

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Síntesis y Caracterización Cristalográfica de Nuevos Compuestos

$\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga o V)

TODOS · LO · ILUMINAN

PROPUESTA DE TESIS

Que para obtener el Título de

QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

1942  
PRESENTA:

Fernando Vicente Cubillas Martínez

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis el Dr. Francisco Brown Bojórquez le expreso mi gratitud por brindarme la oportunidad de trabajar con Usted, por todo su apoyo y amistad; así como por darse el tiempo de impartirme un poco de sus conocimientos en un área de la Química al cual no estaba familiarizado, haciendo más allá de sus obligaciones como Director.

A la Dra. Iliana Celina I. Muñoz Palma por haberme apoyado y guiado a través de los años, dándome trabajo en el laboratorio para realizar mis prácticas profesionales y por ofrecerme oportunidades de seguirme desarrollando como Químico. Además de todo ello, por su amistad.

A mis sinodales MC. Oralia Orduño Fragoza y Dra. Alma Ruth García Haro por su valiosa ayuda en el desarrollo del presente trabajo, así como darse el tiempo de corregir detalles en el mismo.

A mi familia por apoyarme a través de mi vida, dándome su cariño y comprensión, no permitiendo que me desviara del camino propuesto. A mis amigos, Marcela De La Vega, Jonathan Ramírez, Alfredo Cazares, Lorenzo Fuentes, Margarita Acuña, Denia Castro, Fernanda Coronel, Ivan Yanez, José Ramírez, Beto Alatorre, Mario Aguilar e Isa por brindarme su amistad y hacerme pasar tan buenos tiempos juntos.

Por último, deseo hacer patente mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado para la realización de este trabajo de tesis, a través del Proyecto de Ciencia Básica con clave CB-2008/106041.

## CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
OBJETIVOS	9
General	9
Específico	9
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	11
ANTECEDENTES	18
Química del Estado Sólido	18
Teoría del Estado Sólido	18
Estructura de los Sólidos	19
Estructura Cristalina	19
Simetría	20
Redes de Bravais	21
Posiciones en una Celda	24
Direcciones en un Cristal	24
Índices de Miller	24
Reacción del Estado Sólido	26
Caracterización Cristalográfica	29
Difracción de Muestras Policristalinas y Determinación de Estructuras Cristalinas	34
Difractómetro de Rayos X	34
MATERIALES Y MÉTODOS	36
Equipo	36
Materiales	36
Preparación de Mezclas de Óxidos	37
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
Síntesis de Compuestos	39
Microscopia Electrónica de Barrido	39
Caracterización Cristalográfica por Difractometría de Rayos X en Polvos	45

Comparación de cada mezcla con sus respectivos compuestos de inicio	45
Comparación de $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ Ortorrómico	52
Comparación de $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ Monoclínico	58
CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	63

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Elementos de simetría	21
2	Los siete sistemas cristalinos	23
3	Ecuaciones de espaciado interplanar	33
4	Condiciones de síntesis y fase(s) obtenidas en los sistemas ternarios $\text{In}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A = Al, Fe, Cr, Ga o V) en tubos de cuarzo evacuados.	40
5	Datos cristalográficos de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico y los de $\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$ .	54
6	Compuestos obtenidos, sistema cristalino, valores de los parámetros y volumen de celda unitaria en las mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:A}_2\text{O}_3 = 3\text{:4:1}$ (en relación molar, A = Al, Cr, Fe, o Ga).	55
7	Datos cristalográficos de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ monoclinico y los de $\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$ .	59

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	a) Estructura cristalina de perovskita, $\text{CaTiO}_3$ . Nótese que Ti(IV) tiene coordinación 6 y la de Ca(II) es de 12. b) Estructura de corindón, $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Puede observarse que Al(III) posee coordinación 6.	12
2	a) Estructura cristalina promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ monoclinico en proyección de poliedros. b) Estructura cristalina promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ monoclinico en proyección de empaquetamiento compacto de capas.	15
3	a) Estructura cristalina promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico. b) Muestra que la estructura también consiste de capas de octaedros de $\text{InO}_6$ unidos por sus lados y de capas de Fe/Ti-O, al igual que en $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ monoclinico.	16
4	Celda unitaria donde se muestran los vectores a, b, y c con sus ángulos $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ .	20
5	Redes de Bravais.	22
6	Planos reticulares dentro de una celda unitaria.	25
7	Ejemplos de índices de Miller en un sistema cúbico.	26
8	Mecanismo de reacción para la formación de la espinela mediante reacción del estado sólido.	28
9	Rayos X, mostrando la radiación continúa de Bremsstrahlung.	30
10	Difracción de rayos X en un cristal.	32
11	Componentes del difractómetro de Rayos X.	34
12	Diagrama de flujo de la parte experimental.	38
13	a) Microfotografía de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ a $1200 \mu\text{m}$ , donde se puede observar que se obtuvo una monofase. b) microfotografía a $100 \mu\text{m}$ , demostrando claramente que no hay porosidad en el compuesto.	41
14	Microfotografía donde se muestra el silicio proveniente de la contaminación al romper los tubos de cuarzo en donde se llevó a cabo la reacción.	42
15	EDS de microfotografía 14.	42
16	Microfotografía de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .	43
17	EDS de microfotografía de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .	43

18	Microfotografía de la mezcla $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ , que muestra como más de una fase fue sintetizada.	44
19	EDS de la mezcla $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .	44
20	Patrones de difracción de la mezcla $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{VO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_3$ .	46
21	Patrón de difracción de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1, con compuestos formados marcados.	47
22	Difractograma de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.	48
23	Difractograma de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.	49
24	Difractograma de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.	50
25	Difractograma de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.	51
26	Comparación de los patrones de difracción en polvos de $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico y de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$	53
27	Conversión de celda ortorrómbica o monoclinica a hexagonal.	56
28	Patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ comparadas con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico.	57
29	Patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de las mezclas $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ comparadas con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ monoclinico.	60



## OBJETIVOS

### Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos óxidos de fórmula  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga, o V), isoestructurales a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico y/o ortorrómbico.

### Objetivos Particulares

1. Sintetizar mediante reacción de estado sólido nuevos óxidos de fórmula  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga, Mn o V).
2. Caracterizar cristalográficamente las fases obtenidas por la técnica de difracción de rayos X de polvos.
3. Determinar los parámetros de celda unitaria de las fases cristalinas obtenidas.
4. Caracterizar la morfología de las fases obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido.

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nuevos compuestos con composición de relación cercana a 2:3 catión:anión, de fórmula  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A = Al, Fe, Cr o Ga) a 1100°C mediante reacción de estado sólido a partir de los óxidos de los cationes constituyentes en tubos de cuarzo evacuados. Todos los compuestos sintetizados son isoestructurales a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (Unison X<sub>1</sub>) con estructura cristalina ortorrómbica o monoclinica.  $\text{In}(\text{Al}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  e  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  mostraron una estructura ortorrómbica con los parámetros de celda siguientes:  $a(\text{Å})= 5.863(1)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3951(7)$ ,  $c(\text{Å}) = 11.951(2)$  y  $a(\text{Å})= 5.8603(5)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3838(3)$ ,  $c(\text{Å}) = 12.078(1)$ , respectivamente. Los compuestos,  $\text{In}(\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  e  $\text{In}(\text{Ga}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  mostraron una estructura monoclinica, de constantes de celda unitaria:  $a(\text{Å})= 5.8953(6)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.4036(3)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.3286(6)$ ,  $\beta(^{\circ}) = 108.09(1)$  y  $a(\text{Å})= 5.9165(8)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.4158(5)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.2754(8)$ ,  $\beta(^{\circ}) = 108.31(1)$ , respectivamente. En todos ellos también fue posible indexar todos sus picos de difracción en un sistema hexagonal. Además, estas nuevas fases exhibieron propiedades magnéticas y electroconductoras. En este trabajo no se obtuvo el compuesto  $\text{In}(\text{V(III)}_{0.33}\text{V(IV)}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  bajo las condiciones de síntesis empleadas.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad la sociedad moderna tiene a su alcance equipos y dispositivos eléctricos y/o electrónicos que mejoran la calidad de vida. Esta disposición se presenta en una gran variedad de lugares que van desde dispositivos de uso doméstico hasta campos especializados, como son las comunicaciones satelitales. Todo esto mediante el desarrollo de los materiales tales como metales, cerámicos, polímeros, compuestos semiconductores, entre otros. A pesar de ello, la sociedad demanda constantemente mejores equipos y dispositivos electrónicos; esta demanda puede ser completada mediante la creación de nuevos materiales con más y mejores propiedades físicas y químicas. Además de nuevos materiales, la sociedad también requiere de energía para la fabricación y el funcionamiento de dichos dispositivos. La energía y la creación de materiales nuevos están íntimamente ligadas: el aprovechamiento de la energía se da gracias a los materiales, que o aumentan la eficiencia de ella o la generan a partir de energías renovables; a su vez, los materiales son creados usando energía. Actualmente la energía se obtiene principalmente a base de la combustión del carbón y de derivados del petróleo, que son recursos no renovables, lo cual ocasiona problemas de contaminación ambiental y de salud. Esto muestra necesidad de buscar fuentes de energía que no generen estos problemas, así como utilizar energías renovables con mayor eficiencia. En base a lo anterior, la sociedad está sustentada por un flujo continuo e inseparable de energía y materiales; en donde sin los materiales apropiados no es posible aprovechar las fuentes de energía y sin energía no es posible transformar los materiales (Classen y Girifalco, 1986).

La Ciencia de los Materiales y otras ciencias trabajan para poder resolver la problemática arriba mencionada. Una de ellas es la ciencia del estado sólido. A través de los años, la investigación en física y química de los sólidos ha generado grandes avances en el entendimiento de la estructura y propiedades de los sólidos en general. Este entendimiento de los sólidos ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades útiles para aplicaciones tecnológicas. Un área de investigación muy activa es la de sistemas de óxidos mixtos. Estos sistemas tienen particular interés debido a la alta estabilidad y a la diversidad de propiedades que pueden obtenerse por la sustitución de un ion por otro. Por ejemplo,  $\text{BaTiO}_3$  es empleado como material dieléctrico por su alta resistividad; mientras que  $\text{LaTiO}_3$  se utiliza como semiconductor. Los principales factores que definen las estructuras cristalinas, y en consecuencia sus propiedades físicas son los radios iónicos y los números de coordinación de los cationes constituyentes. La valencia de los

cationes y los parámetros utilizados en la síntesis (temperatura, presión, presencia de aire) también son factores fundamentales en el control de las propiedades físicas y químicas. (Khattak y Wang, 1979; Sheng Jiang y col.,2011).

El estudio de nuevos óxidos metálicos complejos con relaciones molares simples tales como  $ABO_3$ ,  $ABO_4$ , y  $AB_2O_4$  es de gran importancia tanto del punto de vista académico, como para la aplicación en nuevos materiales. Por ejemplo, desde el punto de vista de la química inorgánica estructural, los sesquióxidos metálicos  $ABO_3$  se clasifican en dos grupos (Wells, 1978):

- El primer grupo contiene cationes A y B de aproximadamente el mismo tamaño y apropiados para coordinación octaédrica por el oxígeno, y adoptan estructuras cristalinas tales como corindón ( $Al_2O_3$ ) o ilmenita ( $FeTiO_3$ ) (Figura 1a).
- El segundo grupo tiene cationes A de tamaño comparable con los iones de oxígeno, los cuales hacen capas compactas de  $AO_3$  y éstas se unen a octaedros  $BO_6$ , formando estructuras cristalinas tales como perovskitas, las cuales representan una clase importante de cerámicos comerciales (Figura 1b).

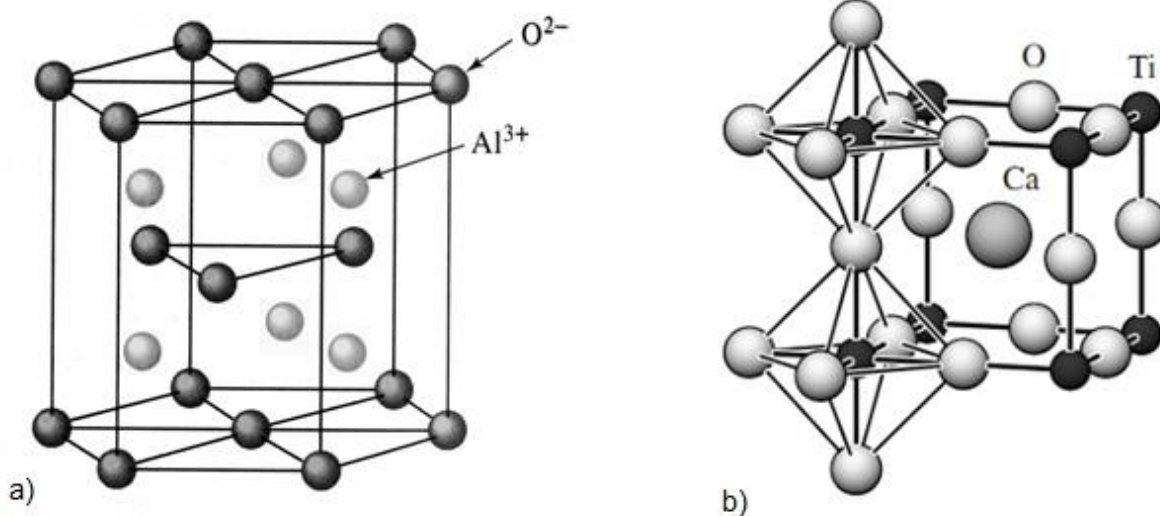


Figura 1. a) Estructura de corindón,  $Al_2O_3$ . Puede observarse que Al(III) posee coordinación 6. b) Estructura cristalina de perovskita,  $CaTiO_3$ . Nótese que Ti(IV) tiene coordinación 6 y la de Ca(II) es de 12 Fuente: Wells, 1978.

Como una solución del problema energético y ambiental mencionado anteriormente, se tiene la conversión de energía solar a eléctrica mediante el uso de celdas solares. Las celdas fotovoltaicas son un excelente ejemplo de como la innovación de materiales puede reducir los costos de la energía. Las celdas no contaminan el medio ambiente y la energía solar es un recurso inagotable, que solo está sujeto a la intensidad de la radiación solar. En la actualidad la mayoría de estos dispositivos están basados en compuestos de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) dopado con óxido de estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y se encuentran disponibles comercialmente. ITO es un material con alta conductividad eléctrica (1000-5000 S/cm) y una alta transparencia (85-90%) en el rango de la luz visible. Debido a estas características, el ITO también es utilizado ampliamente en la fabricación de pantallas de cristal líquido y otros dispositivos electro-ópticos tal como los celulares de pantalla táctil. A pesar de las buenas propiedades presentes en ITO, las nuevas tecnologías requieren de nuevos materiales con más y mejores propiedades, y que al mismo tiempo sean fáciles de sintetizar y de bajo costo. En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones en la preparación de nuevos materiales que presenten mejores propiedades físicas que el ITO. En muchas de estas investigaciones se tiene como constituyente principal al sesquióxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) (Classen y Grifalco, 1986; Lyman, 1990).

Ha habido mucho interés en el  $\text{In}_2\text{O}_3$  por sus propiedades cristalinas. Por ejemplo, a presión normal exhibe una estructura cúbica tipo C al igual que  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, a presiones altas,  $\text{In}_2\text{O}_3$  muestra una estructura hexagonal tipo corundo, mientras que  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  presentan una estructura monoclinica conocida como tipo B, a pesar de que el radio iónico de In(III) (0.923 Å) se encuentra entre el radio de Lu(III) (0.977 Å) y Sc(III) (0.870 Å). En compuestos óxidos, el In(III) presenta números de coordinación de 4, 5, 6 y 8; por lo tanto, forma compuestos con diversas estructuras cristalinas. Estas características cristalinas del In(III) se relacionan a sus propiedades ópticas y eléctricas, que se encuentran en los materiales basados en óxido de indio (Wells, 1984; Shannon, 1966; Prewitt y col., 1969; Hoekstra, 1966).

Un estudio realizado por R. D. Shannon y col., en donde estudiaron las propiedades eléctricas de monocristales de  $\text{CdSnO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{In}_2\text{TeO}_6$  y  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ; observaron que todos los compuestos mencionados presentaban en su estructura cristalina una capa de octaedros que compartían sus vértices. Todos los compuestos presentaron conductividad eléctrica y cierto grado de transparencia en el espectro visible. En base a estos resultados, ellos sugirieron, que para formar un compuesto electroconductor transparente, se necesita que existan octaedros que compartan sus lados en la red cristalina (Shannon, 1976).

En 1995, un grupo de investigadores del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de nuestra Institución inició la investigación sistemática en la búsqueda de nuevos materiales inorgánicos basados en  $\text{In}_2\text{O}_3$  y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ambos ampliamente utilizados en dispositivos para conversión de energía solar. Mediante reacciones de estado sólido, se sintetizaron nuevos óxidos ternarios y cuaternarios con estructura cristalográfica novedosa, denominada Unison  $X_1$ , de fórmula  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga, Mn),  $\text{In}_6\text{BTi}_6\text{O}_{22}$  (B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) e  $\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{A}_2\text{BO}_{42}$ . Estos compuestos presentaron una estructura cristalina monoclinica y/o ortorrómbica. Ambas estructuras cristalinas se caracterizan por el apilamiento alternado de dos capas: una capa formada por octaedros de  $\text{InO}_6$  unidos por sus lados, y la otra capa consiste de cuasi-bipirámides trigonales de  $\text{AO}_{5+\delta}$  ( $\text{BO}_{5+\delta}$ ). La Figura 2 exhibe la estructura promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico. La Figura 2a representa la estructura  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico mediante la coordinación de poliedros, mientras que la Figura 2b lo hacen en apilamiento de capas con empaquetamiento compacto, donde A, B y C indican las tres posiciones de los puntos de una red triangular. En esta última Figura puede observarse que  $\text{In}(\text{III})$  presenta número de coordinación 6. Debido a que iones de  $\text{Fe}(\text{III})$  son sustituidos por  $\text{Ti}(\text{IV})$ , un exceso de iones de oxígeno es introducido en la capa Fe/Ti-O para mantener la electroneutralidad de todo el cristal, por lo que  $\text{Ti}(\text{IV})$  presenta un número de coordinación 6. La Figura 3 muestra la estructura cristalina promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. La Figura 3b muestra que la estructura también consiste de capas de octaedros de  $\text{InO}_6$  unidos por sus lados y de capas de Fe/Ti-O, al igual que en  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico. Sin embargo, la diferencia en ambas estructuras radica en el apilamiento de los iones  $\text{In}(\text{III})$  a lo largo del eje cristalografico  $c$ : en  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico, el apilamiento es del tipo ABCABC..., mientras que en  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico es AAAAAA...(Brown y col., 1999, 2001; Kimizuka y col., 2000; Michiue y col., 1999, 2000, 2001, 2002).

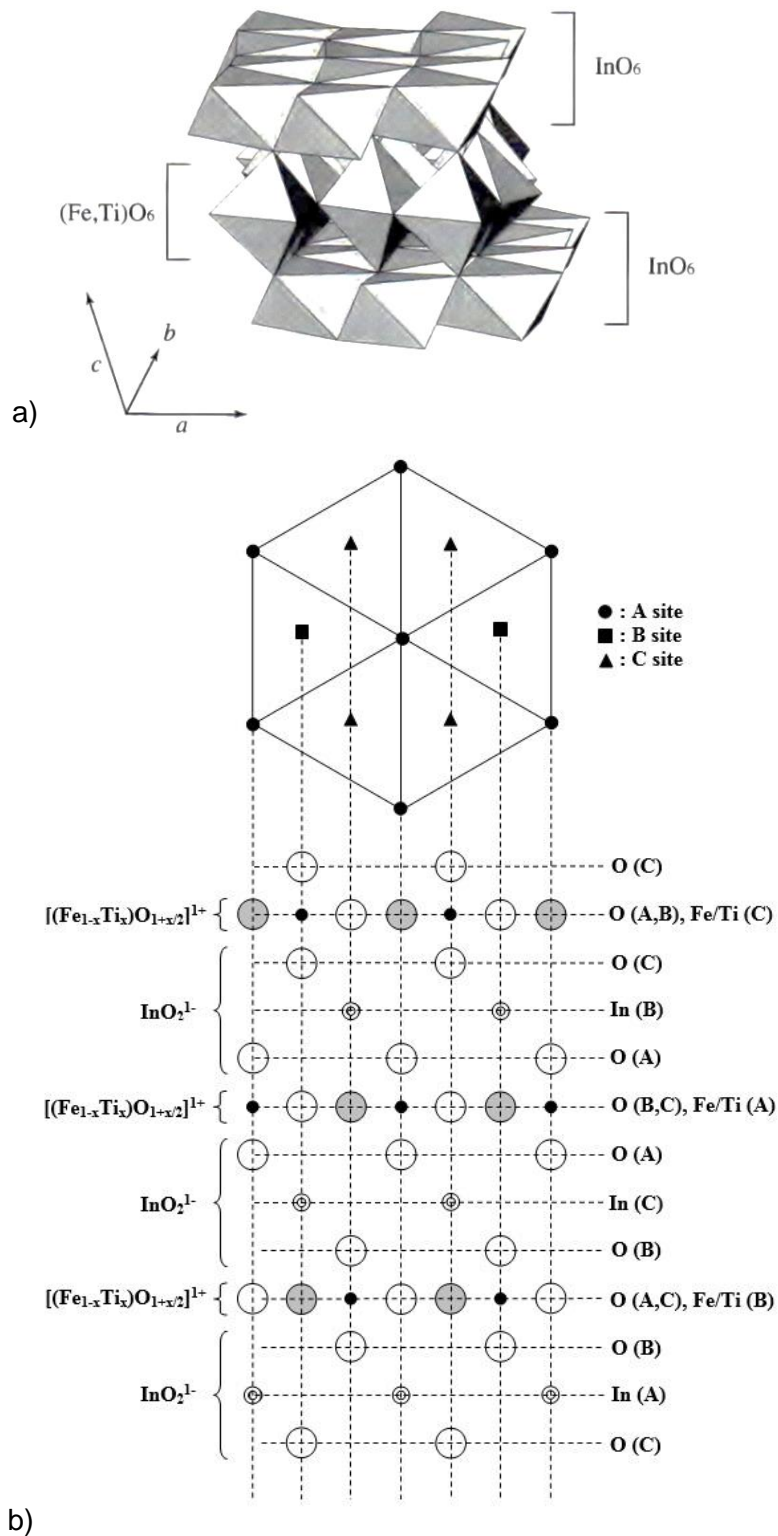
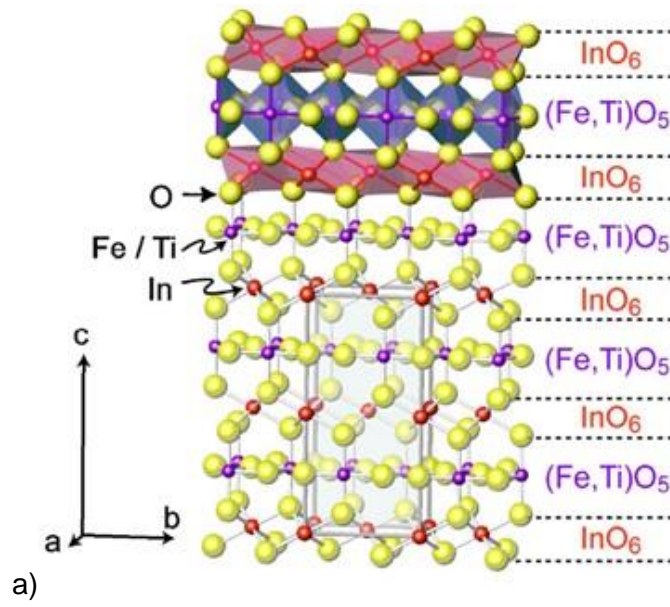
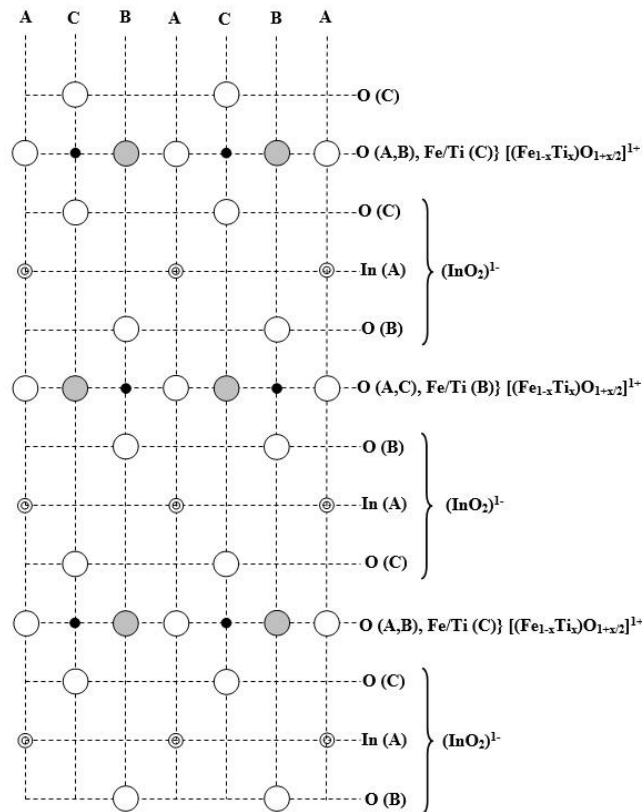


Figura 2. a) Estructura cristalina promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico en proyección de poliedros. b) Estructura cristalina promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico en proyección de empaquetamiento compacto de capas. Fuente: Michiue, 2000



a)



b)

Figura 3. a) Estructura cristalina promedio de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. Fuente: Ogo y col., 2007. b) Muestra que la estructura también consiste de capas de octaédros de  $\text{InO}_6$  unidos por sus lados y de capas de  $\text{Fe/Ti-O}$ , al igual que en  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico. Fuente: Brown y col., 2000.



Los factores principales que definen estructuras cristalinas (y en consecuencia, propiedades físicas) son los radios iónicos y los números de coordinación de los cationes constituyentes. También la valencia es un factor fundamental en el control de las propiedades físicas y químicas. Por tanto, es importante seleccionar cationes apropiados en la síntesis de óxidos que tengan estructuras y las propiedades requeridas. En este trabajo se investigó sistemáticamente la formación de compuestos isoestructurales a Unison  $X_1$  monoclinico y/o ortorrómbico, a partir de la combinación de óxidos que contengan cationes tetravalentes y trivalentes.

El óxido de hierro(III) ( $Fe_2O_3$ ) con estructura tipo corundo, es un óxido que no presenta transparencia en el visible. Sin embargo, en este trabajo se seleccionó debido a que el ion  $Fe(III)$  forma compuestos óxidos en los cuales puede tomar números de coordinación 4, 5, ó 6: podemos decir que es muy flexible para adoptar diferente coordinación. En contraste, el ion  $Ga(III)$  tiene una marcada preferencia a presentar una coordinación de 4 en compuestos óxidos (Shannon, 1976).

El objetivo central de este trabajo es sintetizar nuevos óxidos de fórmula  $In(A_{0.33}V_{0.67})O_{3.33}$  (A: Fe, Al, Cr, Ga, Mn o V) isoestructurales a Unison  $X_1$  monoclinico y/o ortorrómbico mediante reacciones de estado sólido. Debido a que el radio iónico de  $V(IV)$  con número de coordinación 6 (0.58 Å) es similar al radio iónico de  $Ti(IV)$  con igual coordinación (0.605 Å) (Shannon, 1976), se espera la formación de los nuevos óxidos arriba mencionados a partir de la sustitución de titanio tetravalente  $Ti(IV)$  por vanadio tetravalente  $V(IV)$ . La configuración electrónica del ion  $V(IV)$  es  $[Ar] 3d^1$ , por lo que se puede predecir que los nuevos óxidos presenten propiedades magnéticas por la incorporación de iones magnéticos de  $V(IV)$ .

## **ANTECEDENTES**

### **Química del Estado Sólido**

El estado sólido incluye a la mayoría de los materiales que hacen la tecnología moderna posible. Incluye a la gran variedad de metales utilizados en la arquitectura y la ingeniería, los semiconductores y conductores metálicos que son usados en la tecnología de la información y la distribución de energía eléctrica; los cerámicos que han estado sustituyendo a los metales en muchos materiales y los polímeros sintéticos y naturales que son usados en la industria textil, así como muchos otros materiales útiles en la vida diaria. Las propiedades de los sólidos son muchas, y éstas, dependen de la composición atómica y el arreglo estructural del sólido. Cambiando uno o los dos parámetros de red se pueden cambiar sus propiedades físicas drásticamente, como lo son: la dureza, rigidez y conductividad eléctrica con solo el intercambio de un átomo por otro o la diferente estructura interna del cristal (Atkins, 2005).

El estado sólido está enfocado principalmente en el entendimiento de las propiedades de la materia en términos de sus partículas constituyentes: los electrones y el núcleo. ¿Porque algunos materiales son buenos conductores de la electricidad y otros no?, ¿porque algunos son opacos y otros transparentes?, o ¿Por qué la magnetización de algunos sólidos depende de la temperatura? Para responder a estas preguntas es necesario el conocimiento detallado del movimiento de los electrones y los núcleos en los sólidos y también de las interacciones de las partículas entre si y a los factores externos. Conociendo estos mecanismos físicos, se pueden sintetizar compuestos con las propiedades deseadas y aplicarlas en diversas áreas tecnológicas.

### **Teoría del Estado Sólido**

Las leyes de la física usadas para entender las propiedades de los sólidos son las mismas que aquellas usadas para entender a los átomos y a las moléculas: las ecuaciones de Maxwell para los campos electromagnéticos y las ecuaciones de Schrödinger para la función de onda de una partícula. A éstas se les deben de añadir las leyes de la termodinámica y mecánica estadística.

El núcleo y los electrones están cargados y sus interacciones son predominantemente electroestáticas. A un nivel fundamental, los sólidos son una colección

de núcleos y electrones interactuando entre ellos a partir de la ley de Coulomb. Se puede obtener una mayor exactitud en algunos cálculos si añadimos interacciones magnéticas y usamos expresiones relativistas más correctas, pero el agregar estos parámetros se producen relativamente pequeñas correcciones en los cálculos (Christman, 1998).

## **Estructura de los Sólidos**

Los átomos en un sólido no son estáticos; éstos vibran con una pequeña amplitud dentro de su posición en equilibrio. La inmovilidad de las posiciones en equilibrio de los átomos, le da una estructura fija y lo distingue de un líquido o gas. La distribución del equilibrio atómico define la estructura de un sólido. Existen tres clases de sólidos: cristalinos, amorfos y policristalinos. En los cristales, el equilibrio atómico forma un patrón geométrico que se repite a través de todo el sólido sin cambiar de composición, dimensión u orientación. El equilibrio atómico de un sólido amorfo no forma tales patrones repetitivos. Un sólido policristalino está formado por una gran cantidad de pequeños cristales. Los átomos forman un patrón repetitivo al igual que un cristal pero la orientación del patrón cambia abruptamente en los contornos de los cristalitas. Cualquier material puede llegar a ser un sólido cristalino, amorfo o policristalino, dependiendo del método empleado en la síntesis

### **Estructura Cristalina**

Para la mayoría de los cristales, la estructura atómica presenta un alto grado de simetría y en base a esta simetría las estructuras cristalinas son clasificadas. La estructura de los cristales pueden ser estudiados más fácilmente si se parte del concepto de un cristal ideal, un cuerpo formado por átomos (o moléculas) dispuestos en una red tridimensional, de manera que existen tres vectores fundamentales  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , cuya traslación a partir de un punto determinado y en valores enteros  $n_1a$ ,  $n_2b$  y  $n_3c$  conduce a la repetición de la disposición original como muestra la figura 4 (Bazán, 1984; Christman , 1998).

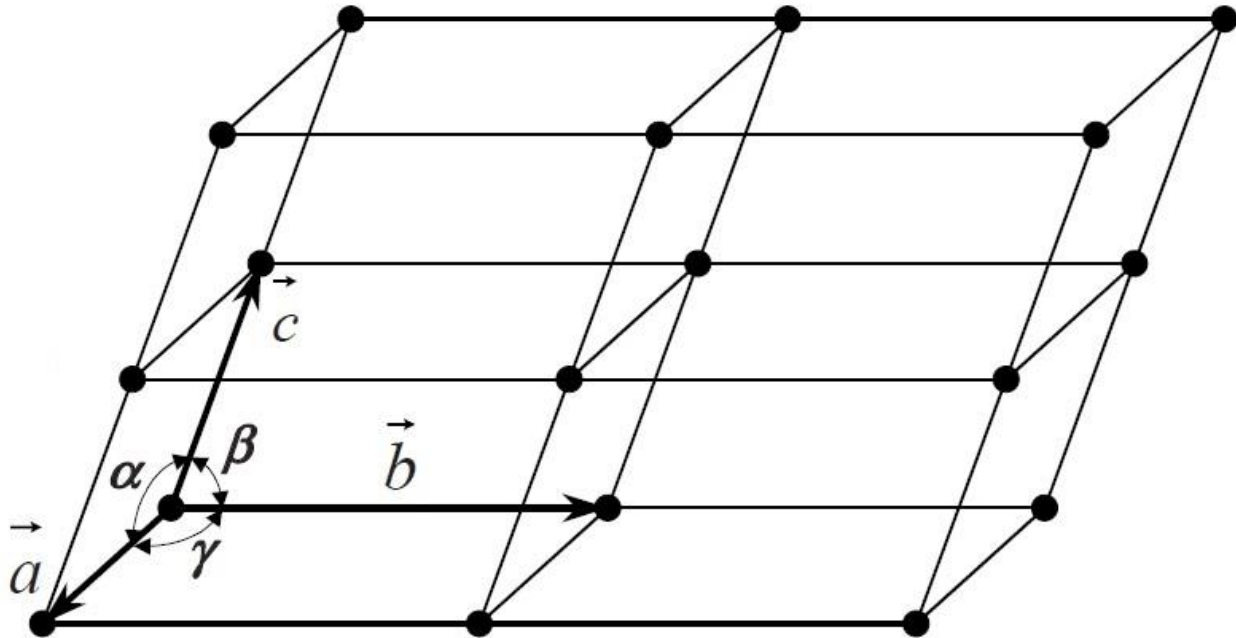


Figura 4. Celda unitaria donde se muestran los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  con sus ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .  
 Fuente: Razeghi, 2009.

En la red tridimensional, el paralelepípedo formado por los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  se denomina celda unitaria. Los ángulos de los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  correspondientemente. En donde  $\alpha$  es el ángulo entre los vectores  $a$  y  $c$ ,  $\beta$  es el ángulo entre los vectores  $b$  y  $c$ , y  $\gamma$  es el ángulo entre los vectores  $a$  y  $b$ . La elección de la celda unitaria no es única, eligiéndose por lo general la de menor volumen; aplicando operaciones de traslación a cualquier celda unitaria se llena la red tridimensional del sólido (figura 4). Además de la traslación de los vectores, existen operaciones de simetría que permiten relacionar las posiciones de los puntos (o elementos estructurales) que forman la red del cristal.

## Simetría

La simetría se describe por medio de operaciones físicas que cambian las posiciones de los puntos reticulares, pero de tal manera que al finalizar la operación se mantendrá la misma posición de los espacios de la red. Ya se mencionó uno de los tipos de simetría que es la traslacional, otros elementos de simetría se pueden ver en la tabla 1. Existen dos tipos de nomenclatura para etiquetarlas, la del sistema de Hermann-Mauguin es utilizada en la cristalografía y la del sistema de Schönflies para la espectroscopia. Existen dos nomenclaturas

debido a que cada sistema posee elementos necesarios para ese tipo de estudio que el otro sistema no tiene, por ejemplo los cristalógrafos requieren elementos de espacios de simetría que los espectroscopistas no y de igual manera el sistema Schönflies tiene más puntos de simetría que el sistema Hermann-Mauguin y que son necesarias para los espectroscopistas (Bazán, 1984; West, 2002).

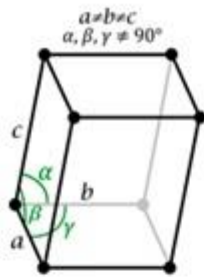
Tabla 1. Elementos de Simetría.

Elemento de simetría	Símbolos de Hermann-Mauguin (cristalografía)	Símbolos de Schönflies (Espectroscopía)
Imagen de espejo	$M$	$\sigma_v, \sigma_h$
Eje de rotación	$n= 2, 3, 4, 6$	$C_n( C_2, C_3, \text{etc.})$
Eje de inversión	$\bar{n}(= 1, 2, \text{etc.})$	—
Eje alternante	—	$S_n( S_2, S_3, \text{etc.})$
Centro de simetría	$\bar{1}$	$i$

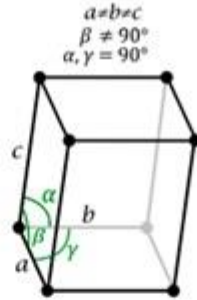
Fuente: West, 2002

### Redes de Bravais

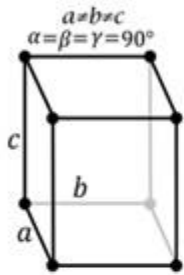
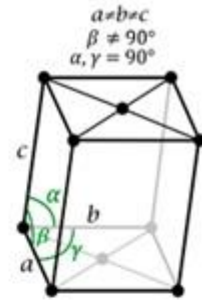
Bravais demostró usando estas operaciones de simetría que, en tres dimensiones, solo existen catorce redes diferentes, cada una definida por relaciones específicas entre sus ejes y los ángulos entre ellos; estas catorce redes se conocen como las redes de Bravais y se demuestran en la figura 5. A su vez estas catorce redes se agrupan en siete sistemas cristalinos que denotan la simetría de rotación que éstos poseen, cuyas características se resumen en la tabla 2 (Smart y Moore, 1995).



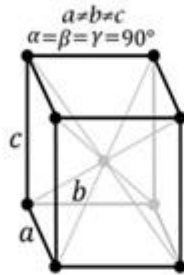
Triclínico



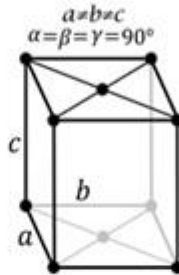
P Monoclínico C



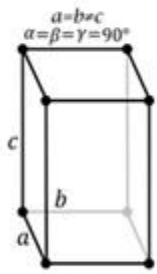
P



I Ortorrómbico C

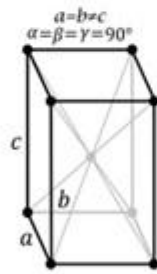


F

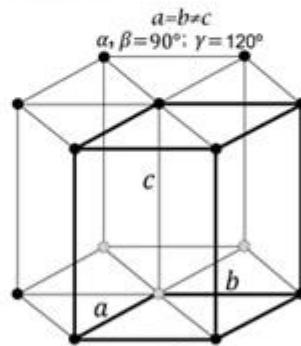


P

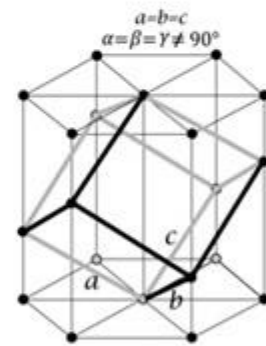
Tetragonal



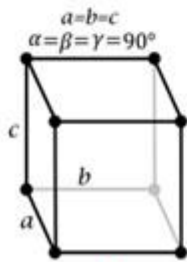
I



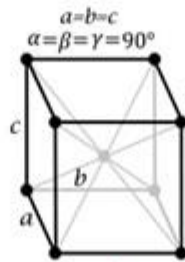
Trigonal/Hexagonal P



Trigonal R

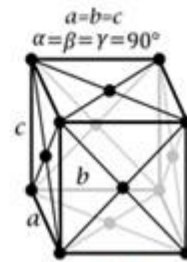


P



I

Cúbico



F

Figura 5. Redes de Bravais.

Fuente: [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_03\\_4-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4-en.html)

Tabla 2. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Forma de la celda unitaria	Simetría	Redes permitidas
Cúbica	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cuatro ejes triples	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Un eje cuádruple	P, I
Ortorrónica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tres ejes dobles	P, F, I, A ( B o C)
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Un eje séxtuple	P
Trigonal (a)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Un eje triple	P
(b)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Un eje triple	R
Monoclínica*	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Un eje doble	P, C
Triclínica	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ninguna	P

\*Existen dos tipos de parámetros para la celda monoclínica en la literatura, la mostrada es la más común, siendo la otra  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ . P: Primitiva, F: Centrada en las caras, I: Centrado en el cuerpo, A, B o C: Centrado en los lados, R: Romboédrico.

Fuente: West, 2002

Existen cuatro tipos diferentes de celdas unitarias tridimensionales. Que son las siguientes:

1. La celda unitaria primitiva (P) contiene un punto reticular.
2. La celda unitaria centrada en el cuerpo (I), tiene un punto reticular en cada vértice y también uno en el centro de la celda.
3. La celda unitaria centrada en las caras (F) tiene un punto reticular en cada vértice y uno en el centro de cada cara.
4. La celda unitaria centrada en la cara (A, B o C) tiene un punto reticular en cada vértice, y uno en los centros de un par de caras opuestas, por ejemplo, la celda centrada en A tiene puntos reticulares en los centros de las caras BC.

Es importante no perder de vista el hecho de que los puntos reticulares representan las posiciones equivalentes en una estructura cristalina y no a los átomos. En un cristal real un punto reticular podría estar ocupado por un átomo, un ion complejo, una molécula o un grupo de moléculas. Los puntos reticulares sirven para simplificar la periodicidad de los patrones repetitivos dentro de una estructura, pero no dicen nada sobre la química o el enlace dentro del cristal; para ello tendríamos que incluir las posiciones atómicas (Smart y Moore, 1995).

## Posiciones en una Celda

La posición del vector  $\mathbf{r}$  de un punto dentro de una celda, con respecto al margen de una celda se puede escribir como:

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

en donde  $u$ ,  $v$  y  $w$  son números con magnitudes menor o igual a 1. El punto se identifica dando a estos tres números en la forma de  $uvw$  sin ser separados por comas. Esta notación es usada para identificar las posiciones de los átomos y otros puntos de interés dentro de una celda unitaria. Por ejemplo, el centro de cualquier celda unitaria paralelepípeda tienen la posición de los vectores en  $\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}$  entonces los índices de ese punto será  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  (Christman, 1998).

## Direcciones en un Cristal

Para describir una dirección los índices  $u$ ,  $v$  y  $w$  son elegidos de tal manera que  $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  apunte en la dirección deseada. Se dan en la forma de  $[uvw]$  y si la dirección es negativa se da como  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ .

Las direcciones pueden ser agrupadas de tal manera que los miembros de cada grupo estén relacionados el uno con el otro por operaciones de simetría que deja a la red sin ningún cambio. Las direcciones que están en el mismo grupo son equivalentes. En una red cúbica las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$  y  $[001]$  y las direcciones opuestas a éstas ( $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$  y  $[00\bar{1}]$ ) son equivalentes entre sí. Por ejemplo, una rotación de  $\frac{\pi}{2}$  en la dirección  $[100]$ , cambia a la línea  $[010]$  a  $[001]$  o a  $[00\bar{1}]$  dependiendo del tipo de rotación. Se denota a un conjunto de direcciones equivalentes como  $\langle uvw \rangle$ , en donde los índices de uno de ellos es colocado en separadores angulares. Esta notación es útil cuando no es necesario distinguir entre direcciones equivalentes. (Christman, 1998).

## Índices de Miller

Una convención muy utilizada para designar planos reticulares y direcciones en un cristal es la de los índices de Miller. Éstos resultan de considerar la intersección de los planos que comprenden puntos de la red con un conjunto de tres ejes no coplanares, eligiéndose conforme a la simetría del cristal. Para poder asignar los índices de Miller a los planos se siguen tres pasos:



1. Identificar el plano que es adyacente al origen.
2. Encontrar la intersección de éste plano en los tres ejes de la celda y escribir éstas intersecciones como fracciones de las esquinas de la celda. Se muestran ejemplos en la figura 6, el plano atraviesa el eje  $x$  en  $a/2$ , el eje  $y$  atraviesa el eje  $y$  en  $b/3$  y atraviesa al eje  $z$  en  $c/2$ ; entonces la intersecciones en fracción serían  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ .
3. Y por último se toman las reciprocas de cada fracción, que nos da como resultado los índices de Miller de  $(232)$ .

Estos tres integrales (232), son los índices de Miller del plano y de todos los otros planos que son paralelos a éste y que están separados por el mismo espaciado- $d$ . Los índices de Miller son muy útiles para expresar la separación entre los planos. La separación de los planos depende del sistema cristalino (Atkins, 2006; Bazán, 1984; Brown, 2004; West, 2002).

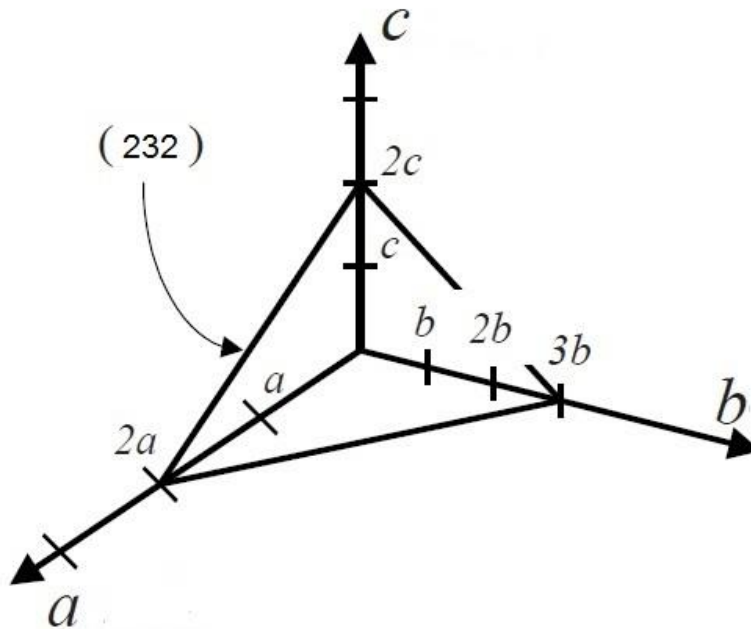


Figura 6. Planos reticulares dentro de una celda unitaria.

Fuente: Razeghi, 2009

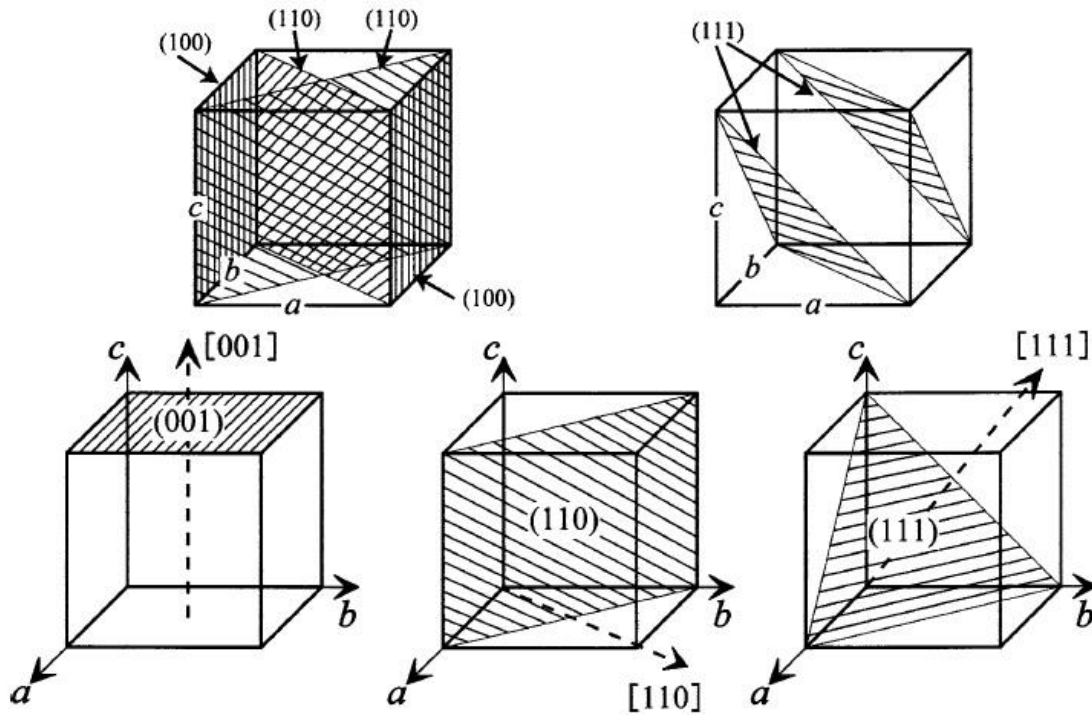


Figura 7. Ejemplos de índices de Miller en un sistema cúbico.

Fuente: Waseda, 2011.

### Reacción del Estado Sólido

Comprender la influencia que tiene la estructura e imperfecciones en la reactividad química de los materiales sólidos, es un aspecto importante en química del estado sólido. La reactividad química en las reacciones del estado sólido está determinada por la estructura cristalina y los defectos estructurales. Las reacciones que se llevan a cabo en medios de fluido homogéneo tal como los líquidos y gases, dependen principalmente de la reactividad intrínseca y la concentración de los reactivos presentes, en cambio las reacciones del estado sólido dependen del arreglo de los constituyentes químicos en los cristales. El hecho de que los constituyentes estén arreglados en posiciones específicas en los cristales, conlleva una dimensión en la reactividad de los sólidos que no se presentan en otros estados de la materia (Sequeira, 2013).

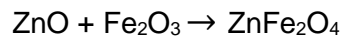
Existen tres factores importantes que influyen en la velocidad de reacción entre los sólidos:

- a) Área de contacto entre los reactantes; que en los sólidos aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

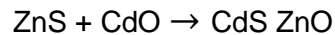
- b) Velocidad de nucleación de la fase del producto y su posterior crecimiento, mismo que se ve facilitado por la similitud estructural entre el producto y uno o ambos reactivos, debido a la disminución de la cantidad de reorganización necesaria para que se lleve a cabo la nucleación.
- c) Velocidad de difusión de iones a través de la interface de los dos sólidos. Son necesarios defectos estructurales para que iones adyacentes brinquen a la vacancia. Al mismo tiempo una temperatura elevada es necesaria para que los iones tengan suficiente energía térmica para poder vibrar ocasionalmente o cambiar de lugar a una vacancia o sitio intersticial.

Las reacciones del estado sólido-sólido se dan de en distintos sólidos inorgánicos como los haluros, óxidos metálicos, carbonatos y sulfatos. Las reacciones pueden ser de dos tipos:

Reacciones de adición:



Reacciones de intercambio:



Como ejemplo tomaremos la formación de la espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). A pesar de que las primeras capas atómicas del producto se forman relativamente fácil, el crecimiento posterior se dificulta debido a que los dos reactantes  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ya no se encuentran en contacto, por la capa formada de espinela que separa a los reactantes y por ende disminuyendo la velocidad de reacción. Para continuar con la difusión será necesario un complejo proceso de contra-difusión, en donde, los iones  $\text{Mg}^{2+}$  se difunden hacia afuera y los iones  $\text{Al}^{3+}$  hacia adentro de la interface  $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y viceversa para la interface de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Figura 8). Mientras la reacción continua la capa de espinela formada aumenta de grosor y por lo tanto disminuye la velocidad de formación del producto (Bazán, 1984; West, 2002).

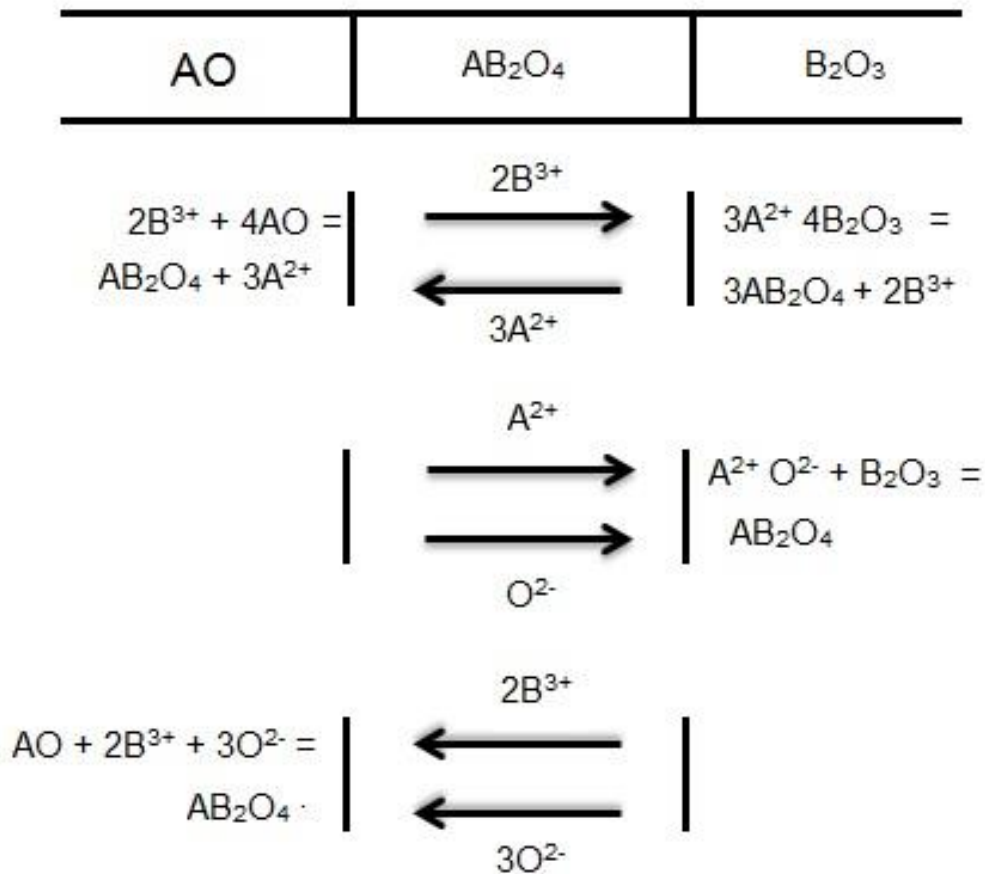
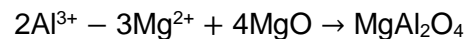


Figura 8. Mecanismo de reacción para la formación de la espinela mediante reacción del estado sólido.

Fuente: Bazán, 1984.

Para poder preservar la electroneutralidad durante la reacción y a través del producto es necesario que por cada tres iones Mg<sup>2+</sup> que se difunden hacia la interface derecha, dos iones de Al<sup>3+</sup> se difunden hacia la izquierda. La reacción que se lleva a cabo se puede reescribir como:

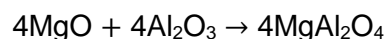
Interface MgO/ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Reacción general:



Una manera de acelerar la reacción y aumentar la superficie de contacto entre los reactantes, es deteniendo la reacción, posteriormente, moler la mezcla de los reactantes con el producto que se formó antes de detener la reacción y de esta manera reducir el tamaño de la partícula y así incrementar el área superficial y por ende aumentar la velocidad de reacción. (West, 2002).

Los mecanismos de reacción se pueden agrupar en dos categorías; aquellos que involucran solamente transporte iónico a través de la capa del producto, y aquellos donde el transporte de oxígeno se lleva a cabo a través de la fase gaseosa, aunado al acarreo del catión que ocurre dentro de la capa del producto. En éste último, solo es posible en casos donde el producto de la reacción presenta conducción electrónica e incorpora un metal de transición que puede sufrir una reacción de óxido-reducción (Sequeira, 2013).

### **Caracterización Cristalográfica**

Una propiedad característica de las ondas es que ellas interfieren la una con la otra, dando un mayor desplazamiento entre los picos. De acuerdo con la teoría electromagnética, las intensidades de las radiaciones electromagnéticas son proporcionales al cuadrado de la amplitud de las ondas. Por lo tanto, las regiones de interferencia constructiva y destructiva se muestran como regiones de intensidades aumentadas o reducidas. El fenómeno de difracción es la interferencia causada por un objeto en el camino de las ondas, y el patrón de variación entre intensidades es conocido como el patrón de difracción. La difracción ocurre cuando las dimensiones del objeto difractado son comparables con la longitud de onda irradiada.

Wilhelm Röntgen descubrió los rayos X en el año de 1895. Setenta años después, Max von Laue sugirió que los rayos X podrían ser difractados si se pasaban por un cristal, para entonces él ya se había percatado que las longitudes de los rayos X eran comparables a la separación entre los planos de la red cristalina. Esta sugerencia fue confirmada casi inmediatamente por Walter Friedrich and Paul Knipping y ha crecido desde entonces para convertirse en una técnica de extraordinario poder. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda del orden de  $10^{-10}$  nm. Son generados típicamente bombardeando a un metal con electrones de alta energía. Los electrones desaceleran al momento de entrar en contacto con el metal, generando radiación en un rango de longitud de onda continuo llamado Bremsstrahlung (figura 9).

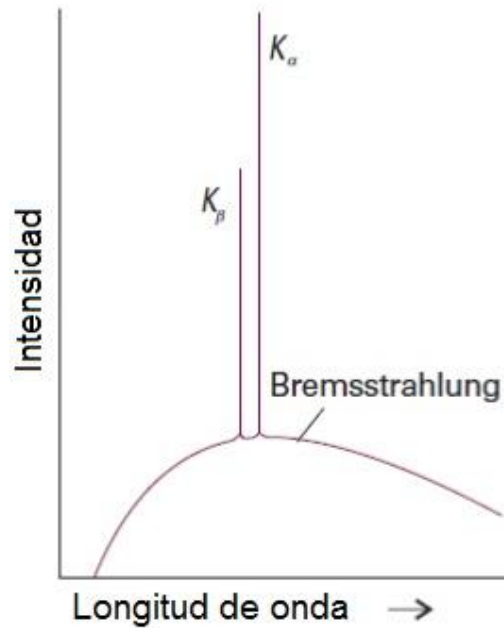


Figura 9. Rayos X, mostrando la radiación continua de Bremsstrahlung.

Fuente: Atkins, 2006.

Superpuesto a esto existen unos pocos picos de alta intensidad, estos picos provienen de las colisiones entre electrones entrantes y los electrones de los orbitales más internos de los átomos. Una colisión saca a uno de los electrones de los orbitales internos y un electrón de alta energía ocupa la vacancia generada por la colisión, generando con esto energía en forma de un fotón de rayos X. Si el electrón cae en el orbital  $K$  ( $n = 1$ ), los rayos X son clasificados con radiación  $K$  y de igual manera para las transiciones entre los orbitales  $L$  ( $n = 2$ ) y  $M$  ( $n = 3$ ). Picos intensos y distintivos son etiquetados como  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,... (Atkins, 2006).

Peter Debye, Paul Scherrer y de manera independiente Albert Hull usaron radiación monocromática sobre una muestra en polvo. Cuando una muestra está en forma de polvo, algunos de los pequeños cristales estarán orientados para dar lugar a una difracción. Difractometría en polvos es una técnica usada para identificar muestras de sólidos por comparación de las posiciones de las líneas de difracción y de sus intensidades con una gran base de datos. La difracción de polvos también es utilizada para determinar diagrama de fases, para los diferentes resultados de las fases de sólidos en distintos patrones de difracción y determinar la cantidad relativa de cada fase en una mezcla. Ésta técnica también es utilizada para la determinación inicial de las dimensiones y simetrías de las celdas unitarias (Atkins, 2006).

La fase entre dos ondas generalmente muestra una desviación ( $\Delta$ ) debido a las distintas trayectorias que poseen. Cuando las fases de dos ondas coinciden y si el valor de  $\Delta$  está dado por un múltiplo entero de una longitud de onda ( $\Delta = \lambda$ ), entonces las dos ondas se unen para formar una sola onda en donde la amplitud de la onda se duplica. La diferencia de la trayectoria depende de la dirección de los rayos X con respecto al cristal. Cuando el valor de  $\Delta$  es igual a  $\lambda/2$ , las dos ondas se cancelan entre sí, debido a que ambas tienen la misma magnitud y amplitudes opuestas. Se pueden encontrar situaciones donde se presenten ambos casos ( $\Delta = \lambda$ ,  $\Delta = \lambda/2$ ) dependiendo de las diferencias en las trayectorias.

El objetivo principal de la difracción de rayos X es el de saber la condición en la cual los rayos X difractados por los átomos, estarán en fase y así aumentar su amplitud para poder producir una señal detectable. En otras palabras tenemos que encontrar la relación entre las diferencias de los rayos difractados por el cristal y los rayos irradiados, y que los rayos X emitidos sean un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ).

William Bragg y su hijo Lawrence Bragg desarrollaron un método para la detección de la difracción de cristales en donde usaban un monocristal y un rayo monocromático de rayos X, ellos rotaron el cristal hasta que detectaron una difracción, debido a que existen muchos planos en un cristal, habrá muchos ángulos distintos a los cuales se presentara una difracción. En base a sus resultados realizaron una relación matemática, la cual después se llegó a conocer como la ley de Bragg. En la figura 10 se ve lo que sucede cuando se inciden rayos X en un cristal. Para facilitar el entendimiento se tienen que tener en cuenta dos relaciones geométricas:

1. El ángulo entre el rayo incidente y el rayo difractado son iguales; ambos son coplanares entre sí.
2. El ángulo entre los rayos X transmitidos y los difractados siempre es igual a  $2\theta$  y éste ángulo es conocido como ángulo de difracción. (Atkins, 2006; Waseda, 2011).

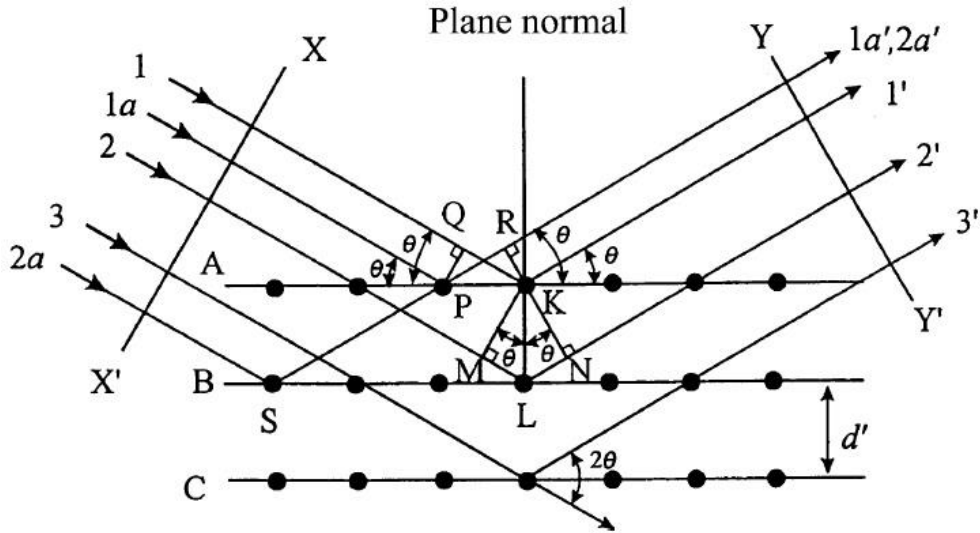


Figura 10. Difracción de rayos X en un cristal.

Fuente: Waseda, 2011

Si la longitud de onda ( $\lambda$ ) del rayo incidente colisiona con el cristal en donde todos los átomos están posicionados en un arreglo periódico con un espaciado interplanar  $d'$ , y si se cumple con la ley de Bragg, se producirá un rayo difractado de suficiente intensidad para ser detectado. Siendo la ley de Bragg:

$$2d' \text{sen}\theta = n\lambda$$

en donde  $n$  es el orden de la reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre rayos X difractados de los planos de los cristales adyacentes.

Para valores fijos de  $\lambda$  y de  $d'$  la difracción ocurre a diferentes ángulos de incidencia  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , etcétera correspondiendo a  $n = 1, 2, 3$ , etc. Los rayos difractados de todos los átomos y planos son considerados completamente en fase para producir una intensidad apreciable en una dirección que satisface la ley de Bragg. Entonces la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$2d \text{sen}\theta = \lambda$$

en donde  $d = d'/n$ .

El ángulo de difracción  $2\theta$  de cualquier conjunto de planos ( $hkl$ ) puede ser calculado combinando la ley de Bragg con las ecuaciones del espaciado interplanar (Tabla 3), que relaciona la distancia entre los planos de Miller y los parámetros de red para cada sistema cristalino. Por ejemplo, si tomamos la ecuación del espaciado interplanar del sistema cristalino cúbico y la combinamos con la ley de Bragg obtendremos:



$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Ésta ecuación sugiere que el ángulo de difracción correspondiente de la dirección de difracción, puede ser determinado por el tamaño y forma de la celda unitaria. La conversión es de gran valor, debido a que podemos determinar la estructura cristalina de un cristal desconocido, midiendo los ángulos de difracción. En otras palabras, la dirección de los rayos X difractados están relacionados directamente con la posición de los átomos en una celda unitaria (Waseda, 2011).

Tabla 3. Ecuaciones de espaciado interplanar.

<b>Cúbico</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
<b>Tetragonal</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Hexagonal</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Trigonal</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha + \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
<b>Ortorrómico</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Monoclínico</b>	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos^2\beta}{ac} \right)$
<b>Triclínico</b>	$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{ & (b^2c^2\sin^2\alpha)h^2 + (a^2c^2\sin^2\beta)k^2 + a^2bc(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha)k^2 \\ & + 2[abc^2(\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)]hk + +2[a^2bc(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha)]kl \\ & + 2[ab^2c(\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta)]hl \} \end{aligned}$

Fuente: Waseda, 2011

## Difracción de Muestras Policristalinas y Determinación de Estructuras Cristalinas

Existen varios métodos para medir la intensidad de los rayos X difractados de materiales cristales, y cada método tiene su ventaja respectiva. El más común es la medición de las intensidades de la difracción de muestras en polvo en función de sus ángulos de difracción (Waseda, 2011).

### Diffractómetro de Rayos X

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes ( $\omega$  y  $2\theta$ ) de rotación independiente. Éste equipo nos permite obtener información de las intensidades de los rayos difractados en función al ángulo para satisfacer la ley de Bragg conociendo la longitud de onda ( $\lambda$ ) que se incide sobre la muestra. El diseño básico de un difractómetro está ilustrado en la figura 11.

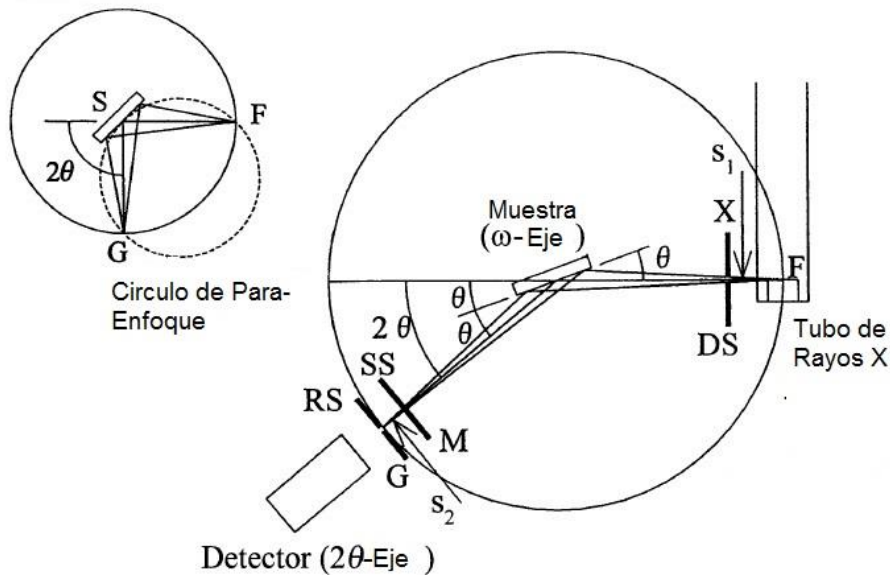


Figura 11. Componentes del difractómetro de Rayos X.

Fuente: Waseda, 2011.

Algunos de los componentes como, la fuente de rayos X (F), el sujetador de muestras (S) y el detector (G) se encuentran en la circunferencia de un círculo, conocido como círculo de enfoque. Cuando la posición de la fuente esta fija y el detector está sujeto al eje  $2\theta$ , una

muestra de polvo se pone en un disco plano sobre el eje  $\omega$  que se ubica en el centro del difractómetro. El punto focal en el blanco de los rayos X está ajustado para ser paralelo al eje  $\omega$  del difractómetro. La principal razón de usar un disco plano es para tomar ventaja de la geometría de enfoque para coleccionar efectivamente las intensidades de los rayos débiles difractados. Durante el curso de toma de medidas, el eje  $2\theta$  gira dos veces más que el eje  $\omega$  y en consecuencia nos referimos a esto como escaneo  $\theta-2\theta$ . Esto es para mantener las condiciones experimentales en el que el ángulo entre el plano de la muestra y la dirección de los rayos incidentes sean iguales a la dirección de los rayos difractados, en referencia con la dirección de la propagación de los rayos X incidentes.

Para minimizar la dispersión angular y mejorar la resolución de los rayos X incidentes y los rayos X difractados, se añaden unos sistemas de rejillas en la trayectoria de los rayos X. También se usa una rejilla soller, que consiste en un conjunto de discos delgados de metal espaciados cercanamente, que son paralelos al plano del círculo del difractómetro y ésta rejilla restringe la dispersión perpendicular de los rayos X incidentes y difractados. Como se ve en la figura 11, las rejillas divergentes (DS) y las rejillas dispersantes (SS), son ajustadas para restringir las dispersiones horizontales de los rayos X incidentes y difractados; a su vez la rejilla receptora (RS) en frente del detector, está ajustado para determinar la resolución espacial. La propiedad importante de un difractómetro, no solo radica en la restricción de la dispersión por las rejillas DS y SS, sino también en el enfoque de los rayos X difractados de las muestras en polvo por la rejilla RS.

Las muestras en polvo contienen numerosos pequeños cristales dispuestos en orientaciones al azar, por lo que solo se puede obtener información acerca del espaciado interplanar  $d$ . Las líneas de difracción son anchas y tienden a unirse o encimarse unas con otras incrementando el  $\theta$  e incrementando el tamaño de la celda unitaria. Las muestras deben de ser molidas en un mortero de ágata o carburo de tungsteno para reducir el tamaño de partícula y por consiguiente el grosor de las líneas de difracción. Para que las líneas sean de buena resolución es necesario usar radiación monocromática, que produce bajas intensidades de la radiación del fondo (Waseda, 2011).

## METODOLOGÍA

### Equipo

Se utilizó un horno eléctrico tipo caja (marca Thermolyne, modelo 46110CM) para llevar a cabo los tratamientos térmicos. Este horno está equipado con resistencias de Mo-Si, un termopar tipo R (platino y platino (87%)-rodio (13%)) de 0.5 mm de diámetro, para el control de la temperatura.

Para determinar las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente, se empleó la difracción de rayos X de polvos, usando un equipo marca Bruker, modelo D8 Advance equipado con fuente de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) y monocromador de grafito. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Los parámetros de celda de las fases obtenidas en cada mezcla fueron determinadas mediante el método de mínimos cuadrados a través del software Rigaku Dmax/B. La posición de los picos de difracción fue calibrada mediante el empleo de silicio estándar (material estándar de referencia 640b,  $a(\text{Å}) = 5.4309$ ) del Buró Nacional de Estándares (NBS, por sus siglas en inglés).

La morfología y ensamblaje de fases se corroboró mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 5410LV, equipado con un sistema de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) marca Oxford.

### Materiales

Los óxidos de inicio utilizados en este estudio son de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón) y en forma de polvos:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; todos ellos con pureza del 99.9%. Previo al mezclado de los óxidos, éstos se sometieron a tratamiento térmico a  $850^\circ\text{C}$  en aire por 24 horas; con excepción de  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ , los cuales fueron tratados a  $120^\circ\text{C}$  por 6 h. El  $\text{In}_2\text{O}_3$  mostró una estructura cristalina cúbica conocida como tipo C. El  $\text{VO}_2$  presentó una estructura cristalina tetragonal tipo rutio. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina hexagonal tipo corundo. Por último, el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina monoclinica.

## Preparación de mezclas de Óxidos

La preparación de las mezclas a partir de los materiales de inicio se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: óxidos de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{A}_2\text{O}_3$  en la proporción molar 3:4:1, respectivamente, fueron pesados en una balanza analítica (marca Sartorius, modelo AC21OP) y mezclados con etanol en un mortero de ágata durante 25 minutos. Una vez eliminado el etanol, cada mezcla fue habilitada para la elaboración de pastillas (6 mm de diámetro y 2 mm de espesor). Posteriormente, las pastillas de cada mezcla fueron introducidas a un tubo de cuarzo para someterlas a vacío por una hora usando una bomba rotatoria marca Welch. Después, el tubo fue sellado al vacío utilizando un soplete de oxiacetileno. A continuación, las muestras en los tubos de cuarzo sellados fueron sometidas a tratamiento térmico en un horno tipo caja (Thermolyne, modelo FB1310 M) a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 días. Posteriormente al tratamiento térmico, las mezclas fueron enfriadas rápidamente a temperatura ambiente. Para todas las muestras, el peso fue monitoreado antes y después de cada tratamiento térmico. Luego, cuidadosamente se rompieron los tubos de cuarzo y las muestras fueron pulverizadas para llevar a cabo el análisis de fases mediante difracción de rayos X de polvos. Para cada muestra, se consideró haber alcanzado el equilibrio cuando los difractogramas de rayos X de polvos no mostraron cambios con tratamientos térmicos sucesivos. La figura 12 muestra el diagrama de flujo del procedimiento experimental.

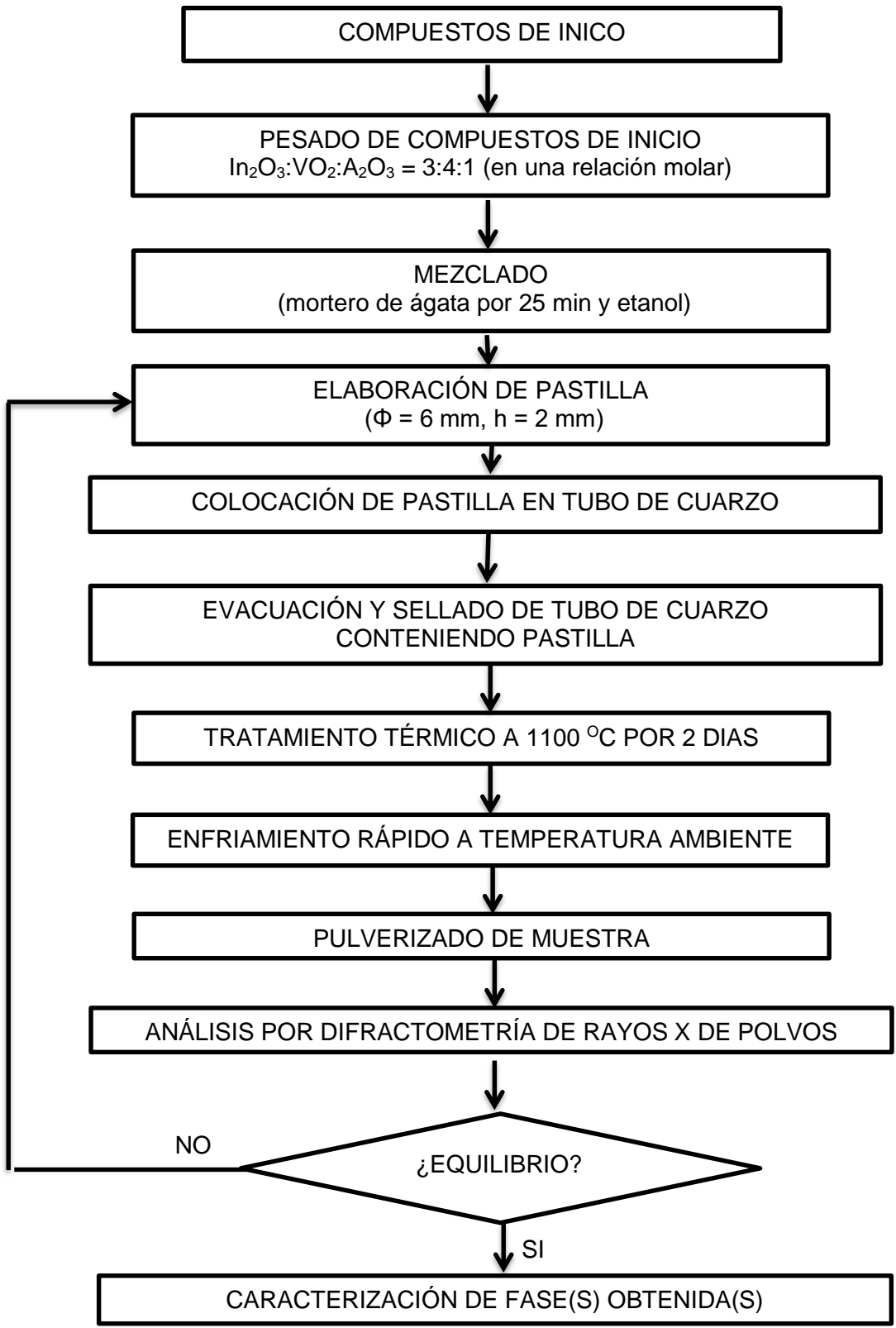


Figura 12. Diagrama de flujo de parte experimental.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis de Compuestos

En este trabajo se prepararon 5 mezclas a partir de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  o  $\text{V}_2\text{O}_3$ . La Tabla 4 muestra la composición, el periodo de calentamiento y las fases obtenidas. El peso de las muestras fue monitoreado antes y después de cada tratamiento térmico. No se observó ningún cambio en el peso, dentro del error experimental; por lo que consideramos que no se presentó cambio en el estado de oxidación del ion vanadio (V(IV)). También podemos concluir que los tratamientos térmicos no eliminaron el sistema de evacuación creado antes de la reacción.

Todos los productos obtenidos presentaron un color café-oscuro. Asimismo, mostraron propiedades magnéticas, ya que fueron atraídos por el campo magnético de un imán. Aunado a esto, también exhibieron conductividad eléctrica a temperatura ambiente, la cual fue medida cualitativamente usando un multímetro digital. Estas propiedades no fueron determinadas de manera cuantitativa.

### Microscopia Electrónica de Barrido

Las Figura 13,14 y 16 presentan microfotografías de los productos sintetizados. En ellas es posible observar las obtenciones de muestras bien sinterizadas, con tamaño de partícula variable, planas y angulosas. En las muestras de composición  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{A}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  ( $A = \text{Al}$ ,  $\text{Fe}$   $\text{Cr}$  o  $\text{Ga}$ ; en relación molar) se obtuvieron compuestos en estado monofase, de fórmula tentativa  $\text{In}_3\text{V}_2\text{AO}_{10}$ , que como se verá más adelante, son isoestructurales a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico o monoclinico (Unison  $X_1$ ). También se muestran sus respectivos EDS para confirmar la presencia de los elementos empleados (figura 15 y 17). La mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  se presenta en la figura 19 con su EDS, donde mostró la formación de las fases  $\text{In}_2\text{VO}_5$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_3\text{O}_5$ . Estos resultados de microscopia electrónica de barrido concuerdan con aquellos obtenidos mediante difracción de rayos X de polvos (Senegas J y col., 1997; Hoekstra HR y col., 1971; Spilker, J y col., 1987).

Tabla 4. Condiciones de Síntesis y Fase(s) Obtenidas en los Sistemas Ternarios  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$  (A = Al, Fe, Cr, Ga o V) en tubos de cuarzo evacuados.

$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:A}_2\text{O}_3 = 3\text{:}4\text{:}1$ (en relación molar)	Temperatura de Calentamiento (°C)	Periodo de Calentamiento (días)	Fase(s) Obtenidas
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$	1100	2 + 2	$\text{In}_3\text{V}_2\text{AlO}_{10}$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$	1100	2 + 2	$\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:Cr}_2\text{O}_3$	1100	2 + 2	$\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3$	1100	2 + 2	$\text{In}_3\text{V}_2\text{GaO}_{10}$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:VO}_2\text{:V}_2\text{O}_3$	1100	2 + 2	$\text{In}_2\text{VO}_5 + \text{VO}_2 + \text{V}_3\text{O}_5$



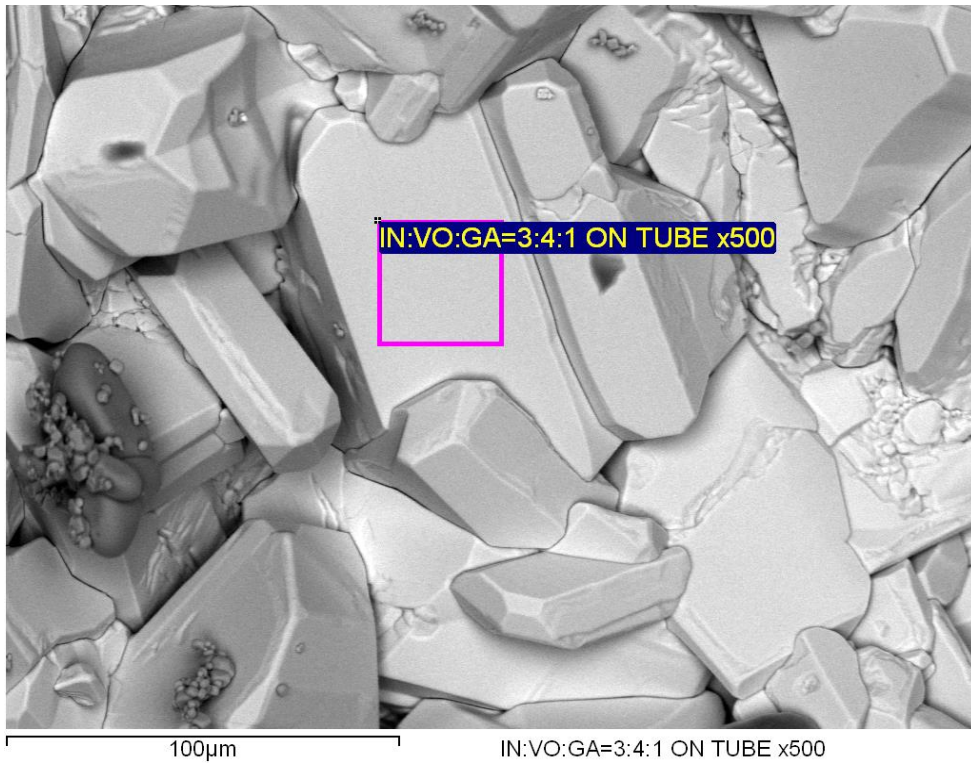
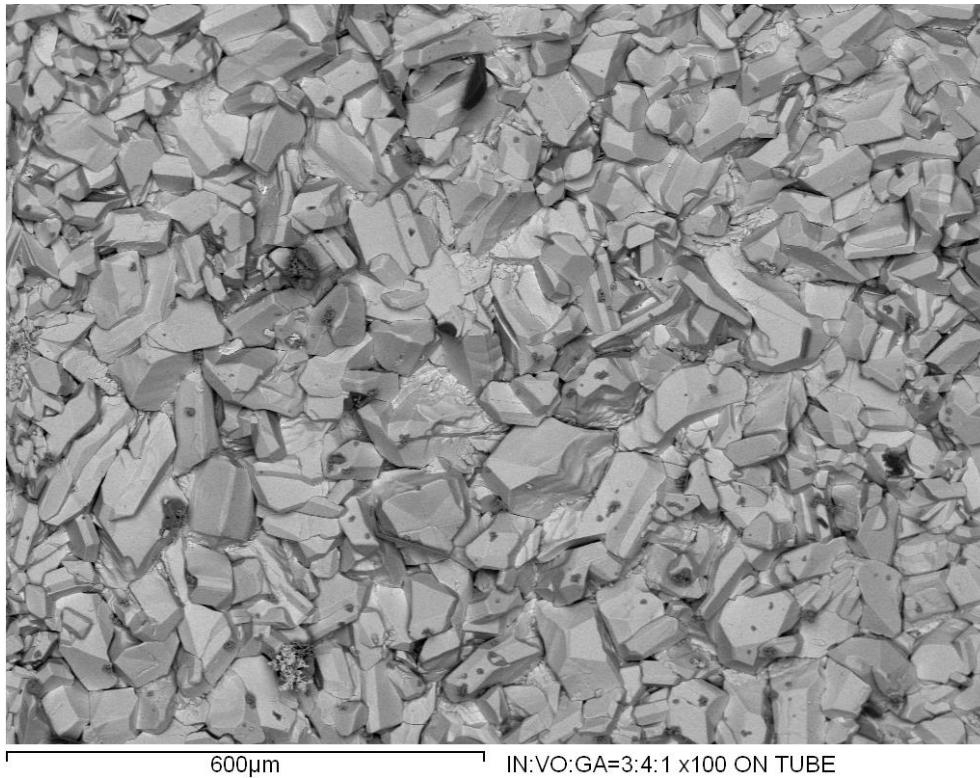


Figura 13. a) Microfotografía de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  a  $1200 \mu\text{m}$ , donde se puede observar que se obtuvo una monofase. b) microfotografía a  $100 \mu\text{m}$ , demostrando claramente que no hay porosidad en el compuesto.

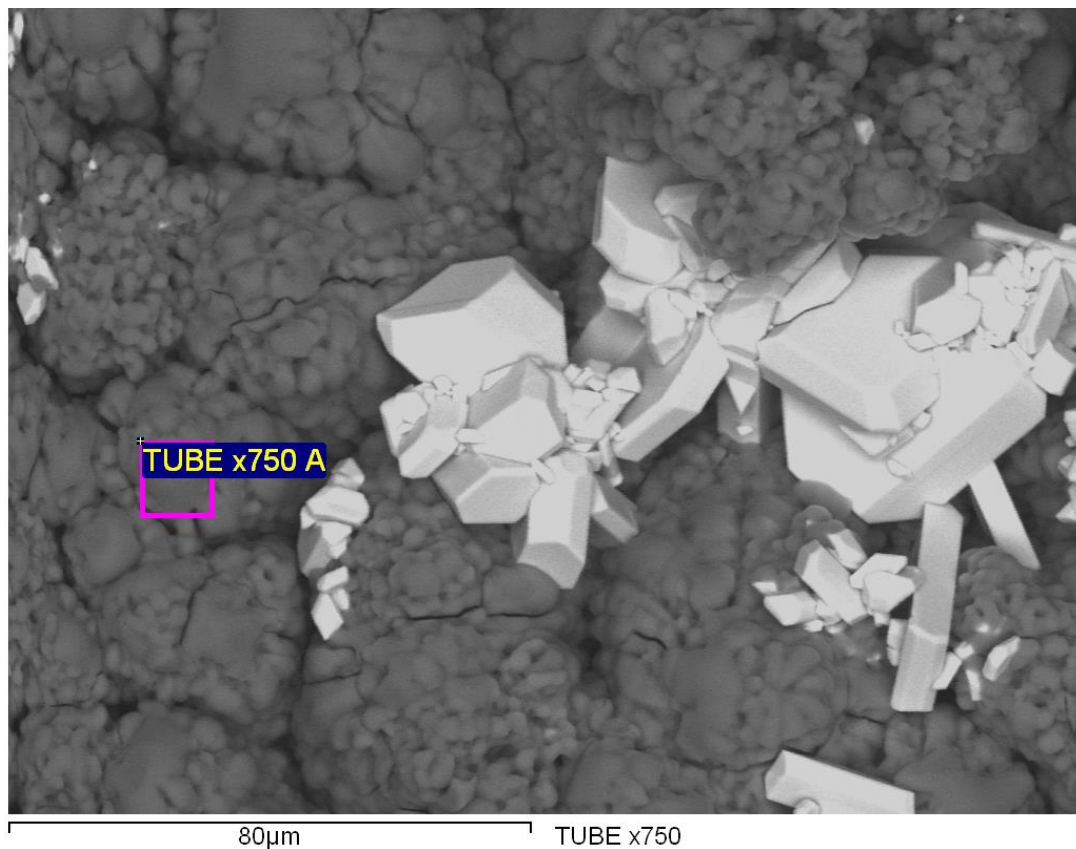


Figura 14 Microfotografía donde se muestra el silicio proveniente de la contaminación al romper los tubos de cuarzo en donde se llevó a cabo la reacción.

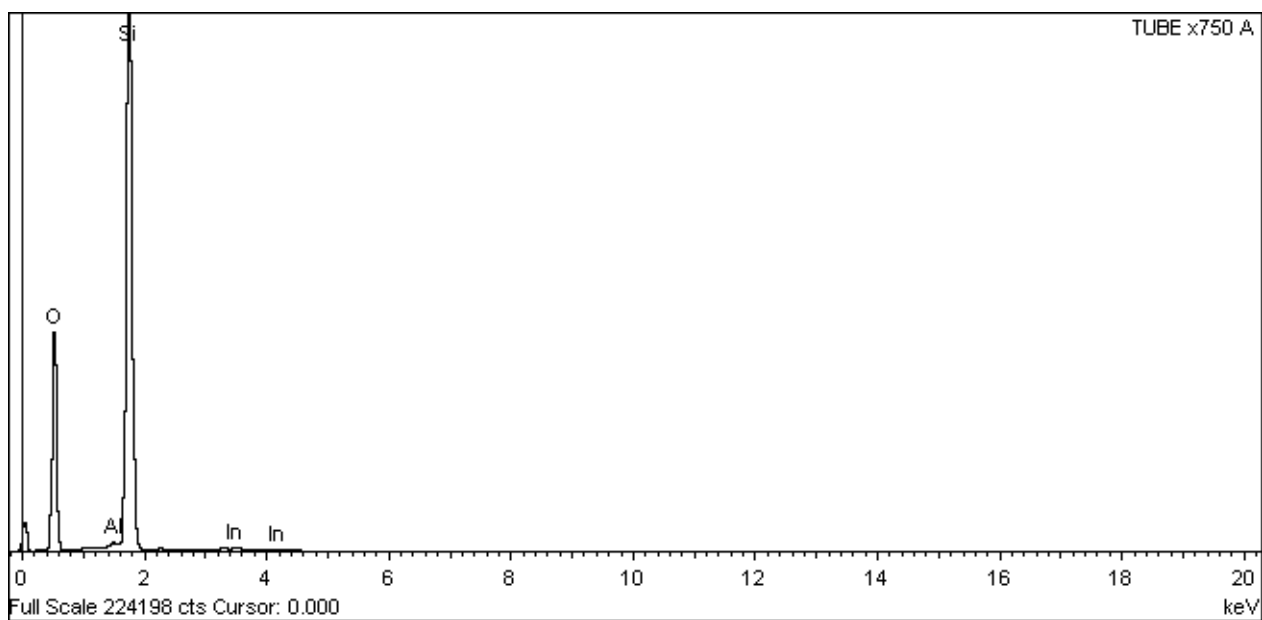


Figura 15. EDS de microfotografía de la figura 14.

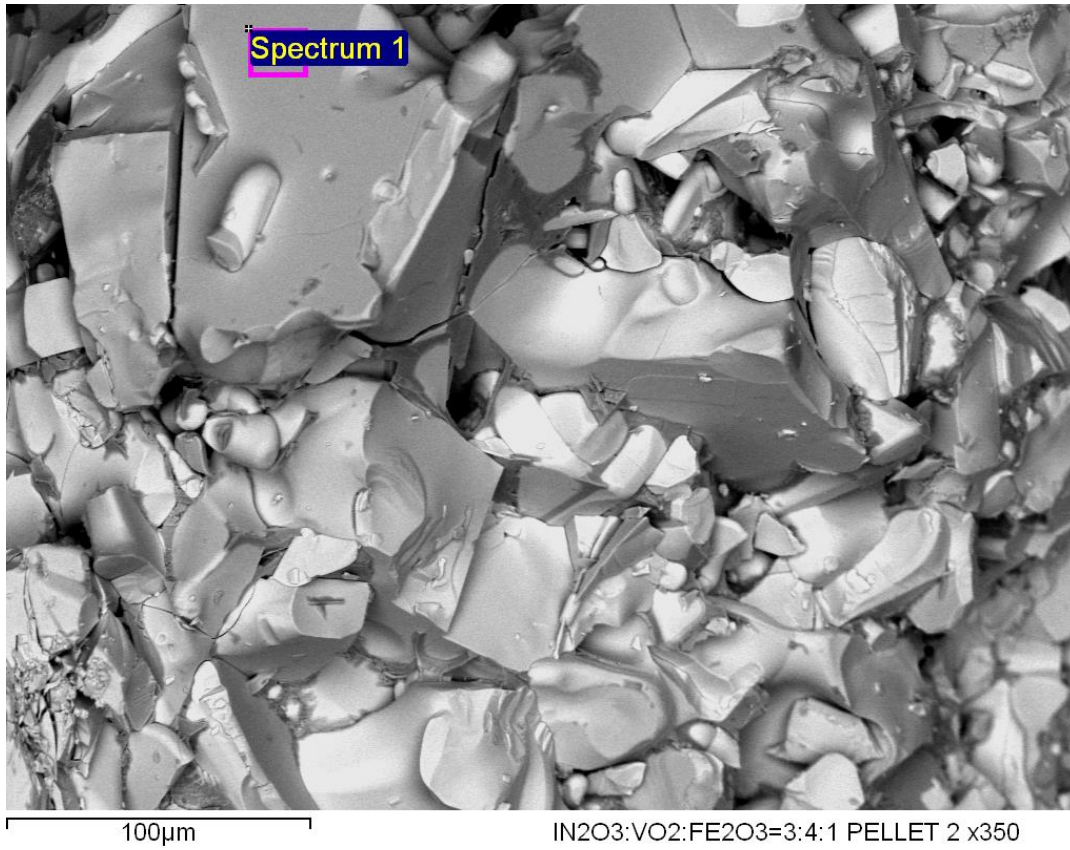


Figura 16. Microfotografía de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .

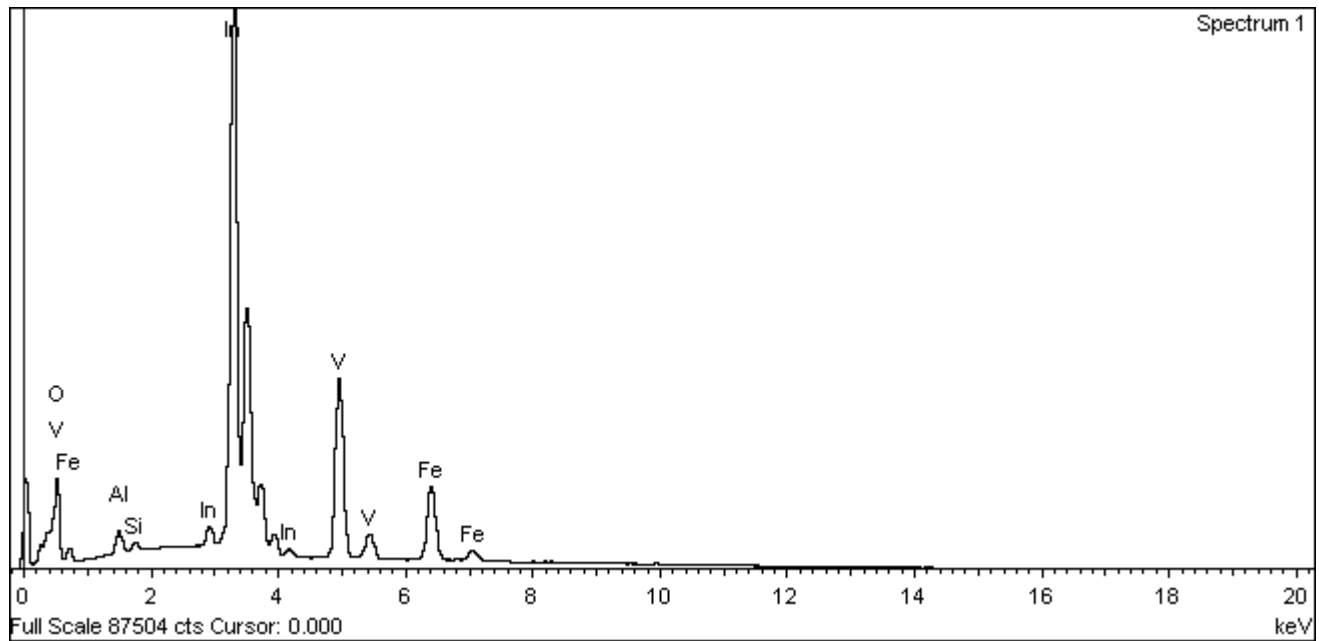


Figura 17. EDS de microfotografía de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .



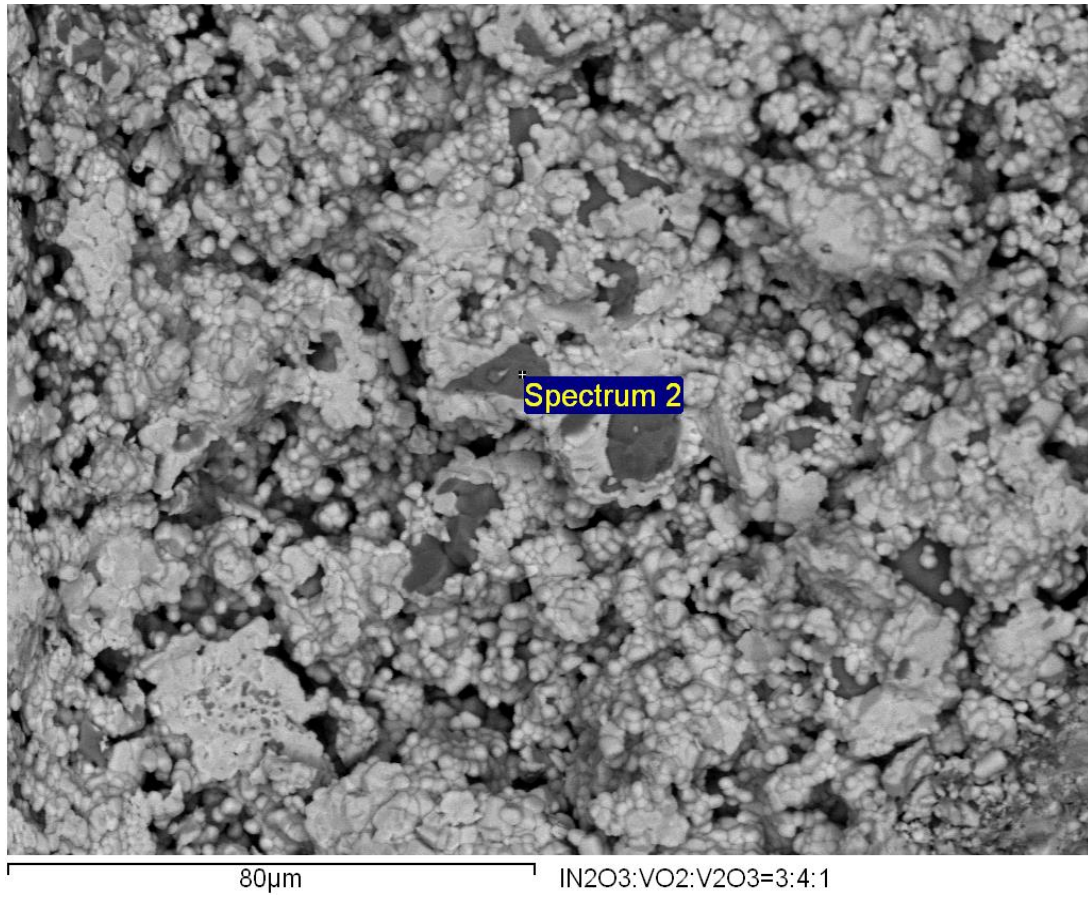


Figura 18. Microfotografía de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ , que muestra como más de una fase fue sintetizada.

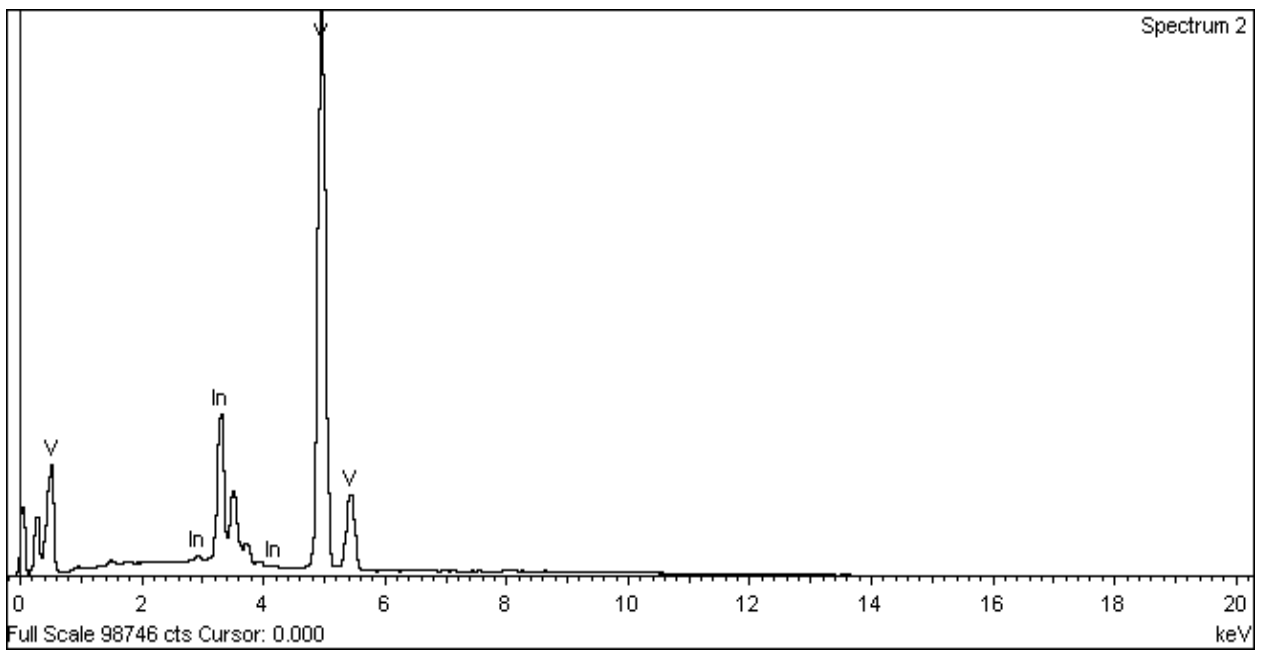


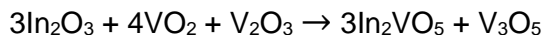
Figura 19. EDS de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ .

## Caracterización Cristalográfica por Difractometría de Rayos X de Polvos

Las muestras tratadas térmicamente fueron molidas en un mortero de ágata por 30 minutos para habilitarlas en el empleo de la técnica de difracción de rayos X de polvos y determinar los patrones de difracción de rayos X en los mismos. La obtención de los difractogramas fue a temperatura ambiente (~25°C), en el rango de 5 a 70° en 2 $\theta$ , con un paso de 0.02 ° y a una velocidad angular de: 2°/min en 2 $\theta$ .

### Comparación de cada mezcla con sus respectivos compuestos de inicio

La figura 20 presenta los patrones de difracción de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 y los compuestos de inicio  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Puede apreciarse la existencia de reacción de estado sólido a partir de los tres componentes iniciales. La figura 21 exhibe  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1. En ella es posible observar la obtención de una mezcla de fases formada por  $\text{In}_2\text{VO}_5$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_3\text{O}_5$ . Tomando en cuenta la ley de la conservación de la materia, en la mezcla de fases existe un exceso de vanadio y oxígeno, pero debido a que no se presentó un cambio de peso en la mezcla y a que en el patrón de difracción de rayos X de polvos los picos correspondientes a la fase  $\text{V}_3\text{O}_5$  son muy poco intensos, lo cual es indicativo de que está en muy poca cantidad; nosotros consideramos que el sistema no está en equilibrio. Esto puede deberse a que de formarse la fase  $\text{In}_3\text{V(IV)}_2\text{V(III)}\text{O}_{10}$ , y cumplir con la ley de conservación, esta es inestable y se descompone a 1100°C. La otra posibilidad es que a estas condiciones de temperatura, únicamente las fases  $\text{In}_2\text{VO}_5$  y  $\text{V}_3\text{O}_5$  sean estables termodinámicamente:



siendo  $\text{VO}_2$  un producto intermedio, pero la reacción es cinéticamente lenta, razón por la cual  $\text{VO}_2$  está presente en el difractograma de rayos X de polvos. Esta última consideración también cumple con la ley de la conservación de la materia, al igual que con la regla de las fases de Gibbs. De cualquier forma, podemos concluir que a 1100 °C  $\text{In}_3\text{V(IV)}_2\text{V(III)}\text{O}_{10}$  es inestable.

Las Figuras 22, 23, 24 y 25 muestran los difractogramas de rayos X de polvos correspondientes a  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1, con sus compuestos de inicio, respectivamente. En ellas es evidente la ocurrencia de reacción de estado sólido para formar una nueva fase, la cual presenta una estructura cristalina isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico y/o monoclinico, como se muestra a continuación.

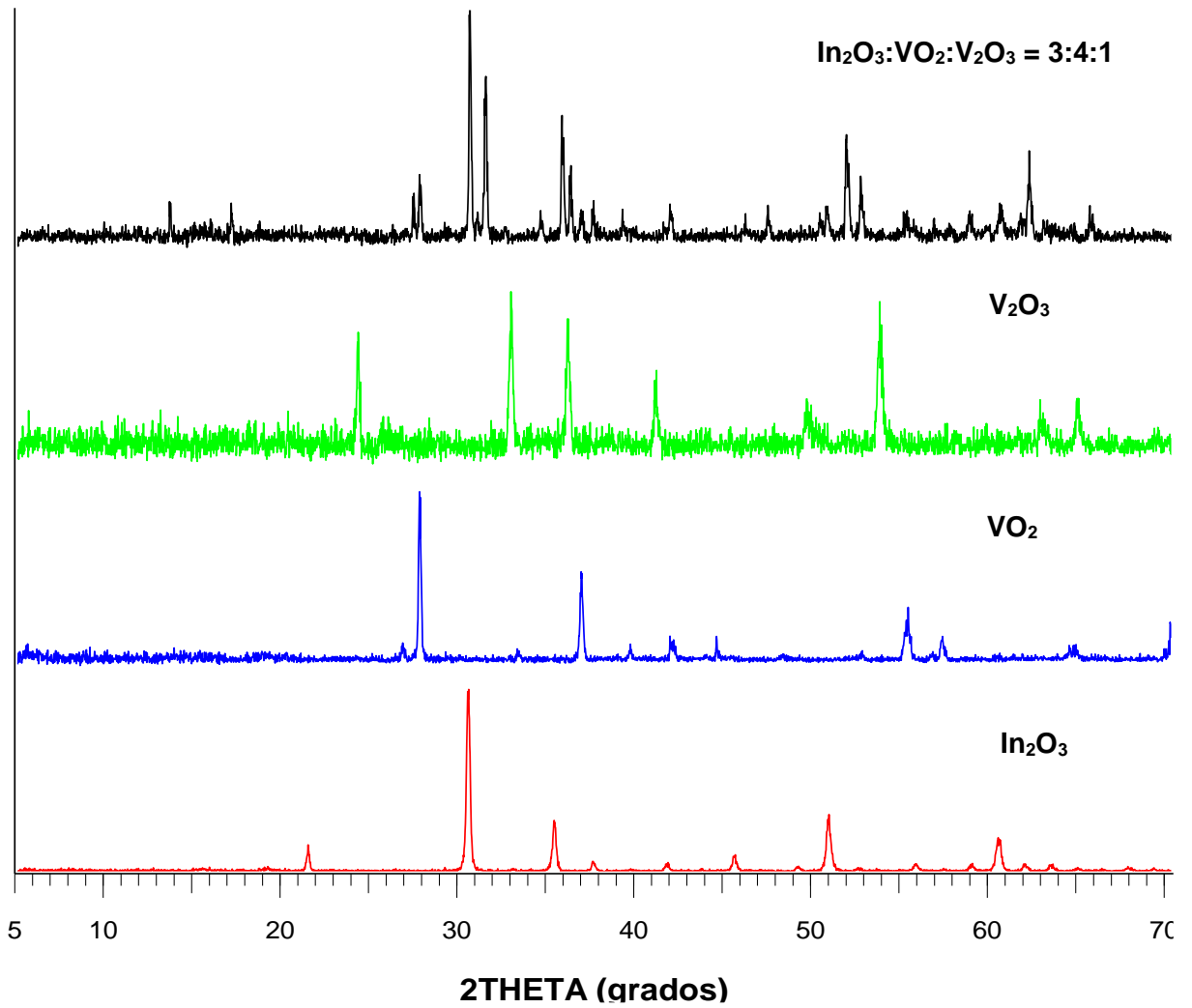


Figura 20. Patrones de difracción de la mezcla  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

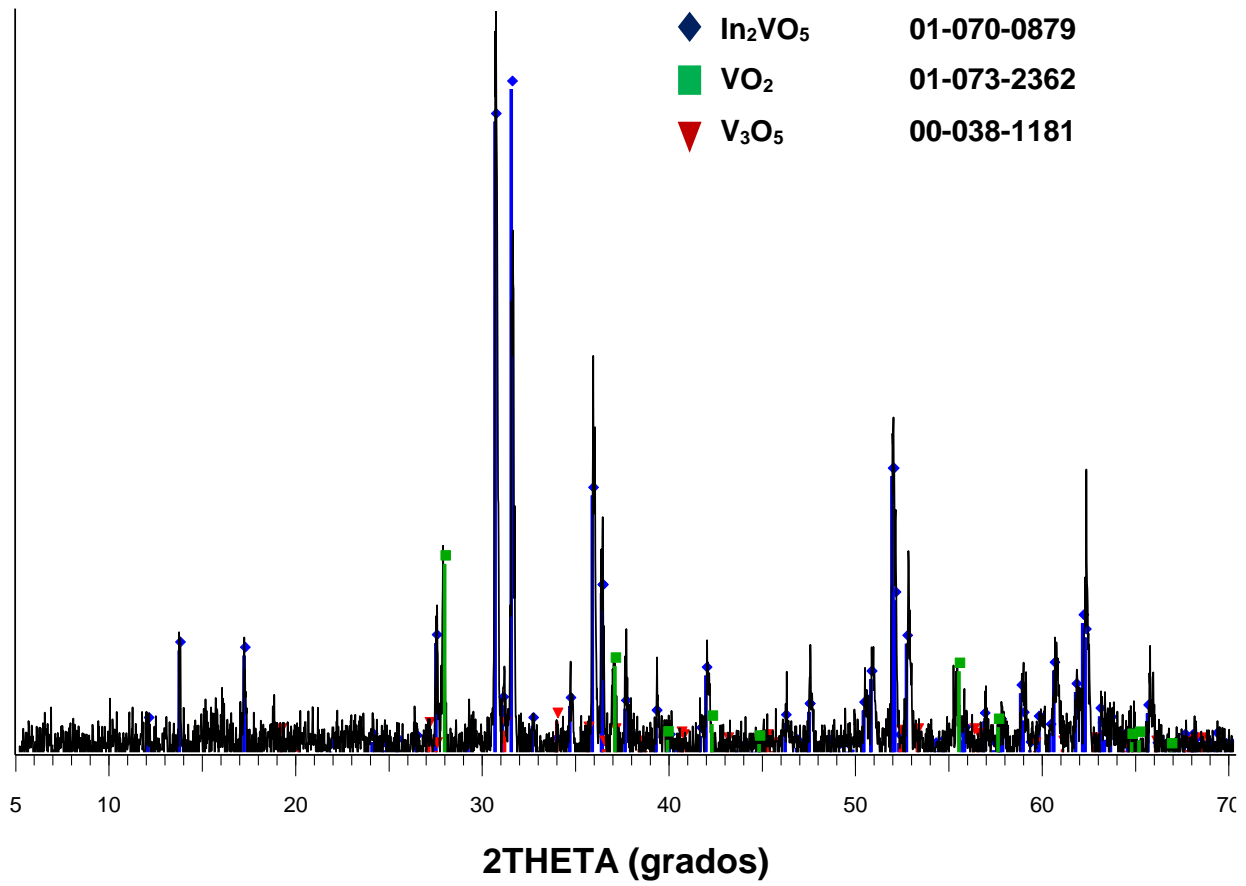


Figura 21. Patrón de difracción de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{V}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1, con los compuestos formados marcados.

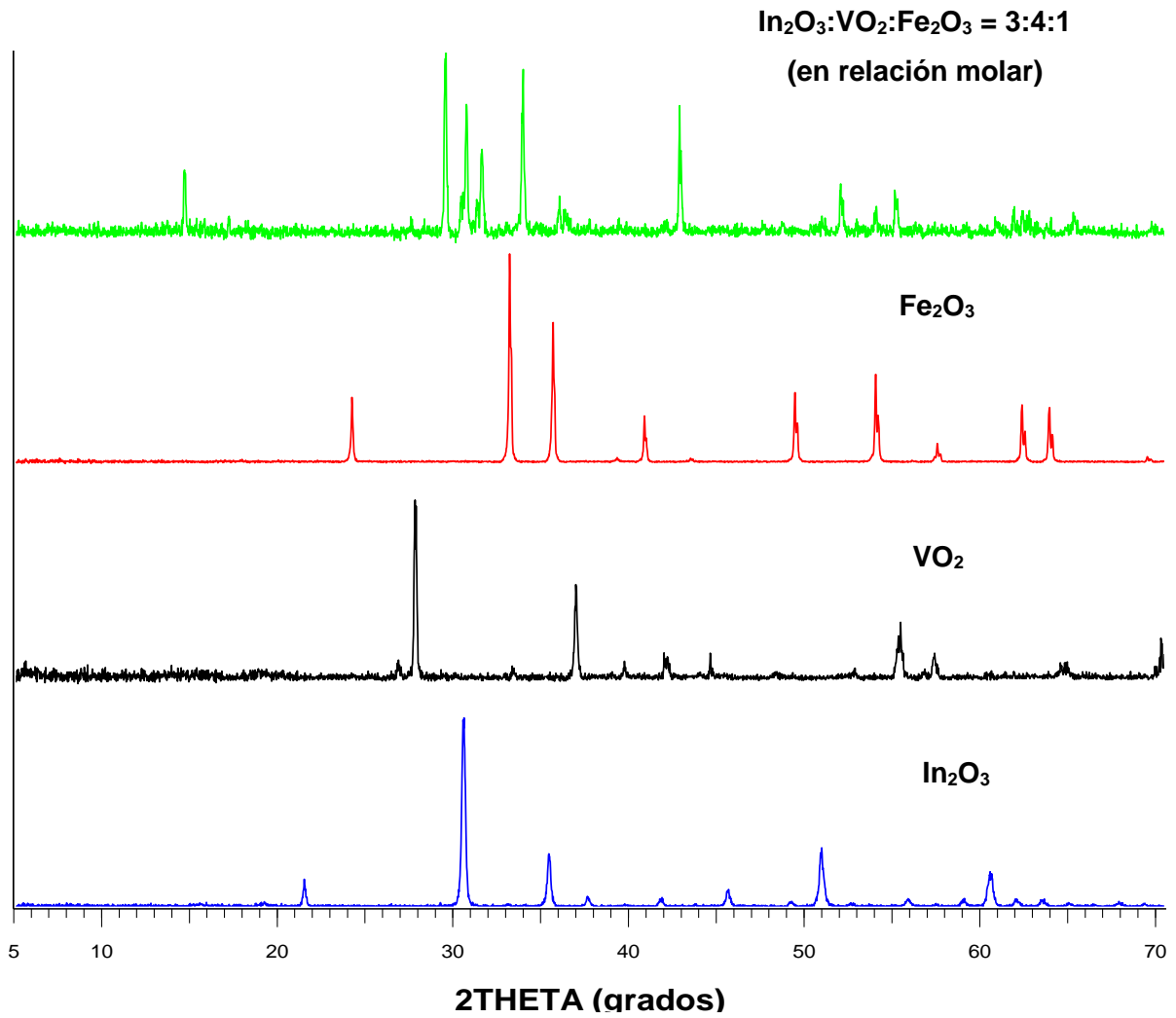


Figura 22. Difractograma de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.



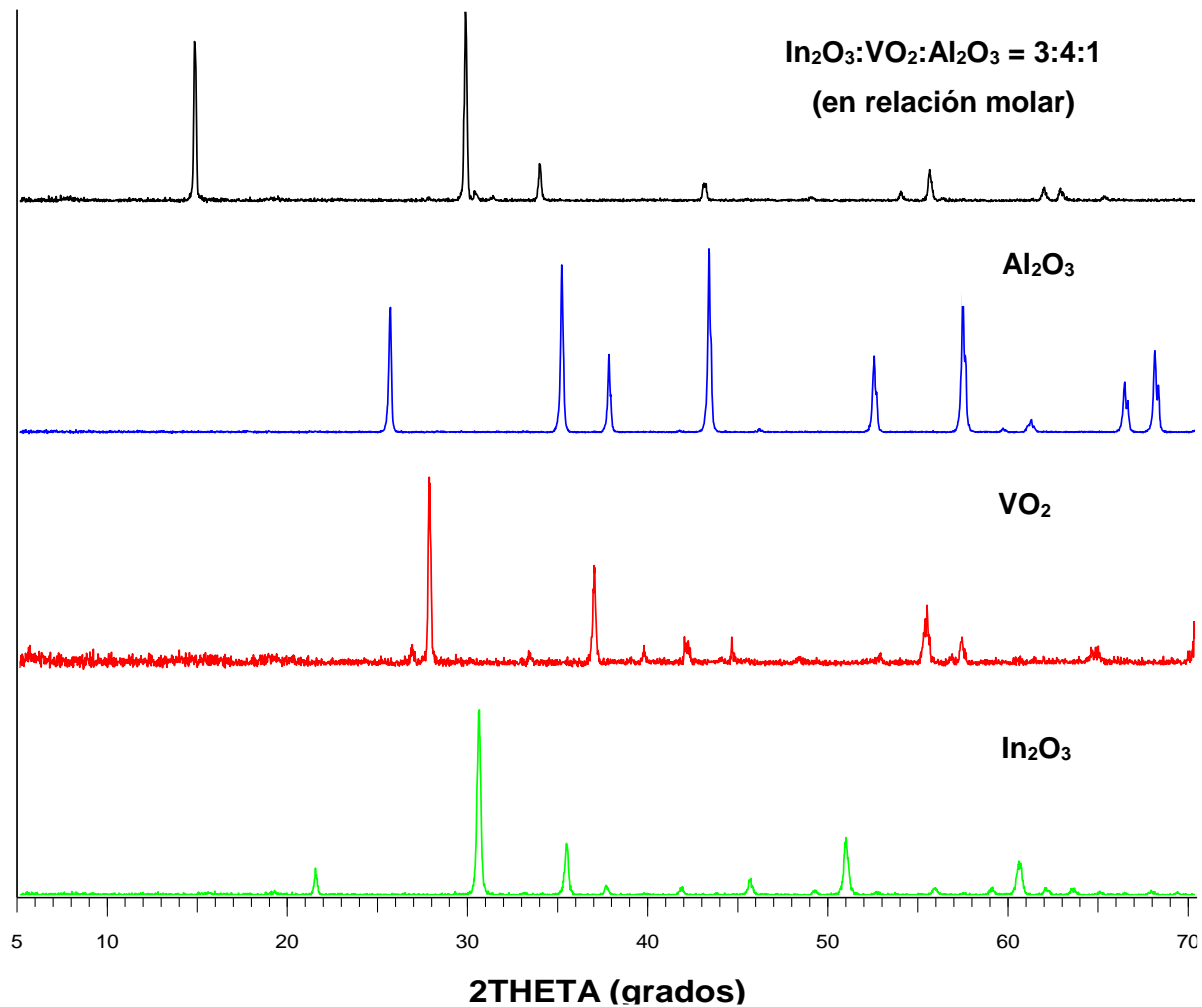


Figura 23. Difractograma de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.

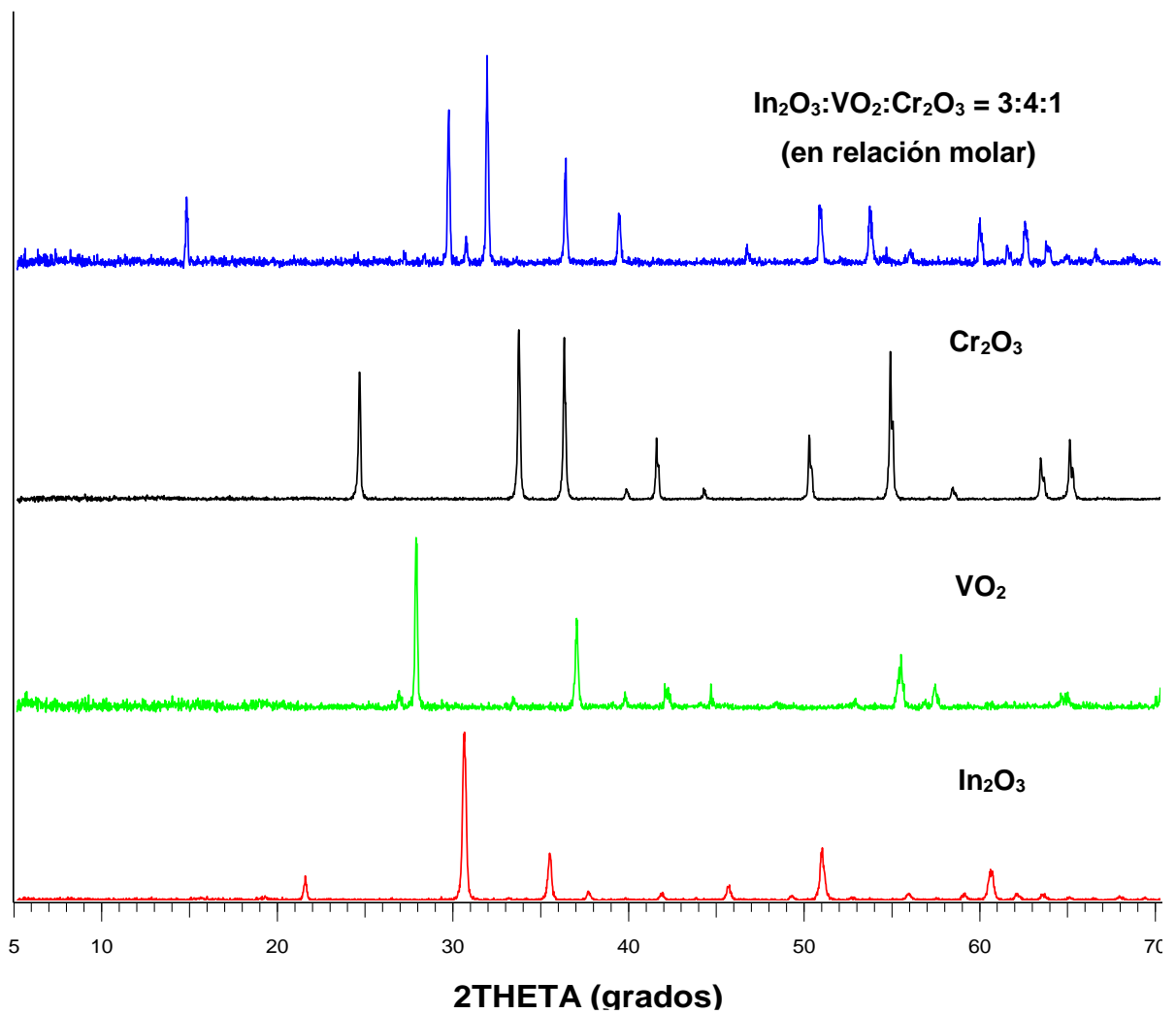


Figura 24. Difractograma de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.

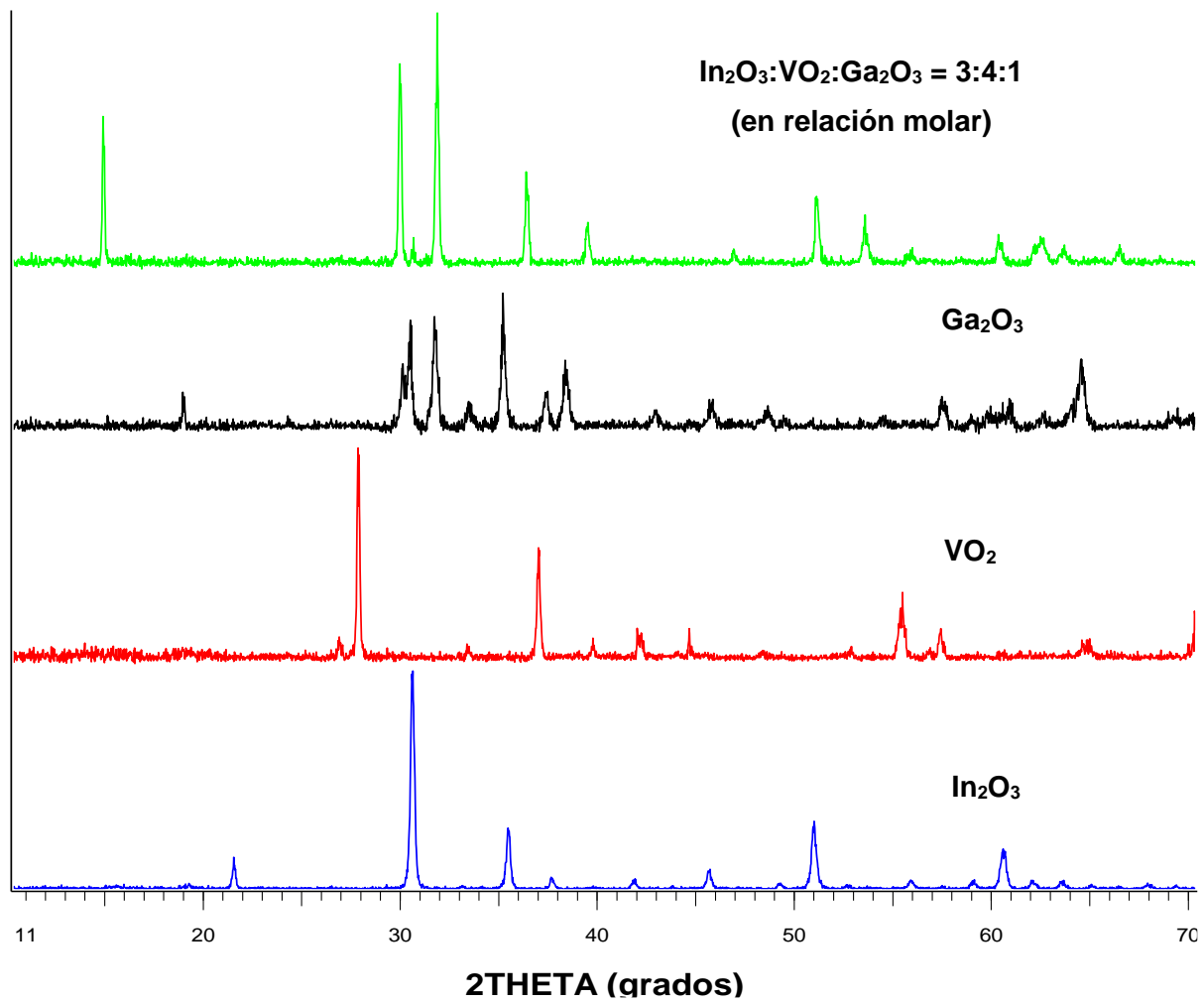


Figura 25. Difractograma de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$  en relación molar 3:4:1 comparado con los compuestos de inicio.

## Comparación de $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ ortorrómbico

La figura 26 exhibe los patrones de difracción en polvos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico y de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ . En la Figura es evidente que ambos patrones de difracción son muy similares entre sí, tanto en la posición como en la intensidad de los picos de difracción; por lo que podemos concluir que ambas fases son isoestructurales entre sí. Los datos cristalográficos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico fueron previamente reportados por Brown y colaboradores (Brown y col. 1999):  $a(\text{Å}) = 5.9089(5)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3679(3)$ ,  $c(\text{Å}) = 12.130(1)$ ,  $a/b = 1.754$ ,  $V(\text{Å}^3) = 241.4$ , Grupo Espacial No. 63. Ellos también reportaron que  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico presenta pequeños picos de difracción inconmensurables, por lo que es necesario de 4 parámetros ( $h\ k_1\ l\ k_2$ ) para indexar todos los picos de difracción de rayos X (por tal motivo se dice que es un cristal de cuatro dimensiones). Considerando los valores de hkl permitidos por el grupo espacial (63) para observar posibles picos de difracción (para cualquier valor de hkl,  $h+k = 2n$ ;  $h00$ ,  $h = 2n$ ;  $0k0$ ,  $k = 2n$ ;  $00l$ ,  $l = 2n$ ), en este trabajo únicamente fueron tomados en cuenta los picos de difracción más intensos para su indexación y posterior determinación de parámetros de celda unitaria. Por ello, podemos decir que se determinó una estructura cristalina “promedio”. La Tabla 5 presenta los datos cristalográficos de rayos X de polvos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico y los de  $\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$ . En la Tabla 5 puede observarse la evidente correspondencia que existe entre los picos de difracción de ambas fases. Asimismo, La Tabla 6 presenta los parámetros de celda unitaria de  $\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$ . Puede observarse que los parámetros de celda son muy similares a aquellos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. Por lo anterior, nosotros concluimos que la mezcla de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  (en relación molar) forma una fase con una estructura cristalina “promedio” isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico, de fórmula  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ , donde el ion  $\text{In}(\text{III})$  ocupa sitios octaédricos con coordinación 6 y los iones  $\text{Fe}(\text{III})/\text{V}(\text{IV})$  sitios con coordinación bipirámidetrigonal (véase Figura 3b). Debido a que en  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  la relación  $a/b = 1.732 (= \sqrt{3})$ , todos los picos de difracción se indexaron considerando un sistema cristalino hexagonal (Tabla 5). Esto es indicativo que los compuestos de Unison  $X_1$  que contienen  $\text{V}(\text{IV})$  presentan mayor simetría a aquellos de Unison  $X_1$  conteniendo  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Esto posiblemente se deba a que con  $\text{V}(\text{IV})$  se tiene una menor distorsión por la repulsión de oxígenos en la capa  $\text{V}(\text{IV})/\text{A}(\text{III})$ .

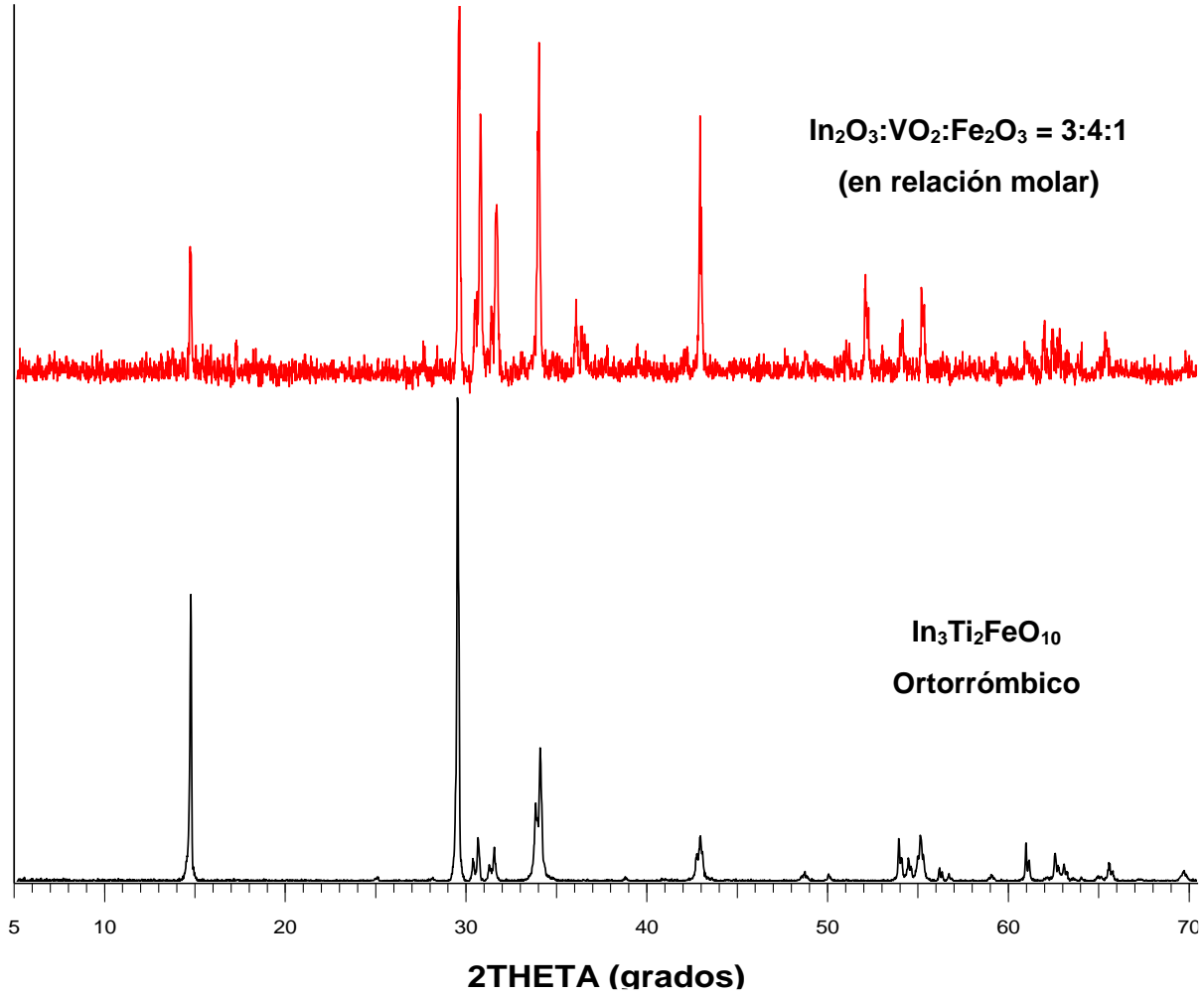


Figura 26. Comparación de los patrones de difracción en polvos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrónico y de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$

Tabla 5. Datos cristalográficos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico y los de  $\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$ .

$\text{In}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_{10}$ (ortorrhombico)				$\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$ (ortorrhombico)					(Hexagonal)
<i>hkl</i>	$2\Theta$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	I (%)	<i>hkl</i>	$2\Theta$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	I (%)	<i>hkl</i>
<b>002</b>	14.605	6.0602	55	<b>002</b>	14.687	6.0266	6.0389	41	<b>002</b>
<b>004</b>	29.465	3.0325	100	<b>004</b>	29.575	3.018	3.0195	100	<b>004</b>
<b>200</b>	30.245	2.9527	18	<b>200</b> } <b>110</b> }	30.491	2.9294	2.9301	11	<b>100</b>
<b>110</b>	30.545	2.9243	31				2.9303		
<b>201</b>	31.145	2.8694	9	<b>201</b> } <b>111</b> }	31.418	2.8451	2.8475	7	<b>101</b>
<b>111</b>	31.465	2.8409	18				2.8478		
<b>202</b>	33.725	2.6555	38	<b>202</b> } <b>112</b> }	33.991	2.6354	2.6362	28	<b>102</b>
<b>112</b>	34.005	2.6343	59				2.6363		
<b>204</b>	42.686	2.1165	13	<b>114</b> } <b>204</b> }	42.997	2.1018	2.1029	8	<b>104</b>
<b>114</b>	42.946	2.1043	22				2.1028		
<b>205</b>	48.525	1.8746	1	<b>006</b>	44.977	2.0139	2.0130	2	<b>006</b>
<b>115</b>	48.766	1.8659	3	<b>115/205</b>	48.803	1.8646	1.8639	3	<b>105</b>
<b>310</b>	53.884	1.7001	29	<b>310</b> } <b>020</b> }	54.167	1.6919	1.6918	8	<b>110</b>
<b>020/311</b>	54.445	1.6839	17				1.6919		
<b>206</b>	54.965	1.6692	10	<b>206</b> } <b>116</b> }	55.93	1.6593	1.6591	9	<b>106</b>
<b>116</b>	55.184	1.6631	23				1.6592		
<b>312</b>	56.103	1.6380	9	<b>312</b> } <b>022</b> }	56.416	1.6297	1.6290	3	<b>112</b>
<b>022</b>	56.684	1.6226	6				1.6292		
<b>313</b>	58.860	1.5677	2						
<b>008</b>	61.063	1.5163	8	<b>008</b>	61.374	1.5094	1.5097	19	<b>008</b>
<b>117</b>	62.246	1.4903	2	<b>117</b> } <b>207</b> }	62.461	1.4857	1.4868	2	<b>107</b>
<b>314</b>	62.563	1.4835	20				1.4868		
<b>024</b>	63.084	1.4725	12	<b>024/314</b>	62.933	1.4757	1.4759	7	<b>114</b>
<b>220</b>	63.527	1.4633	2	<b>400</b> } <b>220</b> }	63.457	1.4647	1.4650	3	<b>200</b>
<b>221</b>	64.085	1.4519	2				1.4652		
<b>402</b>	64.906	1.4355	4	<b>402</b> } <b>222</b> }	65.518	1.4237	1.4238	5	<b>202</b>
<b>222</b>	65.563	1.4227	8				1.4239		
<b>315</b>	67.203	1.3919	1	<b>025/315</b>	67.521	1.3861	1.3858	2	<b>115</b>
<b>208</b>	69.624	1.3493	2	<b>208</b> } <b>118</b> }	70.035	1.3424	1.3421	3	<b>009</b>
<b>118</b>	69.802	1.3463	4				1.3420		

Tabla 6. Compuestos obtenidos, Sistema Cristalino, Valores de los Parámetros y Volumen de Celda Unitaria en las mezclas de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{A}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  (en relación molar, A = Al, Cr, Fe, o Ga).

Compuesto	Sistema Cristalino	Constantes de Celda				$a/b$	Volumen de Celda Unitaria $V$ ( $\text{\AA}^3$ )
		$a$ ( $\text{\AA}$ )	$b$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$\beta$ ( $\text{\AA}$ )		
$\text{In}_3\text{V}_2\text{AlO}_{10}$	Ortorrómbico	5.863(1)	3.3951(7)	11.951(2)		1.727	237.89
	Hexagonal	3.3880(6)		11.952(2)			118.81
$\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$	Monoclínico	5.8953(6)	3.4036(3)	6.3286(6)	108.09(1)	1.732	120.71
	Hexagonal	3.4039(5)		18.048(3)			181.09
$\text{In}_3\text{V}_2\text{FeO}_{10}$	Ortorrómbico	5.8603(5)	3.3838(3)	12.078(1)		1.732	239.51
	Hexagonal	3.3835(7)		12.078(2)			119.75
$\text{In}_3\text{V}_2\text{GaO}_{10}$	Monoclínico	5.9165(8)	3.4158(5)	6.2754(8)	108.31(1)	1.732	120.40
	Hexagonal	3.4151(7)		17.871(4)			180.50

La figura 28 presenta los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  comparadas con  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. En ella se evidencia la similitud de los patrones de difracción, por lo que concluimos que a 1100 °C también se forma el compuesto  $\text{In}(\text{Al}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ , isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómbico. La Tabla 6 registra los parámetros de celda unitaria para  $\text{In}(\text{Al}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ , los cuales también son muy similares a aquellos de Unison X<sub>1</sub> ortorrómbico (Brown y col, 1999). En la Tabla 6 también puede advertirse la indexación considerando un sistema hexagonal, ya que  $a/b \approx \sqrt{3}$ .

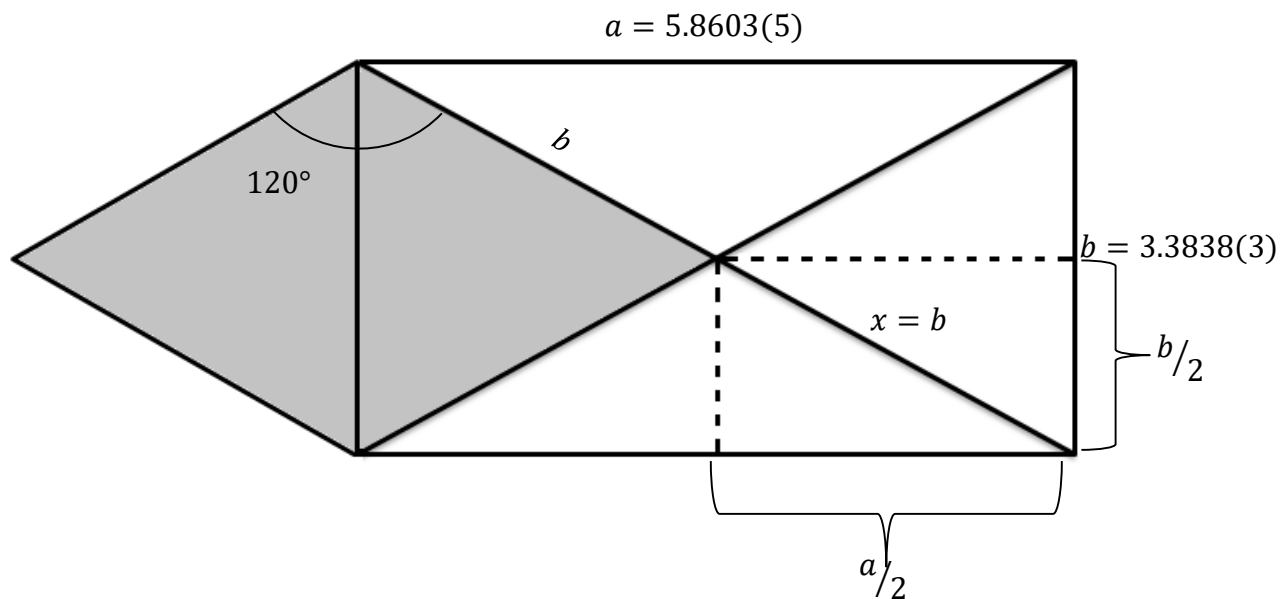


Figura 27. Conversión de celda ortorrómbica o monoclinica a hexagonal.

El razonamiento matemático en la conversión de un sistema ortorrómbica o monoclinica a hexagonal se da solo cuando  $b$  es igual a  $x$  (hipotenusa) y esto se presenta cuando  $a/b = \sqrt{3} = 1.732$ . Esto se ve explicado de la siguiente manera usando el teorema de Pitágoras:

$$\begin{aligned} \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2 &= x^2 \\ \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{4} &= x^2 \\ a^2 + b^2 &= 4x^2 \\ 3b^2 + b^2 &= 4x^2 \\ 4b^2 &= 4x^2 \\ b^2 &= x^2 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{a}{b} &= \sqrt{3} \\ \frac{a^2}{b^2} &= 3 \\ a^2 &= 3b^2 \end{aligned}$$



Entonces el triángulo sombreado en la figura 27 debe ser un triángulo equilátero (mitad de la cara ab de una celda hexagonal). En donde, en un sistema hexagonal se tiene  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

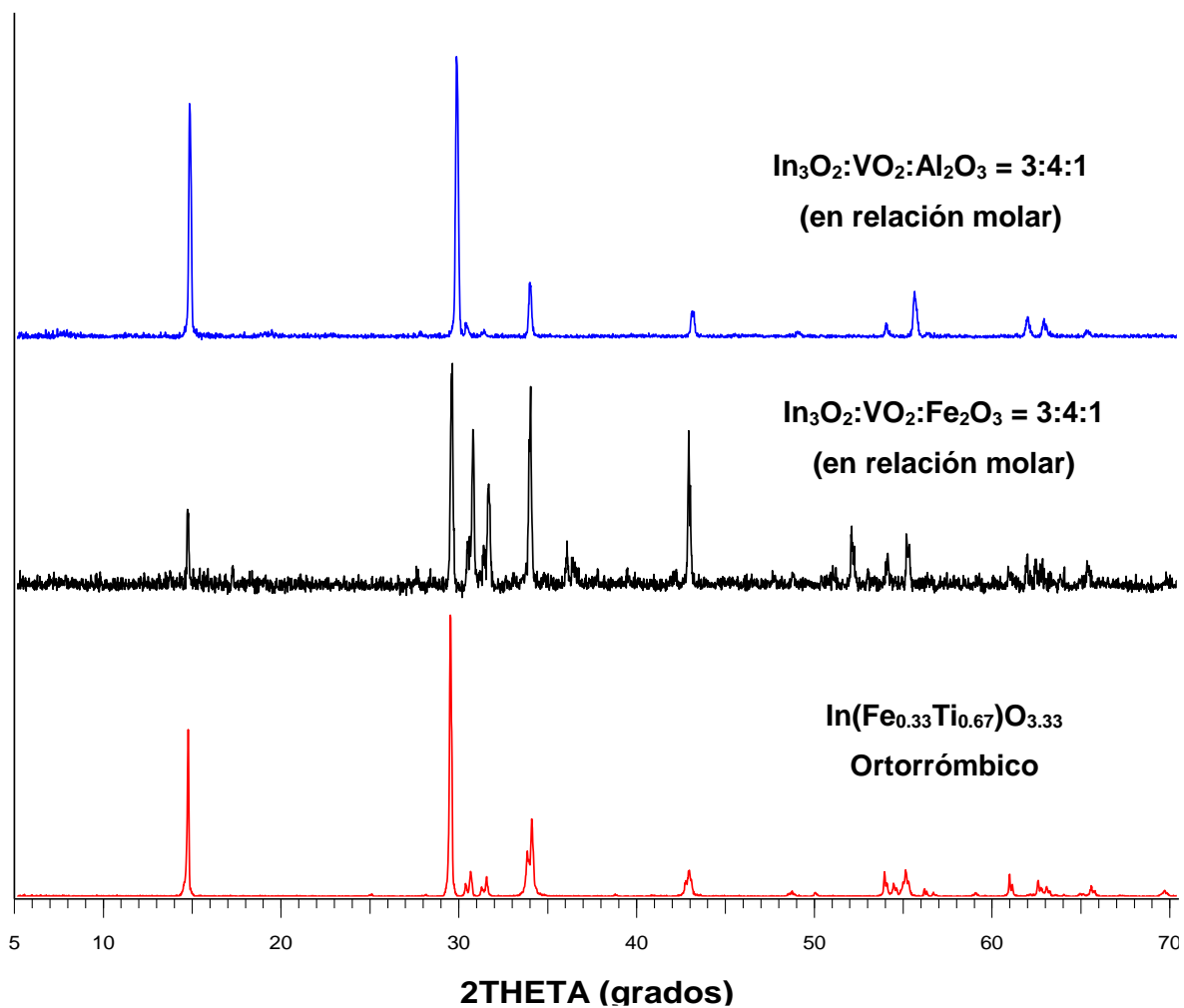


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  comparadas con  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ortorrómico

## Comparación de $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ con $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ Monoclínico

La Figura 29 expone los patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  comparadas con  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico. Es evidente la formación de las fases  $\text{In}(\text{Cr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  y  $\text{In}(\text{Ga}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  isoestructurales a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico. Los parámetros de celda para  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico reportados por Brown y colaboradores (Brown y col. 1999) son los siguientes:  $a(\text{Å}) = 5.9171(5)$ ,  $b(\text{Å}) = 3.3696(3)$ ,  $c(\text{Å}) = 6.3885(6)$ ,  $\beta = 108.02(1)$ ;  $a/b = 1.756$ ,  $V(\text{Å}^3) = 241.4$ , Grupo Espacial No. 12. Ellos también reportaron que  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico también presenta pequeños picos de difracción inconmensurables, por lo que es un cristal de cuatro dimensiones. Considerando los valores de hkl permitidos por este grupo espacial para observar posibles picos de difracción (para cualquier valor de hkl,  $h+k = 2n$ ); se indexaron los picos de difracción más intensos de los difractogramas de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ . La Tabla 7 muestra los datos de difracción de rayos X de  $\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$ , así como la congruencia de los picos de difracción. Ambos patrones de difracción también pudieron ser indexados en sistema hexagonal. La Tabla 6 presenta los parámetros de celda unitaria para  $\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$  y  $\text{In}_3\text{V}_2\text{GaO}_{10}$ . Puede observarse que los parámetros de celda son muy parecidos a aquellos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico. En base a lo anterior, podemos concluir que la mezclas de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$  y de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  (en relación molar) forman una fase con una estructura cristalina “promedio” isoestructural a  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico, de fórmula  $\text{In}(\text{Ga}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  e  $\text{In}(\text{Cr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$ , respectivamente.

Ogo y colaboradores reportaron que  $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$  (IFTO) es un semiconductor a temperatura ambiente con una conductividad eléctrica menor a  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  y una energía de activación de  $\sim 135 \text{ meV}$  (Ogo y col. 2007). Este grupo también reportó que en IFTO los iones  $\text{Fe}(\text{III})$  poseen una configuración de alto espín, y observaron interacciones antiferromagnéticas entre dichos iones. Como ya se mencionó anteriormente, los productos obtenidos en este trabajo reaccionaron ante el campo magnético de un imán y presentaron resistencia eléctrica al medirla cualitativamente usando un multímetro, que concuerda con lo esperado para este trabajo. Se espera que los nuevos compuestos sintetizados aquí algunos exhiban buenas propiedades electroconductoras, basándonos en el criterio de Shannon, ya que poseen en su estructura octaedros de  $\text{InO}_6$  unidos por sus lados, así como también propiedades magnéticas debido a la presencia de iones  $\text{V}(\text{IV})$  y cationes trivalentes con electrones desapareados.

Tabla 7. Datos cristalográficos de  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclinico y los de  $\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$ .

$\text{In}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_{10}$ (Monoclinico)				$\text{In}_3\text{V}_2\text{CrO}_{10}$ (Monoclinico)				Hexagonal	
<i>hkl</i>	$2\Theta$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	<i>I</i> (%)	<i>hkl</i>	$2\Theta$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	<i>I</i> (%)	<i>hkl</i>
<b>001</b>	14.585	6.0685	52	<b>001</b>	14.722	5.9979	6.0158	21	<b>002</b>
<b>002</b>	29.405	3.0351	99	<b>002</b>	29.724	3.0032	3.0079	56	<b>006</b>
$\bar{2}00$	30.585	2.9206	9	$\bar{2}01$	30.711	2.9089	2.9091	10	<b>101</b>
$\bar{1}10$	30.925	2.8893	12	$\bar{1}10$			2.9090		
<b>200</b>	31.805	2.8113	52	$\bar{2}00$	31.928	2.8008	2.8020	100	<b>102</b>
$\bar{1}11$	31.085	2.7874	100	$\bar{1}11$			2.8019		
$\bar{2}02$	32.085	2.4817	19	$\bar{2}02$	36.400	2.4663	2.4677	43	<b>104</b>
<b>111</b>	36.166	2.4607	38	<b>111</b>			2.4676		
<b>201</b>	36.485	2.2960	12	<b>201</b>	39.483	2.2805	2.2831	23	<b>105</b>
$\bar{1}12$	39.205	2.2815	23	$\bar{1}12$			2.2830		
$\bar{2}03$	39.465	1.9552	3	$\bar{2}03$	46.814	1.9390	1.9406	9	<b>107</b>
<b>112</b>	46.404	1.9433	6	<b>112</b>			1.9405		
<b>202</b>	46.705	1.8050	11	<b>202</b>	50.717	1.7986	1.7915	3	<b>108</b>
$\bar{1}13$	50.524	1.7977	31	$\bar{1}13$	50.959	1.7906	1.7915	35	
$\bar{3}11$	50.744	1.7081	29	$\bar{3}11$	53.822	1.7019	1.7018	37	<b>110</b>
<b>020</b>	53.826	1.6851	13	<b>020</b>	54.378	1.6858	1.7018	2	
$\bar{3}12/\bar{3}10$	54.403	1.6390	10	$\bar{3}12/\bar{3}10$	58.125	1.6374	1.6376	11	<b>113</b>
<b>021</b>	56.066	1.6241	4	<b>021</b>			1.5375		
$\bar{2}04$	56.627	1.5527	7	$\bar{2}04$	60.100	1.5383	1.5391	22	<b>1010</b>
<b>113</b>	59.726	1.5470	14	<b>113</b>			1.5392		
<b>004</b>	60.965	1.5185	7	<b>004</b>	61.677	1.5027	1.5040	7	<b>0012</b>
$\bar{3}13/\bar{3}11$	62.484	1.4852	19	$\bar{3}13/\bar{3}11$	62.689	1.4808	1.4812	27	<b>116</b>
$\bar{4}01/\bar{0}22$	63.046	1.4733	11	$\bar{4}01/\bar{0}22$	63.295	1.4681	1.4812	2	<b>201</b>
$\bar{4}02/\bar{2}21$	63.663	1.4605	5	$\bar{4}02/\bar{2}21$	63.371	1.4542	1.4545	16	<b>202</b>
<b>220/203</b>	63.383	1.4459	11	<b>220</b>			1.4545		
$\bar{1}14$	64.603	1.4415	8	$\bar{1}14/\bar{2}03$	65.037	1.4329	1.4336	2	<b>1011</b>
<b>400</b>	66.425	1.4063	1	<b>400</b>	66.704	1.4011	1.4010	9	<b>204</b>
$\bar{2}22$	67.083	1.3941	4	$\bar{2}22$	67.295	1.3902	1.4010	3	
$\bar{4}03$	68.385	1.3707	2	$\bar{4}03$	68.717	1.3649	1.3644	6	<b>205</b>
<b>221</b>	69.086	1.3585	3	<b>221</b>	69.117	1.3580	1.3644	2	<b>118</b>

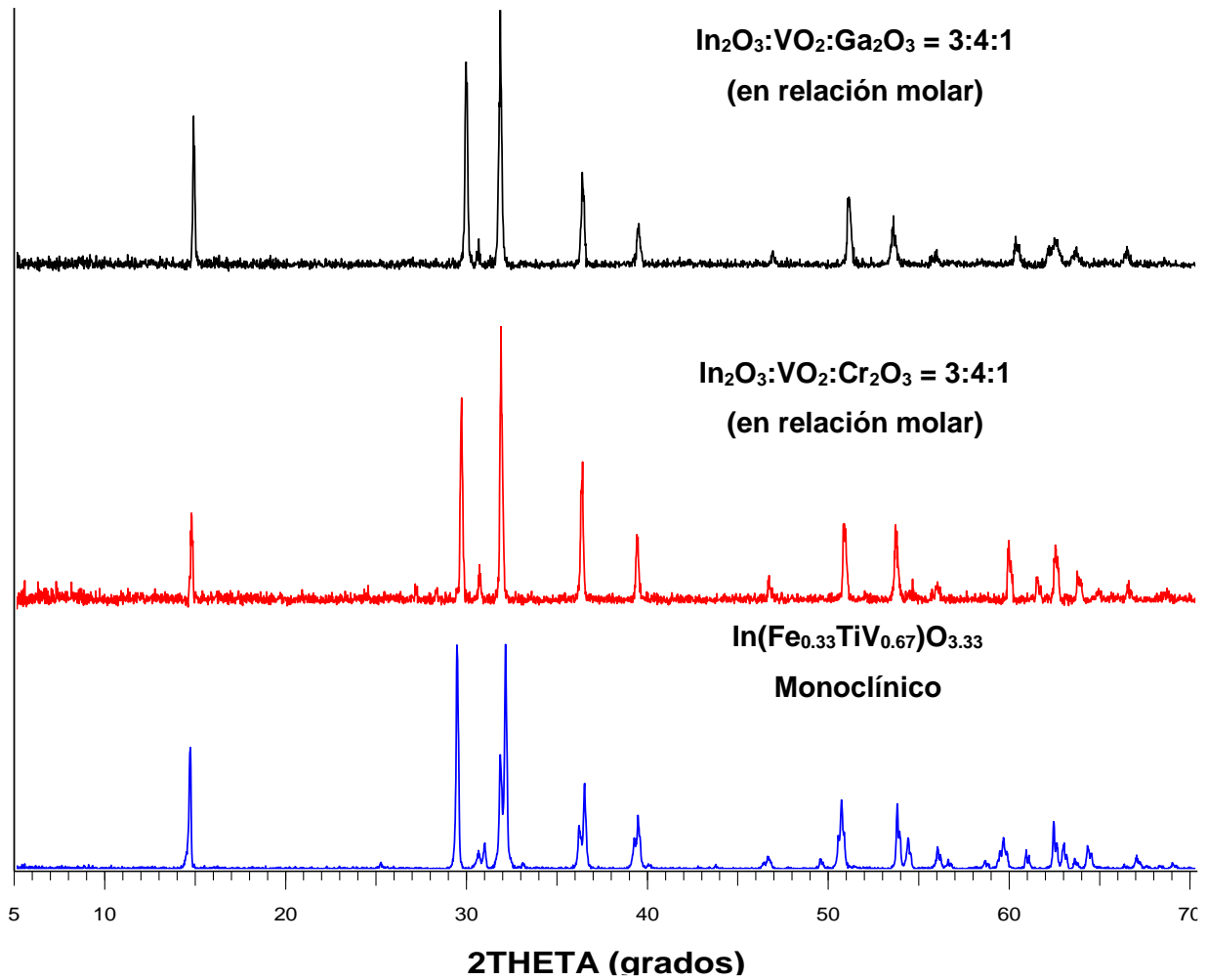


Figura 29. Patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de las mezclas  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{VO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:4:1$  comparadas con  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  monoclínico.

## CONCLUSIONES

1. En este trabajo se sintetizaron 4 nuevos compuestos, con composición cercana a  $M_2O_3$  ( $\text{In(III)} + \text{A(III)/V(IV)}):\text{O} = 2:3+\delta$  de fórmula  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ( $\text{A} = \text{Al, Fe, Cr o Ga}$ ) isoestructurales a Unison  $X_1$  monoclinico y/o ortorrómbico a 1100 °C en tubos evacuados.
2. Todos los compuestos sintetizados en este trabajo mostraron propiedades magnéticas y electroconductoras.
3. Los compuestos  $\text{In}(\text{Fe}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$   $\text{In}(\text{Al}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  presentaron una estructura cristalina “promedio” ortorrómbica. Estas fases también fueron indexados bajo un sistema hexagonal.
4. Los compuestos  $\text{In}(\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$   $\text{In}(\text{Ga}_{0.33}\text{V}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  presentaron una estructura cristalina “promedio” monoclinica, las cuales también fue posible indexarlas en un sistema hexagonal.
5. Consideramos que estas nuevas fases poseen mayor simetría a aquellas de  $\text{In}(\text{A}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  ( $\text{A} = \text{Al, Fe, Cr o Ga}$ ) ortorrómbico y/o monoclinico.
6. La fase  $\text{In}(\text{V(II)}_{0.33}\text{V(IV)}_{0.67})\text{O}_{3.33}$  no es estable a 1100 °C. Posiblemente esta fase exista a diferentes condiciones de composición y/o temperatura.

## RECOMENDACIONES

1. Sintetizar monocristales de las nuevas fases obtenidas en este trabajo para llevar a cabo un estudio cristalográfico más completo en los cuales sean considerados los picos satélites y poder determinar la cuarta periodicidad, así como la simetría hexagonal.
2. Realizar estudios a diferentes condiciones de temperatura para determinar si estas fases presentan transformación de fase con la temperatura.
3. Efectuar reacciones de estado sólido para varias composiciones para establecer si estas fases también presentan polimorfismo con la composición o existe la ocurrencia de formación de soluciones sólidas.
4. Llevar a cabo estudios de determinación de las propiedades magnéticas y de electroconductividad en estas nuevas fases.

## BIBLIOGRAFIA

1. Classen, RS, Grifalco LA. 1986. "Materials of Energy Utilization". Scientific American.
2. Khattak CP, Wang FY. 1979. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. K. A. Gschneider Jr. y L. Eyring (Editores). Noth-Holland Publishing Co. 525 p.
3. Jiang S, Liu J, Li X, Bai L, Xiao W, Zhang Y, Lin C, Li Y, Tang L. 2011. "Phase Transformation of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  at High Pressure". Journal of Applied Physics.
4. Wells AF. 1984. "Structural Inorganic Chemistry". 5<sup>th</sup> Ed. Clarendon Press. 63-66 p.
5. Lyman NR. 1990. "Transparent Electronic Conductors". En Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials. The Electrochemical Society, Electrochemical Society Proceedings. 90-92 p.
6. Shannon, RD. 1966. "New High Pressure Having Corundum Structures". Solid State Commun. 4: 629-630.
7. Prewitt CT, Shannon DB, Rodgers, Sleight AW. 1985. "The C Rare Earth Oxide-Corundum Transition and Crystal Chemistry of Oxides Having the Corundum Structure". Inorg. Chem. 8.
8. Hoekstra, HR. 1966. "Phase Relationship in the RareEarth Sesquioxides at High Pressure". Inorg. Chem. 5, 754.
9. Shannon RD, Gillison JL, Bouchard JR. 1976. "Single Crystal Synthesis and Electrical Properties of  $\text{CdSnO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{TeO}_6$  and  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ". J. Phys. Chem. Solids. 38: 877-881.
10. Brown F, Flores MJR, Kimizuka N, Michiue Y, Onoda M, Mohri T, Nakamura M, Ishizawa N. 1999. "Phase Relations in the System  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at 1100 °C in Air". J. solid State Chem. 144: 91.

11. Brown F., Kimizuka N, Michiue Y, Mohri T, Nakamura M, Orita M, Morita K. 1999. "New Compounds  $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ ,  $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ , and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* 147: 438-499.
12. Michiue Y, Brown F, Kimizuka N, Watanabe M, Orita M, Ohta H. 1999. "Orthorhombic  $\text{InFe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.33}$ ". *Acta Cryst.* C55: 1755-1757.
13. Kimizuka N, Brown F, Flores MJR, Nakamura M, Michiue Y, Mohri T. 2000. "Phase Relations in the System  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  at 1100 °C and 1300°C". *J. Solid State Chem.*, 150, 276-280.
14. Michiue Y, Brown F, Kimizuka N, Onoda M, Nakamura M, Watanabe M, Orita M, Ohta H. 2000. "Crystal Structure of  $\text{InTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.375}$  and Phase Relations in the Pseudobinary System  $\text{InFeO}_3$ - $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300°C" *Chem. Mater.* 12(8): 2244-2249.
15. Brown F, Kimizuka N, Michiue Y. 2001. "Orthorhombic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.50 \leq x \leq 0.69$ ) and Monoclinic  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $0.73 \leq x \leq 0.75$ ) in the System  $\text{InFeO}_3$ - $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 1300°C in Air II: Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* 157: 13-22.
16. Michiue Y, Onoda M, Watanabe M, Brown F, Kimizuka N. 2001. "Modulated Structure of the Pseudo-hexagonal  $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_{3+x/2}$  ( $x = 0.61$ ) Composite Crystal". *Acta Cryst.* B57: 458-465.
17. Michiue Y, Onoda M, Watanabe A, Watanabe M, Brown F, Kimizuka N. 2002. "Crystal Structure of Pseudorhombohedral  $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$  ( $x = 2/3$ )". *J. Solid State Chem.* 163: 455-458.
18. Shannon RD. 1976. "Revised Effective ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Cryst.* A32: 751
19. Atkins P, de Paula J. 2006. "Atkins' Physical Chemistry". 8th ed. W. H. Freeman and Company, New York. 697,698, 702-705p.
20. Christman JR. 1988. "Fundamentals of Solid State Physics. John Wiley & Sons. 2-5, 17-42 p.
21. Razeghi M. 2009. "Fundamentals of Solid State Engineering". 3rd ed. Springer Science+Business Media. 7, 23 p.



22. [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_03\\_4-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4-en.html)
23. Bazán, J. 1984. "Química de Sólidos". Secretaria General de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C. 1-3, 81-92 p.
24. West, AR. 1991. "Basic Solid State Chemistry". 2nd ed. Editorial John Wiley & Sons. 3-14, 407-411 p.
25. Smart L, Moore E. 1995. "Química del Estado Sólido: Una Introducción". Addison-Wesley Iberoamericana. 12-14, 16.
26. Brown, F. 2004. "Física de los Sólidos" Reverté. 23-40 p.
27. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. 2011. "X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems". Editorial Springer. 21-29, 73-75, 107,108 p.
28. Sequeira, CAC. Chem. Engin. Res. Des. 2013. 318-324 p.
29. Senegas J, Manaud JP, Galy J. 1975. Acta Crystallogr., Sec B, volume 31. 1614 p.
30. Spilker J, Glinneman J, Hahn Th. 1987. Inst. Fur Krystallographie, Aachen, Germany.
31. Hoekstra HR, Siegel S, Gallagher FX. Adv Chem Ser. Volume 98: 39 p.
32. Ogo Y, Yanagi H, Kamiya T, Nomura K, Hirano M, Hosono H. 2007. Epitaxial Film Growth, Optical, Electrical, and Magnetic Properties of Layered Oxide  $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$ . J of Applied Phy. 101:103714.