



25
2EJ
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA SERIE DE
SOLUCIONES SÓLIDAS $Tb_xEu_{1-x}Ta_2O_7$,"

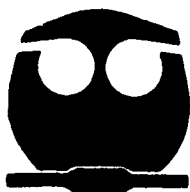
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

ALEJANDRO IBARRA PALOS



MEXICO, D. F.

1996

FALLA DE ORIGEN 1995

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Prof. Cira Piña Pérez.
Vocal: Prof. María Asunción Castellanos Román.
Secretario: Prof. María Elena Villafuerte Castrejón.
1er Suplente: Prof. Margarita Chávez Martínez.
2do Suplente: Prof. Gustavo Tavizón Alvarado.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales.



Asesor

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón.



Sustentante

Alejandro Ibarra Palos.

OTRO CIELO

*la stragegia di un cielo che non è il tuo
Cervino Pavesi*

*No existe esponja para lavar el cielo
pero aunque pudieras enjabonarlo
y luego echarle balles y balles de mar
y colgarlo al sol para que se seque
siempre te fallaría un pájaro en silencio*

*no existen métodos para tocar el cielo
pero aunque lo extrararas como una palma
y lograras rozarlo en tus delirios
y supieras por fin cómo es al tacto
siempre te fallaría la nube de algodón*

*no existe un puente para cruzar el cielo
pero aunque consigieras llegar a la otra orilla
a fuerza de memoria y de pronósticos
y comprobaras que no es tan difícil
siempre te fallaría el pino del crepúsculo*

*eso porque se trata de un cielo que no es tuyo
aunque sea impetuoso y desgarrado
en cambio cuando llegues al que te perteneca
no lo querrás lavar ni tocar ni cruzar
poro estarán el pájaro y la nube y el pino.*

Mario Benedetti.

DEDICATORIA

Muy especialmente a mis Padres, Emma y Roberto, por todo lo que significan para mi y porque este logro también es suyo.

A mis hermanos: Alicia, Oscar, Enrique, Roberto y Alfredo, por todos los momentos compartidos y por los que compartiremos.

A mis sobrinos: Diana, Javier, Carolina, Carlos, Roberto, Oscar, Ricardo, Lorena, Daniel, Jorge y Erik, por su inocencia y alegría que se contagia.

A mis cuñadas: Elia, Rosario, Viviana y Pilar, por todos estos años y por aguantar a mis hermanos.

A mis amigas y amigos, cuyos nombres no necesito mencionar, ya que quienes realmente lo son ya lo saben.

AGRADECIMIENTOS

A María Elena Villafuerte, Por ser mi asesora y dirigir este trabajo, pero sobre todo por depositar su confianza en mí y por compartir mis triunfos y mis descalabros.

A todos los miembros del jurado, por su atención, por sus comentarios, su tiempo y por su interés en este trabajo.

A Julio Duque, por las horas de trabajo conmigo, por su paciencia para enseñarme a usar los programas y ayudarme desinteresadamente en la asignación de índices de Miller y el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

A Leticia Baños, por su gran ayuda en el manejo de los equipos de difracción de Rayos-X y haberme enseñado a usarlos y por su disposición a compartir su experiencia.

A Ramón Pomés, por su asesoría y consejos en la parte de cristalografía.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales

A todas las personas que han contribuido a mi formación académica

Partes de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

- A. Ibarra-Palos, M.E. Villafuerte-Castrejón y M.A. Leyva
"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS
 $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ "
IV Congreso Nacional en Ciencia de Materiales, Cancún Q.R.
26 al 30 de septiembre de 1994. *Poster*.
- A. Ibarra-Palos, L. Carrillo-Avilés, M.E. Villafuerte-Castrejón, A. Huanosta, J. Duque and R. Pomés.
"CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRON MICROSCOPY STUDIES OF
 $TbTa_3O_9$ AND $EuTa_3O_9$ "
IV International Conference on Advanced Materials, Cancún, Quintana Roo -
México. Agosto 27 - Septiembre 1, 1995. *Presentación Oral*.
- M.E. Villafuerte-Castrejón, A. Ibarra-Palos, M.A. Leyva, J. Duque and R. Pomés.
"CRYSTAL STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$
($0 \leq x \leq 1$) BY X-RAY DIFFRACTION"
IV European Ceramic Society Conference,
Riccione-Italia, 2-6 de Octubre de 1995. *Poster*

Publicándose en este último como:

M.E. Villafuerte-Castrejón, A. Ibarra-Palos, M.A. Leyva, J. Duque and R. Pomés.
"CRYSTAL STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$
($0 \leq x \leq 1$) BY X-RAY DIFFRACTION"
Proceedings of IV European Ceramic Society Conference,
Riccione-Italia, 2-6 de Octubre de 1995.

Además en Diciembre de 1995 se envió un artículo con título: "CRYSTAL
STRUCTURE OF $TbTa_3O_9$ AND $EuTa_3O_9$ AND THEIR CONTINUOUS SOLID
SOLUTION CHARACTERIZATION", al *Journal of Solid State Chemistry*.

RESUMEN

El interés del presente trabajo, radica en que, los tantalatos de tierras raras con fórmula $RETa_3O_9$ tienen estructura tipo perovskita y que los iones de tierras raras ocupan en la red cristalina un sitio definido de alta simetría. Por las propiedades luminiscentes de estos iones y por la estructura de la celda, se espera que esta familia de compuestos presenten interesantes propiedades ópticas y eléctricas.

Se sintetizaron los óxidos dobles de lantánidos y tántalo $LnTa_3O_9$ ($Ln=Tb, Eu$), por reacción en estado sólido y se caracterizaron por difracción de rayos-x por el método de polvos; estos compuestos aunque ya habían sido reportados anteriormente (V.P.Sirotinkin, *et al*, 1984), su caracterización no estaba completa. Se eligieron los iones de terbio y europio, por las excelentes expectativas de sus propiedades luminiscentes. Las constantes de la celda y el análisis estructural, se presentan basados en los datos de difracción de los polvos policristalinos; así como su refinamiento por el método de Rietveld.

Para la interpretación de los estudios espectroscópicos resulta de gran ayuda que los iones de los lantánidos se localicen en sitios de alta simetría; en los compuestos presentados, la simetría es tetragonal y ortorrómbica.

Se obtuvo la nueva serie continua de soluciones sólidas $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ y se caracterizó por difracción de rayos-x por el método de polvos. Se reportan la celda unitaria, la variación de los parámetros de la red y las mediciones de densidad en función de x.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.	1
ANTECEDENTES.	5
<i>Rayos-X.</i>	6
Espectro Continuo.	6
Espectro Característico.	8
Absorción.	9
Filtros.	10
Producción.	11
Detección.	12
Difracción.	13
Ley de Bragg.	13
<i>Soluciones Sólidas.</i>	15
Substitucionales.	16
Intersticiales.	16
Mecanismos de Formación más Complejos.	17
Métodos Experimentales de Estudio.	18
<i>Determinación de Parámetros de Celda y Asignación de Índices de Miller.</i>	19
<i>Método de Rietveld para el Refinamiento de Estructuras</i>	20
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	24
<i>Método de Síntesis.</i>	25
<i>Difracción de Rayos-X.</i>	26
<i>Mediciones de Densidad.</i>	26
<i>Asignación de los Índices de Miller y determinación de</i>	
<i>Parámetros de la Celda.</i>	27
<i>Refinamiento de las Estructuras.</i>	27

RESULTADOS.	29
<i>Estudio de la Solución Sólida.</i>	30
<i>Refinamiento de las Estructuras.</i>	40
CONCLUSIONES.	50
BIBLIOGRAFÍA.	53
ANEXO.	57

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1. Estructura tipo perovskita.	3
Figura 2. Espectro Continuo de Rayos-X.	7
Figura 3. Representación Esquemática de la producción de Rayos-X a nivel atómico.	9
Figura 4. Efecto de un filtro de níquel sobre el espectro de la radiación de cobre.	11
Figura 5. Tubo de Rayos-X.	12
Figura 6. Deducción de la ley de Bragg.	14
Tabla I: Composiciones de la solución sólida: $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	25
Tabla II: Tipo de celda de la solución sólida: $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	30
Figura 7. Diagrama de fases ternario, mostrando la solución sólida continua $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	31
Tabla III. Datos de Rayos-X de las fases con celda ortorrómbica.	32
Tabla IV. Datos de Rayos-X de las fases con celda tetragonal.	33
Figura 8. Parámetros de la red para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	34
Figura 9. Densidad para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	35
Tabla V. Parámetros y densidades de las fases con celda ortorrómbica.	36
Tabla VI. Parámetros y densidades de las fases con celda tetragonal.	36
Figura 10. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la reflexión 110.	37
Figura 11. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la reflexión 010.	38
Figura 12. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.	39
TABLA VII. Datos del refinamiento para $EuTa_3O_9$.	40

TABLA VIII. Datos del refinamiento para $TbTa_3O_9$.	41
TABLA IX. Parámetros posicionales para $EuTa_3O_9$.	42
TABLA X. Parámetros vibracionales para $EuTa_3O_9$.	42
TABLA XI. Parámetros posicionales para $TbTa_3O_9$.	42
TABLA XII. Parámetros vibracionales para $TbTa_3O_9$.	43
Figura 13. Patrón de difracción refinado de Rayos-X de polvos para $TbTa_3O_9$.	44
Figura 14. Patrón de difracción refinado de Rayos-X de polvos para $EuTa_3O_9$.	45
Figura 15. Celda Unitaria de $TbTa_3O_9$.	46
Figura 16. Celda Unitaria de $EuTa_3O_9$.	47
Figura 17. Celda Unitaria de $TbTa_3O_9$ con distancias y ángulo interatómicos.	48
Figura 18. Celda Unitaria de $EuTa_3O_9$ con distancias y ángulo interatómicos.	49

INTRODUCCION

*Al igual que todos los jóvenes,
me proponía ser un genio,
pero afortunadamente
intervino la risa.*

Clea, Lawrence Durrell.

El material más antiguo con el que el ser humano trabajó fue la cerámica. De cerámica natural, el hombre fabricó sus primeras herramientas, contenedores y aún los primeros techos para cubrirse. Después vino la alfarería, la manufactura de ladrillos, el cemento y el vidrio. La obtención de estos productos continúa siendo en la actualidad una de las industrias más importantes. Sin embargo, durante el presente siglo la cerámica ha adquirido un gran auge principalmente en el inmenso campo de los materiales cerámicos.

En los últimos años se han desarrollado y estudiado una gran variedad de nuevos materiales cerámicos que son de gran interés por sus diversas propiedades y aplicaciones, tales como su gran resistencia a la temperatura, al choque térmico, propiedades mecánicas excepcionales, propiedades eléctricas muy especiales, gran resistencia química etc. Además, dentro del conjunto de los materiales, las cerámicas modernas son un campo extenso en el que abundan materiales nuevos con estructuras interesantes por estudiar.

El secreto de las propiedades de las cerámicas radica en su estructura interna, en su composición y unión química. Uno de los grandes retos de la ciencia de materiales consiste en encontrar la relación de las propiedades de los materiales con su estructura y su composición; por lo que un estudio completo de cualquier nuevo material cerámico, debe incluir la síntesis, la caracterización de su estructura cristalina y el estudio de sus principales propiedades.

Una gran ventaja de los materiales cerámicos es que se pueden modificar sus propiedades incorporándoles otros átomos en la red, en forma de aniones o cationes. El resultado de este proceso es la formación de compuestos llamados soluciones sólidas, en las cuales la estructura de la fase pura se conserva, pero las propiedades físicas cambian dependiendo de la cantidad de átomos huéspedes que se incorporen a la red. Un ejemplo ilustrativo es el ferroeléctrico LiTaO_3 con estructura de ilmenita, su temperatura de Curie es de 665°C y al formar soluciones sólidas con Ti, esta temperatura de Curie puede variar dependiendo de la cantidad de iones de titanio incorporados en la red, es decir de la composición, hasta 205°C [1]. A su vez si se incorpora a la red de LiTaO_3 tierras raras como Eu, el material adquiere propiedades luminiscentes y se obtiene un convertidor de luz no visible a luz visible [2].

Las cerámicas pueden clasificarse en función de su estructura, por ejemplo las que tienen estructura similar al NaCl (cloruro de sodio), se les conoce como compuestos con estructura "sal de roca". Así la estructura de las perovskitas [3], está formada por cubos con un átomo metálico en el centro rodeado de doce oxígenos (cada uno en la mitad de cada una de las aristas del cubo) y de ocho átomos metálicos colocados en los vértices del cubo (dentro de octaedros formados por los oxígenos ya mencionados, tres de la misma celda y tres de las celdas vecinas). Como se ilustra en la figura 1.

En los últimos años se ha incrementado el interés en sólidos cristalinos y amorfos que pueden emplearse como medios activos de radiación láser de alta energía por pulso y de muy alta potencia; y como convertidores ópticos eficientes de radiación

electromagnética ultravioleta al visible e infrarrojo al visible. Esto es porque se reconoce ampliamente el hecho de que el desarrollo de los sistemas modernos de comunicación dependerán, no únicamente de la teoría de transistores, sino también de un conocimiento bien fundamentado de los mecanismos de interacción radiación-materia, en los que se basan el almacenamiento y el procesamiento óptico y opto-electrónico de la información.

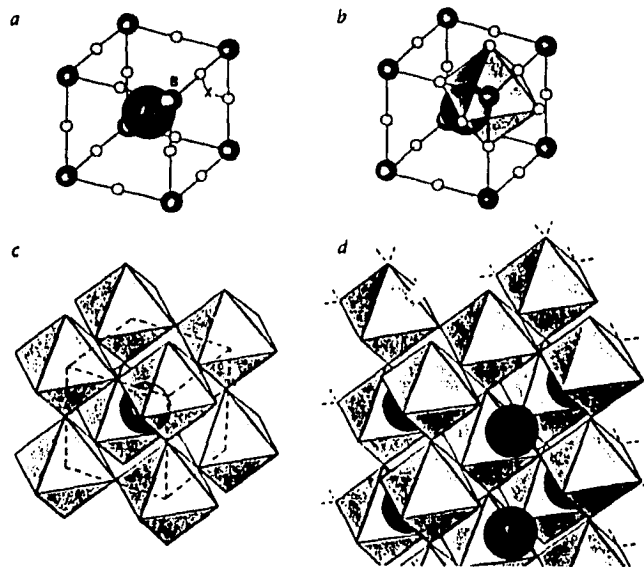


Figura 1. Estructura tipo perovskita.

Por otra parte, en cuanto a las propiedades eléctricas, no hay duda de que en sistemas cristalinos susceptibles de transportar cargas eléctricas, electrones o iones, los defectos de la red son los principales responsables de la conducción eléctrica, dependiendo del tipo de defecto del que se trate, la conducción puede ser electrónica o iónica. Las cerámicas dieléctricas tienen un amplio campo de aplicaciones tanto de tipo industrial y tecnológico como de carácter científico; son excelentes aislantes de la temperatura, no se deforman fácilmente cuando se les somete a esfuerzos mecánicos grandes y en especial son utilizadas como aislantes eléctricos en una amplia gama de equipos y máquinas de uso común.

Los materiales sólidos han resultado de gran interés en la actualidad, el estudio y la caracterización de los mecanismos complejos de interacción entre la radiación electromagnética y este tipo de sistemas constituye uno de los proyectos más importantes para muchos laboratorios del mundo. En todos los casos, se espera que la investigación básica de este tipo de procesos proporcione un conocimiento más claro de ellos y que conduzca a criterios útiles que permitan la generación de nuevos materiales que, por sus características, puedan ser usados en diversas aplicaciones tecnológicas.

Las perovskitas constituyen una de las familias más fascinantes de las cerámicas modernas, entre estas se encuentran una gran parte de las cerámicas superconductoras, de materiales dieléctricos, ferroeléctricos y de compuestos con propiedades luminiscentes. Por su estructura, las perovskitas siempre presentan un panorama interesante en cuanto a las propiedades eléctricas y ópticas que pueden llegar a presentar.

Por ejemplo, en cuanto a propiedades luminiscentes de compuestos con tierras raras, si la estructura es complicada como en el caso de la ilmenita, existen varios sitios probables en los que se pueda incorporar el ión del elemento de las tierras raras, y esto complica la comprensión del fenómeno de luminiscencia. La ventaja de los compuestos con estructura de perovskita, es que los sitios en que puede alojarse el ión de la tierra rara está definido. Además en las estructuras que se presentan en este trabajo los iones de tierras raras forman parte de la red y no solamente se alojan en ella. Esto facilita el estudio de sus propiedades y la relación con la estructura cristalina.

Dentro de los compuestos con estructura tipo perovskita, se conoce la familia con fórmula general: REM_3O_9 en donde RE representa cualquier tierra rara trivalente y M puede ser tántalo o niobio. El primer compuesto que se sintetizó en 1961 de esta familia fue el $LaNb_3O_9$ [4], posteriormente se estableció la existencia de una serie de fases tipo perovskita, cuya celda unitaria contiene dos octaedros de igual tamaño en los cuales el átomo M se coordina con seis oxígenos dentro de un paralelepípedo en cuyas esquinas están localizados los átomos de tierras raras (RE). Además se da la circunstancia de que los sitios correspondientes a los átomos RE, están ocupados, estadísticamente por 2/3 de RE, quedando 1/3 de dichos sitios vacantes. Estos huecos o vacancias característicos de esta familia de compuestos y la relativa facilidad con la que algunos de ellos se pueden sintetizar hacen deseable investigar sus propiedades físicas y químicas y aún pensar en la posibilidad de modificar algunas de ellas incorporando diferentes iones en estos sitios vacantes y formar series de soluciones sólidas.

En la presente tesis se presentan la síntesis de los tantalatos $LnTa_3O_9$ ($Ln = Tb, Eu$) y la serie continua de soluciones sólidas $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ y su caracterización cristalográfica. Estos compuestos presentan estructura tipo perovskita distorsionada [5,6]. En los estudios espectroscópicos de procesos de transferencia de energía no-radiativa en los que se involucran iones de lantánidos trivalentes en sólidos inorgánicos, de gran interés en los últimos años, la mayor parte de las veces los iones Ln^{3+} , se localizan en sitios de baja simetría [7,8]. Entre la familia $LnTa_3O_9$ se optó por los compuestos con terbio y europio por su comportamiento en los procesos de transferencia de energía [8]. Por otra parte se conocen propiedades ópticas y eléctricas de compuestos de esta familia, por ejemplo: $LnNb_3O_9$ ($Ln = La, Ce, Pr$ y Dy), reportados previamente [9,10,11 y 12].

Con estos antecedentes se sintetizó la serie de soluciones sólidas y se caracterizó, con la finalidad de relacionar la composición con los cambios estructurales y con sus propiedades eléctricas y ópticas, las cuales se estudiarán posteriormente.

ANTECEDENTES

*Sin jactancias puedo decir
que la vida es lo mejor que conozco.*

Francisco Urondo.

*Hoy me gusta la vida mucho menos,
pero siempre me gusta vivir ...*

César Vallejo.

RAYOS-X.

Los Rayos-X fueron descubiertos por Röntgen un Físico Alemán en 1895, y se les nombró así por que en ese tiempo su naturaleza era desconocida, solo se sabía que a diferencia de la luz ordinaria, eran invisibles pero viajaban en líneas rectas y afectaban las películas fotográficas de igual manera que la luz, se sabía además que eran mucho más penetrantes que la luz, logrando atravesar fácilmente el cuerpo humano, madera, algunas piezas de metal y otros objetos opacos a la luz visible. En un principio aún cuando no se conocía su naturaleza se emplearon los Rayos-X para hacer radiografías. Posteriormente, ya con el conocimiento de la naturaleza de este tipo de radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m), lo que la sitúa dentro del espectro electromagnético en la zona entre los Rayos- γ y el ultravioleta. Y el descubrimiento de que los Rayos-X presentaban el fenómeno de difracción, se empezaron a usar aprovechando esta última característica para estudiar de forma indirecta detalles de la estructura interna de los materiales.

En 1912 von Laue, un físico Alemán, propuso que si los cristales estaban compuestos por átomos espaciados entre sí de forma regular, los cuales podían actuar como centros de dispersión para los Rayos-X, y si los Rayos-X eran ondas electromagnéticas de longitud de onda de aproximadamente el mismo tamaño que las distancias interatómicas en los cristales, entonces sería posible difractar los Rayos-X cuando estos atravesaran cristales. Con el objetivo de probar esta hipótesis se efectuaron experimentos en los cuales un cristal de sulfato de cobre se colocaba en el paso de un haz de Rayos-X delante de una placa fotográfica adaptada para registrar la presencia de las ondas difractadas si las hubiese. Estos primeros experimentos fueron un gran acontecimiento ya que demostraron sin lugar a dudas que los Rayos-X eran difractados por los cristales.

Los acontecimientos de estos experimentos fueron recibidos con gran interés por dos físicos ingleses, W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg, ellos analizaron los experimentos de Laue y expresaron las condiciones necesarias para la difracción en una forma matemática más simple que la empleada por von Laue. También estudiaron el problema de la estructura cristalina con la nueva herramienta, la difracción de los Rayos-X, y en los años siguientes resolvieron las estructuras de NaCl, KCl, KBr, y KI, todas ellas con estructura tipo cloruro de sodio; estas fueron las primeras determinaciones de estructuras cristalinas completas. [13, 14].

ESPECTRO CONTINUO.

Los Rayos-X se producen cuando cualquier partícula cargada eléctricamente y con la energía cinética suficiente es desacelerada espontáneamente. Los electrones son comúnmente empleados para este propósito, la radiación se produce en un tubo de Rayos-X, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje

mantenido entre estos electrodos, algunas decenas de miles de volts, conducen rápidamente los electrones al ánodo (o blanco) en el cual chocan a una gran velocidad (en un tubo con una diferencia de potencial de 30,000 volts, esta velocidad es aproximadamente la tercera parte de la velocidad de la luz). Los Rayos-X se producen en el punto del impacto y se irradian en todas direcciones. La mayor parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor, menos del 1% se transforma en Rayos-X.

Cuando se analizan los Rayos-X provenientes de un blanco, se encuentra que estos están constituidos por una mezcla de diferentes longitudes de onda, y la variación de la intensidad con la longitud de onda depende de el potencial aplicado en el tubo; ver figura 2 (tomada de [13]).

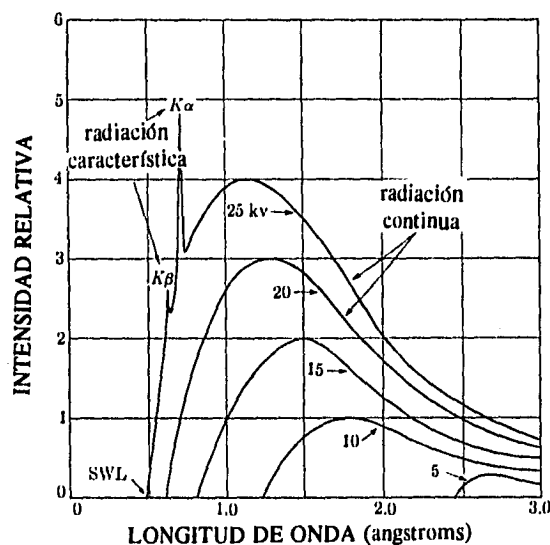


Figura 2. Espectro Continuo de Rayos-X

La intensidad es cero en valores mayores de cierta longitud de onda, a este punto se le conoce como longitud de onda corta límite (λ_{swl}), después de este punto la intensidad se incrementa rápidamente hasta un máximo y luego disminuye hasta hacerse asintótica. Cuando se incrementa la diferencia de potencial en el tubo la intensidad para todas las longitudes de onda aumenta y tanto el máximo como λ_{swl} se desplazan a una menor longitud de onda. La radiación representada por estas curvas se conoce como radiación heterocromática, continua o blanca, la cual esta constituida, como la luz blanca, por rayos de diferentes longitudes de onda.

El espectro continuo esta formado por la rápida desaceleración de electrones golpeando en el blanco, así como se mencionó anteriormente, cualquier carga desacelerada emite energía. Pero no todos los electrones son desacelerados de la misma manera, algunos son frenados de un solo impacto cediendo toda su energía al mismo tiempo, mientras otros son desviados por los átomos del blanco, perdiendo así sucesivamente fracciones de su energía cinética total.

ESPECTRO CARACTERÍSTICO.

Cuando la diferencia de potencial de un tubo de Rayos-X se incrementa por arriba de cierto valor crítico característico del metal del blanco, aparecen picos de intensidad máxima a ciertas longitudes de onda, superpuestos en el espectro continuo. Puesto que estos picos son tan estrechos y que sus longitudes de onda son características del blanco metálico empleado, se les conoce como líneas características. Estas líneas caen dentro de grandes grupos conocidos como K, L, M, etc., según se va incrementando su longitud de onda, todas estas líneas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Ordinariamente solo las líneas K son usadas en la difracción de Rayos-X, las líneas de mayor longitud de onda se absorben fácilmente. Existen varias líneas en el grupo K pero solo las tres mas intensas se observan normalmente $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y la $K\beta_1$; los componentes α_1 y α_2 se presentan a longitudes de onda tan cercanas que no siempre se pueden resolver como líneas separadas; si se resuelven se conocen como el doblete $K\alpha$, y si no se resuelven se conocen simplemente como la línea $K\alpha$. Al incrementar el voltaje aumenta la intensidad de las líneas características pero su longitud de onda no cambia.

Mientras el espectro continuo es provocado por la rápida desaceleración de electrones en el blanco, el origen del espectro característico incide en los átomos del material del blanco por si mismos. Para comprender este fenómeno es conveniente considerar al átomo como un núcleo central rodeado por electrones en diferentes capas, ver figura 3 (tomada de [14]).

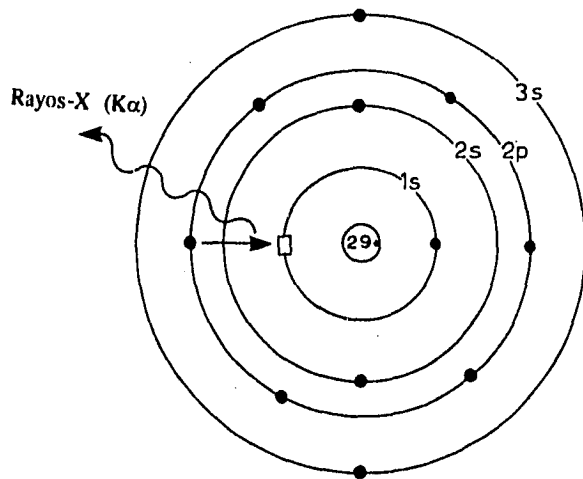


Figura 3. Representación Esquemática de la producción de Rayos-X a nivel atómico.

Sí uno de los electrones que bombardean el blanco tiene la suficiente energía cinética para sacar un electrón de la capa interna 1s (o K), dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones de las capas superiores, 2s (L) o 2p (M), cae inmediatamente dentro de la vacancia en la capa interna, emitiendo energía en este proceso dejando al átomo nuevamente en su estado basal de energía. La energía se emite en forma de radiación de una longitud de onda definida; y este ejemplo en particular es la radiación característica K.

ABSORCIÓN.

Cuando los Rayos-X interactúan con cualquier tipo de materia, son parcialmente transmitidos y parcialmente absorbidos. Se ha observado de forma experimental que la disminución parcial de la intensidad *I* de un haz de Rayos-X, al pasar a través de cualquier sustancia homogénea, es proporcional a la distancia recorrida dentro de la sustancia, *x*; en forma diferencial se expresa como:

$$- dI / I = \mu dx$$

En donde μ es una constante de proporcionalidad conocida como coeficiente de absorción lineal, la cual depende de la sustancia, su densidad y la longitud de onda de los Rayos-X. Si integramos la ecuación anterior obtenemos:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

En donde I_0 es la intensidad del haz de Rayos-X incidente, mientras que I_x es la intensidad del haz transmitido después de pasar a través de un espesor x .

Como se mencionó anteriormente, el coeficiente de absorción lineal es proporcional a la densidad ρ , lo cual implica que el cociente μ / ρ es una constante del material que además es independiente de su estado físico y se conoce como coeficiente de absorción de masa; este coeficiente es lo que normalmente se encuentra reportado, por lo que la forma más común para la ecuación anterior es:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

Los Rayos-X de longitud de onda corta son los más penetrantes y se conocen con el término de duros, mientras que los de longitud de onda larga se absorben fácilmente y se dice que son blandos.

La materia absorbe los Rayos-X de dos formas diferentes, por dispersión y por absorción real, y estos dos procesos juntos forman la absorción total considerada en el cociente μ/ρ . La dispersión de los Rayos-X por los átomos es similar en muchos aspectos a la dispersión de la luz visible por las partículas de polvo en el aire; se efectúa en todas direcciones, y como la energía en los haces dispersados no aparece en el haz transmitido, se dice que se absorbe; aunque a excepción de los elementos muy ligeros, la dispersión tiene una contribución muy pequeña a la absorción total. Por otra parte la absorción real es debida a las transiciones electrónicas dentro de los átomos y es mejor considerarla desde el punto de vista de la teoría cuántica de la radiación, que para los fines de este trabajo no es necesario detallar. [13,14].

FILTROS.

Debido a que muchos de los experimentos de difracción de Rayos-X requieren de radiación lo más cercana posible a un haz monocromático y como el haz producido en un tubo de Rayos-X operado a una diferencia de potencial mayor que el valor crítico contiene no solo la línea de mayor intensidad $K\alpha$, sino también la de menor intensidad $K\beta$ y el espectro continuo; es necesario hacer pasar el haz por un filtro antes de usarlo para un experimento de difracción. La intensidad de estos componentes indeseables se puede disminuir con respecto a la intensidad de la línea $K\alpha$, pasando el haz a través de un filtro hecho de un material cuyo límite para la absorción K este entre las longitudes de onda $K\alpha$ y $K\beta$ del metal del que esta hecho el blanco; ver figura 4 (tomada de [13]). Normalmente

se emplea un material con número atómico una o dos unidades menor que el del metal del blanco. Los materiales para los filtros regularmente se emplean en forma de laminillas delgadas. Si no es posible tener un metal dado en la forma de una laminilla estable, se puede usar el óxido del metal. El óxido pulverizado se mezcla con un pegamento apropiado y se esparce sobre una base de papel.

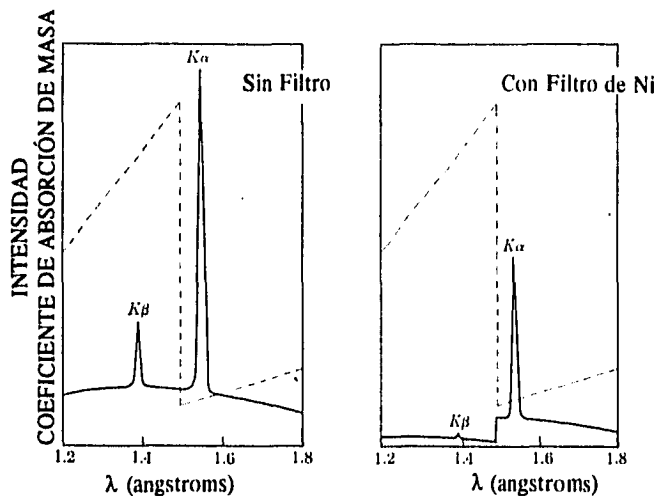


Figura 4. Efecto de un filtro de níquel sobre el espectro de la radiación de cobre.

PRODUCCIÓN DE LOS RAYOS-X.

Como ya se explicó anteriormente, los Rayos-X se producen siempre que electrones con muy alta velocidad golpean un blanco metálico. Cualquier tubo de Rayos-X debe entonces contener: una fuente de electrones, un acelerador de alto voltaje y un blanco metálico. Además como la mayor parte de la energía cinética de los electrones es transformada en calor al hacer colisión con el blanco, este debe ser enfriado para prevenir su fusión.

Todos los tubos de Rayos-X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico), que salvo algunas excepciones, se mantiene conectado a un potencial de tierra; y un cátodo, que se mantiene a un potencial negativo muy alto, del orden de 30,000 a 50,000 volts para trabajos de difracción. De acuerdo a la forma en que se proveen los electrones, los tubos de Rayos-X se pueden dividir en dos tipos. Los tubos de filamento, en los cuales la fuente de electrones es un filamento incandescente; y los tubos de gas, en los que los electrones se producen por la ionización de una pequeña cantidad de gas dentro del tubo. Aunque los primeros tubos de Rayos-X, eran de gas, ahora ya están prácticamente obsoletos y los mas empleados actualmente son los de filamento, inventados en 1913 por Coolidge, y constan de un tubo de vidrio al alto vacío con los

electrodos dentro en los extremos opuestos, el cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo un bloque de cobre enfriado por agua, el cual presenta insertado en su extremo el blanco metálico que se desea; presenta además unas ventanas de berilio para permitir la salida del haz; ver figura 5 (tomada de [13]).

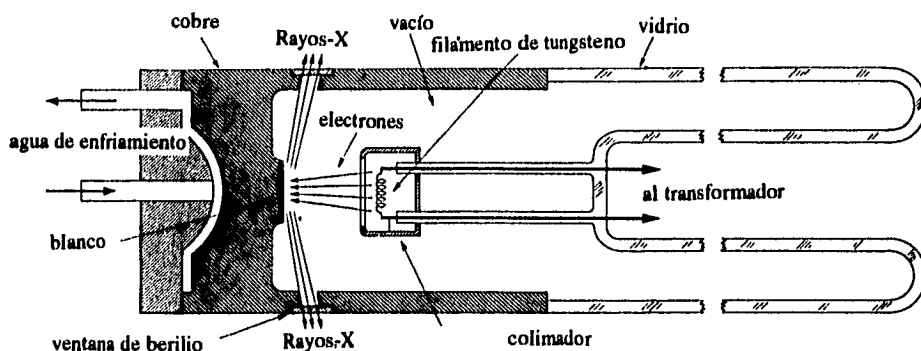


Figura 5. Tubo de Rayos-X

DETECCIÓN DE LOS RAYOS-X.

Principalmente son tres los medios para la detección de los Rayos-X: Las pantallas fluorescentes hechas con una capa delgada de sulfuro de zinc con trazas de níquel, montadas sobre un soporte de cartón. Bajo la acción de los Rayos-X este compuesto fluoresce en la región del visible y aunque la mayoría de los haces difractados son muy débiles para ser detectados por este método, las pantallas fluorescentes son ampliamente usadas en trabajos de difracción para localizar la posición del haz primario cuando se ajustan los aparatos. Las películas fotográficas también se emplean para detectar los Rayos-X, ya que se afectan por estos de la misma forma que con la luz visible; la emulsión en las películas empleadas en este caso es de un tamaño de grano mayor y se pone en ambos lados de la película para incrementar la absorción, y son el medio más ampliamente empleado en el registro de haces difractados. Por último los aparatos de ionización, que miden la intensidad de las ondas de Rayos-X, de forma indirecta, por la cantidad de ionización que estas producen en el gas, entre estas se cuentan la cámara de ionización, el contador Geiger y el contador proporcional.

En general las pantallas fluorescentes se emplean actualmente solo para la detección de los haces de Rayos-X, mientras que las películas y los contadores se emplean tanto para la detección como para la cuantificación de su intensidad.

DIFRACCIÓN.

Indiscutiblemente la difracción de Rayos-X es, desde principios del presente siglo, la técnica de análisis más importante y útil tanto para la caracterización como para la determinación de la estructura de los sólidos cristalinos. La difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fases entre dos o más ondas, así, diferencias en la longitud de la trayectoria recorrida provocan diferencias de fase entre las ondas, y estas diferencias de fase provocan un cambio en la amplitud de las ondas. Así la difracción es básicamente un fenómeno de dispersión que no involucra ningún tipo nuevo de interacción entre los Rayos-X y los átomos. Los átomos dispersan los haces incidentes en todas direcciones, y en algunas de estas las ondas dispersadas pueden estar completamente en fase y así reforzarse unas a otras para formar los haces difractados.

A continuación se presentan algunas de las diferentes técnicas de difracción de Rayos-X:

LONGITUD DE ONDA	MUESTRA	DETECTOR	MÉTODO
FIJA	Polvo	Contador	Difractómetro
		Película	Debye-Scherrer Guinier
	Monocrystal	Película	Rotación (oscilación) Weissenberg Precesión
		Contador	Difractómetro Automático
		Pieza Sólida	Película

LEY DE BRAGG.

Para el entendimiento del fenómeno de difracción de Rayos-X por los materiales cristalinos, Bragg consideró que los cristales estaban constituidos por capas o planos, cada uno de los cuales se comportan como un espejo semitransparente en el cual una parte de los Rayos-X incidentes son reflejados con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia; y el resto son transmitidos, para ser posteriormente reflejados por los planos subsecuentes; como se muestra en la figura 6 (tomada de [14]):

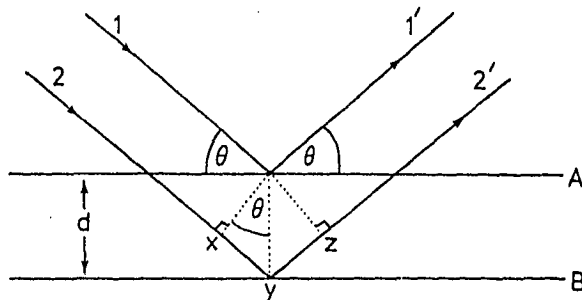


Figura 6. Deducción de la ley de Bragg.

En esta figura podemos observar dos haces de Rayos-X, 1 y 2, que son reflejados por planos adyacentes, A y B, dentro del cristal; y se desea conocer bajo que condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que viajar una distancia mayor que el 11', esta distancia extra esta representada por xyz; y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes (distancia interplanar, d) y el ángulo de incidencia (ángulo de Bragg θ) están relacionados con la distancia xy por la siguiente ecuación:

$$xy = yz = d \operatorname{sen} \theta$$

Así:

$$xyz = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Y como:

$$xyz = n\lambda$$

Entonces:

$$\boxed{2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda}$$

Esta última ecuación se conoce como *Ley de Bragg*; y cuando esta relación se cumple, los haces reflejados están en fase y se presenta entonces una interferencia constructiva. En ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces reflejados están fuera de fase y entonces se presenta una interferencia destructiva o cancelación. En cristales reales, en los cuales existen muchos de planos y no solo los que se ilustraron en la figura anterior, la ley de Bragg impone una condición limitante para los ángulos en los

cuales se presentará una reflexión. Si el ángulo de incidencia es incorrecto aunque sea por unas décimas de grado, la cancelación del haz reflejado normalmente es total.

Para un grupo dado de planos, puede haber varias soluciones a la ecuación de la ley de Bragg, para $n = 1, 2, 3, \dots$. Aún así se acostumbra dar a n el valor de 1, ya para casos en que, por ejemplo, $n = 2$, la distancia interplanar d resulta la mitad, pero se duplica el número de planos, por lo tanto se mantiene el valor de $n = 1$. Es decir que las siguientes expresiones son equivalentes: $2\lambda = 2d \sin \theta$ y $\lambda = 2(d/2) \sin \theta$.

Resulta un tanto complicado dar una explicación sobre la naturaleza de los planos semitransparentes, que sea realmente convincente, esto es porque es más un concepto que una realidad física; pero de cualquier forma este tratamiento tan simplificado para obtener la ley de Bragg da exactamente las mismas respuestas que las que se derivan de un riguroso tratamiento matemático.

SOLUCIONES SÓLIDAS.

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable, es decir, una fase a la cual se le puede ir modificando la composición sin cambiar su estructura. Además, normalmente, al variar la composición se presentan cambios en las propiedades del material como la conductividad, el ferromagnetismo, la luminiscencia, etc; es por esto que las soluciones sólidas se usan con frecuencia en la fabricación y el diseño de nuevos materiales que presenten propiedades específicas. Las series de soluciones sólidas simples, pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales el átomo o ión que se introduce, reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga en la estructura anfitrión; en las soluciones sólidas intersticiales, la especie que se introduce (átomo o ión) ocupa un sitio que normalmente se encuentra vacío en la estructura cristalina, de tal forma que no es necesaria la salida de ningún átomo o ión de la estructura original. Es importante hacer notar que siempre la fase resultante conserve su electroneutralidad.

El llamarles soluciones sólidas a este tipo de materiales es debido a que puede hacerse una analogía con las soluciones en fase líquida, en donde se puede presentar una fase líquida disolviendo a un sólido o a otro líquido; en este tipo de soluciones el soluto es solvatado por el solvente; haciendo la comparación con las soluciones sólidas, podría decirse que el solvente es la estructura anfitrión y el soluto es la especie huésped, ya que esta última queda dentro de la estructura original, tal como un soluto queda dentro del solvente al ser disuelto. Sin embargo, presentan también una notable diferencia, ya que una solución en fase líquida no deja de ser más que una mezcla, pues no hay reacción química entre sus componentes; mientras que en las soluciones sólidas, al formarse estas, unos enlaces se rompen y otros nuevos enlaces se forman.

SUBSTITUCIONALES.

En este tipo de soluciones sólidas el reemplazo de átomos o iones es directo, es decir, la especie huésped entra en la misma posición que ocupaba el ión que va a substituir. Para que se forme la solución sólida se requiere que los iones reemplazantes y los reemplazados presenten la misma carga. Si este no fuera el caso, entonces son necesarios otros cambios estructurales, incluyendo por ejemplo vacancias o sitios intersticiales, para mantener la electroneutralidad. Otra de las necesidades que se deben cubrir para la formación de las soluciones sólidas substitucionales es que los iones intercambiados deben ser de tamaños aproximadamente iguales. Se ha observado experimentalmente para sistemas no-metálicos que la diferencia en radios iónicos puede llegar a ser un poco mayor al 15%, aunque esto es difícil de cuantificar; hasta cierto punto por la dificultad de cuantificar los radios iónicos por sí mismos, pero también porque la formación de las soluciones sólidas depende en gran parte de la temperatura. Así en óxidos cerámicos, por ejemplo, a altas temperaturas pueden tenerse límites de solubilidad muy altos, mientras que a bajas temperaturas el límite de solubilidad es más restringido o prácticamente la formación de soluciones sólidas es inexistente.

Un factor importante para la formación de una solución sólida, es la estructura cristalina de las dos especies de los extremos de la solución. En sistemas que presentan una solución sólida continua, es esencial que los dos extremos sean isoestructurales. Esta condición no es necesariamente cierta en sentido opuesto, esto es, si dos fases son isoestructurales, no implica que puedan formar soluciones sólidas una con la otra. Si las dos fases presentan estructuras diferentes, lo que se presenta más comúnmente, es un caso de solubilidad parcial.

De cualquier forma no es fácil predecir si una solución sólida se formará o no ya que, por ejemplo, existen muchos casos en los que iones de similar tamaño pero muy diferente carga pueden ser reemplazados unos por otros en la formación de una solución sólida; así, por ejemplo, se conoce que el LiNbO_3 siguiendo el mecanismo: $5\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$, forma soluciones sólidas.

INTERSTICIALES.

La principal limitante en estas soluciones sólidas es de tipo estérico; aunque normalmente las especies que se solubilizan dentro de estructuras anfitrión utilizando los huecos intersticiales vacíos son de radios pequeños, si los intersticios en la estructura original no tienen el tamaño suficiente, lo cual depende del tipo de estructura y del empaquetamiento; no podrán alojar a otros iones o átomos.

Otro factor a considerar es la interacción electrostática; ya que, aunque el espacio fuese suficiente en el intersticio para alojar un huésped, si la repulsión entre las cargas no lo permite, la solución sólida no se formará.

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS MAS COMPLEJOS.

A partir de los dos tipos básicos de soluciones sólidas explicados anteriormente, se pueden derivar una variedad de mecanismos de formación de soluciones sólidas mas complicados; teniendo ambos mecanismos, sustitucionales e intersticiales ocurriendo simultáneamente y/o por la introducción de iones de diferente carga que aquellos que estaban en la estructura original.

Consideremos ahora que pasa cuando ocurre una sustitución catiónica pero los dos cationes tienen diferente carga. Hay cuatro posibilidades:

- **Vacancias catiónicas:** Si el catión reemplazable en la estructura original tiene una carga menor que el catión que lo sustituye, se requieren cambios adicionales para conservar la electroneutralidad; una de las maneras para lograrlo es la creación de vacancias catiónicas debidas a la salida de un mayor número de cationes que los que entran a la estructura original.
- **Aniones intersticiales:** El otro mecanismo por el cual un catión de mayor carga puede sustituir a uno de carga menor, es la creación de aniones intersticiales, simultánea a la sustitución. Este mecanismo no es tan común como el descrito anteriormente implicando vacancias catiónicas; principalmente porque la mayoría de las estructuras no tienen sitios intersticiales que sean lo suficientemente grandes para acomodar aniones extra.
- **Vacancias aniónicas:** Si el ión a reemplazar tiene mayor carga que el ión que lo sustituye, el balance de cargas se puede mantener por la creación de vacancias aniónicas provocadas por la salida simultánea de cationes y aniones de la estructura original.
- **Cationes intersticiales:** Un mecanismo alternativo cuando se introducen a la red cristalina iones de menor carga que los reemplazados, es la introducción de cationes intersticiales al mismo tiempo que un catión de menor carga sustituye a otro de carga mayor. Este es un mecanismo común de sustitución y ocurre a condición de que la estructura anfitrión tenga sitios intersticiales de tamaño apropiado para acomodar los cationes extra.

Si observamos lo que ocurre para la sustitución aniónica entre aniones con diferente carga, es posible plantear un esquema muy similar al anterior, para sustitución catiónica; pero no se considerará, ya que la sustitución aniónica ocurre con menor frecuencia en las soluciones sólidas; además de que la solución sólida estudiada en esta tesis es catiónica, por lo que el principal interés en este trabajo son las soluciones sólidas catiónicas.

Solamente queda por considerar los casos en que tienen lugar sustituciones múltiples; en estos procesos dos (o mas) sustituciones ocurren simultáneamente; por

ejemplo, en olivinas sintéticas, Mg^{2+} se reemplaza por Fe^{2+} al mismo tiempo que Si^{4+} es substituido por Ge^{4+} , obteniéndose: $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$. Los iones substituyentes pueden también ser de diferente carga, siempre y cuando la electroneutralidad global prevalezca.

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA ESTUDIAR LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.

• DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR EL MÉTODO DE POLVOS.

Básicamente son dos las formas en que la difracción de Rayos-X por el método de polvos puede ayudar en el estudio de las soluciones sólidas: Al observar un difractograma y analizar los máximos de difracción, tanto en su posición como en su intensidad relativa, se puede determinar si en la muestra analizada esta presente una mezcla de fases, una fase diferente a la que se esperaba o bien una solución sólida. Un análisis más completo nos permite conocer las distancias interplanares del mismo difractograma utilizando la ley de Bragg; y a partir de estas se pueden determinar tanto los índices de Miller como los parámetros de la celda. Una vez que se han determinado los parámetros de la celda a todos los miembros con que se cuenta de la solución sólida, es factible hacer un análisis de la variación de dichos parámetros como una función de la composición de la serie de soluciones sólidas; con lo cual se puede determinar el tipo de solución sólida que se haya formado y si corresponde con el mecanismo propuesto.

• MEDICIONES DE DENSIDAD.

Junto con el análisis de los parámetros de la red, las mediciones de densidad nos permiten determinar y/o confirmar el tipo de solución sólida y el mecanismo a través del cual se formó; ya que la densidad se puede relacionar con la composición, es decir con la cantidad de soluto incorporado en la red cristalina; dependiendo del tipo de solución, del mecanismo de formación y de la especie incorporada esta relación será directa o inversa. Se hace un estudio comparativo de las mediciones experimentales con las densidades calculadas a partir de datos teóricos.

• CAMBIOS EN OTRAS PROPIEDADES - ACTIVIDAD TÉRMICA Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Muchos materiales presentan cambios repentinos en su estructura y/o propiedades, al ser sometidos a un calentamiento y, si el material forma soluciones sólidas, la temperatura en el cambio, normalmente varía con la composición. Estos cambios pueden ser, por ejemplo, la temperatura de Curie en la cual ocurre la transición de un material ferroeléctrico a un paraeléctrico, o transiciones polimórficas; estos cambios pueden ser estudiados por un análisis térmico diferencial (DTA), ya que la mayoría de las

transiciones de fase presentan una entalpía de transición suficiente para ser detectada por este método; por lo que resulta una forma muy sensible de estudiar las soluciones sólidas ya que además, una temperatura de transición varía en el orden de decenas o centenas de grados, con los cambios de composición.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE CELDA Y ASIGNACIÓN DE ÍNDICES DE MILLER.

Mediante el método de polvos se pueden llevar a cabo la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de Rayos-X en los planos cristalográficos y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria. Esta tarea se hace con relativa facilidad cuando el sistema cristalino al que pertenece la muestra es de alta simetría, pero se vuelve tedioso y complejo a medida que disminuye la simetría.

Actualmente y gracias al desarrollo ascendente de las técnicas de computación, así como la mayor disponibilidad de programas matemáticos de cómputo, las posibilidades de este método en cuanto a caracterización cristalográfica se han incrementado notablemente, disminuyendo el tiempo de cálculo y haciendo esta labor más sencilla. Entre los métodos más usados para la asignación automática de índices de Miller se cuentan los programas: TREOR [15], DICVOL [16], ITO/VISSER [17] y TAUPIN [18].

El programa TREOR90 (empleado para la presente tesis) es un método matemático de prueba y error que permite, a partir de un patrón de difracción obtenido por el método de polvos, obtener los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria así como los índices de Miller para cada reflexión [19]. Para el cálculo se introducen los valores de las distancias interplanares o de 2θ con sus correspondientes intensidades relativas de al menos las primeras 25 líneas medidas con la mayor exactitud posible y bien definidas en el difractograma. Si se encuentra una solución, el programa finaliza con los datos correspondientes a los índices para cada reflexión, una celda reducida y una convencional, los cuales son almacenados en los archivos de salida. Un algoritmo para adjudicar índices de Miller no puede ser establecido rigurosamente debido a la distribución impredecible de las líneas no observadas y los errores asociados con la medición. Para solucionar estos aspectos se recomienda [15,20-24]:

- El intervalo angular entre puntos sucesivos debe ser menor o igual a 0.02° .
- No se deben aceptar soluciones en las que existan líneas sin índices a menos que este hecho pueda ser explicado.
- Efectuar el cálculo probando volúmenes menores aun si se ha obtenido una solución con figura de mérito aceptable.
- Es importante realizar los cálculos de mayor a menor simetría.

- Si la figura de mérito $M(20)$ es menor que 10 y al menos una de las primeras 20 líneas no tiene índices, el resultado no debe considerarse confiable.
- Si es posible, se debe usar la densidad y masa molecular para comprobar que la celda unitaria contiene un número entero de unidades formulares.
- No se deben utilizar en los cálculos líneas no bien definidas, éstas pueden ser incluidas posteriormente en otros programas de refinamiento.

Una vez que se han asignado índices de Miller al patrón de polvos, se puede proceder al cálculo preciso de los parámetros de la celda unitaria y sus respectivos errores. Las trazas isomórficas presentes en los cristales de muchas sustancias naturales y sintéticas influyen notablemente en sus propiedades y provocan tensiones internas, dislocaciones, etc., que unidas a factores físicos, geométricos e instrumentales, causan pequeñas desviaciones de los parámetros de la red que en trabajos de alta precisión deben ser corregidas [25]. Por otra parte se deben considerar los errores sistemáticos y casuales [26-31] tales como la absorción, la refracción, la variación de la temperatura, la dispersión longitudinal y vertical del haz incidente, errores casuales así como los particulares del trabajo con el difractor. Existen múltiples algoritmos matemáticos para realizar estos cálculos; entre los que se cuentan los programas PARAMETRO [32] y LSUCRI [33], los datos de entrada incluyen los índices de Miller de las reflexiones seleccionadas, sus correspondientes valores angulares o de distancias interplanares y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la red y sus desviaciones medias

MÉTODO DE RIETVELD PARA EL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS.

La primera vez que el método de Rietveld se reportó fue en el "*Seventh Congress of the IUCr*" en Moscú en 1966 [34] y el primer programa de computo con este método se publicó en 1967 [35]. La primera reacción fue prácticamente nula; y no fue sino hasta que se publicó la implementación detallada del método [36], que se obtuvo una respuesta favorable. En un principio este método se usó principalmente para refinar estructuras a partir de datos obtenidos por difracción de neutrones a longitud de onda fija; un total de 172 estructuras se refinaron de esta forma hasta antes de 1977 [37]. A pesar que desde su publicación en 1969, Rietveld sugiere que el método puede ser empleado con datos de difracción de Rayos-X [36], no es sino hasta 1977 que el método es aceptado de forma general para Rayos-X tanto como para difracción de neutrones [38-40]. El uso del método para datos obtenidos por difracción de Rayos-X, en un principio, se restringió a datos a longitud de onda fija, ampliándose posteriormente para ángulo fijo (datos de dispersión de energía).

En el método de Rietveld se utiliza el refinamiento por mínimos cuadrados, hasta obtener la mayor coincidencia posible entre el patrón de difracción de polvos observado, considerado como un todo, y el patrón totalmente calculado; basándose en los modelos

simultáneamente refinados para la estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra como por ejemplo los parámetros de la celda; hasta donde se desee y pueda ser modelado. Es muy importante señalar que el método de Rietveld es un método de refinamiento y no de determinación de estructuras; por lo que es también de suma importancia que el modelo inicial sea lo más cercano posible al modelo correcto.

Los parámetros del modelo que pueden ser refinados incluyen no solo parámetros de posición atómica, térmicos, y de ocupación de sitios; sino también parámetros de fondo, de red, instrumentales (rasgos geométricos-ópticos), aberraciones en la muestra (como desplazamiento y transparencia), componentes amorfos, y agentes de ensanchamiento del perfil por reflexión de la muestra (tales como tamaño de los cristalitas y microtensión). Se pueden refinar simultáneamente varias fases y hacer un análisis comparativo de los factores de escala por separado para las fases presentes. A continuación se presenta un listado (tomado de [41]) de los parámetros que se pueden refinar simultáneamente.

PARÁMETROS REFINABLES SIMULTÁNEAMENTE.

Para cada fase presente:

x_j, y_j, z_j, B_j, N_j .

(x_j, y_j, z_j son coordenadas posicionales, B_j es un parámetro térmico isotrópico y N_j es el factor de ocupación de sitios; todos para el átomo j en la celda unitaria).

Factor de escala (Observar la posibilidad del análisis cuantitativo de la fase).

Parámetros de ensanchamiento del perfil de la muestra.

Parámetro de la celda.

Factor de temperatura global (parámetro térmico).

Parámetros térmicos individuales anisotrópicos.

Orientación preferencial.

Tamaño de cristalitas y microtensión (a través de los parámetros del perfil).

Extinción.

Globales:

Cero del goniómetro.

Perfil Instrumental.

Asimetría del perfil.

Ruido de fondo.

Longitud de onda.

Desplazamiento de la muestra.

Transparencia de la muestra.

Absorción.

A continuación se enlistan algunas de las fuentes de posibles errores sistemáticos, las cuales no están consideradas dentro de la desviación standard estimada (e.s.d.)

Orientación preferencial.
Ruido de fondo.
Ensanchamiento anisotrópico del perfil de reflexión.
Formas del perfil.
Absorción (difiere con la geometría del equipo).
Desplazamiento de la muestra.
Transparencia de la muestra.
Extinción.
Error en el cero del goniómetro (0 de 2θ).
Difracción debida a solo unos cuantos cristalitas ("Graininess").
Inestabilidad en el haz incidente.
Inestabilidad instrumental eléctrica o mecánica.

En cuanto a la estrategia de refinamiento, cabe señalar que diferentes técnicas de refinamiento pueden ahorrar mucho tiempo y dificultades. No existe una única estrategia de refinamiento, aunque si hay varias recomendaciones para el refinamiento de estructuras; se pueden refinar diferentes parámetros de uno por uno, y también varios a la vez o mezclar ambas estrategias. Es de particular importancia pensar estratégicamente cuando se empieza a trabajar en una nueva estructura o con un nuevo grupo de datos, una muestra diferente del mismo material, o una clase de datos diferente (neutrones o Rayos-X). Primero que nada se debe hacer la selección del modelo, esto es, tener el grupo espacial correcto, parámetros de red correctos, coordenadas atómicas y valores estimados para el factor de ocupación de cada átomo (N_j) así como el factor isotrópico de temperatura (B_j). Usualmente se puede empezar con valores estequiométricos para N_j y asignando valor de cero a B_j . En segundo lugar, es conveniente hacer uso de un criterio gráfico, esto es para darse idea de como va el refinamiento no solo hay que consultar la matriz de salida del programa, sino que hay que observar además la gráfica con las intensidades observadas, calculadas, y la diferencia entre ellas. También es importante cuidar de la secuencia en la que refinan diferentes parámetros, de la matriz de correlación y cuidar de no obtener falsos mínimos.

Es difícil tener un criterio absoluto acerca de cuando debe uno detener los ciclos de refinamiento o continuar con más ciclos. A continuación se mencionaran algunos posibles criterios para detenerse en el refinamiento de una estructura:

- Los cambios en todos los parámetros, x_j , son menores que $\epsilon \sigma_j$, donde $\epsilon < 1$. En algunos programas este criterio se puede establecer desde la matriz de entrada.

- Los valores de los parámetros se encuentran simplemente oscilando, cada parámetro alrededor de algún valor en particular. En este caso el refinamiento no será mejor que el que ya se tenga. Pero hay que tener cuidado, ya que se puede pasar por alto el hecho de que uno o dos parámetros estén oscilando alrededor de valores en los cuales, de hecho, se este cambiando lo suficiente para que el refinamiento proceda aunque sea muy lentamente.
- Si se tiene disponible otro modelo para intentar el refinamiento, el cual pueda resultar más fructífero.
- El costo del tiempo de computo y de operador para continuar el refinamiento, exceden el valor del problema.

Hay que hacer notar que detener el refinamiento y terminarlo, no son sinónimos. El modelo refinado deberá tener sentido químico y físico, o este no se ha terminado, o peor aún puede ser incorrecto.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

*Los hechos son siempre vacíos,
son recipientes que tomarán la forma
del sentimiento que los llene.*

Juan Carlos Ortolá

MÉTODO DE SÍNTESIS.

Para preparar los compuestos seleccionados (EuTa_3O_9 , TbTa_3O_9 así como la serie de soluciones sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$), se realizó síntesis en estado sólido que consiste en pesar una proporción estequiométrica de los óxidos o carbonatos (para el caso del terbio), en todos los casos se emplearon reactivos de *Aldrich* con pureza de entre 99.9 y 99.999 %; posteriormente se muelen los reactivos en un mortero de ágata usando acetona (J.T. Baker, grado reactivo) como vehículo para que el homogeneizado sea lo mejor posible, se mantiene un mezclado constante, hasta que se evapora toda la acetona. Posteriormente se introducen las muestras en crisoles de platino para ser colocadas dentro de muflas eléctricas de alta temperatura para que se lleve a cabo la reacción. En caso de que se partiera de carbonatos es necesario dar un tratamiento preliminar a las muestras a 700°C por un tiempo aproximado de cuatro horas, antes de ponerlas a la temperatura de reacción, para desprender CO_2 ; dejando así los óxidos en la mezcla de reacción.

Tanto para los tantalatos de terbio y europio, como para la serie continua de soluciones sólidas la temperatura de reacción fue de 1500°C y para obtener las fases totalmente puras fue necesario un tiempo total de reacción de aproximadamente 200 horas.

Los tratamientos térmicos se realizaron en muflas marca Lindberg y Carbolite; además dichos tratamientos fueron realizados en etapas ya que a diferentes tiempos de reacción las muestras se sacaban de las muflas, se dejaban enfriar a temperatura ambiente y se molían en morteros de ágata para que los compuestos fueran caracterizados por difracción de Rayos-X por el método de polvos en un Difractómetro Siemens D-5000. De esta manera se monitoreo el avance de la reacción.

En la tabla I se presentan las composiciones de los diferentes compuestos obtenidos que integran la serie continua de soluciones sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$.

TABLA I: COMPOSICIONES DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$

FÓRMULA	COMPOSICIÓN % mol $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$			VALOR DE x
EuTa_3O_9	25.00		75.00	1.00
$\text{Tb}_{0.05}\text{Eu}_{0.95}\text{Ta}_3\text{O}_9$	23.75	1.25	75.00	0.95
$\text{Tb}_{0.10}\text{Eu}_{0.90}\text{Ta}_3\text{O}_9$	22.50	2.50	75.00	0.90
$\text{Tb}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Ta}_3\text{O}_9$	18.75	6.25	75.00	0.75
$\text{Tb}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{Ta}_3\text{O}_9$	12.50	12.50	75.00	0.50
$\text{Tb}_{0.55}\text{Eu}_{0.45}\text{Ta}_3\text{O}_9$	11.25	13.75	75.00	0.45
$\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Ta}_3\text{O}_9$	6.25	18.75	75.00	0.25
$\text{Tb}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Ta}_3\text{O}_9$	2.50	22.50	75.00	0.10
$\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Ta}_3\text{O}_9$	1.25	23.75	75.00	0.05
TbTa_3O_9	25.00		75.00	0.00

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En primera instancia se empleo la técnica de difracción de Rayos-X por el método de polvos para hacer el seguimiento de la reacción, esto es, identificar los productos de reacción así como observar el grado de avance en la misma. Para esto, la muestra previamente pulverizada en un mortero de ágata, se coloca en un portamuestras de vidrio, y se fija a éste por presión con otro vidrio, cuidando por una parte, que no se haga mucha fricción para evitar así dentro de lo posible la orientación preferencial; y por otra parte, que la muestra quede distribuida homogéneamente y dentro del mismo plano del portamuestras. La muestra así preparada se coloca dentro del difractómetro en el paso del haz monocromático de Rayos-X, el cual interactúa con el polvo, que en teoría, presenta cristales distribuidos al azar en diferentes orientaciones, por lo que a su vez los planos cristalinos se presentan en todas las orientaciones posibles. Es debido a esta distribución, que para cada conjunto de planos, al menos algunos cristales deberán estar orientados en el ángulo de Bragg (θ) y por lo tanto la difracción se llevará a cabo para estos cristales y planos. Los rayos difractados se detectan en un contador y se transforman en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente; con estos datos y la ayuda de una computadora se obtienen gráficas de intensidad relativa en función de 2θ , conocidas como difractogramas, con los cuales se realiza la caracterización de la muestra. Las condiciones de medición empleadas fueron: tiempo de conteo de 0.3 segundos, un paso angular de 0.01° , en un intervalo de $2\theta = 2^\circ - 110^\circ$.

MEDICIONES DE DENSIDAD.

La densidad de cada uno de los compuestos de la serie de soluciones sólidas se determinó con un picnómetro (densidad experimental) y se comparó con la densidad calculada (densidad teórica).

Para determinar la densidad experimental se pesa primero el picnómetro vacío (limpio y seco), varias veces hasta observar un peso constante; luego se pesa el picnómetro con la substancia que se empleará como líquido de desplazamiento (en este caso se empleo tetracloruro de carbono J.T. Baker 'PHOTREX'[®] Reagent for Spectrophotometry); por otra parte, también se registra el peso del picnómetro con la muestra a la que se le determinará la densidad (pulverizada en un mortero de ágata) y por último se pesa el picnómetro con la muestra y el líquido de desplazamiento, en este punto es muy importante seguir el procedimiento que se describe a continuación. Se coloca la muestra finamente pulverizada dentro del picnómetro y se le agrega el líquido de desplazamiento hasta tres cuartas partes de su capacidad, se le coloca su tapón y se introduce en un desecador conectado a una bomba de vacío, con la finalidad de extraer la mayor cantidad posible de aire ocluido en la superficie del material; cuando ya no se observa la producción de burbujas de aire se retira el picnómetro del desecador y se

espera a que equilibre su temperatura con la temperatura ambiental; antes de registrar su peso, es necesario aforar el picnómetro de tal forma que el líquido de desplazamiento, suba por el capilar del tapón hasta su parte esmerilada. El peso en cada uno de los pasos se determina repetidas veces y con estos valores se calcula un promedio, para disminuir así el error experimental, ya que el CCl_4 se evapora rápidamente, y con ello la exactitud en la pesada disminuye. Con estos datos se calcula la densidad según la siguiente fórmula:

$$\rho_{\text{muestra}} = \{[C-A] / [B+(C-A)-D]\} * \rho_{\text{liq}}$$

En donde A es el peso del picnómetro vacío, B el del picnómetro con líquido, C el del picnómetro con muestra, D el del picnómetro con muestra y líquido, y ρ_{liq} es la densidad del líquido de desplazamiento (en este caso es de 1.584 g/cm^3).

Por otra parte para calcular la densidad teórica se necesitan los datos obtenidos para los parámetros de la celda y se obtiene según la siguiente fórmula:

$$D_x = (FW * Z * 1.66) / V$$

En donde FW es el peso molecular, Z es el número de unidades formulares por celda y V es el volumen de la celda (obtenido a partir de los parámetros)

ASIGNACIÓN DE LOS ÍNDICES DE MILLER Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LA CELDA.

Para asignar los índices de Miller a cada uno de los máximos de difracción, y por tanto saber a que plano corresponden y determinar los parámetros de la celda a, b, c, α , β y γ , de cada una de las muestras analizadas se empleo el programa TREOR [15], el cual fue alimentado con los datos obtenidos con el DIFFRACT/AT [42] a partir de los datos del difractograma obtenido por el método de polvos en el Difractómetro Siemens D-5000; en este caso se requieren condiciones de medición diferentes a las empleadas para el seguimiento de la reacción, específicamente, se empleo un tiempo de conteo de 10s, un paso angular de 0.02° y en un intervalo de $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$; además de que se empleo NaCl como estándar interno, para hacer la corrección en las distancias interplanares. Los resultados obtenidos con el programa TREOR, se optimizaron por el método de mínimos cuadrados utilizando el programa LSUCRI [33]. De todo esto se obtienen los parámetros de la celda, así como los índices de Miller para cada uno de los máximos de difracción.

REFINAMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS.

Para refinar la estructura de los compuestos EuTa_3O_9 y TbTa_3O_9 , se empleo el método de Rietveld utilizando el programa DBWS-9006PC [43], para este programa se

requirió la data experimental obtenida del Difractómetro Siemens D-5000 empleando las siguientes condiciones de medición: tiempo de conteo de 10 s, un paso angular de 0.02° y en un intervalo de $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$. Se siguieron dos diferentes estrategias de refinamiento probando diferentes grupos espaciales basados en los compuestos isoestructurales reportados por Iyer y Smith [4]. Para obtener los patrones de difracción de Rayos-X de polvos refinados de ambos compuestos se empleó el programa DMPLOT [44], mientras que para obtener el dibujo de las estructuras se utilizó el programa de simulaciones moleculares CERIUSt [45].

RESULTADOS

*A fin de alcanzar la Verdad, es necesario,
algunas vez en la vida,
poner todo en duda hasta donde sea posible.*

R. Descartes.

ESTUDIO DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA.

Se caracterizó por difracción de Rayos-X por el método de polvos la solución sólida con fórmula $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ y se observó que la serie obtenida es continua y presenta un cambio estructural, la celda unitaria cambia de ortorrómbica para $x \geq 0.5$ a tetragonal para $x < 0.5$. Los valores de radio iónico para Eu^{3+} y Tb^{3+} reportados en la literatura [46], 1.120Å y 1.095Å respectivamente, se refieren a un número de coordinación de nueve y no de doce, como el que presentan en la estructura propuesta, pero se observó que para todos los radios reportados, el de europio es ligeramente mayor que el de terbio. Como ambos cationes son trivalentes y sus radios iónicos son similares; se propone el mecanismo de formación para la solución sólida, como una sustitución directa $Eu^{3+} \leftrightarrow Tb^{3+}$, por lo que es de esperarse un mayor volumen en los compuestos que contienen europio, y que este disminuya al ir incorporando terbio en la red hasta llegar a la fase pura de terbio con un menor volumen. Además se observó, como se mencionó anteriormente, que la solución sólida es continua y como es de esperarse en un caso así, los extremos de esta, son isoestructurales. En la tabla II se muestra la composición, el tipo de celda unitaria y el valor de x , para cada uno de los diez compuestos obtenidos.

TABLA II: TIPO DE CELDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$

NÚMERO	COMPOSICIÓN mol %			VALOR DE x	CELDA UNITARIA
	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Ta_2O_5		
1	25.00		75.00	1.00	Ortorrómbica
2	23.75	1.25	75.00	0.95	Ortorrómbica
3	22.50	2.50	75.00	0.90	Ortorrómbica
4	18.75	6.25	75.00	0.75	Ortorrómbica
5	12.50	12.50	75.00	0.50	Ortorrómbica
6	11.25	13.75	75.00	0.45	Tetragonal
7	6.25	18.75	75.00	0.25	Tetragonal
8	2.50	22.50	75.00	0.10	Tetragonal
9	1.25	23.75	75.00	0.05	Tetragonal
10		25.00	75.00	0.00	Tetragonal

Si se sitúan las diferentes composiciones, de los compuestos preparados, dentro de un diagrama de fases ternario, se obtiene el diagrama mostrado en la figura 7.

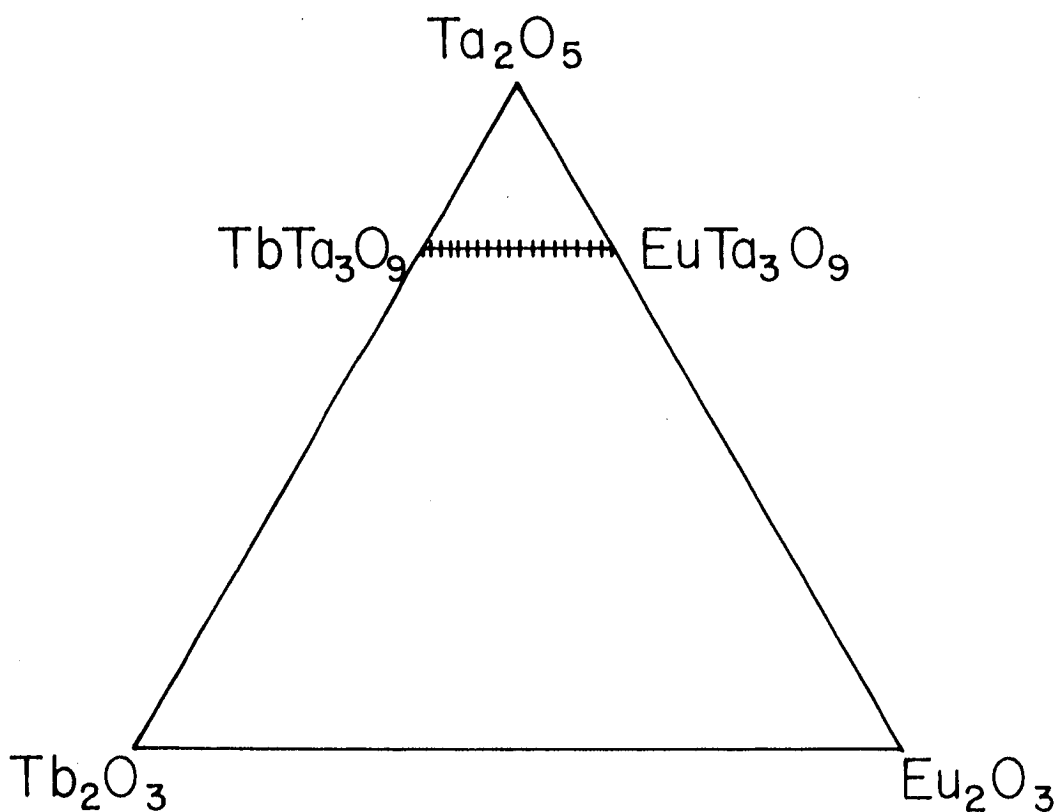


Figura 7. Diagrama de fases ternario, mostrando la solución sólida continua $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.

Las Tablas III y IV presentan los datos obtenidos por difracción de Rayos-X por el método de polvos, para las fases con celda ortorrómbica y tetragonal de la solución sólida, respectivamente. Los índices de Miller se asignaron empleando un programa de asignación automática de índices (TREOR [15]); y tanto para las distancias interplanares como las intensidades relativas, de cada uno de los máximos de difracción, se presentan los datos observados directamente del difractograma y calculados con el programa DIFRACT/AT [42].

TABLA III. DATOS DE RAYOS-X DE LAS FASES CON CELDA ORTORRÓMBICA

hkl	d (Å) / $1/d^2$				
	1	2	3	4	5
001	7.7829(8) / 10	7.7788(8) / 8	7.7836(6) / 10	7.7939(2) / 11	7.7891(3) / 10
010	3.8840(4) / 49	3.8791(9) / 60	3.8835(4) / 55	3.8867(2) / 48	
100				3.8735(1) / 44	3.8698(5) / 47
011				3.4663(7) / 11	
101	3.4637(2) / 11	3.4649(1) / 11	3.4626(6) / 10		3.4612(1) / 11
102	2.7433(1) / 50		2.7429(0) / 48	2.7423(3) / 100	
110	2.7406(9) / 100	2.7405(3) / 100	2.7399(6) / 100		2.7384(9) / 100
003			2.5946(2) / 4	2.5941(1) / 3	2.5926(6) / 3
111	2.5851(2) / 3	2.5876(5) / 4	2.5844(7) / 4	2.5822(3) / 3	
112	2.2407(1) / 10	2.2389(5) / 9	2.2403(9) / 12	2.2392(2) / 10	2.2356(0) / 8
004				1.9465(3) / 12	1.9440(1) / 11
020	1.9419(7) / 16	1.9431(1) / 17	1.9417(7) / 22	1.9411(1) / 15	
200	1.9339(6) / 14	1.9317 / 13	1.9331(1) / 12	1.9321(8) / 15	1.9312 / 12
021	1.8842(2) / 9		1.8840(4) / 7	1.8828(6) / 6	
113	1.8840(7) / 7	1.8828 / 6	1.8839(6) / 6		1.8810(3) / 5
104			1.7382(1) / 18	1.7378(7) / 17	
022			1.7375(0) / 16		
120	1.7355(1) / 15	1.7364(3) / 18	1.7352(1) / 14		1.7355(1) / 12
210				1.7307(9) / 14	1.7296(7) / 15
211	1.6899(1) / 4	1.6905 / 4	1.6893(0) / 3	1.6911(2) / 4	1.6868(6) / 2
122		1.5838 / 31	1.5848(3) / 33	1.5855(5) / 27	
212	1.5817(5) / 26				1.5800(2) / 26
005				1.5807(6) / 23	
203	1.5505(2) / 3		1.5501(7) / 2		1.5484(2) / 2
015	1.4448(5) / 4	1.4446(1) / 3	1.4449(9) / 4	1.4444(7) / 3	1.4446(3) / 2
105	1.4440(1) / 4		1.4440(9) / 4		
024	1.3745(0) / 10	1.3746(8) / 8	1.3745(2) / 9	1.3741(5) / 9	
204			1.3714(2) / 13		
220	1.3703(5) / 12	1.3708(6) / 12		1.3702(8) / 11	1.3706(8) / 8
221				1.3489(2) / 2	
214	1.2933(6) / 7	1.2934(2) / 9	1.2931(6) / 10		
222	1.2925(4) / 9			1.2927(5) / 8	1.2921(9) / 7
300					1.2895(4) / 5
016	1.2303(4) / 10	1.2303(9) / 8	1.2304(6) / 9	1.2302(3) / 7	
106	1.2298(2) / 7				1.2297(5) / 5
032	1.2284(5) / 9	1.2289(3) / 8	1.2283(4) / 8		
130	1.2277(0) / 8			1.2271(4) / 6	
302	1.2238(9) / 9		1.2234(0) / 8		
310	1.2236(5) / 8	1.2233(3) / 6	1.2231(5) / 9	1.2228(7) / 9	1.2222(9) / 6
116	1.1724(5) / 3	1.1729(4) / 3	1.1725(2) / 3	1.1724(0) / 4	
132	1.1708(2) / 3		1.1706(8) / 3	1.1701(6) / 3	
125	1.1587(7) / 3				
033	1.1584(2) / 3			1.1580(9) / 3	
215		1.1577(5) / 3	1.1573(8) / 3		
224	1.1203(7) / 7	1.1205(9) / 6	1.1202(1) / 7	1.1198(6) / 7	
026				1.0784(6) / 3	
320				1.0737(8) / 3	
134	1.0382(9) / 13	1.0388(1) / 8		1.0382(2) / 10	
216					1.0374(0) / 5
314	1.0358(3) / 9	1.0360(0) / 9			
322				1.0351(7) / 11	1.0348(4) / 8

TABLA IV. DATOS DE RAYOS-X DE LAS FASES CON CELDA TETRAGONAL

hkl	d (Å) / I/I ₀				
	6	7	8	9	10
001	7.7766(6) / 11	7.7550(8) / 10	7.7693(4) / 12	7.7598(3) / 11	7.7985(8) / 11
002	3.8860(1) / 36	3.8803(6) / 30	3.8770(2) / 34		3.8880(6) / 29
010	3.8665(0) / 55	3.8533(0) / 64	3.8570(9) / 49	3.8528(0) / 64	3.8544(5) / 60
101	3.4610(8) / 15	3.4511(8) / 15	3.4530(2) / 19	3.4488(1) / 18	3.4536 / 19
012	2.7412(4) / 100	2.7352(3) / 100	2.7363(7) / 100	2.7314(2) / 100	2.7370(2) / 100
110	2.7331(8) / 55	2.7235(7) / 42	2.7298(8) / 52		2.7234(1) / 54
003	2.5970(5) / 4	2.5891(7) / 4	2.5888(8) / 4	2.5875(1) / 5	2.5904(1) / 4
111	2.5806(1) / 3	2.5710(3) / 4	2.5747 / 5	2.5701(8) / 3	2.5735(4) / 3
112	2.2379(5) / 12	2.2324(1) / 14	2.2329(4) / 15	2.2300(9) / 12	2.2315(1) / 14
004	1.9466(8) / 17	1.9431(1) / 12	1.9442(9) / 16	1.9417(3) / 13	1.9437(8) / 17
020	1.9327(3) / 22	1.9283(5) / 21	1.9294(7) / 26	1.9265(7) / 19	1.9275(8) / 32
113	1.9000(7) / 6	1.8788(8) / 8	1.8791(3) / 8	1.8767(3) / 6	1.8782(9) / 9
021			1.8740(4) / 5		1.8698(1) / 4
014	1.7389(0) / 17	1.7352(4) / 14	1.7354(8) / 17	1.7349(3) / 13	1.7357(6) / 14
022	1.7305(0) / 19	1.7263(0) / 19	1.7257(6) / 27	1.7248(6) / 21	1.7270(0) / 19
120					1.7241(0) / 7
121	1.6885(8) / 4	1.6846(0) / 4	1.6840(5) / 8	1.6836(8) / 4	1.6832(5) / 6
114	1.5860(9) / 20	1.5828(7) / 24	1.5828(9) / 25	1.5824(0) / 19	1.5825(0) / 25
122	1.5806(9) / 29	1.5770(7) / 38	1.5774(6) / 44	1.5764(8) / 38	1.5761(3) / 48
023	1.5523(0) / 3	1.5469(9) / 3	1.5476(2) / 5	1.5463(1) / 2	1.5468(2) / 3
015	1.4449(0) / 4	1.4426(7) / 4	1.4419(6) / 6	1.4418(6) / 3	1.4424(9) / 5
024	1.3720(2) / 12	1.3693(5) / 16	1.3693(8) / 17	1.3687(0) / 13	1.3689(1) / 17
220	1.3680(6) / 9	1.3642(4) / 8	1.3644(9) / 12	1.3651(8) / 10	1.3630(8) / 9
115					1.3475(3) / 2
221	1.3627 / 3				1.3426(6) / 3
006	1.2981 / 7		1.2904(5) / 14		1.2960(9) / 3
124	1.2933(8) / 7	1.2903(6) / 10	1.2877(3) / 10	1.2900(7) / 9	1.2900(1) / 12
222	1.2905(4) / 6	1.2875(3) / 6	1.2865(3) / 3	1.2870(7) / 9	1.2863(9) / 8
030					1.2851(9) / 4
031					1.2680(0) / 6
016	1.2306(9) / 9	1.2284(3) / 10	1.2285(3) / 10	1.2285(3) / 6	1.2285(5) / 12
130			1.2206(0) / 16		1.2192(7) / 12
032	1.2232(2) / 8	1.2207(2) / 10			1.2202(9) / 6
223	1.2067 / 3				1.2065(2) / 3
131					1.2045(5) / 2
116	1.1731(5) / 3	1.1708(2) / 5		1.1705(4) / 3	1.1705(9) / 4
132	1.1675(8) / 3	1.1552(4) / 4	1.1643(4) / 8	1.1640(1) / 4	1.1634(0) / 6
125			1.1554(6) / 6	1.1552(1) / 3	1.1548(7) / 5
224	1.1195(0) / 7	1.1167(4) / 6	1.1167(9) / 9	1.1165(8) / 6	1.1161(9) / 11
007					1.1109(9) / 6
133			1.1039(1) / 4	1.1035(3) / 1	1.1033(4) / 3
026			1.0759(3) / 4	1.0758(6) / 2	1.0756(6) / 3
034			1.0732(0) / 5	1.0725(4) / 3	1.0721(7) / 4
230			1.0701(2) / 4		1.0694(2) / 4

En la figura 8 se muestra la variación en los parámetros de la red de los especímenes con la celda unitaria tetragonal de $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($x < 0.5$) hasta los de celda ortorrómbica ($x \geq 0.5$); mientras que la figura 9 se presentan las densidades experimentales y calculadas de los especímenes de la solución sólida. Generalmente los valores de densidad experimental son de 1 a 3% menores que los valores teóricos calculados para el mecanismo de sustitución propuesto. Esto es un efecto común en la medición de las densidades de polvos usando un líquido de desplazamiento y se atribuye a la dificultad de remover el aire residual ocluido en la superficie de las partículas del polvo. De este modo, se observa que en todos los valores de densidad reportados aquí, se mantiene una diferencia constante entre el valor teórico y el experimental de entre el 1 y 3%. De cualquier manera, el resultado más importante es el comportamiento observado, en el que los datos experimentales son aproximadamente paralelos a la línea teórica, indicando así, que el mecanismo propuesto para la formación de la solución sólida es el correcto; a pesar de las pequeñas desviaciones, que se observan en los extremos, pero este tipo de comportamiento de variación de la ley de Vegard, se observan en algunas ocasiones [47].

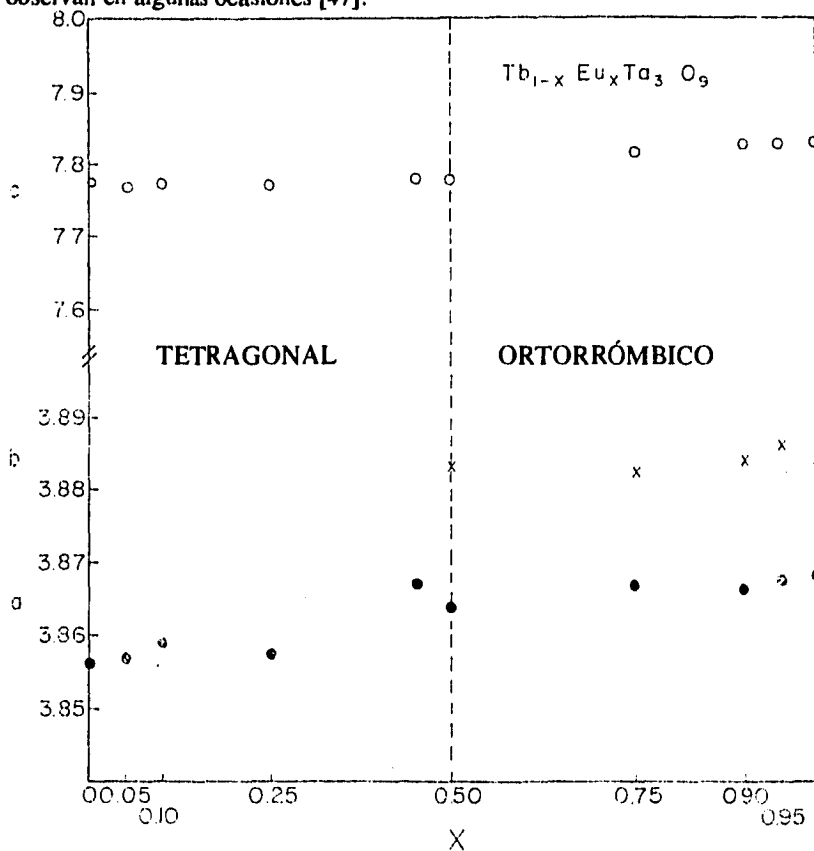


Figura 8. Parámetros de la red para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.

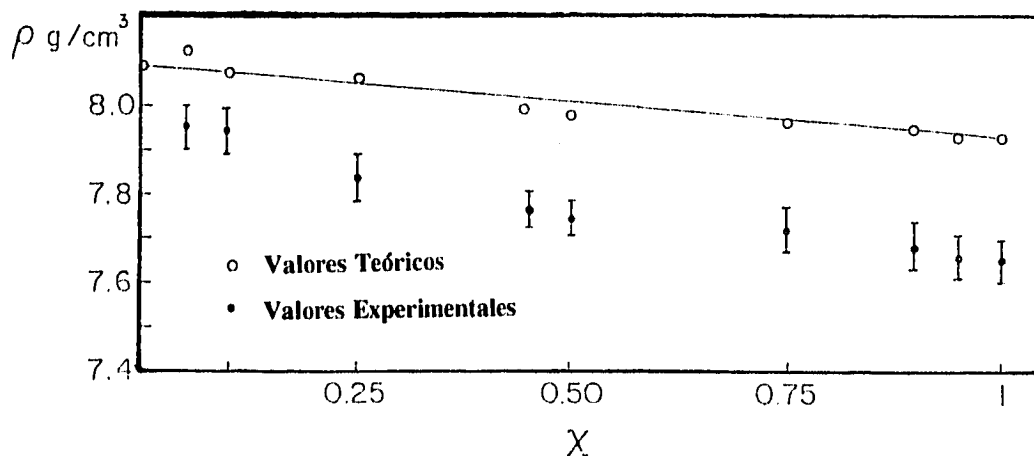


Figura 9. Densidad para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.

En las tablas V y VI se muestran los parámetros de la celda unitaria, el volumen y los valores para la densidad experimental y la calculada. Los parámetros y por consiguiente los volúmenes de la celda que se presentan para cada una de las composiciones de la solución sólida, se obtuvieron primero con el programa de asignación de índices de Miller (TREOR [15]), que además de asignar índices calcula los parámetros de la red a partir de los patrones de difracción de Rayos-X por el método de polvos; y luego se refinaron por el método de mínimos cuadrados con el programa LSUCRI [33]. Las densidades se obtuvieron por dos métodos (explicados en la parte experimental, pp 26 y 27); primero, por mediciones experimentales efectuadas con un picnómetro, y segundo, con cálculos a partir de los valores obtenidos de volumen, masa molecular, y el número de unidades formulares por celda unitaria. Cabe señalar que para obtener esta densidad calculada, se consideró el valor de $Z = 2/3$, que nos indica que toda la estructura tiene una ocupación estadística de todas las posiciones estructurales de $2/3$, lo que implica que se tienen que considerar tres celdas unitarias para tener el contenido atómico de dos de ellas, pero además el contenido de Tb^{3+} (o Eu^{3+} , según sea el caso) es estadístico, o sea que esa posición que ya está influenciada por el valor de Z , además, solo está ocupada por $2/3$ del catión trivalente; por ende la fórmula química podría escribirse como: $RE_{2/3}Ta_2O_6$ ($RE=Eu, Tb$), pero para escribirla en forma

estequiométrica se debe multiplicar por 3/2, resultando entonces: RETa_3O_9 . El volúmen (V) se calculó a partir de los valores obtenidos de los parámetros de la red (determinados de los difractogramas de cada una de las muestras); y el peso molecular se calculó, considerando las fórmulas propuestas para cada compuesto.

TABLA V. PARÁMETROS Y DENSIDADES DE LAS FASES CON CELDA ORTORRÓMBICA

Número	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d_{exp} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
1	3.8679(1)	3.8839(1)	7.7828(3)	116.92(1)	7.63	7.94
2	3.8677(6)	3.8858(5)	7.783(1)	116.99(2)	7.66	7.94
3	3.8661(7)	3.8835(8)	7.783(1)	116.87(2)	7.69	7.95
4	3.8668(5)	3.8824(5)	7.782(1)	116.84(2)	7.69	7.96
5	3.864(1)	3.883(2)	7.778(2)	116.75(6)	7.75	7.98

TABLA VI. PARÁMETROS Y DENSIDADES DE LAS FASES CON CELDA TETRAGONAL

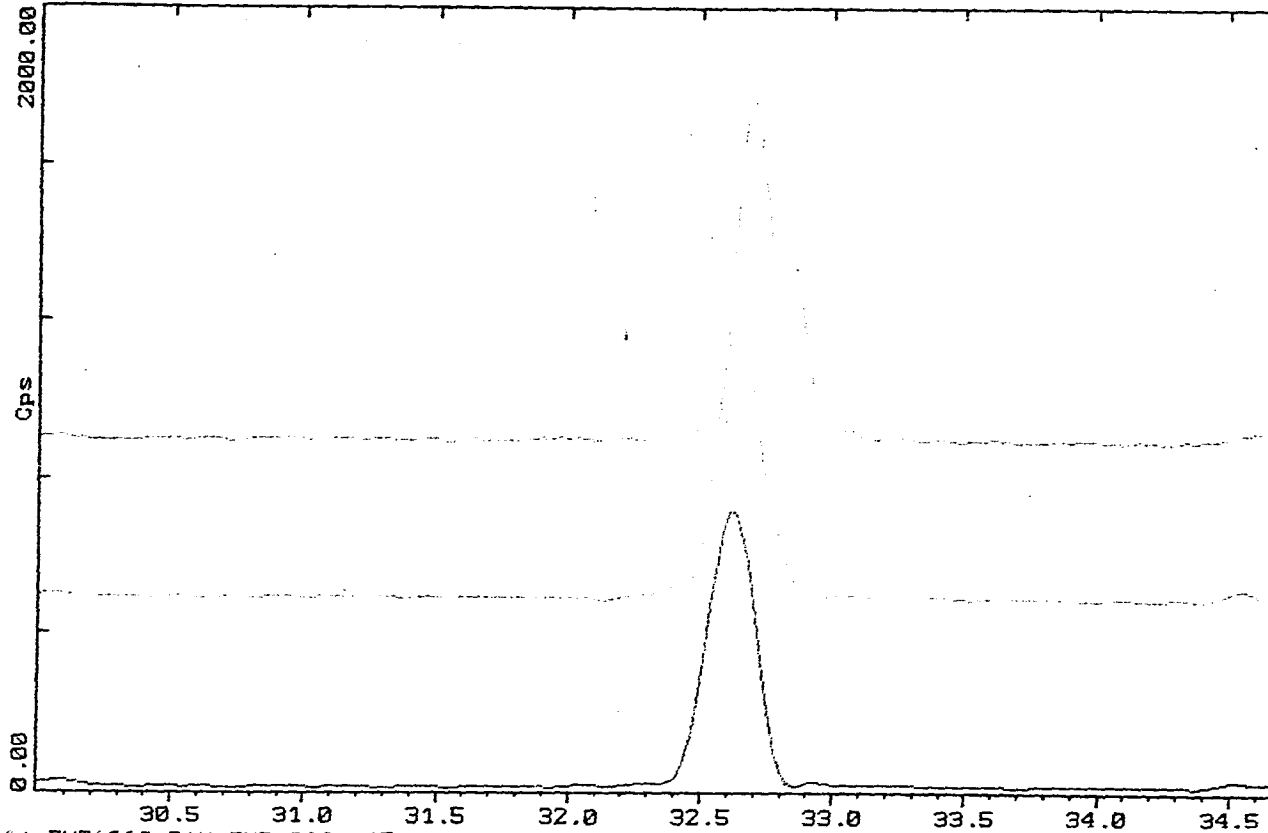
Número	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d_{exp} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
6	3.8681(5)	7.789(1)	116.54	7.76	8.00
7	3.8575(5)	7.774(1)	115.69(3)	7.84	8.07
8	3.8588(4)	7.774(1)	115.77(2)	7.94	8.08
9	3.8571(7)	7.773(1)	115.12(3)	7.95	8.13
10	3.8555(1)	7.7765(3)	115.598(7)	8.10	8.10

La transición de la celda ortorrómbica a tetragonal de la serie de compuestos de la solución sólida, se puede observar claramente en los difractogramas, sobre todo si observamos los dos picos de mayor intensidad. En la figura 10 que corresponde a la reflexión del plano (110) se aprecia que para el compuesto de europio prácticamente el máximo de difracción es un singulete, mientras que para el compuesto de terbio se tiene un doblete bien definido, observándose además la reflexión (102); este doblete, al modificar la composición de la solución sólida va cambiando, se puede ver que a mayor cantidad de terbio en el compuesto el doblete se resuelve cada vez mejor. Un comportamiento muy similar se puede apreciar si se observa la figura 11 que muestra el máximo de difracción correspondiente al plano (010) y (002) en donde de hecho, en el compuesto de terbio prácticamente se observan ya dos picos, mientras que en el de europio es solo uno; y este máximo (010) al igual que el de la figura anterior se va definiendo cada vez mejor a medida que se aumenta la cantidad de terbio en la composición de la solución sólida.

Por otra parte si se observa la figura 12, es evidente que tanto los compuestos de terbio y europio como las muestras de la solución sólida continua; son isoestructurales.

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 12-Oct-1995



A:\EUTA309.RAW EUTA309 (CT: 1.0s, SS:0.020ds, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
E:\EUTA309.DAT EUTA309 (CT: 1.0s, SS:0.020ds, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
E:\EUTA309.DAT EUTA309 (CT: 1.0s, SS:0.020ds, WL: 1.5406Ao, TC: Room)

FALLA DE ORIGEN

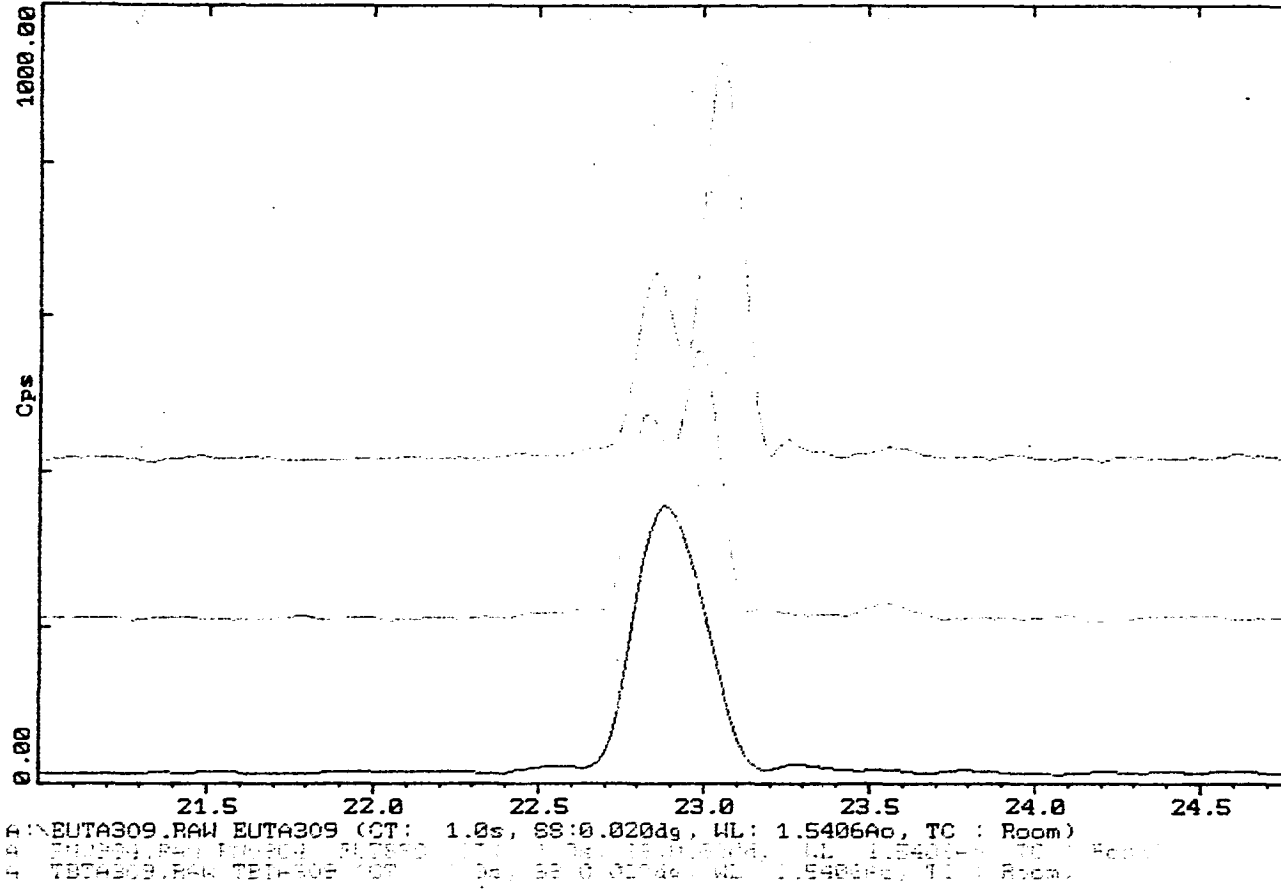
Dr. de Licenciado J. de 2.-U.M.A.M. 137

Resolución

Figura 10. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la reflexión 110

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 12-Oct-1995



FALLA DE ORIGEN

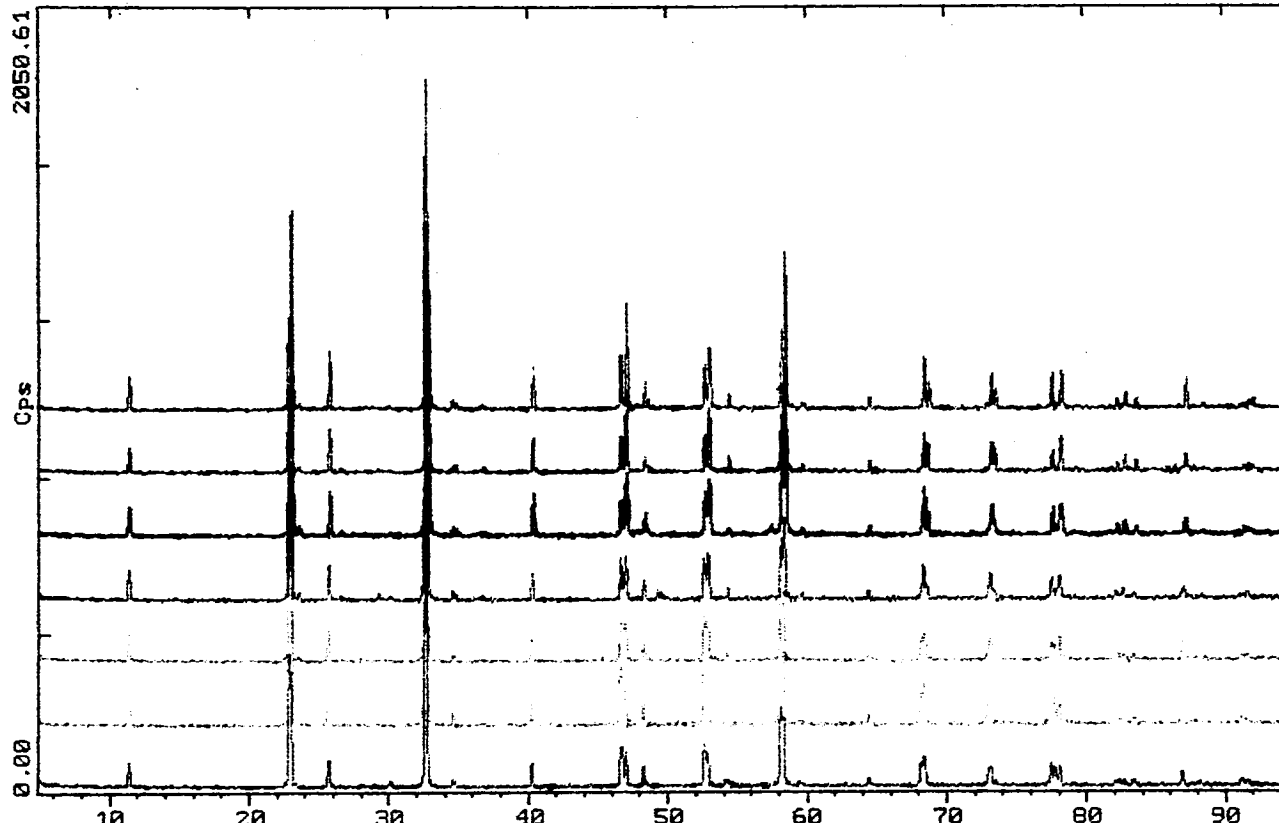
Rev. de Procedura 3. de 2.-12.11.1995 [38]

Revisado

Figura 11. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la reflexión 010

Z-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 12-Oct-1995



A:\EUT4309.RAW EUT4309 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
A:\FMU904.RAW FMU904 EUTB50 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
A:\FMU902.RAW FMU902 TB75 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
A:\FTE90.RAW FTE90 A-EUXTB1-XTA309 -2 90 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
A:\TBT4309.RAW TBT4309 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

Figura 12. Patrón de difracción de Rayos-X por el método de polvos para la solución sólida $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$.

FALLA DE ORIGEN

Jose de Jesus... J. de J. - 9/9/95

Resolución

REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS.

Cabe señalar primero que nada que como su nombre lo indica, el método de Rietveld es un método de refinamiento y no de resolución de estructuras, por lo que es necesario tener resuelta la estructura de un compuesto isoestructural al que se va a analizar antes de iniciar el estudio. En este trabajo, se refinaron las estructuras de $TbTa_3O_9$ y $EuTa_3O_9$ por el método de Rietveld, tomando como compuestos isoestructurales, $LaTa_3O_9$ y $LaNb_3O_9$, reportados por P.N. Iyer y A.J. Smith [4]. La estrategia de refinamiento empleada fue una combinación de dos diferentes estrategias, ya que primero se empezó refinando uno por uno los diferentes parámetros (factor de estructura, factor de escala, coordenadas posicionales, parámetros térmicos isotrópicos, la ocupación, etc.); luego se refinaron estos parámetros simultáneamente y para finalizar se refinaron los parámetros térmicos individuales anisotrópicos. Se obtuvieron los siguientes resultados: Las tablas VII y VIII resumen los datos del refinamiento de las posiciones cristalográficas del análisis de Rietveld.

TABLA VII• **$EuTa_3O_9$**

Clasificaciones de Simetría:

Sistema cristalino: Ortorrómbico
 Grupo Espacial: Pmmm (No. 47)
 Grupo Puntual: mmm

Colección de Datos y Análisis de Parámetros:

Radiación: $Cu K_{\alpha}$
 Filtro: Monocromador de Grafito
 Ángulo: $2\theta = 8^{\circ} - 110^{\circ}$
 Longitud de Onda: 1.5406 Å
 Temp. Aprox.: 296 K

Constantes Cristalográficas:

$a = 3.8689(3)$ Å
 $b = 3.8837(2)$ Å
 $c = 7.7972(1)$ Å
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
 $V = 117.158$ Å³
 $Z = 2/3$
 $D_x = 7.9232$ g/cm³
 $D_m = 7.6326$ g/cm³

Refinamiento de la estructura, factores-R:

$R = 0.092$ (9.16 %)
 $R_w = 0.117$ (11.7 %)
 $R_{exp} = 8.09$
 $S = 1.45$

Distancias de enlace (Å):
 Eu - O 2.645(2)
 Ta - O 1.950(2)
 2.040(2)
 1.859(4)
 O - O 2.741(3)
 Ángulo de enlace:
 O - Ta - O 165.7°

TABLA VIII**• TbTa₃O₉**

Clasificaciones de Simetría:

Sistema cristalino: Tetragonal
 Grupo Espacial: P4/mmm (No. 123)
 Grupo Puntual: 4/mmm

Colección de Datos y Análisis de Parámetros:

Radiación: Cu K α
 Filtro: Monocromador de Grafito
 Ángulo: $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$
 Longitud de Onda: 1.5406 Å
 Temp. Aprox.: 296 K

Constantes Cristalográficas:

a = b = 3.8603(2) Å
 c = 7.7804(3) Å
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 V = 115.943 Å³
 Z = 2/3
 D_x = 8.0727 g/cm³
 D_m = 8.1004 g/cm³

Refinamiento de la estructura, factores-R:

R = 0.098 (9.8 %)
 R_w = 0.12 (12 %)
 R_{exp} = 8.09
 S = 1.58

Distancias de enlace (Å):

Eu - O 2.679(2)
 Ta - O 1.938(3)
 2.031(2)
 1.859(2)
 O - O 2.730(3)

Ángulo de enlace:

O - Ta - O 169.7°

En las tablas IX, X, XI y XII se reportan los parámetros posicionales y vibracionales para los compuestos EuTa_3O_9 y TbTa_3O_9 , refinados también por el método de Rietveld.

TABLA IX. Parámetros posicionales para EuTa_3O_9 en $Pmmm$ (Posiciones atómicas)

	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
2/3 Eu en (a)	0	0	0	2.596(2)
2 Ta en (t)	0.5	0.5	0.2615(2)	1.441(3)
2 O(1) en (s)	0.5	0	0.2306(2)	0.767(4)
2 O(1') en (r)	0	0.5	0.2306(2)	0.767(4)
1 O(2) en (f)	0.5	0.5	0	2.529(3)
1 O(3) en (h)	0.5	0.5	0.5	5.250(3)

**TABLA X. Parámetros vibracionales para EuTa_3O_9
(Factores de temperatura anisotrópicos)**

	b_{11}	b_{22}	b_{33}
Eu	-0.01042	0.00128	0.00171
Ta	0.1325	0.01481	0.00364
O(1)	-0.05272	0.11411	0.00818
O(1')	-0.05272	0.11411	0.00818
O(2)	-0.02746	0.01113	-0.01451
O(3)	-0.05939	0.04258	-0.02490

TABLA XI. Parámetros posicionales para TbTa_3O_9 en $P4/mmm$ (Posiciones atómicas)

	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
2/3 Tb en (a)	0	0	0	2.105(2)
2 Ta en (h)	0.5	0.5	0.2610(2)	0.9724(3)
4 O(1) en (i)	0	0.5	0.2387(2)	0.6728(2)
1 O(2) en (c)	0.5	0.5	0	0.7293(2)
1 O(3) en (d)	0.5	0.5	0.5	0.5141(3)

TABLA XII. Parámetros vibracionales para TbTa₃O₉
(Factores de temperatura anisotrópicos)

	b_{11}	b_{22}	b_{33}
Tb	0.00001	0.00307	0.00012
Ta	0.18500	0.01481	0.00364
O(1)	- 0.08131	0.16729	0.02557
O(2)	0.07740	0.98099	- 0.31457
O(3)	0.93330	0.00361	- 0.08007

En la figura 13 se muestra el patrón refinado de difracción de Rayos-X de polvos para TbTa₃O₉, en el que se aprecian el patrón observado, el calculado y la diferencia entre ambos, y en la figura 14 los respectivos patrones de difracción para EuTa₃O₉; mientras que las figuras 15 y 16 presentan las estructuras de TbTa₃O₉ y de EuTa₃O₉, respectivamente; por otra parte en las figuras 17 y 18 se pueden apreciar las celdas unitarias con las distancias interatómicas y el ángulo de enlace O - Ta - O. Las estructuras presentadas se pueden describir de la siguiente forma: con base en la estructura tipo perovskita (presentada en la introducción, figura 1), esto es, son estructuras tipo perovskita en las que sus celdas unitarias contienen dos octaedros BO₆ (en este caso B=Ta) de igual tamaño, pero mientras que los sitios A (con coordinación dodecaédrica) están ocupados aleatoriamente por 2/3 de un mismo ión R (R=Eu, Tb) en $z = 0$, y 1/3 esta vacante en $z = 1/2$; tal distribución, provoca que el parámetro c sea el doble del de la celda cúbica en la estructura tipo perovskita, por lo que se podría esperar una simetría tetragonal. Los iones B están desplazados con respecto al centro del octaedro, el cual sufre una distorsión tal que, solo retiene uno de sus ejes de orden cuatro. Estos efectos provocan que el ángulo O-Ta-O en las direcciones x y y , sea diferente a 180°.

Al llevar a cabo el análisis de estas estructuras por el método de Rietveld, se observó que el compuesto de europio (EuTa₃O₉) presenta el fenómeno de pseudosimetría, ya que debido a que la diferencia entre los parámetros a y b esta en el orden de aproximadamente 0.01 Å, si se redondean estas cifras, prácticamente se puede considerar como tetragonal, por lo que el refinamiento se podría realizar con el grupo espacial tetragonal P4/mmm o el ortorrómbico Pmmm; es por esto que se puede considerar como geoméricamente tetragonal, pero no posee los elementos de simetría esenciales para ser tetragonal, presentando por lo tanto una simetría menor, siendo esta, ortorrómbica.

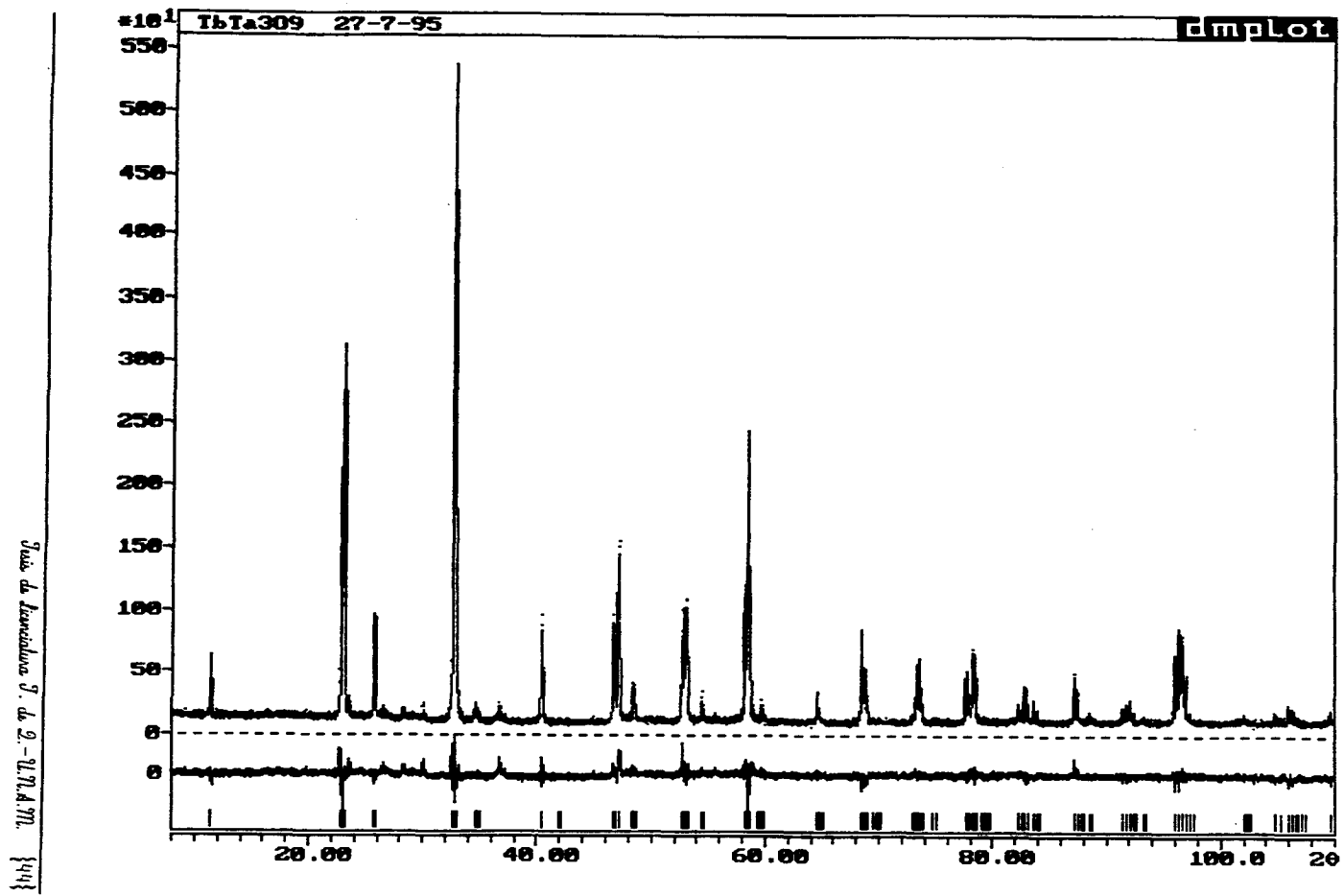


Figura 13. Patrón de difracción refinado de Rayos-X de polvos para $TbTa_3O_9$.

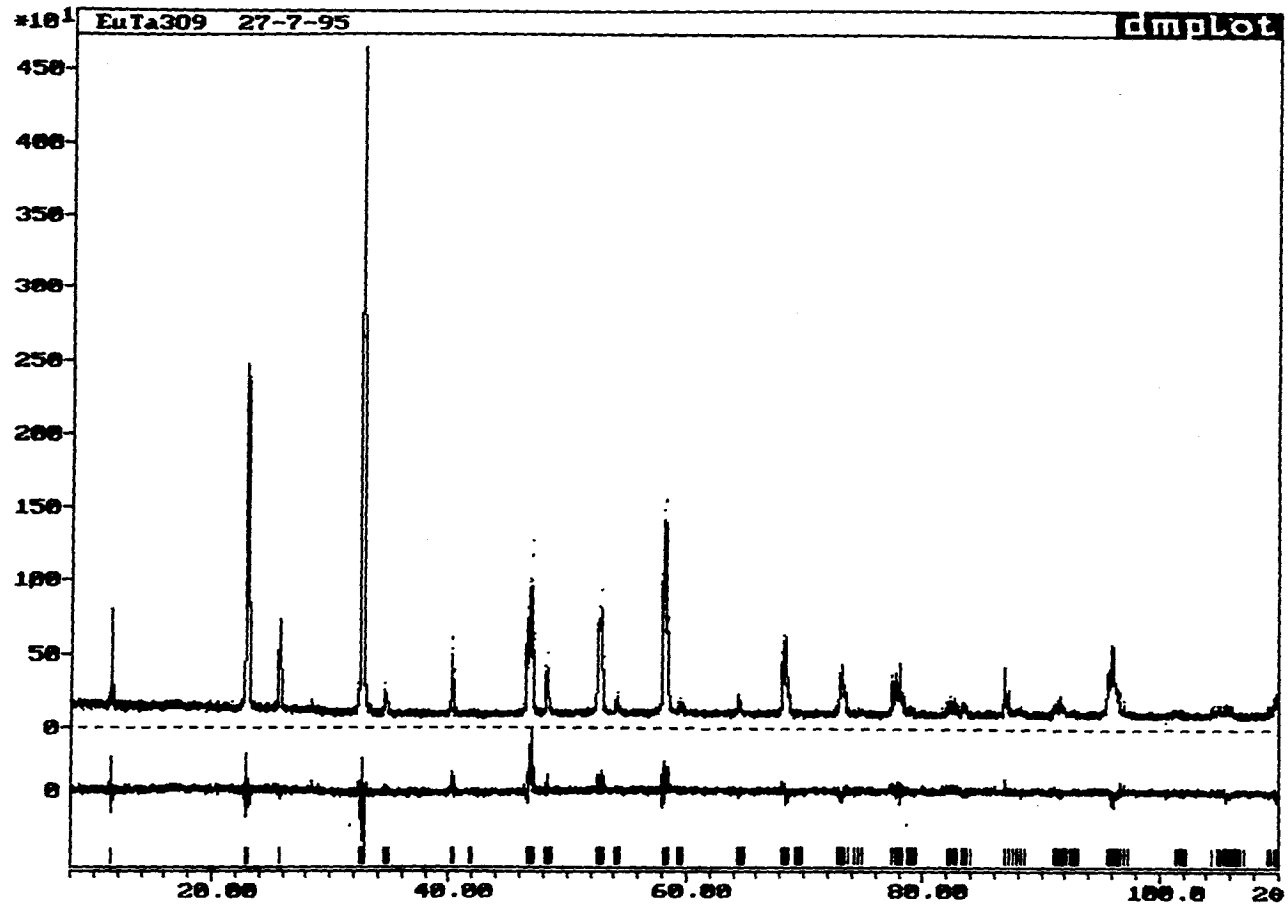


Figura 14. Patrón de difracción refinado de Rayos-X de polvos para EuTa₃O₉.

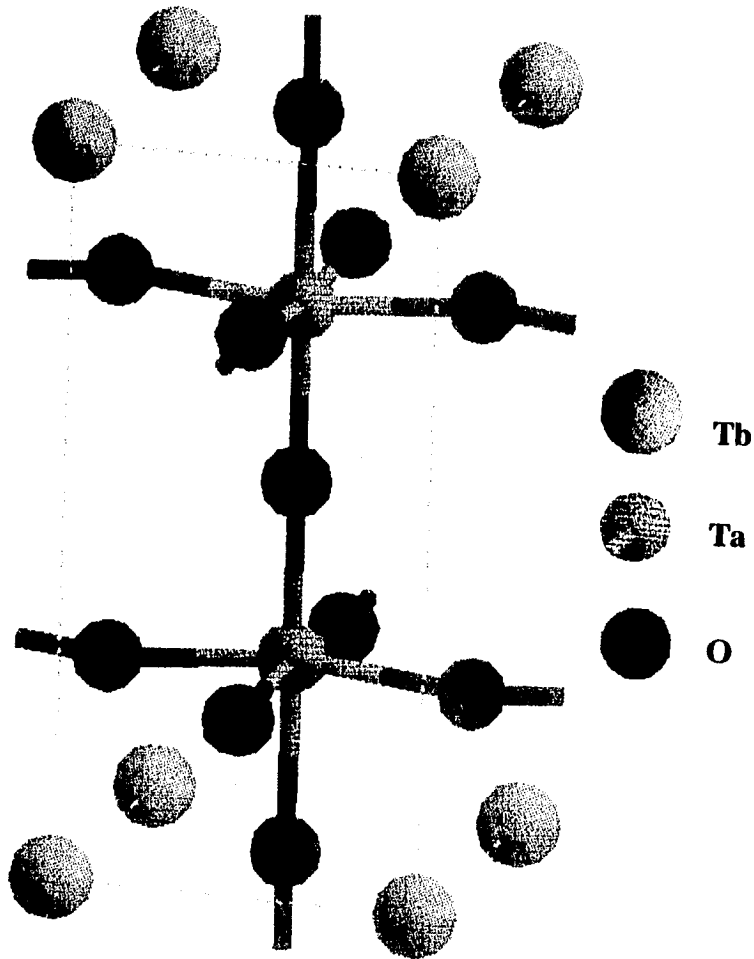


Figura 15. Celda Unitaria de $TbTa_3O_9$.

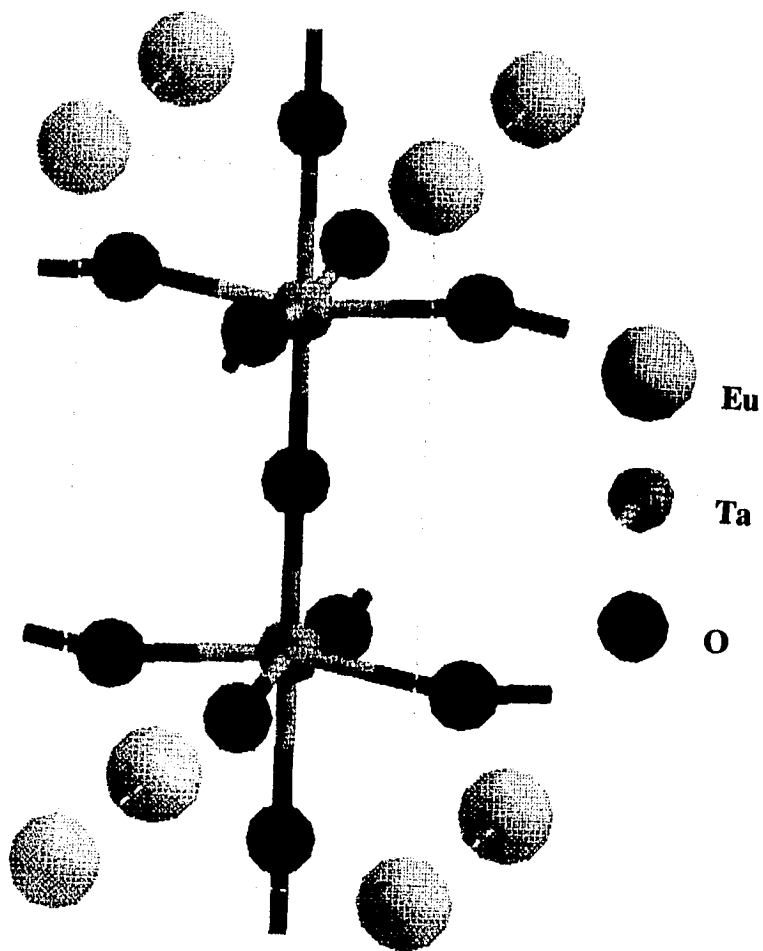


Figura 16. Celda Unitaria de EuTa_3O_9 .

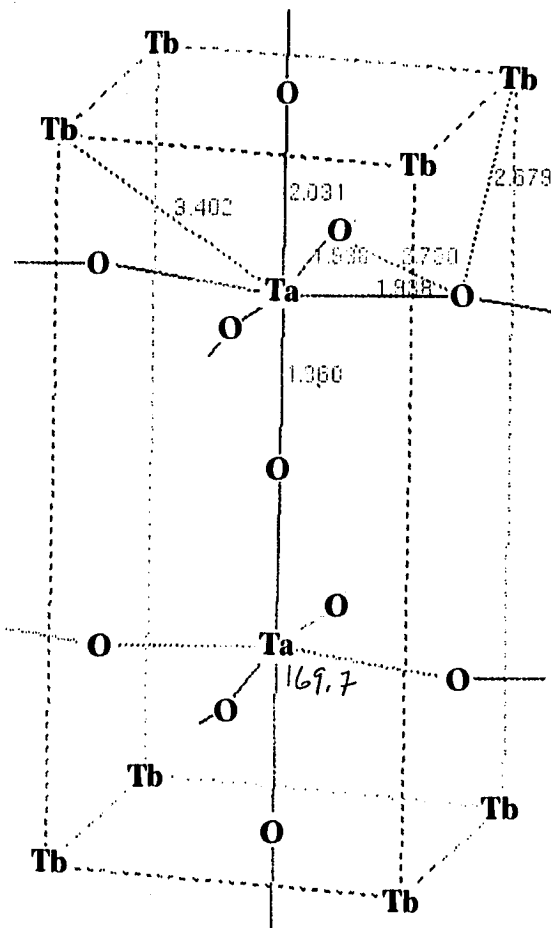


Figura 17. Celda Unitaria de TbTa₃O₉ con distancias y ángulo interatómicos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

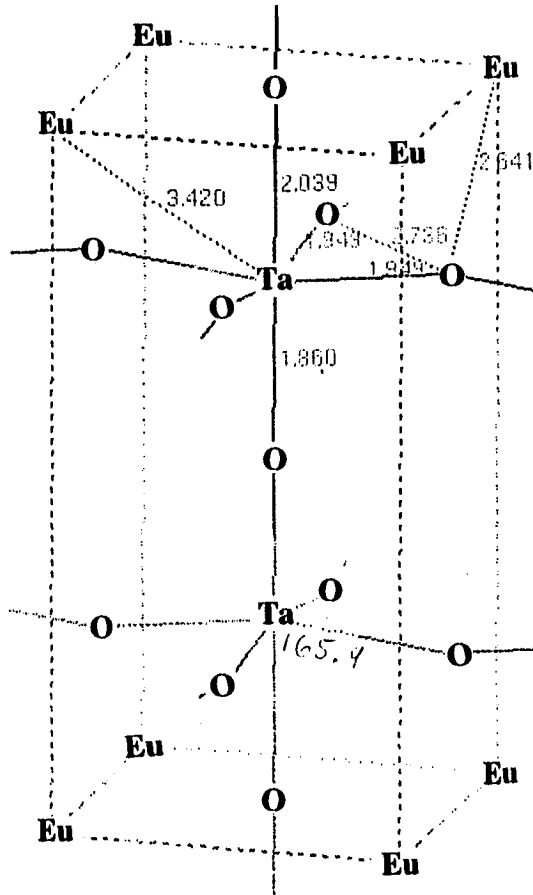


Figura 18. Celda Unitaria de EuTa_3O_9 con distancias y ángulo interatómicos.

CONCLUSIONES

*El Hombre es por lo que es
y no por lo que tiene.*

Alejandro Herrera Palos.

- Se sintetizaron por reacción en estado sólido los compuestos EuTa_3O_9 y TbTa_3O_9 así como una serie continua de soluciones sólidas con fórmula: $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$.
- Se caracterizaron ambas fases y una serie de especímenes de la solución sólida por difracción de Rayos-X por el método de polvos.
- La celda unitaria del EuTa_3O_9 es ortorrómbica, con grupo espacial: Pmmm (No. 47).
- La celda unitaria del TbTa_3O_9 es tetragonal, con grupo espacial: P4/mmm (No. 123).
- La solución sólida resultó ser una serie continua que presenta un cambio estructural, que se observa como una transición de una celda ortorrómbica para $x \geq 0.5$ a una celda tetragonal para $x < 0.5$; esta transición se aprecia claramente al observar los patrones de difracción de Rayos-X, principalmente en los dos máximos de mayor intensidad relativa.
- Se reportan los parámetros de celda de las fases EuTa_3O_9 y TbTa_3O_9 así como los de especímenes representativos de la solución sólida $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$ ($x=1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.45, 0.25, 0.10, 0.05, 0$).
- Para la formación de la solución sólida se propone un mecanismo de sustitución directa $\text{Tb}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$, el cual se comprobó con los valores de densidad tanto los obtenidos experimentalmente como los calculados a partir de los datos cristalográficos.
- La variación en los parámetros de la red al modificar la composición de la solución sólida, presenta un comportamiento lineal que es directamente proporcional al valor de x .
- La densidad tanto teórica como experimental presentan el mismo comportamiento inversamente proporcional al valor de x .
- Al refinar la estructura cristalina se observó que el compuesto EuTa_3O_9 presenta el fenómeno de pseudosimetría.
- Las estructuras se refinaron por el método de Rietveld. La celda unitaria de EuTa_3O_9 es ortorrómbica e isoestructural a LaNb_3O_9 ; mientras que la celda unitaria de TbTa_3O_9 es tetragonal e isoestructural a LaTa_3O_9 .
- Como continuidad de este trabajo, propongo lo siguiente: Realizar el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de estos compuestos (las propiedades ópticas ya están bajo estudio y próximas a publicarse).

Se podría tratar de formar compuestos similares y soluciones sólidas con diferentes iones de tierras raras, con la finalidad de observar los cambios en las estructuras y propiedades de éstos en función de la composición.

Probar rutas alternas de síntesis, por ejemplo, vía sol-gel; para obtener en principio, los correspondientes niobatos de terbio y europio, que por reacción en estado sólido, se obtienen como mezcla de fases, y luego probar con diferentes tierras raras; para posteriormente hacer el estudio de su estructura y de sus propiedades tanto ópticas como eléctricas.

BIBLIOTECA

Probablemente haya sido desafortunado el hecho
de que la Física y la Química estudiaran siempre separadas.
Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria
y sus explicaciones sobre las interacciones atómicas,
no hay realmente nada que las separe.

John C. Slater.

- 1.- B. Elouadi, M. Zriouil, J. Ravez and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.* **16**, 1099-1106 (1981).
- 2.- M.E. Villafuerte-Castrejón, Caracterización de Soluciones sólidas de Niobato y Tantalato de Litio Contaminadas con Iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} . Tesis Doctoral. UAM-I (1991)
- 3.- R.M. Hazen, *Sci. Am.* **258** (6), 74-81, (1988).
- 4.- P.N.Iyer and A.J.Smith, *Acta Crystallogr.* **23**, 740, (1967).
- 5.- V.P.Sirovinkin, A.A.Evdokimov, and Kh.G.Tadzi-Aglav, *Russian J. of Inorg. Chem.* **29** (6), 829-30, (1984).
- 6.- H.P.Rooksby, E.A.D.White, and S.A.Langston, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48** (9), 447, (1965).
- 7.- J. Rubio O., *Revista Mexicana de Física.* **35** (4), 552-96, (1989).
- 8.- M. Bettinelli and C.D. Flint, *J. Condens. Matter.* **2**, 8417-8426, (1990).
- 9.- E.Orgaz and A.Huanosta, *J. of Solid State Chem.* **97**, 65-73, (1992).
- 10.- A.Huanosta and E.Orgaz, *Solid State Ionics.* **62**, 69-77, (1993).
- 11.- H.G.C.Verhaar, H.Donker, et.al., *J. of Solid State Chem.* **60**, 20-28, (1985).
- 12.- C.C.Torardi, L.H.Brixner, and C.M.Foris, *J. of Solid State Chem.* **58**, 204-210, (1985).
- 13.- B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction.* Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1967).
- 14.- A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications.* John Willey and Sons, (1984).
- 15.- P.E.Werner, L.Eriksson, and M.Westdahl, *J. of Appl. Crystallography.* **18**, 367-70, (1985).
- 16.- D.Louër and R.Vargas, *J. of Appl. Crystallography.* **15**, 542, (1982).
- 17.- J.W.Visser, *J. of Appl. Crystallography.* **2**, 89, (1969).
- 18.- X-Ray Powder Diagram Indexing Routine By, Daniel TAUPIN, C.N.R.S., Version 6.0 MER 27 mar 1991 (086).

- 19.- O.Durruthy, F.Fajardo y R.Pomés, *Rev. Cub. Fís.* **1**, 79, (1981).
- 20.- E.P.Werner, *Z.f. Krist.* **120**, 375, (1964).
- 21.- E.P.Werner, *Arki. Kemi.* **31**, 513, (1969).
- 22.- P.M. de Wolff, *J. of Appl. Crystallography.* **1**, 108, (1968).
- 23.- A.D. Mighell and A. Santoro, *J. of Appl. Crystallography.* **8**, 372, (1975).
- 24.- A.Paneque, J.Duque y R.Pomés, *Revista Mexicana de Física.* **6**, 886-890, (1992).
- 25.- O.Durruthy, F.Fajardo y R.Pomés, *Rev. Cub. Fís.* **5**, 71, (1985).
- 26.- A. Hadding, *Mins. Zentrall. Min. Geol. Paleont.* **20**, 631, (1920).
- 27.- M.E. Straumonis, *Acta Cryst.* **13**, 10, (1960).
- 28.- I.L. Mirkin, *Spravochnik po Rentgenostrukturnogo Analiza Polikrist. Izd. Fis-Mat.,* Moskva (1961).
- 29.- V.A. Frank-Kamenetskii, *Rukovodstvo po Rentgenovskomy issle dovanii Mineralov.* Nedra, Leningrad (1975).
- 30.- N.O. Kassandrova, V.V. Levedov, *Obrabotka Resultatov Nabludenii. Izd. Fis-Mat.,* Moskva (1970).
- 31.- M.D. Jeiker, S.L. Zevin, *Rentgenovskaia Difraktometriia. Izd. Fis-Mat.,* Moskva (1963).
- 32.- A. Serra y F. Cruz, Universidad de la Habana, Comunicación personal (1989)
- 33.- LSUCRI / Least Squares Unit Cell Refinements with Indexing on the personal Computer / R.G. Garvey, North Dakota State Univ. - Personal Communication. 1993.
- 34.- H.M.Rietveld, *Acta Crystallogr.* **21**, A228, (1966).
- 35.- H.M.Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151-2, (1967).
- 36.- H.M.Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65-71, (1969).
- 37.- A.K.Cheetham and J.C.Taylor, *J. Solid State Chem.* **21**, 253-375, (1977).
- 38.- G.Malmros and J.O.Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 7-11, (1977).

- 39.- R.A.Young, P.E.Mackie and R.B.Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 262-9, (1977).
- 40.- C.P.Khattak and D.E.Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 405-11, (1977).
- 41.- R.A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, (1993).
- 42.- DIFFRAC / AT / V 3.2 Copyright (c) SOGABIM 1986,1993 - Copyright (c) SIEMENS 1993.
- 43.- DBWS-9006PC / Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns / A. Sakthivel and R.A. Young; School of Physics, Georgia Institute of Tecnology. (1992).
- 44.- DMPLOT / Plot View Program for Rietveld Refinement Method / Version 3.4 beta Dec.1994 / H. Marciniak, High Pressure Research Centre UNIPRESS, Sokolowska 29, 01-142 Warsaw, Poland.
- 45.- The results published were generated using the program *Cerius²*TM. This program was developed by Molecular Simulations Incorporated.
- 46.- R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751-767, (1976).
- 47.- M.Castellanos and A.R.West, *J. C. S. Faraday I.* **76**, 2159-2169, (1980).

TESIS SIN PAGINACION

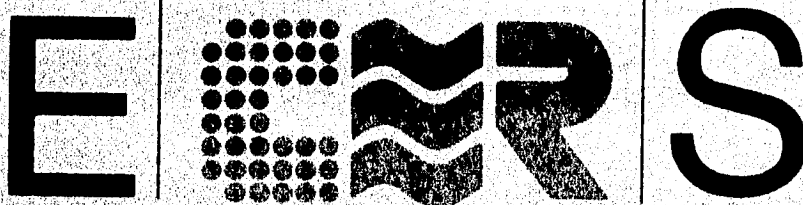
COMPLETA LA INFORMACION

ANEXO

*Para cruzarlo o para no cruzarlo
ahí está el puente ...
... yo lo voy a cruzar
sin prevenciones
en la otra orilla alguien me espera ...*

Mario Benedetti.

F O U R T H




MEETING AND EXHIBITION

**EUROPEAN CERAMIC SOCIETY
FOURTH CONFERENCE**

RICCIONE (ITALY) OCTOBER 2 - 6, 1995

Organized for the
European Ceramic Society
by the

 **societa' ceramica italiana**

FOURTH EURO CERAMICS - Vol. 5 - pp. 81-88
Electrocera mica
Edited by G. Gusmano, E. Traversa
© Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A. - Printed in Italy

CRYSTAL STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($0 \leq x \leq 1$) BY POWDER X-RAY DIFFRACTION

M. E. Villafuerte-Castrejón*, A. Ibarra-Palos*, M. A. Leyva*,
J. Duque**, R. Pomés***

* Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
A. P. 70-360, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México D. F.

** Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apdo E990, Havana, Cuba

*** Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, A. P. 73, Cordemex;
97310 Mérida, Yuc. México

ABSTRACT

The double oxides of the lanthanides and tantalum $LnTa_3O_9$ ($Ln = Tb, Eu$) were synthesized by solid state reaction and characterized by powder X-Ray diffraction. Cell constants and structure analyses based on powder data are presented.

For spectroscopic studies it is advantageous to have the Ln ions located on sites of high symmetry, whereas in those compounds the symmetry is tetragonal and orthorhombic.

The continuous solid solution $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ was obtained and characterized. Cell parameters and density measurements as a function of x are reported.

INTRODUCTION

Rare Earth tantalates with formula $LnTa_3O_9$ ($Ln = Tb, Eu$) were synthesized and characterized. Both compounds have perovskite-type structure with tetragonal and orthorhombic unit cells respectively (1,2). For spectroscopic studies, non radiative energy transfer processes involving trivalent lanthanide ions in inorganic solids have been widely studied in recent years, but the majority of the investigations have dealt with the Ln^{3+} ions at low symmetry sites (3,4). Among the $LnTa_3O_9$ family, we chose to study the Tb and Eu compounds in those high symmetry cells because of their excellent features of energy transfer processes (4).

Electrical and optical properties of similar compounds ($LnNb_3O_9$; $Ln = La, Ce, Pr, and Nd$) have been reported (5,6,7 and 8). The continuous solid solution was obtained and characterized in order to correlate their structural changes with the electrical and optical properties under study in our laboratory.

EXPERIMENTAL

Starting materials were Terbium (III) carbonate hydrate (99.9%, Aldrich), Tantalum (V) oxide (99.99%, Aldrich) and Europium (III) oxide (99.999%, Aldrich). Mixtures totalling 4 to 5 g were prepared by weighing, mixing into a paste with acetone in an agate mortar, drying and firing in Pt crucibles. The mixtures were fired in electric muffle furnaces whose temperatures were controlled and measured to $\pm 30^\circ\text{C}$. Initial firing, for the compounds of terbium, was at 700°C for a few hours to expel CO_2 . All the samples were finally fired at 1500°C for 20 to 25 days. Density measurements were made with specific gravity bottles using CCl_4 as displacement liquid.

The products of reaction were identified by X-ray powder diffraction using a Siemens D5000 diffractometer ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), secondary graphite monochromator and nickel filter.

The lattice parameter of the samples were determined in the same Siemens D5000 powder diffractometer.

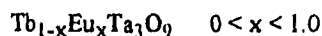
DIFFRACT/AT (9) was applied to obtain well resolved powder lines. TREOR program (10) was used for indexing and LSUCRI (11) on cell refinements

RESULTS AND CONCLUSIONS

TbTaO_3 forms with Eu_2O_3 a continuous serie of solid solution in which the replacement mechanism seems to be given by :



According to this mechanism, the solid solution are described by the formula:



The solid solution was characterized by X-ray powder diffraction. Table I shows the composition, unit cell and x value of the nine compounds obtained.

TABLE I COMPOSITION OF THE SOLID SOLUTION: $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_3\text{O}_9$

NUMBER	COMPOSITION mol % $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_3\text{O}_9$			x VALUE	UNIT CELL
1	25.00		75.00	1.00	Orthorhombic
2	23.75	1.25	75.00	0.95	Orthorhombic
3	22.50	2.50	75.00	0.90	Orthorhombic
4	18.75	6.25	75.00	0.75	Orthorhombic
5	12.50	12.50	75.00	0.50	Orthorhombic
6	6.25	18.75	75.00	0.25	Tetragonal
7	2.50	22.50	75.00	0.10	Tetragonal
8	1.25	23.75	75.00	0.05	Tetragonal
9		25.00	75.00	0.00	Tetragonal

Table II lists the X-Ray data for five orthorhombic members of the solid solution ($x \geq 0.5$), table III lists the tetragonal ones ($x < 0.5$).

TABLE II.- X-RAY DATA OF THE ORTHORHOMBIC PHASES

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) and <i>I</i> / <i>I</i> ₀ (standard deviation is in the bracket)				
	1	2	3	4	5
001	7.7829(8) / 10	7.7788(8) / 8	7.7836(6) / 10	7.7939(2) / 11	7.7891(3) / 10
010	3.8840(4) / 49	3.8791(9) / 60	3.8835(4) / 55	3.8867(2) / 48	
100				3.8735(1) / 44	3.8698(5) / 47
011				3.4663(7) / 11	
101	3.4637(2) / 11	3.4649(1) / 11	3.4626(6) / 10		3.4612(1) / 11
102	2.7433(1) / 50		2.7429(0) / 48	2.7423(3) / 100	
110	2.7406(9) / 100	2.7405(3) / 100	2.7399(6) / 100		2.7384(9) / 100
003			2.5946(2) / 4	2.5941(1) / 3	2.5926(6) / 3
111	2.5851(2) / 3	2.5876(5) / 4	2.5844(7) / 4	2.5822(3) / 3	
112	2.2407(1) / 10	2.2389(5) / 9	2.2403(9) / 12	2.2392(2) / 10	2.2356(0) / 8
004				1.9465(3) / 12	1.9440(1) / 11
020	1.9419(7) / 16	1.9431(1) / 17	1.9417(7) / 22	1.9411(1) / 15	
200	1.9339(6) / 14	1.9317 / 13	1.9331(1) / 12	1.9321(8) / 15	1.9312 / 12
021	1.8842(2) / 9		1.8840(4) / 7	1.8828(6) / 6	
113	1.8840(7) / 7	1.8828 / 6	1.8839(6) / 6		1.8810(3) / 5
104			1.7382(1) / 18	1.7378(7) / 17	
022			1.7375(0) / 16		
120	1.7355(1) / 15	1.7364(3) / 18	1.7352(1) / 14		1.7355(1) / 12
210				1.7307(9) / 14	1.7296(7) / 15
211	1.6899(1) / 4	1.6905 / 4	1.6893(0) / 3	1.6911(2) / 4	1.6868(6) / 2
122		1.5838 / 31	1.5848(3) / 33	1.5855(5) / 27	
212	1.5817(5) / 26				1.5800(2) / 26
005				1.5807(6) / 23	
203	1.5505(2) / 3		1.5501(7) / 2		1.5484(2) / 2
015	1.4448(5) / 4	1.4446(1) / 3	1.4449(9) / 4	1.4444(7) / 3	1.4446(3) / 2
105	1.4440(1) / 4		1.4440(9) / 4		
024	1.3745(0) / 10	1.3746(8) / 8	1.3745(2) / 9	1.3741(5) / 9	
204			1.3714(2) / 13		
220	1.3703(5) / 12	1.3708(6) / 12		1.3702(8) / 11	1.3706(8) / 8
221				1.3489(2) / 2	
214	1.2933(6) / 7	1.2934(2) / 9	1.2931(6) / 10		
222	1.2925(4) / 9			1.2927(5) / 8	1.2921(9) / 7
300					1.2895(4) / 5
016	1.2303(4) / 10	1.2303(9) / 8	1.2304(6) / 9	1.2302(3) / 7	
106	1.2298(2) / 7				1.2297(5) / 5
032	1.2284(5) / 9	1.2289(3) / 8	1.2283(4) / 8		
130	1.2277(0) / 8			1.2271(4) / 6	
302	1.2238(9) / 9		1.2234(0) / 8		
310	1.2236(5) / 8	1.2233(3) / 6	1.2231(5) / 9	1.2228(7) / 9	1.2222(9) / 6
116	1.1724(5) / 3	1.1729(4) / 3	1.1725(2) / 3	1.1724(0) / 4	

132	1.1708(2) / 3		1.1706(8) / 3	1.1701(6) / 3	
125	1.1587(7) / 3				
033	1.1584(2) / 3			1.1580(9) / 3	
215		1.1577(5) / 3	1.1573(8) / 3		
224	1.1203(7) / 7	1.1205(9) / 6	1.1202(1) / 7	1.1198(6) / 7	
026				1.0784(6) / 3	
320				1.0737(8) / 3	
134	1.0382(9) / 13	1.0388(1) / 8		1.0382(2) / 10	
216					1.0374(0) / 5
314	1.0358(3) / 9	1.0360(0) / 9			
322				1.0351(7) / 11	1.0348(4) / 8

TABLE III. X-RAY DATA FOR THE TETRAGONAL PHASES

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) and <i>I</i> / <i>I</i> ₀ (standard deviation is in the bracket)			
	6	7	8	9
001	7.7550(8) / 10	7.7693(4) / 12	7.7598(3) / 11	7.7985(8) / 11
002	3.8803(6) / 30	3.8770(2) / 34		3.8880(6) / 29
010	3.8533(0) / 64	3.8570(9) / 49	3.8528(0) / 64	3.8544(5) / 60
101	3.4511(8) / 15	3.4530(2) / 19	3.4488(1) / 18	3.4536 / 19
012	2.7352(3) / 100	2.7363(7) / 100	2.7314(2) / 100	2.7370(2) / 100
110	2.7235(7) / 42	2.7298(8) / 52		2.7234(1) / 54
003	2.5891(7) / 4	2.5888(8) / 4	2.5875(1) / 5	2.5904(1) / 4
111	2.5710(3) / 4	2.5747 / 5	2.5701(8) / 3	2.5735(4) / 3
112	2.2324(1) / 14	2.2329(4) / 15	2.2300(9) / 12	2.2315(1) / 14
004	1.9431(1) / 12	1.9442(9) / 16	1.9417(3) / 13	1.9437(8) / 17
020	1.9283(5) / 21	1.9294(7) / 26	1.9265(7) / 19	1.9275(8) / 32
113	1.8788(8) / 8	1.8791(3) / 8	1.8767(3) / 6	1.8782(9) / 9
021		1.8740(4) / 5		1.8698(1) / 4
014	1.7352(4) / 14	1.7354(8) / 17	1.7349(3) / 13	1.7357(6) / 14
022	1.7263(0) / 19	1.7257(6) / 27	1.7248(6) / 21	1.7270(0) / 19
120				1.7241(0) / 7
121	1.6846(0) / 4	1.6840(5) / 8	1.6836(8) / 4	1.6832(5) / 6
114	1.5828(7) / 24	1.5828(9) / 25	1.5824(0) / 19	1.5825(0) / 25
122	1.5770(7) / 38	1.5774(6) / 44	1.5764(8) / 38	1.5761(3) / 48
023	1.5469(9) / 3	1.5476(2) / 5	1.5463(1) / 2	1.5468(2) / 3
015	1.4426(7) / 4	1.4419(6) / 6	1.4418(6) / 3	1.4424(9) / 5
024	1.3693(5) / 16	1.3693(8) / 17	1.3687(0) / 13	1.3689(1) / 17
220	1.3642(4) / 8	1.3644(9) / 12	1.3651(8) / 10	1.3630(8) / 9
115				1.3475(3) / 2
221				1.3426(6) / 3
006		1.2904(5) / 14		1.2960(9) / 3
124	1.2903(6) / 10	1.2877(3) / 10	1.2900(7) / 9	1.2900(1) / 12
222	1.2875(3) / 6	1.2865(3) / 3	1.2870(7) / 9	1.2863(9) / 8
030				1.2851(9) / 4
031				1.2680(0) / 6
016	1.2284(3) / 10	1.2285(3) / 10	1.2285(3) / 6	1.2285(5) / 12
130		1.2206(0) / 16		1.2192(7) / 12

032	1.2207(2) / 10			1.2202(9) / 6
223				1.2065(2) / 3
131				1.2045(5) / 2
116	1.1708(2) / 5		1.1705(4) / 3	1.1705(9) / 4
132	1.1552(4) / 4	1.1643(4) / 8	1.1640(1) / 4	1.1634(0) / 6
125		1.1554(6) / 6	1.1552(1) / 3	1.1548(7) / 5
224	1.1167(4) / 6	1.1167(9) / 9	1.1165(8) / 6	1.1161(9) / 11
007				1.1109(9) / 6
133		1.1039(1) / 4	1.1035(3) / 1	1.1033(4) / 3
026		1.0759(3) / 4	1.0758(6) / 2	1.0756(6) / 3
034		1.0732(0) / 5	1.0725(4) / 3	1.0721(7) / 4
230		1.0701(2) / 4		1.0694(2) / 4

The variation in the lattice parameters of the tetragonal unit cell of $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ ($x < 0.5$) to the orthorhombic unit cell ($x \geq 0.5$) and the experimental and calculated densities of solid solutions are shown in Figures 1 and 2. The experimental and density values are generally 1 to 3% less than the theoretical values calculated for the proposed replacement mechanism. This is a common effect in the measurement of the densities of powders using liquid displacement and is attributed to the difficulty in removing residual trapped air on the surface of the particles. Thus, a fairly constant error of 1 to 3% appears in all the density values reported here. The important result, however, is that the experimental data approximately parallel to the theoretical lines, indicating the correctness of the proposed solid solution mechanism.

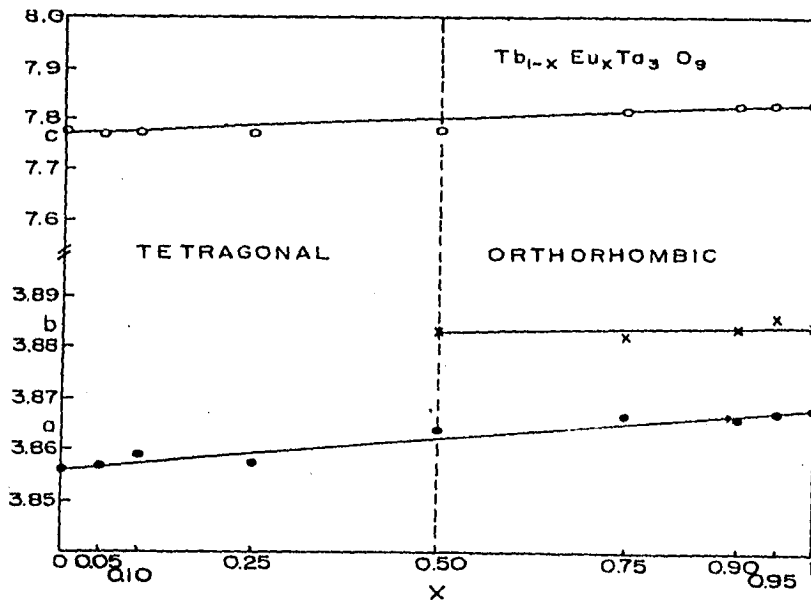


Figure 1. Cell parameters for the $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ solid solution.

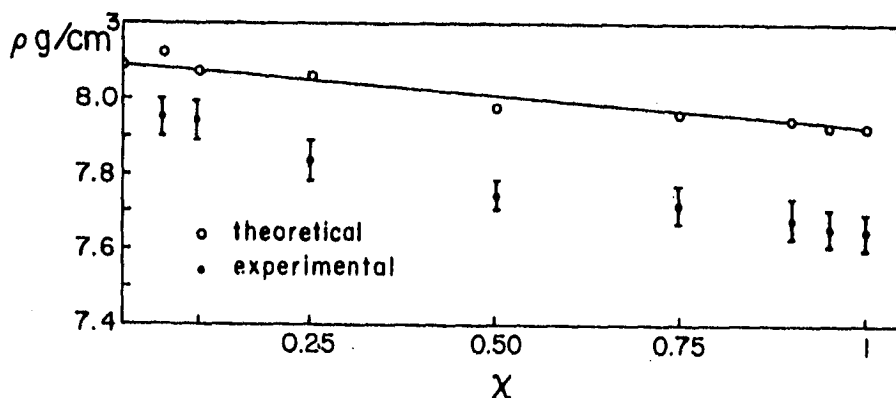


Figure 2. Density data for the $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ solid solution.

The unit cell parameters, volume and experimental and calculated densities values are listed in Tables IV and V

TABLE IV. CELL PARAMETERS AND DENSITIES OF THE ORTHORHOMBIC PHASES ($x \geq 0.5$)

Number	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d_{exp} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
1	3.8679(1)	3.8839(1)	7.7828(3)	116.92(1)	7.63	7.94
2	3.8677(6)	3.8858(5)	7.783(1)	116.99(2)	7.66	7.94
3	3.8661(7)	3.8835(8)	7.783(1)	116.87(2)	7.69	7.95
4	3.8668(5)	3.8824(5)	7.782(1)	116.84(2)	7.69	7.96
5	3.864(1)	3.883(2)	7.778(2)	116.75(6)	7.75	7.98

TABLE V. CELL PARAMETERS AND DENSITIES OF THE TETRAGONAL PHASES ($x < 0.5$)

Number	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d_{exp} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
6	3.8575(5)	7.774(1)	115.69(3)	7.84	8.07
7	3.8588(4)	7.774(1)	115.77(2)	7.94	8.08
8	3.8571(7)	7.773(1)	115.12(3)	7.95	8.13
9	3.8555(1)	7.7765(3)	115.598(7)	8.10	8.10

A continued solid solution series with formula $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$ was synthesized and characterized, $TbTa_3O_9$ is tetragonal and isostructural to $LaTa_3O_9$ (12). $EuTa_3O_9$ is orthorhombic and isostructural to $LaNb_3O_9$ (12), (Figures 3 and 4). The continuous solid solution has a structural change, it is orthorhombic for $x \geq 0.5$ and tetragonal for $x < 0.5$.

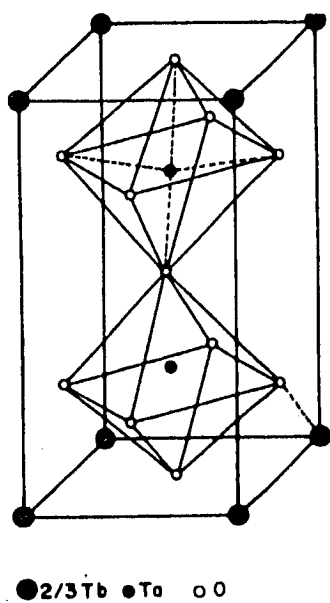


Figure 3. The structure of TbTa_3O_9 , based on LaTa_3O_9 structure.

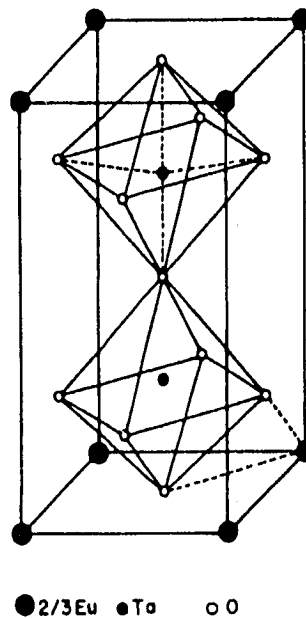


Figure 4. The structure of EuTa_3O_9 , based on LaNb_3O_9 structure.

REFERENCES

- 1.- V.P.Sirotinkin, A.A.Evdokimov, and Kh.G.Tadzhi-Aglaev, *Russian J. of Inorg. Chem* **29** (6), 1984, 829-30.
- 2.- H.P.Rooksby, E.A.D.White, and S.A.Langston, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48** (9), 1965, 447.
- 3.- J. Rubio O., *Revista Mexicana de Fisica*, **35** (4), 1989, 552-96.
- 4.- M. Bettinelli and C.D. Flint. *J. Condens. Matter* **2**, 1990, 8417-8426.
- 5.- E. Orgaz and A. Huanosta, *J. of Solid State Chem.* **97**, 1992, 65-73.
- 6.- A. Huanosta and E. Orgaz, *Solid State Ionics*, **62**, 1993, 69-77.
- 7.- H.G.C.Verhaar, H.Donker, et.al., *J. of Solid State Chem.* **60**, 1985, 20-28.
- 8.- C.C.Torardi, L.H.Brixner, and C.M.Foris, *J. of Solid State Chem.* **58**, 1985, 204-210.

9.- .DIFFRAC / AT / V 3.2 Copyright (c) SOCRIM 1986,1993 - Copyright (c) SIEMENS 1993.

10.- P.E. Werner, L. Eriksson, and M. Westdahl, *J. of Appl. Crystallography*, **18**, 1985, 367-70, .

11.- LSUCRI / Least Squares Unit Cell Refinements with Indexing on the personal Computer / R.G. Garvey, North Dakota State Univ. - Personal Communication. 1993.

12.- P.N.Iyer and A.J.Smith, *Acta Crystallogr.* **23**, 1967, 740.