



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

FACULTAD DE CIENCIAS

“Síntesis de la solución sólida $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ por el método de sales fundidas y su caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer”

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

FÍS. ROBERTO HINOJOSA NAVA

TUTOR PRINCIPAL:

M. EN C. JOSÉ LUIS PÉREZ MAZARIEGO

FACULTAD DE CIENCIAS

TUTORES:

DRA. VIVIANNE MARQUINA FÁBREGA

FACULTAD DE CIENCIAS

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Resumen	3
Motivación	3
1 Introducción	4
2 Compuestos de la forma $A_2BB'O_5$	
2.1 Introducción	6
2.2 Estructura cristalina	7
2.3 Estructura cristalina de $Ca_2Fe_2O_5$ y Ca_2FeCoO_5	11
3 Técnicas de Caracterización	
3.1 Difracción de rayos X en polvos	13
3.2 Refinamiento Rietveld	16
3.2.1 Cálculo de las líneas de difracción de rayos X	17
3.2.2 Condiciones para un refinamiento Rietveld	18
3.2.3 Criterios de ajuste para un refinamiento Rietveld	19
3.3 Espectroscopía Mössbauer	22
3.3.1 Absorción nuclear resonante	23
3.3.2 Forma de la línea de absorción	24
3.3.3 Isótopo Mössbauer	26
3.3.4 Corrimiento isomérico	28
3.2.5 Interacción cuadripolar eléctrica	30
3.2.6 Interacciones magnéticas	33
3.2.7 Arreglo experimental	35

4 Síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, con $X = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00	
4.1 Método de sales fundidas	37
4.2 Mecanismos de reacción en las sales fundidas	39
4.3 Consideraciones del método de sales fundidas	42
4.4 Síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ por el método de sales fundidas	43
5 Resultados	
4.1 Difracción de rayos X	48
4.2 Refinamiento Rietveld	50
4.3 Espectroscopía Mössbauer	56
6 Conclusiones	62
7 Bibliografía	64

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 por el método de sales fundidas, partiendo de la reacción de $CaCO_3$, Fe_2O_3 y CoO , las sales que utilizamos fueron $NaCl$ y KCl en proporción molar 1:1. Los polvos obtenidos los caracterizamos por difracción de rayos X y posteriormente realizamos un refinamiento Rietveld de cada uno de los difractogramas, obteniendo los parámetros de red y posiciones atómicas, también hicimos espectroscopía Mössbauer para determinar los sitios que ocupan los átomos de hierro en la estructura cristalina; los resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer mostraron la presencia de una fase secundaria, a pesar de que en los difractogramas de rayos X no se observaron las líneas de difracción de dicha fase.

Motivación

Los compuestos tipo perovskita presentan propiedades físicas interesantes para aplicaciones tecnológicas, es por esto que la obtención de este tipo de compuestos es de gran interés. La motivación de este trabajo es la obtención de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , sintetizado por el método de sales fundidas, así como su caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

Introducción

Los materiales con estructura tipo perovskita a base de metales de transición presentan un amplio espectro de propiedades físicas, por esta razón se estudian este tipo de compuestos además del interés que existe para ciertas aplicaciones tecnológicas. Magnetoresistencia colosal, transición metal-aislante y superconductividad son sólo algunas de las propiedades interesantes que se observan en estos materiales. La comprensión de los parámetros que determinan la estructura y las propiedades físicas de estos compuestos son de gran importancia para el diseño de materiales con propiedades deseadas para una aplicación específica [1].

En este trabajo nos hemos enfocado en la síntesis por el método de sales fundidas de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , que presenta una estructura de Browmillerita y su caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer, así como a la determinación de las condiciones óptimas de tiempo, temperatura de calcinado y proporción de sal en la que se lleve a cabo la reacción.

En el capítulo 1 se hace una descripción de la estructura cristalina de los compuestos de la forma $A_2BB'O_5$ partiendo de la perovskita cúbica y las deficiencias de oxígeno que va presentando, se mencionan también las propiedades físicas que presenta este tipo de estructuras y algunas posibles aplicaciones. A continuación en el capítulo 2, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, las cuales son difracción de rayos X y la espectroscopía Mössbauer.

En el capítulo 3 se describe de manera detallada el proceso de síntesis por sales fundidas, ya que dicho método presenta ciertas ventajas respecto a la síntesis convencional en estado sólido. Cabe mencionar que para llegar a las condiciones óptimas de síntesis se realizaron varias pruebas variando

la temperatura y tiempo de calcinado, así como la proporción molar de las sales con respecto al compuesto.

En el capítulo 4 se presentan los difractogramas de rayos-X y los espectros Mössbauer obtenidos en este trabajo, se hace un análisis de la estructura cristalina de la solución sólida y se presentan los parámetros obtenidos en su caracterización. Por último se presentan las conclusiones del trabajo.

2 Compuestos de la forma $A_2BB'O_5$

2.1 Introducción

Los estados de oxidación y de coordinación en óxidos de metales de transición son de fundamental importancia, debido a que ambos están relacionados con la estructura cristalina de los compuestos, así como también con las propiedades electrónicas, magnéticas, catalíticas y de transporte iónico. En los últimos años las perovskitas deficientes de oxígeno han tenido mucha atención debido a sus aplicaciones tecnológicas como: electrodos de celdas de combustible, componentes electrónicos en miniatura, sensores de gas, fotocatalizadores [2], etc. La valencia y coordinación de los átomos de metales de transición, cuando forman parte de algún compuesto, se puede determinar por medio de espectroscopía Mössbauer y en algunas condiciones por difracción de rayos X. Cambios locales en la coordinación pueden ser un factor importante que pueden dar como resultado una propiedad en un material y así determinar alguna aplicación, por ejemplo los cambios de coordinación en la superficie de óxidos de metales de transición son de vital importancia para muchos procesos catalíticos, ya que los átomos en este tipo de metales tienen la capacidad de atraer y orientar cerca de su nube electrónica distintos componentes de una reacción, (ejemplo: la combustión catalítica de C_3H_6 y otros compuestos orgánicos volátiles (COVs) en perovskitas como la ferrita de calcio ($Ca_2Fe_2O_5$) [3]) mientras que cambios en defectos puntuales de la estructura cristalina, como son los límites de grano, pueden afectar en gran medida las propiedades ópticas y de transporte iónico en materiales ya sea en bulto o en películas delgadas. [4]

2.2 Estructura cristalina

La fórmula de una perovskita cúbica es ABO_3 , cuando el radio atómico del catión A es mayor comparado con el del catión B , el catión A se sitúa al centro de la celda cúbica y el catión B en los vértices de la celda, el catión B está rodeado de 6 átomos de oxígeno de manera equidistante formando una coordinación BO_6 en la que si unimos con líneas a los átomos de oxígeno se construye una figura geométrica que es similar a un octaedro. A su vez, el conjunto de octaedros unidos por sus vértices forma una red tridimensional en la cual el catión B está en el centro de cada octaedro figura 2.2.1.

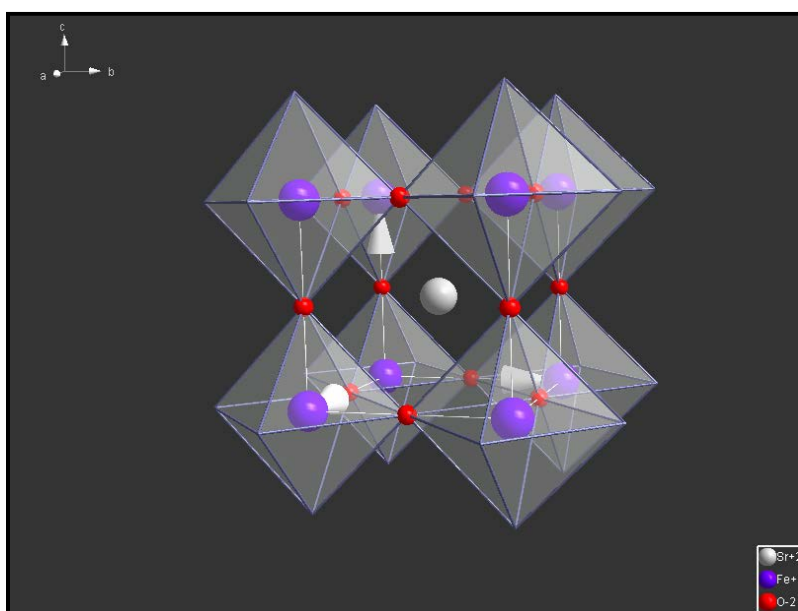


Figura 2.2.1. Estructura de una perovskita cúbica ($SrFeO_3$) de la forma ABO_3 .

También existen perovskitas deficientes de oxígeno, conocidas como no estequiométricas, que se encuentran en el intervalo de composición de ABO_3 a $ABO_{2.5}$, y tienen como fórmula $ABO_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$). La deficiencia de oxígeno, o vacancias, es el resultado de la sustitución de los cationes por otros con un menor estado de oxidación, o por la reducción de los iones que forman parte de una perovskita. El proceso de la formación de vacancias se observa cuando se reemplaza, por ejemplo Fe^{3+} en lugar de Ti^{4+} en el sistema $SrTiO_3$, lo cual resulta

en el compuesto $Sr_2Fe_2O_5$, en donde el efecto global es la formación de una red de poliedros conectados por las esquinas. La red de poliedros es distinta para cada perovskita con diferente valor de δ , y no necesariamente presentan los mismos tipos de poliedros (coordinaciones BO_6 octaedros, BO_5 pirámides de base cuadrada y BO_4 tetraedros) en la estructura cristalina que forman. [5]

Muchas de las propiedades físicas, como por ejemplo de conducción electrónica, dependen del ordenamiento de las vacancias de oxígeno, como en el caso de las manganitas que tienen pocas vacancias de oxígeno $\delta < 0.1$ y presentan magnetorresistencia colosal. Cuando $\delta = 0.5$, una sexta parte del número de átomos de oxígeno ya no aparecen en la estructura cristalina, generando vacancias que pueden presentarse de forma ordenada en la estructura cristalina. [5]

En una estructura con deficiencia de oxígeno las vacancias pueden acomodarse en filas paralelas a lo largo de la dirección [101], si partimos inicialmente de una celda cúbica [1], estas filas en conjunto forman una estructura que contiene capas de cationes con coordinación seis (BO_6) unidas por los vértices, y separadas por capas de cationes con coordinaciones cuatro (BO_4), que se forman en pares unidos por los vértices. La estructura de los compuestos tipo perovskita con el máximo número de vacancias es conocida como Brownmillerita, como es el caso de la estructura de la perovskita $Sr_2Fe_2O_5$, la estructura de una Brownmillerita se muestra en la figura 2.2.2.

Muchas de las perovskitas con deficiencia de oxígeno se caracterizan por presentar regiones cristalinas con una misma orientación (microdominios o estructuras tipo mosaico) [6], que son estudiadas principalmente por medio de microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer, además de difracción de rayos X. [5]

Existe un gran número de superestructuras de perovskitas debido al ordenamiento cristalográfico de los cationes en los sitios A o B , por ejemplo las que son de la forma $AA'B_2O_6$ o $A_2BB'O_6$, también hay superestructuras de

perovskitas con deficiencias de oxígeno con la forma $A_2BB'O_5$, debidas al ordenamiento de vacancias de oxígeno. Una de las superestructuras más comunes de este tipo es la Brownmillerita, en la cual las capas de octaedros (coordinación del tipo BO_6) unidos por las esquinas están separadas por capas de tetraedros (coordinaciones del tipo BO_4) unidos también por la esquinas [1], como se muestra en la figura 2.2.2.

Algunos ejemplos de perovskitas ortorrómbicas del tipo $A_2B_2O_5$, se forman cuando $A = Ca, Sr, Ba$; $B = Al, Sc, Cr, Ga, Fe, In$; con $n = 2$ y $\delta = 0.5$, son: $Ca_2Fe^{3+}AlO_5$ que pertenece al grupo espacial $Ibm2$ [7]; $Ca_2Fe_2^{3+}O_5$ dentro del grupo espacial $Pcmn$ [8]; o srebrodolskite [9]; $Sr_2Fe_2^{3+}O_5$ $Ibm2$ [10]; $Ba_2In_2O_5$ $Ibm2$ [11], y Sr_2MnGaO_5 [12].

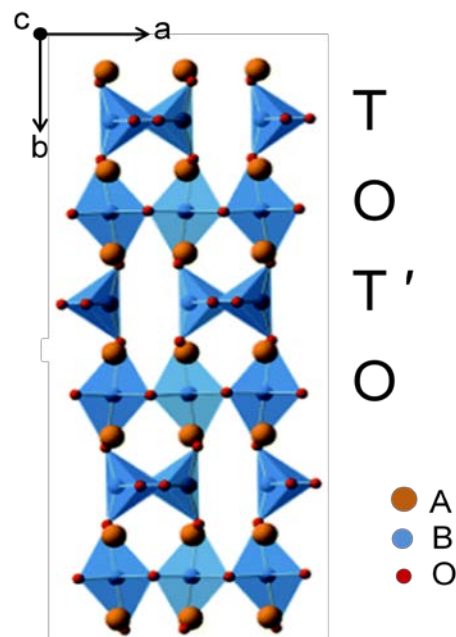


Figura 2.2.2. La estructura de Brownmillerita proyectada a lo largo de la dirección del eje "b", en donde se muestra la secuencia de capas de octaedros (O) y tetraedros (T T') de forma alternada.

En la figura 2.2.2 se muestra la estructura de la Brownmillerita a lo largo de la dirección [001] en la cual se muestra la orientación relativa de los octaedros (capas O) y de los tetraedros (capas T). A lo largo del eje b , se observa que la orientación de los tetraedros se alterna y la estructura está convencionalmente

dispuesta por capas de la forma TOT'O, donde T y T' representan tetraedros con diferente orientación. En la Brownmillerita $Ca_2Fe^{3+}AlO_5$, los sitios de los cationes B están parcialmente ordenados con Fe^{3+} y Al preferencialmente ocupando las coordinaciones BO_6 (octaedros) y BO_4 (tetraedros), respectivamente. En otras Brownmilleritas el sitio B es ocupado sólo por un catión, como es el caso del compuesto $Sr_2In_2O_5$, en donde el catión In ocupa ambas coordinaciones (octaedros y tetraedros). Dependiendo de la composición química las coordinaciones BO_4 pueden alternar su dirección dentro de la estructura cristalina; por ejemplo en Brownmilleritas que pertenecen al grupo espacial *Ibm2* todas las coordinaciones tetraédricas BO_4 apuntan en la misma dirección formando un arreglo de capas de la forma T_{arriba}OT'_{arriba}O, en contraste con la Brownmillerita $Ca_2Fe_2O_5$ que corresponden al grupo espacial *Pcmn* en donde la secuencia de capas en la estructura es de la forma T_{arriba}OT'_{abajo}O figura 2.2.3, también se ha reportado que pertenece al grupo espacial *Pnma* [13]. Sin embargo esta diferencia estructural da lugar a una transición de fase de *Ibm2* a *Pcmn*, que en el caso de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ ocurre cerca de la composición $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ (Colville y Geller 1972). En todos los ejemplos, las capas de octaedros (coordinaciones BO_6) tienen una inclinación y el catión del sitio A tiene cercanos a 7, 8 ó 9 átomos de oxígeno [5].

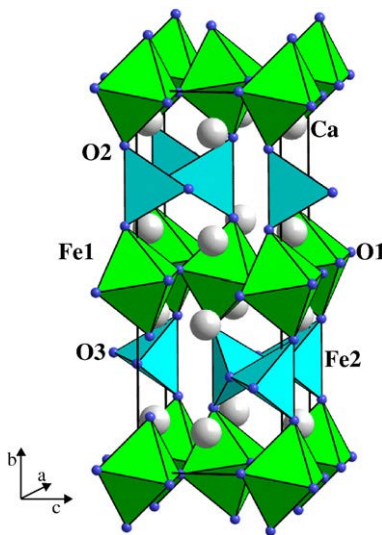


Figura 2.2.3 Estructura cristalina de la Brownmillerita $Ca_2Fe_2O_5$, diseño basado en resultados obtenidos por refinamiento Rietveld en la referencia [14].

2.3 Estructura cristalina de $Ca_2Fe_2O_5$ y Ca_2FeCoO_5 .

Los cambios de valencia en el sistema $Ca_nFe_nO_{2n+1}$ ($1 \leq n \leq 2$) tipo perovskita, permiten correlacionar los efectos del ordenamiento de las vacancias de oxígeno con las propiedades electrónicas. Las deficiencias de oxígeno cuando $n = 2$ hacen que el sistema $Ca_2Fe_2O_5$, presente un comportamiento iónico y antiferromagnético y que además contenga un catión Fe^{3+} [15]. Algunos compuestos del sistema $Ca_nFe_nO_{2n+1}$, con $1 < n < 2$, han sido sintetizados en condiciones de alta presión y elevada temperatura, presentando Fe^{5+} en lugar de Fe^{4+} , de acuerdo con Gibb *et al.*[16]. En estos sistemas una desproporción de carga es favorecida por la distorsión Jahn-Teller, debido al fuerte carácter covalente entre los enlaces $Fe - O$. El compuesto sin deficiencia de oxígeno del sistema, $CaFeO_3$ cuando $n = 1$, muestra una transición metal-aislante a 290K, acompañado de una desproporción de carga del tipo $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ a baja temperatura, con un ordenamiento similar a una sal por parte de los cationes Fe^{3+} y Fe^{5+} [15].

El compuesto Ca_2FeCoO_5 es una Brownmillerita con estructura cristalina ortorrómbica ($Pbcm$) con parámetros de red [4]: $a = 5.3652(3)\text{Å}$, $b = 11.0995(5)\text{Å}$ y $c = 14.7982(7)\text{Å}$ con una estructura cristalina similar a $Ca_2Fe_2O_5$. Sin embargo en la perovskita Ca_2FeCoO_5 un eje de la celda unitaria es el doble comparado con el de la perovskita $Ca_2Fe_2O_5$ y el de otras Brownmilleritas regulares. También, a diferencia de las Brownmilleritas típicas, la de Ca_2FeCoO_5 tiene dos sitios de octaedros (BO_6) y dos sitios de tetraedros (BO_4) que son cristalográficamente distintos, haciendo que la estructura pueda ser más compleja. Los cationes Fe y Co se encuentran acomodados a lo largo de la dirección c , y de esta forma se van apilando octaedros (BO_6) y tetraedros (BO_4) en una fila paralela al eje c , como resultado de este apilamiento, se forman planos de octaedros alternando con planos de tetraedros, figura 1.2.4, manteniendo los cationes Fe y Co una valencia constante de $3+$, de acuerdo con datos confirmados por espectroscopía por

pérdida de energía de electrones EELS por sus siglas en inglés (Electron Energy Loss Spectroscopy). El hecho que la estructura cristalina de la Brownmillerita Ca_2FeCoO_5 sea una mezcla de coordinaciones BO_6 y BO_4 con una valencia constante 3+, hace más sencillo comprobar el tipo de coordinación por medio de un mapeo con resolución atómica, finas variaciones sobre las capas de tetraedros y octaedros puede atribuirse a cambios de coordinación y no a variaciones de valencia [4].

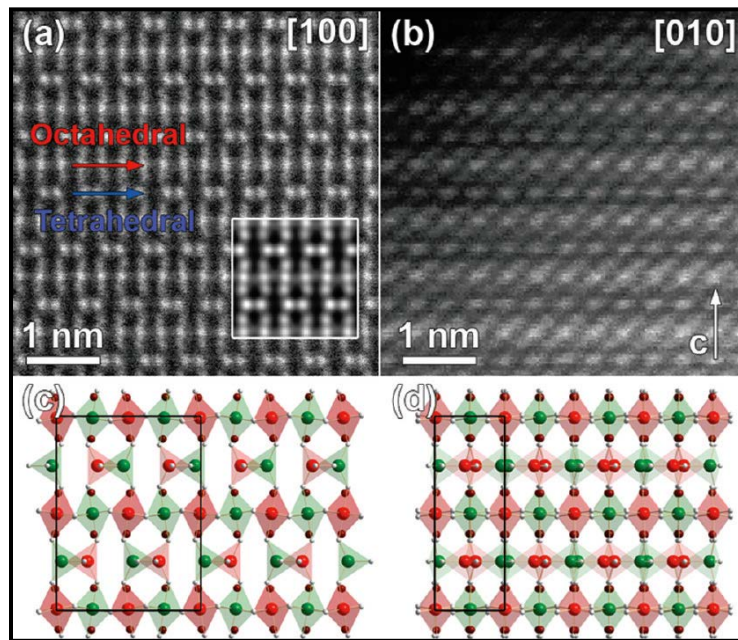


Figura 2.3.4. Imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM), de la estructura cristalina de Ca_2FeCoO_5 a lo largo de la dirección de los ejes de zona [100] (a) y [010] en (b). Las imágenes muestran la repetición de capas de octaedros y tetraedros a lo largo de la dirección c . En el recuadro de (a) se muestra una simulación de imagen, tomando el eje de zona [100]. En (c) y (d) se realizó un modelo estructural considerando los ejes de zona [100] y [010] respectivamente (Co =rojo, Fe =verde, Ca =café, O =gris). La celda unitaria está indicada por los rectángulos negros. Imagen tomada de referencia [4].

3 Técnicas de Caracterización

3.1 Difracción de rayos X en polvos

Para la identificación de las fases cristalinas en la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, recurrimos a la técnica de difracción de rayos X en polvos, las muestras fueron analizadas en un difractómetro Siemens D5000 con monocromador secundario de grafito y detector de centelleo, que opera con un voltaje de 30 kV y una corriente de 35 mA. La radiación utilizada fue la de la línea K_α del cobalto, los difractogramas fueron analizados con el programa Mach versión 1.10 y se usó la base de datos ICDD-PDF-2.2004 a continuación se describe la técnica de difracción de rayos X en polvos.

Para el estudio de la estructura cristalina de materiales, se recurre a la técnica de difracción de rayos X. En materiales policristalinos (polvos), para una determinada longitud de onda y una dirección del haz incidente, se observan líneas con una intensidad de radiación dispersada, y el ángulo al que aparecen estas líneas, nos da información de las distancias entre los planos atómicos.

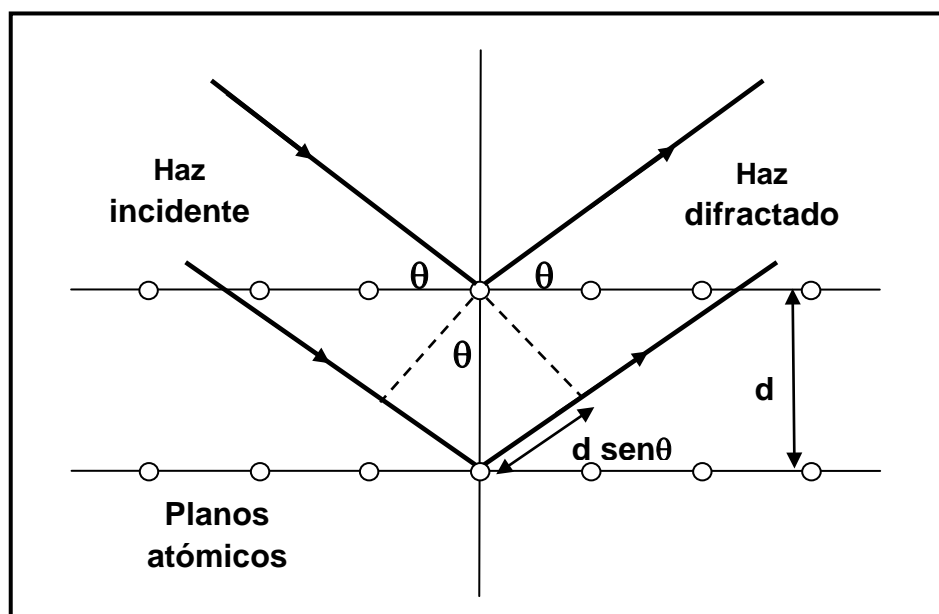


Figura 3.1.1. Difracción de rayos-X por los planos atómicos. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en términos de reflexiones provenientes de los planos atómicos de un cristal.

De la figura 3.1.1 podemos deducir que la diferencia de camino óptico entre dos rayos es $2d \text{ sen}\theta$, en donde “ θ ” es el ángulo al que incide el haz. Para que los rayos interfieran constructivamente es necesario que la diferencia de camino óptico sea un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) del haz incidente, esta expresión se conoce como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (1)$$

En un patrón de difracción de polvos, las orientaciones de las estructuras cristalinas individuales se encuentran distribuidas de forma aleatoria, es equivalente a la rotación de un solo cristal sobre todos los posibles ejes durante la exposición de la estructura cristalina a los rayos X, lo que da forma a un patrón de difracción con intensidades que contienen la suma de las reflexiones de cristales orientados a distintos ángulos respecto del haz incidente, formando conos para cada ángulo de difracción, figura 3.1.2. En la práctica, para que lo anterior sea válido, el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeñas en comparación con el volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (hkl) estén en condición de difractar. La intensidad del haz difractado también depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada arreglo atómico cristalino, presente su propio patrón de difracción con el que puede ser identificado [17].

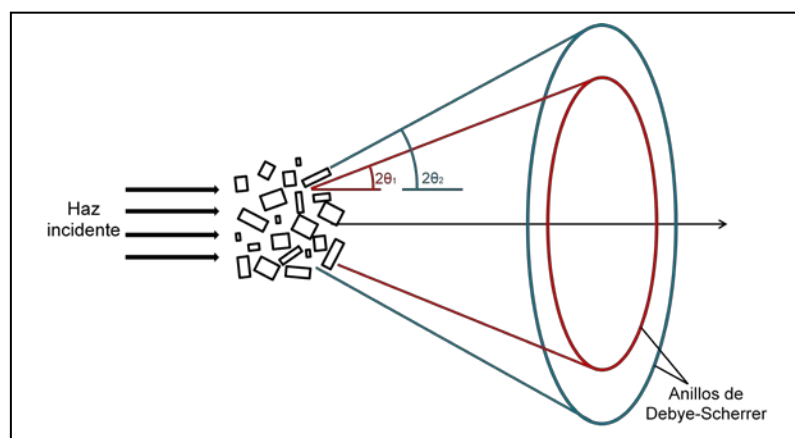


Figura 3.1.2. Formación de conos de difracción de cristales con orientaciones aleatorias, en el método de difracción en polvos.

El difractómetro es un instrumento formado por un generador de rayos X, un goniómetro, un instrumento de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, de los detectores y para procesar y guardar los datos obtenidos, un diagrama de este equipo se muestra en la figura 3.1.3.

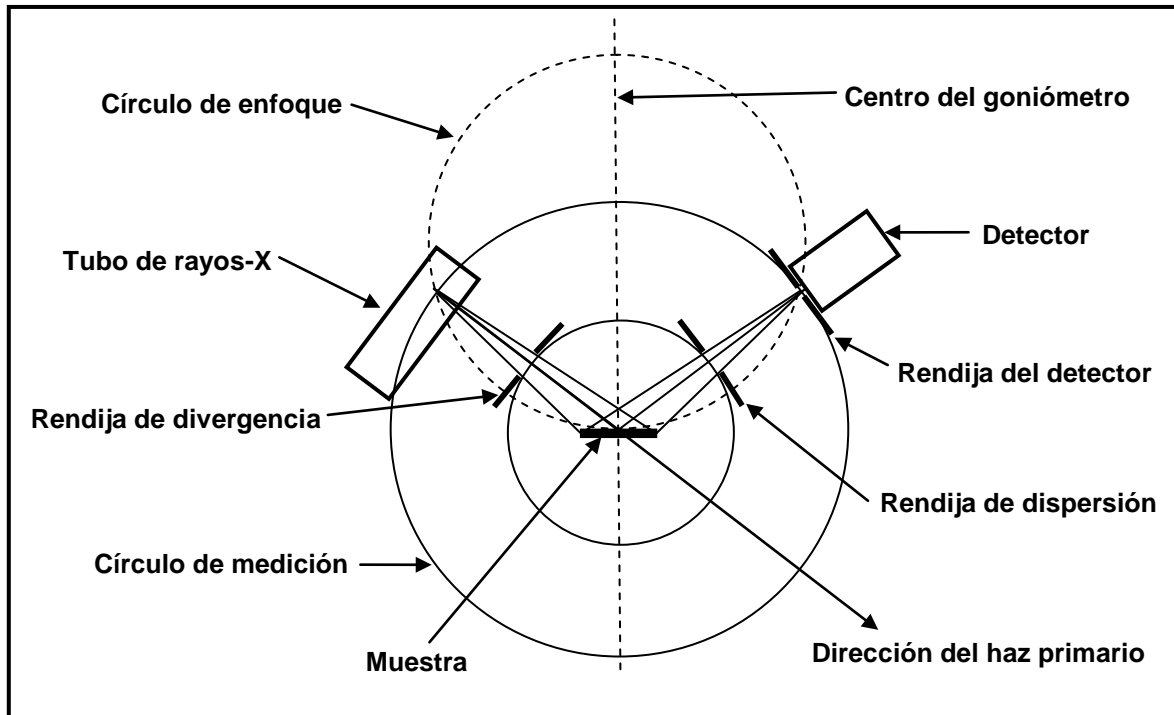


Figura 3.1.3. Esquema de un difractómetro de rayos X

El goniómetro mide los ángulos de difracción con precisión de 0.005° en 2θ , que en combinación con las partes electrónicas permiten la detección de las intensidades en función del ángulo. El haz incidente y difractado forman el mismo ángulo " θ " con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal de la muestra, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión [18].

3.2 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, desarrollado por H. M. Rietveld y publicado en 1969; originalmente se aplicó al análisis de patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico calculado a un patrón de difracción obtenido experimentalmente, utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la celda unitaria, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de celda unitaria, microdeformaciones), e instrumentales (ancho a la altura media de la línea de difracción causado por el instrumento, tamaño de la muestra irradiada, ancho de las rendijas (slits) utilizadas en la medición, penetración del haz en la muestra, etc.) la función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, no es lineal y se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (2)$$

En esta función “ $y_{i(obs)}$ ” y “ $y_{i(cal)}$ ” representan las intensidades, experimentales y calculadas en el punto “ i ” del patrón de difracción, “ w_i ” es el peso respectivo dado a estas intensidades. El valor de “ S_y ” proviene de una función compleja que incluye todos los parámetros que dan origen al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de los parámetros de los que depende la función residuo, de manera que “ S_y ” alcance un valor mínimo [19].

3.2.1 Cálculo de las líneas de difracción de rayos X

Rietveld sugirió una medición muy lenta de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay líneas de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción). La intensidad de una línea de difracción de rayos X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \Phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (3)$$

Donde:

$Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto “i” del patrón de difracción

$y_{i,j}$ es la intensidad del patrón de difracción en el punto “i” debido a la fase “j”

S_j es el factor de escala correspondiente a la fase “j”

k, j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg debida a la fase “j”

$L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad

$F_{k,j}$ es el factor de estructura de la fase “j”

$\Phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el perfil de la línea de difracción centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase “j”

$P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase “j” no se encuentran orientados de forma aleatoria

“ A ” es el factor de absorción, que depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción

$y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción

La descripción exacta de la forma de las líneas de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de las líneas observadas en un patrón de difracción está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas), y varía como una función de 2θ [19].

3.2.2 Condiciones para un refinamiento Rietveld

Para poder aplicar el método de Rietveld se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones:

Tener una muestra policristalina.

Tener identificadas las fases cristalinas presentes en la muestra.

Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.

Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posiciones atómicas, tipo de estructura cristalina, tamaño de celda unitaria, etc.

Realizar una medición lenta en el difractómetro de rayos X, para obtener una mejor estadística de datos (tamaño de paso de 0.02° , con un tiempo de toma de datos de dos a nueve segundos en cada posición del ángulo 2θ , dependiendo de la cristalinidad de la muestra).

El método de Rietveld es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales a partir del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.

Análisis cuantitativo de fases cristalinas.

Refinamiento de parámetros reticulares.

Estudio de microdeformaciones.

Análisis de textura.

Cabe mencionar que la relevancia del método de Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de las líneas de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial [19].

3.2.3 Criterios de ajuste para un refinamiento Rietveld

Los criterios de ajuste durante un refinamiento son un indicador del avance del refinamiento y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto o si se ha llegado a un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo del refinamiento, de esta forma se puede valorar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuándo se debe de detener el refinamiento.

Los criterios de ajuste más utilizados son:

a) El residuo de patrón pesado R_{wp} . Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

b) El valor esperado $R_{(exp)}$. Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos durante la medición del patrón de difracción (conteo estadístico). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{(exp)} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

c) Residuo del factor de Bragg (R_B). Indica la calidad del modelo en cuanto a los datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que le corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(cal)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (6)$$

Donde:

$y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso “i”.

$y_{i(cal)}$ es la intensidad calculada en el punto “i”.

w_i es el peso asignado.

N es el número de datos observado.

P es el número de parámetros a refinar.

d) El ajuste de “bondad” (χ^2). Si el tiempo de toma de datos fue suficientemente grande, no dominaran los errores estadísticos, $R_{(exp)}$ podría ser muy pequeña y χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1, si el tiempo de toma de datos es muy corto, entonces $R_{(exp)}$ es muy grande y χ^2 podría ser menor que 1, un valor de χ^2 que puede considerarse como aceptable debe de estar entre 1 y 3, el ajuste de “bondad” se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (7)$$

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe ser sobreinterpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón de difracción observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva de diferencia entre las calculadas y observadas.
2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento. Además de lo anterior, la estructura cristalina debe ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización como lo son: espectroscopía infrarroja, Raman o microscopía electrónica, etc, [19].

3.3 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se basa en la absorción nuclear resonante entre una fuente de rayos gamma y un núcleo atómico de una muestra bajo estudio.

El fenómeno de la absorción resonante de rayos γ ya se había observado antes de 1954, pero hasta ese momento estos fenómenos involucraban la pérdida de energía debida al retroceso, además presentaban un bajo conteo de eventos de absorción y tenían poca resolución energética, lo que no hacía fácil la observación. En 1957, Rudolf L. Mössbauer investigaba la absorción resonante de rayos γ con energía de 129 keV en núcleos de ^{191}Ir y descubrió que si una fuente radiactiva de ^{191}Os y los núcleos de ^{191}Ir se encuentran fijos en una red cristalina, se puede obtener absorción nuclear resonante sin retroceso, que es el principio de la espectroscopía Mössbauer. El descubrimiento de este fenómeno que hoy lleva su nombre lo hizo merecedor del premio Nobel de Física en 1961.

La espectroscopía Mössbauer nos permite obtener información sobre las interacciones que el núcleo absorbedor tiene con sus vecindades inmediatas (con su nube electrónica y con los iones que rodean al átomo). A partir de este análisis, se pueden determinar los llamados parámetros Mössbauer, que son las cantidades que se determinan experimentalmente.

3.3.1 Absorción nuclear resonante.

Como ya se mencionó anteriormente para observar el efecto Mössbauer es necesario que ocurra absorción nuclear resonante sin retroceso entre la fuente de rayos gamma y la muestra bajo estudio.

Cuando un núcleo libre se encuentra en un estado excitado E_{exci} y decae a su estado base E_{base} , emite un fotón con una energía $E_\gamma = E_0 - E_R$ en donde $E_0 = E_{exci} - E_{base}$ y E_R es la energía de retroceso del núcleo emisor. Por la conservación de momento lineal, parte de la energía disponible en la emisión es transferida como energía de retroceso del núcleo, lo que produce un corrimiento de la línea de emisión hacia menores energías respecto de E_0 . Debido a que el fotón emitido tiene una energía menor que la necesaria para producir una transición entre dos estados nucleares de un absorbedor, cuya diferencia energética sea E_0 , el fotón no podrá ser absorbido por el núcleo (un núcleo del mismo tipo que el núcleo emisor), a menos que la diferencia energética sea compensada de alguna manera. Más aún, en un proceso de absorción el núcleo absorbedor también presenta retroceso, haciendo que la línea de absorción se corra hacia energías mayores; consecuentemente, la energía que hay que compensar es básicamente dos veces la energía de retroceso E_R . Al graficar el corrimiento de las líneas de emisión y absorción, alrededor de la línea de la energía E_0 , se observa que las curvas se superponen y es en esta región donde se considera que hay absorción nuclear resonante, figura 3.3.1.

En el caso atómico, la energía involucrada en una transición electrónica suele ser pequeña, así que E_R también lo es y la región de superposición entre las bandas de emisión y de absorción es grande y se puede observar absorción resonante. En el caso nuclear, sin embargo, las energías involucradas en las transiciones nucleares hacen que las bandas de emisión y de absorción en núcleos libres se separen casi completamente haciendo difícil la observación de absorción resonante. La manera de evitar estos corrimientos descubierta por Mössbauer fue “fijando” los núcleos emisor y absorbedor en una malla cristalina.

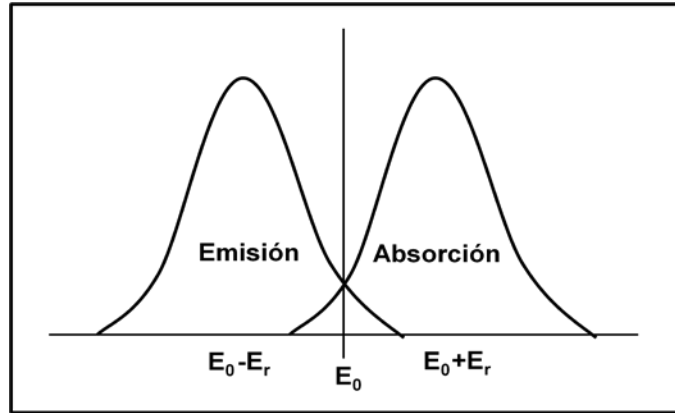


Figura 3.3.1. Corrimiento de las líneas de emisión y absorción.

La fracción de eventos que ocurren sin retroceso se conoce como fracción Mössbauer " f " (tanto en la emisión como en la absorción), que está determinada por la energía del rayo γ , la energía de retroceso E_R , la vibración cuadrática media del núcleo que a su vez depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina, que puede llegar a tener una expresión muy compleja en sólidos, pero puede idealizarse con el modelo de Debye, de lo cual se obtiene una expresión que se reduce si consideramos una red cristalina con enlaces fuertes y una temperatura muy baja obteniendo la expresión:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp\left(-\frac{3E_R}{2k\theta_D}\right) \quad (8)$$

En donde θ_D es la temperatura de Debye. Es decir la absorción o emisión resonante sin retroceso se optimiza si el núcleo está fuertemente ligado a una red cristalina a baja temperatura.

3.3.2 Forma de la línea de absorción

Para obtener un espectro Mössbauer se utiliza, como fuente de fotones, al núcleo emisor en su estado excitado, embebido en una red cristalina, lo cual hace que disminuya el retroceso nuclear durante la emisión, debido a que los átomos se encuentran en una posición de equilibrio por los enlaces dentro de la red cristalina

[20]. Los fotones emitidos son reabsorbidos por núcleos del sistema bajo estudio, los cuales, en general, también se encuentran en una malla cristalina. Con el propósito de poder observar la energía absorbida por los núcleos del sistema bajo estudio, se modifica la energía del fotón al mantener en movimiento la fuente con una velocidad “v” respecto al absorbedor, de tal manera que la energía difiere de E_0 por un pequeño corrimiento Doppler y la energía efectiva del fotón es $E = E_0 \pm (v/c)E_0$. Si los valores de energía de los fotones emitidos por la fuente y el valor de la energía de absorción del núcleo de un átomo de una muestra bajo estudio coinciden con un cierto valor de velocidad, entonces la absorción tendrá un máximo, si además colocamos un detector para censar el número de cuentas o fotones que atraviesan la muestra sin ser absorbidos, éste presentará un mínimo de cuentas, de esta forma obtenemos un espectro Mössbauer, que es la gráfica de transmisión o número de cuentas del detector versus la velocidad [mm/s] con la que se mueve la fuente respecto al absorbedor o versus la energía efectiva del fotón [21].

Para determinar la forma de la línea de absorción se considera la probabilidad de eventos de emisión sin retroceso que ocurren en la fuente “f” y el ancho de línea “ Γ ” de la radiación, la distribución de energías en torno a la energía de los fotones emitidos E_γ , viene dada por la fórmula de Breit-Wigner:

$$N(E)dE = \frac{f\Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E-E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (9)$$

que es la distribución Lorentziana, con $N(E)$ el número de transiciones con una energía entre E y $E + dE$. De forma análoga la probabilidad de absorción resonante tiene un perfil determinado por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E-E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (10)$$

en donde σ_0 es una constante nuclear llamada la sección transversal de absorción y viene dada por:

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (11)$$

donde I_e e I_b son, respectivamente, el espín nuclear del estado excitado y del estado base y α es la constante de conversión interna.

3.3.3. Isotopo Mössbauer.

El isótopo Mössbauer más popular es el ^{57}Fe , cuyo precursor es el ^{57}Co , el cual decae, por captura electrónica, al nivel de 136.4 keV del ^{57}Fe ($I_e = 5/2$) con un tiempo de vida media de 270 días. La desexcitación del nivel de 136.4 keV al estado básico se produce indirectamente a través del estado excitado ($I_e = 3/2$), emitiendo un fotón de 122.6 keV , y de ahí al estado básico ($I_e = 1/2$), emitiendo un fotón de 14.4 keV , y también directamente del estado con 136.4 keV al estado básico. Estas transiciones radiactivas tienen un tiempo de vida media $\sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ s}$ (figura 3.3.2). Normalmente se utiliza la radiación de 14.4 keV , ya que la energía del rayo " γ " debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV , de preferencia menor que 50 keV , ya que tanto la fracción Mössbauer " f " como la sección transversal resonante " σ_0 " decrecen cuando la energía E_γ crece. El tiempo de vida de este estado es de $\tau = 97.7 \text{ ns}$, conveniente para observar el efecto Mössbauer ya que la vida media del primer estado excitado del núcleo que determina el ancho de línea " Γ ", debe estar entre 1 y 100 ns , pues si ésta es más grande, " Γ " es muy estrecha y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia; si es más pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas; así que el ancho de línea, calculado a partir de las relaciones de indeterminación de Heisenberg, es de $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Puesto que las líneas de emisión y de absorción se superponen, hay que convolucionar las curvas y, en ausencia de otros factores que puedan producir ensanchamientos, el ancho experimental " Γ " de la línea de ^{57}Fe es " $2\Gamma_H$ ", que en términos de la velocidad Doppler ($v/c = \Gamma/E_\gamma$) es de 0.192 mm/s . En consecuencia, el efecto Mössbauer es capaz de detectar un corrimiento en la línea Mössbauer de la mitad del ancho experimental, es decir:

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma/2}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}}{14.4 \times 10^3 \text{ eV}} = 0.32 \times 10^{-12} \quad (12)$$

Como se menciona al inicio, es muy importante eliminar el retroceso de los núcleos emisores, para aumentar la fracción Mössbauer y conseguir prácticamente sólo una línea de emisión, y se logra difundiendo ^{57}Co en una estructura cúbica de paladio, platino ó rodio.

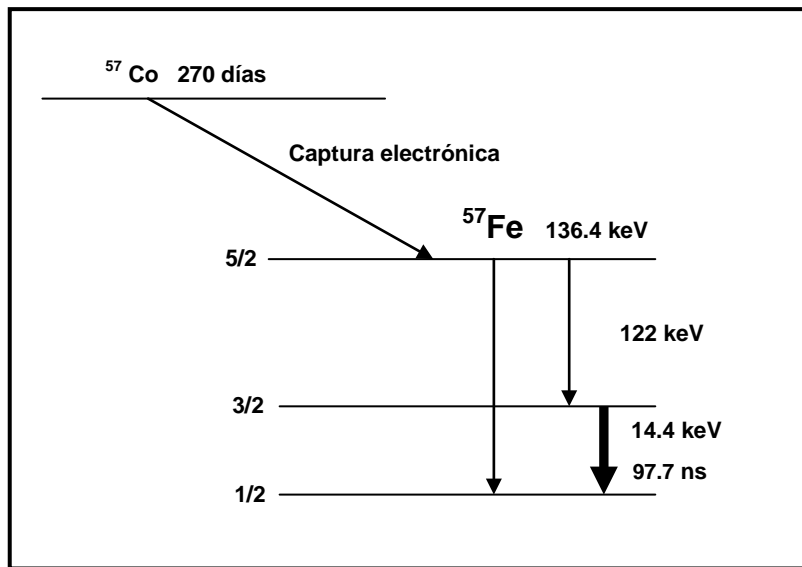


Figura 3.3.2. Esquema de desintegración del ^{57}Co .

La radiación emitida por la fuente Mössbauer es casi monocromática, ésta permite estudiar las interacciones debidas a las cargas y los iones que rodean al núcleo Mössbauer en el material bajo estudio [20]. Las tres principales interacciones son:

Monopolar eléctrica. Produce un corrimiento isomérico y aporta información sobre los estados de oxidación de los átomos Mössbauer.

Cuadripolar eléctrica. Proporciona información de la distorsión de la red y en conjunto con la información monopolar eléctrica, permite conocer los estados de oxidación de los átomos Mössbauer.

Dipolar magnética. Provee información sobre la estructura magnética.

3.3.4 Corrimiento isomérico

Es la interacción de Coulomb entre la carga nuclear, considerada no como una carga puntual, sino como una distribución de carga en un volumen finito, y la distribución de cargas electrónicas (fundamentalmente electrones "s") cuya probabilidad en la región nuclear es diferente de cero. Lo que implica que pueda existir un cambio fraccional de energía en el núcleo durante la transición. La energía coulombiana para un electrón de carga $-e$, moviéndose en el campo de fuerzas de un núcleo con carga $+Ze$, viene dado por:

$$W_0 = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r} \quad (13)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, r la distancia radial y $-e|\Psi(r)|^2$ es la densidad de carga en el volumen $d\tau$. Si el núcleo tiene una forma esférica con radio R , la ecuación es válida para $r > R$, pero si $r < R$, hay que hacer una corrección a la energía, suponiendo un modelo para la densidad de carga del protón dentro del núcleo. Si ésta se toma como uniforme, se obtiene:

$$W = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\Psi_s(0)|^2 \quad (14)$$

donde $\Psi_s(r)$ es la función de onda en el origen nuclear. Si el radio nuclear sufre un cambio ΔR durante la transición del estado excitado al básico, habrá simultáneamente un cambio en la energía electrostática dada por:

$$\Delta W = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2 \quad (15)$$

el valor $\Delta R/R$ es característico para cada transición y es del orden de 10^{-4} . Puesto que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética entre las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico observado, está dado por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right) \quad (16)$$

donde $|\psi_s(0)_f|^2$ y $|\psi_s(0)_A|^2$ son las densidades electrónicas de los electrones "s" en el origen nuclear de la fuente y del absorbedor, respectivamente [20].

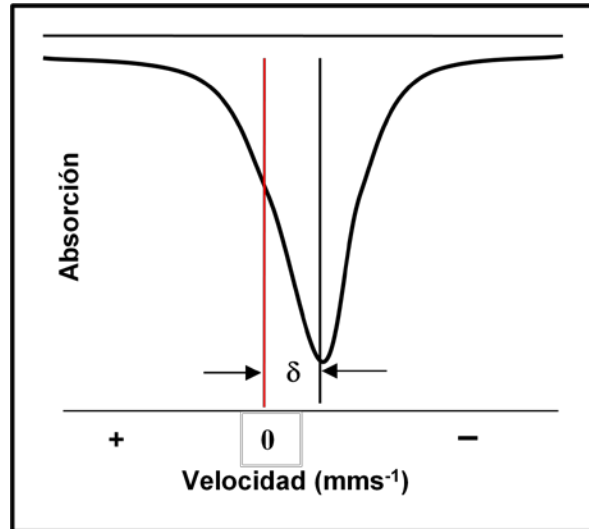


Figura 3.3.3. Forma del desplazamiento isomérico en un espectro Mössbauer.

Puesto que el corrimiento isomérico es una interacción monopolar eléctrica que no depende del momento angular del núcleo, no produce desdoblamiento alguno de los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos, figura 3.3.3. La velocidad Doppler de la fuente respecto al absorbedor, compensa este desplazamiento, que también caracteriza la diferencia de densidades electrónicas "s" entre el núcleo emisor y el absorbedor.

3.3.5 Interacción cuadrupolar eléctrica.

La interacción cuadrupolar eléctrica es una medida de la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo, figura 3.3.4.

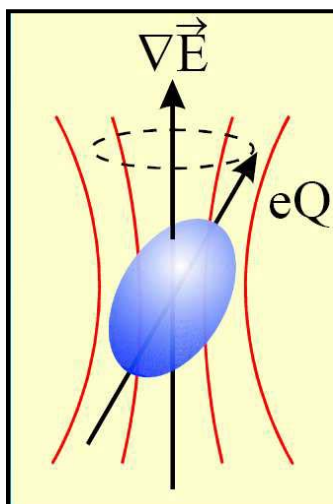


Figura 3.3.4. Deformación del núcleo debido a la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico [21].

Los núcleos con espín nuclear $I > 1/2$ tienen una densidad de carga no uniforme que puede ser alargada (núcleo prolato) o aplanada (núcleo oblato). Si analizamos esta distribución de carga asimétrica por medio de un desarrollo multipolar, este contendrá un término cuadrupolar, que es una medida de la deformación de la distribución de carga nuclear, dado por [22]:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) d\tau \quad (17)$$

donde "e" es la carga del protón, " ρ " la densidad de carga nuclear en el elemento de volumen " $d\tau$ " localizado a una distancia " r " del centro del núcleo y formando un ángulo " θ " con el eje de cuantización del espín nuclear. El potencial electrostático (V) en el núcleo, debido a una carga " q " localizada a una distancia " r ", viene dado por $V = q/4\pi\epsilon_0$, donde " ϵ_0 " es la permitividad del vacío. El Hamiltoniano que

describe la interacción de la distribución de carga electrónica con el momento cuadrupolar nuclear puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{6}eQ \cdot \nabla E \quad (18)$$

donde ∇E es el gradiente de campo eléctrico:

$$\nabla E = -V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (19)$$

Si elegimos un sistema de ejes principales en donde el tensor sea diagonal, tal que el eje "z" esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico ($V_{zz} = eq$) y tal que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y tomando en cuenta la ecuación de Laplace ($V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$) la ecuación anterior toma la forma:

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2] = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (20)$$

donde I^2 , I_x , I_y e I_z son los operadores de espín nuclear, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ es el parámetro de asimetría. Si η es cero, los niveles de energía vienen dados por:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I^2] \quad (21)$$

donde m_z es el número cuántico de espín y puede tomar valores de $I, I-1, \dots, -I$. En el caso del ^{57}Fe , el estado excitado ($I_e = 3/2$) se desdobra en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para $m_z = \pm 3/2$ con energía $+e^2qQ/4$, y otro para $m_z = \pm 1/2$ con energía $-e^2qQ/4$, mientras que en el estado básico ($I_b = 1/2$) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no hay desdoblamiento alguno, figura 3.3.5. En el caso que η sea mayor que cero, sólo existe solución exacta para $I = 3/2$ y ésta es:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I^2] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (22)$$

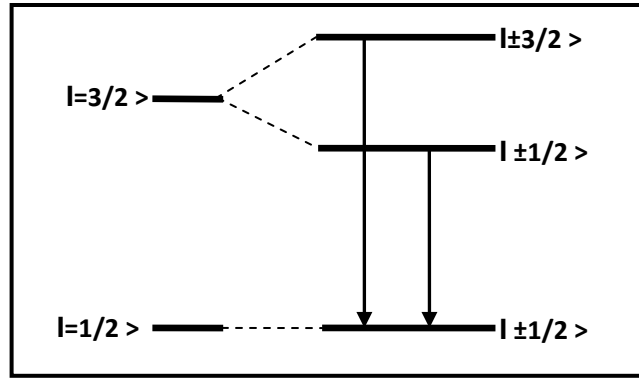


Figura 3.3.5. Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$

En el caso del ^{57}Fe , el espectro resultante son dos líneas de absorción (doblete) figura 3.3.6, con una separación:

$$\Delta Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (23)$$

que es llamado desdoblamiento cuadrupolar.

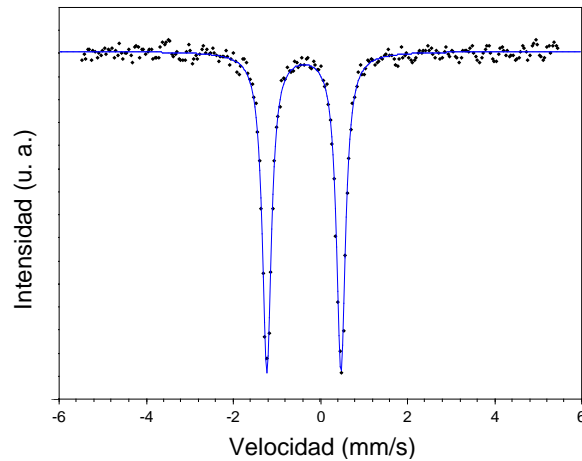


Figura 3.3.6. Espectro del nitroprusiato de sodio.

En ausencia de otras interacciones el espectro Mössbauer de un absorbedor policristalino con orientaciones al azar, consta de dos líneas con igual intensidad figura 3.3.6. La separación entre estas dos líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar y proporciona información sobre el estado de oxidación, el tipo de coordinación y la simetría de los enlaces [21].

3.3.4 Interacciones magnéticas hiperfinas

La interacción hiperfina más intensa es la producida por el efecto Zeeman que ocurre cuando hay un campo magnético en el núcleo figura 3.3.7. El campo magnético puede originarse dentro del átomo mismo, por medio de la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o puede ser un campo externo.

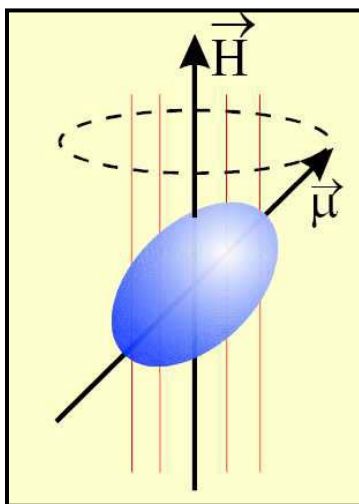


Figura 3.3.7. Interacción del momento magnético $\vec{\mu}$ con el campo magnético \vec{H} [21].

El hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética es:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N I \cdot H \quad (24)$$

donde μ_N es el magnetón de Bhor, μ es el momento magnético nuclear, I es el espín nuclear y g es el factor nuclear de Landé. Eligiendo la dirección del eje z como la dirección del campo magnético H , los valores propios del hamiltoniano son:

$$E_m = \frac{-\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z \quad (25)$$

donde m_z es el valor propio de I_z que toma valores de: $m_z = I, I - 1, \dots, -I$. El campo magnético desdobra los niveles nucleares de espín I en $2I + 1$ subniveles. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ($\Delta m_z = 0, \pm 1$), determinan el número de líneas observadas figura 3.3.8. Para el ^{57}Fe (la

transición Mössbauer es del estado $I_e = 3/2$ al $I_b = 1/2$) sólo pueden ocurrir seis de las ocho transiciones posibles como se muestra en la figura 3.3.9.

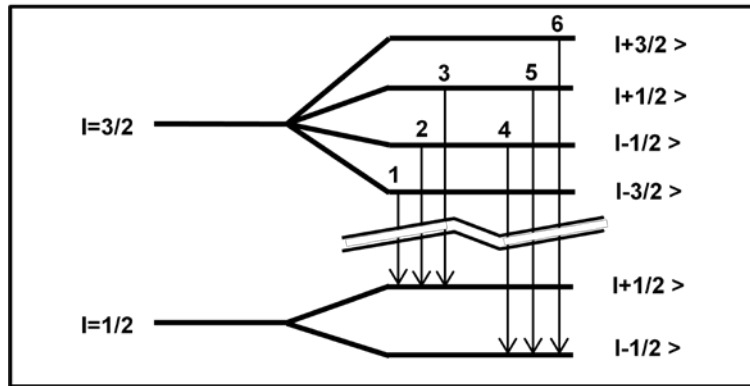


Figura 3.3.8.Desdoblamiento magnético para la transición $I_e = 3/2$ al estado $I_b = 1/2$.

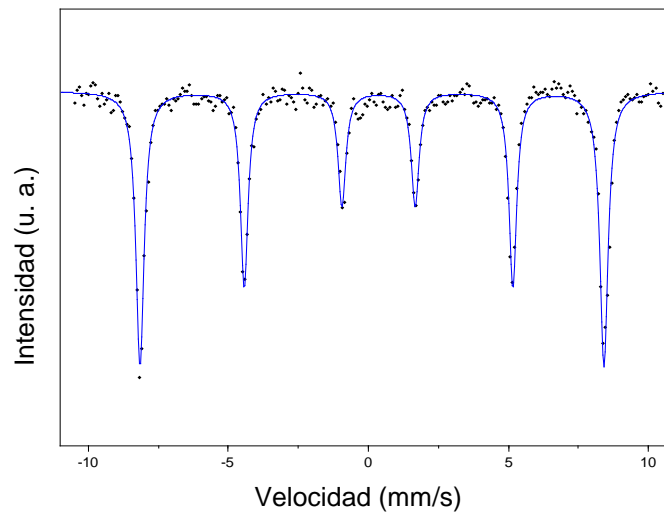


Figura 3.3.9.Espectro Mössbauer del hierro [20].

Cuando la interacción cuadripolar eléctrica y la dipolar magnética actúan simultáneamente, el análisis del espectro es más complicado [21], ya que el resultado de este espectro Mössbauer sería la superposición de ambas interacciones, así se podría tener un doblete y un sexteto, o un singulete y un doblete, etc.

3.3.5 Arreglo experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer consta de:

Fuente radiactiva de ^{57}Co .

Servosistema de movimiento.

Absorbedor.

Horno o crióstato.

Detector.

Sistema de amplificación.

Tarjeta multicanal.

Computadora.

Impresora.

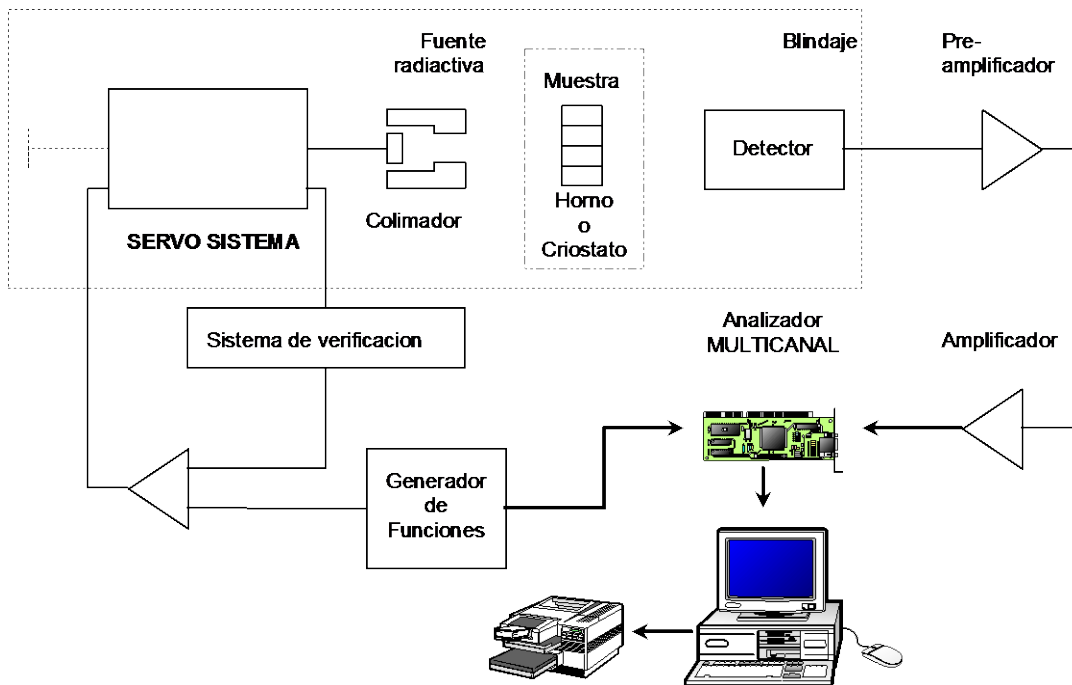


Figura 3.3.10. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer [20].

La radiación emitida por la fuente es absorbida por núcleos del material bajo estudio, que a su vez la vuelve a emitir y llega al detector, que es un contador proporcional, convirtiendo el pulso en una señal que es preamplificada y

amplificada para alimentar al analizador multicanal, operando como multiescalador; así los datos se registran, grafican y guardan en una computadora figura 3.3.10.

4 Síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, con $X = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00

4.1 Método de sales fundidas

La síntesis por sales fundidas es uno de los métodos más simples y económicamente viables para la obtención de polvos cerámicos, inclusive a gran escala. En comparación con el método convencional de reacción en estado sólido, la síntesis por el método de sales fundidas permite la obtención de compuestos con pocas impurezas, a bajas temperaturas y en tiempos cortos de calcinación, disminuyendo el consumo energético.

La síntesis por sales fundidas es una modificación del método usado en metalurgia para polvos, en el que una sal de bajo punto de fusión y los reactivos de partida son mezclados y calentados por encima del punto de fusión de la sal, de esta forma la sal al fundirse actúa como un medio solvente para los reactivos. Las sales fundidas son un medio líquido que facilita la movilidad de los reactivos, lo que permite una mezcla homogénea, favoreciendo la reacción para la formación del compuesto deseado, sin embargo no se cuenta con mucha información sobre la movilidad de determinados reactivos para mezclas de sales en particular, además la sal actúa como un medio que transmite el calor para la reacción.

Inicialmente en la síntesis por sales fundidas consiste en preparar una mezcla homogénea de los reactivos de iniciales y las sales, para esto se recurre comúnmente a procesos de molienda ya que permiten una mejor homogeneización de la muestra y al mismo tiempo una disminución del tamaño de partícula de los componentes.

Posteriormente la mezcla de sales y reactivos es sometida a un tratamiento térmico por encima del punto de fusión de las sales, formándose un medio líquido en donde los reactivos se disuelven homogéneamente. A esta temperatura los reactivos se dispersan, disocian, reorganizan y difunden rápidamente a través del medio, lo que permite que la superficie de contacto entre los reactivos aumente y

de esta manera se favorezca la reacción y la formación del compuesto; al mantener por más tiempo el calentamiento, las partículas del compuesto se forman mediante mecanismos de nucleación y crecimiento que pueden ser controlados con el tiempo de calcinado [23], estos factores son importantes para el crecimiento de cristales ya que el método de sales fundidas es de uso común para el crecimiento de cristales en soluciones a altas temperaturas [24].

Después de un determinado tiempo de reacción, la mezcla de sales y el compuesto se enfrían llegando a un estado sólido. Esta mezcla puede ser molida para facilitar la remoción de la sal mediante un lavado con agua destilada, que posteriormente se filtra, dejando solo el compuesto deseado.

Usualmente se emplean sales que tengan un punto de fusión bajo, aunque en muchos casos se emplea una mezcla de sales, debido a que la mezcla presenta un punto de fusión más bajo que el de cada sal individual. En este trabajo usamos $NaCl$ y KCl con puntos de fusión $801^{\circ}C$ y $770^{\circ}C$ respectivamente, para formar una mezcla de sales ($50\% NaCl + 50\% KCl$), esta mezcla eutéctica tiene un punto de fusión de $650^{\circ}C$ [25]. Otra ventaja de este método es que una vez separadas las sales, éstas pueden recristalizarse y volverse a utilizar [23].

Las ventajas en el método de sales fundidas son: el incremento de la tasa de reacción y la baja temperatura de reacción, la homogeneidad debida a la movilidad de los reactivos en el medio líquido, el control de tamaño de partícula y la forma [25]. En la preparación de polvos cerámicos estas ventajas se traducen en menor tiempo de calcinado con el aumento la tasa de reacción y la reducción de temperatura de calcinado.

4.2 Mecanismos de reacción en las sales fundidas

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

En el mecanismo de plantilla de crecimiento, el reactivo más soluble se disuelve en la sal fundida y se difunde a través de la superficie de las partículas del reactivo menos soluble, el cual proporciona la superficie para que se lleve a cabo la reacción, y por ende la formación del compuesto se realiza sobre la última capa sin disolver del reactivo menos soluble. En su etapa inicial la reacción es rápida, pero se vuelve lenta con la acumulación de la capa del compuesto deseado sobre la superficie de la partícula; esto se debe a que el reactivo que se difunde debe sobrepasar la capa del compuesto formado para continuar con la reacción, es por eso la importancia de un tamaño de partícula pequeño por parte de los reactivos iniciales, de esta forma el reactivo menos soluble no tendrá que atravesar una capa gruesa de compuesto final. En este mecanismo de reacción, las partículas del compuesto deseado conservan la forma del reactivo menos soluble.

En el mecanismo de disolución precipitación, la formación de las partículas del compuesto deseado se lleva a cabo en dos etapas: la reacción y el crecimiento de los granos del compuesto, por medio de nucleación. En la etapa de reacción ambos reactivos se disuelven en la sal fundida, generándose un medio líquido uniforme, posteriormente las partículas del compuesto deseado se precipitan del seno de la sal fundida al sobrepasar su límite de solubilidad. En la segunda etapa, una vez que los reactivos se han disuelto en su totalidad, las partículas del compuesto por debajo de un cierto tamaño crítico se redisuelven y se precipitan sobre la superficie de las partículas más grandes, ocasionando el crecimiento de cristales. A menudo las partículas del compuesto obtenido muestran tamaño y morfología diferentes al de los reactivos. En este mecanismo de reacción la

mezcla, difusión y reacción es más rápida y por tanto, la temperatura de síntesis es mucho menor, comparada con la de plantilla de crecimiento.

El mecanismo de disolución precipitación puede emplearse para reducir al máximo la temperatura de síntesis, mientras que el mecanismo de plantilla de crecimiento puede emplearse para obtener partículas de un tamaño y morfología deseados [23].

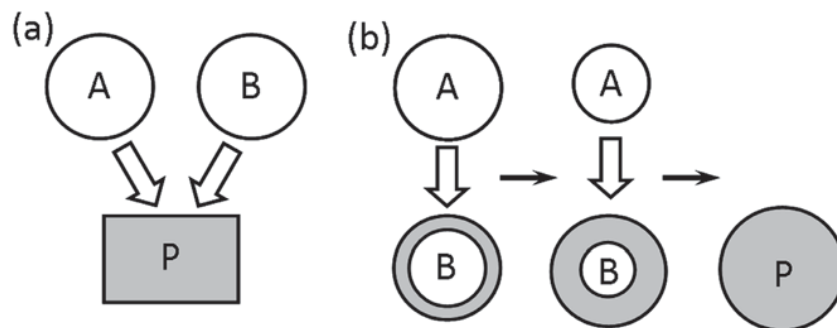


Figura 4.2.1. Mecanismo de reacción en las sales fundidas, en este caso “A” y “B” representan los reactivos que forman el compuesto “P”, a) disolución precipitación y b) plantilla de crecimiento, imagen tomada de referencia [25].

4.3 Consideraciones del método de sales fundidas

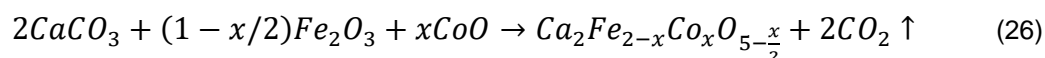
La selección de la sal que actuará como fundente es fundamental para el control de la estequiometría y la morfología del compuesto deseado. Hay tres requerimientos principales para la selección de la sal; primero su punto de fusión debe ser bajo y apropiado para la síntesis de la fase a la que se quiera llegar con el compuesto deseado; segundo, debe tener una buena solubilidad de manera que pueda ser eliminada fácilmente por lavados con agua destilada después de la síntesis; y tercero, la sal debe ser química y térmicamente estable con el fin de evitar reacciones no deseadas con los reactivos iniciales y con el compuesto deseado. Cambios en la cantidad y tipos de sal pueden provocar una gran diferencia en las características de los polvos cerámicos, ya que estos factores son responsables del mecanismo de reacción y crecimiento.

La sal fundida debe presentar una baja viscosidad para facilitar la difusión de los reactivos, lo que permite que la reacción se lleve a cabo a una temperatura relativamente baja y en un tiempo más corto. El control de la tasa de enfriamiento es muy importante para el crecimiento de grano, ya que puede determinar el número de nucleaciones que ocurren y de esta manera el tamaño de grano [25]

Respecto al tamaño de partícula de los reactivos, en la síntesis por sales fundidas bajo el mecanismo de reacción de disolución precipitación, dado que los reactivos pueden ser altamente solubles en la sal fundida, pueden emplearse reactivos con tamaño de grano relativamente grande. Sin embargo cuando el mecanismo de reacción es por plantilla de crecimiento la reducción del tamaño de grano, especialmente del reactivo menos soluble, es muy importante para lograr la reducción en la temperatura de síntesis, ya que con la reducción del tamaño de grano del reactivo menos soluble se incrementa la relación del área de contacto al volumen entre los reactivos, lo que implica que el espesor de la capa del compuesto deseado formado sobre la superficie del reactivo menos soluble, se vea disminuido y al mismo tiempo acelera la velocidad de reacción bajo este mecanismo [23].

4.4 Síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 por el método de sales fundidas

Para realizar la síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00, partimos de la reacción de $CaCO_3$, Fe_2O_3 y CoO , obteniendo las muestras con distinta concentración de cobalto indicadas por el valor de “ x ”, como se muestra en la siguiente reacción.



En general, para establecer la evolución de la reacción de estado sólido se requieren los estados de valencia comunes de los reactivos que en ella intervienen. Los datos de los reactivos de los que partimos se muestran en la tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1. Características de los elementos involucrados en la reacción.

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo y número atómico</i>	<i>Estado de oxidación más común</i>	<i>Masa atómica [g/mol]</i>
<i>Calcio</i>	${}_{20}Ca$	+2	40.080
<i>Hierro</i>	${}_{26}Fe$	+3	55.847
<i>Cobalto</i>	${}_{27}Co$	+3, +2	58.933
<i>Oxígeno</i>	${}_8O$	-2	15.999
<i>Carbono</i>	${}_6C$	+4	12.011

En consecuencia, considerando la formación de un mol de $Ca_2Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{4.75}$, con $x = 0.50$, este compuesto tendrá la siguiente masa en gramos:

$$\text{Masa } (Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_{4.75}) = 2(40.080) + 1.5(55.847) + 0.5(58.933) + 4.75(15.999)[g] = 269.392[g] \quad (27)$$

Para la síntesis de un mol de $Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_{4.75}$ son necesarios 2 moles de calcio, 1.5 moles de hierro, 0.5 moles de cobalto y 4.75 moles de oxígeno, a partir de $CaCO_3$, Fe_2O_3 y CoO , respectivamente, la masa necesaria (en gramos) de los reactivos para la síntesis, se muestran en la tabla 4.4.2.

Tabla 4.4.2. Masas requeridas del compuesto final (para el caso $x=0.50$) y los reactivos.

<i>Compuesto</i>	<i>Masa molecular [g]</i>	<i>Cantidad requerida [mol]</i>	<i>Masa requerida [g/mol]</i>
$Ca_2Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{4.75}$	269.392	1	269.392
$CaCO_3$	100.880	2	200.176
Fe_2O_3	159.691	0.75	119.768
CoO	74.932	0.50	37.466

La masa de los reactivos indicada en la tabla anterior garantiza la cantidad de moles necesaria para la formación de 269.392g de $Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_{4.75}$, el carbono y oxígeno restante durante la síntesis se desprenden en forma de CO_2 , preservando el balance de carga en el compuesto. En caso de que la oxigenación sea mayor, el peso variará ligeramente debido a que al realizar la síntesis en una atmósfera de aire el compuesto absorbe oxígeno y se puede formar $Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_5$ dependiendo de la presión de la atmósfera en la que se realice la síntesis. La masa "m" de cada uno de los reactivos que se requiere para obtener un gramo del compuesto, se obtiene dividiendo la masa requerida de cada reactivo entre la masa molecular del compuesto $Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_{4.75}$, como se indica en la tabla 4.4.3.

Tabla 4.4.3. Cálculo de la masa de los reactivos.

<i>Reactivos</i>	<i>Masa "m" [g]</i>
$CaCO_3$	$\frac{200.176}{269.392} = 0.74306$
Fe_2O_3	$\frac{119.798}{269.392} = 0.44469$
CoO	$\frac{37.466}{269.392} = 0.13907$

Los reactivos que utilizamos fueron: carbonato de calcio $CaCO_3$ en polvo marca J.T. Baker con pureza de 100.0 %, óxido de hierro Fe_2O_3 en polvo marca Sigma-Aldrich con pureza de 99.9 %, óxido de cobalto CoO con pureza de 99.9 %.

Para realizar la síntesis por el método de sales fundidas, se debe elegir las sales adecuadas, es decir aquellas que su punto de fusión sea menor que la temperatura de reacción de estado sólido, la cual se reporta de $1100^\circ C$ [1], también es necesario que las sales no reaccionen con los reactivos para no tener cambios en el compuesto final. Las sales utilizadas fueron $NaCl$ y KCl , con puntos de fusión de $801^\circ C$ y de $770^\circ C$ respectivamente, con una proporción de 50 % molar en cada una de la mezcla de sal ocupada para realizar la síntesis.

La síntesis de cada una de las muestras de la solución sólida, se realizó con una proporción de un mol del compuesto a 4 moles de la mezcla de sal ($NaCl + KCl$), los cálculos para el caso de la síntesis de $Ca_2Fe_{1.50}Co_{0.50}O_{4.75}$ con $x = 0.50$, se muestran en la tabla 4.4.4.

Tabla 4.4.4. Estequiometría de la proporción molar $4(\text{NaCl} + \text{KCl})$ a 1 $(\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{4.75})$.

<i>Compuesto</i>	<i>Masa molecular [g]</i>	<i>Cantidad requerida [mol]</i>	<i>Masa requerida [g/mol]</i>
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{4.75}$	269.392	1	269.392
NaCl	58.442	4	233.770
KCl	74.510	4	298.204

La masa “*m*” de cada una de las sales que se requiere para obtener un gramo del compuesto, se obtiene dividiendo la masa requerida de cada sal entre la masa molecular del compuesto $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{4.75}$, como se indica en la tabla 4.4.5.

Tabla 4.4.5. Cálculo de las masas de la sal para la proporción $4(\text{NaCl} + \text{KCl})$ a 1 $(\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_{4.75})$.

<i>Reactivos</i>	<i>Masa “m” [g]</i>
NaCl	$\frac{233.770}{269.392} = 0.86776$
KCl	$\frac{298.204}{269.392} = 1.10695$

De manera similar se procedió para obtener la masa de los reactivos y de las sales para sintetizar las demás muestras con diferente concentración de cobalto de la solución sólida.

Los polvos fueron pesados en una báscula OHAUS, con resolución de $1 \times 10^{-5} g$, una vez pesados se molieron en un mortero de ágata hasta adquirir una textura muy fina, con el propósito de reducir el tamaño de grano y hacer homogénea la mezcla de reactivos y sales.

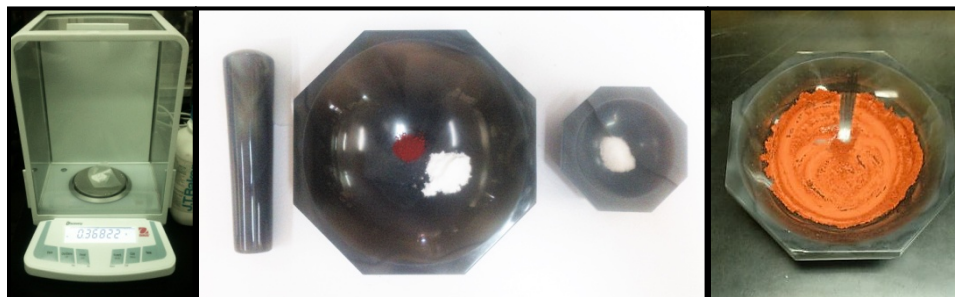


Figura 4.4.1. Báscula electrónica de alta precisión, óxidos, carbonato y sales antes de molerlos, y molienda final de óxidos, carbonato y sales listo para calcinar.

Los polvos molidos se colocaron en una nave de alúmina y se sometieron a una hora de calcinación a $900^{\circ}C$ dentro de una mufla previamente calentada a esa temperatura.

Una vez transcurrido el tiempo de calcinado, la nave se sacó con unas pinzas y fue colocada sobre un disipador de aluminio para lograr un enfriado rápido.

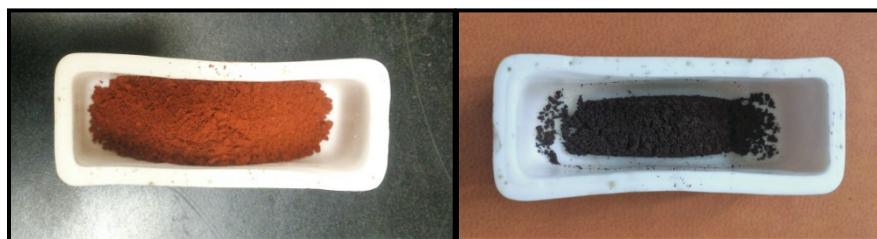


Figura 4.4.2. Polvos antes y después de calcinar.

Los polvos calcinados adquirieron una consistencia dura, por lo cual fue necesario extraerlos y molerlos en un mortero de ágata hasta que el grano fuera

fino a simple vista, posteriormente se vaciaron en un vaso de precipitados con 400 ml de agua destilada, el vaso de precipitado se colocó sobre una mesa de agitación magnética con control de temperatura, de esta forma las sales y los polvos calcinados, fueron lavados durante dos horas a 40°C con el propósito de disolver las sales en el agua destilada.



Figura 4.4.3. Lavado de los polvos, en una mesa de agitación magnética con control de temperatura.

Una vez que se disuelven las sales en el agua destilada, el siguiente paso es filtrar la muestra, para esto se utilizó un aparato de filtración marca Nalgene, con un filtro Millipore de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.22 μm , con el objetivo de que solo pase por el filtro la solución salina. Al final del proceso la muestra quedó sobre el filtro como se muestra en la figura 4.4.4.



Figura 4.4.4. Aparato de filtración y polvo en filtro de nitrocelulosa después del proceso de filtración.

5 Resultados

5.1 Difracción de rayos X

La primera síntesis de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, fue para el caso $x = 1.00$ obteniendo Ca_2FeCoO_5 . Iniciamos con dos proporciones de la mezcla de sal para determinar las mejores proporciones, éstas fueron 4 a 1 y 8 a 1. La temperatura de calcinación para ambas muestras fue de 900°C durante una hora, la elección de la temperatura y el tiempo de calcinado fue de acuerdo a la experiencia al sintetizar otras perovskitas en trabajos anteriores [26].

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 con monocromador secundario de grafito y detector de centelleo, que opera con un voltaje de 30 KV y una corriente de 35 mA. La radiación utilizada fue la línea K_α del cobalto y la identificación de las fases se realizó con el programa Match versión 1.10 con la base de datos ICDD-PDF-2.2004, los difractogramas se muestran en la figura 5.1.1.

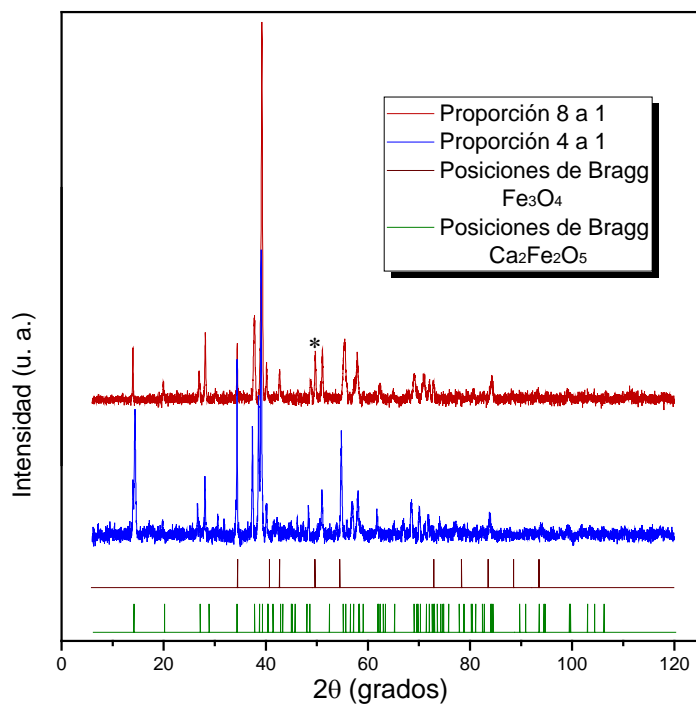


Figura 5.1.1. Difractogramas de Ca_2FeCoO_5 , sintetizado con las proporciones de sal de 4 a 1 y 8 a 1, calcinado a 900°C , durante 1 hora.

De acuerdo a los difractogramas anteriores podemos notar que en los dos se encuentran las líneas de difracción de la estructura de $Ca_2Fe_2O_5$, que es isoestructural con Ca_2FeCoO_5 , sin embargo en la síntesis con proporción de sal 8 a 1 además aparece una línea de difracción en $2\theta = 49.63^\circ$, que no pertenece a la fase y que podría ser de óxido de hierro, por este motivo, consideramos que la mezcla de sal adecuada en la que reaccionen los reactivos al sintetizar la solución sólida, es la proporción 4 a 1.

Una vez definida la proporción de sal, realizamos la síntesis de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , calcinado durante una hora a 900°C , los difractogramas se muestran en la figura 5.1.2.

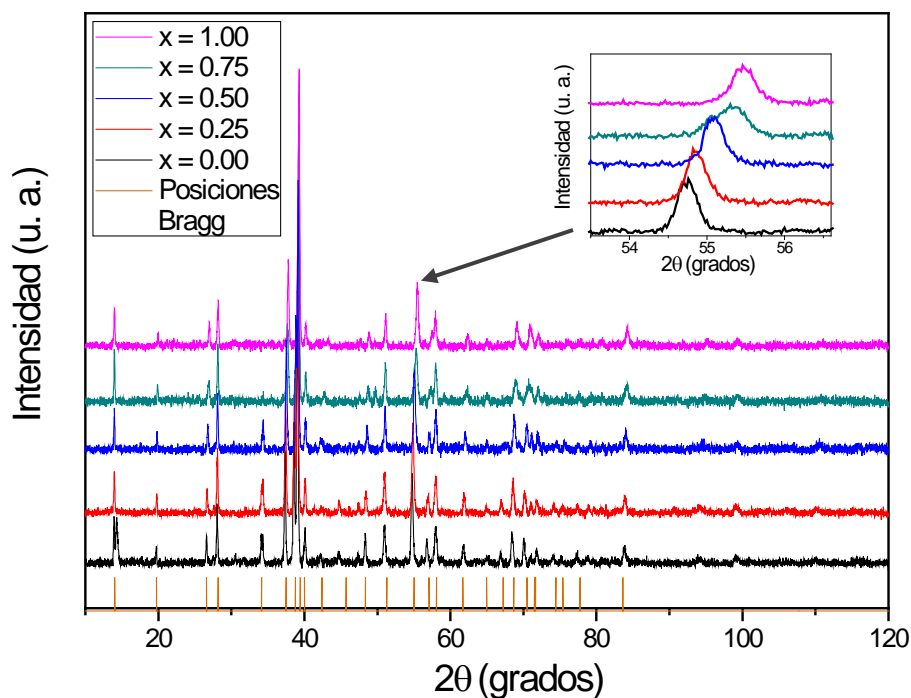


Figura 5.1.2 Secuencia de los difractogramas de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con proporción molar de sal 4 a 1 y distintas concentraciones de cobalto.

En los difractogramas anteriores notamos que en todos se encuentra la fase cristalina de $Ca_2Fe_2O_5$ que pertenece al grupo espacial $Pnma$ (62), de acuerdo con las posiciones de Bragg de la fase y que se indican en la gráfica. Todas las muestras inicialmente se calcinaron durante una hora a 900°C , sin embargo para

la muestra con $x = 1.00$, fue necesario recalcarla durante 8 horas a 900°C , para obtener líneas de difracción mejor definidas para identificar la fase cristalina, y para sintetizar la muestra con $x = 0.50$, fueron necesarias 5 horas de calcinación a 900°C , para que terminaran de reaccionar los reactivos.

5.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld lo realizamos con el programa MAUD versión 2.33 [27] partiendo de la estructura cristalina de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ortorrómbica que pertenece al grupo espacial $Pnma$ (62), isoestructural con la solución sólida $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, para $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 . El número de ocupación de las posiciones atómicas de hierro dentro de la estructura a refinar, se cambió de acuerdo a la concentración de cobalto respecto al hierro para cada refinamiento. Los refinamientos se muestran a continuación.

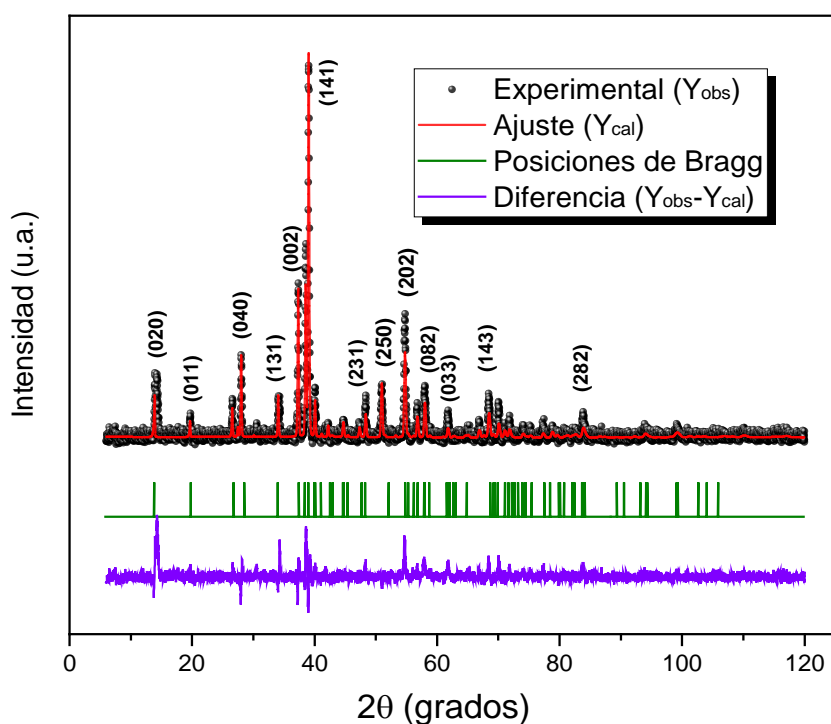


Figura 5.2.1. Refinamiento Rietveld de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ con $x = 0.00$ y 1 hora de calcinado a 900°C .

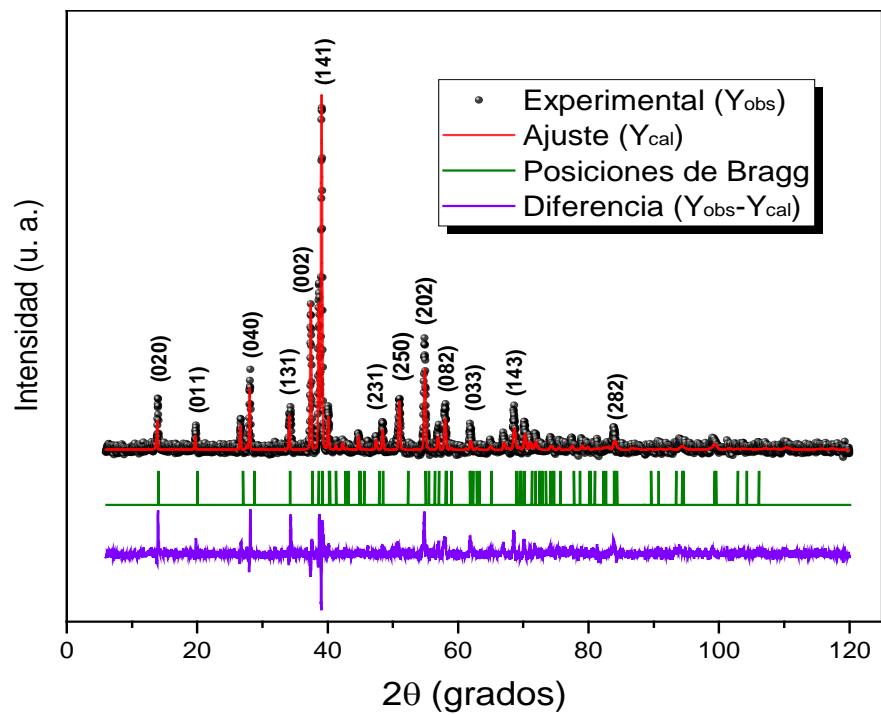


Figura 5.2.2. Refinamiento Rietveld de $Ca_2Fe_{1.75}Co_{0.25}O_5$ con $x = 0.25$, y 1 hora de calcinado a $900^\circ C$.

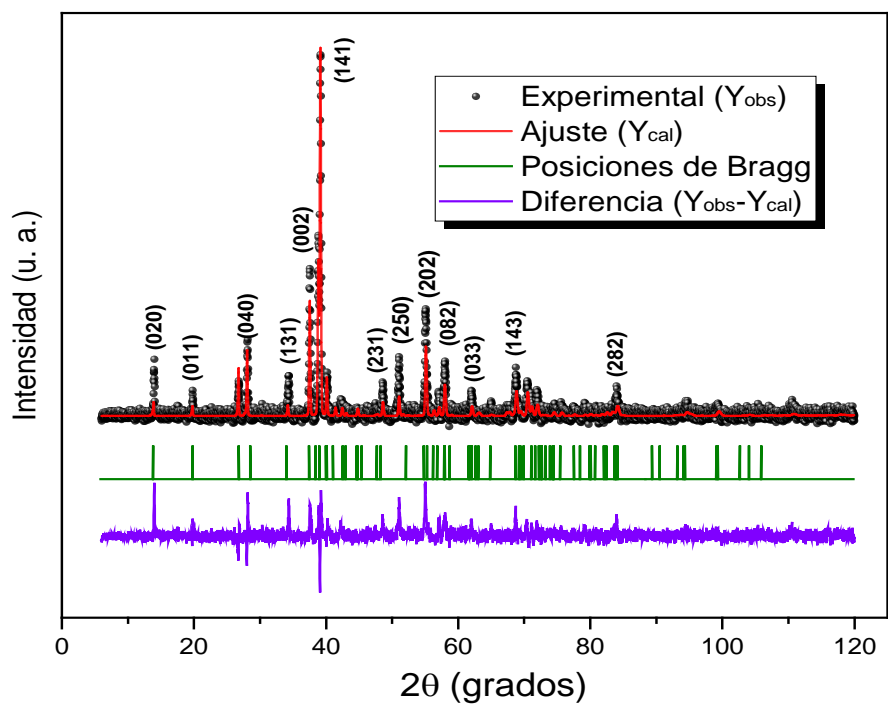


Figura 5.2.3. Refinamiento Rietveld de $Ca_2Fe_{1.5}Co_{0.5}O_5$ con $x = 0.50$, y 5 horas de calcinado a $900^\circ C$

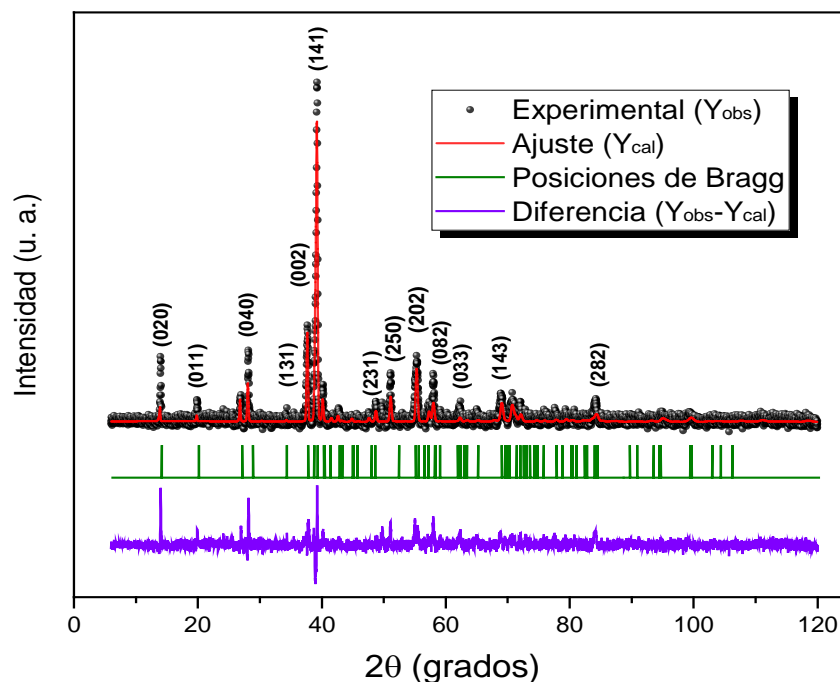


Figura 5.2.4. Refinamiento Rietveld de $Ca_2Fe_{1.25}Co_{0.75}O_5$ con $x = 0.75$, y 1 hora de calcinado a $900^\circ C$.

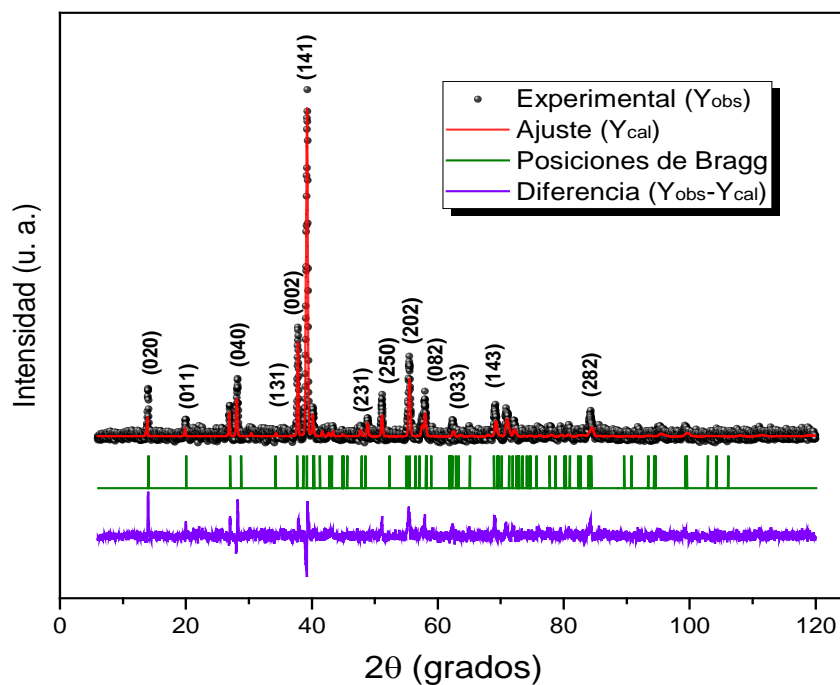
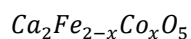


Figura 5.2.5. Refinamiento Rietveld de Ca_2FeCoO_5 con $x = 1.00$, y 1 hora de calcinado y recocida durante 8 horas, a $900^\circ C$.

En la tabla 5.2.1 se presenta la lista de parámetros de red, posiciones atómicas y parámetros estadísticos de los refinamientos Rietveld de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 .

Tabla 5.2.1. Parámetros de red y posiciones atómicas con diferentes concentraciones de cobalto en



x =		0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
a(Å)		5.4195(4)	5.4071(4)	5.3813(5)	5.3670(8)	5.3482(6)
b(Å)		14.758(1)	14.760(1)	14.763(1)	14.762(1)	14.766(1)
c(Å)		5.5888(4)	5.5769(4)	5.5604(5)	5.5427(7)	5.5261(6)
V(Å³)		447.012	445.107	441.741	439.141	436.422
Ca	x	0.478(1)	0.477(1)	0.487(2)	0.497(3)	0.495(7)
	y	0.112(4)	0.113(4)	0.1165(5)	0.116(6)	0.1178(5)
	z	0.023(1)	0.022(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.029(1)
Fe M	x	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0
Fe T	x	0.920(2)	0.936(2)	0.973(3)	0.975(6)	0.98(1)
	y	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	z	0.934(2)	0.937(2)	0.937(3)	0.943(3)	0.938(3)
O 1	x	0.253(4)	0.254(3)	0.271(9)	0.260(7)	0.25(1)
	y	0.986(1)	0.983(1)	0.982(1)	0.981(1)	0.985(1)
	z	0.227(4)	0.238(4)	0.217(7)	0.217(6)	0.239(9)
O 2	x	0.042(5)	0.050(5)	0.039(5)	0.06(1)	0.05(1)
	y	0.154(1)	0.156(1)	0.154(1)	0.160(1)	0.153(1)
	z	0.076(4)	0.068(4)	0.098(4)	0.086(6)	0.064(6)
O 3	x	0.542(7)	0.553(6)	0.590(6)	0.52(1)	0.55(1)
	y	0.2500	0.2500	0.2500	0.25000	0.2500
	z	0.899(6)	0.914(5)	0.894(5)	0.889(9)	0.905(8)
Co M	x	---	0	0	0	0
	y	---	0	0	0	0
	z	---	0	0	0	0
Co T	x	---	0.936(2)	0.973(3)	0.975(6)	0.987(1)
	y	---	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	z	---	0.937(2)	0.937(3)	0.943(3)	0.938(3)
R_b (%)		60.15	58.36	72.44	71.79	68.30
R_{wp} (%)		72.20	71.12	80.47	78.48	82.66
R_{exp} (%)		21.26	18.79	18.23	16.45	15.00
χ² (%)		3.1	3.5	4.0	4.4	4.8

Nota. Grupo espacial: Pnma (62), Z=4. Posiciones atómicas: Ca: 8d (x, y, z); FeM: 4a (0, 0, 0); FeT: 4c (x, y, z), O(1): 8d (x, y, z), O(2): 8d (x, y, z), O(3): 4c (x, 0.25, z), CoM: 4a (0, 0, 0) y CoT: 4c (x, y, z).

En la tabla 5.2.1 las posiciones atómicas de $(Fe,Co)_M$ y $(Fe,Co)_T$, corresponden a las coordinaciones $(Fe,Co)O_6$ y $(Fe,Co)O_4$ respectivamente, el lugar que ocupan los oxígenos en la estructura cristalina, se muestra en la figura 2.2.3.

En la literatura se reporta el refinamiento Rietveld de las estructuras cristalinas de $Ca_2Fe_2O_5$ y Ca_2FeCoO_5 , con el grupo espacial $Pbcm$ (57) con $Z = 8$, cuyos parámetros son: $a = 5.4258(1)\text{Å}$, $b = 14.7658(3)\text{Å}$ y $c = 5.5974(1)\text{Å}$ [2], [4], sin embargo en este trabajo realizamos el refinamiento Rietveld con el grupo espacial $Pnma$ (62) con $Z = 4$, $a = 5.4258(1)\text{Å}$, $b = 14.7658(3)\text{Å}$ y $c = 5.5974(1)\text{Å}$, la razón de tomar este grupo espacial es debido a que la fase que se identificó en los difractogramas fue $Ca_2Fe_2O_5$, que pertenece al grupo espacial $Pnma$ (62) con $Z = 4$, la variación de los parámetros de red es por el valor distinto que toma Z en cada grupo espacial, ya que para el grupo espacial $Pnma$ (62) los parámetros de red guardan la relación $b > c > a$, mientras que para el grupo espacial $Pbcm$ (57) la relación de los parámetros de red es: $b > a > c$ [1].

De acuerdo con los parámetros de red obtenidos en los refinamientos anteriores y que se muestran en la tabla 5.2.1, podemos notar que los valores de la celda unitaria para el caso $x = 0.00$, son del orden de los reportados en la literatura por A. L. Shaula *et al.* [14] para la Brownmillerita $Ca_2Fe_2O_5$, que pertenece el grupo espacial $Pnma$ (62) con $Z = 4$, en los cuales $a = 5.4258(1)\text{Å}$, $b = 14.7658(3)\text{Å}$ y $c = 5.5974(1)\text{Å}$, para valores distintos de x , se observa que los parámetros a y c de la celda unitaria tienen una disminución conforme aumenta la concentración de cobalto en la estructura, alcanzando valores máximos de 0.0713Å y 0.0627Å respectivamente, debido a que el radio iónico del cobalto (0.63Å) es menor que el del hierro (0.64Å) en valencia $3+$, esta reducción de parámetros también se hace evidente en el volumen de la celda unitaria como se observa en la gráfica 4.2.6, en cuanto al parámetro b , permanece prácticamente constante.

Con base en la reducción de los parámetros de red a y c obtenidos por el método de refinamiento Rietveld podríamos esperar una disminución de las longitudes de enlace entre los cuatro átomos de oxígeno $O1$ con el átomo de $(Fe,Co)M$ y también esperaríamos que las longitudes de enlace de los átomos de oxígeno $O2$ con $(Fe,Co)M$ permanezcan prácticamente constantes, en la coordinación $(Fe,Co)O6$, esto puede notarse en la variación de los valores de x y z para las posiciones atómicas de los oxígenos $O1$, $O2$ y $O3$, en las que el valor de y permanece prácticamente constante. Para el caso de las coordinaciones $(Fe,Co)O4$ esperaríamos la reducción en las longitudes de enlace entre los átomos de Fe/Co y los de oxígeno en las posiciones $O3$, ya que la dirección de estos enlaces está casi paralela al plano que forman las direcciones a y c .

De los resultados de los refinamientos Rietveld se observaron cambios en los parámetros de red al aumentar la concentración de cobalto, por lo que realizamos una gráfica para observar las tendencias de dichos parámetros.

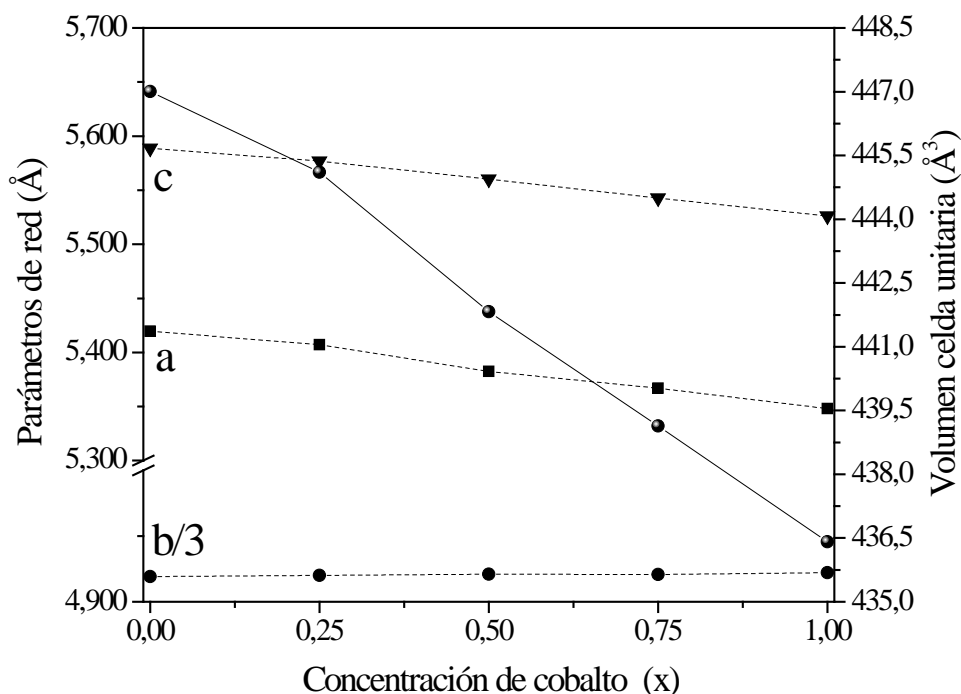
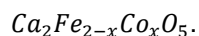


Figura 5.2.6. Gráfica de los parámetros de red con diferentes concentraciones de cobalto en



5.3 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro de aceleración constante, con una fuente de ^{57}Co en una matriz de rodio (Rh), los parámetros Mössbauer se reportan con respecto al $\alpha - Fe$.

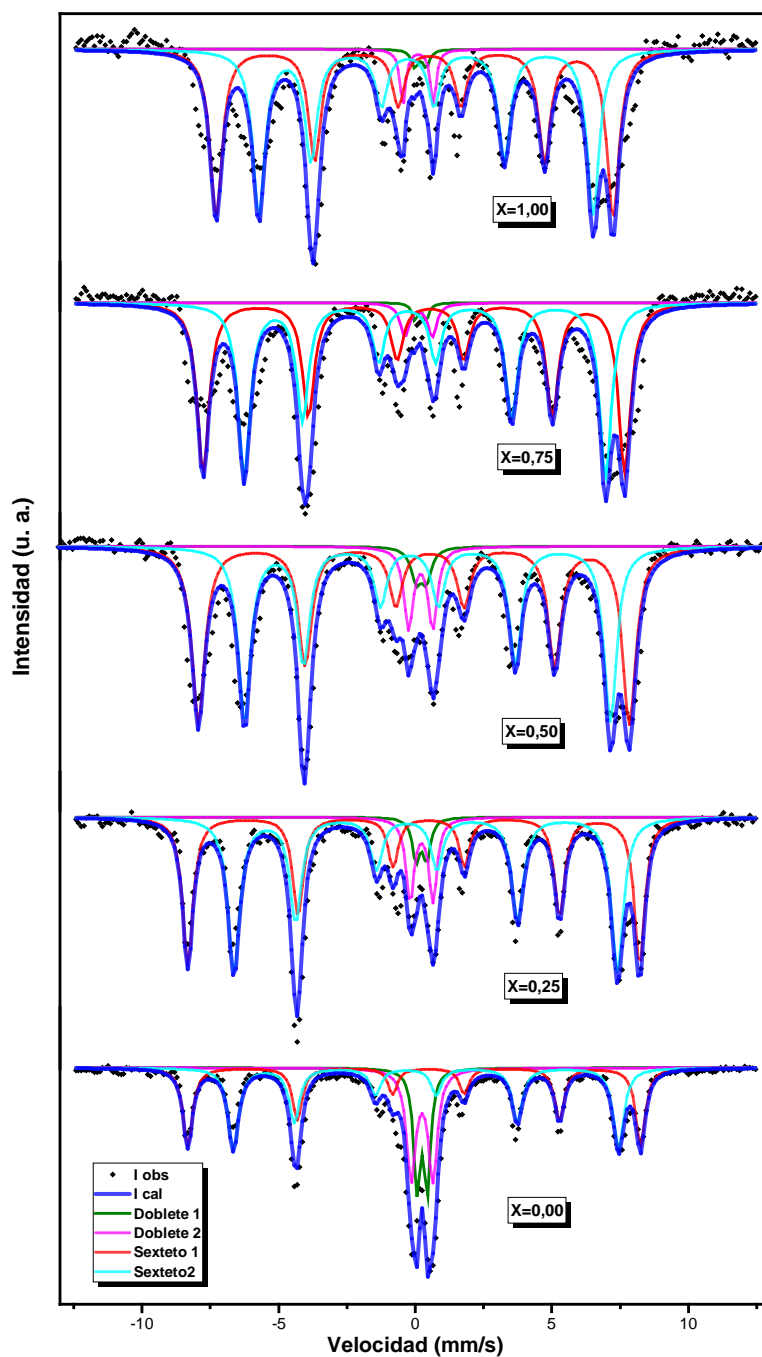


Figura 5.3.1. Espectros Mössbauer de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, con distintas concentraciones de cobalto.

A continuación se muestra en la tabla 5.3.1 los parámetros Mössbauer correspondiente a los espectros de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$.

Tabla 5.3.1. Parámetros Mössbauer de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, con distintas concentraciones de cobalto.

X=0.00	IS (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (kOe)	% Contribución
Doblete 1	0.370	0.380	--	15.4(6)
Doblete 2	0.366	0.795	--	20.1(9)
Sexteto 1	0.342(6)	-0.261(6)	513.5(4)	30.1(1.1)
Sexteto 2	0.145(6)	0.368(6)	437.0(4)	34.2(1.1)
X=0.25				
Doblete 1	0.343	0.388	--	3.8(4)
Doblete2	0.350	0.835	--	8.6(5)
Sexteto 1	0.340(5)	-0.276(5)	512.5(4)	39.9(1.3)
Sexteto 2	0.156(6)	0.348(6)	435.1(4)	47.4(1.3)
X=0.50				
Doblete 1	0.340	0.380	--	3.1(4)
Doblete 2	0.320	0.880	--	7.1(5)
Sexteto 1	0.364(7)	-0.293(7)	489.0(5)	46.3
Sexteto 2	0.237(7)	0.329(7)	415.1(5)	43.3
X=0.75				
Doblete 1	0.310	0.410	--	1.1
Doblete 2	0.240	1.000	--	3.4
Sexteto 1	0.373(6)	-0.302	478.3(4)	47.1(9)
Sexteto 2	0.149(6)	0.327	410.0(4)	48.3(9)
X=1.00				
Doblete 1	0.310	0.412	--	1.3
Doblete 2	0.224	1.109	--	3.7
Sexteto 1	0.371(9)	-0.275(9)	450.5(6)	47.6
Sexteto 2	0.179(9)	0.334(9)	379.2(9)	47.3

De acuerdo con los espectros Mössbauer, notamos que aparecen cuatro sitios de hierro en cada espectro, dos dobletes y dos sextetos; los sextetos son de la fase cristalina de $Ca_2Fe_2O_5$, uno para las coordinaciones FeO_6 (octaedros) que presenta el mayor valor de campo magnético y otro de las coordinaciones FeO_4 (tetraedros) con menor valor de campo magnético, en cada espectro, que de acuerdo con los valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadripolar corresponden a Fe^{3+} con bajo espín, los valores de corrimiento isomérico y campo magnético, son del orden de los reportados por B. S. Randhawa y K. Sweety [28], estos autores reportan parámetros de $IS = 0.37$ (mm/s), $\Delta Q = -0.52$ (mm/s) y $H = 504$ (kOe) para los sitios octaédricos y $IS = 0.18$ (mm/s), $\Delta Q = 0.72$ (mm/s) y $H = 429$ (kOe) para los sitios tetraédricos, de $Ca_2Fe_2O_5$, estos valores de ΔQ difieren de los obtenidos en este trabajo, preservando su signo, aunque hay que considerar que pueden tener influencia de la fase secundaria que se forma en cada muestra, en particular para $x = 0.00$, que es donde tiene sentido la comparación.

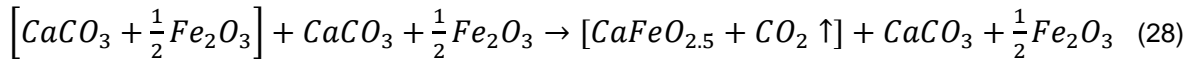
También notamos que el campo magnético hiperfino de los sextetos disminuye, conforme aumenta la concentración de cobalto, debido a la interacción del momento magnético de los átomos de cobalto con el momento magnético de los átomos de hierro, como consecuencia esperaríamos cambios en las propiedades físicas que se vean afectadas por este cambio en el campo magnético hiperfino.

En cuanto a los dos dobletes, los atribuimos a una fase secundaria ($CaFe_2O_4$) [3], que aparece para $x = 0.00$ y disminuye paulatinamente con el aumento en la concentración de cobalto, hasta llegar a proporciones de 4 ó 5 %, de la proporción total de los átomos de hierro, tomando en cuenta las dos fases cristalinas, es decir $Ca_2Fe_2O_5$ y $CaFe_2O_4$. Consideramos que la fase $CaFe_2O_4$ se forma de acuerdo a la siguiente reacción:

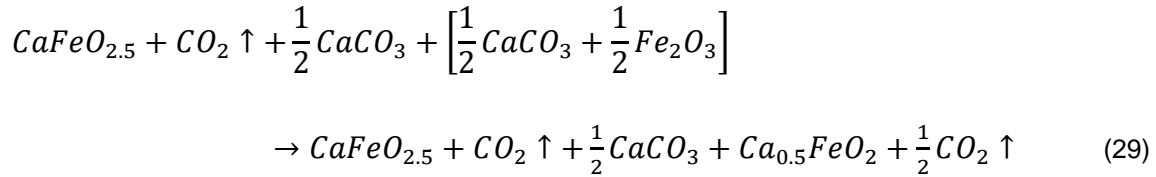
Para el caso $x = 0.00$, partimos de:



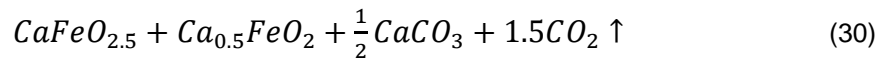
Sin embargo, tomando en cuenta los reactivos iniciales, también los podemos considerar de la siguiente forma:



En donde ya aparece la fase cristalina $Ca_2Fe_2O_5$, la última parte de la reacción podemos expresarla como:



Al final tenemos:



Para los casos con $x = 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , consideramos que el cobalto entra también en los sitios de hierro de la fase $CaFe_2O_4$, de acuerdo con la fórmula química:



Si la sustitución de los átomos de hierro por los átomos de cobalto se llevará a cabo de la forma propuesta arriba, estos compuestos serían isoestructurales al $CaFe_2O_4$, de tal manera que esperaríamos obtener resultados similares de espectroscopía Mössbauer, como los reportados por A.T. Kozakov *et.al* [29], en donde obtienen dos dobletes para la fase cristalina de $CaFe_2O_4$, tal vez con diferentes parámetros Mössbauer debido a la presencia de átomos de Co en la estructura cristalina.

Si lo anterior ocurre, deberíamos identificar por medio de difracción de rayos X las líneas de difracción de las estructuras cristalinas de $CaFe_2O_4$ o $CaCO_3$. Buscando corroborar lo anterior, adquirimos los difractogramas en un equipo Bruker D8 que opera con la línea de radiación K_α del cobre y filtro de Ni en el haz

secundario y detector de silicio tira unidimensional sensible a la posición (Bruker, LYNXEYE).

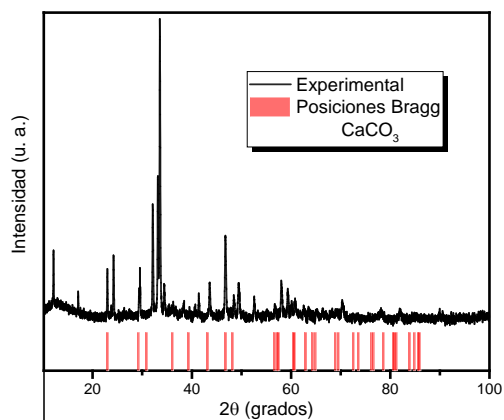


Figura 5.3.2. Difractograma de $Ca_2Fe_2O_5$ con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (negro) y posiciones de Bragg de $CaCO_3$ (rojo).

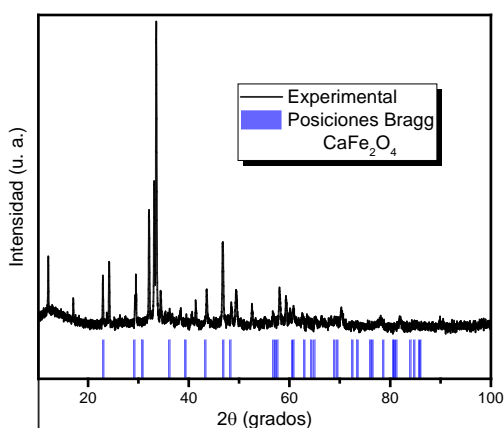


Figura 5.3.3. Difractograma de $Ca_2Fe_2O_5$ con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (negro) y posiciones de Bragg de $CaFe_2O_4$ (azul).

En los Difractogramas anteriores no se identifica la fase $CaFe_2O_4$, sin embargo se logra identificar $CaCO_3$ con lo cual podemos afirmar que nuestra hipótesis es válida. Aunado a esto se sintetizó el compuesto $CaFe_2O_4$ del cual se presenta su espectro y sus parámetros Mössbauer, con lo cual se demuestra la presencia del mismo en todas nuestras muestras de la solución sólida.

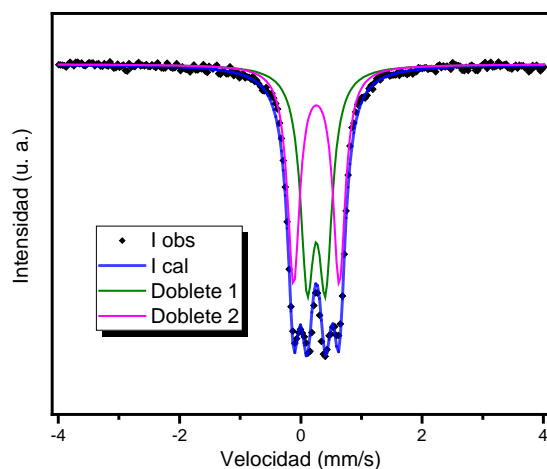


Figura 5.3.4. Espectro Mössbauer de $CaFe_2O_4$ sintetizado con una proporción de sal 3 a 1, calcinado a $900^\circ C$ durante 1 hora.

Tabla 5.3.2. Parámetros Mössbauer de $CaFe_2O_4$.

	IS (mm/)	ΔQ (mm/s)	% contribución
Doblete 1	0.375(2)	0.300(7)	50.57(2.6)
Doblete 2	0.373(1)	0.752(5)	49.42(2.5)

Cabe mencionar que la identificación de la fase secundaria se determinó a partir de la espectroscopía Mössbauer y que mediante difracción de rayos X no fue posible identificar las líneas de difracción de dicha fase, posiblemente por la poca cantidad que se formó durante la síntesis, otro factor podría ser que las líneas de difracción queden cubiertas por las de la fase $Ca_2Fe_2O_5$, o se pierdan en el ruido que presenta la línea base de los difractogramas.

6 Conclusiones

Se logró sintetizar a través del método de sales fundidas, la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , con la proporción de cuatro moles de la mezcla de sal a un mol del compuesto, con trazas de una fase secundaria.

Reducimos el tiempo de calcinado para la síntesis de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , de una a máximo nueve horas de calcinado, comparado con las setenta y siete horas reportadas en la literatura [30] y la temperatura de calcinado de 1200°C a 900°C , reportado para compuestos del tipo Brownmillerita, sintetizados por reacción de estado sólido [31], aún considerando los dos procesos de calcinado por más de una hora.

Se logró hacer la sustitución de los átomos de hierro por átomos de cobalto de forma aleatoria en la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 como se evidencia en los difractogramas presentados, en especial en el recuadro de la figura 5.1.2.

Se obtuvieron los parámetros de red y las posiciones atómicas de la estructura cristalina de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , por medio del refinamiento Rietveld.

Se determinó una disminución los parámetros de red a , c y el volumen, de la estructura cristalina de $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, conforme aumenta la concentración de cobalto.

Se obtuvieron los parámetros Mössbauer de la solución sólida $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$ con ellos asociamos dos sitios de los átomos de hierro con coordinación FeO_6 y FeO_4 . Encontrándose ambos en un estado de oxidación $3+$ en bajo espin y además se observó que el campo magnético hiperfino disminuye conforme aumenta la concentración de cobalto.

Logramos determinar la presencia de una fase secundaria por medio de la espectroscopía Mössbauer, e identificamos los sitios de hierro asociados a esta fase. Con esto se corrobora el poder de resolución de la espectroscopía Mössbauer.

7 Bibliografía

- 1 F. Ramezanipour, J. E. Greedan, A. P. Grosvenor, J. F. Britten, L. M. D. Cranswick, and V. O. Garlea. Intralayer Cation Ordering in a Brownmillerite Superstructure: Synthesis, Crystal, and Magnetic Structures of $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$. *Chemistry of Materials*, 22, 6008–6020, (2010).
- 2 S. Dhankhar, K. Gupta, G. Bhalerao, N. Shukla, M. Chandran, F. Bellarmine, B. Tiwari, K. Baskara, Shubra. Singh Anomalous room temperature magnetoresistance in brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 92549–92553, (2015).
- 3 D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai. Formation of brownmillerite type calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) and catalytic properties in propylene combustion. *Catalysis Letters*, 110, 3–4, (2006).
- 4 S. Turner, J. Verbeeck, F. Ramezanipour, J. E. Greedan, G. V. Tendeloo, Gi. A. Botton. Atomic Resolution Coordination Mapping in $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ Brownmillerite by Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 24, 1904–1909, (2012).
- 5 Roger H. M., Kromar P.. *Perovskites, Modern and Ancient*. Lakehead University, Thunder Bay, Ontario, Canada. Ltd. ISBN 0-9689411-0-9.
- 6 S. Stolen, E. Bakkenw, C. E. Mohn. Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 429–447, (2006).
- 7 A. A. Colville, S. Geller. The Cristal Structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. *Acta Crystallographica*, B27, 2311-2315, (1971).
- 8 E. F. Bertaut, P. Blum, A. Sagnieres. A. Structure du Barite Bicalcique et de la Brownmillerite. *Acta Crystallographica*, 12, 149-159, (1959).

- 9 B. V Chesnokov., L. F Bazhenova. Srebrodolskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a New Mineral, *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 114, 2 195-199, (1985).
- 10 V. M. Harder, H. Muller-Buschbaum. Preparation and Investigation of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ single Crystals. A contribution to Solid State Chemistry of $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Compounds. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 464,169-175, (1980).
- 11 D. H. Gregory, M. T. Weller. Phases in The System $\text{Ba}_2\text{M}_{2x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, M=In, Sc; Structure and Oxygen Stoichiometry, *Journal of Solid State Chemistry*, 107, 134-148, (1993).
- 12 A. J. Wright, H. M. Palmer, P. A. Anderson, C. Greaves. Synthesis and Structure of $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$, a New Layered Manganese Oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1324-1326, (2001).
- 13 C. da Silva, S. B. Antonio. Temperature Dependence of the Magnetic and Electric Properties of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Materials Sciences and Applications*, 2, 1349-1353, (2011).
- 14 A.L. Shaula, Y.V. Pivak, J.C. Waerenborgh, P. Gaczyński, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. Ionic Conductivity of Brownmillerite-type Calcium Ferrite Under Oxidizing Conditions. *Solid State Ionics*, 177, 2923–2930, (2006).
- 15 M. D. Rossell, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, N. Hayashi, T. Terashima and M. Takano. Structure of Epitaxial $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Films Deposited on Different Perovskite-type Substrates. *Journal of Applied Physics*, 95, Number 9, (2004).
- 16 T. C. Gibb, A. J. Herod, D. C. Munro, N. H. Peng. Synthesis Under High Pressure of Vacancy-ordered Phases in The System CaFeO_{3-y} , *Journal Mater Chemistry*, 5(11), 1909-1995, (1995).

- 17 D. B. Cullity, Elements of ray X diffraction, Addison Wesley Metallurgy Series, Massachusetts 1956.
- 18 Tesis para obtener el grado de Doctor “Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de metales de transición”, por Ana Gabriela Leyva, Universidad Nacional de General San Martín, República Argentina 2007.
- 19 Introducción al Método de Rietveld, por María Luisa Ramón García, Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- 20 Espectroscopía Mössbauer, Vivianne Marquina Fábrega y Raúl Gómez G., Laboratorio de Física Atómica y Molecular, Facultad de Ciencias, UNAM. Liga: <http://sistemas.faciencias.unam.mx/-Fam/EsMossb.pdf>, consultado el 12 de octubre de 2016.
- 21 Espectroscopía Mössbauer: principios y aplicaciones, José F. Marco, Instituto de Química-Física Rocasolano CSIC, Madrid España.
- 22 N. N. Greenwood, T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London 1971.
- 23 P. S Felipe de J., H. C Edgardo, M. M. Sagrario Síntesis por Sales Fundidas y sus Aplicaciones en la Ciencia de los Materiales. Avances en Química, 6(3), 101-105, (2011).
- 24 D. Elwell, H. J. Scheel, Crystal Growth from High-Temperature Solutions, Academic Press, ISBN 0-12-237550-8, London, UK, (1975).
- 25 T. Kimura. Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, Costas Sikalidis (Ed.), ISBN 978-953-307-505-1, (2011)

- 26 Tesis para obtener el título de Físico “Síntesis de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas y su caracterización por espectroscopía Mössbauer”, por Roberto Hinojosa Nava, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- 27 L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli and H.-R. Wenk, "Rietveld texture Analysis From Diffraction Images", *Z. Kristallogr., Suppl*, 26, 125-130, (2007).
- 28 B. S. Randhawa, K. Sweety. Calcium ferrite formation from the thermolysis of calcium tris (maleato) ferrate(III). *Bulletin of Materials Science*, 23,305–307, (2000).
- 29 A.T. Kozakov , A.G. Kochur , V.I. Torgashev, K.A. Googlev, S.P. Kubrin, V.G. Trotsenko, A.A. Bush, A.V. Nikolskii. $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) Ceramics: Crystal Structure, Phase and Elemental Composition, and Chemical Bonding From X-ray Diffraction, Raman scattering, Mössbauer, and X-ray photoelectron spectra. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 392-405, (2016).
- 30 Bao-jin Xue, Jia Luo, Fan Zhang, Zhen Fang. Biodiesel Production From Soybean and Jatropha Oils by Magnetic CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Based Catalyst. *Energy*, 68, 584-591, (2014).
- 31 P. Berastegui, S. G. Eriksson, and S. Hull. A Neutron Diffraction Study of The Temperature Dependence $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Materials Research Bulletin*, 34, 303–314, (1999).

Este trabajo fue apoyado por la DGAPA, proyecto PAPIIT-IN114416.

Agradecemos a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por el apoyo brindado para la obtención de los difractogramas de rayos X.

Agradecemos al laboratorio T-128 de la UAMI, por el apoyo brindado para las mediciones de difracción de rayos X.