UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

"RELACIONES CRISTALOGRÁFICAS GRUPO-SUBGRUPO Y ANÁLISIS DE TRANSFORMACIONES DE FASE INDUCIDAS POR DEFECTOS PUNTUALES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. IVONNE ROSALES CHÁVEZ



TUTORES:

DR. ELIGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA
DR. LAURO BUCIO GALINDO
DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ

México, D.F., 2008

Jurado asignado:

Presidente	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Primer Vocal	Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza
Segundo Vocal	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
Tercer Vocal	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre
Secretario	Dr. Raúl Escamilla Guerrero

El trabajo descrito en esta tesis se realizó en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Algunas de las técnicas de caracterización experimental se realizaron en el laboratorio del Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Análisis estructural: DRX convencional), el laboratorio de la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero (Análisis químico: FTIR) y el Laboratorio Central de Microscopia (Análisis morfológico: SEM y elemental: EDS) del Instituto de Física, UNAM; el Instituto de Investigaciones en Materiales (Análisis térmico: DTA, TGA), UNAM; la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (Análisis térmico: DTA, TGA y elemental: EAA) de la Facultad de Química, UNAM; el Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, UNAM (Análisis elemental: WDS); el Instituto Mexicano del Petróleo (Análisis elemental: XPS); el centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM Campus Juriquilla (Análisis químico: FTIR); el Laboratorio de Radiación Sincrotrón de Stanford (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL), línea 2-1 (Análisis estructural: DRX con radiación sincrotrón).

Esta tesis está dedicada a

mis abuelos María de los Ángeles y Leopoldo,

mis padres María de Carmen y Ernesto,

mis hermanos Sergio, Mario, Alejandro, Emilio,

David y Andrea

Gracias por todo su amor!

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, así como al Instituto de Física, IFUNAM, por permitirme realizar en sus instalaciones gran parte de este trabajo y el invaluable conocimiento otorgado a través de sus investigadores quienes siempre me brindaron su apoyo, en particular agradezco a:

- mis asesores de tesis el Dr. **Lauro Bucio Galindo**, el Dr. **Eligio Alberto Orozco Mendoza**, la Dra. **Elizabeth Chavira Martínez**, por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por el conocimiento y sabios consejos otorgados en la realización de esta tesis.

- los investigadores Dr. **José Manuel Saniger Blesa**, Dr. **José Guadalupe Pérez Ramírez**, Dr. **Jesús Ángel Arenas Alatorre**, Dr. **Raúl Escamilla Guerrero**, asignados como jurado para la evaluación de esta tesis y cuyos comentarios enriquecieron este escrito.

- el Dr. **Carlos Raúl Magaña Zavala** cuyo conocimiento y experiencia en la técnica de microscopia electrónica de barrido nos permitieron determinar la presencia de nuevas fases en función de su hábito cristalino.

- el Dr. **Erick Adrián Juárez Arellano** por su apoyo y conocimientos en la realización de este trabajo, así como por su invaluable amistad, Gracias.

- el laboratorista **Ángel Osornio Basurto** sin cuya ayuda técnica el desarrollo experimental de esta tesis no hubiera sido posible.

- el Dr. **Dwight Roberto Acosta Najarro**, el Tec. **Luís Rendón Vázquez**, Tec. **Roberto Hernández Reyes**, Tec. **Diego Quintero**, del Laboratorio Central de Microscopia IFUNAM.

- el Dr. **José Guadalupe Pérez Ramírez** por permitirnos realizar las mediciones de difracción de rayos X en su laboratorio.

- el M. en C. **Manuel Aguilar Franco** por su gran apoyo en la realización de las mediciones de difracción de rayos X.

- la secretaría **Leticia Trejo Delgado** por brindarme su amistad y apoyo, por sus palabras de aliento, Gracias.

- la Dra. **Gabriela A. Díaz Guerrero** y el Dr. **Antonio L. Gómez Cortés**, por la realización de la caracterización por FTIR.

- el Dr. **Pablo de la Mora y Palomar Askinasy** de la Facultad de Ciencias de la UNAM por el ánimo que brindo a este trabajo durante la realización de los cálculos teóricos en uno de los sistemas en estudio con el código WIEN2k.

- el Dr. **José Luís Ruvalcaba Sil** por los análisis químicos por técnicas nucleares en el acelerador de partículas Pelletrón.

- el Dr. **José Reyes Gasga**, I.Q. **Samuel Tehuacanero Núñez**, y al Tec. **Pedro Mexía Hernández** por su apoyo en el análisis por microscopia electrónica de transmisión y el compartir sus conocimientos de los que aprendí en gran medida.

- el Dr. **Rubén AlfredoToscazo** del Instituto de Química de la UNAM, por sus acertados comentarios sobre este escrito.

- la Q. **Margarita Portilla Bauza** y a la Q. **Araceli Tovar Tovar** de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación USAI de la Facultad de Química, UNAM.

- el Q. **Miguel Ángel Canseco Martínez** del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM por su apoyo en la realización de los análisis térmicos.

- a la Lic. **Lucila Martínez Arellano**, el Lic. **Pablo Carrasco Cañas**, la Lic. **Marcela Romero Jácome**, Sra. **Guillermina Moreno Moreno**, Sra. **Catalina García García**, Sra. **Sofía Pama Calderón** de la Biblioteca Juan de Oyarzábal, IFUNAM.

- el Instituto de Geofísica e Instituto de Geología, UNAM y en particular al Ing. **Carlos Linares López**, y el Ing. **Ricardo Becerril Herrera** y al Tec. **Diego Aparicio**, por los análisis químicos realizados por espectrometría de energía dispersa.

A quienes no laboran en esta institución, pero cuyo amor a la ciencia los impulsa a apoyar con sus conocimientos la generación de nuevas ideas, en especial expreso mi agradecimiento a:

- el Dr. **Branton J. Campbell** de la Universidad Brigham Young (Utah, U.S.A) editor del programa ISODISPLACE y al Dr. **Cesar Capillas** de la Universidad del País Vasco (Bilbao, España) editor del Bilbao Crystallographic Server, quienes me apoyaron durante mis primeros pasos en la realización de las transformaciones cristalográficas a través de los programas que ellos editan en este tema, mil gracias.

- el Dr. Profesor **Urlich Müller** de la Universidad de Marburg (Marbug, Alemania), editor de las International Tables of Crystallographic A1, por todo el conocimiento y apoyo brindado en el tema de las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo, quien cordialmente realizó la revisión de algunas partes de esta tesis y proporciono material para el desarrollo de las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo, generando en mi una gran admiración hacia su trabajo y por ende una gran inquietud en el aprendizaje de este tema.

- la Dra. **Lucia Graciela Díaz Barriga Arceo** del Instituto Politécnico Nacional, por adentrarnos en el mundo de la mecanosíntesis y su valiosa amistad.

- el Dr. **Vicente Garibay Febles** del Instituto Mexicano del Petróleo, por todo el apoyo brindado en la caracterización por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y a la Dra. **María Antonia Cortes Jacome** por la realización de las mediciones.

- la Dra.**María Elena Villafuerte Castrejón** y el Dr. **Luís Fuentes Cobas** por la realización de las mediciones de difracción de rayos X con radiación sincrotrón en el Laboratorio de Radiación Sincrotrón de Stanford, herramienta fundamental en la determinación de las transiciones de fase estudiadas en esta tesis.

- el Dr. **Jorge Campa Molina** de la Universidad de Guadalajara por su apoyo brindado en la realización del análisis por calorimetría diferencial de barrido.

Agradezco los apoyos otorgados por la International Union of Crystallographic IUCr y la Sociedad Mexicana de Cristalografía SMCr para la asistencia a sus congresos. Así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado otorgada dentro del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. A los proyectos CONACyT SEP-2004-C01-47652 “Incrustaciones en tejido dental y degradación de tejido óseo” y DGAPA PAPIIT IN118106-3, los que apoyaron la realización de este trabajo.

Expreso mi eterno agradecimiento y cariño a mis familiares y amigos por todo el amor y comprensión que me han brindado, cada uno de ustedes ocupa un lugar importante en mi vida.

Mi muy especial agradecimiento a mi gatito por su amor e infinita paciencia y constantes ánimos, quien ha sido sin duda mi apoyo fundamental durante estos años.

Capítulo 1 Simetría, Cristalografía y Estructuras Cristalinas

1.1 Bases Conceptuales de Simetría y Cristalografía 2

1.2 Relaciones Grupo-Subgrupo y Clasificación de Bärnighausen 9

1.3 Cambios Estructurales Inducidos por Impurezas y Relaciones Grupo-Subgrupo en los Sistemas Abordados en este Tema de Investigación 13

Capítulo 2 Cristalografía y Morfología

2.1 Cristales y Simetría 38

2.2 Forma y Hábito Cristalino 40

Capítulo 3 Descripción de las Técnicas de Caracterización: Aspectos Teóricos

3. 1 Análisis Térmico 49

3.2 Análisis por Microscopia Electrónica 53

3.3 Análisis Elemental y Químico 56

Capítulo 4 Caracterización Estructural

4.1 Difracción de Rayos X 72

4.2 Difracción de Rayos X: Determinación de Fases Cristalinas y Análisis Estructural 78

Capítulo 5 Métodos de Síntesis

5.1 Síntesis de Neso u Ortocompuestos 90

5.2 Síntesis de Sorocopuestos 97

5.3 Síntesis de Tectocopuestos 101

Capítulo 6 Resultados y Discusión

6.1 Síntesis y Transformaciones de Fase Inducidas por Defectos Puntuales de Nesocompuestos Tipo Apatita y Circón 108

6.2 Soro o Pirofosfatos 155

6.3 Tectocompuestos 167

Conclusiones y Perspectivas 204

Referencias 209

Resumen

Las transiciones de fase inducen distorsiones estructurales que dan lugar a otro tipo de distribuciones atómicas. Algunas de estas distorsiones son producidas por defectos puntuales, por ejemplo a través de la sustitución de un ión por otro dentro de una misma posición atómica, o la presencia de nuevos iones en los intersticios de las estructuras. Muchos de estos desplazamientos de átomos son producto de la adición de fundentes y/o catalizadores. Dado que la trayectoria del rearreglo estructural que da lugar a la nueva fase permite elucidar la simetría del nuevo compuesto, las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo en las llamadas transiciones de fase nodisruptivas[1] permiten determinar las propiedades de simetría de la nueva fase.

El tema de disertación de este trabajo fue establecer las relaciones estructurales producto de las transiciones de fase nodisruptivas y disruptivas en algunos sistemas de interés dentro de silicatos, fosfatos y germanatos, los cuales fueron sintetizados y caracterizados estructuralmente; tal como las transiciones de fase de la carbonato hidroxiapatita CO_3-$Ca_5(PO_4)_3OH$ con simetría hexagonal (*P*6_3/*m*, No.176) a la hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ con simetría monoclínica (*P*2_1/*b*, No.14), y la transformación de fase de la cloroapatita $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ con simetría monoclínica (*P*2_1/*b*, No.14) a la oxicloroapatita $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ con simetría hexagonal (*P*6_3/*m*, No.176). En el primer caso, la trasformación se caracteriza por un arreglo orden-desorden de los iones hidroxilo en dirección del eje ***c***; mientras que en el segundo caso, sustituciones aniónicas y catiónicas se llevan a cabo sobre determinadas posiciones atómicas. Ejemplo de ello es la sustitución del calcio tipo 1 por sodio en la posición de Wyckoff 4*f* de acuerdo a la descripción estructural de la hidroxiapatita. Estas transformaciones son función tanto del método de síntesis como de las propiedades químicas de los reactivos, ya que por el método de síntesis empleado (molienda mecánica) la perdida de los iones alcalinos por acarreo en el aire de la atmósfera o al sublimarse por las altas temperaturas alcanzadas durante la molienda da lugar a la síntesis de oxiapatitas como en la muestra con estequiometría nominal $Na_{10}(SiO_4)_6F_2$ en la que al perderse todo el flúor se forma la oxiapatita de holmio-sodio $Na_{1.02}Ho_{8.98}(SiO_4)_6O_2$ con simetría hexagonal (*P*6_3/*m*, No.176). El estudio de estas transformaciones estructurales es de gran importancia en la comprensión de los mecanismos para la generación y resorción del tejido óseo.

En los neso u ortofosfatos isoestructurales al circón $ZrSiO_4$ (*I*4_1/*amd*, No.141) como el ortofosfato de itrio YPO_4 (xenotima), el cambio estructural obedece a la adición de un mineralizante *i.e*. Li_2CO_3 durante la síntesis por el método de reacción en estado sólido, el que no sólo baja el punto de fusión de los reactivos sino que parte de éste también participa en la reacción probablemente dopando intersticialmente una fracción de la muestra en donde se presenta la transformación de fase del YPO_4 con simetría tetragonal (*I*4_1/*amd*, No.141) a YPO_4:Li con simetría ortorrómbica (*Fddd*, No.70), cuyas fases presentan microcristales bien facetados lo que permite que se analicen morfológicamente. Este tipo de ortofosfatos tienden a presentar diversos grados de condensación, generando soro o pirofosfatos cuyas estructuras abiertas alojan iones pequeños lo que les confieren importantes propiedades de

[1] Una transición de fase se dice que satisface la condición de *nodisrupción* si la nueva estructura generada de ésta transición puede ser descrita (*i.e*. sus elementos de simetría, posiciones de Wyckoff, etc.) en el marco de referencia de la vieja estructura, después de hacer las distorsiones continuas necesarias con la condición de que no se requiera de ningún cambio adicional de la simetría. *Ad literam*.: Wadhawan, V.K. (2000) *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach science publishers, Amsterdam. p. 124.

conductividad iónica como los pirofosfatos de itrio-potasio KYP_2O_7, holmio-litio $LiHoP_2O_7$, y potasio holmio $KHoP_2O_7$, todos ellos con simetría ortorrómbica (*Cmcm*, No.63).

Las transformaciones de fase mencionadas anteriormente son transformaciones de fase nodisruptivas, por lo que se describen en el marco teórico de las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo. Estas se representan a través de un diagrama de bloques llamado árboles de Bärnighausen en los que se describen las transformaciones de fase desde una estructura con alta simetría o aristotipo hacia una estructura derivada cuya simetría esta descrita por un subgrupo del grupo espacial del aristotipo. Estas transformaciones son descritas por medio de las relaciones estructurales tipo *translationengleiche* (isotraslacional), *klassengleiche* (isoclase) o isomórfica.

Sin embargo, no todas las transformaciones de fase se describen con base a las relaciones grupo-subgrupo, como las transformaciones de fase disruptivas presentes en el cambio estructural del tectocompuesto GeO_2 tipo α-cuarzo ($P3_221$, No.154) a tipo estishovita ($P4_2/mnm$, No.136) dopada con vanadio r-GeO_2:V^{5+}. En este caso, no es posible establecer una relación estructural que cumpla con la condición de nodisrupción, esto se debe a que la simetría de la nueva fase no puede ser definida en términos de la estructura de partida, planteándose la relación estructural a partir de una celda cúbica centrada en el cuerpo como la fase aristotipo, asumiendo que resultan de ella la fase tipo estishovita y la fase tipo β-cuarzo de la que deriva a su vez la fase tipo α-cuarzo por medio de una relación grupo-subgrupo *translationengleiche* de índice 2.

Abstract

Phase transitions induce structural distortions that give rise to other atomic distributions. Some of them are produced by point defects, for example through the substitution of an ion by another one into the same atomic position, or the presence of new ions in the interstices of the structures. Many of these atomic displacements are product of the addition of a flux and/or catalyst. Since the new structural configuration that gives rise to the new phase allows us to elucidate the symmetry of the new compound, group-subgroup crystallographic relationships in the mentioned nondisruptive[1] phase transitions are useful for determining the symmetry elements participating in the new phase.

The subject of this dissertation was to establish the structural relations produced by nondisruptive and disruptive phase transitions in some interesting systems among silicates, phosphates and germanates, which were synthesized and structurally characterized; such as the phase transition from carbonate hydroxylapatite CO_3-$Ca_5(PO_4)_3OH$ with hexagonal symmetry ($P6_3/m$, No.176) to hydroxylapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ with monoclinic symmetry ($P2_1/b$, No.14), and the phase transformation from chlorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ with monoclinic symmetry ($P2_1/b$, No.14) to oxychloroapatite $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6O_{1.98}Cl_{0.02}$ with hexagonal symmetry ($P6_3/m$, No.176). In the first case, the phase transformation is characterized by an order-disorder change in the hydroxyl ions along the ***c*** axis; while in the second case, anion and cation substitutions are carried out to determinate atomic positions. Example of this case is the substitution of type 1 calcium by sodium, Wyckoff position 4*f* according to structural description of hydroxylapatite. These transformations depend on the synthesis method as well as the chemical properties of the reagents, since by the synthesis method (mechanical milling) the lost of alkaline ions by transport in the atmosphere air or by sublimation effect to the high temperatures reached during the milling give rise the synthesis of oxyapatites such as in the nominal stoichiometric compound $Na_{10}(SiO_4)_6F_2$ in which the loss of all fluorine generated an holmium-sodium oxyapatite $Na_{1.02}Ho_{8.98}(SiO_4)_6O_2$ with hexagonal symmetry ($P6_3/m$, No.176). The study of these structural transformations is of great importance in the understanding of the mechanisms for the generation and reabsorption of bone tissue.

In the neso or orthophosphates isostructural to zircon $ZrSiO_4$ ($I4_1/amd$, No.141) as the yttrium orthophosphate YPO_4 (xenotime), the structural change due to mineralizer addition *i.e*. Li_2CO_3 during the solid state reaction method, the mineralizer not only drops the melting point of the reagents but a part of this participates in the reaction probably doping a fraction of the sample in where the phase transformation from YPO_4 ($I4_1/amd$, No.141) with tetragonal symmetry to YPO_4:Li with orthorhombic symmetry appears, these phases display well faceted microcrystals suitable to be analyzed morphologically. These orthophosphates tends to present diverse condensation degrees, generating soro or pyrophosphates whose open structures are able to host small ions. This feature confers to them important ionic conductivity properties like the yttrium-potassium pyrophosphate KYP_2O_7, holmium-lithium pyrophosphate $LiHoP_2O_7$, and holmium-potassium pyrophosphate $KHoP_2O_7$, all of them with orthorhombic symmetry (*Cmcm*, No.63).

[1] A phase transition is said to satisfy the *nondisruptions* condition if the new structure arising from this transition can be describe (i.e. its symmetry elements, Wyckoff positions, etc.), in the frame of reference of the old structure, after making the necessary continuous distortions under the proviso that they themselves do not entail any additional change of symmetry. *Ad literam*.: Wadhawan, V.K. (2000) *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach science publishers, Amsterdam. p. 124.

The phase transition previously mentioned are nondisruptive ones, reason by why they are described in the theoretical framework of the group-subgroup relationships. They are represented by mean of the so called Bärnighausen trees in which a phase transformation from a higher symmetry structure called aristotype towards a derivate structure which symmetry is described by a subgroup of space group of the aristotype. These transformations are described by mean of structural relationships known as: *translationengleiche* (isotranslational), *klassengleiche* (isoclass) o isomorphic types.

However, not all the phase transformations can be described using the group-subgroup relationships, such as the disruptive phase transformation present in the structural change from tectocompound GeO_2 α-quartz type ($P3_221$, No.154) to stishovite type ($P4_2/mnm$, No.136) doped with vanadium r-GeO_2:V^{5+}. In this case, is not possible to establish a structural relation that satisfies the nondisruption condition, this is consequence that the symmetry in the new phase can not be defined in terms of the original structure, considering the structural relation from a body centered cubic structure as the aristotype and assuming that from it both stishovite and the β-quartz can be derived. On their turn α-quartz can be obtained from β-quartz by mean of a *translationengleiche* group-subgroup transformation of index 2.

1.1 Bases Conceptuales de Simetría y Cristalografía 2

1.1.1 Simetría, Operaciones y Elementos de Simetría 2

1.1.2 Grupos Puntuales, Grupos Espaciales y Posiciones Equivalentes 3
1.1.2.1 Conceptos Relevantes Sobre Grupos 4
1.1.2.1.1 Grupos Isomórficos 4
1.1.2.1.2 Subgrupos 4
1.1.2.1.3 Subgrupo Máximo y Supergrupo Mínimo 5
1.1.2.1.4 Descomposición de un Grupo en sus Clases Laterales 5
1.1.2.2 Información Contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía 5
1.1.4 Relaciones de Simetría entre Grupos Espaciales 9

1.2 Relaciones Grupo-Subgrupo y Clasificación de Bärnighausen 9

1.2.1 Categorías de Subgrupos Máximos 10
1.2.1.1 Translationengleiche 10
1.2.1.2 Klassengleiche 11
1.2.1.3 Isomórfico 11

1.2.2 Arboles de Bärnighausen 11

1.3 Cambios Estructurales Inducidos por Impurezas y Relaciones Grupo-Subgrupo en los Sistemas Abordados en este Tema de Investigación 13

1.3.1 Silicatos 14
1.3.1.1 Cristaloquímica de Silicatos 14
1.3.1.2 Clasificación Estructural de los Silicatos 15

1.3.2 Compuestos Isoestructurales a los Silicatos 16
1.3.2.1 Cristaloquímica de Ortocompuestos: Fosfatos 17
1.3.2.1.1 Ortofosfatos Tipo Apatita 17
1.3.2.1.1.1 Cambios Estructurales por Sustituciones Iónicas en Apatitas 20
1.3.2.1.2 Neso u Ortofosfatos Tipo Fosfatos de Tierras Raras 23
1.3.2.2 Cristaloquímica de Sorocompuestos: Pirofosfatos 28
1.3.2.3 Cristaloquímica de Tectocompuestos: GeO_2 Tipo α-Cuarzo 31

El estudio sobre las relaciones estructurales entre los diversos tipos de silicatos y sus transiciones de fase se han llevado a cabo concienzudamente a través del análisis de subunidades moleculares llamadas tectones, por ejemplo monómeros SiO_4, dímeros Si_2O_7, trímeros Si_3O_{10} y tetrámeros Si_4O_{13}, en análisis retrosínteticos en materiales sólidos[1]*. Algunos otros estudios estructurales se han llevado a cabo, en los que se describen las estructuras cristalinas de la sílice como resultado del reordenamiento de una hipotética estructura cúbica centrada en el cuerpo tomada como base de los distintos arreglos estructurales de los silicatos*[2]*.*

No obstante, no se ha realizado aún un estudio que comprenda las relaciones estructurales a través de la simetría cristalina y las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo de los silicatos con otras familias de compuestos con fósforo y germanio; por ejemplo, apatitas, fosfatos de tierras raras (tipo monacita y xenotima), y compuestos con germanio tipo rutilo. Por consiguiente, para llevar a cabo un estudio alternativo sobre el polimorfismo y transiciones de fase en estos compuestos se utilizó en este trabajo un procedimiento para identificar las relaciones cristaloquímicas con la simetría de los grupos espaciales. Es decir, el método de clasificación de Bärnighausen, el cual relaciona una gran cantidad de estructuras cristalinas por medio de la teoría de las relaciones grupo-subgrupo.

1.1 Bases Conceptuales de Simetría y Cristalografía

1.1.1 Simetría, Operaciones y Elementos de Simetría

Todo objeto geométrico que pueda ser definido por medio de una o varias transformaciones isométricas sobre una de sus partes, unidad asimétrica, se dice que tiene la propiedad de simetría, cuantas más operaciones isométricas se puedan establecer más simétrico es el objeto. Transformaciones isométricas significa literalmente que se mantienen las medidas, es decir que se preservan las distancias y ángulos que tenía el objeto antes de aplicar la transformación, por ejemplo un trébol de cuatro hojas, se genera a través de las transformaciones isométricas de rotación cuaternaria y planos espejo considerando como unidad asimétrica media hoja del trébol.

Dentro del campo de la cristalografía es útil clasificar las transformaciones isométricas en dos tipos: rotaciones (propias e impropias) y traslaciones. Estas transformaciones, así como una combinación de ellas, definen las operaciones de simetría que caracterizan un cristal. En un arreglo periódico las transformaciones isométricas y una combinación de éstas determinan la existencia de solo algunos tipos de rotaciones propias y rotoinversiones de $2\pi/n$ con n = 1, 2, 3, 4 y 6[*]. En cristalografía, a estas transformaciones se les nombra *operaciones de simetría*. Matemáticamente estas operaciones se representan por medio de un conjunto de matrices como se muestra a continuación:

[1] Henry, M. (1998) Retro synthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks. *Coord. Chem. Rev*.**178-180**, 1109-1163.

[2] Dmitriev, V.P., Telédano., Torgashev, V.I. & Salje, E.K.H. (1998) Theory of reconstructive phase transitions between SiO_2 polymorphs. *Phys. Rev*. B**58**, 11911-11921.

[*] En la notación internacional de Hermann_Mauguin, las rotaciones propias y rotoinversiones se representan por una letra n y $\bar{n}$, respectivamente.

$$\begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix} = W\bar{\mathrm{r}} + w \qquad (1\text{-}1)$$

En donde ***W*** corresponde a la parte rotacional de la transformación y ***w*** a la parte traslacional[3]. De acuerdo con el determinante y traza de ***W***, se puede saber completamente el tipo de rotación de que se trata *cf.* Tabla 1-1.

Tabla 1-1. Representación matricial de las operaciones de simetría[4].

Operación de simetría	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	*m*	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Traza (***W***)	3	-1	0	1	2	-3	1	0	-1	-2
Determinante (***W***)	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1

En las rotaciones propias y rotoinversiones puras ***w*** es igual a cero, mientras que en los planos de deslizamiento y ejes tornillo ***w*** es diferente de cero.

Para las operaciones definidas anteriormente, las rotaciones propias se realizan con respecto a un eje de giro. Este eje de giro (una línea recta) se conoce como *elemento de simetría* de la rotación propia. Las rotoinversiones se conocen también como rotaciones impropias, las que se definen por una rotación propia seguida de una *inversión* denotada por $\bar{1}$: $\bar{n} = n \cdot \bar{1}$.

Con respecto a la operación de inversión, esta se ejecuta sobre un punto tal que las coordenadas *x*,*y*,*z* se transforman en *–x*,*-y*,*-z*, en este caso el elemento de simetría es el punto y se le llama *centro de inversión* o *centro de simetría*. A todo cristal con esta operación de simetría se le llama *centrosimétrico*. También se puede obtener un plano como elemento de simetría a partir de la combinación de una rotación propia de orden 2 seguida de la inversión que genera un plano espejo.

1.1.2 Grupos Puntuales, Grupos Espaciales y Posiciones Equivalentes

Se conoce como *grupo* a un conjunto de elementos entre los cuales se ha definido una operación binaria, y que cumple con las siguientes propiedades: cerradura, asociatividad, existencia de elemento inverso y elemento identidad.

Si el grupo esta constituido por operaciones de simetría de rotación propia o impropia del tipo[5]:

[3] International Tables for Crystallography, Vol A1: Symmetry relations between space groups. (Editores: Wondratschek, H. & Müller, U). Kluwer, Dordrecht. 2004.

[4] Wondratschek, H. & Neubüser, J. (1967) Determination of the symmetry elements of a space group from the 'general positions' listed in the international tables for X-ray crystallography, Vol.I. *Acta.Cryst*. **23**, 349-352.

[5] La operación binaria es la multiplicación de matrices.

$$W = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix} \tag{1-2}$$

y todos los elementos de simetría asociados a cada transformación ***W*** están orientados de tal forma que se intercepten en un punto común, entonces al grupo se le conoce como *grupo puntual*. Todas las posibilidades de combinación en cristalografía dan lugar a solo 32 grupos puntuales. Al conjunto de todos los cristales que comparten una propiedad en común (grupo puntual), se le nombra *clase cristalina*.

Si se añade una componente traslacional al sistema *cf.* ecuación 1, se generan nuevas operaciones de simetría espacial como los *planos de deslizamiento* y *ejes tornillo*. La combinación de estas operaciones en tres dimensiones, dan lugar a 230 grupos espaciales mientras que en dos dimensiones solo se generan 17 *grupos planares*[6].

1.1.2.1 Conceptos Relevantes Sobre Grupos

1.1.2.1.1 Grupos Isomórficos

Dos grupos son isomórficos si es posible arreglar los renglones y comunas de sus tablas de multiplicación, tal que sus tablas sean iguales independientemente de los nombres o símbolos de los elementos del grupo.

1.1.2.1.2 Subgrupos

Un subgrupo $\mathcal{H}$ de elementos de un grupo $\mathcal{G}$ se llama subgrupo $\mathcal{H}$ de $\mathcal{G}$ si este satisface los postulados de grupo con respecto a la ley de composición de $\mathcal{G}$. Observaciones:

- El grupo $\mathcal{G}$ es un subgrupo de si mismo.
- Si se consideran todos los subgrupos $\mathcal{H}$ posibles para $\mathcal{G}$, incluyendo $\mathcal{G}$ entonces se simboliza $\mathcal{H} \leq \mathcal{G}$.
- Si se consideran todos los subgrupos $\mathcal{H}$ posibles para $\mathcal{G}$, excluyendo $\mathcal{G}$ entonces se simboliza $\mathcal{H} < \mathcal{G}$. Entonces a los subgrupos $\mathcal{H}$ se les denomina *subgrupos propios* de $\mathcal{G}$.
- Un subgrupo de un grupo finito es finito. Un subgrupo de un grupo infinito puede ser finito o infinito.
- Un subconjunto $\mathcal{K}$ de elementos que pertenecen a $\mathcal{G}$ que no necesariamente forman un grupo se designa por la expresión $\mathcal{K} \subset \mathcal{G}$.

[6] International Tables for Crystallography, Vol. A: Space group symmetry. (Editor: Hahn, Th). Kluwer, Dordrecht. 2002.

1.1.2.1.3 Subgrupo Máximo y Supergrupo Mínimo

Un subgrupo propio $\mathcal{H}$ de $\mathcal{G}$ se dice que es un *subgrupo máximo* si no existe un grupo $\mathcal{Z}$ para el cual se cumpla la relación $\mathcal{H} < \mathcal{Z} < \mathcal{G}$. Es decir, el subgrupo propio de mayor orden. Si $\mathcal{H}$ es un subgrupo de $\mathcal{G}$, entonces $\mathcal{G}$ es un *supergrupo mínimo* de $\mathcal{H}$.

1.1.2.1.4 Descomposición de un Grupo en sus Clases Laterales

Si $\mathcal{H}$ es un subgrupo de $\mathcal{G}$ de orden $|\mathcal{H}|$, entonces la multiplicación de cualquier elemento de $\mathcal{G}$ no contenido en $\mathcal{H}$, $g_i\mathcal{H}$, genera un subconjunto de $\mathcal{G}$ con la propiedad de que todos sus elementos son diferentes y no están contenidos en los subconjuntos $\mathcal{H}$ o $g_i\mathcal{H}$. El subconjunto $g_i\mathcal{H}$ contiene también elementos de $\mathcal{G}$. Para todo elemento de $\mathcal{G}$ no contenido en $\mathcal{H}$, se puede llevar a cabo esta multiplicación tal que todo elemento del subconjunto $g_i\mathcal{H}$ este contenido en el grupo. A dicha partición se le denomina descomposición en *clases laterales* por la izquierda del grupo $\mathcal{G}$ con respecto al grupo $\mathcal{H}$. Los elementos g_i se nombran *clases laterales representativas*. El número de clases laterales representativas se conoce como *índice* de $\mathcal{H}$ con respecto a $\mathcal{G}$, es decir el cociente del orden del grupo $\mathcal{G}$ entre el del subgrupo $\mathcal{H}$. Observaciones:

- El grupo $\mathcal{H} = g_i\mathcal{H}$ con $g_1 = 1$ es la primera clase lateral para la descomposición por la izquierda o la derecha. Esta es la única clase lateral que forma un grupo por si misma.
- Todas las clases laterales tienen el mismo orden que el del subgrupo $\mathcal{H}$.
- El índice es el mismo para la descomposición por la izquierda o derecha. En las Tablas Internacionales de Cristalografía éste se designa por el símbolo [i]
- La descomposición en clases laterales de un grupo espacial $\mathcal{G}$ en relación con sus subgrupos traslacionales $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ es fundamental en cristalografía, porque da información concerniente con los elementos de simetría del grupo.

1.1.2.2 Información Contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía

Los 230 grupos espaciales se describen en las Tablas Internacionales de Cristalografía, en la que se encuentran clasificados de acuerdo a sus grupos puntuales y sistemas cristalinos. La información contenida en las tablas se ilustra para el grupo espacial $P2_1$ (No.4) Figura 1-1:

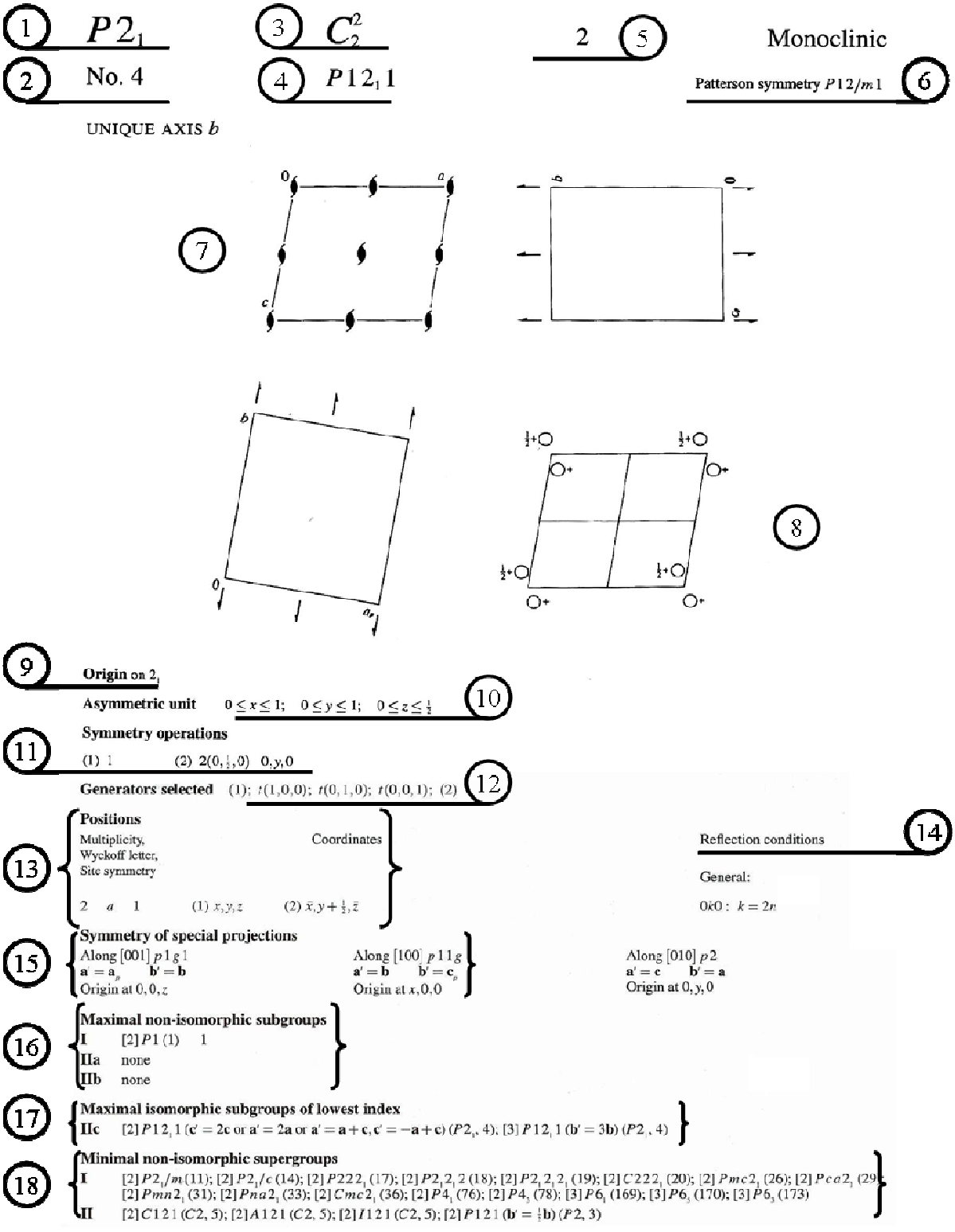


Figura 1-1. Ejemplo de la información contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía (Vol. A). Grupo espacial $P2_1$ (No. 4).

A continuación se da una descripción de los bloques señalados en la Figura 1-1.

Bloque 1. Contiene la información referente al símbolo de Hermann-Mauguin que representa al grupo espacial definido a través de una secuencia de posiciones. La primera posición se refiere al centrado de la celda la que en dos dimensiones solo puede ser primitiva *p*, o centrada en la celda *c*. En tres dimensiones las celdas de acuerdo con su centrado pueden ser primitiva *P*; centrada en una cara *C*, *A* o *B*; centrada en el cuerpo *I*; centrada en las caras *F*; y romboedral centrada descrita con ejes hexagonales o primitiva con descripción de ejes romboedrales *R*. Los siguientes símbolos (segunda, tercera y cuarta posición), se refiera a las operaciones de simetría en las direcciones de la red cristalina de acuerdo a la convención que se puede consultar en la tabla 2.2.4.1 de las Tablas Internacionales de Cristalografía[7]. En esas posiciones se definen los símbolos asociados a las operaciones de simetría que se enlistan de acuerdo con la convención indicada en la tabla 1.3.1 de las mismas tablas[8].

Bloque 2. Bajo el símbolo de Hermann-Mauguin se indica el número del grupo espacial.

Bloque 3. Símbolo del grupo espacial en la notación de Schoenflies. Este símbolo no existe para los grupos planares.

Bloque 4. Símbolo detallado del grupo del grupo espacial en la notación de Hermann-Mauguin.

Bloque 5. Símbolo del grupo puntual asociado al grupo espacial o planar.

Bloque 6. Sistema cristalino. Bajo este se encuentra el símbolo para la simetría de Patterson.

Bloque 7. Representación gráfica de los elementos de simetría del grupo espacial en una o varias proyecciones de la celda unidad.

Bloque 8. Representación gráfica de las coordenadas de una posición general y las generadas por las operaciones de simetría del grupo espacial o planar.

Bloque 9. Origen de los ejes cristalográficos con respecto a uno o varios elementos de simetría.

Bloque 10. Región de la celda unidad que corresponde a la unidad asimétrica.

Bloque 11. Listado de operaciones de simetría del grupo espacial en secuencia de números arábigos encerrados entre paréntesis.

Bloque 12. Generadores seleccionados especifican el conjunto mínimo de operaciones de simetría incluyendo las traslaciones, que son necesarias para generar todos los que están contenidos en el grupo espacial.

Bloque 13. Este bloque contiene la información acerca de los sitios en los que se pueden acomodar átomos o vacancias en la celda unidad. La información sobre cada sitio se especifica en cada renglón empezando con la multiplicidad de la posición del sitio (número total de átomos equivalentemente simétricos en una celda unidad); seguida por la letra de Wyckoff que representa un código respecto a las posiciones[9]; la simetría del sitio (operaciones de simetría que dejan sitios invariantes cuyo símbolo para la descripción de las operaciones de simetría despliega la misma secuencia de direcciones de simetría que el grupo espacial); y las coordenadas de los átomos equivalentemente simétricos. Las coordenadas del primer renglón se conocen como *coordenadas generales* dado que la simetría del sitio es la más

[7] International Tables for Crystallography, Vol. A: Space group symmetry. Brief Teaching Edition. (Editor: Hahn, Th). Kluwer, Dordrecht (2002). pp. 18.

[8] *Ibidem*. pp. 5.

[9] Las letras de Wyckoff se asignan a las posiciones de sitio empezando con una "*a*" para el sitio con más baja multiplicidad y más alta simetría.

baja (1) y ningún elemento de simetría pasa por ahí. Para los siguientes renglones aumenta la simetría del sito *v.gr*. las operaciones de simetría en la notación de Hermann-Mauguin; disminuyendo el número de coordenadas generales las que se conocen como *posiciones especiales*[10].

Bloque 14. Simetría de las proyecciones especiales, da información sobre la simetría planar.

Bloque 15. Condiciones de reflexión, muestran las limitaciones sobre las posibles combinaciones de los índices de Miller que son impuestos por la simetría del grupo espacial. Hay dos tipos de condiciones de reflexión: las condiciones de reflexión generales y las especiales; las primeras se aplican a todas las posiciones de Wyckoff de un grupo espacial y se deben a tres efectos: celdas centradas, planos de deslizamiento y ejes tornillo. Las condiciones de reflexión especiales se aplican solo a las posiciones especiales de Wyckoff junto con las condiciones generales del grupo espacial[11,12].

Bloque 16. Subgrupos máximos no-isomórficos. En este bloque el primer símbolo (número romano) índica el tipo de subgrupo máximo no-isomórfico: I para los tipo *translationengleiche* (isotraslacional) y II para los tipo *klassengleiche* (isoclase), que a su vez se subdivide en dos grupos. El tipo *klassengleiche* IIa se designa para aquellas celdas donde el grupo y el subgrupo son los mismos y el IIb para aquellos subgrupos con una celda más grande que la del grupo[13].

El listado de los subgrupos comienza con el índice del subgrupo entre corchetes cuadrados y la siguiente información: símbolo de Hermann-Mauguin del subgrupo $\mathcal{H}$ con respecto al sistema de coordenadas y *setting*[14] de $\mathcal{G}$ (Símbolo abreviado de Hermann-Mauguin para $\mathcal{H}$) Números asociados a las posiciones generales listadas en el grupo que se mantienen en el subgrupo.

Bloque 17. Subgrupos máximos isomórficos de más bajo índice.

Bloque 18. Información concerniente con los supergrupos mínimos no-isomórficos. Estos se dividen en dos tipos I para los tipo *translationengleiche* y II para los tipo *klassengleiche*. Para el mínimo supergrupo de $\mathcal{G}$ la lista contiene los siguientes datos: [*i*] del grupo espacial en el mínimo supergrupo; símbolo de Hermann-Mauguin del mínimo supergrupo y su número de grupo espacial entre paréntesis.

[10] International Tables for Crystallography, Vol. A. *Op.cit*.

[11] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., *et al*. (1995) *Fundamentals of crystallography.* Oxford Univ. Press, Gran Bretaña.

[12] Pecharsky, V., Zavalij, P. (2005) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Springer, U.S.A.

[13] Estos términos se tratarán con detalle posteriormente.

[14] *Setting*: se refiere a las diversas posibilidades de orientación de los ejes cristalográficos para un mismo grupo espacial.

1.1.4 Relaciones de Simetría entre Grupos Espaciales

Las transformaciones en cristalografía se emplean para determinar la transformación del sistema de coordenadas; las que son de gran utilidad cuando descripciones no convencionales de una estructura cristalina se consideran, por ejemplo en el estudio de las relaciones entre diferentes estructuras, transformaciones de fase y relaciones grupo-subgrupo.

Estas transformaciones del sistema de coordenadas consisten de dos partes, una parte rotacional y una parte traslacional. La parte rotacional corresponde a la transformación del sistema de coordenadas representada por una matriz (3x3) **P** e implica un cambio de orientación o longitud o ambos de los vectores base $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$, *i .e*.

$$(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})\begin{pmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} & \mathbf{P}_{13} \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} & \mathbf{P}_{23} \\ \mathbf{P}_{31} & \mathbf{P}_{32} & \mathbf{P}_{33} \end{pmatrix} \tag{1-3}$$

en la que el vector de desplazamiento es cero. La parte traslacional con los vectores base fijos en el origen, representa el desplazamiento del origen y se define por una matriz columna (3x1) p:

$$\mathrm{p} = \mathrm{p}_1\boldsymbol{a} + \mathrm{p}_2\boldsymbol{b} + \mathrm{p}_3\boldsymbol{c} \tag{1-4}$$

Para obtener las nuevas posiciones atómicas es conveniente introducir las matrices inversas de P y p *i.e*. **Q**= P^{-1} y **q**= $-P^{-1}$p, por lo que una transformación general de un punto esta dada por la matriz (4x4) $\mathbb{Q}$, la cual se compone de la matriz **Q** y **q**:

$$\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{q} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-5}$$

1.2 Relaciones Grupo-Subgrupo y Clasificación de Bärnighausen

A lo largo del tiempo diversos métodos de clasificación se han venido desarrollado para la gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, desde la formulación de los principios básicos del empaquetamiento compacto por iones y átomos en sólidos inorgánicos por Víctor Moritz Goldschmidt (1926); pasando por las reglas de la relación de los radios iónicos, enlace valencia, poliedros de coordinación y la unión entre éstos por Linus Pauling (1928,1929); hasta el estudio sobre los requerimientos de volumen por los átomos por Wilhelm Biltz (1934). Sin embargo, estos no son los únicos métodos de clasificación dado que muchos otros factores determinan las estructuras cristalinas; tales como los enlaces químicos, la forma molecular, la estructura electrónica de bandas, traslape de orbitales, *etc*. Por lo que diversos métodos de clasificación se pueden desarrollar considerando cada uno de estos aspectos. No obstante que el conocimiento de la estructura cristalina es indispensable para la descripción de la misma, no se había planteado un método de clasificación sistemático empleando consideraciones de simetría. La razón de que en un principio no se hiciera uso de la simetría cristalina y

de las relaciones grupo-subgrupo se debe a que el material teórico en el desarrollo de este método de clasificación llegó a estar disponible hasta 1965, cuando Neubüser y Wondratschek[15] publicaron las tablas sobre los llamados *subgrupos máximos*[16] de todos los grupos espaciales.

Las relaciones grupo-subgrupo se usaron originalmente en la derivación de los grupos espaciales. Sin embargo, en las primeras décadas del siglo XX la determinación de las estructuras cristalinas, solo se derivaba de datos geométricos (coordenadas atómicas). Con el incremento en el número de estructuras cristalinas a determinar, fue esencial entender las reglas y leyes cristaloquímicas para clasificar el gran conjunto de estructuras dentro de los tipos de estructuras cristalinas. Se desarrollaron métodos para el ordenamiento a fin de encontrar principios comunes. Lo que permitió no solo establecer posibles trayectorias cristalográficas para un determinado cambio de fase si no también obtener información sobre las posibles fases intermedias en una transformación determinada. De esta manera, fue posible también plantear relaciones estructurales entre diversos tipos de sistemas cristalinos como entre sus polimorfos por medio de las relaciones grupo-subgrupo.

Estos cambios de simetría se describen por medio de gráficas que contienen a un grupo de alta simetría $\mathcal{G}$ y sus subgrupos máximos $\mathcal{H}$, que se derivan de éste por medio de la reducción de sus operaciones de simetría. Estos grupos espaciales se denotan por los símbolos estándar de la notación abreviada de Hermann-Mauguin y el número asignado a éstos en las Tablas Internacionales de Cristalografía volumen A, los que son conectados por líneas rectas continuas desde $\mathcal{G}$ hacia $\mathcal{H}$.

1.2.1 Categorías de Subgrupos Máximos

Las bases para la clasificación de los distintos tipos de subgrupos máximos derivados de un grupo espacial de alta simetría fueron planteadas por Hermann[17] y Bertaut[18] entre otros, y actualmente se clasifican de la siguiente forma:

1.2.1.1 Translationengleiche

Translationengleiche (isotraslacional) o t-subgrupo, se refiere a un subgrupo máximo $\mathcal{H}$ derivado de un grupo espacial $\mathcal{G}$ el cual conserva todas las translaciones de $\mathcal{G}$ pero pertenece a una clase cristalina de más baja simetría que éste.

[15] Wondratschek, H. & Neubüser, J. (1969) Kristall und technik. Vol. I. Correspondientes tablas: Maximal subgroups of the space groups. Distribuido a petición por el Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe.

[16] Nota. Estos conceptos se presentaran en los párrafos siguientes.

[17] Hermann, C. (1929). Zur systematischen Strukturtheorie IV.Untergruppen. *Z. Kristallogr*. **69**, 533–555.

[18] Bertaut, E.F. (1976) On maximal subgroups with increased unit cells. *Acta. Cryst*. **A**32, 976-983.

1.2.1.2 Klassengleiche

Klassengleich (isoclase) o k-subgrupo, describe un subgrupo máximo $\mathcal{H}$ de un grupo espacial $\mathcal{G}$, en el que el conjunto de todas las traslaciones de $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ se han reducido a $\mathcal{T}(\mathcal{H}) < \mathcal{T}(\mathcal{G})$. La celda unidad primitiva asociada al grupo $\mathcal{H}$ es mayor que la asociada al grupo $\mathcal{G}$. Tanto $\mathcal{G}$ como $\mathcal{H}$ pertenecen a la misma clase cristalina.

1.2.1.3 Isomórfico

Un subgrupo *klassengleiche* o k-subgrupo $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ se llama un subgrupo isomórfico o i-subgrupo, si este pertenece al mismo tipo de grupo espacial afín que $\mathcal{G}$. Dos grupos $\mathcal{G}$ y $\mathcal{G}'$ pertenecen al mismo grupo espacial afín si para un conjunto de vectores de base de la red y origen de $\mathcal{G}$ se puede encontrar un conjunto de vectores de base de red y origen de $\mathcal{G}'$ tal que el grupo de matrices aumentadas $\mathcal{W}$ y $\mathcal{W}'$ describiendo $\mathcal{G}$ y $\mathcal{G}'$ respectivamente son idénticas.

1.2.2 Arboles de Bärnighausen

Una descripción detallada sobre la relación entre estructuras cristalinas a través de relacionar sus grupos espaciales, fue desarrollada por Harmut Bärnighausen. Esta descripción contiene un conjunto de diagramas que relacionan las estructuras cristalinas, también llamadas árboles de Bärnighausen. Estos diagramas consideran las relaciones de las posiciones de Wyckoff de una estructura cristalina de alta simetría a una de menor simetría.

En el método de clasificación de Bärnighausen, se comienza con una estructura altamente simétrica llamada aristotipo nombrada así por Megaw en 1973. A partir del aristotipo, se establece una relación estructural con sus subgrupos, de tal manera que el grado de simetría va decreciendo. En este diseño tabular cada modulo representa un paso en la reducción de simetría a un subgrupo. En la parte superior del árbol se coloca el grupo espacial con más alta simetría dentro del grupo de compuestos, una flecha apuntando hacia abajo a un subgrupo máximo señala la secuencia de reducción de la simetría. Una letra t, k, o i dentro de la flecha seguida por un número muestra si el subgrupo es *translationengleich*, *klassengleiche* o *isomórfico* y cual es el índice de esta reducción, tal como se muestra en el siguiente esquema, Figura 1-2.

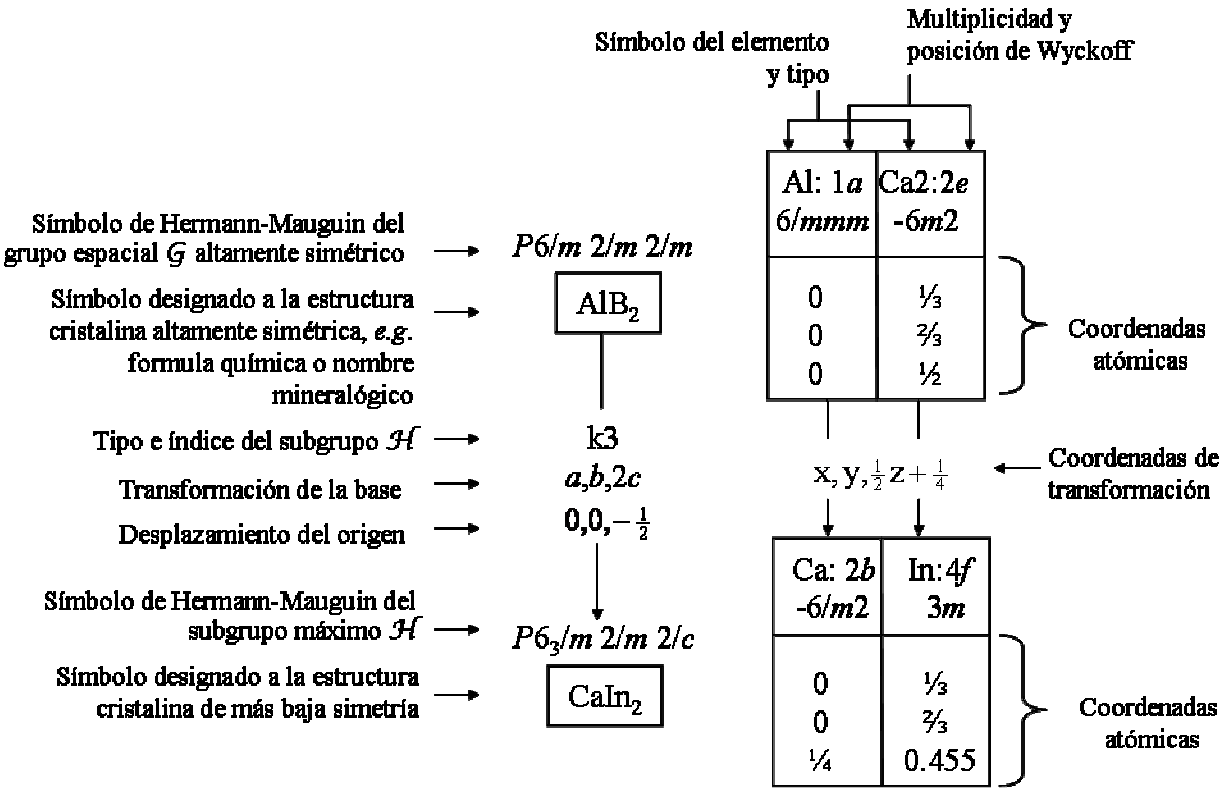


Figura 1-2. Arbol de Bärnighausen que relaciona la estructura AlB_2 (grupo espacial $\mathcal{G} = P6/m\ 2/m\ 2/m$) con la estructura $CaIn_2$ (grupo espacial $\mathcal{H} = P6_3/m\ 2/m\ 2/m$)[19].

El índice de la reducción de simetría, es el factor por el cual el número de operaciones de simetría se han reducido; este índice siempre es un entero y para un árbol de Bärnighausen que contiene varias relaciones grupo-subgrupo, es recomendado mantener las distancias verticales entre los símbolos de los grupos espaciales proporcionales al logaritmo de los correspondientes índices. De esta forma todos los subgrupos que se encuentran en la misma distancia jerárquica del aristotipo están en el mismo nivel.

Si una posición es fija por simetría, se pone cero o una fracción, *v.gr.* 0,0,¼. Para parámetros sin restricciones de simetría se ponen números decimales *v.gr.* ⅓,⅔,0.455. Si es necesario, la transformación de celda y/o desplazamiento del origen también se especifican (nuevos vectores base y origen en términos de las bases del precedente grupo espacial). Es importante considerar que para algunos grupos espaciales las Tablas Internacionales de Cristalografía, ofrecen dos posibles orígenes ('opción de origen 1' y 'opción de origen 2'), en estos casos el origen se especifica por un subíndice (1) o (2) después del grupo espacial, por ejemplo $P4/n$ (2) (No.85). Cada paso en la reducción de simetría puede producir que las posiciones de Wyckoff ocupadas por cualquiera de los átomos, cambien su simetría o se dividan en posiciones simétricamente independientes, o ambos tomen lugar. Las coordenadas atómicas fijas o acopladas por simetría pueden convertirse en independientes. La división en las posiciones de Wyckoff permite la sustitución con átomos de diferentes elementos y también

[19] Imagen tomada con autorización del autor: Müller, U.: Symmetry relations between crystal structures. School on mathematical and theoretical crystallography. 27 abril - 3 mayo 2008. Gargnano, Italia.

permite vacancias en una fracción de las posiciones; la reducción en los sitios de simetría permite distorsiones[20].

Dado que el grupo espacial de las estructuras resultantes por distorsiones o sustituciones atómicas (los hettotipos[21] o estructuras derivadas) son subgrupos del grupo espacial del aristotipo, el conocer las relaciones cristalográficas en la familia de los compuestos en estudio permite determinar los posibles compuestos que se pueden obtener al dopar una muestra o variar las condiciones de síntesis. Un estudio sobre las relaciones grupo-subgrupo y las transiciones de fase de los silicatos, tal como se ha llevado a cabo por Sowa y Koch[22] al estudiar los polimorfos dependientes de la temperatura desde el alto α-cuarzo con simetría hexagonal ($P6_422$, No.154) hasta la tridimita con simetría hexagonal ($P6_3/mmc$, No.194); y Baur[23] en el estudio de las relaciones cristalográficas en alrededor de 16 subgrupos o hettotipos de la estructura del rutilo, nos da una idea de la importancia de las relaciones cristalográficas en el esfuerzo por conocer más sobre la naturaleza de los materiales.

1.3 Cambios Estructurales Inducidos por Impurezas y Relaciones Grupo-Subgrupo en los Sistemas Abordados en este Tema de Investigación

Una de las razones de estudiar las relaciones grupo-subgrupo a través de los árboles de Bärnighausen es abordar el análisis de las transformaciones de fase inducidas por defectos puntuales *v.gr.* vacancias, impurezas intersticiales o sustitucionales, en la red cristalina. Para tal propósito se planteó el estudio del efecto de las impurezas intersticiales en las estructuras de los ortofosfatos de tierras raras, en particular en el ortofosfato de itrio, introduciendo en algunos de sus intersticios iones litio bajo la hipótesis que éste presenta conductividad iónica, tal como en la berlinita α-$AlPO_4$ dopada con litio cuyo ión alcalino se aloja en los intersticios de la red[24]. Por otro lado, el efecto de las impurezas sustitucionales en las distorsiones de la estructura cristalina, se planteo con el dopado del óxido de germanio con vanadio (V), considerando que éste metal induce la transformación de fase del óxido de germanio tipo alfa cuarzo a tipo estishovita, presentando esta solución sólida vacancias en la red para mantener la neutralidad eléctrica. Así mismo, se establecieron las relaciones estructurales en el marco teórico de las transformaciones de fase en los compuestos tipo apatita en los que las impurezas sustitucionales promueven la distorsión de la estructura cristalina. Para clasificar los arreglos estructurales de todos estos compuestos se hizo uso de la clasificación estructural de los silicatos como base. A continuación se detalla esta clasificación estructural, así como la cristaloquímica de los compuestos que se estudiaron.

[20] Santamaría-Pérez, D., Vegas, A., Müller, U. (2005) A new description of the crystal structures of tin oxide fluorides. *Solid State Sci*. **7**, 479-485.

[21] *Hettotipo* adaptación de la palabra en ingles *hettotype*.

[22] Sowa, H. & Koch, E. (2002) Group-theorical and geometrical considerations of the phase transition between the high-temperature polymorphs of quartz and tridymite. *Act. Cryst*. A**58**,327-333.

[23] Baur, W.H. (1994) Rutile type derivatives. *Z. Kristallogr*. **209**,143-150.

[24] Byrappa, K. & Srikantswamy, S. (1990) Recent progress in the growth and characterization of aluminium ortophosphate crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **21**, 192-254.

1.3.1 Silicatos

Breve descripción de la cristaloquímica de los silicatos y compuestos isoestructurales a éstos con fósforo y germanio.

1.3.1.1 Cristaloquímica de Silicatos

La principal característica estructural de los silicatos es la presencia de átomos de silicio coordinados con cuatro átomos de oxígeno, cuya relación de radios iónicos efectivos, *i.e*. $r_{Si(IV)}/r_{O(II)}$ = 0.40 Å/1.24 Å= 0.32, está acorde con la primera regla de Pauling sobre la existencia de una figura de coordinación en la estructura de un compuesto con una relación de radios mayor que su valor crítico *ad literam*. "La figura de coordinación de un catión pequeño coordinado por aniones grandes, tal como un cubo, un octaedro, un tetraedro o un triángulo, se vuelve electrostáticamente inestable cuando el catión es tan pequeño que los aniones se tocan unos con otros. Existe así para cada figura de coordinación una relación crítica $r_{Catión}/r_{Anión}$" [25], ver Tabla 1-2.

Tabla 1-2. Coordinación de cationes en función de la relación de sus radios iónicos.[26]

No. Coordinación	Coordinación	Relación de radios iónicos efectivos[27]
2	Lineal	<0.15
3	Triangular	0.15-0.22
4	Tetraédrica	0.22-0.41
6	Octaédrica	0.41-0.73
8	Cúbica	0.73-1.37

Tal arreglo es frecuente en estos compuestos, por lo que los átomos de oxígeno se hallan siempre en los vértices de los tetraedros de dimensiones casi constantes y de forma regular independientemente del resto del arreglo estructural[28]. Estos tetraedros presentan longitudes de enlace Si-O promedio de 1.62 Å y ángulos relativamente uniformes O-Si-O de 108.3° a 110.7° y Si-O-Si de 114.0°. Cabe mencionar, que los átomos de silicio se encuentran también en coordinación seis en pocas estructuras obtenidas a altas temperaturas, con una relación crítica $r_{Si(VI)}/r_{O(II)}$ = 0.54 Å/1.24 Å= 0.43. Con base en la información anterior, se puede llevar a cabo una clasificación práctica de los silicatos a partir de la forma en la cual se unen sus tetraedros, lo que da lugar a que puedan existir como unidades independientes o estar enlazados a través de sus vértices o aristas.

[25] Erwin Parthé (2004) *Cristaloquímica*. Sociedad Mexicana de Cristalografía. Cuarto Congreso Nacional de Cristalografía. pp. IV-17.

[26] Byrappa, K. & Pushcharovsky, Y. (1992) Crystal chemistry and its significance on the growth of technological materials: part I; silicates, phosphates and their analogues. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **24**, 269-359.

[27] Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances. *Acta. Cryst*. A**32**, 751-767.

[28] Tabla tomada de Byrappa, K. & Pushcharovsky, Y. (1992) *Loc. cit.*

1.3.1.2 Clasificación Estructural de los Silicatos

La clasificación estructural de los silicatos de acuerdo a Strunz, H[29], se basa en la viabilidad de arreglos estructurales de los tetraedros silicio-oxígeno $[SiO_4]^{4-}$, los que van desde tetraedros aislados hasta conformaciones que generan redes tridimensionales. A continuación se presenta ésta clasificación que nos servirá como marco de referencia para el estudio de la relación estructural de compuestos con fósforo y germanio.

1. *Nesosilicatos (gr. neso, isla) u ortosilicatos*. En este tipo de arreglo estructural, los tetraedros silicio-oxígeno $[SiO_4]^{4-}$, se presentan como entidades aisladas *v.gr.* circón $ZrSiO_4$ y estructuras como la monacita de $CePO_4$ y la xenotima de itrio YPO_4 estudiada en este trabajo. Se denominan *ortosilicatos* de acuerdo a la teoría de los ácidos silícicos donde se consideran derivados del ácido ortosilícico, H_2SiO_4.

2. *Sorosilicatos (gr. soro, grupo) o pirosilicatos.* Los *sorosilicatos* y/o *pirosilicatos* nombrados así de acuerdo a la notación empleada para nombrar a los ácidos polihidratados, se caracterizan por presentar estructuras con tetraedros condensados $[Si_2O_7]^{4-}$ unidos por medio de un oxígeno puente, tal como la tortveitita $Sc_2Si_2O_7$ y los pirofosfatos también sintetizados en este trabajo.

3. *Ciclosilicatos (gr. ciclo, anillo).* Los *ciclosilicatos* se describen por estructuras anulares. En estas estructuras los tetraedros se enlazan a través de sus aristas, formando ángulos que originan una estructura cerrada en forma de anillo. Se conocen anillos de tres $[Si_3O_9]^{6-}$, cuatro $[Si_4O_{12}]^{8-}$ y seis tetraedros $[Si_6O_{18}]^{12}$; *v.gr.* benitoita $BaTiSi_3O_4$.

4. *Inosilicatos (gr. ino, cadena)*. Conforman una subclase de silicatos en la que los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$, se enlazan entre sí formando cadenas sencillas o dobles de longitud indefinida. En las cadenas sencillas cada tetraedro se une al tetraedro vecino por medio de uno de sus vértices; en las cadenas dobles, grupos de dos cadenas sencillas paralelas se enlazan transversalmente por medio de tetraedros alternantes. Cada grupo esta representado por un importante grupo de minerales pretrogénicos: piroxenos (cadena sencilla) *v.gr*. Egirita: $NaFeSi_2O_6$, y anfíboles (cadena doble) *v.gr*. antofilita: $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$.

5. *Filosilicatos (gr. filo, hoja o lamina).* Este arreglo estructural se caracteriza por estructuras laminares, en las que las unidades $[SiO_4]^{4-}$, comparte tres de sus cuatro oxígenos con tetraedros adyacentes (uno con cada tetraedro) dando lugar a un arreglo laminar. Se puede considerar esta distribución como una expansión de la distribución presente en los *inosilicatos* extendida indefinidamente en dos dimensiones. Tales enlaces tienen una relación Si:O de 2:5, que es la unidad fundamental en la estructura de micas y arcillas.

6. *Tectosilicatos (gr. tecto, armazón).* Presentan un arreglo estructural conformado por una armazón de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$, que comparten los cuatro oxígenos de sus vértices con otros tetraedros, generando redes tridimensionales cuya proporción Si:O es de 1:2, como en el cuarzo, tridimita y cristobalita. En algunas de estas estructuras tal arreglo genera una descompensación de cargas, para compensar éstas se sustituye Si^{4+} por Al^{3+} como en la netelina $Na(AlSiO_4)$. Ejemplos de esta

[29] Berry, L.G. & Mason, B. (1966) *Mineralogía*. Ediciones Aguilar, España. pp. 477-637.

subclase son los feldespatos y zeolitas fundamentales en catálisis y contenedores superiónicos. Dentro de este grupo de compuestos está el grupo de la sílice SiO_2, cuyo mineral más abundante es el cuarzo y del que estudiaremos su transformación de fase a estishovita a través de su isomorfo con germanio GeO_2.

De los distintos grados de condensación relacionados con los silicatos, son de interés en este trabajo; los neso, soro y tecto compuestos, dado que estos alojan familias importantes de compuestos isoestructurales tales como las apatitas, los fosfatos de tierras raras, los pirofosfatos, y las estructuras tipo rutilo que en algunos casos presentan propiedades físicas importantes.

1.3.2 Compuestos Isoestructurales a los Silicatos

Los compuestos más parecidos estructuralmente a la familia de los silicatos son los que contienen fósforo o germanio, esto se debe a la cercanía de sus radios iónicos y a sus valores de carga. Los tres tipos de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$, $[GeO_4]^{4-}$, y $[PO_4]^{3-}$ forman radicales condensados, experimentando el grado de condensación más alto los tetraedros de silicio en comparación con los de germanio, fósforo y otros con radios iónicos muy cercanos *v.gr.* vanadio, arsénico, azufre, *etc*. Los estados posibles de valencia y números de coordinación de cationes capaces de formar óxidos complejos están dados en la siguiente Tabla 1-3.

Tabla 1-3. Estados de valencia y números de coordinación de óxidos complejos.

		Estado de Oxidación					No. Coordinación			
Grupo	Elemento	2	3	4	5	6	3	4	5	6
III	B		+				+	+		
IV	Si			+				+	+	+
	Ge			+				+		+
V	P		+	+	+			+	+	+
	V	+	+	+	+			+	+	+
	As		+		+			+		
VI	S	+		+		+		+		

El símbolo +, indica el estado de valencia del elemento que puede tomar el tetraedro.

En particular el estudio en compuestos análogos a los silicatos con estructuras abiertas, se enfoca a los compuestos con fósforo, germanio y el mismo silicio, con posibles propiedades catalíticas como de intercambio y conducción iónica. De los compuestos mencionados anteriormente se estudiaron los nesocompuestos tipo apatita $M_{10}(RO_4)_6X_2$ (donde M representa elementos metálicos como Na^+, Ca^{2+} y tierras raras, *etc*., R cationes como Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}; y X aniones como F^-, OH^-, Cl^-, O^{2-}); y tipo fosfatos de tierras raras $REEPO_4$; los sorocompuestos tipo $AM'P_2O_7$ (con A como metales alcalinos y M' cationes metálicos trivalentes); y los tectocompuestos tal como el óxido de germanio tipo alfa cuarzo, cuyas propiedades ópticas como catalíticas han despertado un gran interés.

1.3.2.1 Cristaloquímica de Ortocompuestos: Fosfatos

Los compuestos más parecidos estructural y químicamente a los silicatos son los fosfatos (acorde a Corbridge[30], el término fosfato se puede usar en todos los compuestos que contengan enlaces P-O). Los fosfatos de la misma forma que los silicatos pueden tener como unidad estructural un grupo tetraédrico $[PO_4]^{3-}$, el cual se forma cuando cuatro orbitales sp^3 energéticamente degenerados del fósforo interaccionan con los oxígenos. Sin embargo, aunque la base estructural sea muy parecida, no es sencillo realizar una clasificación estructural en los fosfatos como en los silicatos, ya que este tetraedro $[PO_4]^{3-}$ presenta diversos grados de condensación. La razón de ello es que los enlaces P-O en el tetraedro no son solo enlaces sencillos (enlaces σ), sino también comprenden una pequeña fracción de enlaces dobles (enlaces π) [31], lo que promueven que se generen enlaces puente P-O-P que dan pie a la formación de estructuras condensadas como los pirofosfatos $[P_2O_7]^{4-}$, trifosfatos $[P_3O_{10}]^{5-}$ y ciclofosfatos $[P_nO_{3n}]^{n-}$, etc.

El isotípismo entre las estructuras de los silicatos y fosfatos se ha determinado en pocos ortocompuestos, tales como el circón, la piromorfita y la apatita. La razón de ello, son las diferencias entre las especies aniónicas $[SiO_4]^{4-}$ y $[PO_4]^{3-}$, debido a que el doble enlace presente en el $[PO_4]^{3-}$ limita la estabilidad de las combinaciones aniónicas. Por tal razón, en este trabajo se toma como referencia la clasificación de los silicatos para la organización de los fosfatos bajo estudio, considerando conveniente dividir a estas estructuras en dos tipos: (i) apatita y (ii) fosfatos de tierras raras.

1.3.2.1.1 Ortofosfatos Tipo Apatita

Los ortofosfatos con estructura tipo apatita son de fundamental importancia en varias áreas, dadas sus múltiples aplicaciones como intercambiadores iónicos útiles en el almacenamiento de elementos pesados; materiales luminiscentes (clorofluoraptitas dopadas con Sb y Mn); pigmentos cerámicos (calcio y bario hidroxiapatitas)[32]; biomateriales en el diseño de implantes (la HAp estimula la osteoconducción y ligeramente es remplazada por el hueso huésped) [33]; en cromatografía y catálisis heterogénea (deshidrogenación y deshidratación de alcoholes)[34], etc. La estructura de la apatita se conoce desde 1930, cuando Náray-Szábo[35] y Mehmel[36] simultáneamente describieron la estructura de

[30] Corbridge, D.E.C. (1974) *The structural chemistry of phosphorus*. Elsevier, Amsterdam. pp. 64-80.

[31] Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001) *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*. Noyes, New York. pp. 418-419.

[32] Karpov, A.S., Nuss, J., Jansen, M., Kazin, P.E., Tretyakov, Y.D. (2003) Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyaptites containing copper ions in hexagonal channels. *Solid State Sci*. **5**, 1277-1283.

[33] Chang, B.S., Lee, C.K., Hong, K.S., Youn, H.J., Ryun, H.S., Chung, S.S. *et al*., (2000) Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configuration. *Biomaterials*. **21**, 1291-1298.

[34] Elliot, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P. (2002) Apatite structures. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. *Advances in X-ray Analysis*. Vol. **45**, 172-181.

[35] Náray-Szabó, S. (1930) The Structure of Apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$. *Zeit Krist*. **75**, 387-398.

la fluorapatita $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, la cual cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial $P6_3/m$ (No. 176) o sus subgrupos máximos. Esta serie de compuestos conocidos como apatitas tienen la formula química general $M_{10}(RO_4)_6X_2$ donde M es un metal divalente, monovalente o trivalente, por ejemplo, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, (tierras raras, básicamente Ce^{3+}); RO_4: $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$, $[VO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{4-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[GeO_4]^{4-}$; y X^- puede ser: F (fluorapatita, FAp), OH (hidroxiapatita, HAp), Cl (cloroapatita, ClAp), Br (bromoapatita, BrAp), O (oxiapatita, OAp)[37]. De este tipo de apatitas, las que tienen calcio son las más abundantes, con una relación mol Ca/P de 1.6 a 1.7 [38]. La simetría y grupo espacial en el que cristaliza la mayoría de las apatitas se basa en la simetría de la fluorapatita, es decir en la simetría hexagonal con grupo espacial $P6_3/m$ (No.176), cuyas dimensiones de la celda unidad son $a = b \approx 9.432$ Å y $c \approx 6.881$ Å [39].

De las apatitas, la hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ es de las más estudiadas debido a que es el mayor componente del esmalte de dientes y huesos, con una relación mol Ca/P de 1.66. Su estructura cristalina se compone de tetraedros $[PO_4]^{3-}$ alrededor del eje tornillo 6_3, formando columnas en dirección del eje cristalográfico *c*, con los iones OH sobre este mismo eje de manera desordenada. En su celda unidad, los cationes de calcio están distribuidos en dos sitios Ca(1) y Ca(2). Los calcio (1) se encuentran en las posiciones de Wyckoff 4*f*, estos están coordinados a nueve átomos de oxígeno de los tetraedros $[PO_4]^{3-}$, generando poliedros con coordinación nueve (prismas trigonales triapuntados) apilados en columnas en la dirección [001]. Los seis calcios restantes, Ca(2) ocupan las posiciones de Wyckoff 6*h* formando triángulos equiláteros perpendiculares a la dirección de los iones hidroxilo, los Ca(2) se coordinan con seis oxígenos y un ión OH formando bipirámides pentagonales. Ver Figura 1-3.

[36] Mehmel, M. (1930) Uber die Struktur des Apatits. *Zeit Krist*. **75**, 323-331.

[37] Wazer,V. (1958) *Phosphorus and its Compounds*. Vol. I. Interscience, New York.

[38] Elliot, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P. (2002) *Loc.cit*.

[39] Kay, M.I., Young, R.A. (1964) Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*. *204*,1050-1052.

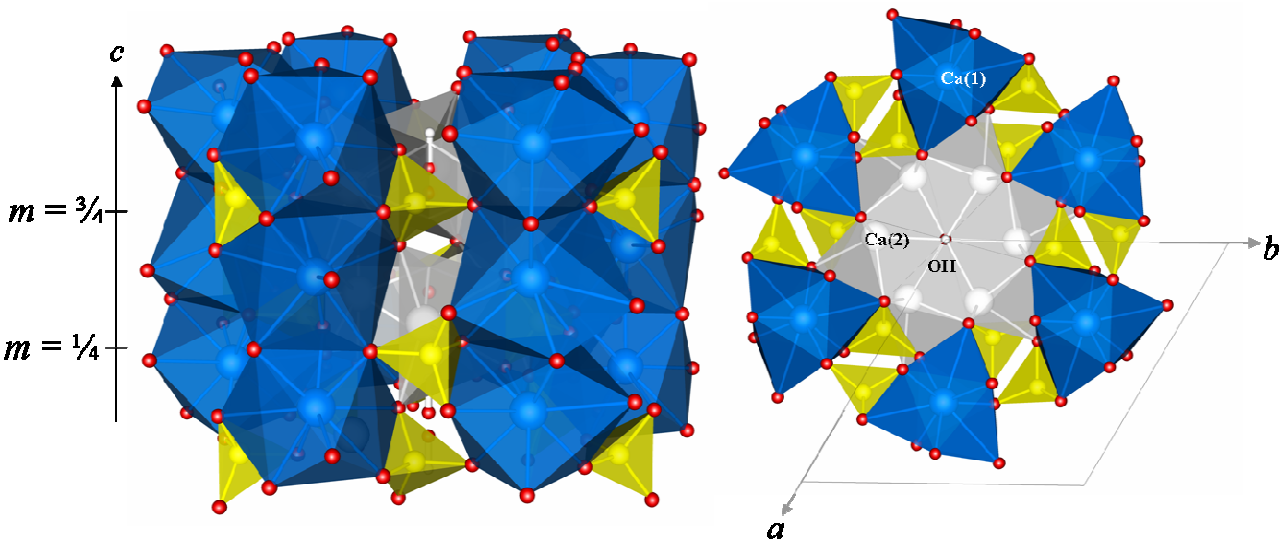


Figura 1-3. Estructura cristalina de la hidroxiapatita vista a través de la columna de prismas de Ca(1) unidos a los tetraedros [PO_4] en dirección [001]. A través de estos prismas pasan los planos espejo en ¼ y ¾ de la celda unidad (Izquierda). Vista de la estructura a través del plano (110) en la que se observan los iones hidroxilo en las esquinas de la base rómbica de la celda unidad (derecha).

Cabe señalar que en contraste con las primeras observaciones sobre la orientación de los iones hidroxilo, Kay *et al*.,[40] han mostrado la asimetría de los iones hidroxilo sobre los ejes 6. Debido a que estos no se encuentran en el centro del plano triangular formado por los Ca(2), ya que cada ión hidroxilo se encuentra desplazado alrededor de 0.3 Å del centro del triangulo en dirección del eje *c*. En contraste con los iones fluoruro en la fluoroapatita (estos iones remplazan químicamente a los iones hidroxilo en la formula de la hidroxiapatita), se encuentran en el centro del plano triangular, bisectado por el plano (112)[41].

[40] *Ibidem.*

[41] Posner, A.S. (1969) Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev*. **49**, 760-792.

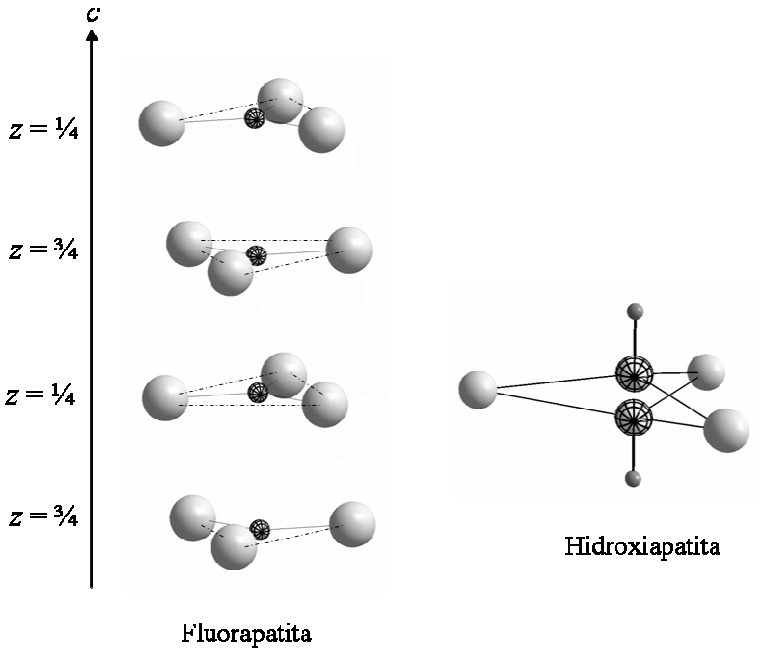


Figura 1-4. Perspectiva de las estructuras de la flúor- e hidroxiapatita, en la figura de la izquierda se observan los iones F^- en medio de los triángulos formados por los iones calcio en las posición de Wyckoff 6*h*, mientras que en la derecha corresponde a un arreglo de éste mismo tipo de iones calcio los iones hidroxilo se encuentran desplazados del centro del triángulo. Las esferas en color gris claro representan los iones calcio, mientras que las pequeñas esferas en color oscuro los iones flúor y en un tamaño más grande los oxígenos del hidroxilo.

1.3.2.1.1.1 Cambios Estructurales por Sustituciones Iónicas en Apatitas

La estructura de la hidroxiapatita es muy hábil ante las sustituciones iónicas, sin embargo cuando se sustituyen iones OH^- por Cl^- se presentan ligeros cambios en el arreglo estructural de la hidroxiapatita. La relación de iones calcio y grupos fosfato en la cloroapatita $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ mantiene la misma estequiometría que en la flúor- o hidroxiapatita. No obstante, esta apatita presenta un arreglo estructural que es descrito por la simetría monoclínica en el grupo espacial $P2_1/b$ (No.14), la razón de ello es que cuando el ión cloro sustituye al OH^- su posición sobre el eje tornillo (6_3) queda más alejada del plano formado por los iones Ca(2) que el OH^-. En el arreglo estructural de la hidroxiapatita monoclínica, los grupos hidroxilo se encuentran un poco separados del plano de deslizamiento *b*; las direcciones ordenadas de los enlaces O-H paralelas al eje ***c*** se encuentran en un arreglo cabeza-cola, de tal manera que los átomos de hidrogeno no están muy próximos unos de otros, formándose un arreglo entre las columnas de los iones hidroxilo[42]. Como hay dos posiciones de los iones OH que están ocupadas de una manera alternada, la periodicidad en dirección del eje ***b***, es doble que el eje ***a***[43]. Un punto de

[42] Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.

[43] Suetsugu, Y. & Tanaka, J. (2002) Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite. *J. Mater. Sci: Mater. Med*. **13**, 767-772.

particular interés acerca de la forma monoclínica de la hidroxiapatita, surge del efecto bioeléctrico por el cual el hueso crece cuando es afectado por corrientes eléctricas o magnéticas, lo que posiblemente se deba a una transformación de una forma ferroeléctrica de la estructura por efecto de un campo eléctrico débil tal como se reporto por Elliot y Young[44] para la estructura de la cloroapatita, y Bauer y Klee[45] para una cloroapatita no estequiométrica en la que hay una transformación de un grupo espacial centrosimétrico $P2_1/b$ (No.14) al grupo espacial no centrosimétrico $P2_1$ (No.4).

Otra de las sustituciones iónicas de las apatitas más estudiadas es la hidroxiapatita carbonatada, dado que las hidroxiapatitas biológicas contienen entre un 4 y 6 %Wt de grupos carbonato en su estructura. Los tipos de sustituciones que se llevan a cabo son: la sustitución tipo A en la que los iones carbonato ocupan las posiciones de los iones hidroxilos; y la sustitución tipo B en donde los fosfatos son sustituidos por los iones carbonato. La carbonato hidroxiapatita CO_3-HAp, cristaliza en la misma simetría y grupo espacial de la hidroxiapatita hexagonal, con la diferencia que generalmente se trata de una solución sólida debido a la sustitución parcial de los grupos fosfato por el ión carbonato. El estudio de los distintos tipos de CO_3-HAps es de gran importancia ya que sus propiedades físicas, químicas y morfológicas están en función del tipo de sustitución[46]. Por ejemplo la presencia del carbonato inhibe el crecimiento de los cristales de la hidroxiapatita en dirección del eje ***c***, dando la formación de conglomerados, así como una mayor velocidad de disolución y solubilidad, por lo que se cree que la presencia de esta estructura en el esmalte dental contribuye a la caries[47], y una alta concentración en hueso a la osteoporosis ya que la composición química entre otros factores contribuye a que presente un mayor *esfuerzo mecánico* (σ)[48].

Como se menciono arriba, la estructura de la apatita es muy tolerante a las sustituciones iónicas, tanto catiónicas como aniónicas por lo que es posible sustituir iones calcio Ca^{2+} por cationes monovalentes o trivalentes, mientras que los grupos fosfato $[PO_4]^{3-}$ por un grupo tetravalente *v.gr.* silicato $[SiO_4]^{4-}$o germanato $[GeO_4]^{4-}$. De entre este tipo de compuestos se encuentran los silicatos de tierras raras REE con estructura tipo apatita $REE_{1-x}\square_x(SiO_4)_6O_2$ donde $\square$ denota vacancias. Estas oxiapatitas han cobrado gran auge debido a la alta conductividad iónica que presentan estos óxidos a temperaturas relativamente bajas (< 600°C) y que representan potenciales aplicaciones como electrolitos en celdas de combustible; por ejemplo, la familia de oxiapatitas de tierras raras reportadas por Higuchi *et al*.,[49] *i.e*., $Ln_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ con Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy; y la doble REE hidroxiapatita

---

[44] Elliot, J.C.&Young, R.A. (1968) *Bull. Soc. Chim. France*. (**no. special**), 1763. Citado en: Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.

[45] Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) Induced ferroelectricity in chloroapatite. *Z. Kristallogr*. **206**, 15-24.

[46] Leventouri, Th. (2006) Synthetic and biological hidroxiapatites: crystal structure questions. *Biomaterials*. **27**, 3339-3342.

[47] LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E., Shirra, W.P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409-1411.

[48] Huang, R.Y., Miller, L.M., Carlson, C.S., Chance, M.R. (2003) In situ chemistry of osteoporosis revealed by synchrotron infrared microscopy. *Bone*. **33**, 514-521.

[49] Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Nikkawa, S., Kodaira, K. (2004) Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics*. **174**, 73-80.

$Gd_{4.33}Ho_{4.33}(SiO_4)_6(OH)_2$ reportada por Wang, *et al.*[50]. Este tipo de compuestos cristalizan en el sistema hexagonal y grupo espacial $P6_3/m$ (No.176). Para el caso de la estructura de la Figura 1-5, los átomos tipo REE (1) en las posiciones de Wyckoff 4*f* están conectados a nueve oxígenos de los $[SiO_4]^{4-}$; mientras que los átomos tipo REE (2) en las posiciones 6*h* están unidos a siete átomos de oxígeno, estas posiciones se pueden asignar indistintamente al gadolinio o al holmio dado que estos presentan propiedades químicas muy parecidas *i.e*. radio iónico, valencia.

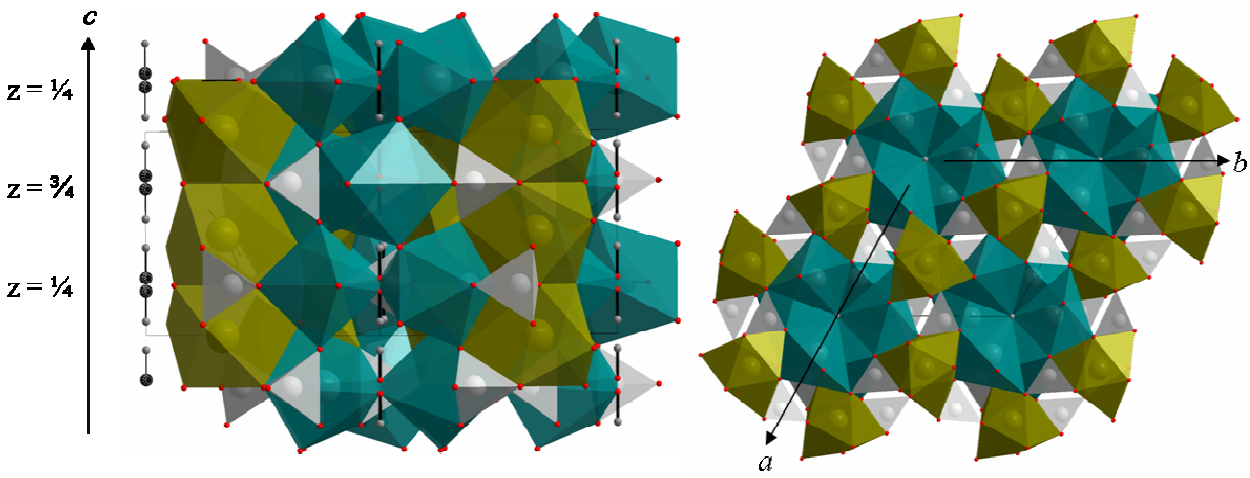


Figura 1-5. Estructura cristalina de la oxiapatita de lantano y holmio $Gd_{4.33}Ho_{4.33}$ $(SiO_4)_6O_2$. En la estructura de la izquierda se aprecia la distribución de los OH- como en la hidroxiapatita; la estructura de la derecha la representación vista a través del plano (110).

Cabe señalar que estas estructuras cristalinas suelen presentar vacancias catiónicas y/o iones oxígeno localizados en las posiciones de Wyckoff 2*a*, lo que las hace potenciales conductores iónicos. Por ejemplo, la hidroxiapatita de holmio-gadolinio $Gd_{4.33}Ho_{4.33}(SiO_4)_6(OH)_2$ que presenta una alta proporción de vacancias catiónicas[51]; o la oxiapatita de lantano $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ [52] en cuya estructura hay oxígenos intersticiales que mantienen la electroneutralidad y benefician la conductividad iónica.

La cercana posición de estas vacancias catiónicas o iones oxígeno a la dirección [001] en el eje ***c***, requiere una distorsión de los oxígenos que se encuentran en las posiciones 2*a* debido a la cercanía de densidades electrónicas lo que implica una reducción en la simetría del grupo espacial $P6_3/m$ (No.176) al $P6_3$ (No.173) dando a los oxígenos mayor grado de libertad al transformarse la posición 0,0, ¼ en 0,0,*x*.

Cambios estructurales tanto en la oxiapatita como en la hidroxiapatita debidos a la presencia de defectos puntuales pueden describirse a través de las relaciones grupo-subgrupo. Siendo de gran interés

[50] Wang, C., Liu, X., Fleet, M.E., Feng, S., Xu, R. (2006) High-pressure synthesis and single-crystal structure refinement of gadolinium holmium hydroxyapatite $Gd_{4.33}Ho_{4.33}(SiO_4)_6(OH)_2$. *J.Solid. State. Chem*. **179**, 2245-2250.

[51] *Ibidem.*

[52] Tao, S., Irving, J. T. S. (2001) Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Mater. Res. Bull*. **36**, 1245-1258.

el estudio de estas transformaciones, ya que estudios detallados en este tipo de compuestos han mostrado que la no estequiometría del catión y la ocupación parcial de sus sitios, tiene un gran efecto en la conductividad. Por lo tanto, el conocimiento del transporte de las propiedades iónicas de los compuestos tipo apatita es importante para entender sus propiedades físicas y químicas.

En la Figura 1-6, se presenta la gráfica de los subgrupos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $P6_3/mcm$ (No.193) que corresponde al aristotipo de esta familia de estructuras.

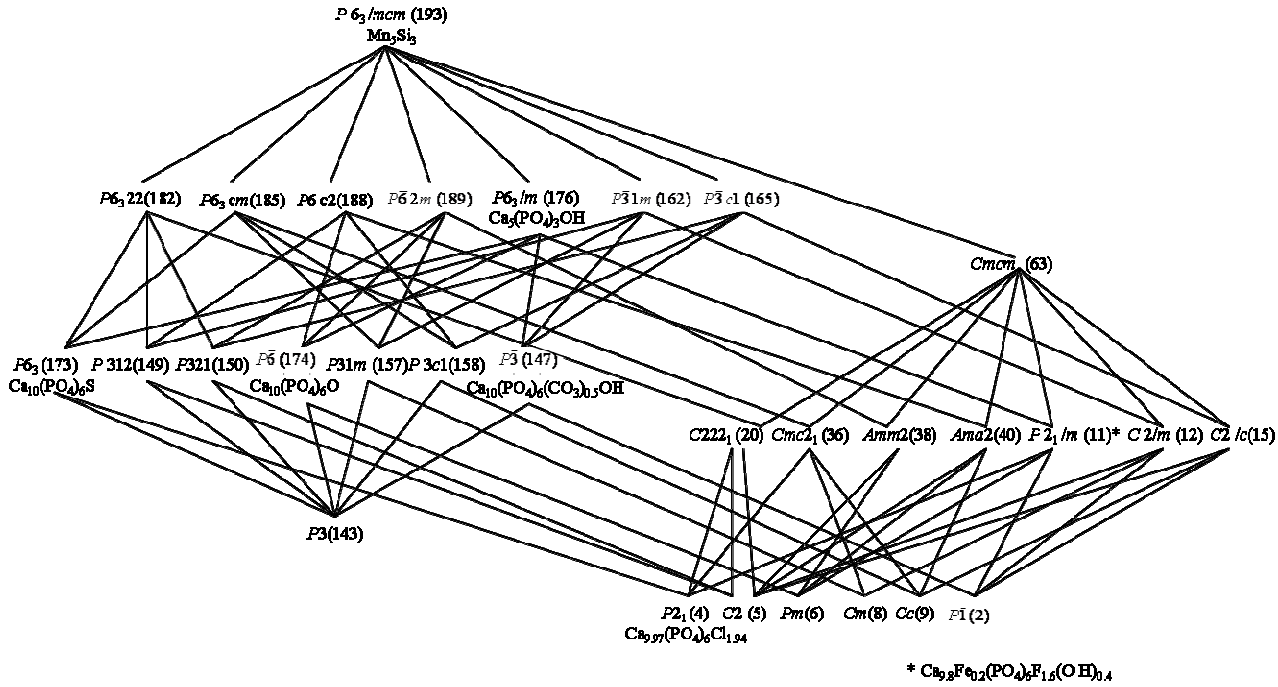


Figura 1-6. Relaciones estructurales tipo *translationengleiche* para los subgrupos del aristotipo $P6_3/mcm$. Para algunos de los grupos espaciales presentes en la serie de los compuestos tipo apatita se presentan las estructuras características *v.gr.* hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ (No.176) o cloroapatita $Ca_{9.97}(PO_4)Cl_{1.94}$.

Aunque el aristotipo no corresponde a un compuesto tipo apatita sino a una aleación metálica a través de las relaciones estructurales, se puede partir de este arreglo estructural que llevan de este grupo espacial con alta simetría hacia los compuestos con los máximos subgrupos correspondientes, tal como se tratara en la parte de resultados de la serie de las apatitas en esta tesis.

1.3.2.1.2 Neso u Ortofosfatos Tipo Fosfatos de Tierras Raras

Uno de los ortocompuestos característicos en la clasificación estructural de los silicatos es el circón $ZrSiO_4$ que cristaliza en la simetría tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$ (No.141). Este mineral, contiene grandes concentraciones de uranio y torio ~5000 ppm en la naturaleza por efecto de la

sustitución catiónica del Zr por U y Th. El circón es una fase usada comúnmente en geocronología[53, 54] y en el tratamiento de desechos de armas nucleares[55]. La estructura cristalina del circón se conforma de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y dodecaedros triangulares $[ZrO_8]^{12-}$ dispuestos en un arreglo tal que los planos de los dodecaedros triangulares perpendiculares al eje ***b***, se encuentran interconectados por los tetraedros de silicio a través de sus aristas y vértices.

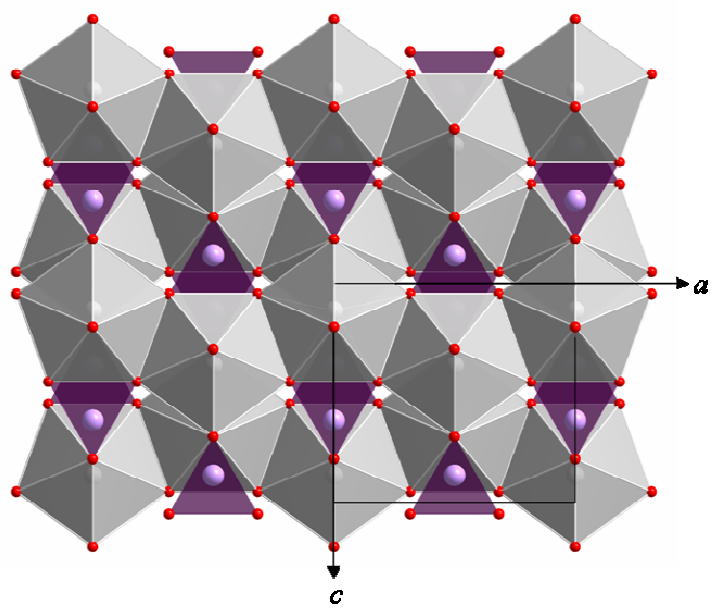


Figura 1-7. Vista de la estructura cristalina del circón ($ZrSiO_4$) a través del plano (101) en la que los tetraedros aislados de silicio en color morado se interconectan a través de sus oxígenos a los dodecaedros triangulares de circonio.

Algunos compuestos con fósforo isoestructurales con la estructura cristalina del circón ($I4_1/amd$, No.141), son los ortofosfatos de tierras raras YPO_4 y $CePO_4$; aunque el ortofosfato de cerio frecuentemente cristaliza en la simetría monoclínica con grupo espacial $P2_1/n$ (No.14) conocida como monacita. La estructura cristalina del ortofosfato de itrio tipo circón o xenotima, está conformada por tetraedros $[PO_4]^{3-}$ análogos a los ortosilicatos, y prismas trigonales triapuntados $[YO_9]^{15-}$, con longitudes de enlace promedio de 1.50 Å para P-O y entre 2.27 - 2.56 Å para Y-O [56] y parámetros de celda a = 6.878 Å y c = 6.036 Å.

[53] La geocronología se basa en la desintegración radiactiva natural del U y del Th. La cadena de desintegraciones de ambos elementos genera partículas alfa (núcleos de ^4He) que permiten datar rocas desde pocos miles de años hasta millones de años.

[54] Barton, E.S., Altermann, W., Williams, I.S., Smith, C.B. (1994) U-Pd zircon age for a tuff in the Campbell group, griqualand west sequence, South Africa: implications for early proterozoic rock accumulations rates. *Geology* **22**, 343-346.

[55] Erwing, R.C., Lutze, W., Weber, W.J. (1995) Zircon: A host-phase for the disposal of weapons plutonium. *J. Mater. Res.* **10**, 243-246.

[56] Kristanovic, I. (1965) Redetermination of oxygen parameters in xenotime, YPO_4. *Z. Krist.* **121**, 315-316.

Cabe mencionar que no hay una unificación sobre la coordinación del metal trivalente, ya que algunos autores señalan un número de coordinación ocho $[YO_8]^{13-}$ para el metal trivalente en la estructura de la xenotima mientras que otros señalan una coordinación nueve. Este tipo estructural también incorpora tierras raras como Tb, Dy, Er, Tm, Yb y Lu, o es dopado con alguna de estas tierras raras a fin de que presente propiedades ópticas como el YPO_4 dopado con disprosio, en cuyo arreglo estructural el Dy^{3+} está coordinado a ocho átomos de oxígeno[57]. La estructura cristalina de la monacita de cerio $CePO_4$, como se mencionó anteriormente, cristaliza tanto en la simetría tetragonal como monoclínica. Sin embargo también hay reportes de ésta con simetría hexagonal ($P3_121$, No.152) tal como en la serie MPO_4 con M = Ce, La, Nd, Al, Fe y Bi, la que se convierte rápidamente a la fase monoclínica a altas temperaturas[58]. En la simetría monoclínica se encuentra la serie $REEPO_4$ con REE desde lantano, hasta gadolinio con parámetros de celda de *a* de 6.621-6.669 Å, *b* de 6.823-6.868 Å y *c* de 6.310-6.351 Å, en cuyo arreglo estructural dos dodecaedros trigonales $[REE_8]^{13-}$ unidos a través de sus aristas se interconectan con otros a través del enlace de un tetraedro de fósforo $[PO_4]^{3-}$ con uno de los oxígenos compartidos en los vértices de los dodecaedros trigonales. Ver Figura 1-8.

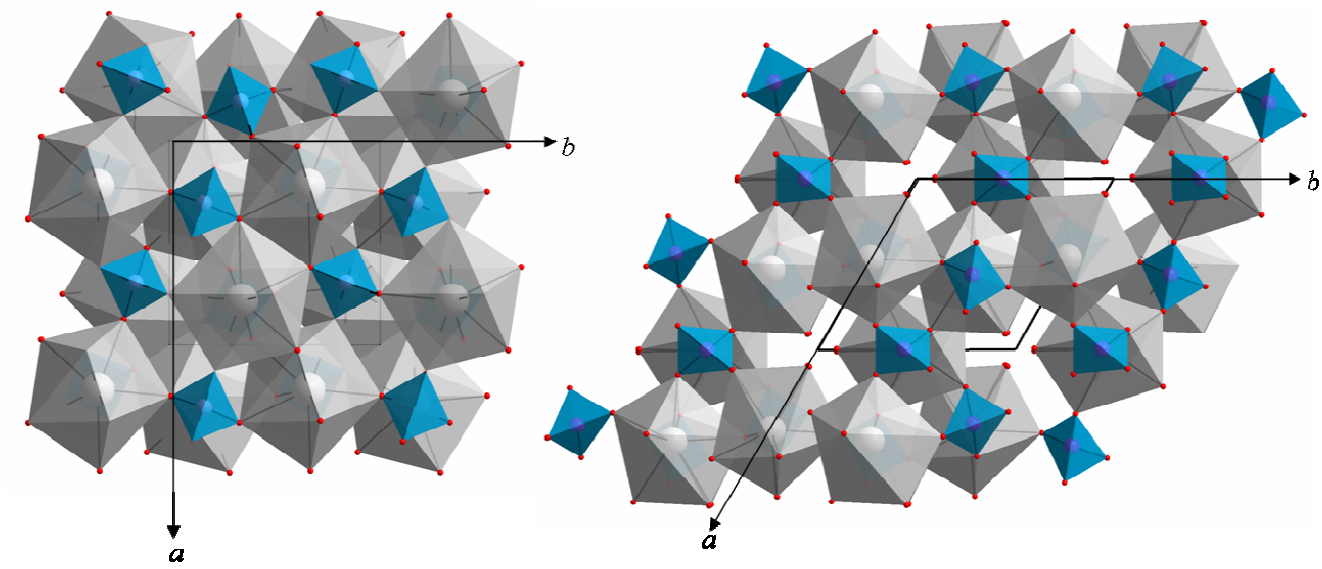


Figura 1-8. Vista estructural de la monacita monoclínica ($P2_1/n$, No.14) (izquierda), y hexagonal ($P3_121$, No.152) (derecha) a través del plano [001].

A diferencia de la monacita monoclínica, la estructura de la monacita hexagonal isoestructural al tectosilicato α-cuarzo, presenta un arreglo estructural en el que los átomos metálicos tal como el cerio se coordinan a ocho átomos de oxígeno $[CeO_8]^{13-}$, formando dodecaedros triangulares aislados que se unen a través de sus vértices con los $[PO_4]^{3-}$, generando así canales donde se pueden alojar iones de gran tamaño así como moléculas de agua en dirección paralela al eje ***c***, por lo que se han considerado

[57] Cavalli, E., Bettinelli, M., Belletti, A., Speghini, A. (2002) Optical spectra of yttrium phosphate and yttrium vanadate single crystals actived with Dy^{3+}. *J. Alloys Compd*. **341**, 107-110.

[58] Mooney, R.C.L. (1950) X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. *Acta. Cryst*. **3**, 337- 340.

como contenedores para desechos radioactivos[59,60] y como una fase usada comúnmente en geocronología[61] dado que la monacita natural contiene más de un 10 %Wt de U y Th. Aunque éstos presentan también otras importantes propiedades físicas y químicas con aplicaciones tecnológicas como el fosfato de hierro $FePO_4$ *v.gr*. cátodo en materiales para baterías recargables de litio; materiales para conversión de energía fósil y sensores; catálisis heterogénea (deshidrogenación oxidativa de etano a etileno[62], formación de nitrilo a formamida[63]); y dada la naturaleza del hierro, también se observan ciertas propiedades magnéticas[64].

Por lo tanto, considerando la estrecha relación entre el arreglo estructural y las propiedades físicas de los ortofosfatos con metales trivalentes, el estudio de las transformaciones estructurales por medio de las relaciones grupo-subgrupo permite predecir y explicar las distintas fases presentes debido a defectos puntuales *v.gr*. impurezas intersticiales o sustitucionales, ya que como se ha reportado los ortofosfatos de tierras raras cambian su estructura con el incremento del radio iónico de la tierra rara. Estos aspectos son de fundamental trascendencia al estudiar la movilidad de un ión o vacancia o defecto en la estructura cristalina, ya que nos permite predecir posibles fases secundarias.

En la Figura 1-9, se presenta la gráfica de los subgrupos máximos tipo t*ranslationengleiche* del aristotipo $Fd\bar{3}m$ (No.227); en los ortofosfatos esta simetría está presente en el $AlPO_4$ isoestructural[65] con la β-cristobalita SiO_2, cuyo subgrupo máximo $I4_1/amd$ (No.141) es característico de la xenotima tetragonal.

[59] Corbridge, D.E.C. (1974) *The structural chemistry of phosphorus*. Elsevier, Amsterdam.

[60] Boatner, L.A., Bell, G.W., Abraham, M.M., Finch, C.B., Floran, R.J., Huray, P.G., Rappaz, M. (1980) *The management of alpha-contaminated wastes*. International atomic energy agency, IAEA-SM-264/73. Vienne, Austria.

[61] Heaman, L. & Parrish, R.R. (1991) *MAC Short course on radiogenic isotope systems*. Mineralogical Association of Canada, Toronto. Vol. 19. pp. 59-102.

[62] Miller, J.E., Gonzales, M.M., Evans, L., Sault, A.G., Zhang, C., Rao, R., Whitwell, G., Maiti, A., King-Smith, D. (2002) Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts. *Appl. Catal*. A**231**, 281-292.

[63] Romero, B., Bruque, S., Aranda, M.A.G., Iglesias, J.E. (1994) Synthesis, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates. *Inorg. Chem*. **33**, 1869-1874.

[64] Long, G.J., Cheetham, A.K., Battle, P.D. (1983) Study of the iron-phosphorus-oxygen system by Mössbauer effect, neutron diffraction, magnetic susceptibility, and analytical electron microscopy: some pitfalls and solutions in the analysis of a complex mixture. *Inorg. Chem*. **22**, 3012-3016.

[65] Byrappa, K. & Srikantaswamy, S. (1990) Recent progress in the growth and characterization of aluminium orthophosphate crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **21**, 199-254.

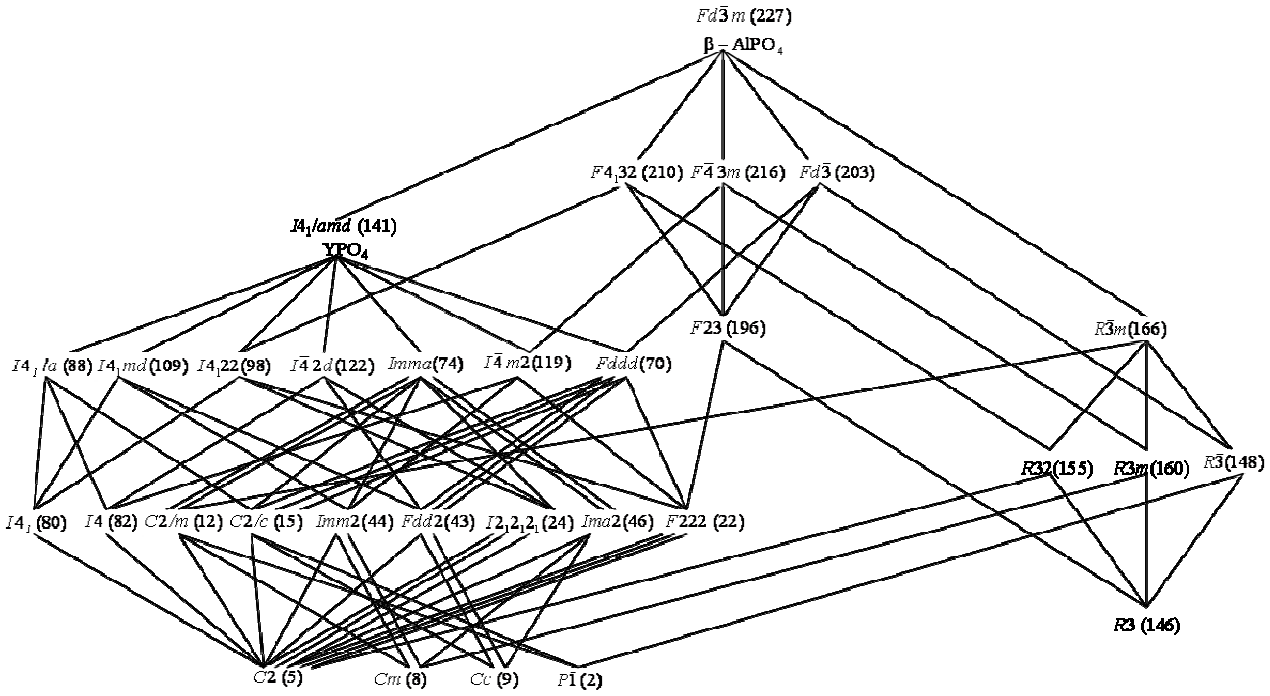


Figura 1-9. Gráfica de los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, dentro del que se encuentra el grupo espacial de la xenotima.

La relación estructural entre los subgrupos máximos de la xenotima y monacita tetragonal con la monacita monoclínica $P2_1/n$ (No.14) que trataremos en la parte de resultados, se puede establecer por medio de las relaciones tipo *klassengleiche* de los grupos espaciales con clase cristalina 2/*m*, Figura 1-10.

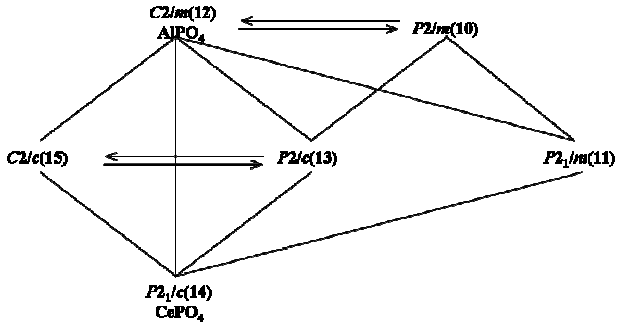


Figura 1-10. Gráfica de los subgrupos *Klassengleiche* de los grupos con clase cristalina 2/*m*.

Hay pocos estudios sobre las relaciones estructurales entre ortofosfatos tal como el de Meldrum *et al*.[66] en el que se relaciona la estructura de la monacita monoclínica y el circón. Sin embargo, dado que el ortofosfato tiende a presentar diferentes grados de condensación, la presencia de fosfatos condensados como los pirofosfatos es también tema de análisis ya que estas fases orto, y piro, coexisten durante la síntesis.

[66] Meldrum, A., Boatner, L.A., Erwing, R.C. (1997) Displacive radiation in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Phys. Rev*. B**56**, 13805-13813.

1.3.2.2 Cristaloquímica de Sorocompuestos: Pirofosfatos

Los fosfatos tienden a presentar diferentes grados de condensación, generando una infinidad de arreglos estructurales con otros metales tal como los sorofosfatos $[P_2O_7]^{4-}$, los que en la clasificación estructural de los fosfatos se nombran propiamente pirofosfatos. Dos tipos estructurales caracterizan a los pirofosfatos tipo $M_2P_2O_7$: tipo tortveitita $Sc_2Si_2O_7$ (*C*2/*m*, No.12) y tipo dicromato α-$Ca_2P_2O_7$ (*P*2$_1$/*n*, No.14). El tipo estructural en éstos está estrechamente relacionado con el radio iónico del metal M, así de acuerdo al análisis realizado por Mullica *et al*.[67] y Liao *et al*.,[68] los metales con un radio iónico menor a 0.97 Å cristalizan en la simetría de la thortveitita con un enlace Si-O(1)-Si lineal; mientras que para radios iónicos mayores a éste sus estructuras cristalizan en tipo dicromato con un ángulo de enlace P-O(1)-P de aproximadamente 130°. En la estructura de los pirofosfatos, estos metales se encuentran interconectados por el ión pirofosfato $[P_2O_7]^{4-}$, el que su ángulo de enlace P-O(1)-P y orientación determina la simetría de la estructura. Ejemplo de ello es el pirofosfato de manganeso (II) $Mn_2P_2O_7$ (*C*2/*m*, No.12) en el que a pesar de presentar el grupo espacial de la thortveitita y el radio iónico del metal es menor a 0.97 Å (radio iónico de Mn^{2+} = 0.67 Å), su arreglo estructural no corresponde del todo al tipo thortveitita, debido a que el ángulo del enlace P-O(1)-P no es lineal 165.9 (1)°, y el enlace del oxígeno está distorsionado en dirección del eje ***b***. En este caso, al presentar un alto parámetro de temperatura que se ajusta a un modelo de factor de temperatura anisotrópico (split-atom model)[69] se le considera una estructura tipo thortveititoide, Figura 1-11.

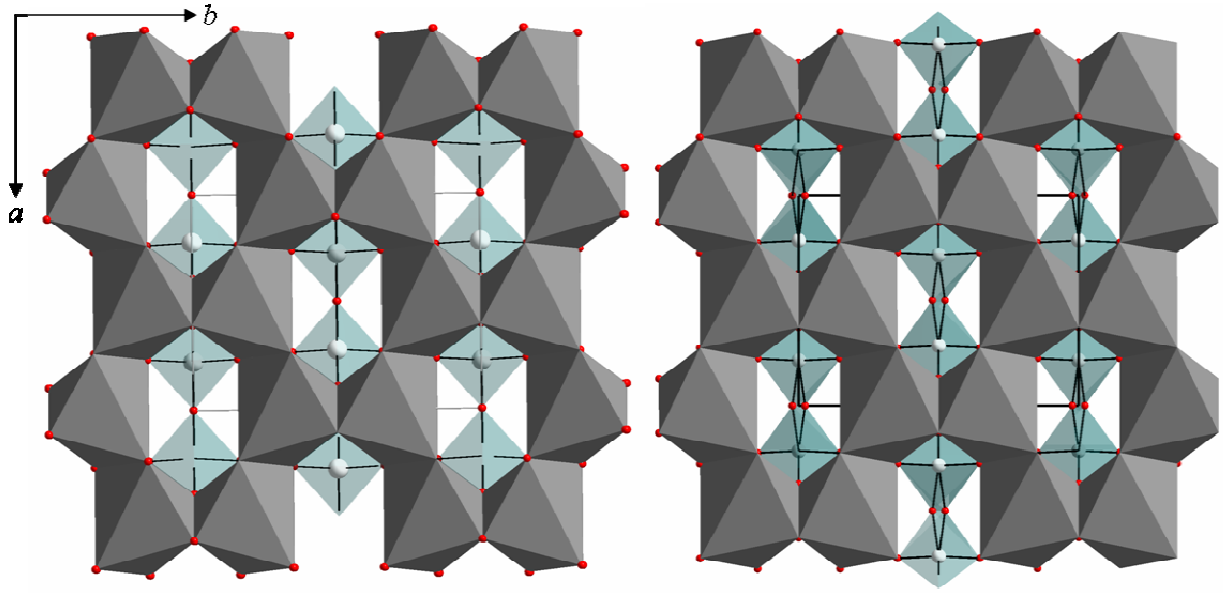


Figura 1-11. Estructura cristalina de la thortveitita (izquierda) y del pirofosfato de manganeso (II), ambas descritas con el grupo espacial *C*2/*m*, pero la segunda con una distorsión del enlace M-O-M.

[67] Mullica, D.F., Perkins, H.O., Grossie, A. (1986) Structure of dichromate-type lead pyrophosphate, $Pb_2P_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **62**, 371-376.

[68] Liao, J.H., Leroux, F., Payen, C., Guyomard, D., Piffard, Y. (1996) Synthesis, structures, magnetic properties, and phase transition of manganese (II) divanadate: Mn2V2O7. *J. Solid State Chem*. **121**, 214-224.

[69] Stefanidis, T. & Nord, A.G. (1984) Structural studies of thortveitite-like dimanganese diphosphate, $Mn_2P_2O_7$. *Acta Cryst*. C**40**, 1995-1999.

Algunos miembros representativos de cada uno de los tipos estructurales mencionados anteriormente son; para los tipo thortveitita: β-$Cu_2P_2O_7$, $Mg_2P_2O_7$, $Ni_2P_2O_7$ y el $Zn_2P_2O_7$ de interés tecnológico debido a que se usa como pigmento anticorrosivo en pinturas[70]; mientras que los compuestos representativos para los tipo dicromato son el α-$Ca_2P_2O_7$, $Fe_2P_2O_7$, $In_2P_2O_7$, y el $Pb_2P_2O_7$. En general las estructuras tipo thortveitita o thortveititoide son estructuras laminares, las que se conforman de átomos metálicos divalentes coordinados a seis átomos de oxígeno $[MO_6]^{4+}$ conectados entre sí a través de tres de sus aristas generando capas de octaedros en el plano *ab*, las que a su vez se interconectan a lo largo del eje *c* por medio de diortogrupos aislados $[P_2O_7]^{4-}$ a través de sus vértices. Los diortogrupos se unen con la capa de los octaedros, en tal forma que uno de los tetraedros del ión pirofosfato esta unido a tres átomos de oxígeno de la capa superior, mientras que el otro tetraedro comparte solo un oxigeno con la capa de octaedros el plano inferior, Figura 1-12 lado derecho.

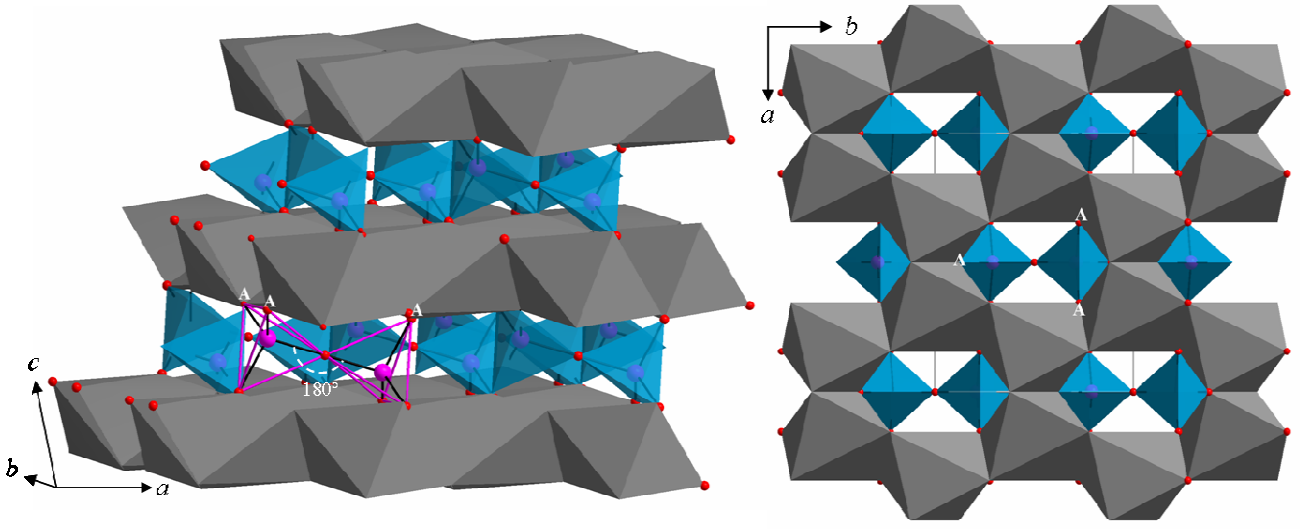


Figura 1-12. Estructura del pirofosfato de cinc tipo thortveitita $Zn_2P_2O_7$, formada por capas de octaedros de cinc $[ZnO_6]^{10-}$, unidas a través del eje *c* por los iones pirofosfato (Izquierda). Vista de la estructura a través del plano (110) en la que se observa la capa de octaedros $[ZnO_6]^{10-}$, unidos a tres átomos de oxígeno del pirofosfato en la dirección del eje ***c***, los que se indican con la letra A.

Los parámetros de red de las estructuras tipo thortveitita se encuentran en el intervalo de $a \approx 6.5$ - 6.8 Å, $b \approx 8.2$-8.11 Å, c = 4.48-6.64 Å, β = 101.1 – 108.8°, con longitudes y ángulos de enlace en el diortogrupo de P-O(puente) = 1.64 – 1.74 Å; P-O = 1.5 – 1.59 Å; P-O-P = 179.98 - 180°, de acuerdo a la serie de pirofosfatos con simetría *C*2/*m* (No.12) reportados en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para los pirofosfatos tipo dicromato MP_2O_7, el arreglo estructural es muy parecido al de la thorveitita excepto que el ángulo P-O-P del dirotogrupo es obtuso.

Variaciones a las conformaciones eclipsada (tipo dicromato) o escalonada (tipo thortveitita) en los pirofosfatos $M_2P_2O_7$, se presentan debido a la presencia de defectos puntuales *i.e.* impurezas sustitucionales. Estas modificaciones sustitucionales se han conseguido sustituyendo parcialmente el ión metálico divalente por otro con la misma carga $MM´P_2O_7$ o totalmente por una mezcla de iones

[70] Deyá, M.C., Blustein, G., Romagnoli, R., del Amo, B. (2002) The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates. *Surf. Coat. Technol*. **150**, 133-142.

metálicos monovalente y trivalente ABP_2O_7, con A igual a iones metálicos monovalentes y B a iones metálicos trivalentes. Este tipo de estructuras son de gran interés debido a sus propiedades eléctricas *v.gr*. $LiVP_2O_7$ ($P2_1$, No.4) con un potencial redox Li/Li^+ de 4.1 V, empleado como cátodo en baterías recargables de litio[71]; ópticas cuando estos contienen tierras raras *v.gr*. la serie de pirofosfatos con lantánidos (Ln) y Rb, Cs, Tl (M) tipo $MLnP_2O_7$; y magnéticas debido a su composición como el $CsFeP_2O_7$ tipo dicromato[72].

Sobre los arreglos estructurales de esté tipo de compuestos, algunos pirofosfatos correspondientes a la composición $MM´P_2O_7$ presenta un arreglo estructural tipo thortveitita *v.gr*. $(Mg,Cr)_2P_7O_7$ o dicromato *v.gr*. $SrNiP_2O_7$, $SrCuP_2O_7$. Los pirofosfatos con estequiometría ABP_2O_7 presentan comúnmente dos tipos de arreglos estructurales, el primero corresponde a estructuras tipo dicromato el cual se presenta para la mayoría de los pirofosfatos con sodio como el $NaAlP_2O_7$ ($P2_1/c$ No.14).

De la gran cantidad de compuestos tipo ABP_2O_7, Gabelita-Robert y Tarte[73] consideran la relación de los radios iónicos metal trivalente/metal alcalino [r_M/r_A] determinante en el arreglo estructural de los pirofosfatos, estableciendo tres tipos estructurales, el tipo I $KAlP_2O_7$ y el tipo II II-$NaFeP_2O_7$ a alta temperatura, ambos con simetría monoclínica en el grupo espacial $P2_1/c$ (ITA No.14) cuyos arreglos estructurales son función de la naturaleza del ión metálico monovalente. No obstante, la relación de radios iónicos [r_M/r_A], de todos los pirofosfatos tipo $AM^{III}P_2O_7$ reportados hasta hoy día, muestra que independientemente de las variaciones de radio del ión alcalino, los pirofosfatos tienden a presentar una simetría monoclínica ($P2_1/c$, No.14 o $P2_1$, No.4), con la excepción de algunos con simetría triclínica como el β-$NaLaP_2O_7$ ($P1$, No.1) u ortorrómbica como el KYP_2O_7 (*Cmcm*, No.63), el que es el aristotipo de toda una serie de pirocompuestos con estructuras abiertas. Este compuesto, así como dos pirofosfatos isoestructurales *i.e*. $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$, se obtuvieron en este trabajo.

Dado el interés que presentan este tipo de compuestos por sus potenciales aplicaciones como contenedores de iones metálicos y conductores iónicos, debido a sus estructuras laminares o con cavidades, así como a sus propiedades magnéticas y luminiscentes función de los cationes de metales de transición o tierras raras que los componen, se pretende investigar las transformaciones cristalinas que dan pie a la transformación y/o coexistencia de los ortofosfatos y pirofosfatos por medio de las relaciones cristalinas grupo subgrupo. Las relaciones estructurales tipo *translationengleiche* de los máximos subgrupos del grupo espacial $P6_3/mcm$ (No.193) permiten en primera instancia determinar una relación entre los ortofosfatos tipo monacita monoclínica y los pirofosfatos tipo III, Figura 1-13.

[71] Uebo, Y., Okada, S., Egashira, M., Yamaki, J.I. (2002) Cathode properties of pyrophosphates fro rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*. **148**, 323-328.

[72] Dvoncova, E., Lii, K.H. (1993) Synthesis, crystal structure, and magnetic susceptibilities of $CsFeP_2O_7$ and $RbFeP_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **105**, 279-286.

[73] Gabelita-Robert, M. & Tarte, P. (1982) New pyrophosphates $M^IM^{III}P_2O_7$. Solid State Chem. Proceeding of the Second European Conference. Studies in Inorganic Chemistry. **3**, 475-478.

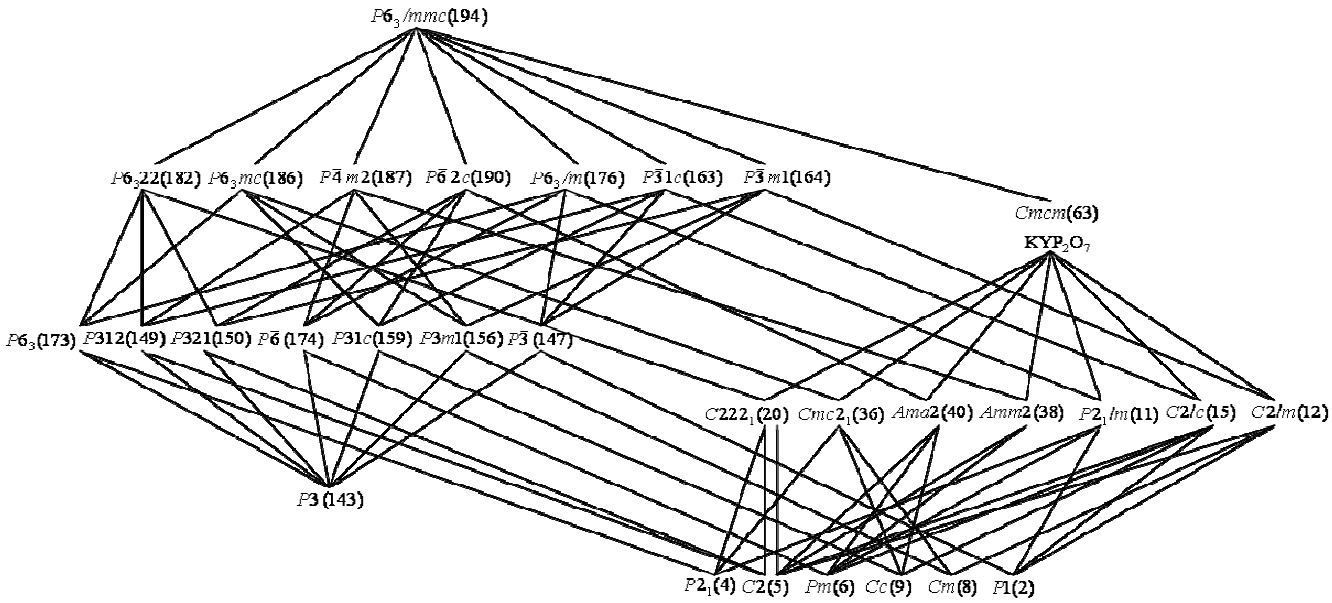


Figura 1-13. Gráfica de los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $P6_3/mcm$ dentro del que se encuentra el grupo espacial de los pirofosfatos tipo III [74].

Cabe señalar que la relación entre los pirofosfatos tipo dicromato ($P2_1/c$, No.14) y los ortofosfatos tipo monacita ($P2_1/n$, No.14) se puede establecer a través de los subgrupos máximos tipo *klaseengleiche* de $P2_1/c$. En tal transformación estructural se considera al grupo espacial del pirofosfato tipo dicromato como el aristotipo $\mathcal{G}$, ya qué éste presenta una mayor simetría con respecto al de la monacita, que corresponde en este caso al subgrupo máximo $\mathcal{H}$. Este cambio estructural implica la siguiente transformación de los vectores base sin desplazamiento del origen:

$$(2\boldsymbol{a}',\boldsymbol{b}',\boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-6}$$

Por lo tanto hay un incremento de la celda unidad a lo largo del eje ***a***, así como una reducción de la simetría por lo que se generarán nuevas posiciones atómicas como lo detallaremos más adelante en la sección de análisis de resultados correspondiente a estos compuestos.

1.3.2.3 Cristaloquímica de Tectocompuestos: GeO_2 Tipo **α**-Cuarzo

El estudio de los tectosilicatos es de gran interés debido a las propiedades físicas que éstos presentan, por ejemplo la piezoelectricidad del cuarzo[75], uno de los cuatro polimorfos del grupo de la sílice a presión ambiente.

[74] International Tables for Crystallography, Vol A1: Symmetry relations between space groups. (Editores: Wondratschek, H. & Müller, U). Kluwer, Dordrecht. 2004. p.410.

De acuerdo al diagrama de fases binario (temperatura-presión) de la sílice Figura 1-14, este tectosilicato presenta dos estructuras cristalinas, una a baja temperatura α-cuarzo con simetría trigonal ($P3_221$, No.154) y una a alta temperatura β-cuarzo con simetría hexagonal ($P6_222$, No.180). Esta ultima estructura se transforma a la fase tridimita con simetría hexagonal ($P6_3/mmc$, No.194), posteriormente a cristobalita con simetría cúbica ($Fd\bar{3}m$, No.227), y finalmente a vidrio (fase amorfa).

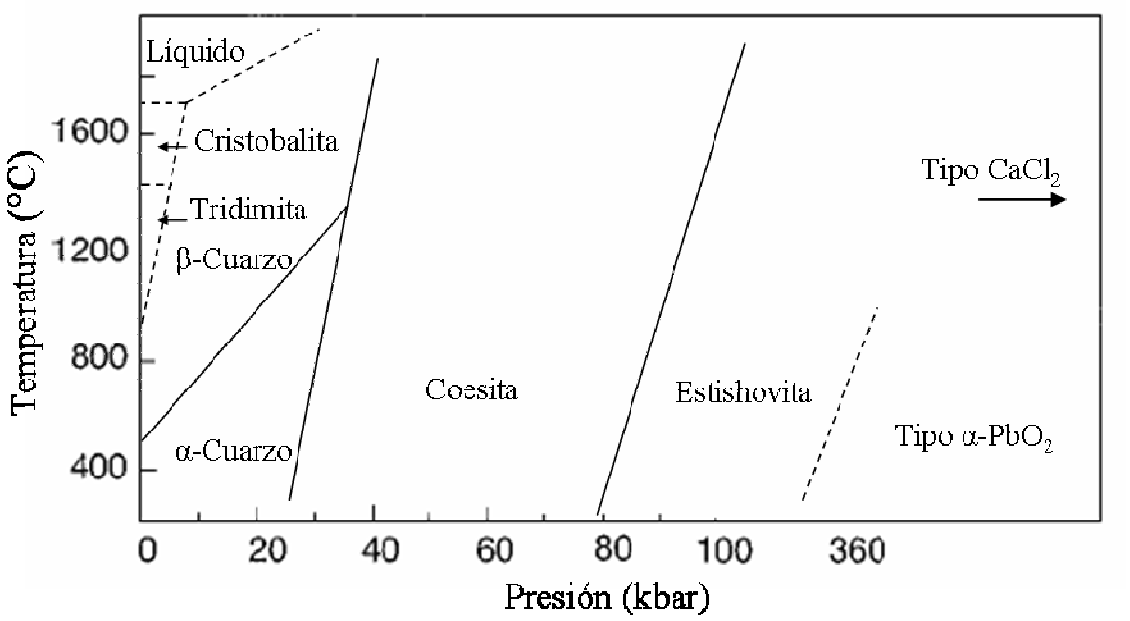


Figura 1-14. Diagrama de fases binario presión *versus* temperatura de la sílice SiO_2, tomado de Dmitriev[76].

El α-cuarzo, también presenta otros cambios estructurales a altas presiones: coesita, estishovita, tipo α-PbO_2 y $CaCl_2$, entre otras tantas fases obtenidas experimentalmente[77] y planteadas teóricamente[78], en cuyos resultados aún no hay una evidencia clara sobre las fronteras de fases, y la asignación de distintos grupos espaciales a una misma transformación. El estudio de estas transiciones de fase presentes en sistemas con iones similares al silicio a temperatura ambiente, es de gran interés geológico ya que éstas permiten estudiar algunas de las transformaciones de fase del mayor componente del manto terrestre, la sílice. De esta forma el conocimiento sobre la naturaleza y mecanismos en que se dan estas transiciones, es crucial para entender las propiedades físicas y sismológicas del manto terrestre.

[75] Mason, W.P. (1950) *Piezo-electricity of crystals*. Van Nostrand, New York.

[76] Dmitriev, V.P. *et al*. (1998) *Op. cit*.

[77] Andrault, D., Fiquet, G., Guyot, F., Hanfland, M. (1998) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*. **282**, 720-724.

[78] Karki, B.B., Warren, M.C., Stixrude, L., Ackland, G.J., Crain, J. (1997) Ab initio studies of high-pressure structural transformations in silica. *Phys. Rev*. **B**55, 3465-3471.

El óxido de germanio es uno de los óxidos que a temperatura ambiente presenta algunas de las fases presentes a altas presiones en el SiO_2. La razón de ello estriba en la semejanza en sus propiedades químicas; su distribución electrónica la que permite que el ión Ge^{4+} pueda formar un poliedro de coordinación cuatro $[GeO_4]^{4-}$ o seis $[GeO_6]^{8-}$ análogos a los que conforman la estructura del α-cuarzo y estishovita respectivamente, en los óxidos de silicio. En general las fases presentes para la sílice a altas presiones existen a presión ambiente para el óxido de germanio, tal como la fase tipo α-cuarzo ($P3_221$, No.154) y la tipo estishovita ($P4_2/mnm$, No.136) ésta ultima más estable que la tipo α-cuarzo a temperatura ambiente. Ver figura 1-15.

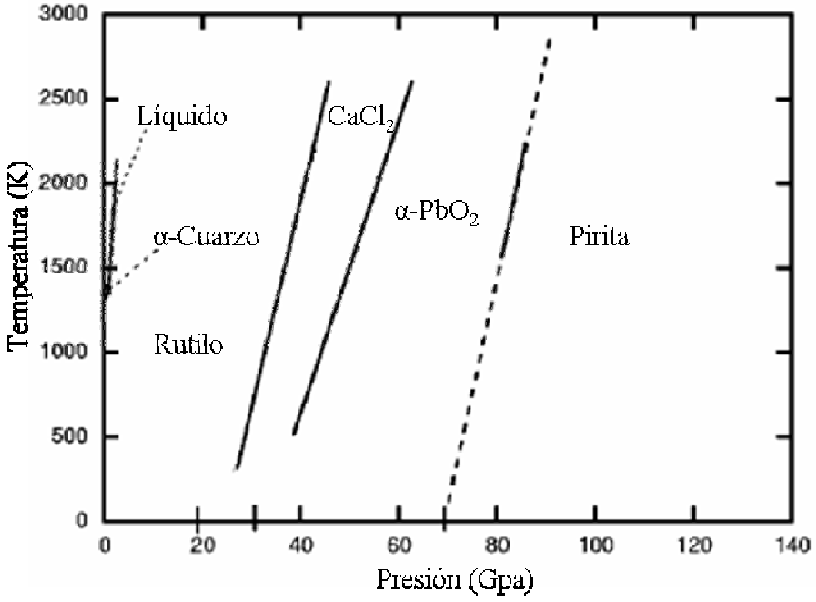


Figura 1-15. Diagrama de fase presión *versus* temperatura del óxido de germanio, en el que se observa que la fase estable a baja temperatura es la fase tipo rutilo ($P4_2/mnm$, No.136); sin embargo es posible tener una fase metaestable a temperatura ambiente tipo α-cuarzo. Diagrama toma tomado de Ono *et al.*[79].

Del diagrama de fases anterior, se aprecia que ninguna de las fases a alta temperatura de los silicatos tal como la coesita con enlaces Si-O(1)-Si lineales, parece que existe en el óxido de germanio, esto se debe a que los tetraedros $[GeO_4]^{4-}$ están más distorsionados respecto a los $[SiO_4]^{4-}$ a altas presiones, al presentar el oxígeno puente Ge-O(1)-Ge un incremento en su factor de temperatura de aproximadamente en un 30% con respecto al del Si-O(1)-O de acuerdo a lo reportado por Byrappa & Srikantaswamy[80].

Sobre la estructura del óxido de germanio tipo α-GeO_2, se ha reportado que es una fase estable a altas temperaturas cuyas distancias de enlace Ge-O ≈ 1.737 Å y 1.741 Å y ángulo de enlace Ge-O-Ge =

[79] Ono, S., Tsuchiya, T., Hirose, K. (2003) Phase transition between $CaCl_2$-type and α-PbO_2–type structures of germanium dioxide. *Phys. Rev.* B**68**, 1341081-1341087.

[80] Byrappa, K. & Srikantaswamy, S. (1990) Recent progress in the growth and characterization of aluminium orthophosphate crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **21**, 199-254.

130.1° están ligeramente distorsionados[81] con respecto a los del α-cuarzo. No obstante que la fase tipo α-cuarzo en el GeO_2 presenta un mayor grado de compactación efecto de una menor distancia de enlaces Metal-O como una menor distorsión del ángulo Metal-O-Metal, presenta modificaciones estructurales muy parecidas al SiO_2, tal como en la transformación de la fase tipo α-Cuarzo a estishovita. Esta transformación de fase del GeO_2 tipo α-cuarzo a tipo estishovita se lleva a cabo alrededor de los 1000 °C [82], presentando una estructura similar a la de la estishovita conformada de octaedros de germanio $[GeO_6]^{8-}$, en los que el ión metálico se coordina a seis átomos de oxígeno formando cadenas que comparten aristas en la dirección [001]. Con enlaces axiales Ge-O = 1.907 Å en dirección [110] más grandes que los otros cuatro enlaces ecuatoriales Ge-O = 1.873 Å en dirección $[1\bar{1}0]$ [83,84]. Ver Figura 1-16.

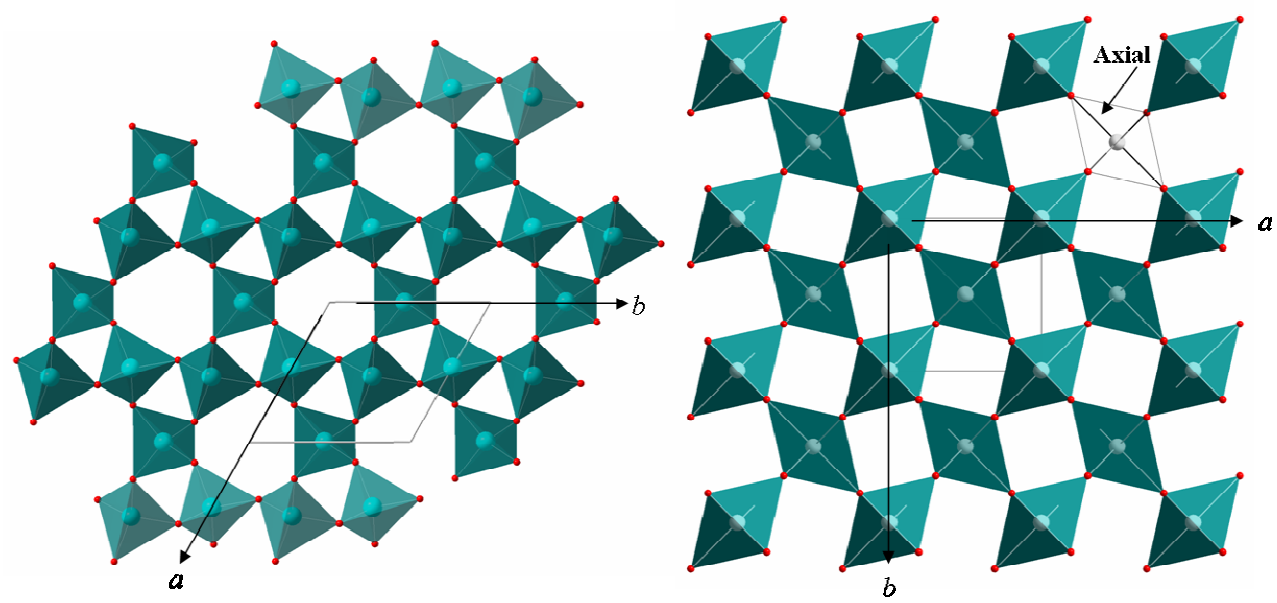


Figura 1-16. Izq. Estructura cristalina del óxido de germanio tipo α-cuarzo ($P3_221$, No. 154) y Der. Tipo estishovita ($P4_2/mnm$, No. 136) vistas a través del plano (110).

De acuerdo a Bolzan *et al.*[85] la distorsión que presenta el octaedro $[GeO_6]^{8-}$, corresponde a una distribución de dos enlaces Metal-O largos (2L) y cuatro enlaces Metal-O cortos (4S), que presenta la mayoría de los compuestos con estructuras tipo rutilo o estishovita *v.gr.* estishovita Metal-O_L 1.799 Å y

[81] Smith, G.S. & Issacs, P.B. (1964) The crystal structure of quartz-like GeO_2. *Acta. Cryst.* **17**, 842-846.

[82] Yamanaka, T., Sugiyama, K. & Ogata, K. (1992) Kinetic study of the GeO_2 transition under high pressures using Synchrotron X-radiation. *J. Appl. Phys.* **25**, 11-15.

[83] Baur, W.H. & Khan, A.A. (1971) Rutile-type compounds. IV. SiO_2, GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Cryst.* B**7**, 2133-2139.

[84] Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J., Howard, C.J. (1997) Structural studies of rutile-type metal dioxides *Acta Cryst.* B**53**, 373-380.

[85] Bolzan, A.A., *et al*. (1997) *Op.cit.*

Metal-O_S 1.750 Å [86]. Esta distorsión se debe a distorsiones de la base del octaedro, ya que las distancias de enlace en ésta son mucho más cortas que las paralelas a la dirección [110].

Sin embargo, cabe señalar que la transformación de fase de la estructura tipo α-Cuarzo a tipo estishovita en el óxido de germanio no se lleva a cabo solo por un incremento en la temperatura esta transformación requiere de un catalizador como lo señala Sarver[87] y Laubengayer[88] o la presencia de defectos puntuales que den pie a la transformación tal como en la transformación de la anatasa ($I4_1/amd$, No.141) a rutilo ($P4_2/mnm$, No.136) por la adición de aditivos como CuO, Fe_2O_3, MnO_2, LiF y Li_2CO_3 que promueven la transformación de fase incrementando la concentración de defectos en el TiO_2, lo que facilita la ruptura de enlaces y la difusión necesaria para el rearreglo cristalino; ejemplo de ello es el TiO_2 dopado con Fe^{3+} , $FeTiO_4$ reportado por Mackenzie[89].

Para entender estas distorsiones estructurales por efecto de defectos puntuales que dan lugar a las transformaciones de fase de las estructuras tipo α-cuarzo a tipo estishovita o rutilo, en este trabajo se pretende inducir el cambio de fase y dopado del óxido de germanio tipo α-cuarzo a tipo estishovita empleando pentóxido de vanadio V_2O_5, considerando la descripción de éste posible cambio de fase a través de las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo tipo *translationengleiche* de los grupos espaciales $P6_222$ y $P4_2/mnm$ del GeO_2 tipo α-Cuarzo y estishovita respectivamente, Figura 1-17 y Figura1-18.

[86] Yamanaka, T. (2005) Structural changes induced by lattice - electron interations: SiO_2 stishovite and $FeTiO_3$ ilmenite. *J. Synchrotron Rad*. **12**, 566-576. ICSD No. 153487.

[87] Sarver, J.F. & Hummel, F.A. (1961) The preparation of fluorescent germania. *J. Electrochem. Soc*. **108**, 195-196.

[88] Laubengayer, A.W. & Morton, D.S. (1932) Germanium. XXXIX. The polymorphism of germanium dioxide. *J. Amer. Chem. Soc*. **54**, 2303-2320. Citado en: Kotera, Y., Yonemura, M. (1963).

[89] Mackenzie, J.D. (1975) The calcinations of titania. V. Kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation in the presence of additives. *Trans J Brit Ceram Soc*. **74**, 77-84.

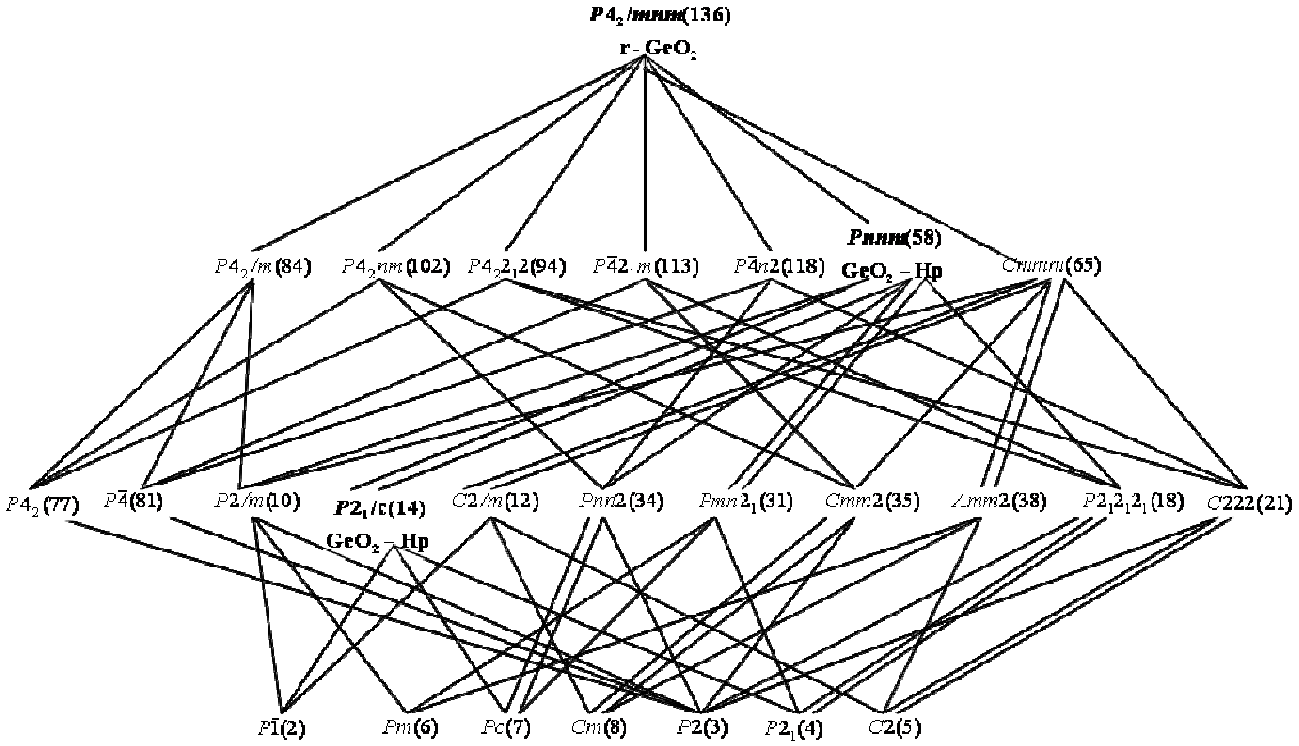


Figura 1-17. Gráficas de las relaciones grupo-subgrupo para los sistemas cristalinos correspondientes a los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $P4_2/mnm$, cuyo aristotipo corresponde al grupo espacial del óxido de germanio tipo estishovita.

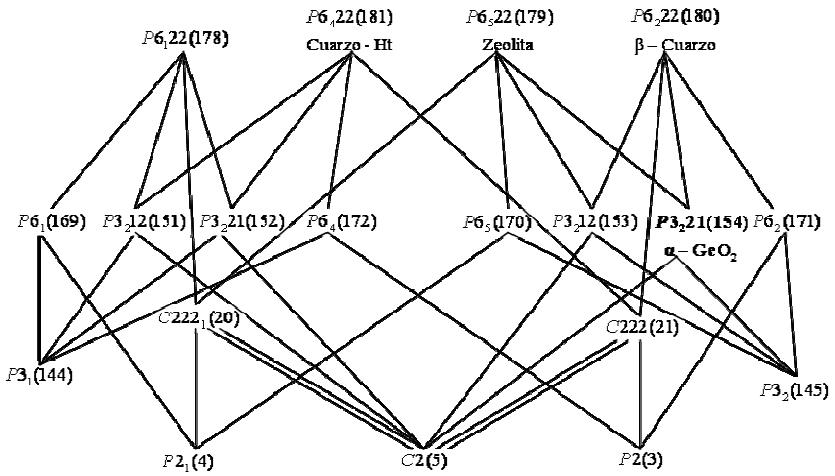


Figura 1-18. Gráficas de las relaciones grupo-subgrupo para los sistemas cristalinos correspondientes a los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* de los grupos espaciales $P6_122$, $P6_422$, $P6_522$ y $P6_222$, en cuyos máximos subgrupos se encuentra el grupo espacial $P3_221$ que corresponde al del óxido de germanio tipo α-Cuarzo.

En las graficas anteriores se han resaltado con tipo de letra negrita, los grupos espaciales que se considerarán para las transformaciones estructurales del óxido de germanio tipo α-Cuarzo.

2.1 Cristales y Simetría 38

2.2 Forma y Hábito Cristalino 40

2.2.1 Formas Cristalinas de los Sistemas en Estudio 42
2.2.1.1 Sistema monoclínico 42
2.2.1.2 Sistema ortorrómbico 43
2.2.1.3 Sistema tetragonal 43
2.2.1.4 Sistema hexagonal 44

El análisis morfológico en las muestras en estudio se emplea como una herramienta adicional al análisis cristalográfico, dado que las caras que se desarrollan en un cristal son consecuencia de un orden interno de los átomos (René Just Haüy: ley de los índices racionales); del espacio disponible para el crecimiento de los cristales; de la presión; la temperatura; los procesos de difusión que varían de un método de síntesis a otro; y de la presencia de impurezas en el sistema las que a su vez pueden producir distorsiones estructurales que den pie a transformaciones de fase. Ejemplo de ello es la síntesis del ortofosfato de itrio con impurezas intersticiales de litio, en cuya primera hipótesis se considera la transformación de fase del YPO_4 tetragonal a YPO_4:Li con simetría ortorrómbica debido a la presencia del ión litio en los intersticios de la estructura.

Por un largo tiempo, el objetivo de la cristalografía como implica la palabra por si misma, fue la descripción de los cristales que se encontraban en al naturaleza o aquellos que se obtenían a través de soluciones salinas o de fundentes. Estos análisis se apoyaban en las observaciones de Niels Steensen sobre la existencia de los ángulos característicos entre las caras de los cristales (ley constancia de los ángulos interfaciales, 1669) y su *fractura*. Fue en particular su regularidad la que atrajo a los mineralogistas, químicos, físicos y eventualmente a matemáticos lo que permitió establecer las leyes por medio de las cuales esta regularidad fue regida. Tal como la ley de la simetría y la ley de los índices racionales formuladas por René Just Haüy[1], cuyos estudios fueron restringidos a la forma de los cristales macroscópicos y sus propiedades físicas.

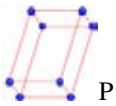
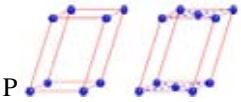
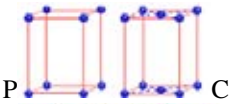
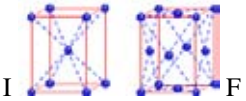
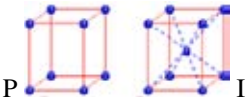
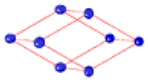
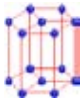
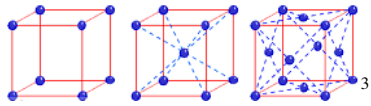
2.1 Cristales y Simetría

Los cristales están compuestos idealmente de un arreglo infinito de átomos, iones o moléculas en tres dimensiones. La periodicidad en los cristales se representa generalmente sustituyendo la unidad de repetición por un punto o motivo, el arreglo resultante de tales puntos en el espacio es llamado una red. En una red definida en el espacio, los vectores de traslación, ***a***, ***b*** y ***c*** en las tres direcciones cristalográficas definen al paralelepípedo más pequeño posible que se le llama *celda primitiva*. Las celdas primitivas cristalográficas se clasifican de acuerdo con las propiedades de simetría que presenta, lo que da lugar a los siete sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, hexagonal, romboedral, tetragonal y cúbico. Dado que la celda primitiva no siempre representa la simetría de la red, pueden establecerse celdas unitarias con puntos dentro de ésta, las que se denominan *centradas*, lo cual da origen a catorce redes posibles conocidas como *Redes de Bravais* [2]. Ver Tabla 2-1.

[1] International Tables for Crystallography, Vol A1: Symmetry relations between space groups (Editores: Wondeatschek, H. & Müller, U). Kluwer, Dordrecht. 2004. pp. 2.

[2] Palafox Reyes, J.J. (1998) *Introducción a la Cristalografía Geométrica*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. México.

Tabla 2-1. Los siete sistemas cristalinos y las 14 redes de *Bravais*

Sistema Cristalino	Condiciones en los parámetros de red	Clases de Laue	Red de *Bravais*
Triclínico	*ninguna*	$\bar{1}$	 P
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90°; \beta > 90°$	2/*m*	 P C
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*2/m 2/m 2/m*	 P C  I F
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $a = b$	4/*m* 4/*m m m*	 P I
Trigonal (ejes romboedrales)	$\alpha = \beta = \gamma$; $a = b = c$	$\bar{3}$ $\bar{3}m$	 R
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ $a = b$	6/*m* 6/*m m m*	 P
Cúbico o Isométrico	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$; $a = b = c$	*m*3 *m* 3 *m*	 P I F

La morfología de un cristal esta relacionada con su estructura interna; ya que en las sustancias cristalinas la distribución de los átomos está ordenada simétricamente tal como lo sugirió Haüy[4]. Las operaciones de simetría del grupo espacial relacionan varios planos cristalográficos en un conjunto de planos simétricos {*hkl*}. Esto implica que si un plano del conjunto {*hkl*} alcanza un determinado desarrollo externo durante el proceso de cristalización, todos los demás planos equivalentes del conjunto simétrico {*hkl*} deberán presentar el mismo crecimiento, ya que *"la frecuencia relativa con que se presenta una forma cristalina es proporcional a su densidad puntual o al espaciado de los planos reticulares paralelos a ella"*[5].

[3] Imagen tomada de: http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_493.pdf

[4] René-Just Haüy (1874), ley de la regularidad de las formas geométricas de los cristales. Citado en: Berry, L.G & Manson, Brian. (1966) *Mineralogía.* Aguilar ediciones, España.

[5] Ley de Bravais, *ad literam.* Citado en: Berry, L.G & Manson, Brian, *ibidem.*

2.2 Forma y Hábito Cristalino

La *forma* de un cristal consiste de un grupo de caras cristalinas relacionadas simétricamente, cuyos diedros formados por caras de un mismo símbolo, son constantes[6]. El número de caras equivalentemente simétricas depende de los elementos de simetría que las relacionan, y de la orientación de la forma respecto a los elementos de simetría. En la forma externa de cristales bien facetados, se puede reconocer la presencia (o ausencia) de varios elementos de simetría como ejes de rotación, planos espejo, centros de inversión y sus combinaciones, por lo que si se pueden identificar todos los elementos de simetría de un cristal, en principio, es posible identificar su grupo puntual.

Si los cristales crecen en un entorno limitado, es posible que caras cristalinas no bien formadas puedan desarrollarse. Sin embargo, los cristales a veces desarrollan ciertas formas más frecuentemente que otras, auque la simetría pueda no ser aparente en estas formas comunes. El término usado para describir la forma general de un cristal es *hábito*. La velocidad de crecimiento de las caras depende del arreglo atómico que tienen las caras y de los nutrientes dados (este puede depender de influencias externas, por ejemplo de la presencia de ciertas impurezas químicas en el entorno). René Just Haüy fue el primero en mostrar que las caras de los cristales (morfología) de una misma sustancia es una consecuencia de un orden interno. Esta ley se conoce como ley de los índices racionales.

En general, un cristal puede tener varios tipos de hábito cristalino como son: acicular, prismático, laminar, tabular, dodecaédrico, tetraédrico, bipirámidal, *etc*. La gran variedad de hábitos cristalinos resultan del desarrollo relativo de las formas cristalinas individuales presentes. Dado que, la simetría morfológica correspondiente a la simetría del grupo puntual puede variar si el cristal presenta un ambiente no simétrico durante su crecimiento. Por ejemplo, comúnmente los cristales de alumbre $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$, presentan un hábito cristalino octaédrico y pueden presentar idealmente un desarrollo equivalente de las ocho caras del octaedro para ser consistente con la simetría del grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (No.221). Sin embargo, si un cristal de alumbre crece en el fondo de un recipiente, en éste se encuentra generalmente aplastando un par de las caras octaédricas. Ya que, las corrientes de convección no son homogéneas en una solución supersaturada, favoreciéndose el crecimiento solo de algunos planos, a diferencia de un cristal que crece en un espacio libre el cual tiende a ser idealmente simétrico.

Una forma simple de investigar las posibles formas cristalinas[7], es considerar las formas en que las normales a varios planos (*hkl*) son representadas por los elementos de simetría del grupo puntual. Para ello es conveniente de visualizar los elementos de simetría que intersecan el centro de una esfera. Los elementos de simetría son entonces representados por sus intersecciones con la superficie de la esfera. Por ejemplo, la simetría *Pmmm* (No.47) se representa como en la Figura 2-1.

---

[6] Ley de la constancia de los ángulos interfaciales. Niels Steensen. Fabregat Guinchard, F.J. (1971) *Cristalografía Geométrica*. UNAM, México.

[7] *Forma cristalina*: es el conjunto de todas las caras que son equivalentes en una determinada clase de simetría.

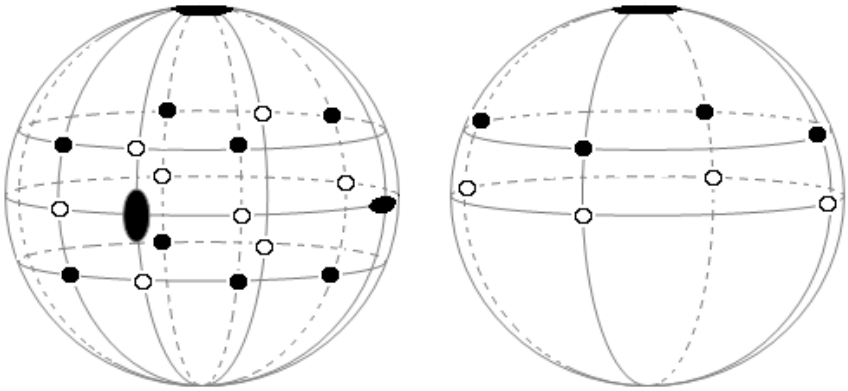


Figura 2-1. Representación de puntos sobre la superficie de una esfera con simetría 2/*m* 2/*m* 2/*m* como en el caso del YPO_4 con simetría ortorrómbica. Los círculos negros indican posiciones generales, los círculos abiertos indican puntos en dos posiciones especiales diferentes (Izquierda). Representación de puntos sobre la superficie de una esfera con simetría 4, los círculos abiertos indican puntos en posiciones especiales (Derecha).

En esta representación la normal a un plano (*hkl*) en intercepción con la superficie es un punto. En la Figura 2-1 (Izquierda), es evidente que las operaciones de simetría requieren generar ocho puntos (*hkl*) ocupando una posición general. Estos corresponden a ocho caras de la forma {*hkl*}. Por otra parte, si la posición del plano (*hkl*) es delimitada a ocupar un plano de simetría como se muestra en la Figura 2-1 (Izquierda), entonces los pares de los ocho puntos se unen en el plano de simetría, y la forma presenta simplemente cuatro planos. Si la localización de los puntos es más específica tal que se encuentran en las intersecciones de dos planos de simetría, el conjunto de cuatro de los ocho puntos de la forma general se reducen solo a dos puntos. Hay tres formas de poner estos ocho puntos (*hkl*) con respecto a los elementos de simetría, determinando tres formas cristalinas, las que reciben su nombre de acuerdo a su apariencia geométrica. Las formas correspondientes a la colocación del punto o motivo en la posición más general con respecto a los elementos de simetría, se nombra *forma general* de la clase[8].

Como se menciono anteriormente, es evidente que existen ciertas formas especiales las cuales corresponden a poner un motivo en una posición determinada con respecto a los elementos de simetría. Cada una tiene una simetría igual o de mayor orden que la forma general[9]. Hay en total 16 de tales formas, la mayoría de las cuales se presentan en varias clases. Las formas especiales se pueden encontrar moviendo un punto de la red de una posición general a una específica. Tales posiciones específicas incluyen los elementos de simetría, posiciones localizadas entre los elementos de simetría, y un conjunto de puntos sobre un plano normal a un eje de rotación. Esté último conjunto de puntos puede emplearse para ilustrar la notación de formas especiales. Si consideramos que el conjunto de puntos sobre la esfera tiene una localización general y conformada de *n*-planos, Figura 2-1 derecha. Los *n*-planos requieren *n* de tales puntos. Estos puntos determinan *n*-caras normales inclinadas (en general) a los *n*-planos. Estos corresponden a una pirámide de *n*-caras. Pero, si estos puntos se mueven

[8] Buerger, M.J. *Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals*. John Wiley and Sons. New York, 1956.

[9] La forma general de cada clase es la que posee el mayor número de caras equivalentes que puede darse en ella. La forma general índica la simetría de la clase, mientras que las formas especiales pueden ser idénticas en dos o más clases dentro del mismo sistema.

a través del ecuador de la esfera de *n*-planos, las normales a las caras se encuentran en un plano (Figura 2-1, derecha) y determinan una distorsión de la pirámide, a saber un prisma de *n* caras todas paralelas a lo *n* planos. Esta forma, toma en sí una simetría plana normal a los *n*-planos. Por consiguiente, si el punto original se mueve en el plano normal al eje, la forma muestra una simetría plana, exactamente como si tuviera esta simetría en el grupo puntual.

Es conveniente distinguir aquellos cristales cuyas clases son simétricas con la distribución de los puntos en su red. De los siete sistemas cristalinos, Tabla 1 tercera columna, una de estás redes es la forma general de distribución de puntos en el espacio de red y las otras seis son formas especiales derivadas de está. La razón de ello, es que los planos de simetría u otra distribución de planos en posiciones especiales dentro de la esfera genera una serie de triángulos equivalentes. El triángulo está rodeado por tres planos de simetría y tiene tres vértices, de los cuales todos tienen posiciones específicas. Las seis posiciones específicas y una posición general determinan las siete formas cristalinas, excepto en el sistema monoclínico, cuando el triángulo se degenera en una semiesfera, y en el sistema triclínico, cuando este está completamente ausente. Estas proveen las 32 diferentes formas cristalinas o clases cristalinas, predichas por Hessel en 1830[10]. Algunas formas cristalinas son cerradas y otras abiertas, estás últimas no pueden existir aisladamente y siempre deben estar asociadas a otras[11].

2.2.1 Formas Cristalinas de los Sistemas en Estudio

El resto de este apartado se enfoca a desarrollar un listado sistemático de las formas cristalinas relacionadas con los tipos estructurales presentados en el capítulo 1 *v.gr.* ortofosfato de itrio tetragonal y ortorrómbico, monacita monoclínica, y óxido de germanio tipo estishovita tetragonal. En la Tabla 2-2, figuran las clases cristalinas de estos sistemas en la que para cada clase se ha dibujado la proyección estereográfica de sus elementos de simetría[12].

2.2.1.1 Sistema monoclínico

A pesar de solo presentar dos tipos de red, los cristales con simetría monoclínica se agrupan en tres formas cristalinas: prismática (2/*m*), esfenoidal (2) y domática (*m*). Cristalizando la mayor parte de las sustancias monoclínicas en la clase prismática *v.gr.* monacita (Ce, La, Y, Th)PO_4 sintetizadas en este trabajo, siendo escasos los cristales que lo hacen en las otras dos formas, de hecho la clase esfenoidal no esta representada en los minerales pero comprende numerosos compuestos orgánicos tales como azúcares, ácido tartárico, entre otros. En los cristales con esta simetría es habitual encontrar un alargamiento perpendicular al eje ***b***, siendo importante señalar que cuando un cristal monoclínico no

[10] Berry,L.G & Manson, Brian. (1966). *Op.cit*.

[11] Araux, E. (2005) *Curso práctico de identificación de minerales*. Sociedad mexicana de cristalografía, A.C. México.

[12] Berry, L.G & Manson, Brian. (1966) *Mineralogía.* Aguilar ediciones, España.

está desarrollado por completo, y solo muestra las caras de los prismas {*hk*0} o {0*kl*} de la zona alargada, no es posible distinguirlo de un cristal ortorrómbico[13].

2.2.1.2 Sistema ortorrómbico

Este sistema presenta tres clases de simetría la 2/*m* 2/*m* 2/*m*, la 222 y la 2/*m* 2/*m* 2 correspondiendo las formas cristalinas bipiramidal, biesfenoédrica y piramidal respectivamente. En las dos primeras hay tres ejes binarios, que se escogen como los ejes cristalográficos ***a***,***b***,***c***. El eje ***c*** se elige en la dirección de alargamiento habitual de muchos cristales, el cual es la más corta de las tres aristas de la celda unidad. Cuando los cristales tienden a ser tabulares se toma el segundo en longitud como eje ***a***, y el normal al desarrollo tabular, como ***b***. Estos criterios de elección respecto a los tres ejes cristalográficos de los cristales ortorrómbicos corresponden frecuentemente a la relación $c < a < b$ en la celda unidad.

Las clases bipiramidal y biesfenoédrica son enantiomórficas, cuya forma {111}, {321} o {*hkl*} es la forma general que presentan la cual consta de ocho caras y se denomina bipirámide rómbica. Con respecto a la clase piramidal rómbica 2/*m* 2/*m* 2, está posee un único eje de simetría, que puede ser una de las tres aristas de la celda unidad generalmente *c* independientemente de las longitudes de los ejes ***a*** y ***b***. Las formas {100}, {010} y {*hk*0} son indistinguibles de las análogas en la clase holoédrica, 2/*m* 2/*m* 2/*m* mientras que las {001} y {00$\bar{1}$} son pediones; las {*h*0*l*} y {0*kl*} son domos, cada uno con dos caras no paralelas, y las formas {*hkl*} son pirámides rómbicas[14].

2.2.1.3 Sistema tetragonal

La forma cristalina que presentan los minerales representativos de la clase holoédrica 4/*m* 2/*m* 2/*m*, como el circón, el rutilo, la anatasa, entre otros; es la clase bipiramidal ditetragonal en la que la cara (001) se repite por simetría en la (00$\bar{1}$) (ver estereograma correspondiente en la Tabla 2), originando la forma {001} que es el pinacoide básico. Las caras (100) y (110) generan cada una cuatro caras simétricamente equivalentes, cuyas formas se denominan prismas tetragonales debido a su sección cuadrada cuyas caras con paralelas al eje ***c***. La cara (210) genera otras siete caras equivalentes, dando como resultado el prisma ditetragonal {210}, o en general, el {*hk*0}. Esta forma tiene ocho caras pero su sección no es un octágono regular dado que los ángulos alternos son iguales pero no los contiguos. Tanto la cara (111) como la (101) generan la forma {111} y {*h*0*l*} de ocho caras llamada bipirámide tetragonal, la primera es perpendicular al eje *c*, y la segunda presenta una pequeña inclinación respecto a este mismo eje. En si, todas las caras (*hkl*), cuyo símbolo abarca tanto el (211) como el (321), tienen las proyecciones de sus polos en cada una de las superficies triangulares que limitan las trazas de los planos de simetría.

[13] Berry, L.G & Manson, Brian. (1966). *Op.cit*.

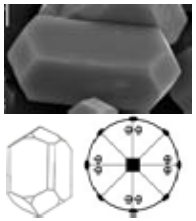
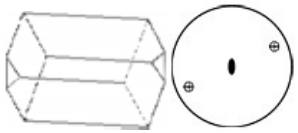
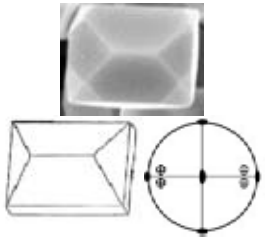
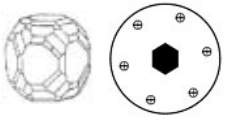
[14] *Ibidem*.

2.2.1.4 Sistema hexagonal

El sistema hexagonal suele dividirse en dos subsistemas: el llamado hexagonal comprende todas las clases que poseen un eje senario de simetría, siendo siempre primitivo su celda unidad. En el otro subsistema, el trigonal, el eje vertical es un eje ternario de simetría, que también puede ser rotacional o de rotoinversión. Los cristales de este tipo pueden tener red primitiva o romboédrica. A continuación consideraremos solo el subsistema hexagonal, ya que este es el que presenta el grupo de las apatitas.

La clase bipiramidal hexagonal, es la que presenta simetría 6/m como sucede en los cristales de las apatitas. Las formas {*hkī*0} y {*hkīl*} son prismas y bipirámides hexagonales.

Tabla 2-2. Sistemas cristalinos y clases de simetría.

Sistema y tipo de red	Clase	Símbolo internacional de simetría	Estereogramas y formas
Tetragonal: P,I.....		[001]/{001}[[100]]/{100} [[110]]/{110}	
	Bipiramidal ditetragonal.....	4/*m* 2/*m* 2/*m*	 Xenotima-Estishovita
Monoclínico: P,C.....		[010]/{010}	
	Prismática.....	2/*m*	 Monacita
Ortorrómbico: P,C,I,F.....		[100]/{100} [010]/{010} [001]/{001}	
	Bipiramidal.....	2/*m* 2/*m* 2/*m*	 YPO_4:Li
Hexagonal: P.....		[001]/{0001}[[100]]/{1120}[[210]]/{10$\bar{1}$0}	
	Bipiramidal hexagonal.....	6/*m*	 Fluorapatita

[] Direcciones de la red simétrica, < > Familia de direcciones de la red simétrica, {} Indices de Miller de planos cristalinos.

3. 1 Análisis Térmico 49

3.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) 51

3.1.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA) 53

3.2 Análisis por Microscopia Electrónica 53

3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) 54

3.3 Análisis Elemental y Químico 56

3.3.1 Análisis Elemental de Superficies con Haces de Electrones 56
3.3.1.1 Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) 57
3.3.1.2 Espectrometría por Dispersión de Longitud de Onda (WDS) 58
3.3.1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 59

3.3.2 Análisis Elemental por Técnicas Nucleares 62
3.3.2.1 Dispersión Elástica de Partículas (RBS) 62

3.3.3 Cuantificación de Litio por Análisis de Reacción Nuclear y Espectroscopia de Absorción Atómica 63
3.3.3.1 Análisis por Reacción Nuclear (NRA) 64
3.3.3.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) 66

3.3.4 Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) 68

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas en el análisis de los materiales sintetizados dentro de los tipos estructurales expuestos en el capítulo 1; las herramientas disponibles para el análisis térmico cuya información es de gran utilidad en la determinación del método de síntesis a emplear, y transiciones de fase presentes v.gr. en la transformación de fase del α-GeO_2 a r-GeO_2 dopado con vanadio, el cambio de simetría del ortofosfato de itrio (YPO_4) tipo xenotima con simetría tetragonal a simetría ortorrómbica en él que el método de síntesis determina la transformación; el análisis microestructural y morfológico por medio de la microscopia electrónica de barrido de todos los compuestos sintetizados, dado que es posible visualizar la segregación de fases y diferencias en el hábito cristalino, por ejemplo entre el ortofosfato de itrio tipo xenotima tetragonal y el correspondiente con simetría ortorrómbica.

El análisis elemental cualitativo y cuantitativo de los mismos por medio de técnicas de análisis de reacción nuclear o técnicas espectroscópicas que no solo determinan la presencia o cantidad de determinado ión en la muestra sino también su estado de oxidación como lo es la espectroscopia fotorelectrónica de rayos X v.gr. en la reducción del estado de oxidación del vanadio (V) a vanadio (IV) por la presencia de metales alcalinos. El análisis químico por medio de la espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR cuyos modos vibracionales asociados a un grupo funcional proporcionan información relacionada a la simetría y características dinámicas del entorno en que se encuentra el grupo funcional de interés. Por ejemplo la ubicación del grupo carbonato en un sitio cristalográfico u otro. Todo útil para un estudio cristaloquímico del material cristalino. Los métodos destinados a la determinación estructural por difracción de rayos X para polvos convencional como por radiación sincrotrón, así como poderosas metodologías de análisis estructural y microestructural como el método Rietveld, se tratarán con detalle en el siguiente capítulo.

Las diferentes técnicas disponibles (análisis térmico diferencial, microscopia electrónica de barrido, *etc*.) plantean requerimientos específicos en cuanto a cantidad de muestra y preparación de ésta para el análisis. Algunas de éstas técnicas son de naturaleza "destructiva" o "no destructiva", y proporcionan información cualitativa o cuantitativa, absoluta o complementaria, brindando resultados de mayor o menor resolución o sensibilidad. Por lo tanto, los métodos apropiados a utilizar en cada caso deberán seleccionarse teniendo en cuenta el objetivo del ensayo y el destino de la información obtenida. La Tabla 3-1 presenta un esquema de los métodos que se emplearon en el análisis térmico, en tanto que la Tabla 3-2 los correspondientes al análisis químico y morfológico.

Tabla 3-1. Métodos de análisis térmico.

Método de análisis (Acrónimo)	Propiedad medida	Limite de detección	Resolución espacial	Característica
Técnicas de análisis térmico				
Análisis termogravimétrico (TGA)	Pérdida o ganancia de masa	5-20 mg	0.03 µg	Destructiva[1]
Análisis térmico diferencial (DTA)	Diferencia de temperatura asociada a cambios estructurales	*idem*	*idem*	Destructiva

[1] Thermal Analysis. Philips Research Materials Analysis. En línea en: *http://www.research.philips.com/technologies/misc/matanalysis/downloads/18_tatn.pdf*

Tabla 3-2. Métodos de análisis químico y de superficie.

Método de análisis (Acrónimo)	Propiedad medida	Elementos detectados	Limite de detección	Profundidad de análisis	Resolución espacial	Característica
Técnicas de análisis morfológico						
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Electrones secundarios		1 nm	0.5-50 nm	1 nm	No destructiva[2]
Técnicas de análisis elemental y químico						
I. Análisis elemental de superficies con haces de electrones:						
Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS)	Rayos X característicos	Na-U	~0.1 %At	~1 µm	~ 1 µm	No destructiva[3]
Espectrometría por dispersión de longitud de onda (WDS)	Rayos X de longitudes de onda características	B-U	40-60 ppm	1 µm	~1 µm	No destructiva[4]
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Electrones fotoionizados	Li-U	~0.1-1 %At	1-10 nm	8-150 µm	No destructiva[5]
II. Análisis elemental por técnicas nucleares:						
Retrodispersión elástica de partículas (RBS)	Iones retrodispersados	He-U	~1 %At	~200 Å	~ 1 µm	No destructiva
Análisis por reacción nuclear (NRA)	Iones secundarios	H- F	~3.53 %At	~100 nm		No destructiva[6]
III. Análisis elemental y químico por técnicas espectroscópicas:						
Espectroscopia de absorción atómica (EAA)	Radiación óptica característica	Li-Lu, excepto grupo VIA	200 µg-700 mg			Destructiva[7]
Espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	Modos de vibración	Grupos funcionales		1-5 µm	< 0.1 cm^{-1}	No destructiva[8]

3.1 Análisis Térmico

[2] Fleger, S., Heckman, J., Klomparens, K. (1993) *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction.* W.H. Freeman and Company, New York.

[3] Linares López, C. (2007) *Resumen sobre técnicas de microscópicas*. Laboratorio universitario de Petrología. Instituto de Geofísica, UNAM.

[4] *Ibidem*

[5] Martínez Enríquez, A. I. (2005) "Estudio fisicoquímico de nuevos óxidos conductores transparentes." Tesis de Doctorado. Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

[6] Sagara, A., Kamada, K. & Yamaguchi, S. (1988) Depth profiling of lithium by use of the nuclear reaction $^{7}Li(p,\alpha)^{4}He$. *Nucl. Inst. and Meth*. B**34**, 465-469

[7] Van Loon, J.C. (1980) *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Academic Press, New York.

[8] Skoog, D. A. (1994) *Análisis instrumental*. Cuarta edición. Mc Graw-Hill, México.

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las cuales se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la muestra en estudio se somete a un programa de temperatura controlado[9].

Estas técnicas incluyen la termogravimetría, el análisis térmico diferencial, y la calorimetría diferencial de barrido. Por medio de estas técnicas se obtiene información con respecto a transformaciones de fase y composición de la muestra en estudio, a través del registro de las temperaturas a las cuales ocurren cambios estructurales y cambios en la masa asociados con estos procesos mencionados.

La termodinámica permite llevar a cabo el estudio de las propiedades térmicas de un sistema y la relación entre éstas en el equilibrio. La primera ley de la termodinámica es la ley de la conservación de la energía aplicada a sistemas macroscópicos[10], por lo que al determinar las funciones de estado de un sistema *i.e.* presión, P; volumen, V; temperatura, T y energía, *U*, se puede especificar el estado termodinámico del sistema. La primera ley de la termodinámica, emplea los conceptos de trabajo y calor los cuales son modos de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores.

Esta ley enuncia que cualquier cambio de la energía de un sistema es la suma del calor, *Q*, comunicado al sistema menos el trabajo, *W*, realizado por el sistema:

$$U_B - U_A = Q + W_{AB} = Q - \int_{V_A}^{V_B} P dV \tag{3-1}$$

El hecho de que la energía interna sea una función de estado, tiene la ventaja de ser utilizada en el estudio de procesos químicos. El valor del cambio de energía, ΔU, para un proceso isotérmico es una medida cuantitativa de los valores relativos de las fuerzas de enlace intermoleculares de los reactivos y productos.

Si el proceso se lleva a cabo a un volumen constante $V_A = V_B$, la variación de tal energía interna es igual al calor absorbido por el sistema:

$$\Delta U = Q_V \tag{3-2}$$

donde el subíndice *V* enfatiza que la ecuación anterior se aplica a un proceso isocórico. Así, ΔU, puede ser medido experimentalmente asumiendo la transferencia de energía como calor (por medio de un calorímetro) asociado con un proceso a un volumen constante (en un contenedor rígido cerrado).

Ya que, algunos procesos, particularmente reacciones químicas, se llevan a cabo a presión constante, la energía interna no es igual al calor absorbido por el sistema. Para poder caracterizar estas reacciones, se emplea el concepto de entalpía por lo que:

$$Q_p = \Delta U + P_{ext} \int_{V_A}^{V_B} dV \tag{3-3}$$

[9] Mackenzie, R.C. (1979) Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim.Acta*. **28**, 1-6.

[10] McQuarrie, D.A. & Simon, John D. (1997) *Physical chemistry: a molecular approach*. University Science Books. Sausalito, California.

Donde Q_P sugiere una nueva función de estado H, llamada entalpía que juega el mismo papel que U en un proceso a volumen constante:

$$H = \Delta U + P\Delta V \tag{3-4}$$

El valor de ΔH se puede determinar experimentalmente asumiendo que la energía transferida como calor asociada a un proceso a presión constante, Q_P puede ser determinada de ΔH.

3.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El *análisis termogravimétrico* (Thermogravimetric Analysis, TGA), es un método en el cual el cambio en masa de una muestra es medido por un programa establecido temperatura-tiempo a una atmósfera controlada. El análisis termogravimétrico requiere un intercambio de masa entre la muestra y los alrededores.

El instrumento empleado es una termobalanza, cuyo modo de operación se basa en un cambio de la masa debido a las reacciones presentes en la muestra, lo cual provoca por efecto de la temperatura aplicada una desviación del brazo sobre el que se suspende la termobalanza. Al moverse el brazo, se interpone al paso de luz entre una lámpara y un fotodiodo. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta una bobina, que está situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original, así la corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos[11].

Al operar la termobalanza es necesario aislarla y refrigerarla para evitar su calentamiento, así como un sistema de purga que evite la oxidación de la muestra para lo cual generalmente se emplea un flujo de argón o nitrógeno, ya que en algunas ocasiones con este instrumento se puede estudiar el proceso de oxidación a temperaturas elevadas. En la figura siguiente, Figura 3-1, se muestra el esquema de un equipo de análisis térmico simultáneo DSC-TGA.

[11] Skoog, D. A. (1994) *Loc. cit*.

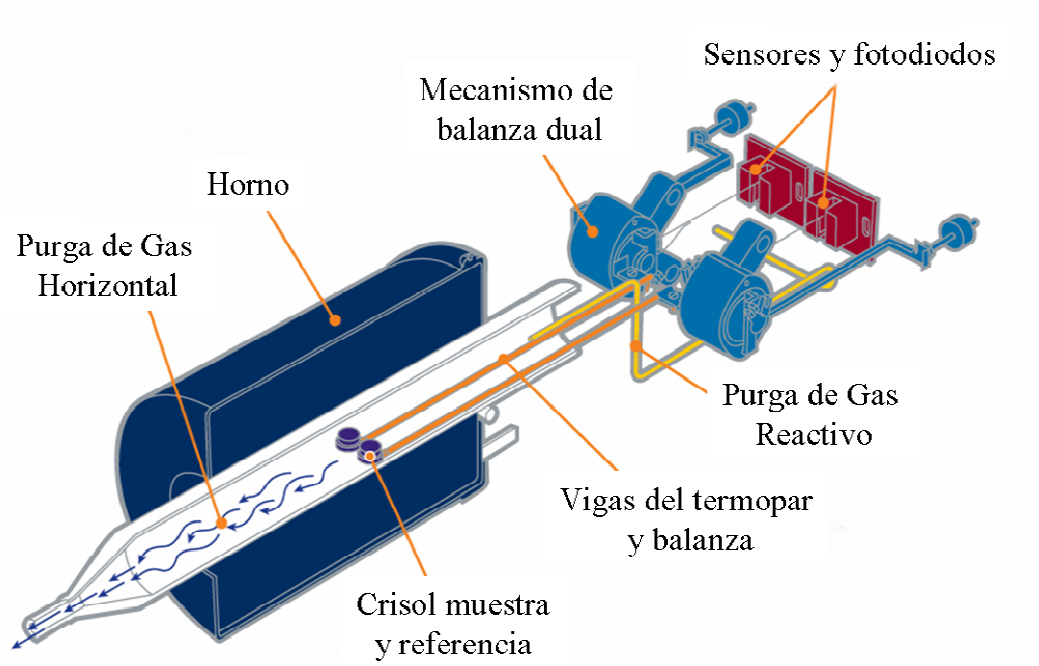


Figura 3-1. Esquema de un equipo de análisis térmico simultaneo de análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido[12]

Los resultados de un análisis termogravimétrico se obtienen en una gráfica, termograma, cuyo eje *y* registra la perdida de masa (% perdida de peso) y el eje x registra la temperatura del sistema (t).
A través de esta técnica se puede determinar:

- la estabilidad térmica de una sustancia,
- pureza de una sustancia,
- punto de ebullición,
- calor específico,
- temperatura de transición,
- punto de inflamabilidad,
- transiciones vítreas y cristalinas,
- grado de humedad,
- procesos de combustión,
- estabilidad térmica de nuevos compuestos,
- procesos de corrosión *v.gr*. oxidación de un metal por un gas,
- compuestos por comparación con materiales de referencia.

Entre otras tantas aplicaciones como análisis gravimétricos, secado de compuestos, estudio de procesos de vaporización y cinética de los compuestos[13].

[12] Imagen tomada de: http://www.nobadscience.com/contact_us1.htm

[13] Bensch W. & Depmeier, W. (2001) *Course, Modern analytical methods in solid state chemistry*. Guadalajara, México.

3.1.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El *análisis térmico diferencial* (Differential Thermal Analysis, DTA), consiste en registrar la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia bajo un programa de temperatura controlado.

El modo de operación se basa en el uso de dos termopares, sobre los cuales se encuentran dos crisoles de alúmina, en uno de los cuales se coloca la muestra de interés y en el otro el material de referencia, que es una sustancia inerte tal como carburo de silicio, SiC, cuentas de vidrio o alúmina, Al_2O_3. Tanto la muestra como el material de referencia se someten al mismo régimen térmico, al ocurrir un cambio en la muestra su temperatura será igual o diferente a la de referencia, que aumentara o disminuirá de acuerdo a la velocidad de calentamiento o enfriamiento del sistema.

Los resultados de una prueba DTA se obtienen en forma de una gráfica cuyo eje *y* registra la diferencia de temperatura ($\Delta T = Tr-Ts$) entre la temperatura de la muestra (Ts) y la temperatura de la referencia (Tr), mientras en el eje *x* se registra la temperatura del sistema. Los cambios ocurridos en la muestra son consecuencia del régimen térmico aplicado. Cada transformación de la muestra aparece en forma de un pico exotérmico, si se encuentra sobre la línea base, o endotérmico, cuando aparece por debajo de ésta.

El análisis térmico diferencial (DTA) acoplado al análisis termogravimétrico (TGA) de algunas de las mezclas estequiométricas de reactivos planteadas en la síntesis de los compuestos a obtener, se realizó en un analizador térmico System 9900 Du Pont 910 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100 o 1400°C con o sin una atmósfera controlada.

3.2 Análisis por Microscopia Electrónica

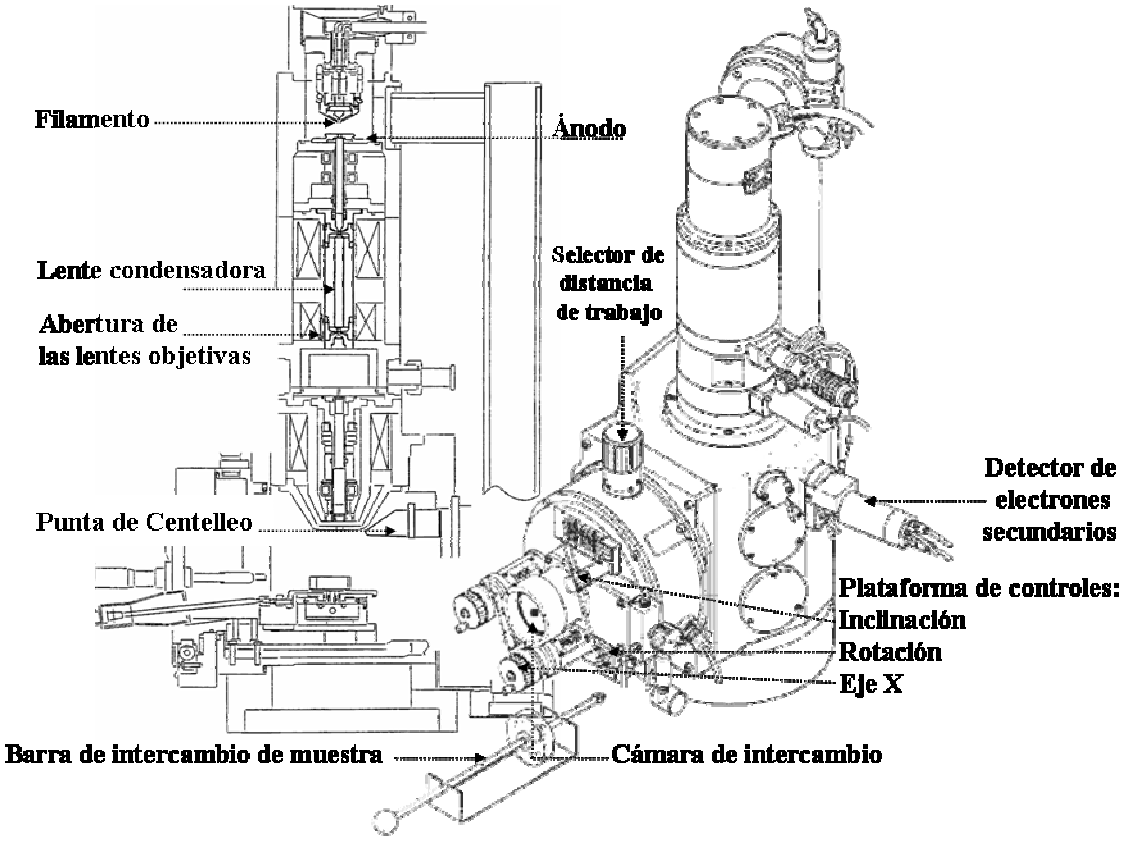
Las técnicas de microscopia electrónica *v.gr*. la microscopia electrónica de barrido, tienen por objeto la caracterización de los materiales, proporcionando información estructural, química, eléctrica y morfológica de la superficie hasta la escala de Angstroms (10^{-10} m). Las imágenes obtenidas por estas técnicas se procesan en forma similar a las obtenidas en un microscopio óptico en el sentido de que se forma con un conjunto de lentes una imagen amplificada de la muestra, pero a una mayor resolución (hasta 10, 000 veces mayor), pues la radiación empleada para formar las imágenes, en este caso son electrones los cuales tienen una longitud de onda mucho menor (del orden de picometros) que la luz visible (centenares de nanómetros)[14],[15].

[14] Gai, P. L. & Calvino, J.J. (2005) Electron microscopy in the catalysis of alkane oxidation, environmental control, and alternative energy sources. *Annu. Rev. Mater. Res*. **35**, 465–504.

[15] Díaz Barriga L. (2006) Notas Nanotubos de Carbón.

3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Con el advenimiento de los circuitos integrados a gran escala y las tendencias hacia dispositivos más pequeños la *microscopia electrónica de barrido* (del inglés Scanning Electron Microscopy, SEM), cuya invención se remonta a los años 30's por Ruska y Knoll[16], ha cobrado gran auge ya que proporciona información sobre las propiedades de conductividad eléctrica, de la composición química de las superficies de las muestras, y correlaciona esta información con los detalles estructurales observados en la imagen.



[17]

Figura 3-2. Vista general de un microscopio electrónico de barrido, JSM-5600LV, JEOL.

La versatilidad de la microscopia electrónica de barrido, deriva en la gran variedad de señales que son generadas de manera simultánea como resultado de las interacciones entre los electrones y la muestra. Estas señales se producen cuando los electrones emitidos por el filamento son acelerados a través de la columna del microscopio y enfocados por las lentes electrostáticas y electromagnéticas sobre la

[16] McMullan, D. 51ava Reunión Anual de la Sociedad de Microscopia de América. Cincinnati, Agosto 1993. En línea en: http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm

[17] Imagenes tomadas de: (izq) Scanning Electron Microscope Manual. JSM-5600LV. Jeol Company., y (der) Briggs, D., Brady, J. and Newton, B. (2000) O*p.cit*.

muestra, adquiriendo una energía cinética determinada[18] la cual se transfiere a la muestra, que los refleja hacia una serie de detectores *v.gr*. detector de electrones secundarios, ver Figura 3-2, donde se muestra un esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

Así, la disipación de esta energía genera *interacciones elásticas* conocidas como electrones retrodispersados e *interacciones inelásticas,* que conforman el espectro de rayos X emitido por la muestra, constituido por la superposición de un espectro característico y un espectro continuo. Los electrones retrodispersados, implican la interacción de los electrones primarios con los núcleos de los átomos de la muestra. Estos electrones son mucho más energéticos que los electrones secundarios y así pueden escapar de un nivel más alto de energía[19]. Cabe señalar que la probabilidad de retrodispersión aumenta con el incremento del número atómico Z, del material del que está compuesto la muestra, por lo que el efecto de los electrones retrodispersados en la intensidad de la imagen es útil en la detección de regiones de la muestra en donde varia Z.

Las interacciones inelásticas implican el cambio de energía de los electrones debido a los siguientes procesos:

- Radiación de frenado o "Bremsstrahlung" que implica el frenado radiactivo de los electrones en el campo electromagnético de los núcleos de los átomos (Espectro continúo)[20].
- Excitación de un plasmón debida a la interacción colectiva de todos los electrones del sólido que da lugar a la pérdida de energía de alrededor de 10eV.
- Creación de electrones secundarios debido a la excitación de los electrones de conducción, al reaccionar un electrón primario con un electrón de la muestra expulsándolo con una cantidad de energía aproximadamente de 50 eV. (así como electrones Auger). Estos electrones son sensibles a cambios en la morfología superficial, siendo estos la principal forma de obtener imágenes por ésta técnica.
- Emisión de fonones y cambio de temperatura, con pérdida de energía dependiente del material.
- Cátodo-luminiscencia en materiales que poseen la capacidad de emitir luz gracias al tamaño de su brecha de conducción[21].

Todas estas interacciones pueden ser usadas para proporcionar información acerca de la naturaleza de la muestra, tales como forma, composición química, estructura cristalina, estructura electrónica, *etc*. En la Figura 3-3, se aprecian las diferentes zonas que podemos diferenciar en el volumen de interacción del haz con el material bajo análisis y desde las cuales surgen los electrones o rayos X característicos que se utilizan para generar la imagen.

[18] Briggs, D., Brady, J. and Newton, B. (2000) Scanning Electron Microscopy and X-Rays Microanalysis. In Scanning Electron Operation. Jeol JSM 6400.
[19] Briggs, D., Brady, J. and Newton, B. (2000) *Ibidem*.

[20] Tixier, R. (1983) *Microanalyse X en Microscopie Électronique en Transmission. En: Cours de L'école de Microscopie Électronique en Science des Matériaux*. CNRS, Anatole-France.

[21] Díaz Barriga L. (2006) *Loc.cit.*

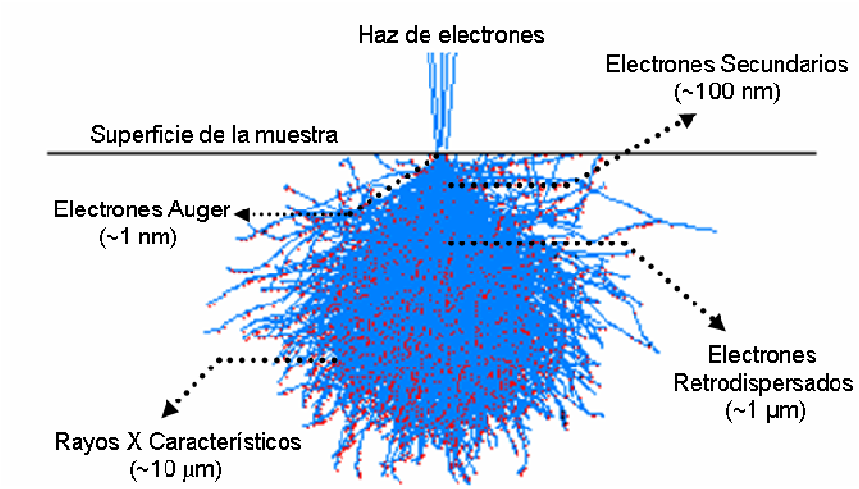


Figura 3-3. Simulación Monte Carlo del tipo de interacciones elásticas e inelásticas de los electrones con la muestra y profundidad de escape relativo a la radiación empleada en el análisis *v.gr*. 20 keV en microscopia electrónica de barrido.

Por lo tanto, los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química por EDS y WDS. Las micrografías generadas de la señal de los electrones secundarios y retrodispesados de las muestras obtenidas experimentalmente, se capturaron empleando los detectores respectivos para cada señal en un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL, con un haz de electrones acelerados a 20 KV y 15 KV respectivamente.

3.3 Análisis Elemental y Químico

3.3.1 Análisis Elemental de Superficies con Haces de Electrones

La posibilidad de utilizar una señal característica para obtener un análisis químico de la muestra en estudio es una idea que se remonta a los primeros estudios sobre la microscopia electrónica. El microanálisis es una asociación de métodos de análisis desarrollado a partir de los trabajos de Castaing y Guinier[22]. Para obtener una descripción completa sobre un compuesto, adicional a la información estructural es necesario conocer su composición química como el estado de oxidación de los elementos que la conforman. Algunas técnicas sensibles a la composición se basan en la espectroscopia de electrones, en las que un haz de electrones altamente energéticos se impactan en la muestra generando una gran variedad de señales de rayos X. Dado que los rayos X tienen energías y longitudes de onda características, estas se pueden detectar usando un espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDS); un conjunto de cristales de difracción acoplados a un detector de longitud de onda dispersa (WDS), o empleando un espectrómetro fotoelectrónico (XPS).

[22] Casting, R. & Guinier, A. (1952) Congrès de Mic. El., 391, Revue d'Optique, Paris.

3.3.1.1 Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La técnica de EDS es una técnica que detecta la energía de los rayos X característicos de la muestra de manera simultanea a la obtención de imágenes las cuales se obtienen a partir de los electrones secundarios o de los electrones retrodispersados, lo que permite no sólo identificar los elementos presentes sino que también cuantificarlos *in situ*.

Cuando un haz de electrones interacciona con los átomos en una muestra, se producen dos tipos de interacciones: elástica e inelástica. En la primera de éstas solo la trayectoria cambia mientras que la energía cinética y la velocidad se mantienen constantes; en el segundo caso algunos de los electrones que inciden en la muestra chocan con los electrones en ésta desplazándolos de sus órbitas alrededor del núcleo. De esta forma los rayos X característicos, se generan cuando en la interacción de los electrones con la materia un electrón es expulsado de un nivel de energía interno generándose un estado excitado, el cual al volver al estado basal emite una diferencia de energía (quantum) cuya distribución discreta en el espectro de energía genera una radiación característica del elemento del que proviene, de ahí el término de rayos X característicos.

Los picos observados habitualmente se encuentran en el intervalo de energías entre 0.5 y 20 KeV; se trata de señales de las series K y L, o M para los elementos más pesados (Ver Figura 3-4). La duración de vida de un estado excitado es del orden de ~10^{-14}s [23]. Así los rayos X característicos proveen información sobre la composición química de la muestra midiendo la energía generada por la acción del haz. Dado que el área bajo la curva de cada pico está relacionada con el porcentaje de ese componente en el material es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo.

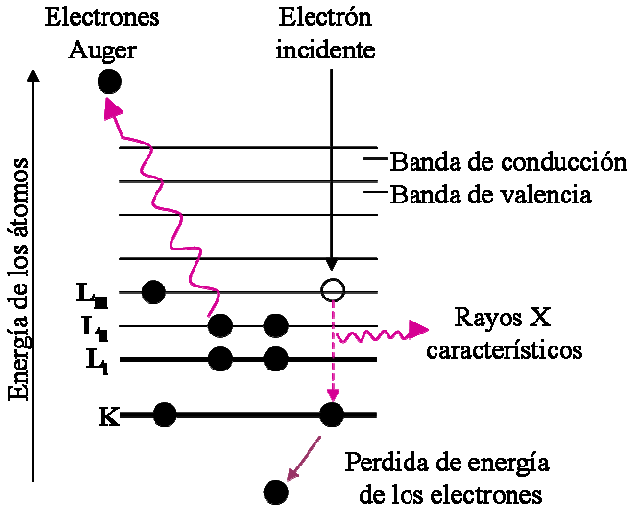


Figura 3-4. Representación de las transiciones electrónicas cuando se generan los rayos X característicos[24].

[23] Tixier, R. (1983) *Ibidem*.

[24] Imagen tomada de: Werkstoffkunde, schweisstechnik und spanlose formgebungsverfahren. Prof. Dr. H. Cerjak.

Este mismo fenómeno se aprovecha en WDS, solo basta considerar para este caso la relación entre la energía y la longitud de onda para obtener la energía de los rayos X característicos:

$$\lambda = 12.396 / E \tag{3-5}$$

donde la longitud de onda esta dada en Angstroms y la energía en KeV [25]. Los modos de operación son: obtención de imágenes topográficas y de composición, auque es posible también obtener imágenes de los rayos X característicos de un elemento seleccionado. El intervalo de elementos detectables va desde sodio hasta uranio, con una resolución espacial del análisis elemental de ~ 1 µm.

Los espectros de rayos X característicos de para realizar el microanálisis de las muestras, se obtuvieron por medio de un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL equipado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X, EDS Noran advantage instrument, model 1.1.2; con un voltaje de aceleración de 20 kV.

3.3.1.2 Espectrometría por Dispersión de Longitud de Onda (WDS)

La técnica WDS (del inglés Wavelength Dispersive Spectrometry) se desarrollo originalmente para determinar la composición química de microvolumenes de muestras gruesas. Una de las características importantes de esta técnica radica en que cambiando el ángulo de inclinación del cristal analizador en el espectrómetro a un ángulo especifico, el cristal puede difractar constructivamente determinadas longitudes de onda y no todo un cúmulo de señales como en EDS, lo que evita el traslape de los picos en el espectro dado que algunos elementos presentan energías muy parecidas.

Los espectros de rayos X contienen líneas que son características de los elementos presentes, en forma sencilla y muy rápida pueden obtenerse análisis cualitativos. El principal uso de este equipo es el análisis cuantitativo que permite conocer con gran exactitud la concentración de elementos traza en una muestra, los límites de detección están en el intervalo de 40-50 ppm.

En los análisis de microsonda electrónica, el bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. En el análisis cuantitativo, las intensidades de las líneas de rayos X de la muestra son comparadas con aquellas originadas por estándares de composición conocida. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades corregidas por la "matriz de correcciones", una de ellas llamada ZAF que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición tal como el número atómico (Z), la absorción de rayos X (A) y la fluorescencia de rayos X (F) de cada uno de los elementos presentes en la muestra[26, 27].

[25] Barker, W. & Fournelle, J. (1996) X-ray compositional microanalysis: EDS and WDS. Notas del curso: Microscopia electrónica. Universidad de Wisconsin. En línea en: http://www.geology.wisc.edu/~johnf/660.html

[26] Linares López, C. (2007) *Loc.cit*.

[27] Jesús Arenas Alatorre comunicación personal.

El equipo usado para el microanálisis por espectrometría de dispersión de longitud de onda (WDS) fue un espectrometro EPMA, JEOL JXA-8900R, EPMA, con un voltaje de aclaración de 20 KV.

3.3.1.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La *espectroscopia fotoelectrónica de rayos X* (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) formalmente conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (Electron Specroscopy for Chemical Analysis, ESCA) es una técnica semicuantitativa para la determinación de la composición química. Está técnica desarrollada por Kai Siegbahn[28] en 1960, consiste en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles de energía más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que proporciona información sobre la energía de cada nivel y por lo tanto sobre la naturaleza de cada átomo emisor, por lo que se puede:

- llevar a cabo el análisis semicuantitativo de los elementos en la muestra con un límite de sensibilidad de 1 a 10 nm de profundidad (error < ±10%),
- obtener información sobre el entorno molecular, el estado de oxidación de los elementos detectados, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.,
- detectar la mayoría de los elementos de la tabla periódica con un límite de detección de 0.1 a 1% atómico, excepto hidrógeno y helio[29].

El análisis de la superficie de un sólido por esta técnica, consiste en ionizar los electrones internos de un átomo mediante la acción de rayos X, en una cámara a ultra alto vació ~10^{-9} torr (Figura 3-5, derecha),

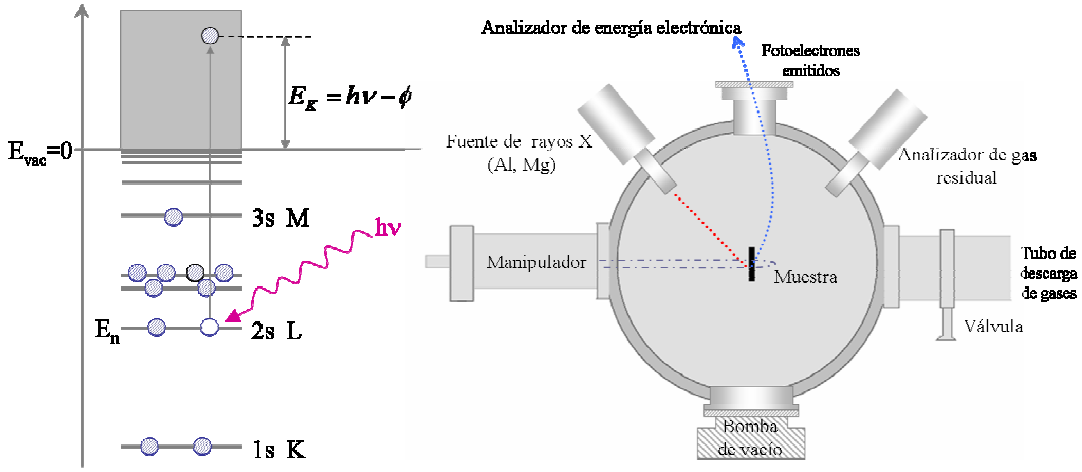


Figura 3-5. Representación del efecto fotoeléctrico (izquierda) y diagrama esquema tico de un espectrómetro XPS (derecha).

[28] Siegbahn, K. (1970) Electron spectroscopy for chemical analysis (E.S.C.A).*Phil. Trans. Roy. Soc*. Lond. A**268**, 33-57.

[29] Martínez Enríquez, A. I. (2005) *Op.cit.*

Empleando una fuente de rayos X de aluminio o magnesio, las que proveen de una energía cinética de 1253 eV y 1486 eV, respectivamente. Las líneas Kα de estos dos elementos tienen unas anchuras de banda considerablemente más estrechas (de 0.8 a 0.9 eV) obteniéndose una mayor resolución que las que se obtienen con blancos de número atómico superior[30].

Los fotones que ionizan el material (*hv*), interaccionan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico; con una energía cinética característica de sus estados electrónicos suministrando información del tipo de enlace, configuraciones electrónicas y efectos de polarización sobre átomos adyacentes; ya que las energías de enlace relativas se pueden correlacionar con el ambiente que existe alrededor de cada átomo. El que posee el medio más electropositivo posee la menor energía y el que está en un medio más electronegativo presenta la energía de enlace más alta. Esto se debe a que los sustituyentes electronegativos deben incrementar la carga positiva parcial en un átomo y de éste modo aumentar la carga nuclear efectiva y la energía de ionización etc. [31,32], Figura 3-5, izquierda.

De acuerdo con la relación del efecto fotoeléctrico de Einstein, la expresión correspondiente para la energía de enlace es:

$$E_B = h\nu - KE \tag{3-6}$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, la cual se asocia a enlaces de tipo iónico o covalente, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. Para una muestra sólida debe considerarse que se presenta una influencia por parte de la superficie, por lo que una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma. Esta energía extra es definida función trabajo ϕ, que es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel de energía ocupado en el vacío, de este modo E_B queda:

$$E_B = h\nu - KE - \phi \tag{3-7}$$

El análisis elemental cualitativo de XPS se realiza con base en la información de un espectro de número de electrones en función de la energía de los electrones emitido, como se muestra en la Figura 3-6 donde se muestran las energías de enlace para $V2p_{3/2}$ en 516.9 eV, $V2p_{1/2}$ en 517.2 eV y O1s en 529.8-530.5 eV aproximadamente[33].

[30] Skoog, D.A. *Op.cit*.

[31] Kulkarni, K. (2004) Thin Films Analysis Using Photoelectron Spectroscopy. Proceeding of the International Workshop on Physics and technology of thin Films (IWTF2003). Edit. Moshfegh, A.Z,. Känel, H.V., Kashyap, S.L., Wuttig, M. World Scientific, Singapur.

[32] Siegbahn, K. *Ibidem*.

[33] Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., *et al*. (2004) Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **135**, 167-175.

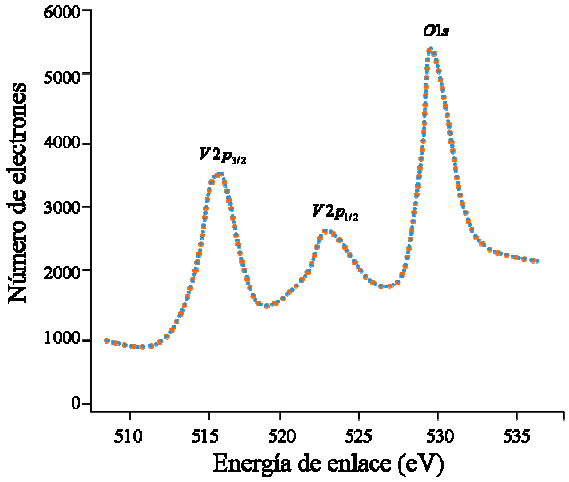


Figura 3-6. Espectro fotoelectrónico de V_2O_5

Los análisis cuantitativos se realizan mediante el estudio de la relación de las áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los factores apropiados de corrección se puede determinar el porcentaje presente de cada elemento, empleando la siguiente ecuación (3-8):

$$I_{ij} = KT(KE)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij}\int n_i(z)^{-z/\lambda(KE)\cos\theta}dz \qquad (3\text{-}8)$$

donde:

- I_{ij} es el área del pico *j* para el *i* enésimo elemento.
- K es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.
- $T(KE)$ es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, la energía de analizador y la eficiencia del detector.
- $L_{ij}(\gamma)$ representa el factor de asimetría angular para un orbital *j* del *i* enésimo elemento. Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- σ_{ij}, es la sección transversal de fotoionización, e indica la probabilidad en que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital de un elemento.
- $n_i(z)$ indica la concentración de un elemento a una distancia z por debajo de la superficie y $\lambda(KE)$ es la longitud promedia de camino libre inelástico.
- θ es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.

Cabe mencionar que para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferentes capas de profundidad, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes. Estos requisitos los cumplen los polímeros politetrafluoretileno (PTFE) y polietilenglicol (PGE). Las mediciones de XPS se realizarón a UHV, Ultra alto vacio, en un espectrométro Thermo-VG SCALAB 250 system, equipado con una fuente monocrómatica AlKα (hν=1486.6 eV) y un analizador hemiesférico. La presión base del sistema SCALAB fue menor a $1x10^{-9}$ torr.

3.3.2 Análisis Elemental por Técnicas Nucleares

La determinación de la mayoría de los elementos químicos puede realizarse bajo condiciones favorables, mediante el uso combinado de diferentes métodos de análisis elemental desarrollado para aceleradores de baja energía. Uno de los métodos aplicados frecuentemente es la dispersión elástica de partículas (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) que involucra la interacción de un haz de partículas cargadas con los núcleos de los átomos que componen la muestra[34].

3.3.2.1 Dispersión Elástica de Partículas (RBS)

La técnica de *dispersión elástica de partículas* (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS), mide la energía de partículas alfa dispersadas (geometría de dispersión de 180°) por el material a analizar o blanco, al ser bombardeado por un haz de partículas $^{1}H^{+}$ ó $^{4}He^{+}$ con energías típicas entre 0.4 y 2 MeV. Se considera que estas partículas colisionan elásticamente con los átomos del blanco, siendo dispersadas con una energía característica de la masa del centro dispersor, transfiriendo así energía de la partícula incidente al núcleo del átomo. La reducción en la energía de la partícula incidente depende de su masa y de la masa del núcleo con que interacciona y es una característica única del sistema núcleo-partícula, por lo tanto, analizando la energía de las partículas dispersadas es posible conocer la composición relativa del material en estudio.

La interacción coulombiana entre las partículas y el núcleo del átomo, puede modelarse apropiadamente como una colisión elástica usando la física clásica, en la cual el ímpetu y la energía se conservan, Figura 3-7.

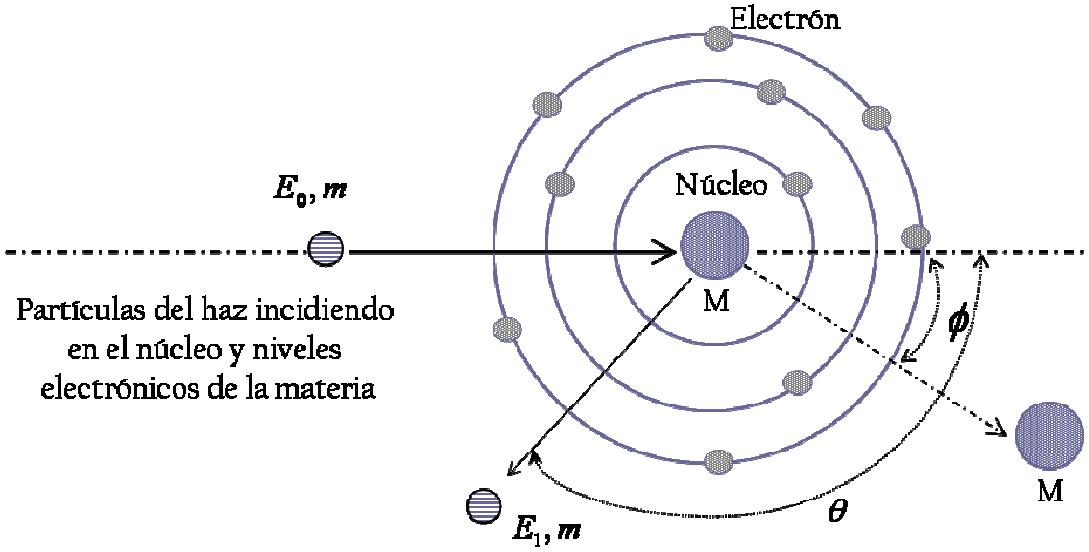


Figura 3-7. Modelo nuclear de Rutherford, un haz de partículas alfa incide sobre un núcleo atómico el que ante la colisión se desplaza, y desvía el haz de incidencia con un ángulo θ con respecto a la dirección del haz incidente, donde E_1 es la energía de la partícula dispersada.

[34] Demortier, G. (1997) *Essential of PIXE and RBS for archaeological purposes; on applications of ion beam analysis techniques to arts and archeometry*. Universidad de Sevilla, Sevilla.

Cabe señalar que las partículas pierden energía cuando éstas atraviesan la muestra, a través de los choques con los electrones o con los núcleos de los átomos. Puesto que este proceso ocurre con un átomo a la vez, al darse un choque éste no es afectado por un choque previo o por siguientes choques, por lo cual la energía de la partícula se puede expresar como:

$$E_0 = \frac{mv_0^{\ 2}}{2} \quad \text{y} \quad E_1 = \frac{mv_1^{\ 2}}{2} \tag{3-9}$$

lo que permite obtener el factor cinemático de dispersión, $K = E_1 / E_0$, a través del cual se determina el tipo de átomo dispersor de las partículas. Considerando el modelo atómico de Rutherford, el factor cinemático de dispersión se expresa como:

$$K = \left[\frac{(M^2 - m^2 sen^2\theta)^{1/2} + m\cos\theta}{M + m} \right]^2 \tag{3-10}$$

donde K, es la fracción de energía cedida al núcleo por la partícula en la colisión, m y M la masa de la partícula y del núcleo respectivamente, y θ el ángulo de dispersión con respecto a la dirección del haz incidente[35]. Por lo que, el espectro de energía de las partículas detectadas contiene información sobre la composición del blanco y sobre la distribución de concentración en profundidad de los elementos que lo constituyen.

Entre las ventajas que presenta la técnica de RBS están: la posibilidad de realizar análisis cuantitativos sin la necesidad del uso de estándares; alta sensibilidad para elementos pesados en sustratos ligeros; capacidad de realizar análisis no destructivos en profundidad para perfilar elementos traza y para estudiar interfases, capas finas y estructuras multicapa con espesores entre 0.01 y 1 μm.

Es importante indicar que las secciones eficaces del tipo no Rutherford, pueden aprovecharse para mejorar la precisión en que se determinan relaciones estequiométricas, o para mejorar la sensibilidad de detección de elementos ligeros como litio Li, boro B, carbono C, nitrógeno N, u oxígeno, O, en matrices de elementos pesados, como se describe en el apartado dedicado a la técnica de análisis por reacción nuclear.

3.3.3 Cuantificación de Litio por Análisis de Reacción Nuclear y Espectroscopia de Absorción Atómica

Como se menciono anteriormente sobre los alcances de las técnicas nucleares *i.e*. dispersión elástica de partículas (RBS) presenta la limitante de que el análisis de la muestra no es posible si ésta contiene un pequeño porcentaje del elemento para el cual la sensibilidad de detección del método usado es más alta[36]. Sin embargo, es posible soslayar estas limitaciones extendiendo la variedad de partículas

[35] Demortier, G. *Op.cit*.

[36] Lappalainen, R., Anttitla, A. & Räisänen, J. (1983) Absolute α-induced thick-target gamma-ray yields for the elemental analysis of light elements. *Nucl. Inst. and Meth*. **212**, 441-444.

bombardeadas y por lo tanto las reacciones, aumentando así las posibilidades de detección para elementos ligeros o en pequeñas proporciones. Se considera las ventajas de las reacciones radioactivas como la alta penetrabilidad de los rayos-γ disminuyen los efectos de la matriz y el uso de un haz externo permite la medición de muestras volátiles.

3.3.3.1 Análisis por Reacción Nuclear (NRA)

Una reacción nuclear se define como un proceso en el cual un ión "*a*" posee suficiente energía cinética, para atravesar el potencial coulombiano repulsivo creado por un núcleo "X" hasta llegar a penetrar en él, formando así un núcleo compuesto. Las reacciones nucleares tienen lugar principalmente mediante colisiones con núcleos ligeros, ya que poseen un número atómico Z pequeño. El núcleo compuesto tiene una energía de excitación muy grande, de manera que en un tiempo muy corto (10^{-17} a 10^{-20} segundos) se desexcita dando lugar a dos partículas: una ligera "*b*" o un fotón, que se va a detectar y otra más masiva "Y" llamada núcleo residual. Éste último puede quedar a su vez en un estado excitado y desexcitarse emitiendo un rayo γ. Así, una reacción nuclear típica puede describirse como:

$$a + \mathrm{X} \rightarrow b + \mathrm{Y} \tag{3-11}$$

o, siguiendo una notación más convencional, X (a, b) Y. Así, el método de *análisis por reacción nuclear* (Nuclear Reaction Analysis, NRA) es una técnica de gran utilidad en la determinación y concentración de algunos elementos, frecuentemente elementos ligeros como H, Li, B, Be, C, N, O, N y F, ya que en combinación con resonancias estrechas en la sección eficaz, proporcionan una herramienta muy útil para determinar no sólo la concentración absoluta de un determinado elemento, sino también su distribución en función de la profundidad[37]. Por consiguiente, mediciones directas de la concentración de litio presente en los fosfatos de tierras raras, $REEPO_4$, obtenidos en este trabajo pueden llevarse a cabo por medio de la siguiente reacción nuclear $^{7}Li(p,\alpha)^{4}He$, inducida por protones acelerados[38, 39], dado que este elemento en bajas concentraciones es difícil de detectar por métodos tales como XPS y EDS.

Para la determinación de la distribución de litio en función de la profundidad en la muestra, se considera la sección eficaz de frenado S(E):

$$S(E) = \frac{1}{\rho}\frac{dE}{dx} \tag{3-12}$$

que es el cociente de dividir la potencia de frenado lineal por el número de átomos por unidad de volumen del material de frenado (ρ), siendo x el grosor de la muestra a través del cual pasa el haz. Des esta manera se puede determinar el perfil de concentración de la muestra por:

---

[37] Dieumegard, D., Laurel, b., Amsel, G. (1980) Microanalysis of fluorine by nuclear reactions $^{19}F(p,\alpha_0)^{16}O$ and $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ reactions. *Nucl. Inst. Methods*. **168**, 93-96.

[38] Sagara, A., Kamada, K. & Yamaguchi, S. (1988) *Op.cit*.

[39] Sagara, A., Kamada, Sasaki, T.A. & Baba, Y. (1989) Measurements of evaporation rate of lithium from Al-Li alloy by depth profiling with an ion beam. *Nucl. Inst. and Meth*. B**44**, 373-376.

$$dx = \frac{1}{\rho}\frac{dE}{S(E)} \tag{3-13}$$

De tal forma que si la muestra como la referencia para la cuantificación de litio a un mismo grosor presentar el mismo valor de S(E), el calculo de la concentración de litio estará solo en función del ángulo sólido (Ω), la carga (Q), del factor cinemático de dispersión (K), la intensidad del litio (y_{Li}) y de la sección eficaz (σ(E)).

Para llevar a cabo la reacción nuclear se emplea un acelerador de iones y el dispositivo experimental utilizado en RBS, con algunas modificaciones como se muestra en el siguiente esquema:

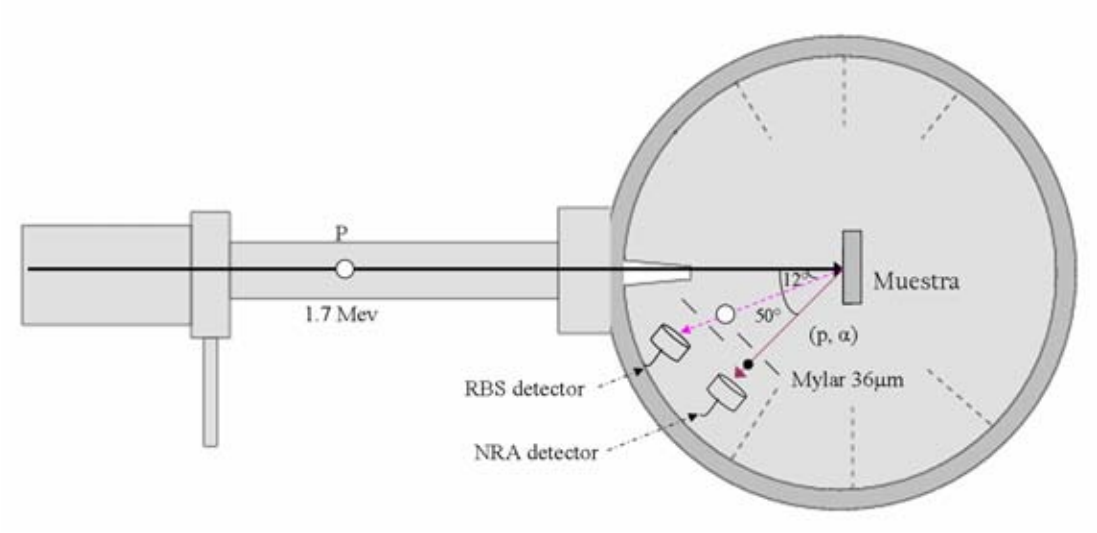


Figura 3-8. Ilustración esquemática del arreglo real de la cámara de vacío para un experimento acoplado NRA-RBS.

La reacción nuclear ^{7}Li (p, α) ^{4}He se lleve a cabo empleando un haz de 1.7 MeV de núcleos de helio, el cual incide sobre la muestra en análisis, siendo la sección eficaz de frenado no elástica S(E). Para frenar los protones se emplear un filtro Mylar de 36 μm impidiendo su llegada al detector, de tal forma que solo las partículas α puedan ser capaces de alcanzar éste, generándose una curva que relaciona el número de cuantos de radiación, en este caso partículas alfa, con el perfil de concentración del litio.

Algunas ventajas del análisis por reacción nuclear del litio ^{7}Li(p,α)^{4}He, inducida por protones acelerados[40, 41] sobre otras técnicas son: (*i*) un amplio valor de balance de energía, Q*, de 17.346 MeV, da una razón señal-ruido alta y el grosor de la muestra puede ser analizado a diferencia de RBS; (*ii*) la profundidad de penetración del haz se puede deducir directamente del espectro de energía de partículas

[40] Sagara, A., Kamada, K. & Yamaguchi, S. (1988) *Op.cit.*

[41] Sagara, A., Kamada, Sasaki, T.A. & Baba, Y. (1989) *Op.cit.*

* Q = energía cinética de los productos de la reacción – energía cinética de la partícula incidente

α emitidas, dado que la reacción de la sección transversal tiene un amplio máximo en una energía protónica de 3 MeV, lo cual nos permite usar un acelerador de baja energía[42].

Tanto la técnica por dispersión elástica de partículas (RBS) como el análisis por reacción nuclear (NRA) se realizaron en un acelerador pelletrón de 3 MV.

3.3.3.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

El fenómeno de la absorción de radiación por átomos ha sido empleado desde principios del siglo diecinueve, cuando Fraunhofer identifico un número de líneas oscuras en el espectro del Sol. Siendo, la primera aplicación analítica la determinación de mercurio por Müller en 1930[43]. En general la *espectroscopia de absorción atómica* se basa en las transiciones electrónicas, ya que los orbitales electrónicos en un átomo están caracterizados por el número cuántico principal y el número cuántico azimutal *n* y *l*, respectivamente.

Cuando el electrón experimenta una transición de un nivel de alta energía ($E_{n,l}$) a un nivel de baja energía ($E_{n1,l1}$) una luz de frecuencia $\nu = (E_{nl} - E_{n1,l1})/h = \Delta E/h$ se emite. En términos de la longitud de onda:

$$\lambda = c/\nu = hc/\Delta E \tag{3-14}$$

la constante h y c, corresponden a la constante de Planck y la velocidad de la luz respectivamente. Por lo que, las transiciones atómicas pueden ser discutidas en términos de la frecuencia ν, energía E, y la longitud de onda λ. Está ultima es frecuentemente usada en la espectroscopia de absorción atómica. Los parámetros ΔE, ν, y λ tienen valores únicos para una transición electrónica determinada, lo cual resulta en una serie de líneas agudas-un espectro- el cual es característico de cada elemento[44]. Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas, de 0.002 a 0.005 nm, y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento. Sin embargo, el problema derivado de la poca anchura de los picos de absorción atómica, se ha resuelto empleando fuentes de radiación con anchuras de banda aun más estrechas que los picos de absorción.

Existen varias técnicas de absorción atómica, una de las más empleadas es la espectroscopia de absorción atómica de llama, debido a su simplicidad y bajo costo. La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámparas pueden producir radiación resonante de anchos de línea <0.01 Å, para la mayoría de los elementos que son determinados por absorción atómica.

[42] Feldman, L.C. & Picraux, S.T. (1977) En: *Ion Beam Handbook for Material analysis*, eds. Mayer, J.M. & Rimini, E. Academic Press. New York.

[43] Müller, K. (1930) Eine neue methode zur bestimmung des quecksilbergehaltes der luft. *Z. Phys.* **65**, 739-758.

[44] Van Loon, J.C. (1980) *Op.cit*.

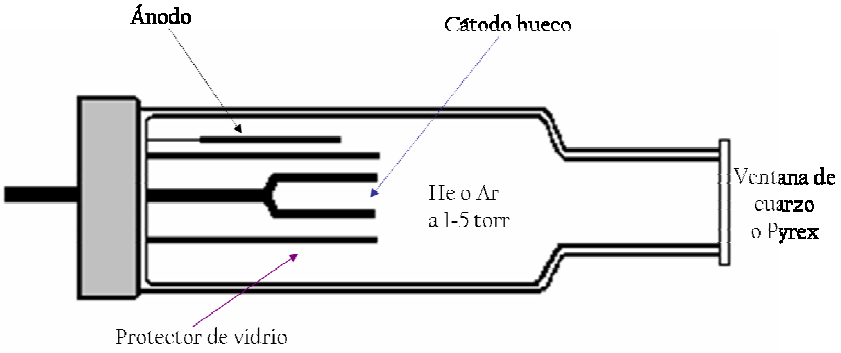


Figura 3-9. Esquema de una la sección transversal de una lámpara de tungsteno[45].

Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrado herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr., como se puede ver en la Figura 3-11. El cátodo está construido con un metal, cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. Cuando se aplica un potencial del orden de 300 V entre los electrodos se produce la ionización del gas, lo que da lugar a una corriente de aproximadamente 5 a 20 mA al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es lo suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; a este proceso se le denomina pulverización.

Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estados excitados y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. Al final los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo[46]. La eficacia de la lámpara del cátodo hueco depende de su geometría y del potencial aplicado. Los potenciales elevados, y por consiguiente las corrientes altas originan intensidades de radiación mayores.

Dentro de las aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica esta la determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides. Las líneas de resonancia de los elementos no metálicos se localizan en general por debajo de los 200 nm, y solo es posible su determinación por los espectrofotómetros que operan en vacío. El análisis elemental de elementos ligeros se realizó en un Varian SpectrAA220, a una longitud de onda de 670.8 nm y 5 mA de corriente.

[45] Imagen tomada de: Skoog, D.A. (1994) *Loc.cit*.

[46] Skoog, D.A. *Ibidem*.

3.3.4 Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La interacción de la radiación electromagnética con átomos y moléculas, o espectroscopia, es uno de los métodos frecuentemente empleados en el estudio de la estructura atómica y molecular. La radiación electromagnética se divide en diferentes regiones de energía que reflejan los diferentes tipos de procesos que derivan de tal radiación. La región del espectro electromagnético entre el número de onda de 400 a 4000 cm^{-1}, comprende la espectroscopia de absorción en el infrarrojo medio. Por consiguiente la *espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier* (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) estudia las vibraciones de las moléculas y da información concerniente a la rigidez de los enlaces químicos. Proporcionando información sobre la composición química *i.e*. grupos funcionales que no se pueden determinar por otros métodos de análisis, y complementaria al arreglo estructural.

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo se basa en el hecho de que los estados vibracionales que presentan los átomos que conforman la estructura, poseen una frecuencia de la misma magnitud que la radiación infrarroja incidente generándose una absorción de la energía de radiación por parte de la sustancia. Por consiguiente, un espectro infrarrojo es un registro del porcentaje de la radiación absorbida por una sustancia en función del número de onda de la radiación infrarroja incidente,:

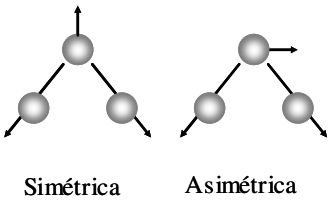
$$\Delta E = E_u - E_l = h\nu \tag{3-15}$$

o en términos del número de onda

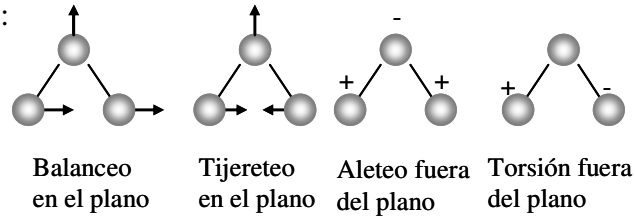
$$\Delta E = hc\bar{\nu} \tag{3-16}$$

donde E_u y E_l son las energías del estado de baja y alta energía, respectivamente, en el que aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas *i.e*. tensión y flexión, que causan un cambio neto del momento dipolar de la molécula[47].

Hay dos modos de vibración por tensión:



y cuatro correspondientes a la vibración por flexión:



los que se representan a través de una serie de bandas características en el espectro infrarrojo. Los equipos que se emplean comúnmente para este método de análisis, son muy variados desde

[47] McQuarrie, D. & Simmon, J. (1997) *Loc.cit*.

espectrómetros de dispersivos de red hasta instrumentos *multiplex*[Nota], que emplean la transformada de Fourier en el tratamiento de los datos. Esto equipos presentan una relación señal-ruido mucho menor a la de los instrumentos dispersivos; una alta resolución <1 cm^{-1} y elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de frecuencias.

En la determinación cualitativa de los grupos funcionales de las muestras por FTIR, se empleó un espectrometro Nicolet Nexus 470 con una resolucion de 0.125 cm^{-1}, en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}. Para lo cual se mezclarón 4 mg de la muestra con 200 mg de KBr (grado espectroscopico) para evitar la saturación de las señal. Con esta mezcla se hizo una pastila de 13 mm de diámetro a la que se le aplicó una carga de 8 toneladas.

[Nota] El término *multiplex* se emplea para describir sistemas, en los que muchos conjuntos de información se transportan de forma simultánea a través de un único canal. Para determinar la magnitud de cada una de estas señales y decodificarla, la mayoría de los instrumentos *multiplex* emplean la transformada de Fourier, y por tanto se denominan con frecuencia instrumentos de transformada de Fourier.

4.1 Difracción de Rayos X 72

4.1.1 Rayos X convencional 73

4.1.2 Rayos X por Radiación Sincrotrón 74

4.2 Difracción de Rayos X: Determinación de Fases Cristalinas y Análisis Estructural 78
4.2.1 El Método Rietveld 80
4.2.1.1 Fundamento Teórico del Método Rietveld 81
4.2.1.2 Funciones del Perfil de Pico 82
4.3.1.3 Convergencia y Criterios de Ajuste 83

Anexo 4-I 85
Factores de Dispersión e Intensidad de la Difracción 85
i. Factor de Polarización 85
ii. Factor de Dispersión Atómico 85
iii. Factor de Estructura 87

La estructura de un cristal puede determinarse usando la técnica de difracción de rayos X, así como herramientas de cómputo que emplean novedosos métodos de análisis, v.gr. método de LeBail, Rietveld, Patterson, entre otros. Por lo que, en este capítulo se tratarán los fundamentos de la técnica de difracción de rayos X convencional como por radiación sincrotrón, así como uno de los métodos de resolución estructural mencionados anteriormente.

4.1 Difracción de Rayos X

El análisis estructural frecuentemente se basa en el fenómeno de la difracción causado por la interacción de la materia con los rayos X, electrones o neutrones. Aunque la teoría de la difracción es la misma para todos los tipos de radiación, en este apartado solo consideraremos la dispersión de rayos X convencional y por radiación sincrotrón, en polvos policristalinos.

De acuerdo al método cualitativo sobre el fenómeno de la difracción propuesto por Lawrence Bragg en 1912, la condición de difracción se presenta cuando un haz de rayos X monocromático[1] incide sobre una familia de planos coherentemente. La longitud de onda dispersada por los átomos en cada plano, se combina para formar una onda reflejada con el mismo ángulo que la de incidencia, es decir con simetría Bragg-Bretano. Si la diferencia de fase por las ondas reflejadas por sucesivos planos es un número entero de las longitudes de onda, la serie de ondas se pueden combinar para incrementar su amplitud y producir un fuerte haz reflejado. En términos geométricos, si el espacio entre los planos reflejados con índices *h,k,l* es d_{hkl} y el ángulo de incidencia es θ, la diferencia de fase para las ondas reflejadas por sucesivos planos es $2d_{hkl}Sen\theta$ [2].

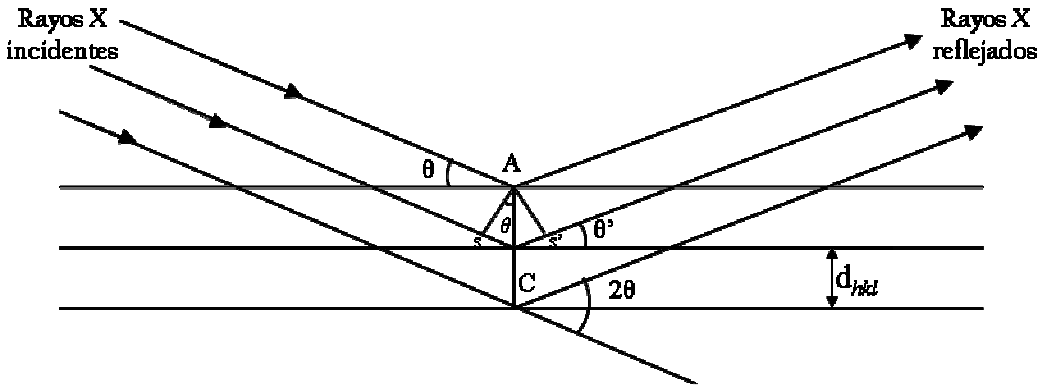


Figura 4-1. Esquema de la difracción de planos paralelos, donde *s* representa la diferencia de fase $d_{hkl}Sen\theta$.

[1] Longitud de onda uniforme

[2] Bragg, L. (1968) X-Ray crystallography. *Scientific American* **219**, 58-70.

Por lo tanto, la condición para la difracción es: $n\lambda = 2d_{hkl}Sen\theta$ donde n es un múltiplo entero de la longitud de onda λ. Sin embargo, para ciertas direcciones las ondas reflejadas se extinguen sistemáticamente ya que la diferencia de fase entre estas es igual a $n\pi$[3,4,5].

De esta manera, el análisis estructural se basa normalmente en la difracción de rayos X dado que los valores experimentales de las distancias interplanares d_{hkl} características de cada cristal, se encuentran registradas en el banco de datos (Powder Diffraction File, PDF)[6], facilitando la identificación y cuantificación de fases cristalinas.

4.1.1 Rayos X convencional

La radiación electromagnética generada en un difractómetro convencional, se produce por el bombardeo de una placa de metal, frecuentemente cobre, con un haz de electrones acelerados que viajan dentro de un tubo de vació a través de una diferencia de potencial *v.gr.* 30 kV, generándose radiación blanca. La colisión entre los electrones de alta energía y los átomos de cobre del nivel de energía 1s, capa K, genera una vacancia que es inmediatamente ocupada por un electrón de los niveles de energía 2p o 3p, cuya energía cedida emite un fotón[7], rayos X. La radiación emitida consiste de dos longitudes de onda, la primera de ellas se debe a la transición del nivel de energía 2p →1s, llamada Kα con una longitud de onda de 1.5418 Å y la otra a la transición 3p →1s, llamada Kβ con una longitud de onda de 1.3922 Å.

La transición Kα ocurre frecuentemente y su radiación es mucho más intensa que la transición Kβ, por estas razones la radiación Kα es la que se usa comúnmente en un difractómetro convencional. La radiación Kα es un doblete, que se conforma de la longitud de onda Kα1 con una longitud de onda de 1.54051 Å y Kα2 con una longitud de onda de 1.54433 Å. La razón de estas dos transiciones Kα se debe a los dos posibles estados de espín del electrón del nivel de energía 2p en el nivel de energía 1s después de la transición.

En la generación de rayos X convencional, se emplea como se menciono anteriormente un haz de electrones el cual proviene de un filamento de tungsteno incandescente, el que es acelerado hacia el ánodo por una diferencia de potencial de 30 kV y choca con la placa de cobre fija al ánodo. En la cámara donde ocurre este proceso "tubo de rayos X", se hace vació para evitar la colisión de los electrones con las partículas del aire, y la interacción de estas últimas con los rayos X emitidos. Así, los rayos X salen del tubo a través de ventanas de berilio. La absorción de los rayos X por parte de los

[3] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., *et al*. (1995) *Fundamentals of crystallography.* Oxford Univ. Press, Great Britain.

[4] McLachlan, D., Jr. (1957) *X ray crystal structure*. McGraw-Hill. U.S.A.

[5] Jeffery, J.W. (1971) *Methods in x ray crystallography.* Academic, London.

[6] Powder Diffraction File by International Centre for Diffraction Data ®, ICDD ®.

[7] McQuarrie, D.A. & Simon, John D. (1997) *Physical chemistry: a molecular approach*. University Science Books. Sausalito, California.

materiales a través de los cuales pasan depende del número atómico de los elementos presentes en el material. Por esta razón el berilio es uno de los mejores materiales para construir tales ventanas.

Para evitar las señales de la radiación blanca como la radiación Kβ y trabajar con radiación monocromática, se filtran estas señales empleando una hoja de níquel cuyos electrones del nivel de energía 1s pueden ser ionizados por la radiación Kβ y absorber la radiación blanca de fondo, dejando un haz de rayos X monocromático[8]. Por lo tanto, dado que las energías de transición tienen valores fijos éstas generan un espectro de rayos X característico.

4.1.2 Rayos X por Radiación Sincrotrón

Los electrones sometidos a un campo acelerado emiten ondas electromagnéticas. Este fenómeno se presenta en una antena clásica donde los electrones viajan en cables conductores, con una aceleración muy débil que emite radiación electromagnética en el intervalo de radiofrecuencias. Con tubos de vació, tales como el klyston empleado para microondas, es posible incrementar la aceleración de los electrones y la emisión hasta una ultra-alta frecuencia de entre 300 y 3000 MHz, donde la energía del electrón es moderadamente débil. En aceleradores circulares de alta energía, superiores a varios GeV, el campo magnético en los imanes de curvatura induce una aceleración centrípeta muy fuerte, altamente relativista, con una energía $E \approx mc^2$ donde m es la masa en reposo del electrón induciendo esta aceleración la emisión de una onda electromagnética de varios cientos de keV. Esta radiación electromagnética emitida tangencialmente por partículas como electrones o positrones, que se mueven a velocidades relativistas en una orbita circular se le nombra radiación sincrotrón o luz sincrotrón, mientras que los aceleradores de partículas que confinan tales partículas en la órbita se les conoce como anillos de almacenamiento o fuentes de luz sincrotrón.

Estas fuentes constan básicamente de tres componentes: un acelerador lineal, el sincrotrón y un anillo de almacenaje. Los electrones son introducidos en el sincrotrón a una baja energía *i.e*. varios cientos de MeV, desde el acelerador lineal. Entonces se aceleran en una órbita circular fija. El sincrotrón consiste de un arreglo de imanes para enfocar y curvar el haz de electrones, y secciones de líneas rectas para acelerar las partículas. El campo magnético de los imanes de curvatura se incrementa durante la aceleración para mantener a los electrones en la misma trayectoria circular conforme su energía se incrementa gradualmente. Esta primera etapa se lleva a cabo en aceleradores lineales que llevan los electrones o positrones a los denominados elevadores de tensión, para ser posteriormente inyectados en el anillo de almacenaje, cuyo campo magnético se mantiene constante [9,10]. Ver Figura 4-2.

[8] Reanudi, L. & Carbonio, R. (2005) *Determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos y métodos de optimización global*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C, México.

[9] *Ibidem*

[10] Terasawa, M., Kihara, M. (1996) *Application of syncrotron radiation to materials analysis: Basic characteristics of synchrotrob radiation ans its related failities ans instrumentation*. Saisho, H. Gohsi, Y, Editores. Elsevier,Amsterdam.

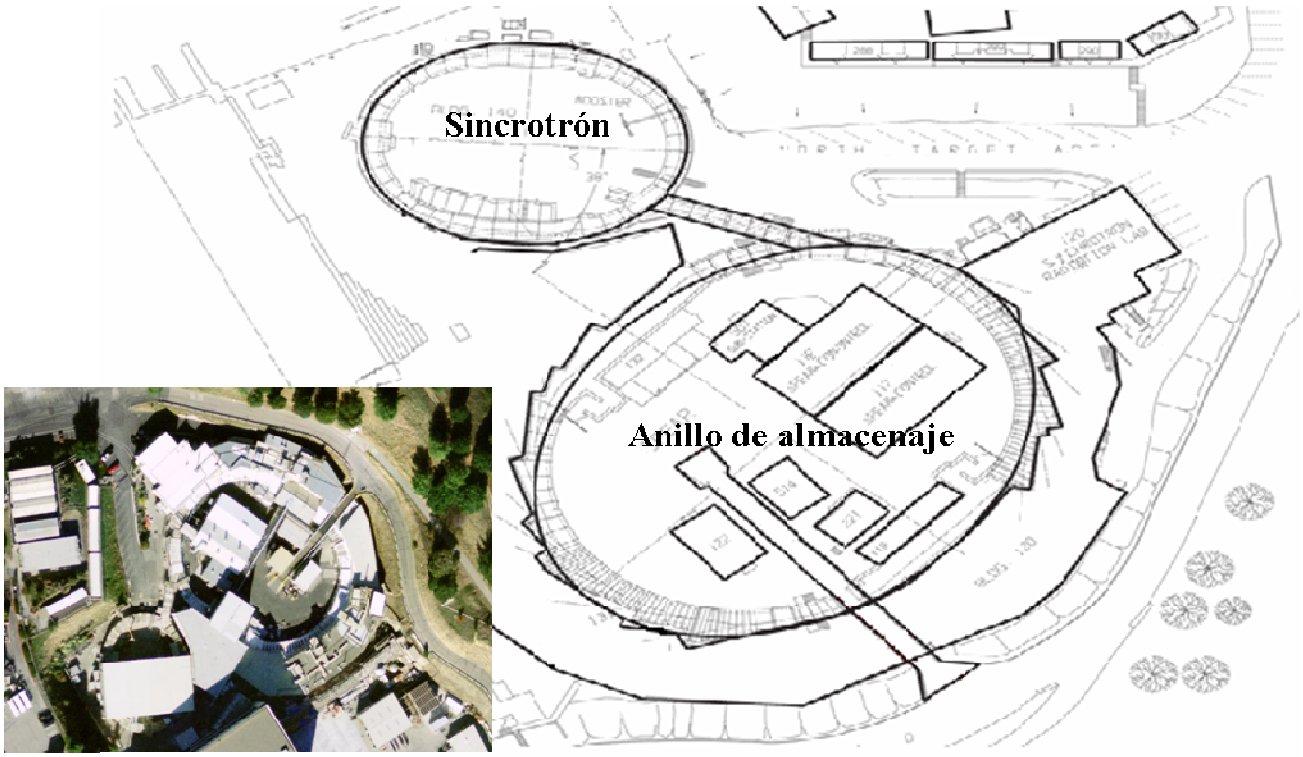


Figura 4-2. Vista aérea del Stanford Syncrtrotron Radiation Laboratory, SSRL, en el que se encuentran líneas de análisis alrededor del anillo de almacenaje[11].

Un anillo típico de almacenaje comprende secciones lineales y curvas simétricas constituidas por tubos de acero inoxidable o aluminio bajo condiciones de vació extremo. Mecanismos y aparatos magnéticos con capacidad para focalizar, deslocalizar y curvar se instalan a lo lardo de todo el anillo para confinar los electrones en la órbita prescrita. Los imanes de curvatura, bending magnets, se instalan en las zonas curvadas del anillo, siendo ellos concretamente los responsables de generar luz sincrotrón en los laboratorios sincrotrón, denominados de segunda generación[12].

La inserción de nuevos dispositivos como wigglers (alternadores) y undulators (onduladotes), generan radiación con propiedades espectrales diferentes. El principio en el cual se basan estos dispositivos es el mismo, producir ondulaciones en la dirección de movimiento de los electrones. La diferencia es su objetivo final, los wigglers producen un continuo de radiación que se aproxima a la superposición de la radiación de los imanes de curvatura por lo que son usados normalmente para producir radiación X con un flujo mayor; mientras que los undulators toman partido de los efectos de fase-interferencia para producir picos más colimados y espectralmente mejor definidos. Por consiguiente, la manipulación a través de estos dispositivos de los electrones acelerados puede ser utilizada para varios experimentos, como se señala en la Tabla 4-1.

[11] Imagen tomada de : *http://www-ssrl.slac.stanford.edu/safety/exits.html*

[12] Gaona Martínez Xavier (2004) "El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente". Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Barcelona, España.

Tabla 4-1. Técnicas experimentales que se pueden llevar a cabo en las líneas de análisis del SSRL

Línea	Técnicas	Fuente	Intervalo de energía	Resolución ΔE/E
1-4	Dispersión de rayos X a bajo ángulo Dispersión de rayos X a amplio ángulo	Imán de curvatura	7.1-9 keV	$4.0x10^{-3}$
2-1	Difracción de polvos Difracción de películas delgadas	1.3 Teslas Imán de curvatura	4.0-15.8 keV	~ $5x10^{-4}$
10-1	Espectroscopia de absorción de rayos X y de fotoemisión de borde cercano	1.45 Teslas Wiggler	0.25-1.2 keV	~$2x10^{-4}$
8-1	Espectroscopia de fotoemisión	Imán de curvatura (Ultravioleta)	15-185 eV	~$1x10^{-3}$
5-2	Fotoemisión, NEXAFS[13], polarización circular	Multiundulator	10-1500 eV	0.05-1.0

Para comprender la forma en que se lleva este tipo de radiación, introduciremos brevemente los principios básicos de la emisión de radiación sincrotón.

Las propiedades de la radiación sincrotrón pueden obtenerse aplicando los métodos de la electrodinámica clásica al movimiento relativista de los electrones en órbitas circulares. Consideremos el movimiento circular de un electrón con momentum *p* en un campo magnético *B*. El radio de la órbita del electrón, ρ, esta dado por la siguiente ecuación, $pc = Be\rho$ donde *e* es la carga del electrón y *c* la velocidad de la luz. Para electrones relativistas la energía esta dada por la ecuación (4-1):

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \approx p^2c^2 \tag{4-1}$$

con E como la energía total del electrón y m la masa restante de éste. De las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$E = Be\rho \tag{4-2}$$

Esta relación es descrita usando las unidades correspondientes como, $B[Tesla]\rho[m] = 3.336E[GeV]$

Cuando un electrón es no-relativista (con la velocidad relativa $\beta = v/c << 1$) y su velocidad es significativamente baja comparada con la velocidad de la luz, el electrón es acelerado sobre una orbita circular hacia el centro de ésta y emite una radiación dipolar cuyo eje está en dirección de la aceleración. Entonces la energía de la onda electromagnética emitida en unidad de tiempo del electrón con la aceleración de dv/dt está dada por:

$$\frac{dP(\chi)}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^2}\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 sen^2\chi \tag{4-3}$$

donde χ es el ángulo entre la dirección de la radiación y la transmisión de la onda electromagnética. Por lo tanto la distribución angular de la energía de la radiación se basa en una radiación dipolar la cual muestra el típico patrón de $sen^2\chi$. Como se muestra en la siguiente Figura 4-3 (Izquierda), la emisión de la radiación es un máximo en la dirección normal a la aceleración ($\chi = \pi/2$).

[13] NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure.

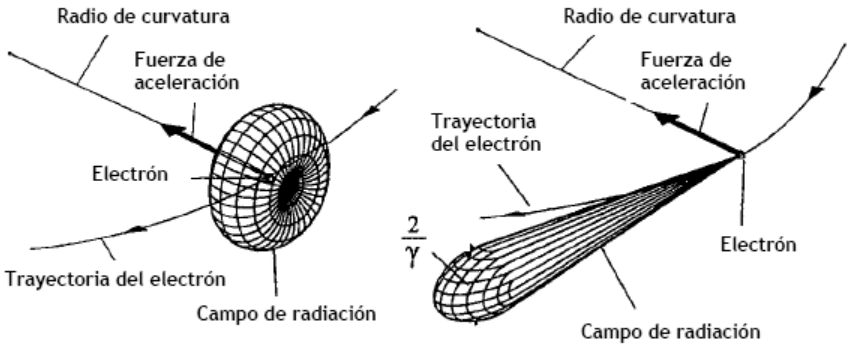
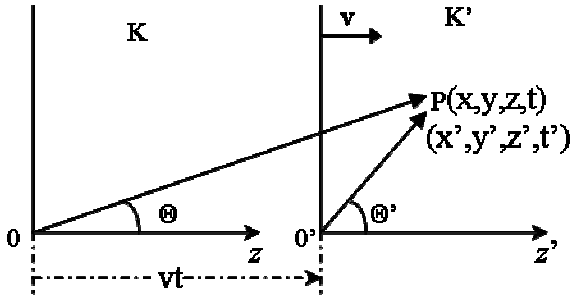


Figura 4-3. Patrón de radiación producida por electrones acelerados en un movimiento circular a baja velocidad (Izquierda) y el correspondiente al movimiento circular de electrones a una velocidad aproximada a la de la luz (Derecha).

Sin embargo cuando un electrón se mueve a una velocidad cercana a la velocidad de la luz, la distribución angular $sen^2\chi$ se distorsiona debido al efecto relativista.

Si consideramos un sistema de coordenadas estacionario K(x,y,z,t) y una referencia en otro punto K'(x',y',z',t') el cual se esta moviendo a una velocidad v en dirección del eje z. La relación entre los dos sistemas esta dada por la transformación de Lorentz:



$$z = \gamma(z' + vt')$$
$$x = x'$$
$$y = y'$$
$$t = \gamma(t' + \beta z'/c)$$

Por lo tanto: $\gamma = \dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \dfrac{E}{mc^2} = 1957E[GeV]$ (4-4)

donde gamma es la energía del electrón o factor de Lorente con β ~ 1. Cabe mencionar que para electrones no relativistas, β ~ 0, γ = 1, donde la radiación es emitida según un patrón dipolar, con la intensidad variando con el seno del ángulo entre la dirección de observación y el vector de aceleración. En cuyo movimiento circular, la aceleración es perpendicular al movimiento y el patrón del dipolo presenta un máximo en el plano que incluye la dirección del movimiento. Mientras que para velocidades relativistas, el patrón del dipolo es comprimido en la dirección del movimiento. La transformación de los ángulos se expresa según la ecuación (4-5):

$$\tan\Theta = \frac{\text{sen}\Theta'}{\gamma(\beta + \cos\Theta')} \quad (4\text{-}5)$$

El ángulo de abertura ψ (la mitad del ángulo de la luz sincrotrón divergente por encima y debajo del plano de órbita) es ~ $1/\gamma \cdot \psi \sim 1/\gamma$ es una expresión muy importante pues determina la divergencia del haz de fotones. Así, a mayor energía de los electrones, menor ángulo de apertura de la radiación sincrotrón generada, menor divergencia y por lo tanto mayor luminosidad, un millón de veces la de las fuentes convencionales más intensas. Algunas de las características de la radiación sincrotrón que la hacen una herramienta de análisis de gran uso es su intensidad, la que es mucho mayor a la producida en tubos convencionales, y sintonizable una gran ventaja con respecto a la difracción de rayos X convencional que trabaja frecuentemente con longitudes de onda fija[14].

Por consiguiente dada las características de la difracción de rayos X convencional y por radiación sincrotrón conforman dos importantes herramientas de análisis estructural de las cuales haremos uso en este trabajo.

4.2 Difracción de Rayos X: Determinación de Fases Cristalinas y Análisis Estructural

La determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X, se llevar a cabo a través de una serie de pasos:

1 determinación de la celda unidad;
2 descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas, I_{hkl};
3 asignación del grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas;
4 refinamiento de la estructura, por el método Rietveld.

Paso 1.- La **indexación** del patrón de difracción se lleva a cabo para determinar el sistema cristalino, el tipo de red de Bravais y los parámetros de la celda unidad. La indexación para determinar las posiciones angulares se realiza a través de la plataforma WinPLOTR[15], en la que normalmente se pueden utilizar programas de cómputo como DICVOL[16], TREOR[17] e ITO[18]. El acceso a más de uno de estos programas es recomendable ya que estos trabajan de diferente forma y una exitosa indexación puede no ser siempre obtenida con un programa en particular; el punto clave para obtener una indexación exitosa es tener un difractograma con datos de alta calidad y sin mezcla de fases.

[14] Mejía Lira, F., Móran López, J.L. (1995) *El encanto de las superficies*. Fondo de Cultura Económica, México.

[15] Roisnel, T. & Rodríguez-Carvajal, J. (2000) WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. In Materials Science Forum: proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference, eds. Delhez, R. & Mittenmeijer. (Barcelona, España), pp.118-123.

[16] Boultif, A. & Loüer, D. (1991) Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy methods. *Appl. Crystallogr.* **24**, 987-993.

[17] Werner, P.E., Ericksson, L. & Westdahl, M.J. (1985) *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries *J.Appl. Crystallogr.* **18**,367-370.

[18] Visser, J.W. (1969) A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *J. Appl. Cryst.* **2**, 89-95.

La calidad del indexado se determina con la figura de mérito F_n *o* M_n, donde F_n se define para un patrón dado como:

$$F_n = \frac{1}{\left|\overline{\Delta d}\right|} \frac{N_{obs}}{N_{calc}} \tag{4-6}$$

donde $\left|\overline{\Delta d}\right|$ es el valor promedio de las desviaciones de las distancias interplanares registradas en todo el difractograma, N_{obs} es el número de reflexiones observadas, y N_{calc} es el número de reflexiones calculadas. Y M_n, se define como:

$$M_n = \frac{Q_n}{2\left|\overline{\Delta Q}\right| N_n} \tag{4-7}$$

donde N_n es el número de líneas calculadas hasta el valor Q_n, con $Q = 1/d^2$; por lo que Q_n es el valor de Q hasta la enésima línea observada e indexada, y $\left|\overline{\Delta Q}\right|$ es la discrepancia promedio para las primeras n líneas[19]. Un valor de F_n o M_n >10 empleando los primeros 20 picos del difractograma garantiza que el indexado sea aceptable[20].

Paso 2.- La descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas, frecuentemente es el paso más escrupuloso dado que hay varias ambigüedades que surgen del solapamiento de los picos a consecuencia del colapso del espacio reciproco tridimensional de un monocristal a un eje unidimensional 2θ. Lo que conlleva al solapamiento accidental o sistemático de los picos de difracción, un fondo prominente no fácil de definir con precisión, efectos de orientación preferencial y la inevitable perdida de información de la fase.

Para tratar tales deficiencias, se hace uso de los métodos directos de descomposición o deconvolución como la técnica de Pawley[21] o el **algoritmo de Le Bail**[22], a fin de extraer el modulo de factor de estructura asociado con cada una de las componentes de las reflexiones haciendo posible el uso de los métodos directos. De estos métodos el más usado es el método de Le Bail, que permite obtener una buena aproximación al cálculo de las intensidades integradas.

La gran aplicación de este método tal vez consista en que realiza una equipartición de las intensidades cuando los picos se sobreponen[23], no requiere de un modelo estructural para su funcionamiento, y en que se pueden refinar parámetros como la función del fondo, parámetros de celda y máximos del perfil simultáneamente con la extracción de las intensidades, dentro del programa Fullprof [24].

[19] Smith, G.S. & Snyder, R.L. (1979) F_N: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Cryst.* **12**, 60-65.

[20] De Wolff, P.M. (1968) A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Cryst*. **1**, 108-113.

[21] Pawley, G.S. (1981) Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst*. **14**, 357-361.

[22] Le Bail, A., Duray, H. & Fourquet, J.L. (1988) Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. *Math. Res. Bull*. **23**, 447-452.

[23] Giacovazzo, C. (1996) Direct methods and powder data. State of the art and perspectives. *Acta Cryst.* A**52**, 331-339.

Paso 3.- La asignación del grupo espacial se lleva a cabo a partir del análisis de las **extinciones sistemáticas**[25]**.** Una discriminación metódica de estas nos permite llagar hasta el o los posibles grupos espaciales que describan el ordenamiento de la estructura cristalina del compuesto, aunque en algunos casos de incertidumbre puede ser útil llevar a cabo la descomposición del patrón en un número de alternativos grupos espaciales u obtener una serie de patrones de difracción a fin de determinar un compuesto isoestructural. Cabe mencionar que a menudo las incertidumbres sobre los parámetros de la celda unidad, grupo espacial, *etc*., pueden seguir presentándose pero estas se pueden resolver durante los pasos de refinamiento, en el cual frecuentemente se emplea el método Rietveld.

4.2.1 El Método Rietveld

El método de caracterización por difracción de rayos X es de gran interés para la (*i*) la indexación de fases cristalinas, (*ii*) refinamiento de la celda unitaria (*iii*) determinación del tamaño del microcristal y microdeformación de la celda unitaria, (iv) análisis cuantitativo de fases, (*v*) refinamiento de estructuras cristalinas, (*vi*) determinación de la orientación preferida (textura), y en el caso de difracción de neutrones el estudio de estructuras magnéticas, *etc*. Así, por medio de un método que hace uso de los datos de difracción de rayos X cada uno de los objetivos mencionados anteriormente se pueden llevar a cabo simultáneamente con una mayor precisión que empleando cualquier otra técnica por separado[26]. Este es el *método Rietveld*, desarrollado originalmente por Hugo M. Rietveld (1967, 1969) para el análisis de difracción de neutrones[27,28,29].

El método Rietveld es un método de ajuste de un patrón de difracción calculado a un patrón de difracción de rayos X o neutrones experimental, utilizando un método no lineal de mínimos cuadrados. Este método a diferencia del método de *intensidades integradas* donde los picos difractados se consideran individualmente, considera en el análisis toda la información contenida en el patrón de difracción (tanto las zonas con picos como las de puro fondo) utilizando la información contenida en las reflexiones superpuestas y considerando todas las contribuciones de un número diferente de reflexiones de Bragg. Así, se realiza la caracterización detallada de todos los factores físicos de la muestra como son: la estructura cristalina (geometría de la celda elemental, posiciones atómicas,

---

[24] Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF Versión Julio2006 Laboratoire Leon Brillouin (CEACNRS), France Tel: (33) 1 6908 3343, Fax: (33) 1 6908 8261, E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr.

[25] Cuando un plano con índices *h,k,l* satisface la ley de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}Sen\theta$, se tiene en el detector el registro de un máximo de difracción. Sin embargo, algunas veces se presentan "extinciones sistemáticas" o interferencias destructivas de los haces difractados por efecto de la simetría de la red cristalina.

[26] Kinast, E. J. (2000) "Refinamiento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof." Tesis de Maestría. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

[27] Rietveld, H.M. (1966) The Crystal Structure of some Alkaline Earth Metal Uranates of the Type M_3UO_6. *Acta Cryst.* **20**, 508-513.

[28] Rietveld, H.M. (1967) Line profiles of neutron power-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22**, 151-152.

[29] Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J.Appl.Cryst*. **2**, 65-71.

vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño de los microcristales, microtensiones, textura, mezcla de fases) y condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz, absorción).

4.2.1.1 Fundamento Teórico del Método Rietveld

La función a minimizar en el refinamiento del patrón de difracción por el método Rietveld es la siguiente:

$$S = \sum_{i=1}^{n} w\left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2 \tag{4-8}$$

En esta expresión y_i^{obs} es la intensidad observada en el *i*-ésimo número de paso del difractograma en función del ángulo 2θ; n el número de puntos del difractograma; $w = 1/y_i^{obs}$ se define como los pesos respectivos dados a las intensidades observadas; e y_i^{calc} es el valor de ese mismo número de cuentas, el cual se determina partir de:

$$y_i^{calc} = s\sum_k m_k L_K \left|F_K\right|^2 G(\Delta\theta_{ik}) O_k A + y_{bi} \tag{4-9}$$

donde s es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector y del arreglo óptico dispuesto en el equipo, K representa el conjunto de índices de Miller (hkl) para la reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz y polarización, $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ donde $2\theta_k$ es la posición calculada del pico de Bragg corregido, $G(\Delta\theta_{ik})$ es la función que describe los contornos de las reflexiones *i.e*. gaussianas, lorentzianas o una combinación de ellas (Pseudo-Voingt) entre otras.

y_{bi} es la señal de fondo que originalmente se modela como un polinomio de m grados, la que se expresa como:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[(2\theta_i / BKPOS) - 1\right]^m \tag{4-10}$$

donde B_m son los coeficientes a refinar y $BKPOS$ es el origen del polinomio, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$; O_K es un término de orientación preferida; A es un factor de absorción el cual depende del espesor y naturaleza de la muestra como de la geometría de la difracción; F_K es el factor de estructura para la k-ésima reflexión de Bragg que junto con el factor de dispersión atómica, polarización, multiplicidad y temperatura contribuyen en las intensidades de los picos del difractograma observado, como se tratara en el anexo 4-I [30,31].

[30] Petrick, C.S. & Castillo, B.R. (2004) Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la facultad de ciencias de la UNI*. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. En: http://fc.uni.edu.pe/publicaciones.

[31] Poblete-Pulgar, V.H. (1998) "Estudios experimentales y teóricos en materiales luminiscentes del tipo $Cs_2NaLnCl_6$, donde $Ln^{+3} = Er^{+3}, Yb^{+3}$." Tesis de Doctorado. Universidad de Chile, Santiago de Chile.

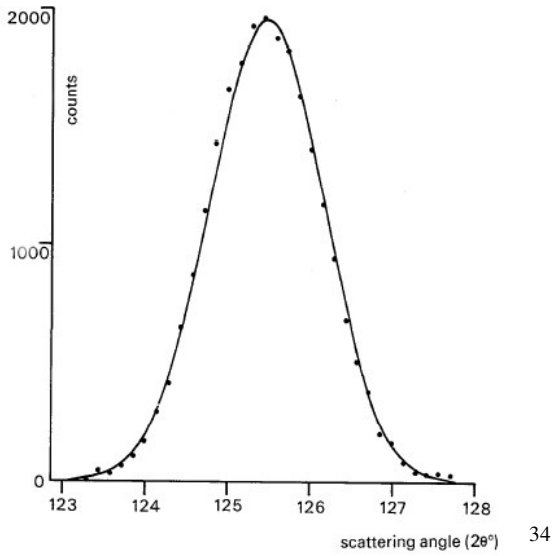
4.2.1.2 Funciones del Perfil de Pico

Las funciones de perfil de pico que describen el contorno de las reflexiones son la gaussiana, lorentziana, pseudo-voing, entre otras tantas consideradas en el programa FULLPROF[32]. Estas funciones están descritas por su posición ($2\theta_K$), su intensidad (I_0), y el ancho de pico a la mitad de la altura máxima (H_k = FWHM, Full-Width Half-Maximum) para ajustar el ensanchamiento producido por factores instrumentales, de acuerdo con la expresión simplificada de Caglioti, Paoletti y Ricci[33]:

$$H_k^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W \tag{4-11}$$

donde U, V y W son parámetros ajustables.

Esta anchura del pico también está en función del tamaño del cristal, la cual se relaciona a través de la ecuación de Scherrer, y describe adecuadamente la variación del ancho de pico con el ángulo dispersado.



[34]

Figura 4-4. Comparación de un pico de difracción medido (línea punteada) y de un pico modelado con una función Gaussiana (línea continua).

La ecuación de Scherrer, ofrece una simple relación entre el tamaño de partícula y el ancho de pico.

$$B_{size} = \frac{K\lambda}{\langle L\rangle_{Vol}\cos\theta_B} \tag{4-12}$$

[32] Rodriguez-Carvajal, J, *Op.cit.*

[33] Caglioti, C., Paoletti, A. & Ricci, F.P. (1958) Choice of collimators for crystal spectrometers for neutron diffraction, *Nucl. Instrum.* **3**, 223-228.

[34] Imagen tomada de Rietveld, H.M, *Op.cit*

Aquí λ es la longitud de onda de los rayos X, B_{Size} es el ancho del pico debido a efectos de tamaño, K es una constante cuyo valor es aproximadamente igual a 0.9, y θ_B es el ángulo de Bragg. Esta ecuación representa el ensanchamiento debido al finito tamaño del cristal donde para varios microstales la intensidad de los rayos X es cercana a la condición de reflexión de Bragg.

4.3.1.3 Convergencia y Criterios de Ajuste

Un refinamiento llega a su final cuando los parámetros de perfil:
Parámetros de resolución (U, V, W)
Cero del goniómetro (ZERO)
Parámetros de red (*a*, *b*, *c*, α, β, γ)
Parámetros de asimetría (Asy1, Asy2, Asy3, Asy4)
Parámetros de orientación preferencial (G_1, G_2)

y los parámetros de estructura:

Factor de estructura (F_k)
Factor de escala (s)
Factor de temperatura isotrópico general (B_{over})
Coordenadas atómicas (x_j, y_j, z_j)
Factor de temperatura isotrópico del átomo *j*-ésimo
Número de ocupación del átomo *j*-ésimo

no varían más y la función a ajustar alcanza su valor mínimo. En tanto, la convergencia debe ser acompañada de algunos índices que se calculan al final de cada ciclo de refinamiento, y que proveen un subsidio al usuario en la toma de decisiones para continuar o finalizar el refinamiento. Estos indicadores de validez son:

Factor de Perfil (R_p)

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| y_i^{obs} - y_i^{calc} \right|}{\sum_{i=1}^{N} \left| y_i^{obs} \right|} \tag{4-13}$$

Factor del Perfil Pesado (R_{wp})

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \left(y_i^{obs} - y_i^{calc} \right)^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i \left(y_i^{obs} \right)^2}} \tag{4-14}$$

Factor de Bragg (R_B)

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} I_j^{n_{obs}{}^n} - I_j^{calc}}{\sum_{j=1}^{Nref} \left| I_j^{n_{obs}{}^n} \right|} \tag{4-15}$$

Factor de estructura (R_f)

$$R_F = 100 \frac{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{n_{obs}{}^n}} - \sqrt{I_j^{calc}} \right|}{\sum_{j=1}^{Nref} \left| \sqrt{I_j^{n_{obs}{}^n}} \right|} \tag{4-16}$$

Factor Esperado (R_{exp})

$$R_{\exp} = 100 \sqrt{\frac{n-p}{\sum_{i=1}^{N} w_i \left(y_i^{obs} \right)^2}} \tag{4-17}$$

donde *n-p* es el número de grados de libertad con *n* igual al número de puntos en el difractograma y *p* al número de parámetros refinados. 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.
Otro factor que es considerado es la "bondad de ajuste" χ:

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\exp}} \right]^2 \tag{4-18}$$

Es importante considerar que un valor muy pequeño de χ puede deberse por un alto valor de R_{exp} efecto de una toma de datos insuficiente o un valor muy bajo de R_{wp} que puede darse cuando tenemos un fondo muy grande, por lo tanto se debe considerar que un bajo valor de estos parámetros no siempre indica un buen refinamiento[35].

[35] Rodríguez-Carvajal, J. *Short reference guide of the program FullProf.*

En http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/wininst.htm

Anexo 4-I

Factores de Dispersión e Intensidad de la Difracción

Los principales factores que contribuyen al valor de las intensidades de los haces difractados son el *factor de polarización* (factor de corrección para el haz incidente no polarizado), el *factor de dispersión atómico* ***f*** (dispersión de electrones distribuidos en el átomo) y el *factor de estructura* de la red cristalina $\boldsymbol{F_{hkl}}$ (se considera que los centros dispersores poseen energía traslacional).

i. Factor de Polarización

De acuerdo a la dispersión de rayos X por un electrón propuesta por Thompson:

$$I_e = I_i \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 m^2 r^2 c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{4-19}$$

donde I_e es la intensidad de la radiación dispersada, I_i la intensidad de la radiación incidente no polarizada, e y m la carga y masa del electrón respectivamente, c la velocidad de la luz, r la distancia del electrón al punto de observación, 2θ el ángulo entre el haz incidente y la dirección de observación, y $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$ el **factor de polarización *P***. El factor de corrección para el haz incidente no polarizado depende sólo del estado de polarización del haz incidente y del ángulo del haz difractado[36].

$$I_e = I_i \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 m^2 r^2 c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) f \tag{4-20}$$

Para un átomo que contiene N electrones, la intensidad de la radiación dispersada considera el factor de dispersión atómico *f*, según la expresión anterior.

ii. Factor de Dispersión Atómico

Los rayos X son difractados por los electrones en un cristal. Dado que, tanto el número de electrones como el tamaño de los orbitales atómicos varían de un átomo a otro, diferentes átomos presentan diferentes eficiencias de dispersión. La función que describe la amplitud máxima de dispersión por los electrones de los átomos en un cristal es el *factor de forma* o *factor de dispersión atómico.* Este factor se define como el cociente de la amplitud del campo eléctrico dispersado por un átomo entre la

[36] Evans, G. (1994) "The method of multiple wavelength anomalous diffraction using synchrotron radiation at optimal X-ray energies: application to protein crystallography." Tesis de Doctorado. Universidad de Warwick. Gran Bretaña.

correspondiente a un electrón, asumiendo que la densidad electrónica de cada átomo es discreta y esféricamente simétrica[37]:

$$f = \frac{E_{átomo}}{E_{electrón}} \tag{4-21}$$

El factor de dispersión atómico depende del ángulo de dispersión θ según la siguiente expresión, considerando que se tiene una simetría esférica:

$$f_0 = \sum_{n=1}^{Z} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{senx}{x} dr \tag{4-22}$$

donde $\rho_n(r)$ define el número de electrones por unidad de volumen, tal volumen definido por un vector radial *r*. Conociendo las funciones $\rho_n(r)$ para cada átomo en la tabla periódica, es posible graficar *f* como función de $(sen\theta/\lambda)$ para diferentes átomos. Ver figura 4-5.

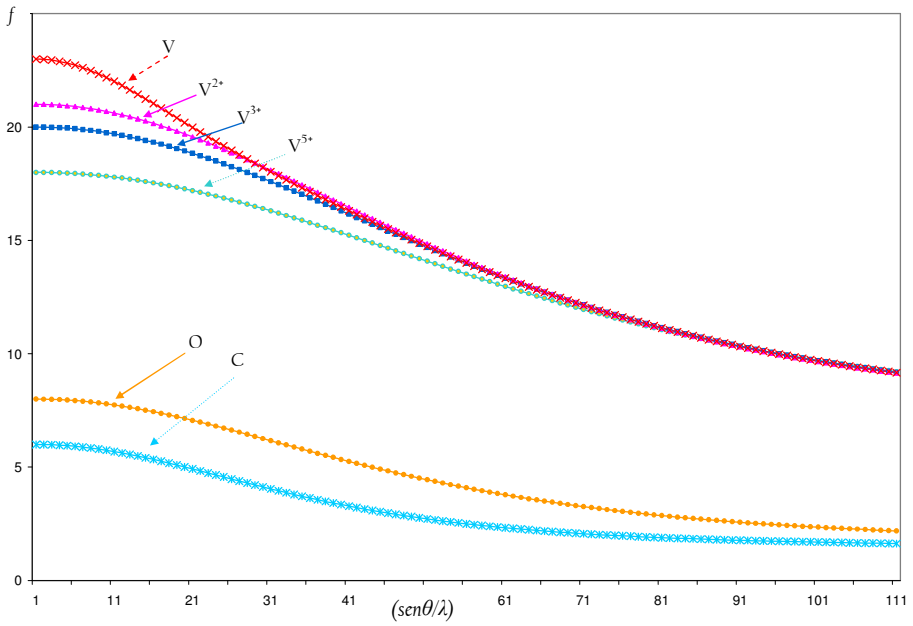


Figura 4-5. Curvas de *factores de dispersión atómico* para algunos estados electrónicos del átomo de vanadio, carbono y oxígeno. Donde se puede apreciar la dependencia de los factores de dispersión respecto al número de electrones y el ángulo de difracción.

Conforme el ángulo de dispersión se incrementa el valor del factor de dispersión decrece. A un ángulo de dispersión cero el valor de la función de dispersión de un átomo dado tiene un valor igual al número de electrones en el átomo es decir al número atómico Z. Ya que, la densidad electrónica simétricamente esférica $\rho_n(r)$ es función del número de electrones por unidad de volumen.

[37] Bernés, F.S. (1987) *Introducción a la determinación de la estructura cristalina de monocristales*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. México.

$$\int_0^{\infty} \rho_n(r)dr = Z \tag{4-23}$$

Si el ángulo de dispersión θ es un ángulo de Bragg, se presenta el fenómeno de difracción como anteriormente señalamos. Para estos ángulos, se define el factor de estructura. Por aproximaciones de cálculos cuánticos como Hartree-Fock, se obtienen estimaciones analíticas para muchos electrones, emplea la siguiente expresión:

$$f_n = \sum_1^4 a_i \exp^{b_i\left(\frac{sen\theta}{\lambda}\right)^2} + c \tag{4-24}$$

Los valores de las constantes a_i, b_i y c están contenidos en artículos como en las tablas internacionales de cristalografía para cada átomo o ión específico[38,39,40].

iii. Factor de Estructura

El factor de estructura para una reflexión *hkl* es la amplitud de dispersión del conjunto de átomos que constituyen la molécula, que se expresa como una suma de *N* funciones donde *N* es el número de átomos:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp[2\pi \cdot i(hx_j + ky_i + lz_j)] \tag{4-25}$$

La parte exponencial es un número complejo con coordenadas fraccionarias (x_j,y_j,z_j) para cada átomo y los índices *hkl* para cada reflexión, lo que representa la diferencia de fase entre un origen arbitrario en el cristal y el punto del espacio real donde se encuentra el átomo[41].

Para una reflexión con *hkl* = 0, el factor de dispersión atómica *f* es igual al número atómico de un átomo. Ya que por la transformada de Fourier de:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi \cdot i(hx + ky + lz)] \tag{4-26}$$

El factor de estructura corresponde a la densidad electrónica para una posición *hkl* = 0.

[38] Freeman, A.J. (1959) Atomic factors for spherical and a spherical charge distributions. *Acta Cryst.* **12**, 261-271.

[39] Cromer, D.T. & Mann, J.B. (1968) X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Cryst.* A**24**, 321-324.

[40] Ibers, J.A. & Hamilton, W.C. (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*. Kynoch, Birmingham. Vol. IV.

[41] Bernés, F.S. *Op.cit.*

5.1 Síntesis de Neso u Ortocompuestos 90

5.1.1 Mecanosíntesis de Apatitas 90
5.1.1.1 Síntesis de Hidroxiapatita Monoclínica y Carbonato Hidroxiapatita Hexagonal 93
5.1.1.2 Síntesis de Cloroapatita Hexagonal 93
5.1.1.3 Síntesis de Holmio-Sodio Fluorapatita Hexagonal 94

5.1.2 Síntesis y Dopado con Metales Alcalinos por Reacción en Estado Sólido de $REEPO_4$ y MPO_4 Tipo Circón 94
5.1.2.1 Síntesis y Dopado de Ortofosfatos Tipo Circón y Monacita 95

5.2 Síntesis de Sorocompuestos 97
5.2.1 Síntesis de Pirofosfato de Itrio-Potasio KYP_2O_7 98
5.2.2 Síntesis de Pirofosfato de Holmio-Litio, $LiHoP_2O_7$ 99
5.2.3 Síntesis del Pirofosfato Holmio-Potasio, $KHoP_2O_7$ 100

5.3 Síntesis de Tectocopuestos 101

5.3.1 Síntesis y Transformación de Fase de α-GeO_2 Dopado con V 101

5.3.2 Síntesis y Transformación de Fase α-GeO_2 Dopado con V Empleando A_2O como catalizador, donde $A=Li^+$, Na^+ o K^+ 104

La síntesis de nuevos compuestos depende fundamentalmente de las condiciones de reacción v.gr. presión, temperatura, eliminación de productos de reacción secundarios, entre otros. Es por ello, que la elección adecuada del método de síntesis determina en gran medida el éxito de la reacción, así como el tamaño y la morfología de las muestras cristalinas, ésta ultima función de la forma en la cual los cristales crecen i.e. velocidad y dirección.

5.1 Síntesis de Neso u Ortocompuestos

La síntesis de ortocompuestos tal como las apatitas con silicatos $M_{10}(SiO_4)_6X_2$, o fosfato $M_{10}(PO_4)_6X_2$ con X como F, OH, Cl, O; y los ortofosfatos de tierras raras $REEPO_4$ y metales trivalentes MPO_4 con estructura tipo circón, monacita o α-cuarzo; se llevó a cabo por medio del método de molienda mecánica en los dos primeros casos y por reacción en estado sólido en el tercero.

5.1.1 Mecanosíntesis de Apatitas

La síntesis de compuestos tipo apatita es de gran interés debido a sus amplias aplicaciones como cristales láser; catalizadores; intercambiadores iónicos útiles en la descontaminación de suelos por iones metálicos; pigmentos en cerámicas[1]; implantes debido a su similitud en la composición química lo que permite que se lleve a cabo el proceso de biomineralización en dientes y huesos[2,3].

Los métodos de síntesis que se han aplicado para la obtención de apatitas, son el método de síntesis por sol-gel[4], roció pirolítico[5], hidrotermal[6], reacción por estado sólido, entre otros. Actualmente se han implementado nuevas técnicas como la molienda mecánica, tal como se ha reportado en la síntesis de fluorapatia $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ($P6_3/m$, No.176)[7], hidroxiapatita $Ca_{9+y}(CO_3)(PO_4)_5(OH)_{1+2y}$ ($P6_3/m$, No.176)[8], oxiapatita $La_{9.60}(SiO_4)_6O_{2.4}$ ($P6_3/m$, No.176)[9], entre otras.

---

[1] Kazin, P.E., Karpov, A.S., Jansen, M., Nuss, J., Tretyakov, Y.D. (2003) Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels. *Z. Anorg Allg. Chem*. **629**, 344- 352.

[2] Suchanek ,W.L., Shuk, P., Byrappa, K., Riman, R.E., TenHuisen, K.S., Janas, V.F. (2002) Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature. *Biomaterials*. **23**, 699-710.

[3] Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., Barroug, A. (2006) Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: implications for biominerals and biomaterials. *Mater. Sci. Eng.,* C**27**, 198-205.

[4] Sugiyama, S., *et al*. (2006) Preparation of alkaline earth phosphates with sol containing sodium alginate and sodium diphosphate. *J. Colloid Interface Sci*. **295**, 141-147.

[5] Veilleux, D., Barthelemy, N., Trombe, J.C., Verelst, M. (2001) Synthesis of new apatite phases by spray pyrolysis and their characterization*. J. Mater. Sci*. **36**, 2245-2252.

[6] Lemos,A.F., *et al*. (2006). Hydroxyapatite nano-powders produced by hydrothermally from nacreous material. *J. Eur. Ceram. Soc.* En prensa.

[7] Stanton, K. & Hill, R. (2005) Crystallisation in apatite-mullite glass-ceramics as a function of fluorine content. *J. Cryst. Growth*. **275**, e2061-e2068.

En el método de síntesis por molienda mecánica, se generan reacciones químicas en una gran variedad de mezcla de reactivos, esto se debe al exceso de energía introducida[10]. El proceso de síntesis comienza con un periodo en el que se reduce el tamaño de partícula de los reactivos, del orden de nanómetros *i.e.* 1-100 nm, en el que toma lugar la formación una gran cantidad de defectos que activan los procesos de difusión[11]. Existen varios procesos de molienda mecánica, aquellos en que se presenta solo la modificación de la textura y/o estructura sin una reacción química involucrada *i.e. molienda mecánica*, y los que implican una reacción química entre los reactivos *i.e*. *aleado mecánico*. Dependiendo del estado de la mezcla de los reactivos de partida y los pasos involucrados durante el tratamiento el aleado mecánico se nombra con otros términos como criomolienda, recocido activado mecánicamente, reacciones de auto-propagación inducidas mecánicamente, mecanoquímica o mecanosíntesis, entre otras[12].

En los métodos de obtención de apatitas por reacción en estado sólido, síntesis a altas presiones, método de precipitación, roció pirolítico, *etc*., los polvos obtenidos presentan un alto grado de aglomeración por lo que no es posible garantizar la separación de las partículas durante el estado de crecimiento formándose frecuentemente diversas fases, por lo que la síntesis de las apatitas aquí presentadas se llevó a cabo por el método de mecanosíntesis que genera precursores o el producto deseado.

El término mecanoquímica se refiere a los procesos en los que se llevan a cabo reacciones químicas bajo el efecto de una acción mecánica y calor[13]. Estas reacciones químicas se producen debido a que la activación mecanoquímica de los sólidos cambia su reactividad por la acumulación de defectos en un estado de no-equilibrio, lo que disminuye sus energías de activación[14]; por ejemplo en la reducción de óxidos metálicos y cloruros a metales puros y en la obtención de aleaciones y compuestos[15,16].

---

[8] Coreño, A.J., *et al*. (2005) Mechanochemical synthesis of nanocrystlline carbonate-substituted hydroxyapatite. *Optical materials* **27**, 1281-1285.

[9] Rodríguez-Reyna, E., *et al*. (2006) Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *J. Solid State Chem*. **179**, 522-531.

[10] Takacs, L. (2004) Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Prog. Mater. Sci*. **47**, 355-414.

[11] Suryanarayana, C. (2001) Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci*. **46**, 1-184.

[12] Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard, J., Delcroix., P., Mocellin, A. & Tillement, O. (1999) Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem*. **9**, 305-314.

[13] Takacs, L. (2004) M. Carey Lea, the first mechanochemist. *J. Mater. Sci.* **39**, 4987-4993.

[14] En línea en: http://www.icmm.csic.es/si/eng/index.htm

[15] Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., Scarbrough, J. O. (1983) Preparation of "amorphous" $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017-1019.

[16] Tsuzuki, T., Harrison, W. T. A., McCormick, P. G. (1998) Synthesis of ultrafine gadolinium oxide powder by mechanochemical processing. *J. Alloys Compd.* **281**, 146-151.

El proceso de la mecanosíntesis involucra repetidas moliendas durante las cuales las partículas se dividen como resultado de un esfuerzo interno creado por la alta presión aplicada a los granos, estas partículas altamente divididas tienden a aglomerarse debido a una elevada reactividad de sus superficies a fin de minimizar su energía[17]. Inicialmente cuando el tamaño de la partícula es relativamente alto *i.e.*>10μm; la molienda comienza a ser más rápida por una división vertiginosa de los granos, presentándose sucesivos procesos de pulverización y fusión de las partículas entre dos bolas que colisionan o una bola y la pared del contenedor, Figura 5-1 (Derecha). Posteriormente el calor generado por los diversos choques se propaga a través de la carga, generando esta liberación de calor un incremento abrupto de temperatura en el contenedor, el que puede alcanzar hasta 400°C con moliendas altamente energéticas tal como lo reporta Eckert *et.al.*[18].

Para llevar a cabo este proceso se emplean diferentes equipos de molienda de alta energía, entre los más comunes está el molino planetario mejor conocido como Pulverissette que alcanza velocidades de rotación de 100 a 1200 revoluciones por minuto (rmp). Este tipo de molino emplea contenedores cilíndricos de diversos materiales como acero, carburo de tungsteno o ágata y bolas del mismo material, en este tipo de molino el contenedor rota a una velocidad Ω sobre una cubierta o bandeja movible en la misma dirección, como se esquematiza en la Figura 5-1 (Izquierda).

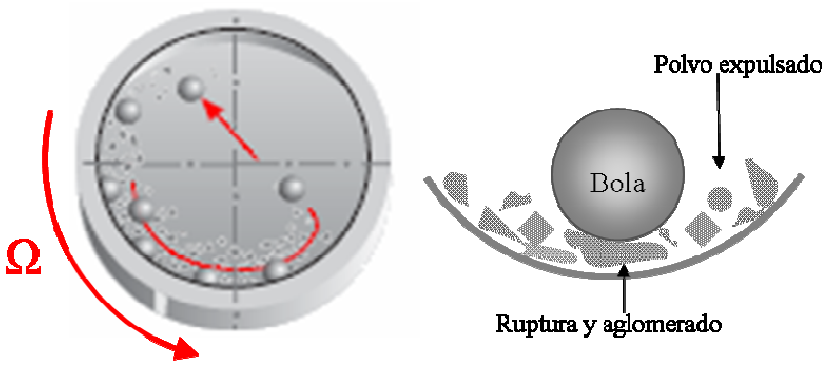


Figura 5-1. Esquema del proceso de molienda mecánica en un molino planetario Pulverissette. Tanto el contenedor como la base del planetario giran en la misma dirección a las mismas revoluciones por minuto (Izquierda). Durante este proceso las bolas chocan con los reactivos (polvos) generando su ruptura y aglomerado (Derecha).

Algunos factores que intervienen en la calidad de la muestra durante el proceso de molienda son: los reactivos, el tipo de molino; las variables del proceso como la atmósfera, temperatura, y tiempo de molienda; así como la frecuencia de las colisiones, la velocidad y ángulo de incidencia de los choques que determinan la presencia de choques tangenciales o frontales. Los choques tangenciales involucran fenómenos de fricción, mientas que los choques frontales comprenden compresiones equivalentes a una micro-adherencia.

---

[17] Benjamin, J.S. & Schelleng, R.D. (1981) Dispersion strengthened aluminum-4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying. *Metall. Trans. A* **12**, 1827-1833.

[18] Eckert, J., Schlutz, L., Hellstern, E. & Urban, K. (1988) Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity. *J. Appl. Phys*. **64**, 3224-3228.

5.1.1.1 Síntesis de Hidroxiapatita Monoclínica y Carbonato Hidroxiapatita Hexagonal

La síntesis de la hidroxiapatita monoclínica y carbonato hidroxiapatita hexagonal se llevó a cabo en dos etapas: la primera de ellas comprende la activación y/o síntesis del compuesto por medio del método mecanoquímico, mientras la segunda la cristalización de la muestra por medio del método cerámico. Para ello se mezcló carbonato de calcio $CaCO_3$ (J.T. Baker. 99.8%) y fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%) en proporciones estequiométicas, posteriormente se molió en un mortero de ágata.

En el proceso de molienda mecánica llevado a cabo sin atmósfera controlada, se empleó un molino planetario marca FRITSCH Pulverisette modelo 06.102 considerando las siguientes variables que intervienen en el proceso: (*i*) el radio entre las bolas y el peso de la muestra, (*ii*) tamaño y naturaleza de las bolas, (*iii*) la velocidad de rotación del contenedor, y (*iv*) el tiempo de molienda.

La relación entre el peso de las bolas y el de la mezcla de los reactivos introducidos al vial o contenedor, fue 11:1 de acuerdo a las relaciones reportadas en algunos trabajos sobre este método. Lo anterior se fundamenta en una primera aproximación por Schaffer y McCormick[19] sobre la frecuencia de los choques, en la que la frecuencia de los choques es proporcional a la relación en peso de la muestra y el de las bolas, por lo que si el radio de este cociente es alto las partículas se separan y su tamaño decrece. La velocidad de rotación del vial fue de 612 rpm considerando que se generan una mayor fuerza de impacto entre las bolas a una mayor velocidad de rotación lo que permite emplear tiempos cortos de molienda. Por lo tanto, se realizó la molienda por 8 horas con el objeto de evitar la contaminación de la muestra, debido a la abrasión tanto de las bolas como del contenedor.

Después del proceso de molienda mecánica, los polvos activados se calentaron en un horno de alta temperatura Thermolyne modelo 54500, por 2 horas a 850 °C en una atmósfera de aire. Un segundo tratamiento térmico se aplicó a la muestra a la misma temperatura por 24 h. Cabe señalar que después de cada paso, el polvo fue analizado por la técnica de difracción de rayos X a fin de hacer un seguimiento en la formación de las fases.

5.1.1.2 Síntesis de Cloroapatita Hexagonal

La metodología empleada en la síntesis de la cloroapatita con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3Cl$ comprende dos pasos, el primero corresponde la síntesis de la cloroapatita por medio del método mecanoquímico, después del cual se somete la muestra a un tratamiento térmico a fin de inducir su cristalización.

La mezcla tratada por el método de molienda mecánica se preparó considerando la siguiente reacción química (5-1), dónde x representa el número de mol de cada reactivo:

$$xNaCl + 2xHo_2O_3 + 3xSiO_2 \rightarrow xNaHo_4(SiO_4)_3Cl \qquad (5\text{-}1)$$

[19] Schaffer, G.B. & Mc Cormick, P.G. (1992) On the kinetics of mechanical alloying. *Metall. Trans*. A**23**, 1285-1290.

Los reactivos empleados para realizar la mezcla fueron cloruro de sodio NaCl (Merck. 99.5%), óxido de holmio Ho_2O_3 (Aldrich. 99.9%), y óxido de silicio SiO_2 (Aldrich. 99.6%), inicialmente se homogeneizaron en un mortero de ágata. Posteriormente la mezcla se agrego al vial junto con las bolas de ágata en una relación 11:1. La frecuencia de los choques se determinó por la velocidad de rotación del vial en el molino planetario de la marca FRITSCH Pulverisette modelo 06.102, la que fue de 612 rpm en dos sesiones de 8 horas cada una. Una vez finalizado el proceso de molienda mecánica, para cristalizar la muestra ésta se sometió a un tratamiento térmico a 850°C por 19 horas en un horno de alta temperatura Thermolyne modelo 54500. La evolución de la fase durante el proceso de molienda mecánica y tratamiento térmico fue seguida por difracción de rayos X para polvos.

5.1.1.3 Síntesis de Holmio-Sodio Fluorapatita Hexagonal

Para la síntesis de la fluorapatita con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3F$, se aplicó el método mecanoquímico y su cristalización por tratamiento térmico a alta temperatura.

La reacción química planteada para determinar los gramos mol de los reactivos correspondientes es la siguiente:

$$xNaF + 2xHo_2O_3 + 3xSiO_2 \rightarrow xNaHo_4(SiO_4)_3F \qquad (5\text{-}2)$$

Los reactivos empleados para llevar a cabo la mezcla a sintetizar por el método mecanoquímico fueron fluoruro de sodio NaF (Analit. Grado analítico), óxido de holmio Ho_2O_3 (Aldrich. 99.9%), y óxido de silicio SiO_2 (Aldrich. 99.6%). Esta mezcla se molió mecánicamente en dos sesiones de 8 horas cada una a una velocidad de rotación de 612 rpm en un molino planetario FRITSCH Pulverisette modelo 06.102, empleando un contenedor de ágata y bolas del mismo material en una relación 11:1 con respecto al peso de la mezcla. Para la cristalización de la muestra ésta se calentó en dos etapas en un horno horizontal de alta temperatura Thermolyne modelo 54500. En la primera etapa de cristalización la muestra se sometió a un tratamiento térmico de 850 °C por 15 h, con el propósito de incrementar el grado de cristalización de acuerdo a los difractogramas de DRX convencional tomados a la muestra durante cada etapa del proceso de síntesis, finalmente la muestra se calentó a 900 °C por 12 h.

5.1.2 Síntesis y Dopado con Metales Alcalinos por Reacción en Estado Sólido de $REEPO_4$ y MPO_4 Tipo Circón

La síntesis de ortofosfatos $REEPO_4$ y MPO_4 tipo circón o monacita reportados en la literatura, se ha realizado casi en un 50% por medio de la síntesis por reacción en estado sólido a temperaturas elevadas (T > 600°C). Para la mayoría de los procesos en estado sólido el área de contacto inicial permanece fija y la velocidad de difusión es limitada, de ahí que las reacciones en estado sólido dependan no sólo de la temperatura sino también del uso de fundentes o catalizadores que promuevan la difusión de los iones en la reacción o aceleren la forma en la cual estos interactúan. Los fundentes a diferencia de los catalizadores que sólo cambian la velocidad de una reacción química, pueden también intervenir en el proceso formando parte de la reacción[20].

[20] Askelan, D.R. (2005) *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cengage Learning, México. p. 479.

Por tal efecto, en la síntesis y dopado de los ortofosfatos de tierras raras con metales alcalinos se emplearon los correspondientes carbonatos de estos metales, de tal forma que funjan como fundentes y posiblemente se integre el ión metálico en las cavidades de las estructuras.

5.1.2.1 Síntesis y Dopado de Ortofosfatos Tipo Circón y Monacita

La serie de ortofosfatos tipo circón comprenden los ortofosfatos de tierras raras $REEPO_4$, el ortofosfato de escandio $ScPO_4$ y el ortofosfato de itrio YPO_4, los que dependiendo del radio covalente del catión metálico cristalizan en compuestos isoestructurales a la monacita ($CePO_4$), al α-cuarzo (SiO_4), o al circón ($ZrSiO_4$). Los ortofosfatos con tierras raras $REEPO_4$ o metales trivalentes MPO_4 mayores al radio covalente del Gd cristalizan en la simetría tetragonal del circón ($I4_1/amd$ No.141), mientras que los que tienen un radio covalente menor cristalizan en la simetría monoclínica ($P2_1/n$, No.12) de la monacita o en la simetría hexagonal ($P3_121$, No.154) del α-cuarzo *v.gr*. berlinita $AlPO_4$. Debido a que éstos arreglos estructurales presentan cavidades en los que se pueden alojar iones de radio iónico pequeño, la serie de compuestos a sintetizar y dopar con iones Li^+ o K^+ son los ortofosfatos tipo $REEPO_4$ y YPO_4 tipo circón o xenotima.

La reacción química considerada para la síntesis y dopado con metales alcalinos, de los ortofosfatos de metales trivalentes MPO_4: A fue la siguiente:

$$M_2O_3 + x(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{nA_2CO_3} xMPO_4 : nA + 2xNH_3 \uparrow + nCO_2 \uparrow + (1+x)H_2O \uparrow \qquad (5\text{-}3)$$

En la anterior reacción química se consideró la siguiente descomposición del fosfato monoácido de amonio:

$$(NH_4)_2HPO_4 \leftrightarrow H_3PO_4 + 2NH_3 \uparrow \qquad (5\text{-}4)$$

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+ \qquad (5\text{-}5)$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow PO_4^{3-} + 2H^+ \qquad (5\text{-}6)$$

Esta secuencia de pasos comprende la descomposición del fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ en ácido ortofosfórico H_3PO_4 (5-4), y su subsecuente descomposición desde el ión mono ortofosfato $H_2PO_4^-$ (5-5) hasta la obtención del ión diortofosfato HPO_4^{2-} (5-6). De acuerdo al análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA) llevado a cabo en un analizador térmico System 9900 Du Pont 910 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100°C en una atmósfera de aire del $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%). La primer endoterma del DTA (110°C-350°C) se debe a la descomposición del fosfato monoácido de amonio[21], cuya primer pendiente en el TGA de 100% a 73% en perdida de peso está relacionada a la evaporación de 2 mol de amoniaco NH_3. Ver Figura 5-2.

[21] MSDS Material Safety Data Sheet. Número **A6115**.Punto de fusión: 155°C. Descomposición.

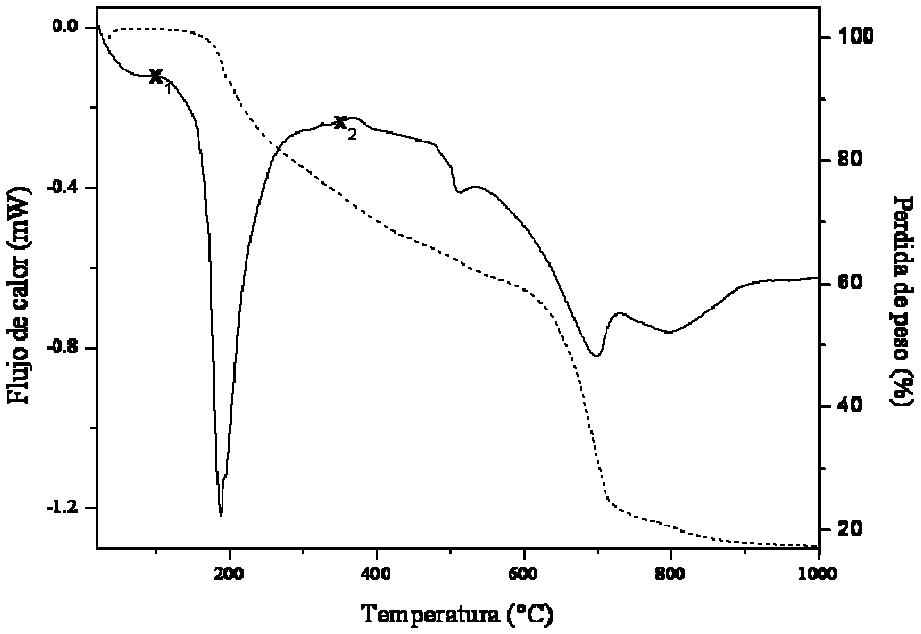


Figura 5-2. Termograma del análisis térmico diferencial DTA (línea continua) y termogravimétrico TGA (línea sesgada) del $(NH_4)_2HPO_4$, donde $x_1 \approx 110°C$ corresponde a la temperatura a la cual se comienza a descomponerse el fosfato monoácido de amonio.

De acuerdo al termograma anterior, se determinó la primera rampa de calentamiento en la síntesis del (M o REE)PO_4: A a 350°C por una hora. La segunda temperatura de calentamiento se estableció en función del punto de fusión del carbonato correspondiente del metal monovalente utilizado para dopar los ortocompuestos *i.e*. Li_2CO_3 (p.f. 618°C)[22]. Del que se propuso la siguiente serie de compuestos para los ortofosfatos tipo circón, Tabla 5-1.

Tabla 5-1. Relación de ortofosfatos de tierras raras y metales trivalentes tipo circón dopados con litio.

Formula química nominal para (M o REE)PO_4 :A tipo circón	Tratamiento térmico
$Y_2O_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{Li_2CO_3} 2YPO_4 : 2Li + 4NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + 3H_2O \uparrow$	(1) 350°C por 1 h (2) 850°C por 1 h
$Y_2O_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{Li_2CO_3} 2YPO_4 : 2Li + 4NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + 3H_2O \uparrow$	(1) 350°C por 1 h (2) 850°C por 2 días
$Y_2O_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{8Li_2CO_3} 2YPO_4 : 16Li + 4NH_3 \uparrow + 8CO_2 \uparrow + 3H_2O \uparrow$	(1) 350°C por 1 h (2) 850°C por 2 días

En síntesis por reacción en estado sólido del ortofosfato de itrio (xenotima) dopado con litio YPO_4:Li, se usaron los siguientes reactivos óxido de itrio Y_2O_3 (Aldrich. 99.99%), fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%) y carbonato de litio anhidro Li_2CO_3 (J.T. Baker. 99.9%) el que también funge como fundente. La mezcla de los reactivos de acuerdo a la estequiometría nominal de la Tabla 5-1, se homogeneizo en un mortero de ágata y posteriormente se calentó en una mufla Lindberg 847 a 350°C por 1 h en un crisol de alúmina. Al terminar el primer tratamiento térmico la mezcla se saco de

[22] MSDS Material Safety Data Sheet. Número **L6610**.

la mufla y nuevamente se mezcló y molió en un mortero de ágata, para uniformizar su composición. El segundo tratamiento térmico se llevo a cabo a una temperatura de 850°C por 1 h, a esta temperatura al fundirse el Li_2CO_3 (p.f. 618°C) actúa como fundente y es posible que el ión litio se integre en los intersticios de la estructura cristalina. El compuesto obtenido es un polvo color blanco, el que se analizó por la técnica de difracción de rayos X para polvos DRX y la microscopia electrónica de barrido SEM en la que se observaron pequeños cristales embebidos en una fase amorfa, la que al ser soluble en agua destilada se elimino después de varias lavadas.

En una segunda mezcla con la precedente composición nominal y tratamiento térmico se efectuó, con la variante del tiempo durante se realizó el segundo tratamiento térmico, el que fue de 2 días a fin de obtener un mayor grado de cristalización en la muestra. Finalizado éste nuevamente se lavo la muestra con agua destilada para eliminar la fase amorfa presente. Debido a que parte del ión litio es acarreado por el agua destilada durante el lavado de la muestra, una tercera muestra con la estequiometría nominal de la xenotima fue sintetizada empleando una mayor cantidad de carbonato de litio *i.e*. siete veces más, de tal manera que se compense la perdida de éste durante la eliminación de la fase amorfa. La metodología experimental empleada fue la misma que se ha mencionado para la segunda muestra. Cabe señalar que para esta serie de compuestos su enfriamiento fue lento.

Para la síntesis del ortofosfato de holmio $HoPO_4$ dopada con litio, se usaron los siguientes reactivos óxido de holmio Ho_2O_3 (Aldrich. 99.9%), fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%) y carbonato de litio anhidro Li_2CO_3 (J.T. Baker. 99.9%). La mezcla estequiométrica de éstos reactivos, planteada en la Tabla 5-1, se molió en un mortero de ágata y posteriormente coloco en un crisol de platino[23]. El primer tratamiento térmico se realizó a 350°C por 1h en una mufla Lindberg 847, después de éste la mezcla se saco de la mufla y nuevamente se molió para homogeneizar su composición. El segundo tratamiento térmico se realizó a 850°C por 2 días, después del cual se dejo enfriar lentamente la mufla. El compuesto obtenido presentó una fase amorfa soluble en agua destilada por lo que se realizaron varios lavados a la muestra.

5.2 Síntesis de Sorocompuestos

Los sorocompuestos con fósforo nombrados pirofosfatos, presentan estructuras tipo thortveitita o dicromato cuando el ión con el cual se enlaza el grupo piro $[P_2O_7]^{4-}$ es un metal divalente $M_2P_2O_7$. Sin embargo en sistemas multicomponentes como A_2O-P_2O_5-M_2O_3, y A_2O-P_2O_5-MO, las modificaciones estructurales generan una gran variedad de simetrías cristalinas en cuyas cavidades se pueden alojar iones de radio iónico pequeño intersticialmente *v.gr*. $NaGdP_2O_7$ (*Pmm*2, No.25) y $RbFeP_2O_7$ (*C*2/*c*, No.15) con potenciales propiedades de conductividad iónica. Por tal motivo, se planteó la síntesis de pirofosfatos con metales alcalinos en los sistemas K_2O-REE-P_2O_5 y Li_2O-REE-P_2O_5 donde REE es La, Ce, Ho, Eu y Dy.

[23] Se optó por usar un crisol de platino dado que parte de la muestra reaccionaba con la alúmina y ésta se quedaba pegada a dicho crisol.

De los métodos de síntesis comúnmente reportados en la literatura, para la obtención de pirofosfatos se encuentran el método del fundente $RbTiP_2O_7$ [24], precipitación en solución $LiFeP_2O_7$ [25]; síntesis hidrotermal $RbFeP_2O_7$ [26]; y reacción por estado sólido *v.gr*. $CsYP_2O_7$ [27] y $NaGdP_2O_7$ [28]. Optándose por trabajar con el método por reacción en estado sólido ya que un gran porcentaje de los compuestos reportados se han obtenido por éste.

La síntesis de pirofosfatos con tierras raras $AREEP_2O_7$ o metales trivalentes AMP_2O_7 y metales alcalinos, en muchos casos se ha hecho a través del método de síntesis hidrotermal en el que se obtienen una gran cantidad de fases dada la gran cantidad de estados de valencia que presenta el fósforo y a los diversos grados de condensación de los grupos fosfato $[PO_4]^{3-}$ y el método del fundente, sin embargo se optó por realizar la síntesis por reacción en estado sólido tal como en el pirofosfato de potasio e itrio KYP_2O_7 (*Cmcm*, No. 63) reportado por Hamady *et.al*. [29], y el pirofosfato de sodio y gadolinio (*Pmm*2, No.25) por Kizilyalli & Darras. A fin de determinar la eficiencia del método, se realizó la síntesis del pirofosfato de itrio reportado por Hamady, realizando algunas variantes a la metodología experimental, para posteriormente llevar a cabo la síntesis de una serie de pirofosfatos de tierras raras y metales alcalinos.

5.2.1 Síntesis de Pirofosfato de Itrio-Potasio KYP_2O_7

En la síntesis del pirofosfato de itrio y potasio KYP_2O_7, se emplearon los siguientes reactivos fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%), óxido de itrio Y_2O_3 (Aldrich. 99.99%) y carbonato de potasio hidratado $K_2CO_3 \cdot 1½$ (J.T. Baker. 99.9%), los que se mezclaron de acuerdo a la composición estequiométrica nominal de la siguiente reacción:

$$Y_2O_3 + K_2CO_3 \cdot 1\tfrac{1}{2}H_2O + 4(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 2KYP_2O_7 + 8NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 7\tfrac{1}{2}H_2O\uparrow \qquad (5\text{-}7)$$

La mezcla se homogeneizó en un mortero de ágata y posteriormente se colocó en un crisol de platino. El primer tratamiento térmico se realizó a 350°C por 6h en un horno de alta temperatura Thermolyne modelo 54500, finalizado éste se saco la muestra y se molió nuevamente. El segundo tratamiento térmico fue a 650°C por 24 h de acuerdo a la tercer endoterma presente en el termograma del

[24] Wang, S. & Hwu, S. (1991) Completion of the álcali metal titanium (III) pyrophosphate series: synthesis and structure of $A^ITiP_2O_7$ (A^I=K, Rb, Cs). *J. Solid State Chem*. **92**, 219-226.

[25] Rousse, G., Rodríguez–Carvajal, J., Wurm, C., Masquelier, C. (2002) A neutron diffraction study of the antiferromagnetic diphosphate $LiFeP_2O_7$. *Solid State Sci*. **4**, 973-978.

[26] Dvoncova, E.& Lii, K.H. (1993) Synthesis, crystal structure, and magnetic susceptibilities of $CsFeP_2O_7$ and $RbFeP_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **105**, 279-286.

[27] Akrim, A., Zambon, D., Metin, J., Cousseins J.C. (1994) Affinement de la structure cristalline de $CsYP_2O_7$ par la méthode de Rietveld. *C.R. Acad. Sci. Paris, T*. **318**, 1319-1324.

[28] Kizilyalli, M. & Darras, M. (1993) Solid-state, structure, and vibrational spectra of $NaGdP_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **107**, 373-380.

[29] Hamady, A.,Zid, M.F., Jouini, T. (1994) Structure crystalline de KYP_2O_7. *J. Solid State Chem*. **113**, 120-124.

$(NH_4)_2HPO_4$ *cf*. Figura 5-2, después del cual se homogeneizó nuevamente la muestra en un mortero de ágata. Un tratamiento térmico más se llevó a cabo a 850°C por 2 días para inducir un mayor grado de cristalización en la muestra. Esta secuencia de pasos, se llevaron a cabo de acuerdo al análisis químico y estructural realizado durante cada uno de los tratamientos por las técnicas de SEM-EDS y DRX. Finalmente la muestra obtenida se lavó con agua destilada, para como en el caso anterior eliminar la fase amorfa presente.

Debido a que en el análisis de la muestra de KYP_2O_7 y otros sistemas estudiados empleando tierras raras presentan más de una fase cristalina u otras que no correspondían a la formula del pirofosfato planteado, se determinó emplear una atmósfera inerte en sistemas análogos a fin de evitar los procesos de oxidación que dan pie a los diversos grados de condensación de los fosfatos.

5.2.2 Síntesis de Pirofosfato de Holmio-Litio, $LiHoP_2O_7$

La síntesis del pirofosfato de holmio y litio $LiHoP_2O_7$ se realizó mezclando fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%), óxido de holmio Ho_2O_3 (Aldrich. 99.9%) y carbonato de litio anhidro Li_2CO_3 (J.T. Baker. 99.9%) en las proporciones estequiométricas de la siguiente reacción química:

$$2Ho_2O_3 + 2Li_2CO_3 + 8(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 4LiHoP_2O_7 + 16NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + 12H_2O\uparrow \qquad (5\text{-}8)$$

Después de mezclar los reactivos la mezcla se calentó a 150°C por 15 h en una mufla Lindberg, para secar los reactivos ya que la presencia de agua promueve la hidrólisis del ión pirofosfato. Se homogeneizo la mezcla moliéndola en un mortero de ágata y se hicieron dos pastillas con un peso de 0.85 g, 1.2 cm de diámetro y 3 mm de espesor empleando un dado de acero 4140 aplicando una carga de 2 toneladas. Cada una de las pastillas etiquetadas como pastilla 1 y 2 se calentaron de acuerdo a la secuencia de tratamientos térmicos de la Tabla 5-2, bajo un flujo de argón en un horno horizontal empleando un controlador de temperatura programable Omega CN2011.

Tabla 5-2. Tratamientos térmicos para la pastilla 1 y 2 de la mezcla con estequiometría nominal $LiHoP_2O_7$.

Pastilla	Tratamiento térmico	Pastilla	Tratamiento térmico
Pastilla 1B	350°C por 6 h	Pastilla 2A	250°C por 6 h
Pastilla 1B´	550°C por 4 h	Pastilla 2A´	450°C por 6 h
Pastilla 1C´	650°C por 4 h	Pastilla 2A´´	550°C por 4 h
Pastilla 1D´	750°C por 4 h	Pastilla 2C	650°C por 4 h
Pastilla 1E´	850°C por 4 h	Pastilla 2D	750°C por 4 h
		Pastilla 2E	850°C por 4 h

Las rampas de calentamiento para la pastilla 1B se establecieron con base a la información del análisis térmico diferencial del fosfato ácido de amonio (Figura 5-2); mientras que las correspondientes a la pastilla 2A se establecieron de acuerdo a los picos endotérmicos y exotérmicos del análisis de DTA de la mezcla de reactivos (Figura 5-3); en los que los primeros picos endotérmicos (T.amb-250°C) pueden

atribuirse a la perdida de agua; mientras que el primer pico exotérmico (450°C-550°C) a la formación de la fase como en el análisis térmico diferencial del $LiLaP_2O_7$ analizado por Kuznetsov & Vasil'eva[30].

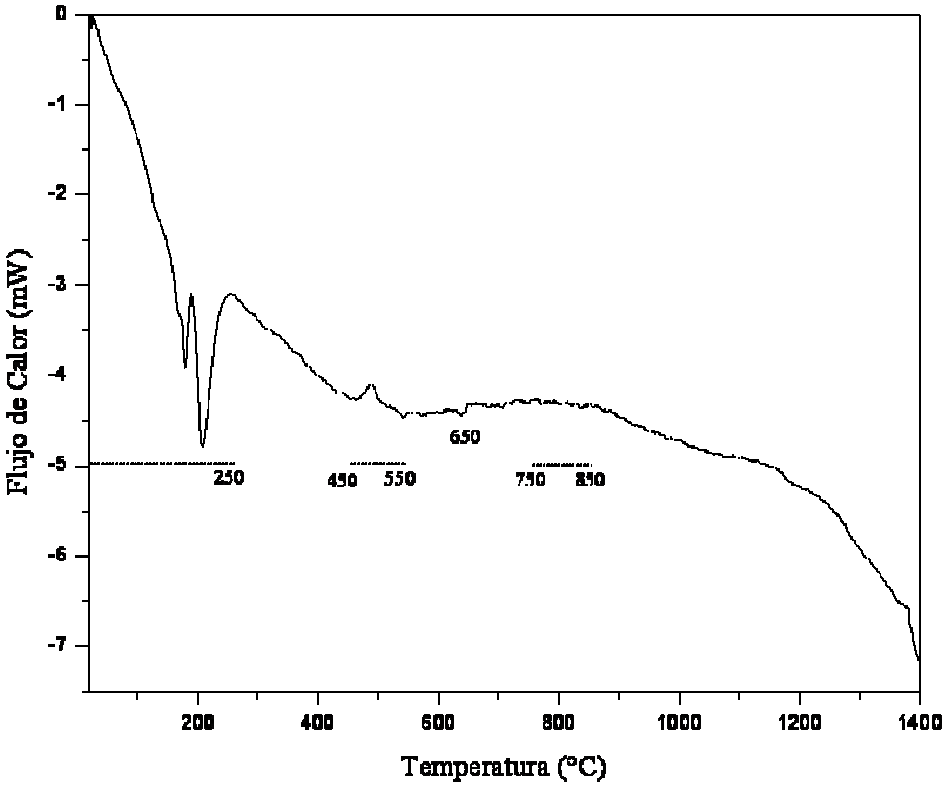


Figura 5-3. Análisis térmico diferencial de la mezcla de reactivos para la síntesis de $LiHoP_2O_7$.

Estas secuencias en los tratamientos térmicos se monitorearon durante todo el proceso por medio de la técnica de análisis de difracción de rayos X para polvos.

5.2.3 Síntesis del Pirofosfato Holmio-Potasio, $KHoP_2O_7$

La síntesis del pirofosfato de holmio y potasio se llevó a cabo empleando los siguientes reactivos óxido de holmio Ho_2O_3 (Aldrich. 99.9%), fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich. 99%) y carbonato de potasio hidratado $K_2CO_3 \cdot 1½$ (J.T. Baker. 99.9%), los que se mezclaron en un mortero de ágata de acuerdo a la estequiometría planteada en la siguiente reacción:

$$2Ho_2O_3 + 2K_2CO_3 \cdot 1\tfrac{1}{2}H_2O + 8(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 4KHoP_2O_7 + 16NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + 15H_2O\uparrow \qquad (5\text{-}9)$$

La mezcla se calentó a 150°C por 15 h en una mufla Lindberg, para secar los reactivos. De ésta mezcla se realizaron dos pastillas con un peso de 0.8597 g, 1.2 cm de diámetro y 3 mm de espesor empleando

[30] Kuznetsov, V.G. & Vasil'eva, V.P. (1967) Thermographic and X-ray studies of lanthanum pyrophosphate. *Inorg. Mater.* **3**, 316-321.

un dado de acero 4140 aplicando una carga de 2 toneladas. Cada una de las pastillas etiquetadas como pastilla 1 y 2 se calentaron de acuerdo a la secuencia de tratamientos térmicos de la Tabla 5-3, bajo un flujo de argón en un horno horizontal empleando un controlador de temperatura programable Omega CN2011.

Tabla 5-3. Tratamientos térmicos para la pastilla 1 y 2 de la mezcla con estequiometría nominal $KHoP_2O_7$.

Pastilla	Tratamiento térmico	Pastilla	Tratamiento térmico
Pastilla 1B	350°C por 6 h	Pastilla 2A	250°C por 6 h
Pastilla 1B´	550°C por 4 h	Pastilla 2A´	450°C por 6 h
Pastilla 1C´	650°C por 4 h	Pastilla 2A´´	550°C por 4 h
Pastilla 1D´	750°C por 4 h	Pastilla 2C	650°C por 4 h
		Pastilla 2D	750°C por 4 h

Cada una de las pastillas de las secuencias anteriores se analizarón durante el proceso por la técnica de difracción de rayos X .

5.3 Síntesis de Tectocopuestos

5.3.1 Síntesis y Transformación de Fase de **α-**GeO_2 Dopado con V

A temperatura ambiente la aplicación de una presión permite que se lleven a cabo las transformaciones de fase observadas en los silicatos. En el caso de las transiciones de fase dependientes de la presión en compuestos con germanio, se ha publicado que empleando como reactivo GeO_2 tipo α-cuarzo y usando diferentes protocolos experimentales es posible llevar a cabo la transición de fase de GeO_2 tipo α-cuarzo, etiquetado como α-GeO_2 ($P3_221$, No.154) hasta GeO_2 tipo estishovita o rutilo, r-GeO_2 ($P4_2/mnm$, No.136).

Dentro de las diversas técnicas de síntesis utilizadas para el estudio de las transiciones de fase del SiO_2 y GeO_2, se presenta la síntesis a altas presiones empleando una celda de diamante (diamond-anvil cell, DAC) a 100GPa y 1927 °C [31]; la síntesis hidrotermal, que requiere el manejo de presiones cercanas a los 69,000 MPa [32]; y reacción por estado sólido[33], técnicas en las que el empleo de un catalizador permite que se lleve a cabo la transformación de fase. Por lo tanto, de acuerdo a los tiempos de reacción largos y a las drásticas condiciones a las cuales se tiene que trabajar cuando se emplea la síntesis en función de la presión *v.gr.* 3GPa y 220°C por 20 h [34]; 14 MPa y 347°C por 18 h [35], en este

[31] Ono, S., Hirose, K., Murakami, M. & Isshiki, M. (2002) Post-Stishovite phase boundary in SiO_2 determined by in situ X-ray observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **197**, 187-192.

[32] Sarver, J.F. & Hummel, F.A. (1961) The preparation of fluorescent germania. *J. Electrochem. Soc*. **108**, 195-196.

[33] Kotera, Y., Yonemura, M. (1963) Kinetics of the transformation of germanium oxide. *Trans. Farad. Soc*. **59**, 147-155.

[34] Yamanaka, T., Sugiyama, K., Ogata, K. (1992) Kinetic study of GeO_2 transition under high pressures using synchrotron X-radiation. *J. Appl. Cryst*. **25**, 11-15.

trabajo se optó por llevar a cabo la transformación de fase del α-GeO_2 por medio del calentamiento de los reactivos hasta los 850°C y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente de acuerdo al enfriamiento del horno empleado, el cual presenta una curva de enfriamiento que sigue la *ley de enfriamiento de Newton*: T = 887.67 exp (-0.002t), Ver Figura 5-4.

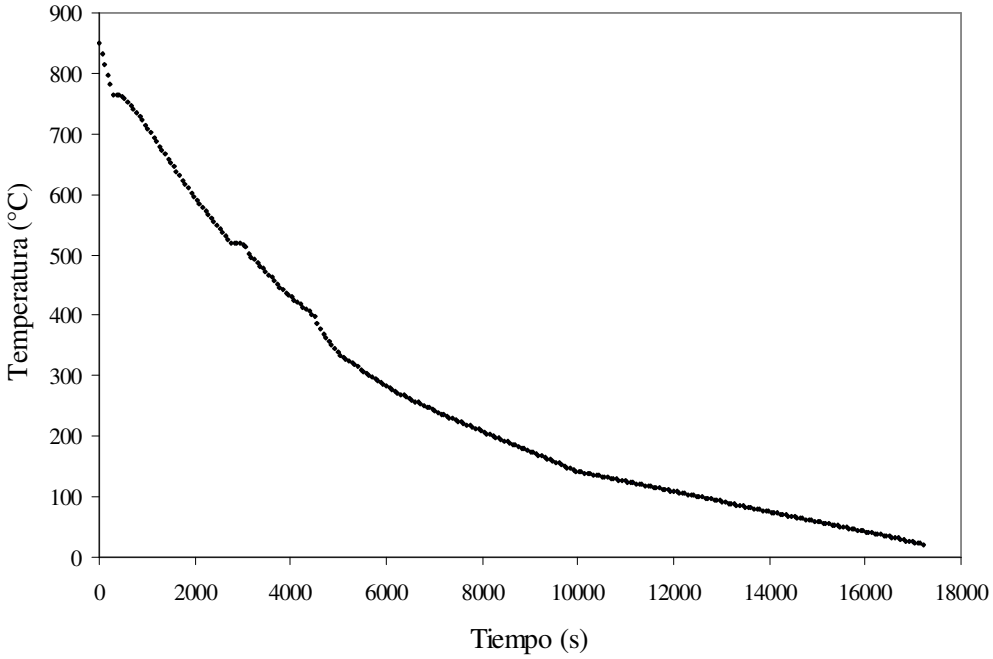


Figura 5-4. Curva típica de enfriamiento del horno empleado para la síntesis de la serie de compuestos dopados de óxido de germanio dopados con vanadio.

La síntesis del óxido de germanio tipo rutilo dopado con vanadio, se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia. Primero se opto por realizar la síntesis del r-GeO_2 dopado con vanadio empleando solo pentóxido de vanadio, V_2O_5, pero con base en los resultados obtenidos se procedió a emplear un catalizador para promover la transformación de fase, como lo señala Sarver & Hummel, y Kotera al emplear los óxidos correspondientes de Li, Na o K adicionados como carbonatos. Este punto es de suma importancia, dado que la transformación estructural de α-GeO_2 a r-GeO_2 no es posible sin un catalizador aun calentando la muestra hasta los 1000°C por 24 h, tal como lo describe Laubengayer[36] y que comprobamos experimentalmente.

Como se menciono anteriormente para llevar a cabo la transformación de fase de α-GeO_2 a r-GeO_2 y dopado de ésta, se planteó sintetizar una serie de muestras no estequiométricas de acuerdo al diagrama de fases binario GeO_2-V_2O_5, Figura 5-5, a fin de establecer la relación V:Ge experimental que permita llevar a cabo el cambio de fase completamente.

[35] Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J., Howard, C.J. (1997) Structural studies of rutile-type metal dioxides *Acta Cryst*. B**53**, 373-380.

[36] Laubengayer, A.W. & Morton, D.S. (1932) Germanium. XXXIX. The polymorphism of germanium dioxide. *J. Amer. Chem. Soc*. **54**, 2303-2320. Citado en: Kotera, Y., Yonemura, M. (1963).

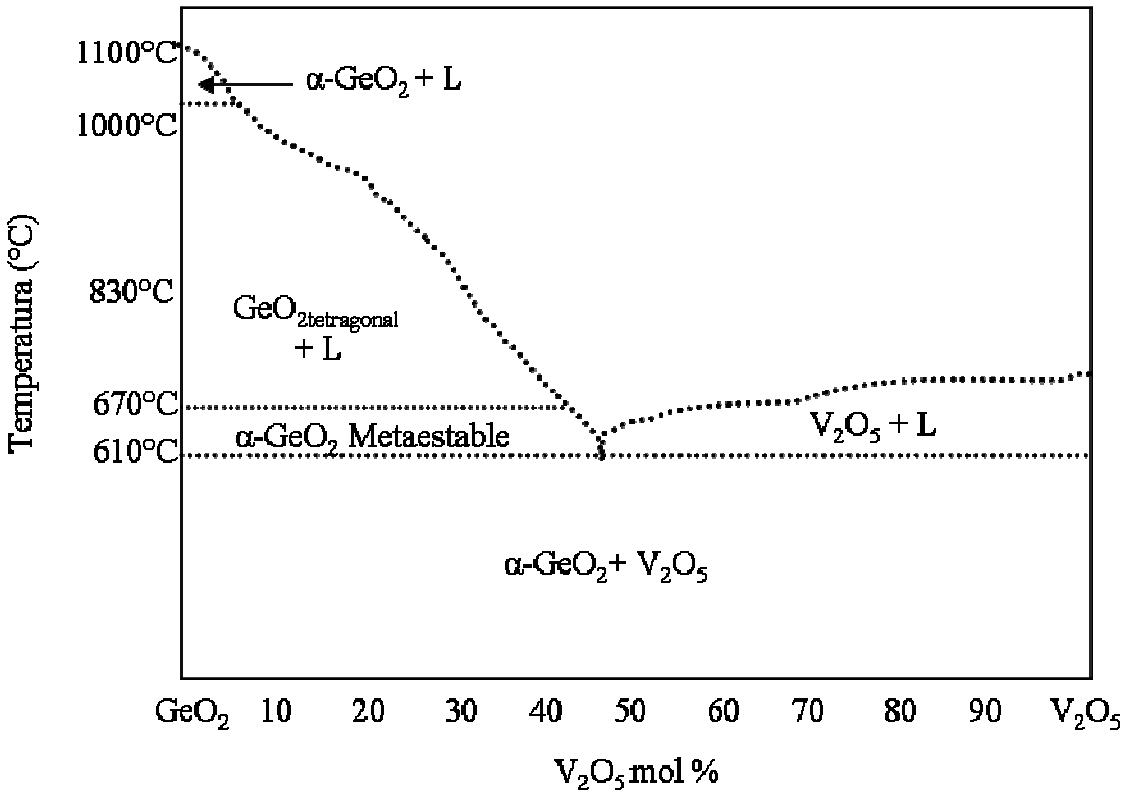


Figura 5-5. Diagrama de fases composición *vs* temperatura de GeO_2-V_2O_5, cuyo punto eutéctico corresponde a un 42% en mol de V_2O_5 a 610 ±5°C; en este se señala la fase del óxido de germanio tipo alfa cuarzo como α-GeO_2. Diagrama de fases copiado y modificado de Marinov.[37]

Para la síntesis de estos compuestos por reacción en estado sólido, se planteó la siguiente reacción de óxido-reducción,

$$V^{5+} + 1\bar{e} \rightarrow V^{4+} \tag{5-10}$$

precedida por la siguiente reacción química:

$$\frac{x}{2}V_2O_5 + 1 - xGeO_2 \rightarrow Ge_{1-x}V_xO_2 + \frac{x}{4}O_2 \uparrow \tag{5-11}$$

Se uso α-GeO_2 (CERAC 99.999%) y V_2O_5 (J.T.Baker 99.7%) como reactivos. Apoyándonos en la información que proporciona el diagrama de fases GeO_2-V_2O_5, se establecieron las estequiometrías reportadas en la Tabla 5-4.

[37] Marinov, M.R., Krivoshieva, M., Stavrakieva, D.V. (1975) Phase equilibrium in the GeO_2-V_2O_5 system. *Comp.Rend. Acad. Bulg. Sci.* **28**, 47-50.

Tabla 5-4. Relación de soluciones sólidas nominales para la transformación de fase y dopado de GeO_2

x	Formula química nominal	Tratamiento térmico
	Grupo A	
0.3	$\frac{3}{20}V_2O_5 + 0.7GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.7}V_{0.3}O_2 + \frac{3}{40}O_2\uparrow$	650°C durante 24 h
0.5	$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	*idem*
	Grupo B	
0.7	$\frac{7}{20}V_2O_5 + 0.3GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.3}V_{0.7}O_2 + \frac{7}{40}O_2\uparrow$	630°C durante 3 días
0.9	$\frac{9}{20}V_2O_5 + 0.1GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.1}V_{0.9}O_2 + \frac{9}{40}O_2\uparrow$	*idem*
	Grupo C	
0.008	$\frac{0.008}{2}V_2O_5 + 0.992GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.992}V_{0.008}O_2 + \frac{0.008}{4}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días
0.1	$\frac{1}{20}V_2O_5 + 0.9GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.9}V_{0.1}O_2 + \frac{1}{40}O_2\uparrow$	*idem*
0.2	$\frac{1}{10}V_2O_5 + 0.8GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.8}V_{0.2}O_2 + \frac{1}{20}O_2\uparrow$	850°C durante 24 h
0.3	$\frac{3}{20}V_2O_5 + 0.7GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.7}V_{0.3}O_2 + \frac{3}{40}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días
0.5	$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	*idem*
0.9	$\frac{9}{20}V_2O_5 + 0.1GeO_2 \longrightarrow Ge_{0.1}V_{0.9}O_2 + \frac{9}{40}O_2\uparrow$	850°C durante 24 h

Los polvos se pesaron de acuerdo a las formulas químicas nominales anteriores, se mezclaron y posteriormente se molieron en un mortero de ágata para obtener un polvo fino, de tal forma que aumentará el área de contacto en éstos. La mezcla molida se puso en un crisol de platino y/o alúmina, y se sometió a diferentes tratamientos térmicos en un horno de alta temperatura Thermolyne 54500 o una mufla Lindberg, para los tratamientos térmicos menores a los 800°C.

5.3.2 Síntesis y Transformación de Fase **α**-GeO_2 Dopado con V Empleando A_2O como catalizador, donde A=Li^+, Na^+ o K^+

Aunado a las síntesis anteriores, se realizó la síntesis de la serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ empleando óxidos metálicos A_2O con A = Li^+, Na^+ y K^+ como catalizadores. Estos óxidos fueron adicionados como carbonatos a la reacción química propuesta para la transformación de fase y dopado del GeO_2:

$$V^{5+} + 1\bar{e} \rightarrow V^{4+} \qquad (5\text{-}12)$$

y

$$\frac{x}{2}V_2O_5 + 1-xGeO_2 \xrightarrow{yA_2CO_3} Ge_{1-x}V_xO_2 + yLi_2O + yCO_2\uparrow + \frac{x}{4}O_2\uparrow \qquad (5\text{-}13)$$

Los reactivos empleados fueron GeO_2 (CERAC 99.999%), V_2O_5 (J. T. Baker 99.7%) y Li_2CO_3 (J.T.Baker 99.9%), Na_2CO_3 (J.T.Baker 99.5%), $K_2CO_3{\cdot}1½H_2O$ (J.T.Baker 99.9%) ó K_2CO_3 (J.T.Baker 99.8%), cuyas proporciones estequiométricas se especifican en las siguientes tablas, Tabla 5-5 y Tabla 5-6.

Tabla 5-5. Relaciones estequiométricas nominales para la transformación de fase y dopado del GeO_2 empleando un óxido metálico A_2O como catalizador ($A=Li^+$, Na^+).

Estequiometría nominal	Tratamiento térmico
Muestras con Li_2CO_3	
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{2Li_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 2Li_2O + 2CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	800°C durante 3 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{3Li_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 3Li_2O + 3CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días
$\frac{1}{8}V_2O_5 + 0.75GeO_2 \xrightarrow{3Li_2CO_3} Ge_{0.75}V_{0.25}O_2 + 3Li_2O + 3CO_2\uparrow + \frac{1}{16}O_2\uparrow$	*idem*
$\frac{0.17}{2}V_2O_5 + 0.83GeO_2 \xrightarrow{2Li_2CO_3} Ge_{0.83}V_{0.17}O_2 + 2Li_2O + 2CO_2\uparrow + \frac{0.17}{4}O_2\uparrow$	*idem*
Muestras con Na_2CO_3	
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{2Na_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 2Na_2O + 2CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	800°C durante 3 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{4Na_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 4Na_2O + 4CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	*idem*
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} Ge_{0.75}V_{0.25}O_2 + Na_2O + CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días

Tabla 5-6. Relaciones estequiométricas nominales para la transformación de fase y dopado del GeO_2 empleando un óxido metálico A_2O como catalizador ($A=K^+$).

Estequiometría nominal	Tratamiento térmico
Muestras con K_2CO_3	
$\frac{1}{8}V_2O_5 + 0.75GeO_2 \xrightarrow{K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O} Ge_{0.75}V_{0.25}O_2 + K_2O + CO_2\uparrow + \frac{1}{16}O_2\uparrow + 1.5H_2O\uparrow$	600°C durante 2 días
$\frac{1}{8}V_2O_5 + 0.75GeO_2 \xrightarrow{K_2CO_3} Ge_{0.75}V_{0.25}O_2 + K_2O + CO_2\uparrow + \frac{1}{16}O_2\uparrow$	630°C durante 2 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{4K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 4K_2O + 4CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow + 6H_2O\uparrow$	800°C durante 3 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{4K_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 4K_2O + 4CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	800°C durante 3 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + K_2O + 2CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow + 1.5H_2O$	850 °C durante 3 días
$\frac{0.17}{2}V_2O_5 + 0.83GeO_2 \xrightarrow{2k_2CO_3} Ge_{0.83}V_{0.17}O_2 + 2k_2O + 2CO_2\uparrow + \frac{0.17}{4}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días
$\frac{1}{8}V_2O_5 + 0.75GeO_2 \xrightarrow{3K_2CO_3} Ge_{0.75}V_{0.25}O_2 + 3K_2O + 3CO_2\uparrow + \frac{1}{16}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días
$\frac{1}{4}V_2O_5 + 0.5GeO_2 \xrightarrow{4K_2CO_3} Ge_{0.5}V_{0.5}O_2 + 4K_2O + 4CO_2\uparrow + \frac{1}{8}O_2\uparrow$	850°C durante 3 días

El método de síntesis fue el siguiente: los polvos se mezclaron en un mortero de ágata y posteriormente se trataron térmicamente en un horno al aire en un intervalo de temperatura desde 600°C a 850°C por un periodo de dos a tres días. Al final del tratamiento, la fase del óxido de germanio tipo rutilo fue identificada por la técnica de difracción de rayos X. Las muestras presentaron una fase amorfa la cual fue eventualmente removida al lavar la muestra con agua destilada caliente. Sin embargo en algunas de éstas aun después de lavarlas siguieron presentando trazas de ésta fase, como lo muestran las micrografías tomadas en microscopio electrónico de barrido. Debido a que durante el proceso de lavado de la muestra la composición de ésta puede variar, fue necesario determinar la composición química de la fase resultante tipo rutilo.

6.1 Síntesis y Transformaciones de Fase Inducidas por Defectos Puntuales de Nesocompuestos Tipo Apatita y Circón 108

6.1.1 Transformación Estructural Orden-Desorden: Hidroxiapatita Monoclínica $Ca_5(PO_4)_3OH$ y Carbonato Hidroxiapatita Hexagonal CO_3-$Ca_5(PO_4)_3OH$ 108
6.1.1.1 Formación y Evolución de las Fases 109
6.1.1.2 Evidencia de la Presencia de la Fase con Simetría Monoclínica 112
6.1.1.3 Caracterización Estructural 114
6.1.1.4 Presencia de CO_3 y Tipo de Sustitución en la Fase Hexagonal 116
6.1.1.5 Tamaño de Cristal 118
6.1.1.6 Descripción Estructural y Relaciones Grupo-Subgrupo en la Transformación Estructural Orden-Desorden de la Hidroxiapatita 119

6.1.2 Transformación Estructural Inducida por Sustituciones Aniónicas de Cloroapatita y Síntesis de Holmio-Sodio Oxicloroapatita Estequiométrica 125
6.1.2.1 Transformación de Fase de Cloroapatia Monoclínica $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ a Oxicloroapatita Hexagonal $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ 126
6.1.2.1.1 Formación de la Cloroapatita 126
6.1.2.1.2 Evidencia de Fases Secundarías 129
6.1.2.1.3 Determinación de la Estequiometría (Cuantificación de Cloro y Sodio) y Estructura Nanocristalina 130
6.1.2.1.4 Estructura Hexagonal de la Oxicloroapatita 132

6.1.3 Caracterización Estructural de Oxiapatita Tipo $A_xLn_{10-x}R_6O_{24}O_{3-x}$ 133
6.1.3.1 Síntesis de Fluorapatita y su Transformación a Oxiapatita Tipo $A_xLn_{10-x}R_6O_{24}O_{3-x}$ 134
6.1.3.2 Determinación de la Estequiometría de la Muestra 137
6.1.3.3 Análisis Estructural y Microestructural de la Oxiapatita 137

6.1.4 Síntesis y Transformación de Fase de Ortofosfatos Tipo Circón 140
6.1.4.1 Transformación de Fase del Ortofosfato de Itrio con Simetría Tetragonal a Ortorrómbica 140
6.1.4.1.1 Análisis Químico y Morfológico 145
6.1.4.1.2 Determinación de la Simetría Cristalina 148
6.1.4.1.2.1 Análisis de las Extinciones Sistemáticas 150
6.1.4.1.2.2 Descripción de las Relaciones de Simetría entre Grupos Espaciales y Determinación de las Posiciones Atómicas 150
6.1.4.1.2.3 Ajuste del Modelo Estructural por el Método Rietveld 152

6.2 Soro o Pirofosfatos 155

6.2.1 Pirofosfato de Itrio-Potasio KYP_2O_7 155
6.2.1.1 Análisis Morfológico de KYP_2O_7 157

6.2.2 Nuevo Pirofosfato de Holmio-Litio $LiHoP_2O_7$ 159
6.2.2.1 Evolución de la Muestra en Función de los Tratamientos Térmicos 159

6.2.3 Nuevo Pirofosfato con Potasio-Holmio $KHoP_2O_7$ 161
6.2.3.1 Evolución de la Muestra en Función de los Tratamientos Térmicos 162

6.2.4 Arreglo Cristalino del KYP_2O_7 y Estructuras Derivadas 165

6.3 Tectocompuestos 167

6.3.1 Relación Estructural en la Transformación de Fase del α-GeO_2→r-GeO_2 Dopado con Vanadio 167
6.3.1 Transformación de Fase y Dopado con V de α-GeO_2: Serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ 168
6.3.1.1 Caracterización de la Serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ con A_2O como catalizador, donde A=Li^+, Na^+ o K^+ 174
6.3.1.1.1 Análisis Detallado de la Síntesis del $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ usando K_2O y Li_2O como catalizadores 187

6.3.2 Ajuste Rietveld y Análisis Cristalográfico de la Transición Fase de α-GeO_2 a r-GeO_2 191
6.3.2.1 Ajuste Rietveld 192
6.3.2.2 Transición de Fase Disruptiva de α-GeO_2 a r-GeO_2:V^{5+} 195

Anexo 6 - I 201
Diagramas de Fase Binarios de los Sistemas: A_2O vs GeO_2 y A_2O vs V_2O_5 donde A es Li^+, Na^+ o K^+ 201

Anexo 6 - II 202
Preparación de las muestras $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ con Li_2O o K_2O para XPS 202

Las transformaciones de fase y la formación de nuevas estructuras cristalinas, son inducidas por diversos factores como defectos puntuales y la adición de fundentes o catalizadores en la reacción. La presencia de impurezas en el sistema, puede generar diferentes defectos puntuales en la estructura facilitando la ruptura de enlaces y la difusión necesaria para el rearreglo cristalino; mientras que la presencia de catalizadores o fundentes incrementa la velocidad de reacción en las transformaciones de fase o en la generación de nuevas estructuras.

En éste apartado se presenta la caracterización y análisis estructural de nuevos neso, piro y tecto descritos a través de las transformaciones estructurales inducidas por defectos puntuales o catalizadas por la presencia de un mineralizante *v.gr*. la transformación estructural de la hidroxiapatita monoclínica $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ a carbonato hidroxiapatita hexagonal CO_3-$Ca_{10}(PO_4,)_6(OH)_2$; la transformación de la cloroapatita monoclínica $Ca_5(PO_4)_3Cl$ a oxicloroapatita hexagonal $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$, la transformación de fase del óxido de germanio tipo α-cuarzo a tipo estishovita dopado con vanadio $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$ y la transformación de fase del ortofosfato de itrio (YPO_4) tipo xenotima a YPO_4:Li con simetría ortorrómbica por adición de un fundente. La síntesis de nuevas estructuras cristalinas se presentó en el $Na_{1.02}Ho_{8.98}(SiO_4)_6O$ isoestructural del $NaY_9(SiO_4)_6O$ (ICSD 27191), así como en las reacciones de condensación de ortogrupos $[PO_4]^{3-}$ en la síntesis de los pirofosfatos KYP_2O_7, $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$.

6.1 Síntesis y Transformaciones de Fase Inducidas por Defectos Puntuales de Nesocompuestos Tipo Apatita y Circón

Hipótesis: " la presencia de defectos puntuales en las estructuras tipo apatita y circón, promueven los cambios estructurales que dan lugar a transformaciones de fase, las que se pueden estudiar en el marco de las relaciones grupo-subgrupo"

6.1.1 Transformación Estructural Orden-Desorden: Hidroxiapatita Monoclínica $Ca_5(PO_4)_3OH$ y Carbonato Hidroxiapatita Hexagonal CO_3-$Ca_5(PO_4)_3OH$

De la serie de compuestos conocidos como apatitas, la hidroxiapatita es una de las más estudiadas debido a que es uno de los mayores componentes del hueso, sin embargo esta no se encuentra en un estado puro ya que contiene una pequeña proporción de grupos carbonato, la llamada carbonato hidroxiapatita. Bajo el punto de vista estructural, los cristales de apatita presentan una simetría hexagonal descrita por el grupo espacial $P6_3/m$ (No.176). En su estructura los iones OH se alinean desordenadamente en una columna a lo largo del eje *c*. En la simetría monoclínica $P2_1/b$ (No.14) reportada por Elliot *et al*[1], los iones OH se encuentran en la misma dirección pero en un arreglo ordenado cabeza-cola del dipolo O-H de tal forma que los átomos de hidrógeno no están demasiado cerca uno de otro. Así, los grupos OH están completamente ordenados dentro de una columna y ésta a su vez se encuentra ordenada respecto a otra. Estas estructuras están relacionadas por un plano de deslizamiento *b*, tal que la periodicidad a lo largo del eje ***b*** es el doble del eje ***a***. La baja simetría del grupo espacial polar $P2_1$ (No.4) en el sistema monoclínico ha sido reportada para un monocristal de

[1] Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.

cloroapatita cuando un campo eléctrico externo de 1300 V/mm es aplicado en dirección del eje *c*. Dado que la hidroxiapatita con simetría monoclínica puede ser similar a la cloroapatita, la posibilidad de tener una simetría polar en la hidroxiapatita monoclínica es interesante ya que permitiría explicar las propiedades eléctricas y efectos asociados en el crecimiento del hueso. Como se menciono anteriormente la apatita biológica contiene de 4 a 6% en peso de iones carbonato[2] donde el carbonato sustituye los grupos fosfato, carbonato hidroxiapatita tipo B. El balance de carga se mantiene de acuerdo con la siguiente expresión:

$$PO_4^{3-} + Ca^{2+} \rightarrow CO_3^{2-} + Na^{+} \qquad (6\text{-}1)$$

descrita por LeGeros[3]. Esta propuesta fue después modificada por Vignoles[4] y Bonel *et al.,*[5] introduciendo vacancias tanto en los sitios de los iones Ca como en los sitios de los iones OH.

Por lo tanto, a fin de determinar el efecto del ión carbonato en la transformación de fase de la hidroxiapatita en este apartado se presenta la caracterización y análisis estructural de una mezcla de hidroxiapatita con simetría hexagonal y monoclínica obtenidas por el método de síntesis de molienda mecánica seguido de un tratamiento térmico tal como se describió previamente en el capitulo 5, sección 5.1.1.1.

6.1.1.1 Formación y Evolución de las Fases

La caracterización de cada una de las etapas de síntesis de la mezcla tratada por molienda mecánica para la obtención de la hidroxiapatita monoclínica y carbonato hidroxiapatita hexagonal, se llevó a cabo a temperatura ambiente por la técnica de difracción de rayos X para polvos en un difractómetro Bruker Advance D8 con un goniómetro vertical. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento. A fin de realizar el análisis microestructural por el método Rietveld, el tiempo de conteo fue de 10 s cada 0.02° en un intervalo de 2θ de 5 a 110 grados. Para obtener la función de resolución instrumental a emplear en el análisis microestructural se empleó como estándar el hexaboruro de lantano, LaB_6 (NIST SRN 660).

La morfología y evolución para cada una de las etapas de la síntesis se realizó tomando una secuencia de micrografías por medio de un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL. La secuencia de los patrones de difracción y micrografías de la muestra en cada uno de las etapas del proceso de síntesis se presenta en las Figuras 6-1, 6-2 y 6-3.

---

[2] Leventouri, Th. (2006) Synthetic and biological hydroxyapatites: crystal structure questions. *Biomaterials*. **27**, 3339-3342.

[3] LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E., Shirra, W.P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409-1411. & LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E. (1968) Carbonate substitution in the apatite structure. Bull Soc Chim Fr (Special No.) 1712-1718.

[4]Vignoles C. (1973) Contribution a l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phosphocalcique, Thèsis Toulouse, Université Paul Sabatier.

[5] Bonel, G., Labarthe, J.C., Vignoles, C. (1973) Contribution a l'étude structurale des apatites carbonatées de type B. In: Physico-chimie et Cristallographie des Apatites d'Interêt Biologique. Colloques Internationaux de Centre National de la Recherche Scientifique No. 230. Paris: CNRS: 1975, 117-125.

El patrón de difracción de rayos X para polvos de la molienda mecánica de la mezcla de reactivos por 8 h, presenta picos muy anchos que corresponden a las reflexiones de la calcita ($CaCO_3$) claramente identificados con la ficha 5-586 de la base de datos ICSD, y al fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ (ICSD 2799) ver Figura 6-1. En la micrografía de la muestra se aprecian agregados de dimensiones menores a una micra.

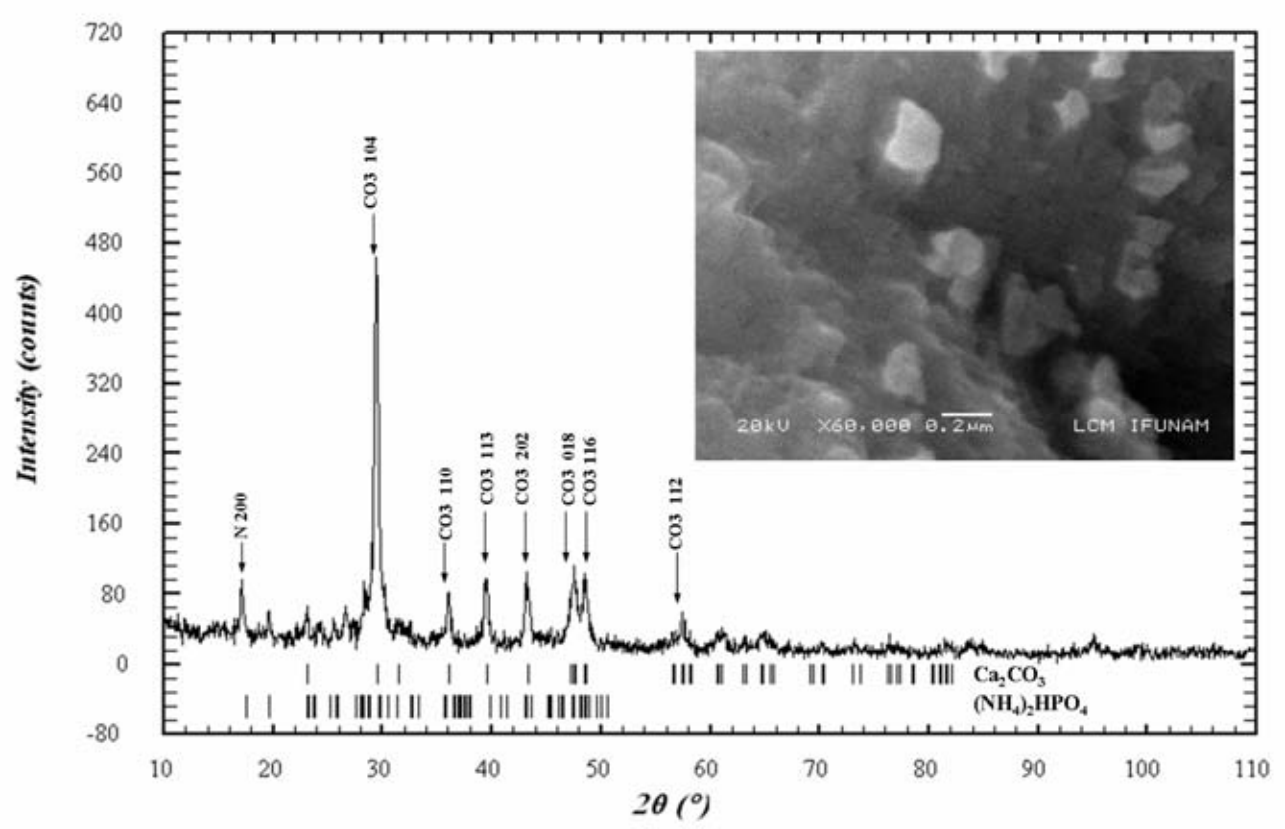


Figura 6-1. Patrón de difracción para la hidroxiapatita nominal $Ca_5(PO_4)_3OH$, después de 8 h de molienda mecánica. Las barras verticales indican las reflexiones de Bragg que corresponden a los reactivos $(NH_4)_2HPO_4$ (**N**) y $CaCO_3$ (**CO3**) aún sin reaccionar en la muestra. La micrografía en el extremo superior derecho muestra los microagregados de la muestra.

Dado el pequeño tamaño de grano en los reactivos y una mezcla de microagregados conformados aparentemente por dos fases, se determinó realizar la síntesis por el método de reacción de estado sólido considerando que al estar la mezcla de reactivos sumamente homogeneizada y con un pequeño tamaño de grano, los procesos de difusión que se llevan a cabo en ésta favorecerían la formación de las fases y se evitaría así la segregación de las mismas. En este primer tratamiento térmico, los nanoagregados de las fases presentes generan una fase tipo apatita. Esta fase tipo apatita se identificó como carbonato de hidroxiapatita (PDF 19-272) con una pequeña cantidad de óxido de calcio (PDF 37-1497), tal como se muestra en la Figura 6-2.

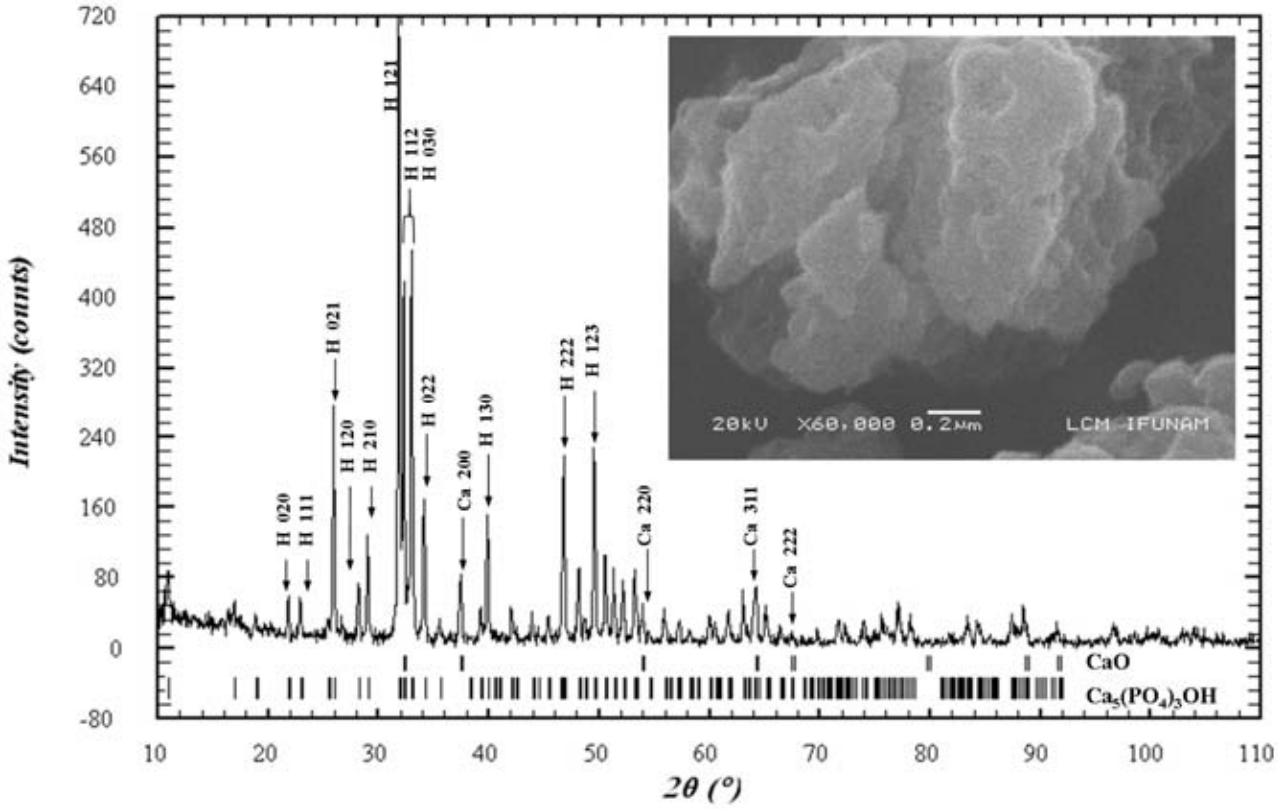


Figura 6-2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra previamente calentada a 850° por 2 h, las reflexiones características de la fase de la hidroxiapatita hexagonal y el carbonato de calcio se indican con barras verticales debajo de las reflexiones. La micrografía en el extremo superior derecho muestra microagregados de nano a micrometros. Los índices de Miller correspondientes al CaO se indican con el símbolo químico del calcio (**Ca**) y los de la hidroxiapatita hexagonal con la letra **H**.

En la micrografía electrónica es posible ver la fase hidroxiapatita como microagregados sin una evidencia especifica del crecimiento de los cristalitos en una dirección, cabe mencionar que la presencia del óxido de calcio no puede ser detectada en la micrografía, sin embargo ésta se consideró para el ajuste de la estructura cristalina.

En un tercer paso la muestra se calentó a la misma temperatura por 24 h siguiendo el tratamiento térmico anterior, éste se llevó a cabo a fin de incrementar la calidad y cristalinidad de la muestra para su apropiada caracterización estructural y microestructural. Las características observadas en las imágenes de SEM son casi las mismas que las del segundo paso, mostrando homogeneidad en el tamaño de los agregados cristalinos, ver Figura 6-3 extremo superior derecho.

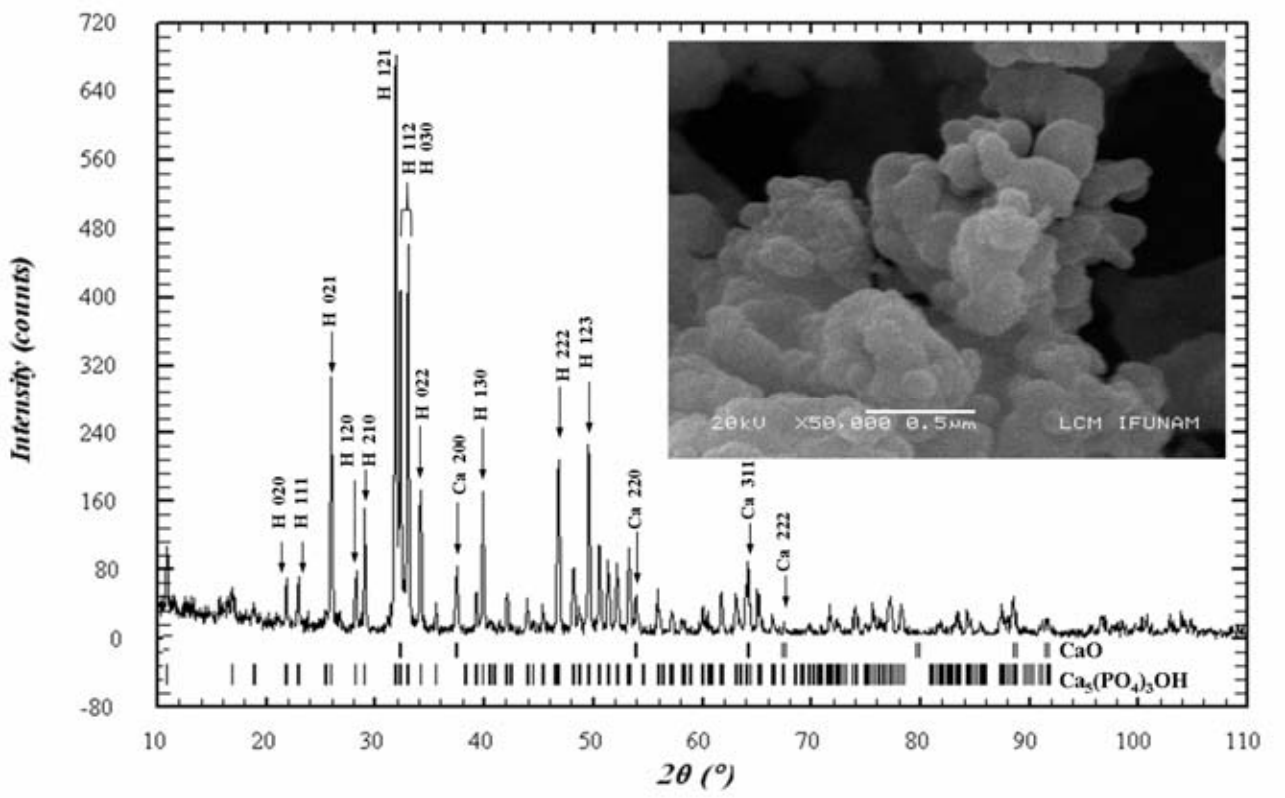


Figura 6-3. Patrón de difracción de rayos X para polvos de la muestra recalentada a 850°C por 24 h, el cual muestra las mismas fases y tamaño de microcristales que la muestra anterior.

Referente al patrón de difracción de rayos X, es posible identificar carbonato de hidroxiapatita con una pequeña cantidad de óxido de calcio, Figura 6-3. En este difractograma, la buena cristalinidad de la muestra permite ver una muy pequeña reflexión en $2\theta \approx 20.8°$ que puede corresponder al índice 031 para el polimorfo con simetría monoclínica de la hidroxiapatita reportado por Elliot *et al*.[6]. La evidencia de esta posibilidad fue cuidadosamente examinada por las mediciones de difracción usando radiación sincrotrón.

6.1.1.2 Evidencia de la Presencia de la Fase con Simetría Monoclínica

Los patrones de difracción de la mezcla de la hidroxiapatita monoclínica y carbonato de hidroxiapatita hexagonal como del LaB_6 (como estándar de referencia) fueron medidos usando la fuente de rayos X localizada en el laboratorio de radiación sincrotrón de Stanford (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL). Un detector de silicio Si (111) fue utilizado en el difractómetro que recibe la radiación incidente de la línea 2-1 con 12 keV. La longitud de onda utilizada fue de 1.03349 ± 0.00007 Å la que fue obtenida calibrando con el estándar de referencia (hexaboruro de lantano, LaB_6) sobre un ángulo de 2θ en el intervalo de 5-70 grados.

[6] Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) *Loc cit.*

Se ha señalado que puede existir una fase tipo hidroxiapatita suficientemente libre de impurezas y vacancias con una simetría monoclínica. La presencia de estos defectos proporciona puntos de inversión en el sentido de que los grupos hidroxilo dentro de una columna definen un dominio. En la Figura 6-4, el difractograma obtenido por una fuente de radiación sincrotrón muestra algunos picos característicos que solo pueden ser indexados considerando una simetría monoclínica. Este es el caso de la reflexión de Bragg 031 para la simetría monoclínica, la cual aparece como un pequeño pico en $2\theta \approx 13.9°$.

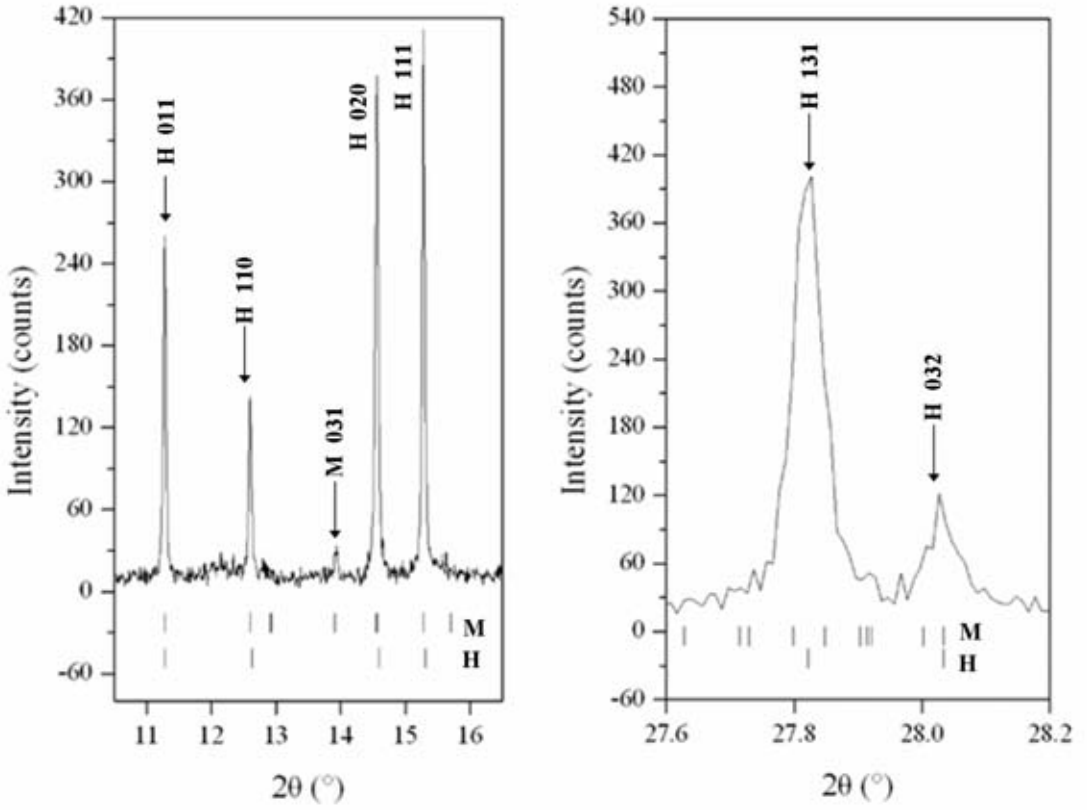


Figura 6-4. Acercamiento en torno a la reflexión 031 en el patrón de difracción de la mezcla nanocristalina de hidroxiapatita, la cual corresponde a la fase monoclínica (izquierda); así como el par de reflexiones 131 y 032 en la fase de la hidroxiapatita hexagonal (derecha) cuyos picos no solo presentan una reflexión, sino varias señales acordes a las reflexiones de la fase monoclínica. Las letras **M** y **H** en la figura indican las reflexiones de Bragg para la fase monoclínica y hexagonal respectivamente.

Otras reflexiones que aparecen como un solo pico en la simetría hexagonal muestran una estructura correspondiente a un conjunto de reflexiones traslapadas en torno al ángulo de Bragg para la simetría monoclínica. Algunas de las reflexiones indexadas que presentan éste efecto de traslape en el sistema hexagonal son 131, 420, 414 y 153 que se encuentran alrededor de las posiciones en $2\theta \approx 27.8°$, 39.2°, 49.38° y 49.48°. Estos picos traslapados pueden ser indexados usando los parámetros de celda reportados por Ikoma[7] para la hidroxiapatita monoclínica (ICSD 50656).

[7] Ikoma, T., Yamazaki, A., Nakamura, S., Akao, M. (1999) Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite. *J. Solid. State. Chem*. **144**, 272-276.

6.1.1.3 Caracterización Estructural

En algunos trabajos se ha hecho notar que la hidroxiapatita monoclínica usualmente aparece mezclada con una fracción de una fase hexagonal[8,9,10], por lo tanto, tres modelos estructurales *i.e*. hidroxiapatita monoclínica, hexagonal y óxido de calcio, fueron considerados para el ajuste Rietveld. Para este propósito los datos de difracción por radiación sincrotrón fueron tratados usando el programa Fullprof[11]. Los parámetros de inicio en el ajuste para la hidroxiapatita monoclínica ($P2_1/b$, No.14) fueron los reportados por Ikoma[12] (ICSD 50656), mientras que para el polimorfo hexagonal ($P6_3/m$, No.176) los parámetros provienen del trabajo publicado por Kay *et al*.[13] (ICSD 22059). Para la última fase, óxido de calcio ($Fm\bar{3}m$, No.225) los datos estructurales están dados por Oftedal[14] (ICSD 60199). Una función pseudo-Voigt function modificada por Thompson, Cox y Hastings[15] fue elegida para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los siguientes parámetros fueron ajustados: cero del goniómetro, factor de escala, parámetros de celda, parámetros de forma de pico y factores de temperatura isotrópicos para cada una de las tres fases. Las coordenadas atómicas para la fase hexagonal y monoclínica de la hidroxiapatita fueron primero ajustadas sin constricciones dando un modelo estructural con distancias interatómicas y ángulos no razonables.

En un segundo refinamiento, cuatro cuerpos rígidos fueron definidos en la fase monoclínica de la siguiente forma: todos los átomos de calcio y el grupo OH en el centro fueron considerados para el primero de ellos, mientras los tres restantes fueron representados por grupos PO_4. Las coordenadas atómicas para la fase hexagonal se fijaron debido a su fuerte correlación con otros parámetros así como la pequeña porción obtenida en el primer refinamiento (alrededor del 3 % en peso de la hidroxiapatita hexagonal se encontró presente). El fondo fue primeramente refinado por medio de una interpolación lineal entre 100 puntos con intensidades ajustables. Al final del refinamiento, los valores de todas las alturas del fondo se fijaron. El refinamiento Rietveld final se muestra en la Figura 6-5 y los datos cristalinos y los parámetros del refinamiento de la estructura se presentan en la Tabla 6-1.

[8] Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.

[9] Ikoma, T. *et al. Loc. cit.*

[10] Suetsugu, Y. & Tanaka, J. (2002) Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite*. J. Mater. Sci*. **13**, 767-772.

[11] Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF Versión Julio2006 Laboratoire Leon Brillouin (CEACNRS), France Tel: (33) 1 6908 3343, Fax: (33) 1 6908 8261, E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr.

[12] Ikoma, T. *et al. loc.cit*.

[13] Kay, M.I.,Young, R.A.,Posner, A.S. (1964) Crystal structure of hydroxyapatite. Nature 204, 1050-1052.

[14] Oftedal, I. (1927) Die Gitterkonstanten von Ca O, Ca S, Ca Se, Ca Te. *Zeit. Phys. Chem*. **128**, 135-158.

[15] Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray synchrotron data from Al_2O_3. *J. Appl. Cryst*. **20**, 79-83.

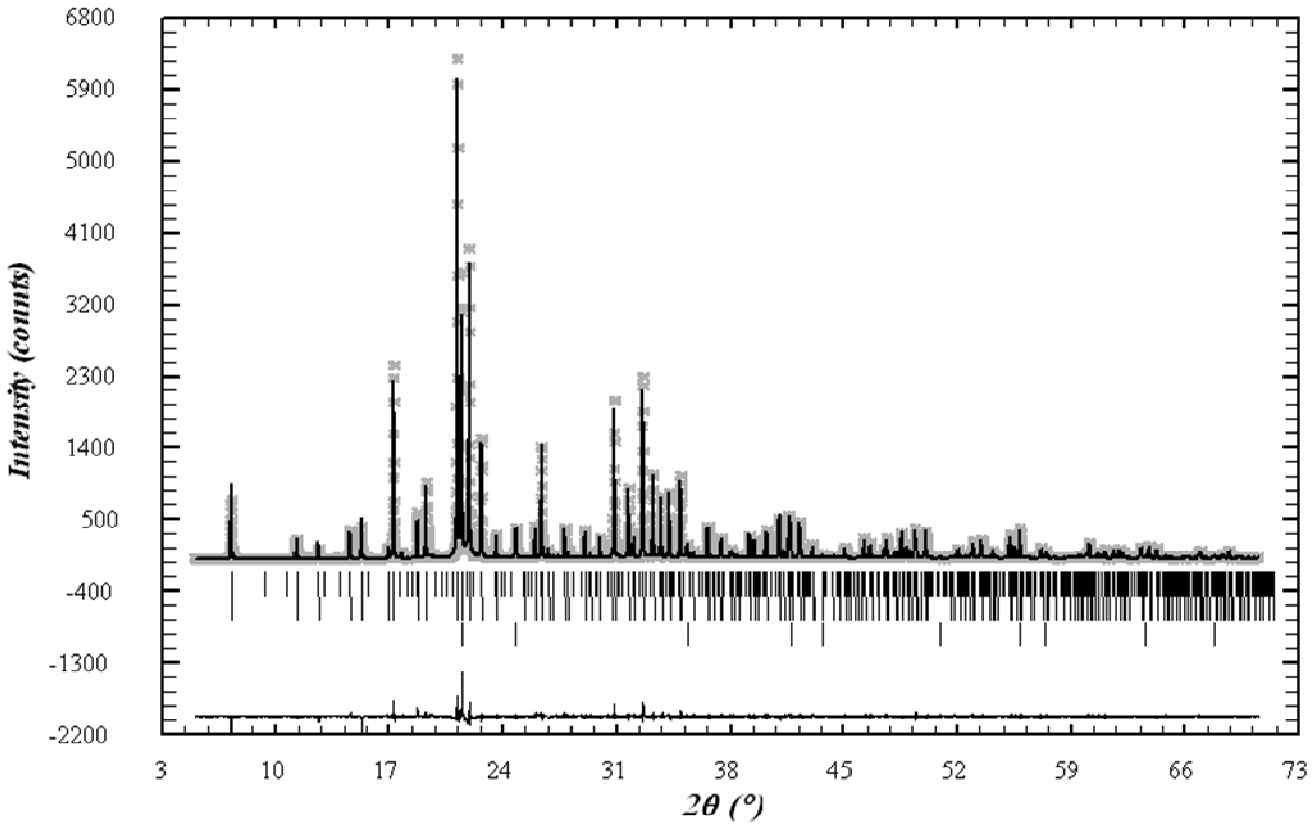


Figura 6-5. Refinamiento Rietveld con datos de radiación sincrotrón para la mezcla de hidroxiapatita nanocristalina, en el que se indican las intensidades experimentales (cruces), calculadas (línea continua) y diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg para HAp, CO_3-HAp y CaO de arriba hacia abajo.

Tabla 6-1. Datos cristalinos y criterios de ajuste Rietveld con datos de radiación sincrotrón para la hidroxiapatita monoclínica y hexagonal.

Compuesto	$Ca_5(PO_4)_3OH$	CO_3-$Ca_5(PO)_3OH$
Formula química	$Ca_5P_3O_{13}H$	$Ca_5P_3O_{13}H$*
Peso formula (g mol^{-1})	502.32	502.32
Sistema cristalino	monoclínico	hexagonal
Grupo espacial	*P* 1 1 2_1/*b* (No. 14)	*P* 6_3/*m* (No. 176)
Dimensiones de la celda unidad	*a* = 9.4213(3) Å, *b* = 18.8337(3) Å *c* = 6.88181(3) Å, γ = 119.984(3)°	*a* = 9.401278(3) Å, *c* = 6.878476(7)Å, γ = 120°
V($Å^3$)	1057.66(3)	526.50(11)
Z	4	2
D(calculada) (g/cm^3)	3.15	3.16
Reflexiones	1603	293
Parámetros ajustados	23	23
Figuras de merito	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.15, R_{exp} = 0.12, χ^2 = 1.30	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.15, R_{exp} = 0.12, χ^2 = 1.30
Factor de estructura	R_B = 0.05, R_F = 0.03	R_B = 0.06, R_F = 0.05

* Debido a la concentración tan baja del ión carbonato en la muestra, ésta no se considero para el ajuste Rietveld de la CO3-HAp.

6.1.1.4 Presencia de CO_3 y Tipo de Sustitución en la Fase Hexagonal

El estudio de las estructuras tipo carbonato de hidroxiapatita presenta una larga historia llena de controversias, desde la determinación del ión carbonato presente sobre o dentro de la estructura. De la primera consideración se ha propuesto que tanto las apatitas minerales como biológicas que contienen iones carbonato en una fase amorfa o adsorbido sobre la superficie de los cristales; o dentro de la estructura remplazando los iones $[CO_3]^{2-}$ iones OH^- o $[PO_4]^{3-}$. De esta segunda consideración, se presentan dos tipos de sustituciones, la sustitución tipo A que comprende la sustitución de iones hidroxilo por iones $[CO_3]^{2-}$ o en la sustitución tipo B en la cual se reemplazan iones $[PO_4]^{3-}$ por carbonato. El efecto más marcado sobre la sustitución de los iones $[PO_4]^{3-}$ por $[CO_3]^{2-}$, es una aparente reducción del volumen del tetraedro $[PO_4]^{3-}$ y una pequeña reducción en la ocupación de P en la red. Por ejemplo para el esmalte dental con ~ 3% de CO_3, el volumen de los tetraedros se reduce de 1.87 $Å^3$ a 1.787 $Å^3$, y la ocupación de P en un 8 % comparada con la de la hidroxiapatita[16,17]. Por lo tanto es pertinente realizar la determinación cualitativa y cuantitativa del efecto de este ión.

Para la detección del ión carbonato se empleó la técnica de espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y la espectrometría de energía de longitud de onda (WDS). En la determinación cualitativa del ión carbonato por FTIR, se empleó un espectrometro Nicolet Nexus 470 con una resolucion de 0.125 cm^{-1}, en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}. Para lo cual se mezclarón 4 mg de la muestra con 200 mg de KBr (grado espectroscopico) para evitar la saturación de las señal. Con esta mezcla se hizo una pastila de 13 mm de diámetro a la que se le aplicó una carga de 8 toneladas.

El espectro de FTIR de la muestra se presenta en la Figura 6-6, en el que se observan las bandas de absorción características en 1456, 1420 y 876 cm^{-1} del grupo $[CO_3]^{2-}$. Las dos primeras corresponden a la vibración asimétrica (ν_3) y la última a la vibración fuera del plano (ν_2) [18].

[16] Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P. Smith, R.I. (2004) Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data. *Biomaterials*. **25**, 2205-2213.

[17] Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P. (1999) Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. *Amer. Miner.* **84**, 1406-1414.

[18] Cifrulak, D. (1970) High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate. *The American Mineralogist*. **55**, 815-824.

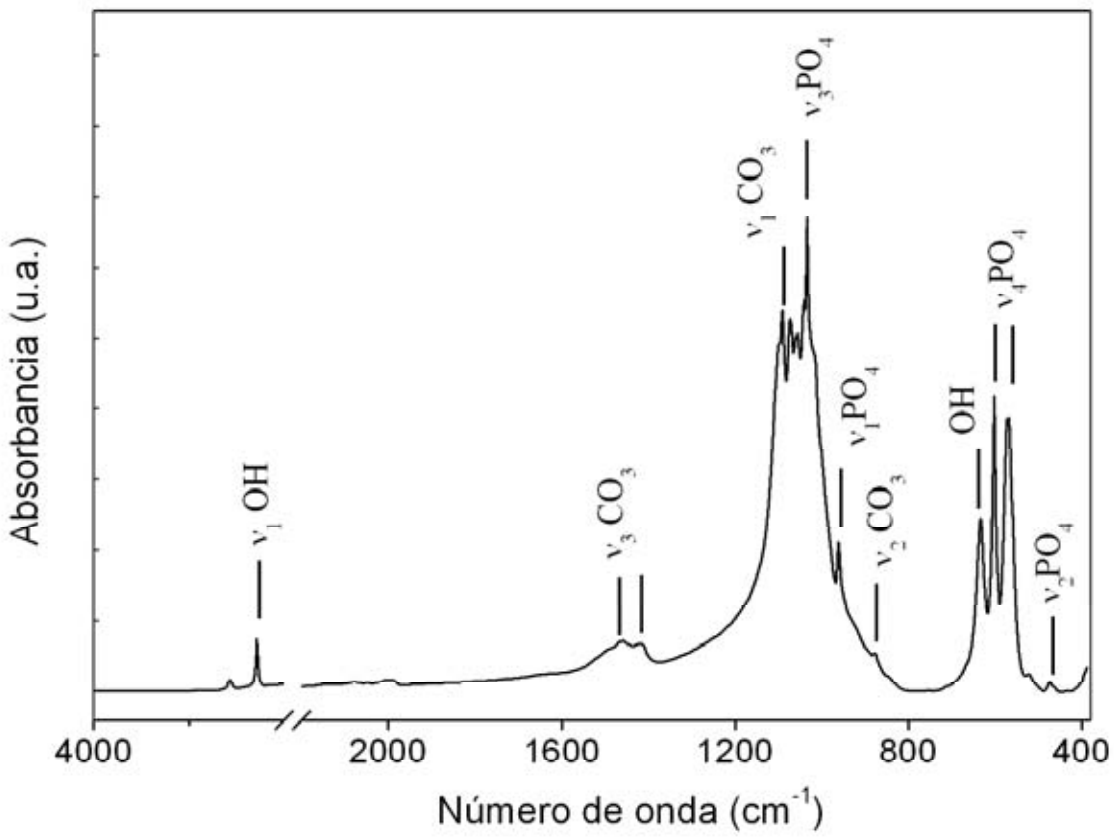


Figura 6-6. Espectro de FTIR de la hidroxiapatita con fase monoclínica y hexagonal en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}, donde las líneas verticales indican la posición de las bandas de vibración de $\nu_3CO_3^{2-}$, $\nu_4PO_4^{3-}$ y ν_1OH.

Estas señales corresponden a una sustitución tipo B del ión carbonato en la hidroxiapatita de acuerdo a Fleet y Liu[19]. Las bandas correspondientes a los modos de vibración de tensión (ν_1) y flexión (ν_3) y (ν_4) de los grupos OH y PO_4 en 3572, 1035 y 602 cm^{-1} también fueron detectados[20,21].

La simetría monoclínica está presente cuando la hidroxiapatita esta libre de defectos; por consiguiente, la sustitución tipo B del ión carbonato CO_3 debe ocurrir en la fase hexagonal. Por otro lado el parámetro de celda *a* para la fase hexagonal reportado en la Tabla 6-1 (9.4013 Å) es mucho más pequeño que el reportado por Kay *et al*.[22] (9.432 Å) para la fase pura con simetría hexagonal de la

[19] Fleet, M. & Liu, X. (2003) Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group (P-3) and orientation of channel carbonate ion. *J. Solid State Chem*. **174**, 412-417.

[20] Cruz, F., Minas da Piedade, M., Calado. J. (2005) Standard molar enthalpies of formation of hydroxy-chlor-and bromapatite. *Chem. Thermodynamics*. **37**,1061-1070.

[21] Pleshko, N., Boskey, A., Mendelsohn, R. (1991) Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. *Biophys. J*. **60**, 786-793.

[22] Kay, M.I.,Young, R.A.,Posner, A.S. *Loc. cit.*

hidroxiapatita. Esto se puede interpretar a la luz del trabajo publicado por LeGeros[23], donde establecen una relación lineal entre el por ciento en peso del carbonato (%Wt CO_3) y la longitud del parámetro de celda *a*:

$$a = 9.44 - 0.006 \times (\%\mathrm{Wt}\,\mathrm{CO}_3) \qquad (6\text{-}2)$$

Aquí el por ciento en peso del ión carbonato es aproximadamente 5.1% y da una relación Ca/P alrededor de 1.8.

Para la cuantificación del ión carbonato se empleó la espectrometría de energía de longitud de onda (WDS) empleando un espectrometro EPMA, JEOL JXA-8900R, EPMA. El estándar usado para la cuantificación de las concentraciones atómicas del calcio y fósforo en las muestras fue el de la fluorapatita reportado en la base de datos mineralógica 53 Minerals Standard-SPI # 02753-AB-Serial No. 02148. Los porcentajes atómicos del calcio y fósforo fueron de 63.87 y 36.12 % respectivamente, lo que da una relación Ca/P de 1.77 valor muy cercano al que se predice por la relación lineal dada en la ecuación 6-2.

6.1.1.5 Tamaño de Cristal

Se ha señalado que la incorporación del $[CO_3]^{2-}$ afecta el crecimiento, tamaño y forma de los cristales de la hidroxiapatita[24]. El promedio del tamaño aparente del cristal se obtuvo aplicando el método Rietveld a los datos de difracción de rayos X convencional. Los mismos modelos estructurales usados en el ajuste con radiación sincrotrón, fueron empleados como parámetros de inicio para la realización del análisis microestructural. Como en el análisis con radiación sincrotrón se eligió una función modificada por Thompson, Cox y Hastings para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los parámetros ajustados en este caso fueron: cero del goniómetro, factores de escala, parámetros de celda y parámetros microestructurales de ancho de pico. El ensanchamiento instrumental de los picos fue determinado por el uso del hexaboruro de lantano (LaB_6). Ver Figura 6-7

El tamaño promedio aparente fue de 125.7 (4) y 108.5 (1) nm para la fase monoclínica y hexagonal respectivamente. Este tamaño de cristalitos es consecuencia de la incorporación del $[CO_3]^{2-}$ en la estructura, ya que los grupos carbonato limitan el crecimiento del cristal y determinan una morfología más isotrópica[25].

[23] LeGeros, R.Z. (1965) Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature*, **206**, 403-404.

[24] LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E., Shirra, W. P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409-1411.

[25] *Ibidem.*

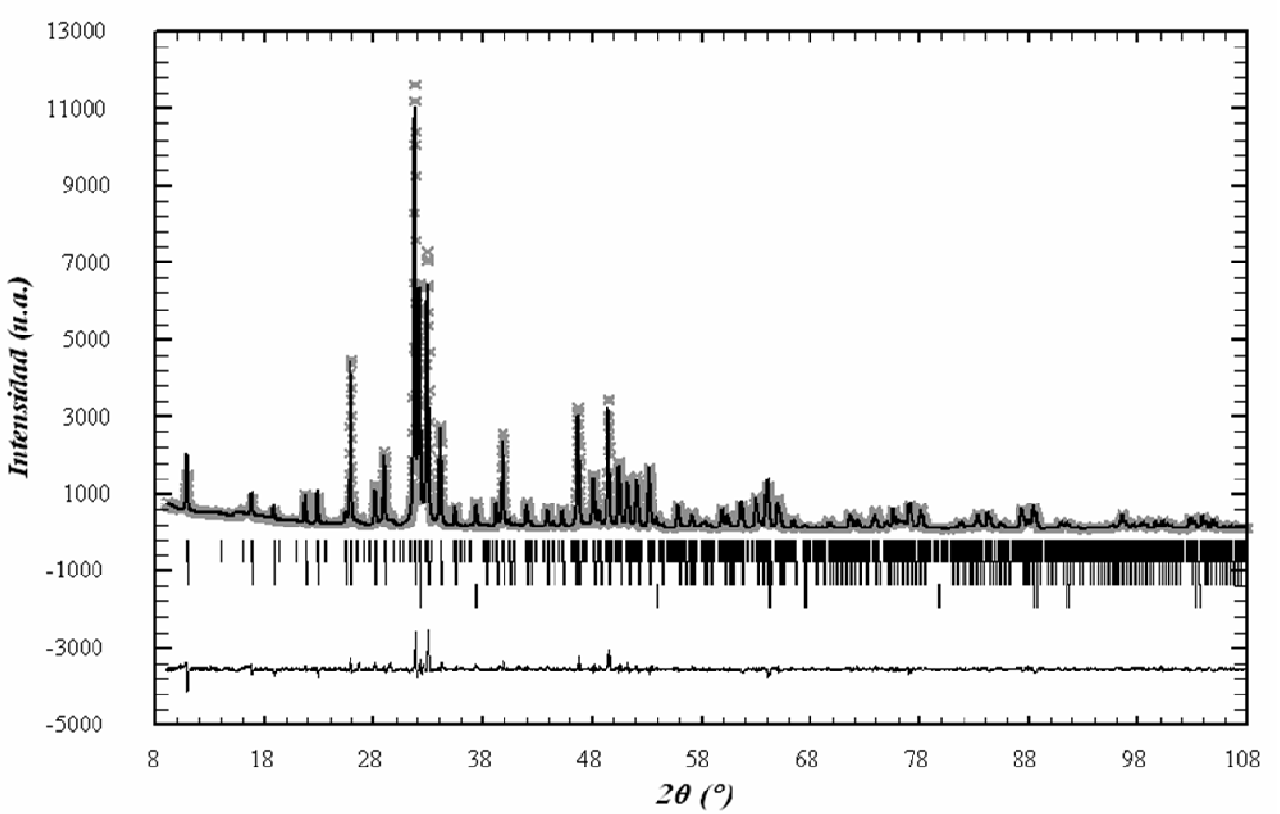


Figura 6-7. Ajuste Rietveld de las de la mezcla de fases monoclínica y hexagonal empleando el hexaboruro de lantano como estándar en la determinación del índice de cristalinidad.

6.1.1.6 Descripción Estructural y Relaciones Grupo-Subgrupo en la Transformación Estructural Orden-Desorden de la Hidroxiapatita

La estructura de la hidroxiapatita monoclínica puede compararse con la de otras apatitas con simetría hexagonal. La celda unidad monoclínica se obtiene doblando el parámetro de celda *b* de la celda unidad hexagonal $P6_3/m$ con un arreglo alternado de dos tipos de cadenas de aniones, conteniendo cuatro celdas unidad con grupo espacial $P112_1/b$. En estas dos simetrías los aniones representan dos tipos de calcio cada uno con coordinación siete $[CaO_7]^{12-}$ y nueve $[CaO_9]^{16-}$, el primer anión está interconectado solo por $[PO_4]^{3-}$ en la hidroxiapatita monoclínica, y grupos $[PO_4]^{3-}$ como $[CO_3]^{2-}$ en la hidroxiapatita hexagonal, Figura 6-8, la cual se realizó empleando el programa ATOMS versión 5.1 editado por Erick Dowty.

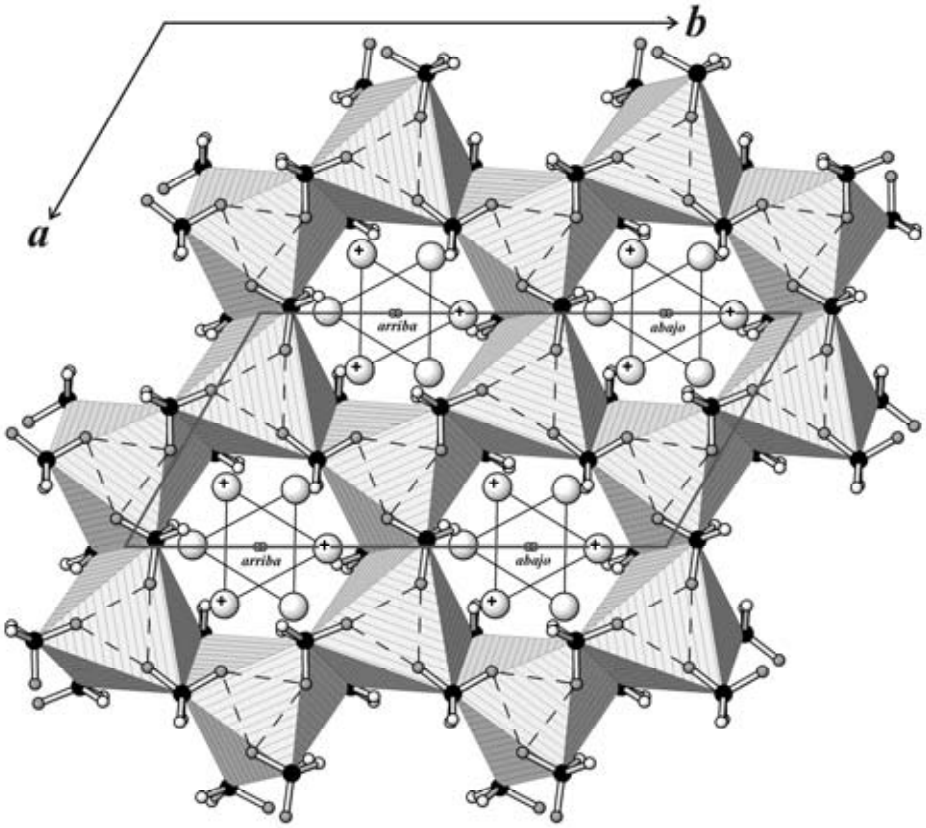


Figura 6-8. Representación esquemática del subgrupo máximo hexagonal con grupo espacial $P6_3/m$ (No.176) vista a través de la dirección [001]. En esta estructura representada por la hidroxiapatita, los iones calcio presentan dos tipos de coordinación con los iones oxígeno Ca(1) con coordinación nueve y Ca(2) con coordinación siete que corresponden a la esferas en el centro del esqueleto formado por los poliedros $[Ca(1)O_9]^{16-}$.

La celda unidad de la hidroxiapatita hexagonal es mucho más pequeña que la de la hidroxiapatita reportada por Kay *et.al.*[26]; lo que posiblemente se deba a algunas sustituciones iónicas ya que como es bien conocido la estructura de la apatita es muy tolerante a las sustituciones iónicas y diferentes procedimientos de síntesis pueden generar compuestos con pequeñas variaciones en la estequiometría y/o diferencias morfológicas[27].

Una descripción de la transformación de una estructura cristalina ordenada (hidroxiapatita monoclínica) a una desordenada (hidroxiapatita hexagonal) se puede plantear a través de las relaciones estructurales grupo-subgrupo. En la siguiente gráfica de las relaciones grupo subgrupo del grupo espacial $P6_3/mmc$ (No.193), Figura 6-9, se observa que el grupo espacial de la hidroxiapatita hexagonal corresponde a un subgrupo $\mathcal{H}$ de alta simetría.

[26] Kay, M.I.,Young, R.A.,Posner, A.S. *Loc.cit*.

[27] Cruz. F., Minas da Piedade, M., Calado, J. (2005) Standard molar enthalpies of formation of hydroxy-, chlor-, and bromapatite. *J.Chem*. Thermodynamics. **37**, 1061-1070.

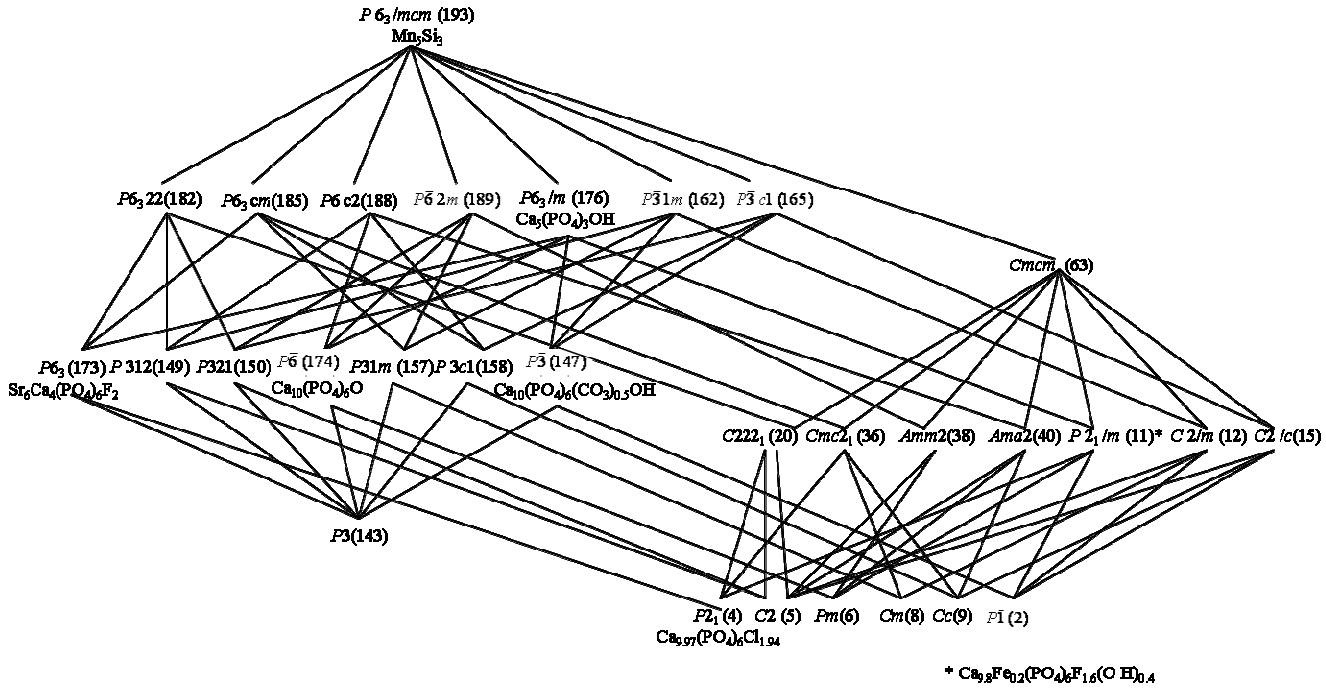


Figura 6-9. Relaciones grupo-subgrupo tipo *translationkleinche* para los subgrupos del grupo espacial $P6_3/mcm$. Para algunos de los grupos espaciales presentes en la serie de los compuestos tipo apatita se presentan las estructuras características *v.gr*. hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ (No.176) o la cloroapatita $Ca_{9.97}(PO_4)_{1.94}$.

Sin embargo, en la familia de las apatitas no hay una estructura representativa del aristotipo $\mathcal{G}$; la estructura representativa de éste corresponde a una fase hexagonal intermetálica de silicio manganeso Mn_5Si_3 ($P6_3/mmc$, No.193). Esta estructura cristalina presenta dos tipos de iones manganeso *i.e*. Mn(1) y Mn(2) en diferente coordinación con los iones silicio formando capas octaédricas con planos espejo, m = ¼ y ¾ , entre éstas, ver Figura 6-10. La ausencia de estos planos espejo en la estructura de la hidroxiapatita se debe a la distorsión de los enlaces M(2)-O generada por la presencia de los grupos fosfato.

No obstante, se puede considerar para el análisis de las relaciones cristalográficas entre la hidroxiapatita hexagonal y monoclínica al grupo espacial de la hidroxiapatita hexagonal como el aristotipo, debido a que la hidroxiapatita con simetría $P6_3/m$ es una estructura altamente simétrica en la familia de las apatitas.

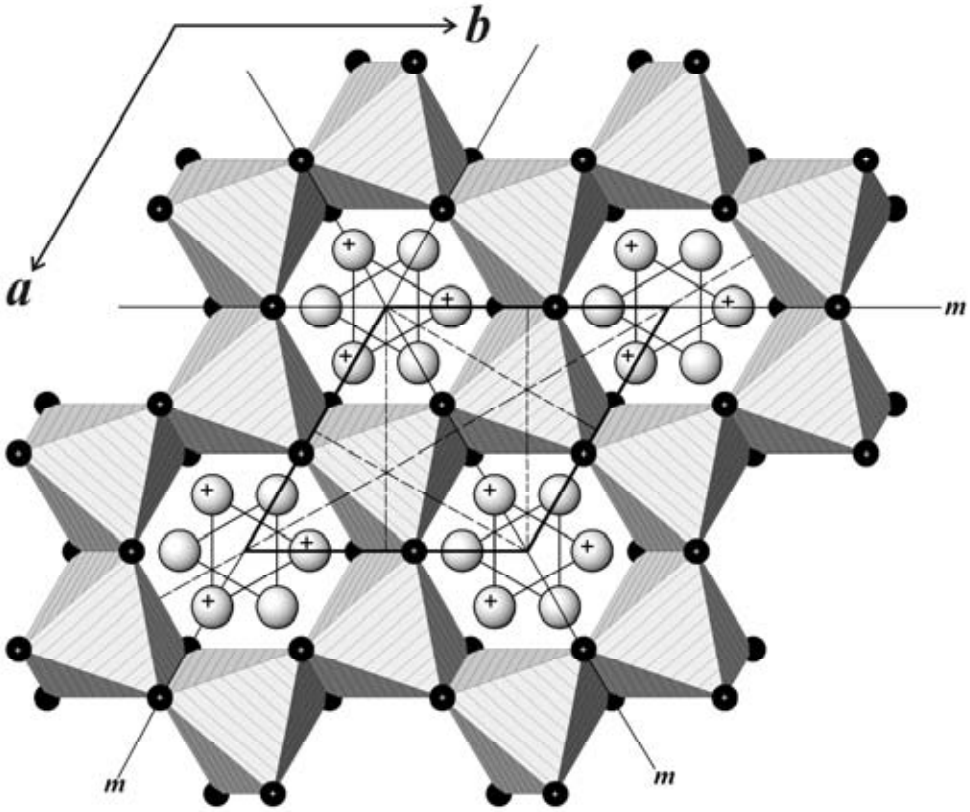


Figura 6-10. Proyección en dirección del eje *c* de la estructura cristalina del aristotipo de la hidroxiapatita, el cual se encuentra representado por la fase hexagonal intermetálica Mn_5Si_3 con grupo espacial $P6_3/mcm$ (No.193)[28].

Por lo tanto, la relación entre los cambios estructurales de la hidroxiapatita desde el aristotipo hacia la hidroxiapatita monoclínica se puede plantear a través de la siguiente relación estructural directa, $P6_3/m$ (No.176) → $P112_1/m$(No.11) → $P112_1/b$ (No.14)

En el siguiente árbol de Bärnighausen se dan las transformaciones de las posiciones de Wyckoff 4*f* y 6*h* para el calcio tipo1, y el calcio tipo 2 y fósforo respectivamente. La Figura 6-10, presenta el diseño modular en el cual cada módulo representa un paso en la reducción de la simetría para cada uno de los átomos mencionados desde el grupo espacial $P6_3/m$ al grupo espacial $P112_1/b$.

[28] ATOMS version 5.1 editado por Erick Dowty.

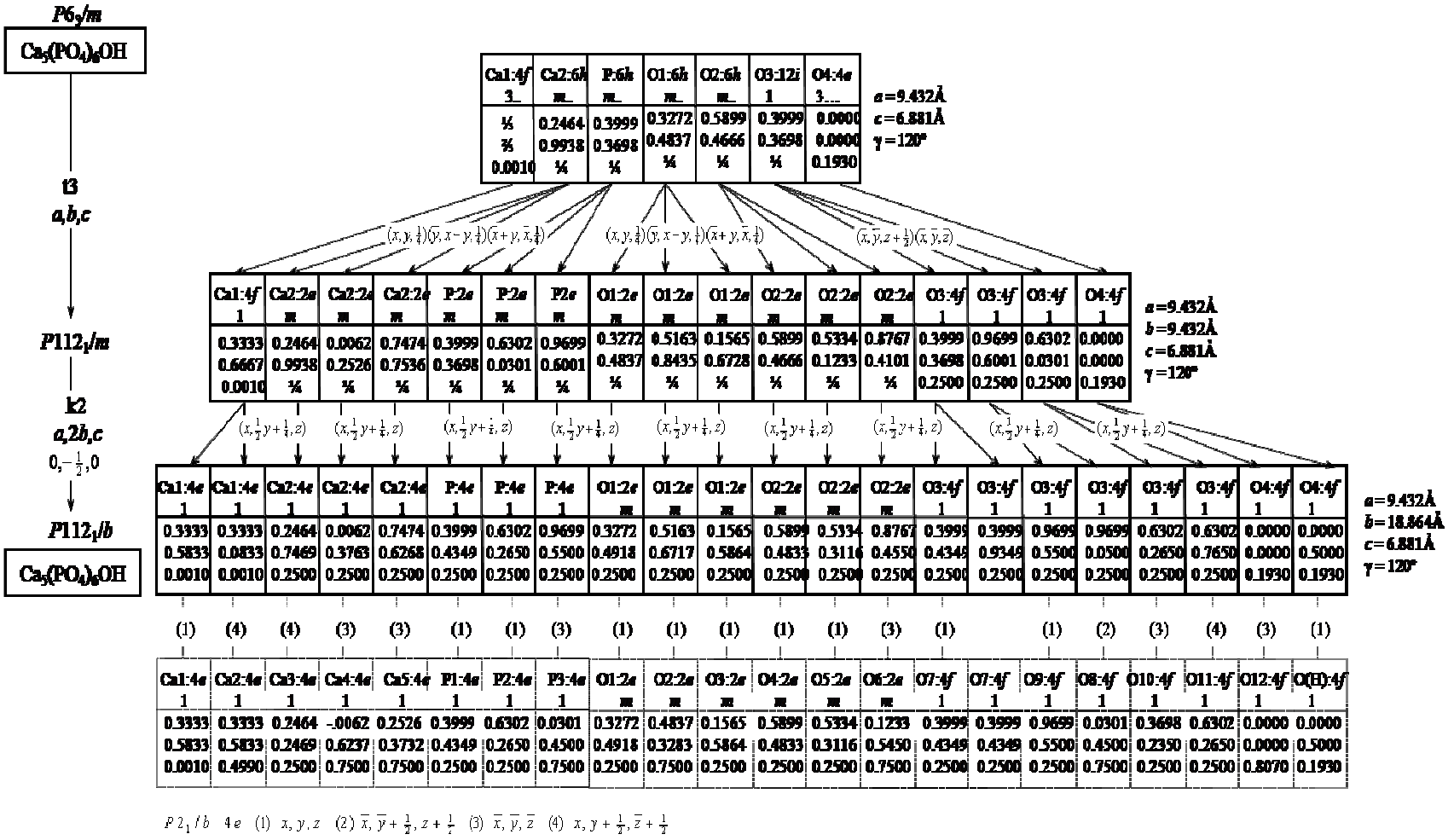


Figura 6-11. Arbol de Bärnighausen de las relaciones grupo subgrupo para las posiciones atómicas del aristotipo al grupo especial $P112_1/b$ en $Ca_5(PO_4)_3OH$. Valores en los recuadros: posiciones de Wyckoff, simetría del sitio, *x,y,z*. El recuadro con líneas punteadas corresponde a las coordenadas atómicas equivalentes a las reportadas por Ikona *et al.*, los números entre paréntesis indican los generadores de éstas posiciones para la posición de Wyckoff 4*e* en el grupo espacial $P112_1/b$.

La primera transformación desde el aristotipo $\mathcal{G}$ al subgrupo $\mathcal{H}$ $P112_1/m$ (No.11) comienza empleando una $Ca_5(PO_4)_3OH$ con simetría $P6_3/m$ (No.176); la primera transformación presente es una reducción en la simetría de índice 3 tipo *translationengleiche* (t3), lo que genera un arreglo estructural con simetría $P112_1/m$ (No.11). Los vectores base en la primera reducción de simetría de la hidroxiapatita hexagonal permanecen iguales (segundo bloque del árbol de Bärnighausen de $P6_3/m$ a $P112_1/m$) por lo que la matriz **P** que describe su transformación es la matriz identidad:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \text{ es decir } (\boldsymbol{a}', \boldsymbol{b}', \boldsymbol{c}') = (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6-3}$$

y por lo tanto las nuevas posiciones atómicas se expresan por medio de la matriz $\mathbb{Q}$.

$$\mathbb{Q} * \bar{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{r}}' \tag{6-4}$$

Las posiciones atómicas de partida quedan invariantes, sin embargo la reducción en las transformaciones isométricas *v.gr*. rotaciones propias e impropias de orden 3, 6 y el eje tornillo 6_3 en el nuevo arreglo estructural, generan nuevas coordenadas generales. De las posiciones 4*f* y 12*i* del Ca(1) y O(4) cada una de éstas se transforma a una coordenada con posición de Wyckoff 4*f*; para la posiciones 6*h* del Ca(2) y O(1) al O(3) se generan de cada una tres posiciones 2*e* y de la posición 4*e* del oxígeno 4 se forma una posición 2*e*.

Después, para la transformación del grupo espacial $P112_1/m$ al subgrupo $\mathcal{H}$ $P112_1/b$ se requiere incrementar la celda unidad en dirección del eje $\boldsymbol{b}$ y un desplazamiento del origen en 0,-½,0, a través de una transformación tipo *klassengleiche* de índice 2 (k2).

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ con } \mathbf{P^{-1}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6-5}$$

Con un desplazamiento del origen de p = 0, ½,0, describiéndose las nuevas posiciones atómicas por la siguiente relación:

$$\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^{-1} & \mathbf{q} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ con } \quad \mathbf{q} = \mathbf{-P^{-1}}\, p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{4} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Q} * \bar{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{r}}' \qquad (6\text{-}6)$$

La que al aplicar en las coordenadas atómicas de inicio genera las posiciones que se presentan en el tercer bloque del árbol de Bärnighausen.

Del análisis estructural podemos concluir que, si la estructura de la carbonato hidroxiapatita monoclínica se deriva de la hidroxiapatita hexagonal (HAp), entonces el grupo espacial debe ser un subgrupo del grupo espacial de la carbonato hidroxiapatita hexagonal y por lo tanto, sus posiciones atómicas deben ser resultado del desplazamiento de las posiciones de la HAp. De hecho, tal relación es posible comparando las posiciones atómicas generadas por las relaciones grupo-subgrupo desde la HAp con grupo espacial $P6_3/m$ hasta la HAp monoclínica con grupo espacial $P112_1/b$, y nuestros datos experimentales de la carbonato HAp en el mismo grupo espacial de $P112_1/b$.

No obstante que la hidroxiapatita con simetría hexagonal es frecuentemente muy hábil a sustituciones catiónicas, la estructura con simetría monoclínica tiende a presentar una distorsión de los iones hidroxilo sobre el eje 6_3 cuando defectos puntuales como la sustitución de iones fosfato por iones carbonato se presenta. La razón de tal distorsión se debe a que la simetría del sitio ocupado por los iones hidróxilo $(OH)^-$ en la estructura hexagonal no se encuentra en medio del plano distorsionado de los iones Ca(2) adyacente a la columna de los tetraedros con fósforo o carbono, lo que requiere un plano especular en z = ¼, en la nueva estructura, a fin de generar los O-H.

6.1.2 Transformación Estructural Inducida por Sustituciones Aniónicas de Cloroapatita y Síntesis de Holmio-Sodio Oxicloroapatita Estequiométrica

Hipótesis: "La transformación de fase de la cloroapatita y fluorapatita, se relaciona directamente al tipo de defectos puntuales por los cuales se lleva a cabo la sustitución de los iones halógenos"

Elementos de tierras raras REE (principalmente Ce), frecuentemente se encuentran en sustitución de iones calcio, así como grupos $[SiO_4]^{4-}$ sustituyendo grupos $[PO_4]^{3-}$ en las estructuras cristalinas de la fluorapatia FAp y cloroapatita ClAp natural con simetría hexagonal ($P6_3/m$, No.176)[29]. Fleet *et al.*[30], han realizado una serie sustituciones catiónicas y aniónicas como las mencionadas anteriormente en la fluorapatia FAp y cloroapatita ClAp *i.e.*: La-FAp, Nd-FAp, Gd-FAp, Dy-FAp; $Ca_{10-6x-2y}Na_yREE_{6x+y}(P_{1-x}Si_xO_4)_6F_2$, con x = 0.04–0.05, y = 0.3–0.5; grupo espacial $P6_3/m$ (No.176); y La,Gd-FAp, Ce,Dy-FAp, Pr,Er-FAp, Eu,Lu-FAp; con x = 0.02–0.03, y = 0.3–0.4; grupo espacial $P6_3/m$; a fin de determinar la posición de REE y los posibles cambios estructurales efecto de estos defectos

[29] Wazer,V. (1958) *Phosphorus and its Compounds*. Vol. I. Interscience, New York.

[30] (a) Fleet, M.E. & Pan, Y. (1995) Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *American Mineralogist*. **80**, 329–335. (b) (1997) Site preference of rare earth elements in fluorapatite: Binary (LREE+HREE)-substituted crystals. *American Mineralogist*. **82**, 870–877.

puntuales. De estos estudios se ha observado que el ión REE tiende a ocupar los sitios de los Ca(1) y Ca(2), cuya relación de radios REE-Ca(2)/REE-Ca(1) es proporcional al cambio de volumen de la celda unidad en la ClAp y FAp. Debido a que la sustitución de REE por iones calcio genera una descompensación de carga ésta se compensa por iones Na^+ en las mismas posicione de Wyckoff, tal como en el cloruro de fosfato de lantano sodio calcio $Ca_{9.80}Na_{0.10}La_{0.10}(PO_4)_6Cl_2$ con simetría monoclínica ($P2_1/b$, No.14)[31].

6.1.2.1 Transformación de Fase de Cloroapatia Monoclínica $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ a Oxicloroapatita Hexagonal $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$

La cloroapatita $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (ClAp), estequiométrica y con una pequeña variación de ésta, presenta a temperatura ambiente una simetría monoclínica con grupo espacial $P2_1/b$ (No.14) y parámetros de celda a = 9.642 Å, b = 19.273 Å (≈ 2a), c = 6.766 Å, γ =120.02°. De acuerdo a la estructura descrita por Mackie *et al*.[32], Elliot[33] y Bauer & Klee[34], la estructura monoclínica es muy similar a la estructura con simetría hexagonal ($P6_3/m$, No.176), sin embargo en ésta los iones cloro se encuentran en un arreglo ordenado encima y debajo del eje pseudohexagonal en z = ¼. El cambio de simetría de la ClAp monoclínica a hexagonal se presenta cuando se trata térmicamente alrededor de los 350°C *vide*. Bauer & Klee[35], o cuando los átomos de cloro son sustituidos por vacancias, átomos de flúor o grupos hidroxilo. El cloro se pierde durante el calentamiento de la muestra, alrededor de un 7 %, la presencia de vacancias provoca que los iones cloro pierdan continuidad en las columnas en dirección del eje ***c***[36]. Por lo que en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de la cloroapatita con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3Cl$, por medio del método de molienda mecánica a fin de evitar que el ión Cl se sublime.

6.1.2.1.1 Formación de la Cloroapatita

La muestra nanocristalina de la cloroapatita con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3Cl$ sintetizada por medio del método de molienda mecánica seguida por un tratamiento térmico, se caracterizó durante cada una de las etapas del proceso por medio de la técnica de difracción de rayos X para polvos en un difractómetro Bruker Advance D8 con un goniómetro vertical, a temperatura ambiente. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento. El

[31] Fleet, M.E., Liu, X., Pan, Y. (2000) Rare-earth elements in chlorapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6C_{l2}$]: uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*. **85**, 1437-1446.

[32] Mackie, P.E., Elliott, J.C. & Young, R.A. (1972) Monoclinic structure of synthetic $Ca_5(PO_4)_3Cl$, chlorapatite. *Acta. Cryst*. B**28**, 1840–1848.

[33] Elliott, J.C. (1994) *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Elsevier, Amsterdam.

[34] Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *Eur. J. Mineral*. **5**, 307–316.

[35] Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) Induced ferroelectricity in chloroapatite. *Z. Kristallogr*. **206**, 15-24.

[36] Prener, J.S. (1971) Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *J.Solid State Chem*. **3**, 49–55.

tiempo de conteo fue de 10 s cada 0.02° en un intervalo de 2θ de 5 a 110 grados. Para obtener la resolución instrumental a emplear en el análisis microestructural se uso como estándar el hexaboruro de lantano, LaB_6 (NIST SRN 660). El tamaño de los cristalitos y composición de la muestra se analizó durante cada una de las etapas de la síntesis a través de las micrografías y microanálisis obtenidos empleando un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL equipado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X, EDS Noran advantage instrument, model 1.1.2; con un voltaje de aceleración de 20 kV.

De la primera etapa de molienda por 16 horas, el patrón de difracción de rayos X para polvos convencional, Figura 6-12, presenta una nueva fase isoestructural a la oxiapatita $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O$ reportada por Smolin, & Shepelev (ICSD 20325).

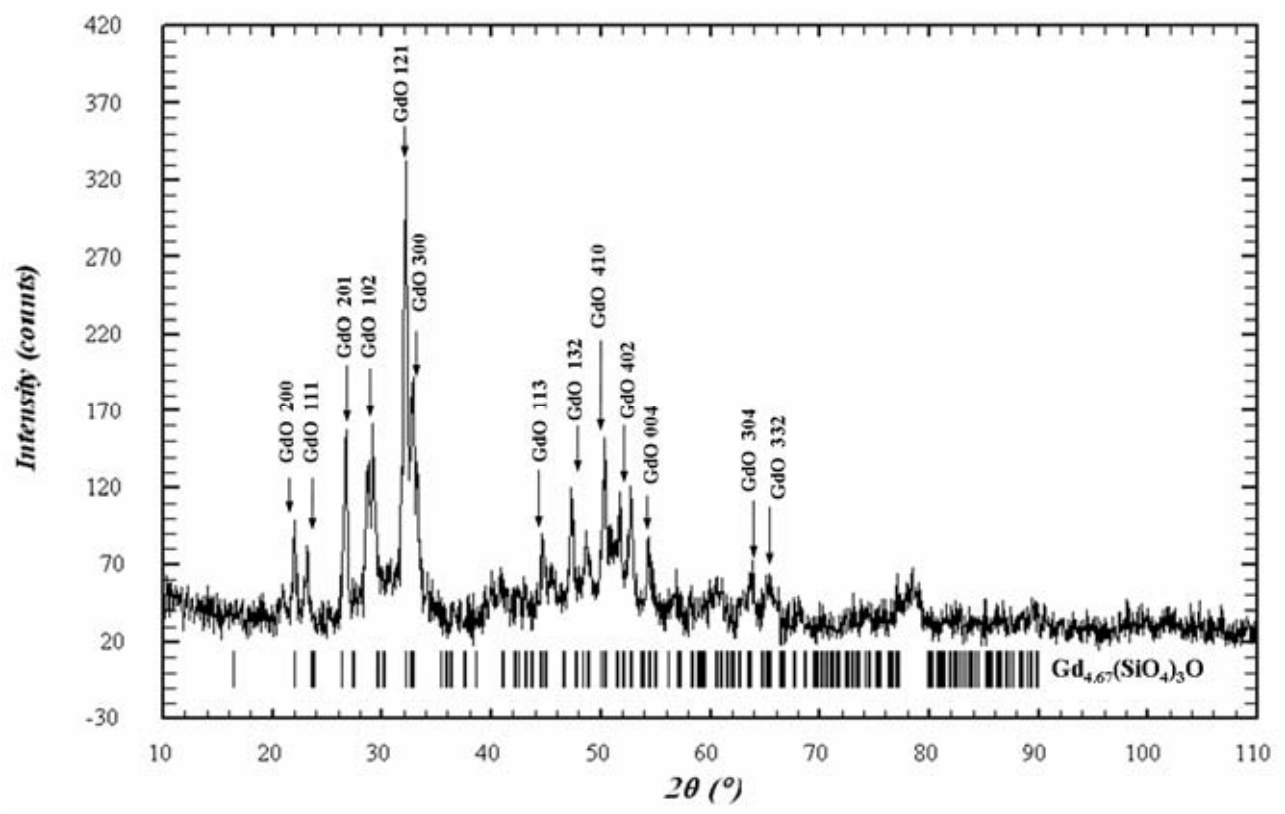


Figura 6-12. Patrón de difracción de rayos X para polvos de la muestra con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3Cl$, después de 16 h de molienda mecánica en el cual las reflexiones características de la fase de la oxiapatita con gadolinio (**GdO**) se indican con barras verticales debajo de las reflexiones.

En el patrón de difracción de rayos X para polvos, en primera instancia podemos decir que el nuevo compuesto es isotópico con la oxiapatita con Gd. No obstante, en el microanálisis realizado a la muestra ésta presenta microagregados (aproximadamente 50 µm) con una gran cantidad de Cl 3.05 %Wt y trazas de Na 0.25 %Wt, Figura 6-13. Por lo que, se consideró tratar térmicamente la muestra a fin de promover la formación de la fase isoestructural a $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O$, al sublimarse el sodio y cloro durante el calentamiento. El patrón de difracción de ésta muestra, ver Figura 6-14, presenta las reflexiones correspondientes a la fase $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O$ (ICSD 20325).

Del análisis por SEM, las micrografías presentan partículas de pequeño tamaño del orden de micras enlazadas en grupos cuya composición química varía de un microagregado a otro. El análisis químico por EDS de éstos indican zonas con sodio, las que presentan una proporción de silicio (33.05-35.25 %Wt) menor a aquellas en las que éste no esta presente (4.66-6.88 %Wt). Por consiguiente, se consideró realizar un análisis más detallado de las reflexiones y composición química de la muestra. Para el primer caso se empleó la difracción de rayos X por radiación sincrotrón, obteniendo así una mayor intensidad de las reflexiones lo que permitió identificar la posible existencia de fases secundarías cuyas reflexiones no se pueden determinar por DRX convencional; para el análisis químico se uso WDS, que presenta un mayor límite de detección (40-50 ppm) que EDS (~ 0.1 %At).

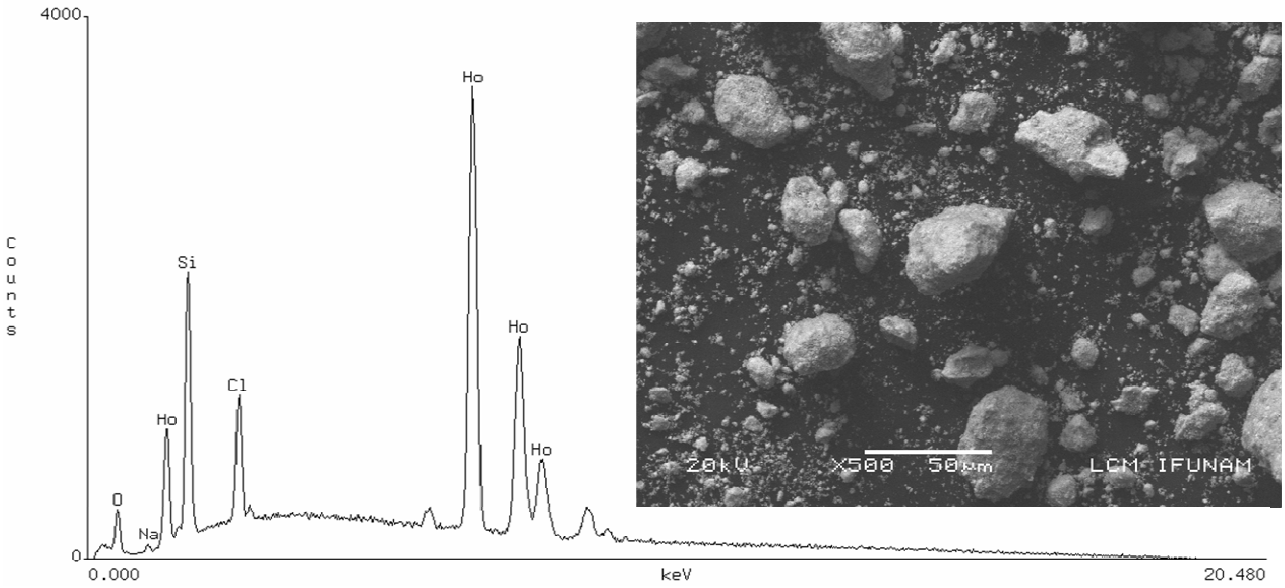


Figura 6-13. Microanálisis por EDS de la muestra obtenida después de 16 h de molienda mecánica (Izquierda) y micrografía a 500X aumentos cuyos microagregados contienen Cl (Derecha).

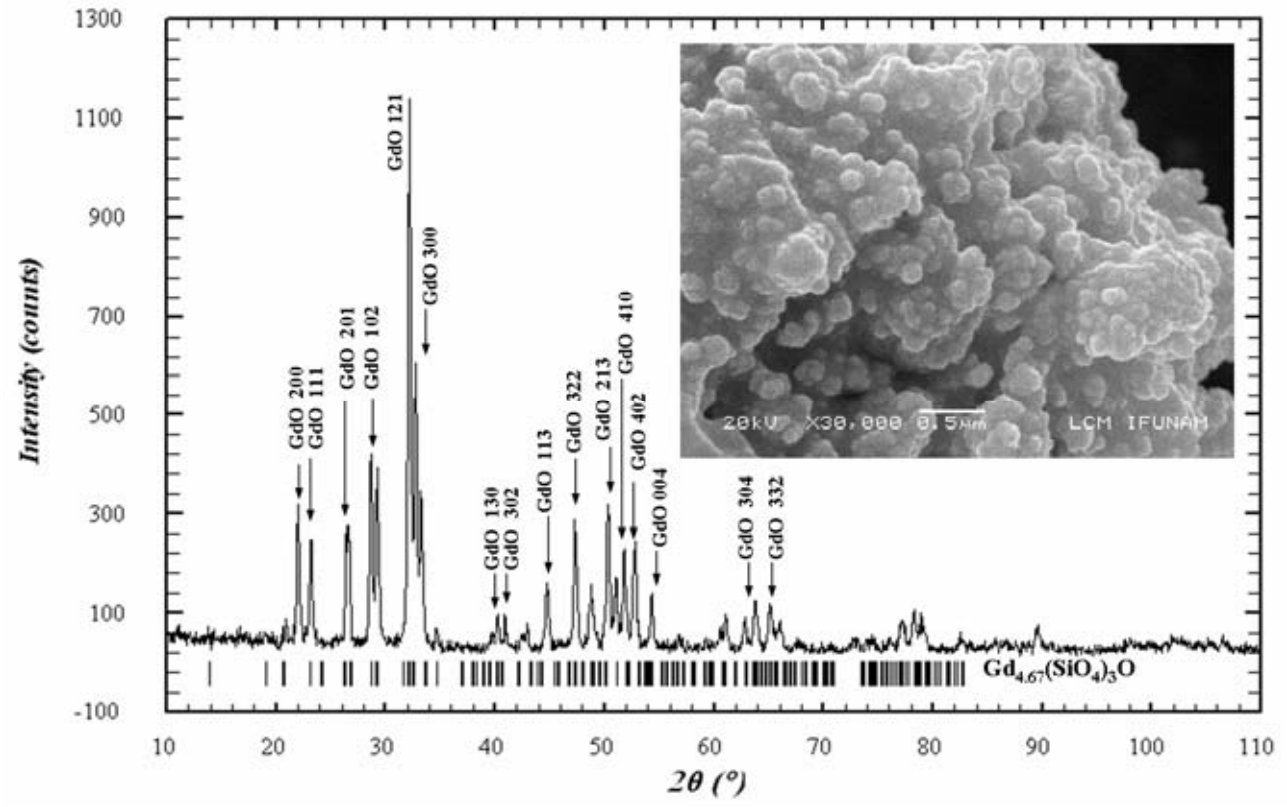


Figura 6-14. Patrón de difracción de rayos X de la muestra previamente calentada a 850°C por 19 h La micrografía en el extremo superior derecho muestra microagregados del orden de nanometros.

6.1.2.1.2 Evidencia de Fases Secundarías

A fin de tener una mejor resolución de las reflexiones y poder determinar la posible existencia de fases secundarias, se llevó a cabo la obtención de las intensidades por difracción de rayos X usando radiación sincrotrón. Para tal efecto tanto la muestra como LaB_6 (estándar de referencia) fueron medidos usando la fuente de rayos X localizada en el laboratorio de radiación sincrotrón de Stanford (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL). Un detector de silicio Si (111) fue utilizado en el difractómetro que recibe la radiación incidente de la línea 2-1 con 12 keV. La longitud de onda utilizada fue de 1.03349 ± 0.00007 Å la que se obtuvo calibrando con el estándar de referencia sobre un ángulo de dispersión de 5-70 grados. En un análisis detallado del patrón de difracción se observan las reflexiones correspondientes al α-cuarzo ($P3_12$, No.152) y un pico muy estrecho en 10.81° en 2θ que es una de las reflexiones más intensas del hidróxido de holmio $Ho(OH)_3$ ($P6_3/m$, No.176), Figura 6-15.

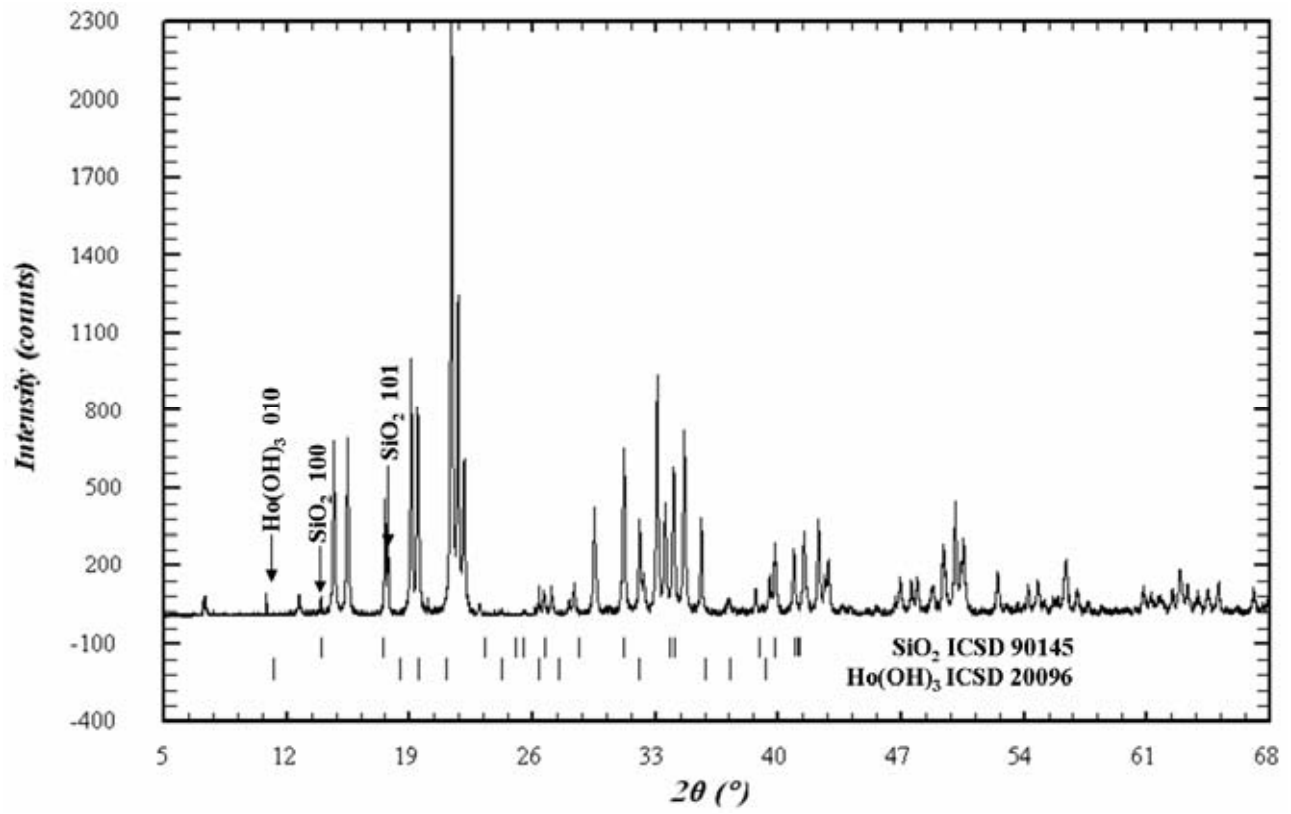


Figura 6-15. Patrón de difracción de rayos X por radiación sincrotrón, cuyas reflexiones correspondientes a SiO_2 y $Ho(OH)_3$ se presentan con barras verticales. La reflexión más intensa del hidróxido 010 se encuentra en $2\theta \approx 10.81°$, mientras que las del óxido de silicio se encuentran en $2\theta \approx 13.91°$ y 17.74°, esta última reflexión traslapada con las de la oxiapatita de gadolinio.

6.1.2.1.3 Determinación de la Estequiometría (Cuantificación de Cloro y Sodio) y Estructura Nanocristalina

Como se menciono anteriormente, mediante el microanálisis realizado a las muestras se determinó la presencia de cloro y sodio en la muestra auque estos de acuerdo al calentamiento de la muestra durante la molienda pudieron perderse por acarreo por la atmósfera y durante el proceso de cristalización de la muestra. Para la cuantificación de los elementos de la muestra se uso WDS, empleando un espectrometro EPMA, JEOL JXA-8900R, EPMA. Los estándares utilizados para la cuantificación de las concentraciones atómicas del cloro y sodio fueron el de la obsidiana con cloro y el de ésta con sodio (clave 33-53); para los elementos restantes los estándares empleados fueron HoP_5O_{14} y cuarzo, todos ellos reportados en la base de datos mineralógica 53 Minerals Standard-SPI # 02753-AB-Serial No. 02148. Detalles del microanálisis por WDS se presentan en la Tabla 6-2.

Tabla 6-2. Porcentajes atómicos de la oxicloroapatita de diferentes zonas de la muestra.

%At	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Promedio
Cl	0.08	0.00	0.27	0.10	0.12	0.18	0.12
Na	10.50	10.93	9.05	9.16	8.42	10.91	9.83
Ho	45.22	41.52	43.50	41.41	38.23	44.52	42.40
Si	44.19	47.51	47.18	49.33	53.19	44.32	47.62

De los porcentajes atómicos de la tabla anterior considerando la presencia del SiO_2 y normalizando los promedios, se estableció la siguiente estequiometría $Na_{0.96}Ho(1)_{3.04}Ho(2)_6(SiO_4)_3Cl_{0.02}O_{1.98}$ en la que el ión sodio se encuentra en la posición 4*f* junto con el Ho(1), y los átomos de oxígeno sustituyen parcialmente a los iones cloro que se encuentran en la posición 2*a*. Cabe señalar que se considero la presencia de las fases secundarias SiO_2 y $Ho(OH)_3$ para el calculo de la estequiometría de la oxicloroapatita OClAp. El ajuste Rietveld se llevó a cabo usando el programa Fullprof, empleando una función pseudo-Voigt function modificada por Thompson, Cox y Hastings[37] para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los parámetros ajustados fueron el cero del goniómetro, factor de escala, parámetros de celda, parámetros de resolución y factores de temperatura isotrópicos para la fase de oxicloroapatita y α-cuarzo. Al final del refinamiento, los valores de todas las alturas del fondo se fijaron. El ajuste final y detalles de éste se presentan en la Figura 6-16 y Tabla 6-3 respectivamente.

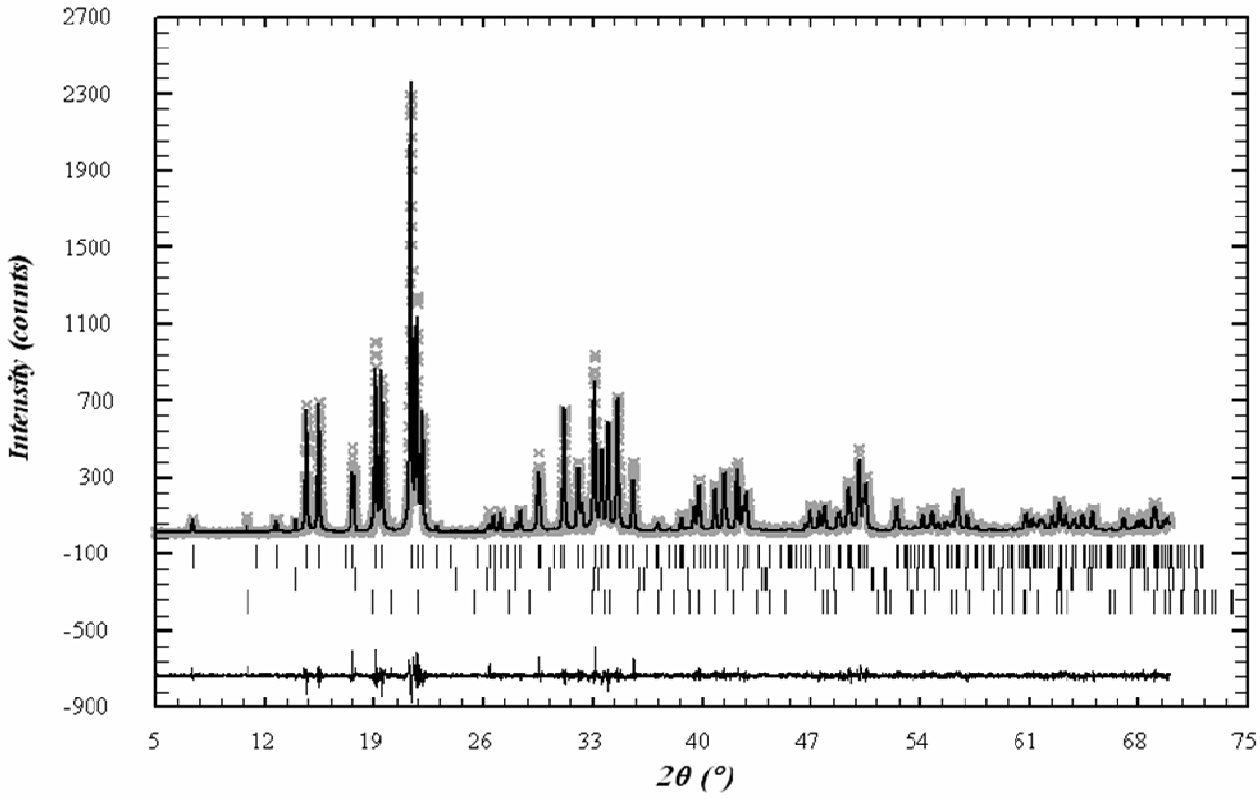


Figura 6-16. Refinamiento Rietveld de OClAp con datos de radiación sincrotrón, en el que se indican las intensidades experimentales (cruces), calculadas (línea continua) y diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg para OClAp, SiO_2 y $Ho(OH)_3$.

[37] Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987). *Loc. cit.*

Tabla 6-3. Datos cristalinos y criterios de ajuste Rietveld para la Oxicloroapatita hexagonal.

Compuesto	$Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$	SiO_2	$Ho(OH)_3$
Formula química	$Cl_{0.02}Ho_{9.04}Na_{0.96}O_{25.98}Si_6$	O_2Si	H_3HoO_3
Peso formula (g mol^{-1})	2097.40	60.09	215.95
Sistema cristalino	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Grupo espacial	*P* 63/*m* (No. 176)	$P3_22$ (No. 152)	*P* 6_3/*m* (No. 176)
Dimensiones de	*a* = 9.3444 (1) Å,	*a* = 4.9252(3) Å,	*a* = 6.323(1) Å
la celda unidad	*c* = 6.7611(1) Å, γ = 120°	*c* = 5.410(1)Å, γ = 120°	*c* = 3.527(3)Å, γ = 120°
V($Å^3$)	511.27(2)	113.65(2)	122.04(11)
Z	1	3	2
D(calculada) (g/cm^3)	6.812	2.634	5.877
Reflexiones	293	81	83
Parámetros ajustados	37	33	33
Figuras de merito	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.14, R_{exp} = 0.11, χ^2 =1.21	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.14, R_{exp} = 0.11, χ^2 =1.21	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.14, R_{exp} = 0.11, χ^2 =1.21
Factor de estructura	R_B = 0.03, R_F = 0.03	R_B = 0.10, R_F = 0.08	R_B = 0.28, R_F = 0.08

El porcentaje de cada una de las fases en la muestra obtenido por el ajuste Rietveld fue de 51.24 % para la OClAp de 48.25% para el α-cuarzo, y de 0.50% para el hidróxido de holmio. El promedio del tamaño aparente del cristal se obtuvo aplicando el método Rietveld a los datos de difracción de rayos X convencional, empleando los mismos modelos estructurales usados en el ajuste con radiación sincrotrón. Una función modificada por Thompson, Cox y Hastings fue elegida para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los parámetros ajustados fueron: cero del goniómetro, factores de escala, parámetros de celda y parámetros microestructurales de ancho de pico, los que se ajustaron usando el hexaboruro de lantano (LaB_6) como estándar. El tamaño promedio aparente fue de 42.5 (1) nm para la fase tipo apatita y el α-cuarzo, ya que son las que se están en una mayor proporción en la muestra. La presencia del ión Na^+ y Cl^- en la estructura cristalina de $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ genera un menor tamaño de celda *a* = 9.3444(1) Å y *c* = 6.7611(1) Å con respecto a $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O$ (ICSD 20325) tomada como referencia en el primer ajuste *i.e.* *a* = 9.45(1) Å y *c* = 6.87(1) Å.

6.1.2.1.4 Estructura Hexagonal de la Oxicloroapatita

La cloroapatita con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3Cl$ planteada en este trabajo, durante el proceso de síntesis perdió parte de los iones sodio y cloro. Así, una proporción de los iones cloro fue sustituidas por átomos de oxígeno generando una oxicloroapatita con fórmula química $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$, la que presenta una menor simetría que la cloroapatita de la que derivan toda la serie de apatitas con una gran proporción de iones cloro como contraión. La estructura de la oxicloroapatia realizada con el programa Diamond[38] versión 3.1, representada esquemáticamente en la Figura 6-17, consta de tetraedros de silicio $[SiO_4]^{3-}$ (sitio de Wyckoff 6*h*) en cuyas cavidades se encuentran los iones Ho(1) y iones Na en la misma posición de Wyckoff (4*f*), ambos coordinados a nueve átomos de oxígeno. Los iones Ho(2) se encuentran en el centro de este arreglo estructural en la posición de Wyckoff 6*h*. Tanto los átomos de cloro como la porción de los átomos de oxígeno que sustituyen a éstos, ocupan los canales formados por los iones Ho(2) en dirección del eje ***c***. De acuerdo a la estructura de la OClAp, este cambio de fase se debe a una distorsión del apilamiento de los átomos

[38] Diamod version 3.1f. Editado por Klaus Brandenburg. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

de cloro y oxígeno en dirección del eje ***c***, ya que estos no se encuentran en el centro del plano triangular formado por los iones Ho(2).

Está distorsión estructural se pude describir por medio la reducción en la simetría de la celda monoclínica de la hidroxiapatita a la hexagonal, resultado de la presencia de defectos tal como la sustitución de los iones cloro por oxígenos que causan transformación de esta fase. Está descripción es análoga a la de la hidroxiapatita monoclínica a carbonato hidroxiapatita hexagonal descrita previamente.

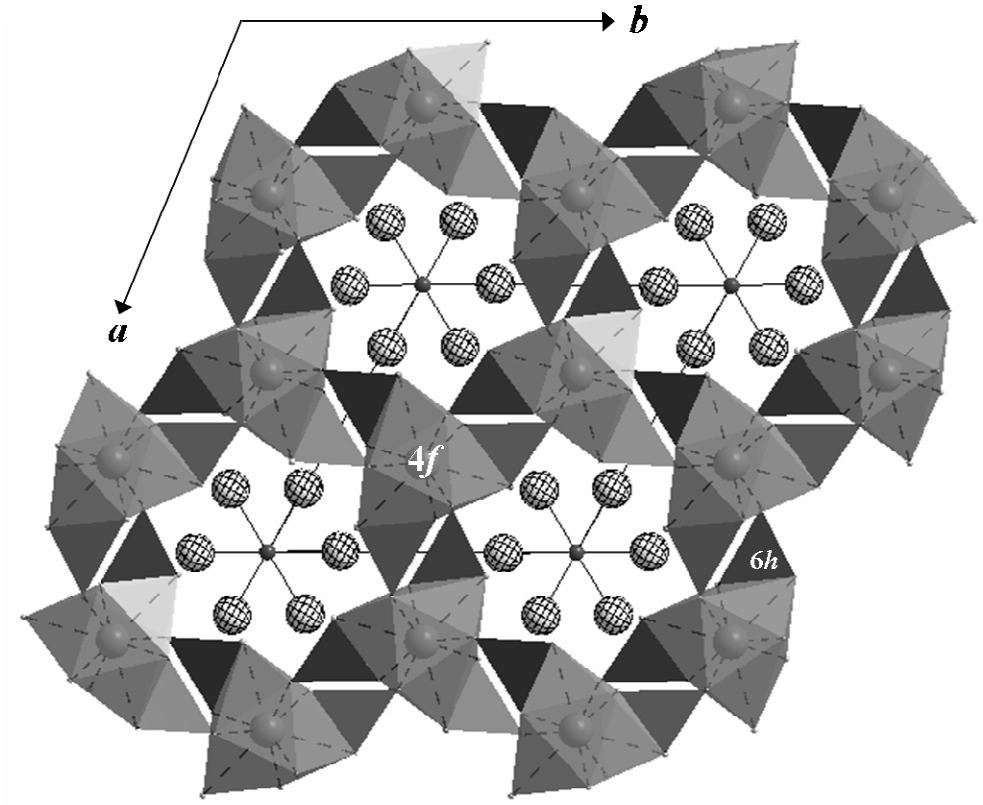


Figura 6-17. Representación de la estructura de la OClAp $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ vista en dirección del eje ***c***. Los poliedros $[Na^a/Ho^bO_9]^{-18+(a,b)}$ se representan en color gris claro, mientras que los correspondientes a los $[SiO_4]^{4-}$ en color gris oscuro. Las esferas en blanco y negro representan los átomos de holmio en la posición de Wyckoff 6*h*.

6.1.3 Caracterización Estructural de Oxiapatita Tipo $A_xLn_{10-x}R_6O_{24}O_{3-x}$

La estructura de la apatita $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ es muy hábil a la sustitución catiónica o aniónica, de hecho es posible sustituir el ión calcio divalente por iones monovalentes como el sodio o un catión trivalente como las tierras raras, si la carga es balanceada por la sustitución de un grupo fosfato trivalente $[PO_4]^{3-}$

por un grupo silicato $[SiO_4]^{4-}$ o germanato $[GeO_4]^{4-}$ tetravalente[39]. Aunque la posición del ión hidróxilo frecuentemente es ocupada por iones flúor o cloro, las apatitas con oxígeno también pueden encontrarse. En las oxiapatitas OAp, el balance de carga se conserva de varias formas, una de ellas es considerar la presencia de vacancias catiónicas como en la lantano ortosilicato oxiapatita $La_{9.33}\square_{0.77}(SiO_4)_6O_2$ ($P\bar{3}$, No.147) reportada por Sansom *et al*.[40], donde $\square$ denota las vacancias catiónicas. Tales defectos puntuales, también se pueden presentar cuando la posición de los iones calcio es ocupada por metales divalentes como lo han publicado Hata *et al*.[41] en la plomo apatita $Pb_9(PO_4)_6$ ($P6_3/m$, No.176), o en aquellas donde esta presenta un exceso de átomos de oxígeno tal como la oxiapatita $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ ($P6_3/m$, No.176)[42]; las que han sido objeto de estudio recientemente debido a los altos valores de conductividad iónica que presentan, lo que las hace potencialmente útiles como electrolitos sólidos. No obstante la importancia de las oxiapatitas como posibles conductores iónicos; se conoce muy poco sobre la estructura de las oxiapatitas estequiométricas con cationes monovalentes y tierras raras.

La importancia en el estudio de las oxiapatitas tipo $A_xLn_{10-x}R_6O_{24}O_{3-x}$ radica en sus potenciales propiedades luminiscentes como las oxiapatitas $M^+Ln_9(GeO_4)_6O_2$ (M+ = Li, Na) activadas con Eu^{3+} por estudiadas Blasse[43], y magnéticas como en $NaNd_9(GeO_4)_6O_2$ y $NaPr_9(GeO_4)_6O_2$ reportadas por Emirdag *et al*.[44]

6.1.3.1 Síntesis de Fluorapatita y su Transformación a Oxiapatita Tipo $A_xLn_{10-x}R_6O_{24}O_{3-x}$

La caracterización estructural y microestructural de cada una de las etapas planteadas para la síntesis de la fluorapatita con estequiometría nominal $NaHo_5(SiO_4)_3F$ (sección 5.1.1.3), se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker Advance D8 con un goniómetro vertical. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento. Para el análisis microestructural por el método Rietveld, el tiempo de conteo fue de 10 s cada 0.02° en un intervalo de 2θ de 5 a 110 grados. La contribución instrumental al ancho de pico fue evaluada usando hexaboruro de lantano, LaB_6 (NIST SRN 660) como estándar.

---

[39] Wang, C., Liu, X., Fleet, M.E., Feng, S., Xu, R. (2006) High-pressure synthesis and single-crystal structure refinement of gadolinium holmium hydroxyapatite $Gd_{4.33}Ho_{4.33}(SiO_4)_6(OH)_2$. *J.Solid. State. Chem*. **179**, 2245-2250.

[40] Sansom, J.E.H., Richings, D., Slater, P.R. (2001) A powder neutron diffraction study of the oxide-ion conducting apatite-type phases, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$. *Solid State Ionics*. **139**, 205-210.

[41] Hata, M., Marumo, F., Iwai, S.I (1980) .Structure of a Lead Apatite $Pb_9(PO_4)_6$. *Acta Cryst*. B**36**, 2128 -2130.

[42] Tao, S. & Irvine, J.T.S. (2001) Preparation and characterization of apatite-tupe lanthanum silicates by a sol-gel process. *Mater. Res. Bull*. **36**, 1245-1258.

[43] Blasse, G. (1975) Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites. *J. Solid State Chem*. **14**, 181-184.

[44] Emirdag-Eanes, M., Pennington, W.T., Kolis, J.W. (2004) Synthesis, structural characterization and magnetic properties of $NaRE_9(GeO_4)_6O_2$ (RE = Nd, Pr). *J. Alloys Compd*. **366**, 76-80.

Los patrones de difracción de la evolución de la muestra durante la molienda mecánica por 8 y 16 horas se muestran en la Figura 6-18. En el patrón de DRX de la mezcla de reactivos molidos mecánicamente por 8 h, se observan varias reflexiones que no corresponden a los reactivos sino a una nueva fase aparentemente tipo oxifluorapatita debido a que presenta las mismas reflexiones que la oxicloroapatita reportada en este trabajo. Con un tiempo en total de 16 horas de molienda la muestra sigue presentando las mismas reflexiones, pero la intensidad de estas es mayor, lo que indica un mayor grado de cristalinidad en la muestra.

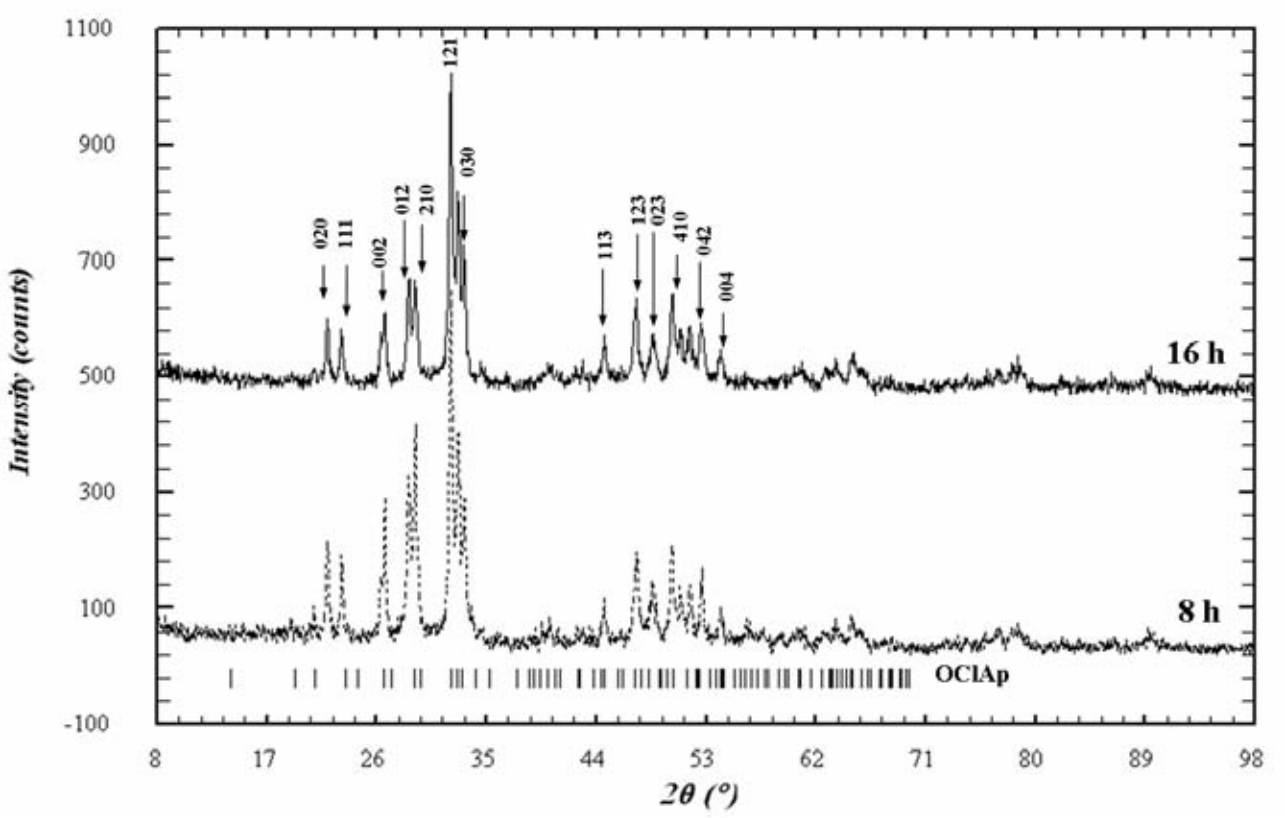


Figura 6-18. Difractogramas de rayos X para polvos convencional, que muestra la evolución del sistema SiO_2-Ho_2O_3-NaF con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3F$ durante las dos etapas de molienda mecánica. Las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de la Oxicloroapatita $Na_{0.96}Ho(1)_{3.04}Ho(2)_6(SiO_4)_3Cl_{0.02}O_{1.98}$ sintetizada en este proyecto

Para determinar la composición y morfología de la muestra, ésta se caracterizó por SEM empleando un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL equipado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X, EDS Noran advantage instrument, modelo 1.1.2; operado con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las micrografías para las dos etapas de molienda Figura 6-19, presentan microagragados de ~ 20 µm en los que de acuerdo al microanálisis por EDS hay una cantidad muy pequeña de Na (~3.4 %Wt), así como la ausencia de F.

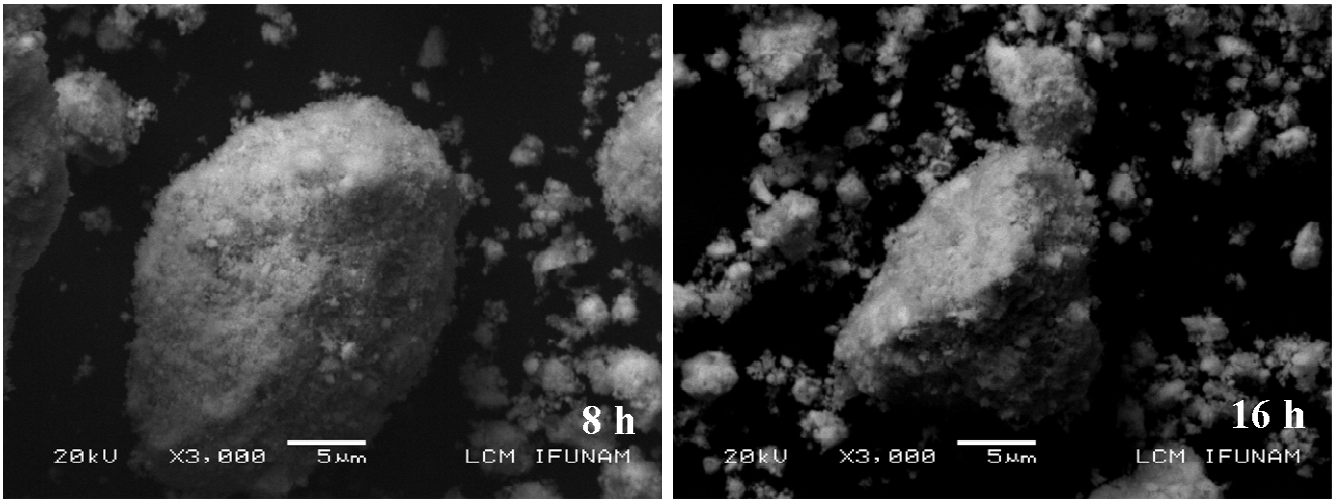


Figura 6-19. Micrografías electrónicas de barrido para la mezcla tratada mecanoquímicamente por 8 h y 16 h de molienda a una velocidad de 612 rpm. Cuyos microagregados más grandes miden ~20µm.

A fin de incrementar la cristalinidad de la muestra ésta se calentó en tres etapas, las dos primeras se realizaron a 850°C por 15h y 900°C por 12h en aire, y una tercera en atmósfera de argón a 1100°C para verificar la estabilidad térmica de la fase, ya que muchas apatitas funden a esta temperatura. Los difractogramas de esta secuencia se muestran a continuación.

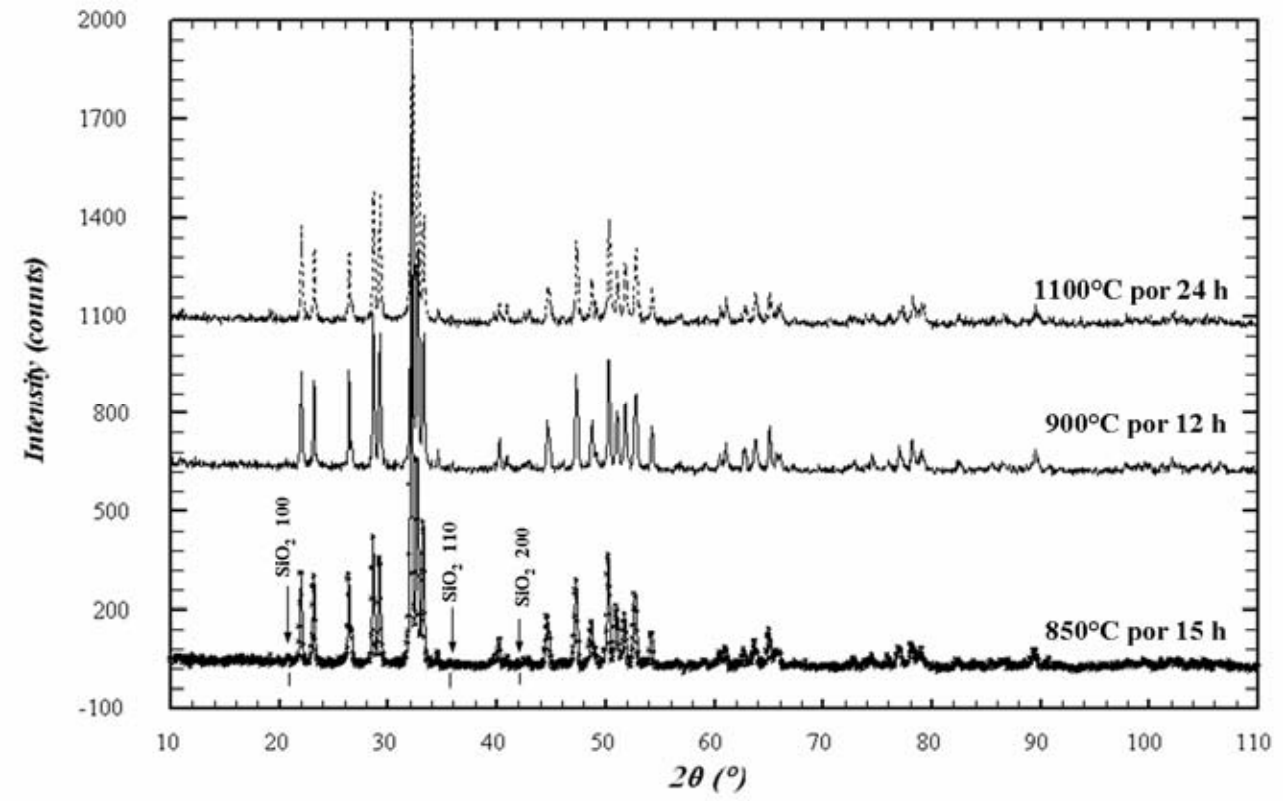


Figura 6-20. Patrones DRX convencional de la evolución de la fase durante los tratamientos térmicos aplicados. Las líneas verticales corresponden a las reflexiones 100, 110 y 200 del SiO_2.

Durante los tratamientos térmicos al presentar un mayor grado de cristalización la muestra, en los patrones de difracción de rayos X convencional durante los tratamientos térmicos fue posible identificar las reflexiones 100, 110 y 200 del SiO_2 tipo α-cuarzo. Durante cada una de éstas etapas de calentamiento se analizó la composición de la muestra, el análisis microestructural por EDS en la muestra tratada a 850 y 900°C señala un 2.90 y 2.84 %Wt de Na durante cada uno de los tratamientos térmicos respectivamente.

6.1.3.2 Determinación de la Estequiometría de la Muestra

Debido a que en el análisis realizado por EDS en cada una de las etapas de la síntesis se observó que ésta no contenía flúor y a que el modelo estructural el planteado para la oxicloroapatita sin considerar el ión flúor no se tenía un buen ajuste se descarto este. Por lo que fue necesario llevar a cabo el análisis químico de la muestra empleando una técnica con un alto límite de detección como WDS, ya que como hemos señalado anteriormente la presencia de impurezas o defectos puntuales provocan considerables cambios estructurales. Para tal propósito se realizó el análisis microestructural de la muestra por espectrometría de energía de longitud de onda (WDS) empleando un espectrometro EPMA, JEOL JXA-8900R, EPMA. Los estándares utilizados para la cuantificación de las concentraciones atómicas del sodio, holmio y silicio fueron el de la obsidiana con sodio (clave 33-53), HoP_5O_{14} y cuarzo, reportados en la base de datos mineralógica 53 Minerals Standard-SPI # 02753-AB-Serial No. 02148. Los porcentajes atómicos promedio para sodio, holmio, silicio y cloro fueron de 12.4057, 42.1677, 45.1998 y 0.1912 %At respectivamente. La razón de la presencia del ión cloro en la muestra, se debe a los procesos de abrasión del contenedor y las bolas durante la molienda, de tal forma que al emplear las mismas bolas como contenedor de ágata de síntesis anteriores esta se contamine por muestra impregnada en los poros tanto del contenedor como de las bolas.

Considerando el porcentaje atómico del cloro en la muestra poco significativo con respecto a los %At de los demás átomos, se estableció la siguiente estequiometría $Na_{1.02}Ho(1)_{2.98}Ho(2)_6(SiO_4)_3O_2$ en la que se consideró del porcentaje atómico del silicio la presencia del SiO_2. Así con esta estequiometría se averiguo en la base de datos ICSD y literatura la existencia de alguna fase análoga a ésta, de la búsqueda realizada se encontró sólo un compuesto con una composición aproximadamente igual ésta *i.e*. la itrio oxiapatita $NaY_9(SiO_4)_6O_2$ ($P6_3/m$, No.176) estudiada por Gunarwardane *et al*.[45], la que se considera un compuesto representativo de las oxiapatitas tipo $AM^{3+}(SiO_4)_6O_2$.

6.1.3.3 Análisis Estructural y Microestructural de la Oxiapatita

En el ajuste de la estructura de la oxiapatita se uso el modelo estructural de $NaY_9(SiO_4)_6O_2$ ($P6_3/m$, No.176), en el que los sitios catiónicos 4*f* están ocupados desordenadamente por iones holmio y sodio con un factor de ocupación del 99.26 % para el Ho y 0.74% para el Na. El otro sitio catiónico 6*h* esta

[45] Gunawardane, R.O., Howie, R.A., Glasser, F.P. (1982) Structure of the oxyapatite $NaY_9(SiO_4)_6O_2$. *Acta Cryst*. B**38**, 1564-1566.

ocupado solamente por Ho. Para la segunda fase correspondiente al SiO_2 se emplearon los datos de la ficha de la base de datos ICSD 90145.

Los datos en tal ajuste fueron medidos usando la fuente de rayos X localizada en el laboratorio de radiación sincrotrón de Stanford. Un detector de silicio Si (111) fue utilizado en el difractómetro que recibe la radiación incidente de la línea 2-1 con 12 keV. La longitud de onda utilizada fue de 1.03349 ± 0.00007 Å la que fue obtenida calibrando con el estándar de referencia sobre un ángulo de dispersión de 5-70 grados. Para llevar a cabo el ajuste de estos datos con los modelos previamente descritos, se uso una función pseudo-Voigt function modificada por Thompson, Cox y Hastings para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los parámetros ajustados fueron: cero del goniómetro, factor de escala, parámetros de celda, parámetros de resolución y factores de temperatura isotrópicos para cada una de las fases, así como el fondo cuyos valores de todas las alturas se fijaron al final del refinamiento. La figura 6-21 muestra los resultados del ajuste, las figuras de merito como los parámetros de celda del ajuste se presentan en la Tabla 6-4.

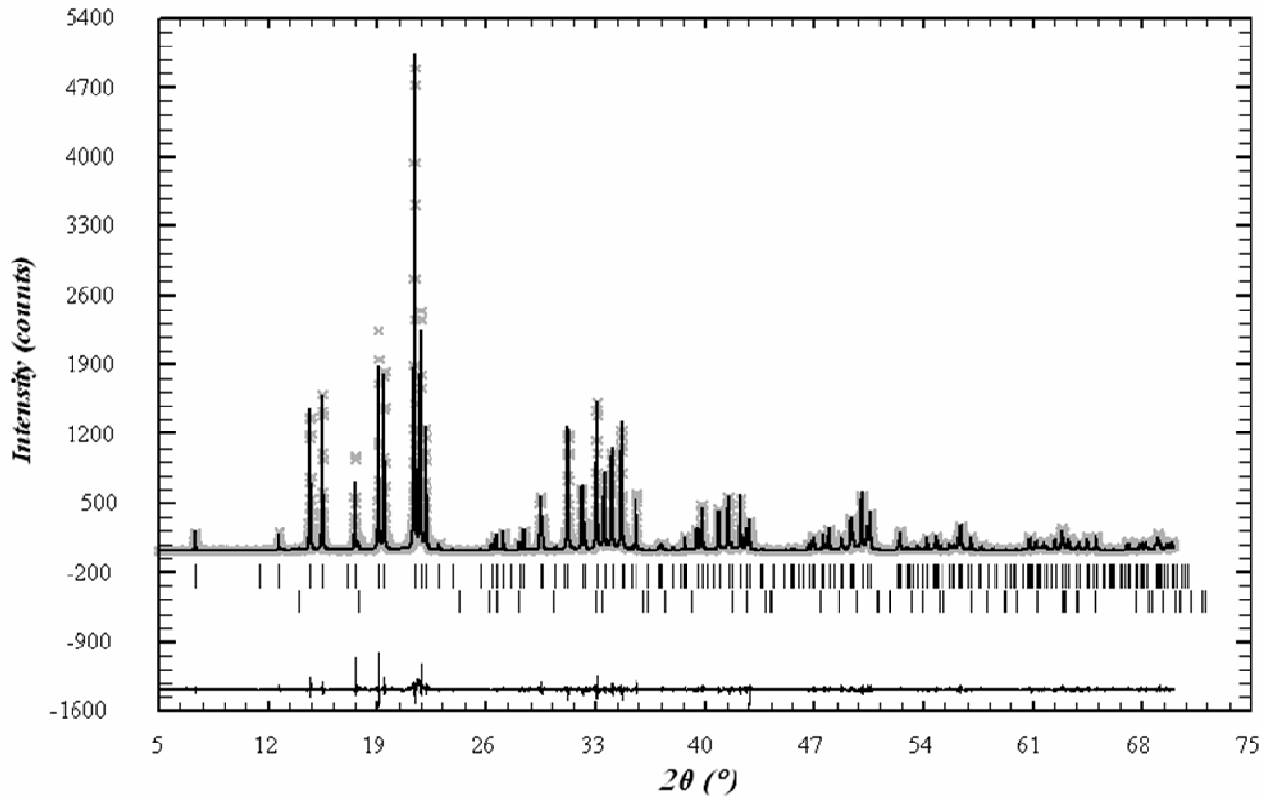


Figura 6-21. Ajuste Rietveld de la oxiapatita, en el que se indican las intensidades experimentales (cruces), calculadas (línea continua) y diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg de los modelos estructurales.

Tabla 6-4. Información estructural obtenida del ajuste Rietveld para la oxiapatita.

Compuesto	$Na_{1.02}Ho_{8.98}(SiO_4)_6O_2$	SiO_2
Formula química	$Ho_{8.98}Na_{1.02}O_{26}Si_6$	O_2Si
Peso formula (g mol^{-1})	2088.47	60.09
Sistema cristalino	hexagonal	hexagonal
Grupo espacial	*P* 63/*m* (No. 176)	$P3_22$ (No. 152)
Dimensiones de la celda unidad	*a* = 9.3405(1) Å, *c* = 6.7638(1) Å γ = 120°	*a* = 4.918(3) Å, *c* = 5.397(5) Å γ = 120°
V($Å^3$)	511.05(1)	113.05(1)
Z	1	3
D(calculada) (g/cm^3)	6.786	2.64
Reflexiones	281	83
Parámetros ajustados	27	27
Figuras de merito	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.13, R_{exp} = 0.11 χ^2 =1.21	R_p = 0.10, R_{wp} = 0.13, R_{exp} = 0.11, χ^2 =1.21
Factor de estructura	R_B = 0.03, R_F = 0.03	R_B = 0.16, R_F = 0.11

Cebe señalar que durante los tratamientos térmicos realizados en las micrografías por SEM de cada una de estas se observaron microagregados con partículas de pequeño tamaño < 0.5 µm (Figura 6-22) por lo que se consideró realizar el análisis micrométrico de la muestra a 1100°C que es de la que se obtuvieron los datos para DRX por radiación sincrotrón empleados en el precedente ajuste.

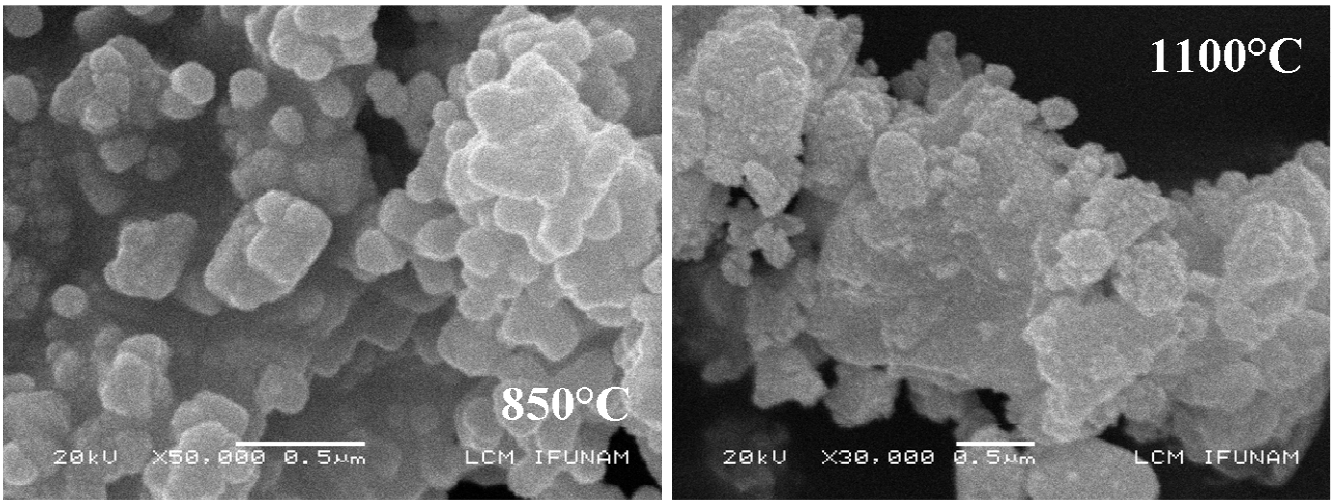


Figura 6-22. Micrografías electrónicas de la muestra tratada a 850 y 1100°C tomadas a 50, 000X y 30,000X, las que presenta microagregados con partículas de pequeño tamaño.

El análisis microestructural se realizó por medio del método Rietveld a los datos de difracción de rayos X convencional, empleando el modelo estructural de la oxiapatita y SiO_2 del ajuste anterior. Se uso una función modificada por Thompson, Cox y Hastings para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los parámetros ajustados en este caso fueron: cero del goniómetro, factores de escala, parámetros de celda y parámetros microestructurales de ancho de pico. El tamaño promedio aparente de los cristalitos fue oxiapatita fue de 77.69 (1) nm.

6.1.4 Síntesis y Transformación de Fase de Ortofosfatos Tipo Circón

Los ortofosfatos con metales trivalentes tipo circón ($I4_1/amd$, No.141) y monacita con simetría hexagonal o tipo α-cuarzo ($P3_12_1$, No.154), presentan estructuras abiertas (laminares o tridimensionales) en las que se pueden alojar iones de diverso tamaño, lo que los hace potenciales conductores eléctricos. Ejemplo de ello es la berlinita α-$AlPO_4$ dopada con litio cuyo ión alcalino se aloja en los intersticios de la red[46], y el ortofosfato de itrio tipo xenotima o circón YPO_4 dopado sustitucionalmente con iones calcio[47]. Por consiguiente, en este trabajo se planteó realizar la síntesis del ortofosfato YPO_4 tipo circón dopado con iones litio y de los ortofosfatos tipo α-cuarzo: $LaPO_4$, $CePO_4$, $SmPO_4$), dopados con potasio. Sin embargo, cabe señalar que durante la caracterización estructural de los ortofosfatos tipo α-cuarzo, se determinó que estos cristalizan en la simetría tipo monacita ($P2_1/n$, No.14), cuyo arreglo estructural no presenta cavidades en las que se puedan alojar los iones potasio; por consiguiente en el siguiente apartado solo se analizan los resultados de las estructuras tipo circón.

Hipótesis: "la presencia de iones intersticiales en las cavidades de la estructura cristalina como las condiciones de síntesis, genera variaciones en los parámetros de red que pueden dar lugar a transformaciones de fase isotranslaciones o isoclase"

6.1.4.1 Transformación de Fase del Ortofosfato de Itrio con Simetría Tetragonal a Ortorrómbica

La estructura cristalina del ortofosfato de itrio YPO_4 cuya forma mineral se conoce como xenotima, se conforma de tetraedros $[PO_4]^{3-}$ y dodecaedros triangulares $[YO_8]^{13-}$ en un arreglo estructural tal que los planos de los dodecaedros triangulares se encuentran interconectados por los fosfatos paralelos al eje ***a***. Este arreglo estructural, permite que se formen pequeñas cavidades en las que se pueden insertar iones de pequeño tamaño, Figura 6-23.

[46] Byrappa, K. & Srikantswamy, S. (1990) Recent progress in the growth and characterization of aluminium ortophosphate crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **21**, 192-254.

[47] Amezawa, K., Tomii, Y., Yamamoto, N. (2003) High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO_4. *Solid State Ionics*. **162-163**, 175-180.

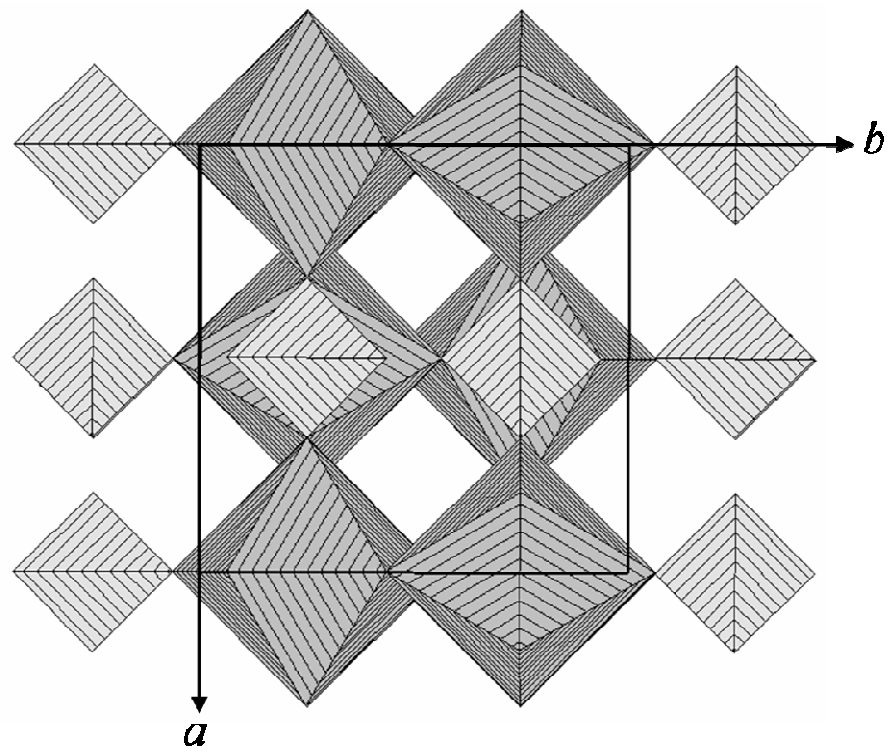


Figura 6-23.Representación de la estructura cristalina del ortofosfato de itrio, en la que se muestran los canales donde los iones litio se pueden insertar a la estructura.

La síntesis del ortofosfato de itrio dopado con litio, se llevó a cabo de acuerdo a la serie de reacciones químicas planteadas en la sección 5-3 del método de síntesis. La caracterización de cada una las muestras se realizaron a temperatura ambiente por la técnica de difracción de rayos X para polvos en un difractómetro Bruker Advance D8 con un goniómetro vertical. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento. El intervalo de adquisición de datos fue de 3 a 110°C en 2θ, con un tiempo de conteo de 0.06 s cada 0.05°. A fin de realizar el análisis microestructural por el método Rietveld, el tiempo de conteo fue de 10 s cada 0.02° en un intervalo de 2θ de 5 a 110 grados. La morfología de cada una de las muestras se realizó tomando una serie de micrografías antes y después de eliminar la fase amorfa de las muestras, en un microscopio electrónico de barrido (bajo vació) JSM-5600LV, JEOL.

De la serie de compuestos con esta estequiometría se realizaron tres muestras en las que se vario la temperatura y la cantidad de litio a incorporar en la estructura. Para la primera muestra YPO_4:Li con un mol de carbonato de litio, se realizaron dos tratamientos térmicos. El primer tratamiento a 350°C se realizó para llevar a cabo la descomposición del fosfato ácido de amonio en amoniaco y $[PO_4]^{3-}$; un segundo tratamiento térmico a 850°C por 1h se realizo para obtener la fase cristalina. La caracterización de la muestra después del segundo tratamiento térmico se realizo por la técnica de difracción de rayos X para polvos convencional, en cuyo difractograma se observa que la mayor parte de las reflexiones corresponden al YPO_4 con simetría tetragonal (ICSD 79754), con la excepción de dos pequeñas reflexiones en $2 \approx 38.07°$ y 44.37° que corresponden a $Li_4P_2O_7$ (ICSD 59243). Ver Figura 6-24.

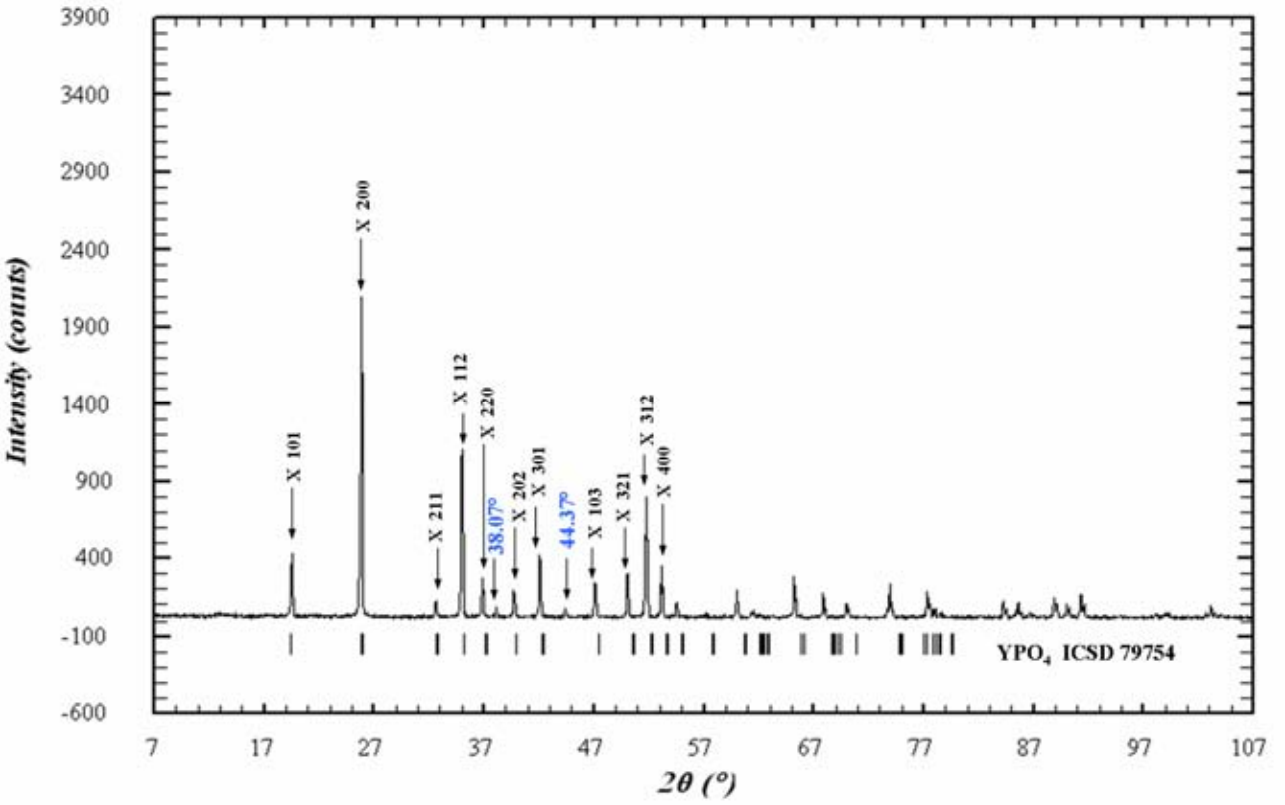


Figura 6-24. Patrón de difracción de rayos X para polvos convencional de YPO_4:Li, en el que se indican dos pequeñas reflexiones a $2\theta \approx 38.07°$ y 44.37° que no corresponden a las reflexiones de la xenotima (**X**) de acuerdo con la ficha ICSD 79754.

A fin de realizar la completa transformación de la fase tipo xenotima, se determino emplear un mayor tiempo de reacción para el segundo tratamiento térmico, por lo que la muestra se dejo por 2 días a 850°C. Finalizado el segundo tratamiento térmico la muestra se analizó por SEM debido a que los carbonatos como fundentes tienden a formar microcristales bien facetados, la micrografía de la muestra presenta pequeños cristales inmersos en una fase vítrea (Figura 6-25, izquierda) la que se eliminó lavando la muestra varias veces con agua destilada caliente (30 mL). La micrografía de la muestra lavada presenta microcristales con caras bien facetadas (Figura 6-25, derecha).

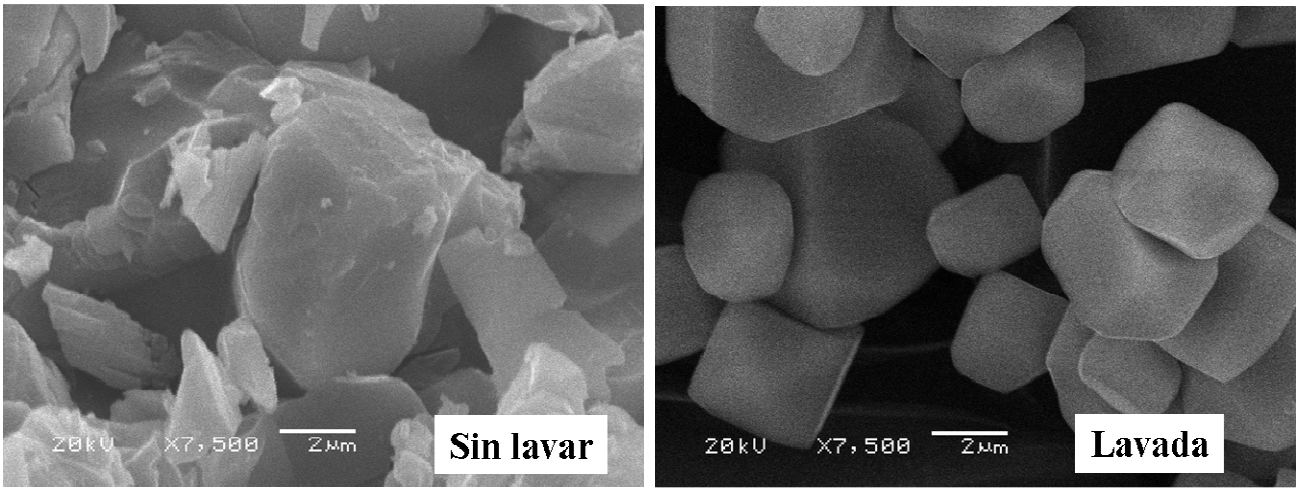


Figura 6-25. Micrografías de YPO_4:Li tratada térmicamente a 850°C por 2 días antes y después de ser lavada con agua destilada caliente. En la micrografía de la muestra sin lavar se aprecian pequeños cristales embebidos en una fase amorfa.

La segunda muestra tratada a 850°C por dos días, se analizó por SEM a fin de determinar nuevamente la presencia de una fase amorfa. La micrografía de la muestra con formula nominal YPO_4:8Li sin lavar (Figura 6-26, izquierda) presenta pequeños cristales inmersos en una fase vítrea. Después de lavar la muestra con agua destilada caliente en las micrografías de la muestra se aprecian microcristales bien facetados con distintos hábitos, algunos de ellos característicos de la clase bipiramidal ditetragonal 4/*m* 2/*m* 2/*m* con cortes en los planos *h*0*l* y *hkl* y otros a la clase bipiramidal rómbica 2/*m* 2/*m* 2/*m* (Figura 6-26, derecha), parecidos a los de la baritina $BaSO_4$ con la misma clase de simetría[48].

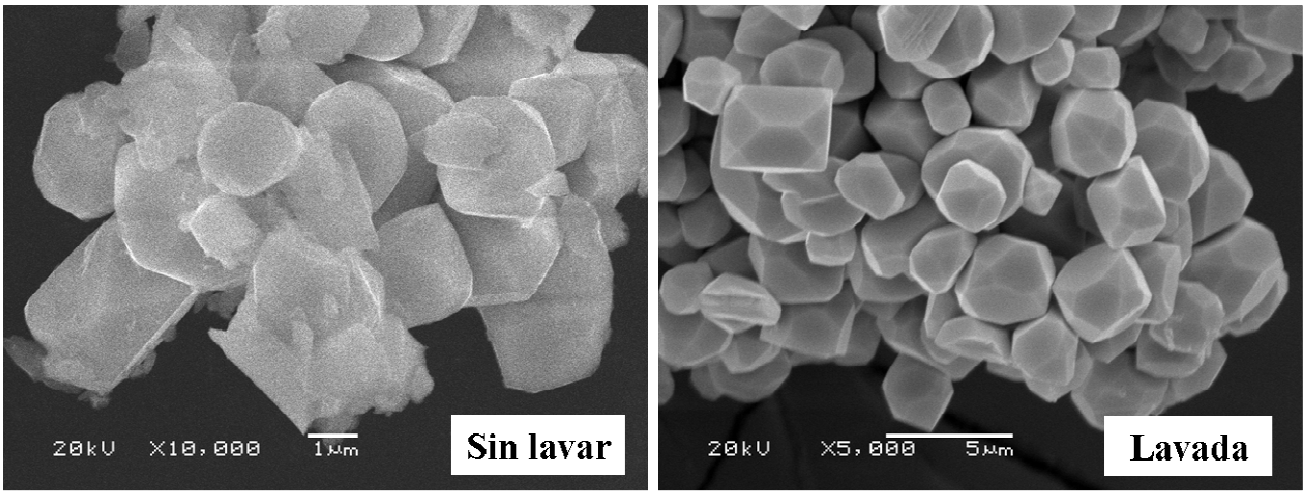


Figura 6-26. Micrografías electrónicas de YPO_4:8Li, antes y después de ser lavada con agua destilada caliente. La muestra sin lavar presenta una fase amorfa en la cual se encuentran pequeños cristalitos.

[48] Berry, L.G & Manson, Brian. (1966) *Mineralogía.* Aguilar ediciones, España. p 480.

En el análisis por DRX convencional de la segunda muestra tratada a 850°C por dos días, se observaron solamente las reflexiones correspondientes a la fase tipo xenotima como en el difractograma anterior, Figura 6-27.

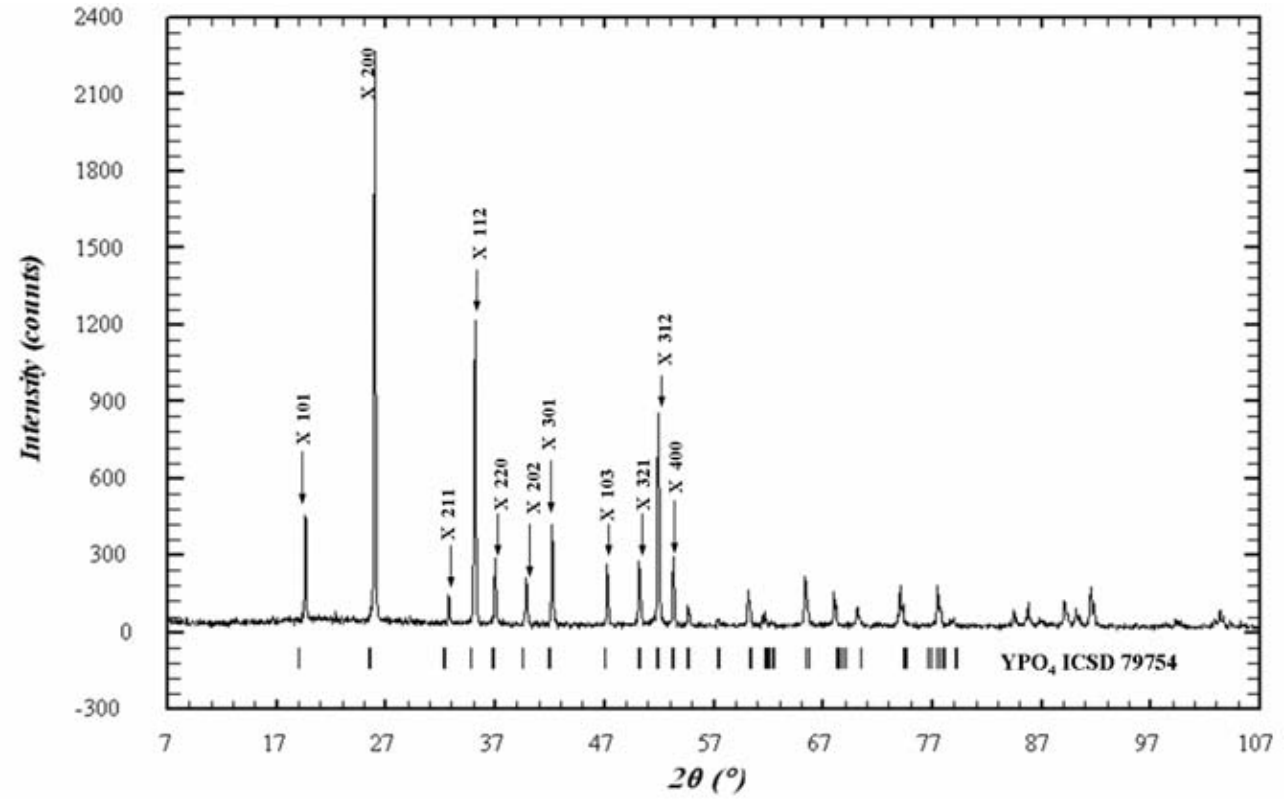


Figura 6-27. Patrón de difracción de rayos X de la muestra con estequiometría nominal $LiPO_4$:Li tratada térmicamente a 850°C por 2 días, cuyas reflexiones corresponden a las de la xenotima (**X**).

En la cuantificación de litio se empleó la técnica de espectroscopia de absorción atómica a la flama (aire/acetileno) en un Varian SpectrAA220, a una longitud de onda de 670.8 nm y 5 mA de corriente en la U.S.A.I[49]. Para el análisis tanto la muestra como la curva de calibración se adiciono KCl como agente supresor de la ionización, cuyo blanco consistió en la adición de H_2SO_4 al 20% en concentración, para igualar el porcentaje de ácido en el cual se diluyo la muestra. La cantidad de litio en la muestra fue de 14.7 ppm (1.47 ±10%). Esta cantidad tan baja de litio respecto a la agregada inicialmente se debe a la posible perdida de éste durante el proceso de síntesis *i.e*. evaporación de iones alcalinos durante el tratamiento térmico[50] y arrastre en el agua de lavado. A manera de compensar la pérdida de Li en la muestra, se sintetizo la fase tipo xenotima empleando una mayor cantidad de carbonato de litio (8 mol), bajo la misma secuencia de tratamientos térmicos que la muestra anterior.

[49] Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación U.S.A.I, Laboratorio de absorción atómica. Facultad de química, UNAM. Técnico responsable: Q. Araceli Tovar Tovar.

[50] Motohashi, T., Naujalis, E., Ueda, R., Isawa, K., Karppinen, M., Yamauchi, H. (2001) Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of $Na_xCo_2O_4$ by controlling Na nonstoichiometry. *Appl. Phys. Lett*. **79**, 1480-1482.

6.1.4.1.1 Análisis Químico y Morfológico

En este punto se decidió hacer un análisis morfológico de la muestra, ya que el desarrollo de las caras (superficies externas y uniformes) que un cristal puede asumir, son consecuencia de la distribución regular interna de sus átomos. Considerando que la velocidad de crecimiento de un plano en un cristal está estrechamente relacionada con la densidad de puntos reticulares del plano, (*Ley de Bravais*: la frecuencia con la cual se observa una cara cristalina es directamente proporcional al número de nodos que interceptan en la celda cristalina), y a la cantidad energía de que se requiere para su formación (planos con una menor configuración presentan una alta estabilidad)[51]. Se planteó la posible secuencia en la cual crecen los planos cristalinos con una morfología parecida a la de la xenotima y a la barinita. Para ello se hizo una secuencia de cortes que dan lugar a las formas cristalinas originadas por las operaciones de simetría en las clases bipiramidal ditetragonal y bipiramida rómbica u ortorrómbica, empleando la versión 3.7 del programa Faces.

En el hábito cristalino de la xenotima, las formas características son prismas cortos o largos según el valor del parámetro *c* y pirámides isodimensionales. En la Figura 6-28 se presenta una secuencia de las geometrías presentes en la morfología de los cristales pertenecientes a la clase bipiramidal ditetragonal; desde el pinacoide básico {001} y prisma tetragonal de segundo orden {100}(a), seguido por el crecimiento de las caras (*hkl*) (b); hasta la geometría de la Figura 6-28(c) en las que se presenta el desarrollo de las caras (202) y (022) que corresponden a una bipirámide tetragonal de segundo orden {*h*0*l*} generando una forma geométrica acorde al hábito cristalino presente en los microcristales señalados con un círculo en las micrografía (e) y (f).

Para los microcristales con un hábito cristalino muy parecido al de la baritina cuya simetría corresponde a la clase bipirámidal rómbica 2/*m* 2/*m* 2/*m*, se planteó la posible evolución del crecimiento de las caras cristalinas que generen algunas de estas formas. En la figura 6-29 se muestra como a partir de los pinacoides básicos rómbicos {001}, {100} y {010} (a), se puede obtener un cristal de la clase bipiramidal rómbica con el hábito cristalino de algunos microcristales en la muestra. Considerando que los planos reticulares de mayor espaciado son los que se presenten más fácilmente (leyes de Haüy y Bravais), se propuso como segundo paso el desarrollo de las formas {142} y {421} que corresponden a caras prismáticas (b); seguido por el crecimiento de las caras prismáticas {*h*0*l*} y {0*kl*} (c), generándose una forma geométrica que vista a través del plano ***ab*** (d) corresponde al hábito del cristal indicado en la micrografía (e).

[51] Juárez Arellano, E.A. (2004) "Estudio cristalográfico de germanatos mixtos laminares". Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. México. pp. 80-82.

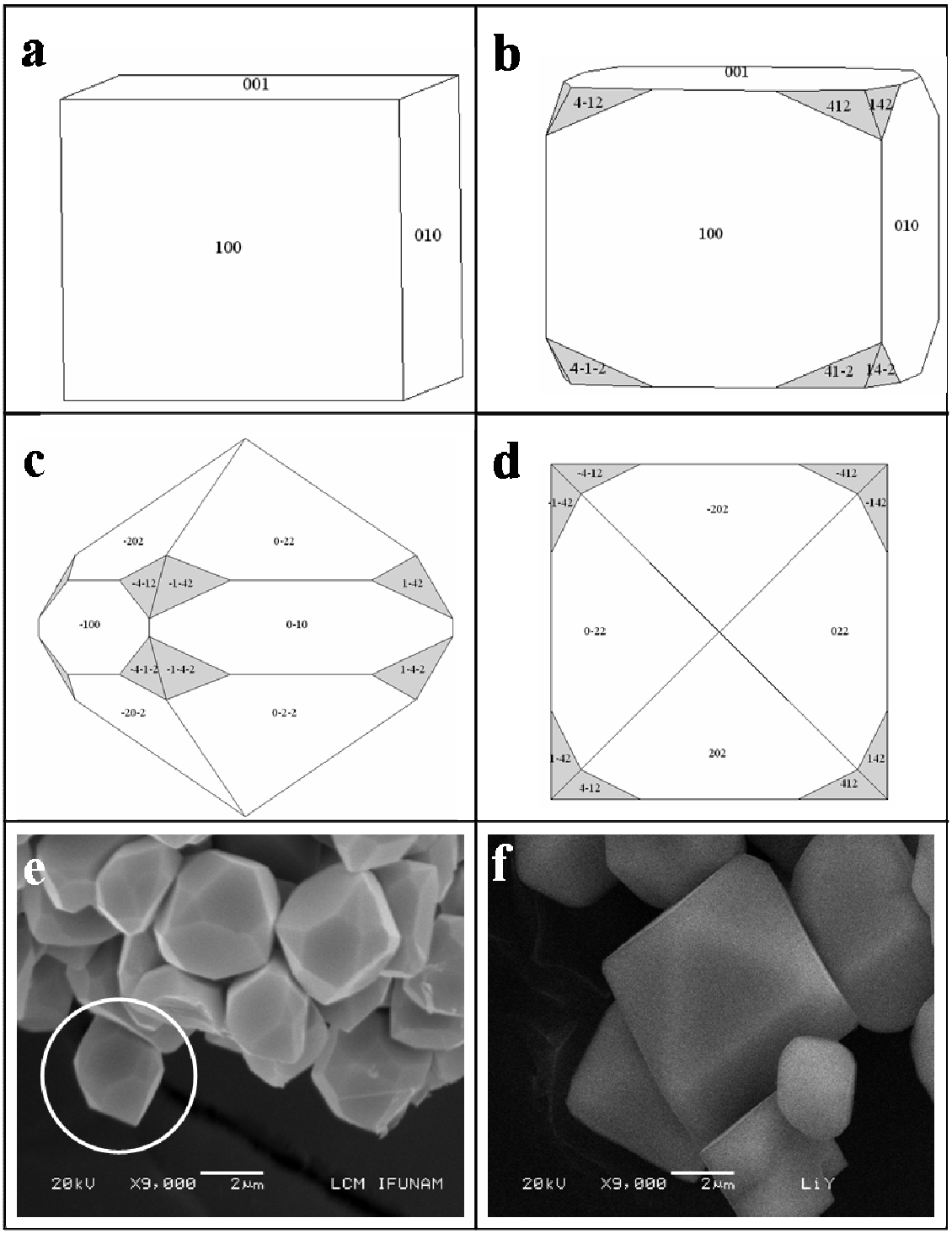


Figura 6-28. Geometrías simuladas (a-d) de algunos cristalitos con hábito cristalino: pinacoides básicos {001}, {100}, {010} (a), combinación de pinacoides básicos con el desarrollo de los planos (142) y (421) (b); bipirámide tetragonal de segundo orden: prisma {202}, prima rómbico {202} y pinacoides básicos (c), en la micrografías (e) y (f) se aprecian losmicrocristales que corresponden a estos hábitos. La figura (d) corresponde a la geometría de (f) vista a través el eje ***c***.

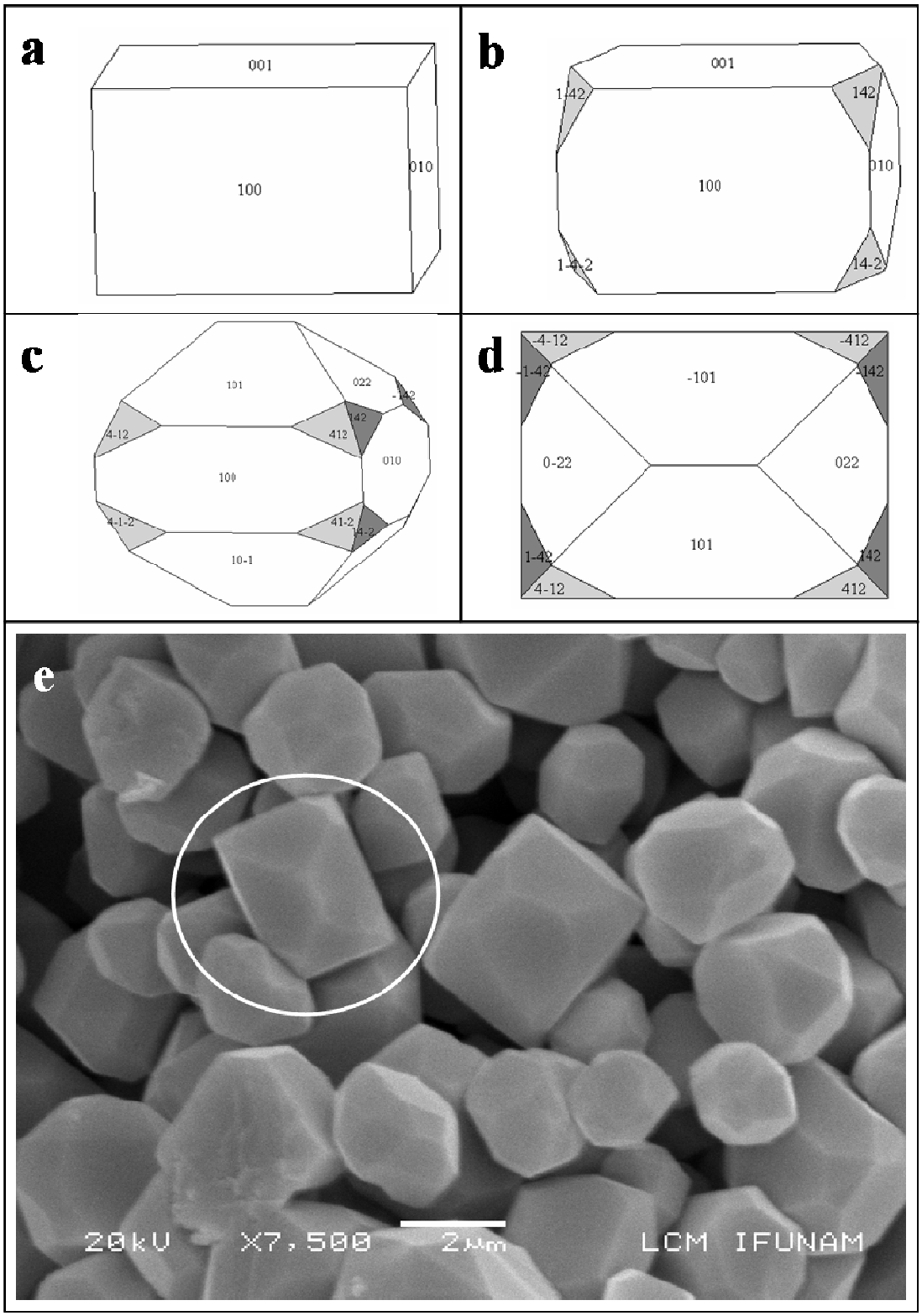


Figura 6-29. Probable evolución morfológica del microcristal indicado con un círculo en la micrografía (e) a partir del paralelepípedo rectangular formado por pinacoides básicos (a), crecimiento de caras (142) y (421) y formas prismáticas {022} y {101} (b-c).

Cabe señalar que aunque la morfología de estos cristalitos, es parecida a la de la barinita (*Pbmn*, No.53) no se puede considerar que éstos presenten la misma simetría espacial, ya que los retículos rómbicos pueden ser no solo primitivos sino también centrados en dos caras opuestas, en el interior de una cara o centrado en todas las caras, y que factores como el centrado afectan el crecimiento de los planos, así como las condiciones físicas que hayan presidido el desarrollo de los planos. Mismas razones que se han considerado en el planteamiento de la hipótesis sobre el cambio de hábito por la inserción del ión litio en la estructura, y por las que se realizaron los posibles cortes que generaran en una estructura tetragonal la morfología adjudicada a las formas bipiramidales rómbicas, sin obtener geometrías parecidas.

Por lo tanto, se puede considerar con base a la información anterior y a la cuantificación de litio por EAA (3.701 ±10%) y NRA (2.0 ±10%) en la muestra, que el ión litio posiblemente se aloja en las cavidades de la estructura generando una distorsión de la celda cristalina que da lugar al cambio estructural de la simetría tetragonal a ortorrómbica del YPO_4 en una porción de la muestra.

6.1.4.1.2 Determinación de la Simetría Cristalina

Las relaciones de simetría entre grupos espaciales se pueden describir a través de las relaciones grupo-subgrupo, en esta descripción se considera a la estructura de la que deriva la transformación de fase como la estructura patrón o aristotipo, en este caso el aristotipo corresponde al grupo espacial del YPO_4 tipo xenotima $\mathcal{G} = I4_1/amd^{(2)}$ (No.141). De acuerdo a la gráfica que contiene al $\mathcal{G}$ y los subgrupos máximos $\mathcal{H}$ que se derivan de ésta se pueden considerar como estructuras derivativas aquellas con grupo espacial $I4_1/md$ (No.109), $I4_122$ (No.98), $I\bar{4}2d$ (No.122), *Imma* (No.74), $I\bar{4}m2$ (No.119), y *Fddd* (No.70) dado que cada uno de estos subgrupos máximos pertenecen a la clase cristalina 2/*m* 2/*m* 2/*m.* Por consiguiente, es necesario realizar un análisis sobre los posibles parámetros de celda y las condiciones de reflexión que permitan determinar el grupo espacial de la fase dopada con litio.

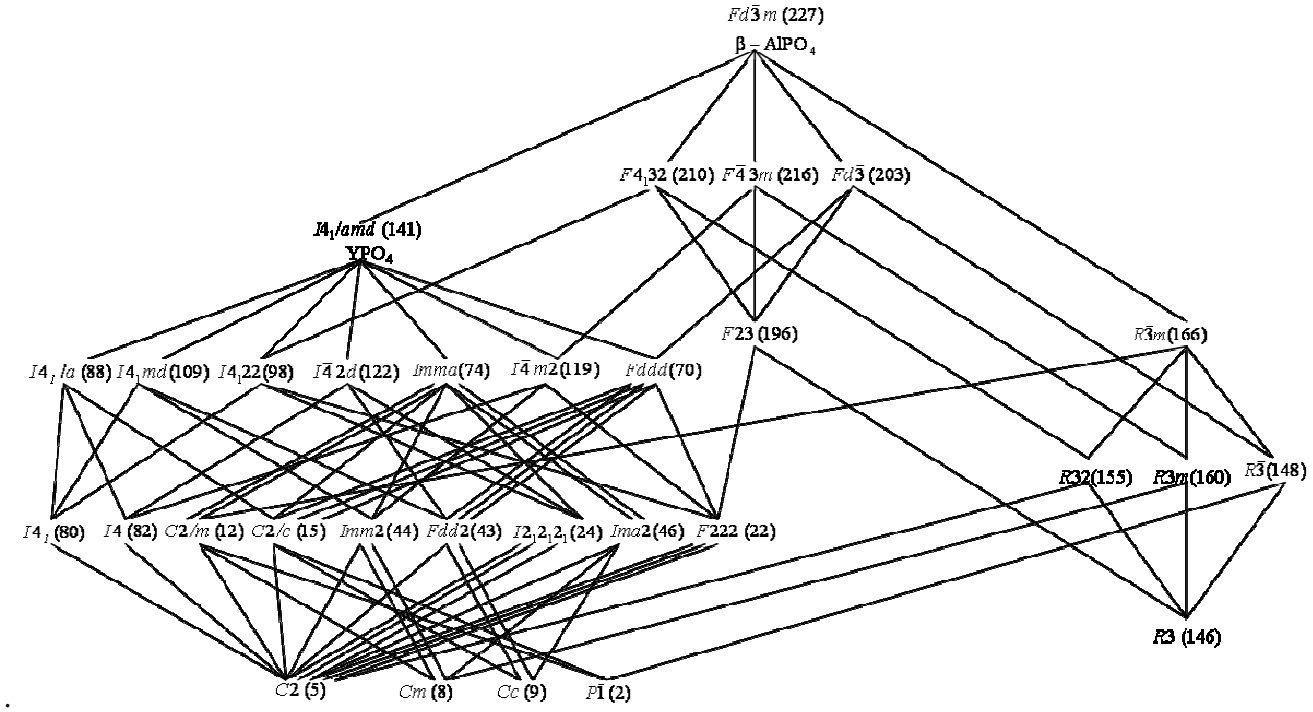


Figura 6-30. Gráfica de los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, dentro del que se encuentra el grupo espacial del aristotipo $\mathcal{G} = I4_1/amd$.

En una primera aproximación a la determinación del subgrupo máximo de la fase YPO_4:Li, se realizó la indexación del patrón de difracción de rayos X para polvos a través de los programas TREOR e ITO usando el programa Fullprof [52] para estimar el tipo de red de Bravais y los parámetros de celda. De la indexación del patrón de difracción de la muestra a través estos programas, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6-5. Parámetros de celda de la indexación con TREOR e ITO de YPO_4 dopada con Li.

Programa	M_{20}	*a*	*b*	*c*	*α*	*β*	*γ*	V	Red de Bravais
ITO	104.1	9.747	9.752	6.032	90.000	90.000	90.000	573.39	Ortorrómbico F
ITO	71.5	6.893	6.894	6.033	90.000	90.000	90.000	286.69	Ortorrómbico I
TREOR	29.0	7.183	6.883	4.926	90.000	123.619	90.000	202.84	Monoclínico P

La elección de los posibles parámetros de celda se realiza estimando el mayor valor de la figura de mérito M_{20}, en este caso la primera y segunda solución serian viables dado que el volumen de la primera es el doble que la segunda, lo que sugiere que son soluciones no independientes entre sí y que la lección de cualquiera de estos dos es viable en la solución de la estructura cristalina. No obstante, considerando la reducción de simetría del ortovanadato de terbio $TbVO_4$ de $I4_1/amd$ a *Fddd* reportada

[52] Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF Versión Julio2006 Laboratoire Leon Brillouin (CEACNRS), France Tel: (33) 1 6908 3343, Fax: (33) 1 6908 8261, E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr.

por Kirschbaum *et al.*[53], se eligió la primera opción, por lo que el subgrupo máximo al cual se redujo la simetría de la xenotima de acuerdo a la gráfica de la Figura 6-30 es el *Fddd* (No.70).

6.1.4.1.2.1 Análisis de las Extinciones Sistemáticas

El análisis de las extinciones sistemáticas se realizó usando el algoritmo de Le Bail a fin de extraer las intensidades integradas de los datos de difracción de rayos X para polvos convencional, y establecer las condiciones de reflexión presentes que permitan corroborar la elección del grupo espacial *Fddd* en la resolución de la estructura cristalina.

El análisis detallado de las intensidades integradas, presentó las siguientes condiciones de reflexión: *hkl: h+k, h+l, k+l* = 2n; 0*kl*: *k+l* = 4n con *k, l* = 2n*; h*0*l: h+l* = 4n con *h, l* = 2n*; hk*0*: h+k* = 4n con *h, k* = 2n*; h*00: *h* = 4n; 0*k*0: *k* = 4n y 00*l*: *l* = 4n, las que se cumplen por completo para el grupo espacial *Fddd* (No.70). La determinación de estas condiciones de reflexión es importante, ya que el doblete presente por las reflexiones {*hkl*} y {*khl*} claramente revela la diferencia entre los parámetros *a* y *b,* siendo éste un indicador del cambio de simetría tetragonal a ortorrómbica. Sin embargo, estas reflexiones están altamente correlacionadas y frecuentemente aparecen superpuestas con otras reflexiones por lo que no es posible observarlas por la técnica de difracción de rayos X convencional.

6.1.4.1.2.2 Descripción de las Relaciones de Simetría entre Grupos Espaciales y Determinación de las Posiciones Atómicas

Con la información anterior es posible establecer una aproximación de los parámetros de celda y posiciones atómicas de estructura dopada con litio a través de las relaciones grupo-subgrupo, entre la simetría del la estructura patrón o aristotipo $\mathcal{G} = I4_1/amd^{(2)}$ (No.141) y el subgrupo máximo $\mathcal{H} = Fddd^{(2)}$ (No.70). En la siguiente representación modular conocida como árboles de Bärnighausen (Figura 6-31), se indica la reducción de simetría del $\mathcal{G}$ a $\mathcal{H}$ que da lugar al cambio de fase como t2, la que corresponde a una transformación tipo *translationengleiche* de índice 2, del aristotipo al subgrupo máximo no-isomórfico *Fddd*.

[53] Kirschbaum, K., Martin, A., Parrish, D.A., Pinkerton, A.A. (1999) Jahn-Teller-verzerrung des zircon-typs für das beispiel terbium-orthovanadat. *J. Phys. Condensed Matter*. **11**, 4483-4490.

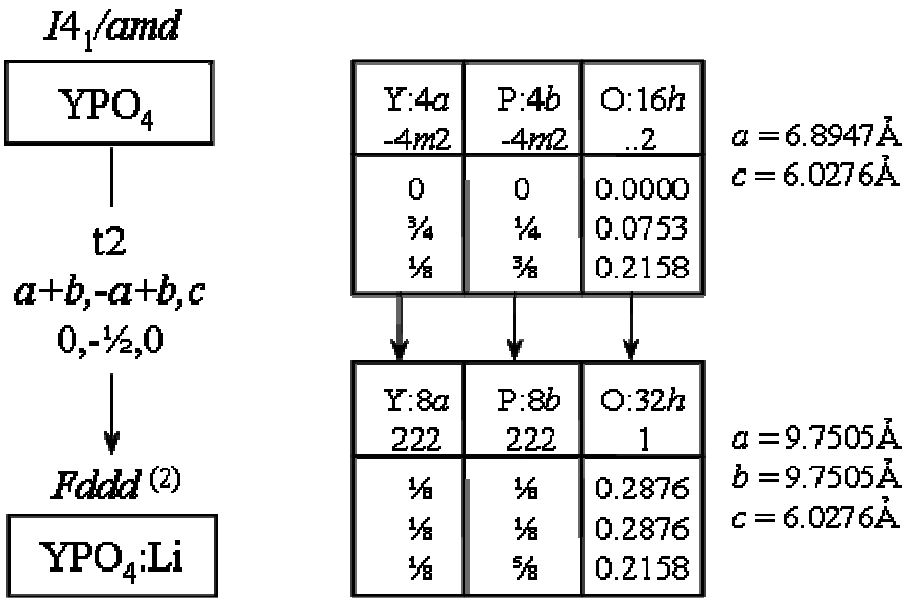


Figura 6-31. Arbol de Bärnigahusen para la representación de la reducción de simetría por medio de las relaciones grupo subgrupo de aristotipo $I4_1/amd$ para el YPO_4 tipo circón al subgrupo máximo *Fddd* para YPO_4:Li.

Este paso también involucra un cambio en los parámetros de la celda unidad en *a+b*, -a+ *b, c*, la que se representa en su notación matricial como:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{Q} = \mathbf{P^{-1}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{6-7}$$

Las correspondientes posiciones atómicas para la descripción de la estructura dopada con litio (*Fddd*, No.70) se obtuvieron de acuerdo a la siguiente transformación considerando el desplazamiento del origen en p = 0,-½,0, y **q** = ¼,¼,0 en la que se toman como parámetros de partida los de la xenotima de itrio YPO_4 (ICSD 79754):

$$\mathbf{Q} * \bar{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} \\ \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{r}}' \tag{6-8}$$

El modelo estructural generado con el método de LeBail y las relaciones grupo-subgrupo, se uso para refinar los parámetros estructurales por el método Rietveld.

6.1.4.1.2.3 Ajuste del Modelo Estructural por el Método Rietveld

Considerando la presencia de la fase tipo xenotima y el cambio estructural de una fracción de ésta por inserción de los iones litio en sus cavidades, el ajuste de la muestra se realizó usando el modelo estructural de la xenotima y el generado por el análisis anterior a través de las relaciones grupo-subgrupo. Para este propósito los datos de difracción de rayos X convencional fueron tratados usando el programa Fullprof[54]. Los parámetros de inicio en el ajuste para la xenotima ($I4_1/amd$, No.141) fueron los reportados por Ni *et al*[55] (ICSD 79754), mientras que para la fase dopada con litio se emplearon los parámetros de celda obtenidos por el método de LeBail y las posiciones atómicas generadas por la reducción de la simetría a través de las relaciones grupo subgrupo. Una función pseudo-Voigt modificada por Thompson, Cox y Hastings[56] fue elegida para generar la forma del pico de las reflexiones de difracción. Los siguientes parámetros fueron ajustados: cero del goniómetro, factor de escala, parámetros de celda, parámetros de resolución, parámetros asimétricos, orientación preferencial y factores de temperatura isotrópicos para la fase tipo xenotima. El fondo fue refinado por medio de una interpolación lineal entre 65 puntos con intensidades ajustables, cuyos parámetros al final del refinamiento se fijaron. El refinamiento Rietveld final se muestra en la Figura 6-32 y los datos cristalinos y los parámetros del refinamiento de las estructuras se presentan en la Tabla 6-6.

[54] Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF Versión Julio2006 Laboratoire Leon Brillouin (CEACNRS), France Tel: (33) 1 6908 3343, Fax: (33) 1 6908 8261, E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr.

[55] Ni, Y.X.. Hughes, J.M., Mariano, A.N. (1995) Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*. **80**, 21-26.

[56] Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray synchrotron data from Al_2O_3. *J. Appl. Cryst*. **20**, 79-83.

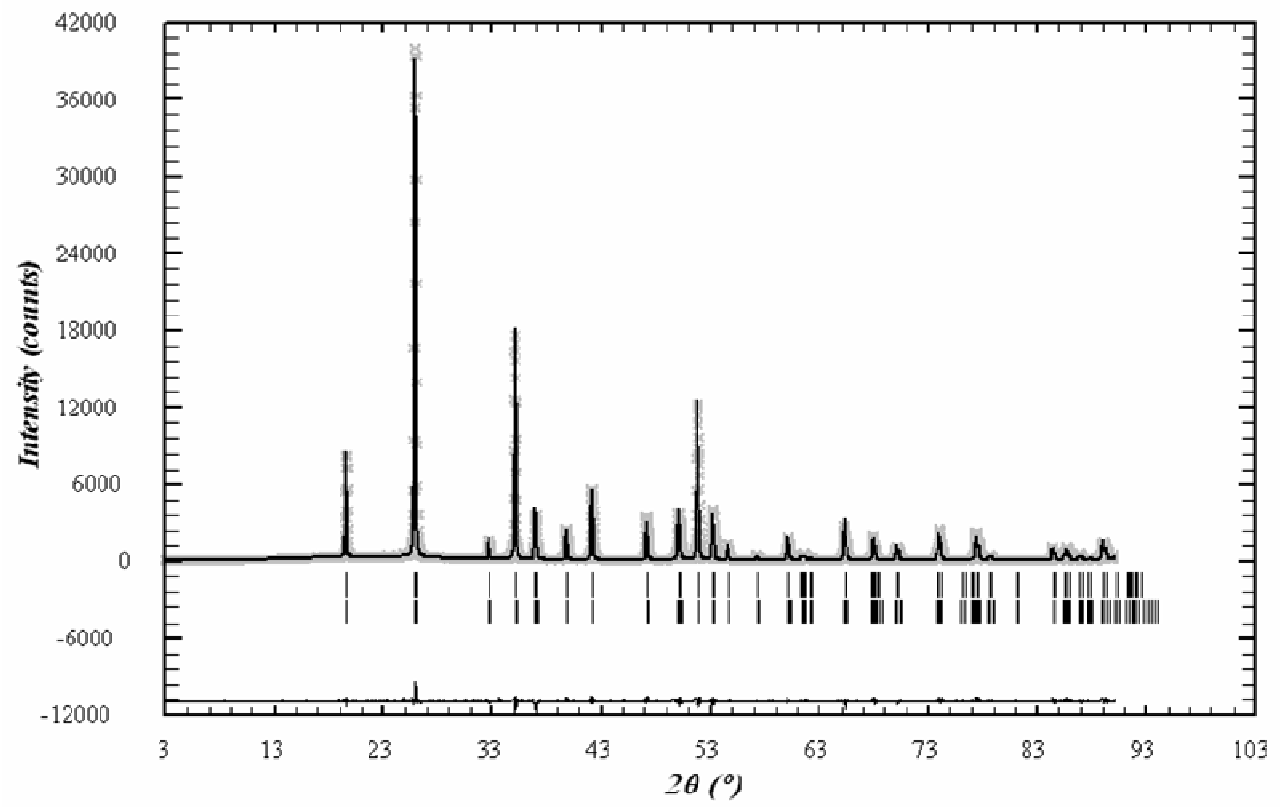


Figura 6-32 Refinamiento Rietveld para la mezcla de YPO_4 tipo xenotima e YPO_4:Li , en el que se indican las intensidades experimentales (cruces), calculadas (línea continua) y diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg permitidas para las estructuras cristalinas.

Tabla 6-6. Datos cristalinos y criterios de ajuste Rietveld para YPO_4 tipo xenotima e YPO_4:Li.

Compuesto	YPO_4	YPO_4:Li
Porcentaje de la fase	93.93 %	6.07 %
Peso formula (g mol^{-1})	183.876	183.876*
Sistema cristalino	tetragonal	ortorrómbico
Grupo espacial	$I\,4_1/amd$ (No. 141)	*Fddd* (No. 70)
Dimensiones de la celda unidad	a = 6.8802(1) Å, c = 6.0170 (1) Å	a = 9.7007 (6) Å, b = 9.7508(5) Å c = 6.0143 (4)Å
V($Å^3$)	284.825 (4)	568.90 (6)
Z	4	8
Reflexiones	83/2	83/2
Parámetros ajustados	26	26
Figuras de merito	R_p = 0.06, R_{wp} = 0.08, R_{exp} = 0.04, χ^2 = 1.84	R_p = 0.06, R_{wp} = 0.08, R_{exp} = 0.04, χ^2 = 1.84
Factor de estructura	R_B = 0.03, R_F = 0.02	R_B = 0.03, R_F = 0.02

Una representación de la estructura cristalina de la fase ortorrómbica del YPO4: Li se presenta en la Figura 6-33.

* más una fracción correspondiente a iones litio en sus cavidades.

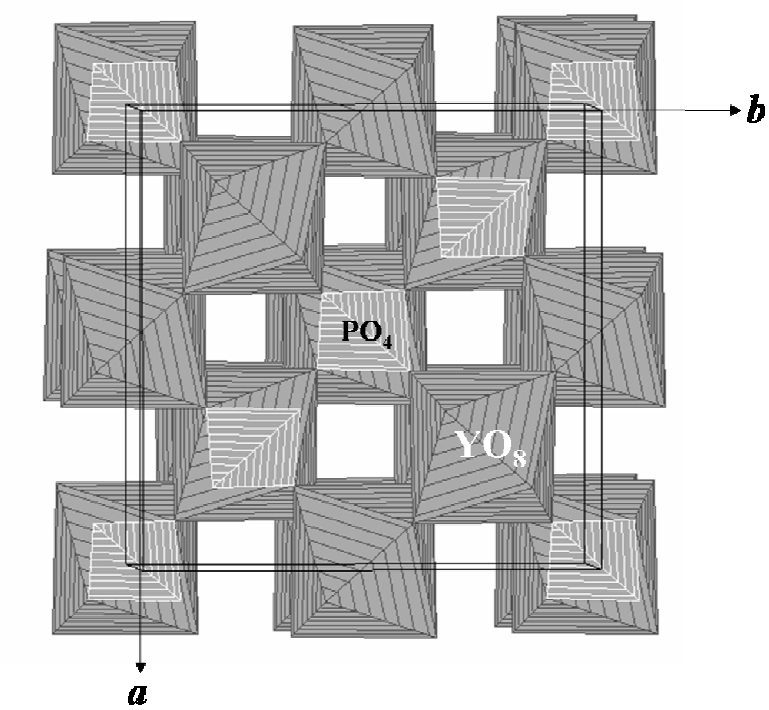


Figura 6-33. Proyección de la estructura cristalina YPO_4:Li vista en dirección del eje ***c***, columnas de dodecaedros triangulares $[YO_8]^{13-}$ unidos por fosfatos forman un arreglo tridimensional con simetría ortorrómbica en cuyas cavidades se alojan iones litio.

Conclusiones preliminares:

- La distorsión de la celda cristalina del YPO_4 usualmente descrita en el grupo espacial tetragonal $I4_1/amd$ a una celda ortorrómbica, es inducida por la inserción de los iones litio en su estructura cristalina, tal como sucede en el cambio estructural del TiO_2 con simetría tetragonal ($I4_1/amd$, No.141) a la simetría ortorrómbica *Imma* (No.74), cuando este se dopa con iones litio, reportado por Aldon *et al*[57].
- La adición de un mineralizante al método de síntesis por reacción en estado reportado para la obtención del YPO_4 tipo xenotima, genera en una porción de la muestra cambios estructurales que dan lugar a un arreglo estructural con una menor simetría. La aseveración anterior se fundamenta en los resultados obtenidos al intentar llevar a cabo la síntesis de la fase tipo xenotima bajo las mismas condiciones experimentales sin la adición de Li_2CO_3, cuya fase no se formo sino hasta los 1200°C.

[57] Aldon, L., Kubiak, P., Picard, A., Jumas, J.C., Oliver-Fourcade, J. (2006) Size particle effects insertion into Sn-doped Tio2 anatase. *Chem. Mater.* **18**, 1401-1406.

6.2 Soro o Pirofosfatos

El estudio de los pirofosfatos con metales alcalinos *v.gr*. pirofosfato ácido de lantano trihidratado $LaHP_2O_7 \cdot 3H_2O$ o los correspondientes con Li^+ o Na^+, han sido de gran interés debido a su capacidad para intercambiar el ión alcalino por iones La^{3+}, y sus posibles aplicaciones como conductores iónicos[58]. Compuestos con una estequiometría análoga, por ejemplo la serie $M^IM^{III}P_2O_7$ (M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag; M^{III} = Al, Cr, Ga, Fe, In, Y, Gd- Lu), han sido sintetizados y caracterizados de acuerdo a sus arreglos estructurales por Gabelita-Robert & Tarte[59]. En general, de las posibles combinaciones estequiometrícas para la obtención de pirofosfatos con metales alcalinos, se han reportado aproximadamente un 43 %. La razón de ello estriba tanto en las propiedades químicas de los elementos involucrados como a los diversos grados de condensación del grupo fosfato; lo que impide controlar la reacción y por ende obtener diversas fases como se corroboró experimentalmente.

De la serie de pirofosfatos planteada inicialmente en este proyecto *i.e*. $AREEP_2O_7$ con A = Li, Na, y REE = Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho,Yb, se obtuvieron los siguientes pirofosfatos: $LiHoP_2O_7$, $KHoP_2O_7$ y KYP_2O_7. La síntesis de éste ultimo se realizó para validar el método de reacción en estado sólido por Hamady *et al*.[60].

6.2.1 Pirofosfato de Itrio-Potasio KYP_2O_7

Aunque en la síntesis planteada para la obtención del pirofosfato de itrio-potasio por Hamady *et al*. no se menciona la relación de los reactivos empleada, en los productos se debe producir ácido pirofosfórico $H_4P_2O_7$ para balancear la reacción:

$$Y_2O_3 + 2KH_2PO_4 + 4(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{850°C} 2KYP_2O_7 + 8NH_3\uparrow + H_4P_2O_7 + 6H_2O\uparrow \qquad (6\text{-}9)$$

Dado que la forma cristalina del $H_4P_2O_7$ es muy higroscópica, pudo disolverse durante una prolongada exposición en una atmósfera húmeda[61] y por tal razón ésta fase no se describió en la síntesis del KYP_2O_7, sin embargo, debe considerarse la capacidad de éste ácido para formar su sal correspondiente y por tanto la posible presencia de esta fase en la muestra.

La caracterización estructural de la muestra con estequiometría nominal KYP_2O_7 tratada térmicamente a 850°C, se llevó a cabo a temperatura ambiente por la técnica de difracción de rayos X para polvos en un difractómetro Bruker D8 Advance con un goniómetro vertical. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con un voltaje y una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento

[58] Tananaev, V., Kuznetsov, V.G., Vasil'eva, P.(1967) Investigation of the solubility isotherm (25°C) and solid phases in the system $La_4(P_2O_7)_3$-$H_4P_2O_7$-H_2O. *Inorg. Mater.* **3**, 87-91.

[59] Gabelita-Robert, M. & Tarte, P. (1982) New pyrophosphates $M^IM^{III}P_2O_7$. Solid State Chem. Proceeding of the Second European Conference. Studies in Inorganic Chemistry. **3**, 475-478.

[60] Hamady, A., Faouzi, M., Jouini, T. (1994) Structure crystalline de KYP_2O_7. *J. Solid State Chem*. **1135**, 120-124.

[61] Wazer,V. (1958) *Phosphorus and its Compounds*. Vol. I. Interscience, New York. p. 619.

respectivamente. El intervalo de adquisición de datos fue de 3 a 110°C en 2θ, con un tiempo de conteo de 0.06 s cada 0.05°. En el difractograma de la Figura 6-34, se observan las reflexiones del pirofosfato de itrio-potasio así como algunas reflexiones que no corresponden a este modelo estructural como lo son la que se presentan en 2θ = 25.95° y 13.97°.

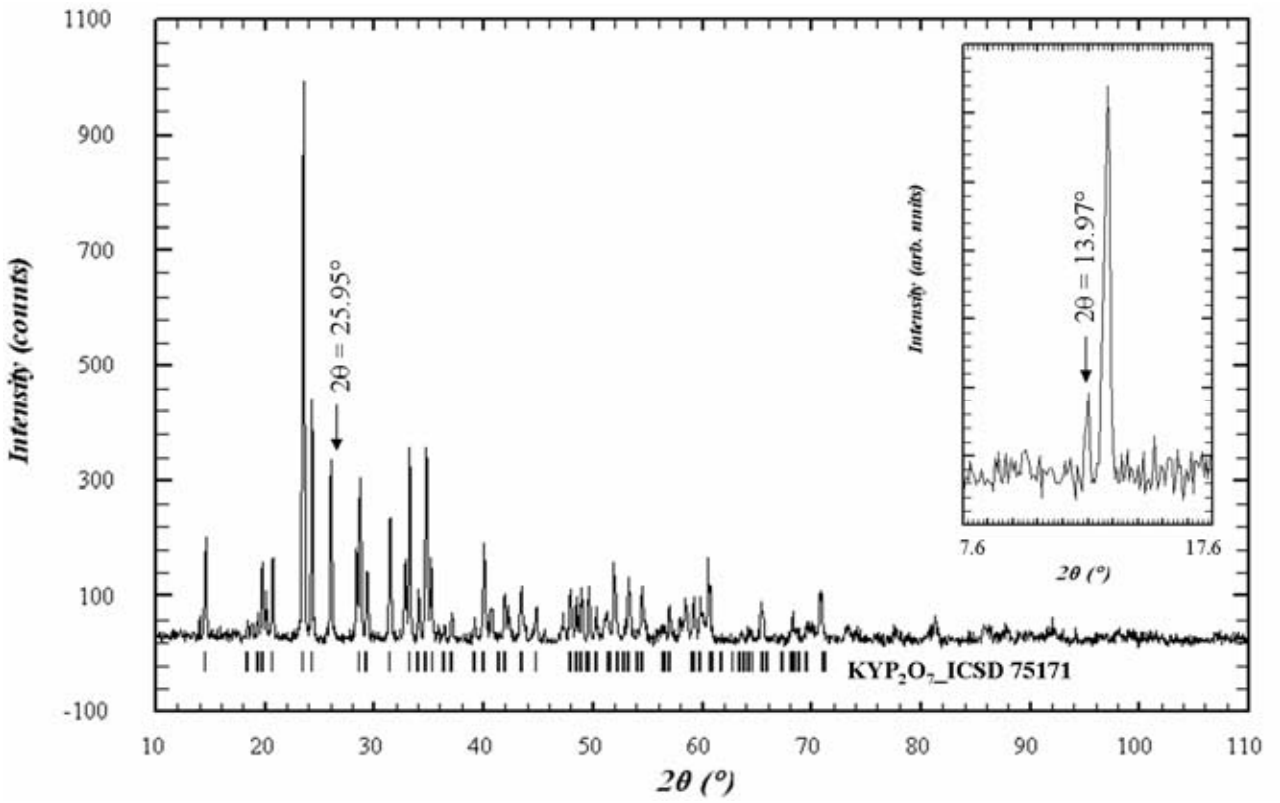


Figura 6-34. Patrón de difracción de rayos X convencional del KYP_2O_7, en el que las barras verticales bajo el patrón de difracción indican las reflexiones de Bragg permitidas para la simetría ortorrómbica con grupo espacial *Cmcm* (No.63) del KYP_2O_7 (ICSD 75171).

La reflexión en 2θ = 25.95° corresponde a la reflexión más fuerte del ortofosfato de itrio YPO_4 (ICSD 79754) y la segunda a la reflexión de Bragg 200 de la sal $K_4P_2O_7$ isoestructural al pirofosfato de litio $Li_4P_2O_7$ (PDF 87-409). En el siguiente difractograma (Figura 6-35) se indican las reflexiones de Bragg para la fase tipo piro y ortofosfato. En el extremo superior derecho de este difractograma, se presenta la micrografía de la muestra, en el que se observa un microcristal con simetría ortorrómbica.

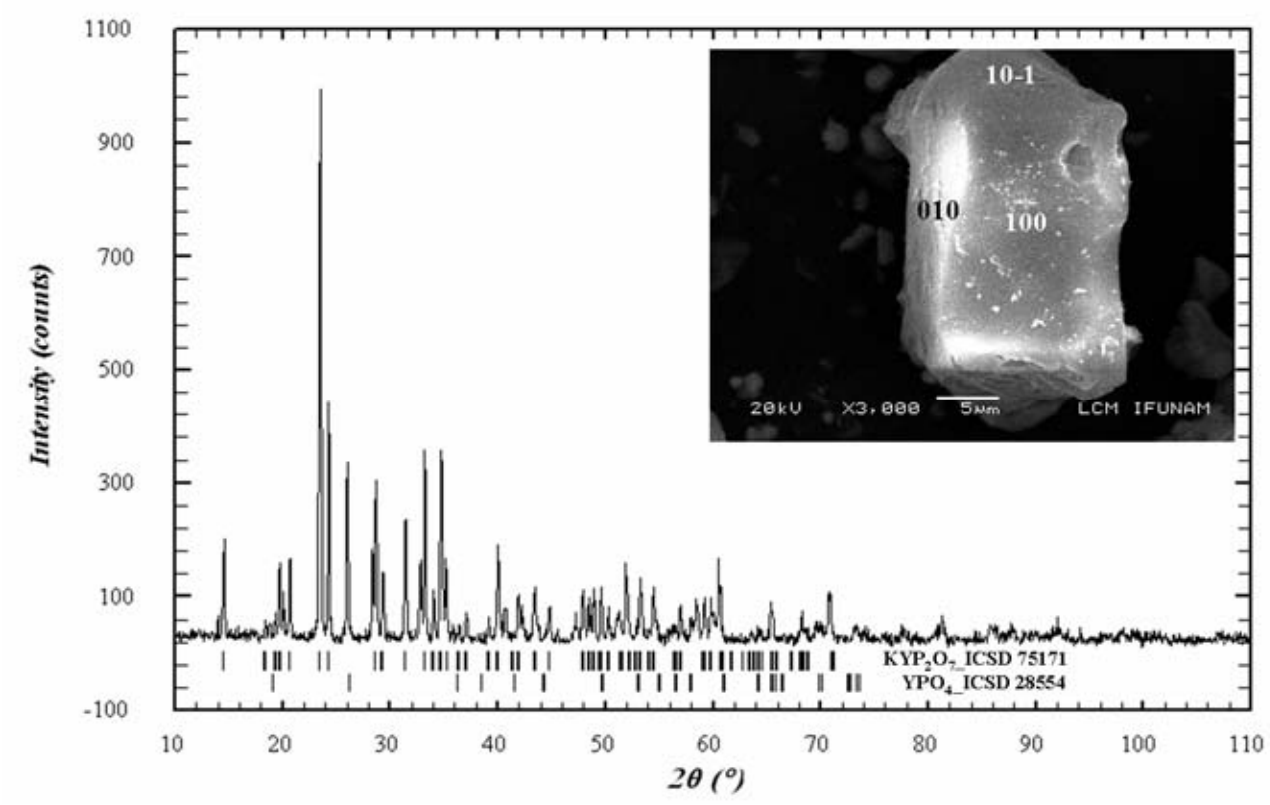


Figura 6-35. Patrón de difracción de rayos X convencional de la mezcla de fases KYP_2O_7, YPO_4 y $K_4P_2O_7$. Las reflexiones de Bragg de la fase KYP_2O_7 e YPO_4 se presentan con barras verticales. En el extremo superior derecho se presenta la micrografía de la muestra a 3000X.

Con el propósito de determinar la temperatura a la cual se comienza a dar el cambio de fase de YPO_4 a KYP_2O_7, se realizó la búsqueda del diagrama de fases del sistema Y_2O_3-K_2O-P_2O_5 o uno similar. Czupińska & Znamierowska[62] reportaron el diagrama de fases de tal sistema Y_2O_3-K_2O-P_2O_5 en el intervalo de composición YPO_4-K_3PO_4-$K_4P_2O_7$ el que presenta un punto eutéctico ternario a 840°C entre otros, formándose fosfatos condensados como $K_3Y(PO_4)_2$ y otros, pero no la fase piro.

6.2.1.1 Análisis Morfológico de KYP_2O_7

El estudio morfológico de las fases que conforman la muestra, se realizó a través del análisis de los hábitos cristalinos observados en las micrografías electrónicas capturadas con electrones retodispersados en el microscopio electrónico de barrido JEOL 5600 con el fin de observar contrastes por composición con diferente número atómico (Z). La asignación de los planos se realizó modelando los cristalitos observados en las micrografías a través del uso del programa Faces.

En la siguiente micrografía, Figura 6-36, se aprecian las clases cristalinas típicas de la clase bipiramidal ditetragonal 4/*m* 2/*m* 2/*m i.e.* una bipirámide tetragonal con formas cristalinas {*hhl*} {111} (A), así

[62] Czupińska, G. & Znamierowska, T. (1991) Phase equilibria in the system YPO_4-K_3PO_4-$K_4P_2O_7$. *Mater. Chem. Phys.* **27**, 331-336.

como la combinación de un prisma de primer orden {100} y bipirámide tetragonal de segundo orden {*h*0*l*} (A').

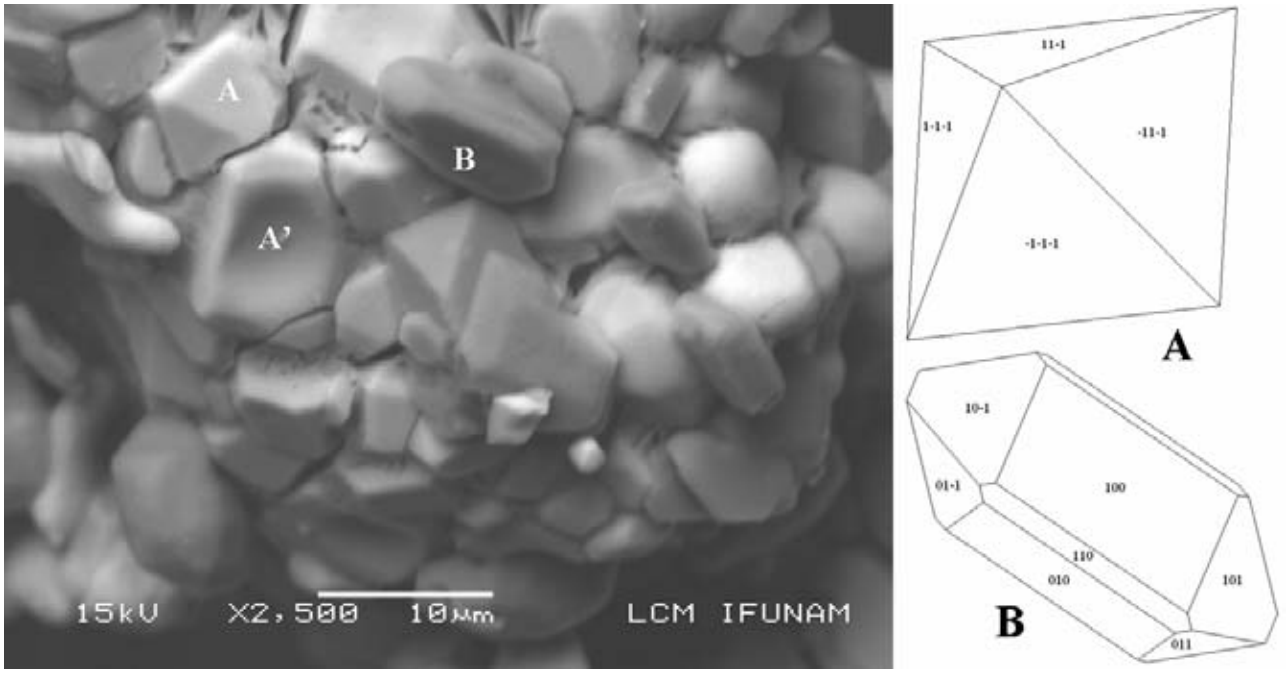


Figura 6-36. Micrografía electrónica de barrido obtenida con electrones retrodispersados de la mezcla de fases KYP_2O_7 (*Cmcm*, No.63) e YPO_4 ($I4_1/amd$, No.141), en la que se indica con la letra **A** un microcristal correspondiente a la clase cristalina bipiramidal ditetragonal, y con la letra B a uno con la forma básica de un pinacoide rómbico.

En ésta micrografía en un tono más oscuro se aprecian los cristalitos que probablemente corresponden al pirofosfato de itrio potasio KYP_2O_7 (*Cmcm*, No.63) debido a que los electrones retrodispersados, implican la interacción de los electrones primarios con los núcleos de los átomos de la muestra y por lo tanto dado que en estos el porcentaje en peso de itrio es menor con respecto a la fase correspondiente al ortofosfato de itrio YPO4 ($I4_1/amd$, No.141), dispersan menos los electrones. Tales microcristales, presentan una forma típica de la clase bipiramidal rómbica 2/*m* 2/*m* 2/*m*, es decir el pinacoide rómbico *c*{001}, *b*{010} y *a*{100} y prisma rómbico con la forma {*hk*0} (B). También en una pequeña proporción de la muestra, se observa una fase no cristalina la que se infiere corresponde a algunos de los productos de descomposición del $(NH_4)_2HPO_4$.

La evidencia anterior confirma la presencia de las dos fases caracterizadas por el análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra.

6.2.2 Nuevo Pirofosfato de Holmio-Litio $LiHoP_2O_7$

No existe mucha información acerca de la síntesis de pirofosfatos con metales alcalinos y en particular con litio del tipo $LiREEP_2O_7$; algunos de ellos como los pirofosfatos con composición general $LiMP_2O_7$ donde M = Fe, V, han sido sujetos de una amplia investigación principalmente a sus propiedades cristalinas, químicas[63] y más respecto a sus aplicaciones como electrodos positivos (cátodos) en baterías recargables de litio[64]. Kuznetsov y Vasil'eva[65] han sintetizado los pirofosfatos con lantano y metales alcalinos tetrahidratados $MLaP_2O_7{\cdot}4H_2O$ con M = Li, Na, K; sin embargo aún no se ha realizado la síntesis de algunos de estos por reacción en estado sólido empleando otras tierras raras tal como Ho, Dy, Ce, *etc*., por lo que en esté trabajo se planteo la síntesis de estas estructuras, las que al contener iones litio en sus cavidades (defectos intersticiales) pueden ser potenciales conductores iónicos.

Para tal propósito se realizó la síntesis del pirofosfato de holmio-litio $LiHoP_2O_7$ de acuerdo a la siguiente reacción química:

$$2Ho_2O_3 + 2Li_2CO_3 + 8(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{850°C} 4LiHoP_2O_7 + 16NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + 12H_2O\uparrow \qquad (6\text{-}10)$$

Para ello como se mencionó en la sección correspondiente en la parte experimental, se aplicaron diferentes tratamientos térmicos a la muestra para establecer la temperatura mínima y el tiempo de reacción requerido para que se lleve a cabo la reacción.

6.2.2.1 Evolución de la Muestra en Función de los Tratamientos Térmicos

La evolución de la mezcla de reactivos para la obtención del pirofosfato de holmio-litio, se analizó a través de los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X para polvos, empleando un difractómetro Bruker D8 Advance con un goniómetro vertical, con los mismos parámetros de ajuste que los empleados para el análisis anterior.

El difractograma del primer tratamiento térmico a 250°C (difractograma 2A), solo se observan las reflexiones del Ho_2O_3 (PDF 44-1268) por lo que a esta temperatura se lleva a cabo la descomposición completa del $(NH_4)_2HPO_4$ de acuerdo al análisis térmico diferencial realizado a la mezcla de la muestra *cf.* Figura 5-2 capítulo 5. Para la rampa de calentamiento a 450°C por 6h (difractograma 2A', Figura 6-37) y 550°C por 4h (difractograma 2A'', Figura 6-37), prevalecen las reflexiones del Ho_2O_3, y se aprecia las correspondientes a la fase ortofosfato de holmio $HoPO_4$ (PDF 26-746) y al polifosfato condensado $K_6P_6O_{18}{\cdot}3H_2O$ (PDF 43-0260), ver Figura 6-37.

---

[63] Rousse G., Rodríguez-Carvajal, J., Wurm, C., Masquelier, C. (2002) A neutron diffraction study of the antifferromagnetic diphosphate LeFeP2O7. *Solid State Scien*. **4**, 973-978.

[64] Uebo, Y., Okada, S., Egashira, M., Yamaki, J.I. (2002) Cathode properties of pyrophosphates fro rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*. **148**, 323-328.

[65] Kuznetsov, V.G. & Vasil'eva, V.P. (1967) Thermographic and X-ray studies of lanthanum pyrophosphate. *Inorg. Mater.* **3**, 316-321.

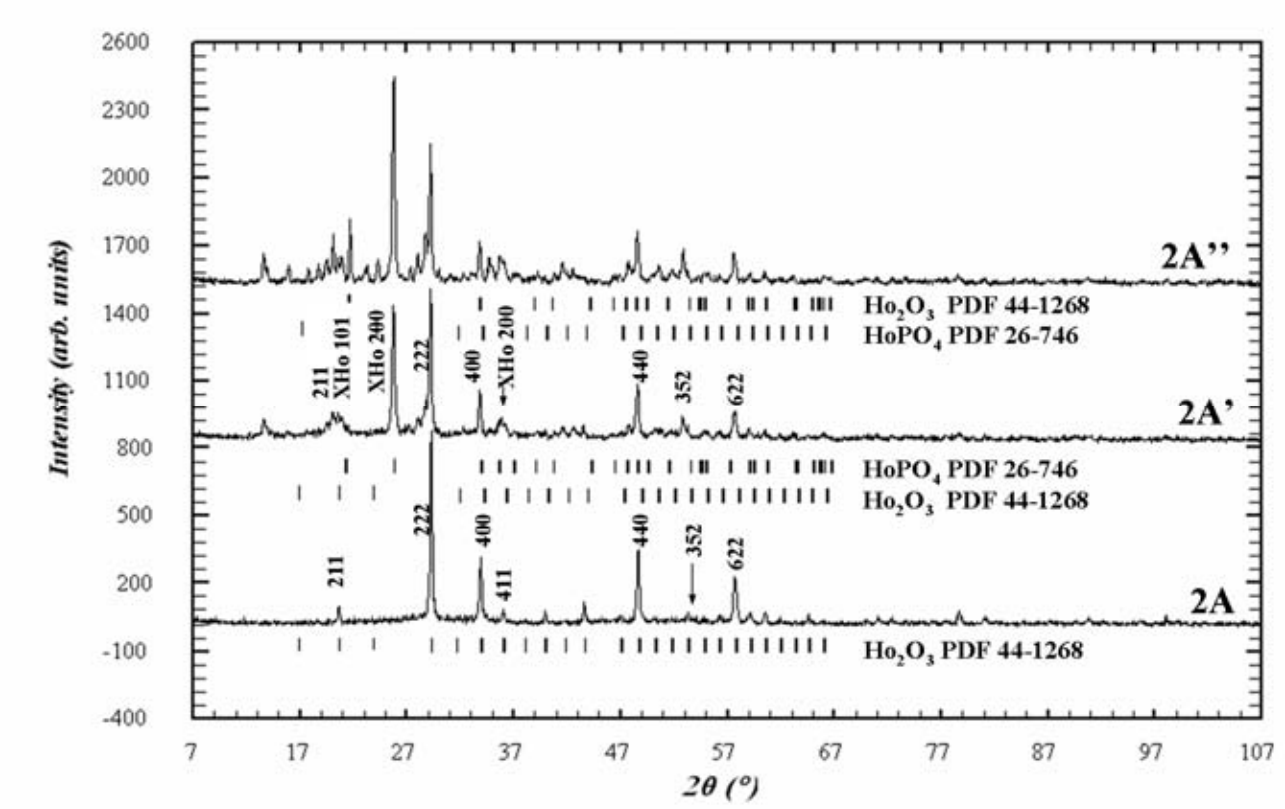


Figura 6-37. Patrones de difracción de rayos X de la evolución de la mezcla con formula estequiometríca nominal $LiHP_2O_7$, tratada térmicamente a 250°C, 450°C y 550°C, cuyas temperaturas de calentamiento corresponden a las endotérmas y exotérma presentes en el análisis térmico diferencial de la mezcla. Las reflexiones correspondientes a la xenotima de holmio se indican como XHo.

En la secuencia de patrones de difracción de la Figura 6-38, se indican cada una de las fases presentes durante los tratamientos térmicos de 650°C a 850°C aplicados a la muestra. En el tratamiento a 650°C por 4h (difractograma 2C), el óxido de holmio reacciona por completo observándose solo las reflexiones del $HoPO_4$ y unos pequeños picos que corresponden al LiP_2O_7 (PDF 87-409). Para el tratamiento térmico a 750°C, en el difractograma por DRX (difractograma 2D) se determinó la formación del $LiHoP_2O_7$ isoestructural a KYP_2O_7, debido a que los picos corresponden a las reflexiones de Bragg del pirofosfato de itrio-holmio reportado por Hamady. Es importante hacer notar que esta fase se transforma a la fase orto al aumentar la temperatura como sucedió al calentarla a 850°C (difractograma 2E).

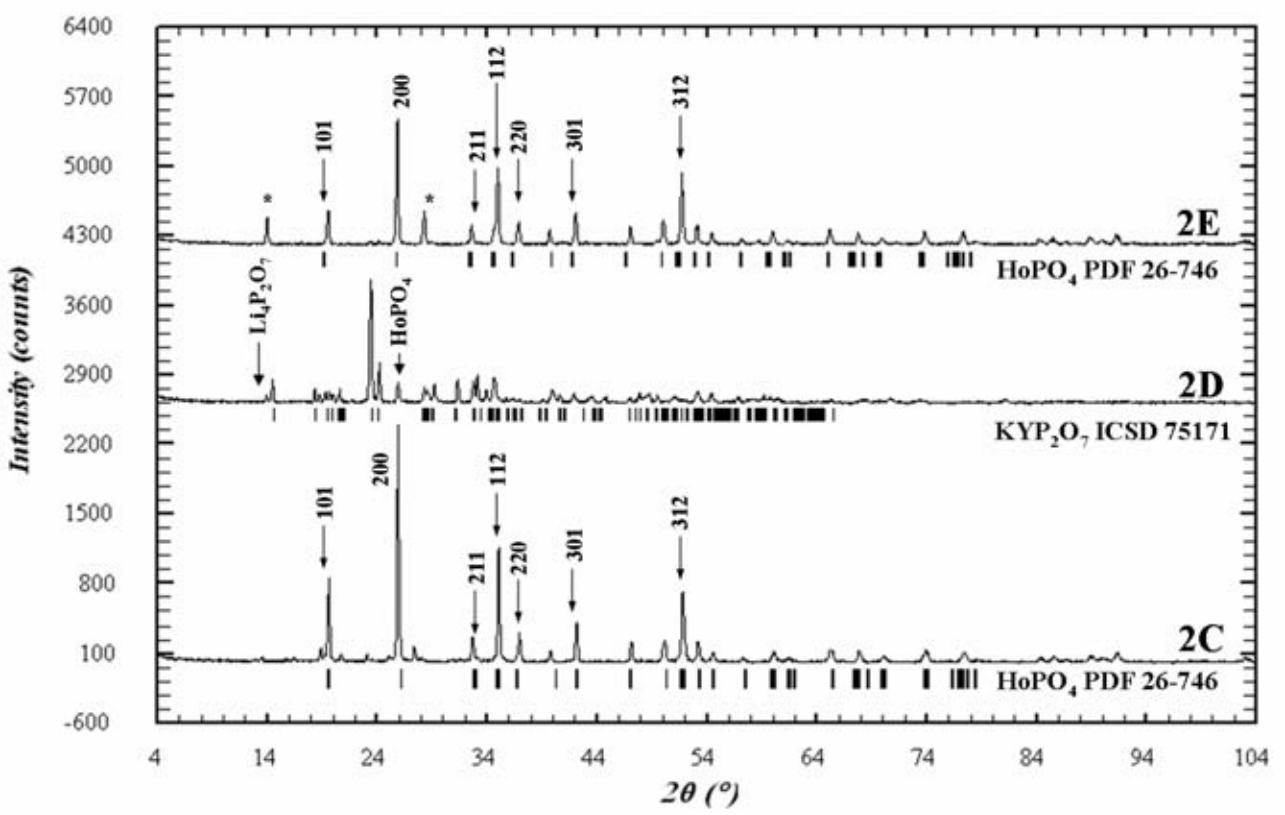


Figura 6-38. Difractogramas de los tratamientos térmicos C, D y E aplicados a la pastilla 2. Las barras verticales bajo cada uno de éstos corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases presentes. En el difractograma 2D se señala con una flecha la pequeña reflexión en $2\theta \approx 13.87°$ del $Li_2P_2O_7$.

De la secuencia de tratamientos térmicos aplicados a la pastilla 1 descritos en la sección 5.2.2, (difractogramas B, B', C', D' y E'), vemos que en el primero se observan las reflexiones del Ho_2O_3 y $HoPO_4$ como en el difractograma 2A; para el calentamiento a 550°C (difractograma 1B'), y 650°C (difractograma1C') se presentan las reflexiones del Ho_2O_3, $HoPO_4$ y las correspondientes al $Li_4P_2O_7$ y P_2O_5 (PDF 23-1302), prevaleciendo en los tratamientos a 750°C (difractograma 1D') y 850°C (difractograma 1E') el $HoPO_4$; sin obtener en ninguna de estas la fase piro como en la primera serie.

6.2.3 Nuevo Pirofosfato con Potasio-Holmio $KHoP_2O_7$

Pirofosfatos con tierras raras y metales alcalinos tal como el nuevo pirofosfato $KHoP_2O_7$ isoestructural al KYP_2O_7, son de gran interés tecnológico debido a sus posibles aplicaciones como cátodos en baterías recargables y a sus propiedades ópticas como la luminiscencia característica de las tierras raras que los conforman. El pirofosfato de itrio-potasio KYP_2O_7, es uno de los pocos pirofosfatos con metales alcalinos sintetizados y reportados en la literatura, la razón de ello radica en la viabilidad del fosfato a presentar diversos grados de condensación que dan pie a la formación de varias fases durante el método de síntesis. Para la obtención de éste compuesto se planteó la siguiente reacción química (6-11) en la que se considera la pérdida de agua y la formación solo de la fase piro:

$$2Ho_2O_3 + 2K_2CO_3 \cdot 1\tfrac{1}{2}H_2O + 8(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{850°C} 4KHoP_2O_7 + 16NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + 15H_2O\uparrow \quad (6\text{-}11)$$

Sin embargo, de acuerdo al análisis de los patrones de difracción de cada una de las etapas de síntesis del compuesto se observaron fases que corresponden a un mayor grado de condensación que la fase piro.

6.2.3.1 Evolución de la Muestra en Función de los Tratamientos Térmicos

Como se señaló en la tabla 5-3 de la sección 5.2.3, la muestra se trato a diferentes rampas de calentamiento. De las dos muestras tratadas, pastilla 1B y 2A, solo en la secuencia seguida en la pastilla 2A se obtuvo un pirocompuesto. En la siguiente Figura 6-39, se presentan los correspondientes patrones de difracción por rayos X convencional de la muestra tratada a 250°C, 450°C y 550°C.

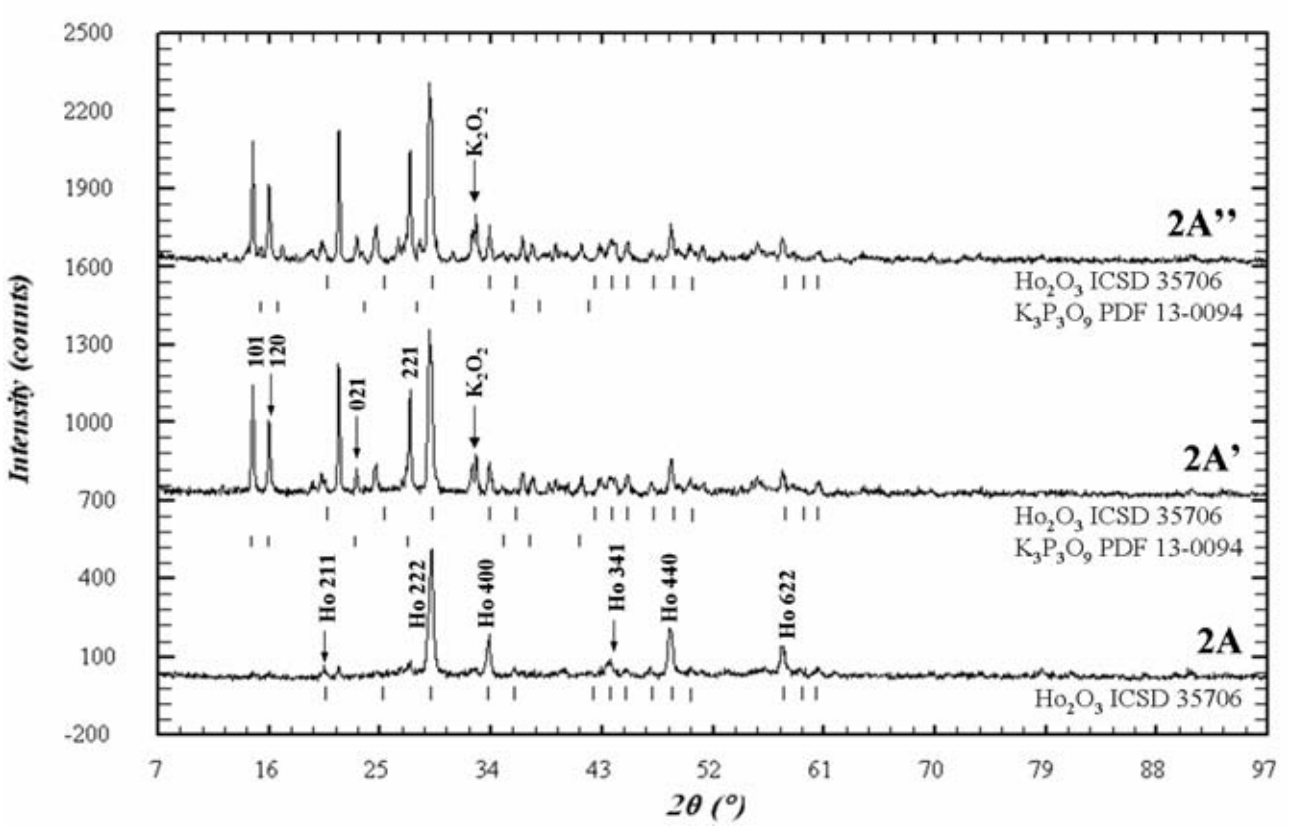
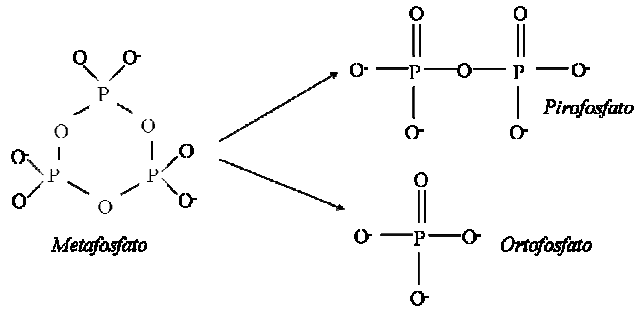


Figura 6-39. Secuencia de los tratamientos térmicos realizados a la muestra $KHoP_2O_7$, los difractogramas 2A al 2A'' corresponden a la pastilla 2 calentada a 250°C, 450°C y 550°C respectivamente.

En el primer tratamiento térmico solo se observan las reflexiones correspondientes al oxido de holmio (Ho *hkl*), para la segunda rampa de calentamiento (difractograma 2A') con solo un aumento de temperatura de 200°C se presenta el peróxido de potasio producto de la descomposición del carbonato

de potasio y el ciclo trifosfato de potasio o ciclo metafosfato de itrio $K_3P_3O_9$ (PDF 13-0094) altamente soluble en agua cuya hidrólisis puede dar pie a la formación de piro u ortofosfatos:



La composición anterior, se mantiene constante hasta la cuarta rampa de calentamiento (difractograma 2C). A un tratamiento térmico a 750°C (pastilla 2D) la hidrólisis del metafosfato permite que se forme el pirofosfato de holmio-potasio $KHoP_2O_7$ (ICSD 75171) y un pequeño pico indicado con una flecha en $2\theta = 25.91^{\circ}$ la reflexión más fuerte del ortofosfato de holmio $HoPO_4$ (PDF 26-746), también presente. Ver Figura 6-40.

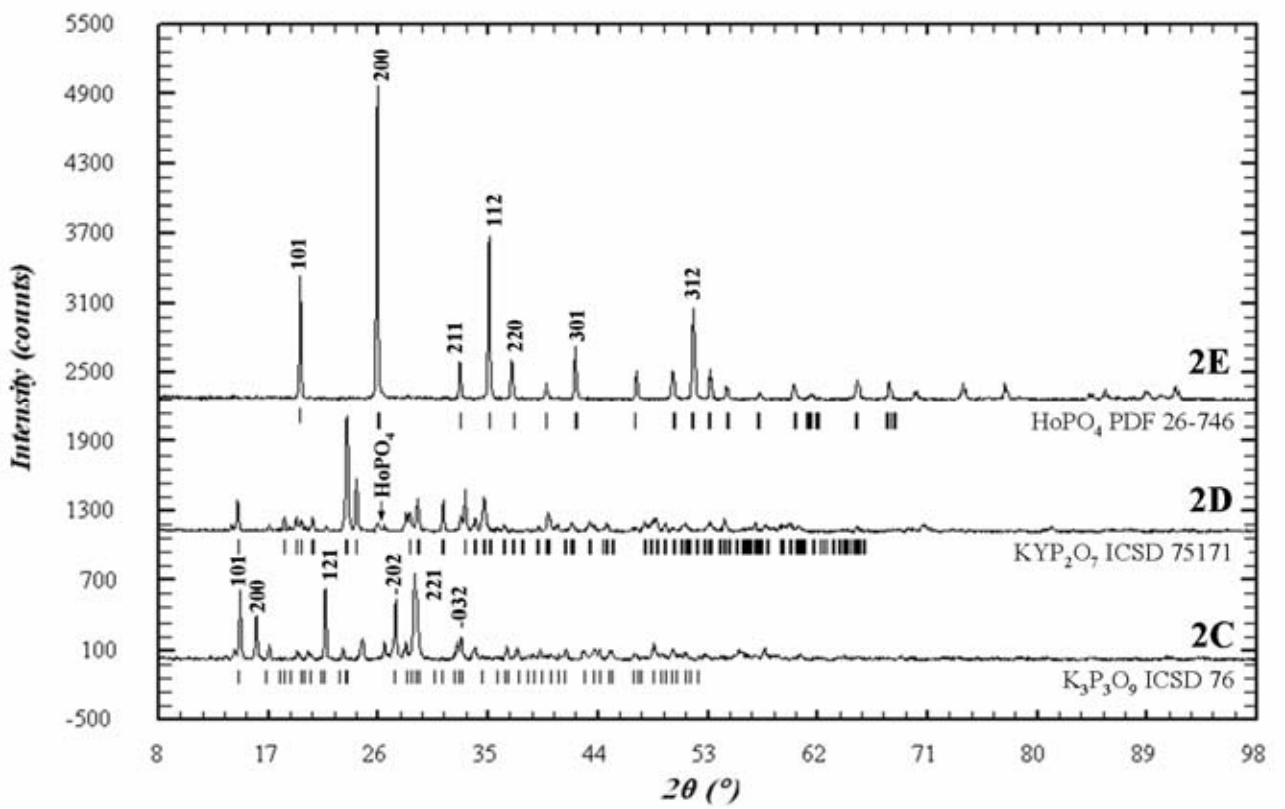


Figura 6-40. Secuencia de difractogramas de rayos X para polvo convencional de las rampas de calentamiento a 650˚C (2C), 750˚C (2D) y 850˚C (2E), en los que se indican las fases presentes a través de barras que corresponden a las reflexiones de Bragg de las fases correspondientes.

En la secuencia de tratamientos térmicos aplicados a la pastilla 1 con estequiometría nominal $KHoP_2O_7$, en el primer calentamiento térmico (difractograma 1A) se observaron solo las reflexiones de

uno de los reactivos, es decir del oxido de holmio y en la segunda rampa de calentamiento (difractograma 1B) las reflexiones del oxido de holmio y las del metafosfato de potasio. A diferencia de la secuencia de tratamientos de la pastilla anterior en ésta a la temperatura de 650˚C, las fases que prevalecen son las del ortofosfato de holmio y el metafosfato de potasio. Por lo que podemos concluir que la presencia de los metafosfatos durante las primeras etapas de la síntesis se debe posiblemente a un producto de descomposición del fosfato acido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$, el que al calentarse da lugar a la formación del ácido metafosfórico HPO_3 el que en presencia de un medio con metales alcalinos se convierte a su sal correspondiente.

En el análisis de las reflexiones de los pirofosfatos $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$ obtenidos en este trabajo e isoestructurales al KYP_2O_7 reportado por Hamady; se observa que las reflexiones 002, 022, 200, 202 presentan un ligero desplazamiento hacia un menor valor de 2θ con respecto al KYP_2O_7, lo que indica un aumento de los parámetros de celda, ver Tabla 6-7. No obstante, no hay una razón por la que se lleve a cabo este aumento en la celda unidad dado que el tamaño del radio iónico del itrio y holmio es muy parecido, por lo que estas variaciones se deben a diversos errores sistemáticos tal como un probable desajuste del cero del goniómetro entre otros. En la siguiente relación de los difractogramas de estos pirofosfatos, Figura 6-41, se indican las fases también presentes en la muestra *i.e*. la sal correspondiente del pirofosfato de con potasio ó litio $K_4P_2O_7$ y $Li_4P_2O_7$, así como el ortofosfato correspondiente al metal trivalente cuya proporción es mucho menor en el $LiHoP_2O_7$.

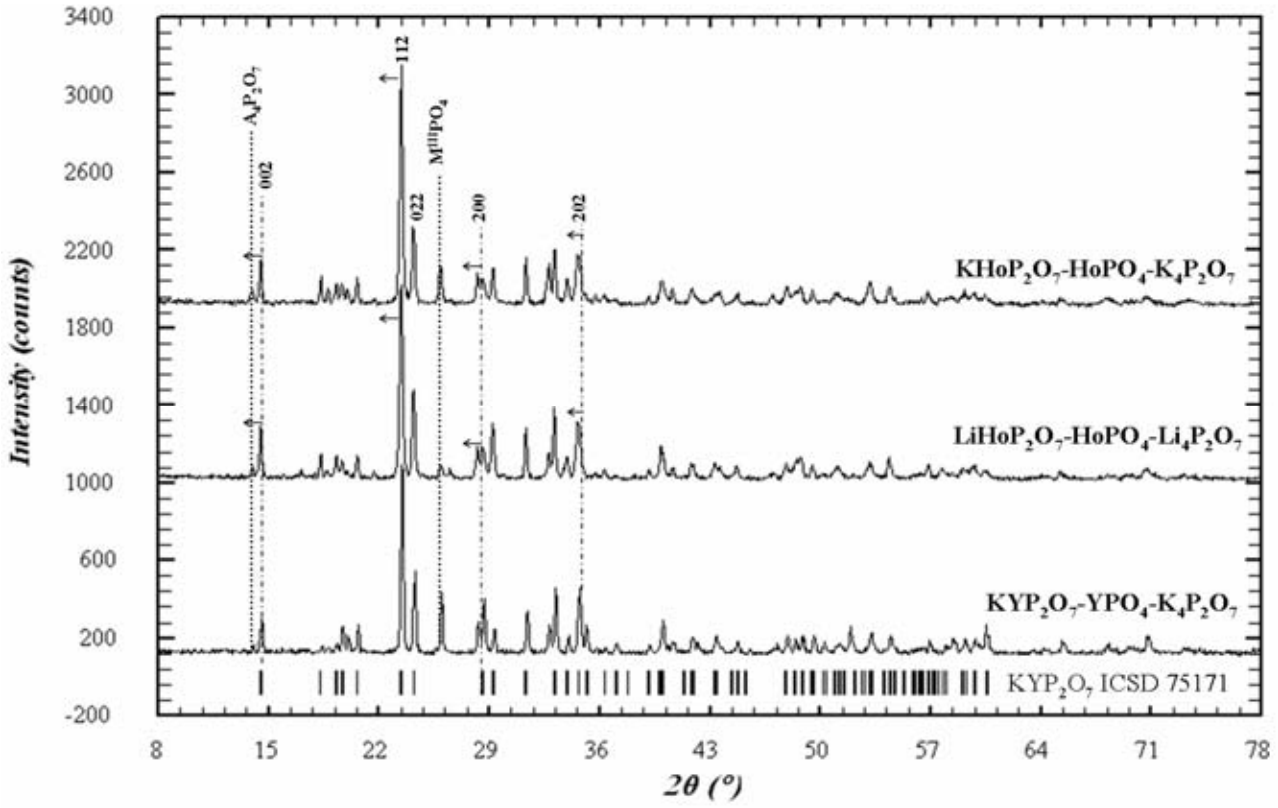


Figura 6-41. Secuencia de difractogramas de rayos X para polvo convencional de los pirofosfatos KYP_2O_7, $LiHoP_2O_7$, $KHoP_2O_7$ en los que se indican las segundas fases presentes $M^{III}PO_4$ y $A_4P_2O_7$ presentes.

Tabla 6-7. Desplazamientos de las reflexiones de KYP_2O_7, $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$ con respecto a KYP_2O_7 (ICSD 75171)

hkl	KY P_2O_7	$LiHoP_2O_7$	$KHoP_2O_7$	*hkl*	KY P_2O_7	$LiHoP_2O_7$	$KHoP_2O_7$
002	14.52°	14.44°	14.44°	200	31.39°	31.28°	31.28°
112	23.43°	23.38°	23.38°	202	34.67°	34.60°	34.60°
022	24.23°	24.13°	24.16°	040	39.11°	39.04°	39.09°

6.2.4 Arreglo Cristalino del KYP_2O_7 y Estructuras Derivadas

El pirofosfato de itrio-potasio cristaliza en el sistema ortorrómbico *Cmcm* (No.63) con parámetros de celda a = 5.716(1) Å, b = 9.216(1) Å, c = 12.244(1) Å, V = 645 $Å^3$ y Z = 4, su estructura cristalina consta de octaedros $[YO_6]^{9-}$ regulares con una distancia Y-O de ~ 2.23 Å, unidos entre ellos a través de sus aristas por los diortogrupos $[P_2O_7]^{4-}$ a lo largo del plano *ab*. Estos diortogrupos se encuentran en una configuración eclipsada en dirección del eje *b*, con un ángulo P-O(3)-O de ~130°. Figura 6-42.

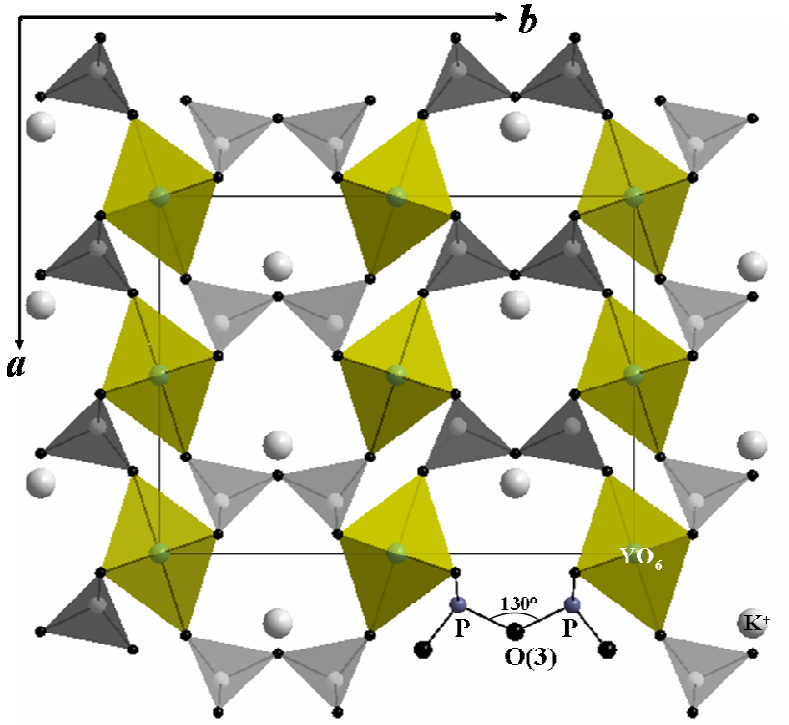


Figura 6-42. Representación esquemática de la estructura cristalina del KYP_2O_7, cuyo arreglo laminar consta de capas de $[YO_6]^{9-}$ interconectadas por los diortogrupos $[P_2O_7]^{4-}$ en configuración eclipsada. En esta arreglo se forman túneles en los que se encuentran los iones K^+.

El análisis del cambio estructural de éste pirofosfato a través de las relaciones grupo-subgrupo, es objeto de estudio debido a que como se observa en la gráfica de los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $P6_3/mcm$ (Figura 6-43), la simetría del KYP_2O_7 corresponde al aristotipo de toda una serie de compuestos con estructura laminar como la tortveitita $Sc_2Si_2O_7$ ($C2/m$, No.12), los compuestos thortveititoides $FeDyGe_2O_7$ ($P2_1/m$, No.11), $YInGe_2O_7$ ($C2/c$, No.15) y

$Yb_2Si_2O_7$ (C2, No.5); y los pirosilicatos $Na_2Zn_2Si_2O_7$ (*Ama*2, No.40) y $BaZn_2Si_2O_7$ ($Cmc2_1$, No.36) con estructuras abiertas.

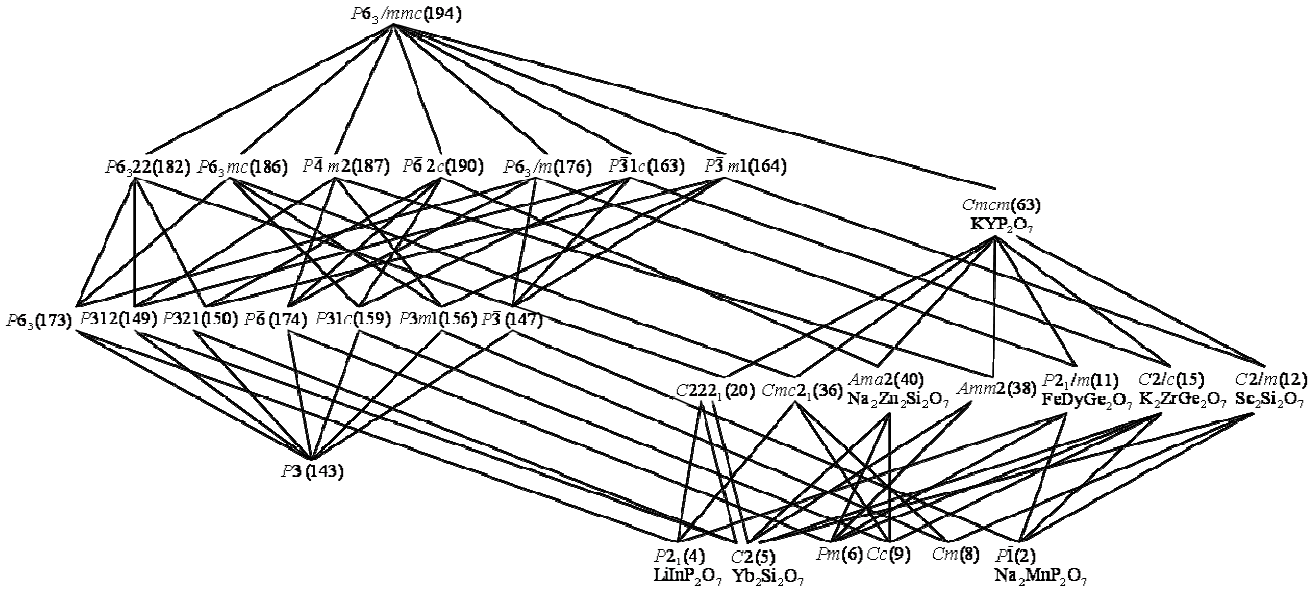
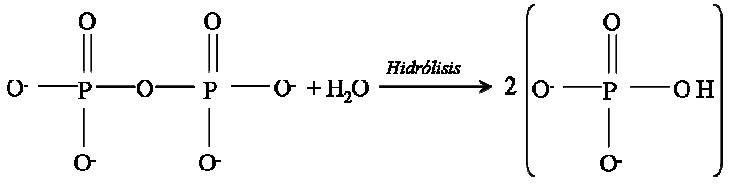


Figura 6-43. Gráfica de los subgrupos máximos tipo *translationengleiche* del grupo espacial $P6_3/mcm$ dentro del que se encuentra el grupo espacial del pirofosfato KYP_2O_7 que corresponde al aristotipo de las estructuras laminares tipo thorveitita y thortveititoide, entre otras.

Todas estas estructuras son de gran interés debido a sus propiedades eléctricas con potenciales aplicaciones como intercambiadores iónicos útiles en la remediación de suelos con desechos nucleares[66]; propiedades magnéticas[67]; y propiedades ópticas aplicables en la física de cristales láser[68], tal como las que presentan los ortocompuestos correspondientes, los que pueden generarse a partir de la hidrólisis de los pirofosfatos:



Ejemplo de ello es el ortofosfato de aluminio $AlPO_4$ ($Fd\bar{3}m$, No.227) cuya simetría representa la estructura patrón de la que se derivan los ortocompuestos con estructuras cristalinas tipo schelita como

[66] Clearfield, A. (1995) Inorganic ion exchangers: a technology ripe for development. *Ind.Eng.Chem.Res*. **34**, 2865-2872.

[67] Cascales, C., Fernández-Díaz, M.T., Monge, M.A., Bucio, L. (2002) Crystal structure and low-temperature magnetic ordering in rare earth iron germinates $RFeGe_2O_7$ R = Y, Pr, Dy, Tm, and Yb. *Chem. Mater*. **14**, 1995-2003.

[68] Kaminskii, A.A. (1996) Crystalline lasers: physical processes and operating schemes. CRC press. Boca Raton FL.

el $ZrGeO_4$ ($I4_1/a$, No.88) con propiedades luminiscentes[69]; tipo wadsleyita Mg_2SiO_4 y tipo circón $ScZrSiO_4$, como el ortofosfato de itrio YPO_4, cuyo arreglo cristalino corresponde a la simetría del subgrupo $\mathcal{H}_1 = I4_1/amd$ (No.141).

6.3 Tectocompuestos

Hipótesis: " la transformación de fase del α-GeO_2 a r-GeO_2 dopada con vanadio es inducida por la presencia de este ión metálico"

6.3.1 Relación Estructural en la Transformación de Fase del **α-**GeO_2**→r-**GeO_2 Dopado con Vanadio

El estudio de las transiciones de fase del óxido de germanio, GeO_2, se ha considerado en este trabajo, dado que éste adopta estructuras cristalinas similares a algunos silicatos y puede usarse como un material análogo en el estudio de las transiciones de fase de la sílice, SiO_2; un importante componente del manto terrestre.

El diagrama de fases de la sílice es muy complicado y presenta muchas fases cristalinas; éste podría explicarse por su tendencia a la amorfización y a la gran diversidad de grados de condensación de sus unidades estructurales, $[SiO_4]^{4-}$, lo que aunado a la presencia de fases metaestables y grandes barreras cinéticas, hace que tanto la parte experimental como la teórica afrontan grandes dificultades sobre el planteamiento de los mecanismos de reacción *v.gr.* modelos de dinámica molecular[70], que aún son poco precisos[71,72]. Es por ello que en este apartado presentamos una aproximación cristalográfica a través de relaciones estructurales, de las transformaciones de fase dependientes de la presión en esta familia de compuestos. Ya que el conocimiento y naturaleza de los mecanismos de estas transiciones, fases post-estishovita del tipo: $CaCl_2$ y α-PbO_2, son cruciales para entender las propiedades físicas y sismológicas del manto terrestre. En particular trataremos las transformaciones de fase desde bajo cuarzo, α-cuarzo, hasta estishovita, r-GeO_2, fase presente en el óxido de germanio dopado con vanadio el que se sintetizó en este trabajo. Cabe señalar que la importancia de dopar esta estructura estriba en las propiedades ópticas del óxido de germanio *v.gr.* su fluorescencia[73], así como en ciertas propiedades catalíticas y electroquímicas del vanadio en estructuras cristalinas dopadas con este ión, a saber:

---

[69] Hirano, M.&Morikawa, H. (2003) Hydrothermal synthesis and phase stability of new zircon and scheelite $ZrGeO_4$. *Chem.Matter*. **15**, 2561-2566.

[70] Tsuneyuki, S., Tsukada, M. & Aoki, H. (1988) Firs-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett*. **61**, 869-872.

[71] Tsuneyuki, S., Matsui, Y., Aoki, H. & Tsukada, M. (1989) New pressure-induced structural transformations in silica obtained by computer simulation. *Nature.* **339,** 209–211.

[72] Dean, D.W.,Wentzcovitch, R. M., Keskar, N., Chelikowsky, J. R. (2000) Pressure-induced amorphization in crystalline silica: soft phonon modes and shear instabilities in coesite. *Phys. Rev.* B**61,** 3303–3309.

[73]Sarver, J.F. & Hummel, F.A. (1961) The preparation of fluorescent germania. *J. Electrochem. Soc*. **108**, 195-196.

(i) el $V_{0.04}Ti_{0.96}O_2$ ($P4_2/mnm$, No.136) con 8% de V^{4+} en la estructura cristalina[74], durante el proceso de oxidación catalítica del 1-buteno a anhídrido maleico*,
(ii) en la transformación de fase del TiO_2 tipo anatasa a tipo rutilo, y
(iii) en su aplicación como cátodo en baterías recargables de litio, al cambiar la coordinación del ión vanadio por la reducción en su estado de oxidación. Pasando de un enlace vanadil V=O con V^{4+} ó V^{5+} a un enlace V-O con un estado de oxidación menor[75], lo que permite la remoción de iones de pequeño tamaño alojados en la estructura cristalina *v.gr*. Li_2VOSiO_4 que cristaliza en el sistema tetragonal ($P4$, No.75) obtenido por Prakash *et al*.[76].

Para tal efecto, se optó por dopar al r-GeO_2 con el ión vanadio, a fin de obtener un compuesto isotípico de la estishovita con posibles propiedades catalíticas. Este apartado se divide en dos secciones, la primera de ellas trata de la transformación de fase y dopado del óxido de germanio tipo rutilo y la segunda de éstas del análisis estructural y cristalográfico de la transición de fase α-GeO_2 a r-GeO_2 a través de las relaciones grupo-subgrupo.

6.3.1 Transformación de Fase y Dopado con V de **α-**GeO_2: Serie $Ge_{1-x}V_xO_2$

La caracterización estructural de las muestras se realizó por medio de la difracción de rayos X para polvos en un difractometro Bruker D8 Advance, a temperatura ambiente. Se empleó un ánodo de CuKα y un monocromador de grafito con una corriente de 40 kV y 30 mA en el filamento. Los datos del difractograma se midieron con un tiempo de conteo de 0.6 s cada 0.05°, en un intervalo de 2θ de 3 a 110°, para las corridas con menos de 5000 cuentas. Para las corridas con más de 7000 cuentas, corridas largas, el tiempo de conteo fue de 10 s cada 0.02° en un intervalo de 2θ de 5 a 110°.

Para la caracterización química y morfológica de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5600-LV equipado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X, EDS Noran advantage instrument, model 1.1.2; con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras para el análisis por EDS solo se montaron sobre un porta muestras de aluminio o cubre sin un tratamiento posterior. Para la obtención de imágenes de alta calidad por SEM éstas se cubrieron con una capa conductiva fina de oro. En las muestras con estequiometría nominal $Ge_{0.7}V_{0.3}O_2$ y $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ sintetizadas a 650°C durante 24 horas, Grupo A; se observó que al concluir la reacción éstas quedaban pegadas junto con una fase vítrea tanto al crisol de alúmina como de platino. Siendo la fase amorfa soluble en agua caliente, se pudo recuperar la fase cristalina únicamente al emplear el crisol de platino, ya que la alúmina reacciona con el pentóxido de vanadio presente en la muestra. Una vez separaras las fases se observó que las muestras presentaban un color café oscuro, el cual es característico del pentóxido de vanadio utilizado como reactivo.

---

[74] Bond, G.C, Sárkány, A.J., Parfitt, G.D. (1979) The vanadium pentoxide-titanium dioxide system. *J.Catal*. **57**, 476-493.

* El anhídrido maleico se emplea en la producción de resinas de poliéster.

[75] Livage, J. (1991) Vanadium pentoxide gels. *Chem. Mater*. **3**, 578-593.

[76] Prakash, A.s., Rozier, P., Dupont, L., Vezin, H., Sauvage, F., Tarascon, J.M. (2006) Electrochemical reactivity of Li_2VOSiO_4 toward Li. *Chem. Mater*. **18**, 407-412.

A partir del análisis de estas muestras aplicando la técnica de difracción de rayos X para, Figura 6-44, se observó que tanto la muestra con x = 0.7 como la muestra con x = 0.5, presentaban un pequeño porcentaje de la fase del GeO_2 tipo rutilo, aunada a la presencia de los reactivos en las proporciones correspondientes a la cantidad de cada uno de estos agregada. Evidencia de ello es la presencia de las reflexiones correspondientes a los planos 200 y 001 del pentóxido de vanadio; 100, 101, entre otras del óxido del α-GeO_2, así como la presencia de un pequeño pico en $2\theta \approx 28°$ que corresponde al plano 110 de la fase tetragonal del óxido de germanio. Respecto la fase amorfa se encontró que el microanálisis por EDS, presenta un gran cantidad de vanadio *i.e.* V = 69.35%Wt y Ge = 22.07 %Wt, por lo que se optó emplear una mayor cantidad de vanadio en las siguientes estequiometrías, muestras Grupo B, y de esta forma compensar la perdida de vanadio por la formación de la fase amorfa en el balance de masas.

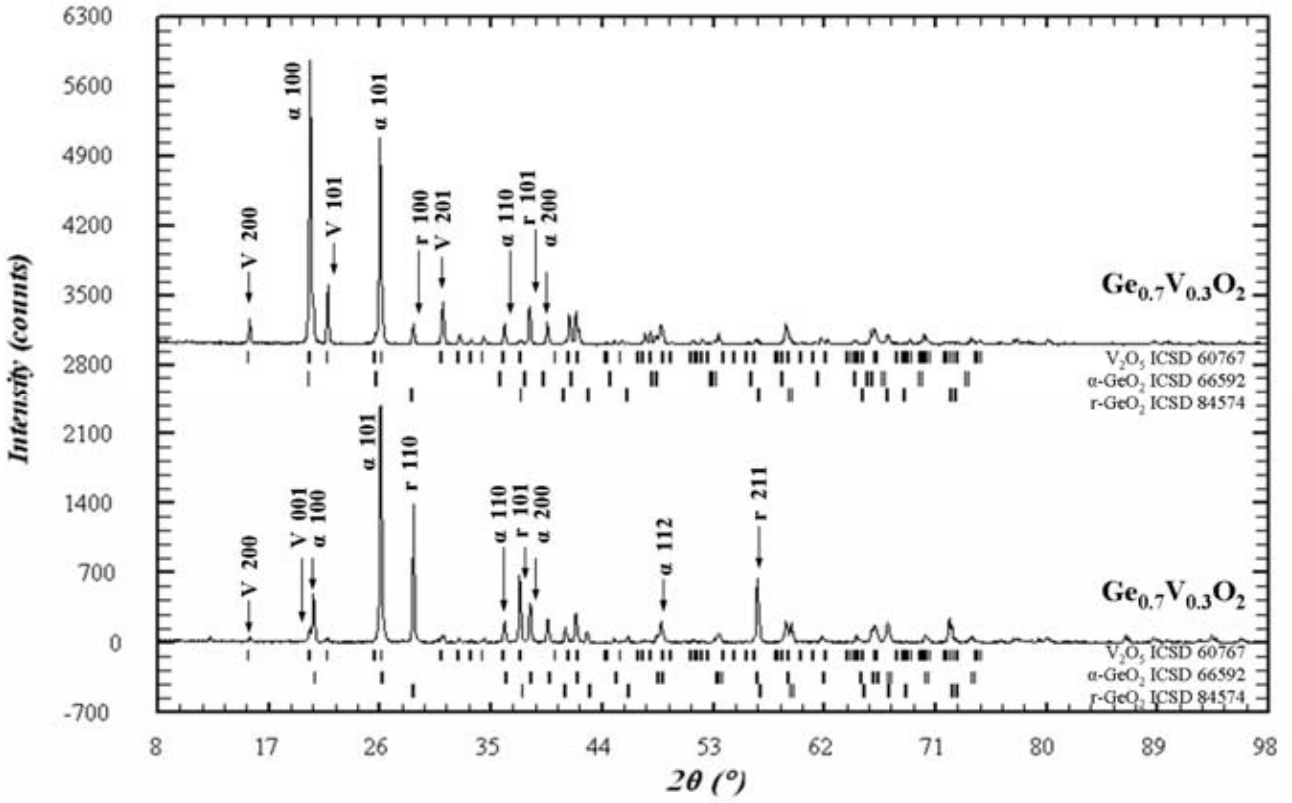


Figura 6-44. Difractogramas de los compuestos con formula nominal $Ge_{0.7}V_{0.3}O_2$ y $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratados térmicamente a 650°C, comparados con los espectros de DRX del r-GeO_2, V_2O_5 y α-GeO_2.

La síntesis de las muestras pertenecientes al grupo B: $Ge_{0.3}V_{0.7}O_2$ y $Ge_{0.1}V_{0.9}O_2$, se hizo por el método de síntesis señalado las muestras anteriores. Nuevamente se aprecia en el crisol al finalizar el tratamiento térmico una fase vítrea, la que puede atribuirse a una perdida de cristalinidad por efecto del cambio de coordinación del germanio de IV en la fase trigonal-rombohedral a VI en la fase tetragonal, como lo plantea Marinov[77] para la fase metaestable del diagrama de composición *vs* temperatura para GeO_2-V_2O_5.

[77] Marinov, M.R., Krivoshieva, M., Stavrakieva, D.V. (1975) Phase equilibrium in the GeO_2-V_2O_5 system. *Comp.Rend. Acad. Bulg. Sci.* **28**, 47-50.

Una vez más, la caracterización de las muestras ya lavadas, se hizo por la técnica de difracción de rayos X para polvos, en cuyos difractogramas se observó que para la muestra con x = 0.7 prevalecen los picos correspondientes al pentóxido de vanadio sobre algunos propios del óxido de germanio tipo alfa cuarzo. Al aumentar la concentración de vanadio, x = 0.9, se observó que prevalece sólo la fase del V_2O_5, ver Figura 6-45. Por lo que a está temperatura y composición no se lleva a cabo la transformación de fase buscada.

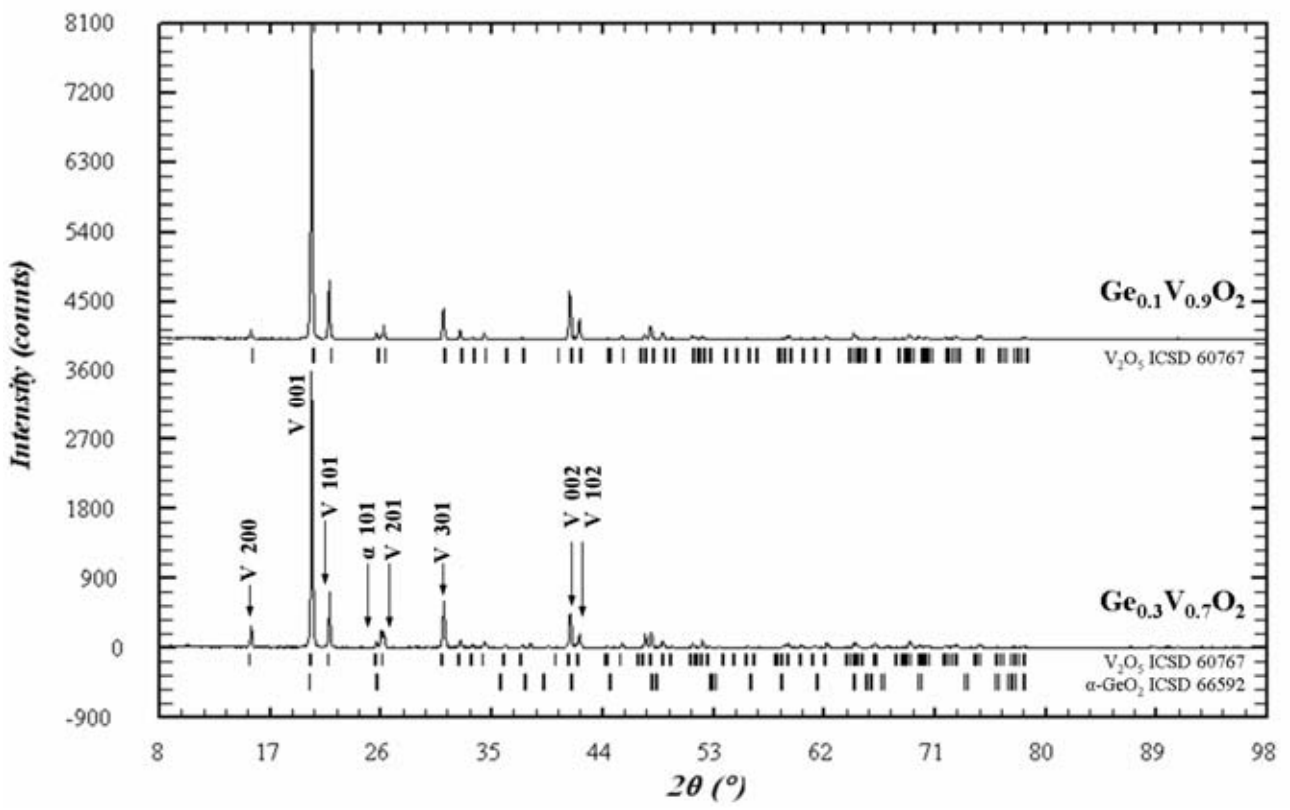


Figura 6-45. Difractogramas de los compuestos con formula nominal $Ge_{0.3}V_{0.7}O_2$ y $Ge_{0.1}V_{0.9}O_2$ sometidos a cocción durante 3 días a 630°C.

De los resultados de la síntesis de los compuestos del grupo A y B se concluye que los factores que determinan la transformación de la fase del α-GeO_2 son la cantidad de vanadio usado y la temperatura de tratamiento.

Con base en lo anterior, se plantearon las condiciones de síntesis señaladas en la Tabla 5-1 de la sección 5.3.1.1, para el grupo de muestras C. En estas muestras el método de preparación fue el mismo que se uso anteriormente; al finalizar el tiempo de calentamiento establecido se observó en el crisol de platino una fase vítrea para todas las estequiometrías utilizadas, por lo que se procedió a lavarlas con agua destilada antes de realizar su caracterización por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. En los difractogramas de $Ge_{0.992}V_{0.008}O_2$ y $Ge_{0.9}V_{0.1}O_2$ se observa que la transformación de fase de α-GeO_2 a r-GeO_2 se ha llevado a cabo parcialmente y posiblemente se ha efectuado la sustitución del ión vanadio por el ión germanio, dado que estas muestras presentan un color café parecido al pentóxido de vanadio utilizado como reactivo, Figura 6-46.

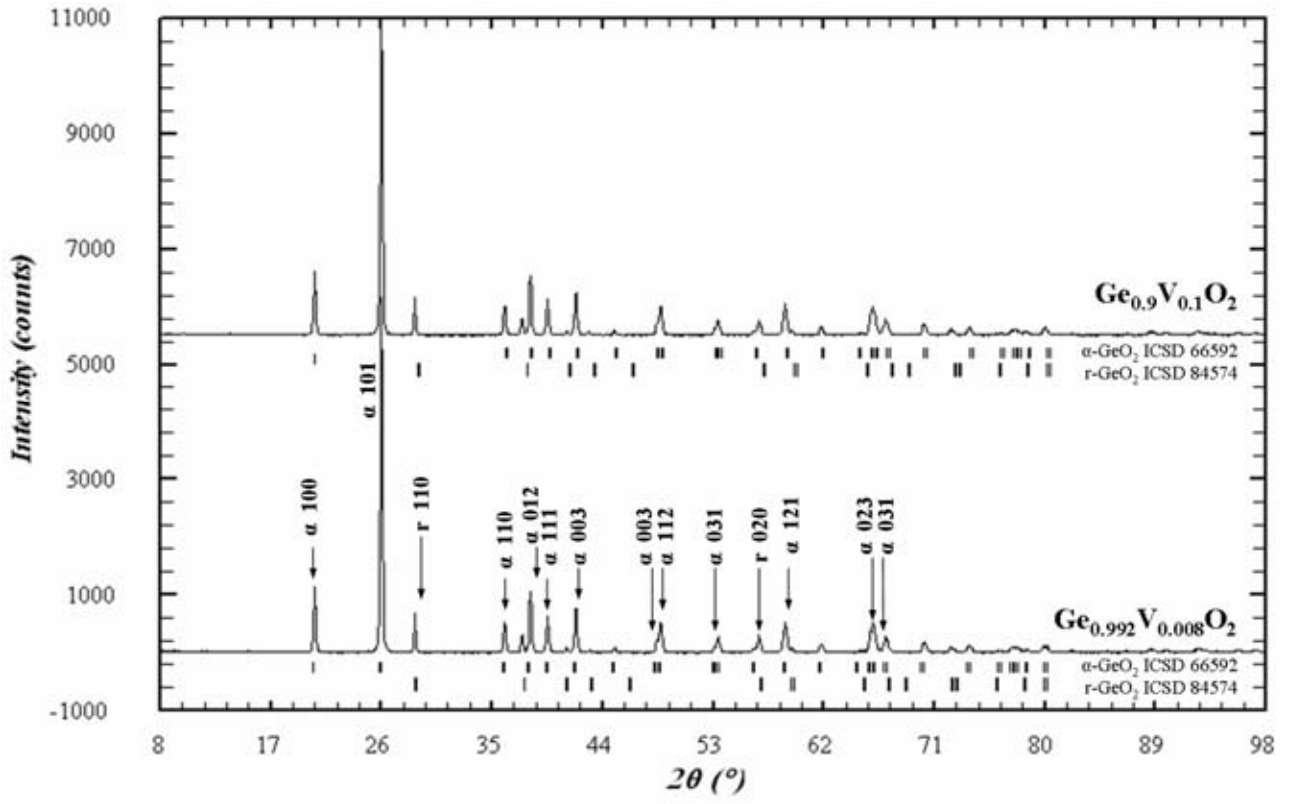


Figura 6-46. Difractogramas de los compuestos con formula nominal $Ge_{0.092}V_{0.008}O_2$ y $Ge_{0.9}V_{0.1}O_2$ tratados térmicamente a 850°C.

Lo mencionado anteriormente se sustenta en el microanálisis por EDS, realizado a cada una de estas muestras después de haber sido lavadas varias veces con agua destilada: $Ge_{0.092}V_{0.008}O_2$ con V 0.30 %Wt y $Ge_{0.9}V_{0.1}O_2$ con V 4.95 %Wt. Por consiguiente, auque los patrones de difracción de rayos X son parecidos tanto el microanálisis por EDS como las micrografías obtenidas por la microscopia electrónica de barrido, MEB, muestran algunas diferencias en la composición como en la morfología de los cristales. Así, a una mayor cantidad de vanadio empleada en la composición nominal se favorece la formación de microcristales mejor definidos morfológicamente, ya que al fungir el pentóxido de vanadio como fundente y bajar los puntos de fusión hace que el proceso de cristalización se acelere, promoviendo el rápido crecimiento de los planos cristalinos. Ver Figura 6-47.

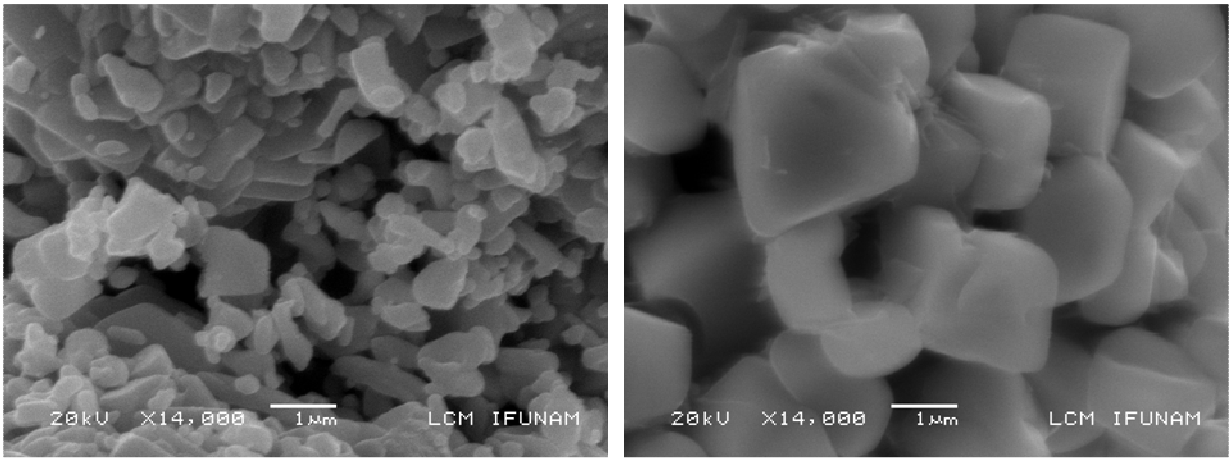


Figura 6-47. Micrografías a 14000X de los polvos $Ge_{0.092}V_{0.008}O_2$ (izquierda) y $Ge_{0.9}V_{0.1}O_2$ (derecha) tratados térmicamente a 850°C.

Para las composiciones nominales correspondientes a x = 0.2 y x = 0.3, la transformación de fase de α-GeO_2 a r-GeO_2 es casi total, a excepción de algunos pequeños picos correspondientes al pentóxido de vanadio.

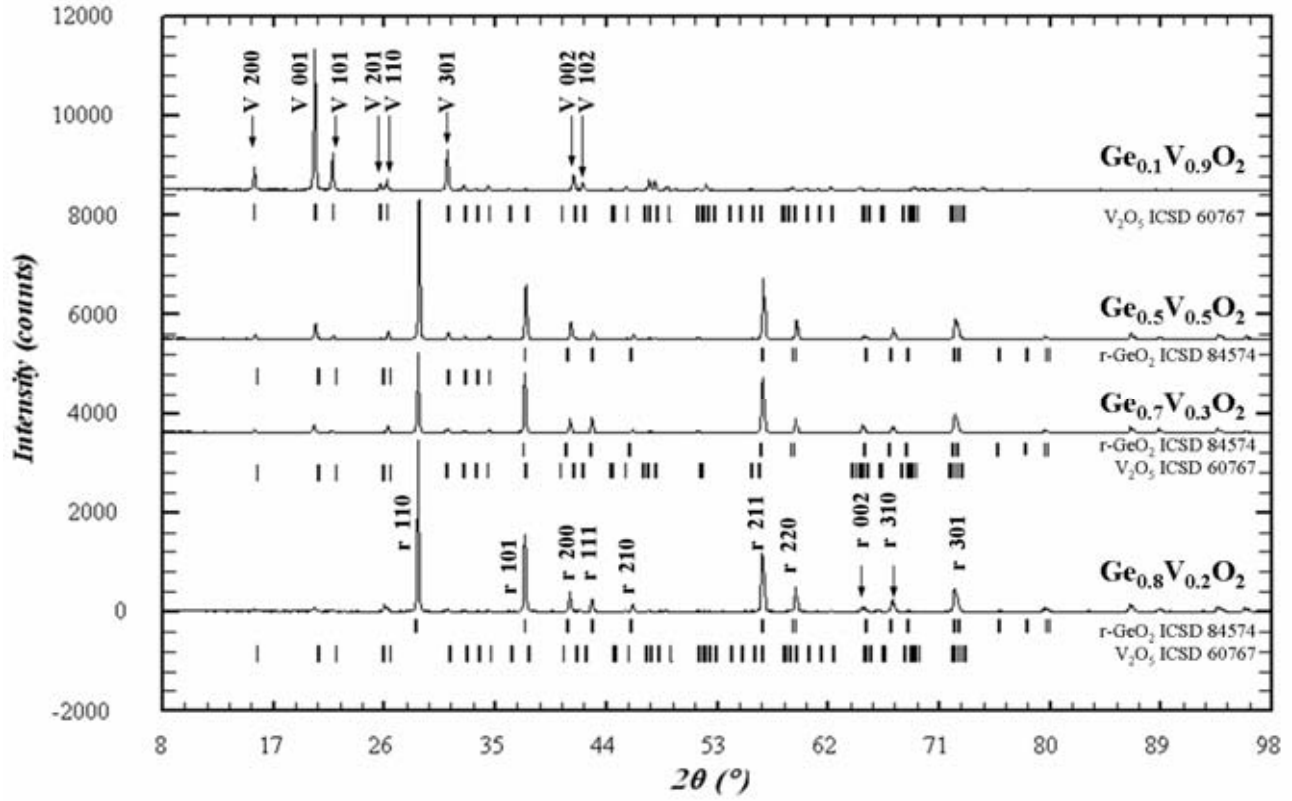


Figura 6-48. Difractogramas de los compuestos con formula nominal $Ge_{1-x}V_xO_2$ con x = 0.2, 0.3, 0.5 y 0.9 tratados a 850°C.

Aunque se ha variado en tan solo un milimol la cantidad de vanadio empleado en la composición nominal de la muestra $Ge_{0.8}V_{0.2}O_2$ con respecto a $Ge_{0.9}V_{0.1}O_2$, el aspecto de la muestra a nivel micrométrico es muy diferente. Lo que se atribuye a una mayor cantidad de vanadio en la muestra, el cual actúa como fundente, Ver Figura 6-49.

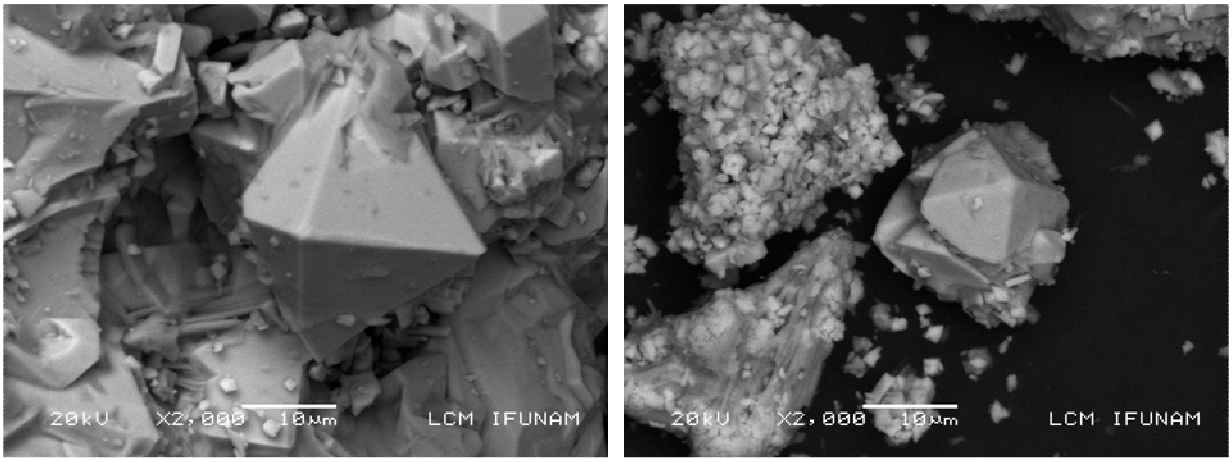


Figura 6-49. Micrografías de $Ge_{0.8}V_{0.2}O_2$ y $Ge_{0.7}V_{0.3}O_2$ tratados térmicamente a 850°C.

De ahí que, en la muestra con estequiometría nominal $Ge_{0.7}V_{0.3}O_2$ el grado de cristalinidad sea mayor que en la muestra de $Ge_{0.8}V_{0.2}O_2$. Sin embargo, por mucho que se sustituya la cantidad de vanadio por germanio en la estequiometría nominal éste llega a un límite de solubilidad, tal como se observa en los difractogramas para las estequiometrías x = 0.5 y x = 0.9.

En los anteriores patrones de difracción correspondientes a las muestras $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ y $Ge_{0.1}V_{0.9}O_2$ tratadas térmicamente a 850°C, se observa que con una relación vanadio-germanio 1:1 y 1:9 no se lleva a cabo totalmente la transformación de fase del α-GeO_2 prevaleciendo aún parte del pentóxido de vanadio sin reaccionar.

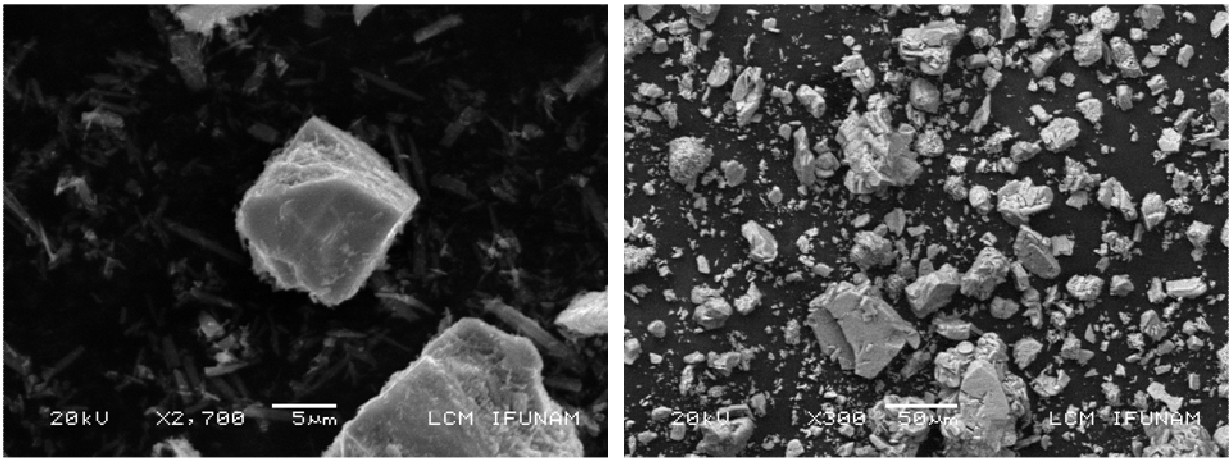


Figura 6-50. (Izquierda) Micrografía a 2700X magnificaciones de $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ y (derecha) micrografía a 300X magnificaciones de $Ge_{0.1}V_{0.9}O_2$.

Del análisis cualitativo de los difractogramas obtenidos para las muestras de $Ge_{1-x}V_xO_2$ con 0< x <1, se concluyo que:

- para una variación muy pequeña de vanadio en la muestra de 9.2% mmol *cf.* x = 0.008 y x = 0.1 a 850°C, la transformación de fase se llevó a cabo parcialmente. Ya que aunada a ésta se encuentran aún presentes los reactivos. Por lo tanto, no obstante el diagrama de fases de GeO_2-V_2O_5 señala que bajo estas condiciones se obtiene óxido de germanio tetragonal, esta no se obtiene totalmente.
- la transformación de fase de α-GeO_2 a r-GeO_2 empleando la relación estequiométrica $Ge_{1-x}V_xO_2$ con x de 0.2 a 0.5, se llevo a cabo casi en su totalidad, dado que la fase que prevalece es la de r-GeO_2.
- el pentóxido de vanadio indujo parcialmente la transformación de fase del óxido de germanio trigonal-romboedral al óxido de germanio tetragonal, cuando la proporción de éste es menor al 50% con respecto a la del germanio en el calculo estequiométrico nominal.
- la estabilidad del tetraedro de germanio depende de la presencia del vanadio en el sistema, ya que como lo señala Byrappa[78] la presencia de cationes metálicos con una alta electronegatividad tiende a disminuir la coordinación de los átomos de oxígeno en el tetraedro de germanio promoviendo el cambio de coordinación de éste.
- el hábito cristalino está mejor definido a una mayor cantidad de pentóxido de vanadio adicionado a las muestras, suponemos que esto se debe a su función de fundente.

Por lo tanto se opto por adicionar a la reacción un catalizador, en este caso los óxidos correspondientes a los metales alcalinos litio, sodio y potasio.

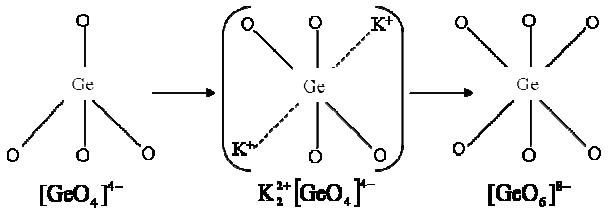
6.3.1.1 Caracterización de la Serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ con A_2O como catalizador, donde A=Li^+, Na^+ o K^+

Una vez finalizado el tiempo de reacción de las mezclas mencionadas anteriormente, se observó en el crisol de platino una fase amorfa en la que está inmersa una fase cristalina. En esta fase amorfa, de acuerdo a Hussin *et al.*[79] y a los análisis por espectrometría de energía dispersa realizados, se llevó a cabo el cambio de coordinación del ión germanio de IV a VI de la misma forma que en la fase cristalina, la razón de este cambio de coordinación como lo señala Hussin, es la presencia del ión alcalino, esta aseveración aparentemente solo cristalográfica ha sido confirmada por estudios espectroscópicos, *vide* Yiannopoulos[80] (ver las referencias citadas ahí) que considera que cada octaedro esta asociado a dos cationes monovalentes para neutralizar la carga $K_2^{2+}[GeO_6]^{2-}$, eventualmente, la formación de éstos debe alcanzar un límite de saturación y los oxígenos de no enlace deben comenzar a formarse, acompañados por el cambio del germanio al estado tetraédrico, con un posible estado metaestable que implica la coordinación con iones potasio, $K_2^{2+}[GeO_6]^{2-}$:

[78] Byrappa, K. & Pushcharovsky, Y. (1992) Crystal chemistry and its significance on the growth of technological materials: part I; silicates, phosphates and their analogues. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **24**, 269-359.

[79] Hussin, R., Holland, D., Dupree, R. (1998) Does six-coordinate germanium exist in NaO-GeO_2 glasses? Oxygen-17 nuclear magnetic resonance measurements. *J. Non-Cryst. Solids*. **232-234**,440-445.

[80] Yiannopoulos, Y.D., Varsamis, C.P.E., Kamitsos, E.I. (2001) Density of alkali germanate glasses related to structure. *J. Non-Cryst. Solids*. **293-295**,244-249.



Por lo tanto, el cambio de coordinación del germanio es función de una probable ruptura del enlace Ge-O análogo al flujo viscoso en el óxido de germanio líquido, cuya energía de enlace es de 96 a 113 Kcal/mol. Si bien, la presencia de la fase amorfa se puede adjudicar a la coordinación del germanio con los iones alcalinos, es pertinente considerar que el pentóxido de vanadio forma una fase líquida con el carbonato u óxido del metal alcalino a una determinada temperatura y estequiometría *cf.* diagramas de fase del Anexo 6 - I.

Los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras por rayos X para polvos, revelaron que aquellas muestras con estequiometría nominal $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratadas térmicamente a 800 y 850°C con Li_2O como catalizador son aparentemente iguales, Figura 6-51. Es decir se conforma básicamente de la fase tipo rutilo del óxido de germanio.

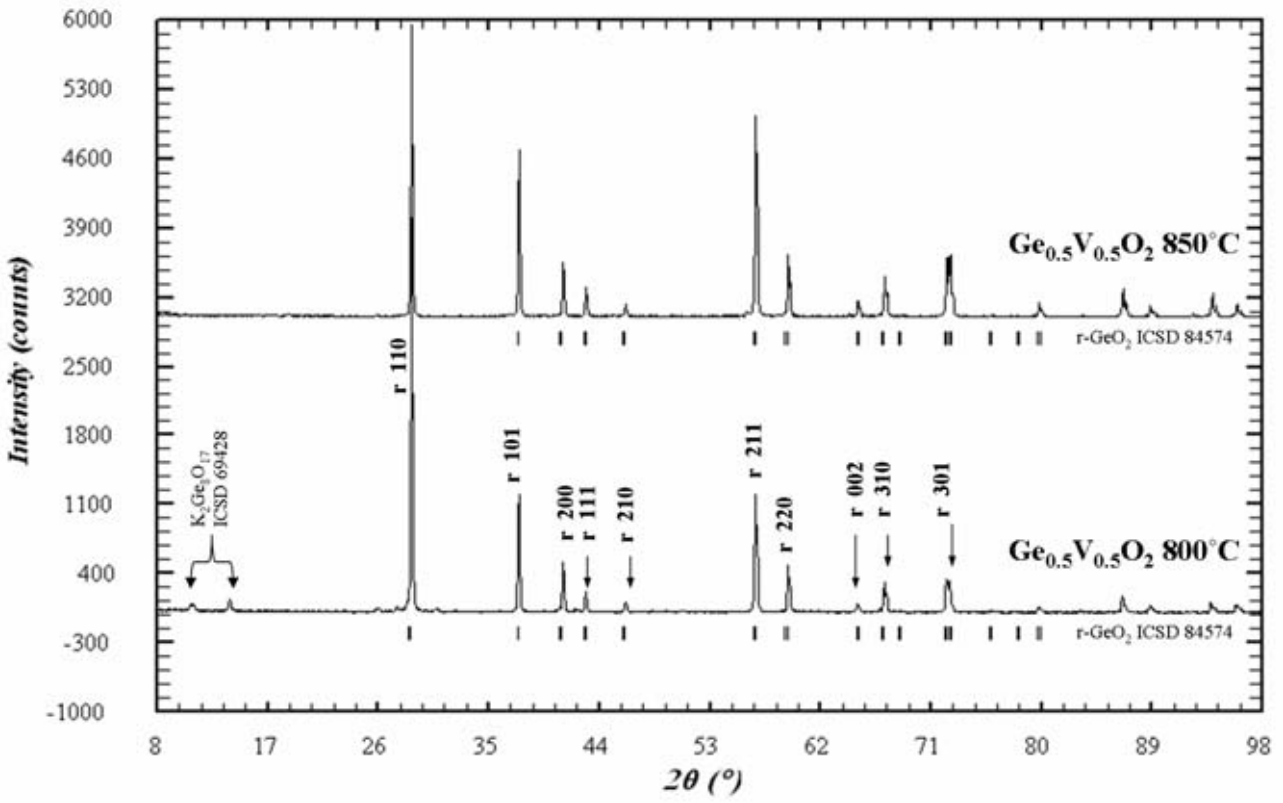


Figura 6-51. Difractogramas de los compuestos con formula nominal $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$. La muestra $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratada térmicamente a 800°C, presenta impurezas correspondientes a $K_2Ge_8O_{17}$ (ICSD 69428), se señala con asteriscos las reflexiones correspondientes a ésta fase.

Sin embargo, en un análisis más detallado de las reflexiones se observó que a una menor cantidad de catalizador y menor temperatura se presenta una transformación de fase parcial, *i.e*. $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ a 800°C con 2 mmol. Evidencia de la presencia de una menor cantidad de fase amorfa presente al elevar la temperatura lo muestran las micrografías tomadas a través de la microscopia electrónica de barrido, MEB, y el microanálisis por EDS, realizado a la muestra $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratada térmicamente a 850°C, antes y después de sucesivas lavadas con agua destilada, Figura 6-52.

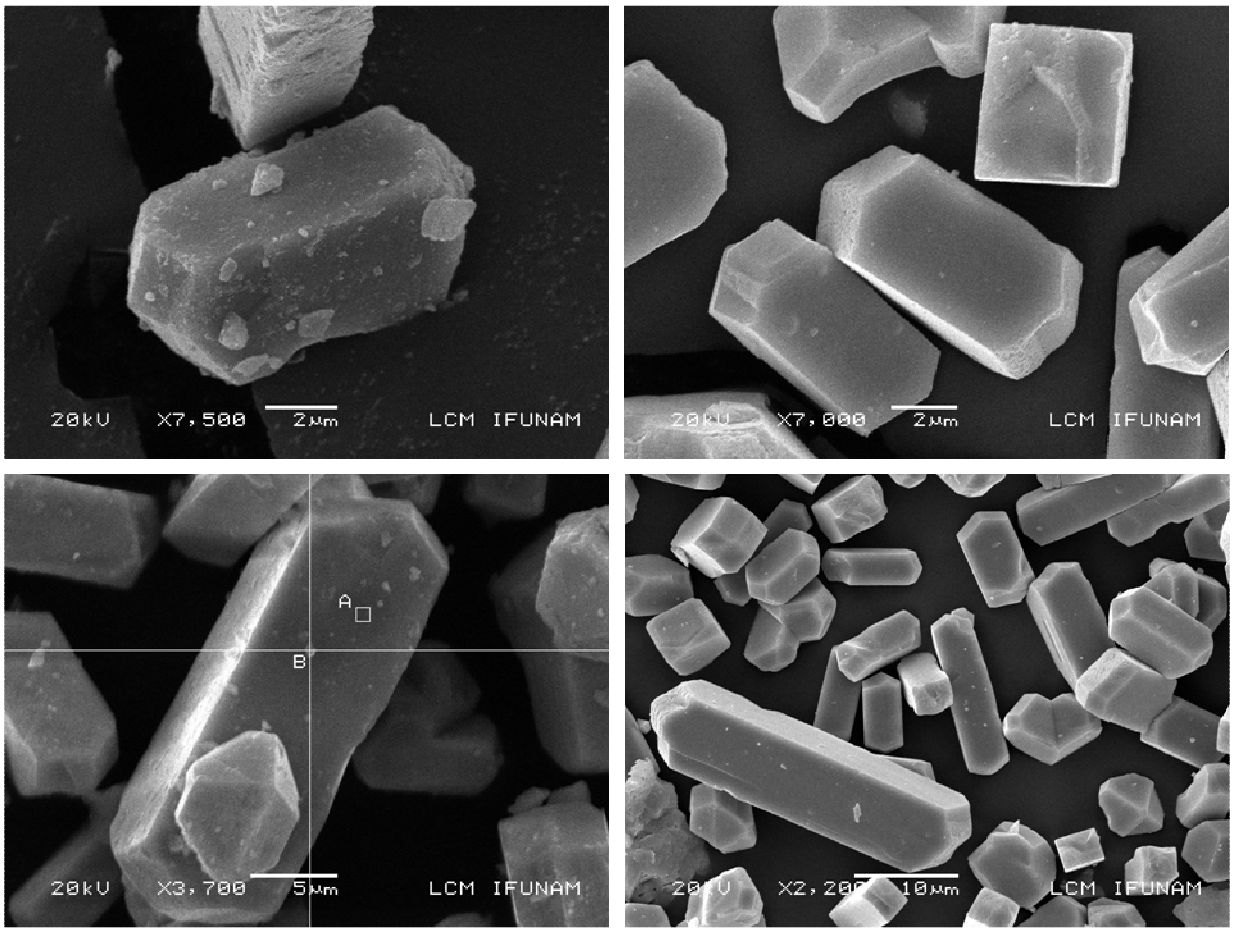


Figura 6-52. Micrografías correspondientes a la muestra $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratada térmicamente a 850°C con 3 mmol de Li_2O como catalizador, antes (izquierda) y después (derecha) de sucesivas lavadas con agua destilada a diferentes magnificaciones.

El microanálisis de la muestra antes de realizarle sucesivas lavadas con agua destilada presenta en la zona señalada como A, ver micrografía en el extremo inferior izquierdo de la Figura 6-52, un 88.70 %Wt de Ge y 0.69 %Wt de V cuyos porcentajes en peso son muy parecidos a la muestra ya lavada con un 93.21 %Wt de Ge y 0.88 %Wt de V, micrografía extremo inferior derecho de la Figura 6-52.

Para las muestras con una cantidad mayor de GeO_2 *v.gr*. $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ y $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ sometidas a una temperatura de 850°C durante 3 días, se presentó una transformación a la fase tipo rutilo completa, sin la presencia de impurezas tal como se observa los siguientes patrones de difracción, Figura 6-53.

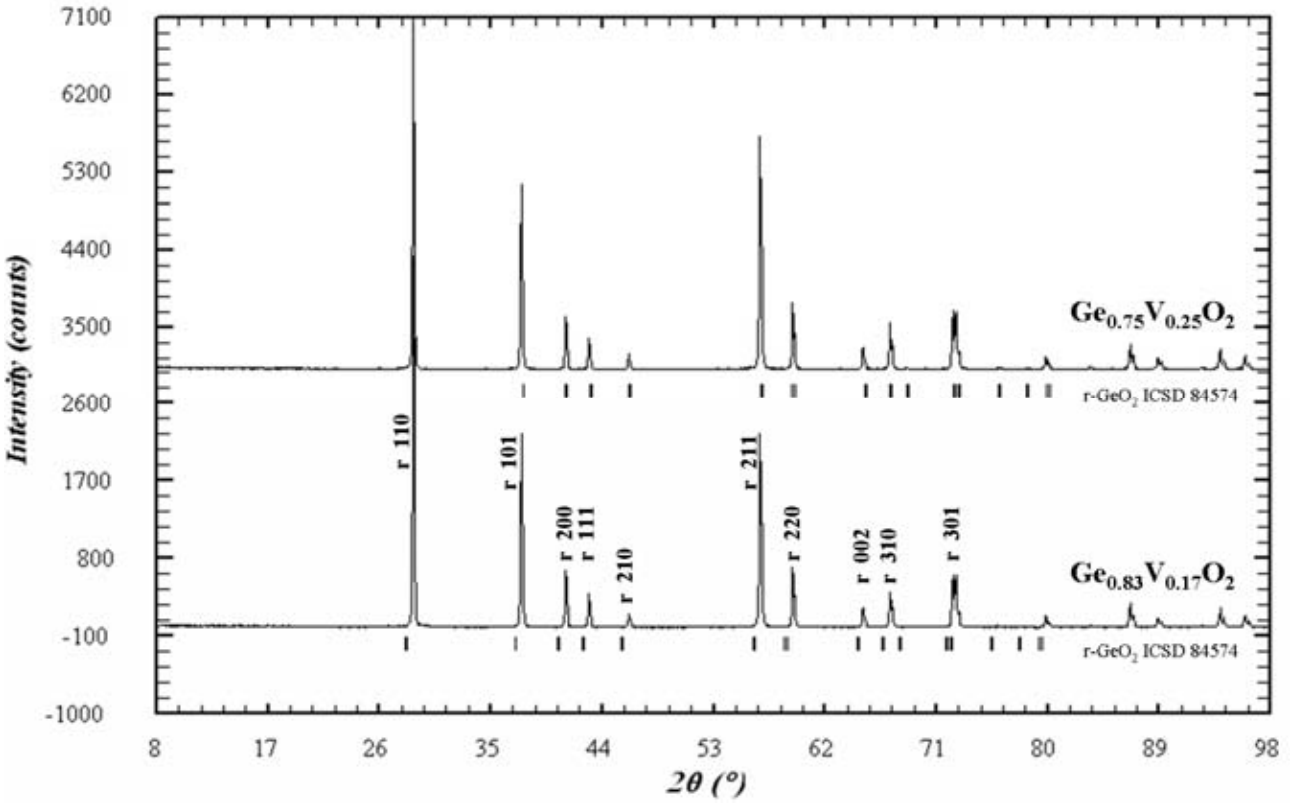


Figura 6-53. Patrones de difracción de rayos X de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ y $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$.

Como podemos ver en los patrones de difracción de rayos X, para las muestras con $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ y $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$, no se observan picos correspondientes a otras fases presentes que la del r-GeO_2. Lo que concuerda con los microanálisis realizados para $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$, Figura 6-54, en el que se obtuvo un 94.75 %Wt de Ge y 2.02 %Wt de V antes de lavarla y 90.80 %Wt de V y 1.08 %Wt de V después de sucesivas lavadas.

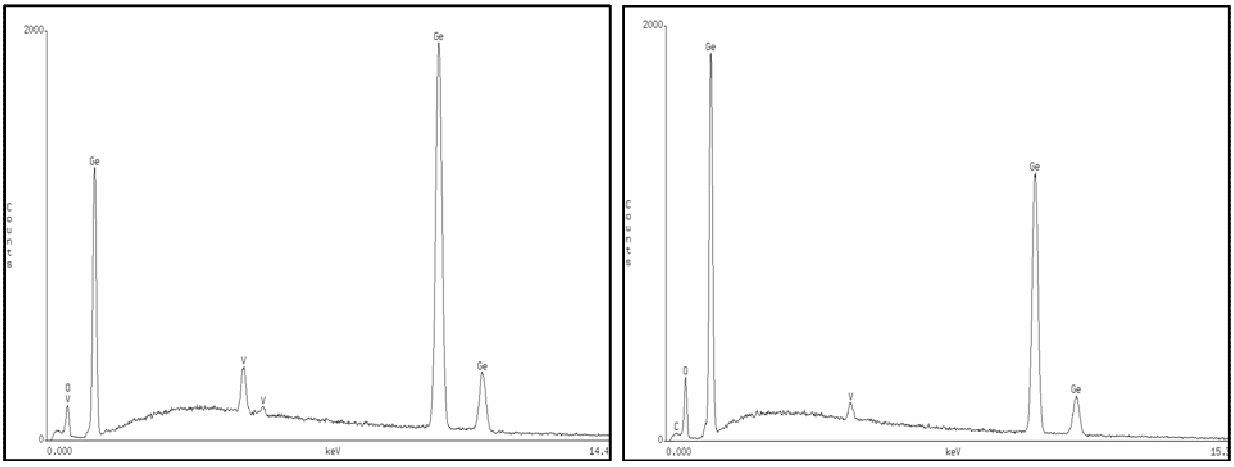


Figura 6-54. Microanálisis realizado por EDS para la muestra $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ antes (Izquierda) y después (derecha) de sucesivas lavadas con agua destilada caliente.

Los resultados anteriores están acorde con las micrografías obtenidas, Figura 6-55, en las que se aprecian muy bien los microcristales del GeO_2 tipo rutilo probablemente dopado con vanadio debido al color café-dorado de las muestras.

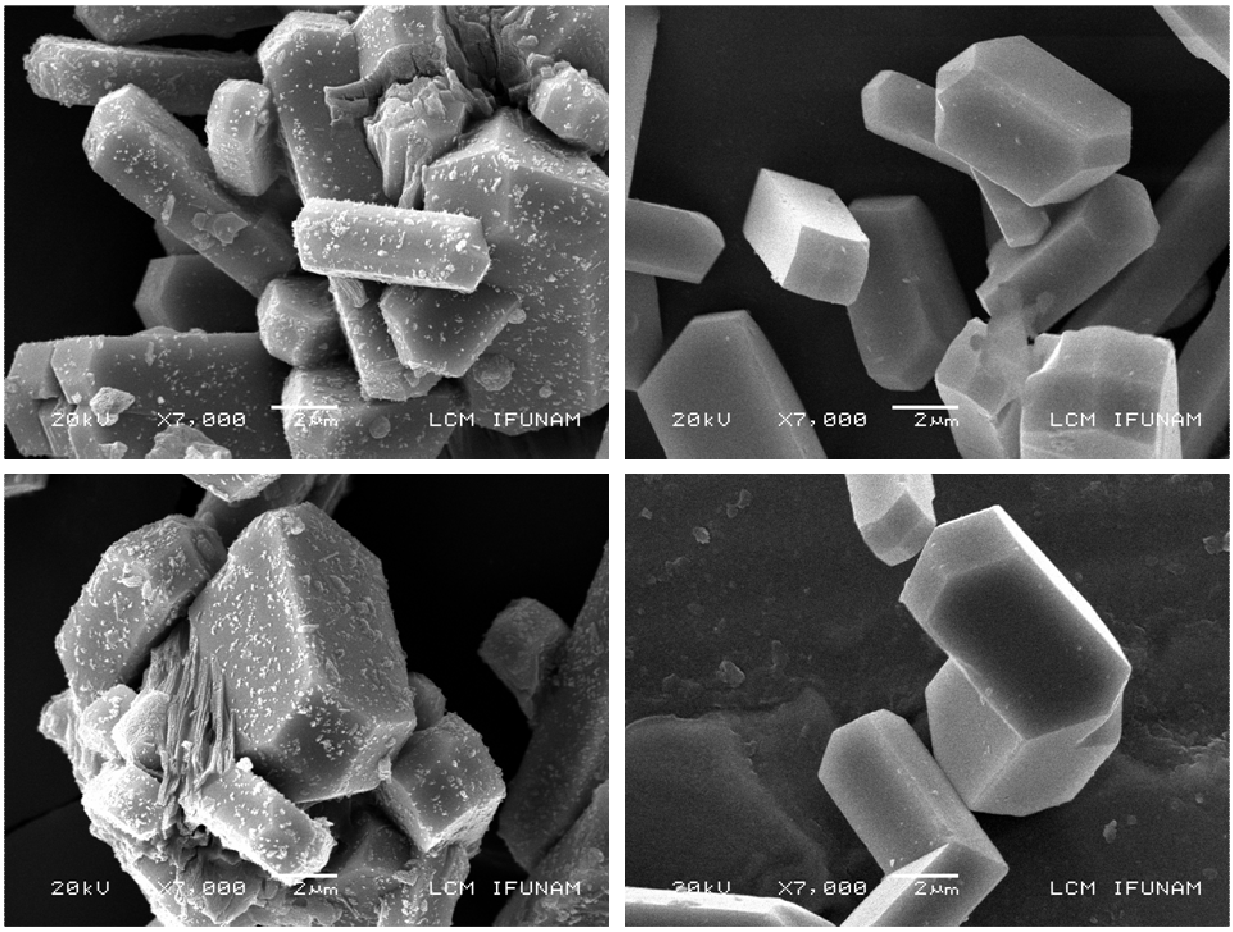


Figura 6-55. Micrografías a 7000X magnificaciones de $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ (parte superior) y $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ (parte inferior) tratadas térmicamente a 850°C con 2 y 3 mmol de Li_2O como catalizador respectivamente. Antes y después de haber sido lavadas con agua destilada.

En estas micrografías observamos que conforme aumenta la cantidad de GeO_2 en la estequiometría nominal, después del tratamiento térmico la muestra presenta una mayor proporción de la fase vítrea, lo que corrobora lo señalado por Hussin y Yiannopoulos sobre la existencia de una fase vítrea en la que el germanio se coordina con los iones alcalinos.

Hasta este punto se ha observado el efecto del óxido de litio, Li_2O, como catalizador, en la transformación de fase y grado de cristalización del óxido de germanio dopado con vanadio. Por lo que surge la interrogante, si otros catalizadores de la misma familia de metales alcalinos *i.e.* Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, presentan la misma actividad catalítica en estos procesos.

Al analizar una serie de muestras empleando como catalizador Na_2O (adicionado como carbonato, Na_2CO_3) por medio de la técnica de difracción de rayos X, se advirtió que aun empleando una mayor cantidad de catalizador de 2 mmol a 4 mmol para la relación estequiométrica $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ no se lleva a

cabo la transformación de fase, Figura 6-56, dado que aún no se observan las reflexiones del óxido de germanio tipo estishovita y/o rutilo. Observándose en la muestra con 4 mmol de catalizador las reflexiones 101 y 102 correspondientes a la fase del GeO_2 tipo alfa cuarzo.

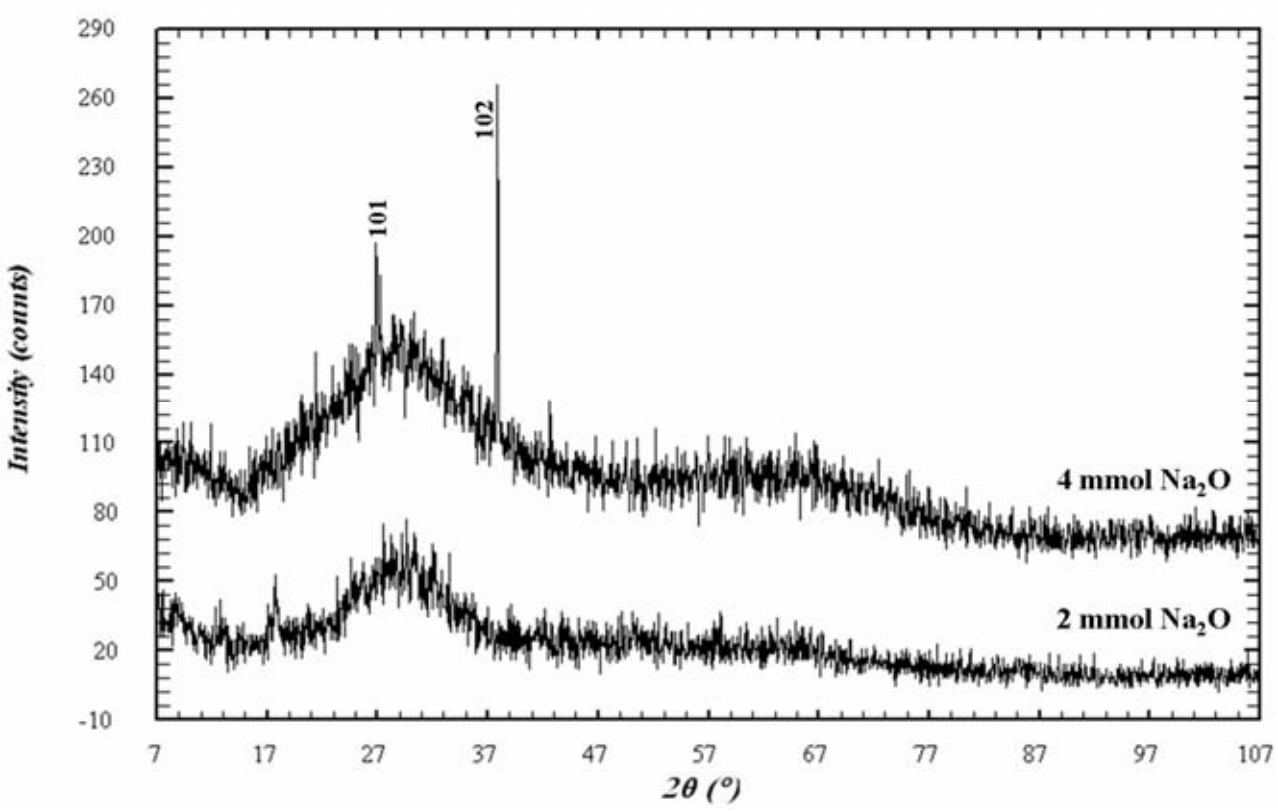


Figura 6-56. Difractogramas de las muestras $Ge_{1-x}V_xO_2$ con x = 0.5 sometidas a tratamiento térmico a 800° C con 2 y 4 mmol de Na_2O.

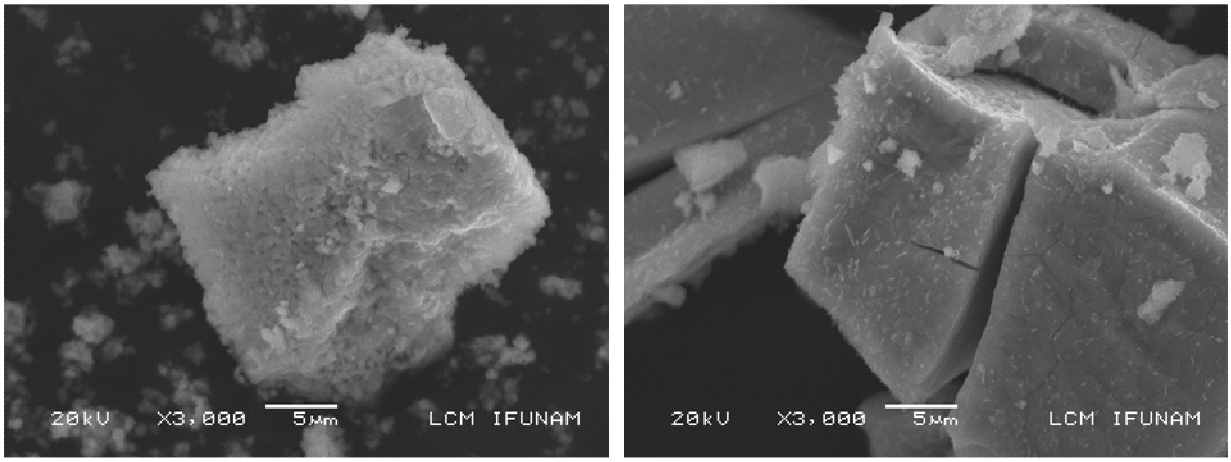


Figura 6-57. Micrografías de $Ge_{1-x}V_xO_2$ con x = 0.5 sometidas a tratamiento térmico a 800° C con 4 (izquierda) y 2 mmol (derecha) de Na_2O. En las que se aprecia que la cantidad de microagregados sobre los cristales es mayor al aumentar la cantidad de catalizador.

Adicional a este análisis se observó en las micrografías obtenidas por MEB, Figura 6-57, que con el carbonato de sodio como fuente del catalizador Na_2O, la cantidad de fase amorfa es mayor ya que el Na_2O y el V_2O_5 funden congruentemente a 616°C, tal como se determinó en el análisis químico realzado en el agua de lavado el que mostró un 59.12 %Wt de V.

Por lo que, retomamos una de las condiciones de síntesis cuando se empleo tres mmol de Li_2O como catalizador *cf*. $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ a 850°C durante 3 días. El patrón de difracción con ésta estequiometría adicionando un mmol de Na_2O como catalizador dio lugar a la transformación completa de α-GeO_2 a r-GeO_2. Ver Figura 6-58.

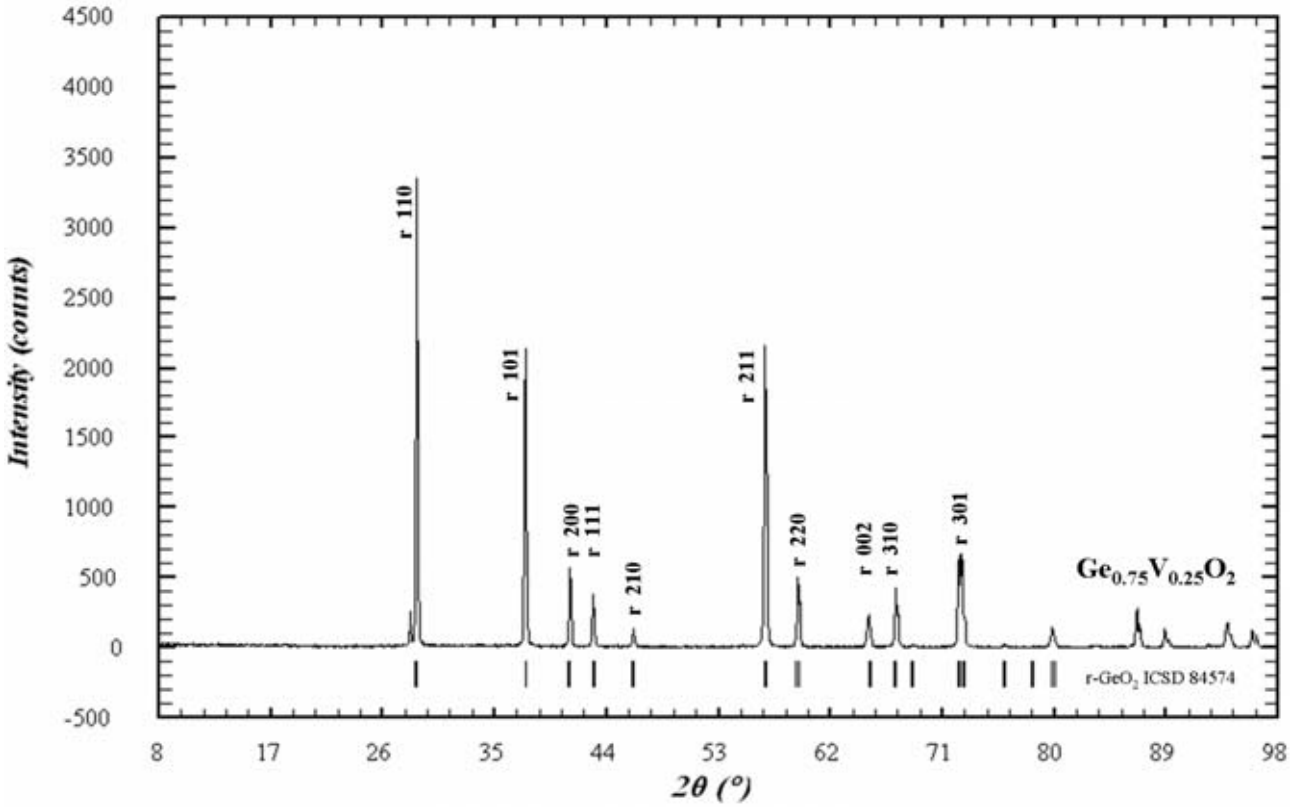


Figura 6-58. Patrón de difracción de rayos X de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con una completa transformación de fase del óxido de germanio trigonal/rombohedral a tipo rutilo con 1 mmol de Na_2O como catalizador, cotejado con el del patrón de difracción del α-GeO_2 reactivo y la fase r-GeO_2.

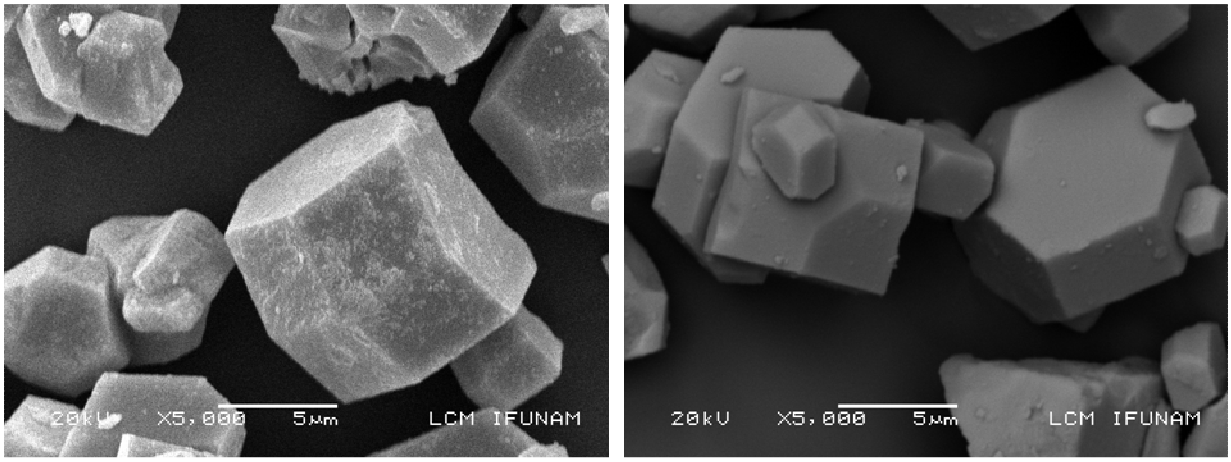


Figura 6-59. Micrografías correspondientes a la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ sometida a cocción a 850°C con 1 mmol de Na_2O, antes (Izquierda) y después de varias lavadas con agua destilada (Derecha).

En las micrografías anteriores, pertenecientes a $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con 1 mmol de Na_2O se observaron pequeños cristales con planos cristalinos mejor definidos con respecto a la muestra anterior, en la que aún esta presente la fase amorfa. Después de lavar por segunda vez la muestra con agua destilada caliente, se observó que los pequeños trozos de materia que estaban sobre los cristales ya no estaban presentes, por lo que en efecto estos corresponden a una fase amorfa soluble.

Se ha observado que el efecto de emplear el óxido de sodio en la transformación de fase de la muestra $Ge_{1-x}V_xO_2$ es parecido al del óxido de litio al calentar la muestra a 850°C, pero qué pasara con un ión más grande como el potasio. La siguiente serie de reacciones ayudará a elucidar una conclusión al respecto.

De las primeras reacciones planteadas se observó que tanto la temperatura de calentamiento como la velocidad de enfriamiento son parámetros determinantes en la transformación de fase α-GeO_2 a r-GeO_2, así como las condiciones anhidras del reactivo. Lo anterior se sustenta por los resultados obtenidos por difracción de rayos X, ya que como se aprecia en los siguientes patrones de difracción, Figuras 6-60 y 6-61, la presencia de una fase amorfa es mayor con un reactivo hidratado, y que una pequeña variación de 30°C en la temperatura favorece la transformación de fase y posible dopado con vanadio de la muestra, dado el color café-dorado que ésta presenta.

En el espectro empleando $K_2CO_3 \cdot 1½H_2O$ se puede observar en 2θ de 5 a 15° un pequeño hombro que evidencia la presencia de una fase no cristalina, tal como se advierte en las siguientes micrografías tomadas a X1700 y X1400 magnificaciones, para la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ tratada a 600°C, antes y después de haber sido lavada, Figura 6-60.

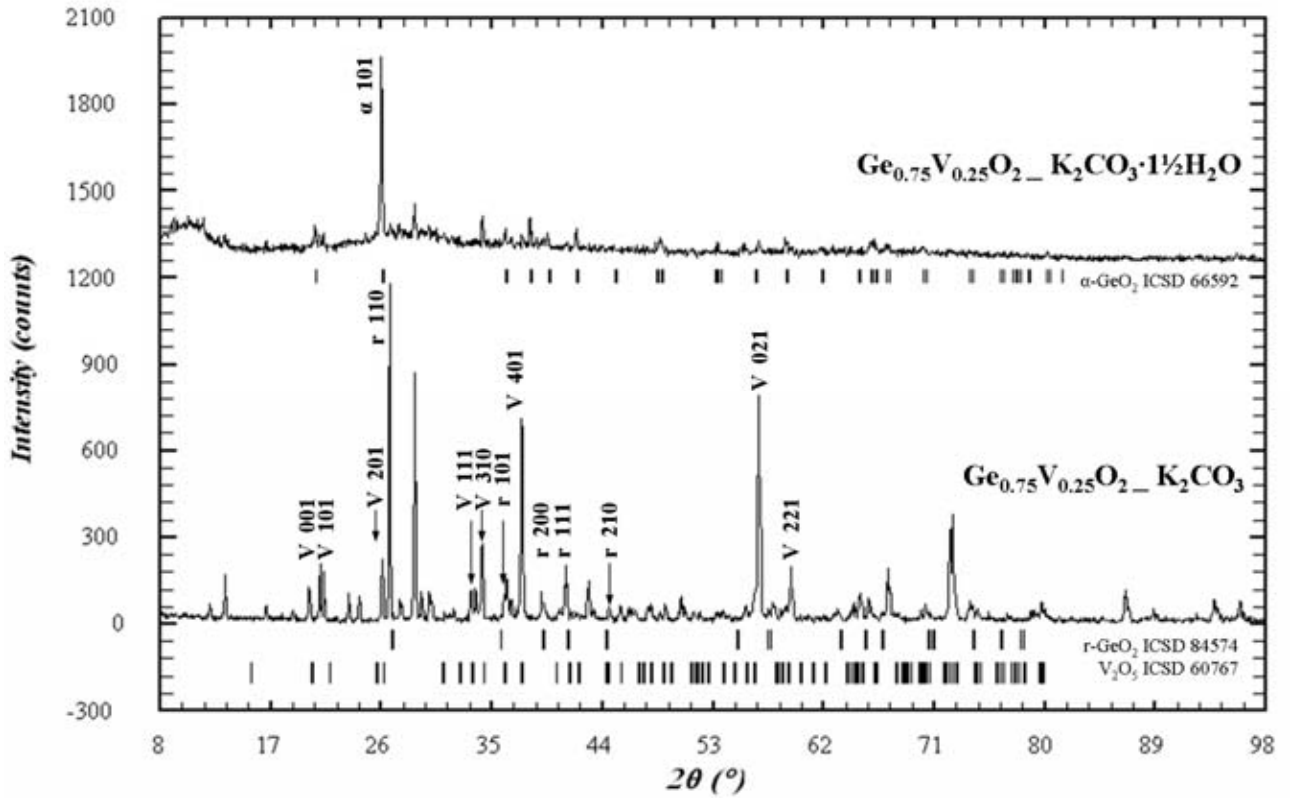


Figura 6-60. Patrones de difracción de rayos X para $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con K_2CO_3 como fuente de K_2O, a 600°C y con $K_2CO_3 \cdot 1½H_2O$ a 630°C. A 600°C prevalece la fase trigonal/rombohedral, como observa en el diagrama de fases binario GeO_2 *vs* V_2O_5 reportado por Marinov[81].

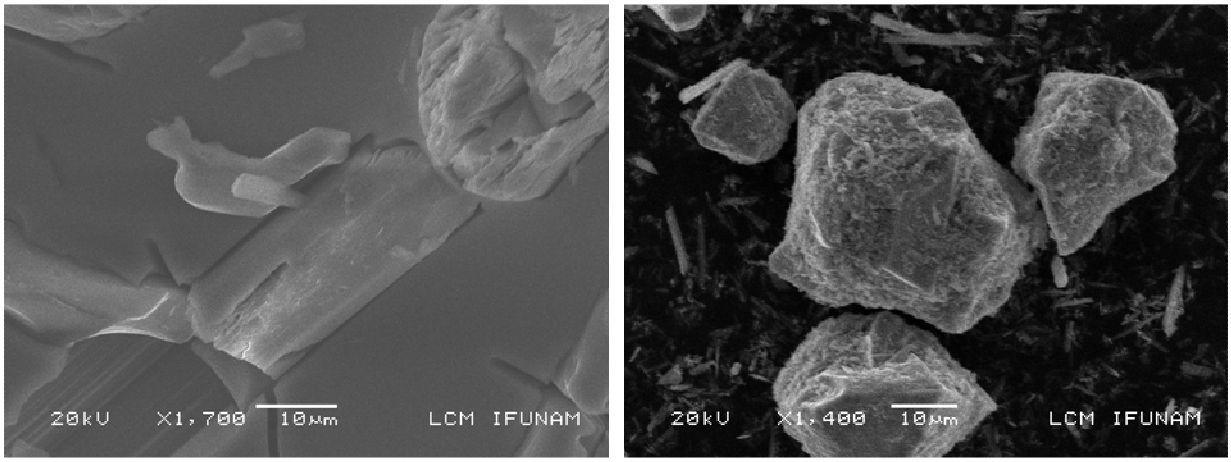


Figura 6-61. Imágenes de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ tratada a cocción a 600°C. (izquierda) muestra sin lavar en la que se aprecia una fase amorfa. (derecha) muestra lavada con agua destilada.

[81] Marinov, M.R., *et al*. (1975) *Op. cit*.

Para las muestras con estequiometría nominal $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ tratadas a 800°C utilizando carbonato de potasio hidratado y anhidro, del análisis por difracción de rayos X, Figura 6-61, se observó que al usar el carbonato de potasio con moléculas de agua el compuesto muestra una mayor cantidad de impurezas conformadas por potasio y germanio *v.gr.* $K_2Ge_8O_{17}$ (*Pnam*, No.62)[82] y una mayor cantidad de fase vítrea. Por consiguiente, siguiendo con el protocolo propuesto en el método de obtención de la transformación de fase y dopado de r-GeO_2 con vanadio; se realizó la síntesis de la serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ para x = 0.5, 0.17, 0.25 con K_2CO_3 y $K_2CO_3 \cdot 1½\ H_2O$ para una segunda muestra con x = 0.5.

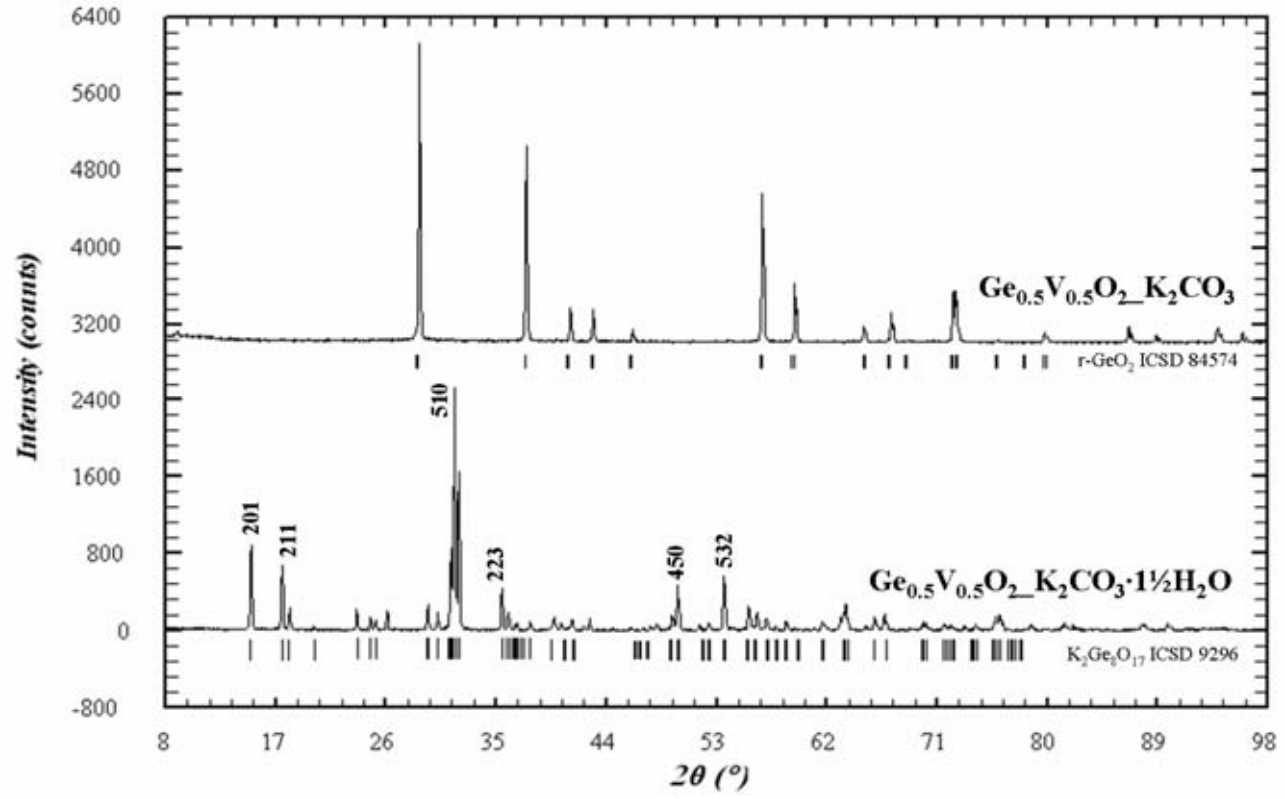


Figura 6-62. Patrones de difracción de rayos X de $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ empleando $K_2CO_3 \cdot 1½H_2O$ y K_2CO_3 como catalizadores respectivamente Las reflexiones en el difractograma de $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2_K_2CO_3 \cdot 1½H_2O$ corresponde al de $K_2Ge_8O_{17}$ (ICSD 9296).

El uso del carbonato de potasio anhidro a una temperatura mayor con respecto a las empeladas anteriormente determinará la importancia de la pureza de la fuente del catalizador, en este caso K_2O adicionado como carbonato, ya que esto será materia de discusión de acuerdo a los resultados obtenidos. A continuación se presenta los espectros de difracción de rayos X para la serie indicada previamente, Figura 6-63.

[82] ICSD N. 9296

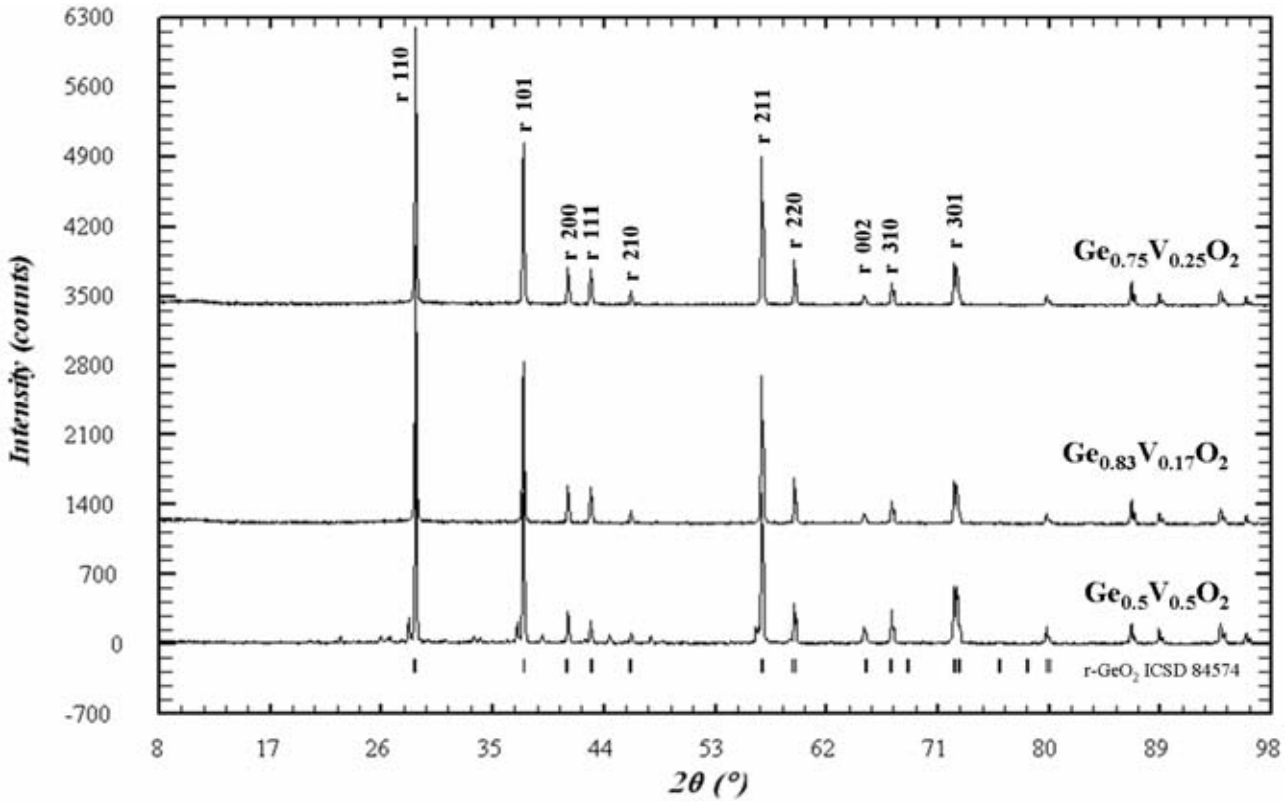


Figura 6-63. Patrones de difracción de rayos X para polvos de $Ge_{1-x}V_xO_2$ para x = 0.5, 0.17, 0.25 empleando 1, 2, y 3 mmol de K_2O respectivamente.

De los espectros de difracción de rayos X, a una temperatura de 850°C con K_2O adicionado como K_2CO_3 hidratado se observo que estaba acompañada de impurezas (picos no relacionados con la fase r-GeO_2), por lo que se concluyo que la mejor fuente de catalizador es el carbonato de potasio anhidro. Un análisis de la serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ con x = 0.25 y 0.5, 0.17 a través de las micrografías obtenidas por la microscopia electrónica de barrido, Figura 6-64, muestran microcristales junto con pequeños agregados, los que como en los casos anteriores, después de varias lavadas con agua destilada caliente se aprecian muy pocos de ellos. El agua de lavado se conformó principalmente de un vidrió de germanio, potasio y vanadio como lo demuestran los resultados del microanálisis por EDS para la muestra con x = 0.25 *i.e*. V 42.03 %Wt, Ge 19.05 %Wt y K 25.22 %Wt.

Sobre las micrografías de esta serie, cabe hacer notar:

(*i*) tanto la muestra con formula nominal $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ como $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ presentan cristales con planos bien definidos, auque siguen presentando una buena cantidad de pequeños agregados después de varias lavadas, los que, de acuerdo a los microanálisis practicados por EDS, Figura 6-65; constituyen una fase conformada por Ge 58.24 %Wt, V 17.37 %Wt y K 15.63 %Wt cuyos porcentajes en peso varían al lavar la muestra: Ge 81.82 %Wt, V 2.65 Wt y K 7.80 %Wt; y Ge 89.38 %Wt, V 1.94 %Wt y K 3.92 %Wt.

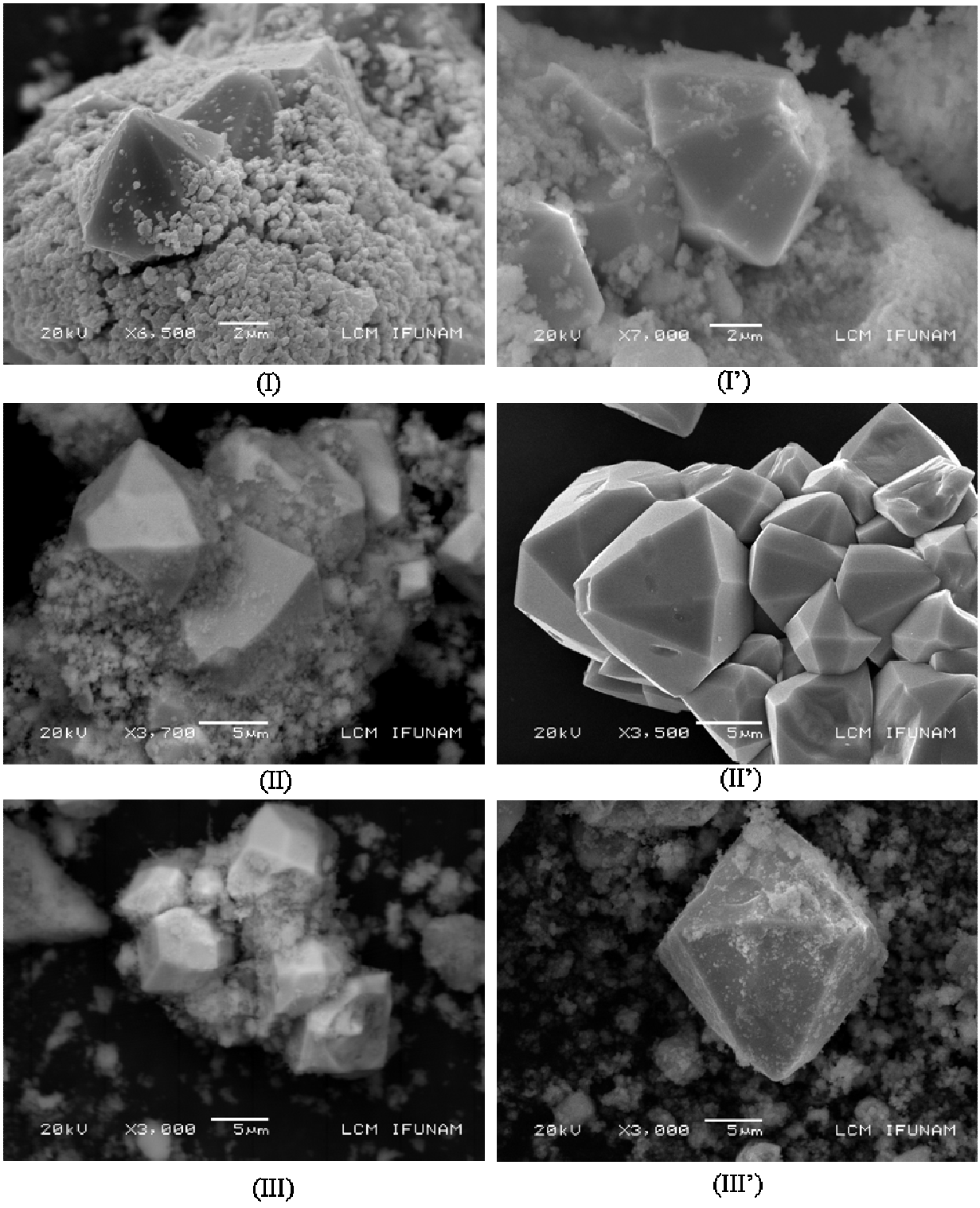


Figura 6-64.Micrografías de la serie $Ge_{1-x}V_xO_2$ con K_2CO_3, para $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ (antes I y después de lavada I'); $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ (antes II y después de lavada II'); y $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ (antes III y después de lavada III').

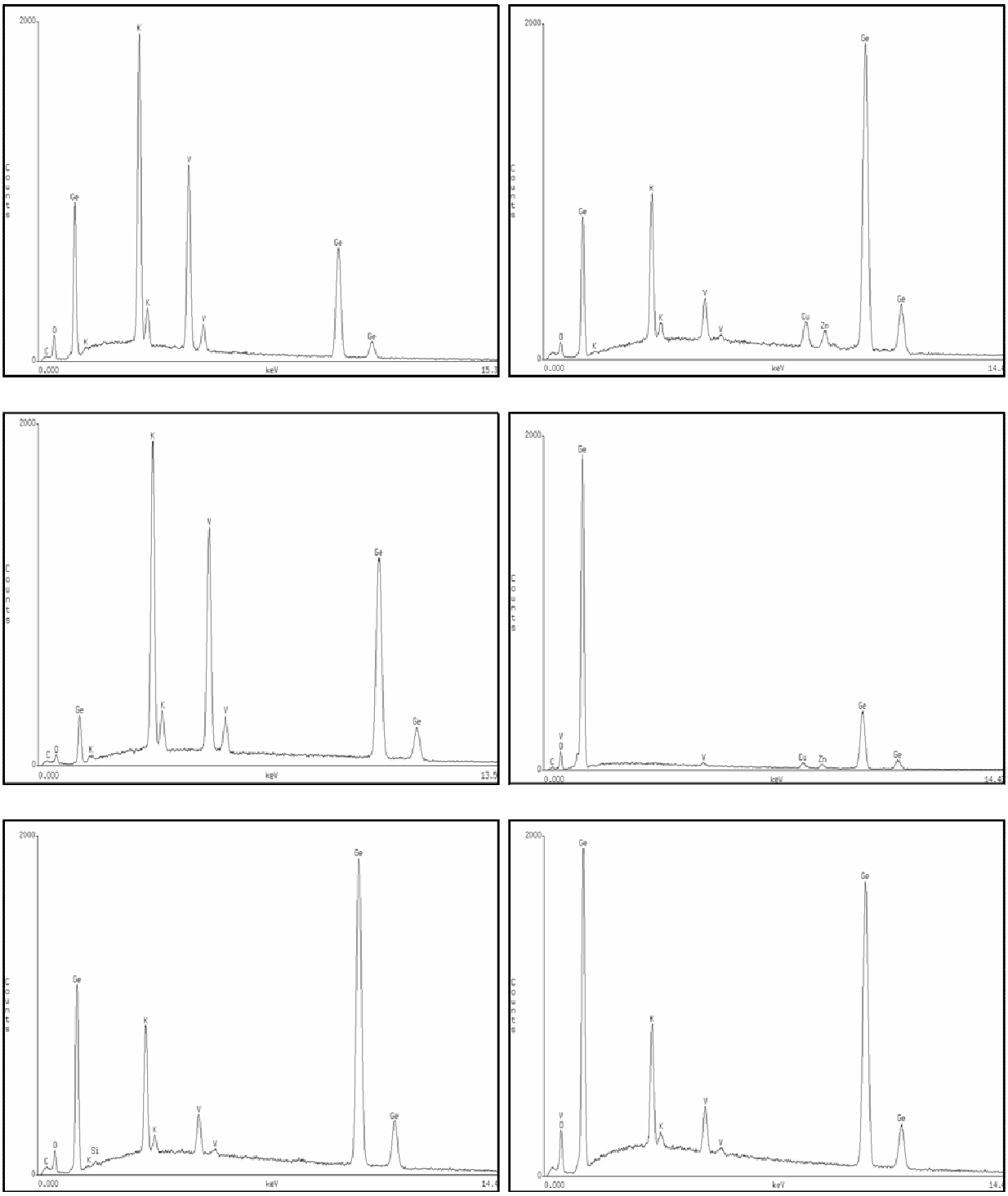


Figura 6-65.Microanálisis de las micrografías anteriores para $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ (antes I y después de lavada I'); $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ (antes II y después de lavada II'); y $Ge_{0.5}V_{0.5}O_2$ (antes III y después de lavada III'). Cabe aclarar que las señales de Cu, Zn y C corresponden a la composición del cilindro y cinta de carbón sobre los que se monta la muestra.

(*ii*) hay una menor cantidad de fase no cristalina en relación a la cantidad de catalizador agregado *i.e.*, fase no cristalina> 4 mmol >3 mmol >2mmol;

(*iii*) la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ presenta cristales de gran tamaño aproximadamente de 20µm cuya composición porcentual en peso es Ge 81.34 %Wt y V 0.56 %Wt. Está muestra presento cristalitos de gran tamaño incluso mucho más grandes que los que se aprecian empleando la misma estequiometría con Li_2O como catalizador, así como una menor cantidad de fase no cristalina con respecto a las otras dos muestras de esta serie. De ahí que, a continuación se presente un análisis detallado de las muestras con estequiometría nominal $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con carbonato de sodio y litio.

6.3.1.1.1 Análisis Detallado de la Síntesis del $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ usando K_2O y Li_2O como catalizadores

A manera de verificar con detalle la pureza de la fase tipo rutilo del GeO_2 en las muestras $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$_K_2O y $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$_Li_2O se realizaron corridas largas de difracción de rayos X para polvos de éstas. Estos patrones con al menos 7900 cuentas permiten detectar en la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ empleando Li_2O como catalizador, pequeños picos no asignables a la fase tipo rutilo del óxido de germanio, este hecho no se observó en el patrón de difracción de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ empleando K_2O como catalizador. Ver Figura 6-66.

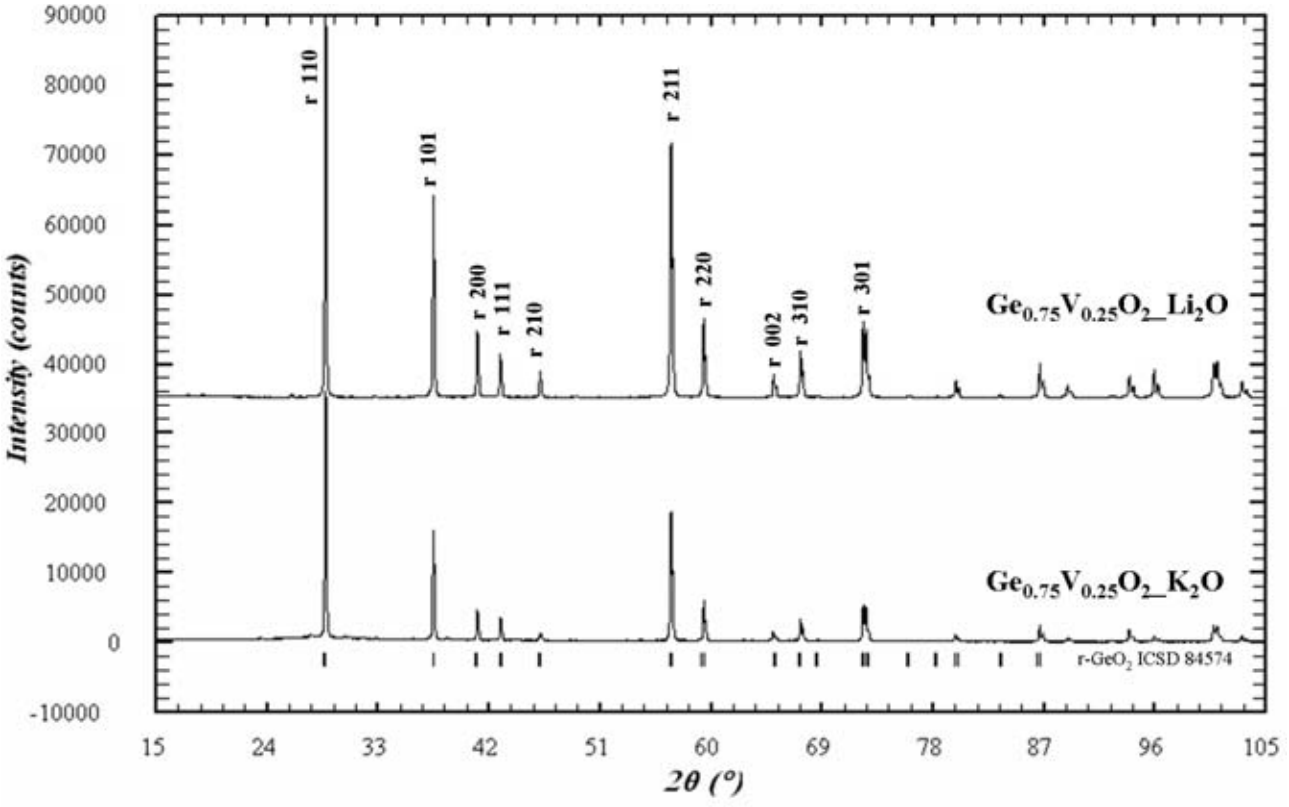


Figura 6-66. Patrones de difracción de rayos X de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$_K_2O y $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$_Li_2O.

Si bien las micrografías de la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con K_2O indican la presencia de una fase más pura cuando se emplea el Li_2O como catalizador, el patrón de difracción de este compuesto presenta pequeños picos correspondiente a otra fase cristalina, es decir no todos los microcristales que se aprecian en las imágenes de la microscopia electrónica de barrido corresponden a r-GeO_2 dopado con vanadio, mientras que la muestra con K_2O presenta un patrón de difracción sin estas impurezas. Por consiguiente se realizo un análisis detallado de esta muestra.

Debido a que parte del pentóxido de vanadio y óxido de germanio se pudieron haber perdido después del tratamiento térmico, como un producto vitrificado, se realizó, el microanálisis por EDS, de la muestra. En este análisis químico se encontro una gran proporción germanio, 19.05 %Wt, y vanadio, 31.97 %Wt. Por lo que, fue necesario establecer de modo inequívoco la fórmula estequiométrica para el compuesto tipo rutilo dado por la formula nominal $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ usando K_2O como catalizador. El análisis elemental se realizó por medio de la técnica de dispersión elástica de partículas, RBS, siguiendo el procedimiento reportado por Bucio *et al*[83]., y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, de acuerdo al procedimiento realizado por Cortes-Jacome[84]. La señal de rayos X de la espectroscopia fotoelectrónica también se empleó para la detección de los estados de óxidación del catión vanadio presentes en la muestra, ya que éste tiende a presental al menos dos estados de óxidación de los cuatro más comunes *i.e*.V^{2+}, V^{3+}, V^{4+} y V^{5+}.

Se realizó un barrido amplio del espectro de XPS en el intervalo de energías de enlace de 0 a 1100 eV. Los niveles C1s, O1s, Ge3d y V2p se midierón con una energía de paso de 1.0 eV, la señal del carbono 1s fue tomada como referencia. Las señales tipo V2p de los picos característicos para el vanadio: $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ debidas al desdoblamiento espin-orbital, fuerón muy debiles. Estas señales se ajustarón con una mezcla de curvas Lorentzianas y Gaussianas, se empleo un algoritmo no-lineal de minimos cuadrados y la sustracción de la línea base usando el algoritmo de Shirley para ajustar los picos. El espectro de XPS presenta un pico tipico, $2p_{3/2}$, debido al desdoblameinto espin-orbital para el vanadio, este pico se encuentra a una energía de enlace de 516.88 eV (2.15 eV FWHM[*]) el cual corresponde a un pico tipo $V2p_{3/2}$ en V^{5+} *cf*. Silversmit *et al*.[85] Mendialdua *et al*.[86], Demeter *et al*.[87] y Sawatzky & Post[88]. Mientras que para la señal $V2p_{1/2}$ consideramos que puede estar translapada con la del O1s la cual corresponde a una energía de enlace de 531 eV y 3.17 eV FWHM, Figura 6-67.

[83] Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J., Orozco, E. (2001) The crystal structure of $FeInGe_2O_7$. *Z. Kristallogr,* **216***,* 438-441.

[84] Cortes Jacome María Antonia. Investigación Básica de Procesos. Instituto Mexicano del Petróleo. Ver anexo 6 - II: Preparación de las muestras $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ con Li_2O o K_2O para XPS.

[*] Full-Width Half-Maximun.

[85] Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin G.B., De Gryse, R. (2004). Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **135**, 167-175.

[86] Mendialdua, J., Casanova, R., Barbaux, Y. (1995) XPS studies of V_2O_5, V_6O_{13}, VO_2 and V_2O_3. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **71**, 249-261.

[87] Demeter, M., Neumann, M., Reichelt, W. (2000) Mixed-valence vanadium oxides studies by XPS. Surface Sci. **454-456**, 41-44.

[88] Sawatzky, G.A. & Post, D. (1979) X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides. *Phys. Rev*. B **20**, 1546-1555.

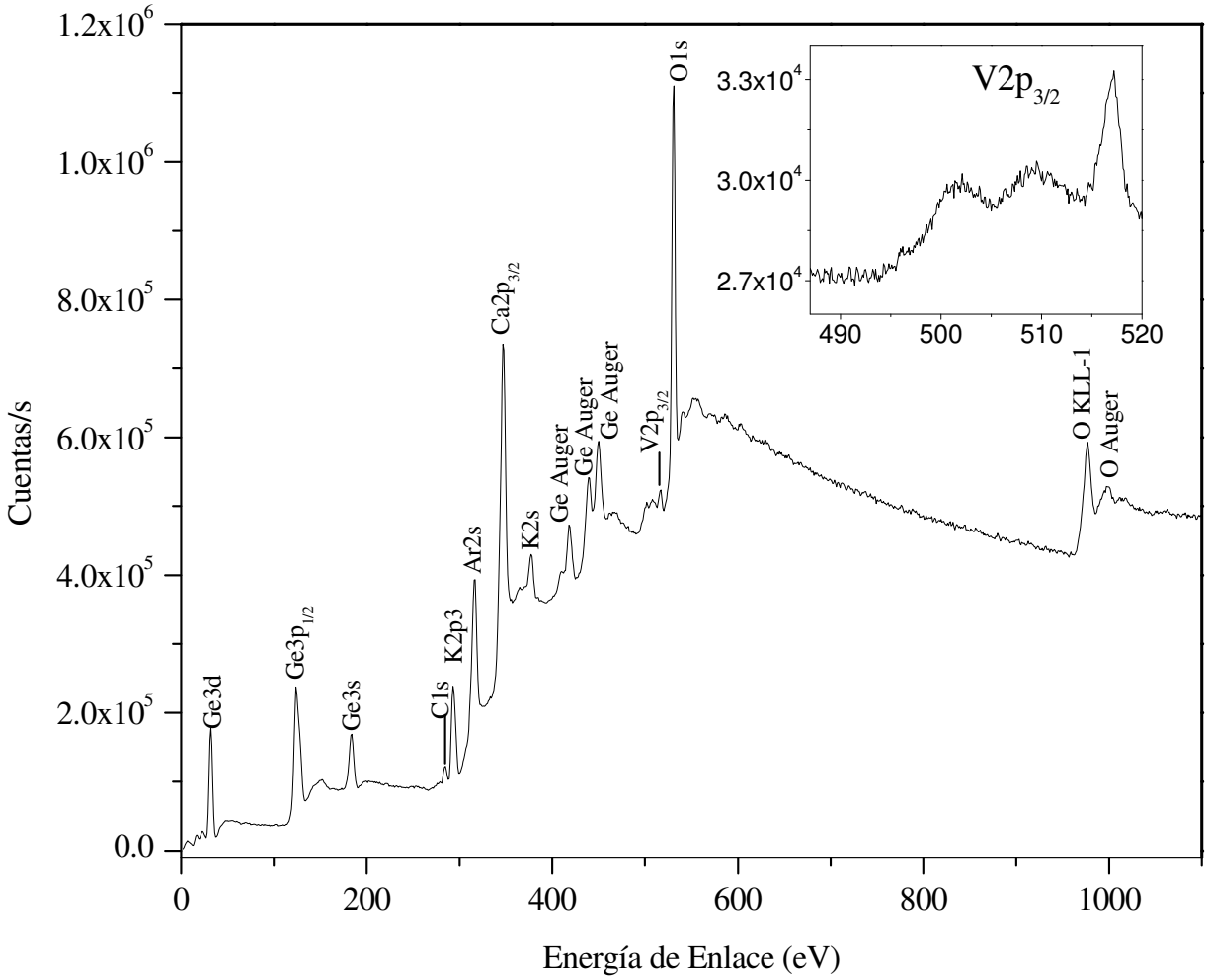


Figura 6-67. Espectro de XPS de la muestra $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ usando K_2O como catalizador. En el recuadro superior derecho, se observa las señales características correspondientes a las energías de enlace para $V2p_{3/2}$.

Lo que no descarta, de acuerdo a los espectros que este presente una pequeña proporción de vanadio con estado de oxidación 4+. Los valores estequiométricos para germanio fuerón 0.71 and 0.735 (±10%) y para vanadio fuerón 0.285 and 0.26 (±10%) por la técnica RBS y XPS respectivamente.

De acuerdo a los resultados obtenidos por XPS corroboramos la presencia de vanadio con estado de oxidación 5+, cuya información complementamos con el análisis realizado por la espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Figura 6-68. En análisis de FTIR se realizo en un equipo FTIR Nicolet Nexus 470 a 128 barridos con una resolución de 4 cm^{-1}. Muestra fue diluida al 5% en peso en KBr. Se utilizo una celda de reflectancia difusa (DRIFT) marca Spectra Tech.

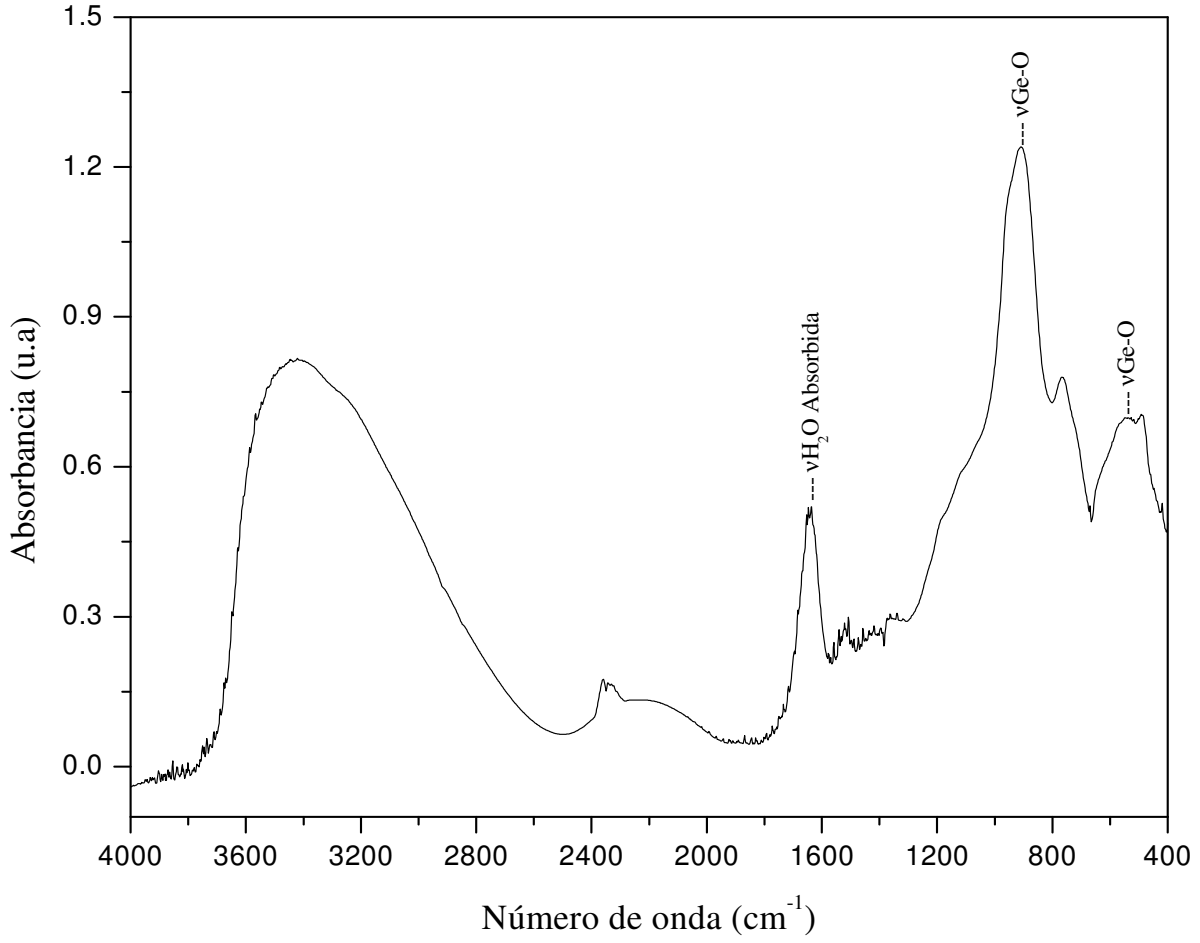


Figura 6-68. Espectro de FTIR de $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ usando K_2O como catalizador, las bandas en 765 cm^{-1} y 908 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de enlace Ge-O.

En el espectro de FTIR del $Ge_{0.75}V_{0.25}O_2$ con K_2O como catalizador, se observo una banda intensa de absorción entre 800 y 1020 cm^{-1} que comúnmente se asigna al estiramiento simétrico del enlace Ge-O dentro de los grupos octaédricos $[GeO_6]^{8-}$ de acuerdo con Armatas *et al*.[89], y Madon *et al*.[90]. Sin embargo, no se observó ninguno de los picos característicos del enlace vanadil, V=O, tal como el pico asignado a la vibración de estiramiento simétrico del enlace V=O, $\nu_{Sim}V=O$ =1020 cm^{-1} y el correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico del doble enlace V=O, $\nu_{Asim}V=O$ = 820 cm^{-1}, el cual consideramos que no aparece por efecto de una reducción parcial en el estado de oxidación de los átomos de vanadio, tal como lo señala Prime *et al*.[91] , y Vijayakumar *et al*. [92].

[89] Armatas, G., Kanatzidis, M. (2006) Mesostructured germanium with cubic pore symmetry. *Nature*. **441**, 1122-1125.

[90] Madon, M., Gillet, Ph., Julien, Ch., Price, G.D. (1991) A vibrational study of phase transitions among he GeO_2 polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*. **18**, 7-18.

[91] Primet, M., Fouilloux, P. & Imelik, B. (1979) Propene-V_2O_2 interactions studied by infrared emission spectroscopy. *Surf. Sci*. **85**, 457-470.

[92] Vijayakumar, M., Selvasekarapandian, S., Nakamura, K., Kanashiro, T., Kesavamoorthy. (2004) ^{7}Li MAS-NMR and vibrational spectroscopi investigations of $Li_xV_2O_5$ (x= 1.0, 1.2 and 1.4). *Solid State Ionics*. **167**, 41-47.

Por lo tanto, de acuerdo a los análisis realizados anteriormente se concluye que:

- la reducción del estado de oxidación del ión vanadio V^{5+} cuando se trata la muestra térmicamente en aire en presencia de Li_2CO_3, Na_2CO_3 o K_2CO_3, no se lleva a cabo.
- aunque se tiene presente el vanadio en la estructura con estado de oxidación 5+, la posible actividad catalítica como electroquímica del compuesto es objeto de un estudio más detallado. Dado que la presencia del doble enlace del grupo vanadil V=O, da la posibilidad del cambio de coordinación de un octaedro distorsionado a un octaedro regular tal como se presenta durante al intercalación de litio en la estructura del V_6O_{13} obtenida por Bergström *et al*.[93] Tal cambio en el poliedro de coordinación en paralelo con el cambio en el estado de oxidación es lo que permite la inserción de una cantidad relativamente grande de litio y su extracción sin romper la estructura, lo que es un requerimiento esencial para el proceso de carga/descarga en baterías recargables de litio.
- aunque la estructura del óxido de germanio tipo rutilo se representa a través de una celda tetragonal con sitios octaédricos ocupados por iones Ge^{4+}, la presencia del ión vanadio 5+ en la muestra nos indica que el compuesto sintetizado tal vez corresponde a un compuesto no-estequiométrico con la siguiente formula cristaloquímica $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$. Siendo la razón de ésta distribución atómica en la red, una sustitución parcial, en un 30%, del Ge^{4+} por V^{5+}, la que se puede llevar a cabo de acuerdo siempre que: $5Ge^{4+} \leftrightarrow 4V^{5+} + \text{Vacancia}$, generando vacancias en la estructura que en este caso representamos por un cuadrado en la formula química.

6.3.2 Ajuste Rietveld y Análisis Cristalográfico de la Transición Fase de **α**-GeO_2 a r-GeO_2

Hipótesis: " la transformación de fase del α-GeO_2 a r-GeO_2, se lleva a cabo por un cambio de coordinación del átomo de germanio de 4 a 6 sin difusión del oxígeno por energía térmica[94], de acuerdo a simulaciones realizadas con dinámica molecular"

En la resolución de la estructura cristalina del óxido de germanito tipo rutilo dopado con vanadio, estequiometría $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$, conforme a los resultados obtenidos a través del análisis de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, se determino que el ión vanadio reemplaza al ión germanio como V^{5+}. A diferencia de la serie de compuestos obtenidos por Marinder[95,96] *viz.* $Ti_{0.75}V_{0.25}O_2$, $Ti_{0.50}V_{0.50}O_2$, $Ti_{0.25}V_{0.75}O_2$; $V_{0.5}Nb_{0.5}O_2$, $V_{0.75}Nb_{0.25}O_2$ y $V_{0.25}Nb_{0.75}O_2$, en los que el ión vanadio se incorpora como V^{4+} en la estructura cristalina.

---

[93] Bergström, Ö., Gustafsson, T., Thomas, J.O. (1997) Electrochemically lithiated vanadium oxide, Li2V6O13. *Acta Cryst*. C**53**, 528-530.

[94] Hussin, R., Holland, D., Dupree, R. (1998) *Op. cit*.

[95] Marinder, B.O. & Magnéli, A. (1958) Rutile-type phases in some systems of mixed transition metal dioxides. *Acta Chem. Scand*. **12**, 1345-1348.

[96] Marinder, B.O. & Magnéli, A. (1957) Metal-metal bonding in some transition metal dioxides. *Acta Chem. Scand*. **11**, 1635-1640.

6.3.2.1 Ajuste Rietveld

Empleamos el modelo isoestructural del óxido de germanio tipo rutilo publicado por Bolzan[97], en el ajuste considerando una sustitución del 30% de los átomos de germanio por vanadio en la posición especial 2*a* (0,0,0) dentro del grupo espacial $P4_2/mnm$ (No.136). El ajuste de los parámetros de la estructura, se llevó a cabo por el método de Rietveld dentro del programa FULLPROF, usando una función pseudo-voigt modificada por Thompson, Cox y Hastings[98] para generar la forma de la línea de los picos de difracción. Los parámetros ajustados en esta rutina fueron: cero del goniómetro, factor de escala, parámetros de celda, parámetros de resolución del equipo, tamaño de cristal isotropico, coordenadas atómicas, factor de ocupación, y el factor de temperatura isotrópico para cada atómo. El fondo se definio por medio de una interpolación líneal entre 100 puntos los que se dejarón fijos durante el ajuste de los parámetros señalados anteriormente. La Figura 6-69, presenta el ajuste de los datos de difracción de rayos X con ésta rutina para la muestra $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$.

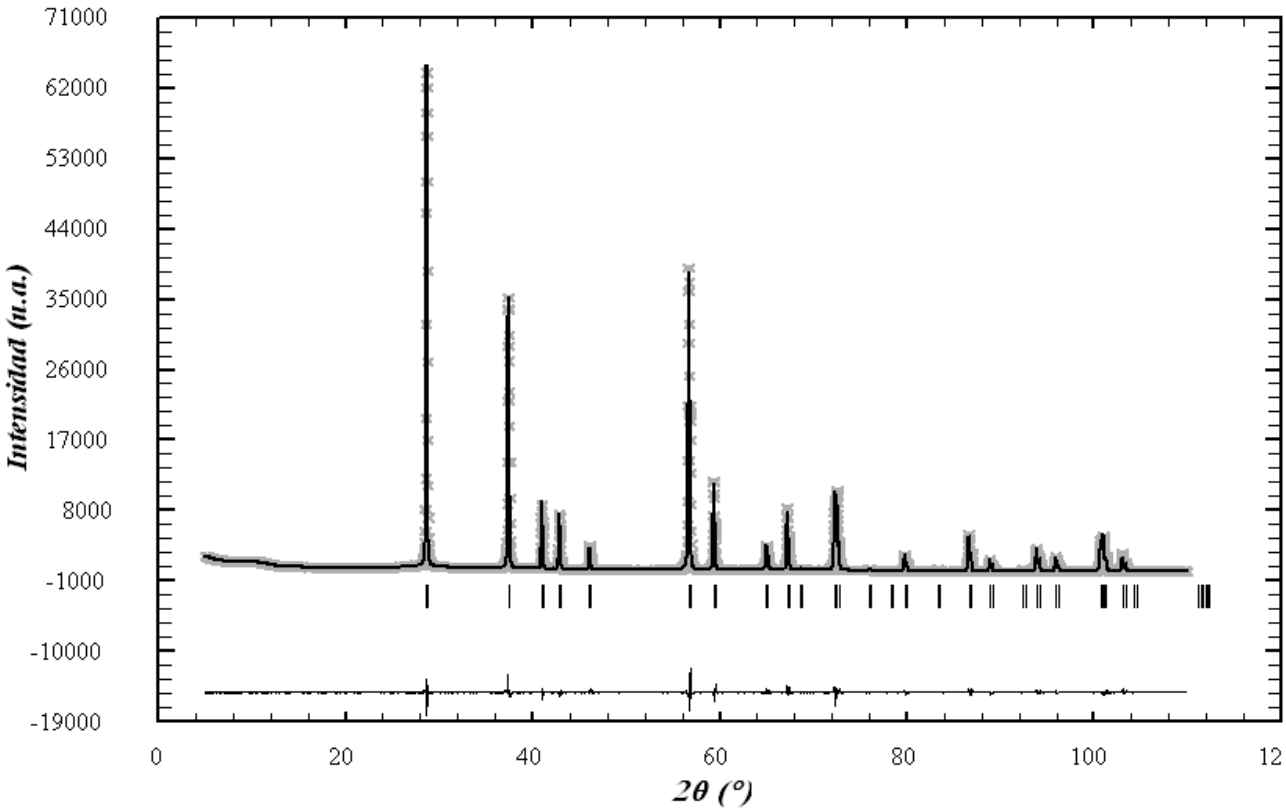


Figura 6-69. Ajuste Rietveld de los datos de difracción de rayo X para $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$, donde se muestran las intensidades experimentales (cruces) y calculadas (línea continua) como la diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones calculadas de las reflexiones de Bragg.

[97] Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J., Howard, C.J. (1997) Structural studies of rutile-type metal dioxides *Acta Cryst*. B**53**, 373-380.

[98] Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. *J. Appl. Cryst*. **20**, 79-83.

Los parámetros de celda obtenidos de este ajuste fueron a = 4.4001 (1) Å y c = 2.8670 Å, lo que son muy parecidos a los parámetros del r-GeO_2 reportado por Bolzan, a = 4.40656 y c = 2.86186 Å, esta pequeña variación en los parámetros de celda se debe a que el radio iónico del V^{5+} y Ge^{4+} son muy parecidos *i.e*. Ge^{4+}= 0.53 Å, V^{5+}= 0.54 Å, y a que la proporción en la que éste se incorpora a la estructura es muy pequeña. Los datos cristalográficos y figuras de merito obtenidas de este ajuste se presentan en la siguiente Tabla 6-8

Tabla 6-8. Parámetros cristalográficos y criterios de ajuste del ajuste Rietveld obtenidos.

Compuesto	$Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$	Formula química	$Ge_{0.74}O_2V_{0.21}$
Sistema cristalino	tetragonal	Peso formula (g mol^{-1})	96.53
Grupo espacial	$P\,4_2/mnm$ (No. 136)	V(Å^3)	55.51(1)
Dimensiones de la celda unidad	a = 4.4001(1) Å, c = 2.8670(1) Å	D(calculada) (g/cm^3)	5.87
Figuras de merito	R_p = 0.05, R_{wp} = 0.07, R_{exp} = 0.03, χ^2 = 2.00	Reflexiones	5251
Factor de estructura	R_B = 0.02, R_F = 0.06	Parámetros ajustados	18

Las posiciones atómicas, los factores de temperatura isotrópicos y los de ocupación para cada átomo se presentan en la Tabla 6-9, obtenidos del ajuste a través del método Rietveld.

Tabla 6-9. Posiciones atómicas, factores de temperaruta isotrópicos y factores de ocupación.

Átomo	Tipo	Símbolo de Wyckoff	*x/a*	*y/b*	*c/z*	U_{eq} (Å^2)	Occ
Ge	Ge^{+4}	2*a*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0053 (1)	0.192
V	V^{+5}	2*a*	0.0000	0.0000	0.0000	0.0053 (1)	0.720
O	O^{-2}	4*f*	0.3054 (3)	0.3054 (3)	0.0000	0.0248 (9)	1.000

*$U_{eq} = B_{iso}/(8\pi^2)$

El ajuste de las posiciones atómicas así como la ausencia de las bandas correspondientes al grupo vanadil en el análisis realizado por FTIR, brinda elementos experimentales para aseverar que el ión V^{5+} remplaza al ion Ge^{4+} en los sitios octaédricos de la estructura cristalina. Lo que se contrapone a las observaciones realizadas por Zavalij[99] en su compendio sobre vanadio *"Structural chemistry of vanadium with open frameworks"*, en el que señala que el ión vanadio con bajos estados de oxidación *v.gr*. V^{+3} y menores a éste, adoptan una coordinación octaédrica. Sin embargo, de acuerdo al trabajo realizado por Marinder[100] y la síntesis realizada en este trabajo se ratificar que la incorporación del ión vanadio con un estado de oxidación mayor a tres puede tender a presentar una coordinación octaédrica en función de la matriz en la cual incorpora[101]. A continuación se muestra una representación estructural de las posiciones atómicas obtenidas del ajuste Rietveld de $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$ con longitudes de enlace Ge/V-O axial = 1.900 (1) Å y Ge/V-O ecuatorial = 1.876 (1) Å, empleando el programa de visualización estructural Diamond[102], Figura 6-70.

[99] Zavalij, P.Y. & Whittingham, M.S. (1999) Structural chemistry of vanadium with open frameworks. *Acta Cryst*. B**55**, 627-663.

[100] Marinder, B.O. & Magnéli, A. (1958). *Op.cit.*

[101] Rosales, I., Juarez-Arellano, E.A., Magaña, C.R., Bucio, L. & Orozco, E. (2007) Incorporation of vanadium (V) into the rutile-type phase of GeO_2: the solid solution $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$. *Acta Cryst*. E**63**, i99-i101.

[102] Brandenburg, K. Diamond Version 3.0e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

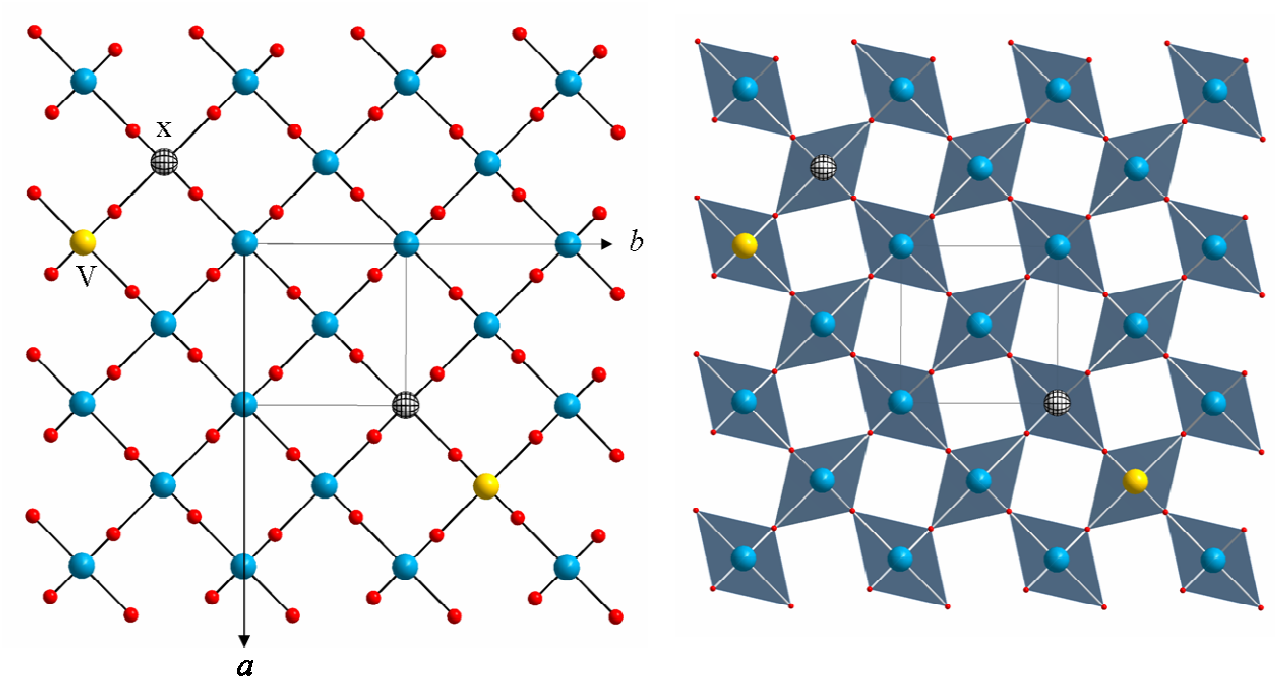


Figura 6-70. Estructura cristalina de $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$ en la que se representan los átomos de vanadio como pequeñas esferas en color amarillo (V) y las vacancias como esferas rayadas en color blanco y negro (x) (Izquierda). Representación con poliedros de germanio $[GeO_6]^{8-}$ y vanadio $[VO_6]^{7-}$, que vienen a ocupar la mismas posiciones atómicas que los octaedros de germanio (Derecha).

Esta estructura cristalina se caracteriza por octaedros de germanio $[GeO_6]^{8-}$ y vanadio $[VO_6]^{7-}$ estos últimos distribuidos de forma aleatoria en la estructura, ambos poliedros se enlazan compartiendo vértices en la dirección [110] y aristas que forman cadenas en la dirección [001], las que se encuentran enlazadas a cuatro cadenas vecinas.

Un análisis sobre la simetría puntual de los octaedros de germanio y vanadio, Figura 6-71, señala que sobre éste se encuentran planos espejo (línea continua, *m*) y ejes binarios (ojiva, *2*), lo que corresponde a una simetría puntual 4/*mmm*: 1, *2, 2′, 2″, m, m′, m″*.

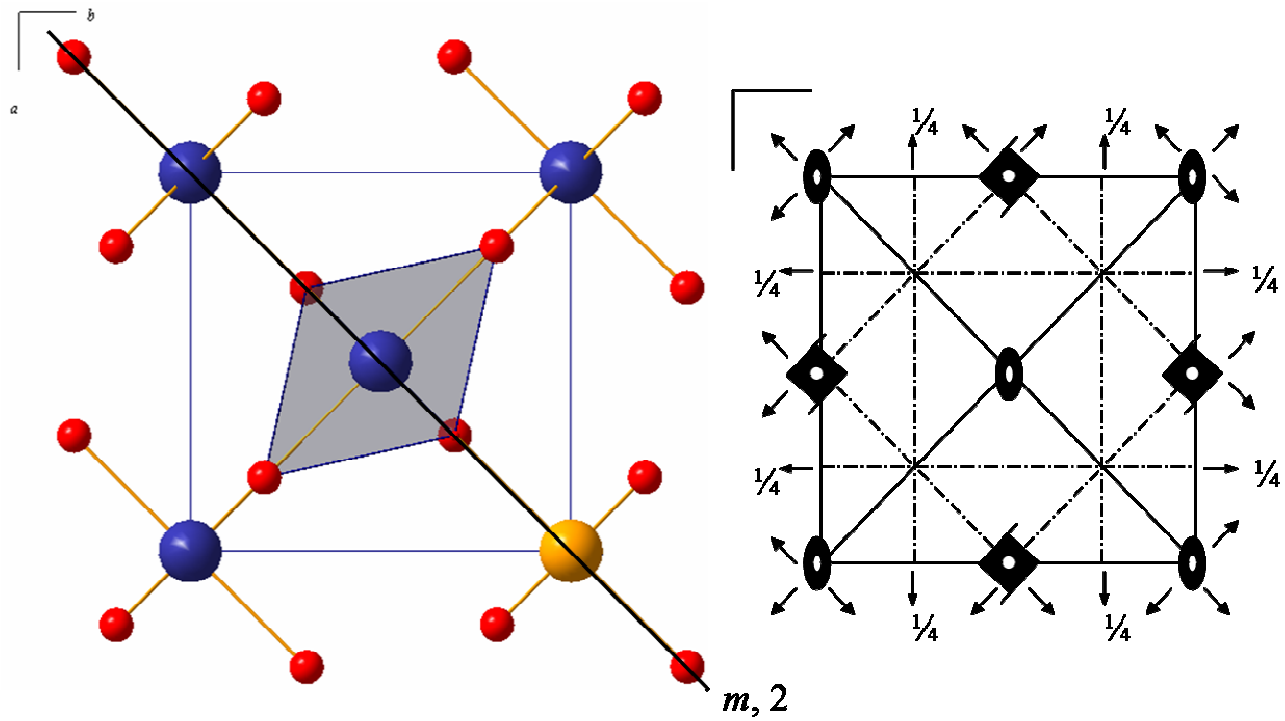


Figura 6-71. Estructura cristalina de $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.09}O_2$ con la representación del octaedro $[GeO_6]^{8-}$ (derecha) y la representación de las operaciones de simetría del grupo espacial $P4_2/mnm$ (izquierda), vistas a través del plano (110).

Un análisis más detallado sobre las relaciones estructurales presentes en esta transformación de fase se trata a continuación a través de relaciones estructurales.

6.3.2.2 Transición de Fase Disruptiva de α-GeO_2 a r-GeO_2:V^{5+}

Hipótesis: "la relación cristalográfica entre la estructura cristalina del óxido de germanio tipo α-cuarzo y su transformación de fase al óxido de germanio tipo estishovita o rutilo, se puede llevar a cabo de una forma concisa considerando un aristotipo a través del cual se derivan estos arreglos estructurales".

Una transición de fase involucra una "nueva" y una "vieja" fase, y en general una pérdida o ganancia de operaciones de simetría al ir de una fase a otra. Tal cambio estructural puede satisfacer o no la condición de nodisrupción, es decir que sus elementos de simetría, posiciones de Wyckoff, *etc*., puedan ser descritos en el marco de referencia de la vieja estructura, después de crear las distorsiones continuas necesarias con la condición de que no se requiera de ningún cambio adicional de la simetría. Para lo cual, se requiere que la simetría de la fase de inicio (frecuentemente considerada como el aristotipo) representada por el grupo $\mathcal{G}$, tenga como subgrupo al grupo $\mathcal{H}$ de la fase después de la transición[103].

[103] Wadhawan, V.K. (2000) *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach science publishers, Amsterdam. pp. 123-130.

Sin embargo, sucede a menudo que esta condición no se satisface como en las transiciones disruptivas. En las transiciones disruptivas el cambio de grupo espacial es tan drástico que la condición de nodisrupción no sé cumple. Ambas fases tienen al menos un elemento de simetría que no se presenta en la otra fase. Aunque hay una perdida o ganancia de operadores de simetría tales transiciones no presentan una correlación directa debido a que la simetría de la nueva fase no puede ser definida en términos de la estructura de partida. La transición de fase del α-GeO_2 a r-GeO_2 dopado con vanadio, es un ejemplo de una transición de fase disruptiva.

El análisis estructural de esta transición de fase disruptiva se puede llevar a cabo tomando una celda cúbica centrada en el cuerpo como la fase aristotipo, asumiendo que derivan de ella la fase tipo estishovita y la fase tipo β-cuarzo de la que deriva a su vez la fase tipo α-cuarzo, tal como lo han planteado Dmitriev *et al*. en "*Theory of reconstructive phase transitions between SiO_2 polymorphs*"[104]. En ésta descripción se puede considerar la estructura de una celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc) como el aristotipo a partir del cual se describen las estructuras de las distintas fases de la sílice, como la fase tipo β-cuarzo ($P6_222$, No.180) y estishovita presentes también en el α-GeO_2 ($P3_221$, No.154) y su transformación de fase a GeO_2 tipo estishovita ($P4_2/mnm$, No.136) dopado sustitucionalmente con vanadio.

En la descripción de Dmitriev y colaboradores, se plantea la relación estructural entre el aristotipo y la fase del β-cuarzo a través de las siguientes relaciones de los vectores a_1, a_2 y a_3 de la celda primitiva bcc (Figura 6-72(a)):

$$a_{\beta-cuarzo} = -(a_2 + 2a_3) \tag{6-12}$$

$$b_{\beta-cuarzo} = 2a_2 + a_3 \tag{6-13}$$

$$c_{\beta-cuarzo} = 3a_1 + a_2 + 2a_3 \tag{6-14}$$

En ésta relación, la descripción de la celda hexagonal requiere una elongación del eje *c* del aristotipo, tal que se genere una red de Bravais bcc-tetragonal con una relación $a/c \approx 0.7$, la que vista a través de la dirección [111] con respecto a red bcc-tetragonal presenta un apilamiento de capas hexagonales compactas.

[104] Dmitriev, V.P., Telédano., Torgashev, V.I. & Salje, E.K.H. (1998) Theory of reconstructive phase transitions between SiO_2 polymorphs. *Phys. Rev*. B**58**, 11911-11921.

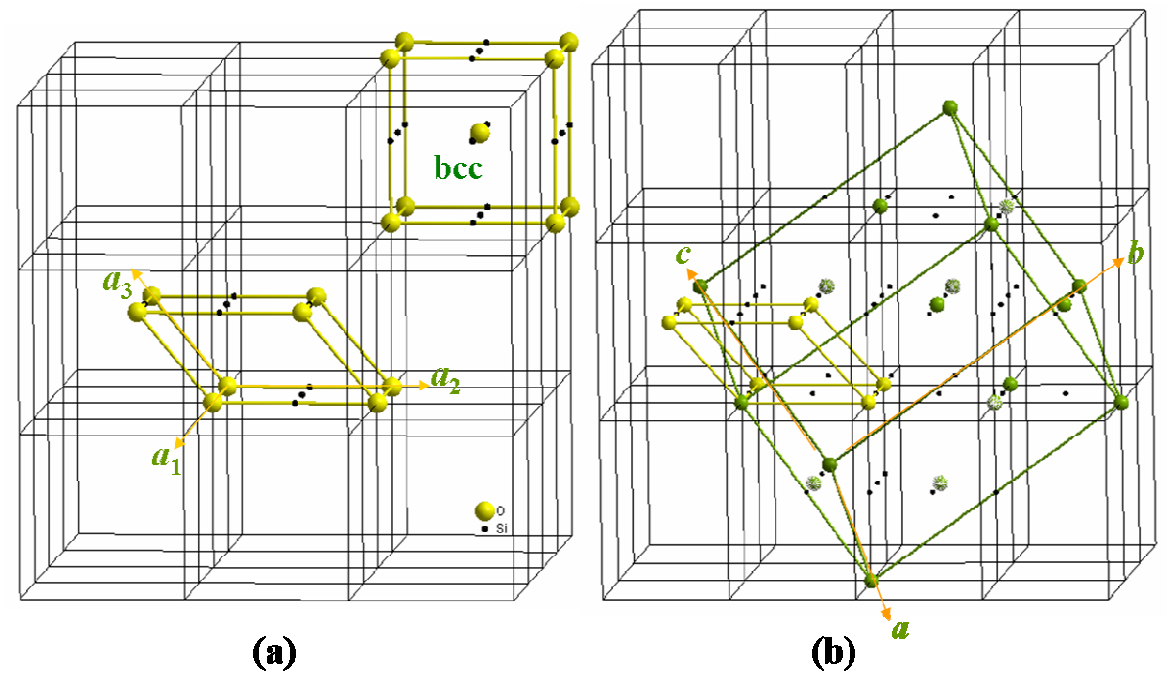


Figura 6-72. Representación esquemática de la relación de la celda cúbica centrada en el cuerpo y la celda hexagonal del β-cuarzo ($P6_422$, No.180). Las vacancias se indican como pequeñas esferas rayadas en color verde claro.

En la celda unidad con simetría hexagonal generada (Figura 6-72(b)) los átomos de oxígeno ocupan al azar 2/3 de las posiciones 1*a* de Wyckoff, mientras que 1/5 de los átomos de silicio se encuentran a la mitad de los vértices en dirección de eje *b* en la red de cristalina del β-cuarzo.

La transformación estructural del β-cuarzo a α-cuarzo, se puede plantear a través de las relaciones estructurales grupo-subgrupo por medio de una transformación isotraslacional de índice 2. En el siguiente árbol de Bärnighausen (Figura 6-73) se presenta la transformación planteada del grupo espacial del β-cuarzo (ICSD 93975) considerándolo en este paso como el aristotipo de α-GeO_2 ($P3_221$, No.154).

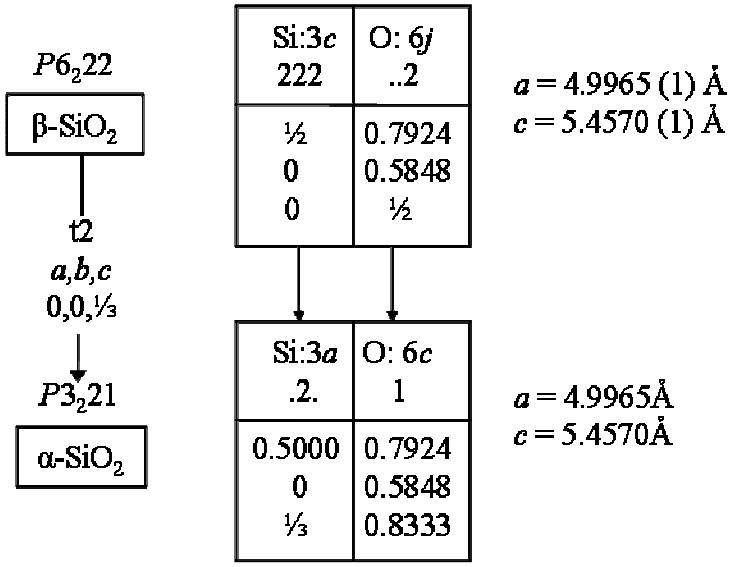


Figura 6-73. Arbol de Bärnighausen de la transformación estructural tipo *translationengleiche* de índice 2 de β-SiO_2 ($P6_222$, No.180) a α-SiO_2, ($P3_221$, No.154), isoestructural con el GeO_2 con simetría hexagonal.

Este cambio estructural mantiene los parámetros de la celda unidad, por lo que la matriz P es la matriz identidad.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \tag{6-15}$$

Las correspondientes posiciones atómicas para la descripción de la estructura tipo α-GeO_2 se obtuvieron de acuerdo a la siguiente transformación en la que se considera el desplazamiento del origen en 0,0,⅓, y los parámetros de partida (*x*,*y*,*z*) del β-cuarzo (ICSD 73975):

$$\mathbf{Q} * \bar{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{r}}' \tag{6-16}$$

Los valores de los parámetros de celda y las nuevas coordenadas atómicas obtenidas se comparan con los del óxido de germanio tipo α-cuarzo utilizado como reactivo en este trabajo *i.e.* a = 4.9858 Å, c = 5.647 Å (ICSD 66592).

La descripción estructural entre el GeO_2 isoestructural con el α-SiO_2 y su fase tipo estihovita, se realizó nuevamente tomando como base una celda cúbica centrada en el cuerpo, debido a que la transición de

fase del α-GeO_2 a r-GeO_2:V^{5+} no hay una relación de simetría directa entre el grupo espacial $P3_221$ (No.154) del α-GeO_2 y el grupo espacial $P4_2/mnm$ (No.136) GeO_2 tipo estishovita.

En la representación de la estructura de la estishovita en las celdas bcc, los átomos de silicio ocupan las esquinas y centros, posiciones 2*a*, de la celda unidad tetragonal. En esta estructura los átomos de oxígeno presentan una coordinación octaédrica y se encuentran sobre las diagonales de las caras perpendiculares al eje ***c***. Esto corresponde a una ligera deformación de la celda bcc, una celda unidad de la estishovita se comienza a formar por cuatro celdas unidad con las siguientes relaciones entre los vectores de la celda primitiva bcc:

$$a_{estishovita} = a_1 + a_2 + 2a_3, a_2 \quad (6\text{-}17)$$

$$b_{estishovita} = a_1 - a_2 \quad (6\text{-}18)$$

$$c_{estishovita} = a_1 + a_2 \quad (6\text{-}19)$$

En la subcelda los átomos de oxígeno están ordenados mientras que los átomos de silicio coordinados octaédricamente, están distribuidos al azar en las posiciones de Wyckoff 3*b*, Figura 6-74.

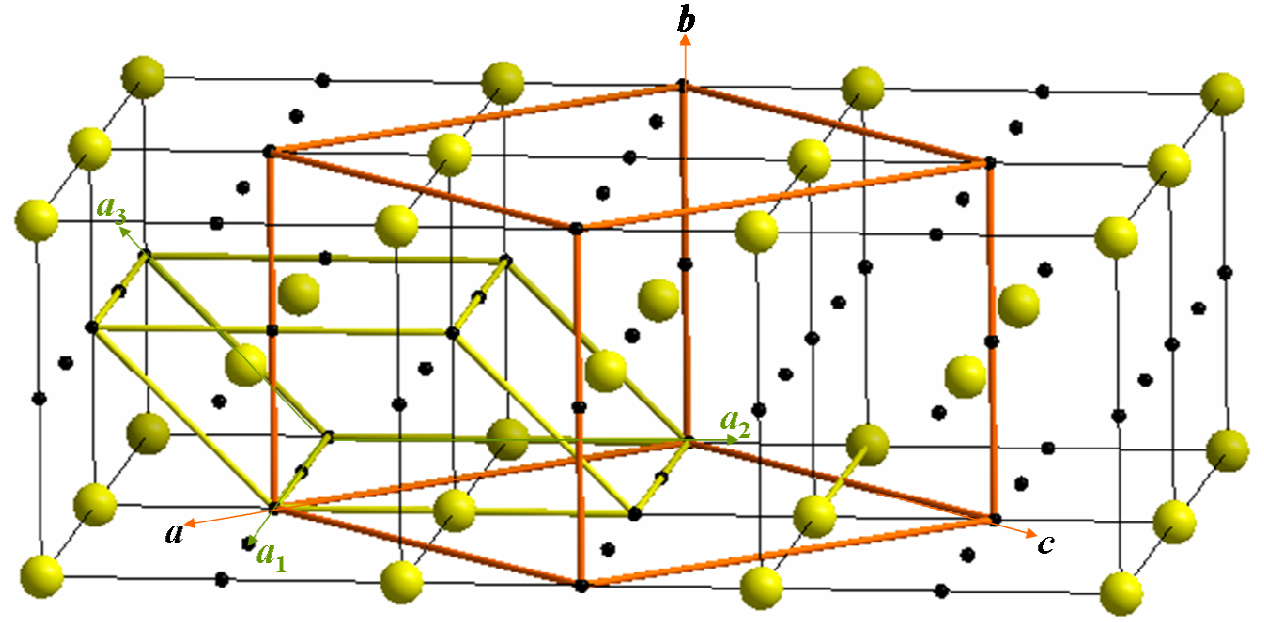


Figura 6-74. Celda unidad tetragonal de la estishovita dentro de seis celdas unidad bcc. Las esferas en color claro corresponden a los átomos de oxígeno, las esferas en color negro con un diámetro menor corresponden a átomos de silicio y vacancias distribuidas al azar en la estructura.

Por lo tanto, la descripción de la estishovita se puede tratar a partir de considerar una estructura bcc parcialmente desordenada. Los correspondientes mecanismos de transición involucran un ordenamiento de los átomos de silicio en las posiciones 2*a*, mientras que las posiciones tetragonales 4*f* y 4*c* permanecen vacantes. En el r-GeO_2:V^{5+} las posiciones 2*a* están ocupadas por germanio y en una pequeña proporción distribuida al azar por iones vanadio, con la correspondiente presencia de vacancias para compensar el balance de carga en la estructura cristalina.

En conclusión dos puntos a considerar en este trabajo son:

- La presencia de metales alcalinos promueven la reducción del estado de oxidación del ión vanadio[105] de V^{5+} a V^{4+} y por ende la sustitución de este ión por germanio en la estructura cristalina, como suceden con el Ti^{4+} en el $Li_2VO(Si_{1-2x}Ge_x)O_4$, donde el vanadio (IV) al presentar una coordinación de pirámide cuadrada permite una sustitución parcial de este ión por otros iones tetravalentes[106] *i.e*. la sustitución de V^{4+} por Ti^4.
- La elaboración de las rutas de transformación cristalográficas deben de considerar no solo el formalismo cristalográfico en su elaboración sino también la existencia de las fases contenidas en esta ruta, de tal forma que estas relaciones tengan un sentido físico y químico. Un aspecto a considerar cuando se tiene un aristotipo con múltiples rutas de transformación hacia un hettotipo determinado, tal como sucede con la transformación de fase de la estructura tipo α-cuarzo a estishovita, es considerar aspectos físicos y químicos reportados de estas series, a fin de comparar los parámetros estructurales obtenidos con los reportados en estructuras representativas sintetizadas a través de diversos métodos de síntesis y/o elucidadas teóricamente.

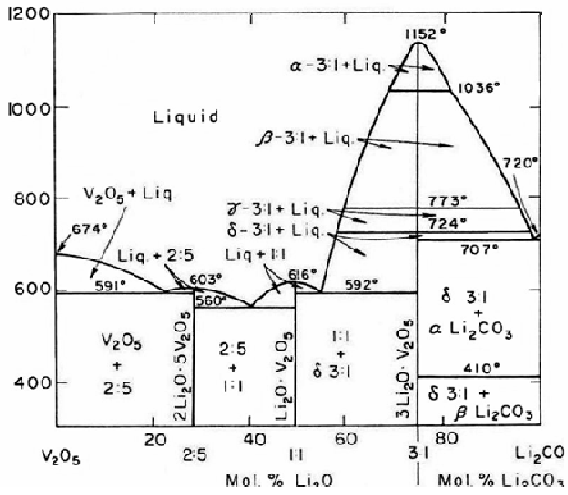
[105] Clark, Robin Jon Hawes. (1968) *The chemistry of titanium and vanadium: an introduction to the chemistry of the early transition elements*. Elsevier, Amsterdam.

[106] Millet, P. & Satto, C. (1998) Synthesis and structures of the layered vanadyl (IV) silico-germanates $Li_2VO(Si_{1-2x}Ge_x)O_4$ (x=0, 0.5,1 *Mater. Res. Bull*. **33**, 1339-1345.

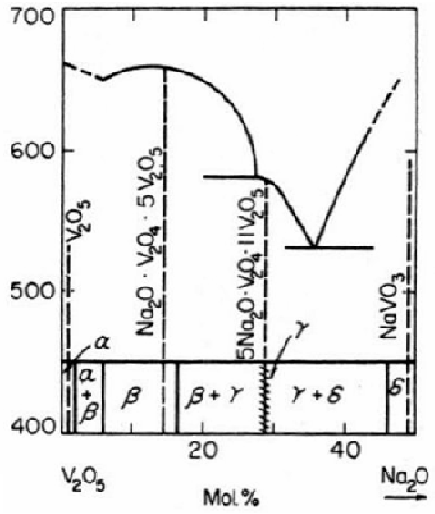
Anexo 6 - I

Diagramas de Fase Binarios de los Sistemas: A_2O *vs* GeO_2 y A_2O *vs* V_2O_5 donde A es Li^+, Na^+ o K^+

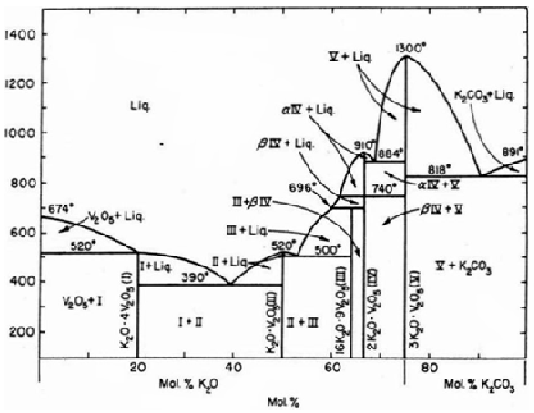
V_2O_5-Li_2CO_3



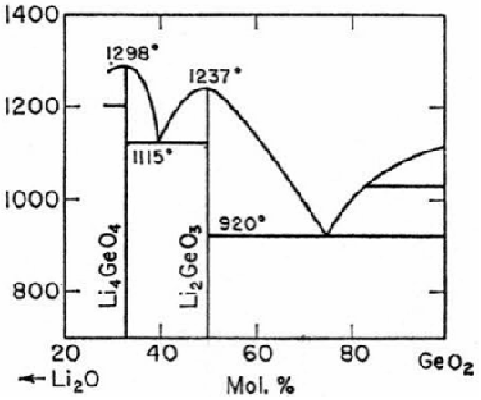
V_2O_5-Na_2O



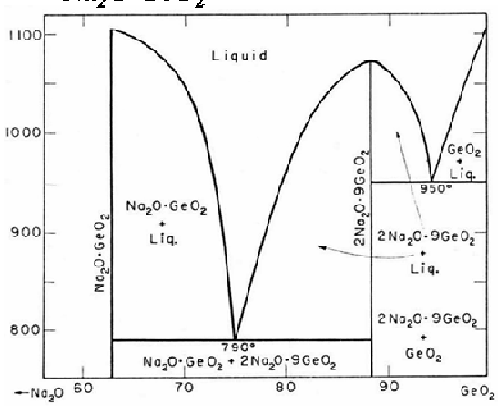
V_2O_5-K_2CO_3



Li_2O-GeO_2



Na_2O-GeO_2



Anexo 6 - II

Preparación de las muestras $Ge_{0.83}V_{0.17}O_2$ con Li_2O o K_2O para XPS

Las mediciones de XPS se realizarón a UHV, Ultra alto vacio, en un espectrométro Thermo-VG SCALAB 250 system, equipado con una fuente monocrómatica AlKα (hν =1486.6 eV) y un analizador hemiesférico. La presión base del sistema SCALAB fue menor a $1x10^{-9}$ torr.

Reporte de la preparación de las muestras para su análisis por XPS, reportado por la Dra. Cortes Jacome María Antonia.

1. Preparación de la muestra.

    a. La Muestra fue manipulada con guantes y pinzas, para evitar así contaminar y degradar el vació dentro del equipo de ultra alto vacío (XPS). Primero la muestra se muele lo más finamente posible con un mortero de ágata, previamente se corta un rectángulo de laminilla de Indio de 5×5 mm aprox. y la muestra molida se compactó firmemente sobre la lámina de In, y se sopla el polvo suelto con el enema (no con la boca pues se contaminaría la muestra). Así no desprende partículas que podrían contaminar el equipo, además de que la muestra queda con una superficie lisa, lo cual mejora la calidad del muestreo. La muestra se fija sobre un porta muestras estándar y con uso de diafragama para entonces ser introducida en el equipo XPS.

2. Introducción de la Muestra a la precámara del XPS.

    a. Una vez introducida la muestra en el precámara se esperó a que la presión de la precámara llegará por lo menos al orden de 10^{-8} mBar para que la muestra esté lo suficientemente desgasificada como para introducirla a la cámara de análisis.
    b. Cuando el vació en la cámara de preparación (o precámara) llegó al orden de $5.6\ x10^{-8}$ mBar, se introdujo la muestra a la cámara de análisis, abriendo la compuerta entre las cámaras.
    c. El vació en la cámara de análisis llegó al orden de $3\ x\ 10^{-10}$ mBar antes de comenzar el experimento.
    3. La muestras fueron analizadas utilizando las siguientes condiciones:
    Step Size (eV) 1.0 para el Survey
    Step Size (eV) 0.1 para los detalles
    Scans = 50

Conclusiones 204
Apatitas 204
Ortofosfatos 206
Pirofosfatos 206
Tectocompuestos 207
Perspectivas 208

Conclusiones

A continuación se presentan las principales conclusiones que se desprenden de los distintos sistemas estudiados en el presente trabajo.

Apatitas

I. Las distorsiones estructurales que dan lugar a las transiciones de fase están relacionadas con la presencia de defectos puntuales sustitucionales en las estructuras tipo apatita. Estas distorsiones estructurales analizadas en el marco teórico de las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo, se pudieron describir considerando en cada caso una estructura patrón o aristotipo a partir de la cual se realizaron las distorsiones estructurales que dan lugar a la nueva fase; la transformación de fase de la hidroxiapatita monoclínica (HAp) a carbonato hidroxiapatita hexagonal (CO_3-HAp) y la transformación de fase de la cloroapatita monoclínica (ClAp) a oxicloroapatita hexagonal (OClAp), son ejemplo de este análisis y cuyo entendimiento es de fundamental importancia en los mecanismos que se han propuesto para la generación y resorción de tejido óseo.

II. La transformación de fase de HAp a CO_3-HAp es inducida por la sustitución de iones fosfato por iones carbonato (defectos puntuales) en posiciones de Wyckoff 4*f*, lo que genera un rompimiento de la simetría a través de una transformación *translationengleiche* de índice 3, en el que el grupo espacial intermedio (hipotético) $P112_1/m$ (No.11) pertenece a una clase cristalina de menor orden. El segundo paso planteado en esta transformación involucra una elongación de parámetro de celda *b* y un desplazamiento del origen en 0,-½,0, por medio de una transformación tipo *klassengleiche* de índice 2 que permite llegar a la simetría monoclínica de la hidroxiapatita con grupo espacial $P112_1/b$ (No.14).

III. El grupo espacial de la hidroxiapatita monoclínica es un subgrupo del grupo espacial de la carbonato hidroxiapatita hexagonal y por lo tanto, sus posiciones atómicas son resultado del desplazamiento de las posiciones de la HAp, en el plano *ab* principalmente.

IV. La distorsión de la celda unidad de la CO_3-HAp hexagonal a HAp monoclínica, se presenta en el plano ***ab***. Cuyo por ciento en peso del carbonato (5.1%Wt CO_3 cuantificado por WDS) presenta una relación lineal con respecto a la longitud del parámetro de celda *a*, acorde a la ecuación reportada por LeGeros[1]: $a = 9.44 - 0.006 \times (5.1\%) = 9.409$ Å.

V. La presencia de los iones carbonato genera una arreglo de orden-desorden de los iones hidroxilo en los que la presencia de los grupos carbonato genera puntos de inversión, si se considera que los grupos hidroxilo dentro de una columna ordenada de OH definen un dominio; por lo que la simetría monoclínica está presente cuando la hidroxiapatita esta libre de defectos. Este fenómeno es de gran importancia para explicar la disolución de tejido óseo.

VI. La incorporación de los iones $[CO_3]^{2-}$ en la estructura de la HAp presenta bandas de absorción características del $[CO_3]^{2-}$ en 1456, 1420 y 876 cm^{-1}, que corresponden a una sustitución en los sitios del fósforo tipo B de acuerdo a Fleet y Liu[2].

[1] LeGeros, R.Z. (1965) Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature*, **206**, 403-404.

[2] Fleet, M. & Liu, X. (2003) Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group (P-3) and orientation of channel carbonate ion. *J. Solid State Chem*. **174**, 412-417.

VII. La formación de agregados del orden de nanometros en la muestra es efecto de: (*i*) la incorporación del $[CO_3]^{2-}$ en la estructura de la hidroxiapatita, ya que los grupos carbonato limitan el crecimiento del cristal y determinan una morfología más isotrópica[3], efecto del método de síntesis *i.e*. molienda mecánica en el que se reduce el tamaño de partícula desde micras hasta agregados del orden de nanometros. Presentando la muestra un tamaño promedio aparente de 125.7 (4) y 108.5 (1) nm para las fases monoclínica y hexagonal respectivamente.

VIII. El valor del índice de cristalinidad de la fase monoclínica y hexagonal de la HAp se determinó considerando las estimaciones del fondo local (a) y general (b) en la región del espectro de difracción de rayos X convencional donde se localizan las reflexiones de Bragg 112, 300, y 202 de la HAp, a través de la expresión I = 10(a/b) usada por Bartsiokas & Middleton[4] en la estimación del grado de fosilización de muestras de hueso moderno y paleontológico. El alto índice de cristalinidad I = 9.49 ±0.05 de las fases de HAp en la muestra de acuerdo a las estimaciones realizadas por Bartsiokas & Middleton, corresponde al que presenta un hueso antiguo. Por consiguiente, la síntesis de hidroxiapatita con un tamaño de cristal del orden de nanometros análogo al de hidroxiapatita en hueso con un alto índice de cristalinidad es de gran importancia, debido a que hay una fuerte correlación entre éste y el grado de fosilización del hueso humano.

IX. La transformación de fase de la ClAp monoclínica $Ca_{10}(PO_4)_6C_{l2}$ a OClAp hexagonal $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$, es inducida por los defectos puntuales sutitucionales catiónicos en las posiciones de Wyckoff 4*f* para Ho(1) y Na y 6*h* para el Ho(2) y Si; y por las sustituciones aniónicas del cloro por oxígeno en la posición de Wyckoff 2*a*. Aunque esta transformación de fase se puede llevar a cabo también con el tratamiento térmico de la fase monoclínica a 350°C como lo señala Bauer & Klee[5], o por la presencia de vacancias por la sublimación del cloro[6]. Por lo tanto, este cambio de fase se debe a una distorsión del apilamiento de los átomos de cloro y oxígeno en dirección del eje *c*, ya que estos no se encuentran en el centro del plano triangular formado por los iones Ho(2).

X. La presencia del ión Na^+ y Cl^- en la estructura cristalina de la oxicloroapatita $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$, da lugar a un menor tamaño en los parámetros de celda a = 9.3444(2) Å y c = 6.7611(1) Å con respecto a la $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (ICSD 41277) reportada por Bauer & Klee[7] con a = 9.643(1) Å y c = 6.766(3) Å.

XI. El método de molienda mecánica alcanza temperaturas considerablemente elevadas (~ 850°C temperatura de sublimación del NaF), ya que durante el proceso de molienda de la mezcla con estequiometría nominal $NaHo_4(SiO_4)_3F$, se sublimo totalmente el flúor contenido en la mezcla, lo que dio origen a la formación de la oxiapatita $Na_{1.02}Ho(1)_{2.98}Ho(2)_6(SiO_4)_6O_2$.

XII. El ión alcalino (Na^+) tanto en la oxicloroapatita como en la oxiapatita, tiende a ocupar la posición de Wyckoff 4*f*, que es ocupada idealmente por iones Ca^{2+}.

---

[3] LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E., Shirra, W. P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409-1411.

[4] Bartsiokas, A. & Middleton, A.P. (1992) Characterization and dating of recent and fossil bone by X-ray diffraction. *J.Arqueological.Sci*. **19**, 63-72.

[5] Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) Induced ferroelectricity in chloroapatite. *Z. Kristallogr*. **206**, 15-24.

[6] Prener, J.S. (1971) Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *J.Solid State Chem*. **3**, 49–55.

[7] Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *Eur. J. Mineral*. **5**, 307–316.

XIII. El tamaño promedio aparente de la OAp que se obtuvo por molienda mecánica fue de 77.69 (1) nm.

XIV. Con el método de molienda mecánica es posible sintetizar la OClAp y la OAp con un grado de cristalización elevado.

Ortofosfatos

XV. La adición del fundente en la síntesis del ortofosfato de itrio, permitió el crecimiento de cristalitos bien facetados con hábitos cristalinos prismáticos, pirámides isodimensionales y pinácoides básicos rómbicos con desarrollo de las caras {*hkl*}, {0*kl*} y {*h*0*l*}, característicos de la clase bipiramidal ditetragonal 4/*m*2/*m*2/*m* con cortes en los planos *h*0*l* y *hkl* y a la clase bipiramidal rómbica 2/*m* 2/*m* 2/*m*. Esta variación en el hábito cristalino, se debe probablemente a la inserción del ión litio (~ 3.07±10 %Wt en la muestra) en las cavidades de la estructura generando en una porción de la muestra el cambio estructural de la simetría tetragonal a ortorrómbica del YPO_4. La aseveración anterior se fundamenta en los resultados obtenidos al intentar llevar a cabo la síntesis de la fase tipo xenotima bajo las mismas condiciones experimentales sin la adición de Li_2CO_3, cuya fase no se formo sino hasta los 1200°C, y a las variaciones en los parámetros de red del ortocompuesto obtenido.

XVI. La adición de un fundente *i.e*. carbonato de litio Li_2CO_3, en el método de preparación del ortofosfato de itrio YPO_4 ($I4_1/amd$, No.141) tipo circón indujo un cambio estructural de éste a un arreglo cristalino de menor simetría. El cual en el marco de las relaciones estructurales grupo-subgrupo se puede describir como una transformación directa desde el aristotipo $\mathcal{G}$ = $I4_1/amd$[(2)], No.141 hacia el subgrupo $\mathcal{H}$ = $Fddd$[(2)], No.70 a través de la reducción de simetría del $\mathcal{G}$ a $\mathcal{H}$ por medio de una transformación tipo *translationengleiche* de índice 2, con base la reducción de simetría del ortovanadato de terbio $TbVO_4$ de $I4_1/amd$ a *Fddd* reportada por Kirschbaum *et al*[8].

XVII. Debido a la cantidad pequeña de la fase ortorrómbica del YPO_4:Li en la muestra, el doblete presente por las reflexiones {*hkl*} y {*khl*} indicador del cambio de simetría tetragonal a ortorrómbica, no se observo por la técnica de DRX debido a que estas reflexiones están altamente correlacionadas y frecuentemente aparecen superpuestas con otras reflexiones, por lo que en la información de bulto por DRX no es posible obsérvalas. Para ello se propone realizar posteriormente un análisis puntual por microscopia de transmisión de electrones en los cristalitos con hábito cristalino bipiramidal rómbico que es en los que posiblemente esta presente el ión litio en las cavidades y en donde se debe dar la distorsión estructural.

Pirofosfatos

XVIII. Durante la síntesis de los pirofosfatos tipo $AM^{III}P_2O_7$ con A = Li, K y M^{III} = Y, Ho; por el método de reacción en estado sólido con y sin atmósfera reductora (flujo de argón), se corroboró que la formación y estructura de los fosfatos depende de la temperatura de calentamiento, la velocidad y tiempo de reacción, el tipo de cationes coordinados a los iones

[8] Kirschbaum, K., Martin, A., Parrish, D.A., Pinkerton, A.A. (1999) Jahn-Teller-verzerrung des zircon-typs für das beispiel terbium-orthovanadat. *J. Phys. Condensed Matter*. **11**, 4483-4490.

fosfato $[PO_4]^{3-}$, así como a los diversos grados de condensación de los fosfato; debido que durante el método de síntesis empleado aún controlando algunos de los parámetros anteriores se generaban diversas fases.

XIX. Al sintetizar el pirofosfato de itrio-potasio se presentó la sal correspondiente al ácido pirofosfórico *i.e.* $K_4P_2O_7$, producto de la descomposición del fosfato monoácido de amonio $(NH_4)_2HPO_4$, así como el ortofosfato de itrio YPO_4, posible producto de la reacción de hidrólisis del ión pirofosfato.

XX. El análisis morfológico de la muestra del pirofosfato de itrio-potasio con las micrografías obtenidas usando electrones retrodispersados se distinguen dos fases. Algunos microcristales presentan un hábito cristalino bipiramidal tetragonal que corresponde al YPO_4, (zonas más contrastadas en la micrografía dado que dispersan más electrones, debido a un mayor porcentaje de itrio en el cristal), mientras que aquellos con un hábito pinacoidal rómbico como base corresponden a los de la fase piro KYP_2O_7 en la que el porcentaje de itrio es menor con respecto al del ortocompuestos correspondiente.

XXI. Los pirofosfatos $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$ muestran un arreglo cristalino isoestructural al compuesto reportado por Hamady, así como el ortofosfato de holmio tipo circón ($HoPO_4$) y la sal $Li_4P_2O_7$ y $K_4P_2O_7$ respectivamente.

XXII. La reacción de hidrólisis del ión piro en el $LiHoP_2O_7$ y $KHoP_2O_7$, se presentó cuando se elevó 100°C su temperatura de síntesis *i.e*. de 750 a 850°C.

Tectocompuestos

XXIII. La transformación de fase del oxido de germanio tipo α-cuarzo a tipo estishovita o rutilo es inducida parcialmente por la sustitución del ión germanio por vanadio en la posición 2*a* de Wyckoff dentro del grupo espacial de la estishovita (*P*4$_2$/*mnm*, No.136), cuando la proporción de vanadio es menor al 50% con respecto a la del germanio en el calculo estequiométrico nominal.

XXIV. Se obtuvo el óxido de germanio isotópico con la estishovita dopado con vanadio r-GeO_2:V^{5+}, el cual presentó fluorescencia al ser bombardeada la muestra con partículas alfa durante el análisis químico de la muestra por RBS.

XXV. La estabilidad del tetraedro de germanio depende de la presencia del vanadio en el sistema, ya que como lo señala Byrappa[9] la presencia de cationes metálicos con una alta electronegatividad tiende a disminuir la coordinación de los átomos de oxígeno en el tetraedro de germanio promoviendo el cambio de coordinación de éste.

XXVI. El estado de coordinación pentavalente del vanadio en la estructura del r-GeO_2, contribuye a la formación de vacancias en la red a fin de compensar la carga en la muestra: $5Ge^{4+} \leftrightarrow 4V^{5+} + \text{Vacancia}$. Cabe mencionar que este estado de oxidación del vanadio en la estructura del α-GeO_2, le confiere posibles propiedades catalíticas.

XXVII. La descripción de fase del α-GeO_2 a r-GeO_2:V^{5+} representa una transformación de fase disruptiva, debido a que no es posible plantear una relación estructural directa entre la fase de inicio y su transformación, debido a que el cambio del grupo espacial es tan drástico que la condición de disrupción no sé cumple. Se infiere, que este puede estar relacionado con el

[9] Byrappa, K. & Pushcharovsky, Y. (1992) Crystal chemistry and its significance on the growth of technological materials: part I; silicates, phosphates and their analogues. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **24**, 269-359.

cambio de coordinación tetragonal a octaédrica del germanio, asociado a un estado intermedio en el que el ión $[GeO_4]^{4-}$ se encuentra coordinado con iones alcalinos, en este caso con K^+.

XXVIII. La transformación disruptiva del α-GeO_2 a r-GeO_2:V^{5+} se describe considerando a una celda cúbica centrada en el cuerpo, como el aristotipo a través de los que se deriva la estishovita isoestructural con el r-GeO_2:V^{5+}, y el β-cuarzo en el que si se puede establecer una relación de simetría directa con el α-SiO_2 análogo al α-GeO_2.

Perspectivas

I. Determinar las propiedades eléctricas *i.e*. piezoelectricidad, ferroelectricidad; en la mezcla de la carbonato hidroxiapatita CO_3-HAp e hidroxiapatita HAp, debido a que algunos efectos de éstas propiedades están relacionados con el crecimiento del hueso[10], punto de interés en la generación de prótesis óseas.

II. Estudiar los defectos en la estructura de los cristales nanometricos por microscopia electrónica de alta resolución.

III. Elucidar la coexistencia de la fase CO_3-HAp e HAp a través de cálculos computacionales.

IV. Llevar a cabo un estudio sobre las propiedades eléctricas de las oxipatatitas obtenidas en este trabajo *i.e*. $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ y $Na_{1.02}Ho_{8.98}(SiO_4)_6O_2$, dado que los conductores de óxidos iónicos son uno de los más importantes electrolitos cerámicos con potenciales aplicaciones como sensores, pilas de combustible, *etc*.[11, 12].

V. Realizar un estudio más detallado sobre la transformación estructural del YPO_4 con simetría ortorrómbica, esto a través del análisis cristalográfico por microscopia electrónica de transmisión de uno de los microcristales con morfología bipiramidal rómbica presente en la muestra.

VI. Optimizar las condiciones de síntesis de los pirofosfatos de tal manera que se obtenga una sola fase presente al concluir la reacción.

VII. Estudiar las posibles propiedades del óxido de germanio con simetría tetragonal dopado con vanadio (V).

VIII. Debido a que en varios sistemas se generan vacancias, el futuro trabajo que emana de este tema de análisis es llevar a cabo una descripción de las transformaciones de fase nodisruptivas considerando en su descripción estructural la posible existencia de vacancias, a fin de hacer una descripción más apegada a la realidad en las relaciones cristalográficas grupo-subgrupo.

[10] Posner, A.S. (1969) Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev*. **49**, 760-792.

[11] Narayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. (1995) Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chem. Lett*. **6**, 431-442.

[12] Narayama, S., Aono, H. & Sadaoka, Y. (1995) Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *J. Mater. Chem*. **5**, 1801-1805.

Referencias

- Andrault, D., Fiquet, G., Guyot, F., Hanfland, M. (1998) Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*. **282**, 720-724.
- Akrim, A., Zambon, D., Metin, J., Cousseins J.C. (1994) Affinement de la structure cristalline de $CsYP_2O_7$ par la méthode de Rietveld. *C.R. Acad. Sci. Paris, T.* **318**, 1319-1324.
- Araux, E. (2005) *Curso práctico de identificación de minerales*. Sociedad mexicana de cristalografía, A.C. México.
- Armatas, G., Kanatzidis, M. (2006) Mesostructured germanium with cubic pore symmetry. *Nature*. **441**, 1122-1125.
- Askelan, D.R. (2005) *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cengage Learning, México. p. 479.
- Barton, E.S., Altermann, W., Williams, I.S., Smith, C.B. (1994) U-Pd zircon age for a tuff in the Campbell group, griqualand west sequence, South Africa: implications for early proterozoic rock accumulations rates. *Geology* **22**, 343-346.
- Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) Induced ferroelectricity in chloroapatite. *Z. Kristallogr*. **206**, 15-24.
- Bauer, M. & Klee, W.E. (1993) The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *Eur. J. Mineral*. **5**, 307–316.
- Baur, W.H. (1994) Rutile type derivatives. *Z. Kristallogr*. **209**,143-150.
- Baur, W.H. & Khan, A.A. (1971) Rutile-type compounds. IV. SiO_2, GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Cryst.* B**7**, 2133-2139.
- Benjamin, J.S. & Schelleng, R.D. (1981) Dispersion strengthened aluminum-4 pct magnesium alloy made by mechanical alloying. *Metall. Trans. A***12**, 1827-1833.
- Bensch W. & Depmeier, W. (2001) Course, *Modern analytical methods in solid state chemistry*. Guadalajara, México.
- Bernés, F.S. (1987) *Introducción a la determinación de la estructura cristalina de monocristales*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. México.
- Bergström, Ö., Gustafsson, T., Thomas, J.O. (1997) Electrochemically lithiated vanadium oxide, Li2V6O13. *Acta Cryst*. C**53**, 528-530.
- Berry, L.G. & Mason, B. (1966) *Mineralogía*. Ediciones Aguilar, España. pp. 477-637.
- Bertaut, E.F. (1976) On maximal subgroups with increased unit cells. *Acta. Cryst*. **A**32, 976-983.
- Blasse, G. (1975) Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites. *J. Solid State Chem*. **14**, 181-184.
- Boatner, L.A., Bell, G.W., Abraham, M.M., Finch, C.B., Floran, R.J., Huray, P.G., Rappaz, M. (1980) *The management of alpha-contaminated wastes*. International atomic energy agency, IAEA-SM-264/73. Vienne, Austria.
- Bolzan, A.A., Fong, C., Kennedy, B.J., Howard, C.J. (1997) Structural studies of rutile-type metal dioxides *Acta Cryst*. B**53**, 373-380.
- Bond, G.C, Sárkány, A.J., Parfitt, G.D. (1979) The vanadium pentoxide-titanium dioxide system. *J.Catal*. **57**, 476-493.
- Bonel, G., Labarthe, J.C., Vignoles, C. (1973) Contribution a l'étude structurale des apatites carbonatées de type B. In: Physico-chimie et Cristallographie des Apatites d'Interêt Biologique. Colloques Internationaux de Centre National de la Recherche Scientifique No. 230. Paris: CNRS: 1975, 117-125.Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.
- Boultif, A. & Loüer, D. (1991) Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy methods. *Appl. Crystallogr*. **24**, 987-993.
- Bragg, L. (1968) X-Ray crystallography. *Scientific American* **219**, 58-70.
- Brandenburg, K. Diamond Version 3.0e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Briggs, D., Brady, J. and Newton, B. (2000) *Scanning Electron Microscopy and X-Rays Microanalysis*. In Scanning Electron Operation. Jeol JSM 6400.
- Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J.L., Rosales, I., García-Robledo, J., Orozco, E. (2001) The crystal structure of $FeInGe_2O_7$. *Z. Kristallogr,* **216**, 438-441.
- Buerger, M.J. Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals. John Wiley and Sons. New York, 1956.
- Byrappa, K. & Pushcharovsky, Y. (1992) Crystal chemistry and its significance on the growth of technological materials: part I; silicates, phosphates and their analogues. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **24**, 269-359.
- Byrappa, K. & Srikantaswamy, S. (1990) Recent progress in the growth and characterization of aluminium orthophosphate crystals. *Prog. Crystal Growth and Charact*. **21**, 199-254.

- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001) *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*. Noyes, New York. pp. 418-419.
- Casting, R. & Guinier, A. (1952) Congrès de Mic. El., 391, Revue d'Optique, Paris.
- Cascales, C., Fernández-Díaz, M.T., Monge, M.A., Bucio, L. (2002) Crystal structure and low-temperature magnetic ordering in rare earth iron germinates $RFeGe_2O_7$ R = Y, Pr, Dy, Tm, and Yb. *Chem. Mater*. **14**, 1995-2003.
- Cavalli, E., Bettinelli, M., Belletti, A., Speghini, A. (2002) Optical spectra of yttrium phosphate and yttrium vanadate single crystals actived with Dy^{3+}. *J. Alloys Compd*. **341**, 107-110.
- Chang, B.S., Lee, C.K., Hong, K.S., Youn, H.J., Ryun, H.S., Chung, S.S. *et al*., (2000) Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configuration. *Biomaterials*. **21**, 1291-1298.
- Cifrulak, D. (1970) High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate. *The American Mineralogist*. **55**, 815-824.
- Clark, Robin Jon Hawes. (1968) *The chemistry of titanium and vanadium: an introduction to the chemistry of the early transition elements*. Elsevier, Amsterdam.
- Clearfield, A. (1995) Inorganic ion exchangers: a technology ripe for development. *Ind.Eng.Chem.Res*. **34**, 2865-2872.
- Corbridge, D.E.C. (1974) *The structural chemistry of phosphorus*. Elsevier, Amsterdam. pp. 64-80.
- Coreño, A.J., *et al*. (2005) Mechanochemical synthesis of nanocrystlline carbonate-substituted hydroxyapatite. *Optical materials* **27**, 1281-1285.
- Cromer, D.T. & Mann, J.B. (1968) X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Cryst.* A**24**, 321-324.
- Cruz, F., Minas da Piedade, M., Calado. J. (2005) Standard molar enthalpies of formation of hydroxy-chlor-and bromapatite. *Chem. Thermodynamics*. **37**,1061-1070.
- Czupińska, G. & Znamierowska, T. (1991) Phase equilibria in the system YPO_4-K_3PO_4-$K_4P_2O_7$. *Mater. Chem. Phys*. **27**, 331-336.
- Dean, D.W.,Wentzcovitch, R. M., Keskar, N., Chelikowsky, J. R. (2000) Pressure-induced amorphization in crystalline silica: soft phonon modes and shear instabilities in coesite. *Phys. Rev.* B**61,** 3303–3309.
- Demeter, M., Neumann, M., Reichelt, W. (2000) Mixed-valence vanadium oxides studies by XPS. Surface Sci. **454-456**, 41-44.
- Demortier, G. (1997) *Essential of PIXE and RBS for archaeological purposes; on applications of ion beam analysis*
- *techniques to arts and archeometry*. Universidad de Sevilla, Sevilla.
- De Wolff, P.M. (1968) A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Cryst*. **1**, 108-113.
- Deyá, M.C., Blustein, G., Romagnoli, R., del Amo, B. (2002) The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates. *Surf. Coat. Technol*. **150**, 133-142.
- Días Barriga L. (2006) Notas Nanotubos de Carbón.
- Dieumegard, D., Laurel, b., Amsel, G. (1980) Microanalysis of fluorine by nuclear reactions $^{19}F(p,\alpha_0)^{16}O$ and $^{19}F(p,\alpha\gamma)^{16}O$ reactions. *Nucl. Inst. Methods*. **168**, 93-96.
- Dmitriev, V.P., Telédano., Torgashev, V.I. & Salje, E.K.H. (1998) Theory of reconstructive phase transitions between SiO_2 polymorphs. *Phys. Rev*. B**58**, 11911-11921.
- Dvoncova, E., Lii, K.H. (1993) Synthesis, crystal structure, and magnetic susceptibilities of $CsFeP_2O_7$ and $RbFeP_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **105**, 279-286.
- Elliott, J.C. (1994) *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Elsevier, Amsterdam.
- Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.
- Elliot, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P. (2002) Apatite structures. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. *Advances in X-ray Analysis*. Vol. **45**, 172-181.
- Elliot, J.C.&Young, R.A. (1968) *Bull. Soc. Chim. France*. (**no. special**), 1763. Citado en: Elliott, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A. (1973) Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*. **180**, 1055-1057.
- Eckert, J., Schlutz, L., Hellstern, E. & Urban, K. (1988) Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity. *J. Appl. Phys*. **64**, 3224-3228.
- Emirdag-Eanes, M., Pennington, W.T., Kolis, J.W. (2004) Synthesis, structural characterization and magnetic properties of $NaRE_9(GeO_4)_6O_2$ (RE = Nd, Pr). *J. Alloys Compd*. **366**, 76-80.
- Erwing, R.C., Lutze, W., Weber, W.J. (1995) Zircon: A host-phase for the disposal of weapons plutonium. *J. Mater. Res*. **10**, 243-246.
- Erwin Parthé (2004) *Cristaloquímica*. Sociedad Mexicana de Cristalografía. Cuarto Congreso Nacional de Cristalografía. pp. IV-17.

- Evans, G. (1994) "The method of multiple wavelength anomalous diffraction using synchrotron radiation at optimal X-ray energies: application to protein crystallography." Tesis de Doctorado. Universidad de Warwick. Gran Bretaña.
- Fabregat Guinchard, F.J. (1971) *Cristalografía Geométrica*. UNAM, México.
- Feldman, L.C. & Picraux, S.T. En: *Ion Beam Handbook for Material analysis*. Mayer, J.W. & Rimini, E. Editors. Academic Press. New York.
- Fleet, M.E. & Pan, Y. (1995) Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *American Mineralogist*. **80**, 329–335. (b) (1997) Site preference of rare earth elements in fluorapatite: Binary (LREE+HREE)-substituted crystals. *American Mineralogist*. **82**, 870–877.
- Fleet, M.E., Liu, X., Pan, Y. (2000) Rare-earth elements in chlorapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6C_{l2}$]: uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*. **85**, 1437-1446.
- Fleet, M. & Liu, X. (2003) Carbonate apatite type A synthesized at high pressure: new space group (P-3) and orientation of channel carbonate ion. *J. Solid State Chem*. **174**, 412-417.
- Fleger, S., Heckman, J., Klomparens, K. (1993) *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction.* W.H. Freeman and Company, New York.
- Freeman, A.J. (1959) Atomic factors for spherical and a spherical charge distributions. *Acta Cryst.* **12**, 261-271.
- Gabelita-Robert, M. & Tarte, P. (1982) New pyrophosphates $M^{I}M^{III}P_2O_7$. Solid State Chem. Proceeding of the Second European Conference. Studies in Inorganic Chemistry. **3**, 475-478.
- Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard, J., Delcroix., P., Mocellin, A. & Tillement, O. (1999) Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis. *J. Mater. Chem*. **9**, 305-314.
- Gai, P. L. & Calvino, J.J. (2005) Electron microscopy in the catalysis of alkane oxidation, environmental control, and alternative energy sources. *Annu. Rev. Mater. Res*. **35**, 465–504.
- Gaona Martínez Xavier (2004) "El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente". Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Barcelona, España.
- Giacovazzo, C. (1996) Direct methods and powder data. State of the art and perspectives. *Acta Cryst.* A**52**, 331-339.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., *et al*. (1995) *Fundamentals of crystallography.* Oxford Univ. Press, Gran Bretaña.
- Gunawardane, R.O., Howie, R.A., Glasser, F.P. (1982) Structure of the oxyapatite $NaY_9(SiO_4)_6O_2$. *Acta Cryst*. B**38**, 1564-1566.
- Hamady, A., Faouzi, M., Jouini, T. (1994) Structure crystalline de KYP_2O_7. *J. Solid State Chem*. **1135**, 120-124.
- Hata, M., Marumo, F., Iwai, S.I (1980) .Structure of a Lead Apatite $Pb_9(PO_4)_6$. *Acta Cryst*. B**36**, 2128 -2130.
- Heaman, L. & Parrish, R.R. (1991) *MAC Short course on radiogenic isotope systems*. Mineralogical Association of Canada, Toronto. Vol. 19. pp. 59-102.
- Henry, M. (1998) Retro synthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks. *Coord. Chem. Rev*.**178-180**, 1109-1163.
- Hermann, C. (1929). Zur systematischen Strukturtheorie IV.Untergruppen. *Z. Kristallogr*. **69**, 533–555.
- Higuchi, M., Masubuchi, Y., Nakayama, S., Nikkawa, S., Kodaira, K. (2004) Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics*. **174**, 73-80.
- Hirano, M.&Morikawa, H. (2003) Hydrothermal synthesis and phase stability of new zircon and scheelite $ZrGeO_4$. *Chem.Matter*. **15**, 2561-2566.
- Huang, R.Y., Miller, L.M., Carlson, C.S., Chance, M.R. (2003) In situ chemistry of osteoporosis revealed by synchrotron infrared microscopy. *Bone*. **33**, 514-521.
- Hussin, R., Holland, D., Dupree, R. (1998) Does six-coordinate germanium exist in $NaO\text{-}GeO_2$ glasses? Oxygen-17 nuclear magnetic resonance measurements. *J. Non-Cryst. Solids*. **232-234**,440-445.
- Ibers, J.A. & Hamilton, W.C. (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*. Kynoch, Birmingham. Vol. IV.
- International Tables for Crystallography, Vol. A: Space group symmetry. (Editor: Hahn, Th). Kluwer, Dordrecht . 2002.
- International Tables for Crystallography, Vol A1: Symmetry relations between space groups. (Editores: Wondratschek, H. & Müller, U). Kluwer, Dordrecht. 2004.
- Ikoma, T., Yamazaki, A., Nakamura, S., Akao, M. (1999) Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite. *J. Solid. State. Chem*. **144**, 272-276.
- Jeffery, J.W. (1971) *Methods in x ray crystallography.* Academic, London.

- Kaminskii, A.A. (1996) Crystalline lasers: physical processes and operating schemes. CRC press. Boca Raton FL.
- Karki, B.B., Warren, M.C., Stixrude, L., Ackland, G.J., Crain, J. (1997) Ab initio studies of high-pressure structural transformations in silica. *Phys. Rev*. **B**55, 3465-3471.
- Karpov, A.S., Nuss, J., Jansen, M., Kazin, P.E., Tretyakov, Y.D. (2003) Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyaptites containing copper ions in hexagonal channels. *Solid State Sci*. **5**, 1277-1283.
- Kay, M.I., Young, R.A. (1964) Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*. **204**,1050-1052.
- Kazin, P.E., Karpov, A.S., Jansen, M., Nuss, J., Tretyakov, Y.D. (2003) Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels. *Z. Anorg Allg. Chem*. **629**, 344- 352.
- Kinast, E. J. (2000) "Refinamiento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof." Tesis de Maestría. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Kizilyalli, M. & Darras, M. (1993) Solid-state, structure, and vibrational spectra of $NaGdP_2O_7$. *J. Solid State Chem.* **107**, 373-380.
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., Scarbrough, J. O. (1983) Preparation of "amorphous" $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017-1019.
- Kotera, Y., Yonemura, M. (1963) Kinetics of the transformation of germanium oxide. *Trans. Farad. Soc*. **59**, 147-155.
- Kristanovic, I. (1965) Redetermination of oxygen parameters in xenotime, YPO_4. *Z. Krist*. **121**, 315-316.
- Kulkarni, K. (2004) Thin Films Analysis Using Photoelectron Spectroscopy. Proceeding of the International Workshop on Physics and technology of thin Films (IWTF2003). Edit. Moshfegh, A.Z,. Känel, H.V., Kashyap, S.L., Wuttig, M. World Scientific, Singapur.
- Kuznetsov, V.G. & Vasil'eva, V.P. (1967) Thermographic and X-ray studies of lanthanum pyrophosphate. *Inorg. Mater.* **3**, 316-321.
- Lappalainen, R., Anttitla, A. & Räisänen, J. (1983) Absolute α-induced thick-target gamma-ray yields for the elemental analysis of light elements. *Nucl. Inst. and Meth*. **212**, 441-444.
- Laubengayer, A.W. & Morton, D.S. (1932) Germanium. XXXIX. The polymorphism of germanium dioxide. *J.*
- *Amer. Chem. Soc*. **54**, 2303-2320. Citado en: Kotera, Y., Yonemura, M. (1963).
- Le Bail, A., Duray, H. & Fourquet, J.L. (1988) Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. *Math. Res. Bull*. **23**, 447-452.
- LeGeros, R.Z. (1965) Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature*, **206**, 403-404.
- LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E. (1968) Carbonate substitution in the apatite structure. Bull Soc Chim Fr (Special No.) 1712-1718.
- LeGeros, R.Z., Trautz, O.R., LeGeros. J.P., Klein, E., Shirra, W.P. (1967) Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409-1411.
- Lemos,A.F., *et al*. (2006). Hydroxyapatite nano-powders produced by hydrothermally from nacreous material. *J. Eur. Ceram. Soc.* En prensa.
- Leventouri, Th. (2006) Synthetic and biological hidroxiapatites: crystal structure questions. *Biomaterials*. **27**, 3339-3342.
- Liao, J.H., Leroux, F., Payen, C., Guyomard, D., Piffard, Y. (1996) Synthesis, structures, magnetic properties, and phase transition of manganese (II) divanadate: Mn2V2O7. *J. Solid State Chem*. **121**, 214-224.
- Linares López, C. (2007) *Resumen sobre técnicas de microscópicas*. Laboratorio universitario de Petrología. Instituto de Geofísica, UNAM.
- Livage, J. (1991) Vanadium pentoxide gels. *Chem. Mater*. **3**, 578-593.
- Long, G.J., Cheetham, A.K., Battle, P.D. (1983) Study of the iron-phosphorus-oxygen system by Mössbauer effect, neutron diffraction, magnetic susceptibility, and analytical electron microscopy: some pitfalls and solutions in the analysis of a complex mixture. *Inorg. Chem*. **22**, 3012-3016.
- Madon, M., Gillet, Ph., Julien, Ch., Price, G.D. (1991) A vibrational study of phase transitions among he GeO_2 polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*. **18**, 7-18.
- Mackenzie, J.D. (1975) The calcinations of titania. V. Kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation in the presence of additives. *Trans J Brit Ceram Soc*. **74**, 77-84.
- Mackenzie, R.C. (1979) Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim.Acta*. **28**, 1-6.
- Mackie, P.E., Elliott, J.C. & Young, R.A. (1972) Monoclinic structure of synthetic $Ca_5(PO_4)_3Cl$, chlorapatite. *Acta. Cryst*. B**28**, 1840–1848.
- Marinder, B.O. & Magnéli, A. (1957) Metal-metal bonding in some transition metal dioxides. *Acta Chem. Scand*. **11**, 1635-1640.

- Marinder, B.O. & Magnéli, A. (1958) Rutile-type phases in some systems of mixed transition metal dioxides. *Acta Chem. Scand*. **12**, 1345-1348.
- Marinov, M.R., Krivoshieva, M., Stavrakieva, D.V. (1975) Phase equilibrium in the GeO_2-V_2O_5 system. *Comp.Rend. Acad. Bulg. Sci.* **28**, 47-50.
- Martínez Enríquez, A. I. (2005) "Estudio fisicoquímico de nuevos óxidos conductores transparentes." Tesis de Doctorado. Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Mason, W.P. (1950) *Piezo-electricity of crystals*. Van Nostrand, New York.
- Mendialdua, J., Casanova, R., Barbaux, Y. (1995) XPS studies of V_2O_5, V_6O_{13}, VO_2 and V_2O_3. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **71**, 249-261.
- McLachlan, D., Jr. (1957) *X ray crystal structure*. McGraw-Hill. U.S.A.
- McMullan, D. 51ava Reunión Anual de la Sociedad de Microscopia de América. Cincinnati, Agosto 1993. En línea en: http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm
- McQuarrie, D.A. & Simon, John D. (1997) *Physical chemistry: a molecular approach*. University Science Books. Sausalito, California.
- Mehmel, M. (1930) Uber die Struktur des Apatits. *Zeit Krist*. **75**, 323-331.
- Mejía Lira, F., Móran López, J.L. (1995) *El encanto de las superficies*. Fondo de Cultura Económica, México.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Erwing, R.C. (1997) Displacive radiation in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Phys. Rev*. B**56**, 13805-13813.
- Miller, J.E., Gonzales, M.M., Evans, L., Sault, A.G., Zhang, C., Rao, R., Whitwell, G., Maiti, A., King-Smith, D. (2002) Oxidative dehydrogenation of ethane over iron phosphate catalysts. *Appl. Catal*. A**231**, 281-292.
- Millet, P. & Satto, C. (1998) Synthesis and structures of the layered vanadyl (IV) silico-germanates $Li_2VO(Si_{1-2x}Ge_x)O_4$ (x=0, 0.5,1 *Mater. Res. Bull*. **33**, 1339-1345.
- Mooney, R.C.L. (1950) X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. *Acta. Cryst*. **3**, 337- 340.
- Müller, K. (1930) Eine neue methode zur bestimmung des quecksilbergehaltes der luft. *Z. Phys*. **65**, 739-758.
- Müller, U.: Symmetry relations between crystal structures. School on mathematical and theoretical crystallography. 27 abril - 3 mayo 2008. Gargnano, Italia.
- Müller. U. (2004) Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie. *Z. Anorg. Allg. Chem*. **630**, 1519-1537.
- Mullica, D.F., Perkins, H.O., Grossie, A. (1986) Structure of dichromate-type lead pyrophosphate, $Pb_2P_2O_7$. *J. Solid State Chem*. **62**, 371-376.
- Narayama, S., Kageyama, T., Aono, H. & Sadaoka, Y. (1995) Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chem. Lett*. **6**, 431-442.
- Narayama, S., Aono, H. & Sadaoka, Y. (1995) Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *J. Mater. Chem*. **5**, 1801-1805.
- Náray-Szabó, S. (1930) The Structure of Apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$. *Zeit Krist*. **75**, 387-398.
- Oftedal, I. (1927) Die Gitterkonstanten von Ca O, Ca S, Ca Se, Ca Te. *Zeit. Phys. Chem*. **128**, 135-158.
- Ono, S., Hirose, K., Murakami, M. & Isshiki, M. (2002) Post-Stishovite phase boundary in SiO_2 determined by in situ X-ray observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **197**, 187-192.
- Ono, S., Tsuchiya, T., Hirose, K. (2003) Phase transition between $CaCl_2$-type and α-PbO_2–type structures of germanium dioxide. *Phys. Rev.* B**68**, 1341081-1341087.
- Palafox Reyes, J.J. (1998) *Introducción a la Cristalografía Geométrica*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. México.
- Pawley, G.S. (1981) Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst*. **14**, 357-361.
- Pecharsky, V., Zavalij, P. (2005) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, U.S.A.
- Pleshko, N., Boskey, A., Mendelsohn, R. (1991) Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. *Biophys. J*. **60**, 786-793.
- Poblete-Pulgar, V.H. (1998) "Estudios experimentales y teóricos en materiales luminiscentes del tipo $Cs_2NaLnCl_6$, donde Ln^{+3} = Er^{+3}, Yb^{+3}." Tesis de Doctorado. Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Posner, A.S. (1969) Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev*. **49**, 760-792.
- Prakash, A.s., Rozier, P., Dupont, L., Vezin, H., Sauvage, F., Tarascon, J.M. (2006) Electrochemical reactivity of Li_2VOSiO_4 toward Li. *Chem. Mater*. **18**, 407-412.
- Prener, J.S. (1971) Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *J.Solid State Chem*. **3**, 49–55.

- Primet, M., Fouilloux, P. & Imelik, B. (1979) Propene-V_2O_2 interactions studied by infrared emission spectroscopy. *Surf. Sci*. **85**, 457-470.
- Reanudi, L. & Carbonio, R. (2005) *Determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos y métodos de optimización global*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C, México.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., Barroug, A. (2006) Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: implications for biominerals and biomaterials. *Mater. Sci. Eng.,* C. **27**, 198-205.
- Rietveld, H.M. (1966) The Crystal Structure of some Alkaline Earth Metal Uranates of the Type M_3UO_6. *Acta Cryst.* **20**, 508-513.
- Rietveld, H.M. (1967) Line profiles of neutron power-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22**, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J.Appl.Cryst*. **2**, 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J.: FULLPROF A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis (unpublished). The program is a strongly modified version.
- Rodríguez-Reyna, E., *et al*. (2006) Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *J. Solid State Chem*. **179**, 522-531.
- Roisnel, T. & Rodríguez-Carvajal, J. (2000) WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. In Materials Science Forum: proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference, eds. Delhez, R. & Mittenmeijer. (Barcelona, España), pp.118-123.
- Romero, B., Bruque, S., Aranda, M.A.G., Iglesias, J.E. (1994) Synthesis, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates. *Inorg. Chem*. **33**, 1869-1874.
- Rousse, G., Rodríguez–Carvajal, J., Wurm, C., Masquelier, C. (2002) A neutron diffraction study of the antiferromagnetic diphosphate $LiFeP_2O_7$. *Solid State Sci*. **4**, 973-978.
- Santamaría-Pérez, D., Vegas, A., Müller, U. (2005) A new description of the crystal structures of tin oxide fluorides. *Solid State Sci*. **7**, 479-485.
- Sagara, A., Kamada, K. & Yamaguchi, S. (1988) Depth profiling of lithium by use of the nuclear reaction $^7Li(p,\alpha)^4He$. *Nucl. Inst. and Meth*. B**34**, 465-469.
- Sagara, A., Kamada, Sasaki, T.A. & Baba, Y. (1989) Measurements of evaporation rate of lithium from Al-Li alloy by depth profiling with an ion beam. *Nucl. Inst. and Meth*. B**44**, 373-376.
- Sansom, J.E.H., Richings, D., Slater, P.R. (2001) A powder neutron diffraction study of the oxide-ion conducting apatite-type phases, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$. *Solid State Ionics*. **139**, 205-210.
- Sarver, J.F. & Hummel, F.A. (1961) The preparation of fluorescent germania. *J. Electrochem. Soc*. **108**, 195-196.
- Sawatzky, G.A. & Post, D. (1979) X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides. *Phys. Rev*. B**20**, 1546-1555.
- Scanning Electron Microscope Manual. JSM-5600LV. Jeol Company.
- Schaffer, G.B. & Mc Cormick, P.G. (1992) On the kinetics of mechanical alloying. *Metall. Trans*. A**23**, 1285-1290.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances. *Acta. Cryst* A**32**, 751- 767.
- Siegbahn, K. (1970) Electron spectroscopy for chemical analysis (E.S.C.A). *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond*. A**268**, 33-57.
- Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., *et al*. (2004) Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **135**, 167-175.
- Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin G.B., De Gryse, R. (2004). Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **135**, 167-175.
- Smith, G.S. & Snyder, R.L. (1979) F_N: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Cryst.* **12**, 60-65.
- Skoog, D.A. (1994) Análisis instrumental. Cuarta edición. Mc Graw-Hill, México.
- Smith, G.S. & Issacs, P.B. (1964) The crystal structure of quartz-like GeO_2. *Acta. Cryst*. **17**, 842-846.
- Sowa, H. & Koch, E. (2002) Group-theorical and geometrical considerations of the phase transition between the high-temperature polymorphs of quartz and tridymite. *Act. Cryst*. A**58**,327-333.
- Stanton, K. & Hill, R. (2005) Crystallisation in apatite-mullite glass-ceramics as a function of fluorine content. *J. Cryst. Growth*. **275**, e2061-e2068.
- Stefanidis, T. & Nord, A.G. (1984) Structural studies of thortveitite-like dimanganese diphosphate, $Mn_2P_2O_7$. *Acta Cryst*. C**40**, 1995-1999.
- Suchanek ,W.L., Shuk, P., Byrappa, K., Riman, R.E., TenHuisen, K.S., Janas, V.F. (2002) Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature. *Biomaterials*. **23**, 699-710.

- Suetsugu, Y. & Tanaka, J. (2002) Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite. *J. Mater. Sci: Mater. Med*. **13**, 767-772.
- Sugiyama, S., *et al*. (2006) Preparation of alkaline earth phosphates with sol containing sodium alginate and sodium diphosphate. *J. Colloid Interface Sci*. **295**, 141-147.
- Suryanarayana, C. (2001) Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater. Sci*. **46**, 1-184.
- Takacs, L. (2004) M. Carey Lea, the first mechanochemist. *J. Mater. Sci.* **39**, 4987-4993.
- Takacs, L. (2004) Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Prog. Mater. Sci*. **47**, 355-414.
- Tananaev, V., Kuznetsov, V.G., Vasil'eva, P.(1967) Investigation of the solubility isotherm (25°C) and solid phases in the system $La_4(P_2O_7)_3$-$H_4P_2O_7$-H_2O. *Inorg. Mater.* **3**, 87-91.
- Tao, S., Irving, J. T. S. (2001) Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Mater. Res. Bull*. **36**, 1245-1258.
- Terasawa, M., Kihara, M. (1996) *Application of syncrotron radiation to materials analysis: Basic characteristics of synchrotrob radiation ans its related failities ans instrumentation*. Saisho, H. Gohsi, Y, Editores. Elsevier,Amsterdam.
- Thompson, P., Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray synchrotron data from Al_2O_3. *J. Appl. Cryst*. **20**, 79-83.
- Tixier, R. (1983) *Microanalyse X en Microscopie Électronique en Transmission. En: Cours de L'école de Microscopie Électronique en Science des Matériaux*. CNRS, Anatole-France.
- Tsuzuki, T., Harrison, W. T. A., McCormick, P. G. (1998) Synthesis of ultrafine gadolinium oxide powder by mechanochemical processing. *J. Alloys Compd.* **281**, 146-151.
- Tsuneyuki, S., Matsui, Y., Aoki, H. & Tsukada, M. (1989) New pressure-induced structural transformations in silica obtained by computer simulation. *Nature.* **339,** 209–211.
- Tsuneyuki, S., Tsukada, M. & Aoki, H. (1988) Firs-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett*. **61**, 869-872.
- Uebo, Y., Okada, S., Egashira, M., Yamaki, J.I. (2002) Cathode properties of pyrophosphates fro rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*. **148**, 323-328.
- Updike, John. (1969) *Midpoint and others poems*. A.Knopf, Inc. New York.
- Van Loon, J.C. (1980) *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Academic Press, New York.
- Veilleux, D., Barthelemy, N., Trombe, J.C., Verelst, M. (2001) Synthesis of new apatite phases by spray pyrolysis and their characterization. *J. Mater. Sci*. **36**, 2245-2252.
- Vignoles C. (1973) Contribution a´l'étude de l'influence des ions alcalins sur la carbonatation dans les sites de type B des apatites phosphocalcique, Thèsis Toulouse, Université Paul Sabatier.
- Vijayakumar, M., Selvasekarapandian, S., Nakamura, K., Kanashiro, T., Kesavamoorthy. (2004) ^{7}Li MAS-NMR and vibrational spectroscopi investigations of $Li_xV_2O_5$ (x= 1.0, 1.2 and 1.4). *Solid State Ionics*. **167**, 41-47.
- Visser, J.W. (1969) A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *J. Appl. Cryst*. **2**, 89-95.
- Wadhawan, V.K. (2000) *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach science publishers, Amsterdam. pp. 123-130.
- Wang, S. & Hwu, S. (1991) Completion of the álcali metal titanium (III) pyrophosphate series: synthesis and structure of $A^ITiP_2O_7$ (A^I=K, Rb, Cs). *J. Solid State Chem*. **92**, 219-226.
- Wang, C., Liu, X., Fleet, M.E., Feng, S., Xu, R. (2006) High-pressure synthesis and single-crystal structure refinement of gadolinium holmium hydroxyapatite $Gd_{4.33}Ho_{4.33}(SiO_4)_6(OH)_2$. *J.Solid. State. Chem*. **179**, 2245-2250.
- Wazer,V. (1958) *Phosphorus and its Compounds*. Vol. I. Interscience, New York.
- Werner, P.E., Ericksson, L. & Westdahl, M.J. (1985) *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries *J.Appl. Crystallogr.* **18**,367-370.
- Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P. (1999) Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. *Amer. Miner*. **84**, 1406-1414.
- Wilson, R.M., Elliott, J.C., Dowker, S.E.P. Smith, R.I. (2004) Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data. *Biomaterials*. **25**, 2205-2213.
- Wondratschek, H. & Neubüser, J. (1967) Determination of the symmetry elements of a space group from the 'general positions' listed in the international tables for X-ray crystallography, Vol.I. *Acta.Cryst*. **23**, 349-352.
- Wondratschek, H. & Neubüser, J. (1969) Kristall und technik. Vol. I. Correspondientes tablas: Maximal subgroups of the space groups. Distribuido a petición por el Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe.
- Yamanaka, T. (2005) Structural changes induced by lattice - electron interations: SiO_2 stishovite and $FeTiO_3$ ilmenite. *J. Synchrotron Rad*. **12**, 566-576. ICSD No. 153487.

- Yamanaka, T., Sugiyama, K. & Ogata, K. (1992) Kinetic study of the GeO_2 transition under high pressures using Synchrotron X-radiation. *J. Appl. Phys.* **25**, 11-15.
- Yiannopoulos, Y.D., Varsamis, C.P.E., Kamitsos, E.I. (2001) Density of alkali germanate glasses related to structure. *J. Non-Cryst. Solids*. **293-295**,244-249.
- Zavalij, P.Y. & Whittingham, M.S. (1999) Structural chemistry of vanadium with open frameworks. *Acta Cryst*. B**55**, 627-663.

Referencias Electrónicas

- Barker, W. & Fournelle, J. (1996) X-ray compositional microanalysis: EDS and WDS. Notas del curso: Microscopia electrónica. Universidad de Wisconsin. En línea en: http://www.geology.wisc.edu/~johnf/660.html
- Petrick, C.S. & Castillo, B.R. (2004) Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la facultad de ciencias de la UNI*. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. En: http://fc.uni.edu.pe/publicaciones/rev09-01/1_Petrick.pdf
- Rodríguez-Carvajal, J.: "Short reference guide of the program FullProf". En: http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/wininst.htm
-
- http://www.geology.wisc.edu/~johnf/660.html
- h*ttp://www.nobadscience.com/contact_us1.htm*
- http://www.*research.philips.com/technologies/misc/matanalysis/downloads/18_tatn.pdf*
- *http://www-ssrl.slac.stanford.edu/safety/exits.html*
- *http://www.cryst.ehu.es*

I. Publicaciones científicas

- **Incorporation of Vanadium (V) into the Rutile-Type Phase of GeO_2: the Solid Solution $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$.** I.Rosales, E.A.Juárez-Arellano, C.R.Magaña, L. Bucio and E. Orozco. (2007). *Acta Cryst,* E**63**, i99-i101.

- **Structural Characterization on Nanocrystalline Hydroxyapatite.** I.Rosales., L. Bucio., and E. Orozco. (Enviado)..

- **Structural Characterization of $Na_{0.96}Ho_{9.04}(SiO_4)_6Cl_{0.02}O_{1.98}$ Apatite Prepared by Mechanical Milling.** I.Rosales, E. Orozco and L. Bucio. (Enviado).

- **Sodium Holmium Orthosilicate Oxyapatite: Structural Characterization and Comparative Analysis of its Lattice Parameters with other Silicate Apatite.** I.Rosales, E. Orozco and L. Bucio. (Enviado).

- **$In_{1.06}Ho_{0.94}Ge_2O_7$: a Thortveitite-Type Compound**. Erick A. Juarez-Arellano, Ivonne Rosales, Alicia Oliver, José Luis Ruvalcaba, Raul E. Carbonio, Lauro Bucio and E. Orozco. (2004). *Acta Cryst,* C**60**, i14-i16.

- **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. (2004). *Cyst. Res. Technol*. **39**, 833-839.

- **$In_{1.08}Gd_{0.92}Ge_2O_7$: a New Member of the Thortveitite Family**. Erick-Adrian Juarez-Arellano, Ivonne Rosales, Lauro Bucio and Eligio Orozco. (2002). *Acta Cryst,* C**58**, i135-i137.

II. Citas en Trabajos de Investigación

- **The Crystal Structure of $FeInGe_2O_7$.** L. Bucio, J.L. Ruvalcaba-Sil, **I. Rosales**, J. García-Robledo and E. Orozco. (2001). *Z. Kristallogr,* **216***,* 438-441.

  Citado en:

  File Code No. 94487, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ©2004 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States. 10-01 (2003).

  Erick A. Juarez-Arellano, Lauro Bucio and Eligio Orozco. $In_{1.08}Gd_{0.92}Ge_2O_7$: a new member of the thortveitite family. *Acta Cryst*. C**58** (2002) i135-i137.

  E.A. Juarez-Arellano; L. Bucio; A.J. Hernandez; E. Camarillo; R.E. Carbonio and E. Orozco. Synthesis, crystal structure and preliminary study of luminescent properties of $InTbGe_2O_7$. *J. Solid State Chem.* **170** (2003) 418-423.
  Erick Adrian Juarez Arellano. Estudio cristalográfico de germanatos mixtos laminares. México, 2004.

E.A. Juarez-Arellano, G.U. Gamboa-Espinosa, J.A. Lara, L. Bucio and E. Orozco. Crystallographic study of quaternary phase in the Eu-Mn-Ge-O system by TEM and SEM. *LatinAm. J. Metall. Mater.* **21** No.2 (2001) 9-12.

E.A. Juarez-Arellano, L. Bucio, J.L. Ruvalcaba, R. Moreno-Tovar, J. F. García-Robledo and E. Orozco. The Crystal Structure of $InYGe_2O_7$ germanate. *Z.Kristallogr.* **217** (2002) 201-204.

- **$In_{1.08}Gd_{0.92}Ge_2O_7$: a New Member of the Thortveitite Family.** E.A.Juarez-Arellano, **I. Rosales**, L. Bucio and E. Orozco. (2002). *Acta Cryst,* C**58,** i135-i137.

  Citado en:

  File Code No. 280893, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ©2003 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States. 01-07 (2003).

  L. Bucio, L. Pérez-Castro, E.A. Juarez-Arellano, R. Moreno-Tovar, I. Rosales and E. Orozco. Thortveitite and Thortveitite-like layered compounds**.** Research Advances in Chemistry of Materials. Global Research Network, Kerala, India, 2003. *Res. Adv. in Chemistry of Materials* **1** (2003) 65-75.

  Erick A. Juarez-Arellano, I. Rosales, A. Oliver, J.L. Ruvalcaba, R.E. Carbonio, L. Bucio and E. Orozco. $In_{1.06}Ho_{0.94}Ge_2O_7$: a thortveitite-type compound. Acta *Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. C**60** (2004) i14-i16.

- **Thortveitite and Thortveitite-Like Layered Compounds.** L. Bucio, L. Pérez-Castro, E.A. Juarez-Arellano, R. Moreno-Tovar, **I. Rosales** and E. Orozco. (2003). Research Advances in Chemistry of Materials. Global Research Network, Kerala, India. *Res. Adv. In Chemistry of Materials,* **1**, 65–75.

  Citado en:

  Erick A. Juarez-Arellano, I. Rosales, A. Oliver, J.L. Ruvalcaba, R.E. Carbonio, L. Bucio and E. Orozco. $In_{1.06}Ho_{0.94}Ge_2O_7$: a thortveitite-type compound. *Acta Cryst*. C**60** (2004) i14-i16.

III. Capítulos en libros

- **Thortveitite and Thortveitite-Like Layered Compounds.** L. Bucio, L. Pérez-Castro, E.A. Juarez-Arellano, R. Moreno-Tovar, I. Rosales and E. Orozco. (2003). Research Advances in Chemistry of Materials. Global Research Network, Kerala, India. *Res. Adv. In Chemistry of Materials,* **1**, 65–75.

IV. Trabajos en congresos

- **Síntesis y Caracterización Estructural de Compuestos Cerámicos Porosos Tipo MRP_2O_7. (M = Metal Alcalino y R = Metales de Transición).** I.Rosales, E.A. Juarez-Arellano, E.Orozco, Lauro Bucio.4to Congreso Nacional de Cristalografía, SMCr. Michoacán, México. 10 – 14 Noviembre, 2003.

- **The Orthorhombic Morphology of Yttrium Phosphate YPO_4**. I.Rosales, E. A. Juarez-Arellano., L. Bucio., E. Orozco and C.R.Magaña-Zavala. International School on Crystal Growth: Fundamentals, Methods and Applications to biological and Nanocrystals (ISCG-2005) Puebla, México. 7 -11 Marzo, 2005.

- **Determinación Estructural y Morfológica de Fosfatos de Tierras Raras: $REPO_4$-Li**. I.Rosales, E. A. Juárez-Arellano., E.Orozco., L. Bucio y C.R.Magaña-Zavala. Congreso Anual Interno del Instituto de Física CAI-2005.Instituto de Física, UNAM. 29 Julio - 1 Agosto, 2005.

- **The Systems Li-Ho-P-O and K-Ho-P-O: A Study in Inert Atmosphere**. I.Rosales, E. A. Juárez-Arellano., L. Bucio., E.Orozco and Carlos R.Magaña. XX Congress of the International Union of Crystallography. Congress and General Assembly. Florencia, Italia. 23 - 31 Agosto, 2005.

- **Synthesis and Thermal stability of Phosphates Compounds: A Study in Solid State Reaction**. I.Rosales, E. A. Juárez-Arellano., L. Bucio., E.Orozco and C.R.Magaña. European Congress on Advance Materials and Processes, EUROMAT 2005. Praga, Republica Checa. 5 - 8 Septiembre, 2005.

- **Fosfatos de Tierras Raras: un Estudio por Reacción en Estado sólido**. I.Rosales, E. A. Juárez-Arellano., L. Bucio., E.Orozco y C.R.Magaña-Zavala. V Congreso Nacional de cristalografía. Guanajuato, México. 13 -18 Noviembre, 2005.

- **Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Apatites**. I.Rosales., L. Bucio., C.R.Magaña and E.Orozco. Materials Today Asia. Beijing, China. 3 -5 Septiembre, 2007.

V. Cursos relacionados con el tema de disertación de ésta tesis

- **Escuela Latinoamericana de Microscopia Electrónica de Transmisión**. Impartido por: Patricia Santiago Jacinto. Instituto de Física, UNAM. 30 Julio - 3 Agosto, 2007.

- **Subprograma 121 Formación de Profesores**. Impartido por: María Eugenia Cisneros Cantor, Javier Gonzáles cruz, Tania Ramírez Manzanares. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. UNAM. Febrero- Diciembre, 2007.

- **2a Escuela de Microscopia y Escuela Virtual de Microscopia**. Impartido por: Patricia Santiago Jacinto y Margarita Rivera Hernández. Instituto de Instituto de Física, UNAM. 7 - 11 Agosto, 2006.

- **Escuela de Microscopia y Escuela Virtual de Microscopia en el Año Internacional de la Física**. Impartido por: Patricia Santiago Jacinto y Margarita Rivera Hernández. Instituto de Física, UNAM. 8 - 12 Agosto, 2005.

- **El Método Rietveld**. Impartido por: Juan Rodríguez Carvajal, Thierry Roisnet y Luís Fuentes. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. 21 - 25 Junio, 2004.

- **Cristaloquímica**. Impartido por: Erwin Parthé. 4to Congreso Nacional de Cristalografía, SMCr. Morelia Michoacán, México. 10–14 Noviembre, 2003.

- **Refinamiento Rietveld**. Impartido por: José Guadalupe Ramírez. Instituto de Física, UNAM. 18 Febrero – 8 Agosto, 2003.

- **1a. Escuela de Materiales para Tecnología de Punta**. Impartido por: Natalie Solladie, Jean-Francois Nierengarten, Daniel Guillén y Margarita Rivera. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. 12, 13 y 14 Febrero, 2003.

- **Cristalografía**. Impartido por: Lauro Bucio Galindo. Instituto de Física, UNAM. 21 Agosto – 11 Diciembre, 2001.

- **Introducción a las Técnicas de Análisis Térmico (DSC, MDSC, TGA, TMA, DMA, DEA)**. Impartido por: Carmen Vázquez. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. 26 - 5 Septiembre, 2001.

- **Espectroscopias Fotoacústica y Láser**. Impartido por: Mayo Villagran. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Escuela en Ciencia e Ingeniería de Materiales. 25-29 Junio, 2001.

VI. Visitas Académicas

- Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main Institut für Mineralogie Abtellung für Kristallographie. 31 Agosto - 4 Septiembre, 2005. Investigador anfitrión: Dr. **Erick Adrián Juárez Arellano**.

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports Online
ISSN 1600-5368

Incorporation of vanadium(V) into the rutile-type phase of GeO_2: the solid solution $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$

I. Rosales,[a]* E. A. Juarez-Arellano,[b] C. R. Magaña,[a] L. Bucio[a] and E. Orozco[a]

[a]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, 01000 México, DF, Mexico, and [b]Institut für Mineralogie – Abteilung Kristallographie, Universität Frankfurt Senckenberganlage 30, D-60054 Frankfurt am Main, Germany

Correspondence e-mail: bucio@fisica.unam.mx

Key indicators

Powder X-ray study
T = 295 K
Mean σ() = 0.000 Å
Disorder in main residue
R factor = 0.000
wR factor = 0.000
Data-to-parameter ratio = 0.0

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see http://journals.iucr.org/e.

© 2007 International Union of Crystallography
All rights reserved

Received 5 February 2007
Accepted 3 March 2007

The title compound, γ-vanadium germanium oxide, was prepared as polycrystalline material by conventional solid-state reactions starting from α-quartz-type GeO_2 and V_2O_5 in a K_2CO_3 flux at 1123 K. Some of the Ge^{4+} cations were replaced by V^{5+}, leading to a rutile-type phase where charge neutrality is accomplished by the presence of vacancies. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms the presence of V^{5+} in this compound. Its crystal structure was refined from laboratory X-ray powder data using the Rietveld method and is composed of corner- and edge-sharing MO_6 octahedra where the metal positions *M* are statistically occupied by Ge and V. The four equatorial *M*O bonds lying in the (110) plane are 0.023Å shorter than the two axial bonds.

Comment

Compounds adopting the rutile structure have catalytic and electrochemical applications, such as GeO_2 (optical and insulating properties) and TiO_2 (semiconducting properties) (Mancini *et al.*, 1984). Examples of other rutile-type dioxides include VO_2 (McWhan *et al.*, 1974) and NbO_2 (Bolzan *et al.*, 1994), for which the preparation is accomplished under slightly reducing conditions at elevated temperatures. For dioxides of Ti, Ru, Ir, Sn and Ge, the rutile-type polymorph is the thermodynamically stable phase (West, 1998). Rutile-type GeO_2 has attracted attention because of its similarities with stishovite, the high-pressure polymorph of SiO_2, which is particularly interesting for understanding geochemical processes. The α-quartz-type GeO_2 polymorph is formed around 1310 K followed by fusion at 1389 K and is metastable at room temperature (Haines *et al.*, 2002). The investigation of the phase transition between rutile-type (r-) and α-quartz-type (α-) GeO_2 has been the subject of previous studies. Under normal conditions, a transition from α-GeO_2 to r-GeO_2 is not achieved by heating GeO_2 samples up to 1273 K. However, following the work by Sarver & Hummel (1961), the transition to a rutile-type phase is possible by introducing low quantities of vanadium into GeO_2, using K_2CO_3 as catalyst. We have prepared polycrystalline $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$ by solid-state reactions starting from α-GeO_2 and V_2O_5, and have structurally characterized this compound by Rietveld analysis of conventional X-ray powder data, Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The parameters to describe the rutile-type structure, *viz*. the axial ratio *c*/*a* and the oxygen positional parameter *x*, are 0.6516 and 0.3054, respectively, which are both close to the values of 0.6507 and 0.307 as obtained from the data given by Baur (1956) for the mineral argutite (r-GeO_2). The MO_6 octahedron (*M* = V, Ge) exhibits four equatorial bonds of

1.877 (1) Å lying in the (110) plane, and two axial bonds of 1.900 (1) Å located normal to the (110) plane (Fig. 1). The average M—O distance of 1.885 Å is slightly larger than the average M—O distance for argutite (1.881 Å), but plausible in view of the slightly greater ionic radius (Shannon, 1976) of V^{5+} (0.58 Å) in comparison with that of Ge^{4+} (0.53 Å).

Experimental

Polycrystalline material of the title compound was prepared by conventional solid-state reactions, starting from α-GeO_2 (CERAC 99.999%, 1.255 g) and V_2O_5 (J. T. Baker 99.7%, 0.546 g) with K_2CO_3 (J. T. Baker 99.9%, 0.415 g) as flux and as catalyst to set up the phase transition. The educts were mixed and ground in an agate mortar in order to obtain a fine powder, which was then heated in a furnace in air at 1123 K for two days. At the end of the treatment, the rutile-type phase was clearly identified by X-ray powder diffraction, although it was accompanied by amorphous phases which could eventually be removed by washing the sample with hot water. Because some of the employed V_2O_5 and GeO_2 could be lost after thermal treatment as vitrified products, it was necessary to determine the chemical composition for the resulting rutile-type phase. Chemical analysis was performed by means of Rutherford backscattering spectrometry (RBS), following the procedure reported by Bucio *et al.* (2001), and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The atomic concentrations obtained by RBS and XPS were, respectively, 0.71 (7) and 0.74 (7) for germanium, and 0.29 (3) and 0.26 (3) for vanadium. The XPS measurement was performed at ultra-high vacuum conditions in a Thermo-VG SCALAB 250 system equipped with a monochromatic Al $K\alpha$ source ($h\nu$ = 1486.6 eV) and a hemispherical analyzer.

Crystal data

$Ge_{0.74}V_{0.21}O_2$
M_r = 96.43
Tetragonal, $P4_2/mnm$
a = 4.4001 (1) Å
c = 2.8670 (1) Å
V = 55.51 (1) Å^3
Z = 2
Cu $K\alpha$ radiation
T = 295 K
Specimen shape: flat sheet
20 × 20 × 0.2 mm

Data collection

Bruker Advance D8 diffractometer
Specimen mounting: packed powder sample container
Specimen mounted in reflection mode
Scan method: step
$2\theta_{min}$ = 5°, $2\theta_{max}$ = 110°
Increment in 2θ = 0.02°

Refinement

R_p = 0.050
R_{wp} = 0.07
R_{exp} = 0.03
R_B = 0.02
S = 2.0
Profile function: pseudo-Voigt modified by Thompson *et al.* (1987)
18 parameters

For the refinement of the crystal structure the starting parameters were taken from r-GeO_2 (Bolzan *et al.*, 1997) with a statistical distribution of V^{5+} on the Ge^{4+} sites. The following parameters were refined: zero point, scale factor, cell parameters, peak shape, positional parameters, occupancy factors (for Ge^{4+} and V^{5+}) and isotropic displacement parameters. The occupancy factors for Ge^{4+} and V^{5+} were refined using a restraint in such a way that an increase of V^{5+} was coupled with a proportional decrease of Ge^{4+} taking into account the difference of their oxidation states and the results of the chemical analysis. The results of the final Rietveld refinement are shown in Fig. 2.

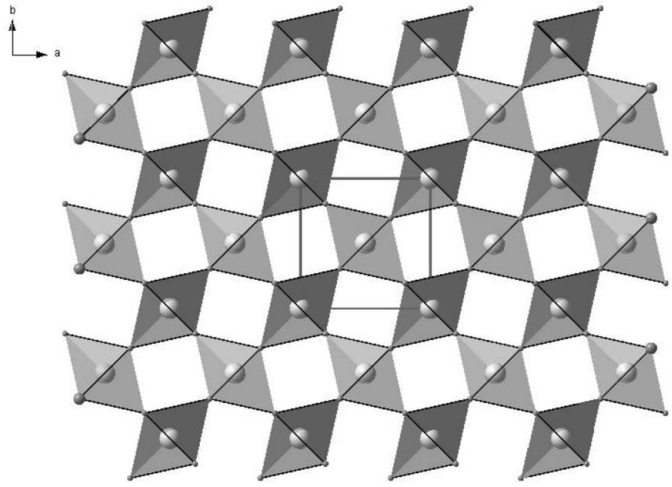


Figure 1
The rutile-type crystal structure of $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$ in the polyhedral representation, viewed along the c axis. The statistically distributed V and Ge atoms are shown as large grey spheres and O atoms as small grey spheres of arbitrary radii.

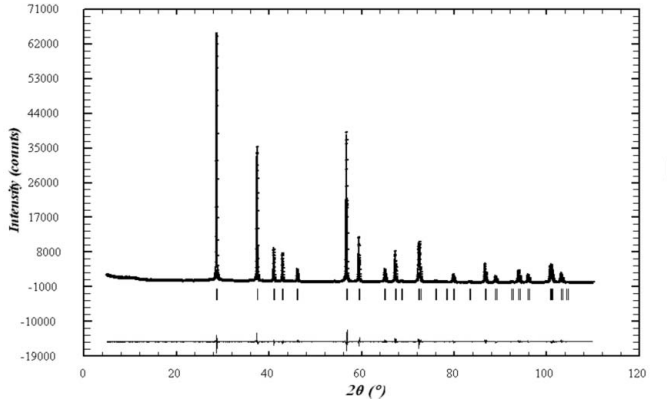


Figure 2
Final plots of the Rietveld refinement for $Ge_{0.74}V_{0.21}\square_{0.05}O_2$, showing the experimental (crosses) and calculated (line) intensities. The difference plot appears below. Vertical markers correspond to the calculated positions of the Bragg reflections.

Data collection: *DIFFRAC/AT* (Siemens, 1993); cell refinement: *FULLPROF* (Rodríguez-Carvajal, 2001; data reduction: *FULLPROF*; program(s) used to solve structure: coordinates taken from an isotypic compound; program(s) used to refine structure: *FULLPROF*; molecular graphics: *DIAMOND* (Crystal Impact, 2005); software used to prepare material for publication: *FULLPROF*.

The authors are grateful to J. L. Ruvalcaba, M. Aguilar-Franco and Angel Osornio for their technical assistance. IR acknowledges the fellowship of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) and projects CONACyT SEP-2004-C01-47652 and DGAPA PAPIIT IN118106-3.

References

Baur, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515–520.
Bolzan, A. A., Fong, C., Brendan, J., Kennedy, B. J. & Howard, C. J. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 9–14.
Bolzan, A. A., Fong, C., Kennedy, B. J. & Howard, C. J. (1997). *Acta Cryst.* B**53**, 373–380.

Bucio, L., Ruvalcaba-Sil, J. L., Rosales, I., García-Robledo, J. & Orozco, E. (2001). *Z. Kristallogr.* **216**, 438–441.
Crystal Impact (2005). *DIAMOND*. Version 3.0e. Crystal Impact, Bonn, Germany.
Haines, J., Cambon, O., Philippot, E., Chapon, L. & Hull, S. (2002). *J. Solid State Chem.* **166**, 434–441.
Mancini, N., Pennisi, A. & Simone, F. (1984). *Sol. Energy Mater.* **11**, 209–221.
McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P. & Dernier, P. D. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 490–495.
Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *FULLPROF*. Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26, pp. 12–19.
Sarver, J. F. & Hummel, F. A. (1961). *J. Electrochem. Soc.* **108**, 195–196.
Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A**32**, 751–767.
Siemens (1993). *DIFFRAC/AT*. Version 3.2. Siemens Analytical Instruments, Madison, Wisconsin, USA.
Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 79–83.
West, A. R. (1998). *Solid State Chemistry and its Applications.* England: John Wiley and Sons.