



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD MÉRIDA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Determinación de las estructuras de los compuestos**

**Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> dopados con Li<sup>+</sup> y Sb<sup>+5</sup>**

Tesis que presenta

**José Alfredo Marín Romero**

para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias**

en

**Fisicoquímica**

Directores de Tesis

**Dra. Patricia Quintana Owen  
Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas**

## Agradecimientos

- A la energía que mueve cada partícula y hace posible que este sueño que conocemos como vida tenga sentido e importancia.
- A mis directores de tesis la Dra. Patricia Quintana Owen y el Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas por guiarme con sus conocimientos y experiencias además de ser tolerantes y pacientes en el desarrollo de este trabajo.
- Al Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas por permitirme participar en sus cursos de cristalografía, programación cristalográfica y cursos de caracterización de materiales, sobre todo por su tiempo brindado para resolver mis dudas.
- Al Dr. Juan Rodríguez Carvajal por dirigirme durante mi estancia en el Intitut Laue-Langevin y por brindarme la oportunidad de participar en la 8 ILL School on Neutron Diffraction Data Treatment using the Fullprof Suite.
- Al Dr. Gabriel Cuello por facilitarme una visita guiada dentro de las instalaciones del reactor nuclear y poder disfrutar la radiación Cherenkov emitido por el núcleo del reactor dentro de la piscina de agua deuterada.
- A la M. en C. Citlalli Guevara Cruz por sus comentarios y previas revisiones de mi tesis.
- A Carolina Idelfia Tabasco Novelo por la elaboración de los compuestos analizados y obtención de las mediciones de los difractogramas de los mismos en el equipo del laboratorio de rayos X del Cinvestav-Unidad Mérida.
- A la M. en C. Dora Huerta Quintanilla por la mediciones de las muestras en SEM-EDXS.

- Al Dr. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez por realizar las mediciones de las muestras por medio de TEM.
- Al Cinvestav por todas las prestaciones que me brindo durante mi estancia en sus instalaciones, además de permitirme ser parte de su comunidad.
- Al CIMAV por permitirme realizar mediciones en sus equipos como TEM JEOL JEM 2200FS+CS y brindarme el acceso a los diferentes cursos.
- A CONACYT por la beca otorgada (No. 251144) para cursar el programa de doctorado.
- A la familia Marín Romero por todo el apoyo incondicional y sobre todo el amor que me brindan para ser mejor cada día.
- A la familia Guevara Cruz por la confianza brindada, apoyo y la tolerancia para mi persona.
- A la Dip. Claudia Cruz Dionisio que me hizo parte de su equipo de trabajo, además de ser flexible y tolerante en los tiempos que dedique en la elaboración de esta tesis.
- A México, mi país que tanto amo y quiero, porque gracias a su riqueza existen programas de postgrado con apoyo a los estudiantes con deseos de participar en el desarrollo de la ciencia.

## Trabajos realizados durante el doctorado

Estos trabajos son parte del aprendizaje del método Rietveld y la profundización del tratamiento matemático-computacional de datos de difracción.

Trabajos presentados en congresos:

1. J.A. Marin-Romero, C. Tabasco, P. Quintana, L. E. Fuentes-Cobas, C. Mena. (2014) Estructura cristalina de la solución sólida  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  por el método de Rietveld. VII Congreso Nacional de Cristalografía. Villahermosa, Tabasco.
2. J. A. Marín-Romero, L. Fuentes-Montero, L.E. Fuentes-Cobas y P. Quintana-Owen. (2015). Programación mezclada en el procesamiento de datos sincrotrónicos. 5ta Reunión de Usuarios de Luz Sincrotrón. Cuernavaca, Morelos.
3. J. A. Marin-Romero, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana-Owen, J. Marin-Romero. (2016). Rietveld analysis of lattice parameters zinc oxide films grown by PLD. IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. Mazatlán, Sinaloa.
4. J.A. Marin-Romero, C. Tabasco, P. Quintana, L. E. Fuentes-Cobas. (2016). Estudios estructurales preliminares de  $\text{LiZnSbO}_4$  medido con sincrotrón. VIII Congreso Nacional de Cristalografía-II Reunión Latinoamericana de Cristalografía-VI Reunión de Usuarios de Luz Sincrotrón. Mérida, Yucatán.

Publicaciones:

1. Marín-Romero, J., Fuentes-Cobas, L., Rodríguez-Carvajal, J., Tabasco-Novelo, C. y Quintana, P. (2017). Structure of a novel spinel  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$  by neutron and synchrotron diffraction analysis. *Crystals* 7(9), 280. (Apéndice D)
2. Burciaga-Valencia, D.C., Villalobos-Portillo, E.E., Marín-Romero, J.A. et al. (2018). Recent developments in the texture analysis program ANAELU. *J Mater Sci: Mater Electron*. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8919-1> (Apéndice E)



# Índice general

Lista de tablas	v
Lista de figuras	vi
Resumen	x
Abstract	xi
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Hipótesis</b>	<b>3</b>
<b>3. Objetivo general</b>	<b>4</b>
<b>4. Marco teórico</b>	<b>5</b>
4.1. Varistores de ZnO . . . . .	5
4.1.1. Microestructura . . . . .	5
4.2. Estructura espinela . . . . .	7
4.2.1. Características de las espinelas . . . . .	8
4.3. Análisis con el método Rietveld . . . . .	10
4.3.1. Método Rietveld . . . . .	11
4.3.2. Patrón de difracción . . . . .	12
4.3.3. Parámetros refinables . . . . .	13
4.4. Cristalografía . . . . .	15
4.4.1. Simetría . . . . .	15
4.4.2. Difracción . . . . .	17

4.4.2.1. Rayos X de sincrotrón . . . . .	20
4.4.2.2. Difracción de Neutrones . . . . .	22
4.4.2.3. Difracción de electrones . . . . .	28
<b>5. Experimental</b>	<b>35</b>
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>37</b>
<b>7. Conclusión</b>	<b>64</b>
<b>Apéndice</b>	<b>66</b>
<b>A. Características del beamline MCX</b>	<b>68</b>
<b>B. Características del beamline D1B</b>	<b>71</b>
<b>C. Obtención de rayos X de sincrotrón</b>	<b>75</b>
<b>D. Publicación 1</b>	<b>77</b>
<b>E. Publicación 2</b>	<b>85</b>

## Lista de tablas

4.1. Secuencia sugerida para el refinamiento de parámetros. . . . .	14
4.2. Diferencias en generación de radiación sincrotrón . . . . .	21
4.3. Diferencias entre los rayos X y los neutrones . . . . .	26
6.1. Datos cristalográficos del compuesto $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$ con $0.35 \leq x \leq$ 0.74. . . . .	39
6.2. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ . . . . .	47
6.3. Datos cristalográficos de $\text{LiZnSbO}_4$ tomada de la ICDD. . . . .	53
6.4. Datos cristalográficos del compuesto $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$ con $0.35 \leq x \leq$ 0.7. . . . .	58
6.6. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto $\text{LiZnSbO}_4$ . . . . .	61
A.1. Especificaciones del beamline MCX . . . . .	70
B.1. Características de beamline D1B . . . . .	73

## Lista de figuras

4.1. Microestructura usual de varistores ZnO tomadas por microscopia electrónica.	5
4.2. Modelo de fronteras de granos de ZnO-ZnO en un varistor óxido de zinc. . .	6
4.3. Estructura espinela. . . . .	8
4.4. Condición Bragg en términos del vector de onda. . . . .	18
4.5. Condición Bragg en términos del vector de onda y dispersión de una muestra con radiación monocromática. . . . .	19
4.6. Difractómetro de neutrones. . . . .	23
4.7. Dependencia de la amplitud de la dispersión nuclear coherente de neutrones versus peso atómico de los elementos. . . . .	25
4.8. Profundidad de penetración de un haz de electrones, rayos X y neutrones térmicos en un elemento particular. . . . .	27
4.9. La construcción de la esfera de Ewald para un cristal cúbico simple en el cual el haz de electrones es incidente a lo largo del vector de red rectilíneo $a^*$ (eje $x$ ).	30
4.10. Patrón de difracción . . . . .	31
4.11. Patrones de difracción generados por programas de computadora. . . . .	32
4.12. Representación idealizada de la trayectoria del haz incidente y difractado en el microscopio electrónico entre el espécimen y la pantalla. . . . .	33
6.1. Difractogramas de $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ con $0.35 \leq x \leq 0.65$ con $\Delta x = 0.5$ medidos en DRX convencional por el método de polvos. . . . .	37
6.2. Ampliación normalizada de la reflexión del plano [311] de $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ con $0.35 \leq x \leq 0.65$ con $\Delta x = 0.5$ medidos en DRX convencional por el método de polvos. . . . .	38

6.3. Gráfica de los parámetros reticulares vs concentración de Li. . . . .	39
6.4. Análisis Rietveld de la muestra $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ , medido y calculado con longitud de onda $\lambda = 1.540596 \text{ \AA}$ . . . . .	43
6.5. Medición SEM-EDXS de $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ (Marín-Romero <i>et al.</i> , 2017). . . . .	44
6.6. Espectro XPS de $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ . . . . .	45
6.7. Estructura espinela de $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . . . . .	46
6.8. Patrón de difracción SyXRD observado y calculado de $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ , medido y calculado con longitud de onda $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$ . . . . .	48
6.9. Patrón ND observado y calculado de $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . . . . .	49
6.10. Mediciones de TEM . . . . .	51
6.11. Difractogramas de $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ con $0.7 \leq x \leq 0.95$ con $\Delta x = 0.5$ medidos en DRX convencional por el método de polvos. . . . .	52
6.12. Identificación de fases utilizando la base de datos ICDD. . . . .	54
6.13. Gráfica de FWHM medidas a partir de los difractogramas, usando perfiles de PV y TCH. . . . .	55
6.14. (Cont.) Gráfica de FWHM medidas a partir de los difractogramas, usando perfiles de PV y TCH. . . . .	56
6.15. Parámetros reticulares del compuesto $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ , con $0.75 < x < 0.95$ y $\Delta x = 0.5$ . . . . .	57
6.16. Medición SEM-EDXS de $\text{LiZnSbO}_4$ . . . . .	60
6.17. Refinamiento estructural del compuesto $\text{LiZnSbO}_4$ utilizando el difractograma medido en sincrotrón. . . . .	62
6.18. Refinamiento estructural del compuesto $\text{LiZnSbO}_4$ utilizando el difractograma medido con neutrones . . . . .	63

A.1. Esquema del sistema óptico beamline de ciencia de los materiales MCX. . . .	68
A.2. Goniómetro Huber del beamline MCX. . . . .	69
B.1. Esquema gráfico de D1B . . . . .	74
C.1. Diagrama del sincrotrón. . . . .	76

# Resumen

Los materiales con estructura espinela son de interés científico por sus propiedades y amplio espectro de aplicaciones, en particular, la espinela  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  en varistores cerámicos base ZnO tiene un papel indirecto pero muy importante en los efectos no lineales corriente-voltaje. Este trabajo se enfocó en dilucidar la distribución catiónica en  $\text{Li}_x\text{Zn}_{\frac{7-4x}{3}}\text{Sb}_{\frac{2+x}{3}}\text{O}_4$ , determinar los cambios estructurales al aumentar la concentración de los dopantes e identificar reflexiones nuevas que aparecieron a concentraciones con  $x > 0.70$ . Las muestras con concentración  $x = 0.5$  y  $x = 1$  fueron medidos utilizando las técnicas de difracción de rayos X de sincrotrón y difracción de neutrones, la composición de estas muestras fue verificada por medio de microscopia electrónica y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Todas las muestras tuvieron un aspecto físico homogéneo de color blanco. Del análisis Rietveld se determinó que las muestras con concentraciones en el intervalo  $0.35 < x < 0.7$  son isoestructurales con la fase  $\alpha$  y se mantuvo estable a temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$ . El parámetro reticular disminuye de  $a = 8.56303(14) \text{ \AA}$  ( $x = 0.35$ ) a  $a = 8.54767(8) \text{ \AA}$  ( $x = 0.70$ ) al aumentar la concentración. La disminución del parámetro de red se comportó de manera lineal, con función de ajuste  $a(x) = -0.0445x + 8.5793$ . Los iones de  $\text{Li}^+$  sustituyen al  $\text{Zn}^{+2}$  en los huecos tetraédricos y octaédricos,  $\text{Sb}^{+5}$  por su configuración electrónica ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) se localiza en la posición Wyckoff  $16d$ . Del análisis SEM-EDAX y XPS se demostró la concordancia con la fórmula química para la muestra  $x = 0.5$ , se observaron granos de tamaños de  $200 \text{ nm}$ . Los resultados del refinamiento Rietveld determinaron un parámetro de red  $a = 8.5567(1) \text{ \AA}$ , el valor de la coordenada fraccionaria de oxígeno fue  $0.2596(1)$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sb}^{+5}$  sustituyen a  $\text{Zn}^{+2}$ . Las muestras ( $x = 1$ ) medidas con difracción de rayos X de sincrotrón mostraron una mezcla de dos fases, la primera una espinela con parámetro de red  $a = 8.555517(56) \text{ \AA}$  y la segunda

una estructura ortorrómbica con parámetros reticulares  $a = 6.86049(33) \text{ \AA}$   $b = 6.04966(22) \text{ \AA}$   $c = 14.81634(67) \text{ \AA}$ . Los datos proporcionados en este trabajo dan soporte estructural para estudios adicionales sobre mediciones y explicaciones microscópicas de las interesantes propiedades de esta familia de compuestos.



# Abstract

Materials with spinel structure are of scientific interest for their properties and wide spectrum of applications, in particular, the  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  spinel in ZnO-based varistors has indirect but important role in the non-linear current-voltage effects. This work focused on elucidating the cationic distribution in  $\text{Li}_x\text{Zn}_{\frac{7-4x}{3}}\text{Sb}_{\frac{2+x}{3}}\text{O}_4$ , clarifying structural changes by increasing concentration of dopants and identifying new reflections that appeared at concentrations  $x > 0.70$ . Samples with concentration  $x = 0.5$  and  $x = 1$  were measured using techniques of synchrotron X-ray diffraction and neutron diffraction, the composition of these samples was verified by means of electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Each of the samples showed a homogeneous physical appearance of white color. The Rietveld analysis determined that samples with concentrations in the range  $0.35 < x < 0.7$  are isostructural with the  $\alpha$ -phase and remained stable at temperatures of 1000 °C. The reticular parameter decreases from  $a = 8.56303(14)$  Å ( $x = 0.35$ ) to  $a = 8.54767(8)$  Å ( $x = 0.70$ ) by increasing the concentration. The decrease of lattice parameters behaved linearly, with adjustment function  $a(x) = -0.0445 + 8.5793x$ .  $\text{Li}^+$  ions replace  $\text{Zn}^{+2}$  ions in tetrahedral and octahedral voids,  $\text{Sb}^{+5}$  due to its electronic configuration ( $t_{2g}^6e_g^2$ ) is located in the Wyckoff position  $16d$ . From analysis SEM-EDAX and XPS showed concordance with the chemical formula for the sample  $x = 0.5$ , grains with sizes of 200 nm were observed. Results of the Rietveld refinement determined a lattice parameter  $a = 8.5567(1)$ , the value of the fractional oxygen coordinate was 0.2596(1), ions of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Sb}^{+5}$  substitute  $\text{Zn}^{+2}$  ions. The samples ( $x = 1$ ) measured with synchrotron X-ray diffraction showed a mixture of two phases, the first one is a spinel with lattice parameter  $a = 8.555517(56)$  Å and the second one an orthorhombic structure with lattice parameters  $a = 6.86049(33)$  Å  $b = 6.04966(22)$  Å  $c = 14.81634(67)$  Å. The data

given in this work provide structural support for additional studies on measurements and microscopic explanations of the interesting properties of this family of compounds.

# Introducción

Los materiales con estructura tipo espinela motivan un continuo interés científico debido a sus propiedades fisicoquímicas y a su amplio espectro de aplicaciones. Estas estructuras son usadas en catálisis, telecomunicaciones, medicina, sensores fisicoquímicos y otras disciplinas (Talanov, 1981, 1990; Sickafus *et al.*, 1999; Lisboa-Filho *et al.*, 2004; Biagioni y Pasero, 2014; Yuan *et al.*, 2014). Actualmente, un campo importante de aplicaciones de espinelas es el uso en componentes de sistemas multifases, tales como varistores cerámicos de ZnO, para lo cual pequeñas cantidades de diferentes óxidos (Bi, Sb, Co, Mn, Cr, Al, Ni) son agregados para mejorar sus características eléctricas. Particularmente, la espinela de zinc antimonio,  $Zn_{7/3}Sb_{2/3}O_4$ , es una fase secundaria bien conocida que se presenta en los varistores cerámicos basados en ZnO. Se ha reportado que al agregar  $Sb_2O_3$  se inhibe el crecimiento del tamaño de grano y además disminuye la temperatura de sinterizado conllevando a una mejor estabilidad a voltajes elevados. Los efectos mencionados son consecuencia de la segregación en la frontera de grano, conduciendo a la formación de granos separados de espinela. Las propiedades eléctricas de espinelas basadas en ZnO son sensibles a variaciones en la estructura cristalina (Branković *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2004; Bernik *et al.*, 2008).

Como se mencionó anteriormente,  $Zn_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  no dopado es una de las principales fases que comúnmente se encuentra en los varistores cerámicos basadas en ZnO, este compuesto se encuentra como una fase minoritaria, autores como Harrington *et al.* (2008b,a) y Miles y West (2005) comentan que el mecanismo de acción en los varistores no se conoce completamente.  $Zn_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  presenta dos fases polimórficas, de acuerdo a Harrington *et al.* (2008b), la transición de la fase del polimorfo  $\beta$  a baja temperatura al polimorfo  $\alpha$  de alta temperatura ocurre a 1225 °C. La fase  $\alpha$  es una espinela inversa cúbica con parámetros reticulares  $a \approx$

8.60 Å (Ezhilvalavan y Kutty, 1996; Miles y West, 2005; Harrington *et al.*, 2006; Filipek y Dąbrowska, 2009). Su configuración muestra 8 posiciones tetraédricas ocupadas por Zn y 16 sitios octaédricos ocupados aleatoriamente por Sb y Zn. La tasa de ocupación en la posición octaédrica es 1:2 Kuramochi *et al.* (2008). La geometría de la estructura tetraédrica y octaédrica varía débilmente con cambios en el ambiente y condiciones de cristalización (Talanov y Shirokov, 2012). La fase  $\beta$  adopta una compleja estructura ortorrómbica (Harrington *et al.*, 2008b,a), posiblemente una superestructura (Braun, 1952). Se ha reportado que una pequeña adición (orden de ppm) de cationes monovalentes - tales como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  - tiene una influencia en la propiedades eléctricas de los varistores de ZnO, probablemente porque actúan como inhibidores del crecimiento de grano, disminuyendo la cantidad de donadores y de esta manera aumenta la barrera potencial. Además, el tamaño pequeño facilita los efectos de difusión del catión litio dentro de la red cristalina del ZnO (Clarke, 1999; Meyer *et al.*, 2007; Houabes y Metz, 2009).

Por tanto, el objetivo del presente estudio es determinar la estructura cristalina del compuesto característico  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  en un intervalo de  $0.35 \leq x \leq 1$  con importancia en la elucidación de la distribución iónica. La investigación fue realizada por medio de difracción de neutrones y difracción de rayos X de sincrotrón, microscopía de transmisión de electrones, SEM-EDX y XPS, para tener la mayor información cristalográfica del compuesto.

# Hipótesis

- Es viable la síntesis del compuesto  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  en todo el rango  $0.3 < x < 1$  como una sola fase.
- Sobre la base de argumentos estereoquímicos es de esperar que los cationes  $\text{Sb}^{+5}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Li}^{+1}$  se ubiquen en sitios tetraédricos y octaédricos.
- La difracción de rayos X convencional presenta limitantes en cuanto a resolución geométrica y análisis de la distribución catiónica en la celda unitaria. La resolución satisfactoria de las estructuras de interés requiere el empleo de técnicas avanzadas (sincrotrón y neutrones). En particular, determinar si la distribución catiónica es la esperada o no es algo que no se puede por difracción de rayos X ni siquiera de sincrotrón, pero si por neutrones.

# Objetivo general

Determinar las estructuras de los compuestos en la solución sólida  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.35 \leq x \leq 1$  y  $\Delta x = 0.5$ .

## Objetivos particulares

- Proponer una estructura solución para cada compuesto de la serie con intervalos de concentración de  $0.35 \leq x \leq 0.7$ .
- Confirmar las estructuras solución con el uso del método Rietveld.
- Confirmar la concentración de la muestras por los métodos SEM-EDAX y XPS.
- Describir, analizar y confirmar la distribución de los iones dentro de la estructura por diferentes técnicas de difracción tales como difracción de rayos X de sincrotrón, de neutrones y de electrones.
- Identificar e indexar los nuevos picos cuando  $x = 1$  del compuesto  $\text{LiZnSbO}_4$ .

# Marco teórico

## 4.1. Varistores de ZnO

Los varistores<sup>1</sup> basados en ZnO son resistores cerámicos con amplio uso en la protección de circuitos eléctricos, electrónicos y componentes del sobre-voltaje, además, poseen una significativa característica no óhmica corriente-voltaje (Meshkatoddini, 2011).

### 4.1.1. Microestructura

La microestructura de los varistores cerámicos se realiza al sinterizar polvo de ZnO dopado con cantidades pequeñas de aditivos tales como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entre otros, a temperaturas en un rango de 1100 - 1300 °C.

En la figura 4.1 se aprecia la microestructura usual de los varistores base ZnO; en esta los granos de ZnO son dopados con Sb y Bi. Estos granos son semiconductores tipo-n, también en la figura se observa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y la espinela  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  que están en la frontera de granos; la frontera de grano ZnO-ZnO rica en bismuto es resistiva y es la principal causa de efec-

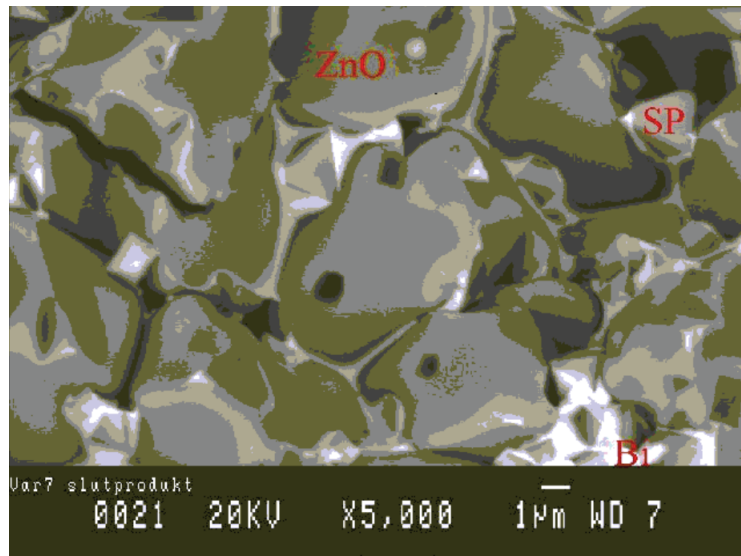


Figura 4.1: Microestructura usual de varistores ZnO tomadas por microscopía electrónica. (ZnO= granos de ZnO, Bi = Bismuto, SP=Espinelas) Sikalidis (2011).

<sup>1</sup>La palabra varistor es una composición de las palabras variable-resistencia.

tos varistores, mientras la unión espinela-ZnO no contribuye a los efectos no lineales de corriente-voltaje, sin embargo, la presencia de espinela conduce a que los granos de ZnO sean pequeños y entonces existan más fronteras de granos ZnO-ZnO (Meshkatoddini, 2011).

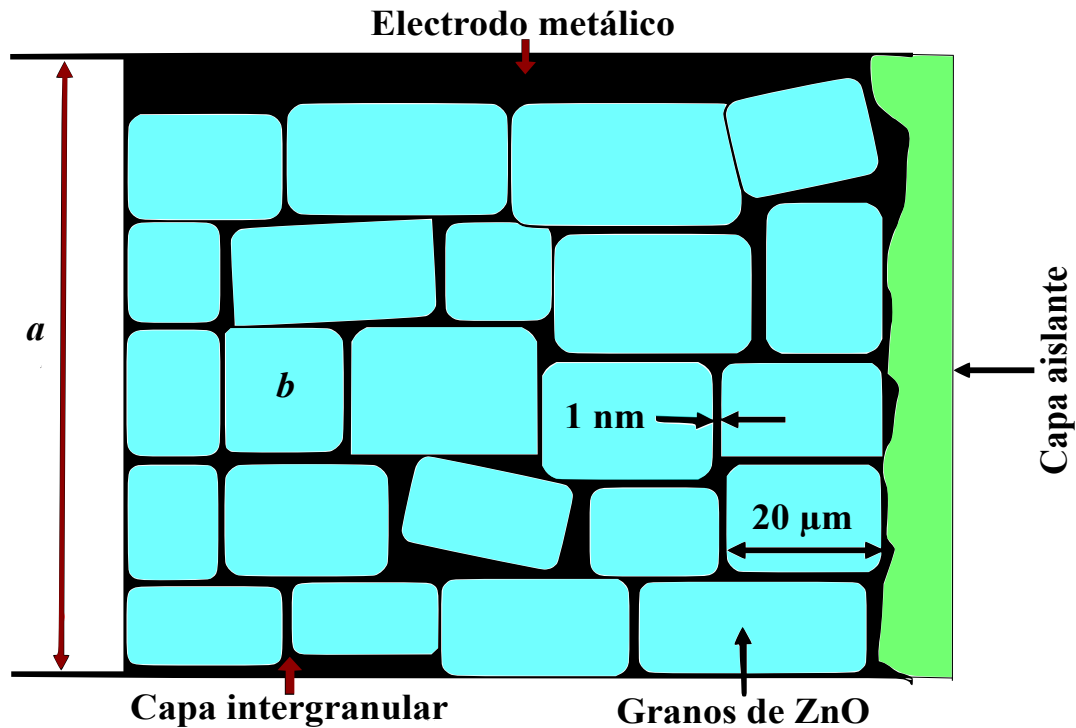


Figura 4.2: Modelo de fronteras de granos de ZnO-ZnO en un varistor óxido de zinc.  $a$  es la longitud de la columna varistor,  $b$  grano de ZnO (Tomada y modificada de Sikalidis (2011)).

El tamaño de granos ZnO ( $\approx 10 - 100 \mu\text{m}$ ) determina el número de fronteras de granos entre los electrodos del varistor, además, define en general el voltaje de ruptura y la longitud de la columna que actúa como un pararrayos (ver figura 4.2).

Compuestos como  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  son aditivos estándar utilizado para inhibir el crecimiento de granos de ZnO. La inhibición del crecimiento de grano de ZnO es normalmente atribuida a la existencia de las partículas tipo espinela  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , formadas en las fronteras de granos durante el tratamiento térmico.

Con el propósito de disminuir la dimensión de los varistores y a la vez preservar las propiedades de material, se han realizado muchas pruebas con varias formulaciones para



aumentar el umbral del campo eléctrico. Existen muchas investigaciones sobre este tema añadiendo óxidos aditivos tales como el óxido de litio, el óxido de manganeso, el óxido de antimonio, etc (Ezhilvalavan y Kutty, 1996; Harrington *et al.*, 2006, 2008b,a). Pero a menudo se observa una dificultad que al aumentar el umbral de voltaje disminuye la capacidad de energía. Por ejemplo, cuando el umbral de voltaje es alrededor de 100V/mm, la capacidad de absorción de energía es del orden de 100 a 120 J/cm<sup>3</sup>, pero cuando el umbral de voltaje es alrededor de 350 V/mm, la capacidad de absorción de energía cae alrededor de 30 J/cm<sup>3</sup>.

## 4.2. Estructura espinela

Los compuestos con estructura tipo espinela son un grupo muy importante, no solo como minerales naturales, sino, también en muchas ramas de estado sólido e ingeniería, su estudio es necesario para la comprensión de las propiedades físicas de los cristales (magnéticas, eléctricas, ópticas, entre otras). El entendimiento teórico de estas propiedades físicas esta íntimamente relacionada con las características estructurales como lo son parámetros reticulares, parámetros de oxígeno y distancia ión-cación (Talanov, 1981; O'Neill y Navrotsky, 1983; Biagioni y Pasero, 2014; Redhammer y Tippelt, 2016).

La espinela muestra fenómenos complejos de desorden que involucran dos sitios de cationes, los cuales tienen consecuencias en las propiedades físicas y fisicoquímicas. Es por ello, que el estudio de soluciones sólidas de espinela, han enfatizado la necesidad de comprender la distribución de cationes en estos sistemas complejos, aunado a que en el desarrollo de varitores cerámicos base ZnO se encuentra la fase Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> que es una espinela (O'Neill y Navrotsky, 1983; Talanov, 1989; Miles y West, 2005).

### 4.2.1. Características de las espinelas

La estructura espinela se caracteriza por presentar una celda unitaria cúbica centrada en las caras figura (4.3), contiene 32 aniones y cristaliza comúnmente en el grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $O_h^7$ , 227)(Thackeray *et al.*, 1987; Aroyo, 2002; Redhammer y Tippelt, 2016), los cationes se encuentran en posición Wyckoff  $8a$  ( $\bar{4}3m$ , a  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ) y  $16d$  ( $\bar{3}m$ , a  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Los aniones se ubican en la posición  $32e$ , la cual requiere un parámetro adicional, comúnmente designado por  $u$  y conocida en las espinelas como el parámetro de oxígeno.

Considerando el origen de la celda unitaria en el centro de simetría (Setting 2 Aroyo (2002)), entonces, los valores de  $u$  oscilan en un rango de entre aproximadamente 0.24 (para las espinelas de silicato) y 0.275. Valores de  $u = 0.25$  indican que los aniones forman un arreglo cúbico perfecto, definiendo tetraedros y octaedros regulares en los sitios  $8a$  y  $16d$ , respectivamente.

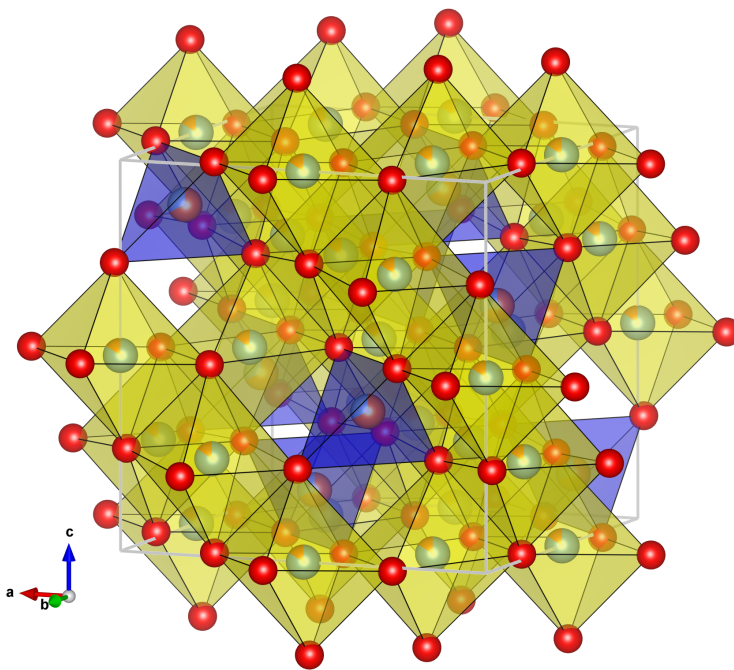


Figura 4.3: Estructura espinela.

La distancia catión-anión del octaedro (longitud de los enlaces) es 1.55 veces mayor que la longitud del enlace en el tetraedro. Un aumento en el valor de  $u$  implica un desplazamiento del oxígeno a lo largo de la dirección  $[111]$  y como consecuencia aumenta el tamaño del sitio tetraédrico a expensas del octaedro mientras se degenera a  $3m$ . Considerando la geometría de la celda unidad, la longitud catión-anión ( $R$ ) en los sitios tetraédricos y octaédricos esta

dado por la ecuación 4.1 (a, b) (O'Neill y Navrotsky, 1983; Talanov, 1989; Redhammer y Tippelt, 2016).

$$R_{tetra} = a\sqrt{3} \left( u - \frac{1}{8} \right) \quad (4.1a)$$

$$R_{octa} = a\sqrt{3u^2 - 2u + \frac{3}{8}} \quad (4.1b)$$

Las espinelas se describen por la fórmula química general de  $AB_2\Phi_4$ , donde  $\Phi$  es un anión divalente, A y B son cationes con carga formal de A= 2 y B= 3 (espinelas 2, 3), o A= 4 y B= 2 (espinelas 4, 2). También se clasifican por su distribución iónica, para ello definiremos el parámetro,  $x$ , llamado grado de inversión (ecuación 4.2). El grado de inversión representa la fracción de ocupación del catión B en un sitio tetraédrico. Si utilizamos la notación de paréntesis (“(...)”) y corchetes (“[...]”), para indicar los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, entonces será,

$$(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]\Phi_4 \quad (4.2)$$

Nótese, que si  $x = 0$  se conoce como espinela perfectamente normal (los cationes A se encuentran en los sitios tetraédricos y dos cationes B residen en dos sitios octaédricos), si  $x = 1$  se le llama espinela perfectamente inversa (los cationes B se encuentran en los sitios tetraédricos con cationes A y B en sitios octaédricos), y si  $x = \frac{2}{3}$  es una espinela con arreglo completamente aleatorio, es decir,



$$(A_{\frac{1}{3}}B_{\frac{2}{3}})[A_{\frac{1}{3}}B_{\frac{4}{3}}]\Phi_4 : \text{Espinela aleatoria}$$

En general,  $x$  tiene mucha relevancia en la descripción de las espinelas, debido a que cambios en su valor aunado con diferencias en el tamaño de los radios iónicos de A y B, implica, cambios en los parámetros estructurales  $a$  y  $u$  (Talanov, 1989; O'Neill y Navrotsky, 1983; Biagioni y Pasero, 2014; Redhammer y Tippelt, 2016).

### 4.3. Análisis con el método Rietveld

La herramienta dedicada a la solución de estructuras cristalinas es el difractómetro de monocristales, en el cual se determina la estructura de un cristal “ideal” de una fase dada, aprovechando que las reflexiones se miden individualmente y permite la evaluación del módulo del factor de estructura por separado. Por otro lado, se tiene la técnica policristalina, cuya desventaja es superponer los picos de difracción que corresponden a diferentes familias de planos cuyas distancias interplanares son iguales o aproximadamente iguales. Por las razones anteriores con esta técnica se investigan características específicas de muestras reales que se apartan en cierta medida de la estructura modelo (Young, 1993; Fuentes-Cobas, 2004).

Como se mencionó anteriormente la técnica de los policristales no es la herramienta ideal para la solución de estructuras, sin embargo, el uso del método Rietveld la ha complementado, convirtiéndola en una buena alternativa. El método Rietveld mejora a la técnica de polvos a un nivel superior de detalles en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como micro deformaciones y/o tamaño pequeño de cristalita y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las

estructuras cristalinas investigadas. En el caso de difracción de neutrones, es posible el estudio de fenómenos de orden magnético en policristales (Fuentes-Cobas, 2004).

Antes del método Rietveld todas los métodos de análisis estructural consideraban las intensidades integrales de los picos de difracción como magnitudes centrales de la medición; esto ha motivado a que existe una relación de proporcionalidad entre la intensidad integral y el módulo al cuadrado del factor de estructura ( $I \propto |F_{hkl}|^2$ ). El problema del análisis estructural es determinar las posiciones atómicas a partir de la colección de  $|F_{hkl}|^2$ . Notemos que lo que medimos con el patrón de difracción es el módulo del número complejo  $F$  y esto produce complicaciones de cálculos, comúnmente conocido como el *problema de la fase*.

### 4.3.1. Método Rietveld

El método Rietveld es un método de refinamiento estructural y no un método de solución de estructura a partir de cero. Sin embargo es una herramienta importante para el resolver en detalle estructuras de las cuales se tiene un modelo aproximado (Rietveld, 1969; Young, 1993; Fuentes-Cobas, 2004; Will, 2006).

En el método Rietveld se realiza un refinamiento de mínimos cuadrados hasta alcanzar el “mejor ajuste”<sup>2</sup> entre el patrón difracción de polvos medidos considerándolo como un todo y el patrón calculado, basados en simultáneos modelos refinados de la estructura del cristal, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otros especímenes característicos (por ejemplo; parámetro de red).

Sólo puede modificar ligeramente un modelo preconcebido de la estructura de la muestra que se estudia basado en conocimientos previos externos del material cristalino. Los

---

<sup>2</sup>Entiéndase por “mejor ajuste” el valor mínimo considerando simultáneamente todos los puntos de intensidad  $y_i$ .

parámetros que se utilizan al inicio (parámetros de partida) para tal modelo deben ser razonablemente cerca de los valores finales, es decir, el modelo inicial muy cercano al real. Más aún, la secuencia en la que se están refinando los diferentes parámetros necesita ser cuidadosamente estudiada.

### 4.3.2. Patrón de difracción

Un patrón de difracción de polvos de un material cristalino es un conjunto de perfiles de reflexiones individuales, cada reflexión tiene una altura, una posición, un ancho, colas que decaen gradualmente con la distancia, una área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg,  $I_{\mathbf{k}}$ , donde  $\mathbf{k}$  son los índices de Miller.  $I_{\mathbf{k}}$  es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura  $|F|^2$  (Young, 1993; Cullity y Stock, 2001; Fuentes-Cobas, 2004; Will, 2006).

Los cálculos para las intensidades  $y_{ci}$  son determinadas por  $|\mathbf{F}_{\mathbf{k}}|^2$  del modelo estructural, contribuciones ópticas, geometría de medición más el background (fondo), es decir, (ecuación 4.3)

$$y_{ci} = s \sum_{\mathbf{k}} L_{\mathbf{k}} |\mathbf{F}_{\mathbf{k}}|^2 \phi(\mathbf{2}\theta_i - \mathbf{2}\theta_{\mathbf{k}}) P_{\mathbf{k}} A + y_{bi} \quad (4.3)$$

donde:

$s$ : Factor de escala,

$k$ : Índice de Miller,  $h, k, l$ , para las reflexiones de Bragg,

$L_{\mathbf{k}}$ : Factor de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad,

$\phi$ : Función del perfil de reflexión,

$P$ : Función de orientación preferencial,

$A$ : Factor de absorción,

$F_k$ : Factor de estructura para el  $k$ -ésima reflexión de Bragg, y

$y_{bi}$ : La intensidad del background en el  $i$ -ésimo paso.

El factor de estructura,  $F_k$ , es dado por la ecuación 4.4

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp [-M_j] \quad (4.4)$$

donde:  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller,  $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  son las coordenadas fraccionarias del  $j$ -ésimo átomo en la celda unitaria. El factor  $\exp [-M_j]$  se denomina factor de Debye-Waller y describe los desplazamientos aleatorios (térmicos y estáticos) de los átomos respecto de las posiciones de equilibrio. En el caso isotrópico se aplica la ecuación 4.5.

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (4.5)$$

donde:  $u_s$  es la raíz media cuadrática (térmica y estática) del desplazamiento del átomo  $j$ -ésimo respecto de su posición de equilibrio.

### 4.3.3. Parámetros refinables

Hoy son numerosos los problemas de análisis difractométrico que se resuelven con el método de Rietveld en todo el mundo. Se le emplea tanto en difracción de rayos X como en neutrones, se le considera una técnica sumamente poderosa para el análisis cuantitativo de fases, se le usa para refinar parámetros reticulares, se emplea en la evaluación de la perfección cristalina y de la textura. Finalmente, es una herramienta importante en la determinación de las posiciones atómicas en estructuras relativamente complejas. El éxito de su uso está dado, en buena medida, por la validez del modelo inicial de partida y por la adecuada estrategia

de refinamiento que se aplique.

Tabla 4.1: Secuencia sugerida para el refinamiento de parámetros. (Modificada de Fuentes-Cobas (2004))

Parámetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Escala (SF)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Background (1, 2)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Desplazamiento del cero			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ancho de perfil fijo( $W$ )					✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ancho de perfil variado ( $V$ )						✓	✓	✓	✓	✓
Textura (P)							✓	✓	✓	✓
Asimetría de perfil								✓	✓	✓
$x, y, z$									✓	✓
Factor Debye-Waller										✓

Es por esto la importancia de la secuencia de refinamiento, en la tabla 4.1 se muestra una secuencia sugerida de refinamiento. Autores como Fuentes-Cobas (2004), y Young (1993) consideran importantes las secuencias para evitar los falsos mínimos, sin embargo, en la práctica la secuencia puede variar o no ser viable, a *grosso modo*, la secuencia es función de los datos del difractómetro.

El refinamiento Rietveld<sup>3</sup> busca un mínimo global, pero falsos mínimos son siempre “posibles”. Además, los falsos mínimos no se pueden erradicar, sin embargo podemos reducir el riesgo variando el modelo inicial en varias formas significativas y observar si se alcanza el mismo mínimo, otra manera es aplicando restricciones en el procesos de refinamiento. (Young, 1993; Fuentes-Cobas, 2004; Will, 2006).

<sup>3</sup>El refinamiento Rietveld es más susceptible a los falsos mínimos que el refinamiento en mono-cristales.



## 4.4. Cristalografía

La cristalografía es la ciencia que tiene por finalidad el estudio de los cristales. A pesar de que es una disciplina antigua, la mayoría de su desarrollo fue realizado después del descubrimiento de los rayos X y su difracción por cristales. En la actualidad, tiene un papel primordial en el desarrollo científico, debido a su carácter interdisciplinario, por ejemplo, en las ciencias como: Química, la Física, las Ciencias de la Tierra, la Biología, las Matemáticas y la Ciencia de los Materiales, esto a dado inicio al desarrollo de nuevos intereses y técnicas cristalográficas (Giacovazzo *et al.*, 1992; Muller, 2013).

Uno de los objetivos de la cristalografía es determinar la estructura de los compuestos cristalinos, ya que nos permite conocer su propiedades físicas y fisicoquímicas, desafortunadamente, esta premisa no es trivial. Sin embargo, con el uso de técnica como la microscopia electrónica, difracción de rayos X, difracción de neutrones, el uso de sincrotrones y aplicación de métodos como el propuesto por Rietveld (1969), que lejos de ser técnicas separadas todos ellas se complementan y son una ayuda al momento de resolver la proeza científica de determinar estructuras.

### 4.4.1. Simetría

Se ha conocido como un hecho empírico desde que se estudiaron los cristales por primera vez, que casi todos tienen una simetría no trivial y, de hecho, la simetría siempre se ha considerado como una de las propiedades más importantes de los cristales. Los cristalógrafos del siglo XIX crearon la teoría de los grupos espaciales, la cuál dedujo analíticamente las principales propiedades de simetría de las distribuciones espaciales de la materia, esta teoría

se transformó en lo que hoy conocemos como Teoría de la Simetría de los Cristales debido al descubrimiento experimental de Max Von Laue en 1912.

La simetría, de acuerdo a Zachariasen (2004) es el espacio ocupado por un objeto que sufre una transformación y conserva todas las dimensiones lineales. Si las propiedades dadas del objeto son invariantes bajo esta transformación, es por definición una operación de simetría. Por lo tanto, si un punto  $\mathbf{r}$  se transforma en un punto  $\mathbf{r}'$  por medio de una operación de simetría, las propiedades del objeto tienen valores idénticos en  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  o son puntos equivalentes (ecuación 4.6).

$$\mathbf{r}' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r} \equiv [\boldsymbol{\phi}, \mathbf{l}] \cdot \mathbf{r} \equiv \boldsymbol{\phi} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{l} \quad (4.6)$$

Donde  $\boldsymbol{\phi}$  respresenta un tensor (un operador vectorial lineal, representado por una matriz) y  $\mathbf{l}$  un vector. El tensor  $\boldsymbol{\phi}$  para ser consistente con la invarianza de las dimensiones lineales, debe satisfacer la condición de ortogonalidad. Esto significa geoméricamente que la parte tensorial de la transformación  $[\boldsymbol{\phi} \cdot \mathbf{r}]$  consiste en una rotación, posiblemente acompañada de una inversión. La parte vectorial  $+\mathbf{l}$  representa una traslación.

Es posible que los objetos considerados anteriormente sean inicialmente definidos en términos de la invarianza de sus propiedades bajo una transformación particular. Estas operaciones de simetría las cuales son usadas para definir objetos se conocen como triviales. Cualquier objeto tiene mínimo una operación de simetría trivial y es conocida como la operación identidad la cual tiene la propiedad de transformar todos los puntos en si mismos (ecuación 4.7).

$$\mathbf{r} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \equiv [\mathbf{I}, \mathbf{0}] \cdot \mathbf{r} \quad (4.7)$$

Existen objetos que pueden tener operaciones triviales adicionales, es así como cualquier traslación es una operación de simetría trivial de cuerpos homogéneos y cualquier red de

traslación es una operación de simetría de una red cristalina.

Un objeto que tiene operaciones de simetría se dice que tiene simetría, y la colección completa de todas las operaciones de simetría de un objeto se define como su simetría. La simetría de un objeto es trivial si todas las operaciones de simetría lo son, la colección de simetría cumple con las condiciones de grupos.

#### 4.4.2. Difracción

Una de las técnicas más importantes en la ciencia de los materiales es la difracción. La técnica de difracción utiliza entes como rayos X y neutrones para extraer información de estructuras y así poder predecir posibles propiedades de los materiales. La Ley de Bragg es la condición básica necesaria en esta técnica (Giacovazzo *et al.*, 1992; Prince, 1994; Fuentes-Cobas, 2011; Zachariasen, 2004) (ecuación 4.8):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{4.8}$$

donde:  $n$  es un número entero y divisor común de los índices de Miller,  $d$  es la distancia interplanar y  $\lambda$  es longitud de onda del haz difractado.

Los difractogramas se presentarán en la escala del vector de dispersión  $\mathbf{Q}$ , que son independientes de la longitud de onda. Para introducir el vector de dispersión  $\mathbf{Q}$ , consideremos la base recíproca  $\{\mathbf{b}_i\}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) relacionada con la base directa  $\{a_i\}$  por (ecuación 4.9):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_a} 2\pi; \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_a} 2\pi; \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_a} 2\pi \tag{4.9}$$

donde:  $V_a = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$  es el volumen de la celda.

Podemos representar la condición de Bragg en el espacio-Fourier-recíproco. Observemos que cada nodo del espacio recíproco describe una familia de planos en el espacio directo (ecuación 4.10):

$$\mathbf{B}_h = \sum_i h_i \mathbf{b}_i \quad (-\infty < h_i < \infty) \quad (4.10)$$

nótese que los vectores recíprocos caracterizan la orientación de los planos del cristal (los vectores  $B_h$  son siempre ortogonales a la familia de planos  $h = (h_1, h_2, h_3)$ ), además, las distancias interplanares de la familia  $h$  es dado por la inversa del módulo de vector recíproco asociado (ecuación 4.11).

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{B}_h|} \quad (4.11)$$

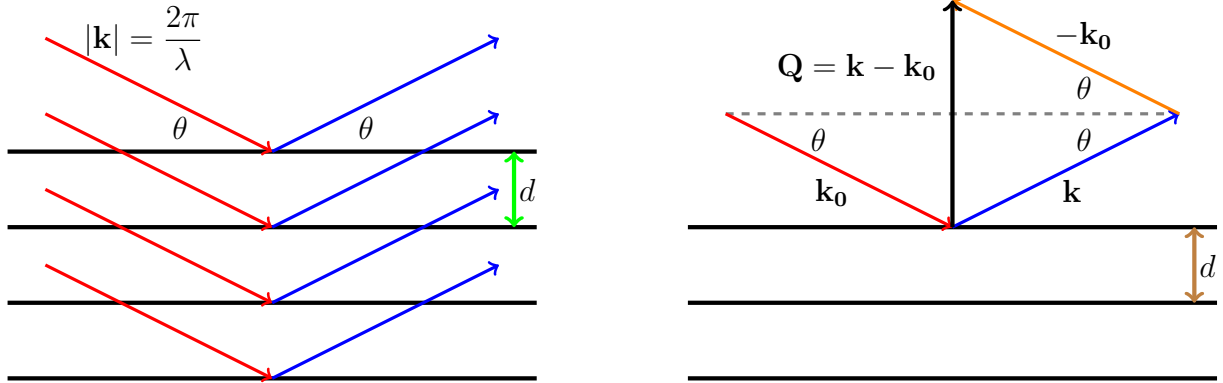


Figura 4.4: Condición Bragg en términos del vector de onda (Tomadas de Fuentes-Cobas *et al.* (2014); Fuentes-Cobas (2011)).

En la figura 4.4 se observa la familia de planos cristalinos orientados de acuerdo a la condición de Bragg, los haces incidentes y difractados son caracterizados por su vector de onda  $\mathbf{k}_0$  y  $\mathbf{k}$ , con  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . El vector de dispersión  $\mathbf{Q} \equiv \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , es un vector

perpendicular a la bisectriz de  $k_0$  y  $k$ , entonces, (ecuación 4.12)

$$|\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = 2|\mathbf{k}| \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d} = |\mathbf{B}_h| \quad (4.12)$$

de la ecuación 4.12 se sigue que la condición necesaria para satisfacer la ley de Bragg es

$$\mathbf{Q} = \mathbf{B}_h \quad (4.13)$$

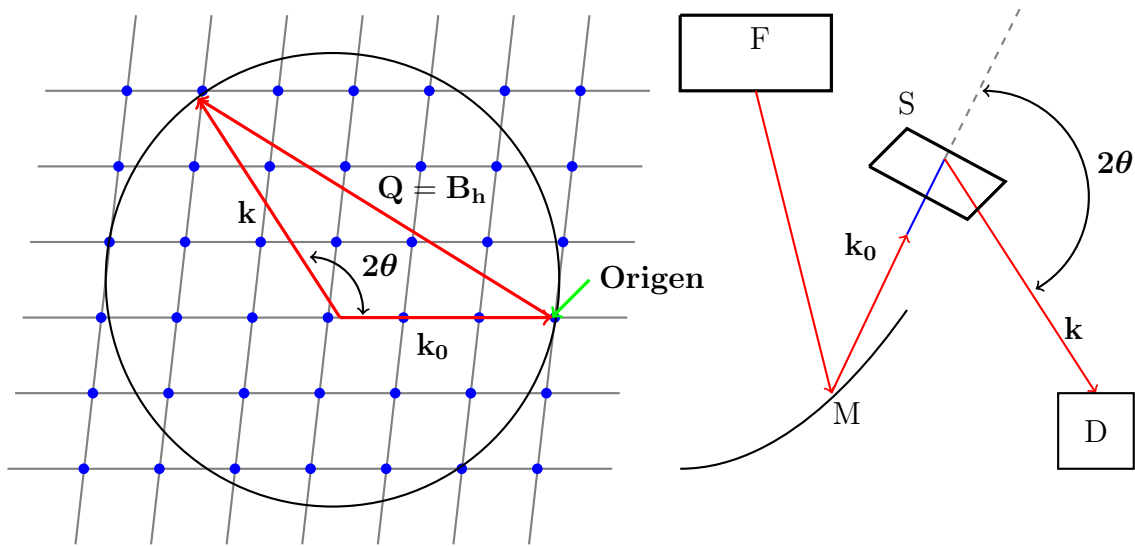


Figura 4.5: (Izquierda) Condición Bragg en términos del vector de onda. (Derecha) Dispersión de una muestra con radiación monocromática, donde, F: Fuente, M: Monocromador, S: Muestra, D: Detector (Tomada de Fuentes-Cobas (2011) [izquierda] y de Krivoglaz (1996) [derecha]).

Para ejemplificar la ecuación 4.13 nos apoyaremos de la figura 4.5; consideremos los puntos terminales de todos los vectores posibles,  $\mathbf{k}$ , que corresponden a posibles picos de difracción, que se encuentran en la superficie de una esfera que pasa por el origen del retículo recíproco con un radio  $\frac{2\pi}{\lambda}$ <sup>4</sup>. Si cualquier nodo del recíproco se encuentra en la superficie de esta esfera, entonces, la ley de Bragg se cumple para la familia de los planos de la red correspondientes

<sup>4</sup>Algunos autores consideran  $\frac{1}{\lambda}$  omiten el periodo

a ese nodo. Esta construcción fue introducida por primera vez por P. P. Ewald, por esta razón la esfera en el espacio recíproco a menudo se llama la esfera de Ewald. La esfera de Ewald tiene un radio igual al módulo de  $\mathbf{k}_0$ . Tal como se define en el cuadro, esta esfera pasa por el origen de la red recíproca. Si la superficie de la esfera intersecta un nodo de red recíproco, la forma descrita por el vector  $\mathbf{B}_h$ , entonces se cumple la condición  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{B}_h$ . Esto es simplemente otra manera de anotar la condición de difracción. Llegamos entonces a una formulación alternativa de la ley de Bragg: Si la esfera de Ewald intersecta un nodo de retículo recíproco, entonces habrá un pico de difracción. El vector de onda difractado  $k$  apuntará desde el centro de la esfera hacia el nodo  $\mathbf{B}_h$  (el origen recíproco es trivial, representa el haz directo transmitido).

#### 4.4.2.1. Rayos X de sincrotrón

La luz o radiación de sincrotrón, permite observar rincones intrincados de la naturaleza que son inaccesibles en detalle a otros tipos de luz, además podemos realizar mediciones de eventos naturales con mayor precisión (Roa, 2017). Un sincrotrón es un acelerador circular de partículas en la que los campos eléctricos (aceleradores) y magnéticos (deflectores) son sincronizados para asegurar que las partículas (generalmente  $e^-$ ,  $e^+$ ) sigan una geometría prescrita y un camino energético (Fuentes-Cobas, 2011) (ver apéndice C).

Las radiación sincrotrón tiene las siguientes características de acuerdo con Fuentes-Cobas (2011); Willmott (2011):

- Alta brillantez y alta intensidad, superando otras fuentes artificiales y naturales de rayos X por muchas órdenes de magnitud. Por ejemplo, comúnmente las fuentes de tercera generación tienen una brillantez mayores a  $10^{20}$  fotones  $s^{-1}mm^{-2}mrad^{-2}$   $(0.1\% BW)^{-1}$ , donde  $0.1\% BW$  denota un ancho de banda (bandwidth)  $10^{-3}$  centrado alrededor de la

frecuencia  $\omega$ .

- El haz presenta un pequeño ángulo de divergencia, es decir, alta colimación.
- Capacidad de configurar la energía/longitud de onda por monocromatización (de eV a MeV)
- Alto nivel de polarización
- Emisión de luz pulsada (pulsos por debajo de un nano-segundo)

Las diferencias en los sincrotrones radica en la manera de generar radiación, en la tabla 4.2 se muestran tres dispositivos y sus características.

Tabla 4.2: Diferencias en generación de radiación sincrotrón

Bending magnet*	Wiggler*	Ondulator*
Amplio espectro	Fotones con mayor energía	Radiación más brillante
Buen flujo de fotones	Más flujo de fotones	Tamaño de spot más pequeño
Sin carga térmica	Estructura magnética costosa	Parcialmente coherente
Menos costosa	Óptica enfriada costosa	Costoso
Fácil acceso	Menor acceso	Menor acceso

\*Nomenclatura en Inglés

La luz de sincrotrón ha sido utilizada en todo el mundo para una amplia gama de problemas científicos de casi todas las áreas del conocimiento: Química, Medicina, Biología, Física de materiales. Algunos de sus principales usos son: 1) Análisis estructural de materiales cristalinos y amorfos; 2) Análisis de difracción de polvos; 3) Cristalografía de proteínas y otras moléculas; 4) Dispersión de rayos X en ángulos bajos; 5) Tomografía; 6) Análisis de estrés residual; 7) Espectroscopia de absorción de rayos X y 8) Dispersión magnética.

#### 4.4.2.2. Difracción de Neutrones

El descubrimiento del neutrón es relativamente nuevo, alrededor de 1923, Ernest Rutherford basado en resultados de diferentes experimentos, hizo una suposición: en el núcleo del átomo debería existir otra partícula, distinta al protón, y esta partícula debería tener carga eléctrica nula. Sin embargo, fue hasta 1932 cuando Sir James Chadwick reprodujo un experimento en el cual la radiación de polonio atrapado en target de berilio, producía una inusual forma de radiación con una poder de penetración alto, teniendo un coeficiente de absorción en plomo de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  (Chadwick, 1932b,a; Valkovic, 2015).

Un neutrón es una de la partículas fundamentales que componen la materia, es pesada con una masa de 1.009 Daltons, un espín de  $1/2$ , y un momento magnético de 1.91319 magnetón nuclear. Esta partícula sin carga se encuentra en el núcleo de los átomos coexistiendo con el protón. Ambas partículas pueden vivir fuera del núcleo como partículas libres<sup>5</sup>, en el universo se compone más de la mitad de toda la materia visible.

Los neutrones tienen importancia en diversas áreas de investigación como por ejemplo:

- En química para el estudio de estructuras moleculares;
- En biología para la cristalografía de proteínas y la difracción de fibras y membranas;
- En física para la investigación de materiales magnéticos.

Por sus propiedades ondulatorias es utilizado en experimentos de difracción, la cual requieren una poderosa fuente de neutrones; para este propósito se sirve de reactores nucleares o reactores de pulso con flujo alto de neutrones lentos. En los reactores nucleares los neutrones están en equilibrio térmico con los átomos moderadores.

---

<sup>5</sup>Alrededor de  $885 \text{ s} \approx 15 \text{ min}$ .



De acuerdo con la ecuación de Broglie la longitud de onda de los neutrones emitidos (ecuación 4.14):

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (4.14)$$

donde  $m$  es la masa de los neutrones,  $v$  es su velocidad,  $h$  y  $k$  las constantes de Planck y Boltzmann respectivamente y  $T$  es la temperatura absoluta. El espectro de haz de neutrones canalizado del reactor es continua (“Blanca”), porque la distribución de velocidad Maxwelliana; su máxima a 100 °C corresponde a  $\lambda \approx 1.3 \text{ \AA}$ .

En reactores de investigación modernos, un flujo de alrededor de  $10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  es mantenido en el núcleo, pero el flujo colimado de neutrones monocromático que impacta con la muestra tiene una sustancial baja de intensidad, para explicar mejor lo anterior observemos la figura 4.6, un haz de neutrones con un espectro “blanco” pasa a través del escudo del reactor a lo largo de la línea terminando en un monocromador. La colimación primaria es realizada en la línea, los monocromadores comúnmente son

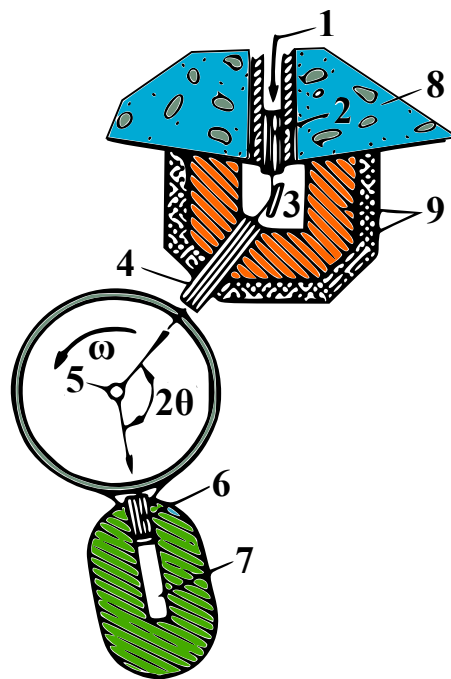


Figura 4.6: Difractómetro de neutrones. (1) Haz de neutrones de un reactor; (2) Colimador primario; (3) Monocromador; (4) Colimador secundario; (5) Muestra; (6) Colimador en frente del detector; (7) Detector de neutrones; (8) Escudo del reactor; (9) Escudo para radiación  $\gamma$  y neutrones (Tomada y modificada de Vainshtein (2010)).

monocristales grandes de Cu, Zn, Pb, otros metales y grafito pirolítico, los detectores son usualmente contruidos con gases de  $^3\text{H}$  o  $^{10}\text{BF}_3$ . La intensidad del haz monocromático resultante depende fuertemente de la calidad del monocromador y también de la colimación; un buen flujo de neutrones esta en el rango de  $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

El proceso de espalación es otra fuente poderosa de neutrones pulsados, en este proceso los neutrones son generados por bombardeos a un target de elementos pesados (uranio, plomo), por protones acelerados por medio de un sincrotrón de protones, estas fuentes dan como resultado patrones de difracción de alta resolución.

Los difractómetros de neutrones son similares en sus principios y diseños a los utilizados en rayos X, pero mucho más grandes debido a que estos deben poseer escudos para la radiación. Con los neutrones en versión policromática y usando una analogía del método Laue de rayos X, tenemos un detector fijo y un cristal rotando, los haces de neutrones con diferentes  $\lambda$  pueden ser medidos por el método de tiempo de vuelo (T.O.F.).

La interacción nuclear se describe por la amplitud de la dispersión nuclear (AD) las cuales son del orden de  $10^{-12} \text{ cm}$  y son medidas en unidades Fermi ( $f = 10^{-13} \text{ cm}$ ). Los valores de la intensidad de amplitud varía no monotónicamente con el número atómico ( $Z$ ) (figura 4.7). Isótopos de un mismo elemento tiene diferentes valores AD, para algunos isótopos el valor de AD es negativo debido a la presencia de niveles de resonancia en su núcleo (esto no ocurre en la dispersión rayos X y electrones). Así por ejemplo, para hidrógeno  $^1\text{H}$   $\text{AD} = -3.74f$  y para el deuterio  $^2\text{D}$   $\text{AD} = 6.57f$ . Notemos también que el tamaño de un núcleo es pequeño ( $10^{-15} \text{ m}$ ) comparándolo con la longitud de onda  $\lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$ , los valores de AD no disminuyen con el aumento del ángulo de dispersión, es decir, estos son constantes para todo  $\sin\theta/\lambda$ . Además, los átomos o iones que tienen un espín diferente de cero y/o momento magnético orbital exhiben una interacción adicional con el momento magnético del neutrón, la cual

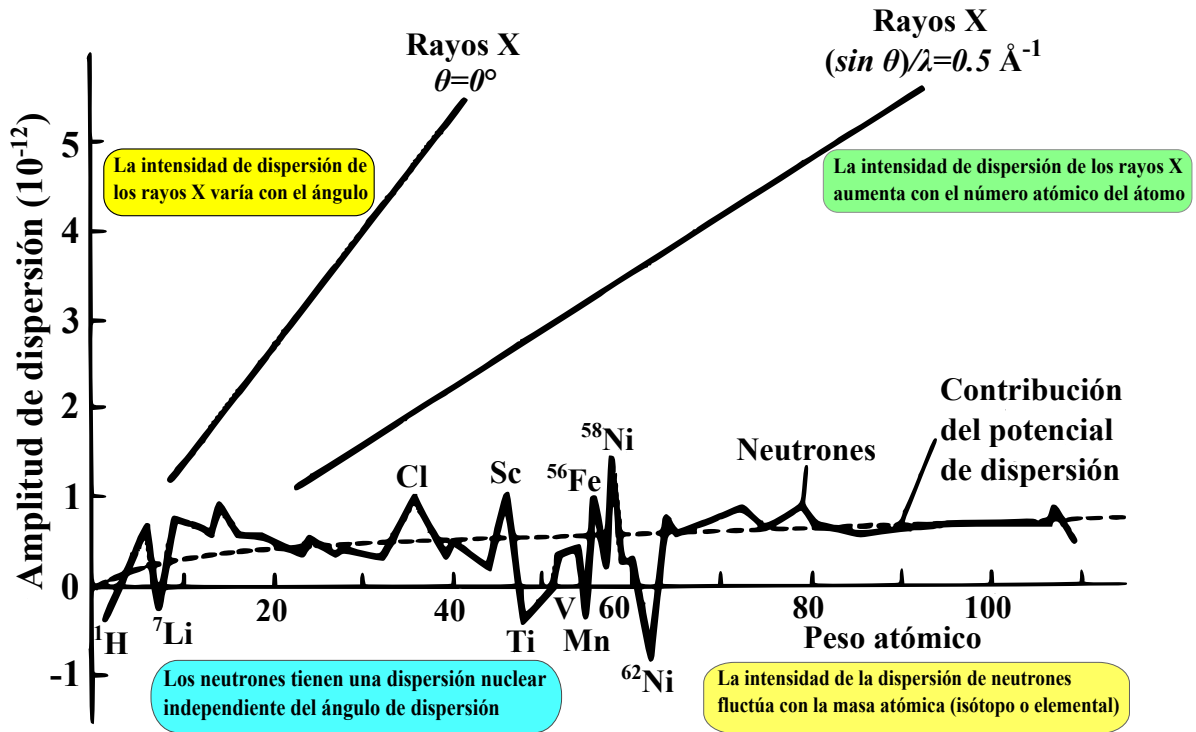


Figura 4.7: Dependencia de la amplitud de la dispersión nuclear coherente de neutrones versus peso atómico de los elementos (Tomada y modificada de Vainshtein (2010)).

tiene el mismo orden de magnitud que la interacción nuclear. La amplitud atómica  $f_M$  de la dispersión magnética depende de la forma de la capa electrónica relevante y disminuye con el incremento de  $\sin \theta/\lambda$ .

La intensidad de dispersión elástica coherente de neutrones no polarizados por un cristal es determinado por la suma de los cuadrados de las amplitudes de estructura (ecuación 4.15):

$$|F_{n\mathbf{H}}|^2 = \left| \sum_{j=1}^N b_j f_T \exp(2\pi i [\mathbf{r}_j \mathbf{H}]) \right|^2 + q^2 \left| \sum_{j'=1}^{N'} f_{j'mT} \exp(2\pi i [\mathbf{r}_{j'} \mathbf{H}]) \right|^2 \quad (4.15)$$

donde  $f_{j'mT}$  se refiere exclusivamente al  $N'$  átomo dispersando magnéticamente, si están presentes en la estructura, y  $q = \sin \alpha$  ( $\alpha$  entre los vectores de dispersión y magnetización) es el producto del vector unitario de la normal al plano de reflexión por el haz del vector.

Los análisis de difracción de neutrones son utilizados mayormente en refinamientos o

para la obtención de información adicional y para complementar estudios de estructuras por método de rayos X; muy a menudo se realizan investigaciones que son conducidos simultáneamente con rayos X, y así los datos en la celda unitaria, simetría y posiciones de otros átomos están disponibles.

En la tabla 4.3 se muestran algunas diferencias entre los neutrones y rayos X, se observa que el parámetro de dispersión y absorción es casi nulo con neutrones a diferencia de los rayos X, esto debido a que los neutrones no tienen carga y su momento de dipolo eléctrico es casi cero o demasiado pequeño para medirlo. Por estas razones, los neutrones pueden penetrar la materia mucho mejor que las partículas cargadas. Además, los neutrones interactúan con los átomos vía núcleo más que con fuerzas eléctricas y las fuerzas nucleares son de corto alcance del orden de femtómetros ( $10^{-15}$  m) y la materia sólida no es muy densa porque los tamaños de los centros de dispersión (núcleos atómicos) son comúnmente 100000 veces más pequeños que la distancia entre centros.

Tabla 4.3: Diferencias entre los rayos X y los neutrones

Parámetros	Rayos X	Neutrones
Difracción	Si	Si
Estructuras cristalinas	Si	Si
Interacciones	Electrones	Núcleo + Electrones★
Dispersión y absorción	Si	Casi nula
Atenuación	Alta	Muy baja
Intensidad	$10^{18}$ fotones $s^{-1} mm^{-2}$	$10^4$ neutrones $s^{-1} mm^{-2}$

★ Sólo para de materiales magnéticos (ver ecuación 4.15).

Como consecuencia, los neutrones pueden viajar largas distancias a través de muchos materiales sin ser dispersados o absorbidos. Por ejemplo, la atenuación, o disminución en la intensidad de un haz de neutrones por aluminio, es cerca del 1% por milímetro comparado

con el 99 % por milímetro o más para rayos X. En la figura 4.8 se ilustra como los neutrones penetran fácilmente varios materiales comparándolos con rayos X o electrones (Pynn, 2009).

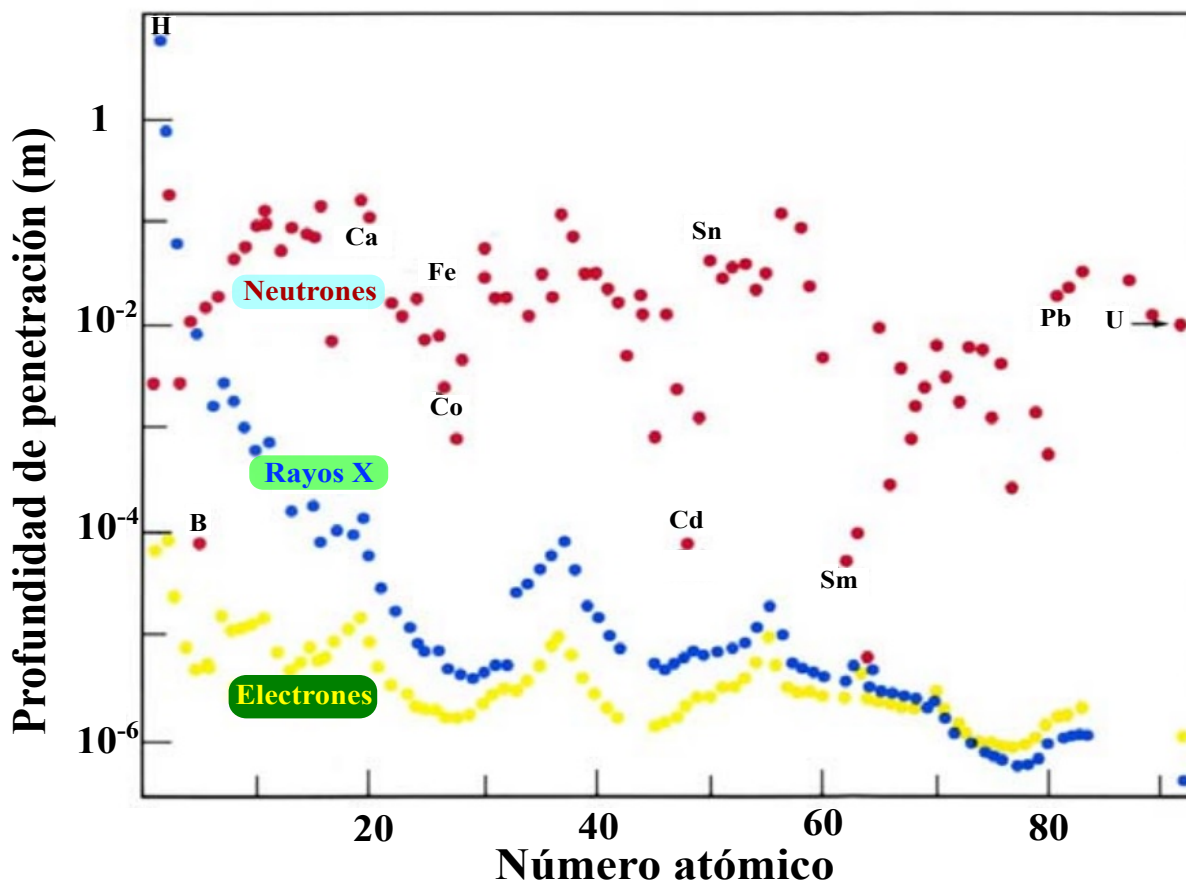


Figura 4.8: Profundidad de penetración (eje  $y$  en escala logarítmica) de un haz de electrones, rayos X y neutrones térmicos en un elemento particular en su forma sólida o líquida antes de que la intensidad sea reducida al 37 % de la intensidad inicial. Los neutrones presentan longitud de onda 0.14 nm (Tomada y modificada de Pynn (2009)).

La amplitud de la dispersión nuclear es una de las ventajas de la difracción de neutrones en análisis estructural. Estas incluyen, en primer lugar una mejor posibilidad de determinar a los átomos ligeros en presencia de átomos pesados. Una significativa ventaja en la detección de átomos de hidrógeno en cristales de diferentes compuestos, además, obtendríamos información adicional si los átomos de hidrógeno son sustituidos complemente o parcialmente por deuterio en contraste con los rayos X.

Otra ventaja es la posibilidad de distinguir átomos con valores cercanos de  $Z$  (número

atómico) que son difíciles de identificar por el método de difracción de rayos X.

Los valores de la amplitud de dispersión nuclear son independientes del ángulo de dispersión, mientras que la dispersión magnética sí depende del ángulo de dispersión, la disminución de la amplitud de estructura  $F_{n\mathbf{H}}$  con el incremento de  $|\mathbf{H}|$  depende exclusivamente en el factor de temperatura. Por lo tanto, con los neutrones la amplitud de estructura puede ser medido a valores altos de  $\sin\theta/\lambda$ , es decir, altos  $hkl$  (bajos  $d_{hkl}$ ) que en rayos X y/o puede dar la posición y los parámetros de los movimientos térmicos con una precisión mayor que en los rayos X (Vainshtein, 2010; Will, 2006; Hammond, 2009).

#### 4.4.2.3. Difracción de electrones

El movimiento del electrón es descrito por la ecuación de onda de Schrödinger (ecuación 4.16)

$$\Delta^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (4.16)$$

Donde,  $\psi$  es la función de onda,  $E$  es la energía total y  $U$  es la energía potencial. Una onda incidente tiene la forma  $\psi_0 = a \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r})]$ . Si los electrones son acelerados por un voltaje  $V$ , entonces,  $E = eV$ , y tendríamos la ecuación 4.17

$$\frac{k}{2\pi} = \lambda^{-1} = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \quad (4.17)$$

Tomando en consideración la corrección relativista tenemos  $V^* = V [1 + (eV/2mc^2)] [V]$  y entonces resulta la ecuación 4.18

$$\lambda = h(2meV^*)^{1/2} \approx 12.26V^{*-1/2} [\text{Å}] \quad (4.18)$$

Comúnmente en la difracción de electrones se utilizan dos rangos de energía: alta energía-HEED cuando  $V \approx 100$  kV y  $\lambda \approx 0.037$  Å, y baja energía - LEED, cuando  $V \approx 10 - 30$  kV y  $\lambda \approx 4 - 1$  Å. La energía potencial  $U(\mathbf{r}) = \varphi$ , donde  $\varphi(\mathbf{r})$  es el potencial electrostático.

Mientras que los rayos X son dispersados por los electrones en los átomos, los electrones incidentes son dispersados principalmente por los protones en los núcleos, la amplitud de dispersión es proporcional a  $Z$ . Sin embargo, los electrones del espécimen juegan un papel en la medida en que “protegen” los núcleos de los electrones incidentes en una cantidad proporcional a  $f$  (el factor de dispersión atómica de rayos X). Por lo tanto, la amplitud de dispersión atómica del electrón,  $f_e$  es proporcional a  $(Z - f)$ . Normalmente se expresa como una longitud de dispersión (en lugar de un número como  $f$ ) y las intensidades de dispersión de electrones se expresan así como áreas o secciones transversales de dispersión atómica.

En promedio  $f_e \propto \sqrt[3]{Z}$ , es así como los átomos ligeros dispersan más fuerte, en comparación con elementos pesados. Más importante aún es que la cantidad de dispersión es mucho mayor que para los rayos X en un factor de  $10^3$  o  $10^4$ , de modo que los haces de electrones se atenúan mucho más rápidamente. En la difracción de electrones de capas delgadas ( $\sim 1$  nm - 100 nm) de espécimen cristalinos<sup>6</sup> no se tiene analogía con el factor de estructura de difracción de rayos X, debido a que las interacciones dinámicas son más importantes que en los rayos X, es decir, no hay una forma sencilla de relacionar las posiciones atómicas con las intensidades de los haces difractados.

Como las longitudes de onda de los electrones son pequeñas comparadas con los parámetros reticulares de los cristales ( $\sim 3$  Å o más), el diámetro de la esfera de Ewald es muy grande en comparación con el tamaño de la celda unitaria de la red recíproca y el centro de la esfera de reflexión se ubica a lo largo del haz incidente.

---

<sup>6</sup>Usadas comúnmente en microscopía de transmisión de electrones (TEM).

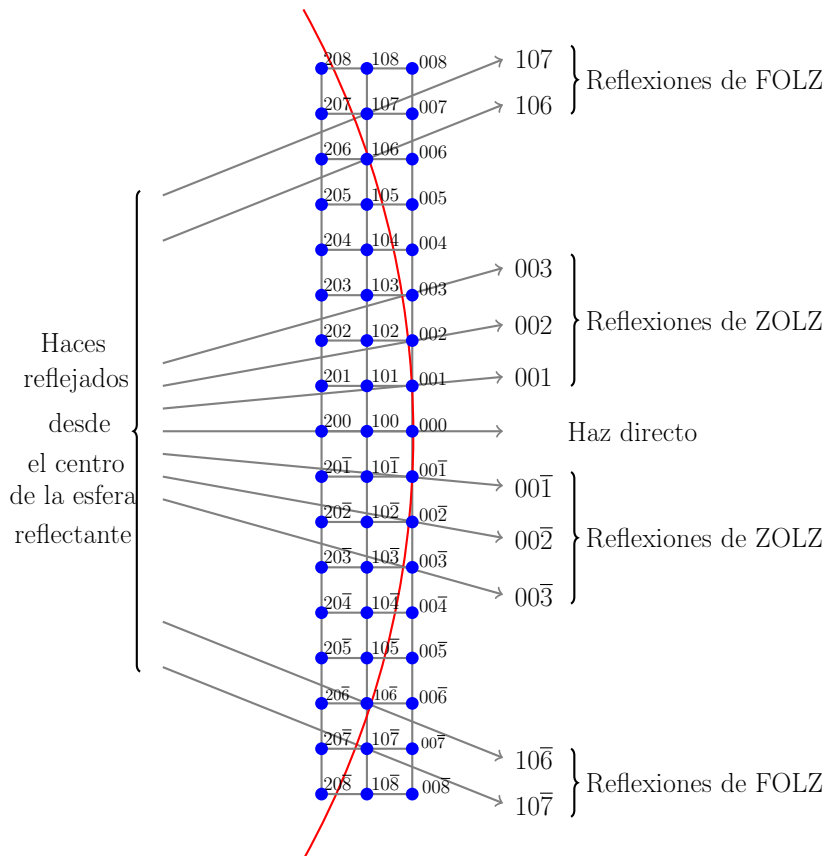


Figura 4.9: La construcción de esfera de Ewald para un cristal cúbico simple en el cual el haz de electrones es incidente a lo largo del vector de red rectilíneo  $a^*$  (eje  $x$ ). El vector de red recíproca  $b^*$  (eje  $y$ ) es perpendicular al plano de la página. Una sección de la esfera (centro más allá del borde izquierdo de la página) y los haces reflejados que pasan a pequeños ángulos desde el centro de la esfera a través de los puntos de red recíproca en ZOLZ (Zona de Laue de orden cero) dando puntos cercanos al haz directo y FOLZ (Zona de Laue de primer orden) dando puntos más alejados del haz directo [Tomada y modificada de Hammond (2009)].

En la figura 4.9 se muestra un diagrama de la esfera de Ewald de un cristal cúbico simple, se observa que el haz de electrones incidentes se dirige a lo largo del vector recíproco  $a^*$  o en el eje  $x$  y el centro de la esfera se encuentra a la izquierda del diagrama.

Cerca del origen (000) la curvatura de la esfera es tan pequeña que se aproxima a un plano perpendicular a la dirección del haz de electrones y, por lo tanto, pasa (en esta sección) muy cerca de los puntos 001, 002, 003,  $00\bar{1}$ ,  $00\bar{2}$  y  $00\bar{3}$  de la red recíproca y son los que satisfacen la ley de Bragg



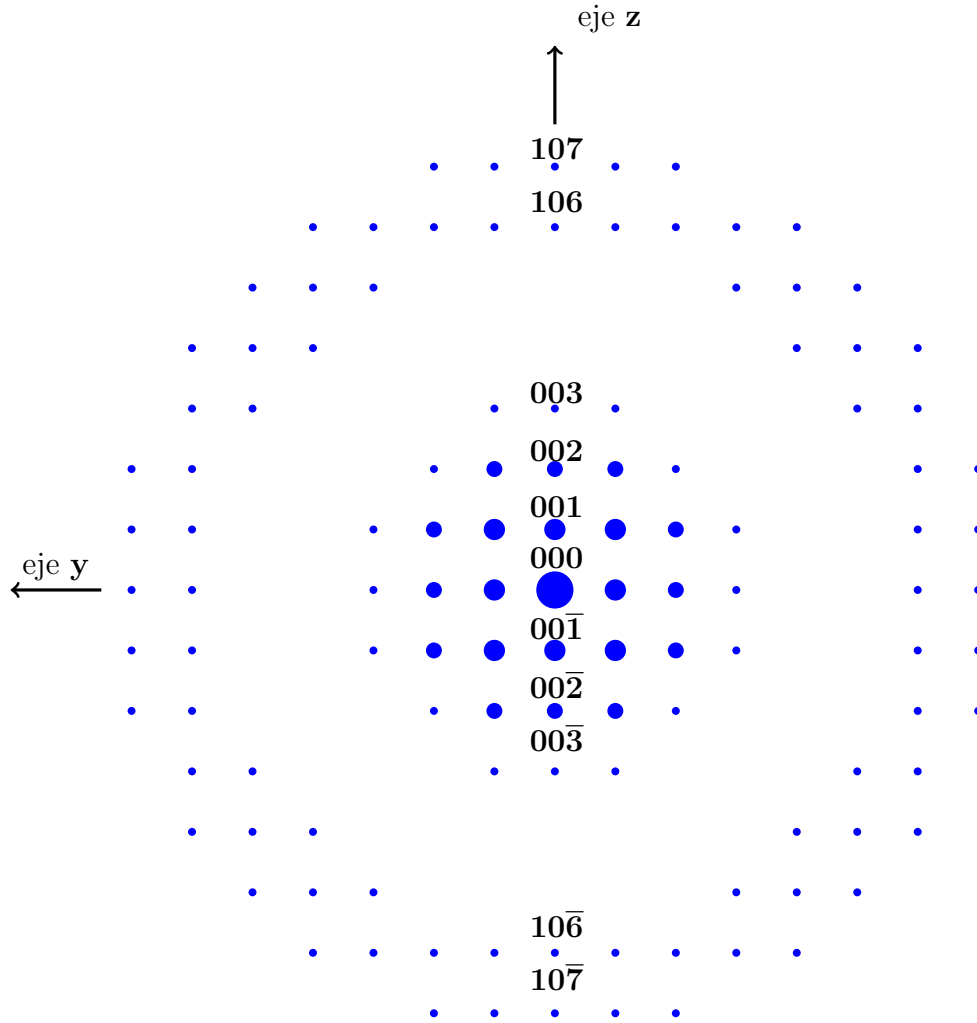


Figura 4.10: Patrón de difracción

A medida que avanzamos a lo largo de la superficie de la esfera de reflexión lejos del origen, comenzamos a cruzar la siguiente fila de puntos de la red recíproca que no pasa por el origen. Los puntos 106, 107,  $10\bar{6}$  y  $10\bar{7}$  de la red recíproca en esta fila se encuentran cerca de la esfera (y en las filas correspondientes arriba y abajo del plano del diagrama, todos se encuentran en la sección  $(1kl)$  de la red recíproca) también dará lugar a puntos de difracción, se dice que estas manchas están fuera de la zona de Laue de orden cero (alejadas del centro del patrón) y pertenecen a la FOLZ. Si continuamos hacia afuera, hacia el borde de la figura 4.9, llegamos a puntos de retícula recíprocos en la zona Laue de segundo orden (SOLZ para abreviar), estos son solo los dos primeros en una serie de zonas Laue de orden superior (HOLZ

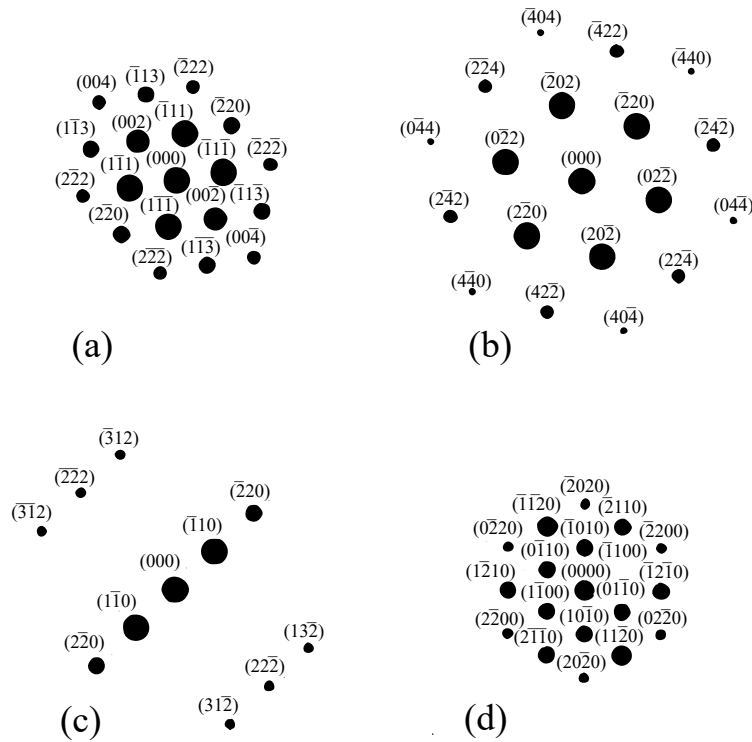


Figura 4.11: Patrones de difracción generados por programas de computadora, dibujados en la misma escala  $\lambda L = 16.1 \text{ \AA mm}$ . (a) Aluminio (fcc), eje de zona =  $[110]$ ; (b) Aluminio (fcc), eje de zona =  $[111]$ ; (c) Hierro (bcc), eje de zona =  $[112]$ ; (d) Titanio (hcp), eje de zona =  $[0001]$  (Tomada de Hammond (2009))

para abreviar).

La figura 4.10 muestra un patrón de difracción de la red recíproca ( $0kl$ ) agrupados alrededor del haz directo, por simplicidad y claridad, sólo se indexan los haces reflejados del tipo  $00l$ . Estos puntos de difracción pertenecen a la ZOLZ ya que todos surgen de puntos de retícula recíproca en una sección a través del origen o, de manera equivalente, todos surgen de planos en una zona, siendo el eje de la zona paralelo (o casi paralelo) a la dirección del haz de electrones.

El análisis de los patrones de difracción de electrones es esencialmente un proceso de identificación de las secciones recíprocas de la red que los originan. Existen muchos programas como por ejemplo; CaRIne los cuales generan el espacio recíproco, proporcionándole datos

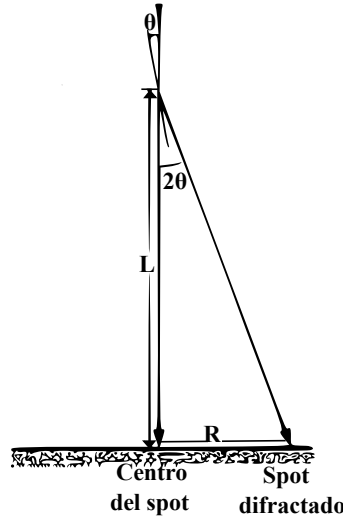


Figura 4.12: Representación idealizada de la trayectoria del haz incidente y difractado en el microscopio electrónico entre el espécimen y la pantalla.  $L$  es la longitud de la cámara y  $R$  es la distancia entre el haz directo y punto difractado (Tomada de Hammond (2009))

como parámetro reticular, grupo espacial, posiciones atómicas, la dirección del haz de electrones (eje de zona). Se tiene que tener precaución al alimentar los programas con los datos porque varios patrones diferentes de difracción de electrones de diferentes tipos de cristales de alta simetría tienen simetría idéntica y solo difieren en la escala. Por ejemplo, en la figura 4.11 los patrones de  $[111]_{fcc}$  y  $[0001]_{hcp}$  ambos son consistentes con patrones hexagonales de puntos.

El primer paso en el análisis de patrones de difracción de electrones es la medición de los espaciamientos  $d$ . En la figura 4.12 se muestra un conjunto de planos reflectores a un ángulo Bragg  $\theta$  al haz de electrones. Los haces difractados, en ángulo  $\theta + \theta = 2\theta$  con respecto al haz incidente cae sobre la pantalla a una distancia  $R$  del centro del spot. Cabe señalar que el dibujo ignora el curso determinado por la configuración de las lentes.

De la figura 4.12 tenemos que  $\tan 2\theta = R/L$ , pero como  $\theta$  es pequeño, entonces,  $\tan 2\theta \approx 2\theta$ , por lo tanto

$$d_{\mathbf{H}} = \lambda L/R \quad (4.19)$$

donde  $\lambda L$  se conoce como la constante de la cámara y que, como  $L$ , varía con la configuración de la lente en el microscopio.

# Experimental

Los policristales de  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.3 \leq x \leq 1$  fueron hechos por proceso de reacción en estado sólido, con la siguiente composición: (1)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.99 % Sigma Aldrich) deshidratado a 600 °C, (2)  $\text{ZnO}$  (99.99 % Sigma Aldrich) deshidratado a 200 °C, y (3)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (99.95 % Sigma Aldrich). Los compuestos fueron molidos en un mortero de ágata con acetona para favorecer una mezcla homogénea y luego calentados sobre un sustrato de Pt hasta una temperatura de 750 °C por seis horas hasta alcanzar la descarbonatación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . El tratamiento térmico final consistió en un proceso de cinco ciclos, con 24 h por ciclo a temperaturas crecientes desde 800 °C a 1000 °C ( $\Delta T = 50$  °C por ciclo) en atmósfera oxidante normal. Al final de cada tratamiento térmico, la muestra se retiró del horno y se enfrió a temperatura ambiente, se pesó, se volvió a moler y se repitió el tratamiento térmico.

Todas las muestras fueron medidas en el laboratorio de difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro D8-Advance, Bruker, con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  monocromática, en un rango de  $2\theta$  desde 10° a 135°, con un paso de registro de  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ .

Para verificar la composición elemental de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$ , se realizó una medición con el microscopio electrónico de rastreo SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy) utilizando un JEOL JSM-7600F, también se analizó por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un Thermo Scientific K-alpha, en ultra alto vacío con una fuente de rayos X monocromática  $\text{Al K}\alpha$  con una energía de 1486.6 eV. Las muestras  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$  y  $\text{LiZnSbO}_4$  se registraron por difracción de rayos X de sincrotrón (SyXRD) de alta resolución en la línea de haz MCX (ver apéndice A) de Elettra Sincrotrone Trieste, Italia. Teniendo en cuenta el espectro de salida de la línea MCX, se eligió el valor  $E = 13.048$  keV, que lleva a  $\lambda = 0.9500$  Å. La configuración experimental se calibró

mediante la medición de un estándar de silicio. El dominio angular medido fue  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , con un paso de registro de  $\Delta(2\theta) = 0.005^\circ$ . También se realizaron mediciones de difracción de neutrones (ND) en el beamline D1B (ver apéndice B) en el instituto Laue-Langevin, Grenoble. Las muestras fueron medidas dentro de un tubo de vanadio con un difractor con detector sensible a la posición, con paso 0.1 en  $2\theta$ , en un rango de  $1^\circ \leq 2\theta \leq 128^\circ$ , y neutrones de longitud de onda constante  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ . Además, se midieron en el microscopio de transmisión de Campo (TEM) JEM-2200FS 200 KV, en el laboratorio Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México.

A las muestras de  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.3 \leq x \leq 0.7$  se les hizo refinamiento estructural con programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). Las muestras  $\text{LiZnSbO}_4$  fueron analizadas utilizando el programa Topas 4.2.

Las etapas de refinamientos fueron; en la primera etapa de refinamiento, el factor de escala, cero error y background fueron ajustados, seguido de los parámetros reticulares, el perfil y los datos estructurales. Dentro del modelo estructural adoptado, las únicas coordenadas atómicas ajustadas fueron las coordenadas fraccionales de oxígeno.

Los factores de Debye-Waller se trataron como isotrópicos. Se consideraron dos restricciones: 1) la primera es que los espacios tetraédricos y octaédricos están totalmente ocupados y 2) es que los iones de antimonio se encuentran en los sitios octaédricos.

# Resultados y discusión

Las muestras de  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.3 \leq x \leq 0.7$  y  $\Delta x = 0.05$  mostraron un aspecto físico homogéneo de color blanco.

En la figura 6.1 se muestran los patrones de difracción, en esta se observa sólo una fase, cúbica conocida como “fase  $\alpha$ ”, se mantuvo estable a los 1000 °C, no se presentó la fase  $\beta$ .

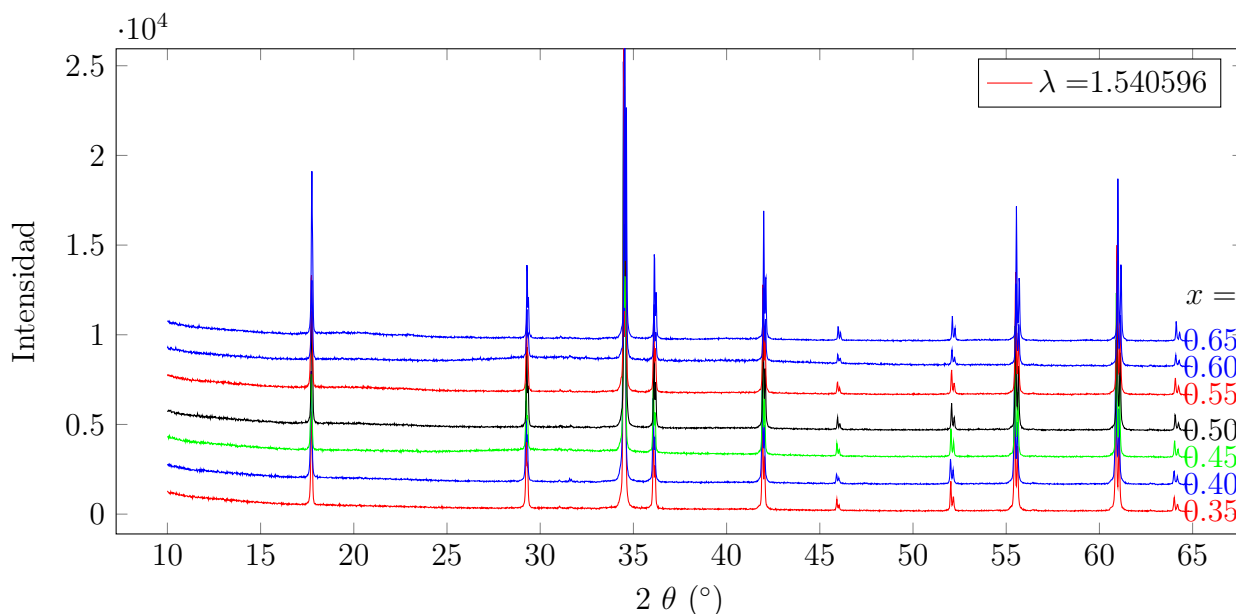


Figura 6.1: Difractogramas de  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  con  $0.35 \leq x \leq 0.65$  con  $\Delta x = 0.05$  medidos en DRX convencional por el método de polvos.

Es importante señalar que las muestras mantuvieron la estabilidad de la fase  $\alpha$  a menor temperatura que las muestras reportadas por Miles y West (2005); Harrington *et al.* (2008a,b); Ezhilvalavan y Kutty (1996); ellos obtuvieron la fase  $\alpha$  a temperaturas mayores de 1000 °C, mientras que Filipek y Dąbrowska (2009) reportaron que sus muestras a temperatura de 1000 °C presentaron fase  $\alpha + \text{ZnSb}_2\text{O}_6$ .

En la figura 6.2 se observa la ampliación de la reflexión del plano [311] de los difractogramas de  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  (figura 6.1), en esta, se aprecia un corrimiento del pico al aumentar la concentración de  $\text{Li}^+$  implicando una disminución en el parámetro reticular,

para confirmar este comportamiento se le realizó un refinamiento estructural por el método de Rietveld a los difractogramas de las muestras.

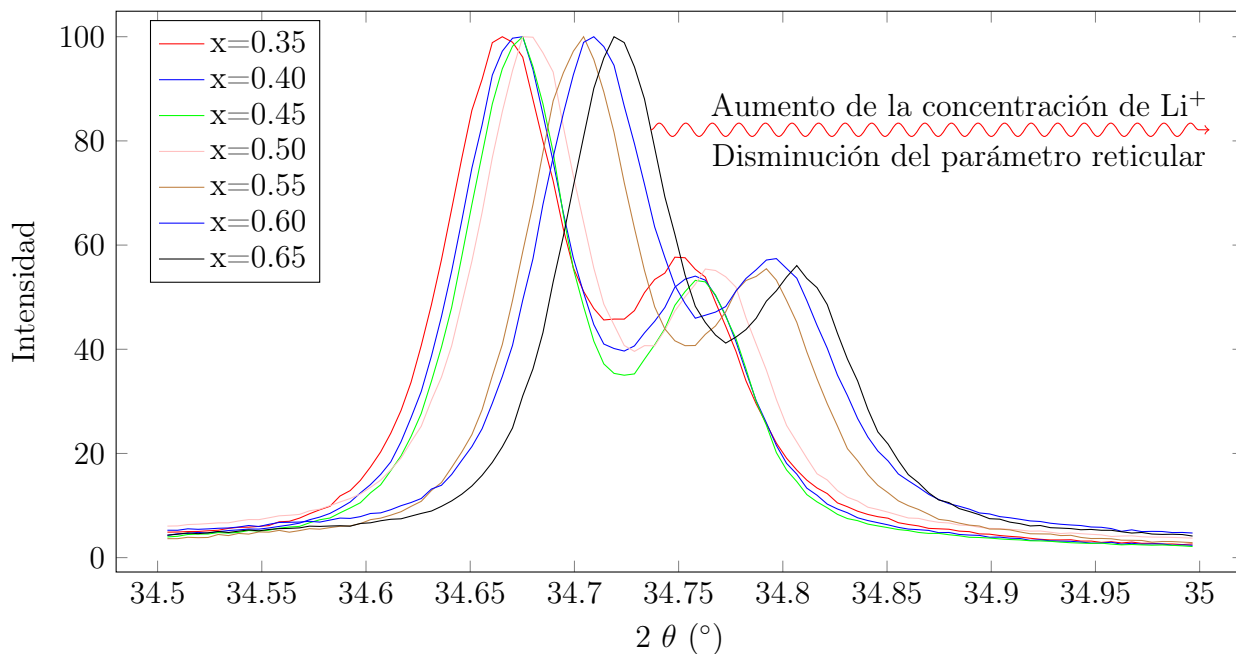


Figura 6.2: Ampliación normalizada de la reflexión del plano [311] de  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  con  $0.35 \leq x \leq 0.65$  con  $\Delta x = 0.5$  medidos en DRX convencional por el método de polvos.

En la figura 6.3 se muestra el gráfico de la variación del parámetro reticular ( $a$ ) con respecto al aumento en la concentración de  $\text{Li}^+$  ( $x$ ). En esta se observa la disminución del parámetro reticular de manera lineal, cuya función de ajuste  $a(x) = -0.0445x + 8.5793$ , esto implica que el valor del parámetro reticular de  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  es  $8.5793 \text{ \AA}$ , muy cercano a  $8.585 \text{ \AA}$  reportado por Ezhilvalavan y Kutty (1996), y ligeramente alejado del valor de  $8.6047 \text{ \AA}$  presentado por Harrington *et al.* (2008a). Este comportamiento es similar al obtenido por Harrington *et al.* (2006, 2008b,a) con una diferencia en la curva de ajuste, en los tres casos son mayores las pendientes a nuestros valores.

En la tabla 6.1 se muestran los datos cristalográficos de los refinamientos, cabe resaltar que la ocupación de Li es solamente numérica, debido a que los iones de  $\text{Li}^+$  tienen un factor de dispersión atómico pequeño, es decir, casi invisible a los rayos X, sin embargo, nuestro modelo



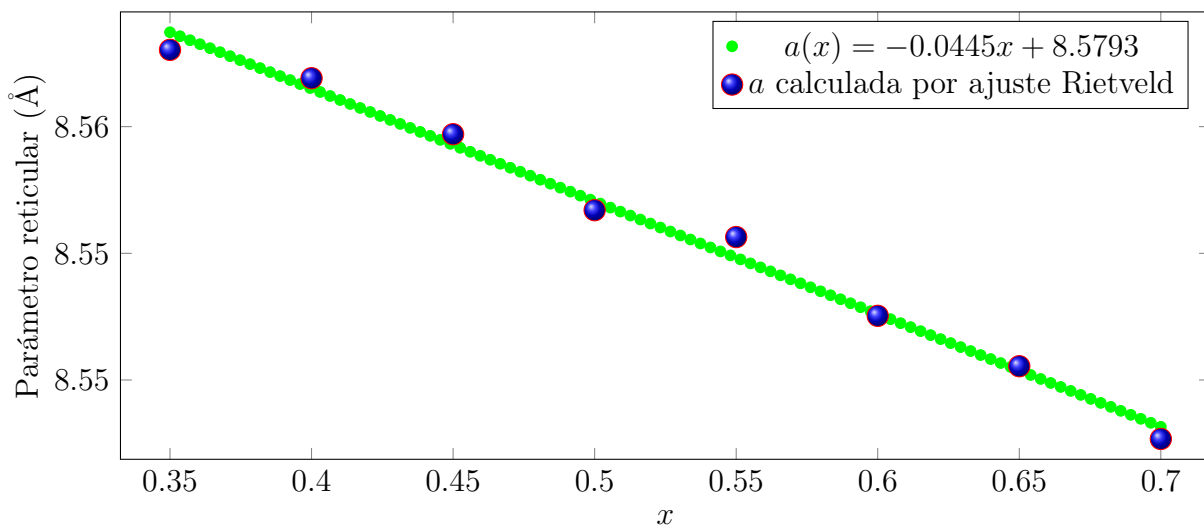


Figura 6.3: Gráfica de parámetro reticular ( $a$ ) vs concentración de Li ( $x$ ), de las muestras  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.35 \leq x \leq 0.7$ .

estructural propuesto indica que  $\text{Li}^+$  sustituye al  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Sb}^{+5}$  en la posiciones Wyckoff 8a y 16d, también propone que  $\text{Li}^+$  y  $\text{Zn}^{+2}$  se distribuyen en sitios tetraédricos y octaédricos, a diferencia de lo propuesto en el trabajo de Harrington *et al.* (2008b) para  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  dopados con Cr y Ni que solo  $\text{Zn}^{+2}$  fue ubicado en huecos tetraédricos, en contraste con el modelo de Ezhilvalavan y Kutty (1996) reporta  $\text{Zn}^{+2}$  en sitios tetraédricos y octaédricos.

Tabla 6.1: Datos cristalográficos del compuesto  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.35 \leq x \leq 0.74$ .

Concentración	Coordenadas fraccionarias	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.35	0.12500	Li1	0.79(0.10)	0.165(2)
		Zn1		0.835(2)
	0.5000	Li2	0.65(30)	0.090(2)
		Zn2		0.520(2)
		Sb1		0.390
	0.25773(32)	O1	1.19(9)	1

Concentración	Coordenadas fraccionarias	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.40	0.12500	Li1	1.416(57)	0.131(35)
		Zn1		0.869(35)
	0.5000	Li2	1.613(27)	0.135(35)
		Zn2		0.465(35)
		Sb1		0.400
	0.25986(35)	O1	1.061(79)	1
0.45	0.12500	Li1	1.378(57)	0.166(36)
		Zn1		0.834(36)
	0.5000	Li2	1.406(27)	0.142(36)
		Zn2		0.449(36)
		Sb1		0.408
	0.25953(37)	O1	1.737(107)	1
0.50	0.12500	Li1	1.886(31)	0.204(13)
		Zn1		0.796(13)
	0.5000	Li2	2.230(14)	0.148(13)
		Zn2		0.435(13)
		Sb1		0.416
	0.25978(14)	O1	3.045(46)	1

Concentración	Coordenadas fraccionarias	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.55	0.12500	Li1	0.988(54)	0.198(34)
		Zn1		0.803(34)
	0.5000	Li2	0.931(25)	0.176(34)
		Zn2		0.399(34)
		Sb1		0.425
	0.25805(36)	O1	1.469(96)	1
0.60	0.12500	Li1	1.176(45)	0.222(21)
		Zn1		0.778(21)
	0.5000	Li2	1.118(18)	0.189(21)
		Zn2		0.377(21)
		Sb1		0.433
	0.25680(22)	O1	1.711(63)	1
0.65	0.12500	Li1	1.422(33)	0.246(15)
		Zn1		0.753(15)
	0.5000	Li2	1.506(14)	0.202(15)
		Zn2		0.356(15)
		Sb1		0.442
	0.25803(15)	O1	2.172(47)	1

Concentración	Coordenadas fraccionarias	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.70	0.12500	Li1	1.553(48)	0.279(20)
		Zn1		0.721(20)
	0.5000	Li2	1.966(21)	0.210(20)
		Zn2		0.339(20)
		Sb1		0.45
	0.25872(21)	O1	2.618(67)	1

En la figura 6.4 se presenta el refinamiento estructural por medio del método Rietveld de la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ , los valores del coeficiente de confiabilidad del refinamiento fueron  $\chi^2 = 0.26$ ,  $R_p = 0.03$ ,  $R_{wp} = 0.04$  y  $R_{exp} = 0.02$ , valores similares se obtuvieron para las demás muestras de la serie. Cabe señalar que la imagen muestra un refinamiento estructural aceptable implicando que los iones con mayor densidad electrónica se ubican en posiciones adecuadas, es decir, el modelo estructural teórico propuesto es aceptable, sin embargo, a pesar de poseer coeficientes de confiabilidad pequeños no se puede determinar la posición de los  $\text{Li}^+$  dentro de la estructura; para tal efecto se eligió la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$  y las técnicas de difracción de neutrones y rayos X sincrotrónicos. Sólo se analizó una muestra debido a la escasa accesibilidad de las fuentes de neutrones y sincrotrón.

La muestra considerada fue elegida de forma que reflejara la distribución equilibrada de los iones de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Sb}^{+5}$ . Se realizaron análisis de EDXS-SEM y XPS a la muestra de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$  con el fin de determinar la cantidad de iones y saber si la concentración del compuesto era la correcta (figura 6.5 y 6.6).

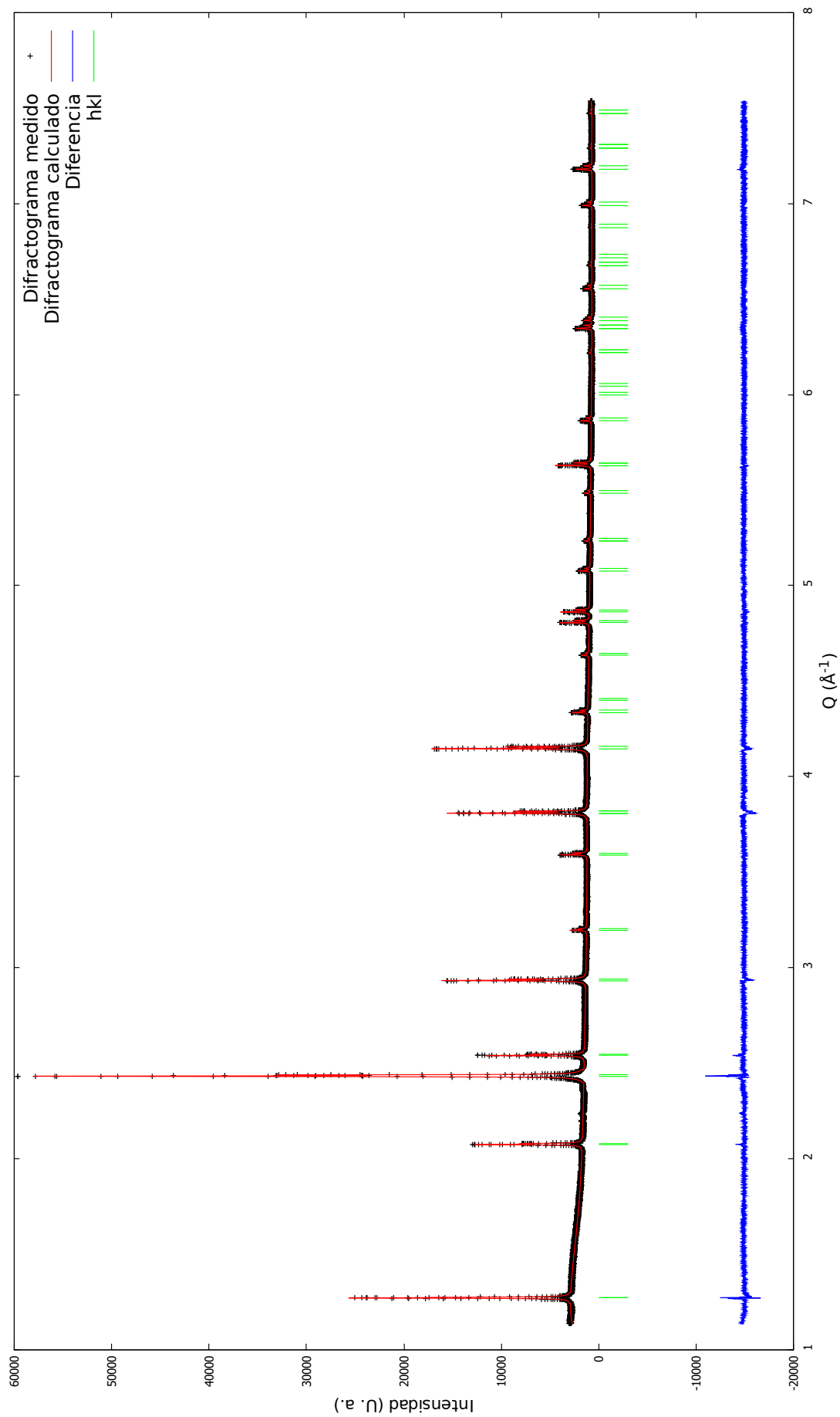
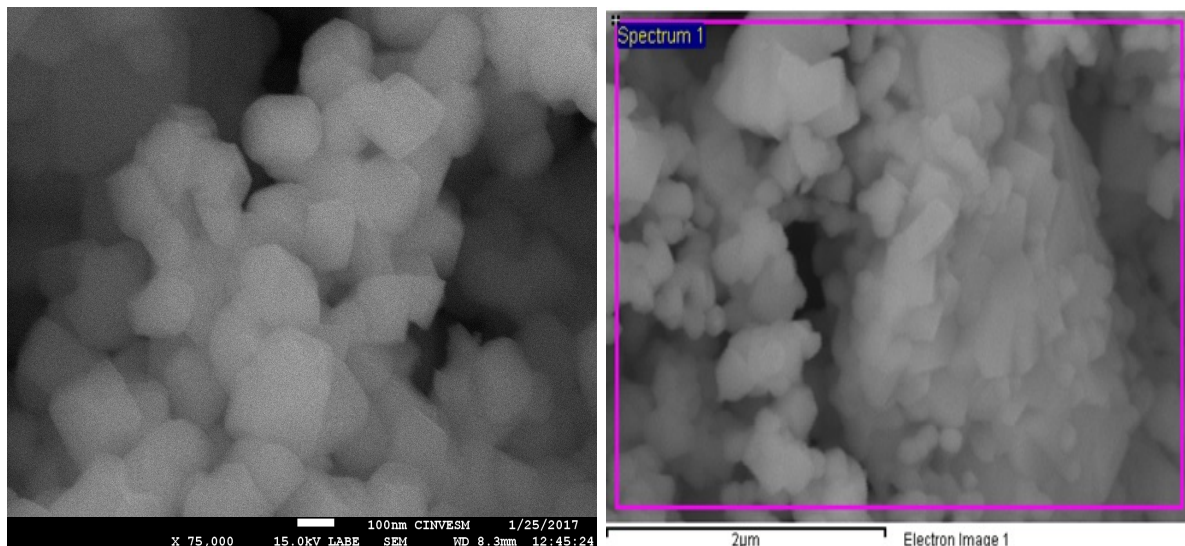
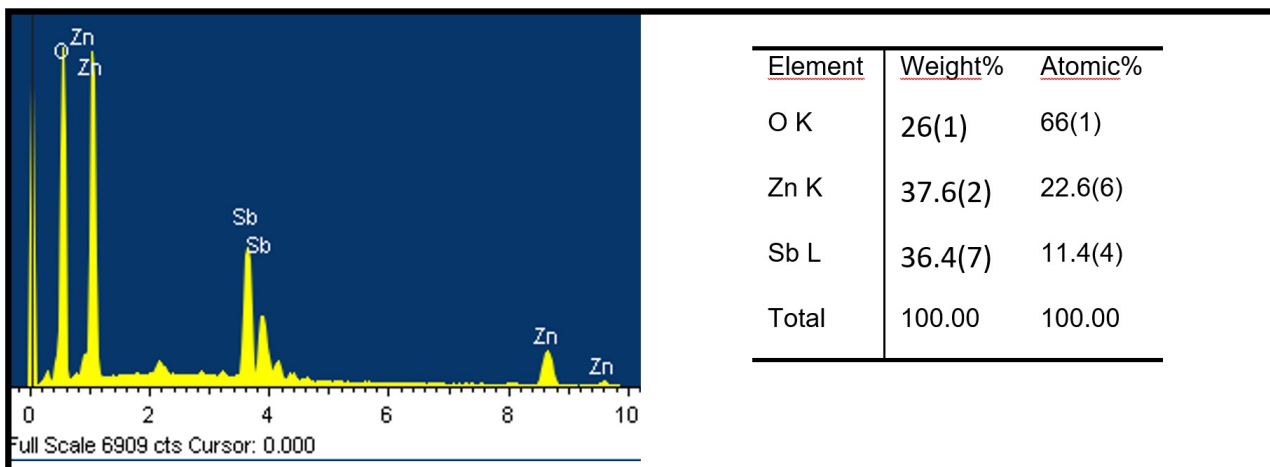


Figura 6.4: Análisis Rietveld de la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_5\text{Sb}_{2.5}\text{O}_4$ , medido y calculado con longitud de onda  $\lambda = 1.540596$   $\text{\AA}$ .



(a) Morfología de las partículas.

(b) Área representativa para la medición EDXS.



(c) Análisis elemental EDXS.

Figura 6.5: Medición SEM-EDXS de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$  (Marín-Romero *et al.*, 2017).

Las observaciones SEM se muestran en la figura 6.5 (a, b). Las partículas mostraron morfologías regulares, con superficies suaves y aristas definidas, las partículas tienen tamaño de aproximadamente 200 nm. En la figura 6.5 (c) se muestra un análisis elemental por medio de EDXS de un área representativa de aproximadamente  $4 \times 3 \mu\text{m}$ , la tasa en el porcentaje atómico para los átomos Zn y Sb es 2:1, en concordancia con la cifras significativas dadas en la fórmula química de la muestra analizada.

En la figura 6.6 se observa el espectro XPS del material analizado corregido con la posición

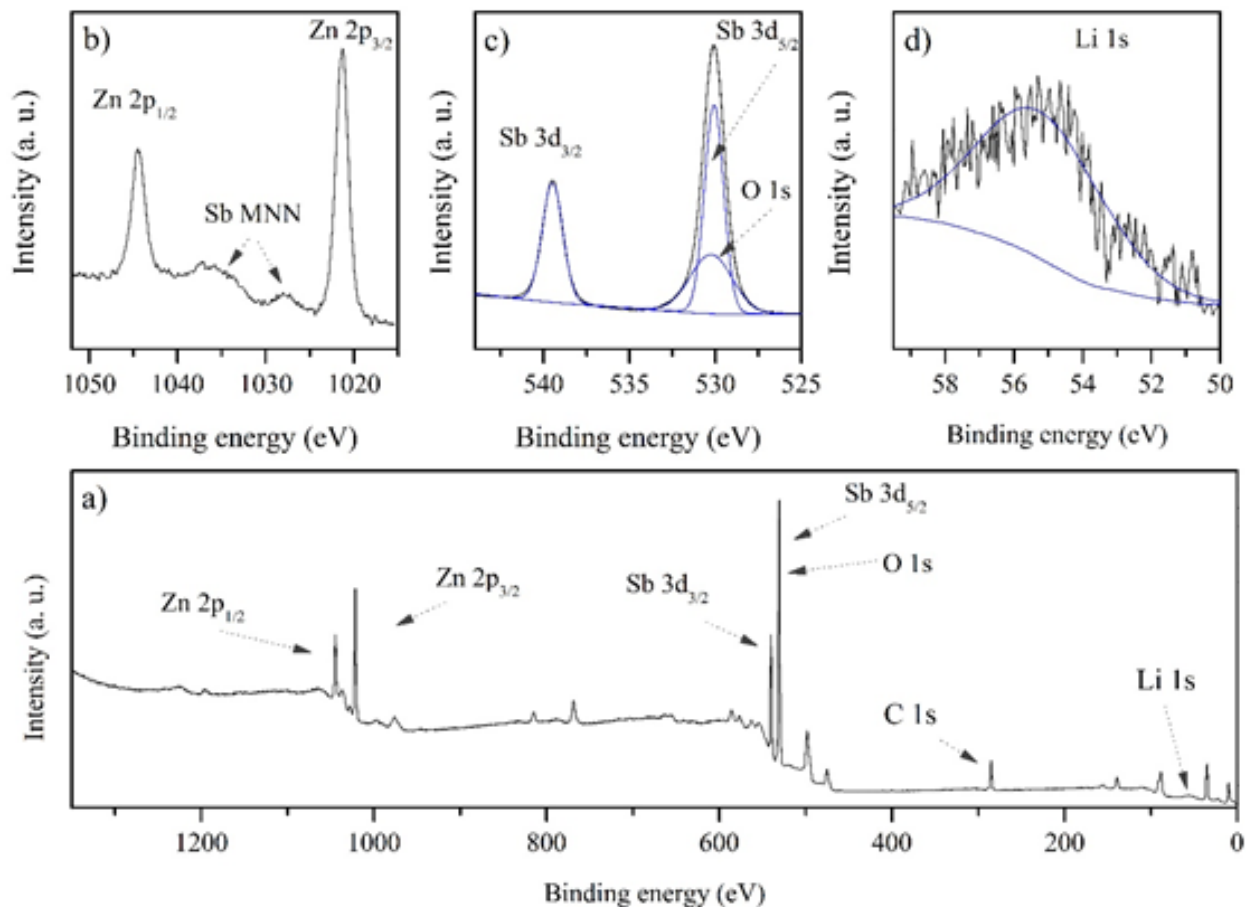


Figura 6.6: a) Espectro XPS de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ . b) - d) Espectros de Zn, Sb, O y Li respectivamente (Tomada de Marín-Romero *et al.* (2017)).

de C 1s a 284.8 eV, se nota la presencia de Zn, Sb, Li y O. En la figura 6.6 b), c), d) se muestran regiones ampliadas de los espectros de Zn 2p, Sb 3d<sub>3/2</sub>, O 1s y Li 1s del espectro XPS. La concentración atómica se calculó con la ecuación 6.1, donde  $C_x$  es la concentración atómica,  $I_x$  es el área debajo del pico del elemento  $x$  y  $S_x$  es la sensibilidad relativa del pico considerado.

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (6.1)$$

Los porcentajes de los elementos corresponden a la composición  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$  siendo Li (7.3%), Zn (22.4%), Sb (12.7%) y O (57.6%) (Marín-Romero *et al.*, 2017). Además, la

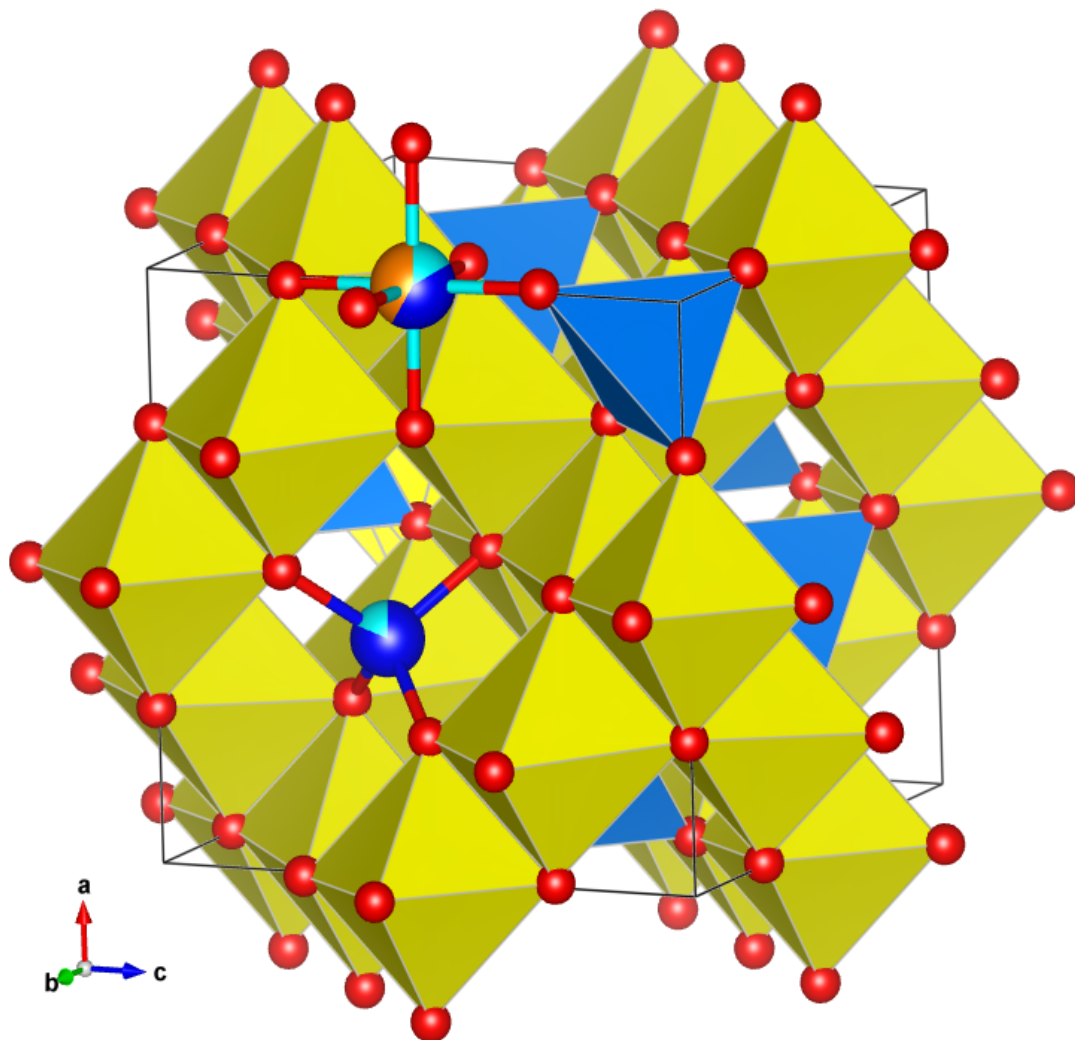


Figura 6.7: Estructura espinela de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . Los diferentes colores en las esferas representan el grado de ocupación de cada elemento. O (rojo), Li (verde), Zn (azul), y Sb (cafe). Los poliedros se centran en los sitios octaédricos y tetraédricos.

suposición de una ocupación total en los sitios octaédricos y tetraédricos concuerda con la neutralidad eléctrica del compuesto. El modelo teórico propuesto afirma que  $\text{Sb}^{+5}$  ocupan sólo las posiciones octaédricas puesto que poseen configuración electrónica  $t_{2g}^6e_g^2$  y fueron corroborados través del refinamiento (figura 6.8 y 6.9).

En la figura 6.7 se ilustra la estructura espinela del compuesto  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ , esta imagen fue creada con el programa VESTA (Momma y Izumi, 2011) utilizando los datos de la tabla 6.2, en esta tabla se detallan los datos cristalográficos y del refinamiento estructural



Tabla 6.2: Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{\frac{5}{3}}\text{Sb}_{\frac{2.5}{3}}\text{O}_4$ .

Datos cristalográficos			
Red cristalina, Grupo espacial		Radiación	
Cúbica, $Fd\bar{3}m$ (227)		Rayos X sincrotrónicos, $\lambda = 0.9500 \text{ \AA}$	
		Neutrón de longitud de onda constante, $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$	
$a = 8.5567(1) \text{ \AA}$		Morfología de la partícula: polvo equiaxial	
$V = 626.5078(2) \text{ \AA}^3$		Color : Blanco	
$Z = 8$			
Factor de confiabilidad Rietveld			
Datos ND		Datos SyXRD	
$R_p = 0.05$		$R_p = 0.06$	
$R_{wp} = 0.06$		$R_{wp} = 0.08$	
$R_{exp} = 0.05$		$R_{exp} = 0.05$	
$R_{Bragg} = 0.03$		$R_{Bragg} = 0.05$	
$\chi^2 = 1.631$		$\chi^2 = 4.0342$	
1150 puntos de datos		9794 puntos de datos	
Región excluida : Ninguna		Región excluida: 1 ( $23^\circ \leq 2\theta$ )	
	$x, y, z$	$U_{iso}$	Ocupación
Zn1	0.12500	0.0107(10)	0.82(4)
Li1			0.18(4)
Li2			0.16(4)
Zn2	0.50000	0.0121(6)	0.42(2)
Sb1			0.42(2)
O1	0.2596(1)	0.0131(3)	

Rietveld de ND y SyXRD.

Nótese que el parámetro reticular de la fase investigada es más grande que la espinela  $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$  ( $a = 8.2903(3) \text{ \AA}$ ) (Redhammer y Tippelt, 2016), similar a  $\text{Zn}_2\text{Co}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $a = 8.55917(9) \text{ \AA}$ ) y más pequeño que la espinela  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $a = 8.6047 \text{ \AA}$ ) (Harrington *et al.*, 2008a).

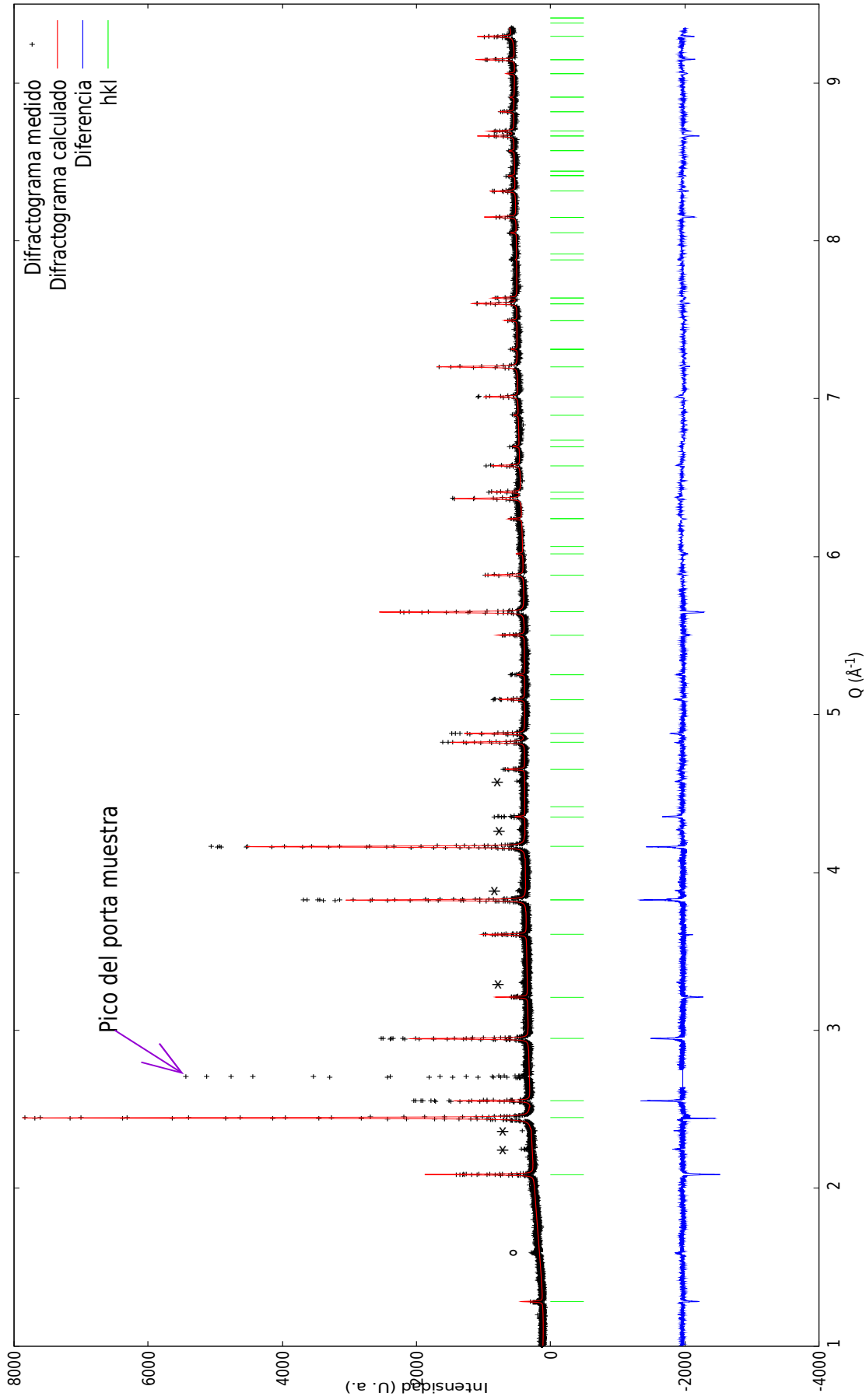


Figura 6.8: Patrón de difracción SyXRD observado y calculado de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ , medido y calculado con longitud de onda  $\lambda = 0.95 \text{ \AA}$ . La imagen muestra trazas  $\sim 1\%$  de  $\text{Li}_8\text{PtO}_6$  (°) y  $\text{ZnO}$  (\*). El pequeño intervalo alrededor de  $Q \approx 2.7$  no fue considerado en el refinamiento, debido a que muestra un fuerte pico del porta muestra.

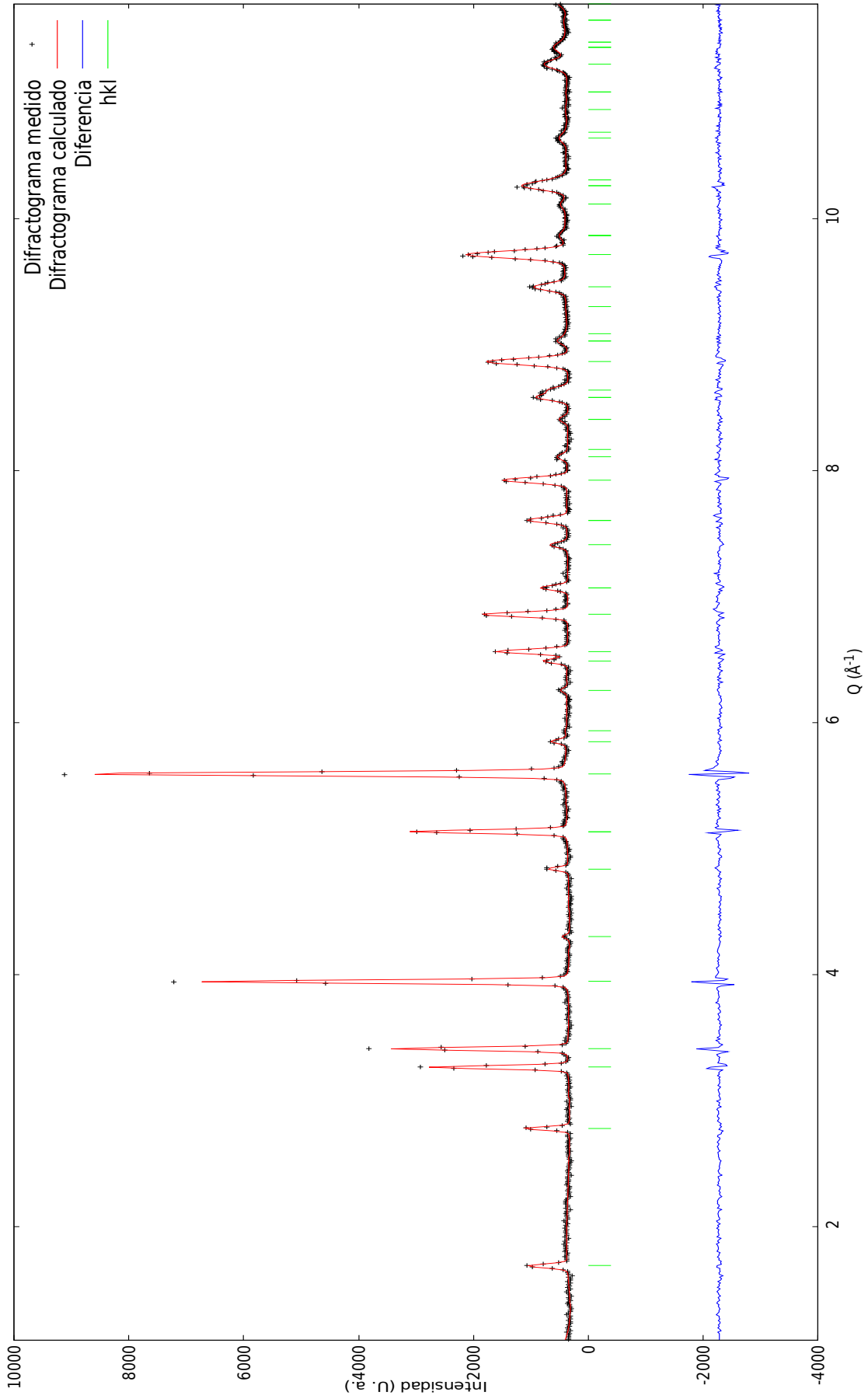
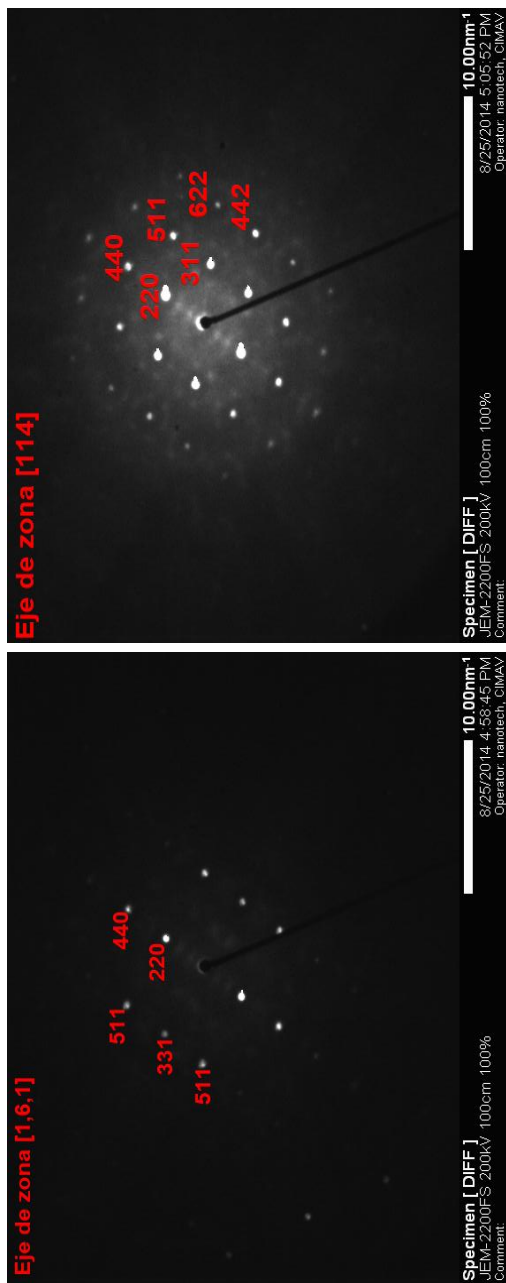


Figura 6.9: Patrón ND observado y calculado de  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . Mediciones estadísticas, nivel de background, intervalo  $Q$  y factor de confiabilidad Rietveld están en el rango usual. Medido con longitud de onda  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$

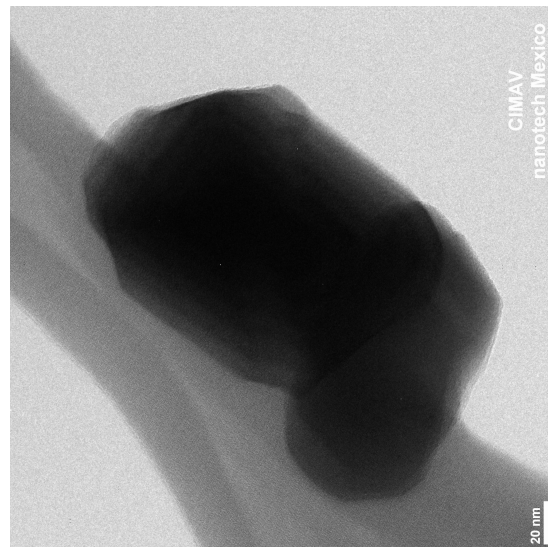
El refinamiento sitio-ocupación indica que los  $\text{Li}^+$  y  $\text{Zn}^{+2}$  son distribuidos en sitios tetraédricos y octaédricos. El valor determinado de la coordenada fraccional de oxígeno ( $u = 0.2596(1)$ ) es ligeramente mayor que el valor de la espinela ideal. Para explorar la implicación geométrica de este resultado, las distancias fueron calculadas por medio del programa Vesta (Momma y Izumi, 2011) y por la ecuación de O'Neill y Navrotsky (1983) y Talanov (1981). Los valores obtenidos utilizando los radios de Shannon y ponderados con el factor ocupación fueron  $b_t = 1.998 \text{ \AA}$  y  $b_o = 2.088 \text{ \AA}$ . Las longitudes de los enlaces de nuestro experimento en un sitio tetraédrico es  $b_t = 1.986(4) \text{ \AA}$ . Este valor es comparable con los de  $\text{Zn}_2\text{Co}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $b_t = 1.99807(2) \text{ \AA}$ ) (Harrington *et al.*, 2008a),  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  ( $b_t = 2.015(8) \text{ \AA}$ ) (Harrington *et al.*, 2006) y  $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$  ( $b_t = 1.857(2) \text{ \AA}$ ) (Redhammer y Tippelt, 2016). En sitios octaédricos, la longitud de enlace es  $b_o = 2.065(4) \text{ \AA}$ . El resultado que se obtuvo en este trabajo es ligeramente menor que los correspondientes a los reportes citados de Redhammer y Harrington ( $b_o = 2.0373(11)$ ) (Redhammer y Tippelt, 2016);  $b_o = 2.05950(2) \text{ \AA}$  (Harrington *et al.*, 2006);  $b_o = 2.072(5) \text{ \AA}$  (Harrington *et al.*, 2008a). La proporción obtenida  $b_o/b_t = 1.039$  es más pequeña que el correspondiente a una espinela ideal ( $b_o/b_t(\text{ideal}) = 1.155$ ), esto implica un incremento en el tamaño de los sitios tetraédricos a expensas de los octaédricos.

En las imágenes obtenidas con el microscopio de transmisión de electrones no se observan defectos estructurales, confirmando que los cambios en los tamaños de los sitios octaédricos y tetraédricos es principalmente a la distribución de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Li}^+$  y la diferencia en los radios iónicos efectivos (figura 6.10). En la figura (6.10) a y b se presentan dos patrones de difracción indexados cuyos ejes de zona son  $[1, 6, 1]$  y  $[1, 1, 4]$  respectivamente, también se observa un cristal de tamaño de  $\sim 150 \text{ nm}$  que se obtuvo de la misma muestra que se le realizó el difractograma (6.10 c).



(a) Imagen HRTEM

(b) Imagen HRTEM



(c) Muestra

Figura 6.10: Mediciones de TEM

Por otro lado, las muestras de  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.75 \leq x \leq 0.1$  se presentan en la figura 6.11 en esta se observa la aparición de nuevos picos de difracción con mayor notoriedad en el rango de 18 - 25 en  $2\theta$ . Cabe mencionar que en la imagen se observan dos regiones ampliadas, presentando dos picos (difractograma rojo) y otra cuatros picos (difractograma negro), esto implica que se tiene el efecto llamado “split peak”, esto es debido a ligeros cambios en los parámetros reticulares de la estructura implicando pérdida de simetría.

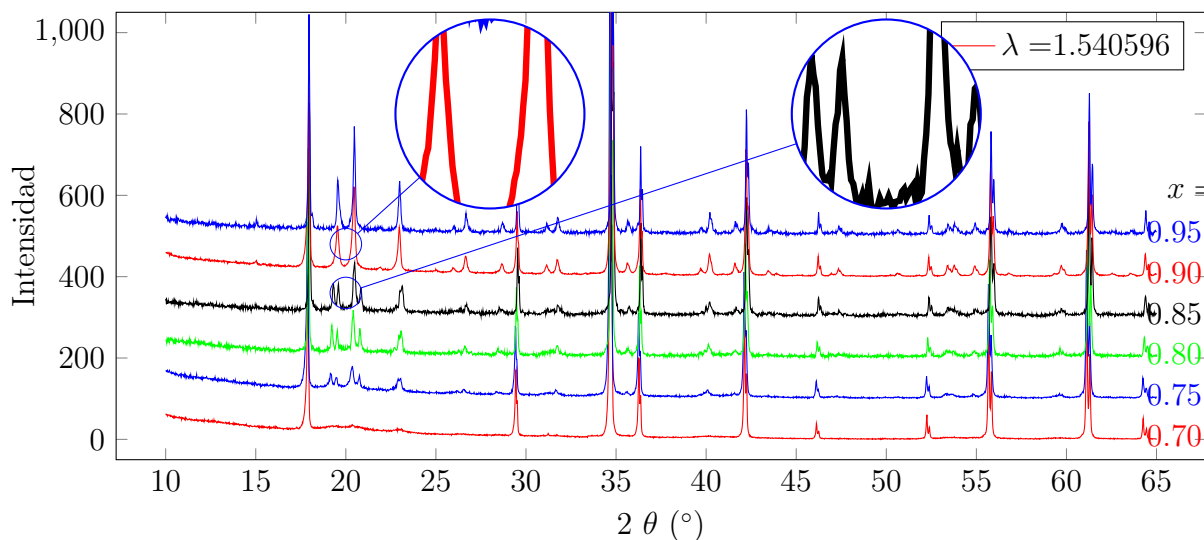


Figura 6.11: Difractogramas de  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$  con  $0.7 \leq x \leq 0.95$  con  $\Delta x = 0.5$  medidos en DRX convencional por el método de polvos. Las áreas circulares son los aumentos de regiones de los difractogramas.

Es notorio que al aumentar la concentración de Li estos nuevos picos incrementan su intensidad, por tal motivo se consideró la muestra  $\text{LiZnSbO}_4$  para determinar si estos nuevos picos pertenecían a una única fase.

Los datos cristalográficos de  $\text{LiZnSbO}_4$  se muestran en la tabla 6.3, esta información fue tomada de la base de datos de la International Centre for Diffraction Data (ICDD). En esta se reporta que el compuesto tiene una estructura ortorrómbica, y que los nuevos picos que aparecen en nuestros difractogramas son parte de una misma fase, como se muestra en las líneas de difracción graficada en la figura 6.12, si embargo, se observa que no todas las

reflexiones del difractograma que se obtuvo se justifican, por ejemplo, los picos ubicados en  $Q = 1.075, 1.76, 2.20$  y  $2.30$  por mencionar algunos no presentan reflexión. Esto implica que la estructura ICCD no corresponde con la que se presenta en este estudio.

Tabla 6.3: Datos cristalográficos de  $\text{LiZnSbO}_4$  tomada de la ICCD.

Clasificación de la fase	
Número de tarjeta	00-080-1364
Nombre	Oxido de Antimonio Zinc Litio
Formula	$\text{Li}_3(\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.5})\text{SbO}_{5.82}$
I/Ic	6.8
Calidad	C (Excelente)
Referencia	McIlvried, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1973)
Grupo espacial	Imma (74)
Sistema cristalino	ortorrómbico
Parámetros reticulares	$a = 6.026 \text{ \AA}, b = 18.02 \text{ \AA}, c = 8.528 \text{ \AA}$
Volumen de celda	$926.04 \text{ \AA}^3$

Para saber si los picos nuevos pertenecen a una nueva fase o si eran parte de la transformación de la fase cúbica, se optó por calcular la anchura a media altura, abreviada FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum), de los picos de los difractogramas, cada pico fue modelado con funciones Pseudo-Voigt (PV) y Thompson Cox Hastings (TCH) utilizando Topas 4.2; esto con el fin de discernir las fases como fue reportado por Dinnebier *et al.* (1997).

En las figuras 6.13 y 6.14 se presentan las gráficas de FWHM calculadas con Topas 4.2, en éstas se observa un polígono irregular que encierra un cúmulo de puntos que representan FWHM de los picos de la fase cúbica, para las mediciones en neutrones y rayos X de fuente de Cu, la diferencia es muy ligera, esto debido a la resolución obtenida, sin embargo se puede apreciar diferencia en los FWHM. En contraste, las mediciones realizadas en el sincrotrón (figura 6.14 a, b) se aprecia de inmediato la diferencia entre las fases, esto es debido a la resolución de los difractogramas y la intensidad de flujo ( $10^{11}$  ph/s) incomparables por la mediciones anteriores.

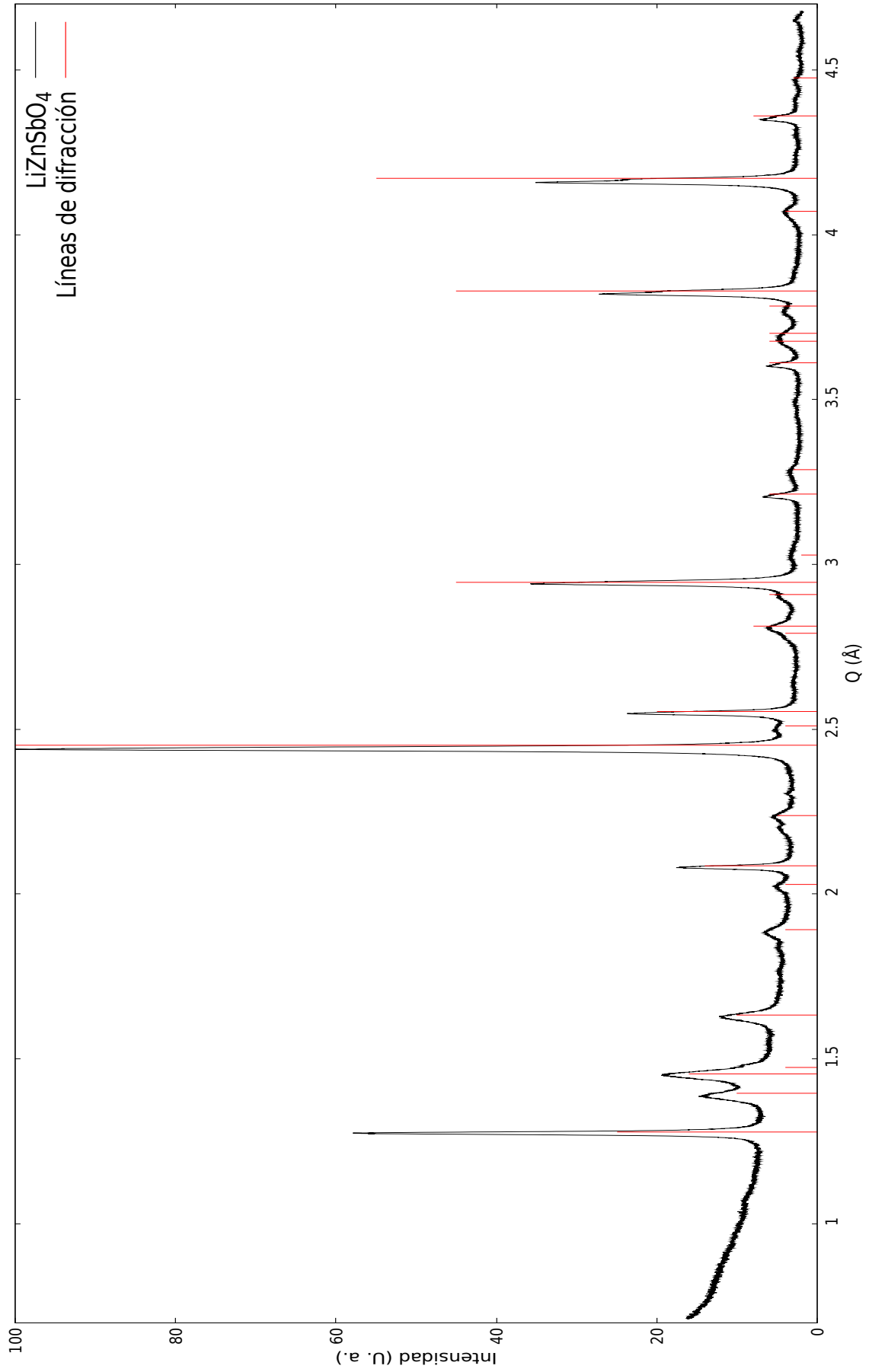
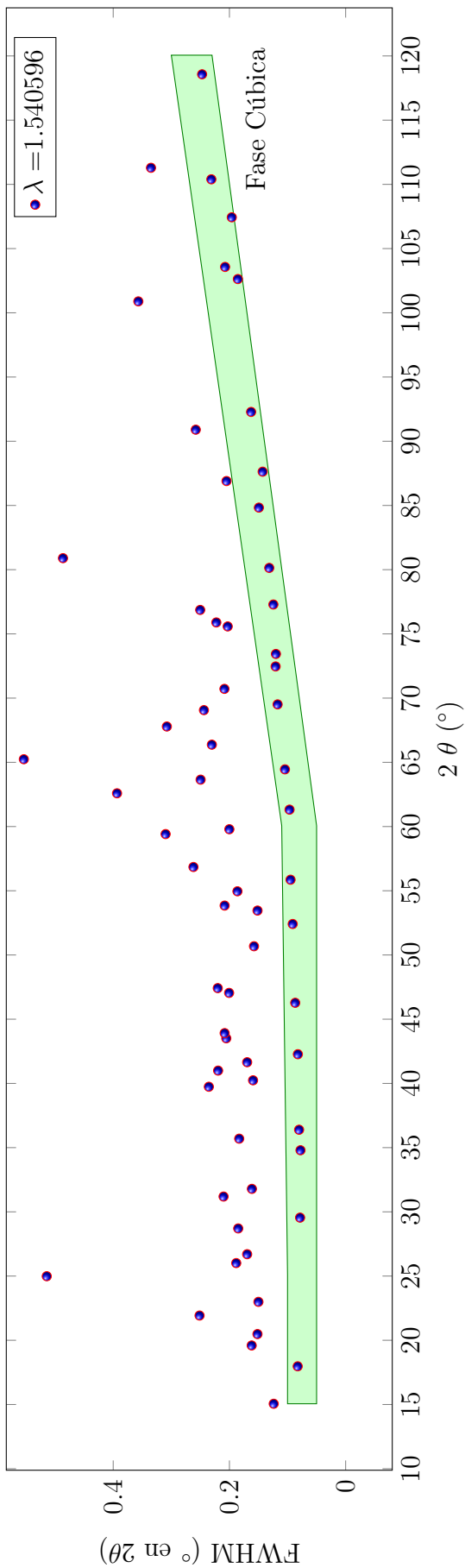
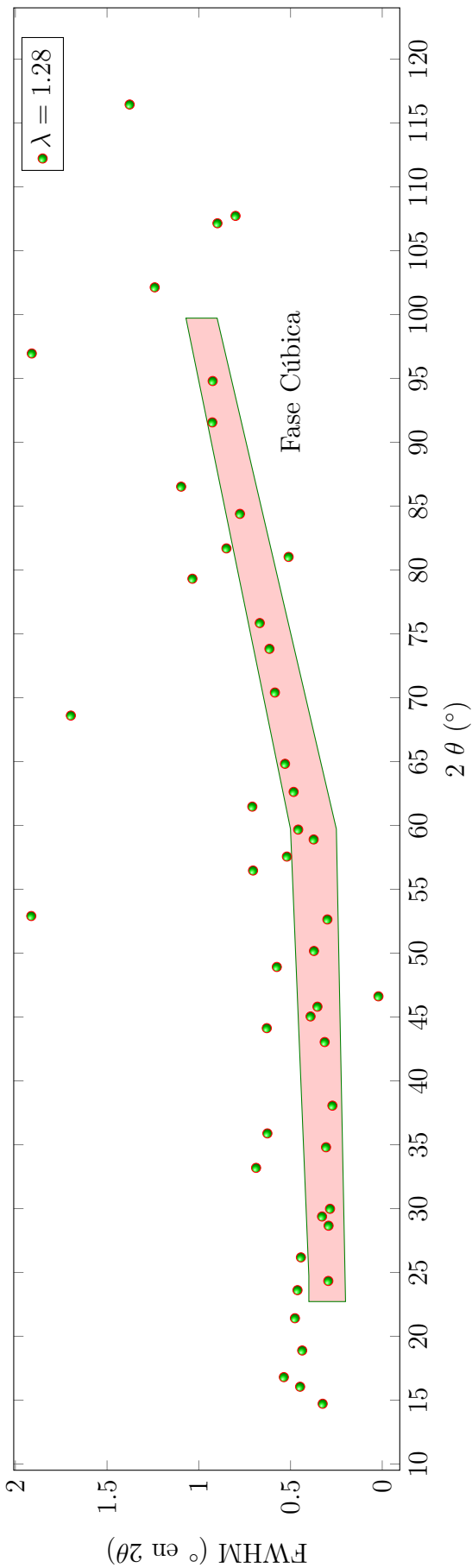


Figura 6.12: Identificación de fases utilizando la base de datos ICDD.



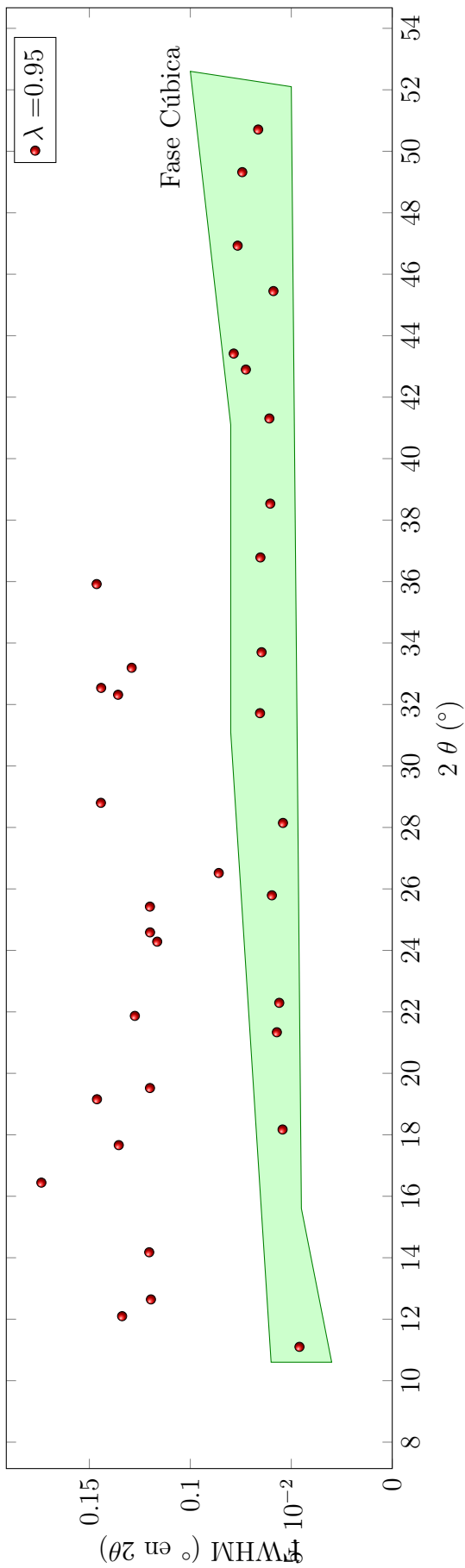


(a) FWHM de los difractogramas medidos con rayos X de fuente de Cu.

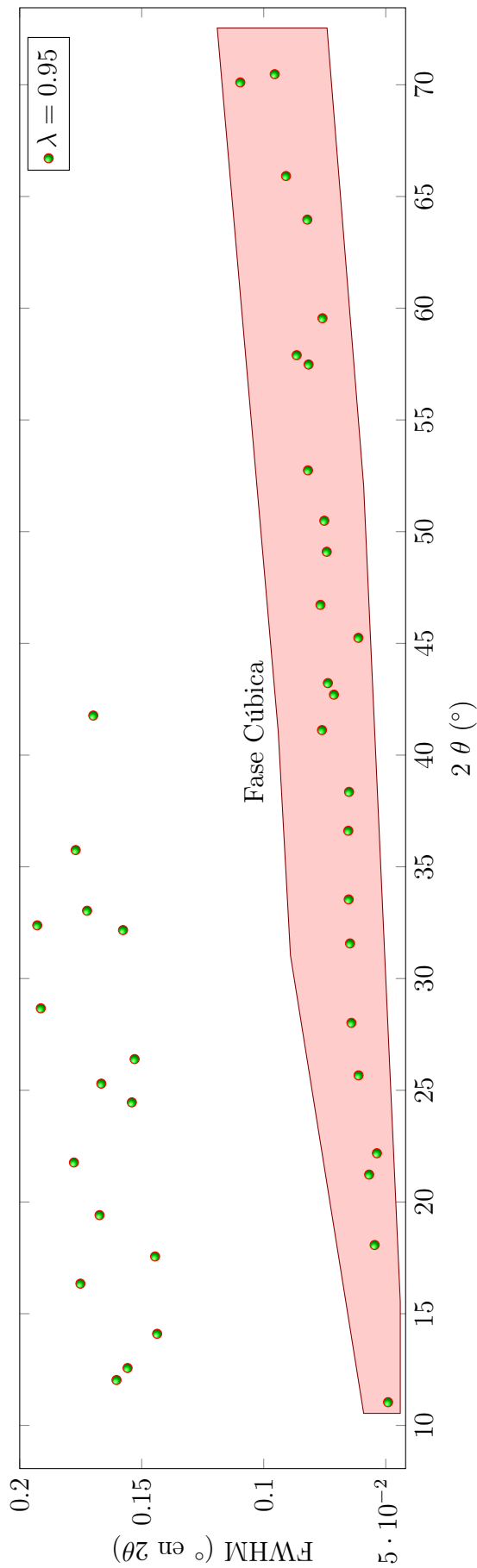


(b) FWHM de los difractogramas medidos con neutrones de longitud de onda constante.

Figura 6.13: Gráfica de FWHM medidas a partir de los difractogramas, usando perfiles de PV y TCH. (Cont.)



(a) FWHM de los difractogramas medidos con rayos X sincrotrónico.



(b) FWHM del difractograma medido con rayos X sincrotrónico, mejorando la estadística: reducción del paso, y mayor número de cuentas.

Figura 6.14: (Cont.) Gráfica de FWHM medidas a partir de los difractogramas, usando perfiles de PV y TCH.

Hay que resaltar, que la técnica de calcular FWHM depende en medida del ancho del pico, es decir, de la homogeneidad del tamaño de los cristales y/o del estrés de la muestra, aunado a una buena resolución del difractograma. En nuestro caso el tamaño de los cristales de la nueva fase eran menores a los cristales de espinelas, la intensidad de los picos de la nueva fase indican una incipiente cristalización como se mostró en la figura 6.11. Por lo tanto, la diferencia en los FWHM de los difractogramas es consistente con la suposición de la existencia de una nueva fase diferente a la fase cúbica.

Por tanto, se realizó un refinamiento estructural de los compuestos  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ , con  $0.75 < x < 0.95$  y  $\Delta x = 0.5$ , los resultados se muestran en la tabla 6.8, en este refinamiento se consideran que la ocupación de los espacios tetraédricos y octaédricos son completos, se consideró los valores del factor Debey-Waller igual a 1 (constante), debido a que sus efectos significativos se observan a ángulos grandes ( $> 70^\circ$  en  $2\theta$ ). Los parámetros

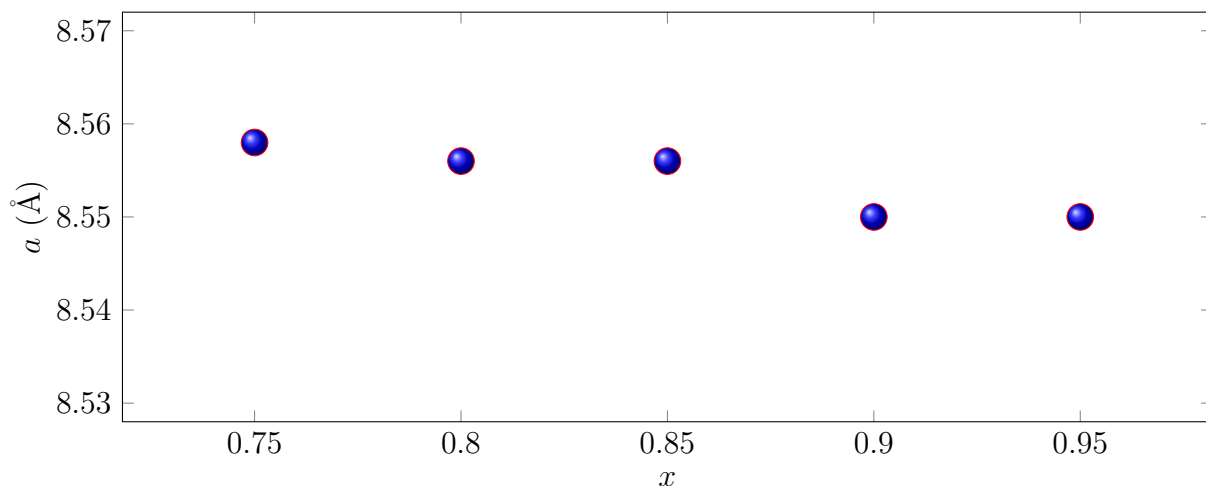


Figura 6.15: Parámetros reticulares del compuesto  $\text{Li}_{3x}\text{Zn}_{7-4x}\text{Sb}_{2+x}\text{O}_{12}$ , con  $0.75 < x < 0.95$  y  $\Delta x = 0.5$ .

reticulares refinados se comportan sin cambio significativo alrededor de 8.55 Å (figura 6.15), comportamientos similares fueron observados en las soluciones sólidas de  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  dopado con Cr (concentraciones  $> 0.35$ ) y Ni (concentraciones  $> 0.55$ ) reportado por Harrington

*et al.* (2006, 2008b) donde estos se mantenían alrededor de 8.52 y 8.50 Å, respectivamente.

Tabla 6.4: Datos cristalográficos del compuesto  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  con  $0.35 \leq x \leq 0.7$ .

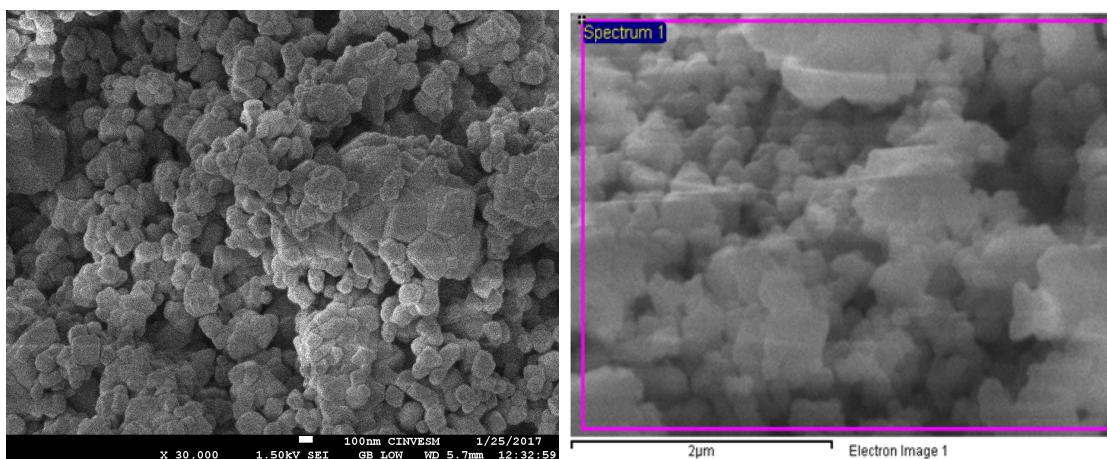
Concentración	Fracciones coordenadas	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.75	0.12500	Li1	2.55(31)	0.296(10)
		Zn1		0.704(10)
	0.5000	Li2	2.36(14)	0.2269(50)
		Zn2		0.3151(50)
		Sb1		0.458
	0.25843(69)	O1	3.62(29)	1
0.80	0.12500	Li1	3.00(40)	0.3369(71)
		Zn1		0.6631(71)
	0.5000	Li2	2.74(1)	0.2316(35)
		Zn2		0.3014(35)
		Sb1		0.467
	0.26220(69)	O1	3.71(33)	1
0.85	0.12500	Li1	2.68(44)	0.0.29(14)
		Zn1		0.71(14)
	0.5000	Li2	12.68(18)	0.279(69)
		Zn2		0.246(69)
		Sb1		0.475
	0.25834(89)	O1	3.50(35)	1

Concentración	Fracciones coordenadas	Átomos	$U_{iso}$	Ocupación
	$x, y, z$			
0.90	0.12500	Li1	2.77(53)	0.3696(91)
		Zn1		0.6304(91)
	0.5000	Li2	2.47(22)	0.2652(45)
		Zn2		0.2518(45)
		Sb1		0.483
	0.2588(11)	O1	3.35(44)	1
0.95	0.12500	Li1	2.86(59)	0.3985(95)
		Zn1		0.6015(95)
	0.5000	Li2	3.02(23)	0.2757(47)
		Zn2		0.2326(47)
		Sb1		0.4917
	0.2587(11)	O1	3.65(44)	1

En el refinamiento solo se consideró la fase cúbica, puesto que en las concentraciones  $x = 0.80$  y  $0.85$  se observaron otros picos diferentes a los de las otras muestras, además desconocemos si los picos son de una segunda fase o de una tercera fase, además de que la intensidad de estos picos son débiles no se puede garantizar traslapos de ellos.

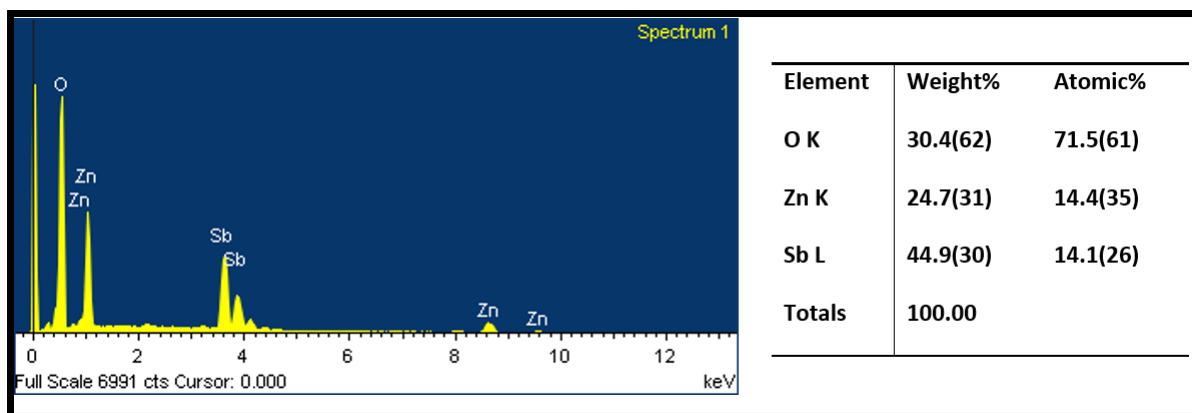
Hay que resaltar que una técnica que ayuda a determinar la estructura de una fase es la indexación, aunque en este caso no sería confiable debido a que el número de reflexiones idóneas para ser consideradas son menores de 20 (número mínimo necesario), aunado a que el valor calculado del espaciamiento  $d$  carece de precisión por la nitidez de los picos.

El análisis SEM-EDXS se aprecia en la figura 6.16, en esta se notan diferentes zonas con morfologías regulares, superficies suaves y aristas definidas, también se observan morfologías irregulares, con superficies rugosas, las partículas presentan tamaños entre 100 - 300 nm (figura 6.16 (a)). Estas irregularidades morfológicas aunada a la variación en los tamaños refuerza la suposición de una nueva fase como se mencionó anteriormente. En la figura 6.16 (b, c) se muestra un área representativa de aproximadamente  $4 \times 3 \mu\text{m}^2$ , la tasa promedio en los porcentajes atómicos entre Zn y Sb es 1:1, en concordancia con la fórmula  $\text{LiZnSbO}_4$ .



(a) Morfología de las partículas.

(b) Área representativa para la medición EDXS.



(c) Análisis elemental EDXS.

Figura 6.16: Medición SEM-EDXS de  $\text{LiZnSbO}_4$ .

A la muestra  $\text{LiZnSbO}_4$  se realizó una indexación de los picos que no pertenecían a la fase cúbica utilizando el programa Topas 4.2, y se determinó que la segunda fase tiene estructura

ortorrómbica, con grupo espacial  $C222$  (21) y parámetros reticulares  $a = 6.86049(33)$  Å,  $b = 6.04966(22)$  Å,  $c = 14.81634(67)$  Å.

Tabla 6.6: Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto  $\text{LiZnSbO}_4$ .

Datos cristalográficos			
Red cristalina, Grupo espacial		Radiación	
Cúbica, $Fd\bar{3}m$ (227)		Rayos X sincrotrónicos, $\lambda = 0.9500$ Å	
		Neutrón de longitud de onda constante, $\lambda = 1.28$ Å	
$a = 8.555517(56)$ Å		Morfología de la partícula: polvo equiaxial	
$V = 626.237(12)$ Å <sup>3</sup>		Color : Blanco	
$Z = 8$			
Factor de confiabilidad Rietveld			
Datos ND		Datos SyXRD	
$R_p = 0.02$		$R_p = 0.05$	
$R_{wp} = 0.03$		$R_{wp} = 0.08$	
$R_{exp} = 0.02$		$R_{exp} = 0.06$	
$\chi^2 = 4.34$		$\chi^2 = 1.41$	
11002 puntos de datos		1176 puntos de datos	
Región excluida : Ninguna		Región excluida: Ninguna	
	$x, y, z$	$U_{iso}$	Ocupación
Li1	0.12500	2.0(25)	1.000(62)
Zn1	0.50000		0.5
Sb1		0.0(10)	0.5
O1	0.26086(39)	0.73(12)	

En la tabla 6.6 se presentan los datos cristalográficos refinados de  $\text{LiZnSbO}_4$ , y se concentran los datos obtenidos de ambos refinamientos, extrayendo los valores significativos de cada medición, por ejemplo, el valor de los parámetros de red (ambas fases) es del refinamiento realizado al difractograma medido en sincrotrón, mientras que la ocupación es obtenida del refinamiento realizado con el difractograma de neutrones. La suposición de que los espacios tetraédricos y octaédricos se encuentran completamente ocupados coincide con la neutralidad eléctrica. En las figuras 6.17 y 6.18, se observan los refinamientos Rietveld aunados con ajuste Pawley y de los difractogramas, en estas se observa un buen ajuste como lo indica los factores de confiabilidad.

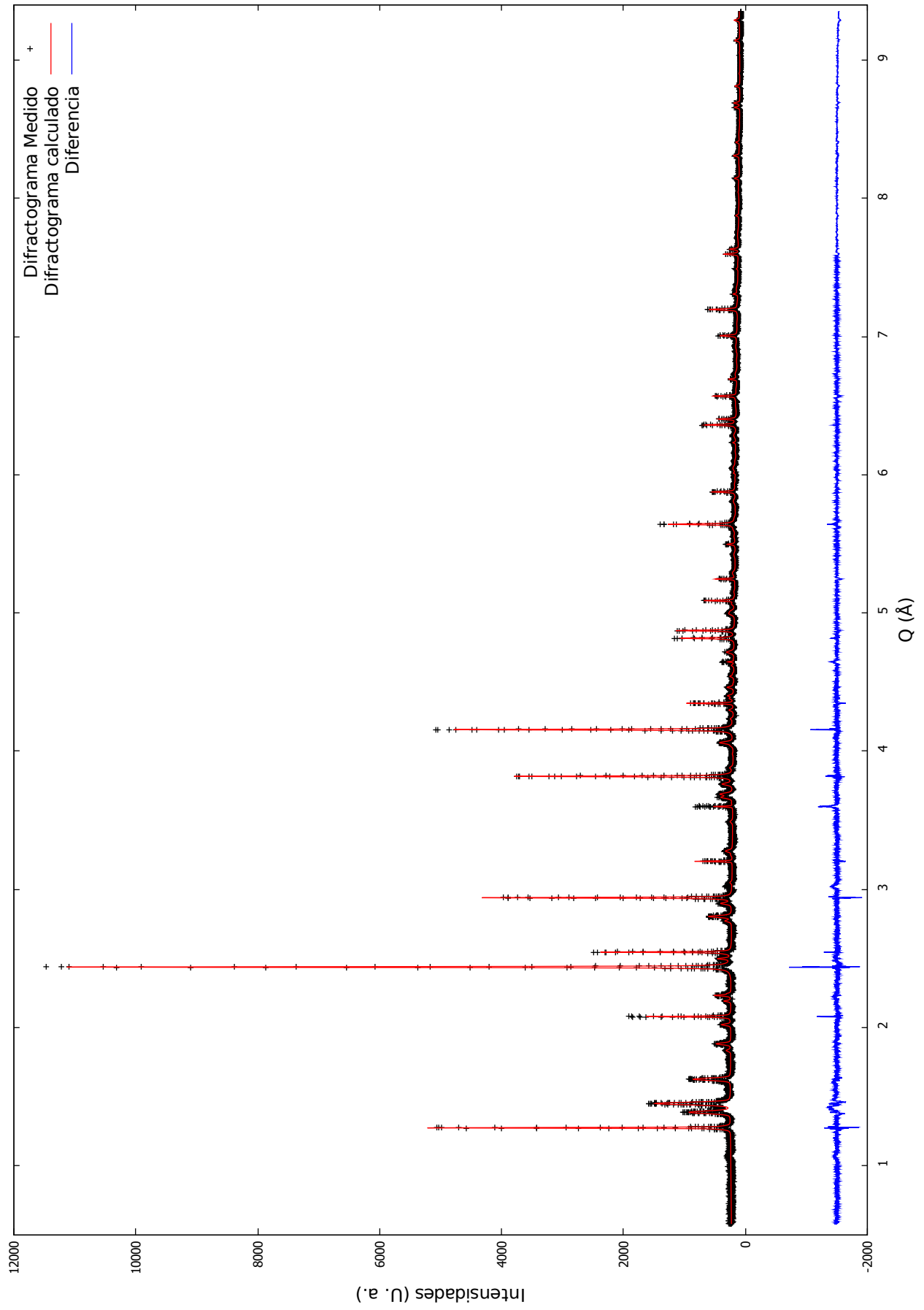


Figura 6.17: Refinamiento estructural del compuesto  $\text{LiZnSbO}_4$  utilizando el difractograma medido en sincrotrón.



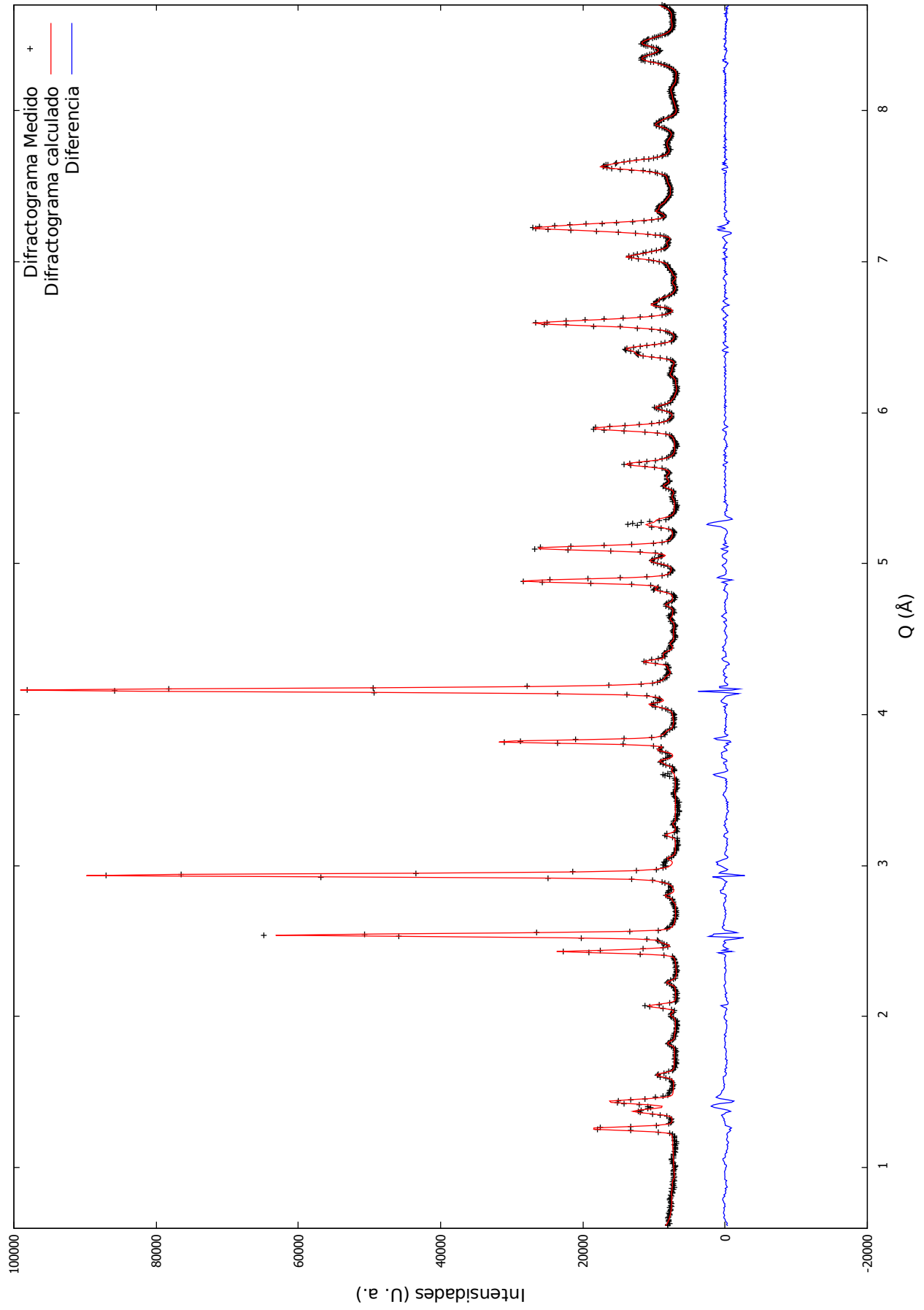


Figura 6.18: Refinamiento estructural del compuesto  $\text{LiZnSbO}_4$  utilizando el difractograma medido con neutrones

# Conclusión

En este trabajo se presenta el análisis estructural de los compuestos  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  dopados con  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sb}^{+5}$ , se resalta que las estructuras presentadas son construcciones de varios estudios de difracción. Aunque las técnicas utilizadas poseen elementos esenciales en común, cada una se basa en una interacción átomo-radiación específica. El presente trabajo toma en consideración los siguientes aspectos.

- La estructura se desvía de una espinela ideal, estos cambios se investigaron aprovechando al máximo los experimentos con radiación sincrotrónica y de neutrones. Los rayos X sincrotrónicos permiten una alta resolución en la medición de los parámetros reticulares de la celda cúbica. Mientras que el uso de los neutrones conducen a la determinación de cambios en coordinaciones poliédricas y las ocupaciones de los sitios, incluyendo la distribución de los iones  $\text{Li}^+$ .
- Se observó una disminución en la temperatura de síntesis de la fase  $\alpha$  reportada por otros autores.
- La fase  $\alpha$  se mantuvo en un intervalo de concentración de  $0.3 < x < 0.7$ , este resultado no coincide con el rango esperado  $0.3 < x < 1$  planteado en la hipótesis, debido a la tendencia polimorfa del material, disminución de la temperatura de síntesis y al desplazamiento de  $\text{Zn}^{+2}$  por  $\text{Sb}^{+5}$  y  $\text{Li}^+$ .
- Los iones de  $\text{Li}^+$  son casi imperceptibles a los rayos X, pero son detectables por los neutrones. La investigación sobre la ubicación de estos cationes se apoyó en el experimento con neutrones. Aplicando al Rietveld de rayos X los resultados de distribución catiónica obtenidos por neutrones, se obtuvieron resultados consistentes.

- Al aumentar el dopaje de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sb}^{+5}$  se observó una ligera disminución en el tamaño del parámetro de la celda cúbica, este comportamiento es común que se presente y es más notable cuando la diferencia en los radios iónicos es significativa.
- Los iones  $\text{Zn}^{+2}$  fueron parcialmente reemplazados por los iones de  $\text{Sb}^{+5}$ ,  $\text{Li}^+$  en los sitios tetraédricos y octaédricos en solución sólida  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{(5)/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$ .
- La homogeneidad de las partículas en la fotografías SEM de la solución sólida  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{(5)/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$  fundamenta que es una sola fase, además, el análisis EDXS y XPS garantizó que el compuesto concuerda con la fórmula química utilizada en el refinamiento.
- Los análisis del TEM de la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{(2.5)/3}\text{O}_4$  confirmaron la existencia de una sola fase cúbica, y que los cambios en la estructura son debidos principalmente a los radios iónicos de los dopantes y no a defectos estructurales.
- Se observó que en concentraciones superiores a  $x = 0.70$  coexisten dos fases, una es cúbica y la otra posiblemente ortorrómbica.
- Las imágenes SEM del compuesto  $\text{LiZnSbO}_4$  refuerzan la suposición de dos fases puesto que mostraron zonas con diferente homogeneidad cada una de estas con granos de diferentes tamaños.
- Las indexaciones a las nuevas reflexiones determinaron la presencia de una fase ortorrómbica.
- El refinamiento Rietveld y el ajuste Pawley dan sustento a la fase ortorrómbica obtenida de la indexación.

- Los iones  $\text{Zn}^{+2}$  en los sitios tetraédricos fueron sustituidos completamente por los iones  $\text{Li}^+$  en el estructura  $\text{LiZnSbO}_4$ .

# Apéndice

# A. Características del beamline MCX

La información descrita en este apéndice fue tomada de Trieste (2018).

Con el fin de cumplir con la flexibilidad requerida en términos de características del haz en el experimento, desde el foco puntual hasta el foco de línea y el haz paralelo, la óptica de la línea consiste en dos espejos y el monocromador: un primer espejo cilíndrico revestido de Pt colima el haz en el monocromador de doble cristal Si (111) con enfoque horizontal en configuración 1:1. El segundo espejo de platino con enfoque vertical es plano y flexible, con un radio ajustable de 6 km a plano (Figura A.1).

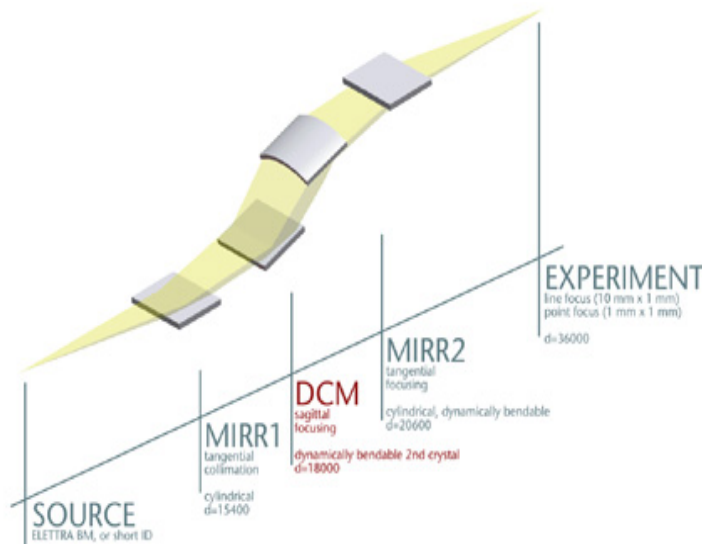


Figura A.1: Esquema del sistema óptico beamline de ciencia de los materiales MCX, muestra de izquierda a derecha: el primer espejo (colimación vertical), el primer cristal (plano), el segundo cristal (centrado) y el segundo espejo (vertical) (Tomada de Trieste (2018)).

El monocromador de doble cristal (DCM) consta de dos cristales de Si (área activa  $50 \times 50$  mm<sup>2</sup>), fabricados a lo largo de la dirección [111], que se pueden posicionar y orientar de forma precisa en los haces de rayos X. Dos reflexiones de Bragg sucesivas con la resolución inherente de energía de 0.014 % (dada por el ancho angular Darwin de la reflexión Si 111) dirigirá los fotones de la energía deseada paralela a la dirección del haz entrante, pero compensará

hacia arriba (fuera del haz Bremsstrahlung directo). Esta operación de "salida fija" se logra colocando los cristales en dos etapas de rotación independientes y trasladando el cristal 2 a lo largo de la dirección del haz. El segundo cristal proporciona enfoque sagital, es un cristal nervado, curvado cilíndricamente a un radio de curvatura variable.

La estación ha sido diseñada para proporcionar la máxima flexibilidad y facilidad de uso con precisión y rendimiento razonables y se basa en un goniómetro Huber (ver figuras A.2) de 4 círculos (precisión  $2\theta$  mejor que  $0.0001^\circ$ ) en configuración de círculo completo con una placa portamuestras plana ( $\varnothing 100$  mm) controlado por un sistema de motor  $x - y - z$  de precisión (1  $\mu$ m),  $360^\circ \phi$ -rotación y  $-90^\circ : +90^\circ \chi$ -inclinación. La rotación  $2\theta$  está provista de un sistema de codificación óptica de eje para un control preciso y retroalimentación en tiempo real sobre las posiciones angulares reales.

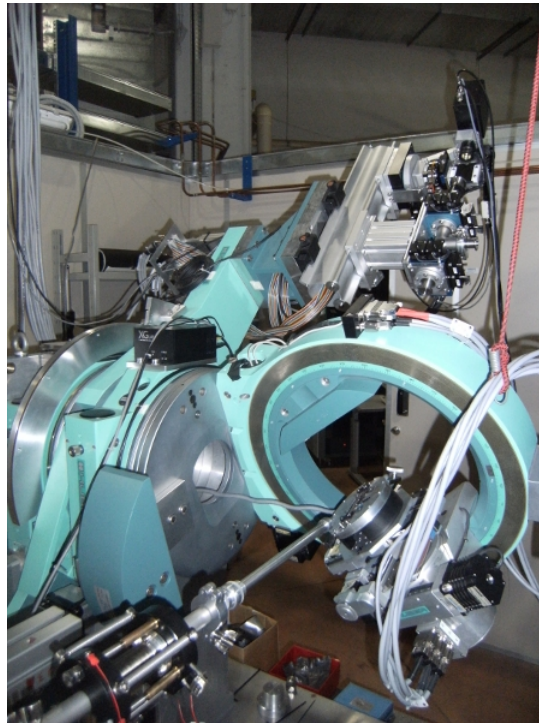


Figura A.2: Goniómetro Huber del beamline MCX (Tomada de Trieste (2018)).

El brazo difractado porta, por defecto, un analizador de cristal/sistema detector de centelleo.

Los cambios en la energía de los fotones requerirán un realineamiento (controlado por control

remoto) de estos componentes. Se tomarán medidas para la extensión posterior del sistema analizador-detector a un sistema multianalizador-detector. Un segundo sistema de detección se basará en un contador de fotodiodo, para un modo de funcionamiento con tasas de conteo alto (por ejemplo, en mediciones de reflectividad, estudios de cristal único, capas epitaxiales). Los atenuadores de control remoto, colocados antes del difractor, se utilizan para reducir automáticamente la intensidad del haz entrante, adaptándolo a las características de tiempo de los detectores. Además del montaje en placa plana, las mediciones capilares son posibles con una herramienta de centrifugadora simple instalada en el porta-muestras.

También se provee la provisión de un He-encierro extraíble que permita la recopilación de datos a baja energía. Además, las cámaras se pueden montar en la placa de soporte de muestras estándar, para el control específico de la atmósfera y estudios reactivos (cinéticos). Los accesorios especiales que se instalarán bajo pedido incluirán máquinas de prueba mecánica (prueba de flexión y tracción a 4 puntos), así como una etapa de alta temperatura. Todo el sistema está controlado por medio de un software desarrollado internamente, que también proporciona una interfaz gráfica fácil de usar y conjuntos de macros asociados para la adquisición de datos (Triestre, 2018).

Tabla A.1: Especificaciones del beamline MCX

Rayos X en la muestra		
Rango de energía	6-20 keV	
Flujo de fotones	$10^{11}$ ph/s	
Tamaño del haz a la muestra	$10 \times 1 \text{ mm}^2 - 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$	
Resolución de energía	2 eV	
Fuentes de Luz		
	2.0 GeV	2.4 GeV
Tipo	Bending magnet	
Energía crítica	3.2 keV	5.5 keV
Tamaño de la fuente	sx = 0.139 mm	sx = 0.197 mm
	sy = 0.028 mm	sy = 0.030 mm
	sy' = 0.009 mrad	sy' = 0.013 mrad
Divergencia del haz horizontal	2.0 mrad	



## B. Características del beamline D1B

Esta información fue tomada de Laue-Langevin (2008). D1B es un difractor de dos ejes dedicados a experimentos de difracción de polvos requiriendo un alto flujo de neutrones. A continuación se enlistan las principales descripciones del beamline D1B (Laue-Langevin, 2008):

- Mediciones en ángulos bajos donde picos magnéticos son esperados, permite realizar un gran número de experimentos relacionados con determinación de estructuras magnéticas.
- Cuenta con una alta resolución espacial, los FWHM alcanzados son 0.25 con  $\lambda = 1.28$  Å y  $0.3^\circ$  con  $\lambda = 2.52$  Å (Para muestras de 5mm de diámetro).
- Un monocromador de siete cristales de grafito pirolítico se enfoca sobre la posición de la muestra y proporcionan un flujo de  $7.9 \times 10^6$  n cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> con  $\lambda = 2.52$  Å.
- Un monocromador de germanio permite una longitud de onda de  $\lambda = 1.28$  Å.
- D1B está equipado con un detector sensitivo de posición (PSD) <sup>3</sup>He/CF<sub>4</sub> compuesto de un sistema de multi-electrodos con 1280 hilos que cubren un rango de  $128^\circ$  en  $2\theta$ .
- Posee un criostato especialmente diseñado que es conocido por su bajo fondo, crucial para algunos experimentos con pequeños cambios de intensidad.
- Cuenta con un horno dedicado de vanadio que alcanza hasta 1200 K.
- Cualquier entorno del grupo ILL se pueden instalar; Los picos de difracción que surgen de esos entornos son detenidos por un colimador Oscilante Radial (ROC).

- Debido a su alto flujo de  $7.9 \times 10^6$  n  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  junto con el gran multidetector, hace posible estudios de superficie tales como fases adsorbidas, así como experimentos de difracción en tiempo real.
- La rápida recolección de datos de un patrón de difracción con suficiente estadística se puede realizar en minutos (1-5 min) incluso segundos permitiendo estudios *in situ* de la cinética de la reacción.
- Se puede obtener una detección rápida de transiciones de fase escaneando la temperatura.
- Se puede lograr una variación térmica completa de los patrones de difracción (1.5-300 K) en pocas horas (3-5 h).
- D1B cuenta con una cuna Euleriana usada para investigar la textura de las muestras policristalinas.
- El escaneo de 2 o 3 posiciones permite la determinación completa de las figuras de polos en un día de tiempo haz.
- D1B está controlado por una estación de trabajo Linux y cuentan con programas de reducción y tratamiento de datos. Los datos brutos se corrigen en línea por la eficiencia de las celdas detectoras. Además, tiene otra estación de trabajo Linux para el control remoto del instrumento y varias PC que se ejecutan bajo Microsoft Windows con una conexión directa a Internet.
- Los programas más sofisticados con una GUI para la visualización de datos (pantallas de diagramas de 2 dimensiones y 3 dimensiones, programa LAMP Large Array

Manipulation) y análisis (Rietveld e intensidades integradas) están a disposición del usuario.

Tabla B.1: Características de beamline D1B

Monocromador	
Ángulo de salida de neutrones	44.22°
crystal	grafito pirolítico (002)
$\lambda$	2.52 Å
Flujo a la muestra/ n cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	7.9 × 10 <sup>6</sup>
crystal	Germanio (311)
$\lambda$	1.28 Å
Flujo a la muestra/ n cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	0.4 × 10 <sup>6</sup>
Tamaño máximo del haz	5 × 2 cm <sup>2</sup>
Detector	
<sup>3</sup> He multidetector contiene 1280 celdas	
Rango angular $2\theta$	128°
Radio de curvatura	1.500 m
Eficiencia del detector	86 % con $\lambda = 1.28$
Diámetro máximo muestra / mm	600

En la tabla B.1 se muestran las características generales de D1B, en la figura B.1 se da un esquema gráfico de la salida de los neutrones hacia la muestra, con los diferentes elementos del difractómetro: detectores, colimadores, porta muestra.

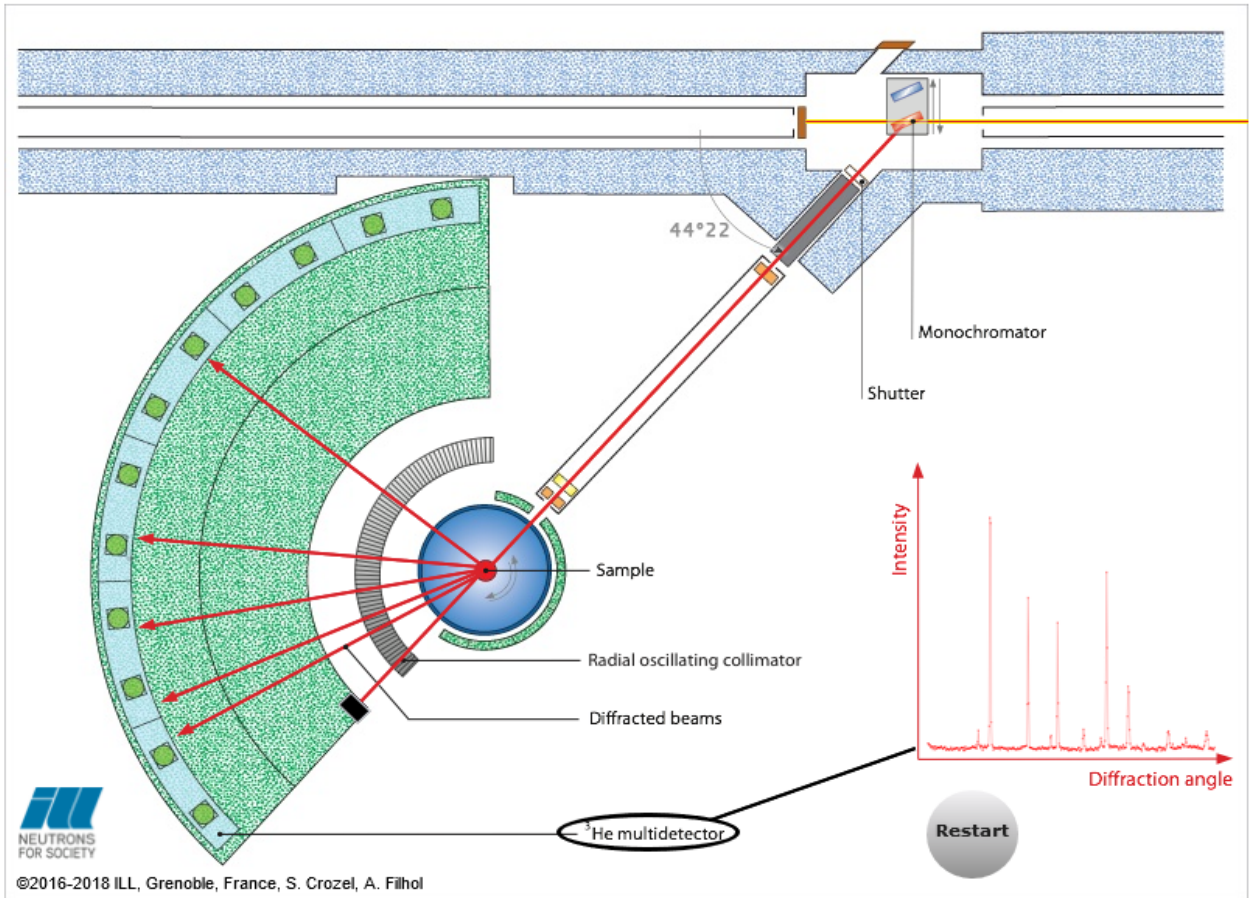


Figura B.1: Esquema gráfico de D1B

# C. Obtención de rayos X de sincrotrón

La información detallada fue tomada de Fuentes-Cobas (2011). En la figura C.1 se muestra una vista esquemática de un sincrotrón, el proceso se inicia con:

1. Generación de los electrones, de la misma forma que en un tubo de televisión. Después son pre-acelerados por campos eléctricos en un acelerador lineal (**A: Linac**) adquiriendo energías de órdenes de 100 MeV.
2. Se aceleran en el anillo propulsor (**B: Booster**) con campos magnéticos (20.000 veces más potentes que el campo magnético terrestre) hasta llegar a velocidades  $0.99999995c$  ( $c$  =velocidad de la luz).
3. Con la velocidad adquirida, los electrones se almacenan y se mantienen dentro del anillo (**C: Anillo de almacenamiento**) usando campos magnéticos (**D: Bending magnet**) guiando a lo largo de la trayectoria planeada.
4. Los electrones acelerados, al pasar por los campos magnéticos, experimentan un giro que provoca la generación de luz de sincrotrón, los electrones pierden energía en este proceso. La radio frecuencia (**E: ERF**) restaura la energía irradiada.
5. En las beamlines (**G: Beamline**) se selecciona la longitud de onda que interesa para cada experimento. La luz de sincrotrón ilumina la muestra que se tiene que analizar. Un detector recoge la imagen que se genera debido a la interacción luz-muestra. La imagen proyectada es escaneada, almacenada y se analiza por computadoras.

Los sincrotrones son recargados de electrones dos veces al día, debido a la absorción y dispersión por las partículas que se mantienen dentro del anillo de almacenamiento al alto vacío.

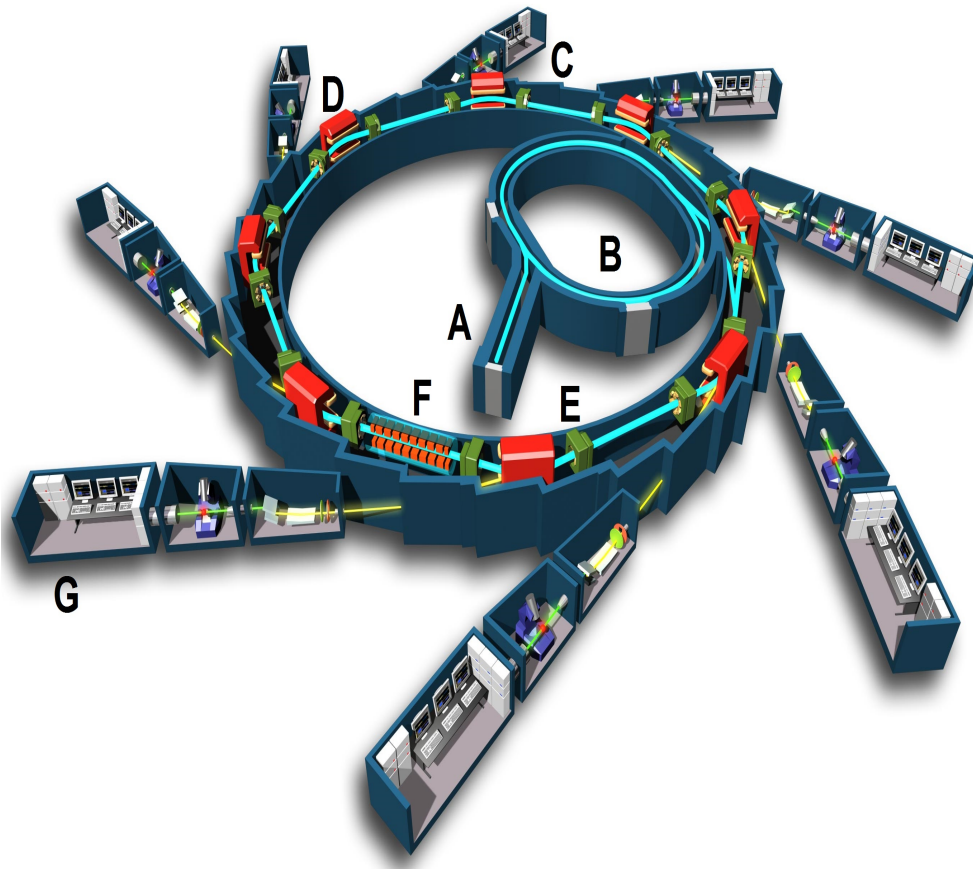


Figura C.1: Diagrama del sincrotrón. A: Linac. B: Booster. C: Anillo de almacenamiento. D: Bending magnet. E: Sistema de radio frecuencia. F: Dispositivo de inserción (wiggler or undulator). G: Beamline (área ["hutches"] experimental y óptica, estación de trabajo). Todas las áreas marcadas con letras están al alto vacío. (Tomada de Fuentes-Cobas (2011); Wikipedia (2017)).

Dentro del anillo se encuentra el dispositivo de inserción (**F: “Insertion device”**) que son grupos de electro imanes insertados dentro de las secciones rectas del anillo. Estos imanes se encuentran posicionados con polaridad alternada, así se obliga al haz de electrones desplazarse en una trayectoria oscilatoria (“swing trajectory”). Los “Wingglers” producen intensos haces de fotones con un espectro de energía amplio. En el “Undalator” produce ultra-alta intensidad en un rango de frecuencia cercano, este sistema funciona de modo que la frecuencia de oscilación del haz se diseñó de manera que la interferencia constructiva asociada con ciertas frecuencias produzca un fortalecimiento importante de las intensidades.

Article

## Structure of a Novel Spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$ by Neutron and Synchrotron Diffraction Analysis

José Alfredo Marín-Romero <sup>1,\*</sup>, Luis Edmundo Fuentes-Cobas <sup>2</sup> , Juan Rodríguez-Carvajal <sup>3</sup>, Carolina Tabasco-Novelo <sup>1</sup> and Patricia Quintana <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Physics, CINVESTAV IPN Unidad-Mérida, Mérida 97310, Mexico; carolina.tabasco@cinvestav.mx (C.T.-N.); pquint@cinvestav.mx (P.Q.)

<sup>2</sup> Advanced Materials Research Center, Chihuahua 31000, Mexico; luis.fuentes@cimav.edu.mx

<sup>3</sup> Institut Laue Langevin, CS 20156, 38042 Grenoble, Cedex 9, France; rodriguez-carvajal@ill.fr

\* Correspondence: jose.marin@cinvestav.mx; Tel.: +52(999)-942-9442

Academic Editor: William Clegg

Received: 27 July 2017; Accepted: 12 September 2017; Published: 15 September 2017

**Abstract:**  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  is a secondary phase in ZnO-based varistors. Acceptor impurities, such as  $\text{Li}^+$ , increase the resistivity. This effect is produced by a modification of the grain boundary barriers. The role of the cationic distribution in the mentioned events is worth clarifying. The  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$  room-temperature structure was determined by means of a neutron diffraction and synchrotron X-ray diffraction investigation. The title compound was prepared by conventional ceramic process. The elemental composition of the investigated sample was verified by means of electron microscopy—energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The neutron experiment was performed at the high-intensity neutron diffractometer with position-sensitive detector at the D1B beamline of the Laue-Langevin Institute, Grenoble. The high resolution synchrotron measurement was carried out at MCX beamline of Elettra Sincrotrone Trieste. Rietveld analysis was performed with the FullProf program.  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$  belongs to the spinel family, space group  $Fd\bar{3}m$  (227). The measured lattice parameter is  $a = 8.5567(1)$  Å. The  $\text{Li}^{+1}$  and  $\text{Zn}^{+2}$  ions are randomly distributed among the tetrahedral and octahedral sites as opposed to  $\text{Sb}^{+5}$  ions which have preference for octahedral sites. Fractional coordinate of oxygen,  $u = 0.2596(1)$ , indicates a slight deformation of the tetrahedral and octahedral sites. The data given in this paper provide structural support for further studies on measurements and microscopic explanations of the interesting properties of this family of compounds.

**Keywords:** spinel; varistors;  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ; Rietveld analysis; neutron diffraction; synchrotron radiation

### 1. Introduction

Spinel s motivate continuous scientific interest due to their physicochemical properties and their application in a wide spectrum of fields. They are used in catalysis, power management, telecommunications, medicine, and physical-chemical sensing, among other disciplines [1–6].

An important current field of spinel application is as a component of multiphase systems, such as ZnO ceramic varistors, to which small amounts of (Bi, Sb, Co, Mn, Cr, Al, Ni) oxides are added to improve their electrical characteristics. Particularly zinc antimony spinel,  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ , is a well-known secondary phase in ZnO-based varistor ceramics. It has been reported to inhibit ZnO grain growth and to diminish the sintering temperature, therefore attaining better stability at higher voltages. The mentioned effect is due to segregation effects at grain boundaries, leading to the formation of separate spinel grains. The electrical properties of Zn-based spinels are sensitive to variations in the crystallographic structure [7–9].

Undoped  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  has two polymorphic phases. According to Harrington [10], the transition from the low-temperature  $\beta$ -polymorph to the high-temperature  $\alpha$ -polymorph occurs at 1225 °C. The  $\alpha$ -phase is cubic inverse spinel [11–13]. Its configuration shows 8 tetrahedral positions occupied by Zn and 16 octahedral sites randomly occupied by Sb and Zn. The occupancy ratio of Sb and Zn at the octahedral positions is 1:2 [14]. The geometry of the structural tetrahedra and octahedra vary weakly with changes in environmental and crystallization conditions [15]. The  $\beta$ -phase adopts a complex orthorhombic structure [10,16], possibly forming a superstructure [17].

It has been published that a small addition (ppm order) of monovalent cations—such as  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , or  $\text{K}^+$ —to  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  has an influence on the ZnO varistors' electric properties, presumably because it acts as a grain growth inhibitor, decreases the donor density, and thus increases the potential barrier. In addition, the small size effect facilitates the diffusion of lithium cations into the ZnO crystal lattice [18–20].

Studying the binary system  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ – $\text{LiZnSbO}_4$ , we have found the formation of a solid solution  $\text{Li}_x\text{Zn}_{(7-4x)/3}\text{Sb}_{(2+x)/3}\text{O}_4$  ( $0.3 < x < 0.6$ ). Therefore, the aim of the present study is to determine the crystal structure of characteristic compound  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$  ( $x = 0.5$ ) with focus on the elucidation of the ionic distribution. The investigation was performed by means of neutron diffraction (ND) and synchrotron X-ray diffraction (SyXRD).

## 2. Experimental

Polycrystalline  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$  was prepared by solid-state reaction process. The purity of the compounds was as follows: (1)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.99% Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) dehydrated at 600 °C, (2) ZnO (99.99% Sigma Aldrich) dehydrated at 200 °C, and (3)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (99.95% Sigma Aldrich). The compounds were ground in an agate mortar with acetone to favor a homogeneous mixture and then heated in Pt foil boats up to a temperature of 750 °C for six hours to achieve decarbonation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The final heat treatment consisted of a five-cycle process, with 24 h per cycle, at rising temperatures from 800 °C to 1000 °C ( $\Delta T = 50$  °C per cycle), in normal oxidizing atmosphere. At the end of every heat treatment the sample was removed from the furnace and cooled in air, weighed, and reground prior each treatment. In order to confirm the formation of the desired phase, the obtained sample was characterized by means of conventional XRD.

To verify the elemental composition of the investigated sample, a scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDXS) observation was performed using a JEOL JSM-7600F (JEOL, Tokyo, Japan). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out in a Thermo Scientific K-alpha (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, England), in ultrahigh vacuum with a monochromatic Al  $K\alpha$  X-ray source with an energy of 1486.6 eV.

High resolution SyXRD experiment was carried out at MCX beamline of Elettra Sincrotrone Trieste (Trieste, Italy). Taking into consideration the output spectrum of the MCX beamline, the value  $E = 13.048$  keV, leading to  $\lambda = 0.9500$  Å was chosen. The experimental setup was calibrated by the measurement of a silicon standard. The sample was measured with reflection geometry on a flat sample-holder plate. The measured angular domain was  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , with a recording step of  $\Delta(2\theta) = 0.005^\circ$ .

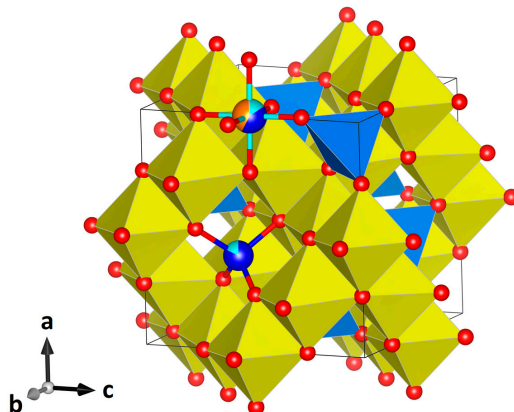
The ND experiment was carried out on the high-intensity D1B beamline of the Laue–Langevin Institute, Grenoble. The sample was measured inside of a vanadium tube with a position sensitive detector diffractometer, with  $0.1^\circ$  step in  $2\theta$ , in a range of  $1^\circ \leq 2\theta \leq 128^\circ$ , with  $\lambda = 1.28$  Å.

The structural refinement of  $\text{Li}_{1.5}\text{Zn}_5\text{Sb}_{2.5}\text{O}_{12}$  was carried out using FullProf program [21]. In a first stage of refinement, the scale factor, zero error, and background were adjusted. Next, lattice parameters, profile, and structural data were refined. Within the adopted structural model, the only atomic coordinates adjusted were the oxygen fractional coordinates. The Debye–Waller factors were treated as isotropic. Two restraints were considered. The first one is that the tetrahedral and octahedral spaces are fully occupied and the second one is that the antimony ions are located at the octahedral sites [22–25].



### 3. Results and Discussion

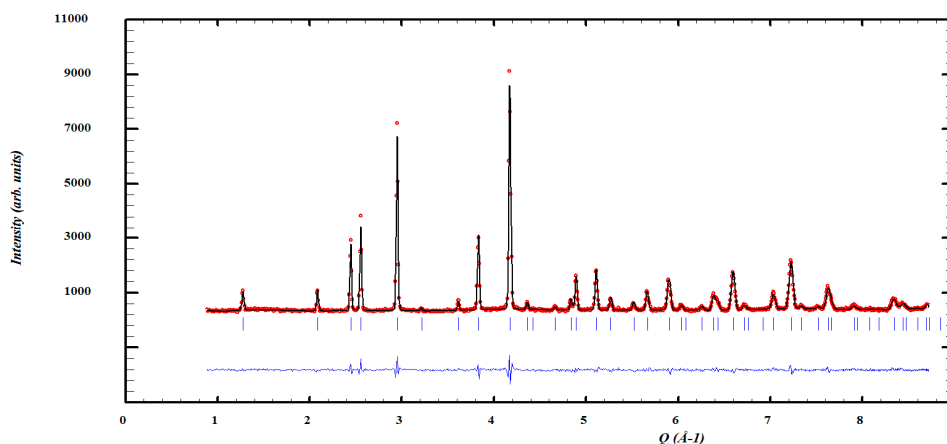
The  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$  compound shows spinel structure, as described in Figure 1. The space group is  $Fd\bar{3}m$  (227) and the lattice parameter is  $a = 8.5567(1)$  Å. Crystal data and structure refinement details of the Rietveld refinements of ND and SyXRD were combined and summarized in Table 1. Figure 2 shows the Rietveld refinement of the ND study, in which the ionic distributions were adjusted. Figure 3 shows the SyXRD Rietveld refinement, focused on the lattice parameters determination.



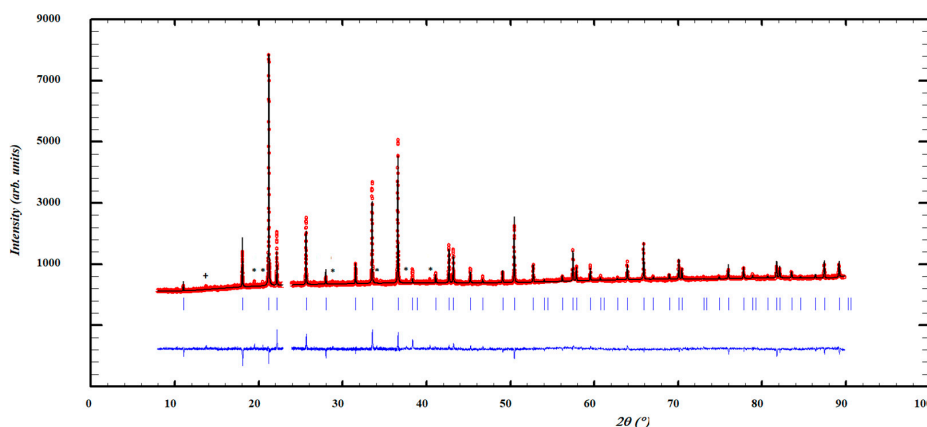
**Figure 1.** Spinel structure of  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . The different colors in the spheres represent the degree of occupation of each element. O (red), Li (green), Zn (blue), and Sb (brown). The polyhedra are centered at the octahedral and tetrahedral sites.

**Table 1.** Crystallographic data and refinement of the compound  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$ .

Crystal Data					
			Radiation		
Cubic, $Fd\bar{3}m$ (227)			Synchrotron X-rays, $\lambda = 0.9500$ Å		
			Constant wavelength Neutron, $\lambda = 1.28$ Å		
$a = 8.5567(1)$ Å			Particle morphology: equiaxial powder		
$V = 626.5078(2)$ Å <sup>3</sup>			Color: White		
$Z = 8$					
Rietveld reliability factors					
ND Data			XRD Data		
$R_p = 0.05$			$R_p = 0.06$		
$R_{wp} = 0.06$			$R_{wp} = 0.08$		
$R_{exp} = 0.05$			$R_{exp} = 0.05$		
$R_{Bragg} = 3.928$			$R_{Bragg} = 5.377$		
$\chi^2 = 1.631$			$\chi^2 = 4.0342$		
1150 data points			9794 data points		
Excluded region(s): none			Excluded region(s): 1 ( $23^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$ )		
	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$	Occupancy
Zn1	0.12500	0.12500	0.12500	0.0107(10)	0.82(4)
Li1	0.12500	0.12500	0.12500	0.0107(10)	0.18(4)
Li2	0.50000	0.50000	0.50000	0.0121(6)	0.16(2)
Zn2	0.50000	0.50000	0.50000	0.0121(6)	0.42(2)
Sb1	0.50000	0.50000	0.50000	0.0121(6)	0.42(2)
O1	0.2596(1)	0.2596(1)	0.2596(1)	0.0131(3)	

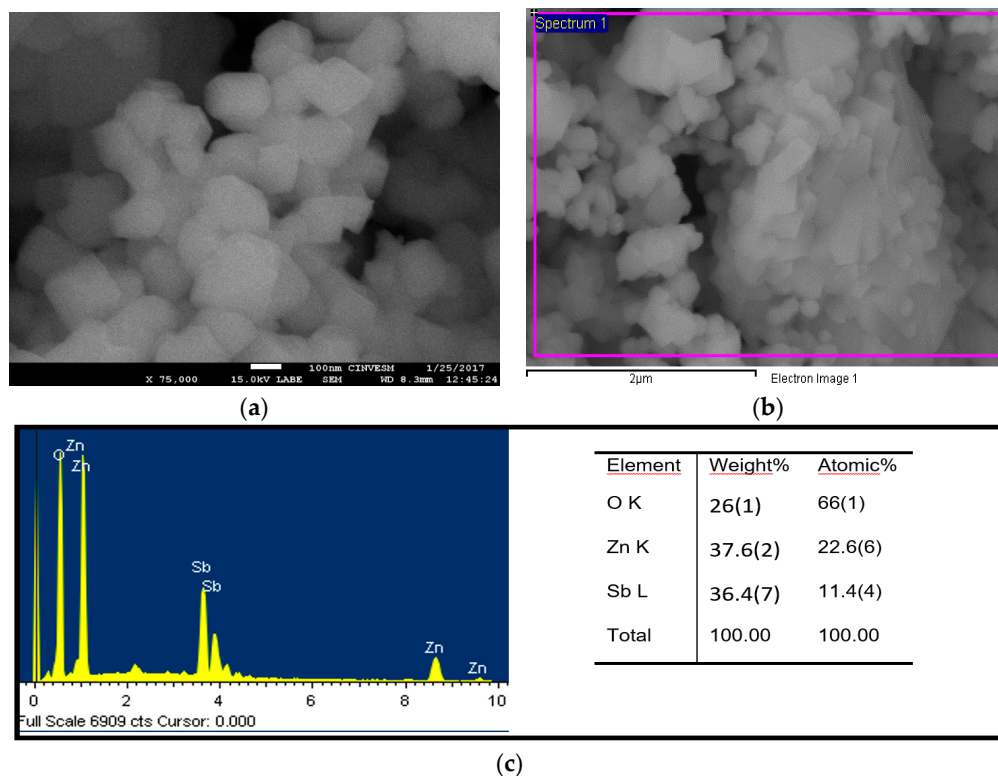


**Figure 2.** Observed and calculated ND diffraction patterns of  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . Measurement statistics, background level, Q interval, and refinement reliability factors are in the usual range.



**Figure 3.** Observed and calculated SyXRD diffraction patterns of  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$ . The diagram shows traces (~1%) of  $\text{Li}_8\text{PtO}_6$  (+) and  $\text{ZnO}$  (\*). The small interval around  $2\theta \approx 24^\circ$  was not taken into consideration. It showed a strong peak from the sample holder.

The material SEM observation is shown in Figure 4a,b. Observed particles show regular morphologies, with smooth surfaces and defined edges; the particle sizes are around 200 nm. Figure 4c shows the elemental analysis by EDXS of a representative area; the atomic percentage ratio for Zn:Sb is 2:1, in agreement with the given significant figures in the  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1.67}\text{Sb}_{0.83}\text{O}_4$  formula. The assumption of total occupation for the tetrahedral and octahedral sites is consistent with the compound electrical neutrality and the obtained refinement reliability coefficients. Further, the cation  $\text{Sb}^{5+}$  has the electronic configuration as  $t_{2g}^6 e_g^2$ , which leads to octahedral occupancy.



**Figure 4.** (a) SEM observation of particles morphology. (b) Representative area for The EDXS measurement. Approximate dimensions:  $4 \times 3 \mu\text{m}^2$ . (c) EDXS elemental analysis.

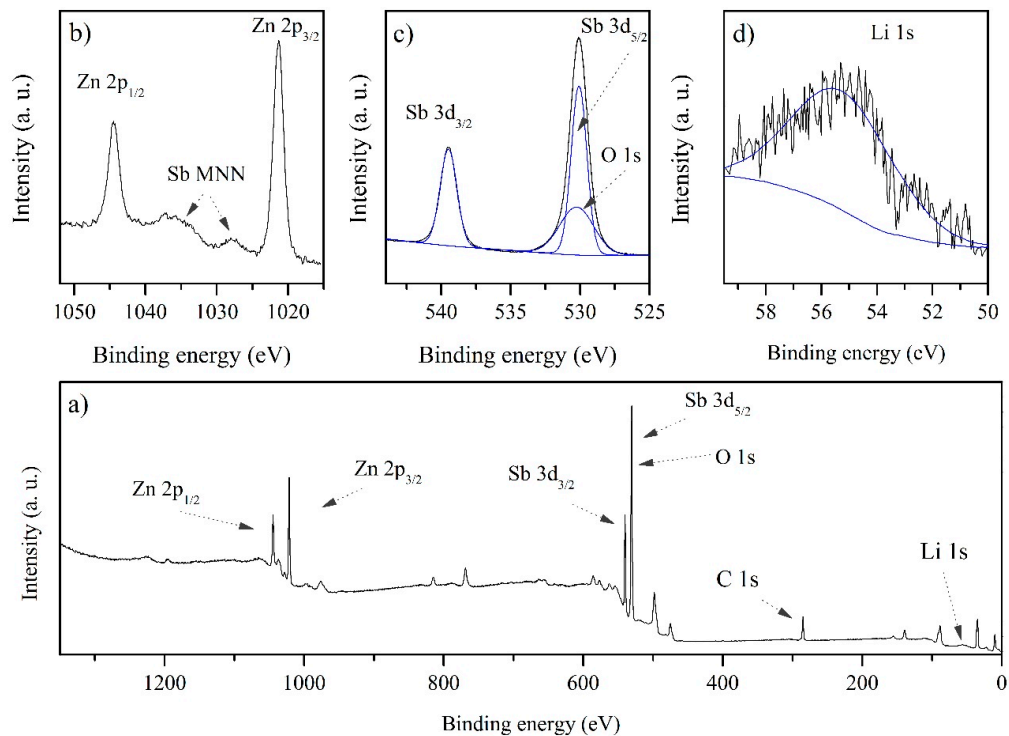
Further evidence of the composition of the sample was obtained from XPS analysis. The binding energies were corrected for specimen charging to the carbon C 1s position at 284.8 eV. C 1s line came from adventitious surface carbon. The XPS spectrum of  $\text{Li}_{1.5}\text{Zn}_5\text{Sb}_{2.5}\text{O}_{12}$  powder (Figure 5a), confirms the presence of zinc, antimony, lithium, and oxygen. O 1s and Sb 3d<sub>5/2</sub> peaks are overlapped. They have similar binding energies of 539.28 eV and 539.48 eV, respectively (Figure 5c). To circumvent the mentioned obstacle, the Sb concentration was determined via the Sb 3d<sub>3/2</sub> peak (530.07 eV) [6,26,27]. The high-resolution spectra for Zn 2p, Sb 3d<sub>3/2</sub>, O 1s, and Li 1s are shown in Figure 5b–d. The atomic concentrations were calculated by means of Equation (1)

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (1)$$

$C_x$  and  $I_x$  are, respectively, the atomic fraction and the peak area of element  $x$  and  $S_x$  is the relative sensitivity of the considered photoelectron peak [28]. The atomic percentage for each element was Li (7.3%), Zn (22.4%), Sb (12.7%), and O (57.6%) which are in a good agreement with the composition of  $\text{Li}_{1.5}\text{Zn}_5\text{Sb}_{2.5}\text{O}_{12}$ .

The lattice parameter of the investigated phase is larger than that of the spinel  $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$  ( $a = 8.2903(3) \text{ \AA}$ ) [29], similar to  $\text{Zn}_2\text{Co}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $a = 8.55917(9) \text{ \AA}$ ) and smaller than the ones of spinel  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $a = 8.6047 \text{ \AA}$ ) [16].

The site-occupation refinement indicates that  $\text{Li}^+$  and  $\text{Zn}^{+2}$  are distributed on tetrahedral and octahedral sites. In the work of Harrington for  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  doped with Cr and Ni,  $\text{Zn}^{+2}$  was located only in tetrahedral positions [6,12]. However, Ezhilvalavan & Kutty reported that  $\text{Zn}^{2+}$  ions are located in both octahedral and tetrahedral positions [30].



**Figure 5.** XPS spectrum for (a)  $\text{Li}_{1.5}\text{Zn}_5\text{Sb}_{2.5}\text{O}_{12}$  and high-resolution spectra (b–d) for Zn, Sb, O, and Li, respectively.

The determined value of the oxygen fractional coordinate ( $u = 0.2596(1)$ ) is slightly higher than the ideal spinel value. To explore the geometrical implications of this result, the cation–oxygen distances were calculated by means of the program Vesta [31] and by the equations of O’Niell and Talanov [1,32]. Our geometrical results are compared with those reported by other authors and with the ones calculated by mean of the Shannon radii, weighting with the occupation factors. The values obtained via Shannon radii were  $b_t(\text{Shannon}) = 1.998 \text{ \AA}$  and  $b_o(\text{Shannon}) = 2.088 \text{ \AA}$ . Our experimental bond length in the tetrahedral sites is  $b_t = 1.986(4) \text{ \AA}$ . This value is comparable with those of  $\text{Zn}_2\text{Co}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $b_t = 1.99807(2) \text{ \AA}$ ) [16],  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  ( $b_t = 2.015(8) \text{ \AA}$ ) [10] and  $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$  ( $b_t = 1.857(2) \text{ \AA}$ ) [29]. In the octahedral sites, the bond length is  $b_o = 2.065(4) \text{ \AA}$ . Our value is slightly less than those corresponding to the aforementioned reports by Redhammer and Harrington ( $b_o = 2.0373(11) \text{ \AA}$  [29];  $b_o = 2.05950(2) \text{ \AA}$  [10];  $b_o = 2.072(5) \text{ \AA}$  [16]). The obtained ratio  $b_o/b_t = 1.039$  is smaller than the one corresponding to an ideal spinel ( $b_o/b_t(\text{ideal}) = 1.155$ ). This result implies an increase in the size of the tetrahedral sites at the expense of the octahedral ones. The observed changes in the site sizes are due mainly to the distribution of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  and the difference in the effective ionic radius [33].

#### 4. Conclusions

Doping  $\text{Zn}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  with  $\text{Li}^+$  introduces slight modifications of its spinel structure. Mentioned variations have been investigated by taking full advantage of experiments with synchrotron radiation and neutrons. Synchrotron light allowed high resolution measurement of the cubic cell parameter. Neutrons led to the determination of the coordination polyhedra changes and sites’ occupancies, including  $\text{Li}^+$  ions’ distribution.  $\text{Zn}^{2+}$  ions are partly replaced by  $\text{Sb}^{5+}$  and  $\text{Li}^+$  in octahedral sites and by  $\text{Li}^+$  in tetrahedral sites.

The present structure analysis represents a configurational basis for first principles calculations, leading to quantitative interpretation of experimental results, related with thermo-electrical and optical properties of the considered materials, results which publication is being prepared.

**Acknowledgments:** Authors are grateful to the Institut Laue-Langevin and to Elettra Sincrotrone Trieste and to the International Centre for Theoretical Physics for ample support to the performed research. Special Thanks to M.C.D. Huerta and Ing. W. Cauich for the technical assistance with SEM images and XPS measurements respectively. This work was supported by Conacyt project no. CB178947 and the grant given to J.A. Marín-Romero (No. 251144).

**Author Contributions:** José Alfredo Marín Romero, Luis Edmundo Fuentes Cobas, Juan Rodríguez-Carvajal and Patricia Quintana conceived and designed the experiments; Luis Edmundo Fuentes Cobas performed the experiments in synchrotron; José Alfredo Marín-Romero and Juan Rodríguez-Carvajal performed the experiments of neutron diffraction and analyzed data; Luis Edmundo Fuentes Cobas, Patricia Quintana Owen and José Alfredo Marín Romero analyzed the data and wrote the paper; Patricia Quintana contributed reagents/materials/analysis tools; Carolina Tabasco Novelo prepared the samples and the analysis on XPS; Patricia Quintana is the leader of the project.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Talanov, V.M. Calculation of Structural Parameters of Spinel. *Phys. Status Solidi* **1981**, *106*, 99–106. [[CrossRef](#)]
2. Talanov, V.M. Structural Modelling of Low-Symmetry Phases of Spinel. I. Phases with 1:1 Octahedral Order. *Phys. Status Solidi* **1990**, *162*, 61–73. [[CrossRef](#)]
3. Biagioni, C.; Pasero, M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. *Am. Mineral.* **2014**, *99*, 1254–1264. [[CrossRef](#)]
4. Sickafus, K.E.; Wills, J.M.; Grimes, N.W. Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3279–3292. [[CrossRef](#)]
5. Yuan, C.; Wu, H.B.; Xie, Y.; Lou, X.W. Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1488–1504. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Lisboa-Filho, P.N.; Vila, C.; Góes, M.S.; Morilla-Santos, C.; Gama, L.; Longo, E.; Schreiner, W.H.; Paiva-Santos, C.O. Composition and electronic structure of  $Zn_{7-x}M_xSb_2O_{12}$  (M=Ni and Co) spinel compounds. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 377–382. [[CrossRef](#)]
7. Bernik, S.; Branković, G.; Rustija, S.; Žunić, M.; Podlogar, M.; Branković, Z. Microstructural and compositional aspects of ZnO-based varistor ceramics prepared by direct mixing of the constituent phases and high-energy milling. *Ceram. Int.* **2008**, *34*, 1495–1502. [[CrossRef](#)]
8. Branković, Z.; Branković, G.; Poleti, D.; Varela, J. Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases. *Ceram. Int.* **2001**, *27*, 115–122. [[CrossRef](#)]
9. Huang, Y.; Liu, M.; Zeng, Y.; Li, C. The effect of secondary phases on electrical properties of ZnO-based ceramic films prepared by a sol-gel method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2004**, *5*, 549–553. [[CrossRef](#)]
10. Harrington, R.; Miles, G.C.; West, A.R. Phase equilibria, crystal chemistry and polymorphism of  $Zn_7Sb_2O_{12}$  doped with Cr and Ni. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1949–1956. [[CrossRef](#)]
11. Harrington, R.; Miles, G.C.; West, A.R. Crystallography of Ni-doped  $Zn_7Sb_2O_{12}$  and phase equilibria in the system ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 2307–2311. [[CrossRef](#)]
12. Miles, G.C.; West, A.R. Polymorphism and Thermodynamic Stability of  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 396–398. [[CrossRef](#)]
13. Filipek, E.; Dąbrowska, G. Phase relations up to the solidus line in the part of the Sb-Zn-O system. *Open Chem.* **2009**, *7*, 192–196. [[CrossRef](#)]
14. Kuramochi, K.; Suzuki, K.; Yamazaki, T.; Mitsuishi, K.; Furuya, K.; Hashimoto, I.; Watanabe, K. Quantitative structural analysis of twin boundary in using {HAADF} {STEM} method. *Ultramicroscopy* **2008**, *109*, 96–103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Talanov, V.M.; Shirokov, V.B. Tilting structures in spinels. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2012**, *68*, 595–606. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Harrington, R.; Miles, G.C.; West, A.R. Crystal chemistry of Co-doped  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 334–339. [[CrossRef](#)]
17. Braun, P.B. A Superstructure in Spinel. *Nature* **1952**, *170*, 1123. [[CrossRef](#)]

18. Houabes, M.; Metz, R. The effect of lithium oxide on the threshold field of ZnO varistors. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 1385–1389. [[CrossRef](#)]
19. Clarke, D.R. Varistor Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *82*, 485–502. [[CrossRef](#)]
20. Meyer, B.K.; Stehr, J.; Hofstaetter, A.; Volbers, N.; Zeuner, A.; Sann, J. On the role of group I elements in ZnO. *Appl. Phys. A.* **2007**, *88*, 119–123. [[CrossRef](#)]
21. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69. [[CrossRef](#)]
22. Fuentes-Cobas, L.E. Synchrotron Radiation Diffraction and Scattering in Ferroelectrics. In *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2011; pp. 217–280.
23. Lutterotti, L.; Bortolotti, M.; Ischia, G.; Lonardelli, I.; Wenk, H.R. Rietveld texture analysis from diffraction images. *Z. Krist. Suppl.* **2007**, *1*, 125–130. [[CrossRef](#)]
24. Young, R.A. *The Rietveld Method. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1993.
25. Delacourt, C.; Rodríguez-Carvajal, J.; Schmitt, B.; Tarascon, J.M.; Masquelier, C. Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  system ( $0 \leq x \leq 1$ ) between 25 and 370°C. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1506–1516. [[CrossRef](#)]
26. Wang, J.; Peng, G.; Guo, Y.; Yang, X. XPS investigation of segregation of Sb in  $\text{SnO}_2$  powders. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2008**, *23*, 95–99. [[CrossRef](#)]
27. Gurgul, J.; Rinke, M.T.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R. The antimonide oxides  $\text{REZnSbO}$  and  $\text{REMnSbO}$  (RE = Ce, Pr)-An XPS study. *Solid State Sci.* **2013**, *17*, 122–127. [[CrossRef](#)]
28. Wagner, C.D.; Davis, L.E.; Zeller, M.V.; Taylor, J.A.; Raymond, R.H.; Gale, L.H. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3*, 211–225. [[CrossRef](#)]
29. Redhammer, G.J.; Tippelt, G. Crystal structure of spinel-type  $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$ . *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2016**, *72*, 505–508. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Ezhilvalavan, S.; Kutty, T.R.N. Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ . *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2693–2695. [[CrossRef](#)]
31. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276. [[CrossRef](#)]
32. O'Neill, H.S.C.; Navrotsky, A. Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 181–194.
33. Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 925–946. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



# E. Artículo 2

Journal of Materials Science: Materials in Electronics  
https://doi.org/10.1007/s10854-018-8919-1



## Recent developments in the texture analysis program *ANAELU*

Diana C. Burciaga-Valencia<sup>1</sup> · Edgar E. Villalobos-Portillo<sup>1</sup> · José A. Marín-Romero<sup>2</sup> · Manuel Sánchez del Río<sup>3</sup> · María E. Montero-Cabrera<sup>1</sup> · Luis E. Fuentes-Cobas<sup>1</sup> · Luis Fuentes-Montero<sup>4</sup>

Received: 23 November 2017 / Accepted: 14 March 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

### Abstract

The *ANAELU* program is part of the current trend towards 2D diffraction patterns processing. *ANAELU* is open source, distributed under MPL license. The basic conception of the program is that the user proposes the crystalline structure of the phase under study and the inverse pole figure of the considered texture. With this data, using the tools of mathematical texture analysis, the program simulates and graphically represents the 2D-XRD pattern of the model sample. An important feature of the considered patterns is the distribution of intensities along the Debye rings. The visual comparison between observed and calculated patterns is the criterion of correctness of the proposed model. The program has been successfully used in the characterization of materials for electronic applications, alloys and minerals. Some limitations that have been detected in the use of *ANAELU* are the limited number of input formats that it is able to read, the program relative slowness, the non-consideration of the diffraction background and the poor portability. The present update consists in the improvement of the raised aspects. *ANAELU-2.0* presents the following innovations. (a) A new GUI has been created, in WxPython, associated with a system for reading experimental patterns through the FabIO library. The current system reads patterns in the most internationally used formats. (b) The calculation of diffraction patterns, from the generation of the unit cell to the diffracted intensities, has been translated to FORTRAN 2003 with systematic use of the CRYSFML library. This change reduces the running time by one order. (c) Various routines (Laplacian softening, spherical harmonics) have been introduced to model the two-dimensional background. (d) The current version, *ANAELU2.0*, can be distributed by means of stable executable packages in Windows, LINUX and IOS wrapped by MiniConda.

### 1 Introduction: the *ANAELU* program

Crystallographic texture plays significant roles in the properties of materials. The texture of rocks [1, 2], alloys [3–5] and materials from biology [6, 7] is studied for its relevance both for basic knowledge and for technological implications. In the particular field of materials for electronic applications, texture is a decisive factor in the optimization of the properties of magnetic memories [8, 9], photo-voltaic devices [10],

piezoelectric [11] and magneto-electric transducers [12, 13], among others. The development of trustable methods for texture analysis is a general need in materials science and particularly in electronics. The improvement and relative proliferation of two-dimensional X-ray detectors [14, 15] are leading to a sustained increase of so-called two-dimensional diffraction (2D-XRD) and scattering investigations in materials science and related disciplines [16–18]. The book by He [19] and the program by Hammersley [20] are two acknowledged references in the 2D-XRD field. The use of digital 2D-XRD for texture analysis is a relatively young tendency. In this line of work, the software package ANalytical Emulator Laue Utility (*ANAELU*) has recently introduced [21] an effective method for the interpretation of 2D-XRD patterns produced by axially-textured samples.

Here we present *ANAELU 2.0*, an upgraded version of the mentioned program. The work cycle from the first version (*ANAELU 1.0* in what follows) to the present one is described with the help of Fig. 1, linked with a case study from the literature [22]. Figure 1a shows the experimental

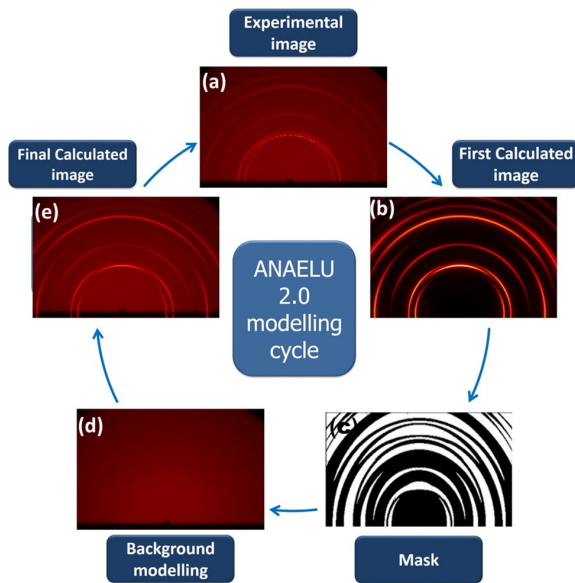
✉ Luis Fuentes-Montero  
luis.fuentes-montero@diamond.ac.uk

<sup>1</sup> Advanced Materials Research Center, 31136 Chihuahua, Mexico

<sup>2</sup> Department of Applied Physics, CINVESTAV IPN Unidad-Mérida, 97310 Mérida, Mexico

<sup>3</sup> European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

<sup>4</sup> Diamond Light Source Ltd, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot OX11 0DE, UK



**Fig. 1** Global view of computer-aided interpretation of a 2D-XRD pattern. **a** Grazing incidence experimental pattern produced by a thin layer of ZnO nanorods. **b** Simulated pattern generated by ANAELU 1.0. **c** “Mask” pattern with Debye rings segments truncated. **d** Model background. **e** Simulated pattern generated by ANAELU 2.0. Figure 1a and b reproduced from [22] with permission (2014) Elsevier

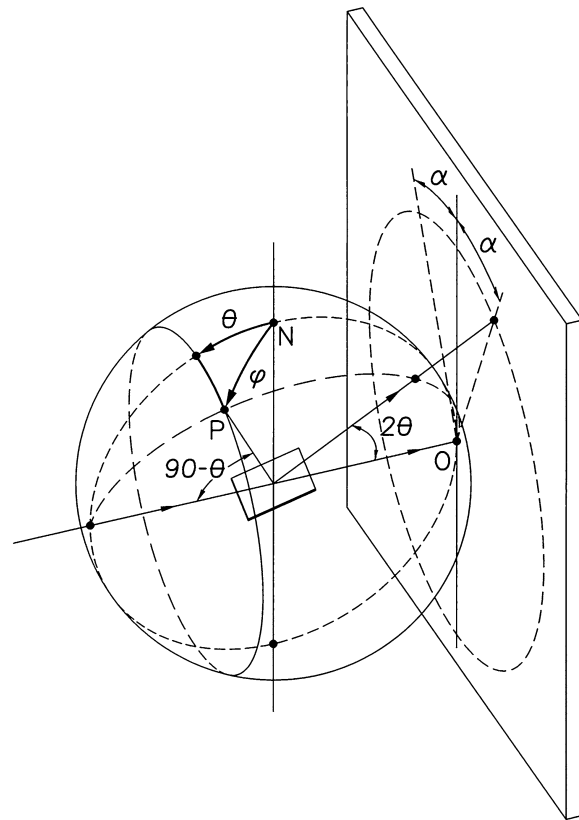
grazing-incidence 2D-XRD pattern from a thin layer of ZnO nanorods. This material represents technological interest due to its applicability in solar cells, gas sensors and photocatalysis. Due to the sample axial texture, the Debye rings show heterogeneous intensity distributions. Fig. 1b represents the simulated pattern produced by ANAELU 1.0. Input data for the program were: (a) the crystallographic structure of ZnO, taken from crystal structure databases; (b) a proposed axially-symmetric texture. For the considered case, the texture was described by means of the symmetry-axis inverse pole figure (IPF). The simulated IPF was a single-component Gaussian surface with a distribution width  $\Omega = 20^\circ$ . The similarity between observed and simulated 2D-XRD patterns is taken as a qualitative validation criterion for the proposed texture. As reported in [22], electron microscope observations of the analyzed sample lead to coincident preferred orientation results. Additional examples of texture studies with use of ANAELU 1.0 can be found in references [2, 23].

The maths behind ANAELU are, shortly, as follows.

Pole figures (PFs) modulate the intensities along the Debye rings, according to Eqs. (1) and (2) and Fig. 2.

$$I_h^{\text{textured}}(2\theta, \alpha) = I_h^{\text{random}} P_h[\varphi(\theta, \alpha)] \quad (1)$$

$$\cos\varphi = \cos\theta \cos\alpha. \quad (2)$$



**Fig. 2** Geometry of the intensity modulation along a Debye ring. Reproduced from [21] with permission from the International Union of Crystallography

The required PFs (one for each Debye ring) are calculated from the proposed IPF by means of the fundamental equation for fiber textures, Eq. (3). Figure 3 represents a case of the mentioned calculations.

$$P_h(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} R_z(\varphi, \psi) d\psi. \quad (3)$$

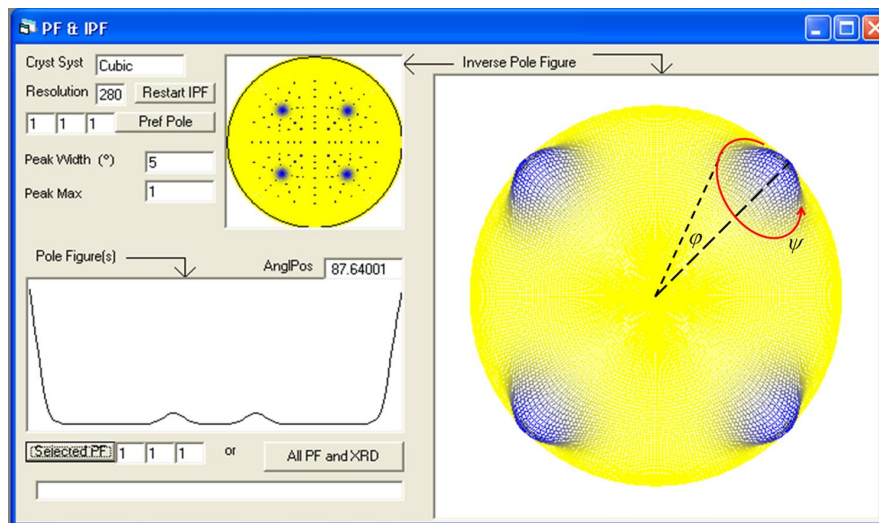
Feedback from ANAELU users has indicated possible areas for improvement, namely:

- Limited capacity in terms of input formats that the program can read and process.
- Low mathematical processing speed.
- The pattern background is not taken into consideration.
- The used programming platform is not suitable for updates.

With the mentioned observations taken into account, the ANAELU programmers have re-written the code from scratch, preserving the physico-mathematical background



**Fig. 3** Application of the fundamental equation for fibre textures. Calculation of the (1,1,1) PF for a hypothetical fiber texture of cubic crystals. The model IPF consists of a component at (1,1,1) and its crystal-symmetry related images. Reproduced from [21] with permission from the International Union of Crystallography



and raising the applicability of the program. The purpose of the current paper is to divulge the improvements that have been introduced in *ANAELU 2.0*.

## 2 Code upgrading

### 2.1 Programing strategy

The redesign of *ANAELU* has been structured on the concept of “same mathematics, highly effective programming”. The applied theory is composed by the mathematical texture analysis, according to the Bunge school [4], and the kinematic theory of diffraction [24]. As programming language(s), the initial *ANAELU 1.0* Visual Basic has been replaced by mixed programming of Python and modern FORTRAN (95/2003 standards). We use wxPython [25] for the management (input/output) of data through a flexible and friendly graphic user interface (GUI). Python represents an important current tendency in Open-Source programming and has useful libraries for management and exchange of information and interaction with users. To speed up algorithms, we use compiled FORTRAN 95/2003 [26] in the heavy calculations segments of the program. In numerical calculations, the speed and level of optimization of the FORTRAN libraries (e.g. CrysFML [27]) preserve this language as the preferred one among the creators of “number crunching” programs. As support for the aforesaid tendency, we mention that FORTRAN is the language in which most of the highly cited programs for quantum chemistry [28–32] and X-ray crystallography [33, 34] have been written.

The mixed programming between Python and FORTRAN has been done as follows. The user interacts directly with the GUI written in Python, with wxPython library

(wxPython GUI). Every time the user asks *ANAELU 2.0* to perform heavy calculations that require the use of FORTRAN, the wxPython GUI writes a file “A”, launches a command line application written in Fortran (Fortran CLI App) which reads the file “A” and after processing writes the file “B”. The wxPython GUI reads the file “B” and shows to the user the Fortran CLI App results. In relatively simple cases, namely when data consist of one array and a limited number of parameters, the program exchanges data avoiding intermediate files, by use of F2py [35].

A good example of this way to interchange information between the wxPython GUI and a Fortran CLI App is when the user wants to model a diffraction image and compare it with an experimental image. The workflow is as follows. The user either opens a “.cfl” file containing the structure and texture data of the supposed sample or directly edits them both in the wxPython GUI. To launch the modelling of the 2D diffraction pattern the user clicks a button on the wxPython GUI, this GUI writes a “.cfl” file and launches a Fortran CLI App. In the considered case the required code is “anaelu\_calc\_xrd” app. This app reads the “.cfl” file, calculates the 2D diffraction pattern by application of the CrysFML library and Eqs. (1–3) and writes a “.edf” file. The wxPython GUI reads the “.edf” file and shows the calculated image to the user. If the user wants to model a similar image but with some difference in selected parameters, he/she only needs to change the parameter in the wxPython GUI, click the same button as before and run the loop again.

The source code of *Anaelu 2.0* is freely available under MPL 2.0 licence. Any interested person can build the entire package from the downloadable source at <https://gitlab.com/luisolafg/anaelu>. The program can be packaged for MS-Windows, MacOS and GNU/Linux.

## 2.2 The graphical user interface for data input/output

Through the use of wxPython, a fast and friendly graphical user interface (GUI) has been created. The choice to use wxPython instead of other GUI toolkits was due to the following reasons:

- It provides a wrapper around the default GUI toolkit in the running platform, showing a native look-and-feel.
- The license matches better to the “open-source” ideology of ANAELU.
- Currently an active group of specialists keep working to improve the GUI framework.

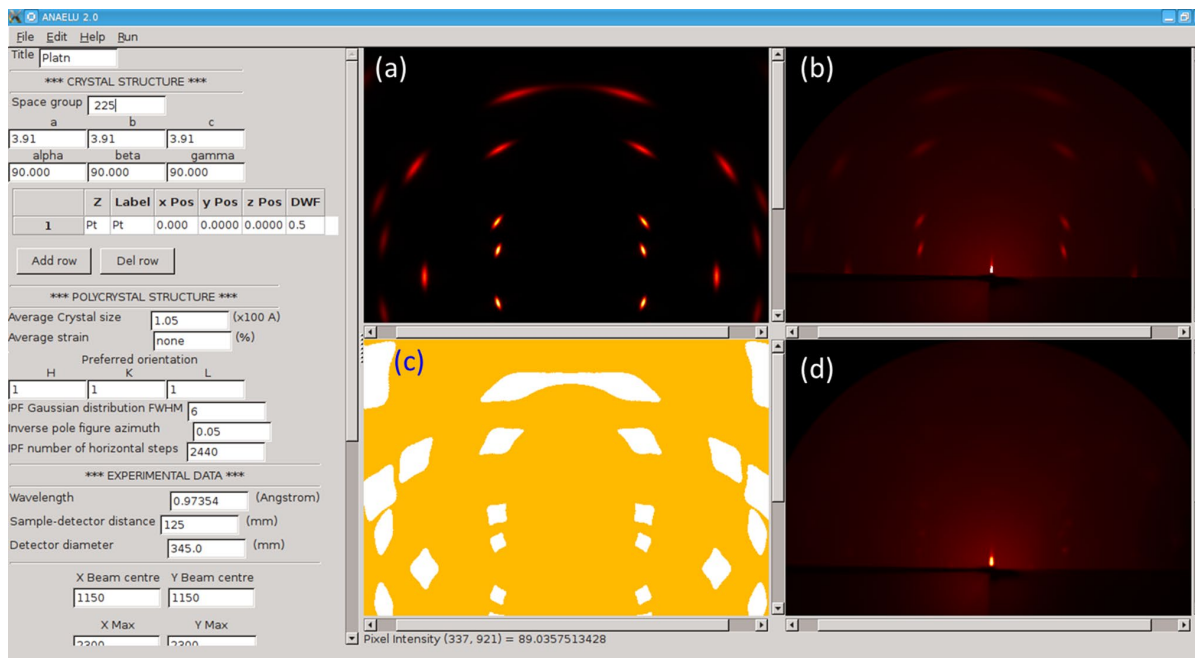
Figure 4 shows a screenshot of the ANAELU 2.0 environment. The control and visualization areas are clearly identifiable. The control area has a small editor for entering required data. The visualization area has four synchronized scrollable image viewers. These scrollable image viewers behave the way Google Maps do: the user can move the image with the mouse drag function and zoom it with the scroll function. A new feature of this multiple image viewer is that when the user either moves or zooms any image, the other three move or zoom synchronously. Figure 1 of the current article was built from screenshots of the ANAELU 2.0 GUI.

ANAELU 2.0 requires three sets of data as input to work. These are: the sample model (crystal structure and texture), the instrumental parameters and the experimental 2D diffractogram. The working formats employed by ANAELU 2.0 align with the ones most frequently used by widely spread crystallographic programs. The “.cif” format is the common standard of the International Union of Crystallography and the “.cfl” format is the one used by the CrysFML Fortran library.

**Sample Model input:** The program reads the sample information from a .cif or .cfl format file that includes: (a) crystal structure: phase name, cell parameters, space group, asymmetric unit and crystal size. Crystal structure data can be found in databases (generally in .cif format) and ANAELU 2.0 has a tool that extracts the information needed to write a .cfl file. (b) Texture: IPF preferred orientation, distribution width and azimuthal angle of the fiber axis.

**Instrument Information input:** The instrument parameters are read from a .dat file with the following information: detector pixel resolution, transmitted beam x and y coordinates, X-ray wavelength, sample-detector distance, detector diameter and minimum scattering angle ( $2\theta$ ).

**Experimental 2D-XRD pattern input:** A weakness of the initial version of the program was that only a few of the numerous output formats in existing two-dimensional detectors could be read. Additional programs were required to



**Fig. 4** Screenshot of the ANAELU 2.0 graphic user interface (GUI). Left window is the control area. Crystal and texture data are displayed. Right windows **a–d** represent different stages of the analysis.

Shown case refers to a platinum highly textured polycrystal. **a** Non-background calculated 2D-XRD image, **b** observed pattern. **c** Background mask. **d** Modeled background

overcome this insufficiency. *ANAELU 2.0* makes full use of the valuable open-source FabIO module [36]. The program can read most data formats from the synchrotron detectors nowadays. Table 1 shows the data formats that FabIO (and *ANAELU 2.0*) can read.

*ANAELU 2.0* delivers graphic and numerical outputs. The 2D plots in Figs. 1 and 4 are examples of graphic output. The format of the just mentioned images is “.edf”. This is the format used in several laboratories, including the European Synchrotron Radiation Facility, for handling diffraction data and is the default image format in *ANAELU 2.0*. Besides “.edf”, “.raw” and other formats are available.

The structure and texture data of the sample, formatted as “.cif” files, are also part of the output of *ANAELU 2.0*. These structural parameters can be used as input by other programs.

### 2.3 Modulated debye rings modelling

*ANAELU 2.0*, with the same maths as *ANAELU 1.0*, simulates the same pattern about 10 times faster, according to performed comparative tests. This achievement was obtained by changing three features.

- The programming language used for calculations was changed from Visual Basic 6.0 to FORTRAN 95/2003.
- The structure factor calculation in *ANAELU 2.0* is performed with application of the CrysFML (FORTRAN) Crystallographic library. This powerful collection of programs takes full advantage of crystal symmetry and optimizes the precision and speed of calculations.
- Finally, the algorithm for modelling the pattern was also optimized. *ANAELU 1.0* used to calculate the equivalent position of the 1D peak and to solve the spherical triangle for each pixel. *ANAELU 2.0* calculates and saves all possible 1D peaks and all azimuthal profiles before the loop that goes through each pixel. The final loop only multiplies the 1D peak component

with the component of the azimuthal profile for each pixel. This change leads to a by far faster algorithm.

### 2.4 Background representation

To find out the background image, starting from the experimental image and the calculated image, *ANAELU 2.0* follows three steps:

- Find out the area of the experimental image free of diffraction peaks or rings.
- Cut down the peaks from experimental image and save a “cut image”.
- Smooth the “cut image” to generate the final background.

To find out the area free of diffraction peaks or ring, *ANAELU 2.0* does almost entirely the calculation of a 2D diffraction image, with the only difference being that, to each pixel, instead of assigning the theoretical intensity, it just finds out if the calculated intensity is above a constant threshold and decides to flag the given pixels as a peak or a background pixel. This procedure generates a new image that is denoted “mask image”. Figure 1c shows the mask image for the ZnO texture of the present study.

With the mask image *ANAELU 2.0* can now cut down the peaks from the experimental image. The program goes through all pixels in the experimental image. If the position of the pixel is flagged as background in the mask image, this pixel stays untouched for now. Otherwise the program calculates with a weighted average the new intensity for the pixel. The background pixels chosen for the weighted average are along the radial direction and their weights depend on the distances of the considered point to the inner and outer borders of its mask window.

Once *ANAELU 2.0* has an image of the background without diffraction peaks, this noisy image can be smoothed. Several smoothing algorithms are available. Smoothing for Fig. 1d was performed by a relaxation method, representing the background as a surface that follows a harmonic behavior.

### 2.5 Superposition

Figure 1e shows the final result of the *ANAELU 2.0* work. The simulated 2D-XRD pattern is the superposition of the modulated Debye rings and the representation of the background. The observed-calculated comparison leads to an acceptable qualitative coincidence.

**Table 1** Formats readable by FabIO [25] and by *ANAELU 2.0*

Detector/format	Extension	Detector/format	Extension
ADSC quantum	.img	General Electric	–
Bruker	.sfrm	Hamamatsu CCD	.tiff
Gatan digital micro-graph	.dm3	MarCCD/mar165	Mccd
ESRF	.edf	Mar345 image plate	.mar3450
EDNA	.xml	Oxford diffraction	.img
CIF binary files	.cbf	Dectris Pilatus tiff	.tiff
Nonius KappaCCD	.kccd	Portable aNy map	.pnm
Fit2D	.msk, .spr	Tagged image file format	.tiff

### 3 Recap and future developments

*ANAELU 2.0* is a recent development from the original *ANAELU* program. Like its predecessor, the new version approaches the 2D-XRD pattern analysis starting from the modelling of the crystal and polycrystal structures. However, this new tool presents important advantages that overall makes it an improvement compared with the first version. The new *ANAELU 2.0*:

- Has the ability of working with the most common synchrotron data formats nowadays, thanks to the use of open access Python tools, like FabIO and F2Py.
- Runs ten times faster than *ANAELU 1.0*, thanks to the use of CrysFML and FORTRAN 95/2003.
- Provides a closer approximation to the experimental 2D-XRD patterns, with the background taken into consideration.
- Uses two standard programming languages and is adaptable to future trends in computer methodologies.

The forthcoming work for this program is to continue its development towards a two dimensional Rietveld-type analysis of X-ray diffraction experiments.

**Acknowledgements** Support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), México, Projects 257912, 270738 and 183706, is acknowledged. The experimental component of the present research has been sustained by the Stanford and Elettra synchrotrons.

### References

1. H.R. Wenk, *Preferred Orientation in Deformed Metal and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis*. (Elsevier, Amsterdam, 2016)
2. M. Sánchez del Río, et al., Variability in sepiolite: diffraction studies. *Am. Miner.* **96**(10), 1443–1454 (2011)
3. X. Shen et al., Evolution of microstructure and crystallographic texture of microalloyed steel during warm rolling in dual phase region and their influence on mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A* **685**, 194–204 (2017)
4. H.-J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. (Elsevier, Amsterdam, 2013)
5. J. Einhorn et al., Crystallographic texture of straight-rolled  $\alpha$ -uranium foils via neutron and X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **50**(3), 859–865 (2017)
6. M.A. Khan et al., Synchrotron X-ray diffraction to understand crystallographic texture of enamel affected by Hunter syndrome. *Arch. Oral Biol.* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2017.04.019>.
7. S. Ouhenia et al., Microstructure and crystallographic texture of Charonia lampas lampas shell. *J. Struct. Biol.* **163**(2), 175–184 (2008)
8. S.S. Parkin et al., Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nat. Mater.* **3**(12), 862–867 (2004)
9. S. Bae et al., Effects of gas-cluster ion beam processing on physical, magnetic, and giant magnetoresistance properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bottom spin-valves. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**(14), 2001–2009 (2008)
10. Z. Wang et al., Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nat. Energy* **2**(9), 17135 (2017)
11. T. Kimura, Application of texture engineering to piezoelectric ceramics—a review. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114**(1325), 15–25 (2006)
12. L. Fuentes, Magnetic-coupling properties in polycrystals. *Texture Stress Microstruct.* **30**(3–4), 167–189 (1998)
13. L. Fuentes-Cobas et al., Advances in magnetoelectric materials and their application. *Handbook Magn. Mater.* **24**, 237–322 (2015)
14. S. Gruner, E. Eikenberry, M. Tate, *Comparison of X-ray detectors, in International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of biological macromolecules*. (Springer, New York, 2006, pp. 143–147)
15. S.M. Gruner, M.W. Tate, E.F. Eikenberry, Charge-coupled device area X-ray detectors. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2815 (2002)
16. D.L. Bish et al., X-ray diffraction results from Mars Science Laboratory: mineralogy of Rocknest at Gale crater. *Science* **341**(6153), 1238932 (2013)
17. Y. Jia et al., Thickness dependence of exchange coupling in (111)-oriented perovskite oxide superlattices. *Phys. Rev. B* **93**(10), 104403 (2016)
18. D. Pérez-Mezcua et al., Influence of excesses of volatile elements on structure and composition of solution derived lead-free (Bi<sub>0.50</sub>Na<sub>0.50</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 89–100 (2016)
19. B.B. He, *Two-Dimensional X-ray Diffraction*. (Wiley, New York, 2011)
20. A. Hammersley, FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *J. Appl. Crystallogr.* **49**(2), 646–652 (2016)
21. L. Fuentes-Montero, M.E. Montero-Cabrera, L. Fuentes-Cobas, The software package ANAELU for X-ray diffraction analysis using two-dimensional patterns. *J. Appl. Crystallogr.* **44**(1), 241–246 (2011)
22. A. Sáenz-Trevizo et al., Microstructural, chemical and textural characterization of ZnO nanorods synthesized by aerosol assisted chemical vapor deposition. *Mater. Charact.* **98**, 215–221 (2014)
23. M. Torres et al., Fabricating ordered functional nanostructures onto polycrystalline substrates from the bottom-up. *J. Nanopart. Res.* **14**(10), 1–10 (2012)
24. C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, vol. 7 (Oxford University Press, Oxford, 2002)
25. N. Rappin, R. Dunn, *wxPython in Action*. (Manning Publications Co., New York, 2006)
26. S.J. Chapman, *Fortran for Scientist and Engineers: 1995–2003*. (McGraw-Hill, New York, 2008)
27. J. Rodríguez-Carvajal, J. González-Platas, Crystallographic Fortran 90 Modules Library (CrysFML): a simple toolbox for crystallographic computing programs. Commission on Crystallographic Computing of IUCr, Newsletter, 2003, 1
28. J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.* **29**(13), 2044–2078 (2008)
29. S. Scandolo et al., First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **220**(5/6), 574–579 (2005)
30. X. Gonze et al., Recent developments in the ABINIT software package. *Comput. Phys. Commun.* **205**, 106–131 (2016)
31. K. Aidas et al., The Dalton quantum chemistry program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **4**(3), 269–284 (2014)

32. L.A. Montero-Cabrera et al., CNDOL: A fast and reliable method for the calculation of electronic properties of very large systems. Applications to retinal binding pocket in rhodopsin and gas phase porphine. *J. Chem Phys* **127**(14), 10B607 (2007)
33. A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), in Los Alamos National Laboratory Report 1994. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
34. J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. Satellite Meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. Toulouse, France. (1990)
35. P. Peterson, F2PY: a tool for connecting Fortran and Python programs. *Int. J. Comput. Sci. Eng.* **4**(4), 296–305 (2009)
36. E.B. Knudsen et al., FabIO: easy access to two-dimensional X-ray detector images in Python. *J. Appl. Crystallogr.* **46**(2), 537–539 (2013)

# Bibliografía

- AROYO, M. I. (ed.) (2002). *International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry*. Springer.
- BERNIK, S., BRANKOVIĆ, G., RUSTJA, S., ŽUNIĆ, M., PODLOGAR, M. Y BRANKOVIĆ, Z. (2008). Microstructural and compositional aspects of ZnO-based varistor ceramics prepared by direct mixing of the constituent phases and high-energy milling. *Ceramics International* **34**, 1495–1502.
- BIAGIONI, C. Y PASERO, M. (2014). The systematics of the spinel-type minerals: An overview. *American Mineralogist* **99**(7), 1254–1264.
- BRANKOVIĆ, Z., BRANKOVIĆ, G., POLETI, D. Y VARELA, J. (2001). Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases. *Ceramics International* **27**(1), 115–122.
- BRAUN, P. B. (1952). A superstructure in spinels. *Nature* **170**(4339), 1123–1123.
- CHADWICK, J. (1932a). The existence of a neutron. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **136**(830), 692–708.
- CHADWICK, J. (1932b). Possible existence of a neutron. *Nature* **129**(3252), 312–312.
- CLARKE, D. R. (1999). Varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **82**(3), 485–502.
- CULLITY, B. D. Y STOCK, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. PRENTICE HALL.

- DINNEBIER, R. E., OLBRICH, F., VAN SMAALEN, S. Y STEPHENS, P. W. (1997). Ab initio structure determination of two polymorphs of cyclopentadienylrubidium in a single powder pattern. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **53**(1), 153–158.
- EZHILVALAVAN, S. Y KUTTY, T. (1996). Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel  $Zn_7Sb_2O_{12}$ . *Applied Physics Letters* **68**(19), 2693–2695.
- FILIPEK, E. Y DAŃBROWSKA, G. (2009). Phase relations up to the solidus line in the part of the Sb-Zn-O system. *Open Chemistry* **7**(2).
- FUENTES-COBAS, L. E. (2004). *Introducción al Método de Rietveld*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C.
- FUENTES-COBAS, L. E. (2011). Synchrotron radiation diffraction and scattering in ferroelectrics. En: *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*. Springer, pp. 217–280.
- FUENTES-COBAS, L. E., PARDO, L., MONTERO-CABRERA, M. E., PLAISIER, J. R., GARCÍA, A., BREBØL, K., MERCADELLI, E. Y GALASSI, C. (2014). The  $0.96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 - 0.04BaTiO_3$  crystal structure: A high-Q, high-counting statistics synchrotron diffraction analysis. *Crystal Research and Technology* **49**(2-3), 190–194.
- GIACOVAZZO, C., MONACO, H. L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G. Y CATTI, M. (1992). *Fundamentals of Crystallography (International Union of Crystallography Texts on Crystallography)*. Oxford University Press.
- HAMMOND, C. (2009). *The Basics of Crystallography and Diffraction*. International Union of Crystallography texts on crystallography. OUP Oxford.
- HARRINGTON, R., MILES, G. C. Y WEST, A. R. (2006). Crystallography of Ni-doped



- Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> and phase equilibria in the system ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO. *Journal of the European Ceramic Society* **26**(12), 2307–2311.
- HARRINGTON, R., MILES, G. C. Y WEST, A. R. (2008a). Crystal chemistry of Co-doped Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **181**(2), 334–339.
- HARRINGTON, R., MILES, G. C. Y WEST, A. R. (2008b). Phase equilibria, crystal chemistry and polymorphism of Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> doped with Cr and Ni. *Materials Research Bulletin* **43**(8-9), 1949–1956.
- HOUABES, M. Y METZ, R. (2009). The effect of lithium oxide on the threshold field of ZnO varistors. *Ceramics International* **35**(4), 1385–1389.
- HUANG, Y., LIU, M., ZENG, Y. Y LI, C. (2004). The effect of secondary phases on electrical properties of ZnO-based ceramic films prepared by a sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **5**, 549–553.
- KRIVOGLAZ, M. A. (1996). *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*. Springer Berlin Heidelberg.
- KURAMOCHI, K., SUZUKI, K., YAMAZAKI, T., MITSUISHI, K., FURUYA, K., HASHIMOTO, I. Y WATANABE, K. (2008). Quantitative structural analysis of twin boundary in using HAADF STEM method. *Ultramicroscopy* **109**(1), 96–103.
- LAUE-LANGEVIN, I. (2008). Institut laue-langevin. URL <https://www.ill.eu/>.
- LISBOA-FILHO, P., VILA, C., GÓES, M., MORILLA-SANTOS, C., GAMA, L., LONGO, E., SCHREINER, W. Y PAIVA-SANTOS, C. (2004). Composition and electronic structure of



- Zn<sub>7-x</sub>M<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M=Ni and Co) spinel compounds. *Materials Chemistry and Physics* **85**(2-3), 377–382.
- MARÍN-ROMERO, J., FUENTES-COBAS, L., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., TABASCO-NOVELO, C. Y QUINTANA, P. (2017). Structure of a novel spinel Li<sub>0.5</sub>Zn<sub>5/3</sub>Sb<sub>2.5/3</sub>O<sub>4</sub> by neutron and synchrotron diffraction analysis. *Crystals* **7**(9), 280.
- MESHKATODDINI, M. R. (2011). *Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics*. INTECH Open Access Publisher.
- MEYER, B., STEHR, J., HOFSTAETTER, A., VOLBERS, N., ZEUNER, A. Y SANN, J. (2007). On the role of group I elements in ZnO. *Applied Physics A* **88**(1), 119–123.
- MILES, G. C. Y WEST, A. R. (2005). Polymorphism and thermodynamic stability of Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **88**(2), 396–398.
- MOMMA, K. Y IZUMI, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**(6), 1272–1276.
- MULLER, U. (2013). *Symmetry Relationships Between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. OXFORD UNIV PR.
- O'NEILL, H. S. C. Y NAVROTSKY, A. (1983). Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist* **68**(1-2), 181–194.
- PRINCE, E. (1994). *Mathematical Techniques in Crystallography and Material Science*. Springer.

- PYNN, R. (2009). Neutron scattering—a non-destructive microscope for seeing inside matter. En: *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences*. Springer US, pp. 15–36.
- REDHAMMER, G. J. Y TIPPELT, G. (2016). Crystal structure of spinel-type  $\text{Li}_{0.64} \text{Fe}_{2.15} \text{Ge}_{0.21} \text{O}_4$ . *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications* **72**(4), 505–508.
- RIETVELD, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**(2), 65–71.
- ROA, Y. T. (2017). ¿qué usos tiene la luz de sincrotrón? ¿para qué me sirve? URL <http://www.fis.cinvestav.mx/~sincrotron/fls/paraque.html>.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter* **192**(1-2), 55–69.
- SICKAFUS, K. E., WILLS, J. M. Y GRIMES, N. W. (1999). Spinel compounds: Structure and property relations. *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 3279–3292.
- SIKALIDIS, C. (ed.) (2011). *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. InTech.
- TALANOV, V. M. (1981). Calculation of structural parameters of spinels. *Physica Status Solidi (b)* **106**(1), 99–106.
- TALANOV, V. M. (1989). Anion ordering in spinels. *Physica Status Solidi (a)* **115**(1), K1–K4.
- TALANOV, V. M. (1990). Structural modelling of low-symmetry phases of spinels. I. Phases with 1:1 octahedral order. *Physica Status Solidi (b)* **162**(1), 61–73.

- TALANOV, V. M. Y SHIROKOV, V. B. (2012). Tilting structures in spinels. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **68**(5), 595–606.
- THACKERAY, M., DE PICCIOTTO, L., DE KOCK, A., JOHNSON, P., NICHOLAS, V. Y ADENDORFF, K. (1987). Spinel electrodes for lithium batteries — a review. *Journal of Power Sources* **21**(1), 1–8.
- TRIESTRE, E. S. (2018). Elettra sincrotrone trieste. URL <https://www.elettra.trieste.it/>.
- VAINSHTEIN, B. K. (2010). *Fundamentals of Crystals*. Springer.
- VALKOVIC, V. (2015). *14 MeV Neutrons*. CRC Press.
- WIKIPEDIA (2017). Sincrotrón. URL <https://es.wikipedia.org/wiki/Sincrotr%C3%B3n>.
- WILL, G. (2006). *Powder Diffraction*. Springer Berlin Heidelberg.
- WILLMOTT, P. (2011). *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. JOHN WILEY & SONS INC.
- YOUNG, R. A. (ed.) (1993). *The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)*. Oxford University Press.
- YUAN, C., WU, H. B., XIE, Y. Y LOU, X. W. (2014). Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 1488–1504.
- ZACHARIASEN, W. H. (2004). *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals (Dover Phoenix Editions)*. Dover Publications.