

CAPÍTULO 5

Estructura cristalina

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores, tanto $\text{In}_{32}\text{Ti}_{29}\text{Ni}_5\text{O}_{111}$ e $\text{In}_{30}\text{Ti}_{28}\text{Co}_6\text{O}_{109}$ presentan un patrón de difracción de rayos X muy similar al de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico, el cual tiene una estructura cristalina muy parecida a la cúbica tipo pirocloro.

La estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico puede concebirse como una deformación del compuesto InFeO_3 con simetría romboédrica, el cual no se ha reportado todavía en la literatura. La Figura A.5 (ver apéndice) Muestra la estructura cristalina de InFeO_3 romboédrico. En ella puede observarse que consiste de dos capas apiladas de manera alternada a lo largo del eje cristalográfico c : una capa de poliedros octaédricos de InO_6 unidos por sus lados y la otra capa de poliedros bipiramidales de FeO_5 , donde tanto $\text{In}(\text{III})$ como $\text{Fe}(\text{III})$ están con un empaquetamiento del tipo ABCABC... entre sí a lo largo del eje c .

La estructura cristalina de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 0.75$) fue reportada por Brown y col. [9]. Su estructura también está formada por el apilamiento de dos capas a lo largo del eje romboédrico c : una capa formada por octaedros de InO_6 unidos por sus lados y otra capa de poliedros bipiramidales de $(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_{5+a}$, donde los iones $\text{In}(\text{III})$ y $(\text{Ti}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III}))$ tienen el mismo empaquetamiento de InFeO_3 romboédrico (Figura 0.1). Debido a que una gran cantidad de $\text{Ti}(\text{IV})$ sustituyen a iones $\text{Fe}(\text{III})$, un exceso de iones oxígeno es introducido en el plano trigonal Fe-O para mantener la electroneutralidad del cristal. Esta introducción de oxígeno se considera la responsable de que el patrón de difracción de rayos X muestre pequeños picos de difracción, ya que los átomos de oxígeno tienen una débil difracción de rayos X. Lo anterior se considera la causa de que la estructura cristalina sea incommensurada y por lo tanto se requieran cuatro índices, h , k_1 , l y k_2 , para la indexación de su patrón de difracción de rayos X, donde k_1 es un índice para la periodicidad de b^* y k_2 es un índice para la segunda periodicidad de $q \times b^*$ a lo largo de este mismo eje. Los compuestos obtenidos en este trabajo también presentaron pequeños picos de difracción, por lo que para indexar sus difractogramas también fue necesario el empleo de estos cuatro índices.

La Figura A.5 (ver apéndice) exhibe la estructura cristalina de $R_2Ti_2O_7$ cúbica tipo pirocloro (R: elemento de las tierras raras). Podemos considerar que esta estructura esta formada por el apilamiento de dos capas bidimensionales con empaquetamiento compacto siguiente: una capa constituida por el plano P1 de R/Ti (P7 ó P13) y los planos de oxígeno adyacentes P18 y P2 (P6 y P8 ó P12 y P14); y la segunda capa formada por el plano P4 de R/Ti (P10 ó P 16) y los planos con 75 % de ocupación de oxígeno P3 y P5 (P9 y P11 ó P15 y P17) situados en la parte superior e inferior del mismo. Si consideramos que la distancia entre los planos P3, P4 y P5 (P9, P10 y P11 ó P15, P16 y P17) es infinitesimalmente pequeña-es decir, formaran un solo plano, podemos observar en la misma figura que el orden de apilamiento de cationes y aniones de la estructura tipo pirocloro es el mismo que presenta $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$ ($x = 0.75$) monoclinico. Lo anterior concuerda con el hecho de que el difractograma de rayos X de $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$ ($x = 0.75$) monoclinico y los compuestos sintetizados en este trabajo sean muy similares al del compuesto $Lu_2Ti_2O_7$ con estructura cúbica tipo pirocloro.

En la Tabla 5.1 se exhiben los parámetros de red, volumen de celda unitaria y q de los compuestos de $In_{32}Ti_{29}Ni_5O_{111}$, $In_{30}Ti_{29}Co_6O_{109}$ e $In_{30}Ti_{29}Zn_6O_{109}$ obtenidos en este trabajo así como el de $In_6Ti_6CaO_{22}$, isoestructural a $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$ monoclinico reportado por Li y col. [26]. En ella puede observarse que los valores de a , b , c , β y V son similares entre sí para los compuestos de $In_{32}Ti_{29}Ni_5O_{111}$, $In_{30}Ti_{29}Co_6O_{109}$ e $In_{30}Ti_{29}Zn_6O_{109}$. También se puede notar que los valores de c y β para todos los compuestos son muy similares entre sí, mientras que los de a , b y V de $In_6Ti_6CaO_{22}$ son ligeramente mayores a los otras fases. Considerando que el radio iónico de Ca(II) es mucho mayor que el radio iónico de Co(II), Ni(II) y Zn(II), tanto en coordinación octaédrica como tetraédrica en compuestos óxidos [21], es razonable pensar que los parámetros a y b dependen del cation divalente constituyente.

Anteriormente se mencionó que en la estructura cristalina de $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$ monoclinico se tienen los sitios octaédrico y de bipiramide trigonal para la ocupación de los cationes, siendo el sitio el primero ocupado por In(III) y el segundo por Ti(IV) y Fe(III). En dicha estructura cristalina, el número de cationes en el sitio octaédrico es

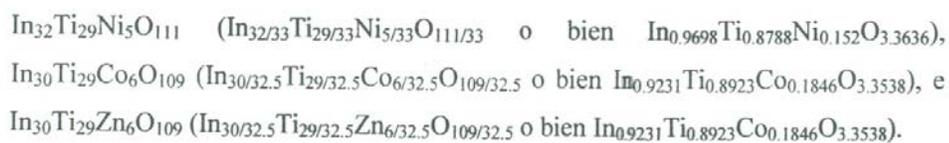
Tabla 5.1 Parámetros de red, volumen de celda unitaria y q de los compuestos de $\text{In}_{32}\text{Ti}_{29}\text{Ni}_5\text{O}_{111}$, $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Co}_6\text{O}_{109}$ e $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Zn}_6\text{O}_{109}$ y $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{CaO}_{22}$.

| | $\text{In}_{32}\text{Ti}_{29}\text{Ni}_5\text{O}_{111}$ | $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Co}_6\text{O}_{109}$ | $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Zn}_6\text{O}_{109}$ | $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{CaO}_{22}$ |
|---------------------|---|---|---|---|
| a (Å) | 5.9216(6) | 5.9238(6) | 5.9223(5) | 5.951(1) |
| b (Å) | 3.3763(3) | 3.3744(3) | 3.3811(3) | 3.422(1) |
| c (Å) | 6.3563(6) | 6.3535(6) | 6.3570(6) | 6.352(1) |
| β (°) | 108.115(5) | 108.174(5) | 108.144(4) | 108.32(1) |
| V (Å ³) | 120.7800 | 120.6700 | 120.9625 | 122.79(6) |
| q | 0.363 | 0.353 | 0.356 | 0.389 |

el mismo al de cationes en el sitio bipiramidetrigonal. Los compuestos de la tabla 5.1 son isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. Si consideramos que también en estos compuestos el número de cationes en el sitio octaédrico es igual al del bipiramidetrigonal, podemos estimar la siguiente distribución de cationes en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) como sigue:



Donde el paréntesis indica el sitio octaédrico y los corchetes el de bipiramide trigonal. Aunque nosotros no determinamos la distribución de los cationes para cada sistema, si obtuvimos:



En los estos compuestos no estequiométricos vemos que el exceso de oxígeno es de 0.3636, 0.3538 y 0.3538 para $\text{In}_{32}\text{Ti}_{29}\text{Ni}_5\text{O}_{111}$, $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Co}_6\text{O}_{109}$ e $\text{In}_{30}\text{Ti}_{29}\text{Zn}_6\text{O}_{109}$, respectivamente. Si consideramos esta desviación de la estequiometría de oxígeno como $x/2$, podemos observar que $x/2$ es prácticamente igual a los valores de q mostrados en la Tabla 5.1. Todo ello también concuerda para el compuesto $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{CaO}_{22}$, reportado por Li y col. [26]. Nosotros consideramos que lo anterior es indicativo de que q y la desviación de la estequiometría de oxígeno, $x/2$, en estos compuestos de estructura novedosa son idénticos, dentro del error experimental.