O(3)	86.6(17)	O(3')- Dy/In -O(4)	106.3(19)
O(2)- Dy/In -O(3')	97.5(16)	O(3')- Dy/In -O(4')	163.8(20)
O(2)- Dy/In -O(4)	155.2(22)	O(4)- Dy/In -O(4')	81.5(16)
O(2)- Dy/In -O(4')	73.8(13)	O(1)-Ge-O(2)	109.1(12)
O(2')- Dy/In -O(3)	144.1(19)	O(1)-Ge-O(3)	98.5(17)
O(2')- Dy/In -O(3')	76.6(14)	O(1)-Ge-O(4)	107.8(22)
O(2')- Dy/In -O(4)	99.5(18)	O(2)-Ge-O(3)	110.0(21)
O(2')- Dy/In -O(4')	88.2(13)	O(2)-Ge-O(4)	115.2(23)
O(3)- Dy/In -O(3')	72.9(15)	O(3)-Ge-O(4)	114.8(27)
O(3)- Dy/In -O(4)	106.8(18)	Ge-O(1)-Ge *	154.1(5)

Distancia (Ge-Ge\*) y ángulo (Ge-O(1)-Ge\*) en los diortogrupos, Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Recapitulando, como se enfatizó en el capítulo I, hasta el 2001 (fecha de inicio del proyecto) solamente existían siete compuestos con la estructura de la thortveitita, incluyendo el mineral que le da nombre a la familia. De estos, sólo dos de ellos son germanatos  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  y  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$  [13, 19]. De igual forma, respecto a la estructura thortvetitoide (C12/c1 No. 12), se habían reportado 16 compuestos pero sólo dos de ellos son germanatos  $\text{K}_2\text{ZrGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  [39-40].

Con los resultados de este trabajo, en la sustitución completa y sistemática del catión  $\text{A}^{3+}$  en la serie  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  (donde  $\text{A} = \text{Y, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho}$ ), se han obtenido tres compuestos con la estructura cristalina de la thortveitita ( $\text{A} = \text{Y, Eu, Gd}$ ) y tres más con la estructura thortvetitoide ( $\text{A} = \text{Tb, Dy, Ho}$ ), tabla 3.30. Además, se ha determinado el mecanismo por el cual se pasa de un grupo espacial al otro.

Aunque las estructuras cristalinas de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  se dividieron en dos, en general, se puede decir que sigue siendo la misma estructura laminar. Por tanto, la suposición de que el  $\text{In}^{3+}$  favorece el ordenamiento laminar de la estructura thortveititica fue acertada. Con esto se han podido intercambiar iones en una estructura que se mantiene invariante, logrando así, contar con sitios iónicos bien definidos.

**Tabla 3.30** Resumen de los parámetros de red de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  sintetizados por el método cerámico y refinados por el método Rietveld.

Compuesto	a	b	c	beta	Vol.	Z	G. E.
$\text{YInGe}_2\text{O}_7$	6.8286(1)	8.8836(2)	4.9045(1)	101.8340(7)	291.195(9)	2	C12/m1
$\text{EuInGe}_2\text{O}_7$	6.8713(4)	8.8805(5)	4.8976(3)	101.525(2)	292.83(3)	2	C12/m1
$\text{GdInGe}_2\text{O}_7$	6.8163(3)	8.8235(5)	4.8882(3)	101.763(2)	287.82(3)	2	C12/m1
$\text{TbInGe}_2\text{O}_7$	6.8818(2)	8.8774(3)	9.7892(4)	101.401(1)	586.25(4)	4	C12/c1
$\text{DyInGe}_2\text{O}_7$	6.8481(3)	8.8654(4)	9.8117(5)	101.711(2)	584.15(5)	4	C12/c1
$\text{HoInGe}_2\text{O}_7$	6.8348(2)	8.8863(3)	9.8177(3)	101.789(1)	583.71(3)	4	C12/c1

## Bibliografía

1. Azaroff, L.V. & Burger, M.L.: "The powder method in X-ray crystallography" (1958). Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London.
2. Werner, P.E., Eriksson, L., Westdahl, M.: "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries" (1985). *Journal Applied Crystallography* 18, 367-370.
3. Louër, D. & Louër, M.: "Méthode d'Essais et Erreurs pour l'Indexation Automatique des Diagrammes de Poudre" (1972). *Journal Applied Crystallography* 5, 271-275.
4. Visser, J. W.: "A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data" (1969). *Journal Applied Crystallography* 2, 89-95.
5. de Wolf, P. M.: "A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing" (1968). *Journal Applied Crystallography* 1, 108-113.
6. Giacobozzo, C.: "Direct methods and powder data: State of the art and perspectives" (1996). *Acta Crystallographica A* 52, 331-339.
7. Bucio, L.: "Estructuras cristalográficas y magnéticas determinadas por difracción de rayos X y de neutrons en polvos de germanatos mixtos" (1997). Tesis de doctorado. IF-UNAM. México D.F.
8. Pawley, G. S.: "Unit-cell refinement from powder diffraction scans" (1981). *J. Appl. Cryst.* 14, 357-361.
9. Le Bail, A.; Duroi, H.; Fourquet, J.L.: "Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by x-ray powder diffraction" (1988). *Materials Research Bulletin* 23, 447-452.
10. Rodríguez-Carvajal, J.: "FULLPROF program for Rietveld refinement and pattern matching analysis" Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). e-mail address: [juan@bali.saclay.cea.fr](mailto:juan@bali.saclay.cea.fr)
11. Rodríguez-Carvajal, J.: "Short reference guide of the program FullProf". Disponible en <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/wininst.htm> (30 de enero 2004).
12. International tables for crystallography Vol. A. Editado por Theon Hahn; Kluwer academy publishers, Dordrecht/Boston/London (1989).
13. Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J. and Orozco, E.: "The crystal structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ " (2001). *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 216, 1-4.
14. Zachariasen, W. H.: "The structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1930). *Z. Kristallogr.* 73, 1-6.
15. Kimata, M.; Saito, S.; Matsui, T.; Shimizu, M.; Nishida, N. (1998). *Nues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 361-372.
16. Bianchi, R.; Pilati, T.; Diella, V.; Gramaccioli, C.M.; Manucci, G. (1988). *Am. Mineral.* 73, 601-607.
17. Smolin, Yu.I. & Shepelev, Yu.F.: "The crystal structures of the rare earth pyrosilicates" (1970). *Acta Cryst.* B26, 484-492.
18. Cruickshank, D. W. J., Lynton, H. and Barclay G. A.: "A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1962). *Acta Cryst.* 15, 491-498.
19. Gaewdang, T., Chaminade, J. P., Gravereau, P., Garcia, A., Fouassier, C., Pouchard, M. and Hagenmueller P.: "Structural investigations and luminescence of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1994). *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 620, 1965-1970.
20. Redhammer, G.J. & Roth, G.: " $\beta$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K" (2003). *Acta Cryst.* C59, i103-i106.
21. Roelofsen-Ahl, J.N. & Peterson, R.C.: "Gittinsite: a modification of the thortveitite structure" (1989). *Canadian Mineralogist* 27, 703-708.

22. Smolin, Yu.I.; Shepelev, Yu.F.; Butikova, I.K.: "Crystal Structure of Ytterbium Pyrosilicate,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ " (1971). *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **12**, 272-276.
23. Kinast, E. J.: "Refinamiento estructural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof" (2000). Tesis de Maestría, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, Brasil.
24. Bokhimi, X.: "Una ventana hacia la investigación en física: Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld" (2000). Fondo de Cultura Económica, México D.F.
25. Shannon, R. D.: "Revised effective radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" (1976). *Acta Cryst. A* **32**, 751-7672.
26. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. (1992). "Fundamentals of crystallography"; IUCr, Oxford University Press, New York, 420-421.
27. Dowty, E. (1994). *ATOMS for Windows*. Version 3.0. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
28. Kaminskii, A. A.; Mill, B. V.; Butashin, A. V.; Belokoneva, E. L.; Kurbanov, K.: "Germanates with  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  - type structure" (1987). *Phys. Stat. Sol. (a)* **103**, 575-592.
29. Bucio, L., Cascales, C., Alonso, J. A. and Rasines, I.: "Neutron diffraction refinement and characterization of  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  (R = La, Pr, Nd, Gd)" (1996). *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2641-2653.
30. Cascales, C., Bucio, L., Gutiérrez-Puebla, E., Rasines, I. and Fernández-Díaz, M. T.: "Magnetic ordering of Fe and Tb in the *ab initio* determined  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  structure (R = Y, Tb)" (1998). *Phys. Rev. B* **57**, 5240-5249.
31. The international center for diffraction data ICDD. <http://www.icdd.com> (18 febrero 2004).
32. National institute of standards and technology gaithersburg: Inorganic crystal structure database ICSD release 2003/1. Fachinformationszentrum Karlsruhe.
33. Kato, K., Sekita, M., Kimura, S.: "Dygermanium(III) germanate oxide" (1979). *Acta Crystallographica B* **35**, 2201-2204.
34. Prewitt, C.T., Shannon, R.D., Rogers, D.B., Sleight, W.W.: "The C rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure" (1969). *Inorganic Chemistry* **8**, 1985-1993.
35. Effenberger, H.: "Structural refinement of low-temperature copper (II) pyrophosphate" (1990). *Acta Cryst. C* **46**, 691-692.
36. Marezio, M.: "Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths" (1966). *Acta Cryst.* **20**, 723-728.
37. Jarchow, O., Klaska, K.H.: "Die Kristallstrukturen von  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  und  $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ " (1985). *Zeitschrift fuer Kristallographie* **172**, 159-166.
38. Zachariasen, W.H.: "The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium" (1927). *Norsk Geologisk Tidsskrift* **9**, 310-316.
39. Pertierra, P., Salvado, M.A., Garcia-Granda, S., Trabajo, C., Garcia, J.R., Bortun, A.I., Clearfield, A.: "Synthesis, characterization and X-ray powder structure of  $\text{K}_2\text{ZrGe}_2\text{O}_7$ " (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **148**, 41-49.
40. Agafonov, V., Kahn, A., Michel, D., Perez y Jorba, M.: "Crystal structure of a new digermanate:  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1986). *Journal of Solid State Chemistry* **62**, 402-404.

## 4 Serie de compuestos AMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Como se mencionó en el capítulo II, los cristales formados en la superficie de los tubos de cuarzo son muy pequeños<sup>1</sup> como para realizar difracción de rayos X por el método de monocristal; y debido a la cantidad de reactivo limitada, por las características del HRDE, no se cuenta con material suficiente para realizar difracción de rayos X por el método de polvos. Debido a esto se tuvo que recurrir a técnicas alternas como SEM, TEM y HRTEM para realizar el estudio cristalográfico de la serie de compuestos AMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Sm, Eu).

### 4.1 La morfología de los cristales

El estudio cristalográfico se inicia con el análisis de la morfología de los cristales obtenidos en la superficie del tubo de cuarzo ya que es un hecho bien conocido que:

1. Un cristal desarrolla superficies externas planas y uniformes (caras) que pueden asumir formas geométricas regulares que son la expresión de su distribución interna regular atómica. Este hecho fue observado en 1669 por el científico danés Nicolás Steno, quien indicó que los ángulos entre las caras correspondientes en cristales de cuarzo eran siempre los mismos. Esta observación se ha generalizado hoy día como la *ley de Steno* de la constancia de los ángulos interfaciales, que dice: “los ángulos entre las caras equivalentes de los cristales de la misma sustancia medidos a la misma temperatura son constantes”. La validación de esta ley fue hecha en 1783 por el científico francés J. B. Romé de Lisle concluyéndose que un mineral puede encontrarse en cristales de formas y tamaños muy distintos, pero los ángulos entre pares de caras equivalentes son siempre los mismos.

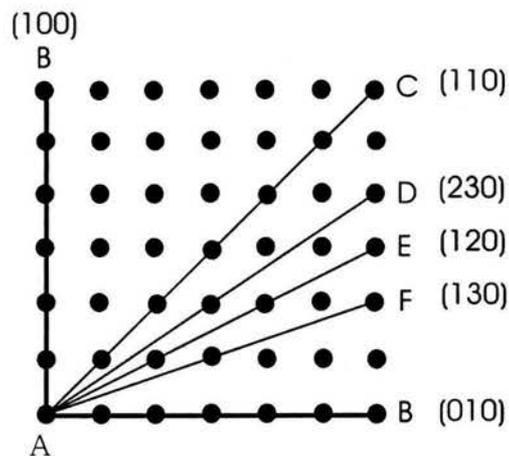
2. Las caras de los cristales (morfología) de una misma sustancia es una consecuencia de un orden interno. Esta es una ley conocida como la *ley de intersecciones racionales*, René-Just Haüy (1743-1822).

3. Los cristales, aún los pertenecientes a un mismo sistema cristalino, exteriorizan conformaciones geométricas diferentes debido a que en los procesos de cristalización las velocidades de crecimiento de las caras no son las mismas en todas las direcciones. La velocidad de crecimiento de un plano en un cristal está íntimamente relacionada con la densidad de los puntos reticulares

---

<sup>1</sup> Los tamaños de cristal varían entre 10-50 y 5-20  $\mu\text{m}$  para los compuestos con europio y samario respectivamente.

del plano [1-3]. Lo anterior queda de manifiesto en la *ley de Bravais* que dice que la frecuencia con la cual es observada una cara cristalina es directamente proporcional al número de nodos que intersecta en la celda cristalina. Es claro que, como se muestra en la figura 4.1, un plano tal como el AB (100) y/o (010) tiene una densidad de puntos mucho mayor que el plano AD (230), AE (120) o AF (130). Los cálculos de la energía implicada indican que la energía de las partículas en planos tales como (100), (010) y (110) en los que existen una elevada densidad de nodos es menor que la energía de las partículas en planos menos densamente poblados, tal como el (120), (130) y (230). De aquí que los planos (100), (010) y (110) sean los más estables, puesto que en el proceso de cristalización la configuración de más baja energía es la de máxima estabilidad. Los planos (120), (130), (230), etc., crecerán; sin embargo, más de prisa que los planos (100), (010) y (110), ya que se necesita añadir menos partículas por unidad de área.



**Fig. 4.1** La velocidad de crecimiento de un plano en un cristal está íntimamente relacionada con la densidad de los puntos reticulares del plano.

4. En el crecimiento de un cristal, a partir de un núcleo, las primeras formas que aparecen serán las de energía relativamente alta y de rápido crecimiento. La adición continua de material a estos planos promoverá el crecimiento; mientras que los planos de crecimiento menos rápidos se formarán retrasados (la velocidad de crecimiento de una cara es inversamente proporcional a la densidad de nodos, pues cuanto menor es el número de nodos, menor es la cantidad de material que se requiere para su formación). En la figura 4.2 se muestra cómo un cristal puede cambiar su forma externa en varias etapas, durante su desarrollo, pasando desde un núcleo a un cristal. Es en este proceso

donde los cristales (con la misma simetría y sistema cristalino) pueden presentar diferentes “apariencias” morfológicas denominadas en cristalografía hábitos.

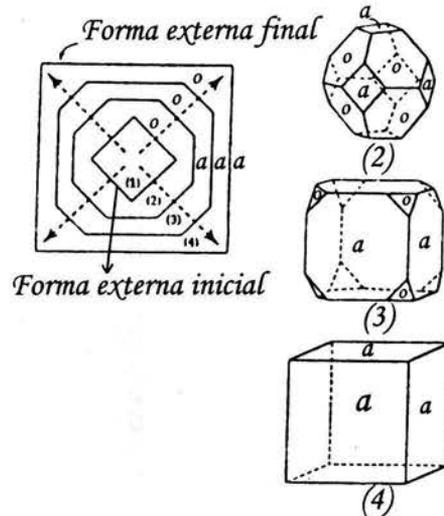


Fig. 4.2 Diferentes morfologías cristalinas de un mismo sistema, resultado de diferentes velocidades de crecimiento de un plano en un cristal.

Así, las aristas y vértices de un cubo pueden formarse por adición de sustancia a los planos que cortan los vértices y aristas (2), mientras que es poca la sustancia que se adiciona a las caras del cubo. A medida que progresa el crecimiento, las caras de crecimiento rápido desaparecen para dar paso a las formas estables de crecimiento más lento (3). Al finalizar esta etapa, el crecimiento es más lento aun, pues la adición se realiza enteramente sobre las formas de mínima energía y crecimiento lento (4).

5. En cristales con caras bien desarrolladas se pueden reconocer los elementos de simetría, tales como ejes de rotación, ejes de rotoinversión, centro de simetría y planos especulares. Un estudio sistemático de las formas externas de los cristales conduce a 32 simetrías o combinaciones de simetría (32 grupos puntuales). De aquí que, analizando la morfología de los cristales, se puede determinar el grupo puntual de los cristales.

## 4.2 EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

### 4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para estudiar la morfología de los cristales, se recurrió a la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). En la figura 4.3 se muestra una imagen obtenida en MEB (JEOL JSM 5200) donde se observan los microcristales formados en la pared del tubo de cuarzo. En dicha imagen, se advierte una morfología perfectamente cristalina y tamaños de cristal superiores a las 10  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 4.3** Vista general de los microcristales formados en la pared del tubo de cuarzo. Imagen tomada en un equipo JEOL JSM 5200.

En este punto, se tienen dos opciones: la primera de ellas, es observar la morfología de los cristales sintetizados y compararla con la morfología de los cristales reportados en la literatura, ya que, como se apuntó en la sección anterior, dicha morfología es característica de los diferentes tipos de sistemas cristalinos y de un determinado grupo puntual. La segunda, es seguir una metodología usada en mineralogía con base en la simetría de los cristales.

Si se aplica la primera metodología, el primer paso es obtener un cristal lo suficientemente cristalino y representativo de todo el sistema. En la figura 4.4, imagen izquierda, se exhibe claramente la morfología y el tamaño de cristal típico de este compuesto. El cual al ser comparado con la morfología de los cristales en la literatura resultó ser idéntico a una de las morfologías que presentan los cristales con simetría ortorrómbica y grupo puntual 222 ( $D_2$  según la nomenclatura de Schoenflies). En la figura 4.4, imagen derecha, se enseña el

esquema de una de las morfologías características en los cristales que presentan el grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>) [4-5]. El grupo puntual 222 tiene tres ejes de orden dos perpendiculares entre sí. Debido a que este tipo de cristal es muy similar al esfenoidal monoclinico, esta morfología es conocida como diesfenoidal ortorrómbica [6].

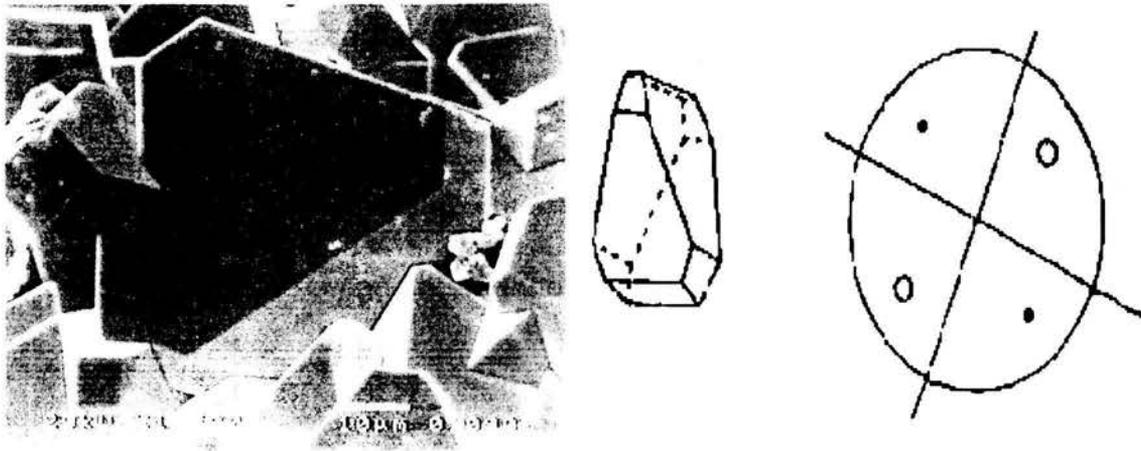
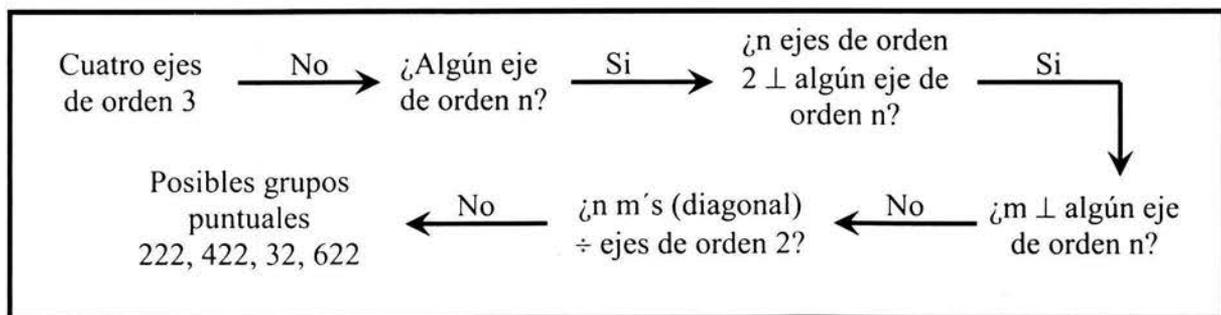


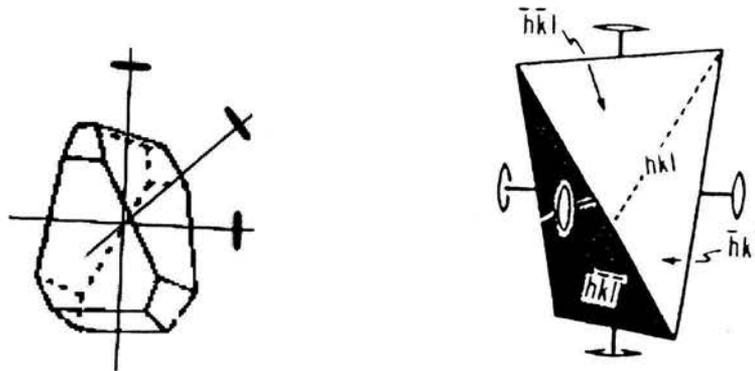
Fig. 4.4 Morfología característica del sistema ortorrómbico, imagen izquierda, JEOL JSM 5200. Dibujo esquemático de una de las formas de los cristales pertenecientes al grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>) [5], imagen derecha.

Utilizando la segunda metodología, que es la usada en la mineralogía con base en la simetría de los cristales, el resultado debe de ser el mismo si realmente el grupo puntual que se determinó para el compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es el correcto. En el anexo IV.I se puede ver el diagrama completo en la determinación del grupo puntual usada en mineralogía [7]. En forma reducida y sistemática, a continuación, se muestra cómo se determinó el grupo puntual del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> siguiendo la segunda metodología:



Con esta sencilla metodología, hemos reducido de los 32 grupos puntuales posibles a sólo 4. Dentro de estos, el 222 pertenece al sistema ortorrómbico; el 422 al sistema tetragonal; el 32 al sistema trigonal y el 622 al sistema hexagonal. Observando la morfología de los cristales no es posible de ninguna manera encontrar un eje de orden 3 o 4 o 6, lo único que es posible encontrar son ejes de orden 2, por tanto, se descarta que el compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cristalice en el sistema tetragonal, trigonal y hexagonal, confirmándose así, que cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>).

En la figura 4.5, imagen izquierda, se muestra el dibujo de la morfología de los cristales pertenecientes al sistema ortorrómbico con un grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>), donde se observan los tres ejes de orden 2 perpendiculares mutuamente. En la figura 4.5, imagen derecha, se observa un esquema de un diesfenoide ortorrómbico aislado y perfecto en donde también se ven claramente los tres ejes de orden 2.



**Fig. 4.5** Imagen izquierda, una de las morfologías de los cristales con grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>). Imagen derecha, dibujo de un diesfenoide ortorrómbico aislado y perfecto [6].

Con esta simple comparación, se ha determinado que el nuevo compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo puntual 222 en la notación internacional o D<sub>2</sub> en la notación de Schoenflies. Reduciendo así, de los 230 grupos espaciales que se encuentran en la tabla internacional de cristalografía [8] a sólo 9, que son los únicos que contienen el grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>). Entre la numeración de la tabla internacional de cristalografía, los 9 grupos espaciales (G.E.) se encuentran entre el número 16 y 24.

### 4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Con MEB lo que se hizo fue estudiar la morfología de los cristales y determinar el grupo puntual. Ahora, lo que se necesita, es conocer los parámetros de red de la celda unidad; para eso, se requiere analizar los patrones de difracción de electrones obtenidos en MET.

En la figura 4.6, imagen izquierda, se expone un patrón de difracción de electrones del nuevo compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, obtenida en un equipo JEOL 100CX, en el plano  $a^*b^*$  en el espacio recíproco con un eje de zona  $[001]$ . En esta imagen, se observa claramente la gran simetría que presenta el compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, así, la consideración de que presenta una simetría ortorrómbica parece razonable. Después de una cuidadosa medición de este patrón y de algunos cálculos se obtuvieron los parámetros reticulares  $a$  y  $b$ , donde  $a = 4.6(1)$  Å y  $b = 8.5(2)$  Å. La incertidumbre de los parámetros está dada por un  $\pm 2.5\%$  del valor total. En la figura 4.6, imagen derecha, se muestra el patrón indexado.

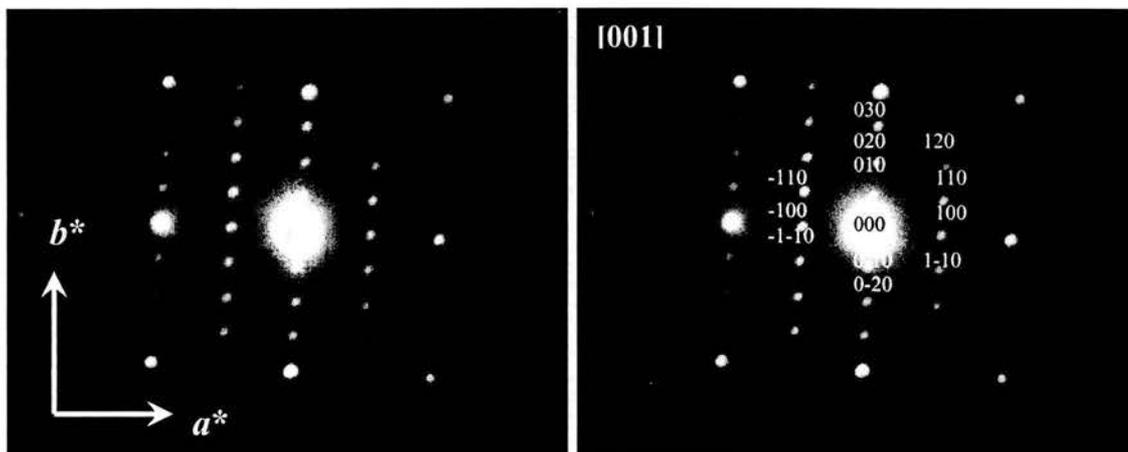
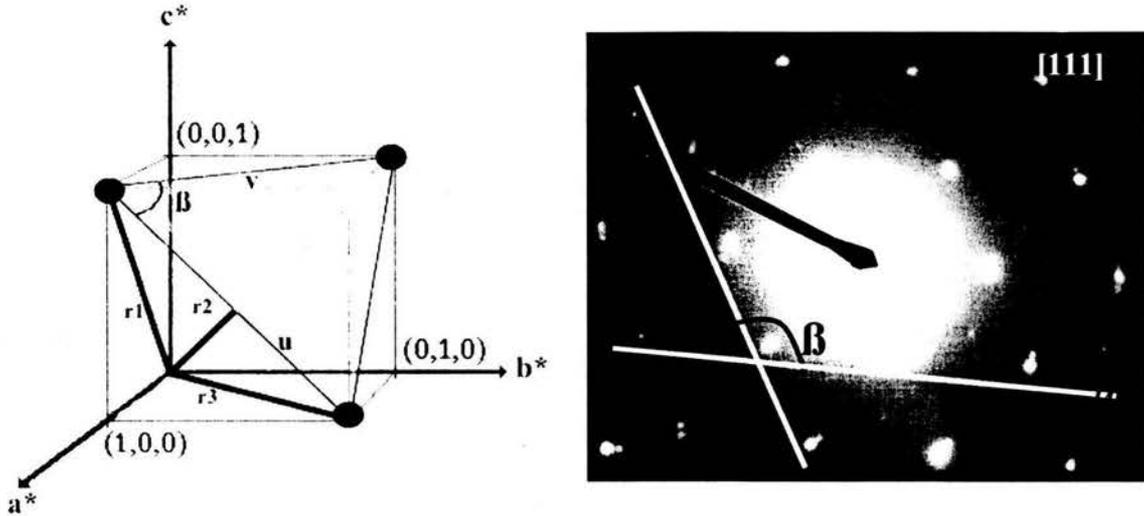


Fig. 4.6 Patrón de difracción de electrones en el plano  $a^*b^*$ , eje de zona  $[001]$ .

Ya que se conoce  $a$  y  $b$  sólo resta conocer el valor de  $c$ . Esto sería directo si se tuviera el patrón de difracción de electrones con eje de zona principal  $a^*c^*$   $[010]$  o  $b^*c^*$   $[100]$ , pero la vida está alejada de la idealidad así es que tenemos que trabajar con lo que se tenga a la mano. De los patrones de difracción de electrones obtenidos, el que es útil para determinar el parámetro  $c$ , es el que presenta un eje de zona  $[111]$ , aunque hay que realizar una serie de cálculos adicionales. En la figura 4.7, imagen izquierda, se presenta un esquema de una celda unidad y la representación del plano  $(111)$ . Dicha imagen se muestra para

visualizar la obtención de la ecuación que permitirá calcular el parámetro  $c$ ; en la imagen derecha, se muestran los vectores  $\vec{V}$  y  $\vec{U}$  sobre el patrón de difracción de electrones de la muestra en el eje de zona  $[111]$ .



**Fig. 4.7** Esquema de una celda unidad y la representación del plano (111), imagen izquierda. Patrón de difracción de electrones en el eje de zona  $[111]$ , imagen derecha.

Partiendo del esquema de la figura 4.7, donde, los círculos oscuros representan los puntos intensos del patrón, se definen los vectores  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  y  $\vec{r}_3$  como:

$$\vec{r}_1 = a^* + c^* \quad (1)$$

$$\vec{r}_2 = b^* + c^* \quad (2)$$

$$\vec{r}_3 = a^* + b^* \quad (3)$$

Si especificamos a  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  como:

$$\vec{u} = \vec{r}_1 - \vec{r}_3 \quad (4) \quad \text{y} \quad \vec{v} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (5)$$

Sustituyendo (1), (2) y (3) en (4) y (5) tenemos que:

$$\vec{u} = a^* + c^* - a^* - b^* = c^* - b^* \quad (6)$$

$$\vec{v} = b^* + c^* - a^* - c^* = b^* - a^* \quad (7)$$

Realizando el producto punto entre (6) y (7) se obtiene:

$$\bar{u} \bar{v} \cos \beta = \bar{u} \cdot \bar{v} = (c^* - b^*) \cdot (b^* - a^*) = c^*b^* - c^*a - b^{*2} + a^*b^* \quad (8)$$

Reordenando la ec. (8) queda:

$$c^* = \frac{\bar{u} \bar{v} \cos \beta + b^{*2} - a^*b^*}{b^* - a^*} \quad (9)$$

De la ecuación (9) se conoce  $a^*$  y  $b^*$  del patrón con eje de zona [001].  $\bar{u}$  y  $\bar{v}$  son las distancias entre los puntos en el patrón de difracción con eje de zona [111] y  $\beta$  es el ángulo que se genera entre ellos, en la figura 4.7, imagen derecha, se representan  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$  y  $\beta$ .

Partiendo de la ecuación (9), se realiza el cálculo pertinente y se encuentra que el tercer parámetro reticular  $c = 12.7$  (3) Å. En consecuencia, el volumen de la celda unidad es  $V = 495.6$  Å<sup>3</sup>. En la figura 4.8 se muestran los patrones de difracción de electrones del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> indexado en los ejes de zona [111], [220] y [321].

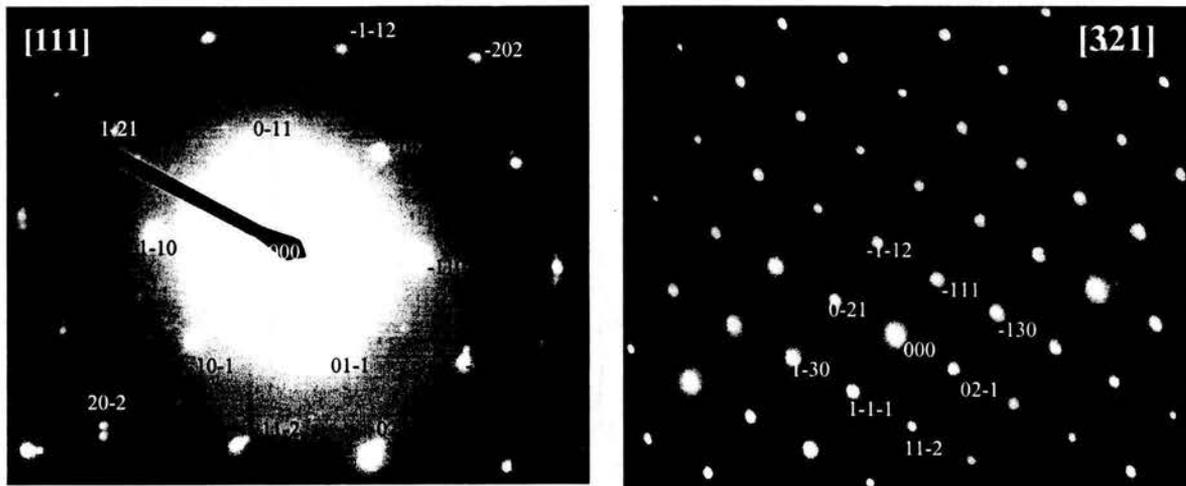


Fig. 4.8 Patrones de difracción de electrones del nuevo compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> indexado en los ejes de zona [111] y [321]. JEOL 100CX

Hasta el momento, lo que se ha determinado es que: el compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cristaliza en el sistema ortorrómbico; grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>); parámetros de red  $a = 4.6(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7(3) \text{ \AA}$  y  $V = 495.6 \text{ \AA}^3$ . Lo que resta es determinar las posiciones atómicas. Una forma de hacerlo es buscar un compuesto isoestructural. De los resultados de la búsqueda en la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [9], anexo 1.1, sólo 4 compuestos reunieron el requisito de tener grupo puntual 222 (D<sub>2</sub>) y únicamente el compuesto GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2</sup> [10] con la proximidad en los parámetros de red. De aquí que, el compuesto GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> luce como un serio candidato de un buen modelo isoestructural. El principal argumento que lo sustenta es que sólo existe la variación de un ion Gd por Eu y a la proximidad en el valor de sus radios iónicos Gd<sup>3+</sup> (0.938 Å) y Eu<sup>3+</sup> (0.947 Å) [11-12], ambos en coordinación seis. Son tan similares éstos valores que el cociente  $r_{\text{Gd}^{3+}}/r_{\text{Eu}^{3+}}$  da un 0.9905, es decir, menos de 1% de diferencia.

El compuesto GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tiene una celda ortorrómbica, parámetros de red:  $a = 4.735(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.839(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.500(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 501.09 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 4$ ; grupo espacial A222 (No. 21), con las siguientes extinciones sistemáticas observadas para las reflexiones de Bragg  $hkl: k+l$ ,  $OkI: k+l$ ,  $hOl: l$ ,  $hkO:k$  y  $OkO: k$ . Los parámetros de red de los dos compuestos se presentan en la tabla 4.1. Estos resultados, permiten establecer que el compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tiene una simetría compatible con la simetría ortorrómbica (grupo espacial A222, No.21).

**Tabla 4.1** Parámetros reticulares de los compuestos EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Grupo espacial A222 (No. 21).

Parámetros de red	EuMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	GdMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
$a$ (Å)	4.6(1)	4.735(1)
$b$ (Å)	8.5(2)	7.839(2)
$c$ (Å)	12.7(3)	13.500(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	495.6	501.09

Con lo anterior, se plantea que los compuestos son isoestructurales y que las posiciones atómicas del compuesto son muy cercanas a las de compuesto GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, es decir, el nuevo compuesto presenta una estructura Taviotítica. En la tabla 4.2 se presentan las probables posiciones atómicas del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<sup>2</sup> Base de datos ICSD, código 50696, publicado por Taviot-Gueho et. al. 1999.

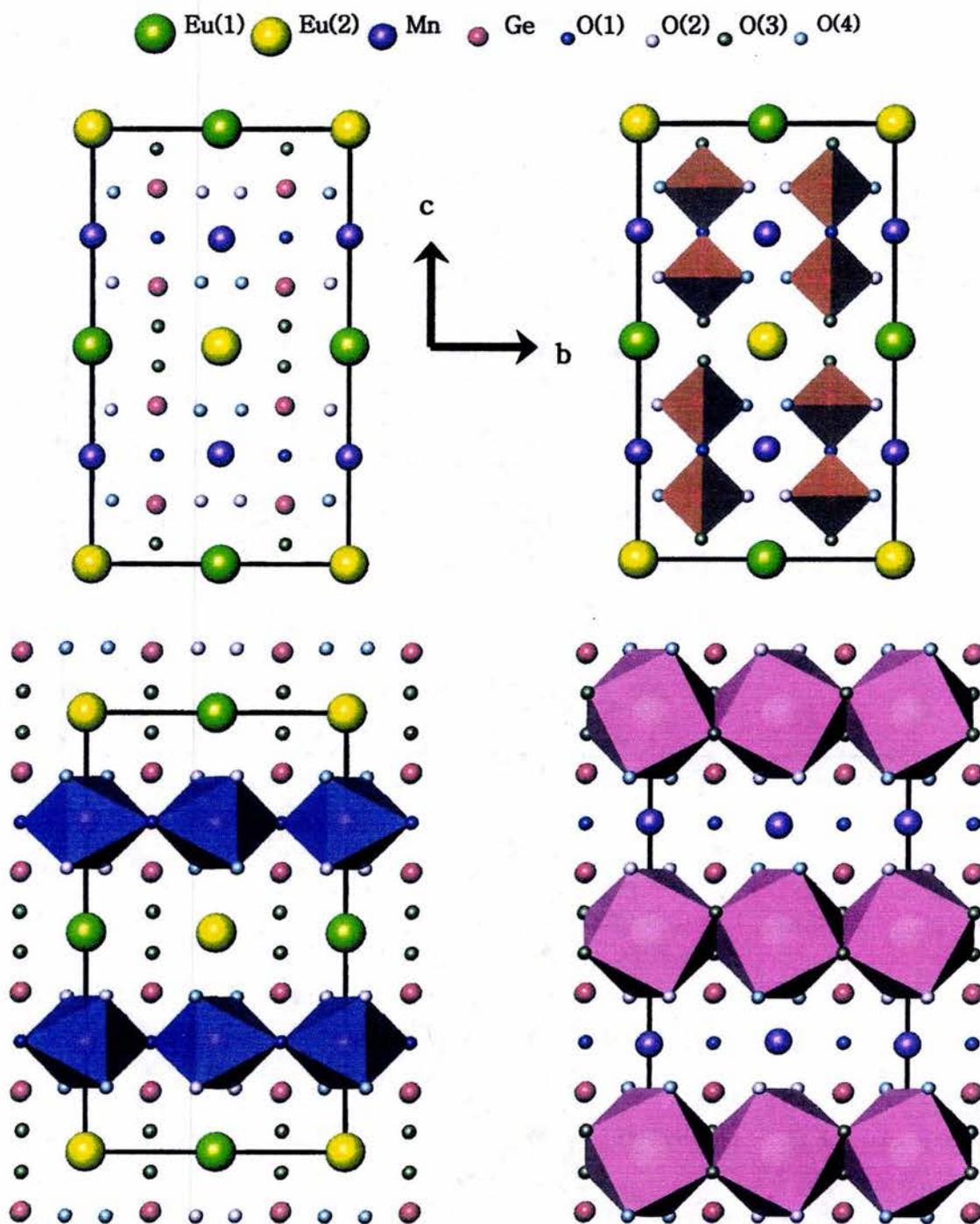
Tabla 4.2 Posiciones atómicas probables del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, así como, la multiplicidad y simetría del sitio de Wyckoff.

EuMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sitio	x/a	y/b	z/c	Factor de ocupación
Eu(1)	2a	0	0	0	0.25
Eu(2)	2b	0	0.5	0	0.25
Mn	4e	0	0	0.7536	0.5
Ge	8l	0.4814	-0.2488	-0.13708	1.0
O(1)	4k	-0.3151	0.25	0.25	0.5
O(2)	8l	0.238	-0.425	-0.1457	1.0
O(3)	8l	-0.2626	0.246	0.0462	1.0
O(4)	8l	0.244	0.080	0.1466	1.0

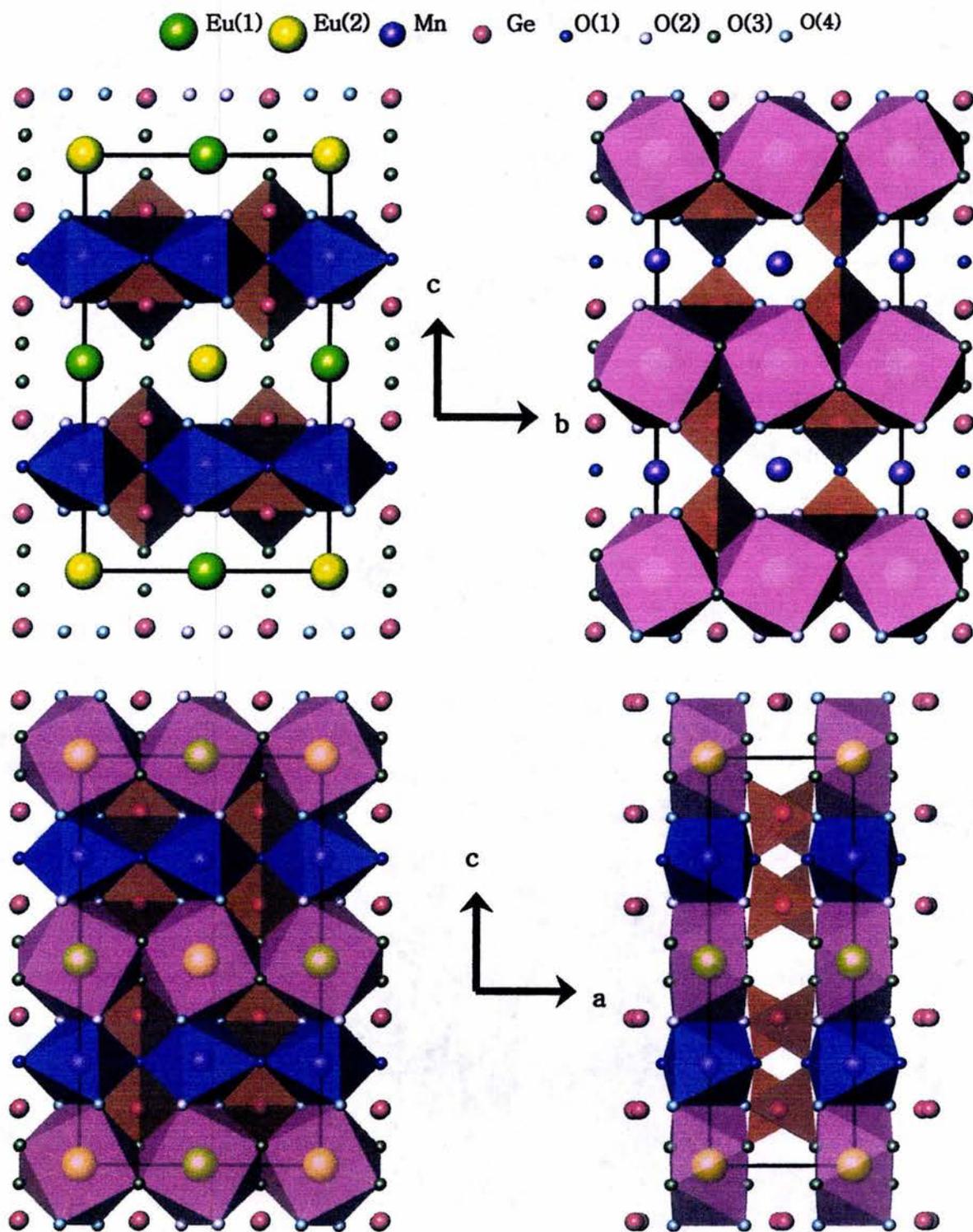
Multiplicidad	Wyckoff (letra)	Simetría del sitio	Coordenadas (0, 0, 0) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )
8	l	1	x, y, z; -x, -y, z; -x, y, -z; x, -y, -z
4	e	2	0, 0, z; 0, 0, -z
4	k	2	x, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; x, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
2	a	222	0, 0, 0
2	b	222	0, $\frac{1}{2}, 0$

Con base en los datos de la tabla 4.2, en la figura 4.9 se presenta la imagen de la posible estructura cristalina del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En la parte superior izquierda, se muestra una representación atómica del contenido de la celda unidad en el plano *bc*. En amarillo se exhibe el átomo Eu (etiquetado como Eu(1)), sitio 2a (según tabla 4.2); en verde el átomo de Eu (etiquetado como Eu(2)), sitio 2b; en morado el átomo de Mn, sitio 4e; en rojo el átomo de Ge, sitio 8l; en azul el átomo de O (etiquetado como O(1)), sitio 4k; en rosa el átomo de O (etiquetado como O(2)); en verde oscuro el átomo de O (etiquetado como O(3)); en azul cielo el átomo de O (etiquetado como O(4)), los últimos cuatro átomos ocupan un sitio 8l.

A diferencia con la thortveitita, donde se forman únicamente dos poliedros de coordinación (tetraedros y octaedros), en esta estructura (taviotita) se forman tres poliedros de coordinación: tetraedros con los átomos de germanio, figura 4.9, imagen superior derecha; octaedros con los átomos de manganeso, imagen inferior izquierda; antiprismas con los átomos de europio, imagen inferior derecha.



**Fig. 4.9** Imagen de la posible estructura cristalina del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: contenido de la celda unidad, imagen superior izquierda; formación de los diortogrupos Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, imagen superior derecha; formación de los octaedros (Mn)O<sub>6</sub>, imagen inferior izquierda; formación de los antiprismas (Eu)O<sub>8</sub>, imagen inferior derecha.



**Fig. 4.10** Formación de la estructura EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, imágenes superiores. Vista del plano *bc*, imagen inferior izquierda; vista del plano *ac*, imagen inferior derecha.

Siguiendo con la secuencia de formación de la estructura taviotítica, en la figura 4.10, imagen superior izquierda, se muestra la celda unidad con la unión de los tetraedros de germanio y los octaedros de manganeso; en la imagen superior izquierda, la celda unidad con la unión de los tetraedros con los antiprismas de germanio; finalmente, en las imágenes inferiores se presenta la estructura completa tanto a lo largo del plano *bc*, imagen inferior izquierda, como del plano *ac*, imagen inferior derecha.

Con base en los valores de los parámetros de red, el grupo puntual 222 ( $D_2$ ), la similitud en la estequiometría y la semejanza en los radios iónicos  $Gd^{3+}$  (0.938 Å) y  $Eu^{3+}$  (0.947 Å) se concluye que el nuevo compuesto  $EuMnGe_2O_7$  cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial A222 (No. 21), siendo isoestructural del compuesto taviotita.

### 4.3 $SmMn_2GeO_7$

#### 4.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Continuando con el mismo procedimiento que en el caso anterior, el estudio cristalográfico se inició con el análisis de la morfología de los cristales del nuevo compuesto  $SmMn_2GeO_7$ . En la figura 4.11 se muestra una imagen obtenida en MEB (JEOL JSM 5600LV) y donde se observan los microcristales perfectamente cristalinos formados en la pared del tubo de cuarzo.

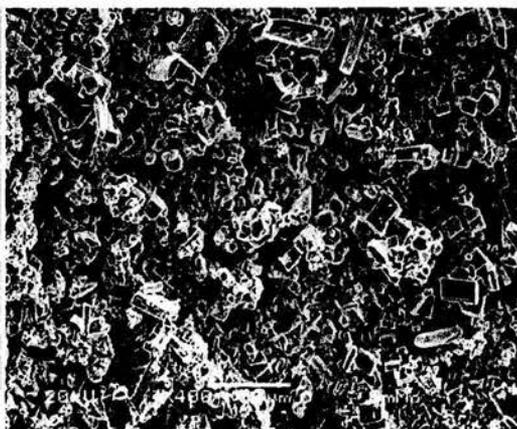


Fig. 4.11 Vista de los microcristales formados en la pared del tubo de cuarzo.  
JEOL JSM 5600LV

Al observar la morfología característica de los cristales del compuesto, encontramos que las “barras” son la morfología predominante en la zona homogénea de reacción. En la figura 4.12 se muestra la morfología de barras típica del compuesto.

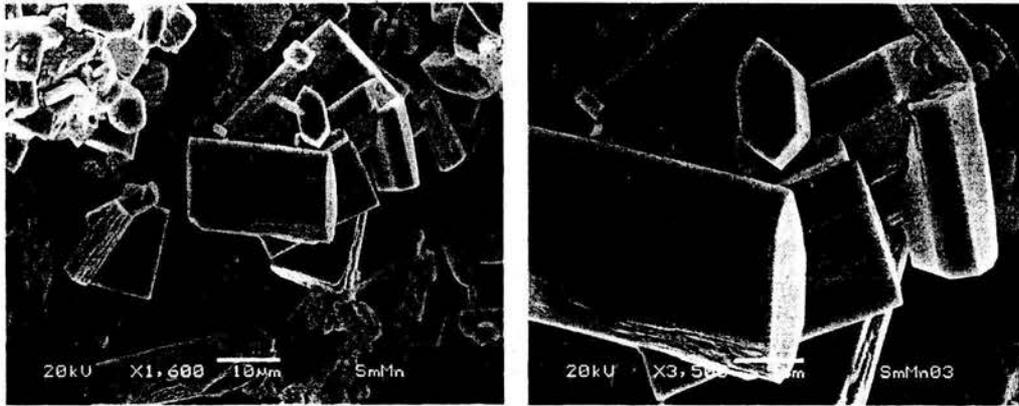


Fig. 4.12 Morfología de barras característico del sistema SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Una vez que se ha identificado la morfología de los cristales, el siguiente paso es proceder con el análisis de las caras siguiendo la metodología usada en mineralogía, el esquema completo se presenta en el anexo IV.1. El análisis inicia con la búsqueda de cuatro ejes de orden tres, al no encontrarlos en los cristales se busca algún eje de cualquier orden, en la figura 4.12 y 4.13 se puede ver la existencia de al menos ejes de orden 2. El siguiente paso es buscar algún eje de cualquier orden perpendicular a un eje de orden 2 y a un plano espejo. En nuestro caso si se cumple el punto anterior, imagen 4.13, por lo que los posibles grupos puntuales se reducen a cuatro:  $2/m2/m2/m$ ,  $4/m2/m2/m$ ,  $3/m2/m$  ( $-6m2$ ),  $6/m2/m2/m$ .

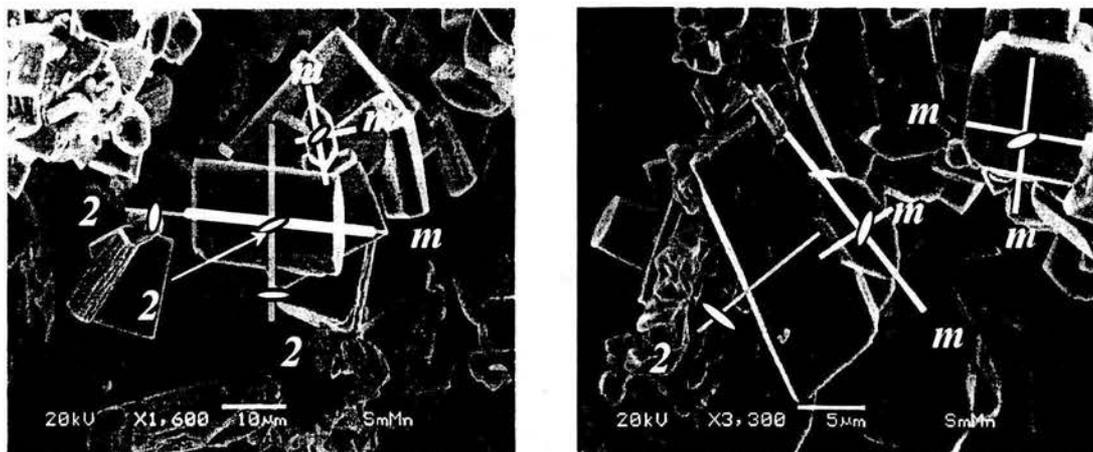
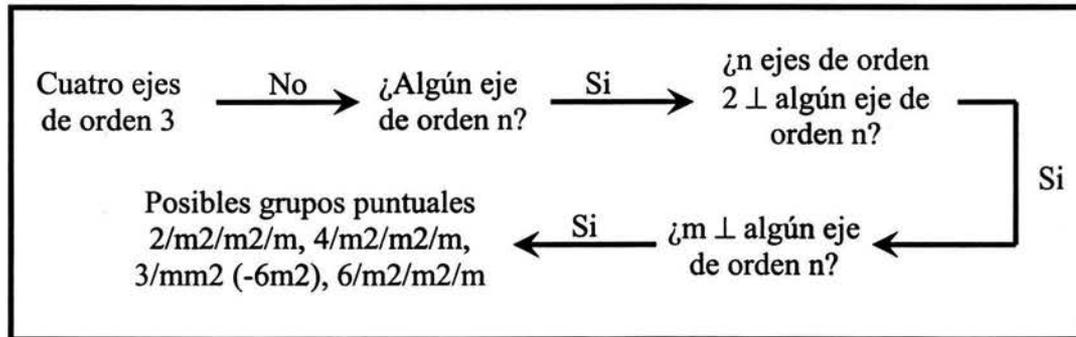


Fig. 4.13 Operaciones de simetría  $2$  y  $m$  sobre monocristales del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Con esta metodología, hemos reducido de los 32 grupos puntuales posibles a sólo 4. Dentro de estos, el  $2/m2/m2/m$  pertenece al sistema ortorrómbico; el  $4/m2/m2/m$  al sistema tetragonal; el  $3/mm2$  ( $-6m2$ ) al sistema trigonal y el  $6/m2/m2/m$  al sistema hexagonal. Observando la morfología de los cristales no es posible de ninguna manera encontrar un eje de orden 3, 4 o 6, lo único que es posible encontrar son ejes de orden 2, por tanto, se descarta que el compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> cristalice en el sistema tetragonal, trigonal y hexagonal, confirmándose así, que cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo puntual  $2/m2/m2/m$  ( $D_{2h}$ ). El grupo puntual  $2/m2/m2/m$  tiene tres ejes de orden dos perpendiculares entre sí, así como tres espejos paralelos a los tres ejes de orden dos pero perpendiculares entre sí. Este tipo de morfología es conocida como dipiramidal ortorrómbica [13-14].

De una forma esquemática en el siguiente diagrama se muestra el proceso en la determinación del grupo puntual.



Así, se determinó que el nuevo compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> cristaliza en el sistema ortorrómbico con un grupo puntual  $2/m2/m2/m$  en la notación internacional o  $D_{2h}$  en la notación de Schoenflies, reduciendo de los 230 grupos espaciales que se encuentran en la tabla internacional de cristalografía [8] a 28 grupos, que son los que contienen al grupo puntual  $2/m2/m2/m$ , dichos grupos espaciales (G.E.) se encuentran entre el número 47-74.

#### 4.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Estudiando la morfología de los cristales con MEB se determinó el grupo puntual. Ahora, analizando los patrones de difracción de electrones obtenidos en MET se determinarán los parámetros de red de la celda unidad.

En la figura 4.14, imagen izquierda, se expone un patrón de difracción de electrones del nuevo compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>, obtenida en un equipo JEOL

100C, en el plano  $a^*b^*$  en el espacio recíproco con un eje de zona [001]. En esta imagen, se observa claramente la gran simetría que presenta el compuesto EuMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>, así, la consideración que presenta una simetría ortorrómbica parece sensata. Después de una cuidadosa medición de este patrón se obtuvieron los parámetros reticulares  $a$  y  $b$ , donde  $a = 8.30(21)$  Å y  $b = 8.18(20)$  Å. La incertidumbre de los parámetros está dada por un  $\pm 2.5\%$  del valor total. En la figura 4.14, imagen derecha, se muestra el patrón indexado.

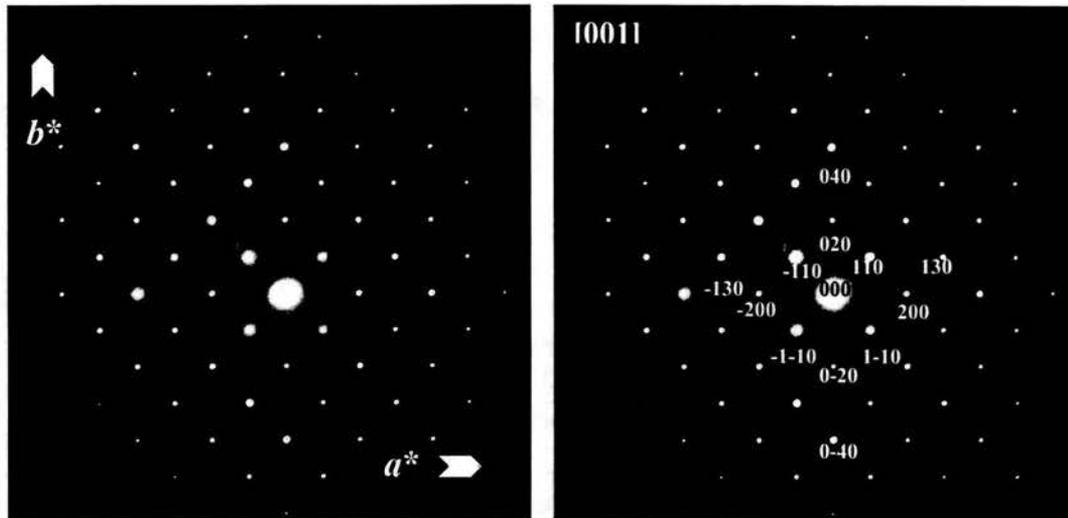


Fig. 4.14 Patrón de difracción de electrones en el plano  $a^*b^*$ , eje de zona [001].

Ya que se conoce  $a$  y  $b$  sólo resta conocer el valor de  $c$ . En la figura 4.15 se muestra el patrón de difracción de electrones en el plano  $a^*c^*$  con un eje de zona [010]. Realizando el calculo pertinente se encuentra que el tercer parámetro reticular  $c = 8.22(20)$  Å. En consecuencia, el volumen de la celda unidad es  $V = 558.09$  Å<sup>3</sup>.

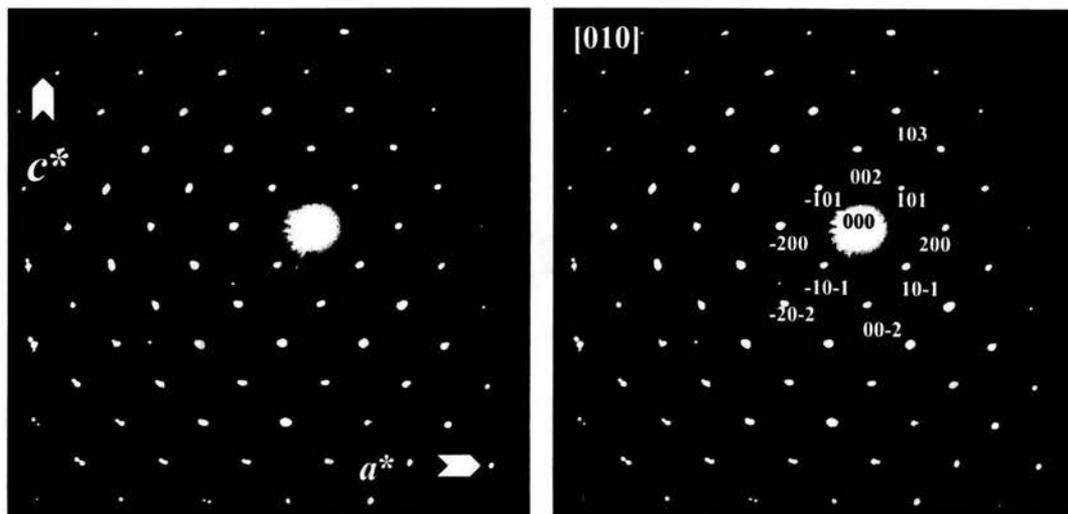
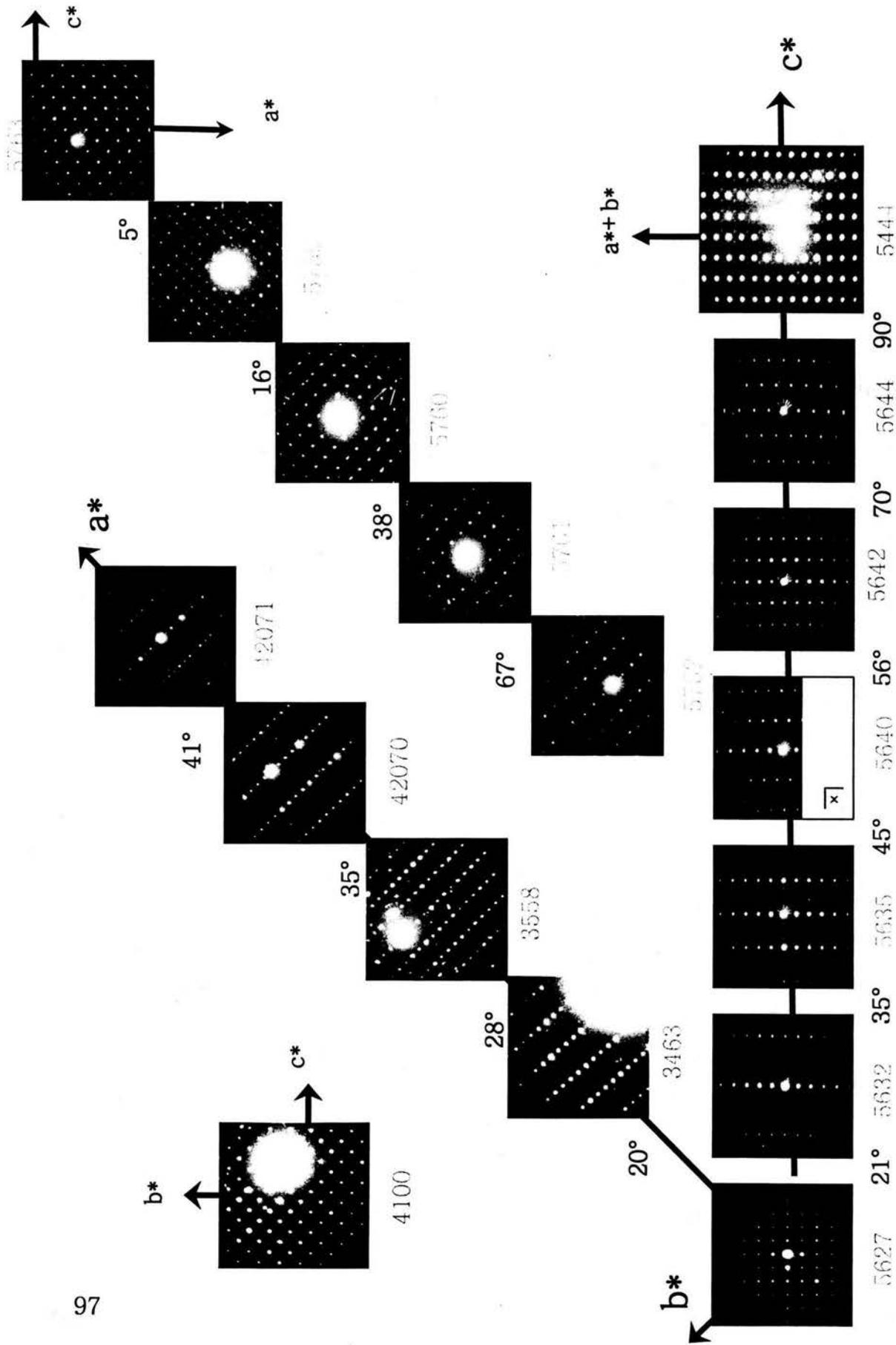


Fig. 4.15 Patrón de difracción de electrones en el plano  $a^*c^*$ , eje de zona [010].

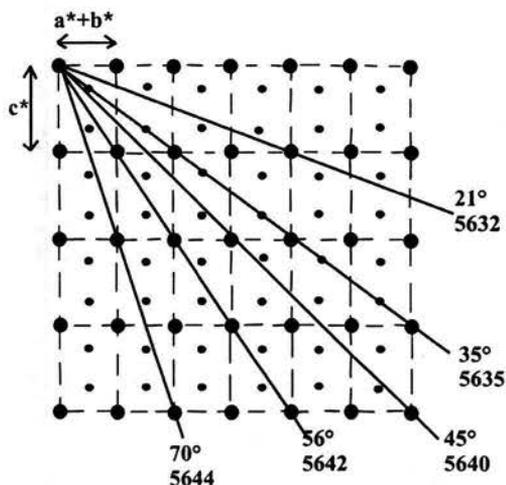


**Fig. 5.16** Obtención experimental del estereograma de difracción electrónica del nuevo compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>. Los números de la parte inferior de cada patrón son los de cada negativo correspondiente.

Por lo pronto, se ha determinado que el compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> cristaliza en el sistema ortorrómbico; grupo puntual 2/m2/m2/m ( $D_{2h}$ ); parámetros de red  $a = 8.30(21)$  Å,  $b = 8.18(20)$  Å,  $c = 8.22(20)$  Å y  $V = 558.09$  Å<sup>3</sup>. Con esta información, se buscó en la base de datos ICSD un compuesto isoestructural que pudiera servir de modelo estructural, desafortunadamente, la búsqueda fue infructuosa.

Al no contar con alguna referencia o punto de partida lo que se hizo fue realizar una reconstrucción en 3-D del espacio recíproco. Para ello, se tomaron una serie de patrones de difracción de electrones manteniendo un eje común. En la figura 4.16 se exhibe el estereograma de difracción electrónica del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Para tener una mejor idea y visualización de lo que está ocurriendo cuando se gira manteniendo un eje común, se construye una representación gráfica de las distancias entre las hileras de reflexiones. Para ello, se traza sobre el papel la hilera de reflexiones perpendiculares al eje sobre el que se ha girado. En la figura 4.17 se despliegan el esquema de una secuencia de rotación de un cristal del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>. De igual forma, se realizó una representación tridimensional del espacio recíproco que nos permite visualizar mejor las reflexiones y las extinciones sistemáticas, figura 4.18.



**Fig. 4.17** Esquema de una secuencia de rotación de un cristal del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Ahora lo que se debe intentar determinar si existe o no la presencia de extinciones sistemáticas. Recordando, sabemos que las extinciones se producen únicamente por tres condiciones: debido al tipo de celda; debido a planos de deslizamiento; y debido a ejes tornillo. Usando patrones de difracción de

electrones, lo primero que se buscará es alguna condición de extinción que permita dilucidar entre los diferentes tipos de celda cristalina.

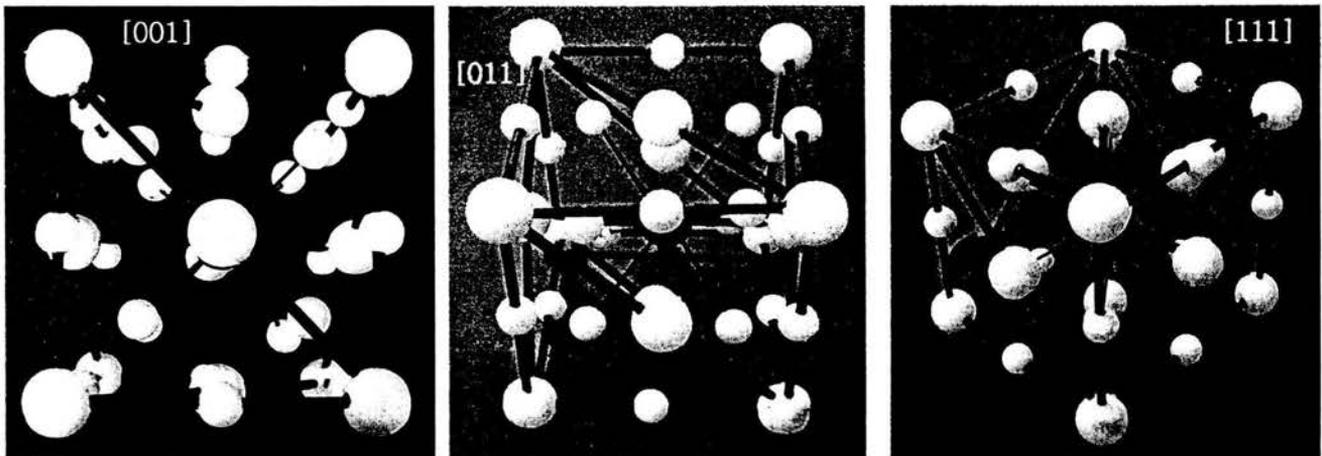


Fig. 4.18 Representación tridimensional del espacio recíproco a lo largo de los ejes de zona [001], [011] y [111].

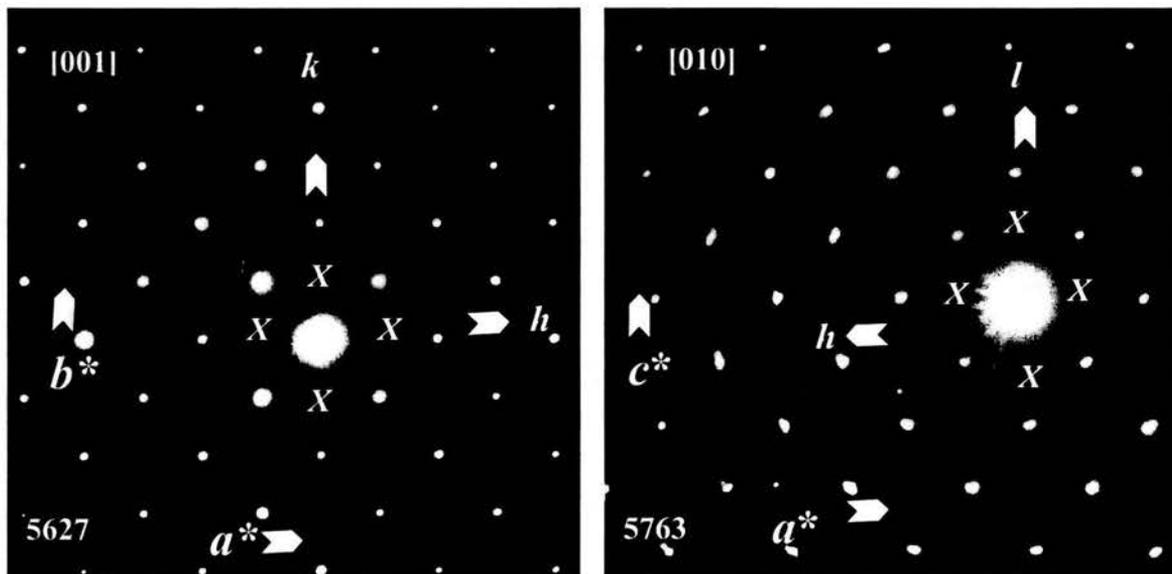


Fig. 4.19 Identificación de las extinciones sistemáticas en los patrones de difracción de electrones en los ejes principales [001], [010] y [100] del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

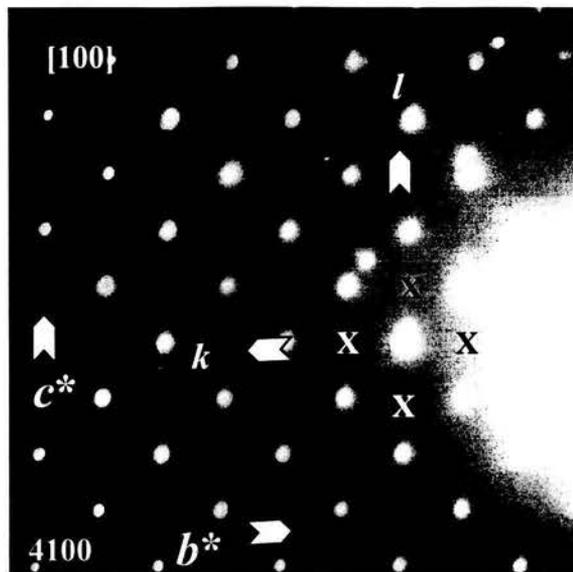


Fig. 4.19 Continuación.

En la figura 4.19 se muestran los patrones de difracción de electrones en los tres ejes de zona principales [001], [010] y [100]. Analizando los patrones uno por uno se tiene que: en el eje de zona [001], imagen superior izquierda, existe una condición de extinción  $hk0$ :  $h+k = 2n+1$ ; en el eje de zona [010], imagen superior derecha, existe una condición de extinción  $h0l$ :  $h+l = 2n+1$ ; en el eje de zona [100], imagen inferior, existe una condición de extinción  $0kl$ :  $k+l = 2n+1$ . Estas condiciones de extinción son características de una celda centrada en el cuerpo (I). Buscando en las tablas internacionales de cristalografía [8], los grupos espaciales que contienen la combinación de grupo puntual  $2/m2/m2/m$  y celda centrada en el cuerpo (I), encontramos solamente tres grupos espaciales:  $Imm2$  (44),  $Iba2$  (45) e  $Ima2$  (46), con lo que hemos reducido de los 230 posibles grupos espaciales a sólo tres. En la tabla 4.3 se muestran las condiciones de reflexión de los grupos espaciales 44-46.

Las condiciones de extinción del grupo espacial  $Imm2$  (44) son debidas únicamente al centrado de la celda, mientras que en los dos restantes hay extinciones debidas a planos de deslizamiento; uno ( $a$ ) en el grupo espacial  $Ima2$  (46) y dos ( $a$  y  $b$ ) en el grupo espacial  $Iba2$  (45).

Revisando exhaustivamente el estereograma del compuesto, figura 4.16, no se encontró algún indicio de la existencia de condiciones de extinción fuera de las debidas al tipo de celda (I). Como consecuencia se descartan los grupos espaciales  $Iba2$  (45) e  $Ima2$  (46). Determinándose que el nuevo compuesto  $SmMn_2GeO_7$  presenta un grupo espacial  $Imm2$  (44).

**Tabla 4.3** Condiciones de reflexión de los grupos espaciales (G.E.) Imm2 (44), Iba2 (45) e Ima2 (46).

G.E.	No.	hkl	OkI	hOl	hkO	hOO	OkO	OOI
Imm2	44	$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$
Iba2	45	$h+k+l$	$k, l$	$h, l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$
Ima2	46	$h+k+l$	$k+l$	$h, l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$

Una vez determinado el grupo espacial lo que resta, para determinar completamente la estructura cristalina, es obtener las posiciones atómicas de los iones. Aunque existen algunos trabajos como el de Zou *et al.*, 2003 y Thomas Weirich, 2004 [15-16] en donde se presenta la resolución de la estructura cristalina de un par de compuestos, AlFeCr y Ti<sub>11</sub>Se<sub>4</sub> respectivamente, utilizando única y exclusivamente microscopía electrónica, éste sigue siendo un campo en desarrollo y que actualmente se encuentra en debate entre la comunidad internacional de cristalógrafos. Por tanto, en un intento de discernir el arreglo atómico del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> se realizó un estudio de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

#### 4.3.3 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

La observación se llevó a cabo en dos microscopios electrónicos: JEOL 2010 FasTEM y JEOL 4000 EX. En la figura 4.21 se presentan dos imágenes de HRTEM de los planos (001) y (-110), imagen superior e inferior respectivamente. En ambas imágenes se puede ver la alta simetría del arreglo atómico y la homogeneidad del mismo ya que no se observa ningún defecto cristalino.

Haciendo uso del programa DigitalMicrograph [17] se obtuvo el perfil de intensidad a lo largo de las diferentes direcciones cristalográficas, lo que nos permitirá dilucidar y especular, a muy grandes rasgos, la posible distribución de los diferentes iones en la celda cristalina al comparar las intensidades, las distancias y la periodicidad.

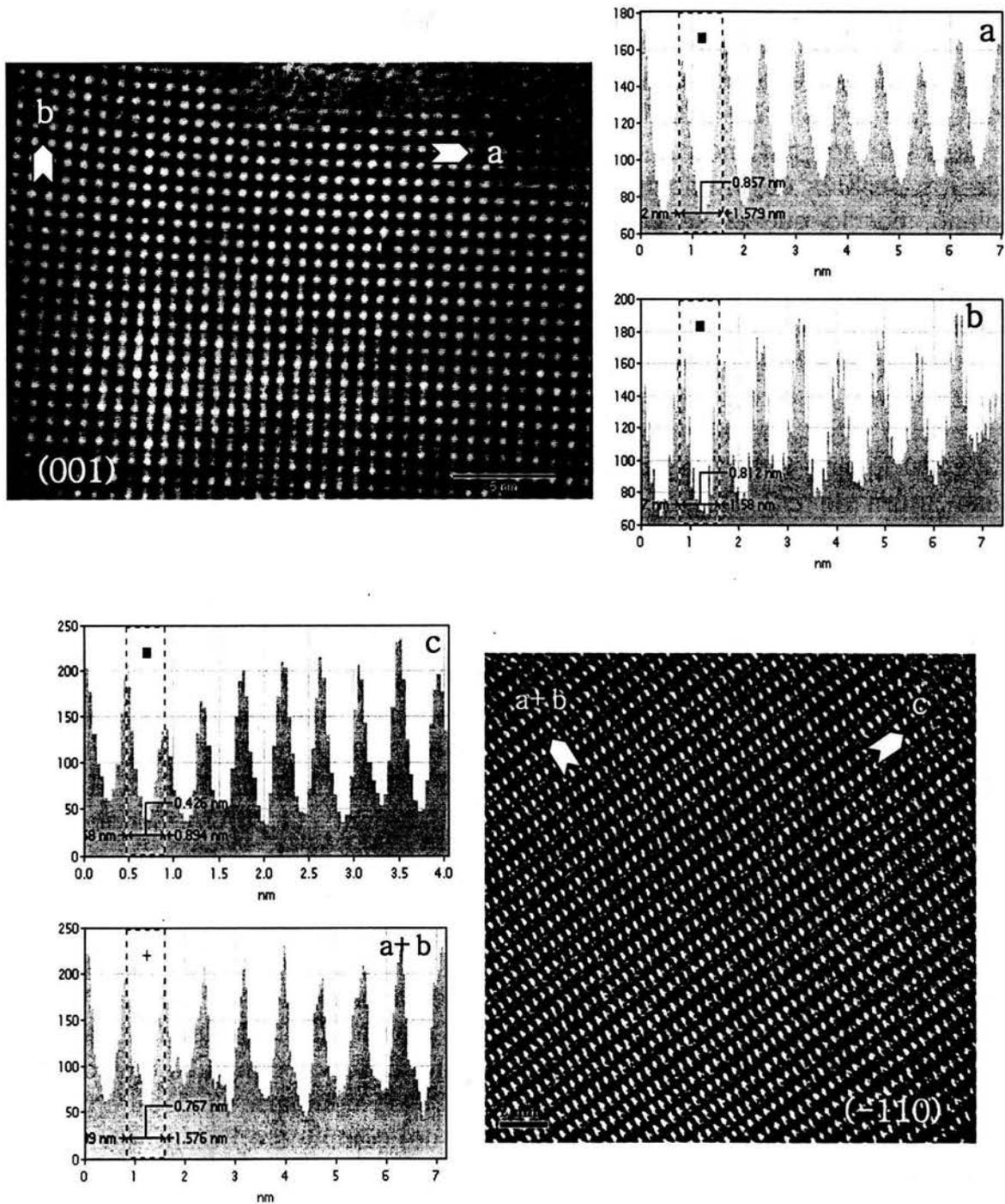


Fig. 4.20 Imágenes de HRTEM del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> sobre los planos (001) y (-110), imagen superior e inferior respectivamente. Así como, graficas de las distancias promedio entre los diferentes sitios cristalográficos en función de la variación de intensidad.

En la figura 4.20, imagen superior, se muestra una imagen de HRTEM en eje de zona (001). Puede observarse un arreglo periódico casi cuadrado, las distancias entre puntos en la dirección del eje *a* es 0.857nm (8.57Å) y en la dirección del eje *b* es 0.812nm (8.12Å), los cuales son muy aproximados a los valores de los parámetros de red encontrados anteriormente. La homogeneidad de los perfiles de intensidad sugiere la presencia de un solo tipo de ión en el plano, por lo que si se considera que en los vértices de la celda unidad se encuentra el ión más pesado, que en este caso es samario, se podría especular y decir que la imagen muestra el arreglo de sitios de samario en el plano  $a \wedge b$ . De la misma forma, en la figura inferior se observa una imagen del plano (-110), las distancias encontradas son 0.767nm (7.67Å) en la dirección  $a + b$  y 0.426nm (4.26Å) en la dirección *c*. Llama la atención el valor de la distancia en la dirección *c* ya que el valor encontrado durante la indexación fue de 0.822nm (8.22Å) lo que indica la posible existencia de otro sitio de samario ocupado a una altura de  $c/2$ . Respecto a la distancia de la dirección  $a + b$ , imagen 4.20 inferior, no encontramos indicios de que algún sitio esté ocupado por un ión diferente al de samario, no obstante, después de trabajar un poco la imagen en el microscopio encontramos intensidades diferentes a las de los posibles sitios de samario, figura 4.21. A una distancia de 0.769nm (7.69Å) tenemos las intensidades más grandes en esta dirección, lo que concuerda con lo encontrado anteriormente, sin embargo, en estas imágenes tenemos picos intermedios de menor intensidad a una distancia de 0.384nm (3.84Å) de las primeras y con una periodicidad de 0.769nm (7.69Å) entre ellas. Explorando la dirección *c* encontramos la misma periodicidad 0.426nm (4.26Å), aunque, si nos desplazamos  $\frac{1}{2}$  en la dirección  $a + b$  conservando la dirección *c*, a la cual denominaremos *c'* e indicamos con una flecha en la figura 4.19, la periodicidad cambia a 0.214nm (2.14Å) lo que vendría siendo un  $\frac{1}{4}$  de *c*. En la figura 4.22 se muestran otras imágenes de HRTEM con distancias y arreglos muy característicos de este compuesto. Con esta información, es muy aventurado decir qué ión ocupa dichos sitios. El único detalle que cabe mencionar es que el arreglo cristalino parece ser muy semejante al de los compuestos GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, más no igual. En la figura 4.23 se compara un detalle de la figura 4.21, imagen superior, con la celda unidad del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el plano (-110). Los puntos más intensos en la imagen, que nosotros supusimos eran debidos a sitios de samario, en la celda unidad son los sitios ocupados por el europio, lo que no es descabellado debido a la cercanía en los valores de radio iónico entre el samario y europio (1.079/1.066 respectivamente [11-12]). Ahora, la serie de puntos ubicados a  $\frac{1}{2}$  en la dirección  $a + b$  y que tienen una periodicidad de un  $\frac{1}{4}$  de *c* es muy semejante a la distribución de los manganos en la estructura del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Con lo anterior reforzamos la especulación de que el arreglo cristalino del compuesto de samario es muy semejante al de los compuestos de gadolinio y europio.

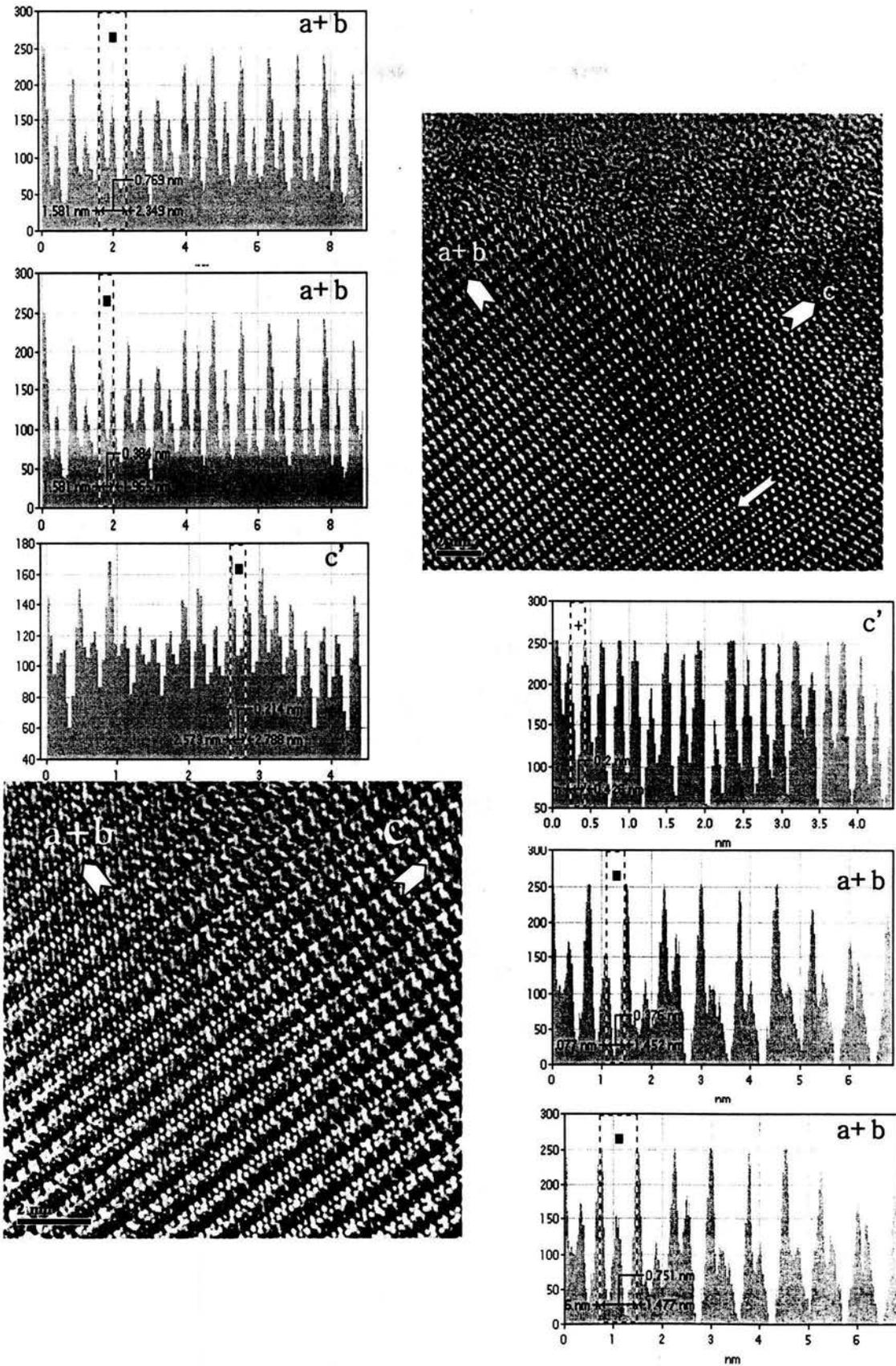


Fig. 4.21 Imágenes de HRTEM del planos (001) del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

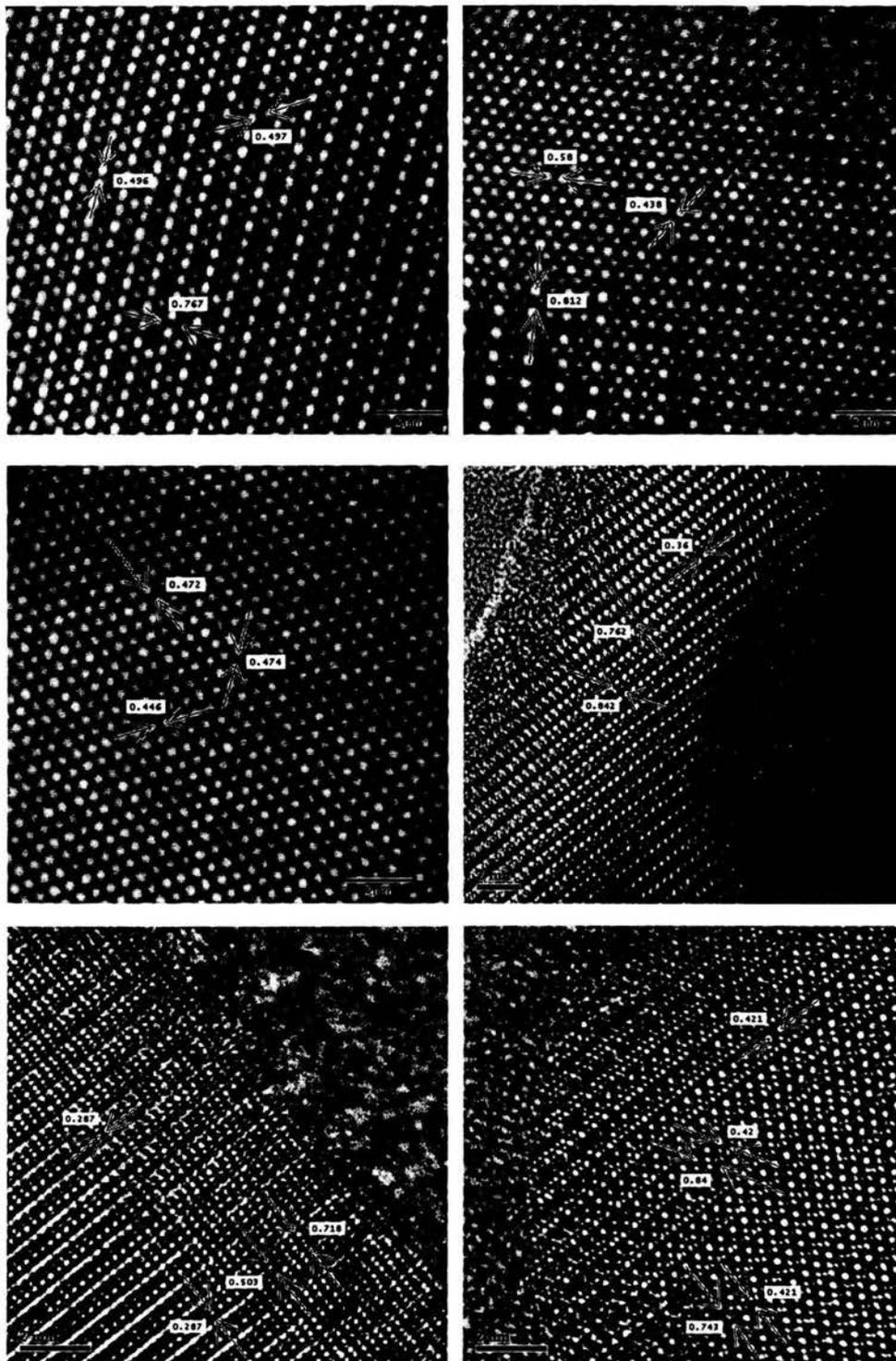


Fig. 4.22 Imágenes de HRTEM mostrando diferentes planos de la celda cristalina, así como sus distancias características del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

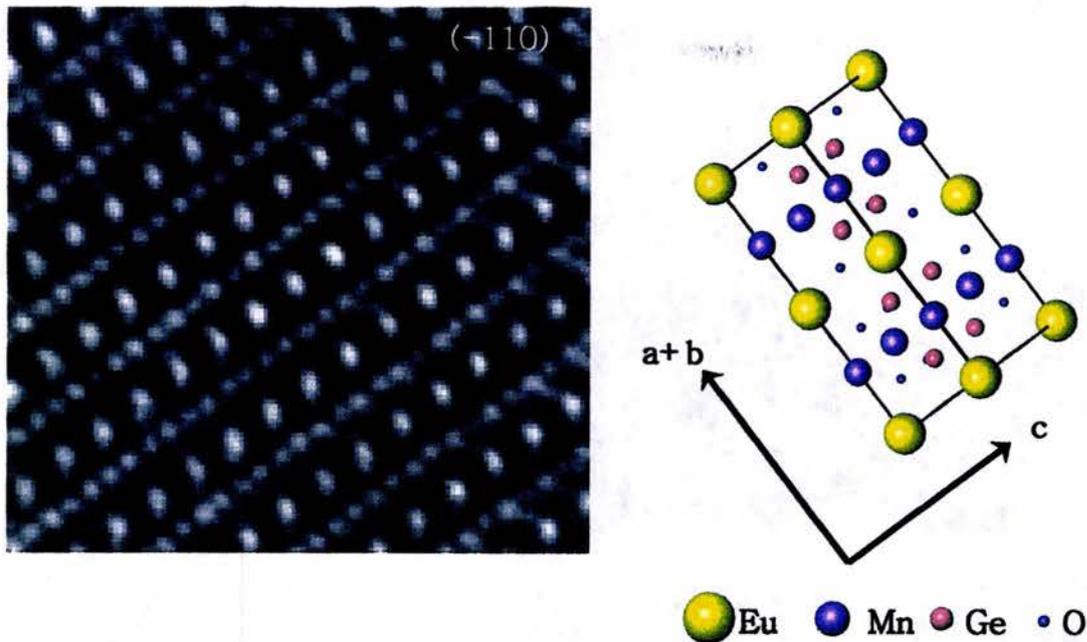


Fig. 4.23 Comparación entre una imagen HRTEM del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> y una celda unidad del compuesto EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en el plano (-110).

Otro punto a favor de la suposición de que existe una similitud entre los compuestos y en consecuencia que el compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> presenta un arreglo laminar se obtuvieron imágenes de contraste *z*, en las cuales se puede distinguir átomos pesados de los ligeros por cambios en el contraste observado en las imágenes como consecuencia directa de la densidad electrónica. En la figura 4.24 se presentan un par de imágenes de contraste *z* sobre el plano (-110). En ellas se ve una distribución laminar de los elementos, en las imágenes se alternan líneas claras, que suponemos son debidas a los sitios de samario ya que éste es el que tiene el número atómico (*z*) más grande, y líneas oscuras debidas a los demás átomos. La separación entre las líneas es de 0.776nm lo que también está en acuerdo con el valor de la distancia encontrada en las figuras 4.20 y 4.21.

Por último, al inicio de la discusión de las imágenes de HRTEM se mencionó lo homogéneo del arreglo cristalino y de la ausencia de defectos cristalinos, esto se puede ver claramente en las imágenes mostradas. En la figura 4.25 se muestra una falla de apilamiento, la cual fue el único defecto encontrado durante toda la observación y análisis de este material. Esto indica lo ventajoso que es sintetizar micro cristales usando una combinación del método del fundente y el horno reflectivo.

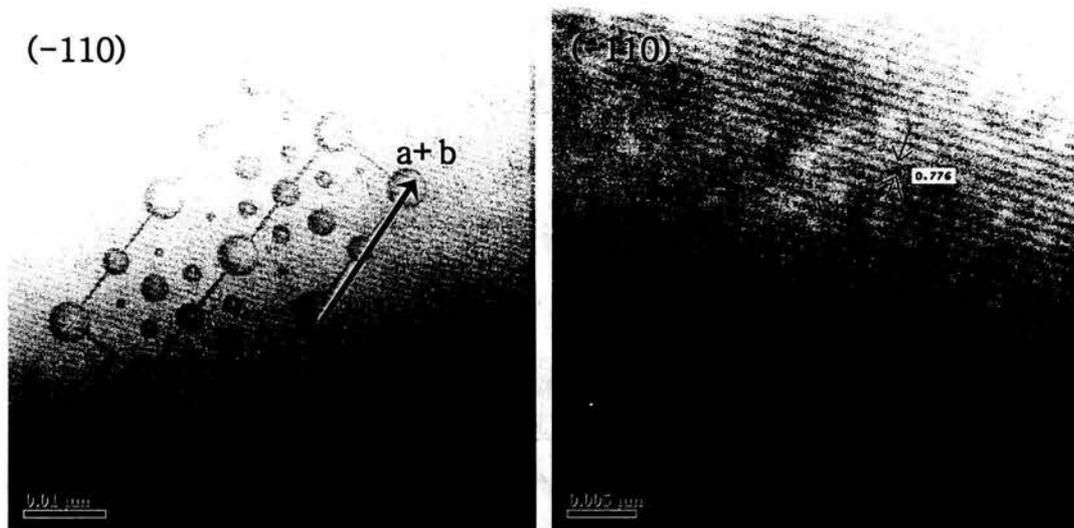


Fig. 4.24 Imágenes de contraste z del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>. Las cuales muestran un arreglo laminar y periódico a lo largo del plano (-110).

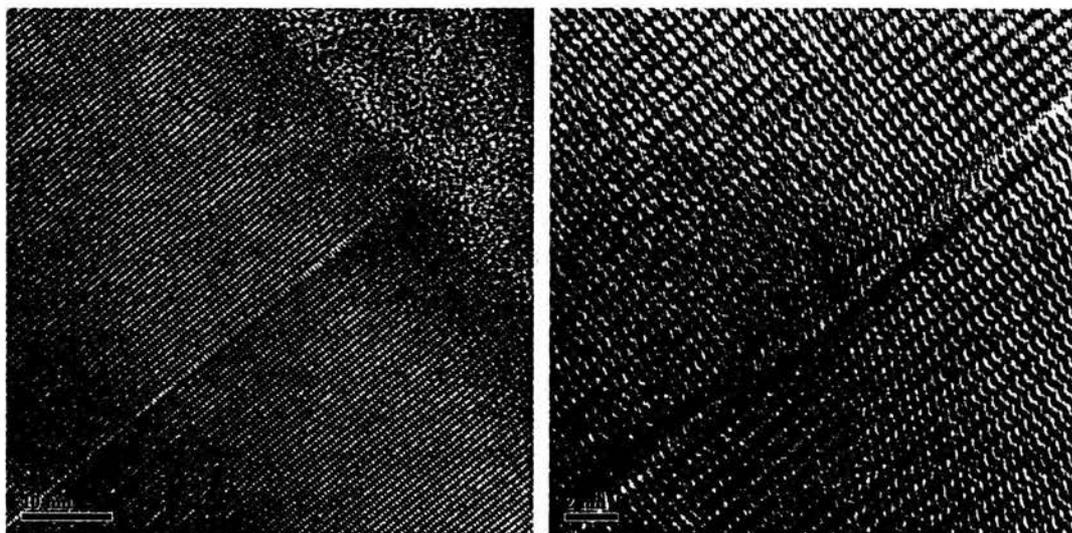


Fig. 4.25 Imágenes de una falla de apilamiento encontrada en uno de los cristales del compuesto SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Recapitulando, hasta antes del inicio de este trabajo habían sido reportados sólo ocho compuestos con manganeso con estequiometría similar a la thortveitita: Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>MnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnPbP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. De estos compuestos dos de ellos Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> presentan estructura thortveitítica. No obstante, sólo dos compuestos que incluyen al germanio presentan una estructura laminar CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub> y

GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. En este trabajo se sintetizaron dos nuevos compuestos EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>. El primero de ellos es isoestructural al compuesto GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y el segundo podría presentar una estructura laminar muy semejante a las primeras, aunque para confirmar se tendrán que realizar experimentos complementarios. Lo ideal es obtener un monocristal de por lo menos 80 μm para poder realizar mediciones de difracción de rayos X de monocristal y así resolver la estructura o, en su defecto, continuar por la tortuosa vía de la cristalografía electrónica. En la tabla 4.4 se resumen los resultados más relevantes.

**Tabla 4.4** Parámetros reticulares, grupo puntual (G.P.) y grupo espacial (G.E.) de los nuevos compuestos EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y SmMn<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub>.

Compuesto	a	b	c	Vol.	G.P. y $n_{\text{fórmula}}$	G. E.	#
EuMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.6(1)	8.5(2)	12.7(3)	495.6	222 (D <sub>2</sub> )	A222	21
SmMn <sub>2</sub> GeO <sub>7</sub>	8.30(21)	8.18(20)	8.22(20)	558.09	2/m2/m2/m (D <sub>2h</sub> )	Imm2	44

## Bibliografía

1. Palafox-Reyes J. J.: "Introducción a la cristalografía Geométrica" Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C.; México, D.F. (1998).
2. Rodríguez L. J.: "Fundamentos de Cristalografía" Secretaría general de los estados americanos, Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, Washington, D.C. (1986).
3. Vainshtein B. K.: "Modern Crystallography I, symmetry of crystals methods of structural crystallography" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1981).
4. Amoros J. L.: "El cristal" Atlas, Madrid (1990) p.p. 116.
5. Cornelius S., Hurlbut Jr.: "Manual de mineralogía de Dana" Reverte, Barcelona (1981) 88-91.
6. Bloss D. F.: "Crystallography and the crystal chemistry" Holt, Rinehart and Wiston, Inc., New York (1971) 111-112.
7. Klein C.: "Minerals and Rock, exercises in crystallography, mineralogy and hand specimen petrology" John Wiley & Sons, New York (1989) 20.
8. International tables for cristallography Vol. A. Editado por Theon Hahn; Kluwer academy publishers, Dordrecht/Boston/London (1989).
9. National institute of standards and technology gaithersburg: Inorganic crystal structure database ICSD release 2003/2. Fachinformationszentrum Karlsruhe.
10. Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. and Rouxel, J.: "Synthesis and structural characterization of two new rare-earth manganese germanates:  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ " (1999). Journal of Solid State Chemistry 143, 145-150.
11. Shannon, R. D.: "Revised effective radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" (1976). Acta Cryst. A32, 751-7672
12. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. (1992). "Fundamentals of crystallography"; IUCr, Oxford University Press, New York (1992), 420-421.
13. Bloss, D. F.: "Crystallography and the crystal chemistry" Holt, Rinehart and Wiston, Inc., New York (1971) 112-113.
14. <http://webmineral.com/crystal/Orthorhombic-Dipyramidal.shtml> (16 de marzo 2004).
15. Zou, X. D., Mo, Z. M., Hovmöller, S., Li, X. Z., Kuo, K. H.: "Three-dimensional reconstruction of the  $\alpha\text{-AlCrFe}$  phase by electron crystallography" Acta Cryst. (2003). A59, 526-539
16. Weirich, T. E.: "First-principles calculations as a tool for structure validation in electron crystallography" Acta Cryst. (2004). A60, 75-81.
17. DigitalMicrograph™ 3.7.0 for GMS 1.2 by the Gatan Software Team (1999). Gatan Inc. 5933 Colorado Lane Pleasanton, CA, USA, 94588-3334 (software@gatan.com).

## 5 Análisis Estructural

Una vez que se ha determinado la estructura cristalina de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$ , en este capítulo se realizará un análisis comparativo de los datos estructurales, haciendo una descripción de las diferencias en los grupos espaciales; cálculo de enlace-valencia (Bond-Valence); cálculo de la distorsión de los diferentes poliedros de coordinación así como otros cambios que dan lugar a transiciones de un grupo espacial a otro.

### 5.1 Compuestos con estructura tipo thortveitita y thortveititoides

Como se mencionó en los capítulos anteriores, hasta el momento sólo se han reportado 7 compuestos con estructura thortveitita. Dos de los cuales son germanatos ( $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) y cinco silicatos ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). En este trabajo se reportan tres nuevos compuestos con esta estructura ( $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ ).

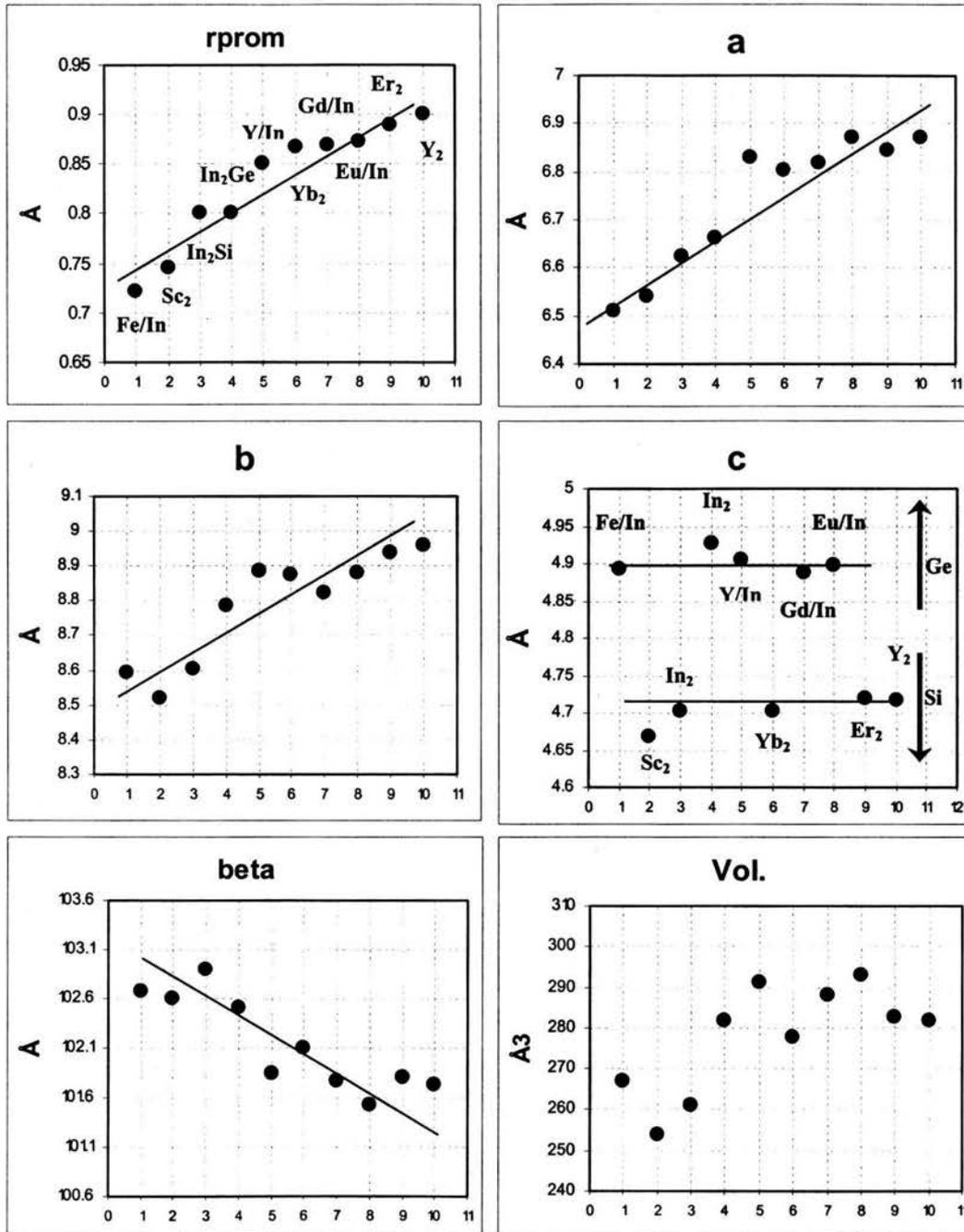
En la tabla 5.1 aparecen los valores de los radios iónicos [1-2] de los cationes trivalentes que ocupan el sitio octaédrico en la estructura, los hemos ordenado en forma ascendente, así como los parámetros de red de los silicatos y germanatos con estructura thortveitita.

Tabla 5.1 Radios iónicos y parámetros de red de los silicatos y germanatos con estructura thortveitita, grupo espacial  $C12/m1$  (No. 12).

#	Compuesto $\text{ABX}_2\text{O}_7$	R (Å)*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
1	$\text{FeInGe}_2\text{O}_7$	0.645/0.8	6.512	8.591	4.893	102.683	267.12
2	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.745	6.542	8.519	4.669	102.6	254.3
3	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.8	6.623	8.601	4.702	102.9	261.2
4	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	0.8	6.661	8.788	4.928	102.5	281.7
5	♣ $\text{YInGe}_2\text{O}_7$	0.9/0.8	6.8286	8.8836	4.9045	101.834	291.195
6	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.868	6.802	8.875	4.703	102.1	277.6
7	♣ $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$	0.938/0.8	6.8163	8.8235	4.8882	101.763	287.82
8	♣ $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$	0.947/0.8	6.8713	8.8805	4.8976	101.525	292.83
9	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.89	6.843	8.939	4.72	101.8	282.6
10	$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.9	6.8691	8.96	4.7168	101.73	281.6

♣ Compuestos sintetizados en este trabajo. El orden (#) corresponde al eje inferior de las gráficas.

\*Radio iónico del átomo A en los sitios octaédricos (A=B). Si A y B comparten los sitios octaédricos, en la tercera columna se dan los valores de sus radios iónicos en el orden  $r_A/r_B$ .



**Fig. 5.1** Variación de los parámetros de red de los diferentes compuestos thortveiticos (Si y Ge) en función de los radios iónicos de los diferentes cationes trivalentes involucrados. El eje horizontal corresponde a los números asignados para cada compuesto en la primera columna de la tabla 5.1.

En la figura 5.1 se puede ver la variación de los parámetros de red, conforme va incrementándose el radio iónico del catión trivalente que ocupa el sitio octaédrico en la estructura thortveitica. Al incrementar el radio iónico del catión o del promedio de los cationes (A/In), gráfica superior izquierda (tabla

5.1), se incrementa el valor de los parámetros de red  $a$  y  $b$ , al mismo tiempo existe una disminución en el ángulo  $\beta$ . Esto esta de acuerdo con el carácter laminar de las estructuras, que son capas apiladas en dirección del eje  $c$  y con cierto efecto de cizallamiento que se puede ver en el ángulo  $\beta$ . En relación al parámetro de red  $c$  sucede un fenómeno interesante, sus valores se localizan en dos regiones que están claramente identificadas como la región de los silicatos y la región de los germanatos. Este comportamiento es también efecto del carácter laminar de la estructura, ya que el espesor de la capa formada por los diortogrupos  $(Si_2O_7)^{6-}$  y  $(Ge_2O_7)^{6-}$  dependen del tamaño de los poliedros de coordinación del Si/Ge. Debido a que los valores promedio de los enlaces Si-O y Ge-O son 1.624 Å y 1.748 Å respectivamente [3], los poliedros de coordinación del silicio son más compactos que los de germanio y, por lo tanto, el valor del parámetro  $c$  en los compuestos con silicio es menor que el de los compuestos con germanio, claramente identificados en la gráfica. Analizando las regiones por separado, el valor de  $c$  entre los silicatos prácticamente no varía, el mismo comportamiento se observa en los dos casos. Respecto al volumen de la celda unidad, la tendencia es de un incremento no lineal al aumentar el radio iónico del catión o del promedio de los cationes (A/In).

Respecto a los compuestos con estructura thortveititoide, en la literatura se encontraron tres compuestos con grupo espacial C121 (No.5), dos silicatos ( $CaZrSi_2O_7$  e  $Yb_2Si_2O_7$ ) y un arsenato ( $LiFeAs_2O_7$ ); así como, 16 compuestos con grupo espacial C12/c1 (No. 15), entre los cuales no hay ningún silicato de la forma  $A_2Si_2O_7$  y sólo hay un germanato ( $Al_2Ge_2O_7$ ). En este trabajo se reportan tres compuestos nuevos con esta estructura ( $HoInGe_2O_7$ ,  $DyInGe_2O_7$  y  $TbInGe_2O_7$ ). En la tabla 5.2 se presentan los valores de los radios iónicos en forma ascendente y los parámetros de red de los silicatos y germanatos con estructura thortveititoide.

Tabla 5.2 Radios iónicos y parámetros de red de los silicatos y germanatos con estructura thortveititoide, grupos espaciales C121 (No. 5) y C12/c1 (No. 15).

#	Compuesto ABX <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	R (Å)*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$\beta$ (°)	S.G.
11	CaZrSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.0/0.59	6.852	8.659	4.684	101.7	272.3	C121
12	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.868	6.802	8.875	4.703	102.1	277.6	C121
13	◆ HoInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.901/0.8	6.8348	8.8863	9.8177	101.789	583.71	C12/c1
14	◆ DyInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.912/0.8	6.8481	8.8654	9.8117	101.711	584.15	C12/c1
15	◆ TbInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.923/0.8	6.8818	8.8774	9.7892	101.401	586.25	C12/c1
16	Al <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.535	7.132	7.741	9.702	110.6	501.3	C12/c1

◆ Compuestos sintetizados en este trabajo. El orden (#) corresponde al eje inferior de las gráficas.

\*Radio iónico del átomo A en los sitios octaédricos (A=B). Si A y B comparten los sitios octaédricos, en la tercera columna se dan los valores de sus radios iónicos en el orden  $r_A/r_B$ .

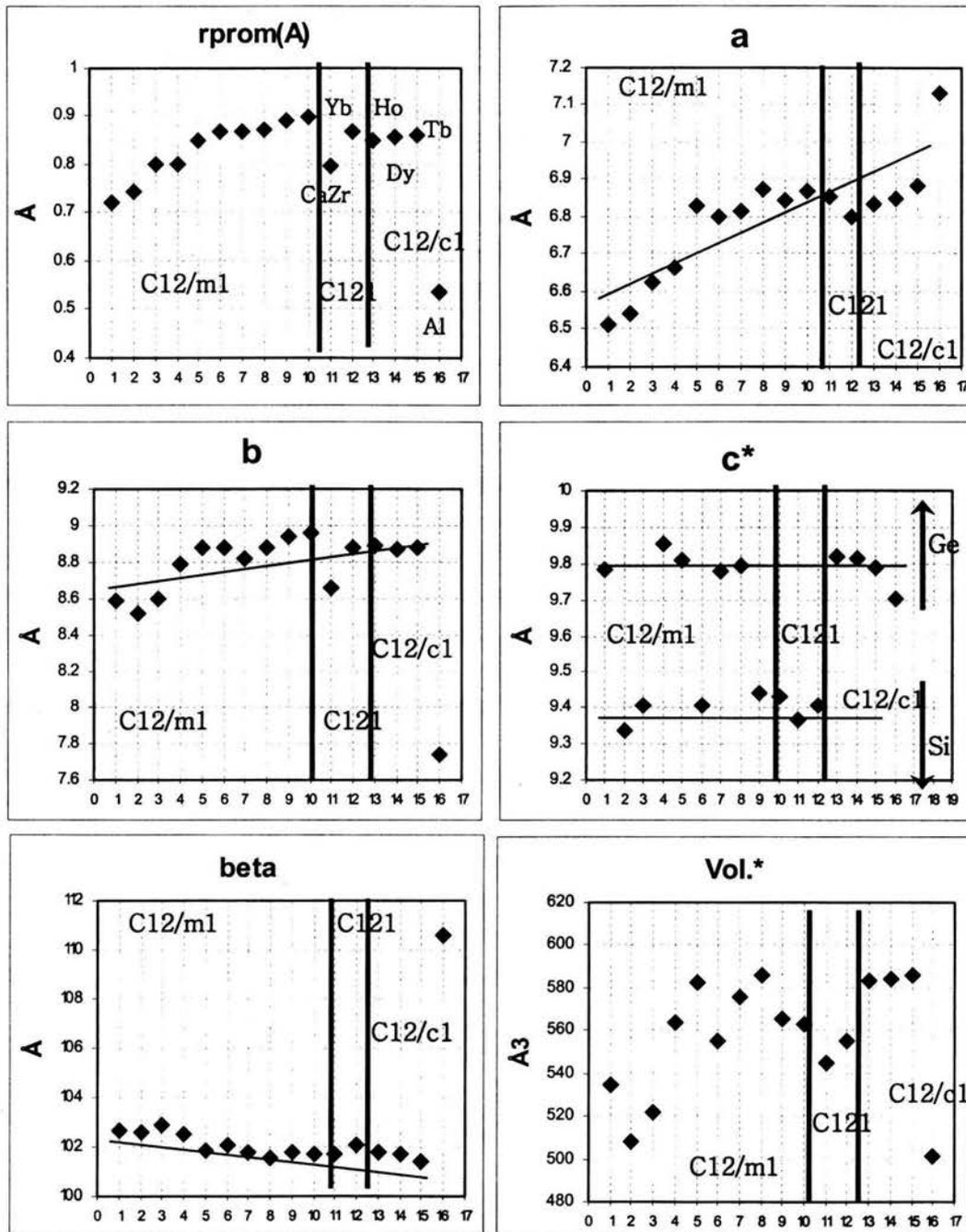


Fig. 5.2 Comparación de la variación de los parámetros de red de los diferentes compuestos thortveititicos y thortveititoides (Si y Ge) en función a los radios iónicos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Se dobló el valor del parámetro *c* y del volumen (Vol.) en los compuestos con grupo espacial C2/m - C2 para poder compararlos con los valores de los compuestos con grupo espacial C2/c, etiquetándolos como *c\** y Vol.\*. El eje horizontal corresponde a los números asignados en la primera columna de las tablas 5.1 y 5.2.

En la figura 5.2 se comparan los valores de los parámetros de red de los compuestos thortveititicos (el orden de los compuestos y de los valores es el mismo al de la figura 5.1 para facilitar el análisis y la comparación) y thortveititoides. De estos últimos, primero se presentan a los dos compuestos con grupo espacial C121 (No. 5) y después los cuatro compuestos con grupo espacial C12/c1 (No. 15).

Como lo muestra la figura 5.2, el valor de los parámetros de red de los compuestos thortveititoides es muy semejante al de los compuestos thortveititicos. Los valores de los parámetros de red son tan parecidos y siguen la misma tendencia que se podría decir que todos los compuestos tienen la misma estructura. El único compuesto que tiene parámetros de red marcadamente diferentes es el  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (C12/c1 No.15, [4]), esta diferencia se debe a la coordinación del catión trivalente. Mientras que en los demás compuestos el catión trivalente tiene una coordinación octaédrica ( $\text{AO}_6$ ) el  $\text{Al}^{3+}$  presenta una coordinación bipiramidal ( $\text{AlO}_5$ ). Esto da un indicio de que la diferencia entre la estructura thortveitita y las thortveititoides está en la formación de los diferentes poliedros de coordinación y en la distorsión de los mismos.

## 5.2 Estructuras thortveitita y thortveititoides

Para tener una mejor visualización de las estructuras se describirá con detalle la estructura thortveitita y los cambios que sufre ésta para llegar a las estructuras thortveititoides.

Si imaginamos los átomos de oxígeno como esferas duras y ordenadas en una capa, figura 5.3 izquierda, y añadimos una segunda capa de átomos de oxígeno cuyos centros coinciden con la mitad de los huecos de la primera, figura derecha, se generan huecos que pueden ser ocupados por algún átomo dando lugar a sitios octaédricos (Fig. 5.4).

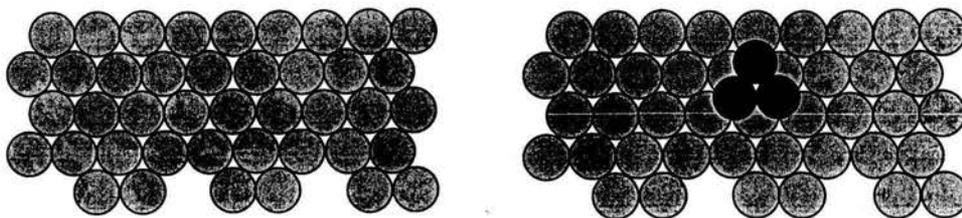
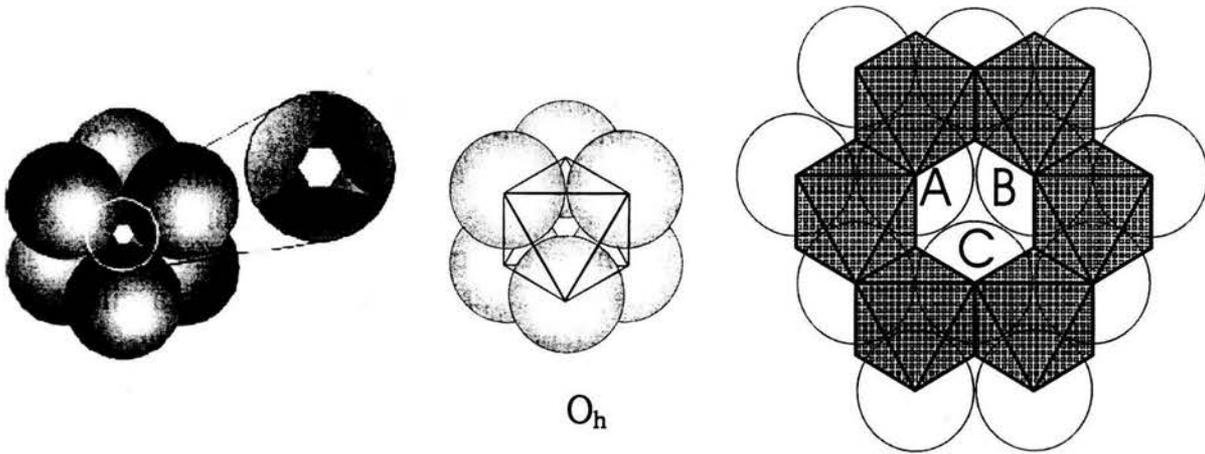


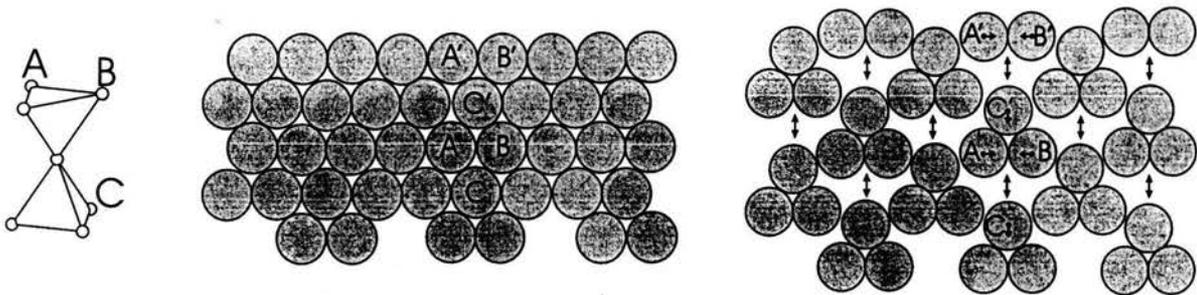
Fig. 5.3 Arreglo de átomos de oxígeno consideradas como esferas duras ordenadas en una capa y dos capas.

En el caso de la thortveitita, los sitios octaédricos son ocupados por cationes divalentes y trivalentes formando octaedros. Si tomamos seis octaedros y los unimos por las aristas se genera el característico arreglo de anillos hexagonales de la thortveitita, figura 5.4.



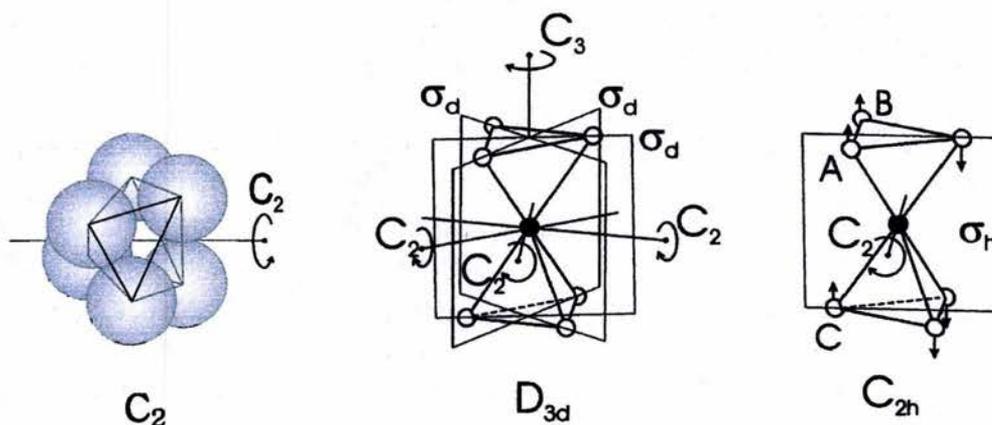
**Fig. 5.4** Sitios octaédricos formados por la superposición de dos capas de oxígeno, imagen izquierda. Octaedro, poliedro de coordinación, imagen central. Anillo hexagonal formado por seis octaedros compartiendo las aristas.

Otra de las características de la estructura thortveititica son los diortogrupos  $X_2O_7$  presentes en la estructura ( $X = Si, Ge, Ti, P, V, As$ ). La forma como se acoplan los diortogrupos a los planos de octaedros es que un tetraedro comparta dos átomos de oxígeno (etiquetados como A y B) y el otro comparta uno (etiquetado como C) con el plano inferior y viceversa con el plano superior, figuras 5.4 y 5.5. Al incorporar los diortogrupos en el arreglo de octaedros y debido a la rigidez de los mismos (característica de los enlaces covalentes que forma) los planos de oxígenos sufren un desplazamiento, figura 5.5.

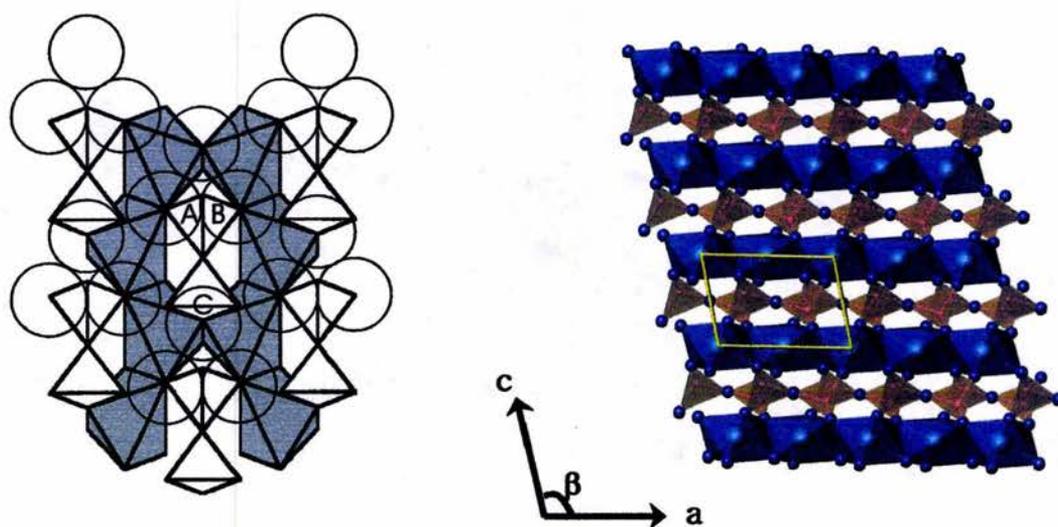


**Fig. 5.5** Diortogrupo  $X_2O_7$ , imagen izquierda. Plano de oxígenos antes y después de la incorporación de los diortogrupos.

El desplazamiento de los átomos en la capa de oxígenos debido a los esfuerzos producidos por la incorporación de los diortogrupos provocan una distorsión en los octaedros, que pasan de una simetría ideal  $O_h$ , figura 5.4, a una  $C_2$ , figura 5.6. De forma similar, los diortogrupos, que de manera idealizada tienen una simetría puntual  $D_{3d}$ , también sufren una distorsión cambiando su simetría a una descrita por el grupo puntual  $C_{2h}$ , figura 5.6.



**Fig. 5.6** Grupo puntual  $C_2$  que representa la simetría de los sitios octaédricos en la estructura de la thortveitita, grupo puntual  $D_{3d}$  que representa la simetría de los diortogrupos ideales y  $C_{2h}$  la simetría de los diortogrupos en la estructura thortveitita.



**Fig. 5.7** Arreglo hexagonal de octaedros después de la distorsión producida por la incorporación de los diortogrupos sobre el plano  $ab$ , imagen izquierda. Vista general de la thortveitita sobre el plano  $ac$ .

La distorsión de los octaedros es debida a la incorporación de los diortogrupos y la distorsión de estos es consecuencia de la tendencia a un arreglo compacto de la capa inferior de oxígenos con la superior. Esto hace que la simetría de translación a lo largo de la dirección en la cual los planos de oxígeno están apilados no sea perpendicular entre ellos produciendo un ángulo de desfase a lo largo de la dirección  $c$ . En otras palabras, la baja simetría de la thortveitita es consecuencia de la distorsión causada por la incorporación de los diortogrupos  $X_2O_7$ . En la figura 5.7 se presenta un arreglo hexagonal de octaedros después de la distorsión producida por la incorporación de los diortogrupos, así como, una vista general del apilamiento a lo largo del eje  $c$ .

Como se señaló en el capítulo III, el cambio en el grupo espacial  $C12/m1 \rightarrow C121-C12/c1$  se puede deber a la variación del ángulo entre los dos tetraedros que forman los diortogrupos en combinación con una mayor distorsión de los poliedros de coordinación. En la estructura thortveititica el eje de orden 2 y el plano espejo convergen en el diortogrupo (Fig. 3.12). Si distorsionamos el diortogrupo un poco de manera que se pierda el plano espejo y la simetría puntual cambia de  $C_{2h} \rightarrow C_2$ , y a su vez el grupo espacial cambia de  $C12/m1 \rightarrow C121$ . Si la distorsión del diortogrupo es considerable, se produce una desestabilización de la estructura por la generación de un dipolo, para compensar esto, debe de existir un dipolo de la misma magnitud pero en sentido contrario obligando a la celda unidad a doblarse en la dirección  $c$ . Este desdoblamiento da lugar a la aparición del plano de deslizamiento y con ello un cambio de grupo espacial  $C12/m1 \rightarrow C12/c1$ . En la figura 5.8 se esquematiza lo anterior.

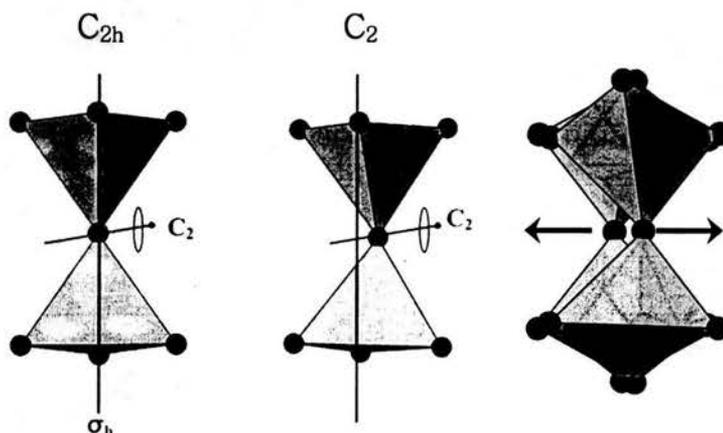


Fig. 5.8 Comparación entre los grupos puntuales  $C_{2h}$  y  $C_2$  que representa la simetría de los diortogrupos en el grupo espacial  $C12/m1$  y  $C12/c1$  respectivamente. Diortogrupos contiguos distorsionados en sentido contrario generando el plano de deslizamiento a lo largo de  $c$ .

De lo anterior podemos decir que las estructuras thortveitica y thortvetitoide son muy similares y sólo cambios sutiles como el ángulo del diortogrupo y, posiblemente, la distorsión de los poliedros de coordinación hacen la diferencia. En la siguiente sección se explora el comportamiento de los poliedros de coordinación y entender el papel que juegan estos en los cambios de simetría.

### 5.3 Poliedros de coordinación

De acuerdo con los valores de los radios iónicos reportados por Shannon [1] se obtuvo el cociente entre el radio iónico del catión y del anión ( $r_c / r_a$ ), tabla 5.3. Los valores  $r_c / r_a$  encontrados indican que todos, excepto Al y Ca, caen en la región de estabilidad de la coordinación octaédrica propuesta por Pauling [5]. Según Pauling esta región se encuentra entre los valores 0.41-0.73.

**Tabla 5.3** Relación de radios iónicos de los diferentes cationes trivalentes ocupando los sitios octaédricos en la estructura thortveitita y thortvetitoide entre el radio del oxígeno ( $r_c / r_a$ ). Así como los casos especiales  $Zr^{4+}$  y  $Ca^{2+}$ .

Tomando  $r_{O^{2-}} = 1.35 = r_a$ .

Catión	$r_c$	$r_c / r_a$	Catión	$r_c$	$r_c / r_a$
Al	0.535	0.396	Ho	0.901	0.667
Fe	0.645	0.478	Dy	0.912	0.676
Sc	0.745	0.552	Tb	0.923	0.684
In	0.8	0.593	Gd	0.938	0.695
Yb	0.868	0.643	Eu	0.947	0.701
Er	0.89	0.659	$Zr^{4+}$	0.72	0.533
Y	0.9	0.667	$Ca^{2+}$	1	0.741

Para el caso del  $Al^{3+}$ , como se mencionó anteriormente, es un caso muy singular ya que el catión presenta coordinación cinco (bipiramide trigonal  $AlO_5$ ) lo que queda de manifiesto con este cálculo. Por otro lado, el valor del cociente del catión  $Ca^{2+}$  está ligeramente por arriba del límite lo que en teoría indicaría que el catión no estaría en coordinación octaédrica sino en coordinación cúbica, no obstante, el catión presenta coordinación octaédrica. Hay dos argumentos que sustentan dicha coordinación. El primero es que en el grupo espacial C121, que es donde cristaliza el compuesto  $CaZrSi_2O_7$ , existen dos sitios cristalográficos independientes para formar el anillo hexagonal de octaedros, cediendo con esto un mayor grado de libertad al permitir el arreglo alternado de octaedros de

debido a un efecto de compensación de esfuerzos entre dos o más cationes introducidos en un sitio es posible incrementar el rango límite de estabilidad de los poliedros de coordinación.

Un caso particular donde se muestra el efecto del ángulo de unión del diortogrupo sobre la coordinación de los poliedros y su consecuencia en la simetría es la serie de compuestos  $AFeGe_2O_7$  (siendo  $A = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) [6-9]; la cual cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P12_1/m1$  (No.11). En esta serie de compuestos la tierra rara en lugar de tener una coordinación octaédrica ( $AO_6$ ) presenta una coordinación bipiramide pentagonal ( $AO_7$ ), como consecuencia del acercamiento de uno de los oxígenos puentes del diortogrupo. En la figura 5.9 se exhibe una comparación entre las estructuras cristalinas de los grupos espaciales  $P12_1/m1$  (No.11,  $YFeGe_2O_7$ ) y  $C12/m1$  (No.12,  $InFeGe_2O_7$ ), en ellas se indica (con una flecha) la posición donde se ubica el oxígeno puente de los diortogrupos. Este oxígeno puente al acercarse a los octaedros provoca un cambio en la coordinación de la tierra rara. En la figura 5.10 se presentan ambas estructuras cristalinas en el plano  $ac$ , en esta dirección es más evidente la distorsión del diortogrupo y la formación de la coordinación bipiramide pentagonal de los poliedros de tierra rara.

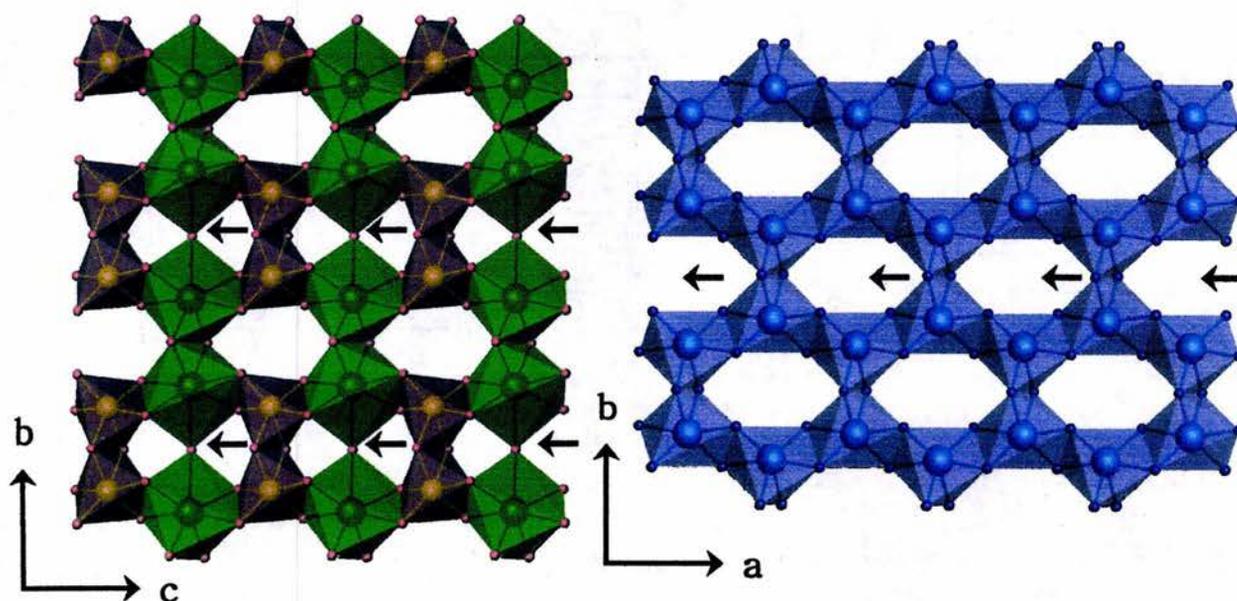
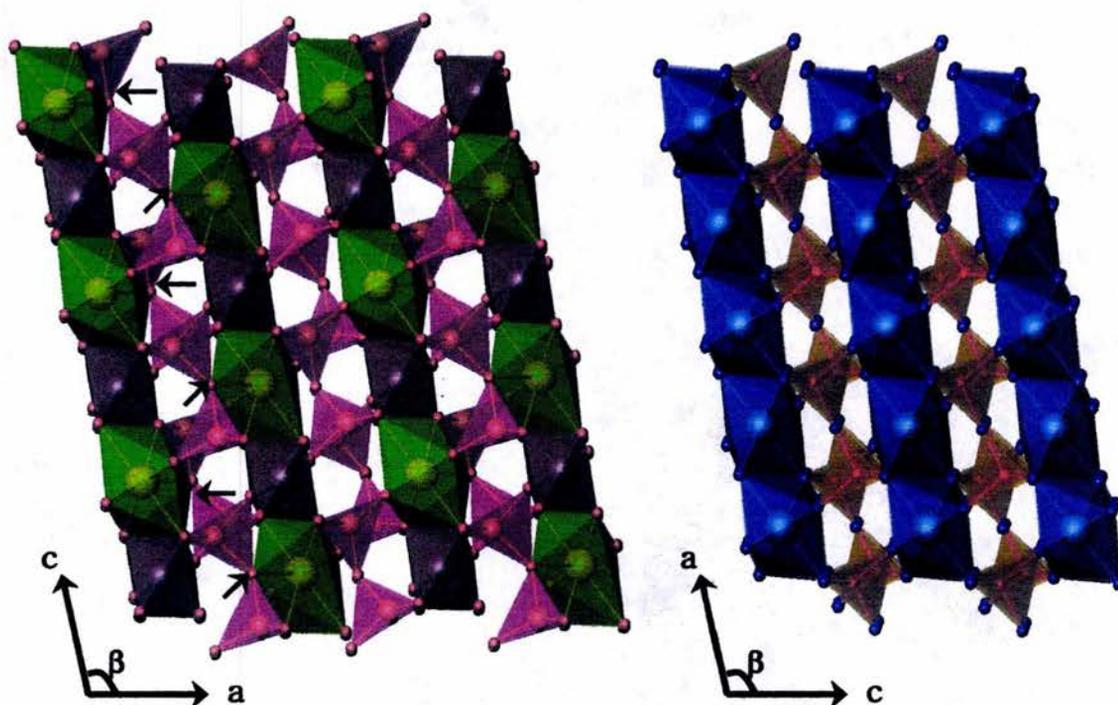


Fig. 5.9 Comparación entre las estructuras cristalinas de los grupos espaciales  $P12_1/m1$  (No.11,  $YFeGe_2O_7$ ) plano  $bc$ , imagen izquierda, y  $C12/m1$  (No.12,  $InFeGe_2O_7$ ) plano  $ab$ , imagen derecha.



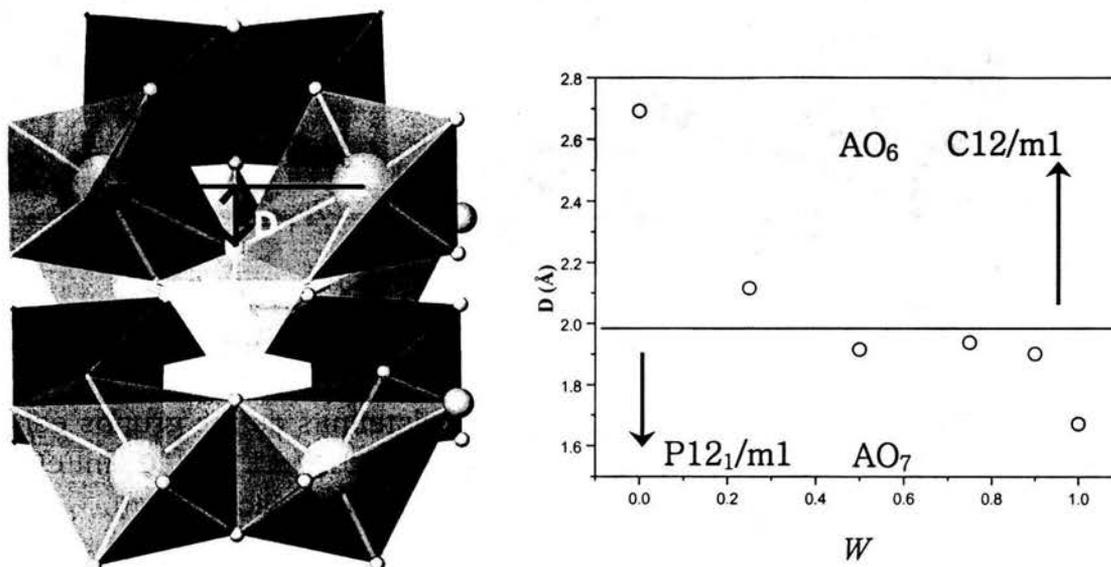
**Fig. 5.10** Comparación entre las estructuras cristalinas de los grupos espaciales  $P12_1/m1$  (No.11,  $YFeGe_2O_7$ ), imagen izquierda, y  $C12/m1$  (No.12,  $InFeGe_2O_7$ ), imagen derecha. Ambos en el plano  $ac$ .

La distorsión de los diortogrupos en el compuesto  $YFeGe_2O_7$  provoca el que se doble la celda en  $a$ , desaparezca el eje de orden dos y aparezca en su lugar un eje tornillo  $2_1$  cambiando con ello el tipo de celda. Ahora, si comparamos los parámetros de red de los dos compuestos resulta que son muy semejantes  $a = 9.6552, 9.789 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5197, 8.591 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6746, 6.152 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.761^\circ, 102.683^\circ$  y  $Vol. 539.39, 534.24 \text{ \AA}^3$  para  $YFeGe_2O_7$  y  $InFeGe_2O_7$ <sup>2</sup> respectivamente [8, 11].

Partiendo de que el  $Y^{3+}$  tiene coordinación siete y de que el  $In^{3+}$  tiene coordinación seis en sus respectivas estructuras cristalinas tipo  $AFeGe_2O_7$ , Moreno-Tovar [12-13] realizó la sustitución sistemática de iones  $In^{3+}$  por  $Y^{3+}$  en una serie del tipo:  $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$  donde  $W = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$ . Encontrando que para  $W = 0$  y  $0.25$  la estructura es del tipo  $InFeGe_2O_7$  ( $C12/m1$ ) mientras que para  $W = 0.5, 0.75, 0.9$  y  $1$  la estructura es del tipo  $YFeGe_2O_7$  ( $P12_1/m1$ ).

<sup>2</sup> Se intercambiaron los ejes  $a$  y  $c$ , así como, se multiplicaron por dos los valores de  $a$  y  $Vol.$  del compuesto  $InFeGe_2O_7$  para poder compararlos con los valores del compuesto  $YFeGe_2O_7$ .

Para saber si varía la localización del oxígeno puente del diortogrupo con la adición de  $Y^{3+}$ , Moreno-Tovar realizó mediciones de la distancia del oxígeno puente con la altura media de los iones  $A^{3+}$  (D) para observar su comportamiento, de acuerdo al esquema de la figura 5.11. La evidencia señala que al incrementar el contenido de  $Y^{3+}$  el oxígeno puente va disminuyendo su distancia D, aproximándose a los poliedros de coordinación. Cuando el valor de D es menor a  $\sim 2\text{\AA}$  se produce el cambio de coordinación del  $Y^{3+}$  y con ello el cambio del grupo espacial.



**Fig. 5.11** Esquema que muestra el significado físico del parámetro D, imagen izquierda. Grafica de la variación de D en función del incremento de  $Y^{3+}$  y su efecto en la coordinación. Serie de compuestos  $Y_wIn_{1-w}FeGe_2O_7$  donde  $w = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1$ .

Al analizar el resultado anterior, lo que queda claro es que al tener un poco más de la mitad de la composición ocupada por itrio se promueve la coordinación siete. Si tomamos en cuenta que en una estructura, cuando existen varios cationes, se establece una competencia por alcanzar la mayor estabilidad de la estructura y aquellos átomos que forman enlaces más fuertes tienden a disminuir su coordinación al atraer más a los aniones. Entonces, se puede decir que el  $In^{3+}$  forma enlaces más fuertes que el itrio estabilizando la coordinación seis. Esto se refuerza comparando el valor de electronegatividad del átomo de  $In^{3+}$  (1.7) con la del átomo de  $Y^{3+}$  (1.2) [14]. En el itrio, al ser menor su electronegatividad, sus uniones no son tan fuertes permitiendo el enlace de un oxígeno más, incrementando con esto su coordinación [15]. Si extrapolamos este argumento a

las series de compuestos  $AFeGe_2O_7$  y  $AlnGe_2O_7$  vemos que, figura 5.12<sup>3</sup>, en realidad no hay ninguna tendencia que indique un cambio de coordinación o de grupo espacial. Es más, hay un par de compuestos de la serie  $AFeGe_2O_7$  con  $La^{3+}$  y  $Pr^{3+}$  [16] que cristaliza en el grupo espacial  $P12_1/c1$  (No.14), mismo grupo espacial que presentan los compuestos  $NdAlGe_2O_7$  y  $NdGaGe_2O_7$  [17-18].

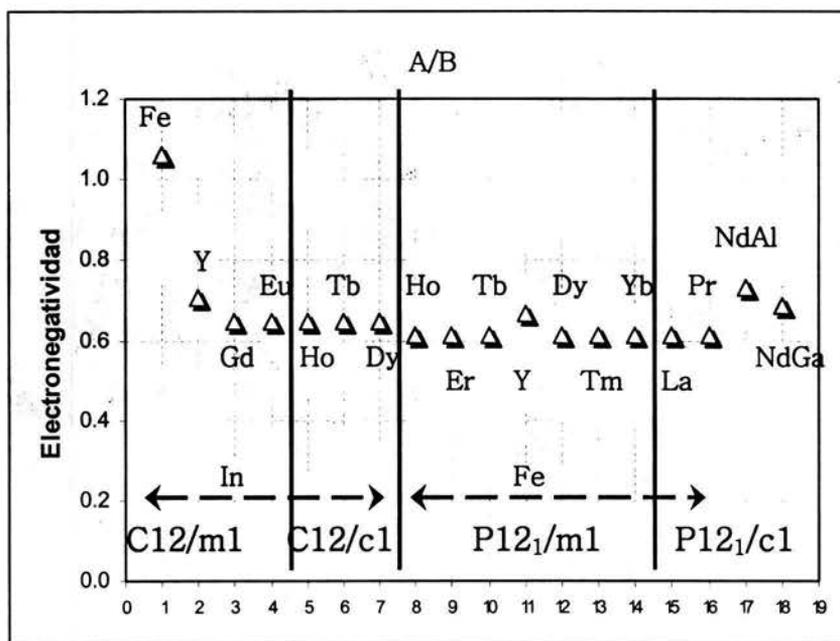
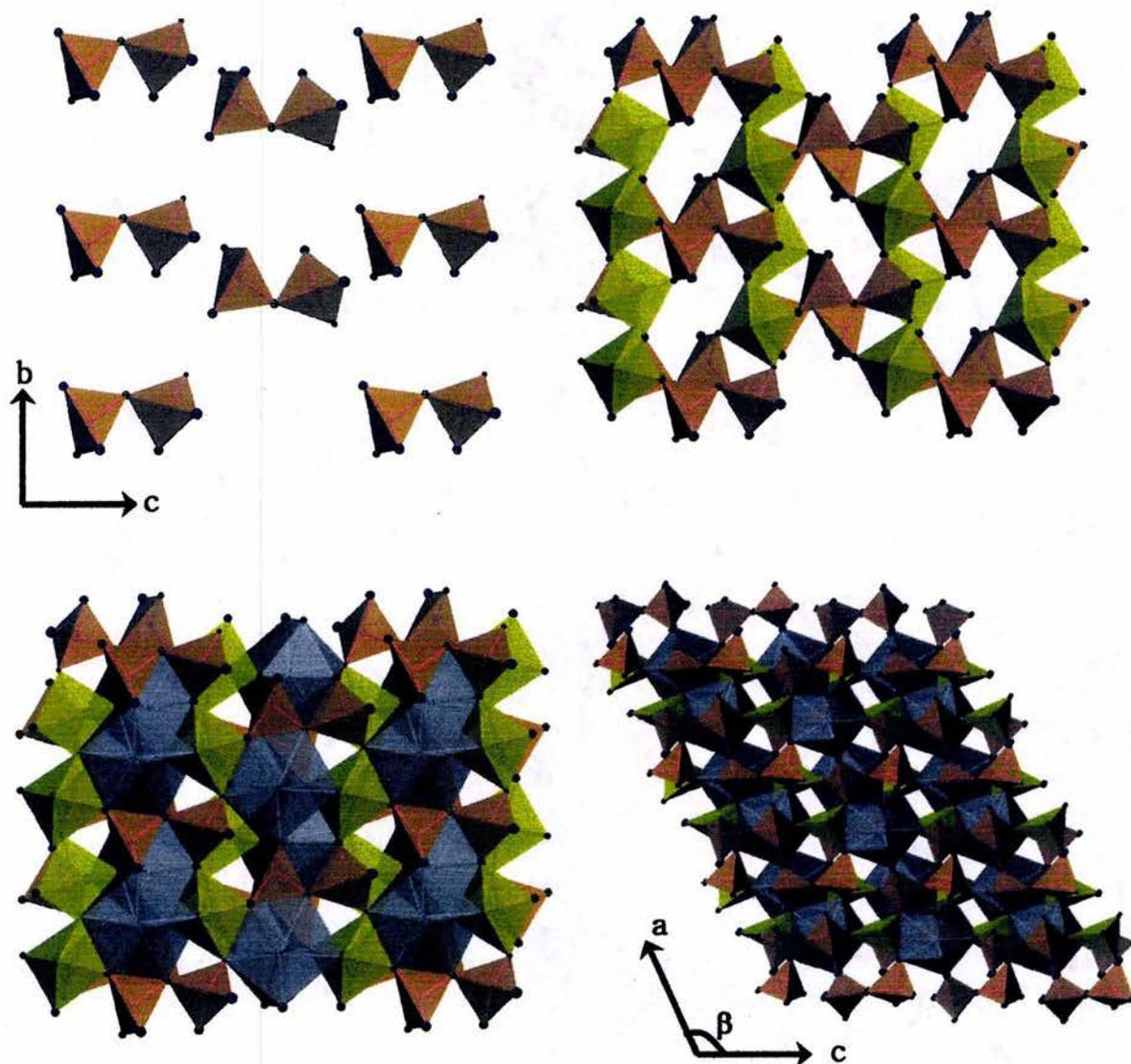


Fig. 5.12 Relación de electronegatividades de los diferentes cationes trivalentes de los compuestos del tipo  $ABGe_2O_7$  donde A = tierra rara y B = In, Fe, Al, Ga.

Describiendo brevemente la estructura cristalina de los compuestos  $LaFeGe_2O_7$ ,  $PrFeGe_2O_7$ ,  $NdAlGe_2O_7$  y  $NdGaGe_2O_7$  grupo espacial  $P12_1/c1$  (No.14) tenemos que la distorsión en el diortogrupo es aún mayor que en el caso del grupo espacial  $P12_1/m$ . Con esa distorsión, no sólo desaparece el eje de orden dos de la thortveitita, sino que, también el plano espejo. Esta nueva disposición del diortogrupo genera la aparición de un eje tornillo ( $2_1$ ) y perpendicular a él un plano de deslizamiento a lo largo de  $c$ , con esto se produce un cambio de coordinación total. El poliedro de coordinación de  $Fe^{3+}$  pasa de seis a cinco y el de la tierra rara  $A^{3+}$  pasa de siete a nueve perdiendo con ello el arreglo laminar, que hasta el momento, había caracterizado a las estructuras antes mencionadas.

<sup>3</sup> Los datos de la figura 5.12 se encuentran en el anexo V.1. Los valores de las electronegatividades fueron tomados de la referencia [14].

que hasta el momento, había caracterizado a las estructuras antes mencionadas. En la figura 5.13 se muestra la estructura cristalina del compuesto  $\text{PrFeGe}_2\text{O}_7$ , la distribución y distorsión de los diortogrupos, el acoplamiento de los poliedros de coordinación a ellos sobre el plano  $bc$ , así como, una vista de la estructura a lo largo del plano  $ac$  donde se percibe la desaparición del arreglo laminar.



**Fig. 5.13** Vista de la distribución de los diortogrupos, así como, su acoplamiento con los poliedros de coordinación a lo largo de los planos  $bc$  y  $ac$  del compuesto  $\text{PrFeGe}_2\text{O}_7$ ,  $P12_1/c1$  (No.14).

Con toda la información expuesta hasta el momento, se ha mostrado que existe un cambio en la coordinación de los poliedros, una distorsión en los

mencionado nada de los sitios cationicos. En las estructuras thortveititica y thortvetitoide se tiene un sólo sitio cristalino que es ocupado indistintamente por A o In. En cambio, en los compuestos con grupo espacial  $P12_1/m1$  y  $P12_1/c1$  existen dos sitios independientes, uno ocupado por el Fe (Al o Ga en su caso) y otro por la tierra rara A. En la figura 5.14 se presenta el cociente del radio iónico de la tierra rara A entre el radio iónico de B (In, Fe, Al o Ga)<sup>4</sup>, en esta figura se observa claramente la delimitación en regiones de los distintos grupos espaciales. En una aproximación se puede decir que cuando el valor del cociente  $r_A/r_B < 0.65$  la estructura cristalina resultante está representada por el grupo espacial  $P12_1/c1$ , cuando el valor esta entre  $0.8 > r_A/r_B > 0.65$  la estructura cristaliza en el grupo espacial  $P12_1/m1$  y cuando el valor es  $r_A/r_B > 0.80$  la estructura cristaliza con una estructura thortveitita grupo espacial  $C12/m1$  o  $C12/c1$ .

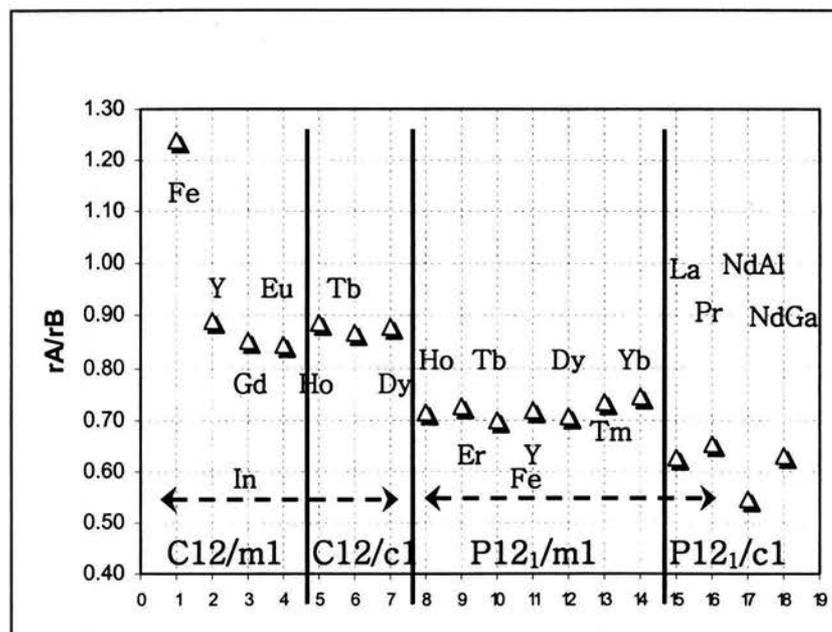


Fig. 5.14 Relación de radios iónicos de los diferentes cationes trivalentes de los compuestos del tipo  $ABGe_2O_7$  donde A = tierra rara y B = In, Fe, Al, Ga.

Los intervalos propuestos son razonables. En la serie de compuestos  $AlnGe_2O_7$  la diferencia de tamaño entre la tierra rara y el indio es poca, siendo posible que ambos cationes compartan el mismo sitio cristalino. En cambio, en la serie de compuestos  $AFeGe_2O_7$  la diferencia en el tamaño de los cationes

<sup>4</sup> Los datos de la figura 5.14 se encuentran en el anexo V.1. Los valores de los radios iónicos fueron tomados de la referencia [1].

(aprox. 1/3 del valor) provoca que sea necesario que el Fe ocupe un sitio y la tierra rara (A) otro; y debido a la diferencia de electronegatividades el poliedro de coordinación del Fe es el más estable y el de menor coordinación, obligando a la tierra rara (A) a que cambie su coordinación de acuerdo a su entorno (de seis a siete). Cuando la diferencia entre los radios iónicos de los cationes se acerca a los 2/5 del valor el poliedro de coordinación del Fe se vuelve aún más estable, reduciendo así su coordinación (de seis a cinco), obligando al poliedro de la tierra rara a incrementar aún más la suya (de siete a nueve).

Para confirmar la validez de las estructuras cristalinas existe un sencillo cálculo de estabilidad electrostática, basada en la longitud de los enlaces y la suma de las valencias de enlace de todos los átomos, que de acuerdo a la segunda regla de Pauling se conoce como principio electrostático de valencia.

#### 5.4 Análisis de estabilidad electrostática (Valencia de enlace)

La segunda regla de Pauling establece que la suma de las fuerzas de enlace para cada ión debe neutralizar la carga de los iones de signo opuesto que le rodean, siendo más estable una estructura cuanto más neutral sea [5, 19]. Este concepto se justifica en el hecho de que las distancias interatómicas en los cristales, son medidas de la cantidad de carga que hay en un enlace químico [20-21].

La valencia de un enlace  $S_{ij}$  entre dos átomos  $i$  y  $j$  (que es la suma de todas las valencias de enlace del átomo  $i$ ) debe de estar relacionada con la valencia atómica o número de oxidación del átomo  $i$  ( $V_i$ ) según la expresión

$$\sum_i S_{ij} = V_i.$$

Para realizar el cálculo de cada valencia de enlace se utiliza la siguiente expresión [3, 22] donde  $R_o$  es la distancia de enlace ideal para cada pareja  $ij$ ,  $R_{ij}$  es la longitud de enlace del sistema expresado en Å y B es una constante universal cuyo valor es 0.37.

$$S_{ij} = \exp[(R_o - R_{ij}) / B]$$

En la figura 5.15 se presentan los resultados del análisis de valencia de enlace. En la imagen superior se muestran los compuestos thortveitíticos y thortveititoides y en la inferior los compuestos de la serie  $ABGe_2O_7$  ( $B = Fe, Al, Ga$ ). Los valores de la figura 5.15 se encuentran en el anexo V.2.

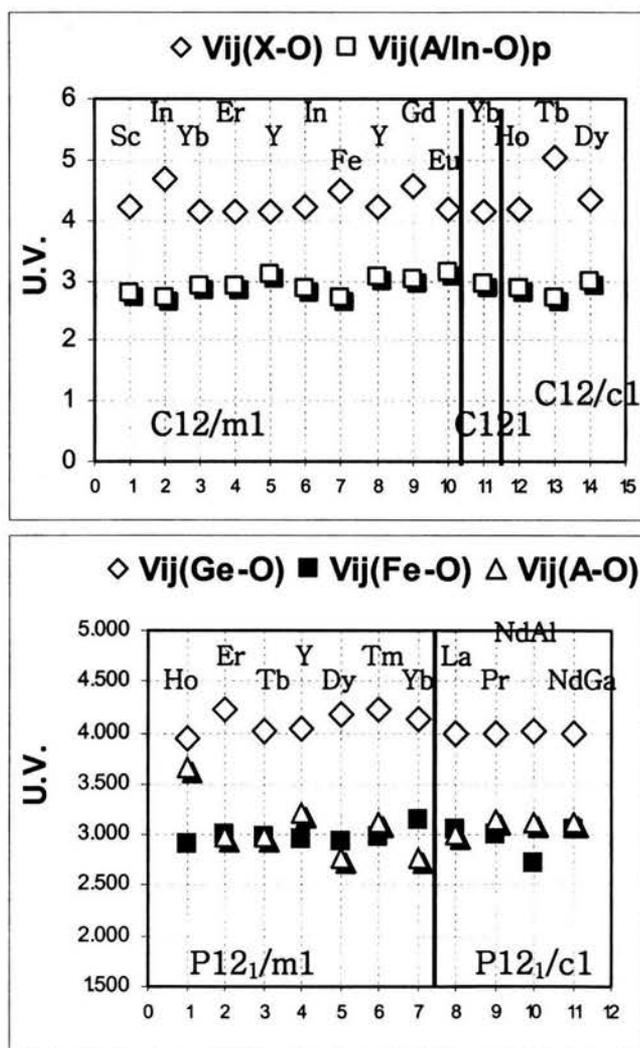


Fig. 5.15 Resultados del análisis de valencia de enlace. Compuestos thortveitíticos y thortveititoides imagen superior. Compuestos de la serie  $ABGe_2O_7$  (donde  $A =$  tierra rara y  $B = Fe, Al, Ga$ ) imagen inferior.

En la figura 5.15 se observa que, en términos generales, el valor de la suma de las fuerzas de enlace es muy próximo a la valencia de los cationes involucrados, alcanzando la electroneutralidad del compuesto. Se nota que el valor de la valencia de enlace de Si y Ge está ligeramente por arriba del valor

esperado (4+) lo que se puede atribuir a lo covalente de su enlace [20-22]. El que algunos valores de valencia de enlace de los cationes trivalentes como el caso del compuesto  $\text{HoFeGe}_2\text{O}_7$  estén por encima del valor esperado ponen de manifiesto posibles inestabilidades o características inusuales de la estructura cristalina, como pueden ser tensiones internas, presencia de desorden local o defectos estructurales [20-23].

Mucho se ha mencionado acerca de la distorsión de los poliedros de coordinación y de su posible efecto en la simetría del compuesto, por esto, en la siguiente sección se realizará un estudio de la distorsión de los poliedros de coordinación.

### 5.5 Análisis de distorsión en los poliedros de coordinación

Para evaluar la distorsión de los poliedros de coordinación, se recurre a la comparación de los valores de las distancias de enlace anión-cation con el valor de una distancia de enlace ideal para cada uno de los cationes, estableciendo la diferencias en las longitud de enlace y en consecuencia dando un valor de la distorsión de los poliedros de coordinación [24-27].

Usando la expresión propuesta por Baur [24] (donde  $DI(TO)$  es la distorsión del enlace catión-anión,  $TO_i$  es la longitud de enlace individual y  $TO_m$  es la longitud de enlace ideal) se obtiene la distorsión de los poliedros de coordinación.

$$DI(TO) = \left( \sum_{i=1}^n |TO_i - TO_m| \right) / 4 TO_m$$

En la tabla 5.4 se presentan los valores de la distorsión de los poliedros de coordinación de los compuestos thortveititicos y thortveititoides. En el anexo V.3 se presentan los valores y el cálculo de la distorsión para cada uno de los compuestos de la tabla 5.4.

Como era de esperarse, existe distorsión en los poliedros de coordinación de las estructuras thortveititicas y thortveititoides, siendo los octaedros los más distorsionados, figura 5.16 imagen izquierda. Los tetraedros presentan muy poca distorsión, no hay diferenciación entre los tetraedros de silicio y de germanio y, contrariamente a lo que se suponía, no hay alguna diferencia en la distorsión que indique la existencia de un cambio de simetría. Fenómeno similar ocurre en el

valor promedio de los octaedros, en ambos casos, tetraedro y octaedro, el nivel de distorsión es casi la misma independientemente del catión involucrado y de la simetría.

**Tabla 5.4** Valores de la distorsión de los distintos poliedros de coordinación de las estructuras thortveitita y thortveititoides. DI(X-O) es la distorsión de los tetraedros (donde X = Si o Ge). DI(A-O) la distorsión del octaedro de tierra rara. DI(In-O) la distorsión del octaedro de indio y DI(A/In-O)<sub>p</sub> es el promedio de la distorsión de los octaedros.

	A <sub>2</sub> X <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	DI(X-O)	DI(A-O)	DI(In-O)	DI(A/In-O) <sub>p</sub>
1	★ Sc	0.0110	0.1541	-	0.1541
2	★ In	0.0358	0.1558	-	0.1558
3	★ Yb	0.0085	0.1381	-	0.1381
4	★ Er	0.0082	0.1360	-	0.1360
5	★ Y	0.0080	0.1219	-	0.1219
6	♣ In	0.0119	0.1448	-	0.1448
7	♣ FeIn	0.0245	0.2217	0.1299	0.1758
8	♣ YIn	0.0104	0.0989	0.1665	0.1327
9	♣ EuIn	0.0319	0.0849	0.1830	0.1339
10	♣ GdIn	0.0287	0.0871	0.1837	0.1354
11	◆ CaZr	0.0081	0.2196	0.0882	0.15539
12	◆ Yb	0.0108	0.1479	0.1323	0.1401
13	♠ TbIn	0.0150	0.1048	0.1803	0.1426
14	♠ HoIn	0.0287	0.1226	0.1952	0.1589
15	♠ DyIn	0.0206	0.2048	0.1900	0.2424

Silicatos: ★ grupo espacial C12/m1, ◆ grupo espacial C121  
 Germanatos: ♣ grupo espacial C12/m1, ♠ grupo espacial C12/c1

Para evaluar el efecto de ubicar a dos cationes A/In en un solo sitio cristalográfico para la serie de compuestos AInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, en la figura 5.16 imagen derecha, se presenta el valor de la distorsión de los octaedros considerando: el sitio ocupado únicamente por la tierra rara DI(A-O), el sitio ocupado por el indio DI(In-O) y el sitio ocupado aleatoriamente por ambos cationes DI(A/In-O). En dicha figura se observa que hay un equilibrio entre la distorsión de los octaedros, ya que cuando se incrementa la distorsión de uno disminuye en el otro dando lugar a una distorsión intermedia.

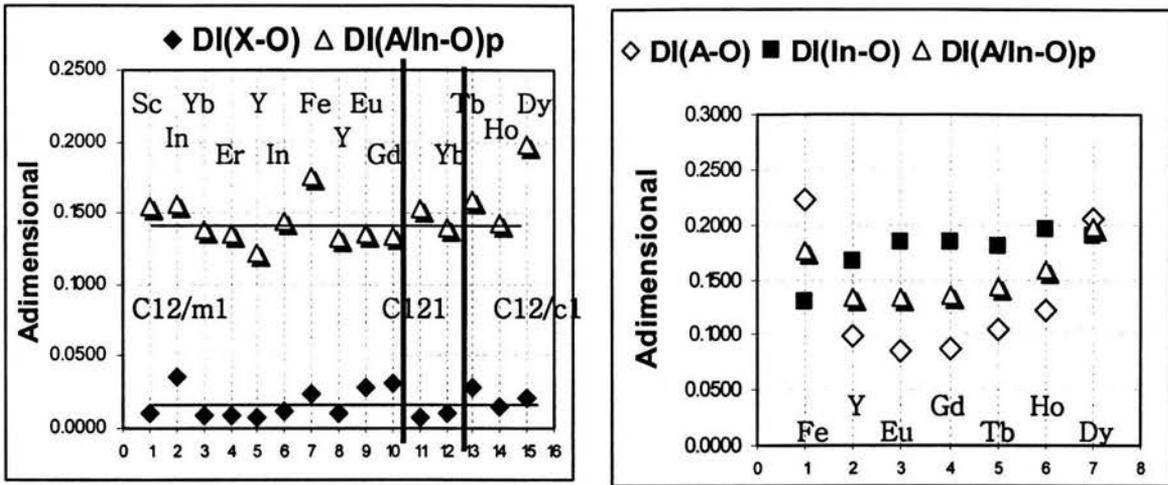


Fig. 5.16 Distorsión de los distintos poliedros de coordinación de los diferentes compuestos con estructura thortveitita y thortveititoide, imagen izquierda. Comparación entre la distorsión de los octaedros.

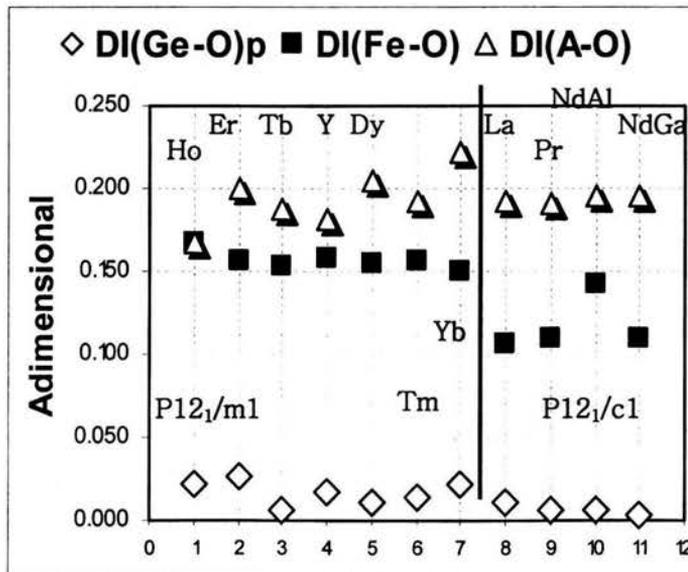


Fig. 5.17 Distorsión de los poliedros de coordinación de la serie  $ABGe_2O_7$  donde A = tierra rara y B = Fe, Al, Ga.

Comparando la distorsión de los poliedros de coordinación de la serie de compuestos  $ABGe_2O_7$  (donde A = tierra rara y B = Fe, Al, Ga), figura 5.17, encontramos que los tetraedros de germanio están muy poco distorsionados y en

algunos casos los tetraedros están muy cercanos al tetraedro ideal (caso del TbFe y NdGa). Como en el caso de los compuestos thortveititicos y thortveititoides los tetraedros no son sensibles al cambio de catión ni de simetría. Por su parte, en los poliedros de coordinación de la tierra rara y del Fe (Al, Ga) la cosa es diferente. Para empezar, como se señaló anteriormente, en esta serie de compuestos los dos cationes ocupan sitios diferentes siendo los más distorsionados los poliedros de las tierras raras (A). La distorsión de los poliedros de tierra rara prácticamente es similar en todos los casos, sin importar que cambie la simetría del compuesto o su propia coordinación. En donde sí se observa una variación es en la distorsión del Fe, Al y Ga, estando más distorsionados los octaedros de Fe del grupo espacial  $P12_1/m1$  que las bipirámides trigonales del  $P12_1/c1$ . Este comportamiento coincide con el análisis de los poliedros de coordinación realizada en la sección anterior, en donde se dijo que debido a la mayor diferencia entre los radios iónicos  $A/(Fe-Al-Ga)$  los octaedros del grupo espacial  $P12_1/c1$  eran más estables que los del grupo espacial  $P12_1/m1$ , reduciendo con esto su coordinación y provocando el incremento en la coordinación del poliedro de la tierra rara<sup>5</sup>.

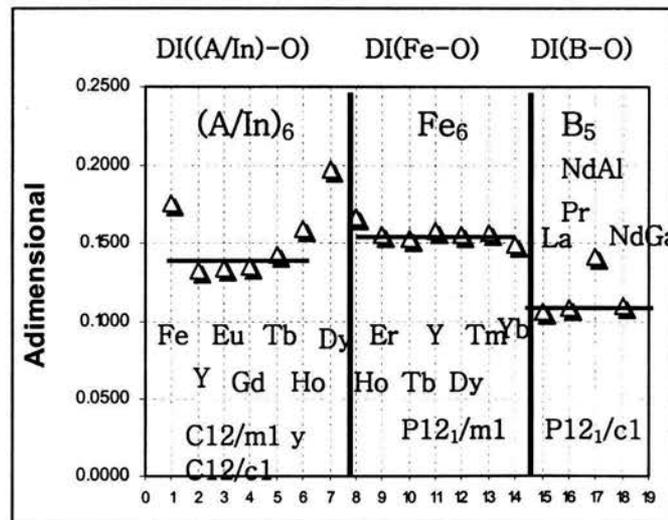


Fig. 5.18 Comparación de la distorsión en los octaedros de las diferentes estructuras cristalinas.

Si comparamos el valor promedio de la distorsión de los octaedros de los compuestos thortveititicos y thortveititoides con los de los grupos espaciales  $P12_1/m1$  y las bipirámides trigonales  $P12_1/c1$ , figura 5.18, encontramos que, el valor de la distorsión de los octaedros  $((A/In)_6$  y  $FeO_6$ ), salvo sus excepciones,

<sup>5</sup> Los valores de las figuras 5.17 y 5.18 se encuentran en el anexo V.4.

son muy similares entre sí. A su vez, ambas son diferentes a la distorsión de las bipirámides trigonales. De aquí que la distorsión en los poliedros de coordinación es un reflejo de la coordinación de un catión, mientras mayor sea el número de coordinación de un catión mayor será la distorsión de su poliedro.

Por otro lado, se ha mencionado a lo largo de este trabajo la importancia que tiene los diortogrupos en esta serie de compuestos, mencionándose que la distorsión de los diortogrupos provocan el cambio de coordinación en los poliedros de coordinación, aunque, como se demuestra en esta sección, los tetraedros prácticamente no están distorsionados. Lo anterior nos lleva a considerar el ángulo de enlace entre los tetraedros que forman el diortogrupo y la orientación entre ellos. En la figura 5.19 se presentan los ángulos de unión de los diortogrupos de los grupos espaciales  $C_{12}/m_1$  (No. 12),  $P_{12_1}/m_1$  (No. 11) y  $P_{12_1}/c_1$  (No. 14). En ella se observan claramente regiones de estabilidad de los diortogrupos en función de los diferentes grupos espaciales. Si el ángulo es de  $180^\circ$  la estructura estable es la thortveitita, si el ángulo se encuentra  $\sim 150^\circ$  la estructura estable se encuentra en el grupo espacial  $P_{12_1}/m_1$  y si el ángulo está  $\sim 125^\circ$  la estructura estable tiene grupo espacial  $P_{12_1}/c_1$ .

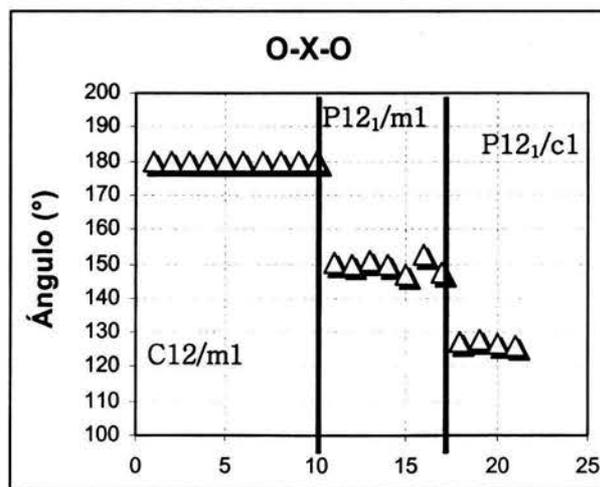
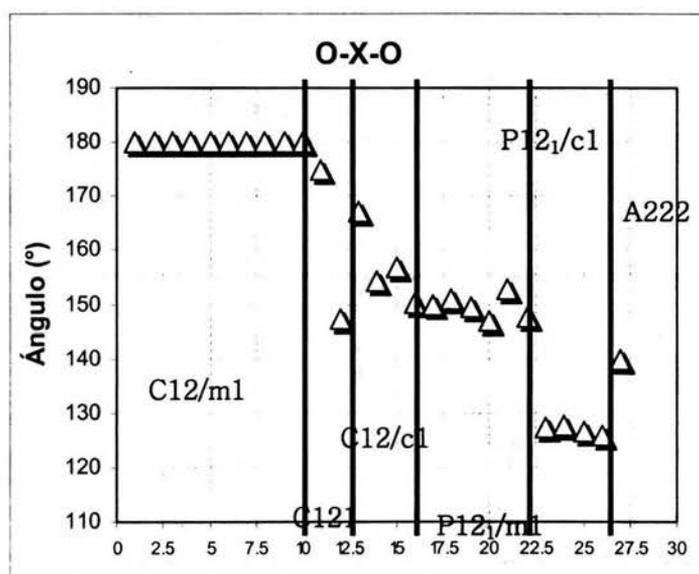


Fig. 5.19 Ángulos de unión de los tetraedros X (Si o Ge) en los diortogrupos de los compuestos con grupo espacial  $C_{12}/m_1$  (No. 12),  $P_{12_1}/m_1$  (No. 11) y  $P_{12_1}/c_1$  (No. 14).

Si se grafica el valor del ángulo de enlace de los diortogrupos de todos los compuestos discutidos en este trabajo, figura 5.20, se encuentra que para los compuestos thortveititoides no se tiene un comportamiento periódico en cuanto al valor del ángulo de enlace. Pero sí se puede encontrar un amplio intervalo

que, en forma general, cae entre el valor del ángulo de los diortogrupos de los compuestos thortveititicos y los del grupo espacial  $P12_1/m1$  ( $180^\circ$ - $150^\circ$ ).

Aquí, por primera vez en este análisis, incluimos a la serie de compuestos  $AMnGe_2O_7$  ya que, aunque se determinó el grupo espacial de los nuevos compuestos  $EuMnGe_2O_7$  y  $SmMn_2GeO_7$  no fue posible determinar posiciones atómicas ni, como consecuencia, distancias de enlace. De aquí que, no fue posible anexar esta serie de compuestos a esta discusión. Pero, de una forma ilustrativa y tomando a la Taviotita como ejemplo ( $GdMnGe_2O_7$  [28]) se pinta el valor del ángulo del diortogrupos en la figura 5.20. Al ser un solo valor no podemos hablar de una tendencia o de un comportamiento, solamente podemos decir que a grandes rasgos el valor del ángulo del diortogrupos de la taviotita cae entre el valor de los compuestos con grupo espacial  $P12_1/m1$  y  $P12_1/c1$ .



**Fig. 5.20** Ángulos de unión de los tetraedros X (Si o Ge) en los diortogrupos de los compuestos con grupo espacial  $C12/m1$  (No. 12),  $C121$  (No.5),  $C12/c1$  (No. 15),  $P12_1/m1$  (No. 11),  $P12_1/c1$  (No. 14) y  $A222$  (No.21) "Taviotita".

Finalmente, lo que resta es comparar la orientación de los diortogrupos en los diferentes grupos espaciales, figura 5.21. En esta figura se puede observar que la diferencia de la orientación de los diortogrupos en los compuestos thortveititicos y thortveititoides ( $C12/m1$ ,  $C121$  y  $C12/c1$ ) es tan sutil que a simple vista no se puede identificar, salvo el caso del grupo espacial  $C12/c1$ . Por eso, cuando se evaluó la formación, distorsión y distribución de carga en los poliedros de coordinación de estos compuestos no se encontraron diferencias significativas.

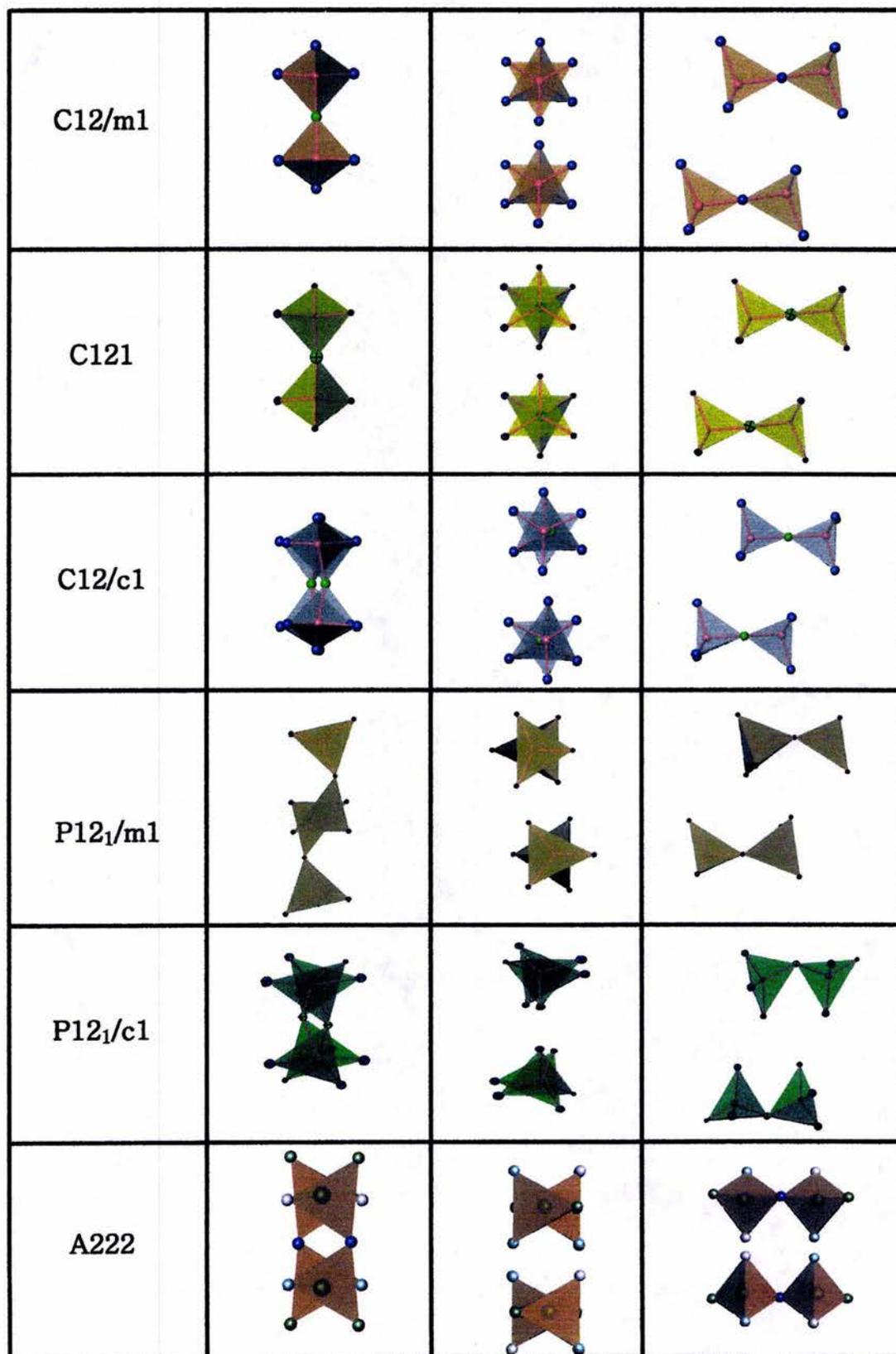


Fig. 5.21 Orientación en la unión de los tetraedros X (Si o Ge) en los diortogrupos de los compuestos con grupo espacial C12/m1 (No. 12), C121 (No.5), C12/c1 (No. 15), P12<sub>1</sub>/m1 (No. 11), P12<sub>1</sub>/c1 (No. 14) y A222 (No.21).

Respecto a los grupos espaciales  $P12_1/m1$  y  $P12_1/c1$ , aunque sigue con una orientación similar al de los compuestos thortveititicos y thortveititoides hay una clara diferencia, lo que está en total acuerdo con el análisis estructural realizado en este capítulo. El caso de la orientación de los diortogrupos de la taviotita es contrastantemente diferente al de los demás y, si recordamos que la taviotita cristaliza en el sistema ortorrómbico mientras que los demás en el monoclinico, es un indicio de que los diortogrupos juegan un papel fundamental en la simetría de compuesto.

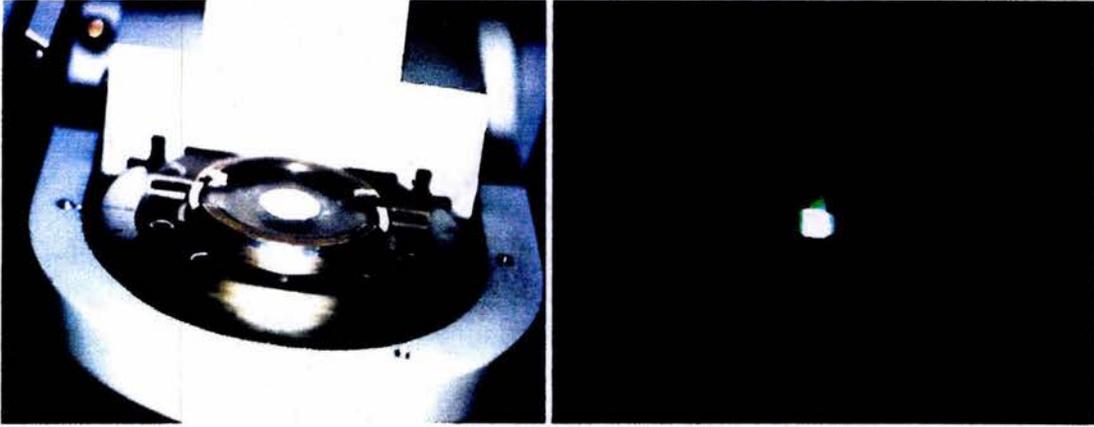
Con este trabajo se ha determinado:

- La íntima relación de la estructura cristalina de los compuestos del tipo  $ABX_2O_7$  ( $A =$  tierra rara,  $B =$  In, Fe, Al, Ga) y  $X =$  Si o Ge) con el cociente de radios iónicos  $A/B$ .
- Cómo dos cationes diferentes podrán ocupar o no un sitio cristalográfico dependiendo de la diferencia de radios iónicos.
- Una relación directa entre la coordinación de los cationes y la ocupación de los diferentes sitios.
- Que la distorsión de los poliedros es directamente proporcional a la coordinación.
- La importancia de los diortogrupos en la simetría de los compuestos.
- El efecto que tiene el ángulo entre los tetraedros en la coordinación de los poliedros de tierra rara.
- Que la orientación de los diortogrupos puede tener relación con la alta o baja simetría de los compuestos.

Como resultado, se abren interrogantes:

- Esclarecer si la orientación y el ángulo de los diortogrupos son los responsables directos de la simetría y coordinación de los cationes trivalentes o si la coordinación de los poliedros son los que provocan la desviación del ángulo del diortogrupo, o si ambos, los diortogrupos y la coordinación de los poliedros son los responsables.
- Cuál sería el efecto de tener diortogrupos de  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $V^{5+}$ .
- Qué pasaría si en lugar de tener  $B =$  In, Fe, Al o Ga en compuestos del tipo  $ABX_2O_7$  tenemos cualquier metal de transición.
- Qué pasaría si en lugar de tener tierras raras ( $A$ ) tenemos metales de transición ocupando su sitio.
- Qué produciría un incremento en la simetría.
- Cuál es la relación entre la estructura cristalina y las propiedades físicas.

- Caracterización completa de propiedades físicas como óptica, magnética y eléctrica.
- Como un ejemplo de lo atractivo que pueden ser las propiedades físicas, en este caso propiedades ópticas, en la figura 5.22 se muestra la luminiscencia del nuevo compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$  producida bajo la excitación de un haz de rayos-X (35kV, 25 mA).



**Fig. 5.22** Luminiscencia del nuevo compuesto  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$  producida bajo la excitación de rayos-X (35kV, 25 mA).

Todas son algunas de las interrogantes que surgen con este trabajo, tal vez sea difícil contestarlas, sin embargo, este trabajo tiene la intención de caminar en esa dirección.

## Bibliografía

1. Shannon, R. D.: "Revised effective radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" (1976). *Acta Cryst.* A32, 751-767.
2. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. (1992). "Fundamentals of crystallography"; IUCr, Oxford University Press, New York (1992), 420-421.
3. Brese, N.E. and O'Keefe, M.: "Bond-Valence parameters for solids" (1991). *Acta Cryst.* B47, 192-197.
4. Agafonov, V., Kahn, A., Michel, D., Perez y Jorba M.: "Crystal structure of a new digermanate:  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ " (1986). *J. Solid State Chem.* 62, 402-404.
5. Pauling, L.: "General Chemistry" (1970). Dover Publ. New York p.p. 615.
6. Cascales, C., Bucio, L., Gutiérrez-Puebla, E., Rasines, I. and Fernández-Díaz, M. T.: "Magnetic ordering of Fe and Tb in the *ab initio* determined  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  structure (R = Y, Tb)" (1998). *Phys. Rev.* B57, 5240-5249.
7. Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Rasines, I. and Fernández-Díaz, M. T.: "Dimorphism and magnetic properties in iron rare earth germanates" (1998). *J. Alloys and Compounds* 275, 629-632.
8. Cascales, C.; Fernández-Díaz, M. T.; Monge, M.A.; Bucio, L.: "Crystal structure and low-temperature magnetic ordering in rare-earth iron germanates  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$ , R = Y, Pr, Dy, Tm and Yb" (2002). *Chem. Mater.* 14, 1995-2003.
9. Cascales, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Klimin, S.; Lebech, B.; Monge, M.A.; Popova, M.N.: "Magnetic ordering in rare-earth iron germanates  $\text{HoFeGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{ErFeGe}_2\text{O}_7$ " (1999). *Chem. Mater.* 11, 2520-2526.
10. Bucio, L.: "Estructuras cristalográficas y magnéticas determinadas por difracción de rayos X y de neutrons en polvos de germanatos mixtos" (1997). Tesis de doctorado. IF-UNAM. México D.F.
11. Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J. and Orozco, E.: "The crystal structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ " (2001). *Zeitschrift fuer Kristallographie* 216, 1-4.
12. Moreno-Tovar, R.: "Síntesis, estudio estructural y propiedades magnéticas de la serie de compuestos  $\text{Y}_w\text{In}_{1-w}\text{FeGe}_2\text{O}_7$ " (2002). Tesis de licenciatura. Facultad de Química-UNAM. México D.F.
13. Rosales, I., Juárez-Arellano, E.A., Moreno-Tovar, R., Bucio, B.: "Synthesis, structural and magnetic properties of the layered germanates  $\text{Y}_x\text{In}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_7$ " (2002). *Solid Stat. Sci.* Submitted.
14. <http://webassign.net/info/electronegativity.html> (23 de marzo 2004).
15. García de Miguel, J. M.: "Química del cristal" (1995). Fundación Gómez Pardo, Madrid.
16. Bucio, L., Cascales, C., Alonso, J. A. and Rasines, I.: "Neutron diffraction refinement and characterization of  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  (R = La, Pr, Nd, Gd)" (1996). *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 2641-2653.
17. Jarchow, O.; Klaska, K.H.; Schenk-Strau, H.: "Die Kristallstrukturen von  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  und  $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ " (1985). *Zeitschrift fuer Kristallographie* 172, 159-166.
18. Kaminskii, A.A.; Mill, B.V.; Butashin, A.V.; Belokoneva, E.L.; Kurbanov, K.: "Germanates with  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ -type structure" (1987). *Phys. State Sol. (a)* 103, 575-591.
19. Pauling, L.: "The principles determining the structure of complex ionic crystals" (1929). *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010-1015.
20. Brown, I.D.: "The Bond-Valence model as a tool for teaching inorganic chemistry: the ionic model revised" (2000). *J. Chem. Edu.* 77, 1070-1075.

21. Hawthorne, F.C.: "Bond-Valence constraints on the chemical composition of tourmaline" (2002). *The Canadian Mineralogist* **40**, 789-797.
22. Brown, D.: "Structure and Bonding in Crystals" (1981). Vol. 1, Academic Press, New York.
23. Salinas-Sanchez, A., Garcia-Muñoz, J. L., Rodriguez-Carvajal, J., Saez-Puche, R., Martinez, J. L.: "Structural characterization of  $R_2\text{BaCuO}_5$  ( $R = \text{Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu}$  and  $\text{Sm}$ ) oxides by X-ray and neutron diffraction" (1992). *J. Solid State Chem.* **100**, 201-211.
24. Baur, W.H.: "The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group" (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195-1215.
25. Walker, J.W.: "Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra" (1971). *Science* **172**, 567-570.
26. Renner, B. & Lehmann, G.: "Correlation of angular and bond length distortions in TO4 units in crystals" (1986). *Z. Kristallogr.* **175**, 43-59.
27. Brown, I.D. & Shannon, R.D.: "Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides" (1973). *Acta Cryst.* **C29**, 266-282.
28. Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. and Rouxel, J.: "Synthesis and structural characterization of two new rare-earth manganese germanates:  $\text{CeMn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ " (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **143**, 145-150.

## Conclusiones

En este trabajo se hizo una investigación sistemática de la estructura de varios compuestos tipo thortveitita ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  o  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ ) y taviotita ( $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ ), a través de la sustitución de los cationes de la red, se analizó el efecto del catión intercambiado en la estructura final del nuevo compuesto.

- Se sintetizaron ocho compuestos nuevos, de ellos:
- Tres corresponden a la estructura cristalina thortveitita  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $C12/m1$  (No.12) y tres a la estructura cristalina thortveititoide  $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{DyInGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $C12/c1$  (No.15). Sintetizados por el método de reacción en estado sólido.
- También se sintetizaron dos nuevos compuestos  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  y  $\text{SmMn}_2\text{GeO}_7$  por el método del fundente mediante un horno reflectivo de dos espejos esféricos (HRDE). En este caso se determinó que el compuesto  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo puntual  $222$  ( $D_2$ ), grupo espacial  $A222$  (No. 21) con parámetros de red  $a = 4.6(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Vol.} = 495.6 \text{ \AA}^3$ . Mientras que el compuesto  $\text{SmMn}_2\text{GeO}_7$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo puntual  $2/m2/m2/m$  ( $D_{2h}$ ), grupo espacial  $\text{Imm}2$  (No. 44) con parámetros de red  $a = 8.30(21) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.18(20) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.22(20) \text{ \AA}$ ,  $\text{Vol.} = 558.09 \text{ \AA}^3$ .
- Aunque las estructuras cristalinas de la serie de compuestos  $\text{AlnGe}_2\text{O}_7$  cristalizan en dos grupos espaciales diferentes, la estructura cristalina prácticamente sigue siendo la misma, con lo que se concluye que es posible intercambiar cierto tipo de iones en una estructura cristalina sin que esta cambie sustancialmente.
- Se encontró que la estabilidad de las estructuras cristalinas de los compuestos del tipo  $\text{ABX}_2\text{O}_7$  ( $A =$  tierra rara,  $B = \text{In, Fe, Al, Ga}$ ) y  $X = \text{Si o Ge}$ ) está estrechamente relacionada con el cociente de radios iónicos  $A/B$ .
- Adicionalmente se encontró que cuando el valor del cociente es  $r_A/r_B < 0.65$  la estructura cristalina estable corresponde al grupo espacial  $P12_1/c1$ , cuando el valor esta entre  $0.65 < r_A/r_B < 0.8$  la estructura cristaliza en el grupo espacial  $P12_1/m1$  y cuando el valor es  $r_A/r_B > 0.80$  la

estructura cristaliza con una estructura thortveititica o thortveititoide grupos espaciales C12/m1, C121 o C12/c1.

- En los compuestos investigados la diferencia de radios iónicos es responsable de la ocupación compartida de un sitio cristalográfico o de que cada catión ocupe un sitio cristalográfico independiente. Lo que da lugar a diferentes coordinaciones para los cationes.
- Al introducir el ión  $\text{In}^{3+}$ , se favorece la estabilidad de la estructura thortveititica a consecuencia de la cercanía del valor de su radio iónico con el de la tierra rara, haciendo posible que ambos cationes ocupen un mismo sitio cristalino. Aunado a la diferencia de electronegatividades existente entre el indio y las tierras raras.
- La distorsión de los poliedros de coordinación asociados a los iones trivalentes esta fuertemente relacionada con la coordinación del catión.
- Los diortogrupos juegan un papel importante en la simetría de los germanatos mixtos laminares. Tienen efecto directo en la coordinación de la tierra rara y en el arreglo laminar de esta serie de compuestos. Al variar su orientación y el ángulo de enlace se pueden obtener compuestos de mayor o menor simetría.

## Anexo I.1

Tabla I.1 Compuestos reportados hasta el 2003 presentando las siguientes fórmulas químicas:  $A_2X_2O_7$ ,  $A_4X_4O_{14}$ ,  $ABX_2O_7$ ,  $A_yX_2O_7$ ,  $A_2B_2X_2O_7$ ,  $A_2BX_2O_7$  y  $AB_2X_2O_7$  (A, B = cualquier elemento y X =  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  o  $V^{5+}$ ).

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G.E.	G.E.
1	$Sc_2Si_2O_7$	1930	Zachariasen	monoclínica	12	C12/m1
2	$Sc_2Si_2O_7$	1962	Cruickshank <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
3	$Gd_2Si_2O_7$	1967	Smolin <i>et al.</i>	ortorrómbica	33	Pna21
4	$Yb_2Si_2O_7$	1970	Smolin <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
5	$Er_2Si_2O_7$	1970	Smolin <i>et al.</i>	monoclínica	14	P1121/b
6	$Gd_2Si_2O_7$	1970	Smolin <i>et al.</i>	ortorrómbica	33	Pna21
7	$Nd_2Si_2O_7$	1970	Smolin <i>et al.</i>	ortorrómbica	33	Pna21
8	$Pr_2Si_2O_7$	1970	Felshe	monoclínica	14	P121/c1
9	$Sm_2Si_2O_7$	1970	Smolin <i>et al.</i>	tetragonal	76	P41
10	$Nd_2Si_2O_7$	1971	Smolin <i>et al.</i>	ortorrómbica	19	P212121
11	$Y_2Si_2O_7$	1971	Batalieva <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
12	$Pr_2Si_2O_7$	1971	Felshe	tetragonal	76	P41
13	$Yb_2Si_2O_7$	1971	Smolin <i>et al.</i>	monoclínica	5	C121
14	$Ho_4Si_4O_{14}$	1972	Felshe	triclínica	2	P-1
15	$Sc_2Si_2O_7$	1972	Smolin <i>et al.</i>	monoclínica	10	P12/m1
16	$Eu_2Si_2O_7$	1973	Felshe	ortorrómbica	33	Pna21
17	$In_2Si_2O_7$	1977	Reid <i>et al.</i>	cúbica	227	Fd3-MZ
18	$La_2Si_2O_7$	1980	Dago <i>et al.</i>	tetragonal	76	P41
19	$Yb_2Si_2O_7$	1986	Yakubovich <i>et al.</i>	monoclínica	12	A12/m1
20	$Y_2Si_2O_7$	1990	Dias <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	Pnam
21	$La_2Si_2O_7$	1991	Greis <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
22	$Yb_2Si_2O_7$	1994	Christenssen	monoclínica	12	C12/m1
23	$In_2Si_2O_7$	1994	Gaewdang <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
24	$La_2Si_2O_7$	1994	Christenssen	monoclínica	14	P121/c1
25	$Ce_2Si_2O_7$	1994	Christenssen	monoclínica	14	P121/c1
26	$Ho_2Si_2O_7$	1994	Christenssen	ortorrómbica	33	Pna21
27	$Y_2Si_2O_7$	1994	Christenssen	ortorrómbica	33	Pna21
28	$Ce_2Si_2O_7$	1994	Tas <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/n1
29	$Sm_2Si_2O_7$	1997	Christenssen <i>et al.</i>	triclínica	2	P-1
30	$Nd_2Si_2O_7$	1997	Chi <i>et al.</i>	tetragonal	76	P41
31	$Er_2Si_2O_7$	1998	Chi <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
32	$Er_2Si_2O_7$	1999	Mueller-Bunz <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
33	$Nd_2Si_2O_7$	2001	Fleet & Liu	monoclínica	14	P121/n1
34	$Sm_2Si_2O_7$	2001	Fleet & Liu	monoclínica	14	P121/n1
35	$Eu_2Si_2O_7$	2001	Fleet & Liu	monoclínica	14	P121/n1
36	$Gd_2Si_2O_7$	2001	Fleet & Liu	monoclínica	14	P121/n1
37	$Y_2Si_2O_7$	2003	Redhammer & Roth	monoclínica	12	C12/m1

$\text{Si}^{4+}$ 
 $\text{ABX}_2\text{O}_7$ 

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	$\text{SrVSi}_2\text{O}_7$	1967	Takeuchi <i>et al.</i>	ortorrómbica	63	Amam
2	$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$	1989	Roelofsen <i>et al.</i>	monoclínica	5	C121
3	$\text{CsSbSi}_2\text{O}_7$	1991	Pagnoux <i>et al.</i>	ortorrómbica	33	Pna21
4	$\text{BaVSi}_2\text{O}_7$	1994	Liu <i>et al.</i>	tetragonal	87	I4/m
5	$\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$	1994	Huntelaar <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
6	$\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$	1996	Berger <i>et al.</i>	ortorrómbica	63	Cmcm
7	$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$	1996	Berger <i>et al.</i>	ortorrómbica	63	Cmcm
8	$\text{KTaSi}_2\text{O}_7$	1996	Lee <i>et al.</i>	tetragonal	127	P4/mbm
9	$\text{Sc}_{1.693}\text{Y}_{0.181}\text{Yb}_{0.095}\text{Fe}_{0.031}\text{Si}_2\text{O}_7$	1998	Kimata <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
10	$\text{Y}_{1.335}\text{La}_{0.665}\text{Si}_2\text{O}_7$	1999	Monteverde <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1

 $\text{Si}^{4+}$ 
 $\text{A}_y\text{X}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_2\text{O}_7$  y  $\text{AB}_2\text{X}_2\text{O}_7$ 

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1967	Amirov <i>et al.</i>	ortorrómbica	40	C2cm
2	$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1967	Astakhova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/n1
3	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	1975	Kusachi <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/a1
4	$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1977	Robinson <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	Pnma
5	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1977	Simonov <i>et al.</i>	ortorrómbica	40	C2cm
6	$\text{Rb}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1977	Howie <i>et al.</i>	ortorrómbica	34	P2nn
7	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	1981	Kimata <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
8	$\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$	1982	Kimata <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
9	$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$	1982	Kimata <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
10	$\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$	1984	Malinovskii Y. A.	monoclínica	15	A112/a
11	$\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1990	Janczak <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	Pnma
12	$\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1993	Adams <i>et al.</i>	monoclínica	15	C12/c1
13	$\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$	1996	Adams <i>et al.</i>	monoclínica	15	C12/c1
14	$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$	1998	Tovar <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
15	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1999	Lin <i>et al.</i>	ortorrómbica	36	Ccm21

 $\text{A}_2\text{X}_2\text{O}_7$  y  $\text{M}_4\text{X}_4\text{O}_{14}$ 
 $\text{Ge}^{4+}$ 

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	$\text{La}_4\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	1969	Smolin <i>et al.</i>	triclínica	2	P-1
2	$\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1970	Smolin	tetragonal	92	P41212
3	$\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1971	Smolin <i>et al.</i>	triclínica	1	P1
4	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1973	Vavilin <i>et al.</i>	monoclínica	12	B112/m
5	$\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1982	Veter <i>et al.</i>	triclínica	2	P-1
6	$\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1983	Chigarov <i>et al.</i>	tetragonal	92	P41212
7	$\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1986	Agafonov <i>et al.</i>	monoclínica	15	C12/c1
8	$\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1987	Geller <i>et al.</i>	tetragonal	92	P41212

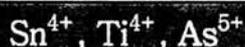
9	$\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1988	Demyanets <i>et al.</i>	cúbica	227	Fd3-mz
10	$\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1988	Vetter <i>et al.</i>	triclínica	1	P1
11	$\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1990	Stadnicka <i>et al.</i>	tetragonal	92	P41212
12	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1994	Gaewdang <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1
13	$\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1995	Palkina <i>et al.</i>	tetragonal	92	P41212
14	$\text{In}_4\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	2001	Smolin <i>et al.</i>	triclínica	2	P-1

 $\text{ABX}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_2\text{O}_7$  y  $\text{AB}_2\text{X}_2\text{O}_7$ 
 $\text{Ge}^{4+}$ 

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	$\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$	1981	Jarchow <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
2	$\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$	1985	Jarchow <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
3	$\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$	1987	Kaminskii <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
4	$\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$	1996	Bucio <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
5	$\text{FePrGe}_2\text{O}_7$	1996	Bucio <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
6	$\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$	1996	Bucio <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
7	$\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$	1996	Bucio <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/c1
8	$\text{FeYGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
9	$\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
10	$\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
11	$\text{FeYbGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
12	$\text{FeTmGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
13	$\text{FeErGe}_2\text{O}_7$	1998	Cascales <i>et al.</i>	monoclínica	11	P121/m1
14	$\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$	1999	Taviot-Gueho <i>et al.</i>	ortorrómbica	21	A222
15	$\text{FeInGe}_2\text{O}_7$	2001	Bucio <i>et al.</i>	monoclínica	12	C12/m1

 $\text{A}_y\text{X}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A}_2\text{BX}_2\text{O}_7$  y  $\text{AB}_2\text{X}_2\text{O}_7$ 
 $\text{Ge}^{4+}$ 

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	$\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1965	Bassi <i>et al.</i>	trigonal	147	P-3
2	$\text{Ba}_2\text{FeGe}_2\text{O}_7$	1976	Malinowskii <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
3	$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$	1982	Ochi <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
2	$\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$	1984	Naruse <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
4	$\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$	1998	Tovar <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
5	$\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$	1998	Tovar <i>et al.</i>	tetragonal	113	P-421m
6	$\text{K}_2\text{ZrGe}_2\text{O}_7$	1999	Bortun <i>et al.</i>	monoclínica	15	C12/c1
7	$\text{CeMn}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	1999	Taviot-Gueho <i>et al.</i>	tetragonal	125	P4/nbm7



	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G.E.	G.E.
1	$\text{CaZr}_{1.24}\text{Sn}_{1.76}\text{O}_7$	1992	Rossell, H.J.	monoclínica	15	C12/c1
2	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	1992	Rossell, H.J.	monoclínica	15	C12/c1
3	$(\text{Ca}_{0.02}\text{Zr}_{0.88}\text{Ti})\text{Ti}_2\text{O}_7$	1992	Rossell, H.J.	monoclínica	15	C12/c1
4	$\text{CaZr}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_7$	1992	Rossell, H.J.	monoclínica	15	C12/c1
5	$\text{CaZr}_{0.92}\text{Ti}_{2.08}\text{O}_7$	1992	Cheary, R.W.	monoclínica	15	C12/c1
6	$\text{NaAlAs}_2\text{O}_7$	1986	Pertlik, F.	monoclínica	14	P121/c1
7	$\text{LiFeAs}_2\text{O}_7$	1994	Wang <i>et al.</i>	monoclínica	5	C121
8	$\text{SrCoAs}_2\text{O}_7$	1994	Wang <i>et al.</i>	monoclínica	14	P121/n1
9	$\text{SrCuAs}_2\text{O}_7$	1994	Horng and Wang	monoclínica	14	P121/n1
10	$\text{CaCuAs}_2\text{O}_7$	1994	Driss and Jouini	monoclínica	14	P121/c1
11	$\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$	1996	Chen and Wang	monoclínica	14	P121/n1
12	$\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$	1996	Chen and Wang	monoclínica	14	P121/n1
13	$\text{NaInAs}_2\text{O}_7$	1997	Belam <i>et al.</i>	monoclínica	15	C12/c1



	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G.E.	G.E.
1	$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1967	Kawahara, A.	monoclínica	14	P 1 21/a 1
2	$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1967	Au & Calvo	monoclínica	12	C 1 2/m 1
3	$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1967	Dorm & Marinder	monoclínica	12	C 1 2/m 1
4	$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1972	Baglio & Dann	tetragonal	76	P 41
5	$\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1973	Quarton <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	P n m a
6	$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1973	Shannon & Calvo	monoclínica	14	P 1 21/a 1
7	$\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1973	Gopal & Calvo	monoclínica	15	C 1 2/c 1
8	$\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1973	Mercurio-Lavaud & Frit	monoclínica	15	C 1 2/c 1
9	$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1974	Sauerbrei <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
10	$\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1974	Sauerbrei <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
11	$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1974	Gopal & Calvo	triclínica	2	P -1
12	$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1983	Trunov <i>et al.</i>	triclínica	2	P -1
13	$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1984	Nord, A.G.	monoclínica	12	C 1 2/m 1
14	$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1986	Sokolova <i>et al.</i>	monoclínica	12	C 1 2/m 1
15	$\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1987	Robinson <i>et al.</i>	ortorrómbica	43	F d d 2
16	$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1996	Liao <i>et al.</i>	monoclínica	12	C 1 2/m 1
17	$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	2001	Nielsen <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1

ABX<sub>2</sub>O<sub>7</sub>V<sup>5+</sup>

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	CaCuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Vogt <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
2	SrCuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Vogt <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	P n m a
3	PbMgV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Murashova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
4	PbZnV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Murashova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
5	CaMgV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1993	Murashov <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
6	CaCoV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1993	Murashov <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
7	BaCaV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1989	Murashova <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	P n m a
8	BaCdV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1989	Murashova <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	P n m a
9	BaCuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Vogt <i>et al.</i>	ortorrómbica	62	P n m a
10	Si <sub>4</sub> Sr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	1996	Berger & Range	ortorrómbica	63	C m c m
11	SrZnV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1989	Velikodnyi <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
12	Cu <sub>0.56</sub> Zn <sub>1.44</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1999	Schindler <i>et al.</i>	monoclínica	15	C 1 2/c 1
13	CuZnV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1999	Schindler <i>et al.</i>	monoclínica	15	C 1 2/c 1
14	Cu <sub>1.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Vogt <i>et al.</i>	monoclínica	15	C 1 2/c 1

P<sup>5+</sup>A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G. E.	G. E.
1	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1961	Lukaszewicz, K.	monoclínica	12	C 1 2/m 1
2	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1965	Calvo, C.	monoclínica	12	C 1 2/m 1
3	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1968	Calvo, C.	monoclínica	14	P 1 21/n 1
4	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1968	Robertson & Calvo	monoclínica	12	C 1 2/m 1
5	beta-Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1968	Pietrasko <i>et al.</i>	monoclínica	12	C 1 2/m 1
6	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1979	Masse <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/a 1
7	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1984	Stefanidis & Nord	monoclínica	12	C 1 2/m 1
8	Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1986	Hoggins <i>et al.</i>	triclínica	2	C1-
9	Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1989	Forsyth <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/c 1
10	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1990	Effenberger, H.	monoclínica	15	C 1 2/c 1
11	beta-Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1994	El belghiti <i>et al.</i>	monoclínica	12	A 1 2/m 1
12	Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1997	Kobashi <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/a 1

P<sup>5+</sup>ABX<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

	Compuesto	Año	Autor(s)	Simetría	# G.E.	G.E.
1	CaCuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1990	Riou & Goreaud	monoclínica	14	P 1 21/n 1
2	CdSrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	El Belghiti <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
3	SrCoP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Riou & Raveau	monoclínica	14	P 1 21/n 1
4	BaMgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Murashova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
5	BaMgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Murashova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
6	PbZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1991	Murashova <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
7	SrCuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1993	Moqine <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
8	BaMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1995	Adams <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
9	CoPbP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1995	Elmarzouki <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
10	MnPbP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1995	Elmarzouki <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
11	CuPbP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1995	Elmarzouki <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
12	CrTiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1995	Bensch & Koy	monoclínica	14	P 1 21/c 1
13	CoZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1998	Giorgi & Pierrot	monoclínica	14	P 1 21/n 1
14	SrFeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1999	le Meins <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
15	CrSrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2000	Maass & Glaum	monoclínica	14	P 1 21/n 1
16	SrNiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2001	El Bali <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1
17	MgSrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2002	Tahiri <i>et al.</i>	monoclínica	14	P 1 21/n 1

Nota: No todas las fichas encontradas se muestran en las tablas anteriores, muchos datos fueron omitidos por repetición de los mismos o por tener simetría, parámetros de red y elementos que no son útiles en este estudio. Los datos cristalográficos de todos los compuestos de la lista anterior se pueden consultar en la base de datos ICSD [21].

Anexo III.1

Ecuaciones para la indexación de los diferentes sistemas cristalinos

Reescribiendo y simplificando la formula 3.1 de acuerdo con cada sistema cristalino a indexar, en el siguiente esquema se muestran las fórmulas que relacionan las distancias entre los planos (hkl) en función de las constantes de la celda unidad. (Tomado de Azaroff & Burger, 1958, [1]).

Crystal system	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Isometric	$\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal:	
Hexagonal indices	$\frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Rhombohedral indices	$\frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 - 2 \cos^2 \alpha + 3 \cos^2 \alpha}$
Monoclinic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab} + \frac{l^2}{c^2}$ (first setting)
	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} + \frac{k^2}{b^2}$ (second setting)
Triclinic	$\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$ $\frac{\quad}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

Anexo III.2

Método de Le Bail

El planteamiento, muy general del método de Le Bail, que se hace del problema es el siguiente: si  $y_i^{obs}$  es el conjunto de valores de las cuentas medidas correspondientes a  $N$  puntos del difractograma obtenido experimentalmente, entonces, se puede expresar  $y_i^{obs}$  como

$$Y_i^{obs} = Y_i^{calc} + \sigma(Y_i^{obs}) = \sum_{j=n}^{Nref} I_j^{exact} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + B_i + \sigma(Y_i^{obs}) \quad (3.4)$$

donde  $\sigma(y_i^{obs})$ , la desviación estándar de  $y_i^{obs}$ , se ha considerado una aproximación de la fluctuación estadística asociada al valor de  $y_i^{calc}$ .  $I_j^{exact}$  es la intensidad integrada exacta de la reflexión  $j$ ;  $\Omega(2\theta_i - 2\theta_j)$  es la función que define la forma de pico correspondiente a la reflexión  $j$  y que contribuye al punto  $i$  en el difractograma.  $B_i$  define el fondo del difractograma. El problema con la ecuación anterior es el desconocimiento del conjunto de intensidades integradas "exactas" ( $I_j^{exact}$ ), las posiciones de las reflexiones se conocen a través del conocimiento aproximado de los parámetros reticulares.

Como punto de partida, como un conjunto de intensidades integradas iniciales ( $I_j^1$ ) se calculan los valores

$$Y_i^{calc} = \sum_{j=n}^{Nref} Y_j^1 \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + B_i \quad (3.5)$$

La siguiente relación entre las intensidades integradas permite el cálculo de las intensidades integradas "observadas"

$$\frac{I_j^{obs}}{I_j^1} = \sum_{i=n}^N \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \frac{Y_i^{obs} - B_i}{Y_i^{calc} - B_i} \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior, el conjunto  $y_i^{obs}$  son mejores valores para las intensidades integradas que el conjunto de intensidades iniciales  $I_j^1$ . De forma

iterativa, la ecuación 3.6 puede llevar a valores de intensidades que darán mejor ajuste al difractograma.

$$I_j^k = I_j^{k-1} \sum_{i=n}^N \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \frac{Y_i^{obs} - B_i}{Y_i^{calc} - B_i} \quad (3.7)$$

Con este procedimiento, los valores de  $I_j^{exact}$  de la ecuación 3.4 se obtienen en el límite cuando  $k$  tiende a infinito

$$I_j^{exact} = \lim_{k \rightarrow \infty} I_j^k \quad (3.8)$$

El resto de parámetros que se refinan son los parámetros de fondo y los de forma de pico, siguiendo un ajuste por el método de mínimos cuadrados.

### Anexo III.3

#### Método Rietveld

El método Rietveld es un método que ajusta un difractograma de rayos X calculado con un difractograma obtenido experimentalmente utilizando el método de mínimos cuadrados. El método fue propuesto originalmente por Hugo Rietveld [1-2] para datos de difracción de neutrones y posteriormente se implementó con mucho éxito en el análisis de datos de difracción de rayos X [3].

El método Rietveld fue propuesto como alternativa al método de intensidades integradas, que considera los picos difractados individualmente. El principal problema del método de intensidades integradas esta relacionado con las reflexiones superpuestas, que trae como consecuencia perdida de información. El método Rietveld considera todo el conjunto de picos de difracción y, antes de tomar en cuenta los detalles de los perfiles, separa las contribuciones de los picos superpuestos [4].

#### Requerimientos experimentales

Para la realización del análisis Rietveld, tres condiciones experimentales son necesarias

1. El intervalo angular debe de ser grande, por ejemplo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ .
2. El paso angular debe de ser pequeño, entre  $0.01^\circ$  y  $0.02^\circ$  en  $2\theta$ , y el tiempo de conteo debe de ser adecuado, entre 5 y 10 segundos por paso. Con esto se logra una buena definición de los perfiles de los picos difractados, como consecuencia, mayor precisión en la determinación de parámetros que dependan de la posición y la forma de los picos.
3. La muestra debe de estar bien pulverizada para minimizar los efectos de orientación preferencial.

### Método de Mínimos cuadrados

El ajuste por mínimos cuadrados usado en la metodología Rietveld se basa en la minimización de la siguiente expresión:

$$S = \sum_{i=1}^n w(y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (3.9)$$

Donde  $y_i^{obs}$  son las cuentas graficadas en el eje vertical del difractograma obtenido experimentalmente en función del ángulo  $2\theta$ ;  $n$  es el número de puntos del difractograma;  $w$  es un parámetro estadístico donde  $w = 1/y_i^{obs}$ ; e  $y_i^{calc}$  es el valor calculado de ese mismo número de cuentas, en función de  $2\theta$  de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$y_i^{calc} = S \sum_{hkl} m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + B_i \quad (3.10)$$

Donde  $S$  es el factor de escala;  $m_{hkl}$  el factor de multiplicidad de los planos  $hkl$ ;  $L$  el factor de polarización de Lorente;  $P_{hkl}$  es la función que modela la orientación preferencial de los cristales de la muestra;  $F_{hkl}$  el factor de estructura;  $\Omega$  la función que describe los contornos de las reflexiones y  $B_i$  es el término que describe el fondo del difractograma (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 patrón de difracción experimental posee tres contribuciones que se toman en cuenta para modelar la intensidad calculada  $y_i^{calc}$ . La primera, es debida al arreglo experimental. La segunda, por el ruido de fondo. La tercera, por la estructura cristalina de la(s) fase(s) en la muestra.

## Perfil del pico

El perfil del pico, o también conocido como forma de línea de reflexión, son los puntos que se encuentran entorno a las posiciones de Bragg. El ensanchamiento de los picos se debe, básicamente, a factores atómicos e instrumentales.

Inicialmente, Rietveld consideró, para el caso de neutrones, una curva Gaussiana con un ancho de pico a la mitad de la altura máxima ( $H_k = \text{FWHM}$ , Full-Width Half-Maximum) para ajustar el ensanchamiento producido por factores instrumentales [5], de acuerdo con

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.11)$$

donde U, V y W son parámetros refinables.

En el caso de rayos x, las colas de los picos de difracción no son descritas correctamente con un perfil Gaussiano. Por lo que, a lo largo del tiempo a habido trabajos, tales como Young *et al.* (1977); Wiles & Young (1981); Young & Wiles (1982) y Thompson *et al.* (1987), [3, 6-8], con el objeto de encontrar la forma ideal de describir correctamente los perfiles. La función más usada y que presenta los mejores resultados es la pseudo-Voigt, que es una combinación lineal de funciones Gaussianas y Lorentzianas. Actualmente FULLPROF cuenta con doce funciones diferentes para el ajuste del perfil, entre ellas: gaussiana, lorentziana (Cauchy), triple pseudo-Voigt, pseudo-Voigt, pearson VII y Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Para una mejor descripción de las características, funcionamiento y diferencias se puede consultar el manual de FULLPROF [9-10]

Para visualizar las diferencias entre las tres principales funciones, en la figura III.3.1 se presenta el ajuste a un pico de un difractograma experimental usando las funciones Gaussiana ( $\Omega_G$ ), Lorentziana ( $\Omega_L$ ) y pseudo-Voigt ( $\Omega_{pV}$ ). El ajuste usando la función pseudo-Voigt es la que mejor se ajusta al pico experimental.

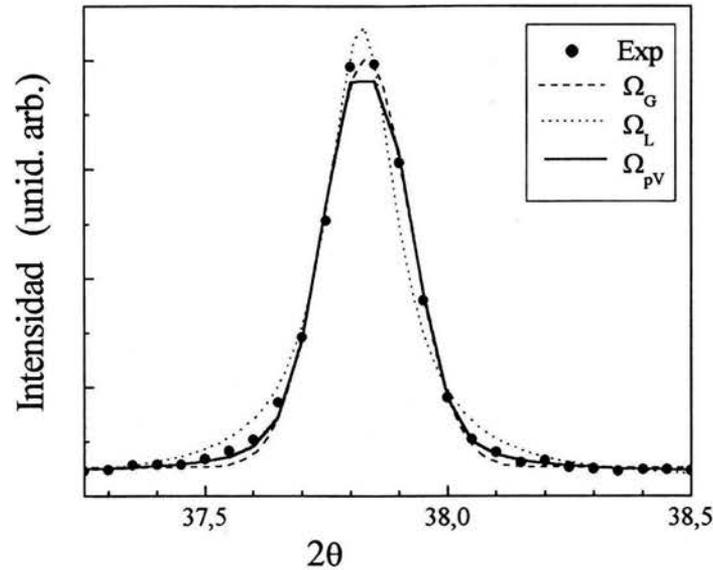


Fig. III.3.1 Ajuste de tres funciones a un pico de un difratograma experimental (Exp). Las funciones son Gaussiana ( $\Omega_G$ ), Lorentziana ( $\Omega_L$ ) y pseudo-Voigt ( $\Omega_{pV}$ ).

### Criterios de ajuste

Para determinar que tan buenos es el ajuste entre los difratogramas experimental y calculado, existen los llamados factores de merito (en valores porcentuales). Cada uno de ellos establece un residuo o desvío entre los puntos experimentales y los calculados.

- Factor de Perfil ( $R_p$ )

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N |y_i^{abs}|}$$

- Factor del Perfil Pesado ( $R_{wp}$ )

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{abs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{abs})^2}}$$

- Factor de Bragg ( $R_B$ )

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} I_j^{n_{obs}^n} - I_j^{calc}}{\sum_{j=1}^{Nref} |I_j^{n_{obs}^n}|}$$

- Factor de estructura ( $R_f$ )

$$R_F = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{n_{obs}^n}} - \sqrt{I_j^{calc}} \right|}{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{n_{obs}^n}} \right|}$$

- Factor Esperado ( $R_{exp}$ )

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

Donde (N-P+C) es el número de grados de libertad (N es el número de puntos en el difractograma, P el número de parámetros refinados y C el número de ecuaciones de vínculo entre los parámetros). Teóricamente el valor de  $R_{exp}$  es menor que el valor de  $R_{wp}$ , ya que el significado físico es el número de grados de libertad entre el total de puntos.

-Factor de bondad de ajuste ( $\chi^2$ )

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Es muy importante tener en mente que todos estos criterios de ajuste o figuras de merito son esencialmente numéricos. Como consecuencia, un valor bajo no necesariamente indica un buen refinamiento. Es necesario que el usuario pueda analizar visualmente los gráficos del refinamiento, para averiguar si los picos propuestos por el modelo usado se ajusta al difractograma experimental o no. Esa rutina de visualización de gráficos dará al usuario capacidades de reconocer fallas de ajuste y concluir mejor los refinamientos realizados.

Para que el valor de estos factores de mérito sea pequeño se requiere que todas las partes que contribuyen al difractograma sean modeladas correctamente. El valor ideal de  $\chi^2$  debe de ser cercano a uno para ser considerado un excelente refinamiento, no obstante, en la realidad valores

menores de 6 son considerados valores aceptables para publicar, por ejemplo en Acta Crystallographica. Lo mismo para el resto de los factores de mérito [11].

### Parámetros de mínimos cuadrados

Los parámetros usados en el método de mínimos cuadrados pueden ser divididos en dos grupos. En el primer grupo: parámetros del perfil de los picos, definición de los picos difractados, parámetros de FWHM, asimetría de pico y orientación preferencial:

U, V, W	parámetros de FWHM
ZERO	cero del goniómetro
a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$	parámetros de red
Asy1, Asy2, Asy3, Asy4	parámetros de asimetría
G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub>	parámetros de orientación preferencial

En el segundo grupo: parámetros estructurales.

s	factor de escala
B <sub>over</sub>	factor de temperatura isotrópico general
x <sub>j</sub> , y <sub>j</sub> , z <sub>j</sub>	parámetros de posiciones atómicas
B <sub>j</sub>	factor de temperatura isotrópico del sitio j
N <sub>j</sub>	número de ocupación del sitio del átomo j

Todos estos parámetros requieren de un valor de partida para realizar el refinamiento por mínimos cuadrados.

Cuando un parámetro es refinado, su desviación estándar se escribe en paréntesis en seguida de su valor. Esta desviación estándar no es una estimación del análisis como un todo, sino únicamente de los errores mínimos probables basados en su distribución normal [12-13].

### Errores admitidos en los parámetros iniciales

Los parámetros que intervienen en la modelación del difractograma deben de ser inicializados correctamente antes de empezar su refinamiento. Si sus valores iniciales están lejos de sus valores esperados, es probable que no se obtenga convergencia.

Estudios preliminares demuestran que el error en los parámetros de red no debe de ser mayor a 1%. Mientras que, para las posiciones atómicas el error puede ser hasta de un 20% [4].

Para los parámetros relacionados con la tabla III.3.1 se usan valores típicos encontrados en la literatura.

**Tabla III.3.1-** Valores iniciales típicos en un refinamiento.

Parámetro	Valor inicial
Factor de escala (Scale)	0.001
Zero - shift (Zero)	0.00
$\eta_0$ (Shape1)	0.50
U; V; W	0.20; -0.20; 0.20
Asy1;Asy2;Asy3;Asy4	0.20; 0.02; 0.00; 0.00
Biso	0.50

## Bibliografía

1. Rietveld H. M.: "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71.
2. Rietveld H. M.: "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement" (1967). *Acta Cryst.* **22**, 151-152.
3. Young, R. A., Mackie, P. E., Von Dreele, R. B.: "Application of the pattern-fitting structure refinement method to X-ray powder diffractometer patterns" (1977). *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 262-269.
4. Kinast, E. J.: "Refinamiento estructural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof" (2000). Tesis de Maestría, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, Brasil.
5. Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P.: "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction" (1958). *Nucl. Instrum. Methods* **3**, 223-228.
6. Wiles, D. B. & Young, R.A.: "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns" (1981). *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 149-151.
7. Young, R.A. & Wiles, D. B.: "Profile shape functions in Rietveld refinements" (1982). *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 430-438.
8. Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B.: "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ " (1987). *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79-83.
9. Rodríguez-Carvajal, J.: "FULLPROF program for Rietveld refinement and pattern matching analysis" Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). e-mail address: [juan@bali.saclay.cea.fr](mailto:juan@bali.saclay.cea.fr)
10. Rodríguez-Carvajal, J.: "Short reference guide of the program FullProf". Disponible en <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/wininst.htm> (30 de enero 2004).
11. <http://www.iucr.org> (04 de febrero 2004)

12. Prince, E.: "Comparison of Profile and Integrated-Intensity Methods in Powder Refinement" (1981). J. Appl. Cryst. 14, 157-159.
13. Bokhimi, X.: "Una ventana hacia la investigación en física: Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld" (2000). Fondo de Cultura Económica, México D.F.

### Anexo III.4

#### Tabla de intensidades Integradas

Intensidades integradas del compuesto  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  (por el método Le Bail, realizado en el programa FULLPROF).

h	k	l	Mult	D(A)	$2\theta$	FWHM	Iobs	Icalc	Iobs-Icalc
1	1	0	4	5.340	16.587	0.2121	367.7	357.5	10.2
1	1	0	4	5.340	16.624	0.2121	182.1	182.9	-0.8
0	0	1	2	4.800	18.468	0.2090	241	234.1	6.9
0	0	1	2	4.800	18.51	0.2089	120.6	119.8	0.8
0	2	0	2	4.442	19.974	0.2068	23.3	21.8	1.5
0	2	0	2	4.442	20.019	0.2068	13.3	11.1	2.1
-1	0	1	2	4.345	20.425	0.2062	0	0	0
-1	0	1	2	4.345	20.471	0.2062	0	0	0
0	1	1	4	4.223	21.019	0.2055	0	0	0
0	1	1	4	4.223	21.066	0.2055	0	0	0
-1	1	1	4	3.903	22.766	0.2037	38.1	36	2.1
-1	1	1	4	3.903	22.817	0.2037	19.8	18.4	1.4
1	2	0	4	3.699	24.038	0.2028	16.5	15.5	1
1	2	0	4	3.699	24.092	0.2027	8.8	7.9	0.9
1	0	1	2	3.567	24.944	0.2022	19.4	18.4	1.1
1	0	1	2	3.567	25	0.2022	10.9	9.4	1.5
2	0	0	2	3.341	26.657	0.2016	41.8	40.6	1.2
2	0	0	2	3.341	26.718	0.2016	21.4	20.8	0.6
1	1	1	4	3.310	26.914	0.2015	1106	1076.5	29
1	1	1	4	3.310	26.976	0.2015	579	550.7	28.3
0	2	1	4	3.260	27.333	0.2015	2632	2568.9	62.9
0	2	1	4	3.260	27.396	0.2015	1339	1314.2	24.9
2	1	0	4	3.127	28.518	0.2015	0	0	0
2	1	0	4	3.127	28.583	0.2015	0	0	0
-1	2	1	4	3.106	28.72	0.2015	0.2	0.2	0
-1	2	1	4	3.106	28.785	0.2015	0.1	0.1	0
-2	0	1	2	3.052	29.236	0.2016	1510	1473.9	36.4
-2	0	1	2	3.052	29.303	0.2016	783.2	754	29.2
0	3	0	2	2.961	30.156	0.2019	6.5	6.2	0.3
0	3	0	2	2.961	30.225	0.2020	3.7	3.2	0.5
-2	1	1	4	2.887	30.954	0.2023	33.8	32.5	1.3
-2	1	1	4	2.887	31.025	0.2024	20.5	16.6	3.9
1	2	1	4	2.781	32.159	0.2031	25.3	24.4	0.9
1	2	1	4	2.781	32.233	0.2032	11.4	12.5	-1.1

1	3	0	4	2.707	33.061	0.2039	588.5	573.5	15
1	3	0	4	2.707	33.137	0.2040	308.5	293.3	15.2
2	2	0	4	2.670	33.534	0.2044	964.2	941	23.2
2	2	0	4	2.670	33.611	0.2045	482.7	481.4	1.3
0	3	1	4	2.520	35.594	0.2069	3.6	3.4	0.1
-2	2	1	4	2.516	35.662	0.2070	112.2	111.1	1.1
0	3	1	4	2.520	35.676	0.2071	1.8	1.8	0
2	0	1	2	2.511	35.728	0.2071	290.8	281.1	9.7
-2	2	1	4	2.516	35.745	0.2072	59.2	56.8	2.4
2	0	1	2	2.511	35.811	0.2073	152.5	143.8	8.7
-1	3	1	4	2.447	36.698	0.2086	262.6	255.9	6.7
-1	3	1	4	2.447	36.783	0.2088	135.5	130.9	4.6
-1	0	2	2	2.423	37.076	0.2093	0.5	0.5	0
-1	0	2	2	2.423	37.162	0.2094	0.3	0.3	0
2	1	1	4	2.416	37.178	0.2094	0	0	0
2	1	1	4	2.416	37.264	0.2096	0	0	0
0	0	2	2	2.400	37.439	0.2099	225.4	219.5	5.9
0	0	2	2	2.400	37.526	0.2100	116.3	112.3	4
-1	1	2	4	2.337	38.483	0.2118	200.8	195.7	5.2
-1	1	2	4	2.337	38.572	0.2120	106.4	100.1	6.4
0	1	2	4	2.317	38.834	0.2125	0	0	0
0	1	2	4	2.317	38.925	0.2127	0	0	0
1	3	1	4	2.278	39.522	0.2140	307.1	299	8.1
1	3	1	4	2.278	39.613	0.2142	153.6	152.9	0.7
3	0	0	2	2.228	40.462	0.2161	18.7	18.5	0.2
3	0	0	2	2.228	40.556	0.2163	9.6	9.5	0.1
0	4	0	2	2.221	40.588	0.2164	131.3	127.7	3.6
2	3	0	4	2.216	40.679	0.2166	21.7	20.8	0.9
0	4	0	2	2.221	40.683	0.2166	68.1	65.3	2.8
2	3	0	4	2.216	40.774	0.2168	10.7	10.6	0.1
-3	0	1	2	2.201	40.978	0.2173	0	0	0
-3	0	1	2	2.201	41.074	0.2176	0	0	0
2	2	1	4	2.186	41.267	0.2180	94.8	92.6	2.3
2	2	1	4	2.186	41.363	0.2183	46.3	47.4	-1
-2	0	2	2	2.172	41.537	0.2187	136.7	133.9	2.8
-2	0	2	2	2.172	41.634	0.2190	72.6	68.5	4.1
3	1	0	4	2.161	41.772	0.2193	105.5	102.1	3.4
3	1	0	4	2.161	41.869	0.2196	52.6	52.2	0.4
-3	1	1	4	2.136	42.276	0.2206	261.6	255.6	6
-3	1	1	4	2.136	42.374	0.2209	137.1	130.7	6.4
-1	2	2	4	2.127	42.465	0.2211	0	0	0
-2	3	1	4	2.125	42.5	0.2212	0	0	0
1	0	2	2	2.124	42.522	0.2213	0.4	0.4	0
-1	2	2	4	2.127	42.565	0.2214	0	0	0
-2	3	1	4	2.125	42.599	0.2215	0	0	0
1	0	2	2	2.124	42.622	0.2215	0.2	0.2	0
0	2	2	4	2.112	42.79	0.2220	63.1	61.2	1.9
-2	1	2	4	2.110	42.82	0.2221	1.9	1.9	0.1
1	4	0	4	2.108	42.876	0.2222	3.1	3	0.1
0	2	2	4	2.112	42.89	0.2223	32.4	31.3	1.1
-2	1	2	4	2.110	42.921	0.2224	1	0.9	0
1	4	0	4	2.108	42.976	0.2225	1.6	1.6	0

1	1	2	4	2.066	43.782	0.2248	61	59.1	1.9
1	1	2	4	2.066	43.885	0.2251	30.1	30.2	-0.1
0	4	1	4	2.016	44.936	0.2283	91.2	88.5	2.7
0	4	1	4	2.016	45.041	0.2286	46	45.2	0.7
3	2	0	4	1.991	45.517	0.2301	0	0	0
3	2	0	4	1.991	45.625	0.2305	0	0	0
-1	4	1	4	1.977	45.85	0.2312	0	0	0
-1	4	1	4	1.977	45.959	0.2316	0	0	0
-3	2	1	4	1.972	45.988	0.2317	0	0	0
-3	2	1	4	1.972	46.097	0.2320	0	0	0
-2	2	2	4	1.951	46.498	0.2334	536.2	522.6	13.6
-2	2	2	4	1.951	46.608	0.2338	287.6	267.2	20.3
1	2	2	4	1.916	47.401	0.2365	0	0	0
2	3	1	4	1.915	47.432	0.2366	0	0	0
1	2	2	4	1.916	47.513	0.2369	0	0	0
2	3	1	4	1.915	47.545	0.2370	0	0	0
1	4	1	4	1.885	48.231	0.2395	0	0	0
1	4	1	4	1.885	48.346	0.2399	0	0	0
3	0	1	2	1.879	48.415	0.2402	1	1	0
-1	3	2	4	1.875	48.509	0.2405	39.7	38.3	1.4
3	0	1	2	1.879	48.53	0.2406	0.5	0.5	0
-1	3	2	4	1.875	48.625	0.2410	21	19.6	1.4
0	3	2	4	1.865	48.802	0.2416	3.1	2.8	0.3
0	3	2	4	1.865	48.918	0.2421	1.6	1.5	0.2
2	4	0	4	1.850	49.224	0.2432	15.5	14.9	0.6
2	4	0	4	1.850	49.341	0.2437	7.9	7.6	0.3
3	1	1	4	1.838	49.557	0.2445	45.1	43.7	1.5
3	1	1	4	1.838	49.675	0.2450	22	22.3	-0.3
-3	0	2	2	1.831	49.754	0.2453	0	0	0
-3	0	2	2	1.831	49.873	0.2458	0	0	0
-2	4	1	4	1.796	50.801	0.2495	186.7	182.1	4.6
-3	1	2	4	1.793	50.874	0.2498	1.2	1.1	0
-2	4	1	4	1.796	50.922	0.2500	96.8	93.1	3.7
-3	1	2	4	1.793	50.995	0.2503	0.6	0.6	0
2	0	2	2	1.783	51.179	0.2511	153.2	148.8	4.5
3	3	0	4	1.780	51.281	0.2515	116.9	114.2	2.7
2	0	2	2	1.783	51.302	0.2516	77.8	76.1	1.7
0	5	0	2	1.777	51.386	0.2519	0.2	0.2	0
3	3	0	4	1.780	51.404	0.2520	59.1	58.4	0.7
0	5	0	2	1.777	51.509	0.2525	0.1	0.1	0
-3	3	1	4	1.766	51.712	0.2533	136.9	133.4	3.6
-3	3	1	4	1.766	51.836	0.2538	71.6	68.2	3.4
-2	3	2	4	1.752	52.18	0.2553	0	0	0
2	1	2	4	1.748	52.277	0.2557	0	0	0
-2	3	2	4	1.752	52.305	0.2559	0	0	0
2	1	2	4	1.748	52.402	0.2563	0	0	0
3	2	1	4	1.730	52.873	0.2583	0.1	0.1	0
3	2	1	4	1.730	53.001	0.2589	0	0	0
1	3	2	4	1.726	53.01	0.2589	627.8	612.8	15.1
1	3	2	4	1.726	53.137	0.2595	320.2	313.3	6.9
1	5	0	4	1.717	53.309	0.2603	143.9	138.6	5.4
1	5	0	4	1.717	53.438	0.2609	75.5	70.9	4.6

-3	2	2	4	1.693	54.132	0.2640	0.6	0.6	0
-4	0	1	2	1.689	54.257	0.2646	9.8	9.3	0.5
-3	2	2	4	1.693	54.263	0.2646	0.3	0.3	0
-4	0	1	2	1.689	54.388	0.2652	5.3	4.8	0.6
4	0	0	2	1.671	54.912	0.2677	292.2	285.3	6.9
4	0	0	2	1.671	55.045	0.2683	152.4	145.9	6.5
0	5	1	4	1.666	55.071	0.2684	0	0	0
2	4	1	4	1.664	55.166	0.2689	25.9	24.8	1.1
0	5	1	4	1.666	55.204	0.2691	0	0	0
2	4	1	4	1.664	55.3	0.2695	12.9	12.7	0.2
-4	1	1	4	1.660	55.312	0.2696	18.7	18.4	0.4
-4	1	1	4	1.660	55.446	0.2702	9.7	9.4	0.3
2	2	2	4	1.655	55.477	0.2704	162.2	157.5	4.7
2	2	2	4	1.655	55.612	0.2710	81.6	80.5	1
-1	5	1	4	1.644	55.861	0.2722	61.9	60.1	1.8
4	1	0	4	1.642	55.959	0.2727	15.5	15	0.5
-1	5	1	4	1.644	55.997	0.2729	31.8	30.7	1
4	1	0	4	1.642	56.095	0.2734	7.9	7.7	0.2
-1	4	2	4	1.637	56.135	0.2736	0	0	0
-1	0	3	2	1.634	56.252	0.2742	0.3	0.3	0
-1	4	2	4	1.637	56.272	0.2743	0	0	0
-1	0	3	2	1.634	56.389	0.2748	0.1	0.1	0
0	4	2	4	1.630	56.399	0.2749	48.1	46.4	1.7
0	4	2	4	1.630	56.537	0.2756	23.9	23.7	0.1
-1	1	3	4	1.607	57.282	0.2793	1.7	1.7	0.1
-1	1	3	4	1.607	57.422	0.2801	0.9	0.9	0
0	0	3	2	1.600	57.555	0.2807	67.2	65.1	2
0	0	3	2	1.600	57.695	0.2815	33.5	33.3	0.2
1	5	1	4	1.590	57.941	0.2827	320.3	314.4	6
1	5	1	4	1.590	58.083	0.2835	167.6	160.7	6.9
3	3	1	4	1.586	58.103	0.2836	215.2	206.6	8.5
3	3	1	4	1.586	58.245	0.2843	106.8	105.6	1.1
-4	2	1	4	1.579	58.399	0.2851	295.7	289.2	6.5
-4	2	1	4	1.579	58.542	0.2859	157.5	147.9	9.6
0	1	3	4	1.575	58.57	0.2860	12.8	12	0.8
-2	0	3	2	1.575	58.572	0.2860	0.3	0.3	0
3	4	0	4	1.573	58.651	0.2865	47.7	45.4	2.3
0	1	3	4	1.575	58.713	0.2868	6.3	6.1	0.1
-2	0	3	2	1.575	58.715	0.2868	0.1	0.1	0
3	4	0	4	1.573	58.795	0.2872	22.9	23.2	-0.4
2	5	0	4	1.569	58.817	0.2873	0	0	0
2	5	0	4	1.569	58.961	0.2881	0	0	0
4	2	0	4	1.564	59.024	0.2884	2.2	2.2	0
-3	4	1	4	1.563	59.045	0.2886	1.3	1.3	0
4	2	0	4	1.564	59.169	0.2892	1.1	1.1	0
-3	4	1	4	1.563	59.19	0.2893	0.7	0.7	0
-3	3	2	4	1.557	59.287	0.2899	278.3	271.4	6.9
-3	3	2	4	1.557	59.433	0.2906	152.5	138.8	13.7
-2	4	2	4	1.553	59.474	0.2909	5.3	4.7	0.5
-2	1	3	4	1.551	59.576	0.2914	7.3	6.6	0.7
-2	4	2	4	1.553	59.62	0.2917	2.7	2.4	0.2
-2	1	3	4	1.551	59.722	0.2922	3.5	3.4	0.1

-2	5	1	4	1.535	60.219	0.2949	0	0	0
1	4	2	4	1.535	60.237	0.2950	0	0	0
-1	2	3	4	1.534	60.305	0.2954	0	0	0
-2	5	1	4	1.535	60.368	0.2958	0	0	0
1	4	2	4	1.535	60.385	0.2959	0	0	0
-1	2	3	4	1.534	60.453	0.2962	0	0	0
2	3	2	4	1.528	60.558	0.2968	0	0	0
-4	0	2	2	1.526	60.629	0.2972	138.9	134.3	4.6
2	3	2	4	1.528	60.707	0.2977	0	0	0
-4	0	2	2	1.526	60.778	0.2981	73.1	68.7	4.4
0	2	3	4	1.505	61.553	0.3024	35.3	33.4	2
-4	1	2	4	1.504	61.613	0.3028	18.3	17.7	0.6
0	2	3	4	1.505	61.705	0.3033	16.7	17.1	-0.4
-4	1	2	4	1.504	61.765	0.3037	8.5	9.1	-0.6
1	0	3	2	1.488	62.335	0.3070	0.1	0.1	0
3	0	2	2	1.487	62.38	0.3072	0	0	0
4	0	1	2	1.486	62.451	0.3076	0	0	0
1	0	3	2	1.488	62.489	0.3079	0	0	0
-2	2	3	4	1.484	62.53	0.3081	123.9	121	2.9
3	0	2	2	1.487	62.535	0.3081	0	0	0
4	0	1	2	1.486	62.606	0.3086	0	0	0
-2	2	3	4	1.484	62.685	0.3090	64.7	61.9	2.9
0	6	0	2	1.481	62.7	0.3091	117.5	112.2	5.3
0	6	0	2	1.481	62.856	0.3100	59.4	57.4	2.1
1	1	3	4	1.468	63.303	0.3127	229.4	221.9	7.5
-4	3	1	4	1.467	63.332	0.3129	0	0	0
3	1	2	4	1.467	63.348	0.3130	0	0	0
4	1	1	4	1.466	63.418	0.3134	6.1	5.9	0.2
1	1	3	4	1.468	63.461	0.3136	116.2	113.5	2.8
-4	3	1	4	1.467	63.49	0.3138	0	0	0
3	1	2	4	1.467	63.506	0.3139	0	0	0
4	1	1	4	1.466	63.577	0.3143	2.9	3	-0.1
4	3	0	4	1.455	63.928	0.3165	0	0	0
4	3	0	4	1.455	64.088	0.3174	0	0	0
2	5	1	4	1.450	64.16	0.3179	0	0	0
-3	0	3	2	1.448	64.267	0.3185	0	0	0
2	5	1	4	1.450	64.32	0.3189	0	0	0
1	6	0	4	1.446	64.4	0.3193	0	0	0
-3	0	3	2	1.448	64.427	0.3195	0	0	0
-4	2	2	4	1.443	64.512	0.3200	0	0	0
1	6	0	4	1.446	64.561	0.3203	0	0	0
-4	2	2	4	1.443	64.674	0.3210	0	0	0
3	4	1	4	1.434	64.968	0.3228	0	0	0
-1	5	2	4	1.433	65.045	0.3233	306.8	301.8	5
3	4	1	4	1.434	65.131	0.3239	0	0	0
-1	3	3	4	1.431	65.153	0.3240	41.3	37.5	3.8
-1	5	2	4	1.433	65.209	0.3244	170.6	154.3	16.2
-3	1	3	4	1.429	65.219	0.3244	0	0	0
0	5	2	4	1.428	65.288	0.3248	211.5	201.1	10.4
-1	3	3	4	1.431	65.316	0.3250	19.5	19.2	0.3
-3	1	3	4	1.429	65.383	0.3254	0	0	0
0	5	2	4	1.428	65.452	0.3259	83	102.8	-19.9

0	6	1	4	1.415	65.974	0.3292	0	0	0
-3	4	2	4	1.413	66.079	0.3299	11.2	11.3	-0.1
0	6	1	4	1.415	66.14	0.3302	0	0	0
1	2	3	4	1.411	66.162	0.3304	21.2	19.6	1.6
3	2	2	4	1.410	66.205	0.3307	0	0	0
-3	4	2	4	1.413	66.246	0.3309	6.4	5.8	0.6
4	2	1	4	1.409	66.274	0.3311	0	0	0
1	2	3	4	1.411	66.328	0.3315	10.6	10	0.6
0	3	3	4	1.408	66.349	0.3316	115.1	110.7	4.4
3	2	2	4	1.410	66.372	0.3317	0	0	0
4	2	1	4	1.409	66.441	0.3322	0	0	0
0	3	3	4	1.408	66.517	0.3327	45.7	56.6	-10.9
-1	6	1	4	1.401	66.685	0.3338	0	0	0
-1	6	1	4	1.401	66.853	0.3348	0	0	0
2	4	2	4	1.391	67.276	0.3376	0	0	0
-2	3	3	4	1.390	67.288	0.3377	44.8	44.3	0.5
3	5	0	4	1.389	67.362	0.3382	74.1	69.7	4.4
2	4	2	4	1.391	67.447	0.3387	0	0	0
-2	3	3	4	1.390	67.458	0.3388	24.8	22.7	2.1
3	5	0	4	1.389	67.533	0.3393	38.8	35.6	3.2
-3	5	1	4	1.382	67.727	0.3406	164	155.8	8.2
-3	5	1	4	1.382	67.899	0.3417	80.9	79.7	1.2
-3	2	3	4	1.377	68.035	0.3426	0	0	0
-2	5	2	4	1.375	68.124	0.3432	0	0	0
-3	2	3	4	1.377	68.208	0.3438	0	0	0
-2	5	2	4	1.375	68.298	0.3444	0	0	0
1	6	1	4	1.367	68.569	0.3462	0	0	0
1	6	1	4	1.367	68.744	0.3474	0	0	0
1	5	2	4	1.363	68.833	0.3480	0	0	0
-5	0	1	2	1.362	68.888	0.3484	0	0	0
1	5	2	4	1.363	69.009	0.3492	0	0	0
-5	0	1	2	1.362	69.063	0.3496	0	0	0
-4	3	2	4	1.357	69.199	0.3505	0	0	0
2	6	0	4	1.354	69.368	0.3516	0	0	0
-4	3	2	4	1.357	69.375	0.3517	0	0	0
2	6	0	4	1.354	69.545	0.3529	0	0	0
-5	1	1	4	1.346	69.809	0.3547	0	0	0
-4	4	1	4	1.345	69.907	0.3554	0	0	0
-5	1	1	4	1.346	69.987	0.3559	0	0	0
-4	4	1	4	1.345	70.086	0.3566	0	0	0
2	0	3	2	1.340	70.186	0.3573	0	0	0
2	0	3	2	1.340	70.365	0.3586	0	0	0
5	0	0	2	1.337	70.387	0.3587	0	0	0
4	4	0	4	1.335	70.474	0.3593	177	165.3	11.7
5	0	0	2	1.337	70.567	0.3600	0	0	0
4	4	0	4	1.335	70.655	0.3606	93.2	84.5	8.7
-2	6	1	4	1.332	70.654	0.3606	4.9	4.5	0.5
1	3	3	4	1.330	70.794	0.3616	0	0	0
3	3	2	4	1.329	70.836	0.3619	30	25.2	4.7
-2	6	1	4	1.332	70.835	0.3619	2.7	2.3	0.4
4	3	1	4	1.328	70.903	0.3624	0.1	0.1	0
1	3	3	4	1.330	70.976	0.3629	0	0	0

3	3	2	4	1.329	71.018	0.3632	13	12.9	0.1
4	3	1	4	1.328	71.085	0.3637	0	0	0
2	1	3	4	1.325	71.099	0.3638	0	0	0
2	1	3	4	1.325	71.282	0.3651	0	0	0
5	1	0	4	1.322	71.299	0.3652	0	0	0
5	1	0	4	1.322	71.482	0.3665	0	0	0
-1	4	3	4	1.316	71.643	0.3677	0	0	0
-1	4	3	4	1.316	71.828	0.3690	0	0	0
-5	2	1	4	1.302	72.54	0.3742	0	0	0
-3	3	3	4	1.301	72.612	0.3747	0	0	0
-5	2	1	4	1.302	72.728	0.3756	0	0	0
0	4	3	4	1.298	72.789	0.3760	0	0	0
-3	3	3	4	1.301	72.8	0.3761	0	0	0
-4	0	3	2	1.296	72.915	0.3770	0	0	0
0	4	3	4	1.298	72.977	0.3774	0	0	0
-4	0	3	2	1.296	73.104	0.3784	0	0	0
3	5	1	4	1.291	73.274	0.3796	0	0	0
3	5	1	4	1.291	73.465	0.3810	0	0	0
-5	0	2	2	1.285	73.637	0.3823	0	0	0
-2	4	3	4	1.285	73.69	0.3827	0	0	0
2	2	3	4	1.283	73.81	0.3836	0	0	0
-4	1	3	4	1.283	73.815	0.3837	0	0	0
-5	0	2	2	1.285	73.829	0.3838	0	0	0
-2	4	3	4	1.285	73.882	0.3842	0	0	0
2	2	3	4	1.283	74.002	0.3851	0	0	0
5	2	0	4	1.280	74.007	0.3851	0	0	0
-4	1	3	4	1.283	74.007	0.3851	0	0	0
5	2	0	4	1.280	74.2	0.3866	0	0	0
2	6	1	4	1.275	74.309	0.3874	0	0	0
-3	5	2	4	1.275	74.328	0.3876	270.7	250.1	20.5
2	6	1	4	1.275	74.503	0.3889	0	0	0
-3	5	2	4	1.275	74.522	0.3890	143.8	128	15.8
-5	1	2	4	1.272	74.533	0.3891	0	0	0
-5	1	2	4	1.272	74.728	0.3906	0	0	0
0	7	0	2	1.269	74.742	0.3907	0	0	0
0	7	0	2	1.269	74.937	0.3922	0	0	0
-1	6	2	4	1.263	75.138	0.3938	0	0	0
-1	6	2	4	1.263	75.335	0.3953	0	0	0
0	6	2	4	1.260	75.365	0.3956	0	0	0
2	5	2	4	1.259	75.466	0.3963	0	0	0
-4	4	2	4	1.258	75.53	0.3968	0	0	0
0	6	2	4	1.260	75.563	0.3971	0	0	0
2	5	2	4	1.259	75.664	0.3979	0	0	0
4	0	2	2	1.256	75.689	0.3981	0	0	0
-4	4	2	4	1.258	75.729	0.3984	0	0	0
4	0	2	2	1.256	75.888	0.3996	0	0	0
1	7	0	4	1.247	76.314	0.4030	0	0	0
-4	2	3	4	1.244	76.489	0.4044	0	0	0
1	7	0	4	1.247	76.515	0.4046	0	0	0
4	1	2	4	1.243	76.576	0.4051	0	0	0
-4	2	3	4	1.244	76.691	0.4060	0	0	0
4	1	2	4	1.243	76.778	0.4067	0	0	0

-5	3	1	4	1.237	77.005	0.4085	0	0	0
1	4	3	4	1.236	77.073	0.4091	0	0	0
3	4	2	4	1.236	77.114	0.4094	0	0	0
4	4	1	4	1.235	77.179	0.4099	0	0	0
-5	2	2	4	1.235	77.199	0.4101	0	0	0
-5	3	1	4	1.237	77.209	0.4102	0	0	0
1	4	3	4	1.236	77.277	0.4107	0	0	0
3	4	2	4	1.236	77.318	0.4111	0	0	0
3	6	0	4	1.233	77.321	0.4111	0	0	0
4	4	1	4	1.235	77.383	0.4116	0	0	0
-5	2	2	4	1.235	77.403	0.4118	0	0	0
3	6	0	4	1.233	77.525	0.4127	0	0	0
-3	6	1	4	1.228	77.666	0.4139	0	0	0
0	7	1	4	1.227	77.78	0.4148	0	0	0
-1	0	4	2	1.226	77.864	0.4155	0	0	0
-3	6	1	4	1.228	77.872	0.4156	0	0	0
5	0	1	2	1.224	77.986	0.4165	0	0	0
-4	5	1	4	1.224	77.982	0.4165	0	0	0
0	7	1	4	1.227	77.986	0.4165	0	0	0
-2	6	2	4	1.223	78.043	0.4170	0	0	0
-1	0	4	2	1.226	78.07	0.4172	0	0	0
5	0	1	2	1.224	78.194	0.4182	0	0	0
-4	5	1	4	1.224	78.19	0.4182	0	0	0
2	3	3	4	1.221	78.25	0.4187	0	0	0
-2	6	2	4	1.223	78.25	0.4187	0	0	0
5	3	0	4	1.218	78.443	0.4203	0	0	0
-1	7	1	4	1.218	78.445	0.4203	173.4	156.5	16.8
2	3	3	4	1.221	78.459	0.4204	0	0	0
4	5	0	4	1.217	78.528	0.4210	0	0	0
5	3	0	4	1.218	78.652	0.4220	0	0	0
-1	7	1	4	1.218	78.655	0.4220	86.6	80.1	6.4
1	6	2	4	1.215	78.716	0.4226	193	175.2	17.9
4	5	0	4	1.217	78.737	0.4227	0	0	0
-1	1	4	4	1.214	78.743	0.4228	13.8	12.4	1.4
-3	4	3	4	1.213	78.838	0.4236	0	0	0
5	1	1	4	1.213	78.866	0.4238	0	0	0
1	6	2	4	1.215	78.926	0.4243	117.7	89.7	28
-1	1	4	4	1.214	78.954	0.4245	8.5	6.3	2.2
-2	0	4	2	1.211	78.969	0.4247	0	0	0
-3	4	3	4	1.213	79.048	0.4253	0	0	0
5	1	1	4	1.213	79.076	0.4256	0	0	0
-2	0	4	2	1.211	79.18	0.4264	0	0	0
4	2	2	4	1.208	79.22	0.4268	0	0	0
4	2	2	4	1.208	79.432	0.4286	0	0	0
-1	5	3	4	1.203	79.653	0.4304	0	0	0
-2	1	4	4	1.200	79.845	0.4321	0	0	0
0	0	4	2	1.200	79.864	0.4322	0	0	0
-1	5	3	4	1.203	79.867	0.4323	0	0	0
-2	1	4	4	1.200	80.06	0.4339	0	0	0
0	1	4	4	1.189	80.738	0.4397	0	0	0
3	0	3	2	1.189	80.764	0.4400	0	0	0
0	5	3	4	1.189	80.76	0.4399	0	0	0

2	7	0	4	1.186	81.193	0.4437	0	0	0
-1	2	4	4	1.182	81.368	0.4452	0	0	0
5	2	1	4	1.180	81.489	0.4463	0	0	0
-2	7	1	4	1.172	82.196	0.4526	0	0	0
-2	7	1	4	1.172	82.419	0.4546	0	0	0
-2	2	4	4	1.169	82.462	0.4550	0	0	0
-2	2	4	4	1.169	82.686	0.4570	0	0	0
0	2	4	4	1.159	83.576	0.4651	0	0	0
4	3	2	4	1.156	83.578	0.4651	0	0	0
-4	5	2	4	1.158	83.652	0.4658	0	0	0
4	3	2	4	1.156	83.807	0.4672	0	0	0
2	4	3	4	1.147	84.354	0.4723	0	0	0
3	2	3	4	1.148	84.473	0.4734	0	0	0
-5	0	3	2	1.148	84.479	0.4735	0	0	0
5	4	0	4	1.145	84.544	0.4741	0	0	0
2	4	3	4	1.147	84.586	0.4745	0	0	0
-5	1	3	4	1.139	85.112	0.4794	402.4	364.9	37.5
1	0	4	2	1.141	85.151	0.4798	0	0	0
1	5	3	4	1.141	85.164	0.4799	0	0	0
3	5	2	4	1.140	85.205	0.4803	0	0	0
-6	0	1	2	1.138	85.233	0.4806	0	0	0
4	5	1	4	1.140	85.268	0.4809	0	0	0
2	6	2	4	1.139	85.328	0.4815	0	0	0
-5	1	3	4	1.139	85.347	0.4817	185.9	187	-1.1
-6	0	1	2	1.138	85.469	0.4828	0	0	0
-1	3	4	4	1.133	85.704	0.4851	0	0	0
2	7	1	4	1.133	85.701	0.4850	0	0	0
1	1	4	4	1.132	85.781	0.4858	0	0	0
5	3	1	4	1.131	85.825	0.4862	0	0	0
-1	3	4	4	1.133	85.942	0.4873	0	0	0
2	7	1	4	1.133	85.938	0.4873	0	0	0
1	1	4	4	1.132	86.019	0.4881	0	0	0



**Anexo V.1** Relación de electronegatividades y radios iónicos de los diferentes cationes trivalentes de los compuestos del tipo  $ABGe_2O_7$  donde A = tierra rara y B = In, Fe, Al, Ga.

	$ABGe_2O_7$	A E.N.	In/Fe E.N.	A r	In/Fe r	A/(In-Fe) E.N.	(A/In-Fe) r	G.E.
1	FeIn	1.8	1.7	0.645	0.8	1.0588	1.2403	C12/ml
2	YIn	1.2	1.7	0.9	0.8	0.7059	0.8889	C12/ml
3	GdIn	1.1	1.7	0.938	0.8	0.6471	0.8529	C12/ml
4	EuIn	1.1	1.7	0.947	0.8	0.6471	0.8448	C12/ml
5	HoIn	1.1	1.7	0.901	0.8	0.6471	0.8879	C12/c1
6	TbIn	1.1	1.7	0.923	0.8	0.6471	0.8667	C12/c1
7	DyIn	1.1	1.7	0.912	0.8	0.6471	0.8772	C12/c1
8	HoFe	1.1	1.8	0.901	0.645	0.6111	0.7159	P12 <sub>1</sub> /ml
9	ErFe	1.1	1.8	0.89	0.645	0.6111	0.7247	P12 <sub>1</sub> /ml
10	TbFe	1.1	1.8	0.923	0.645	0.6111	0.6988	P12 <sub>1</sub> /ml
11	YFe	1.2	1.8	0.9	0.645	0.6667	0.7167	P12 <sub>1</sub> /ml
12	DyFe	1.1	1.8	0.912	0.645	0.6111	0.7072	P12 <sub>1</sub> /ml
13	TmFe	1.1	1.8	0.88	0.645	0.6111	0.7330	P12 <sub>1</sub> /ml
14	YbFe	1.1	1.8	0.868	0.645	0.6111	0.7431	P12 <sub>1</sub> /ml
15	LaFe	1.1	1.8	1.032	0.645	0.6111	0.6250	P12 <sub>1</sub> /c1
16	PrFe	1.1	1.8	0.9900	0.645	0.6111	0.6515	P12 <sub>1</sub> /c1
17	NdAl	1.1	1.5	0.9830	0.535	0.7333	0.5443	P12 <sub>1</sub> /c1
18	NdGa	1.1	1.6	0.9830	0.62	0.6875	0.6307	P12 <sub>1</sub> /c1

**Anexo V.2** Valores del calculo de valencia de enlace para todos los compuestos del tipo  $ABX_2O_7$  donde A = tierra rara, B = In, Fe, Al, Ga y X = Si o Ge.

	A2X2O7	V <sub>ij</sub> (X-O)	V <sub>ij</sub> (A-O)	V <sub>ij</sub> (In-O)	V <sub>ij</sub> (A'-O)	V <sub>ij</sub> (A/In-O) <sub>p</sub>	G.E.
1	★ Sc	4.202	2.8	-	-	2.8	C12/ml
2	★ In	4.689	2.716	-	-	2.716	C12/ml
3	★ Yb	4.156	2.892	-	-	2.892	C12/ml
4	★ Er	4.148	2.898	-	-	2.898	C12/ml
5	★ Y	4.145	3.094	-	-	3.094	C12/ml
6	♣ In	4.233	2.866	-	-	2.866	C12/ml
7	♣ FeIn	4.506	2.18	3.21	-	2.695	C12/ml
8	♣ YIn	4.206	3.524	2.566	-	3.045	C12/ml
9	♣ GdIn	4.582	3.72	2.35	-	3.035	C12/ml
10	♣ EuIn	4.174	3.872	2.434	-	3.153	C12/ml
11	♦ CaZr	4.148	2.056	-	3.806	2.931	C121
12	♦ Yb	4.198	2.756	-	2.99	2.873	C121
13	♠ HoIn	5.015	3.149	2.258	-	2.703	C12/c1

14	♠ TbIn	4.342	3.506	2.477	-	2.9915	C12/c1
15	♠ DyIn	4.709	3.333	2.552	-	2.942	C12/c1

Silicatos: ★ grupo espacial C12/m1, ◆ grupo espacial C121  
 Germanatos: ♣ grupo espacial C12/m1, ♠ grupo espacial C12/c1

	$A_2X_2O_7$	DI(Vij(X-O))	DI(Vij(A-O))	DI(Vij(In-O))	DI(Vij((A/In-O)) <sub>p</sub>
1	Sc	0.0505	0.0667	-	0.0667
2	In	0.1723	0.0947	-	0.0947
3	Yb	0.0390	0.0360	-	0.0360
4	Er	0.0370	0.0340	-	0.0340
5	Y	0.0362	0.0313	-	0.0313
6	In	0.0583	0.0447	-	0.0447
7	FeIn	0.1265	0.2733	0.0700	0.1717
8	YIn	0.0515	0.1747	0.1447	0.1597
9	GdIn	0.1455	0.2400	0.2167	0.2283
10	EuIn	0.0435	0.2907	0.1887	0.2397
11	CaZr	0.0370	0.2917	-	0.2917
12	Yb	0.0495	0.0264	-	0.0264
13	HoIn	0.2538	0.0500	0.2470	0.1485
14	TbIn	0.0855	0.1687	0.1743	0.1715
15	DyIn	0.1773	0.1110	0.1493	0.1302

	$A_2Ge_2O_7$	Vij(Ge-O)	Vij(Fe-O)	Vij(A-O)	DI(Vij(Ge-O))	DI(Vij(Fe-O))	DI(Vij(A-O))	G.E.
1	HoFe	3.952	2.91	3.672	0.1074	0.0300	0.2228	P12 <sub>1</sub> /m1
2	ErFe	4.214	3.005	2.978	0.1467	0.0017	0.0083	P12 <sub>1</sub> /m1
3	TbFe	4.008	2.974	2.989	0.0265	0.0087	0.0047	P12 <sub>1</sub> /m1
4	YFe	4.031	2.948	3.223	0.0799	0.0173	0.0733	P12 <sub>1</sub> /m1
5	DyFe	4.172	2.924	2.768	0.0588	0.0253	0.0783	P12 <sub>1</sub> /m1
6	TmFe	4.231	2.978	3.126	0.0994	0.0073	0.0410	P12 <sub>1</sub> /m1
7	YbFe	4.134	3.154	2.759	0.0867	0.0513	0.0813	P12 <sub>1</sub> /m1
8	LaFe	3.996	3.062	3.014	0.0556	0.2248	0.0057	P12 <sub>1</sub> /c1
9	PrFe	4.001	3.01	3.147	0.0284	0.2040	0.0501	P12 <sub>1</sub> /c1
10	AlNd	4.009	2.733	3.119	0.0299	0.0932	0.0407	P12 <sub>1</sub> /c1
11	GaNd	3.990	3.049	3.122	0.0128	0.2196	0.0417	P12 <sub>1</sub> /c1

**Anexo V.3** Valores de distancia de enlace ideales  $TO_m/R_{ij}$ , valores de los enlaces de cada compuesto  $TO_i/d_{ij}$ , valor de la carga asignada a un enlace  $v_{ij}$  y carga total del poliedro de coordinación  $V_{ij}$  (de acuerdo al calculo de valencia de enlace).

	$TO_m/R_{ij}$	$TO_i/d_{ij}$	$v_{ij}$	$V_{ij}$
<b>FeInGe2O7</b>				
Ge-O	1.748	1.733	1.041	4.506
		1.733	1.041	
		1.657	1.279	
		1.698	1.145	
Fe-O	1.759	2.176	0.324	2.18
		2.176	0.324	
		2.008	0.51	
		2.008	0.51	
		2.263	0.256	
		2.263	0.256	
In-O	1.902	2.176	0.477	3.21
		2.176	0.477	
		2.008	0.751	
		2.008	0.751	
		2.263	0.377	
		2.263	0.377	
<b>Sc2Si2O7</b>				
Si-O	1.64	1.604	1.102	4.202
		1.62	1.056	
		1.632	1.022	
		1.632	1.022	
Sc-O	1.849	2.085	0.528	2.8
		2.085	0.528	
		2.116	0.486	
		2.116	0.486	
		2.201	0.386	
		2.201	0.386	
<b>In2Si2O7</b>				
Si-O	1.64	1.575	1.192	4.689
		1.575	1.192	
		1.578	1.182	
		1.597	1.123	
In-O	1.902	2.156	0.503	2.716
		2.156	0.503	
		2.172	0.482	
		2.172	0.482	
		2.267	0.373	
		2.267	0.373	

	TO <sub>m</sub> /Rij	TO <sub>i</sub> /dij	vij	Vij
<b>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Ge-O	1.748	1.732 1.732 1.703 1.742	1.044 1.044 1.129 1.016	4.233
In-O	1.902	2.129 2.129 2.174 2.174 2.229 2.229	0.541 0.541 0.479 0.479 0.413 0.413	2.866
<b>YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Ge-O	1.748	1.708 1.74 1.74 1.731	1.114 1.022 1.022 1.048	4.206
In-O	1.902	2.202 2.202 2.174 2.174 2.28 2.28	0.444 0.444 0.479 0.479 0.36 0.36	2.566
Y-O	2.019	2.202 2.202 2.174 2.174 2.28 2.28	0.61 0.61 0.658 0.658 0.494 0.494	3.524
<b>Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Si-O	1.64	1.632 1.632 1.614 1.626	1.022 1.022 1.073 1.039	4.156
Yb-O	1.965	2.209 2.209 2.217 2.217 2.283 2.283	0.517 0.517 0.506 0.506 0.423 0.423	2.892

	$TO_m/R_{ij}$	$TO_i/d_{ij}$	$v_{ij}$	$V_{ij}$
<b>GdInGe2O7</b>				
Ge-O	1.748	1.703 1.698 1.695 1.695	1.129 1.145 1.154 1.154	4.582
In-O	1.902	2.239 2.239 2.202 2.202 2.313 2.313	0.402 0.402 0.444 0.444 0.329 0.329	2.35
Gd-O	2.071	2.239 2.239 2.202 2.202 2.313 2.313	0.636 0.636 0.703 0.703 0.521 0.521	3.72
<b>EuInGe2O7</b>				
Ge-O	1.748	1.669 1.84 1.63 1.63	1.238 0.78 0.78 1.376	4.174
In-O	1.902	2.18 2.18 2.17 2.17 2.4 2.4	0.472 0.472 0.485 0.485 0.26 0.26	2.434
Eu-O	2.074	2.18 2.18 2.17 2.17 2.4 2.4	0.751 0.751 0.771 0.771 0.414 0.414	3.872
<b>Er2Si2O7</b>				
Si-O	1.64	1.63 1.63 1.625 1.621	1.027 1.027 1.041 1.053	4.148
Er-O	1.988	2.234 2.234 2.239 2.239 2.302 2.302	0.514 0.514 0.507 0.507 0.428 0.428	2.898

	TO <sub>m</sub> /Rij	TO <sub>i</sub> /dij	vij	Vij
<b>Y2Si2O7</b>				
Si-O	1.64	1.6301	1.027	4.145
		1.6301	1.027	
		1.628	1.033	
		1.619	1.058	
Y-O	2.019	2.2386	0.552	3.094
		2.2386	0.552	
		2.2479	0.539	
		2.2479	0.539	
		2.3091	0.456	
		2.3091	0.456	
<b>CaZrSi2O7</b>				
Si-O	1.64	1.643	0.992	4.148
		1.63	1.027	
		1.606	1.096	
		1.628	1.033	
Ca-O	1.967	2.27	0.441	2.056
		2.27	0.441	
		2.282	0.427	
		2.282	0.427	
		2.645	0.16	
		2.645	0.16	
Zr-O	1.928	2.061	0.698	3.806
		2.061	0.698	
		2.086	0.652	
		2.086	0.652	
		2.147	0.553	
		2.147	0.553	
<b>Al2Ge2O7</b>				
Ge-O	1.748	1.696	1.151	4.131
		1.733	1.041	
		1.757	0.976	
		1.762	0.963	
Al-O	1.62	1.748	0.707	2.749
		1.82	0.582	
		1.831	0.565	
		1.903	0.465	
		1.932	0.43	

	TO <sub>m</sub> /Rij	TO <sub>i</sub> /dij	vij	Vij
<b>Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Si-O	1.64	1.611 1.611 1.626 1.641	1.081 1.081 1.039 0.997	4.198
Yb1-O	1.965	2.195 2.195 2.268 2.268 2.304 2.304	0.537 0.537 0.441 0.441 0.4 0.4	2.756
Yb2-O	1.965	2.172 2.172 2.23 2.23 2.273 2.273	0.571 0.571 0.489 0.489 0.435 0.435	2.99
<b>HoInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Ge-O	1.748	1.718 1.63 1.79 1.56	1.084 1.376 0.893 1.303	4.656
In-O	1.902	2.17 2.4 2.16 2.3 2.28 2.33	0.485 0.26 0.498 0.341 0.36 0.314	2.258
Ho-O	2.025	2.17 2.4 2.16 2.3 2.28 2.33	0.676 0.363 0.694 0.476 0.502 0.438	3.149

	TO <sub>m</sub> /Rij	TO <sub>i</sub> /dij	vij	Vij
<b>DyInGe207</b>				
Ge-O	1.748	1.738 1.72 1.88 1.51	1.027 1.079 0.7 1.903	4.709
In-O	1.902	2.1 2.41 2.24 2.1 2.1 2.63	0.586 0.253 0.401 0.586 0.586 0.14	2.552
Dy-O	1.748	2.1 2.41 2.24 2.1 2.1 2.63	0.765 0.331 0.524 0.765 0.765 0.183	3.333
<b>TbInGe207</b>				
Ge-O	1.748	1.74 1.697 1.8 1.65	1.022 1.148 0.869 1.303	4.342
In-O	1.902	2.35 2.14 2.22 2.23 2.12 2.41	0.298 0.536 0.423 0.412 0.555 0.253	2.477
Tb-O	2.032	2.35 2.14 2.22 2.23 2.12 2.41	0.423 0.747 0.602 0.586 0.788 0.36	3.506

Anexo V.4 Valores de la distorsión de los poliedros de coordinación de la serie  $ABGe_2O_7$  donde A = tierra rara y B = Fe, Al, Ga.

	$A_2Ge_2O_7$	DI(Ge-O) <sub>p</sub>	DI(Fe-O)	DI(A-O)	G.E.
1	HoFe	0.021	0.1673	0.1668	P121/m1
2	ErFe	0.026	0.1560	0.2008	P121/m1
3	TbFe	0.006	0.1527	0.1869	P121/m1
4	YFe	0.017	0.1579	0.1815	P121/m1
5	DyFe	0.011	0.1550	0.2044	P121/m1
6	TmFe	0.015	0.1569	0.1923	P121/m1
7	YbFe	0.021	0.1493	0.2221	P121/m1
8	LaFe	0.0109	0.1060	0.1929	P121/c1
9	PrFe	0.0056	0.1088	0.1910	P121/c1
10	AlNd	0.0064	0.1420	0.1956	P121/c1
11	GaNd	0.0026	0.1092	0.1949	P121/c1

## CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF QUATERNARY PHASE IN THE Eu-Mn-Ge-O SYSTEM BY TEM AND SEM

E. A. Juárez, G. U. Gamboa, J. A. Lara, L. Bucio & E. Orozco

Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México D.F., México

E-mail: erickj @fenix.fisica.unam.mx

### Abstract

We have synthesized a new quaternary compound with stoichiometric formula  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ . The compound was grown up as micro-crystals into quartz tube under thermal treatment in vacuum. The structural characterization of these crystals was carried out using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). After a careful analysis we found that the new quaternary compound crystallizes in the orthorhombic system with space group A222 (No.21) and cell parameters  $a = 4.6(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7(6) \text{ \AA}$  and  $V = 495.6 \text{ \AA}^3$ .

**Keywords:** *Europium manganese germanate; Crystal structure; TEM; SEM*

### Resumen

Se sintetizó un nuevo compuesto cuaternario con fórmula estequiométrica  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ , en forma de una serie de micro cristales dentro de un tubo de cuarzo bajo tratamiento térmico en vacío. La caracterización estructural de los micro cristales se realizó utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Después de un cuidadoso análisis, se llegó a la conclusión de que el nuevo compuesto cuaternario  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  cristaliza en el sistema ortorrómbico con grupo espacial A222 (No. 21) y parámetros reticulares  $a = 4.6(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7(6) \text{ \AA}$  y  $V = 495.6 \text{ \AA}^3$ .

**Palabras Clave:** *Europium manganese germanate; Estructura Cristalina; MET; MEB.*

### 1. Introduction

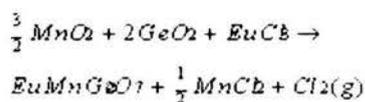
In the last years quaternary oxide compounds have had an increasing interest due to its specific physical properties such as optical, electrical, magnetic, and others. Most of these quaternary compounds have in their composition a transition metal with covalent elements such as silicon or germanium giving varied opened structures. Among this new compounds it has been reported many compounds having the thortveitite-type structure or very close to it such as  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ ,  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$ , and  $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ , for example [1, 2, 3]. These compounds belong to the monoclinic system and are very interesting because of its laminar structure. On the other hand if the transition metal is selected to be Mn in the stoichiometric formula, then the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  compound is obtained and crystallizes in the orthorhombic system having also a laminar structure. In this case, chains of  $\text{MnO}_6$  octahedra alternating with parallel chains of  $\text{GdO}_6$  antiprisms form layers linked together through  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  groups [4]. This compound exhibits a novel quasi-one-dimensional lattice, which might be ascribed to the Jahn-Teller nature of the  $\text{Mn}^{3+}$  ion. The structural relationships between the low monoclinic symmetry exhibited by the  $\text{MRGe}_2\text{O}_7$  family compounds ( $\text{M} = \text{In, Fe}$ ;  $\text{R} = \text{Y, Tb-Er}$ ) [2, 3] and the high orthorhombic symmetry in the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  compound, as well as the relation

ship with the magnetic and optical properties given specifically in the case of the trivalent rare earth ion ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$ ) is the subject we are interested in the research of quaternary oxides having the nominal composition given before.

In this work we report the crystallographic study made in the new  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  oxide by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

### 2. Experimental

The  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  compound was prepared modifying the method reported by Taviot-Guéhe et al. [4]. For the synthesis,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{EuCl}_2$  (1:1:1) were mixed in stoichiometric proportions and heated for 3 days at  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  to dry it. After that, the sample was placed inside evacuated quartz tube maintaining the temperature at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . The quartz tube was put inside the reflective furnace and the reaction was placed at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 days. After the thermal treatment, many micro-crystals were formed on the wall of the quartz tube showing a perfect crystalline appearance. The resulting product of reaction was stirred using ethanol to dissolve the  $\text{MnCl}_2$  sub-product. The schematic reaction is as follows:



The SEM and TEM experiments were carried out in a JEOL 5000 and JEOL 100 CX electron microscopes respectively.

### 3. Results

Because of the small size of crystals (10-50  $\mu$ m) and the low quantity of sample obtained, the structural characterization were carried out by SEM and TEM.

#### 3.1. Scanning electron microscopy (SEM) analysis

The crystallographic study began with the analysis of the crystal shape observed in SEM images. In Fig. 1 (a, b and c) a view of micro-crystals of  $EuMnGe_2O_7$  that were formed on the quartz tube wall can be observed.

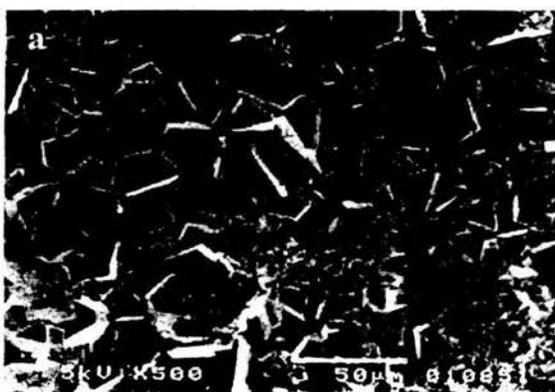


Fig 1 (a) A view of micro-crystals of  $EuMnGe_2O_7$ , formed on the quartz tube wall. SEM-500X. (b) Crystals with morphology compatible with the disphenoidal shape in the point group 222. SEM-1000X. (c) A single crystal exhibiting the same morphology characteristic in orthorhombic symmetry. SEM-1500X.

In the first image, Fig. 1 (a), a homogeneous micro-crystal size with perfectly crystalline appearance can be appreciated. The Fig. 1 (b) shows some details of the micro-crystals at 1000X amplification. The typical crystal morphology is clearly exhibited in Fig. 1 (c). In fact, this crystal shape are in perfect agreement with the point group symmetry 222 ( $D_{2h}$  according to Schoenflies) and the orthorhombic symmetry reported for the  $GdMnGe_2O_7$  compound [4]. It is well known that crystals with symmetry described by the point group 222 have a disphenoidal morphology [5, 6], Fig. 2.

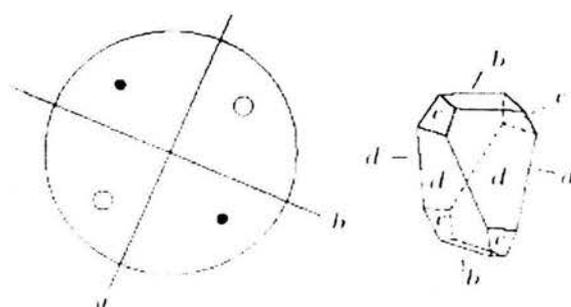


Fig. 2 Schematic view of the crystal shape belonging to the point group 222 ( $D_{2h}$ ). The point group 222 has three two-fold axes perpendicular each one to other. Because its appearance to a sphenoid monoclinic, it is known as disphenoidal [6].

### 3.2. Transmission electron microscopy (TEM) analysis

Assuming that our compound crystallizes in the orthorhombic system, we analyze the electron diffraction patterns of  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  using the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  cell parameters and its  $hkl$  Bragg reflections. From the inorganic crystal structure database ICSD [7] we obtained the crystallographic data given by the space group  $A222$  (No. 21), the orthorhombic cell parameters  $a = 4.735(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.839(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.500(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 501.09 \text{ \AA}^3$  and  $Z = 4$  corresponding to the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  compound. The space group  $A222$  have the following systematic conditions observed for the Bragg reflections  $hkl$ :  $k+l$ ;  $0k$ :  $k+l$ ;  $h0l$ :  $l$ ;  $hk0$ :  $k$ ;  $0k0$ :  $k$  and  $00l$ :  $l$ .

Fig. 3a shows the plane  $a^*b^*$  in the reciprocal space with  $[001]$  as the zone axis. In this image it can be observed

clearly the high symmetry of the  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ , so the consideration of the orthorhombic symmetry appear to be reasonable. After a carefully measurement and making some calculus in this electron diffraction pattern, the following cell parameters were obtained:  $a = 4.6(2) \text{ \AA}$  and  $b = 8.5(4) \text{ \AA}$ . Fig. 3b shows a reciprocal plane in the  $[111]$  zone axis. With this pattern and after a simple geometric considerations we found that the cell parameter  $c = 12.7(6) \text{ \AA}$  and in consequence  $V = 495.6 \text{ \AA}^3$ . The patterns showed in Fig. 3c and 3d could be indexed having the  $[001]$  and  $[312]$  zone axis respectively. These results allow us to establish that the new compound  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  has symmetry compatible with the orthorhombic symmetry (space group  $A222$ ) reported for the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  compound. Table 1 shows the cell parameters of two compounds ( $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ ).

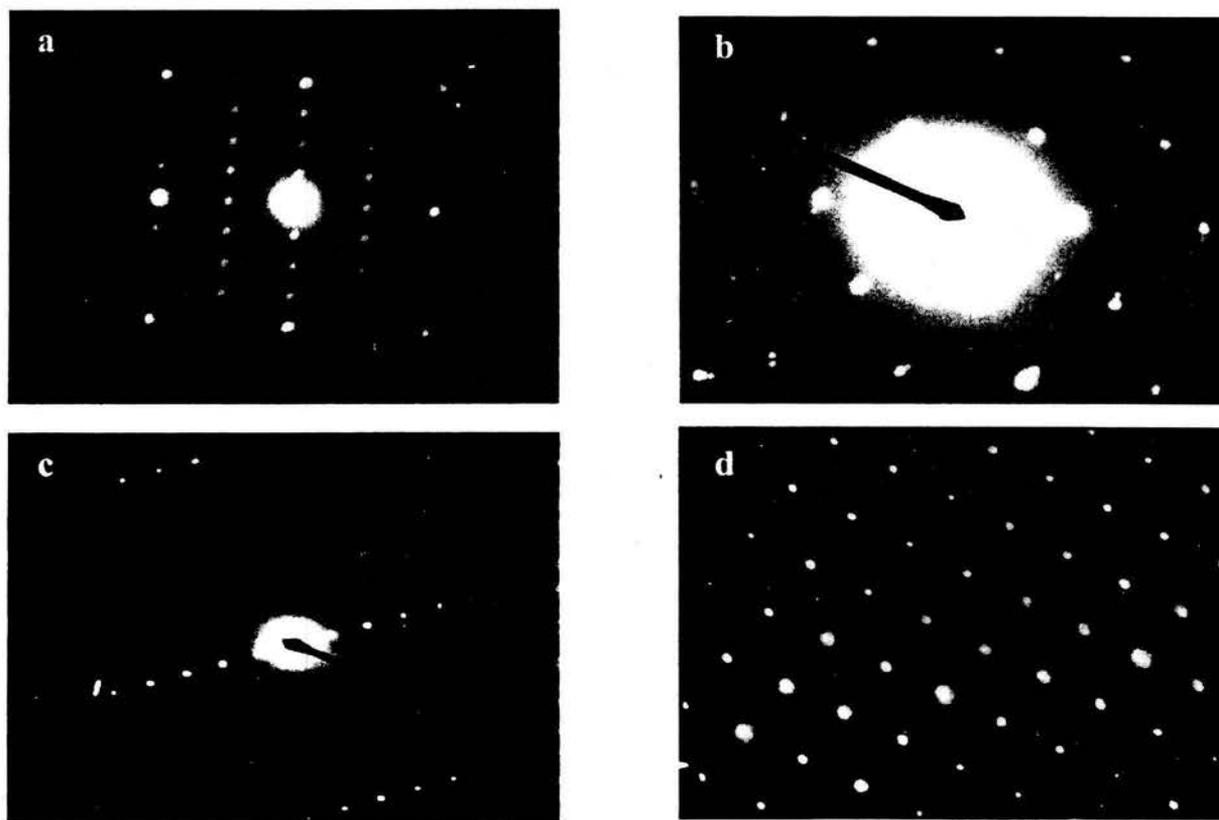


Fig. 3 The images show electron diffraction patterns of the new  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  compound with zone axis  $[001]$  (a),  $[111]$  (b),  $[001]$  (c) and  $[312]$  (d).

Table 1. Lattice parameters for  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ .  
Space group A222 (No. 21).

Lattice parameters	$\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ , <sup>a</sup>	$\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$ , <sup>b</sup>
a (Å)	4.6(2)	4.735(1)
b (Å)	8.5(4)	7.839(2)
c (Å)	12.7(6)	13.500(3)
V (Å <sup>3</sup> )	495.6	501.09

<sup>a</sup>Calculated values from the indexed electron diffraction patterns.

<sup>b</sup>From single crystal x-ray diffraction data at room temperature.

From the analysis of the crystal data given in table 1, it can be noted that if the ionic radii values of 1.078 and 1.087 Å are used for the six-co-ordinated  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions respectively [8]; then it should be expected no significant differences between the cell volumes. It is in complete agreement with the cell volumes given in table 1. A more detailed characterization by X-ray diffraction measurements will be necessary to establish the precise lattice parameters as well as the crystal structure data.

#### 4. Conclusions

It can be concluded that the substitution of europium in the  $\text{GdMnGe}_2\text{O}_7$  structure type, is possible for the stoichiometric formula  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$ . The study carried out by TEM and SEM seems to be very powerful tools to confirm the characterization described before when it is impossible to do it by mean of X-ray diffraction measurements. The results about the  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  crystal structure will be useful to understand the magnetic and optical properties of this compound, which are now under progress.

#### Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to Dr. José Reyes, Pedro Mexia, Carlos Flores, Jacqueline Cañetas, Roberto Hernández, Mercedes Fonseca, Gabriela Campuzano, Angel Osornio and Miguel Bustos for their help. They also wish to express their gratitude to the project DGAPA-PAPIIT IN 113199.

#### References

1. Bucio, L.; Ruvalcaba-Sil, J.L.; Rosales, I.; García-Robledo, J.; Orozco, E.: The Crystal Structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ . Z. Krist. 216 (2001) 438-441.
2. E.A. Juárez-Arellano; L. Bucio; R. Moreno-Tovar; J.F. García-Robledo and E. Orozco: The Crystal Structure of  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$ . Z. Krist. Submitted.
3. Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Rasines, I.; Fernández-Díaz, M. T.: Magnetic ordering of Fe and Tb in the *ab initio* determined  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  structure (R = Y, Tb). Phys. Rev. B 57. (1998) 5240-5249.
4. Taviot-Guého, C., Léone, P., Palvadeau, P. and Reuxel, J. Journal of Solid State Chemistry, 143. (1999) 145-150.
5. Amoros, J. L.; El cristal; Atlas, Madrid (1990) 116.
6. Cornelius S.; Hurlbut Jr.; Manual de mineralogía de Dana, Reverte, Barcelona (1981) 88-91.
7. National institute of standards and technology gaithersburg: Inorganic crystal structure database ICSD release 2001/1. Fachinformationszentrum Karlsruhe.
8. Giacovazzo C.; Monaco H. L.; Viterbo D.; Scordari F.; Gilli G.; Zanotti G.; Catti M.; Fundamentals of crystallography; IUCr, Oxford University Press, New York (1992) 420-421.

## The crystal structure of $\text{InYGe}_2\text{O}_7$ germanate

E. A. Juárez-Arellano, L. Bucio\*, J. L. Ruvalcaba, R. Moreno-Tovar, J. F. García-Robledo and E. Orozco

Instituto de Física, UNAM, Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F., México

Received September 3, 2001; accepted February 28, 2002

**Abstract.** A new indium yttrium germanate presenting the thortveitite structure with symmetry described by the space group  $C2/m$  (No. 12) has been prepared by high temperature solid state reaction as polycrystalline powder material. This crystallizes in the monoclinic system, with cell parameters  $a = 6.8286(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8836(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9045(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.8340(7)^\circ$ ,  $V = 291.195(9) \text{ \AA}^3$  and  $Z = 2$ . The structure was characterized by X-ray powder diffraction and Rietveld refinement of the diffraction pattern. The  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  cations occupy the same octahedral site forming a hexagonal arrangement on the  $ab$  planes. In their turn, the hexagonal arrangements of  $\text{InO}_6/\text{YO}_6$  octahedral layers are held together by sheets of isolated diorthogroups constituted by a double tetrahedra sharing a common vertex. In this compound, the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroup shows the  $C_{2h}$  symmetry implying a  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$  angle of  $180^\circ$ , being an important feature of the thortveitite structure, which has been controversial in some reported papers. A remarkable photo-luminescence effect (in comparison with glass) was observed when the sample was irradiated with  $\alpha$ -particles beam during the RBS experiments employed to analyze the chemical stoichiometry.

### Introduction

Recently it has been reported the synthesis and structural characterization of the iron indium germanate  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$  [1], which has the thortveitite structure and belongs to a kind of monoclinic germanates having a layered structure.

The stoichiometric formula for these compounds is  $\text{MRGe}_2\text{O}_7$ , where M is a trivalent transition metal and R represents a rare earth ion or yttrium. The spectroscopic study of a series of such compounds supplies much valuable information about the crystal field theory of  $\text{R}^{3+}$  ions and for understanding many applied optical effects. For the indium pyrogermanate  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and pyrosilicate  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , the luminescence properties below 160 and 200 K respectively have been reported. It was shown that the luminescence is due to the presence of  $\text{In}^{3+}$  having the  $4d^{10}$  electronic configuration [2]. In order to study and understand the optical properties in these kinds of pyroger-

manates, the present work is devoted to describe the synthesis and the crystal structure characterization of the  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  germanate.

### Experimental

#### Sample preparation

$\text{InYGe}_2\text{O}_7$  was prepared as polycrystalline powder material by solid state reaction from stoichiometric mixture of analytical grade  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Aldrich 99.99%),  $\text{GeO}_2$  (CERAC 99.999%) and  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Alfa 99.995%). The sample was ground and heated in air at  $1150^\circ\text{C}$  for 5 days with intermediate regrindings. The standard X-ray powder diffraction analysis indicated that final sample was well crystallized and completely free of secondary crystalline phases. The sample with an evaporated graphite thin film, was observed using a JEOL 5200 scanning electron microscope (SEM) showing particles with sizes between  $1\text{--}5 \mu\text{m}$ . The elemental composition was determined by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) [3]. The sample was previously well powdered and pressed in small pellet, and then irradiated in a Pelletron NEC accelerator in vacuum using a 3.05 MeV  $\alpha$ -particles beam (1 mm diameter, current intensity 5–10 nA). With this energy it is possible to improve the oxygen quantity measurements because at 3.05 MeV there is a resonance  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  in the RBS spectrum [4]. A Canberra PIPS detector (Passivated Implanted Planar Silicon detector) was placed at  $168^\circ$  from the beam direction to collect backscattered particles. Rump code [5, 6] was used to simulate RBS spectrum in order to determine the elemental composition. The stoichiometric values for the Y, In, Ge and O elements were 1.0, 1.0, 2.6, 8.0 ( $\pm 7\%$ ) respectively. The amounts of Ge and O are slightly bigger because of the amorphous  $\text{GeO}_2$  presence. A remarkable photo-luminescence effect (in comparison with glass) was observed when the sample was irradiated with  $\alpha$ -particles beam during the RBS experiments.

#### X-ray diffraction analysis

X-ray powder diffraction pattern (XRPD) was recorded at room temperature in a Siemens D5000 Diffractometer with vertical goniometer, fixed diffracted beam graphite monochromator and scintillation counter. A  $\text{CuK}_\alpha$  anode

\* Correspondence author (e-mail: bucio@fisica.unam.mx)

X-ray tube operating at 35 kV and 25 mA was used. The  $2\theta$ -range measured was  $14\text{--}90^\circ$  with  $0.02^\circ$  step size and 10 s counting time. Silicon ( $a = 5.43088(4)$  Å) was used as internal standard. The powder diffraction pattern was indexed using the TREOR program [7]. It was found a higher figure of merit  $M_{20} = 35.3$  [8] in the monoclinic system with cell parameters  $a \approx 6.83$  Å,  $b \approx 8.88$  Å,  $c \approx 4.90$  Å and  $\beta \approx 101.8^\circ$ . This unit cell and the ratios between their lattice parameters were compatible with the unit cell exhibited by the thortveitite structure [9], whose symmetry is described by the space group  $C2/m$  (No. 12). The Rietveld method implemented in program FULLPROF [10] was used to refine the crystal structure whose initial parameters were obtained from the  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  thortveitite type structure (ICDD card No. 26-768 [2, 11]). A pseudo-Voigt function modified by Thompson, Cox and Hastings [12] was chosen to generate the shape of the diffraction peaks. The following parameters were refined in the space group  $C2/m$ : zero point, scale factor, six background polynomial coefficients, unit cell dimensions, half-width, pseudo-Voigt and asymmetry parameters for the peak shape, positional, thermal isotropic factors and occupation numbers for  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  distributed in the same 4g Wyckoff position. A total number of 30 independent parameters were refined for the  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  germanate. On the basis of the structural parameters derived from Rietveld refinement, the unit-cell parameters were precisely recalculated by least-squares refinement from the observed Bragg positions, once corrected using silicon as an internal standard.

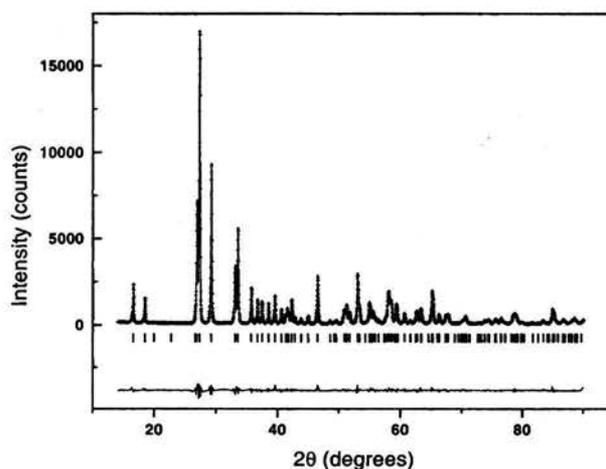
## Results and discussion

Table 1 summarizes the structural parameters for  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  determined from X-ray powder diffraction data at room temperature. The experimental, the calculated and the difference of X-ray diffraction patterns of  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  are plotted in Fig. 1. The final refined positional and thermal parameters are given in the Table 2; the Table 3 gives the main interatomic distances and angles.

The  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  structure contains one octahedral site, which, according to Table 2, corresponds to the trivalent atoms  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  each one with occupation number of 0.281 and 0.219 respectively. These atoms are almost equally distributed in this site making possible the existence of mirror plane along the  $ac$  plane. This is the typical situation in the thortveitite structure with space group  $C2/m$ . If the space group  $C2$  (allowed by the diffraction symmetry) is chosen to describe the crystal symmetry, then the 4g Wyckoff position in  $C2/m$  splits in two inde-

**Table 1.** Lattice parameters and discrepancy factors for  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$ , space group  $C2/m$  (No. 12),  $Z = 2$ .

Lattice parameters	
$a$ (Å)	6.8286(1)
$b$ (Å)	8.8836(2)
$c$ (Å)	4.9045(1)
$\beta$ ( $^\circ$ )	101.8340(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	291.195(9)
Reliability factors (%)	
$R_p$	6.19
$R_{wp}$	8.85
$R_{exp}$	4.74
$R_{Bragg}$	2.23
$R_f$	1.87
$\chi^2$	3.49
Independents parameters	30



**Fig. 1.** Observed (crosses), calculated (solid line), and difference (at the bottom) X-ray powder diffraction profile for  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  at room temperature. Vertical marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections for the crystallographic structure.

pendent  $2a$  Wyckoff positions, which can be used to locate the two trivalent atoms  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ , each one in an independent site. We considered carefully this possibility performing a Rietveld refinement using the space group  $C2$ . Non-reasonable isotropic displacement (temperature) parameters were obtained by this way. A negative  $B$  value of  $-1.2$  Å<sup>2</sup> for  $\text{Y}^{3+}$  and a value of  $2.05$  Å<sup>2</sup> for  $\text{In}^{3+}$  were interpreted as incorrect atomic assignments. In the case of yttrium atom, we considered that an element of higher atomic number should be inserted at the site, while in the case of indium, we should diminish the electronic density at that position. Employing the space group  $C2/m$  the  $B$  values obtained for all the atoms after the Rietveld refinement of  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  (Table 2) were very reasonable, being

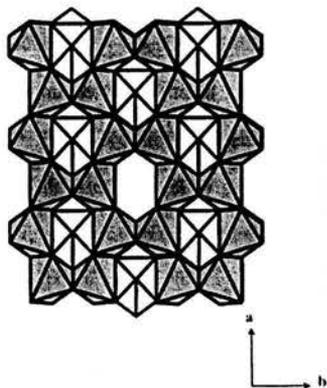
**Table 2.** Final refined positional, thermal and occupancy parameters for  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  at room temperature, obtained after Rietveld refinement using the space group  $C2/m$ .

Atom	Wyckoff position	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$ (Å <sup>2</sup> )	Occupation number
In/Y	4g	0.0	0.3055(1)	0.0	0.51(4)	0.281(9)/0.219(9)
Ge	4i	0.2293(2)	0.0	0.4117(3)	0.52(6)	0.5
O(1)	2c	0.0	0.0	0.5	0.6(1)	0.25
O(2)	4i	0.398(1)	0.0	0.730(1)	0.6(1)	0.5
O(3)	8j	0.2392(7)	0.1623(5)	0.2196(9)	0.6(1)	1.0

**Table 3.** Main interatomic distances (Å) and angles (°) in  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$ ,  $R = \text{In, Y}$ .

R–O(2) (2×)	2.202(4)	Ge–O(1)	1.708(1)
R–O(3) (2×)	2.174(5)	Ge–O(2)	1.740(7)
R–O(3') (2×)	2.280(5)	Ge–O(3) (2×)	1.731(5)
O(2)–R–O(2')	76.6(3)	O(3)–R–O(3'') (2×)	114.8(3)
O(2)–R–O(3) (2×)	150.5(4)	O(3'')–R–O(3''')	165.6(4)
O(2)–R–O(3') (2×)	92.8(3)		
O(2)–R–O(3'') (2×)	78.4(3)	O(1)–Ge–O(2)	104.2(4)
O(2)–R–O(3''') (2×)	90.2(3)	O(1)–Ge–O(3) (2×)	106.2(3)
O(3)–R–O(3')	108.4(3)	O(2)–Ge–O(3) (2×)	113.3(5)
O(3)–R–O(3'') (2×)	74.2(3)	O(3)–Ge–O(3')	112.8(4)

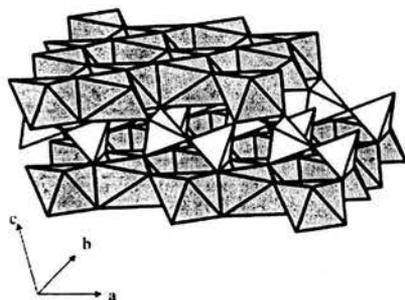
Symmetry relationships O(2'), O(3'):  $-x, y, -z$ ; O(3''):  $-x, -y, -z + (1/2, 1/2, 0)$ ; O(3'''):  $x, -y, z + (1/2, 1/2, 0)$ .



**Fig. 2** Projection on the  $ab$  plane of part to the  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  structure showing in gray  $\text{InO}_6$  (or  $\text{YO}_6$ ) octahedra forming hexagonal honeycomb-like arrangement. In white, it can be observed the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups linked in hexagonal rings of octahedra.

those of the oxygen atoms ( $0.6 \text{ \AA}^2$ ) a bit higher than those of the metal atoms ( $0.51 \text{ \AA}^2$ ). Therefore, we selected the  $C2/m$  as the correct space group with  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  atoms occupying the same 4g Wyckoff position, which are in agreement to the fact of similar values of ionic radius for  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  atoms ( $0.8$  and  $0.9 \text{ \AA}$  respectively [13]).

In Fig. 2 and 3 the six coordinated polyhedra corresponding to  $\text{YO}_6$  or  $\text{InO}_6$  are represented by dark gray octahedra. These octahedra are joined between them by edge sharing forming a hexagonal (honeycomb-like) arrangement on the  $ab$  planes (Fig. 2). The mean In–O (or Y–O) distance of  $2.22 \text{ \AA}$  is very close to the expected sum of the ionic radii reported by Shannon [13] being  $0.8 + 1.35 = 2.15 \text{ \AA}$  (for indium and oxygen) and



**Fig. 3**  $\text{RO}_6$  octahedra layers (in gray) where R represents indium or yttrium, are held together alternatively along the  $c$ -axis by sheets of isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups (in white).

$0.9 + 1.35 = 2.25 \text{ \AA}$  (for yttrium and oxygen) with  $2.20 \text{ \AA}$  as mean value.

The  $\text{GeO}_4$  shows the usual tetrahedral coordination of the germanium atom. These tetrahedra are grouped in pairs sharing a common vertex forming isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups. In this common vertex, there is an inner oxygen atom, labeled as O(1) in Table 3, located in the intersection between a mirror plane and a two-fold axis characterizing the  $C_{2h}$  symmetry of the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroup. It is interesting to note that this inner oxygen O(1) actually makes two bonds to germanium atoms ( $d = 1.708 \text{ \AA}$ ), each as short as the one bond of the outer oxygens O(2) and O(3) ( $1.731$  and  $1.740 \text{ \AA}$ , respectively). This may be an indication that the charge on the bridge oxygen O(1) is actually greater than the charges on the outer oxygens, as it has been discussed by Cruickshank [14]. Each  $\text{GeO}_4$  tetrahedron in the diorthogroup is related with its partner by the two-fold axis, and is slightly distorted from regular tetrahedron by the increase of the O(3)–Ge–O(3') and O(3)–Ge–O(2) angles from  $109.47^\circ$  to  $112.8^\circ$  and  $113.3^\circ$ , respectively; and the decrease of O(3)–Ge–O(1) and O(2)–Ge–O(1) angles from  $109.47^\circ$  to  $106.2^\circ$  and  $104.2^\circ$ , respectively. That means that the face defined by the three outer oxygens O(2), O(3) and O(3') have these atoms more apart than in the other faces in the tetrahedron. This may also be a consequence of the greater charge of the O(1) atom. The Ge–O distances shown in Table 3 are in agreement with the values found in other germanates [15, 16 and 17]. In Fig. 2 and 3 it can be seen that the  $C_{2h}$  symmetry of the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups makes possible their packing in such a way that an indium (or yttrium) atom on one side of the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  group shares one oxygen atom from the  $\text{InO}_6$  (or  $\text{YO}_6$ ) sheet above and two from that below in the  $c$  direction. The indium (or yttrium) atom from the opposite side is in a reverse situation.

## Conclusion

The  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  pyrogermanate is another compound having the thortveitite structure in which the introduction of two types of trivalent atoms in the octahedral sites does not change the  $C2/m$  space group symmetry. The possibility of keep the two-fold axis but removing the mirror plane of symmetry, so making the space group  $C2$  was carefully considered, but a non-plausible model was found, as it was explained before. The confirmation of the  $180^\circ$  Ge–O–Ge angle that was proposed by Zachariassen for the thortveitite structure [9] is also valid for the  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  pyrogermanate. The study concerning the photoluminescence effect are now in progress in order to understand the nature of some physical properties in this kind of laminar structures.

**Acknowledgments.** This work was supported by DGAPA-UNAM projects PAPIIT IN-113199 and IN-120801. We are grateful to Armando Lara, Jacqueline Cañetas, Edilberto Hernández Juárez and Jorge Barreto for their technical assistance in material synthesis, SEM and X-ray measurements. We are grateful also to Dra. María Elena Villafuerte for her helps in connection with our work, and Miss Angeles Martínez and Miss Gabriela Campuzano for the graphic design employed in the figures.

## References

- [1] Bucio, L.; Ruvalcaba-Sil, J. L.; Rosales, I.; García-Robledo, J.; Orozco, E.: The Crystal Structure of  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ . *Z. Kristallogr.* **216** (2001) 438–441.
- [2] Gaewdang, T.; Chaminde, J. P.; Gravereau, P.; García, A.; Fouassier, C.; Pouchard, M.; Hagemuller, P.: Structural investigations and luminescence of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **620** (1994) 1965–1970.
- [3] Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A.: Backscattering Spectrometry. Academic Press, London 1978.
- [4] Tesmer, J. R. and Nastassi, M. eds.: Handbook of modern ion beam material analysis. Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [5] Dolittle, L. R.: Algorithms for the rapid simulation of Rutherford Backscattering spectra. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* **B9** (1985) 344–351.
- [6] Dolittle, L. R.: A Semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* **B15** (1986) 227–231.
- [7] 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); Werner, 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.
- [8] De Wolff, P. M.: A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Crystallogr.* **1** (1968) 108–113.
- [9] Zachariassen, W. H.: The structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Kristallogr.* **73** (1930) 1–6.
- [10] Rodríguez-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.
- [11] Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: Synthesis of pyrosilicates and pyrogermanates having the thortveitite structure. *J. Solid State Chem.* **2** (1970) 199–202.
- [12] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B.: Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 79–83.
- [13] Shannon, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751–767.
- [14] Cruickshank, D. W. J.; Lynton, H. and Barclay G. A.: A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Acta Cryst.* **15** (1962) 491–498.
- [15] Kaminskii, A. A.; Mill, B. V.; Butashin, A. V.; Belokoneva, E. L.; Kurbanov, K.: Germanates with  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  - type structure. *Phys. Stat. Sol. (a)* **103** (1987) 575–592.
- [16] Bucio, L.; Cascales, C.; Alonso, J. A.; Rasines, I.: Neutron diffraction refinement and characterization of  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ ). *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 2641–2653.
- [17] Cascales, C.; Bucio, L.; Gutiérrez-Puebla, E.; Rasines, I.; Fernández-Díaz, M. T.: Magnetic ordering of Fe and Tb in the *ab initio* determined  $\text{FeRGe}_2\text{O}_7$  structure ( $\text{R} = \text{Y, Tb}$ ). *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5240–5249.

**In<sub>1.08</sub>Gd<sub>0.92</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a new member of the thortveitite family**

Erick-Adrian Juarez-Arellano, Ivonne Rosales, Lauro Bucio\* and Eligio Orozco

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, 01000 México DF, Mexico

Correspondence e-mail: bucio@fisica.unam.mx

Received 7 May 2002

Accepted 23 July 2002

Online 21 September 2002

Indium gadolinium digermanium heptaoxide, In<sub>1.08</sub>Gd<sub>0.92</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, with a thortveitite-type structure, has been prepared as a polycrystalline powder material by a high-temperature solid-state reaction. As in the mineral thortveitite, the crystal structure belongs to the monoclinic system, with space group *C2/m* (No. 12). The precise structural parameters were obtained by applying the Rietveld method of refinement to the X-ray powder diffraction data. This layered structure presents, on one side, a honeycomb-like arrangement of the unique octahedral site, which is occupied randomly by In and Gd atoms, and, on the other side, sheets of isolated Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho-groups made up of double tetrahedra sharing a common vertex and displaying *C<sub>2h</sub>* point symmetry. This compound showed a remarkable photoluminescence effect when it was irradiated with the X-ray beam during the X-ray diffraction measurements, and with the  $\alpha$  beam during the Rutherford back-scattering spectrometry experiments employed to analyze the chemical stoichiometry.

**Comment**

Since Zachariasen (1930) published his work on the Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thortveitite structure, many compounds belonging to this structure type have been synthesized and their complete and precise structural data reported. In 1962, as a result of a reinvestigation of the crystal structure of thortveitite, Cruickshank *et al.* (1962) considered the possibility of exchanging Sc<sup>3+</sup> with other cations, such as Y<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, to observe the effects that this might have on the crystal symmetry, specifically on the point symmetry shown by the Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho-group and the presence or otherwise of a mirror plane, which is the difference between *C2* and *C2/m* as possible space groups for thortveitite.

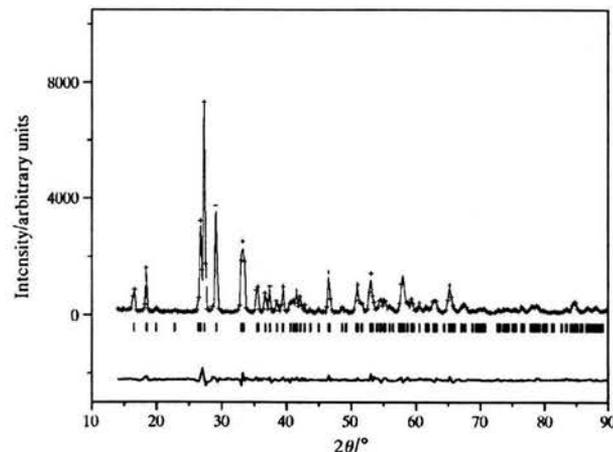
In subsequent years, many compounds have been synthesized which presented the thortveitite structure or variations of it, namely Sm<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Smolin *et al.*, 1970), Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Batalieva & Pyatenko, 1971), Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Felshe, 1971), In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Reid *et al.*, 1977; Gaewdang *et al.*, 1994) and Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

(Smolin & Shepelev, 1967). In the same way, the Si atom has been exchanged for Ge, giving rise to the pyrogermanate compounds Er<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Smolin, 1970), Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Smolin *et al.*, 1971), Eu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Chigarov *et al.*, 1983) and so on. Many of these germanium-based compounds also retained the thortveitite structure, but some of them changed their crystal symmetry.

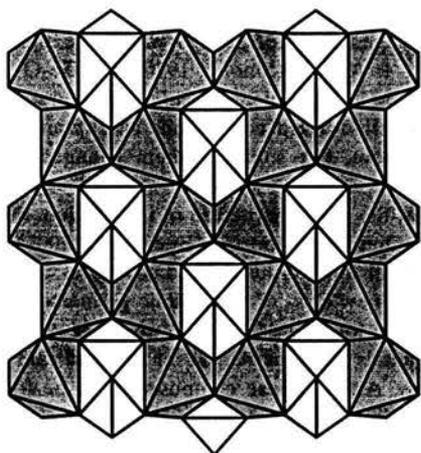
Recently, the crystal structure of iron indium digermanate, FeInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, has been reported (Bucio *et al.*, 2001), which also has the typical thortveitite layered structure. This compound belongs to a new class of monoclinic germanates, of general stoichiometric formula *M*RGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, where *M* and *R* represent trivalent metals (such as Al, Ga or Fe) and rare earth ions, respectively. Among these compounds can be found crystal symmetries described by the space groups *C2/m* (No. 12), as in thortveitite, *C2/c* (No. 15), represented by InTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Juarez-Arellano *et al.*, 2002), *P2<sub>1</sub>/c* (No. 14), as in FeRGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*R* is La, Pr, Nd or Gd; Bucio *et al.*, 1996), and *P2<sub>1</sub>/m* (No. 11), as in FeRGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*R* is Y or Tb/Yb; Cascales *et al.*, 1998).

This kind of compound has been of great interest in laser crystal physics. For instance, the incorporation of R<sup>3+</sup> activators into single-centred hosts, up to full substitution of all cations, gives the possibility of obtaining so-called self-activated crystals. Other recently reported layered compounds with interesting optical responses are GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Taviot-Gueho *et al.*, 1999) and MnEuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Juarez-Arellano *et al.*, 2001), these being the only cases in which an orthorhombic symmetry (space group *A222*, No. 21) can be found.

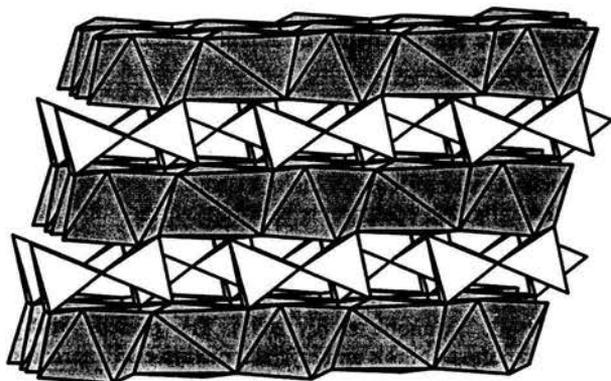
In recent years, compounds with rare earth cations, especially Gd<sup>3+</sup>, have been developed and employed as scintillators for applications in a variety of fields, such as medical imaging, high-energy physics and space-borne  $\gamma$ -ray astronomy (Moses *et al.*, 1997; Yasunobu *et al.*, 2001). The present work is devoted to the synthesis and crystal structure characterization of a new gadolinium-based compound having the formula

**Figure 1**

The observed (+++) and calculated (solid line) X-ray powder diffraction profiles for In<sub>1.08</sub>Gd<sub>0.92</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at room temperature. The difference profile is given at the bottom. The vertical marks correspond to the positions of the allowed Bragg reflections.



**Figure 2**  
The projection of the  $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$  structure on the  $ab$  plane, showing the honeycomb-like arrangement of  $\text{InO}_6$  (or  $\text{GdO}_6$ ) octahedra (grey). The  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diortho-groups (white) are linked to the hexagonal rings of octahedra at three points.



**Figure 3**  
The  $\text{RO}_6$  octahedral layers, where  $R$  represents In or Gd atoms, are held together alternately along the  $c$  axis by sheets of isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diortho-groups. The shading convention is the same as in Fig. 2.

$\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . This allowed us to study and understand the optical and other physical properties of this layered compound.

The title structure is built up of layers of  $\text{InO}_6$  and  $\text{GdO}_6$  octahedra in a nearly hexagonal arrangement, which are kept apart by  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  pyrogermanate groups presenting  $C_{2h}$  point-group symmetry. The average (In/Gd)—O distance of 2.252 Å, evaluated over the unique octahedral site occupied by both In and Gd atoms, is very close to the sum of the ionic radii;  $r(\text{In}^{3+}/\text{Gd}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = 2.269$  Å, where  $r(\text{In}^{3+}/\text{Gd}^{3+})$  is the average of the ionic radii for  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$ . The values used for these calculations were 0.80, 0.938 and 1.40 Å for  $r(\text{In}^{3+})$ ,  $r(\text{Gd}^{3+})$  and  $r(\text{O}^{2-})$ , respectively (Shannon, 1976).

The Ge—O distances in  $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$  are in the range 1.695–1.703 Å (average 1.698 Å). Therefore, the  $\text{GeO}_4$  tetrahedra are approximately regular, more than those described for the  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  compound reported by Gaewdang *et al.* (1994). In this last case, the average In—O distance for the

$\text{InO}_6$  octahedra is 2.177 Å, which is in agreement with the sum of the ionic radii of In and O, and lower than the corresponding value of 2.252 Å for the  $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$  compound reported here. All these findings are consistent with the addition of Gd.

## Experimental

$\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$  was prepared as a polycrystalline powder material by solid-state reaction from a stoichiometric mixture of analytical grade  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$ . The sample was ground and heated in air at 1423 K for 5 d with intermediate regrindings. The standard X-ray powder diffraction analysis indicated that the final sample was well crystallized and appeared completely free of secondary crystalline phases. The elemental composition was determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), following the procedure previously reported by Bucio *et al.* (2001). The stoichiometric values for In, Gd, Ge and O elements were 1.0, 1.0, 2.6 and 7.9% ( $\pm 7\%$ ), respectively. The amounts of Ge and O are slightly high because of the presence of amorphous  $\text{GeO}_2$ .

### Crystal data

$\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$   
 $M_r = 525.90$   
 Monoclinic,  $C2/m$   
 $a = 6.8713$  (4) Å  
 $b = 8.8805$  (5) Å  
 $c = 4.8976$  (3) Å  
 $\beta = 101.525$  (2)°  
 $V = 292.83$  (3) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2$

$D_x = 5.964$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Cu  $K\alpha$  radiation  
 $T = 295$  K  
 Specimen shape: flat sheet  
 $20 \times 20 \times 0.2$  mm  
 Specimen prepared at 1423 K  
 Particle morphology:  
 heterogeneous particles with  
 sizes 1–5 µm, white

### Data collection

Siemens D5000 diffractometer  
 Specimen mounting: packed powder  
 sample container

Specimen mounted in reflection  
 mode  
 $2\theta_{\min} = 14.00$ ,  $2\theta_{\max} = 90.00^\circ$   
 Increment in  $2\theta = 0.02^\circ$

### Refinement

$R_p = 0.118$   
 $R_{\text{exp}} = 0.07$   
 $R_B = 0.026$   
 $S = 1.68$   
 Increment in  $2\theta = 0.02^\circ$   
 Wavelengths of incident radiation:  
 1.54056 and 1.544 Å  
 Excluded region(s): none

Profile function: pseudo-Voigt  
 modified according to Thompson  
*et al.* (1987)  
 330 reflections  
 31 parameters  
 Weighting scheme based on  
 measured s.u.'s  
 Orientation correction: none

The powder diffraction pattern was indexed using the *TREOR* program (Werner, 1985). Following the criteria employed by Cruickshank *et al.* (1962), we considered that the new title  $\text{InGd-Ge}_2\text{O}_7$  compound crystallizes in the thortveitite structure, the symmetry of which is described by the space group  $C2/m$  (No. 12).

**Table 1**

Selected geometric parameters (Å, °).

Gd—O2 <sup>i</sup>	2.239 (6)	Ge—O1	1.703 (2)
Gd—O3	2.202 (6)	Ge—O2	1.698 (9)
Gd—O3 <sup>ii</sup>	2.316 (6)	Ge—O3	1.695 (6)
O1—Ge—O2	103.9 (6)	O2—Ge—O3	113.3 (2)
O1—Ge—O3	106.0 (4)	O3—Ge—O3 <sup>iii</sup>	113.5 (6)

Symmetry codes: (i)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z - 1$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$ ; (iii)  $x, -y, z$ .

The Rietveld method was used to refine the crystal structure, using initial parameters from the  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  thortveitite-type structure (ICDD card No. 26-768; structural data from Gaewdang *et al.*, 1994). A total of 31 independent parameters were refined: zero point, scale factor, six background polynomial coefficients, unit-cell parameters, half-width and asymmetry parameters for the peak shape, atomic coordinates, and isotropic atomic displacement parameters.

Data collection: *DIFFRAC/AT* (Siemens, 1993); cell refinement: *DICVOL91* (Boultif & Louer, 1991); program(s) used to refine structure: *FULLPROF* (Wiles & Young, 1981); molecular graphics: *ATOMS* (Dowty, 1994); software used to prepare material for publication: *ATOMS*.

The authors are grateful to J. L. Ruvalcaba, Adolfo Cordero, Edilberto Hernández, Armando Lara, J. Barreto, M. Aguilar-Franco, A. Hernández, M. E. Villafuerte-Castrejón and Bokhimi for their technical assistance. This work was supported by DGAPA-UNAM projects PAPIIT IN-113199 and IN-120801. One of the authors (EAJA) acknowledges a fellowship from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BR1375). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

- Batalieva, N. G. & Pyatenko, Y. A. (1971). *Kristallografiya*, **16**, 905–910.
- Boultif, A. & Louer, D. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 987–993.
- Bucio, L., Cascales, C., Alonso, J. A. & Rasines, I. (1996). *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 2641–2653.
- Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J. L., Rosales, I., Garcia-Robledo, J. & Orozco, E. (2001). *Z. Kristallogr.* **216**, 1–4.
- Cascales, C., Bucio, L., Gutierrez-Puebla, E., Rasines, I. & Fernandez-Diaz, M. T. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**, 5240–5249.
- Chigarov, M. I., Mamedov, K. S. & Kulieva, T. Z. (1983). *Kristallografiya*, **28**, 1035–1036.
- Cruikshank, D. W. J., Lynton, H. & Barclay, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 491–498.
- Dowty, E. (1994). *ATOMS for Windows*. Version 3.0. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
- Felshe, J. (1971). *Z. Kristallogr.* **133**, 364–385.
- Gaewdang, T., Chaminade, J. P., Gravereau, P., Garcia, A., Fouassier, C., Pouchard, M. & Hagenmueller, P. (1994). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1965–1970.
- Juarez-Arellano, E. A., Bucio, L., Hernández, J. M., Camarillo, E., Carbonio, R. E. & Orozco, E. (2002). Unpublished results.
- Juarez-Arellano, E. A., Gamboa-Espinosa, G. U., Lara, J. A., Bucio, L. & Orozco, E. (2001). *Latin-Am. J. Metall. Mater.* **21**, 9–12.
- Moses, W. W., Weber, M. J., Derenzo, S. E., Perry, D., Berdahl, P., Schwarz, L., Sasum, U. & Boatner, L. A. (1997). Editors. Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, *SCINT97*, Shanghai, China, September 22–25. CAS Shanghai Branch Press.
- Reid, A. F., Li, C. & Ringwood, A. E. (1977). *J. Solid State Chem.* **20**, 219–226.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Siemens (1993). *DIFFRAC/AT*. Version 3.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Smolin, Y. I. (1970). *Kristallografiya*, **15**, 47–51.
- Smolin, Y. I. & Shepelev, Y. F. (1967). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **3**, 1034–1038.
- Smolin, Y. I., Shepelev, Y. F. & Buticova, I. K. (1970). *Kristallografiya*, **15**, 256–261.
- Smolin, Y. I., Shepelev, Y. F. & Buticova, I. K. (1971). *Kristallografiya*, **16**, 911–917.
- Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. & Rouxel, J. (1999). *J. Solid State Chem.* **143**, 145–150.
- Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 79–83.
- Werner, P. E. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 367–370.
- Wiles, D. B. & Young, R. A. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 149–151.
- Yasunobu, U., Manabu, K., Chiharu, T., Naoki, I., Tadayuki, T., Toshio, M., Makoto, T., Kazuo, M., Yasushi, F. & Tsuneyoshi, K. (2001). *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 379–384.
- Zachariasen, W. H. (1930). *Z. Kristallogr.* **73**, 1–6.



ACADEMIC  
PRESS

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Solid State Chemistry 170 (2003) 418–423

JOURNAL OF  
SOLID STATE  
CHEMISTRY

<http://elsevier.com/locate/jssc>

## Synthesis, crystal structure, and preliminary study of luminescent properties of $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$

E.A. Juarez-Arellano,<sup>a,\*</sup> L. Bucio,<sup>a</sup> J.A. Hernandez,<sup>a</sup> E. Camarillo,<sup>a</sup>  
R.E. Carbonio,<sup>b</sup> and E. Orozco<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México, D.F., Mexico

<sup>b</sup> INFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

Received 15 April 2002; received in revised form 26 July 2002; accepted 5 November 2002

### Abstract

A new indium terbium germanate  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ , which is a member of the thortveitite family, was prepared as a polycrystalline powder material by high-temperature solid-state reaction. This new compound crystallizes in the monoclinic system, space group  $C2/c$  (No. 15), with unit cell parameters  $a = 6.8818(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8774(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.7892(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.401(1)^\circ$ ,  $V = 586.25(4) \text{ \AA}^3$  and  $Z = 4$ . Its structure was characterized by Rietveld refinement of powder laboratory X-ray diffraction data. It consists of octahedral sheets that are held together by sheets of isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups composed of two tetrahedra sharing a common vertex. It contains only one octahedral site occupied by  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  cations. The characteristic mirror plane in the thortveitite ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) space group ( $C2/m$ , No. 12) is not present in this new compound. Besides, in  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ , the Ge–O–Ge angle bridging two diorthogroups is  $156.8(2)^\circ$  as compared to the one in thortveitite, which is  $180^\circ$ . On the other hand, luminescent properties were observed when it is excited with 376.5 nm wavelength. The luminescence spectrum shows typical transitions from the  $^5D_4$  multiplet belonging to the trivalent terbium ion.

© 2003 Elsevier Science (USA). All rights reserved.

**Keywords:** Indium terbium germanate; Crystal structure; Rietveld refinement; Terbium luminescence

### 1. Introduction

The association of a transition metal oxide with covalent elements such as silicon or germanium in oxides generates different opened structures. Recently, compounds with the thortveitite-type structure ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [1]) have received a lot of attention due to their laminate shape. This shape is the result of a combination of alternate layers of octahedral and tetrahedral sites. Research has been directed toward the inclusion of different cations into the octahedral and tetrahedral sites in order to find specific interesting optical, electrical or magnetic properties.

Recently, the crystal structure of the iron indium germanate  $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$  [2] has been reported to belong to the monoclinic germanates with stoichiometric formula  $M\text{RGe}_2\text{O}_7$  (where  $M = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  and

$R = \text{rare earth ion}$ ). These kinds of compounds are of large interest in laser crystal physics; for instance, the incorporation of  $R^{3+}$  activators into single-centered hosts up to full substitution of all cations gives the possibility of obtaining the so-called self-activated crystals. The spectroscopic study of a series of such compounds supplies much valuable information for the crystal field theory of  $R^{3+}$  ions and for understanding numerous applied optical effects. For the indium pyrogermanate  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and pyrosilicate  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , luminescent properties below 160 and 200 K, respectively, have been reported. It was shown that the luminescence is due to the presence of  $\text{In}^{3+}$  having the  $4d^{10}$  electronic configuration [3]. Detailed studies on the absorption, luminescence and stimulated emission, have also been carried out in the  $\text{AlNdGe}_2\text{O}_7$  compound [4], which crystallizes in the monoclinic crystal system with space group  $P2_1/c$  (No. 14) and  $Z = 4$ . In order to study and understand the physical properties of  $\text{Tb}^{3+}$  in this monoclinic laminar compound, in the present work,

\*Corresponding author.

E-mail address: [erickj@fisica.unam.mx](mailto:erickj@fisica.unam.mx) (E.A. Juarez-Arellano).

we present the crystal structure refinement of the new compound  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  and a preliminary study on its luminescent properties.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation

The compound  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  was prepared as polycrystalline powder material by solid-state reaction from a stoichiometric mixture of analytical grade  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  in the molar ratios  $\text{Tb}:\text{In}:\text{Ge}=1:1:4$ . The sample was ground and heated in air at  $1150^\circ\text{C}$  for 5 days with intermediate grindings. The standard powder X-ray diffraction analysis indicated that the final sample was well crystallized and appeared completely free of secondary crystalline phases.

### 2.2. Chemical analysis

The elemental composition was determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) [5]. The sample was previously well powdered, pressed in a small pellet, and then irradiated in a Pelletron NEC accelerator in vacuum using a 3.05 MeV  $\alpha$ -particle beam (1 mm diameter, current intensity 5–10 nA). With this energy, it is possible to improve the oxygen quantity measurements because there is a resonance  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  in the RBS spectrum at 3.05 MeV [6]. A Canberra passivated implanted planar silicon (PIPS) detector was placed at  $168^\circ$  from the beam direction to collect backscattered particles. Rump code [7,8] was used to simulate RBS spectrum in order to determine the elemental composition.

### 2.3. X-ray diffraction analysis

The powder X-ray diffraction pattern (XRD) was recorded at room temperature in a Siemens D5000 diffractometer with a vertical goniometer, fixed diffracted beam graphite monochromator and scintillation counter. A  $\text{CuK}\alpha$  anode operating at 35 kV and 25 mA was used. The  $2\theta$ -range was  $14$ – $90^\circ$  with  $0.02^\circ$  step size and 10 s counting time. Silicon ( $a = 5.43088(4) \text{ \AA}$ ) was used as internal standard. The powder diffraction pattern was indexed using the TREOR program [9]. The higher figure-of-merit solution  $M_{20} = 46.0$  and  $F_{20} = 55.0$  [10] showed a monoclinic cell with  $a \approx 6.8770 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 8.8712 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 4.8910 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 101.403^\circ$  and  $V \approx 292.50 \text{ \AA}^3$ . This unit cell and the ratios between their lattice parameters were compatible with the unit cell exhibited by the thortveitite structure [1,11] and others like  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  [12]. A detailed search in the inorganic crystal structure database (ICSD) [13] showed that  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (thortveitite) with space group  $C2/m$  and

$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$  (gittinsite [14]) with space group  $C2$  were among the possible isostructural compounds. The structure of  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  was refined by Rietveld analysis, with program FULLPROF [15], using these structures as starting models. Two profile functions were attempted, pseudo-Voigt (pV) and Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt (TCH). The following parameters were refined: zero point, scale factor, unit cell dimensions, half-width, pV or TCH and asymmetry parameters for the peak shape; positional, thermal isotropic (of all atoms) and occupancy factors (of  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ). The strategy for refinement was as follows: first a Le Bail refinement was performed, using linear interpolation between 23 fixed points for the background, in order to refine cell and profile parameters. After convergence, the structural model was incorporated and refinement continued in the following sequence: atomic positions of  $\text{In}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , position in intensity of the 32 background points and isotropic temperature factors of  $\text{In}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$ . The isotropic temperature factors of all  $\text{O}^{2-}$  were constrained to be all at the same value, otherwise some went to a negative value. After convergence, refinement of  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  occupancy factors were allowed to be refined.

### 2.4. Luminescence characterization

Luminescence measurements were carried out at room temperature (300 K); a Perkin-Elmer model 650–10S fluorescence spectrophotometer was used. The spectrum was corrected using a Perkin-Elmer DCSU, the resolution being  $\approx 2 \text{ nm}$ . At low temperature (20 K), for emission spectrum, the resolution was 1 nm.

Light emission from the sample was dispersed by an MS257 Oriel monochromator and the detection was made using appropriate photon counting and amplification techniques.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural characterization

Refinements in space group  $C2/m$  (using thortveitite as the iso-structural model) led invariably to higher  $R$  values than those obtained with space group  $C2$ ; besides, with  $C2/m$ , some isotropic temperature factors were negative. For space group  $C2$  (gittinsite as iso-structural model),  $R$  values were lower; however, the isotropic temperature factor of one of the two  $\text{In}/\text{Tb}$  sites was abnormally low. In order to overcome this problem, we attempted using a cell with a doubled  $c$  value. This model corresponds to the structure of  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [16,17] with space group  $C2/c$ . Besides the doubled  $c$  value and the presence of a glide plane, the

main difference with the other models is that there is only one site for In/Tb and that this site is a general position (8f) instead of a special position (2b in  $C2$  or 4g in  $C2/m$ ) as in the other two models.  $R$  values obtained with this model were lower than in the other cases and all isotropic temperature factors were reasonable (Table 1). Experimental calculated and difference X-ray diffraction powder pattern for  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  refined in  $C2/c$ , according to the strategy detailed in the experimental section, are shown in Fig. 1. The final refined positional and thermal parameters are given in Table 2, and Table 3 gives the main interatomic distances and angles. At the end of the refinement, occupancy factors of  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  were refined. Within the standard deviations,

Table 1  
Lattice parameters and discrepancy factors for  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ , space group  $C2/c$  (No. 15),  $Z = 4$

$\text{InTbGe}_2\text{O}_7^a$	
<i>Lattice parameters</i>	
$a$ (Å)	6.8818(2)
$b$ (Å)	8.8774(3)
$c$ (Å)	9.7892(4)
$\beta$ (deg)	101.401(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	586.25(4)
<i>Reliability factors (%)</i>	
$R_p$	5.78
$R_{\text{exp}}$	5.18
$\chi^2$	2.38
$R_{\text{Bragg}}$	2.15
$R_{\text{fcryst}}$	1.64
$R_{\text{wp}}$	7.99

<sup>a</sup> From laboratory X-ray diffraction data at room temperature.

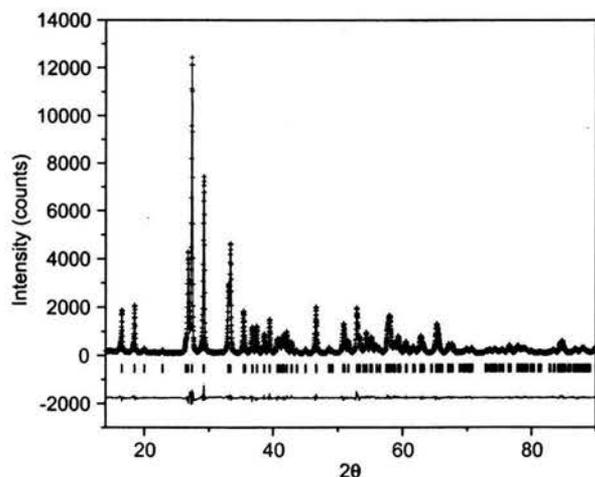


Fig. 1. Observed ( $\times$ ), calculated (—), and difference (at the bottom) X-ray powder diffraction profile for  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  at room temperature. Vertical marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections.

they remained to be 0.50(1) each, confirming the chemical composition.

The  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  structure type contains only one octahedral site occupied by  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  cations denoted here as  $(\text{In}\backslash\text{Tb})\text{O}_6$ . In Fig. 2, the octahedral sites for  $(\text{In}\backslash\text{Tb})\text{O}_6$  are represented by gray octahedra. It can be seen that the arrangement for  $(\text{In}\backslash\text{Tb})\text{O}_6$  octahedra is such that, for each cation, there is a chain of alternate octahedra sharing edges along the  $a$ -axis.  $(\text{In}\backslash\text{Tb})\text{O}_6$  octahedra share edges forming a honeycomb-like arrangement on the  $ab$  planes (Fig. 2). In this figure, we can visualize the glide plane characteristic of the space group  $C2/c$  (No. 15). This glide plane replaces the characteristic mirror plane in the thortveitite ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) space group ( $C2/m$ , No. 12).

The  $\text{GeO}_4$  polyhedron has the usual tetrahedral coordination observed for Ge. These tetrahedra are grouped in pairs sharing a common vertex (O1) forming isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups (Fig. 3). The  $(\text{In}\backslash\text{Tb})\text{O}_6$  octahedral layers are held together by these isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups (Fig. 3).

In comparison with the case of thortveitite structure ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) in which the common vertex (O1) of the  $\text{Si}_2\text{O}_7$  diorthogroups lies on a mirror plane  $m$  (space group  $C2/m$ ) along the  $a$ -axis, the symmetry of this new thortveitite-like structure ( $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ , space group  $C2/c$ ) allows the O1 oxygen to present a degree of freedom along the  $b$ -axis. This degree of freedom allows the angle Ge–O1–Ge to change from  $180^\circ$  (which is its value in thortveitite) to  $156.8(2)$  in  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ .

A reason for the change in space group ( $C2/m$  in thortveitite to  $C2/c$ ) is the increase of the distortion of the polyhedra, which allows a larger degree of freedom. This deformation generates the glide plane instead of the mirror plane and it provokes the doubling of the unit cell along the  $c$ -axis.

From Table 3, it can be seen that  $\text{In}\backslash\text{Tb}-\text{O}$  interatomic distances have values from 2.12 to 2.41 Å (2.24 Å mean value). If the values of 0.8, 0.923 and 1.35 Å are used for the ionic radii of  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , respectively [18] then, it is possible to confirm that these distances are close to the sum of the corresponding ionic radii. The same distances can be found in indium and terbium oxides [19,20] and germanates [2,3,4,12,21,22]. The Ge–O distances given in the table range from 1.65 to 1.80 Å (1.72 Å mean value) which are in agreement with the values found in other pyrogermanates [2,3,4,12,21,22].

In order to confirm the validity of the structural refinement and to check the oxidation state of all the elements in this structure, bond valence calculations were performed according to the Brown model [23]. This model gives a phenomenological relationship between the formal valence of a bond and the corresponding bond lengths. In perfect non-strained structures, the bond valence sum (BVS) rule states that the valence ( $V_i$ )

Table 2

Final refined positions and isotropic thermal parameters for InTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at room temperature

	Wyckoff position	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	Occupancy factors
In/Tb	8 <i>f</i>	0.0016(8)	0.3027(1)	0.5020(5)	0.63(4)	0.50(1)/0.50(1)
Ge	8 <i>f</i>	0.2291(2)	−0.006(1)	0.2077(2)	0.62(6)	1.0
O(1)	4 <i>e</i>	0.0	0.035(2)	0.25	1.8(1)	0.5
O(2)	8 <i>f</i>	0.390(1)	0.006(4)	0.3635(7)	1.8(1)	1.0
O(3)	8 <i>f</i>	0.251(3)	0.165(2)	0.113(2)	1.8(1)	1.0
O(4)	8 <i>f</i>	0.217(3)	−0.158(2)	0.109(2)	1.8(1)	1.0

Table 3

Main interatomic distances (Å) and angles (°) in InTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

In/Tb–O(2)	2.35(2)	In/Tb–O(2')	2.14(2)	Ge–O(1)	1.740(4)
In/Tb–O(3)	2.22(2)	In/Tb–O(3')	2.23(2)	Ge–O(2)	1.697(8)
In/Tb–O(4)	2.12(2)	In/Tb–O(4')	2.41(2)	Ge–O(3)	1.80(2)
⟨In/Tb–O⟩	2.24(2)			Ge–O(4)	1.65(2)
				⟨Ge–O⟩	1.72(2)
				Ge–Ge <sup>a</sup>	3.48(8)
O(2)–In/Tb–O(2')	77.8(7)	O(2')–In/Tb–O(4')	85.9(11)	O(1)–Ge–O(2)	102.7(5)
O(2)–In/Tb–O(3)	90.4(13)	O(3)–In/Tb–O(3')	74.4(12)	O(1)–Ge–O(3)	96.8(13)
O(2)–In/Tb–O(3')	90.0(11)	O(3)–In/Tb–O(4)	109.0(15)	O(1)–Ge–O(4)	112.1(15)
O(2)–In/Tb–O(4)	153.7(15)	O(3)–In/Tb–O(4')	117.8(15)	O(2)–Ge–O(3)	105.0(14)
O(2)–In/Tb–O(4')	79.7(10)	O(3')–In/Tb–O(4)	111.8(16)	O(2)–Ge–O(4)	124.0(17)
O(2')–In/Tb–O(3)	151.4(15)	O(3')–In/Tb–O(4')	163.7(17)	O(3)–Ge–O(4)	112.5(19)
O(2')–In/Tb–O(3')	79.6(11)	O(4)–In/Tb–O(4')	75.6(12)	Ge–O(1)–Ge <sup>a</sup>	156.8(2)
O(2')–In/Tb–O(4)	91.5(14)				

<sup>a</sup> Ge–Ge distance and Ge–O(1)–Ge angle in Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diorthogroups.

of the cation (anion) is equal to the sum of the bond valences ( $v_{ij}$ ) around this cation (anion). The departure from the BVS rule is a measure of the existing stress in the bonds and indicates the presence of covalent bonds. Bond valences are calculated with the formula:  $v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0.37]$  [23–25]. Using  $R_{ij}$  values calculated according to the method proposed by O'Keeffe and Brese [25], which does not need to assume the oxidation state of the elements (1.905, 2.050 and 1.780 for  $R(\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-})$ ,  $R(\text{Tb}^{3+} - \text{O}^{2-})$  and  $R(\text{Ge}^{4+} - \text{O}^{2-})$ , respectively), we obtain for our structure 3.093 and 4.702 for the In/Tb and Ge sites, respectively. In order to explain the unusual high value obtained for Ge, we performed calculations using the same procedure for similar compounds tabulated in the ICSD, i.e., NdAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ICSD # 35144), NdGaGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ICSD # 30986) and GdGaGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ICSD # 63357) and we obtained values ranging from 4.3 to 4.5, indicating that, at least with this kind of compounds, unusually high values are obtained for Ge, which must be attributed to the very large covalency of this bond.

### 3.2. Luminescence characterization

The room temperature excitation spectrum of Tb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ ) is shown in Fig. 4a. A structured broad band was obtained between 330 and 385 nm. The main structure of this band is due to transitions from the

ground state  $^7F_6$  to excited multiplets of the 4*f* configuration of Tb<sup>3+</sup>, namely  $^5D_3$ ,  $^5L_{10}$ ,  $^5G_6$ ,  $^5D_2$  in the order of increasing energy. The first of them is the most prominent and it shows a peak at 376.5 nm. Transition of mixed configuration 4*f*5*d* of Tb<sup>3+</sup> was not detected in this region. On the other hand, taking advantage of the maximum at 376.5 nm, a low-temperature (20 K) emission spectrum of Tb<sup>3+</sup> ions was obtained. The multiplet  $^5D_3$  decays to  $^5D_4$  from which the emission arises.

Fig. 4b shows four main groups, corresponding to the most significant transitions arising from the  $^5D_4$ -Stark multiplet of the 4*f* configuration of Tb<sup>3+</sup>. The following transitions can be recognized easily: the weak  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  transition at  $\approx 500 \text{ nm}$ , the higher intensity  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition centered at  $\approx 551 \text{ nm}$ , the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  transition centered at about  $\approx 590 \text{ nm}$  and the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  transition at  $\approx 630 \text{ nm}$ . All of them are structured; the splitting in each multiplet is about  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Of these, the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition is the most prominent, with an intensity and splitting of each multiplet comparable to the same transitions in other Tb<sup>3+</sup> compounds [26–28].

The effect of the crystalline field on the Tb<sup>3+</sup> ion in the new InTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound and on the observed splitting into the Stark multiplets have been analyzed as a function of the temperature and the results will be published later.

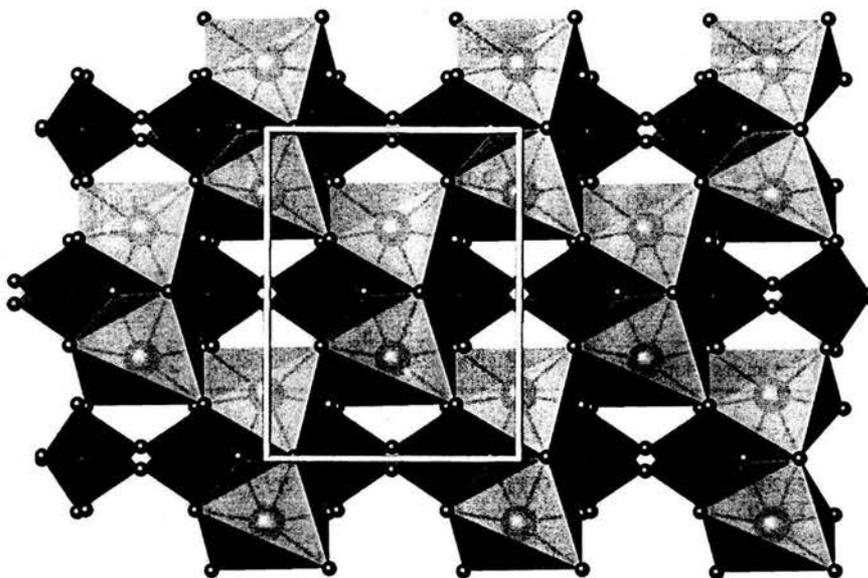


Fig. 2. Arrangements of chains  $RO_6$  ( $R = \text{Tb, In}$ ) forming octahedral layers on the  $ab$  planes. Dark and light gray octahedral represents the  $\text{TbO}_6$  and  $\text{InO}_6$  and polyhedral, respectively. It can be observed that the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups are linked in hexagonal rings of octahedra.

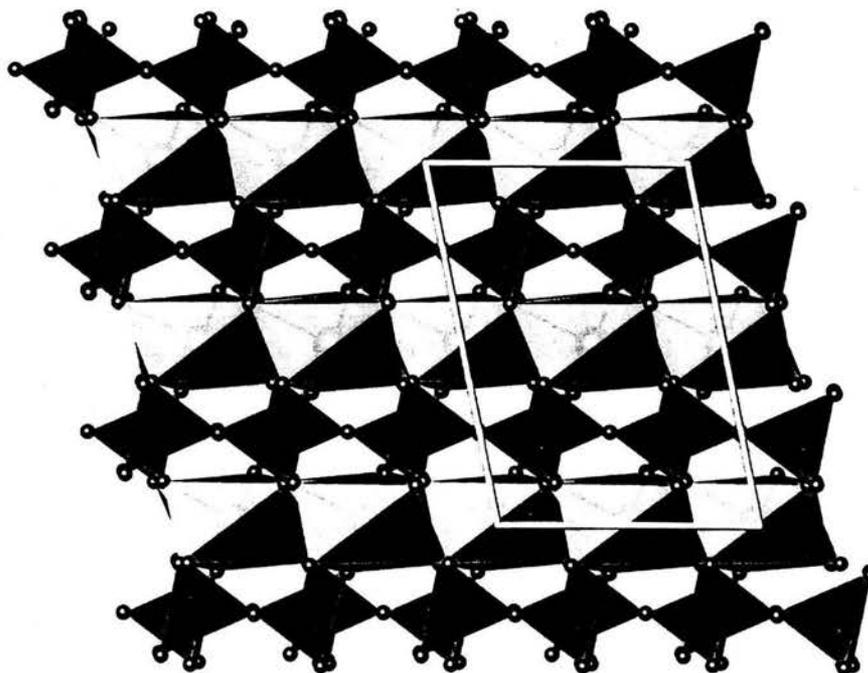


Fig. 3.  $RO_6$  octahedra layers (in light and dark gray) where  $R$  represents indium or terbium are held together alternatively along the  $c$ -axis by sheets of isolated  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diorthogroups (in white).

#### 4. Conclusions

It can be concluded that the introduction of terbium in the  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  thortveitite-type structure is possible for the stoichiometric formula  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ . The resulting structure is laminar with monoclinic symmetry as in

thortveitite but described in the space group  $C2/c$  instead of  $C2/m$ . Unlike the case of thortveitite structure, in which the common vertex (O1) of the  $\text{Si}_2\text{O}_7$  diorthogroups lies on a mirror plane  $m$  in the space group  $C2/m$ , in this structure, the O1 oxygen presents a degree of freedom along the  $b$ -axis. This

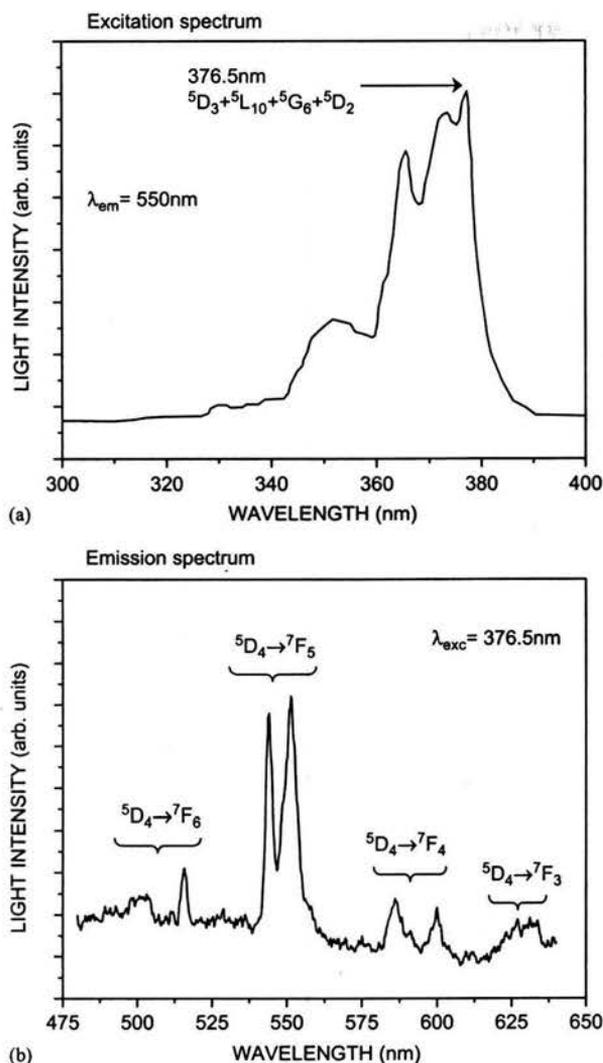


Fig. 4. (a) Room-temperature excitation spectrum of  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  ( $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ ); the spectrum shows the excitation maximum located at  $376.5 \text{ nm}$ ; (b) the emission spectrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 376.5 \text{ nm}$ ) at  $20 \text{ K}$ .

degree of freedom allows the angle  $\text{Ge-O1-Ge}$  to change from  $180^\circ$  (which is its value in thortveitite) to  $156.8(2)$  in  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ . A reason for the change in space group ( $C2/m$  in thortveitite to  $C2/c$ ) is the increase of the distortion of the polyhedra, which allows a larger degree of freedom. This deformation generates a glide plane instead of the mirror plane and it provokes the doubling of the unit cell along the  $c$ -axis. Taking into account that the ionic radii of  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  are quite similar to other trivalent ions such as luminescent and paramagnetic rare earth ions, the  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  compound is a good candidate as a crystalline host to synthesize new optomagnetic ceramics.

With respect to the preliminary study of luminescent properties, from the emission spectrum, it shows the four characteristics groups centered at  $500$ ,  $551$ ,  $590$  and

$630 \text{ nm}$ , that corroborate the presence of the trivalent terbium ion in an octahedral site.

#### Acknowledgments

This work was supported by DGAPA-UNAM Projects PAPIIT IN-113199 and IN-120801. E.A. Juárez-Arellano acknowledges the fellowship from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). R.E.C. thanks ANPCyT (Project PICT99 12-5378), Agencia Córdoba Ciencia, SECyT-UNC (Project 194/00) and CONICET (Project PIP 380/98) for research grants.

#### References

- [1] W.H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* 73 (1930) 1–6.
- [2] L. Bucio, J.L. Ruvalcaba-Sil, I. Rosales, J. García-Robledo, E. Orozco, *Z. Kristallogr.* 216 (2001) 1–4.
- [3] T. Gaewdang, J.P. Chamidine, P. Gravereau, A. García, C. Fouassier, M. Pouchard, P.Z. Hagenmuller, *Anorg. Allgem. Chem.* 620 (1994) 1965–1970.
- [4] O. Jarchow, K.H. Klaska, H. Schenk-Strauss, *Z. Kristallogr.* 172 (1985) 159–166.
- [5] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London, 1978.
- [6] J.R. Tesmer, M. Nastassi (Eds.), *Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [7] L.R. Dolittle, *Nucl. Instrum. Methods B* 9 (1985) 344–351.
- [8] L.R. Dolittle, *Nucl. Instrum. Methods B* 15 (1986) 227–231.
- [9] P.E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 367–370.
- [10] P.M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* 1 (1968) 108–113.
- [11] D.W.J. Cruickshank, H. Lynton, G.A. Barclay, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 491–498.
- [12] E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio, R. Moreno-Tovar, J.F. García-Robledo, E. Orozco, *Z. Kristallogr.* 217 (5) (2002) 201.
- [13] National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, *Inorganic Crystal Structure Database ICSD Release 2000/2*, Fachinformationszentrum Karlsruhe.
- [14] N. Jeanette, A.H.L. Roelofsen, R.C. Peterson, *Canad. Mineral.* 27 (1989) 703–708.
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B (Ámsterdam)* 192 (1993) 55.
- [16] H. Effenberger, *Acta Crystallogr. C* 46 (1990) 691–692.
- [17] B.E. Robertson, C. Calvo, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 665–672.
- [18] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751–7672.
- [19] C. Cascales, L. Bucio, E. Gutiérrez-Puebla, I. Rasines, M.T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 5240–5249.
- [20] M. Marezio, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 723–728.
- [21] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, A.V. Butashin, E.L. Belokoneva, K. Kurbanov, *Phys. Stat. Sol. A* 103 (1987) 575–592.
- [22] L. Bucio, C. Cascales, J.A. Alonso, I. Rasines, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 2641–2653.
- [23] D. Brown, in: M. O’Keeffe, A. Navrotsky (Eds.), *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1981.
- [24] N.E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 192.
- [25] M. O’Keeffe, N.E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3226.
- [26] E. Zych, *Opt. Mater.* 16 (2001) 445–452.
- [27] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, *Appl. Phys. Lett.* 78 (23) (2001) 3610–3611.
- [28] Kao Feng-Shih, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 295–298.



## Thortveitite and thortveitite-like layered compounds

L. Bucio, L. Perez-Castro, E. A. Juarez-Arellano, R. Moreno-Tovar, I. Rosales and E. Orozco

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México D. F., México

### ABSTRACT

In this article we present the main features and structural relationships between the thortveitite structure (S.G.  $C2/m$ ) and thortveitite-like compounds (S.G.  $P21/m$  and  $C2/c$ ). Some of them were synthesised and characterised in our laboratory and some others were reported in the literature.

### INTRODUCTION

The vertiginous rise of science and technology has produced the research and development of different materials presenting valuable physical properties. Among them we have rare earth compounds, being of special interest mainly because of the possibility of their use in diverse areas of modern engineering and technology. Luminophores, quantum generators, optical converters, scintillators, etc. are some illustrative examples of this matter [1-4]. Silicates of rare earth metals for instance have been synthesised because of their potential applications in refractory and semiconducting materials and also as host crystals in quantum electronics [5-7]. Rare earth germanates can find broad application in radioelectronics (as laser materials), in luminophore production (luminophores covering the whole optical radiation range, X-ray luminescent screens, thermoluminescent dosimeters), in glass-ceramic manufacture (special kinds of glass and ceramics), in the nuclear instrumentation industry (nuclear radiation detectors), and in numerous other capacities [4]. In rare earth phosphates, the optical properties have been considered the focus of technological applications because the possibility of obtain phosphors materials, which are inorganic compounds that luminesce under an excitation source

(e.g. electron beam, UV photons, electric field) and are composed of a host (transparent to excitation source) and an activator, typically a 3d or 4f electron metal [8]. The luminescence arises from electronic transitions of the activator. Ropp [9] has reported the emission spectrum of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LnPO}_4$  (Ln = Tb to Lu). In his work Ropp also compared the emission intensities of rare earth phosphates with those produced in rare earth oxide phosphors. The highly efficient Tb<sup>3+</sup>-doped phase  $(\text{La}_3\text{Tb}_3\text{Ce}_2)\text{PO}_4$ , monazite, has been used as green phosphor in fluorescent lamps [10-12]. Some efforts have been carried out to prepare and characterise a wide variety of rare earth doped powder phosphors for their use in colour TV monitors, fluorescent lamps and X-ray intensifying screens [13-15]. Attempts to explore the commercial applications of red, green and blue emitting phosphors by the optimisation of dopant ion concentration (using  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  as dopant ions) in lanthanide based phosphors,  $\text{LnPO}_4:\text{Re}^{3+}$  (Ln = La, Gd; Re = dopant ion) have been reported by Rambabu et al. [16].

Silicates, germanates and phosphates in general, offer a great opportunity to obtain very interesting physical properties in a built crystal structure by associating a transition 3d metal or/and 4f rare earth element with covalent phosphorous, silicon, germanium or even arsenic and vanadium as well.

In silicates, germanates, phosphates, arsenates and vanadates having the general formula  $\text{M}_2\text{X}_2\text{O}_7$  there is often the thortveitite-like crystal structure. They are composed of  $\text{M}^{n+}$  cations (rare earth, transition metals, divalent or trivalent elements) in octahedral coordination, and  $\text{X}_2\text{O}_7^{2n-}$  anions (X =  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  and  $\text{V}^{5+}$ ). The frameworks of these phases are built up from corner-sharing  $\text{MO}_6$  octahedra forming a hexagonal disposition on layers interspersed with layers

of  $X_2O_7$  groups in staggered conformation. Among these layered structures, we have reported the synthesis and crystal structure of monoclinic pyrogermanates  $FeInGe_2O_7$ ,  $InYGe_2O_7$  and  $In_{1.08}Gd_{0.92}Ge_2O_7$  [17-19] being configurationally isotypic with  $Sc_2Si_2O_7$  thortveitite structure reported by Zachariassen [20]. In these cases the octahedral sites are occupied by two trivalent cations keeping the crystal symmetry given by the space group  $C2/m$  (No. 12). For  $InYGe_2O_7$  and  $In_{1.08}Gd_{0.92}Ge_2O_7$  we have reported a remarkable photoluminescence effect when irradiated with 3 MeV  $\alpha$ -particles and during X ray diffraction measurements [18, 19]. For  $InTbGe_2O_7$ , also reported by us, the space group symmetry is  $C2/c$  showing a thortveitite-like structure [21].

The phase formation along the  $RFeGe_2O_7$  series has been found to be dependent on the size of rare earth  $R^{3+}$  cation generating three different monoclinic crystal structures. The first one, type I, being isotypic with thortveitite structure as in the  $FeInGe_2O_7$  and  $YInGe_2O_7$  compounds already exposed. The type II, having the  $NdAlGe_2O_7$  structure, S.G.  $P2_1/c$  (No. 14) and  $Z = 4$  for  $FeRGe_2O_7$  with  $R = La$  to  $Gd$  [22-24]; and finally, the type III  $YFeGe_2O_7$  thortveitite-like structure, S.G.  $P2_1/m$  (No. 11) and  $Z = 4$  for  $FeRGe_2O_7$  with  $R = Y, Tb-Yb$  [25-27]. In this last case, besides the octahedral sites (occupied by  $Fe^{3+}$ ) there are seven-coordinated sites occupied by the  $R^{3+}$  cation.

Antiferromagnetic transitions have been observed around 2K in compounds that show the type II structure while they are around 42 K for type III compounds. No evidence of any magnetic transition has been observed for the type I structure (thortveitite) in germanates. However, for the thortveitite-like  $Cu_2P_2O_7$ ,  $Mn_2P_2O_7$  and  $Co_2P_2O_7$  compounds antiferromagnetic ordering below 26, 14 and 10.2 has been reported [28, 29-31, 32].

In this article we present the main features and structural relationships between all this thortveitite and thortveitite-like compounds with symmetry  $P2_1/m$  and  $C2/c$ .

### THE THORTVEITITE STRUCTURE

The simplified formula for thortveitite is  $M_2X_2O_7$  where  $M$  and  $X$  are atoms capable to form ionic and covalent bonds respectively. The crystal structure is best described as follows. First, two sheets of close-packed oxygen atoms must be considered so that there are octahedral sites available for the atom  $M$  (fig. 1). These octahedral sites are disposed in hexagonal

networks in which each octahedron share three edges. By this way an octahedra layer is obtained, as shown in fig. 2, in which only the upper sheet of close-packed oxygens (white circles) is represented.



Figure 1. Octahedral site in a close-packed arrangement of oxygen atoms.

Figure 2. Hexagonal ring formed from six octahedral sites sharing their edges.

The next step is the assemblage of  $X_2O_7$  groups (fig. 3a) over the octahedra layer. This can be done placing one tetrahedron of a  $X_2O_7$  group in such a way that it shares two oxygen atoms (labelled as  $A$  and  $B$  in figs. 2 and 3) with the octahedra layer. The other tetrahedron of the  $X_2O_7$  group (staggered with respect to the first one) shares only one oxygen with the same octahedra layer (labelled as  $C$  in figs. 2 and 3).

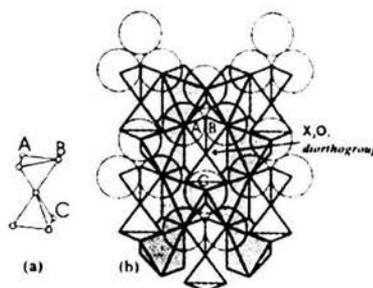


Figure 3. (a)  $X_2O_7$  diorthogroup (b) Hexagonal arrangement of octahedra in a layer after the distortions produced by the incorporation of  $X_2O_7$  diorthogroups.

As a consequence of the incorporation of the  $X_2O_7$  diorthogroups, the oxygen labelled as  $C$  in fig. 3b is separated from those oxygens labelled as  $A$  and  $B$  in the close-packed arrangement of oxygen atoms which becomes distorted due to the forces exerted by the  $X_2O_7$  group (fig. 3b). The arrangement of oxygen atoms before and after the incorporation of the  $X_2O_7$  groups in

the layer is shown in fig. 4a and 4b respectively.

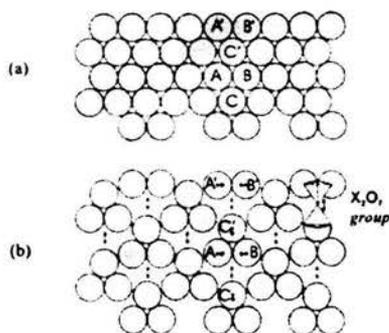


Figure 4. Arrangement of oxygen atoms before (a) and after (b) the incorporation of  $X_2O_7$  groups.

The displacements of the oxygen atoms affect the point symmetry of the octahedral sites: when the octahedra are distorted by the presence of the  $X_2O_7$  groups the idealised  $O_h$  symmetry exhibited by the regular octahedron shown in fig. 1 is changed to that described by  $C_2$  point group (fig. 5).



Figure 5. Point group  $C_2$  represents the point group symmetry of the octahedral sites in the thortveitite structure.

Similarly, the idealised  $D_{3d}$  point symmetry of staggered conformation of the  $X_2O_7$  group (fig. 6a) must be changed to that described by  $C_{2h}$  group (fig. 6b). This can be explained by the fact that the oxygen atoms of the tetrahedra in the upper layer represented as dashed circles in figs. 7a and 7b tend to close-pack with the oxygen atoms of the sheet below represented as white spheres in the same figures. Therefore the  $X_2O_7$  group is distorted as shown in fig. 6b changing its symmetry. This makes the translation symmetry along the direction in which the layers are packed should be not perpendicular to the layers (fig. 7b). In this figure the oxygens marked as  $m'$  and  $m$  are mutually related by a  $c$ -translation symmetry.

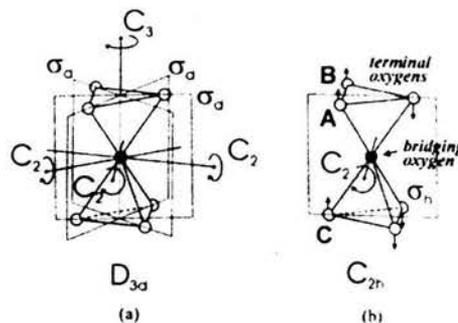


Figure 6. (a) Idealised  $D_{3d}$  point symmetry of the  $X_2O_7$  group. (b)  $C_{2h}$  point symmetry of the  $X_2O_7$  diorthogroup when belongs to the thortveitite structure.

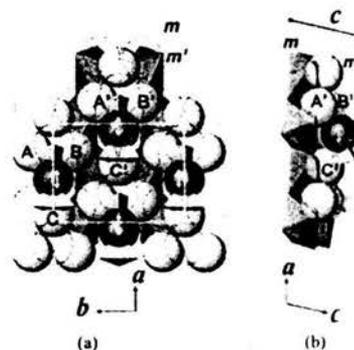


Figure 7. (a) Packing of oxygen atoms in the tetrahedra layers in which the distortion of the  $X_2O_7$  group can be appreciated. (b) Lateral view. The black spheres represent the bridging oxygens of the  $X_2O_7$  diorthogroup.

Two orthogonal directions can be used to describe the translation symmetry along the octahedra layers: one along the direction in which the distortion by the  $X_2O_7$  groups is carried out (lattice parameter  $a$ ) and the second one perpendicular to  $a$  (parameter  $b$ ) as shown in fig. 7a. Under this convention, the unit cell has monoclinic symmetry with unique axis  $b$  (fig. 8).

Carefully observing the fig. 7a, it is possible to establish a monoclinic type C Bravais lattice.

In the previously described thortveitite structure, three relevant sites are present: octahedral sites with point symmetry  $C_2$ ; tetrahedral sites included in the  $X_2O_7$  group, point symmetry  $C_2$ ; and the bridging

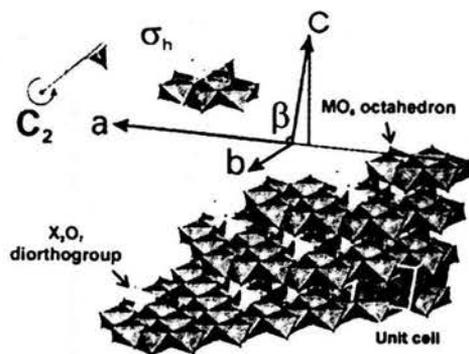


Figure 8. A general view of the thortveitite structure.

oxygen site in the  $X_2O_7$  group, with point symmetry  $C_{2v}$ . The thortveitite structure then has the symmetry described by the space group  $C2/m$  (No. 12). Taking into account the chemical formula for the thortveitite,  $M_2X_2O_7$ , the Wyckoff positions for all the atoms are:

- |        |     |           |                          |
|--------|-----|-----------|--------------------------|
| (1) 4g | 2   | 0, y, 0   | (octahedral site for M)  |
| (2) 4i | m   | x, 0, z   | (tetrahedral site for X) |
| (3) 2c | 2/m | 0, 0, 1/2 | (bridging oxygen)        |
| (4) 4i | m   | x, 0, z   | (extra oxygens)          |
| (5) 8j | 1   | x, y, z   | (extra oxygens)          |

In summary, the low symmetry in the thortveitite structure is produced by the distortions needed for the incorporation of the  $X_2O_7$  diorthogroups in the close-packed arrangement of oxygen atoms in which there are octahedral sites disposed in hexagonal networks for the M cation.

### IONIC SUBSTITUTIONS

The original thortveitite mineral which crystal structure was first reported by Zachariassen [20] has the formula  $Sc_2Si_2O_7$ . In this silicate the substitution of silicon has given rise to germanates, phosphates, arsenates and vanadates. In turn in each one of them the occupation of octahedral sites (the  $Sc^{3+}$  places in thortveitite) by cations such as trivalent lanthanides and transition metals has been reported in silicates and germanates. For phosphates, arsenates and vanadates, the substitution has been carried out by divalent cations from group II of the periodic table and divalent transition metals. All these ionic substitutions are summarised in table 1.

Table 1. Compounds with thortveitite structure (S.G.  $C2/m$ ).

Compound	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Ref
$Sc_2Si_2O_7$	6.542	8.519	4.669	102.55	33
$In_2Si_2O_7$	6.6226	8.6008	4.7020	102.925	34
$Er_2Si_2O_7$	6.843	8.939	4.720	101.77	35
$Tm_2Si_2O_7$	6.8254	8.9075	4.7061	101.846	36
$Yb_2Si_2O_7$	6.7988	8.8759	4.7101	101.982	36
$Lu_2Si_2O_7$	6.7686	8.8424	4.7178	101.982	36
$In_2Ge_2O_7$	6.6612	8.7877	4.9283	102.487	34
$FeInGe_2O_7$	6.5124	8.5914	4.8936	102.683	17
$InYGe_2O_7$	6.8286	8.8836	4.9045	101.834	18
$In_{1.06}Gd_{0.94}Ge_2O_7$	6.8713	8.8805	4.8976	101.525	19
$\beta$ - $Mg_2P_2O_7$	6.494	8.28	4.522	103.8	37
$Mn_2P_2O_7$	6.633	8.584	4.546	102.67	38
$\beta$ - $Zn_2P_2O_7$	6.61	8.29	4.51	105.4	39
$\beta$ - $Cu_2P_2O_7$	6.827	8.118	4.576	108.85	40
$\beta$ - $Ni_2P_2O_7$	6.501	8.239	4.48	101.14	41
$\beta$ - $Co_2P_2O_7$	6.64	8.526	4.524	102.59	42
$\beta$ - $CuNiP_2O_7$	6.71	8.19	4.52	106.9	43
$ZnCuP_2O_7$	6.741	8.190	4.542	107.72	64
$Cu_{0.92}Mn_{1.08}P_2O_7$	6.710	8.422	4.504	106.26	65
$Mg_2As_2O_7$	6.567	8.524	4.735	103.8	44
$Ca_2As_2O_7$	7.05	9.3	4.89	101.3	45
$\beta$ - $Co_2As_2O_7$	6.6316	8.5541	4.7633	103.56	46
$\beta$ - $Ni_2As_2O_7$	6.5391	8.5007	4.7437	103.19	46
$\beta$ - $Mn_2As_2O_7$	6.7442	8.7545	4.8025	102.76	46
$Cd_2As_2O_7$	6.9446	9.0365	4.853	101.77	47
$Cd_2V_2O_7$	7.088	9.091	4.963	103.35	48
$\beta$ - $Mn_2V_2O_7$	6.7129	8.7245	4.9693	103.591	49

Table 2. Ionic radius ratio values  $r_M/r_O$  for trivalent and divalent cations in the thortveitite structure. Here,  $r_M$  and  $r_O$  are the corresponding ionic radii for the central cation and oxygen respectively.

trivalent cations		divalent cations	
$Sc^{3+}$ 0.55	$Y^{3+}$ 0.67	$Mn^{2+}$ 0.61	$Mg^{2+}$ 0.53
$In^{3+}$ 0.59	$Gd^{3+}$ 0.69	$Co^{2+}$ 0.55	$Ca^{2+}$ 0.74
$Fe^{3+}$ 0.48	$Er^{3+}$ 0.66	$Ni^{2+}$ 0.51	
	$Tm^{3+}$ 0.65	$Cu^{2+}$ 0.54	
	$Yb^{3+}$ 0.64	$Zn^{2+}$ 0.55	
	$Lu^{3+}$ 0.64	$Cd^{2+}$ 0.70	

Among pyrophosphates,  $Mn_2P_2O_7$  is the only known to possess the thortveitite structure at room temperature [38].

According to the ionic radius values reported by Shannon [50], the values for introducing cations in the octahedral sites are seen to be between 0.745 Å ( $Sc^{3+}$ ) and 0.89 Å ( $Er^{3+}$ ) for silicates; 0.645 Å ( $Fe^{3+}$ ) and 0.938 Å ( $Gd^{3+}$ ) for germanates; 0.69 Å ( $Ni^{2+}$ ) and 0.83 Å ( $Mn^{2+}$ ) for phosphates; 0.69 Å ( $Ni^{2+}$ ) and 1.0 Å ( $Ca^{2+}$ )

for arsenates; and between 0.83 Å ( $Mn^{+2}$ ) and 1.10 Å ( $Cd^{+2}$ ) for vanadates. Except in some specific cases that will be discussed later, all these cases correspond to a stable octahedral coordination according to their ionic radius ratio  $r_M/r_O$  listed in table 2 (being  $r_M$  and  $r_O$  the corresponding ionic radius for the six-coordinated cation and oxygen respectively). For a stable octahedral coordination these values must be between 0.37 and 0.65 according to Pauling [51].

For  $Er_2Si_2O_7$  and  $Tm_2Si_2O_7$  both erbium and thulium atoms are just in the limit of octahedral ligancy. In fact, the  $Tm_2Si_2O_7$  compound presents a polymorph in which thulium atom is coordinated with seven oxygens in a crystal structure with monoclinic symmetry, S.G.  $P2_1/c$  [52]. By strain compensation effect between two or more cations introduced in octahedral sites it has been possible exceed the radius ratio limit stabilising the octahedral coordination [17-19].

For the divalent cations  $Cd^{+2}$  and  $Ca^{+2}$  (exceeding the limit for octahedral ligancy) the thortveitite structure only has been reported for  $Ca_2As_2O_7$ ,  $Cd_2As_2O_7$  and  $Cd_2V_2O_7$ . Also in the limit, we have triclinic  $Ca_2V_2O_7$  pyrovanadate, which crystal structure is very close to that of thortveitite with calcium atoms coordinated with seven oxygens [53].

The  $X_2O_7$  group presents covalent bonds with partial ionic character. As first approximation, the bond lengths can be calculated taking into account the partial ionic character according to Schomaker and Stevenson [54]. In this approach, the bond lengths are come from adding the covalent radii and applying a correction term due to electronegativity difference between the two

bonding atoms. The percent of ionic character are correlated to electronegativity difference according to the expression given by Pauling [55]. Then, if  $d_{X-O}$  is the bond length distance;  $r_X$ ,  $r_O$  the covalent radii and  $x_X$ ,  $x_O$  the corresponding electronegativities for atom X and oxygen, the bond length distance can be determined by the Schomaker-Stevenson equation  $d_{X-O} = r_X + r_O - 0.04|x_O - x_X|$  [54].

Some relevant parameters considering only the presence of single  $\sigma$ -bonds in the  $X_2O_7$  group are listed in table 3. Differences between calculated and experimentally measured distances X-O shows clearly a bond contraction in the order of 0.1 to 0.2 Å.

Originally, double bonds using  $d$ -orbitals were proposed in order to explain these abnormally short bond distances [55, 56] being subject to controversy. Later, in a work published by Cruickshank in 1961 [57] an approach in which two strong  $\pi$ -bonding molecular orbitals are formed in  $XO_4^{n-}$  ions (using the  $3d_{x^2-y^2}$  and  $3d_z$  orbitals of X and  $2p-\pi$  and  $2p-\pi'$  orbitals of oxygen) was proposed. Here, the  $\sigma$ -bond is treated as

Table 3. Some relevant parameters in the  $X_2O_7$  group.

	$Si_2O_7^{6-}$	$Ge_2O_7^{6-}$	$P_2O_7^{4-}$	$As_2O_7^{4-}$	$V_2O_7^{4-}$
covalent radius of X (Å)	1.17	1.23	1.10	1.21	1.31
electronegativity difference	1.7	1.7	1.4	1.5	1.9
ionic character (%)	51	51	39	43	59
single bond value (Å)*	1.76	1.82	1.71	1.81	1.89
bond value observed (Å)**	1.63	1.72	1.54	1.67	1.72
contraction	0.13	0.10	0.17	0.14	0.17

\* Calculated by the Schomaker-Stevenson equation.

\*\* Average X-O bonds derived from compounds listed in table 1.

Table 4. Bond lengths in compounds with thortveitite structure (S.G.  $C2/m$ ).

Compound	M-O (Å)	X-O bridge (Å)	X-O terminal (Å)	M-O ionic character (%)
$Sc_2Si_2O_7$	2.134	1.604	1.628	70
$In_2Si_2O_7$	2.198	1.597	1.576	56
$Er_2Si_2O_7$	2.258	1.625	1.627	75
$Yb_2Si_2O_7$	2.240	1.605	1.628	75
$In_2Ge_2O_7$	2.177	1.703	1.735	56
$FeInGe_2O_7$	2.149	1.698	1.708	47, 56
$InYGe_2O_7$	2.218	1.708	1.734	56, 73
$In_{1.04}Gd_{0.92}Ge_2O_7$	2.252	1.703	1.696	56, 75
$\beta$ - $Mg_2P_2O_7$	2.108	1.557	1.562	73
$Mn_2P_2O_7$	2.204	1.568	1.519	63
$\beta$ - $Zn_2P_2O_7$	2.121	1.569	1.553	59
$\beta$ - $Cu_2P_2O_7$	2.173	1.543	1.508	43
$\beta$ - $Ni_2P_2O_7$	2.233	1.500	1.547	51
$\beta$ - $Co_2P_2O_7$	2.194	1.551	1.523	51
$Cu_{0.97}Mn_{1.03}P_2O_7$	2.185	1.524	1.513	43, 63
$Mg_2As_2O_7$	2.126	1.671	1.659	73
$Ca_2As_2O_7$	2.351	1.712	1.660	79
$\beta$ - $Co_2As_2O_7$	2.139	1.656	1.669	51
$\beta$ - $Ni_2As_2O_7$	2.109	1.647	1.680	51
$\beta$ - $Mn_2As_2O_7$	2.189	1.687	1.676	63
$Cd_2As_2O_7$	2.288	1.703	1.667	56
$Cd_2V_2O_7$	2.307	1.764	1.702	56
$\beta$ - $Mn_2V_2O_7$	2.190	1.748	1.706	63

rigid and unpolarised bond with its electron levels lying deeper than those participating in the  $\pi$ -bond. Any influence of  $X_2O_7$  is ignored by using the valence bond approximation. In this model, the bond lengths are proportional to the bond order [57]. For instance the  $P_2O_7^{4-}$  group of  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  the P-O distance is  $d_{P-O} = d_{SS} - 0.16g$ ; being  $d_{SS}$  the P-O distance obtained by the Schomaker-Stevenson equation ( $d_{SS} = 1.71\text{\AA}$ , from table 3) and  $g$  the bond order. In this case, the bond orders according to Cruickshank are 0.2 and 0.6 for bridging and terminal bonds of  $P_2O_7$  group that give bond distances of 1.64 and 1.51\AA respectively [57].

Therefore, the shorter (longer) bonds correspond to the higher (lower) bond orders in  $P_2O_7$  group. Because the higher bond orders correspond to an increase of electronic density between bonding atoms, the bridging bonds must have the lower electronic density. The simple  $\pi$ -bonding theory was used by Cruickshank *et al.* to explain the observed bond lengths in the thortveitite structure. In this case, the  $\pi$ -bond orders are 2/5 for the inner (bridging) bonds and 8/15 for the terminal bonds [33]. The predicted lengths using  $d_{S-O} = d_{SS} - 0.26g$  ( $d_{SS} = 1.63\text{\AA}$ , from table 3) are 1.656\AA for bridging bonds and 1.621\AA for terminal bonds [57]. For thortveitite ( $Sc_2Si_2O_7$ , table 4) these bond-lengths are 1.604 and 1.628\AA for bridging and terminal bonds respectively, which disagree with the theory explained before. To explain the disagreement, Cruickshank, Lynton and Barclay [33] suggest that near equality of the Si-O bonds in thortveitite could be explained by a balance of an electrostatic effect (taking into account the packing together of  $Si_2O_7$  groups which reduce formal charges on the terminal oxygens and in consequence on the scandium and  $Si_2O_7$  ions), tending to make the bridging bonds the shorter, and the  $\pi$ -bond effect, tending to make the bridging bonds the longer.

The bond lengths shown in table 4 for compounds having the thortveitite structure indicate values in which either bridging or terminal bonds are the shorter or the longer. This can be explained considering a balance of an electrostatic effect as suggested by Cruickshank, Lynton and Barclay for  $Sc_2Si_2O_7$  [33].

#### $P2_1/m$ THORTVEITITE-LIKE CONGENERS

Some ionic substitutions give raise to seven-coordinated cations occupying the half of octahedral sites in the thortveitite structure.

In such case, the generalised formula can be written as  $MRX_2O_7$  where  $X_2O_7$  is the same diorthogroup

mentioned before presenting almost the same features that in thortveitite. The octahedral sites split in two new sites: half for cation M and other half for cation R. M remains with octahedral coordination while R will have changed its coordination to seven, because of the specific configuration adopted by the  $X_2O_7$  group in these compounds.

Starting from thortveitite arrangement shown in figure 3, we must consider first, the effect of pushing the bridging oxygen atom of  $X_2O_7$  group, to the octahedral layer as indicated in figure 9.

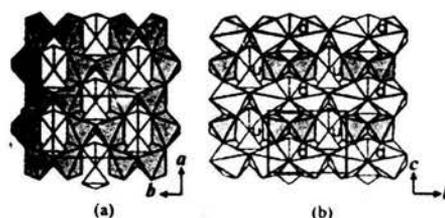


Figure 9. (a) View of a layer in the thortveitite structure ( $ab$  projection). Diorthogroups  $X_2O_7$  are represented as blank tetrahedra and  $MO_6$  octahedra in dark grey. (b)  $P2_1/m$  thortveitite-like structure of  $FeYGe_2O_7$ ; the bridging oxygens of  $X_2O_7$  groups are displaced up (u) and down (d) normal to the  $cb$  plane from its original position in thortveitite. Note that when the bridging oxygens come down they also are included in the coordination sphere of R forming  $RO_7$  polyhedra (light grey).  $MO_6$  octahedra are represented in dark grey.

When the bridging oxygens are displaced to the octahedral layer represented in fig. 9b they are also included in the coordination sphere of R. Then the coordination of atom R changes from 6 to 7 forming a

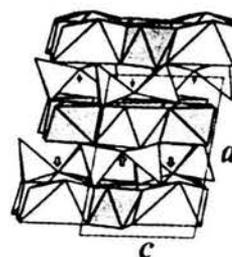


Figure 10. Lateral view of the  $P2_1/m$  thortveitite-like structure of  $FeYGe_2O_7$ . Note two different types of  $X_2O_7$  layers: in the first one the bridging oxygens change the coordination of R (white arrows); while in the second one does not (black arrows).

RO<sub>7</sub> polyhedron. The same will happen with bridging oxygens displaced in opposite direction (*up* according to fig. 9b). They change the coordination of R atoms located in the sheet above (fig. 10).

Two types of X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> layers are present in this structure depending if bridging oxygens are included in the coordination sphere of R atoms or not (see fig. 10). The unit cell must be double sized with respect to the thortveitite unit cell.

All these displacements in bridging oxygens affect the point symmetry of the X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> group changing it from C<sub>2h</sub> to C<sub>s</sub> (the mirror symmetry is not broken because the displacements are over the mirror plane). The *up* and *down* displacements of the bridging oxygens (shown in fig. 9b and 10) are adequately described by the use of two-fold screw axis 2<sub>1</sub> (fig. 11).

The changed coordination in one half of the octahedral sites also broke the centring symmetry C characteristic of the thortveitite unit cell. Instead of that, the unit cell for P2<sub>1</sub>/m congeners will be primitive monoclinic (fig. 11). Therefore this structure has the symmetry described by the space group P2<sub>1</sub>/m (No. 11).

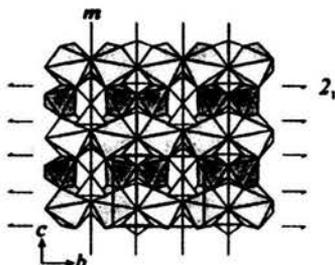


Figure 11. Some symmetry elements in the P2<sub>1</sub>/m thortveitite-like structure of FeYGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Note the C<sub>s</sub> symmetry of the X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> group and the completely asymmetric character of both RO<sub>6</sub> and MO<sub>4</sub> polyhedra (in light and dark grey respectively). The unit cell is not centred as well.

The Wyckoff positions for all the atoms are:

- |     |    |   |           |                                    |
|-----|----|---|-----------|------------------------------------|
| (1) | 4f | 1 | x, y, z   | (site for M, octahedron)           |
| (2) | 4f | 1 | x, y, z   | (site for R, pentagonal bipyramid) |
| (3) | 2e | m | x, 1/4, z | (tetrahedral sites for X)          |
| (4) | 2e | m | x, 1/4, z | (bridging oxygens)                 |
| (5) | 2e | m | x, 1/4, z | (extra oxygens)                    |
| (6) | 4f | 1 | x, y, z   | (extra oxygens)                    |

The most important feature in the structure previously described is the presence of X-O-X angles in the X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> group different of 180° giving rise to seven-coordinated cations in a half of the octahedral sites in the idealised thortveitite structure.

Few compounds having the P2<sub>1</sub>/m thortveitite-like structure have been synthesised and reported. These compounds are listed in table 5.

Table 5. Compounds with thortveitite-like structure (S.G. P2<sub>1</sub>/m).

Compound	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Ref.
FeYGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6531	8.5106	6.6802	100.638	59
FeTbGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6388	8.4789	6.7383	100.377	25, 59
FeDyGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6391	8.4743	6.7113	100.538	26, 59
FeHoGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.635	8.475	6.6701	100.612	26
FeErGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.646	8.511	6.655	100.83	26
FeTmGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6557	8.5444	6.6336	101.125	27
FeYbGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.6672	8.5558	6.6253	101.321	27

The ionic radius ratio between cations M and R in all these compounds is between 0.66 Å (for FeTbGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and FeDyGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and 0.69 Å (for FeTmGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); while in similar compounds having the ideal thortveitite structure (table 1) this ratio is between 0.81 Å (for FeInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and 0.95 Å (CuNiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Then the change in the X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> group configuration from C<sub>2h</sub> to C<sub>s</sub> symmetry can be promoted by an adequate ionic radius ratio between atoms R and M.

Table 6. Some average distances and angles in P2<sub>1</sub>/m thortveitite-like congeners (M = Fe; R = Y, Tb, Dy, Tm and Yb; X = Ge).

Compound	M-O (Å)	R-O (Å)	X-O bridge (Å)	X-O terminal (Å)	X-O-X (°)
FeYGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.04	2.39	1.78	1.74	142.12 146.11 135.51
FeTbGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.03	2.41	1.78	1.74	151.12 145.24 146.71
FeDyGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.03	2.39	1.75	1.74	131.72 155.08
FeTmGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.04	2.38	1.76	1.73	137.12 163.92
FeYbGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.02	2.40	1.75	1.74	

The first value refers to an angle existing in X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups with bridging oxygens coordinated with R atoms; while the second one correspond to X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups with non R-coordinated bridging oxygens.

The values M-O listed in table 6 correspond very well to the sum of ionic radii [50]  $r_{Fe} + r_O = 0.65 + 1.35 = 2.00 \text{ \AA}$ . For R-O distances, we have a minimum sum

of ionic radius for Tm ( $r_{Tm} + r_O = 0.94 + 1.35 = 2.29\text{\AA}$ ) and maximum for Tb ( $r_{Tb} + r_O = 0.98 + 1.35 = 2.33\text{\AA}$ ). These values are in good agreement with the R-O values listed in table 6. Therefore, we can consider a close packing arrangement model (some distorted) to describe the layers occupied by  $MO_6$  octahedra and  $RO_7$  polyhedra.

In all these congeners, we have  $Ge_2O_7$  groups with very regular tetrahedra and Ge-O-Ge angles between  $131.72$  and  $163.92^\circ$ . For pyrosilicate groups  $Si_2O_7$  it has been proposed that the reduction of Si-O-Si angle could be the reason for the sharp decrease in the bond order of the bridging bonds being this only dependent to a variation in the  $\pi$ -bond potential [58]. According to this, the values of Ge-O-Ge shown in table 6 correspond to a decrease of the bond order for the bridging bonds. However the mean values of both terminal and bridging bond lengths are almost the same and could be explained using the  $\pi$ -bond theory including a balance of an electrostatic effect.

#### C2/c THORTVEITITE-LIKE CONGENERS

In several compounds thortveitite structure is known as high-temperature  $\beta$ -phase (table 1). We must remember that  $Mn_2P_2O_7$  is the only known phosphate with thortveitite structure at room temperature [38]. The reversible transition to a lower-temperature ( $\alpha$ -phase) has been reported for some of these compounds. The  $\alpha$ -phases frequently have a bent X-O-X linkage which produces lower crystal symmetry with double, quadruple and sextuple unit cell volume [60].

In some specific cases the  $\alpha$ -phase has the symmetry described by the space group C2/c (No. 15) given rise to the C2/c congeners of thortveitite (table 7).

Table 7. Compounds with thortveitite-like structure (S.G. C2/c).

Compound	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Ref.
$\alpha$ - $Cu_2P_2O_7$	6.876	8.113	9.162	109.54	60
$\alpha$ - $Zn_2V_2O_7$	7.429	8.340	10.098	111.37	61
$\beta$ - $Cu_2V_2O_7$	7.687	8.007	10.09	110.45	62
$Al_2Ge_2O_7$	7.132	7.741	9.702	110.62	63
$InTbGe_2O_7$	6.8818	8.8774	9.7892	101.401	21

The chemical formula for these compounds also can be written as  $M_2X_2O_7$  or  $MRX_2O_7$ , where M and R are the substituting cations for octahedral sites in the thortveitite structure. In any case, the distortions produced by the incorporation of M or both M and R, will affect the configuration adopted by the  $X_2O_7$  group

and in several cases, the octahedral coordination of cation atoms will change to a lower coordination.

The C2/c thortveitite-like structure can be described as follows: starting from thortveitite (fig. 9a) we must displace all the bridging oxygens of a given sheet of  $X_2O_7$  groups as it is represented in fig. 12a.

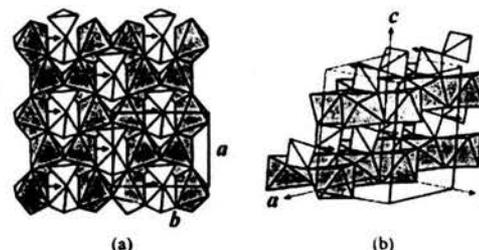


Figure 12. (a) Displacements of bridging oxygens to the right-hand side (black arrows), the  $C_{2h}$  symmetry of the  $X_2O_7$  group changes to  $C_2$ . (b) Contiguous sheets of  $X_2O_7$  groups have their bridging oxygens displaced in opposite way one with respect to the other. The crystal structure represented is  $InTbGe_2O_7$ .

The next contiguous  $X_2O_7$ -sheet must have their bridging oxygens displaced in opposite way with respect to the bridging oxygens in the first sheet (fig. 12b). Therefore, the  $c$ -axis is roughly doubled with a  $c$ -glide plane replacing the mirror plane of the  $\beta$ -phase while the  $a$  axis is unchanged, doubled and tripled in the  $\alpha$ -phases [60] (fig. 13b).

The point symmetry for the  $X_2O_7$  group changes from  $C_{2h}$  (in  $\beta$ -phase, thortveitite type) to  $C_2$  ( $\alpha$ -phase). In  $\alpha$ -phase, the two-fold symmetry is not broken

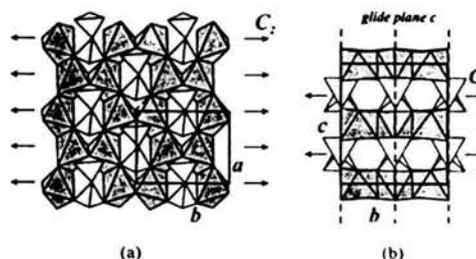


Figure 13. Some symmetry elements in the C2/c thortveitite-like structure of  $InTbGe_2O_7$ . (a) Two-fold screw axis along  $b$ . Note the  $C_2$  symmetry of the  $X_2O_7$  group and the unit cell  $C$  centred. (b) Both  $X_2O_7$  and octahedral sheets are related by a glide plane  $c$  of symmetry with their corresponding neighbouring upper and lower  $X_2O_7$  sheets.

because the bridging oxygens are displaced in a parallel direction with respect to the two-fold symmetry axis.

$\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (fig. 14) is an example in which the coordination is changed from six (octahedron) to five (square pyramid).

The space group  $C2/c$  (No. 15) describes the symmetry for these congeners.

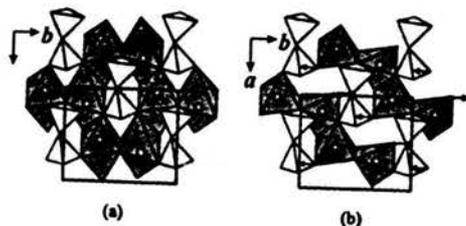


Figure 14. The structure of  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  is closely related to the thortveitite structure ( $\beta$ -phase of  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). (a) Six-coordinate obtained including a potential sixth bonding oxygen with Cu-O distance of 2.947Å. (b) Fivefold (square-pyramidal) coordination resulting in disruption of the hexagonal arrangement giving rise to  $\text{FeO}_3$  chains along [110] direction [60].

The Wyckoff positions for all the atoms (selecting unique axis  $b$ ) in the  $C2/c$  thortveitite-like congeners are:

- |     |    |   |                     |                           |
|-----|----|---|---------------------|---------------------------|
| (1) | 8f | 1 | $x, y, z$           | (octahedral for M and R)  |
| (2) | 8f | 1 | $x, y, z$           | (tetrahedral sites for X) |
| (3) | 4e | 2 | $0, y, \frac{1}{4}$ | (bridging oxygens)        |
| (4) | 8f | 1 | $x, y, z$           | (extra oxygens)           |

In the next table (table 8) average (M/R)-O, X-O distances and X-O-X angles in  $C2/c$  thortveitite-like congeners are shown.

Table 8. Some average distances and angles in  $C2/c$  thortveitite-like congeners (M = Cu, Zn, Al and In; R = Tb; X = P, V, Ge).

Compound	(M/R)-O (Å)	X-O bridge (Å)	X-O terminal (Å)	X-O-X (°)
$\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2.02	1.576	1.525	157
$\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	2.03	1.775	1.696	149.3
$\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	2.01	1.702	1.711	132.0
$\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	1.85	1.734	1.738	138.5
$\text{InTbGe}_2\text{O}_7$	2.24	1.740	1.716	156.8

This is the unique compound in the list which has octahedral coordination for both In and Tb cations. In all other cases the coordination for cation M is five.

The (M/R)-O values listed are very close to the sum of ionic radii. For the first four compounds in the table we have:  $r_{\text{Cu}} + r_{\text{O}} = 0.65 + 1.35 = 2.00\text{Å}$ ;  $r_{\text{Zn}} + r_{\text{O}} = 0.68 + 1.35 = 2.03\text{Å}$  and  $r_{\text{Al}} + r_{\text{O}} = 0.48 + 1.35 = 1.83\text{Å}$ . For the last compound  $\text{InTbFeGe}_2\text{O}_7$  there are two cations in its octahedral sites, then we have  $r_{\text{In}} + r_{\text{O}} = 0.80 + 1.35 = 2.15\text{Å}$  and  $r_{\text{Tb}} + r_{\text{O}} = 0.92 + 1.35 = 2.27\text{Å}$  which average value is 2.21Å, roughly close to 2.24Å listed in the first column of table 8. From these results we can consider a model of close packing arrangement (some distorted) for describing the layers occupied by chains of  $\text{MO}_3$  polyhedra (or  $\text{MRO}_6$  octahedra for  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ ) in all these  $C2/c$  congeners.

The X-O-X angles in the  $\text{X}_2\text{O}_7$  group are not linear being ranging from 132 to 157° (table 8). As we have explained before, these values correspond to a decreasing bond order for the bridging bonds so they should be longer than terminal bonds. That is only true for  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  so the  $\pi$ -bond theory could be useful to interpret the observed distances. The other members ( $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) have  $\text{X}_2\text{O}_7$  groups with very regular tetrahedra which X-O bond lengths are difficult to explain under the scope of the  $\pi$ -bond theory.

Studying rare earth pyrosilicates, Smolin and Shepelev [58] suggested that the main factor affecting the Si-O bond orders in the  $\text{Si}_2\text{O}_7$  groups is the different degree of polarisation in terminal bonds. In this approach, an increase in the coordination number of terminal oxygens leads to a greater degree of polarisation in terminal Si-O bonds (decreasing their bond order and increasing the bond length). This can explain the bond lengths observed for  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  and  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

This study was sponsored by DGAPA-UNAM PAPIIT, project IN120801. The authors thank the technical assistance of Armando Lara, Edilberto Hernández, Miguel Bustos and Angel Osornio.

## REFERENCES

1. N. A. Toporov et al. Rare-Earth silicates and their analogues. Leningrad, Nauka (1971) p. 230 (Russ.)
2. A. A. Kaminsky. Laser Crystals. Moscow, Nauka (1975) p. 256 (Russ.)
3. K. P. Belov et al. Rare-Earth ferromagnetics and antiferromagnetics. Moscow, Nauka (1975) p. 320.
4. L.N. Demianets, A.N. Lobachev, G.A. Emelchenko. Germanates of Rare-Earth Elements. Moscow, Nauka (1980).
5. F.P. Glasser, I. Warshaw and R. Roy. Am. Ceram.

- Soc. Bull. 38 (1959) 169.
6. I. Warshaw and R. Roy. *Crystal Chemistry of Rare-Earth Sesquioxides, Aluminates and Silicates*. Washington (1962).
  7. N.I. Lovachevskii. *Sov. Phys. Dokl.* 10 (1966) 1009.
  8. G. A. Hirata, J. McKittrick and D. Devlin. *Surf. Rev. Lett.* 5 (1998) 413.
  9. R. C. Ropp. *J. Electrochem. Soc.* 115(1968) 841.
  10. J. D. Ghys, R. Mauricot, M. D. Faucher. *J. Lumin.* 69 (1996) 203.
  11. R. C. L. Mooney. *Acta Cryst.* 3 (1950) 338.
  12. W. A. McAllister. *J. Electrochem. Soc.* 115 (5) (1968) 535.
  13. U. Rambabu, K. Annapurna, T. Balaji and S. Buddhudu. *Mater. Lett.* 23 (1995) 143.
  14. U. Rambabu, K. Annapurna, T. Balaji, J. V. S. Narayana, S. Buddhudu. *Spectrochim. Acta A52* (1996) 367.
  15. U. Rambabu, T. Balaji, K. Annapurna and S. Buddhudu. *Mater. Chem. Phys.* 43 (1996) 195.
  16. U. Rambabu, N. R. Munirathnam, T. L. Prakash, S. Buddhudu. *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 160.
  17. L. Bucio, J.L. Ruvalcaba-Sil, I. Rosales, J. Garcia-Robledo, E. Orozco. *Zeit. Krist.* 216 (2001) 438.
  18. E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio, R. Moreno-Tovar, J.F. García-Robledo and E. Orozco. *Zeit. Krist.* 217 (2002) 201.
  19. E.A. Juárez-Arellano, I. Rosales, L. Bucio and E. Orozco. *Acta Cryst.* C58 (2002) i135.
  20. W. H. Zachariasen. *Zeit. Krist.* 73 (1930) 1.
  21. E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio, J.A. Hernandez, E. Camarillo, R.E. Carbonio, E. Orozco. *J. Solid State Chem.* (2003) 418.
  22. A.A. Kaminskii, B.V. Mill, A.V. Butashin, E.L. Belokoneva, K. Kurbanov. *Phys. Stat. Sol. (a)* 103 (1987) 575.
  23. O. Jarchow, K. H. Klaska, H. Schenk-Strauss. *Zeit. Krist.* 172 (1985) 159.
  24. L. Bucio, C. Cascales, J.A. Alonso and I. Rasines. *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 2641.
  25. C. Cascales, L. Bucio, E. Gutiérrez-Puebla, I. Rasines and M.T. Fernández-Díaz. *Phys. Rev. B* 57 (1998) 5240.
  26. C. Cascales, L. Bucio, E. Gutiérrez-Puebla, I. Rasines and M.T. Fernández-Díaz. *J. Alloys Comp.* 275-277 (1998) 629.
  27. C. Cascales, M.T. Fernández-Díaz, M.A. Monge and L. Bucio. *Chem. Matter.* 14 (2002) 1995.
  28. J.A.R. Stiles and C.V. Stager. *Can. J. Phys.* 51 (1973) 87.
  29. D.C. Fowles and C.V. Stager. *Can. J. Phys.* 47 (1969) 371.
  30. M.F. Collins, G.S. Hill and C.V. Stager. *Can. J. Phys.* 49 (1971) 979.
  31. D.C. Fowles and C.V. Stager. *Can. J. Phys.* 50 (1972) 2681.
  32. J.B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster and B.M. Wanklyn. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1 (1989) 169.
  33. D. W. J. Cruickshank, H. Lynton, G. A. Barclay. *Acta Cryst.* 15 (1962) 491.
  34. T. Gaewdang, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, M. Pouchard and P. Hagemmüller. *Zeit. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 1965.
  35. L.-S. Chi, H.-Y. Chen, H.-H. Zhuang and J.-S. Huang. *Jiegon Huaxue* 17 (1998) 24.
  36. A. N. Christensen. *Zeit. Krist.* 209 (1994) 7.
  37. C. Calvo. *Canad. J. Chem.* 43 (1965) 1139.
  38. T. Stefanidis and A. G. Nord. *Acta Cryst. C* 40 (1984) 1995.
  39. C. Calvo. *Canad. J. Chem.* 43 (1965) 1147.
  40. B. E. Robertson and C. Calvo. *Canad. J. Chem.* 46 (1968) 605.
  41. A. Pietraszko and K. Lukaszewicz. *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Série des Sciences Chimiques* 16 (1968) 183.
  42. A. A. El Belghiti and A. Boukhari. *Acta Cryst. C* 50 (1994) 482.
  43. A. Handizi, A. Boukhari, E. M. Holt, J. Aride and S. Flandrois. *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) 1241.
  44. C. Calvo and K. Neelakantan. *Canad. J. Chem.* 48 (1970) 890.
  45. F. Pertlik. *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 111 (1980) 399.
  46. A.M. Buckley, S.T. Bramwell and P. Day. *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 1.
  47. M. Weil. *Acta Cryst. E* 57 (2001) 28.
  48. P. K. L. Au and C. Calvo. *Canad. J. Chem.* 45 (1967) 2297.
  49. J.-H. Liao, F. Leroux, C. Payen, D. Guyomard and Y. Piffard. *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 214.
  50. R. D. Shannon. *Acta Cryst. A32* (1976) 751.
  51. L. Pauling. *General Chemistry*. Dover Publ. New York (1970) p. 615.
  52. H. Mueller-Bunz and T. Schleid. *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.* 625 (1999) 613.
  53. V. K. Trunov, Yu. A. Velikodnyi, E. V. Murasheva and V. D. Zhuravlev. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 270 (1983) 886.
  54. V. Schomaker and D. P. Stevenson. *J. Am. Chem. Soc.* 63(1941) 37.
  55. L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, New York, Cornell Univ. Press (1960).

56. Y. K. Syrkin and M. E. Dyatkina. *Structure of Molecules and the Chemical Bond*. Translated and revised by M. A. Patridge and D. O. Jordan. Interscience Publishers Inc., New York (1950).
57. D. W. J. Cruickshank. *J. Chem. Soc.* (1961) 5486.
58. Y. I. Smolin and Y. F. Shepelev. *Acta Cryst.* B26 (1970) 484.
59. L. Bucio. *Doct. Thesis, Faculty of Sciences. The National University of Mexico* (1997).
60. B. E. Robertson and C. Calvo. *Acta Cryst.* 22 (1967) 665.
61. R. Gopal, C. Calvo. *Canad. J. Chem.* 51 (1973) 1004.
62. D. Mercurio-Lavaud and B. Frit. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chim.* 277 (1973) 1101.
63. V. Agafonov, A. Kahn, D. Michel and M. Perez y Jorba. *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 402.
64. A. El Maadi, A. Boukhari, E. M. Holt and S. Flandrois. *J. Alloys Comp.* 205 (1994) 243.
65. A. Handizi, A. Boukhari, E.M. Holt, J. Aride, M. Belaiche and M. Drillon. *European J. Solid Stat. Inorg. Chem.* 31(1994) 123.

**In<sub>1.06</sub>Ho<sub>0.94</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a thortveitite-type compound**Erick A. Juarez-Arellano,<sup>a\*</sup> Ivonne Rosales,<sup>a</sup> Alicia Oliver,<sup>a</sup> Jose Luis Ruvalcaba,<sup>a</sup> Raul E. Carbonio,<sup>b</sup> Lauro Bucio<sup>a</sup> and Eligio Orozco<sup>a</sup><sup>a</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, 01000 México DF, Mexico, and <sup>b</sup>INFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina  
Correspondence e-mail: erickj@fisica.unam.mx

Received 28 October 2003

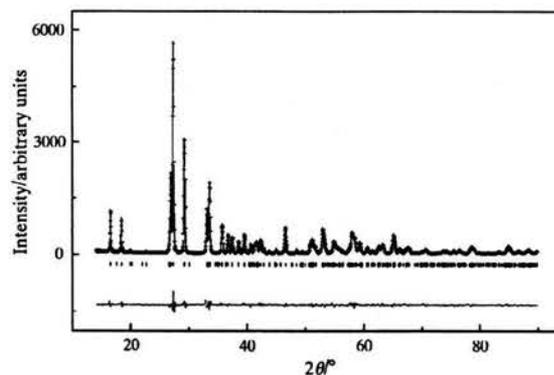
Accepted 17 December 2003

Online 17 January 2004

A new indium holmium digermanate, In<sub>1.06</sub>Ho<sub>0.94</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, with a thortveitite-type structure, has been prepared as a polycrystalline powder material by high-temperature solid-state reaction. This new compound crystallizes in the monoclinic system (space group *C2/c*, No. 15). The structure was characterized by Rietveld refinement of powder laboratory X-ray diffraction data. The In<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> cations occupy the same octahedral site, forming a hexagonal arrangement on the *ab* plane. In their turn, the hexagonal arrangements of (In/Ho)O<sub>6</sub> octahedral layers are held together by sheets of isolated diortho groups comprised of double tetrahedra sharing a common vertex. In this compound, the Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho groups lose the ideal *D<sub>3d</sub>* point symmetry and also the *C<sub>2h</sub>* point symmetry present in the thortveitite diortho groups. The Ge—O—Ge angle bridging the diortho groups is 160.2 (3)°, compared with 180.0° for Si—O—Si in thortveitite (Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). The characteristic mirror plane in the thortveitite space group (*C2/m*, No. 12) is not present in this new thortveitite-type compound and the diortho groups lose the *C<sub>2h</sub>* point symmetry, reducing to *C<sub>2</sub>*.

**Comment**

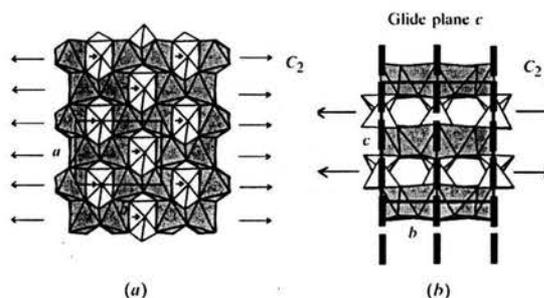
Previous work on a series of isomorphous germanates *M*RGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (where *M* is In, Mn, Fe, Y, Sc, Ga or Al, and *R* is a rare earth) has included compounds such as FeInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Bucio *et al.*, 2001) and InYGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Juarez-Arellano, Bucio *et al.*, 2002), described by the space group *C2/m* (No. 12) and adopting the thortveitite structure, FeRGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (where *R* is La, Pr, Nd or Gd; Bucio *et al.*, 1996) and NdAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Jarchow *et al.*, 1985), taking space group *P2<sub>1</sub>/c* (No. 14), and FeRGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*R* is Y or Tb–Yb; Cascales *et al.*, 1998), GdMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and EuMnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Taviot-Gueho *et al.*, 1999; Juarez-Arellano *et al.*, 2001), with space group *A222* (No. 21). Interesting optical,

**Figure 1**

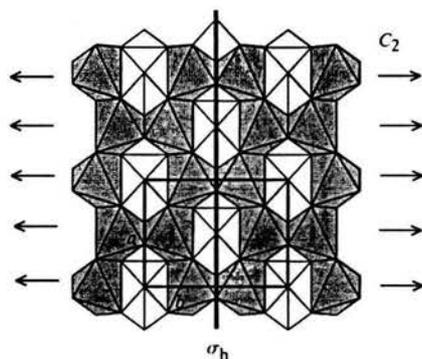
The observed (crosses), calculated (solid line) and difference (at the bottom) X-ray powder diffraction profile for In<sub>1.06</sub>Ho<sub>0.94</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at room temperature. Vertical marks correspond to the position of the allowed Bragg reflections.

electrical and magnetic properties have been reported in these kinds of compounds.

In recent years, compounds with rare earth cations (especially Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>) have been developed and employed as scintillators for radiation detectors used in medical diagnostics, industrial inspection, dosimetry, nuclear medicine and high-energy physics. In each application, the scintillator is the primary radiation sensor that emits light or scintillates when it is struck by high-energy photons (Greskovich & Duclos, 1997). Polycrystalline ceramic scintillators are a relatively new class of materials developed for quantitative detection accuracy. Ceramic scintillators have been attracting increasing attention because their complex compositions, which cannot be grown by single-crystal methods, can be synthesized by relatively inexpensive ceramic processes.

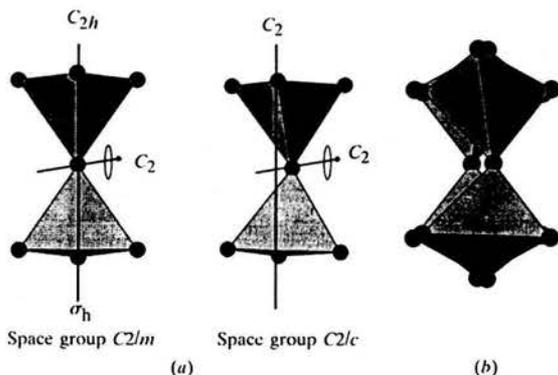
**Figure 2**

A projection of In<sub>1.06</sub>Ho<sub>0.94</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the *ab* plane, showing the honeycomb-like arrangement of (In/Ho)O<sub>6</sub> octahedra (in dark grey). (a) The Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho groups (light grey) link at three points to the hexagonal rings of octahedra. The displacement of bridging O atoms to the right-hand side (black arrows) is clearly seen, changing the *C<sub>2h</sub>* symmetry of the Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho groups to *C<sub>2</sub>*. (b) (In/Ho)O<sub>6</sub> octahedral layers (dark grey) are held together alternately along the *c* axis by sheets of isolated Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diortho groups (in light grey).



**Figure 3**  
A projection of the  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  thortveitite structure on the  $ab$  plane.

Recently, we have reported the crystal structure of two new germanates with remarkable luminescence, namely  $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.96}\text{Ge}_2\text{O}_7$  (space group  $C2/m$ , No. 12; Juarez-Arellano, Rosales *et al.*, 2002), and  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  (space group  $C2/c$ , No. 15; Juarez-Arellano *et al.*, 2003). Both compounds are potentially useful scintillators. Bearing in mind our previous results, we have been trying to expand the search for scintillation to include thousands of compounds that are not yet available as crystals (Derezo *et al.*, 1990; Moses *et al.*, 1997). The present work is devoted to the synthesis and crystal structure characterization of a new holmium-based compound having the stoichiometric formula  $\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$ . The first thortveitite-type compound reported with the space group  $C2/c$  (No. 15) was the phosphate  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Robertson & Calvo, 1967). Since then, just four laminar compounds have been published (Bucio *et al.*, 2003) with this symmetry, namely  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (Gopal & Calvo, 1973),  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (Mercurio-Lavaud & Frit, 1973),  $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Agafonov *et al.*, 1986) and  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  (Juarez-Arellano *et al.*, 2003).



**Figure 4**  
(a) A comparison between the  $C_{2h}$  point symmetry of the  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diortho groups in the thortveitite structure and the  $C_2$  point symmetry in the thortveitite-type structure. (b) Contiguous sheets of  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diortho groups have their bridging O atoms displaced in opposing directions, generating the  $c$ -glide plane.

The title structure is built up of hexagonally arranged  $(\text{In}/\text{Ho})\text{O}_6$  octahedral layers, which are separated by intermediate layers of  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  diortho groups. The average  $(\text{In},\text{Ho})\text{—O}$  distance of 2.27 Å, evaluated over the unique octahedral sites occupied by both In and Ho atoms, is very close to the sum of the ionic radii,  $r(\text{In}^{3+}/\text{Ho}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = 2.251$  Å, where  $r(\text{In}^{3+}/\text{Ho}^{3+})$  is the average value of the  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ionic radii. The values used for these calculations were 0.80, 0.901 and 1.40 Å, for  $r(\text{In}^{3+})$ ,  $r(\text{Ho}^{3+})$  and  $r(\text{O}^{2-})$ , respectively (Shannon, 1976). The  $\text{Ge—O}$  distances range from 1.57 to 1.80 Å (mean 1.68 Å) and the  $\text{GeO}_4$  tetrahedra are a little more irregular than those encountered in the  $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$  compound [mean 1.72 (2) Å; Juarez-Arellano *et al.*, 2003]. In the latter case, the average  $(\text{In}/\text{Tb})\text{—O}$  distance for the  $(\text{In}/\text{Tb})\text{O}_6$  octahedra is 2.24 (2) Å, which is in agreement with the sum of the ionic radii of In/Tb and O atoms.

In the ideal thortveitite structure, the diortho groups possess  $C_{2h}$  point symmetry. However, with the incorporation of  $\text{Ho}^{3+}$ , distortions reduce the coordination number and the symmetry is lowered to  $C_2$ . The twofold symmetry is not broken because the bridging O atoms are displaced in a parallel direction with respect to the twofold symmetry axis. Contiguous sheets of diortho groups have their bridging O atoms displaced in opposing directions, generating a doubled  $c$  axis with a  $c$ -glide plane replacing the mirror plane of thortveitite. The distortions reduce the diortho group  $\text{Ge—O—Ge}$  bridging angle from 180.0 to 160.2 (3)°.

## Experimental

$\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$  was prepared as a polycrystalline powder material by solid-state reaction from a stoichiometric mixture of analytical grade  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$ . The sample was ground and heated in air at 1423 K for 5 d with intermediate regrinding. The standard X-ray powder diffraction analysis indicated that the final sample was well crystallized and appeared completely free of secondary crystalline phases. The elemental composition was determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), following the procedure reported by Bucio *et al.* (2001). The stoichiometric values for In, Ho, Ge and O were 1.12, 1.0, 2.6 and 7.8 (±7%), respectively. The amounts of Ge and O are slightly higher, owing to the presence of amorphous  $\text{GeO}_2$ .

### Crystal data

$\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$   
 $M_r = 536.97$   
 Monoclinic,  $C2/c$   
 $a = 6.8348$  (2) Å  
 $b = 8.8863$  (3) Å  
 $c = 9.8177$  (3) Å  
 $\beta = 101.789$  (1)°  
 $V = 583.71$  (3) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 $D_x = 6.110$  (2)  $\text{Mg m}^{-3}$

Cu  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 67.30$   $\text{mm}^{-1}$   
 $T = 295$  K  
 Specimen shape: irregular  
 $20 \times 20 \times 0.2$  mm  
 Specimen prepared at 1423 K  
 Particle morphology: heterogeneous particles with sizes 1–5  $\mu\text{m}$ , white

### Data collection

Siemens D5000 diffractometer  
 Specimen mounting: packed powder sample container  
 Specimen mounted in reflection mode  
 $T = 295$  K  
 $2\theta_{\min} = 14$ ,  $2\theta_{\max} = 90^\circ$   
 Increment in  $2\theta = 0.02^\circ$

Refinement

Refinement on  $I_{net}$

$R_p = 0.079$

$R_{wp} = 0.111$

$R_{exp} = 0.078$

$R_B = 0.030$

$S = 1.43$

$2\theta_{min} = 14, 2\theta_{max} = 90^\circ$

Increment in  $2\theta = 0.02^\circ$

Wavelength of incident radiation:

1.540562, 1.544390 Å

Profile function: pseudo-Voigt modified by Thompson *et al.* (1987)

624 reflections

36 parameters

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.01$

Preferred orientation correction: none

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

In—O2 <sup>i</sup>	2.17 (2)	In—O4 <sup>vi</sup>	2.33 (2)
In—O2 <sup>ii</sup>	2.40 (2)	Ge—O1	1.718 (4)
In—O3 <sup>iii</sup>	2.16 (2)	Ge—O2	1.63 (1)
In—O3 <sup>iv</sup>	2.30 (2)	Ge—O3	1.79 (2)
In—O4 <sup>v</sup>	2.28 (2)	Ge—O4	1.56 (2)
O2 <sup>i</sup> —In—O2 <sup>ii</sup>	81.3 (9)	O1—Ge—O2	102.6 (3)
O2 <sup>i</sup> —In—O3 <sup>iii</sup>	84.0 (14)	O1—Ge—O3	100.9 (15)
O2 <sup>i</sup> —In—O3 <sup>iv</sup>	90.6 (12)	O1—Ge—O4	112.1 (17)
O2 <sup>i</sup> —In—O4 <sup>v</sup>	159.0 (16)	O2—Ge—O3	117.4 (18)
O2 <sup>i</sup> —In—O4 <sup>vi</sup>	77.1 (11)	Ge—O1—Ge <sup>iii</sup>	167.0 (3)

Symmetry codes: (i)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ ; (iii)  $-x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (v)  $x, -y, \frac{1}{2} + z$ ; (vi)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

The powder diffraction pattern was indexed using the TREOR program (Werner *et al.*, 1985). Following the criteria of Cruickshank *et al.* (1962), we consider the novel compound  $In_{1.06}Ho_{0.94}Ge_2O_7$  to be a thortveitite-type structure described by the space group  $C2/c$  (No. 12). The Rietveld method was used to refine the crystal structure using initial parameters obtained from the  $Cu_2P_2O_7$  thortveitite-type structure (ICSD card No. 14369, structural data from Robertson & Calvo, 1967). A pseudo-Voigt function modified by Thompson *et al.* (1987) was chosen to model the shape of the diffraction peaks. A total of 36 independent parameters were refined, including the zero point, scale factor, five background polynomial coefficients, unit-cell parameters, half-width and asymmetry parameters for the peak shape, atomic coordinates, occupation and isotropic atomic displacement parameters.

Data collection: *DIFFRACIAT* (Siemens, 1993); cell refinement: *DICVOL91* (Boultif & Louër, 1991); program(s) used to refine structure: *FULLPROF* (Rodríguez-Carvajal, 1990); molecular graphics: *ATOMS* (Dowty, 1994).

The authors are grateful to M. Aguilar-Franco and Bokhimi for their technical assistance. This work was supported by DGAPA-UNAM projects PAPIIT IN-113199 and IN-120801.

One of the authors (EAJA) acknowledges a fellowship from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: IZ1037). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Agafonov, V., Kahn, A., Michel, D. & Perez y Joroba, M. (1986). *J. Solid State Chem.* **62**, 402–404.
- Boultif, A. & Louër, D. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 987–993.
- Bucio, L., Cascales, C., Alonso, J. A. & Rasines, I. (1996). *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 2641–2653.
- Bucio, L., Perez-Castro, L., Juárez-Arellano, E. A., Moreno-Tovar, R., Rosales, I. & Orozco, E. (2003). *Res. Adv. Chem. Mater.* **1**, 65–75.
- Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J. L., Rosales, I., García-Robledo, J. & Orozco, E. (2001). *Z. Kristallogr.* **216**, 1–4.
- Cascales, C., Bucio, L., Gutierrez-Puebla, E., Rasines, I. & Fernandez-Diaz, M. T. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**, 5240–5249.
- Cruickshank, D. W. J., Lynton, H. & Barclay, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 491–498.
- Derezo, S. E., Moses, W. W., Cahoon, J. L., Perera, R. C. C. & Litton, J. E. (1990). *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-37**, 203–208.
- Dowty, E. (1994). *ATOMS for Windows*. Version 3.0. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
- Gopal, R. & Calvo, C. (1973). *Can. J. Chem.* **51**, 1004–1009.
- Greskovich, C. & Duclos, S. (1997). *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 69–88.
- Jarchow, K., Klaska, K. H. & Schenk-Strauss, H. (1985). *Z. Kristallogr.* **172**, 159–166.
- Juárez-Arellano, E. A., Bucio, L., Hernández, J. A., Camarillo, E., Carbonio, R. E. & Orozco, E. (2003). *J. Solid State Chem.* **170**, 418–423.
- Juárez-Arellano, E. A., Bucio, L., Ruvalcaba, J. L., Moreno-Tovar, R., García-Robledo, J. F. & Orozco, E. (2002). *Z. Kristallogr.* **217**, 201–204.
- Juárez-Arellano, E. A., Gamboa-Espinosa, G. U., Lara, J. A., Bucio, L. & Orozco, E. (2001). *Latin Am. J. Metall. Mater.* **21**, 9–12.
- Juárez-Arellano, E. A., Rosales, I., Bucio, L. & Orozco, E. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, i135–i137.
- Mercurio-Lavaud, D. & Frit, B. (1973). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **277**, 1101–1104.
- Moses, W. W., Weber, M. J., Derenzo, S. E., Perry, D., Berdahl, P., Schwarz, L., Sasum, U. & Boatner, L. A. (1997). Editors. *Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications*, SCINT97, Shanghai, People's Republic of China, September 22–25. Shanghai: CAS Shanghai Branch Press.
- Robertson, B. E. & Calvo, C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 665–672.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1990). *FULLPROF*. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France. [The program is a greatly modified version of that described by Wiles, D. B. & Young, R. A. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 149–151.]
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Siemens (1993). *DIFFRACIAT*. Version 3.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Taviot-Gueho, C., Leone, P., Palvadeau, P. & Rouxel, J. (1999). *J. Solid State Chem.* **143**, 145–150.
- Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 79–83.
- Werner, P. E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 367–370.

# Micrometric single crystals germanates obtained using a double-spherical mirror furnace

E.A. Juarez-Arellano\*, I. Rosales, G.V. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco

Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México D.F., México

Received

**Key words:** crystal growth, mirror furnace, germanates.

**PACS** 61.66.Fn; 81.05.Je; 81.05.Zx; 81.10.Aj

Micro-crystals of two new compounds  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$  were grown performing the flux method in a double-spherical mirror furnace. One valuable advantage of this system was that the heating profile could be modified easily adjusting lamp positions and orientation as well. The micrometric crystals were observed and analyzed for chemical composition by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. This furnace is perfectly suitable to grow at low price, low temperature and short time new materials as a single crystal for basic research or to obtain raw material.

## 1. Introduction

One of the most common problems in solid state chemistry is to dispose with the suitable synthesis method to generate novel materials. The growth of single crystals has been developed over the years to meet needs for basic research and applications. Basic methods have been modified and improved to enhance their applicability to specific materials or classes of materials. In our case we are interested in synthesizing single-crystals of new materials with potential optical, electric or magnetic applications. For this reason, we constructed a double-spherical mirror furnace (DSMF), making a variation of the well known double-ellipsoid mirror furnace (DEMF). Our DSMF in combination with a variation of flux synthesis method reported by Taviot-Guêhe et al. [1-2] are an adequate combination to grow micrometric single crystals of new compounds. Although the mirror furnaces (MF) have been used for years, the improvement was given when space experiments were allowed. These systems were very popular due to the high-temperature operation, through heating achieved by focusing radiation from a lamp; an extremely high purity can be achieved; it can be used selectable atmospheres and pressures; additionally, viewing screen allows monitoring of crystal growth process. Finally, they are compatible with the spatial, physical requirements and safety restrictions in spacecraft [3-6]. The main application of MF is growth single crystals of high temperature superconductors, dielectric and magnetic materials, pure metals and metallic compounds and different experiments related to microgravity environment (space flight) [7, 8].

## 2. Furnace operation description

It is a well-known result of optics that light emitted at one focus of an elliptical mirror always ends up at the other focus. So, this design results in a single, localized, high temperature spot at the middle of the cavity. Considering a sphere case, the light source and the focus are situated in the same point, unless the source is out of the center Fig. 1 (a). In this way, the spot becomes diffuse, Fig. 1 (b).

In fig. 1 (b), schematically, two separable halves spherical mirrors can be seen, the displacement between the middle of the sphere (C) and the lamp position (P) is 2 cm as the middle of the sphere (C) and the focal point (P').

Referring to the focal point; this is one of the main advantages of our DSMF comparing with DEMF [9]. Some studies have been focused in the energy distribution in the DEMF, concluding that putting the lamps at an out of focus position is the best way to modulate the energy distribution and improve the heating uniformity [10-12]. A DSMF, due of its nature, has a focal area so we do not need to defocused to improve the heating uniformity, the system does that naturally [13].

---

\* Corresponding author: e-mail: erickj@fisica.unam.mx

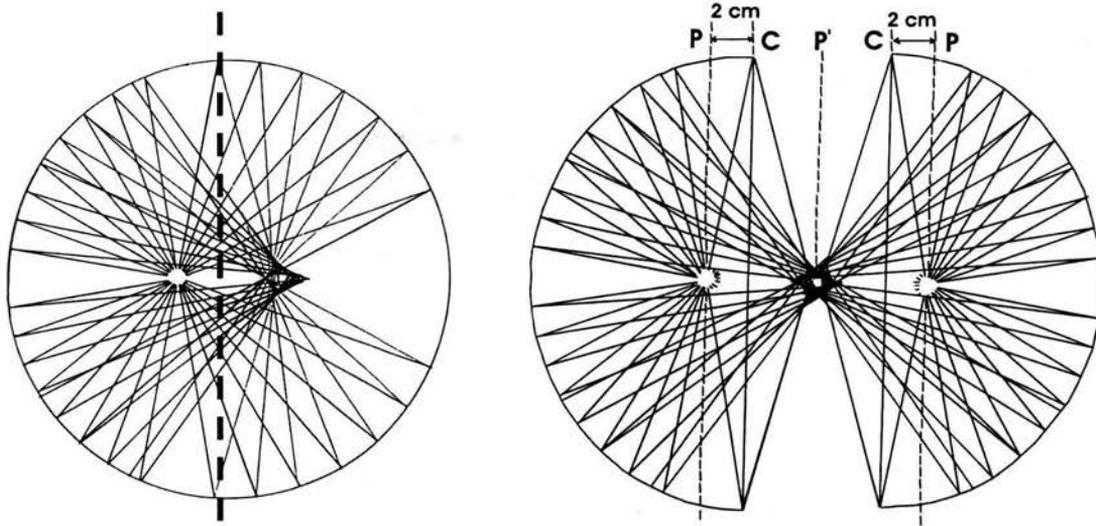


Fig. 1 (a, left) a sphere mirror can be seen as an ellipse limited case. (b, right) putting two light sources in the foci of two spherical mirrors the result will be similar to the elliptical mirrors behaviour.

## 2.1 Furnace characteristics

We have manufactured a DSMF system for flux growth. The diameter and length of the mirrors are 12.3 cm and 7.9 cm respectively, based on a design described for Cabrera et. al. [14-15]. The outlook of the mirror is shown in Fig. 2 (a). Two 450kW lamps (Halogen photo optic lamp, Osram Co.), as shown in Fig. 2 (b), are used as the heating source. We use a quartz tube as a crucible, Fig. 2 (c).

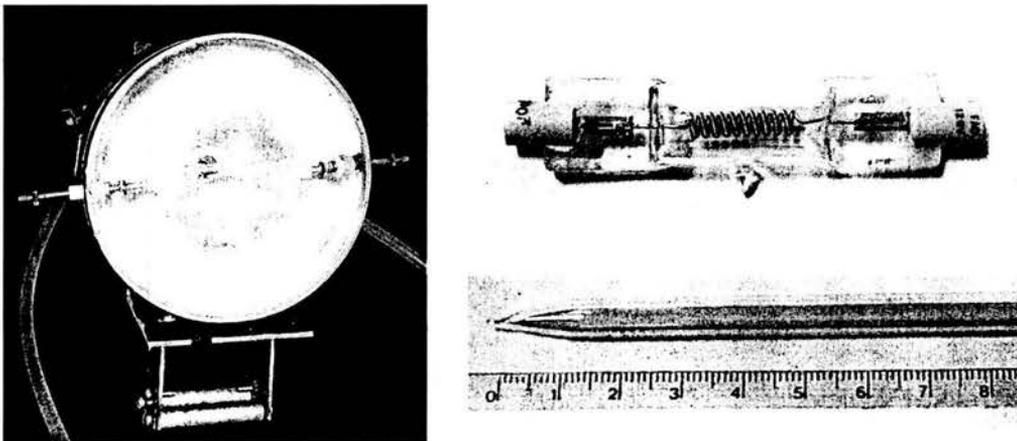


Fig. 2 (a, left) the outlook of the mirrors. (b, right upper) Lamps used in this study. (c, right down) an image of the quartz tube used as a crucible.

The spherical mirrors were machined from an aluminium cylindrical bar (alloy: 94-96% Al, 4-6% Cu, and Mg impurities) polished by standard methods. In our DSMF we can obtain temperatures over 1000 °C and rapid heating (room temperature to 1000 °C in 50 sec.). The mirrors are cooled by running water. The flow rate water, close circuit, is about 11 L/min at room temperature.

The DSMF thermal stability was measured with a K-type thermocouple that was fixed in the tip of the ampoule. To minimize the measurement error, due to the radiation heating, the surface of the thermocouple wire was coated with a thin

layer of high-temperature cement. As a feeding we used a power variable source ( $\pm 1\%$  precision). To avoid heat convection flow, the DSMF was covered with quartz fiber. In fig. 3 the DSMF during the heating process can be seen.

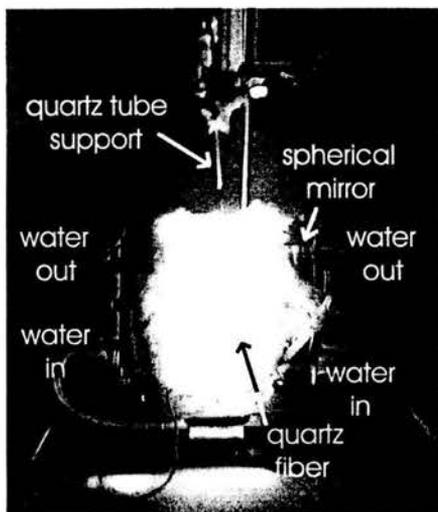


Fig. 3 DSMF during the heating process.

Considering that the image made by the filaments is approximately 5 mm diameter and 1cm large, we decided to use a 4 mm quartz tube as a crucible to guarantee the heating homogeneity. In addition, one of the lamps was rotated  $90^\circ$  in respect to the other one to generate a hot homogeneous volume of  $\sim 300\text{ mm}^3$ .

Putting the quartz tube vertical and in the focal zone, the heat distribution along the quartz tube ( $x$ ) is drawn in Fig. 4 (a). In the image, the zone where the heating is homogeneous can be seen along  $x$  axis that generated the volume of  $\sim 300\text{ mm}^3$ , Fig. 4 (b). The heating zone could be improved using different power source or defocusing the system.

A second advantage of a DSMF over a DEMF is that the first one actually is easier and cheaper to make than the second one.

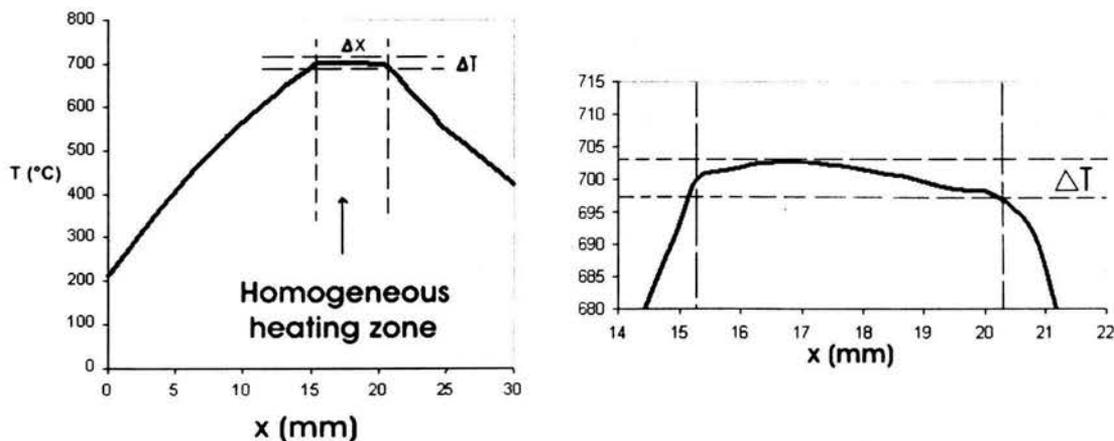


Fig. 4 (a, left) quartz tube used as a crucible. (b, right) heat distribution along the quartz tube.

### 3. Experimental

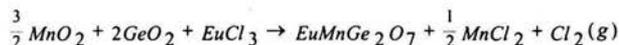
Traditionally the melting and growing processes in mirror furnaces are carried out heating the sample above 1200 K, depending on the oxides used in the synthesis. In our case, we wanted to bring down the temperature synthesis using a variant of the flux method reported by Taviot-Guého et al. [1-2]. The flux method is used for oxides or solid solutions of oxides, which have very high melting point and/or decompose prior to melting. This method is carried out at much lower temperatures than melting temperature.

With our DSMF we synthesized the new compounds  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  [14] and  $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$ . For the synthesis,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{EuCl}_3$  or  $\text{SmCl}_3$  were mixed in stoichiometric proportions, we use 0.5- 1 g per synthesis because of the hot homogeneous volume ( $1 \text{ cm}^3$ ) generated for the light sources.

The mixture was heated, into a tipped quartz tube (4 mm diameter and 20 cm length), for 3 days at  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  to dry the mixture. Subsequently, under vacuum ( $10^{-3}$  Torr) the temperature was increased to  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  to eliminate structural water. After 24 h, maintaining the temperature, the quartz tube was sealed. In order to avoid explosions due to chlorine gas emission, it is important to choose an adequate tube length.

After the preparation, the quartz tube was put inside the DSMF and treated; the treatment temperature is directly dependent of chloride fusion temperature owing the chloride works as a flux.

The resulting products of reaction were stirred using ethanol to dissolve the  $\text{MnCl}_2$  sub-product. The schematic reactions are as follows:



We have been trying different experimental conditions, varying the temperature, the time treatment, the light source, the current and the voltage and the diameter quartz tube. All these studies were made to define suitable conditions of synthesis of well-shaped crystals with definite dimensions. The best synthesis conditions found until now are listed in table I. The main difference between the syntheses of our compounds is the work temperature, which is provoked for the rare earth chloride.

Table I. Double-spherical mirror furnace synthesis conditions.

Compound	Light source	DSMF Power used (%)	$\phi$ quartz tube (cm)	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Time treatment (h)
$\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$	450 W 120 VCA	70	0.4	800	24
$\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$	450 W 120 VCA	80	0.4	700	12

#### 4. Growth morphology results

After the thermal treatment, many micro-crystals grew up on the quartz tube wall with crystalline appearance. Fig. 5 shows a general view of the DSMF synthesis products. The homogeneity can be seen in the synthesis, the crystal size and the typical morphology observed in the system Sm-Mn-Ge-O. The image was obtained using a JEOL JSM-5600LV equipment.



Fig. 5 A general view of the DSMF synthesis products in the Sm-Mn-Ge-O system.

The new compounds compositions was obtained using energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis, the crystals obtained in DSMF show the next stoichiometry:  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$ .

In the synthesis of  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  the size of the crystals formed is between 10-50  $\mu\text{m}$ . The structure crystallizes in the orthorhombic system [14] with space group A222 (No.21) and cell parameters  $a = 4.6(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7(6) \text{ \AA}$  and  $V = 495.6 \text{ \AA}^3$ .

Fig. 6 shows some details of the  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  micro-crystals, in Fig. 6 (a) a 50  $\mu\text{m}$  single crystal intersecting can be seen during its growth with other neighbour crystals. Fig. 6 (b) shows a couple of single crystals between 10-15  $\mu\text{m}$  size. These single crystals can be separated and used afterwards as seed.

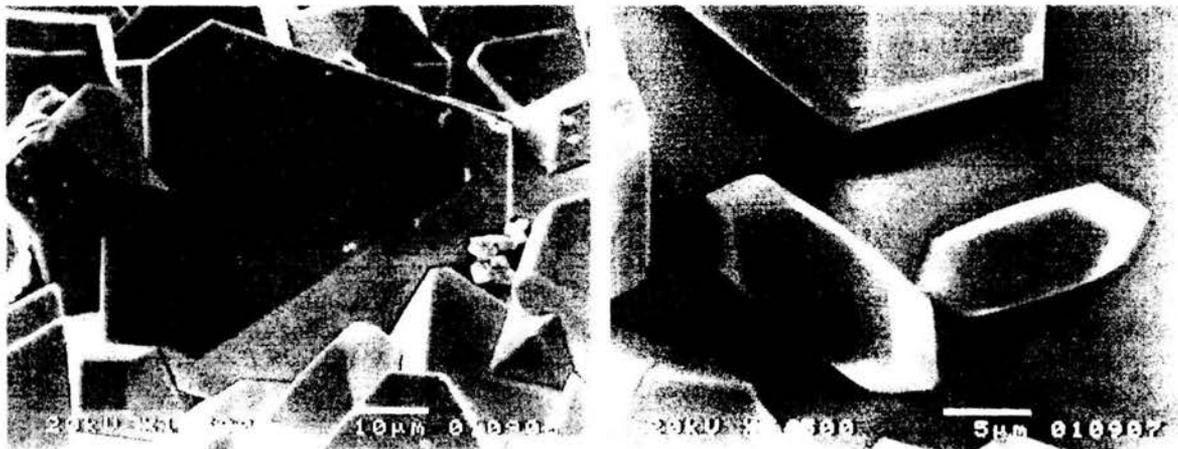


Fig. 6 (a, left) A view of micro-crystals of  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  formed on the quartz tubes wall. (b, right) single crystals that can be separated and used afterwards as seed.

In the second compound,  $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$ , the crystal size varies between 5-20  $\mu\text{m}$ , the crystal structure has not been resolved yet, we just know that the compound crystallizes in the orthorhombic system with point group 222 and cell parameters  $a = 5.9(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3(3) \text{ \AA}$  and  $V = 289 \text{ \AA}^3$ .

In the Fig. 7, the appearance of crystals is shown: (a) a lot of well-formed small single crystals are visible, in the middle of the image a  $\sim 25 \mu\text{m}$   $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$  single crystal can be seen that shows the typical crystal morphology found in this system after DSMF synthesis. (b) A region on the quartz tube where the homogeneity of the crystals growth can be noticed.



Fig. 7 (a, left) A  $\sim 25 \mu\text{m}$   $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$  single crystal obtained in DSMF synthesis showing the typical crystal morphology of this system. (b, right) A region on the quartz tube showing the homogeneity of the crystals can be seen.

The DSMF is a suitable device to grow new compounds easily. The combination of spherical mirror furnace and flux growth method has produced well formed single crystals in a short time and low temperature environment. While the majority of the compounds obtained by mirror furnaces were synthesized above 1200  $^{\circ}\text{C}$  in our DSMF. We get micro crystals after heat treatment below 1000  $^{\circ}\text{C}$  during 12-24 hours. So, in our system we have eliminated typical limitations

characteristics of the flux method such as long times of growing and high operation cost. Finally, another advantage of this combination is that it permits the preparation of certain oxide solid solutions which cannot be obtained by other methods.

## 5. Conclusions

We have presented our design of a DSMF which we have used in flux crystal growth. This system is easy and cheaper to build. Because of its natural defocusing we have a zone where the heating and crystal growth is homogeneous. Two novel compounds  $\text{EuMnGe}_2\text{O}_7$  and  $\text{SmMnGe}_2\text{O}_7$  have been synthesized, although a few details have to be improved, this furnace is perfectly suitable to grow at low price, low temperature and short time new materials as single crystals for basic research.

## Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to Argott de Juarez D., Reyes-Gasga J., Barreto J., Magaña C., Cañetas J., Osornio A. and Bustos M. for their help. This work was supported by DGAPA-UNAM projects IN-113199 and IN-120801. The authors Juarez-Arellano E.A. and Lara J. A. acknowledges the fellowship of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) and Dr. H.G. Riveros comments respectively,

## References

- 1- C. Taviot-Guého, P. Léone, P. Palvadeau and J. Reuxel, *Journal of Solid State Chemistry* **143**, (1999) 145.
- 2- C. Taviot-Guého, D. Giaquinta, P. Palvadeau and J. Reuxel, *Journal of Solid State Chemistry* **120**, (1995) 7.
- 3- A. Eyer, R. Nitsche and H. Zimmermann, *J. Crystal Growth* **47**, (1979) 219.
- 4- H. U. Walter, *J. Electrochem. Soc.* **124**, (1977) 250.
- 5- H. Wiedemeier, F.C. Klaessig, E.A. Irene and S.J. Wey, *J. Crystal Growth* **31**, (1975) 36.
- 6- H. Wiedemeier, H. Sadeek, F.C. Klaessig, M. Norek and R Santandrea, *J. Electrochem. Soc.* **124**, (1977) 1095.
- 7- <http://www.nml.co.jp/english/crystal.html>
- 8- <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/sts-55/sts-55-press-kit.txt>
- 9- H.G. Riveros, W.K. Cory, R. Toca and E. Camarillo, *J. Crystal Growth* **49**, (1980) 85.
- 10- C.W. Lan, J.C. Leu and Y. Huang, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 2 (2000) 167.
- 11- U. Scholz, Z.S. Nicolich, F. Mucklich and G. Petzow, *J. Crystal Growth* **169**, (1996) 578.
- 12- C.W. Lan, *J. Crystal Growth* **247**, (2003) 597.
- 13- C.W. Lan & C.H. Tsai, *J. Crystal Growth* **173**, (1997) 561.
- 14- E. Cabrera, H.G. Riveros and E. Camarillo. *Memorias III Simposio de Instrumentación. Ciudad Universitaria México* D. F. September 1984.
- 15- H.G. Riveros, W.K. Cory, R. Toca and E. Camarillo, *Scientific Instrument* **51**, (1980) 528.
- 16- E.A. Juarez-Arellano, G.V. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco, *LatinAm. J. Metall. Mater.* **21**, No.2 (2001) 9.

## Índice

<u>Introducción</u> .....	<i>i</i>
<u>Actividades complementarias</u> .....	<i>iv</i>
 <u>Capítulo I.</u>	
1 Estructuras Laminares .....	1
1.1 Thortveitita .....	1
1.2 Taviotita .....	8
Bibliografía I .....	12
 <u>Capítulo II.</u>	
2 Métodos de síntesis y análisis elemental .....	14
2.1 Método cerámico .....	14
2.1.1 Morfología .....	15
2.1.2 Análisis elemental .....	16
2.2 Método del fundente (Flux) .....	18
2.2.1.1 Descripción del horno .....	18
2.2.1.2 Características del horno .....	21
2.2.2 Morfología .....	25
2.2.3 Análisis elemental .....	27
Bibliografía II .....	29
 <u>Capítulo III.</u>	
3 Análisis estructural de los compuestos $\text{AlInGe}_2\text{O}_7$ .....	31
3.1 Método de Le Bail o Profile matching .....	37
3.2 Determinación de posibles grupos espaciales del compuesto $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .....	43
3.2.1 Reflexiones $h00$ , $0k0$ y $00l$ .....	43
3.2.2 Reflexiones $hk0$ , $h0l$ y $0kl$ .....	44
3.2.3 Reflexiones $hkl$ .....	44
3.3 Búsqueda de un compuesto isoestructural del compuesto $\text{YInGe}_2\text{O}_7$ .....	49
3.4 Método Rietveld .....	50
3.4.1 $\text{GdInGe}_2\text{O}_7$ .....	57
3.4.2 $\text{EuInGe}_2\text{O}_7$ .....	60
3.5 Cambio en el grupo espacial .....	64
3.5.1 $\text{TbInGe}_2\text{O}_7$ .....	64

3.5.2 HoInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> y DyInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	72
Bibliografía III .....	78
<b>Capítulo IV.</b>	
4 Serie de compuestos AMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	80
4.1 La morfología de los cristales .....	81
4.2 EuMnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	83
4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	83
4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) .....	86
4.3 SmMn <sub>2</sub> GeO <sub>7</sub> .....	93
4.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	93
4.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) .....	95
4.3.3 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) .....	101
Bibliografía IV .....	109
<b>Capítulo V.</b>	
5 Análisis estructural .....	110
5.1 Compuestos thortveititicos y thortveititoides .....	110
5.2 Estructuras tipo thortveitita y thortveititoides .....	114
5.3 Poliedros de coordinación .....	118
5.4 Análisis de estabilidad electrostática (Valencia de enlace) ...	125
5.5 Análisis de distorsión en los poliedros de coordinación .....	127
Bibliografía V .....	136
<b>Conclusiones</b> .....	138
<b>Anexos</b>	
Anexo I.1 Resultado de la búsqueda en la base de datos .....	141
Anexo III.1 Ecuaciones para la indexación .....	147
Anexo III.2 Método de Le Bail .....	148
Anexo III.3 Método Rietveld .....	149
Anexo III.4 Tabla de intensidades integradas del compuesto YInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	156
Anexo IV.1 Diagrama de la determinación de grupo puntual .....	165
Anexo V.1 Tablas de electronegatividades y radios ionicos .....	166
Anexo V.2 Cálculo de valencia de enlace .....	166
Anexo V.3 Tablas de distancias de enlace .....	168
Anexo V.4 Valores de distorsión de poliedros de coordinación .....	174
Anexo VI.1 Artículos publicados .....	175