



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Diagrama de difracción de familias de materiales con composición flexible: unificación estructural dentro del formalismo superespacial y desarrollo de un difractómetro de haz paralelo.

Zunbeltz Izaola Azcona

Directores:

Dr. Gotzon Madariaga Menéndez

Dr. Luis Elcoro Cengotitabengoa

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Marzo de 2007

*Naiararentzat,
nire ondoan egoteagatik.*

Índice general

Índice general	III
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	XII
Agradecimientos	XIV
Prefacio	XV
I Estructuras de composición flexible	1
1. Formalismo superespacial	3
1.1. Introducción	3
1.1.1. Estructuras moduladas	6
1.1.2. Estructuras composites	11
1.1.3. Cuasicristales	13
1.1.4. Sistemas de composición flexible: Estructuras en capas	15
1.2. Bases del formalismo superespacial	18
1.2.1. Estructura de referencia	18
1.2.2. Modelo superespacial en función de la composición	25
1.3. Grupos de simetría superespacial	29

1.3.1.	Grupos superespaciales de las estructuras en capas	31
1.3.2.	Simetría puntual de los dominios atómicos	36
1.4.	Parametrización de los dominios atómicos	39
1.4.1.	Descripción de los dominios atómicos y de los elementos de simetría	42
1.5.	Grupos espaciales para valores racionales de la composición	44
1.5.1.	Determinación de las operaciones que permanecen como elementos de simetría en 3 dimensiones	45
1.5.1.1.	Elementos de simetría que dejan invariante el vector de modulación	46
1.5.1.2.	Elementos de simetría que invierten el vector de modulación	47
1.5.2.	Cálculo de los grupos espaciales asociados al grupo superespacial de la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, $X\bar{3}m(00\gamma)$	47
1.5.3.	Grupos espaciales para estructuras con DAS discontinuos	54
1.6.	Reconstrucción de los DAS a partir de una estructura 3D .	55
1.6.1.	Ejemplo de reconstrucción de los DAS: familia de compuestos $(\text{Ba}, \text{La})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	58
1.7.	Validez de la descripción superespacial	61
2.	Fe_{1-x}S	65
2.1.	Estructura de la Pirrotita	66
2.2.	Modelo superespacial para los compuestos de la familia Fe_{1-x}S	69
2.3.	Nuevo refinamiento de $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$	75
2.4.	Simetría superespacial en los cálculos <i>ab initio</i>	78
2.5.	Conclusiones	80
3.	$\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$	83
3.1.	Estructura de los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$	84
3.2.	Modelo superespacial para los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$	87

3.3.	Nuevo refinamiento de Sb_8Te_3 y $Sb_{16}Te_3$	90
3.4.	Conclusiones	93
4.	$Zn_{1-x}Pd_x$	95
4.1.	Descripción de la familia $Zn_{1-x}Pd_x$	96
4.2.	Modelo superespacial para la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$	97
4.3.	La familia $Zn_{1-x}Pd_x$ como apilamiento de agregados atómicos	100
4.4.	Análisis de las estructuras como aproximantes a un cuasicristal unidimensional	101
4.5.	Conclusiones	104
II Diseño de una interfaz gráfica para un difractor de rayos-X de haz paralelo		107
5.	Diseño del difractor	109
5.1.	Introducción	109
5.2.	Aplicaciones principales de la difracción de polvo	110
5.3.	Descripción del difractor	111
5.3.1.	Goniómetro	113
5.3.2.	Detector	115
5.3.3.	Generador y tubo de Rayos-X	116
5.3.4.	Espejo Göbel	117
5.3.5.	CPU de control	120
5.4.	Diseño del programa de control	120
5.4.1.	Comunicación con una aplicación externa	122
5.4.1.1.	Modelo Cliente-Servidor	122
5.4.1.2.	Comunicación a través de la red	123
5.4.2.	Detalles técnicos	125
5.4.3.	Seguridad	126

6.	Diseño de la interfaz gráfica DiXP	129
6.1.	Introducción	129
6.2.	Configuración estándar del difractómetro	131
6.2.1.	Generador de Rayos-X	131
6.2.2.	Detector	131
6.2.3.	Portamuestras	132
6.2.4.	Goniómetro	133
6.2.5.	Modos de medida	134
6.2.6.	Rangos de medida	135
6.2.7.	Comunicación	135
6.3.	Parámetros de la medida	135
6.3.1.	Tipos de medida	136
6.3.2.	Rango de medida	136
6.3.3.	Control de círculos y portamuestras	137
6.3.4.	Detector	138
6.3.5.	Generador	138
6.4.	Procedimiento para la realización de medidas	139
6.4.1.	Alineamiento de los círculos y portamuestras	139
6.4.1.1.	Alineamiento de la mesa 2θ	140
6.4.1.2.	Alineamiento de la mesa θ	141
6.4.1.3.	Ajuste del portamuestras para capilares	141
6.4.2.	Puesta en marcha de la medida	141
6.5.	Otras utilidades de DiXP	142
6.5.1.	Ficheros de datos	142
6.5.2.	Control de usuarios	144
6.5.3.	Representación gráfica de una medida	144
6.5.4.	Terminal	146
6.6.	Detalles de implementación	146
6.6.1.	Comunicación	147
6.6.2.	Archivos de configuración y de datos	148

7. Medidas de calibración	151
7.1. Perfil del haz directo	151
7.2. El caso más sencillo: Si	152
7.3. Prueba de resolución: el triplete del cuarzo	153
III Conclusiones	159
8. Conclusiones finales	161
8.1. Estructuras de composición flexible	161
8.2. Diseño del software del difractómetro	164
9. Perspectivas de futuro	165
9.1. Estructuras de composición flexible	165
9.2. Desarrollo futuro del difractómetro	166
IV Apéndices	169
A. Cambio de base en los grupos superespaciales	171
A.1. Ejemplo: grupo superespacial $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$	173
B. Velocidad de posicionamiento del goniómetro	177
C. Ajuste del detector	179
C.1. Determinación del alto voltaje óptimo del fotomultiplicador	179
C.2. Determinación de los niveles LL y UL	180
Bibliografía	181

Índice de figuras

1.1. Sección bidimensional de un diagrama de difracción típico de una estructura modulada.	5
1.2. Construcción superespacial para una estructura de rango $n = 4$	10
1.3. Diagrama de difracción de la figura 1.2.	11
1.4. Construcción superespacial de una estructura composite.	12
1.5. Construcción superespacial de un cuasicristal unidimensional.	15
1.6. Capa A del sistema de composición flexible $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$	20
1.7. Construcción superespacial para la estructura $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$	24
1.8. Proyección sobre el plano (x_3, x_4) del resultado de la reconstrucción superespacial del compuesto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	59
1.9. Misma reconstrucción que en la figura 1.8 pero con valores correctos de c y γ	59
2.1. Estructura tipo NiAs	66
2.2. Proyección de la estructura padre de la pirrotita en el plano (x, y)	67
2.3. Modulación de la probabilidad del átomo de Fe en posición A de la pirrotita.	70
2.4. Mapa de densidad electrónica de $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$	71
2.5. Esquema del modelo ideal superespacial para la familia Fe_{1-x}S	71

2.6.	DAS refinados de la pirrotita.	78
2.7.	Comparación de los desplazamientos de los átomos de Fe a lo largo de la dirección x , y y z para las composiciones $x = 1/8$, $x = 1/12$ y los AFM refinados para el caso inconmensurable $x=0.09025$	80
2.8.	Fuerzas atómicas calculadas a lo largo de la dirección z en $Fe_{10}S_{11}$ para la configuración de capas perfectas con AFM nulas.	81
3.1.	Posiciones A, B y C del empaquetamiento cúbico compacto en una celda hexagonal.	84
3.2.	Proyección idealizada en el plano (a, c) de las estructuras $n = 1, \dots, 8$ de la familia $Sb_{2n}Te_3$	85
3.3.	Periodicidad M (cuadrados) e inverso de la periodicidad M^{-1} (círculos) frente a la concentración de Te x	86
3.4.	Proyección (x_3, x_4) del modelo superespacial ideal.	88
3.5.	Proyección (x_3, x_4) del refinamiento de los compuestos Sb_8Te_3 y $Sb_{16}Te_3$	93
4.1.	<i>Embedding</i> de la estructura $Zn_{212}Pd_{64}$ en el superespacio.	98
4.2.	Esquema de las periodicidades de los subsistemas de las estructuras $Zn_{1-x}Pd_x$	102
4.3.	Construcción del árbol de Farey para la familia $Zn_{1-x}Pd_x$	105
5.1.	Vista general del área de trabajo del difractómetro.	112
5.2.	Vista frontal y posterior del goniómetro.	113
5.3.	Vista frontal y lateral del detector.	115
5.4.	Vista frontal del tubo de Rayos-X y del panel de control del generador.	116
5.5.	Vista lateral del espejo Göbel.	118
5.6.	Esquema de un espejo multicapas y su funcionamiento.	118
5.7.	Gráfica de la reflexión en un espejo parabólico.	119
5.8.	Interior del ordenador de control del difractómetro.	120
5.9.	Interfaz gráfico del programa de control.	121

5.10.	Diagrama de la comunicación entre una aplicación externa y el difractómetro.	122
5.11.	Diagrama del Modelo Cliente-Servidor (MCS).	123
5.12.	Diagrama de la relación entre los protocolos de comunicación.	124
6.1.	Ventana principal y de control de medidas de DiXP.	130
6.2.	Ventanas de configuración por defecto del generador y el detector.	132
6.3.	Ventanas de configuración por defecto del portamuestras y las mesas.	133
6.4.	Ventanas de configuración por defecto del modo de medida y los rangos de medida.	135
6.5.	Ventana de configuración por defecto de la dirección IP y del puerto de comunicación.	136
6.6.	Ventanas para configurar y controlar directamente los círculos.	137
6.7.	Ventana para la configuración del detector y el generador.	138
6.8.	Ventana de diálogo para el alineamiento de los círculos 2θ y θ	140
6.9.	Ventana de diálogo para la realización de medidas.	142
6.10.	Ventana de diálogo para añadir nuevo usuario y seleccionar usuario activo.	145
6.11.	Ventana de diálogo de la aplicación Terminal.	147
7.1.	Medida del haz directo durante el proceso de determinación de la posición $2\theta = 0$	152
7.2.	Resultados del refinamiento Rietveld del diagrama de difracción del Si.	153
7.3.	Medidas del cuarzo	156
7.4.	Diagrama de difracción del triplete del cuarzo y el correspondiente <i>pattern matching</i>	156
7.5.	Resultados del refinamiento Rietveld del triplete del cuarzo.	158

B.1. Velocidad de giro de las mesas en función de la tolerancia y el paso N.	178
C.1. Ejemplo de la Intensidad frente a LL para obtener los valores óptimos del UL y el LL.	180

Índice de tablas

1.1. Secuencias de capas para diferentes composiciones de $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$	22
1.2. Elementos de simetría de la construcción superespacial ideal para la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$	35
1.3. Parámetros estructurales de la construcción superespacial ideal de la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$	40
1.4. Grupos espaciales para valores racionales de la composición para el grupo superespacial $X\bar{3}m(00\gamma)$,	53
2.1. Parámetros estructurales de la pirrotita en la descripción superespacial.	72
2.2. Elementos del grupo superespacial $Pbnn(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)qq0$	72
2.3. Grupos 3D derivados del grupo superespacial de la pirrotita.	74
2.4. Valores de los residuos de refinamiento R para los dos modelos de $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$	75
2.5. Valores refinados de las posiciones promedio para la estructura $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$	76
2.6. Valores refinados de las amplitudes de las modulaciones displacivas y de los desplazamientos térmicos.	77
3.1. Parámetros estructurales de la descripción superespacial de la familia $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$	89
3.2. Elementos del grupo superespacial $X\bar{3}m1(00\gamma)$	89

3.3.	Grupos tridimensionales resultantes del grupo superespacial $X\bar{3}m1(00\gamma)$ para casos conmensurables $\gamma = r/s$. . .	90
3.4.	Valores de los residuos de los refinamientos para el modelo 3D y (3 + 1)D.	91
3.5.	Parámetros estructurales refinados en el modelo (3 + 1)D.	92
4.1.	Parámetros de red de las seis estructuras estudiadas en Gourdon et al. (2006).	96
4.2.	Parámetros estructurales de la descripción superespacial del compuesto $Zn_{212}Pd_{64}$	99
4.3.	Elementos del grupo superespacial $Xmmm(00\gamma)s00$. . .	100
4.4.	Grupos tridimensionales resultantes del grupo superespacial $Xmmm(00\gamma)s00$ para casos conmensurables $\gamma = r/s$	100
7.1.	Resultado de la indexación del diagrama de difracción del Si mostrado en la figura 7.2.	154
7.2.	Resultado de la indexación del diagrama de difracción del cuarzo mostrado en la figura 7.3.	155
7.3.	Resultados cuantitativos (posición, intensidad absoluta y anchura a media altura) de la deconvolución mostrada en la figura 7.4.	157
A.1.	Elementos del grupo superespacial $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$	174
A.2.	Centrados obtenidos al cambiar de base con un vector de modulación sin componentes racionales.	176
B.1.	Duración (s) del movimiento de los círculos en función del tamaño del paso (dado por N), el modo de medida y la tolerancia de los círculos.	178

Agradecimientos

Ahora que termino de escribir la tesis, es hora de mirar hacia atrás y hacer una valoración del camino recorrido en estos cuatro años.

En primer lugar, debo agradecer el trabajo realizado por Gotzon y Luis. Esta claro que sin ellos esta tesis no hubiera llegado a buen puerto. Y a Manu, porque sin él no hubiera comenzado. He aprendido muchas cosas trabajando con todos ellos.

Quiero agradecer especialmente a Andreas Schönleber e Ivan Orlov su ayuda y comentarios respecto a las estructuras analizadas en la tesis.

Durante estos años he conocido a mucha gente en el Laboratorio de Materiales. Muchos ya han terminado y se han marchado, la mayoría siguen en el LAMA y otros han empezado recientemente. Quiero daros las gracias a todos por los momentos que hemos pasados juntos. Creo que entre todos conseguimos que sea más que un trabajo. ¡Espero que vengáis a visitarme a Berlín!

Por último quiero agradecer a Naiara todo el apoyo durante estos siete años (y los que vendrán) y especialmente su paciencia mientras escribía esta tesis.

Prefacio

El formalismo superespacial es una construcción matemática surgida en los años 70, utilizada para la descripción de las fases conocidas como *estructuras moduladas*. A lo largo de las siguientes décadas ha sido posible extender la aplicación del formalismo superespacial a otros tipos de estructuras, como los materiales *composite* y los *cuasicristales*.

Recientemente, se ha comenzado a utilizar este formalismo para unificar las descripciones de los miembros de familias de *estructuras de composición flexible*, en un único modelo estructural. Las estructuras de composición flexible son familias de compuestos cuya estequiometría depende de una variable que puede tomar valores continuos o cuasi-continuos. En los casos analizados hasta el momento, la estructura de las fases pertenecientes a cada familia pueden ser descritas a partir del apilamiento de planos atómicos y los distintos miembros de la familia están formados de los mismos tipos de planos atómicos, pero en distinta proporción y en distinto orden de apilamiento.

Todos los tipos de estructuras mencionados anteriormente, estructuras moduladas, *composites*, cuasicristales y familias de composición flexible presentan unos patrones de difracción con características comunes: son discretos, lo que indica cierto ordenamiento de largo alcance y, por otro lado, no son fácilmente indexables con tres índices enteros. Para que esto último sea posible, se requieren unos vectores base del espacio recíproco muy pequeños, lo cual implica la utilización de celdas unidad muy grandes con un gran número de átomos en su interior; lo

que, a efectos prácticos, significa la determinación de un número grande de parámetros en un refinamiento estructural. Sin embargo, la indexación del diagrama se vuelve relativamente sencilla si se utilizan más de tres vectores base en el espacio recíproco (4, 5 ó 6 índices, dependiendo del tipo de estructura concreta). La celda resultante tiene más de tres dimensiones, pero es relativamente pequeña.

En el formalismo superespacial los parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores de temperaturas, . . .), pasan a ser descritos mediante funciones. Estas funciones pueden desarrollarse en serie usando conjuntos de parámetros jerarquizados, de forma que, en general, el número de parámetros necesario para describir la estructura es menor que en un análisis estándar 3-dimensional.

Desde el punto de vista experimental, el primer problema que se plantea a la hora de realizar un experimento de difracción es la proximidad entre las reflexiones (bien se utilice un indexado estándar 3-dimensional cuando esto es posible, o un indexado con más de tres índices.). Ello implica la necesidad de una gran resolución en los experimentos de difracción para poder determinar las estructuras.

El objetivo de este trabajo de investigación ha sido profundizar en dos aspectos. Por un lado, se ha pretendido mejorar el conocimiento sobre la aplicación del formalismo superespacial en estructuras de composición flexible. Y por otro lado, se ha tratado de mejorar la capacidad experimental de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU, mediante la puesta en marcha de un difractómetro de rayos-X de alta precisión. Estas dos áreas de investigación se han desarrollado en paralelo e independientemente la una de la otra:

- Aplicación del formalismo superespacial a las estructuras de composición flexible. En este área, desarrollada principalmente en el Departamento de Física de la Materia Condensada, se ha profundizado en la aplicación del formalismo superespacial al estudio de familias de compuestos de composición flexible. Durante la realización de esta tesis se han desarrollado modelos estructurales,

utilizando métodos análogos, para tres familias de compuestos; Fe_{1-x}S , $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$ y $\text{Zn}_{1-x}\text{Pd}_x$.

- Puesta en marcha de un difractómetro de rayos-X de alta precisión. En los últimos años los difractómetros convencionales han experimentado un gran desarrollo en su precisión. En esta dirección el Departamento de Física de la Materia Condensada ha desarrollado un difractómetro de rayos-X de haz paralelo de alta precisión con un diseño flexible, tanto en hardware como en software, que permitirá mejorar el análisis de muestras policristalinas.

Durante esta tesis se ha trabajado en la realización de un programa para la automatización del difractómetro de Rayos-X. Dicho difractómetro ha sido desarrollado conjuntamente por el Departamento de Física de La Materia Condensada de la UPV/EHU y el centro tecnológico TEKNIKER. Los objetivos respecto a este área han sido poner el equipo en condiciones de ser utilizado y el desarrollar un programa para poder llevar a cabo medidas con el difractómetro.

En un principio, el objetivo último que se pretendía era el de aprovechar las capacidades del nuevo difractómetro para analizar familias de composición flexible y estudiarlas dentro del formalismo superespacial. Distintos motivos, especialmente la falta de muestras adecuadas para ser medidas con el difractómetro y la prolongación en el tiempo más allá de lo esperado en ambas áreas, ha obligado a posponer este objetivo. El difractómetro está en condiciones de ser utilizado y las primeras pruebas indican que es apropiado para medir el diagrama de difracción de estructuras de largo periodo. En consecuencia, esta tesis está formada por dos partes independientes, claramente diferenciadas, pero que dejan el camino preparado para el logro del objetivo final en un futuro próximo.

Organización de la Tesis

La Tesis se ha dividido en dos partes principales; la primera parte se ha dedicado a la descripción de los fundamentos del formalismo superespacial y su aplicación a las estructuras de composición flexible, y la segunda al desarrollo del programa de medida para la puesta en marcha del difractómetro.

- Parte I. Estructuras de composición flexible.
 - Capítulo 1. Formalismo superespacial. Introducción al formalismo superespacial y su aplicación en el análisis estructural de las familias de composición flexible.
 - En los siguientes capítulos se presenta el análisis de distintas familias de estructuras:
 - Capítulo 2. Fe_{1-x}S . La familia de compuestos Fe_{1-x}S .
 - Capítulo 3. $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$. La familia de compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$.
 - Capítulo 4. $\text{Zn}_{1-x}\text{Pd}_x$. La familia de compuestos $\text{Zn}_{1-x}\text{Pd}_x$.
- Parte II. Diseño de una interfaz gráfica para un difractómetro de rayos-X de haz paralelo.
 - Capítulo 5. Diseño del difractómetro. Descripción de los distintos componentes del difractómetro y de su sistema de control.
 - Capítulo 6. Diseño de la interfaz gráfica DiXP . Presentación de las diferentes funciones del programa de medida DiXP.
 - Capítulo 7. Medidas de calibración. Presentación de los resultados de las medidas realizadas para la calibración del difractómetro.
- Parte III. Conclusiones. Conclusiones obtenidas en este trabajo y posibles líneas de trabajo para el futuro.

- Capitulo 8. Conclusiones finales.
- Capitulo 9. Perspectivas de futuro.
- Parte IV. Apéndices.
 - Apéndice A. Cambio de base en los grupos superespaciales. Transformación de los grupos superespaciales bajo cambio de base.
 - Apéndice B. Velocidad de posicionamiento del goniómetro. Medidas de la velocidad de movimiento de los círculos del difractor en diferentes condiciones.
 - Apéndice C. Ajuste del detector. Pasos a seguir para el ajuste del valor óptimo del fotomultiplicador y de los niveles LL y UL del analizador.

Parte I

Estructuras de composición flexible

Capítulo 1

Formalismo superespacial

1.1 Introducción

Una de las características principales de los cristales es la periodicidad traslacional. La periodicidad está definida por tres vectores no coplanares, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , denominados *vectores de red*, de manera que la distribución atómica dentro de un cristal ideal infinito es invariante bajo cada una de las traslaciones \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} y, por tanto, bajo cualquier combinación lineal entera de los tres vectores. Para conocer la disposición de los átomos en el cristal, basta determinar las posiciones atómicas en la denominada *celda unidad*, que es el paralelepípedo generado por los tres vectores de red, y obtener el resto de las posiciones por traslación. Dependiendo de la longitud relativa de los vectores de red y de los ángulos que forman entre sí, existen 14 tipos de celda diferentes o celdas de Bravais. Además de la simetría traslacional, la disposición atómica dentro de la celda unidad puede presentar simetrías roto-traslacionales, lo que implica que el número de posiciones atómicas independientes a determinar se reduce. El conjunto de operaciones de simetría que dejan invariante el cristal es su *grupo espacial*, de los que existen 230 no equivalentes. La periodicidad implica un ordenamiento de largo alcance, ya que las

posiciones de átomos separados entre sí por otros miles de átomos están correlacionadas. En los cristales reales, finitos, el tamaño de los vectores de red es de unos pocos ångstroms y la periodicidad se extiende hasta una distancia que puede ser de unas pocas micras en algunos casos y de varios centímetros o incluso metros en algunos cristales de cuarzo. Los sólidos macroscópicos se forman por la aglomeración de estos pequeños cristales periódicos denominados *monocristales*.

La técnica más utilizada para la determinación de la estructura de los cristales es la difracción, tanto de rayos X como de neutrones o electrones, debido precisamente a la existencia de periodicidad. Es bien conocido que si se hace incidir un haz de radiación sobre un blanco con una estructura periódica (y la longitud de onda de la radiación incidente es comparable a la periodicidad del blanco), el diagrama de difracción resultante es discreto: la intensidad difractada se localiza en los puntos de una red también periódica (*red recíproca*), determinada por los siguientes vectores,

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{|\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})|} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{|\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})|} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{|\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})|} \quad (1.1)$$

Los puntos de la red recíproca, por tanto, vienen dados por la expresión,

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^*, \quad (1.2)$$

siendo h , k y ℓ números enteros. A estos puntos del diagrama de difracción con intensidad medible se les denomina *reflexiones* y suelen ser denotadas por sus índices (h, k, ℓ) en la base (1.1). El valor de las intensidades en estos puntos está determinado por la distribución concreta de los átomos en la celda unidad. Evidentemente, la existencia de operaciones de simetría en la estructura se traduce en relaciones de simetría entre las reflexiones del diagrama de difracción.

Los conceptos periodicidad, orden de largo alcance y diagrama de difracción discreto están, por tanto, íntimamente relacionados. En el extremo opuesto, los materiales amorfos no presentan orden de largo

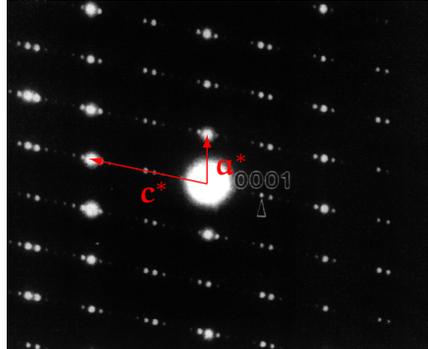


Figura 1.1: Sección bidimensional de un diagrama de difracción típico de una estructura modulada. Los vectores \mathbf{a}^* y \mathbf{c}^* indexan las reflexiones principales. El resto de reflexiones, más débiles, son las reflexiones satélite.

alcance; a lo sumo tienen orden de corto alcance y su diagrama de difracción es continuo.

Durante gran parte del siglo XX se pensó que todos los materiales se ajustaban a uno de estos dos modelos ideales (por supuesto, la red cristalina siempre tiene defectos en un cristal real, pero la visión de estos como esencialmente periódicos se mantiene). Sin embargo, en la década de los 70 se observaron diagramas de difracción que no se ajustaban a ninguno de los dos casos anteriores: eran diagramas de difracción discretos pero no eran fácilmente indexables mediante tres vectores base. Una de las características principales de estos diagramas es que el conjunto de reflexiones puede dividirse en dos grupos: un conjunto de reflexiones con gran intensidad y que forman una red periódica tridimensional, como la que presenta el diagrama de difracción de un cristal (se les denominó *reflexiones principales*), y otro conjunto de reflexiones más débiles alrededor de las reflexiones principales, denominadas *reflexiones satélite* (ver figura 1.1).

En principio, siempre es posible indexar todas las reflexiones con tres índices enteros, pero al menos uno de los vectores base del espacio recíproco debe ser uno, dos o más órdenes de magnitud menor que en

un cristal con una red estándar. Esta manera de proceder tiene varios inconvenientes: por un lado supone la existencia de una celda unidad mucho mayor que la de un cristal estándar, y por tanto, con un número mucho mayor de posiciones atómicas independientes a determinar. Pero, por otro lado, solamente un número relativamente pequeño de reflexiones tienen intensidad apreciable y un número todavía menor tienen, en conjunto, la mayor parte de la intensidad difractada. Esta distribución especial de intensidades significa que las posiciones atómicas de átomos independientes en la celda unidad tienen fuertes correlaciones entre sí. En la práctica, un refinamiento estándar tridimensional no tiene en cuenta estas correlaciones, por lo que no utiliza una gran parte de la información que da el diagrama de difracción.

1.1.1 Estructuras moduladas

A mediados de la década de los 70, de Wolff (1974) y posteriormente Janner y Janssen (1980), dieron una interpretación satisfactoria de la estructura de estas fases, y de su diagrama de difracción, basándose en dos ideas:

- La existencia de las reflexiones principales, indexables mediante tres índices enteros que tienen en conjunto la mayor parte de la intensidad difractada indica que la estructura, en primera aproximación, puede considerarse una pequeña distorsión de una estructura periódica con una celda unidad de tamaño estándar. A esta celda unidad se le denomina *celda promedio*.
- Las reflexiones satélite pueden indexarse con índices enteros, pero se necesitan más de tres vectores base (4 en los primeros casos analizados). Es decir, cualquier reflexión del diagrama de difracción puede escribirse como,

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^{n-3} m_i \mathbf{q}_i, \quad (1.3)$$

siendo $n > 3$ el número mínimo de vectores base necesario para indexar las reflexiones satélite. Se dice que esos puntos forman una *cuasi-red* de rango n . Las reflexiones principales son aquellas en que $m_i = 0$, con $i = 1, \dots, n - 3$.

Los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , cuyos vectores recíprocos son precisamente los vectores que indexan las reflexiones principales, definen la celda promedio de la estructura. Si no se tienen en cuenta las reflexiones satélite, la periodicidad de la estructura viene definida por esos vectores, y las posiciones atómicas (*posiciones promedio*) vendrán dadas por

$$\mathbf{r}_{j,\mathbf{R}} = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} + \mathbf{R} \quad j = 1, \dots, N_a, \quad (1.4)$$

siendo \mathbf{R} un vector de la red promedio y N_a el número de átomos en la celda promedio.

La presencia de las reflexiones satélite indica que la estructura no tiene la periodicidad exacta dada por los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , pero que tampoco se desvía mucho de dicha periodicidad. Las posiciones atómicas deben ser modificadas, pudiéndose escribir:

$$\mathbf{r}_{j,\mathbf{R}} = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} + \mathbf{R} + \mathbf{u}_j(\mathbf{R}) \quad j = 1, \dots, N_a. \quad (1.5)$$

El último término es la *función de modulación*, y depende de la celda promedio \mathbf{R} en la que se encuentra el átomo. En general, si las intensidades de las reflexiones satélite son pequeñas, la función de modulación será pequeña en comparación con las distancias interatómicas en la estructura promedio. Sin embargo, existen estructuras en las que las intensidades de las reflexiones satélite son comparables a las de las reflexiones principales y, por tanto, las amplitudes de las funciones de modulación pueden ser comparables a las distancias interatómicas de la estructura promedio.

Antes de continuar, es preciso hacer un comentario sobre la relación entre los vectores \mathbf{q}_i y los tres vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , y \mathbf{c}^* .

Los vectores \mathbf{q}_i de la expresión anterior pueden expresarse como combinación lineal de los tres vectores recíprocos principales,

$$\mathbf{q}_i = \alpha_i \mathbf{a}^* + \beta_i \mathbf{b}^* + \gamma_i \mathbf{c}^*. \quad (1.6)$$

Si alguna de las componentes es un número irracional, no es posible un análisis cristalográfico estándar, la estructura se denomina *estructura modulada inconmensurable*, y el formalismo superespacial que se describirá en los siguientes apartados (o formalismos equivalentes) es la única alternativa para un análisis cuantitativo. Si las tres componentes son números racionales, la estructura es periódica, con una celda unidad que contiene varias celdas unidades de la red promedio. Por ejemplo, para una estructura de rango 4 (por tanto, un único vector \mathbf{q}), si $\alpha = \beta = 0$ y $\gamma = r/s$, con r y s enteros, se pueden indexar todas las reflexiones con tres índices únicamente, escogiendo como vector base de la red recíproca $\mathbf{c}^{*'} = \mathbf{q}/r$ en vez de \mathbf{c}^* , lo que en teoría permite una descripción cristalográfica tradicional. Sin embargo, esto supone trabajar con una celda unidad $r \times s$ veces mayor que la celda promedio. Si el producto es un número grande, el número de posiciones atómicas independientes es muy grande y la descripción estándar, en la práctica, puede no ser adecuada para la determinación de la estructura. En este caso, el formalismo superespacial no es la única alternativa, pero sí la más conveniente, tanto más cuanto mayor sea el valor del producto $r \times s$. A estas estructuras se les denomina *estructuras moduladas conmensurables*.

En realidad, desde el punto de vista experimental, debido a la precisión finita de todo experimento, todas las componentes α_i , β_i y γ_i pueden considerarse racionales, dentro del error experimental. En la práctica, es el valor del producto $r \times s$ el que determina si el formalismo superespacial es ventajoso frente a un análisis estándar.

Expresadas las posiciones atómicas en la forma (1.5), la determinación estructural se reduce a la determinación de las posiciones promedio (utilizando únicamente las reflexiones principales) y de las funciones de modulación, una vez consideradas las reflexiones satélite. La herramienta matemática comúnmente utilizada para este fin es el formalismo superespacial, que se basa en las siguientes ideas:

- Una cuasi-red de rango n puede considerarse la proyección tridimensional de una red periódica en n dimensiones.
- El factor de estructura en un experimento de difracción es la transformada de Fourier de la densidad (electrónica en caso de usar rayos-X, nuclear en difracción de neutrones).
- La transformada de Fourier de una sección en $d < n$ dimensiones de una función definida en n dimensiones es la proyección d -dimensional de la transformada de Fourier original.

La fase modulada puede considerarse (matemáticamente) una sección tridimensional de una *estructura* definida en n dimensiones. El subespacio tridimensional recibe el nombre de *espacio real* y el subespacio complementario el de *espacio interno*. En esta construcción, los átomos están representados por entes $n - 3$ dimensionales, denominados dominios atómicos (DA), oblicuos con respecto al espacio real (dicho de otra forma, dos puntos pertenecientes al mismo DA no pueden estar unidos por un vector paralelo al espacio real). El formalismo superespacial se aplicó con éxito en la determinación de las estructuras moduladas (ver, por ejemplo, van Smaalen (1994); Blinc y Levanyuc (1986) y sus referencias). En la mayoría de los casos, el rango de la estructura es 4, por lo que solamente es necesario un vector de modulación para indexar el diagrama, y los dominios atómicos son funciones unidimensionales. Sin embargo, existen ejemplos de estructuras moduladas de rango 5 y 6 (Evain et al., 2006; Withers et al., 2001).

Las ideas básicas del formalismo pueden entenderse con la ayuda de la figura 1.2. La figura representa la construcción superespacial de una estructura de rango $n = 4$, $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$ y un solo átomo en la celda promedio (con coordenadas $(x_0, y_0, z_0) = (0, 0, 0)$). El eje horizontal representa el eje z del espacio físico y el eje vertical el *espacio interno*. Las funciones continuas son los dominios atómicos que representan a los átomos. La proyección de la celda unidad sobre el plano de la figura se ha representado con fondo gris. La estructura real se obtiene mediante una sección

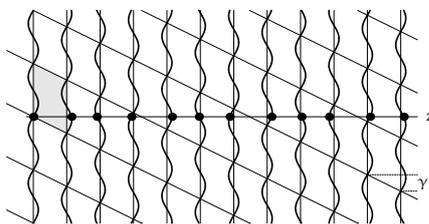


Figura 1.2: Construcción superespacial para una estructura de rango $n = 4$, $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$ y un solo átomo en la celda promedio. El eje horizontal representa el eje z del espacio físico y el eje vertical el *espacio interno*.

horizontal, que da lugar a las posiciones atómicas señaladas en la figura. El parámetro γ indicado en la figura es precisamente el cociente entre los módulos del vector \mathbf{q} , vector de modulación, y \mathbf{c}^* . Si el parámetro γ es irracional, las desviaciones de las posiciones atómicas respecto a la posición promedio (en las intersecciones de las líneas verticales con la horizontal) son todas diferentes: la estructura resultante no es periódica, o tiene un período infinito. Cabe señalar que, para valores irracionales de γ toda sección horizontal, a diferentes alturas, es equivalente a la sección mostrada en la figura, que pasa por el origen. Para valores racionales de γ , la estructura resultante es periódica, y su grupo espacial depende de la sección concreta utilizada. Esta dependencia se analizará en la sección 1.5.

El diagrama de difracción de esta construcción puede verse esquemáticamente en la figura 1.3a. Debido a las propiedades de la transformada de Fourier, el diagrama de difracción de la estructura real (sección horizontal de la figura 1.2) es la proyección sobre la línea horizontal del diagrama de difracción bidimensional, tal como se explicita en la figura 1.3b.

Por último, es importante señalar que la construcción de la figura 1.2 no es única. La elección del subespacio interno o complementario no es única, por lo que diferentes modelos superespaciales dan lugar a la misma estructura física. Un análisis detallado de estos grados de libertad puede encontrarse en Elcoro y Perez-Mato (1996).

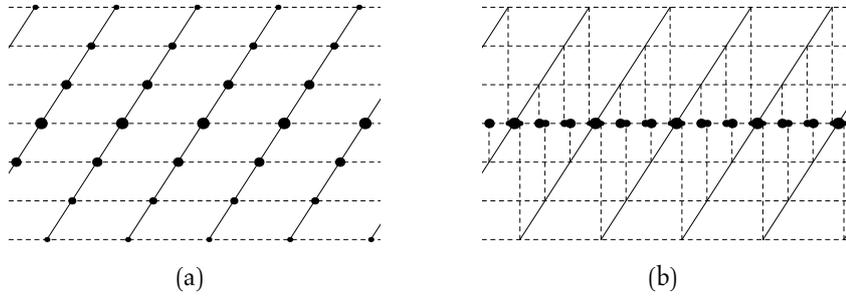


Figura 1.3: (a) Diagrama de difracción de la construcción bidimensional de la figura 1.2. El grosor de los puntos indica la intensidad de las reflexiones, de forma cualitativa. (b) Diagrama de difracción de la sección horizontal en la figura 1.2 como proyección del diagrama bidimensional, de acuerdo a las propiedades de la transformada de Fourier. Este sería el diagrama de difracción observado en un experimento de difracción.

1.1.2 Estructuras compuestas

En los años posteriores se extendió el uso de este formalismo a la determinación estructural de los materiales *composites* (Onoda et al., 1990). Los más sencillos son aquellos que pueden interpretarse como la superposición de dos subsistemas periódicos, con dos vectores de red comunes (digamos \mathbf{a} y \mathbf{b}), y cuyo tercer vector de red es diferente, \mathbf{c}_1 en un caso y \mathbf{c}_2 en el otro. Por ejemplo, podemos tener átomos de tipo A en las posiciones ideales

$$\mathbf{r}_A = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + \ell\mathbf{c}_1 \quad (1.7)$$

y átomos de tipo B en las posiciones ideales

$$\mathbf{r}_B = \left(\frac{1}{2} + n\right)\mathbf{a} + \left(\frac{1}{2} + m\right)\mathbf{b} + \left(\frac{1}{2} + \ell\right)\mathbf{c}_2, \quad (1.8)$$

siendo n , m y ℓ números enteros. Si el factor c_1/c_2 es racional, $c_1/c_2 = r/s$, la estructura es periódica. La celda unidad de la red periódica (*super-celda*) es $\mathbf{c} = s\mathbf{c}_1 = r\mathbf{c}_2$. Si el factor es irracional, la estructura *composite*

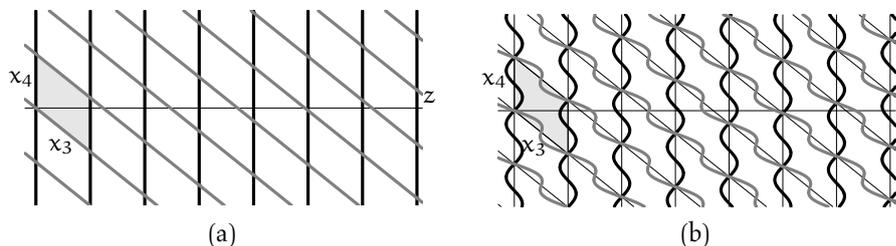


Figura 1.4: (a) Construcción superespacial de una estructura *composite* con dos subsistemas, sin modulación. Los DAS de los átomos de cada subsistema están representados por líneas verticales negras y líneas oblicuas grises. La celda unidad está representada en fondo gris. (b) Construcción superespacial de una estructura *composite* con dos subsistemas, igual que en (a), pero con modulación.

no es periódica (tiene un período infinito). Al igual que ocurre con las estructuras moduladas, el formalismo superespacial será tanto más ventajoso frente a un análisis tridimensional estándar cuanto mayores sean los valores de s y r . La descripción superespacial de esta estructura ideal puede verse en la figura 1.4a, donde se han incluido los dominios atómicos que representan a los dos tipos de átomos, A y B. Las coordenadas z de los átomos, dadas por (1.7) y (1.8), corresponden a los puntos de intersección de los DAS con la horizontal. El diagrama de difracción de estas fases tiene dos conjuntos de reflexiones: las correspondientes al primer subsistema periódico, que pueden ser indexadas por los vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}_1^* , y las reflexiones del segundo subsistema, indexables con los vectores base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}_2^* . Por tanto, el diagrama de difracción es indexable mediante 4 vectores.

Es de esperar que la periodicidad de cada subsistema se rompa debido a la interacción entre los dos subsistemas. Las posiciones ideales dadas por (1.7) y (1.8) se verán *moduladas* en cada caso por la presencia del otro subsistema. La figura 1.4b muestra un ejemplo de modulación para los dos tipos de átomos. La modulación será más fuerte cuanto mayor

sea la interacción entre los subsistemas. En el diagrama de difracción de la estructura, la existencia de esta modulación se traduce en la aparición de reflexiones satélite que no pueden ser asignadas a un subsistema concreto, sino al conjunto. Las reflexiones pueden ser expresadas como

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell_1\mathbf{c}_1^* + \ell_2\mathbf{c}_2^*. \quad (1.9)$$

Las reflexiones con $\ell_2 = 0$ pertenecen al subsistema 1 y las reflexiones con $\ell_1 = 0$ al subsistema 2. Las reflexiones satélite $\ell_1 \neq 0$ y $\ell_2 \neq 0$ son debidas a la interacción entre los subsistemas. Evidentemente, otro efecto de la interacción será el de modificar las intensidades de las reflexiones asignadas a cada subsistema.

En la descripción de los sistemas *composites* también existen grados de libertad en la elección del espacio interno y, por tanto, existen diferentes construcciones en el superespacio que dan lugar a la misma estructura física (Elcoro y Perez-Mato, 1996).

Aunque la mayoría de estructuras composite obtenidas hasta el momento tienen rango 4 (como la de la figura 1.4), existen materiales composite de rango 5: los dos subsistemas comparten un único vector de red y tienen diferentes periodicidades en las otras dos direcciones del espacio (algunas fases Frank-Kasper (Uchida y Matsui, 2001) pueden ser interpretadas de esta forma). Finalmente, existen materiales composite formados por más de dos subsistemas (Janner y Janssen, 1980). Ejemplos de materiales composites y de su descripción cuantitativa pueden encontrarse en el trabajo de Yamamoto (1993) y en sus referencias.

1.1.3 Cuasicristales

A mediados de la década de los 80, se sintetizaron nuevas fases que no encajaban en ninguno de los grupos anteriores. Los diagramas de difracción, discretos, tienen simetría icosaédrica (Shechtman et al., 1984), un eje decagonal (Bendersky, 1985), octogonal (Wang et al., 1987), o dodecagonal (Ishimasa et al., 1985). Todos ellos tienen una característica común: son grupos puntuales incompatibles con la simetría translacional.

Una de las consecuencias más importantes, y que hacen muy compleja su determinación estructural, es la falta de un subconjunto de reflexiones principales. Esto significa que estas estructuras no pueden ser consideradas como una pequeña distorsión de una estructura periódica con una celda de tamaño estándar. En principio, podrían dividirse todas las reflexiones de forma arbitraria en principales y satélites, pero la celda unidad *promedio* resultante no tiene la misma utilidad práctica que en las estructuras moduladas. Deberían admitirse distorsiones que distan mucho de ser pequeñas. Además, necesariamente, el grupo puntual relacionaría reflexiones consideradas satélites con reflexiones principales, lo que complicaría un análisis cuantitativo: deberían establecerse correlaciones adicionales entre las posiciones atómicas (relaciones especiales entre la posición promedio y la modulación) para que den lugar a la simetría puntual obtenida experimentalmente.

Aunque el análisis de estas estructuras deba abandonar la utilización de una celda unidad promedio, existe una característica común entre el diagrama de difracción de una estructura modulada y el de un cuasicristal: el diagrama de difracción es indexable mediante un número finito de vectores base. Concretamente, son necesarios 6 vectores base en el caso de un cuasicristal con simetría icosaédrica y 5 vectores en los cuasicristales octogonales, decagonales y dodecagonales. Rápidamente, se aplicó el formalismo superespacial a estas estructuras, aunque con menos éxito debido, por una parte, a la dificultad de obtener buenos *cuasicristales*, lo que conlleva la ausencia de buenas medidas de las intensidades de los diagramas de difracción, y por otra parte a la mayor complejidad matemática en la descripción de los DAS, tridimensionales en los cuasicristales icosaédricos, y bidimensionales en los demás casos. En todos los casos, los DAS son discontinuos.

Debido a la imposibilidad de representar gráficamente la construcción superespacial de estos sistemas, normalmente se utiliza el caso de la cadena de Fibonacci (unidimensional) como ejemplo *sencillo* de cuasicristal unidimensional, y poder así tener una representación gráfica de la construcción superespacial. En la figura 1.5 se ha representado dicha

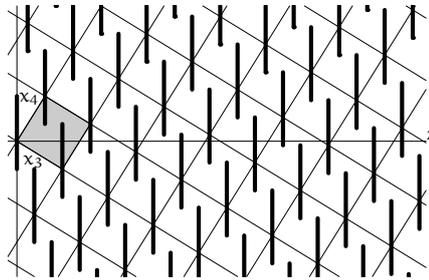


Figura 1.5: Construcción superespacial de un cuasicristal unidimensional. Los DAS son las líneas verticales. La sección horizontal que pasa por el origen da lugar a dos tipos de distancias, larga (L) y corta (S), distribuidas según la secuencia de Fibonacci: LSLLSLSLLSLL...

construcción superespacial (bidimensional) de la cadena de Fibonacci. Las distancias interatómicas a lo largo de la cadena son dos: el intervalo largo, L, y el intervalo corto, S, con $L/S = \phi = \frac{\sqrt{5}-1}{2}$. El número ϕ recibe el nombre de *razón áurea*. Los dos tipos de intervalos se suceden siguiendo la famosa secuencia de Fibonacci, LSLLSLSLLSLL... Esta secuencia es cuasiperiódica y su diagrama de difracción tienen diversas propiedades (ver, por ejemplo Janssen (1988)). Puede consultarse (Steu- rer, 2004) y sus referencias para un análisis exhaustivo del estado actual del conocimiento de la estructura de los cuasicristales.

1.1.4 Sistemas de composición flexible: Estructuras en capas

A finales de la década de los 90 y comienzos de la década presente se ha puesto de manifiesto la idoneidad del formalismo superespacial en el estudio de las familias de composición flexible, fundamentalmente en los sistemas con estructura en capas. En estas familias, la estequiometría depende de un parámetro que, en el caso ideal, puede variar de forma continua dentro de un intervalo que, en general, está determinado por las propiedades químicas de los elementos que forman la familia de

compuestos. Para valores racionales sencillos (con numerador y denominador pequeños) de dicho parámetro, la fórmula estequiométrica es sencilla, la celda unidad es relativamente pequeña y dicha celda contiene un número reducido de átomos. Para otros valores racionales del parámetro de composición, con numerador y/o denominador grandes, la celda unidad es mayor y el número de átomos que contiene es mayor. Si el parámetro de composición no es racional, la celda unidad es infinita. Por tanto, desde el punto de vista cristalográfico estándar, al variar de forma continua el parámetro que determina la composición, la estructura de cada uno de los compuestos es muy diferente de la de los demás (el tamaño de la celda unidad, por ejemplo, varía enormemente de un compuesto a otro con composición infinitamente cercana). Sin embargo, los diagramas de difracción de todos los compuestos de la misma familia son muy parecidos, presentando características comunes, lo que indica que sus estructuras no difieren mucho entre sí. Es precisamente en el superespacio donde se pone claramente de manifiesto la similitud entre las estructuras de todos los compuestos. De hecho, en algunos casos se ha podido dar un único modelo (superespacial) para toda la familia de compuestos (Perez-Mato et al., 1999; Elcoro et al., 2000, 2001; Darriet et al., 2002; Boullay et al., 2002).

Hasta el momento, los sistemas de composición flexible en los que el formalismo superespacial ha tenido éxito han sido los sistemas denominados como *estructuras en capas*. Normalmente, todos los miembros de la familia pueden ser interpretados como el resultado de una modulación ocupacional de una *estructura de referencia*, que es el miembro de la familia para una composición límite, con una fórmula estequiométrica sencilla y cuya celda unidad es la más pequeña. Para cada composición, la estructura 3D puede interpretarse como el apilamiento regular de un número pequeño de planos atómicos diferentes (en ocasiones difieren únicamente en un desplazamiento global perpendicular a la dirección de apilamiento o en su composición), cuyo número y secuencia dependen de la composición. Los vectores de red paralelos a los planos atómicos son muy similares en todos los compuestos, y el vector de red paralelo

a la dirección de apilamiento varía con la composición. La descripción de estos sistemas en el superespacio requiere de una construcción en 4 dimensiones, como en el caso de las estructuras moduladas descritas en la sección 1.1.1. Al igual que el ejemplo de la figura 1.2, los átomos están representados por DAS unidimensionales. Sin embargo, es posible imaginar familias de compuestos en los que uno de los vectores de red es común a todos los miembros de la familia y lo que varían son los vectores de red en el plano perpendicular. En este caso, en lugar de interpretar las estructuras como apilamientos de planos atómicos, pueden ser vistas como distribuciones ordenadas de columnas de átomos paralelas a la dirección común (Tamazyan et al., 2003), a partir de una distribución sencilla para una estructura de referencia. El análisis superespacial de estas familias requiere un modelo en 5 dimensiones y los DAS son bidimensionales. Por último, podrían existir familias de compuestos en los que los tres vectores de red dependan de la composición, y las estructuras vengan descritas por distribuciones atómicas que provengan de la modulación de una distribución de referencia. En este hipotético caso, la descripción superespacial debería realizarse en un espacio de 6 dimensiones. En la actualidad, no tenemos conocimiento de ningún sistema que se ajuste a este último caso.

En este trabajo se analizarán tres familias de estructuras en capas dentro del formalismo superespacial. Antes de comenzar con el estudio de cada uno de los casos, hemos considerado conveniente describir en detalle la utilización del formalismo en la práctica, ya que esta información se encuentra muy dispersa en la literatura. No pretende ser una descripción rigurosa ni sistemática. Nos centraremos en su aplicación a los sistemas de apilamiento de capas, y por tanto nos limitaremos al formalismo superespacial en 4 dimensiones. En la sección 1.2 se describirá cómo obtener una construcción ideal en el superespacio a partir del conocimiento de la estructura tridimensional ideal de unos pocos miembros de la familia. Se utilizará como ejemplo la familia $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$. Se comprobará que, una vez construido el modelo, éste predice la estructura ideal de cualquier miembro de la familia. En la sección 1.3 se

obtendrá el grupo superespacial común a una familia de compuestos, y la parametrización de los DAS en el superespacio, teniendo en cuenta su simetría puntual. Posteriormente, en la sección 1.5 se calcularán los posibles grupos espaciales que puede tener una estructura con composición racional perteneciente a una familia para la que se ha asumido un grupo superespacial. Finalmente, se procederá en sentido opuesto: a partir del conocimiento de la estructura tridimensional de uno de los miembros de la familia y de la construcción superespacial ideal de la familia, se determinará el grupo superespacial. Una descripción más rigurosa sobre el formalismo superespacial puede encontrarse en (Janssen, 1988; Janssen et al., 1992); un listado de los grupos superespaciales 4-dimensionales en (Janssen et al., 1992) y la relación entre las estructuras en capas y los materiales composites en (Elcoro et al., 2003).

1.2 Bases del formalismo superespacial aplicado a estructuras en capas

En esta sección se describe cómo llegar a una descripción conjunta de una sistema de composición flexible, en el superespacio. Para ello utilizaremos una de las primeras familias en ser estudiadas en el superespacio, y también una de las más sencillas: $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$ con n y δ enteros.

1.2.1 Estructura de referencia

Todos los miembros conocidos de esta familia pertenecen al sistema trigonal, y los parámetros de celda perpendiculares al eje triclinico en la celda hexagonal son muy similares (Bontchev et al., 1993; Tendeloo et al., 1994). Todas las estructuras presentan, en primera aproximación, una estructura en capas, que pueden explicarse de forma sencilla a partir de una *estructura de referencia* con composición ideal LaTiO_3 . Las características de esta estructura de referencia son las siguientes:

- A lo largo del eje c se alternan capas LaO_3 y capas de Ti.
- Existen tres tipos de capas LaO_3 . En una de ellas el lantano está situado en el origen y los tres átomos de oxígeno en las posiciones $(x, y) = (\frac{1}{2}, 0), (0, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Los átomos de oxígeno, por tanto, ocupan las posiciones intermedias entre un átomo de lantano y cada uno de sus seis próximos vecinos, dentro de la capa (ver figura 1.6). Esta capa tiene simetría hexagonal y la denominaremos capa A. Los otros dos tipos de capas (que denominaremos B y C) son idénticas a la capa A, pero desplazadas $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, respectivamente.
- En la estructura ideal del compuesto LaTiO_3 , el empaquetamiento de las capas es ABCABC..., (como el de una estructura cúbica centrada en las caras a lo largo del eje trigonal).
- Los átomos de titanio forman planos entre dos capas consecutivas de LaO_3 , y pueden ocupar también tres posiciones diferentes: las mismas posiciones (x, y) que los átomos de La. En cada capa, los átomos de titanio ocupan la posición (x, y) diferente a las posiciones de los átomos de La en las dos capas que tienen a cada lado (por ejemplo, entre dos capas A y B de LaO_3 , los átomos de titanio ocupan las posiciones del átomo de lantano de una capa tipo C, etc...)
- La estructura en capas de este compuesto puede denotarse ABC, ya que la celda unidad contiene únicamente tres capas LaO_3 , y las posiciones ideales de todos los átomos están determinadas, teniendo en cuenta los puntos anteriores.

Una vez establecidas las características básicas de la estructura ideal de referencia en estos términos, puede obtenerse de forma sencilla la estructura ideal en capas para cualquier otra composición $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$ (Bontchev et al., 1993). En cada caso, el número de capas LaO_3 en la celda unidad, y su secuencia, será diferente. Esto implica que, por ejemplo,

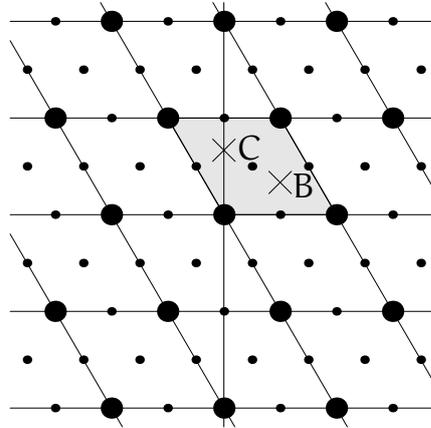


Figura 1.6: Capa A del sistema de composición flexible $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$. Los puntos gruesos representan átomos de La y los puntos más delgados los átomos de O. La proyección de la celda unidad sobre este plano (x, y) está representada con fondo gris. Las capas B y C se obtienen a partir de la de figura trasladando el origen al punto B y C, respectivamente.

detrás de una capa tipo A no siempre habrá una capa de tipo B, sino que, en principio, podrían aparecer capas de tipo C o A. Es un hecho experimental que, al menos para los compuestos analizados hasta el momento, en las secuencias nunca aparecen dos capas iguales de forma consecutiva. Diremos que las capas de tipo A, B ó C que a ambos lados tienen las capas correspondientes a la secuencia de la estructura de referencia son capas cúbicas y a las que no cumplen esa condición las denominaremos capas hexagonales (la razón de asignarle ese nombre se explicará mas adelante). Para cada valor de n y δ , la forma de obtener las secuencias en capas es la siguiente:

- Las vacantes de Ti tienen lugar en capas enteras, y las capas *vacantes* tienden a separarse lo más posible entre sí. Por cada n capas LaO_3 deben faltar δ capas de titanio en la secuencia.
- La secuencia de planos LaO_3 de la estructura de referencia se rom-

pe. Si $\delta = 1$, de cada n capas, una de ellas tiene a su derecha no la que le corresponde en el empaquetamiento cúbico sino la otra. En ese punto, por tanto, se rompe el empaquetamiento cúbico. Tanto esa capa como la siguiente tienen a cada lado dos capas iguales, como ocurre en el empaquetamiento hexagonal compacto, y por esta razón las hemos denominado capas hexagonales. Podemos decir también que, por cada n capas, dos capas consecutivas son hexagonales. Si $\delta > 1$, de cada n capas 2δ capas son de tipo hexagonal, y van unidas en parejas en la secuencia.

- Las vacantes de titanio se producen entre cada pareja de capas hexagonales.

Las reglas anteriores permiten obtener de forma única la secuencia para cada valor de n y δ .

Evidentemente, existen secuencias que son equivalentes. Por ejemplo, si la celda unidad contiene m planos, existen m secuencias diferentes dependiendo de qué plano entre los m posibles se coloca en primer lugar. Además, para cada secuencia existen otras dos equivalentes por traslación $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ haciendo las sustituciones $A \rightarrow B, B \rightarrow C$ y $C \rightarrow A$ en el primer caso y $A \rightarrow C, B \rightarrow A$ y $C \rightarrow B$ en el segundo.

En la tabla 1.1 se muestran las secuencias de capas propuestas (Bontchev et al., 1993) para diferentes composiciones en la notación A, B y C , y la correspondiente secuencia de capas hexagonales y cúbicas.

Los diagramas de difracción de los diferentes compuestos muestran características comunes (Elcoro et al., 2000): en particular, existe un conjunto de reflexiones común, con gran intensidad, e indexables mediante tres vectores base. Además, estos vectores base son precisamente los vectores recíprocos de los dos vectores \mathbf{a}_H y \mathbf{b}_H que definen la periodicidad en cada capa (ver figura 1.6), y el vector \mathbf{c}_H perpendicular a las capas y cuyo módulo es la distancia entre dos capas consecutivas de LaO_3 . Estos

Compuesto	Secuencia A,B,C	Secuencia c,h	$x = \delta/n$	γ
La ₄ Ti ₃ O ₁₂	ABCACABBCBCAB	(hcech) ³	1/4	5/12
La ₅ Ti ₄ O ₁₅	ABCAB	hcech	1/5	2/5
La ₆ Ti ₅ O ₁₈	ABCABBCBCACACABBCAB	(hceech) ³	1/6	7/18
La ₉ Ti ₇ O ₂₇	ABCABABBCACABCA CABCBCACBCBCAB	(hcechhceh) ³	2/9	11/27
La ₁₁ Ti ₉ O ₃₃	ABCABBCBCABBCBCABCA CABCACACABABBCAB	(hceechhcech) ³	2/11	13/33
La ₁₃ Ti ₁₀ O ₃₉	ABCABABBCACACABBCBCBC ABABCACACACACABBCBCAB	(hcechhcechhcech) ³	3/13	16/39
La ₄₆ Ti ₃₅ O ₁₃₈	ABCABABBCACACABBCBCA BABBCACACACACACBCB CABABBCACACACBCBCAB	hcechhcechhcechhcech hcechhcechhcechh cchhcechhcechhcech	11/46	19/46

Tabla 1.1: Secuencias de capas propuestas en Bontchev et al. (1993) para diferentes composiciones en la notación A, B, C y en la notación c, h. En esta última notación, el exponente 3 indica que la celda unidad contiene 3 secuencias como la indicada. En las dos últimas columnas se indica en valor de $x = \delta/n$ y de $\gamma = \frac{1+x}{3}$, respectivamente.

diagramas, por tanto, sugieren la existencia de una estructura *promedio* en este sistema.

La construcción de un modelo superespacial en este caso es sencilla. A lo largo del eje de apilamiento, existen tres tipos de capas LaO_3 (por tanto, tres posiciones diferentes para los átomos de lantano y tres tríos diferentes de átomos de oxígeno) y tres tipos de posiciones para los átomos de titanio. Necesariamente, se necesitarán DAS discontinuos para representar las posiciones atómicas. Es fácil comprobar que el sencillo modelo de la figura 1.7a da lugar a la estructura de referencia, para cualquier sección horizontal. La figura representa la proyección sobre el plano (x_3, x_4) o (z, t) de una construcción superespacial periódica en 4 dimensiones. La celda unidad está delimitada por las líneas de grosor ligeramente mayor que el resto. Las tres barras verticales situadas en $x_3 = \frac{1}{2}$ representan, cada una de ellas, a un tipo de capa de composición LaO_3 . Por ejemplo, la barra negra, definida en el intervalo $0 < x_4 < \frac{1}{3}$ representa una capa tipo A. Esto significa que, en realidad, en ese intervalo están proyectados cuatro DAS cuyas coordenadas perpendiculares al plano dibujado (coordenadas x e y) difieren: un DA representando al átomo de lantano y localizado en las coordenadas $(x, y) = (0, 0)$, y otros tres DAS localizados en $(x, y) = (\frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ representan los átomos de O. Las barras definidas en los intervalos $\frac{1}{3} < x_4 < \frac{2}{3}$, gris, y $\frac{2}{3} < x_4 < 1$, blanca, representan a las capas B y C, respectivamente. Las barras más delgadas en $x_3 = 0$ representan las capas de titanio. Los colores negro, gris y blanco se han utilizado para representar a los átomos de titanio que ocupan las mismas posiciones (x, y) que los átomos de lantano en las capas A, B y C, respectivamente. Si el desfase vertical entre los dominios atómicos en $x_3 = 0$ y $x_3 = 1$ (equivalente al módulo del vector de modulación en el caso de la estructura modulada de la figura 1.2) es exactamente $\gamma = \frac{1}{3}$, como en la figura, una sección horizontal que pasa por el origen da lugar a la estructura de referencia ABC. Además, cualquier otra sección horizontal da lugar a la misma estructura o a las secuencias BCA y CAB, equivalentes a la primera por traslación.

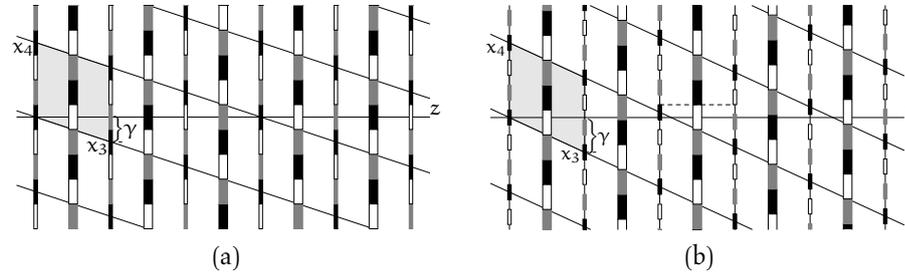


Figura 1.7: (a) Construcción superespacial para la estructura de referencia $x = 0$ de la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$. Las barras verticales en $x_3 = 0$ representan átomos de titanio en las posiciones (x, y) que ocupan los átomos de lantano en una capa de tipo A (negro), B (gris) y C (blanco). En $x_3 = 1/2$, las barras verticales (más gruesas), representan capas de LaO_3 de tipo A (negro), B (gris) y C (blanco). (b) La misma construcción para otra composición $x > 0$. La relación de cercanía se cumple, como lo indica la línea discontinua horizontal. Nótese que las dos capas LaO_3 a cada lado de las vacantes son capas hexagonales.

Existen varias diferencias entre esta estructura en capas y las estructuras moduladas presentadas en la sección 1.1. En el caso de las estructuras moduladas, los átomos de diferentes celdas a lo largo de la dirección z están todos presentes. Lo que varía de un átomo al siguiente es su posición relativa a la posición promedio común dentro de su celda. Es por tanto una modulación de desplazamiento o *displaciva*. En las estructuras en capas, en particular en el modelo de la figura 1.7a, la variación fundamental de una celda a otra es la existencia o no de un átomo en una posición concreta. Es, por tanto, una *modulación en la composición*, pero no una modulación suave sino una modulación muy fuerte: adquiere valores 0 y 1, únicamente. A estas funciones de modulación (de tipo escalón) se les denomina funciones *crenel*. Por esta razón, a pesar de que puede definirse una estructura promedio también para este caso, no tiene tanto significado físico como el que tiene la estructura promedio de una estructura modulada. La *estructura promedio* en este caso correspondería a una única capa de LaO_3 con las posiciones atómicas

correspondientes a las capas ideales A, B, C ocupadas con probabilidad $1/3$, y otra capa de titanio con las tres posiciones también ocupadas con probabilidad $1/3$.

En el diagrama de difracción, la existencia de funciones *crenel* para representar a los átomos se traduce en un aumento considerable de las intensidades de las reflexiones satélite. En algunos casos, la intensidad de algunas reflexiones satélite son comparables a la de las reflexiones principales. Es ésta también una indicación de la falta de significado físico de la estructura promedio a partir de la cual la estructura real es una *pequeña distorsión* de la misma. Como se verá más adelante, además de la modulación de ocupación, en general, todas las estructuras conocidas presentan también modulaciones displacivas (los DAS no son líneas verticales como en la figura 1.7a, sino que se verán *moduladas*).

1.2.2 Modelo superespacial en función de la composición: relación de cercanía o *closeness condition*

Lo verdaderamente importante de la construcción de la sección anterior es que cualquier otra secuencia de la tabla 1.1 se obtiene fácilmente a partir del valor de la composición con unas ligeras modificaciones de los parámetros del modelo. En primer lugar, dado que la proporción de titanio disminuye para valores de δ no nulos, y que las vacantes se distribuyen en capas completas de titanio, en el modelo de la figura 1.7a se debe recortar la longitud de los DAS para que aparezcan capas de vacantes en la sección horizontal. Como, en principio, los tres tipos de átomos de titanio son equivalentes, es razonable pensar que la longitud de los tres DAS que representan a los tres tipos de átomos de titanio deben ser iguales. Además, debe modificarse el desfase vertical entre una celda unidad y la siguiente para que un corte horizontal de lugar efectivamente a capas de titanio y a capas de vacantes de titanio y se rompa la secuencia ABC simultáneamente.

Si se mantiene el valor del desfase en $\gamma = 1/3$ con DAS repre-

sentando a los átomos de titanio con una longitud $\Delta < 1/3$, un corte horizontal daría lugar, o bien a la estructura de referencia nuevamente, o a una estructura sin átomos de titanio.

De acuerdo a la descripción 3-dimensional de la familia de compuestos, las capas de vacantes tienden a estar separadas entre sí lo más posible a lo largo de la dirección de apilamiento. Por tanto, a la hora de calcular el valor del parámetro γ , se deberá evitar, en primer lugar, que una sección horizontal dé lugar a dos capas de vacantes consecutivas. En la figura 1.7b, donde se han recortado los DAS que representan a las capas de titanio, puede verificarse fácilmente que si el valor de γ se aumenta en una cantidad igual o ligeramente mayor que el tamaño del agujero creado entre DAS de titanio, $\delta/3n$, una sección horizontal no contiene dos capas de vacantes consecutivas. Puede también verificarse que el valor que mantiene a las capas de vacantes más alejadas entre sí es precisamente $\gamma = 1/3 + \delta/3n$.

Existen diferentes métodos para determinar que secuencia determinada es, para una composición racional concreta, la que mantiene a las capas de vacantes lo más alejadas posible entre sí (podemos decir que esta es la distribución más *uniforme* de vacantes). Uno de los métodos más conocidos es el uso del árbol de Farey (Farey, 1816), que puede encontrarse en (Perez-Mato et al., 1999) aplicado en el análisis de la familia de compuestos trigonal $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ como estructuras tipo composite.

Para ese valor específico del parámetro γ se verifica que el extremo superior de un DA que representa a una capa de átomos de titanio está a la misma altura que el extremo inferior de un DA que representa a una capa de átomos de titanio *en la celda siguiente* a lo largo de la dirección de apilamiento. Hasta el presente, en todas las familias de composición flexible estudiadas dentro del formalismo superespacial, la condición de cercanía se cumple. Esta condición fue impuesta por primera vez en el análisis estructural de los cuasicristales, donde los DAS son siempre

discontinuos, y recibió el nombre de *closeness condition* o condición de cercanía (Cornier-Quiquandon et al., 1992). En la figura 1.7b, la línea de puntos indica que la condición de cercanía se satisface. En el capítulo 3 se presenta el primer ejemplo en el que la condición de cercanía debe ser relajada o modificada. Para esa familia de compuestos, la relación de cercanía no se da entre primeros vecinos sino entre dos capas separadas por otras cinco.

El hecho de que se satisfaga la condición de cercanía permite establecer una relación unívoca entre el valor de la modulación γ , medible en un experimento de difracción, y la composición, ya que es ésta la que determina el tamaño de los DAS. Una vez comprobado que este sencillo modelo es válido para todas las fases experimentales, es razonable asumir que puede ser válido para otras fases de composición diferente e incluso para valores irracionales de la composición. La fórmula estequiométrica de la familia de compuestos se puede escribir de la siguiente forma, $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, donde $x = \delta/n$. Definido este nuevo parámetro que fija la composición, la relación entre la composición y el módulo del vector de modulación cuando se cumple la relación de cercanía es

$$\gamma = \frac{1+x}{3}. \quad (1.10)$$

Para valores irracionales de la composición, el módulo del vector de modulación es también irracional y la sección horizontal de la figura 1.7b da lugar a una estructura no periódica.

Algunos ejemplos de familias de compuestos que se han analizado dentro del formalismo superespacial, y en los que se cumple la condición de cercanía son:

1. $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$ y $(\text{Ba}, \text{La})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (ejemplo utilizado en esta sección) con $\gamma = \frac{1+x}{3}$ (Elcoro et al., 2000).
2. Familia derivada de la perovskita cúbica, $\text{Sr}_{1-x}(\text{Nb}, \text{Ti})_{1-x}\text{O}_{3-x}$ con $\gamma = x$ (Elcoro et al., 2001). Este sistema constituye uno de los ejemplos más interesantes de aplicación del superespacio en la

descripción de familias de compuestos, ya que presenta una complejidad añadida: los compuestos que pertenecen a esta familia son fases moduladas inconmensurables. El formalismo superespacial permite una descripción conjunta de todos ellos, pero en cinco dimensiones.

3. Fase Aurivillius, $\text{BiTi}_{1-x}\text{O}_3$ con $\gamma = x$ (Boullay et al., 2002). La estructura de referencia de la familia Aurivillius, que corresponde al valor límite $x = 0$, puede interpretarse como el apilamiento de capas con composición BiO y TiO_2 , de forma alternativa. Para una composición x , por cada capa TiO_2 un número x de capas BiO son sustituidas en la secuencia por capas de composición O_2 . Esta es una pequeña variación del modelo presentado en esta sección, donde el recorte de las funciones *crenel* da lugar a vacantes. En algunos casos, como en la familia Aurivillius, el recorte de las funciones *crenel* va acompañado de la aparición de otras funciones *crenel*. En algunas ocasiones, los nuevos DAS ocupan posiciones (x, y) diferentes, por lo que la aparición de vacantes viene acompañada por la aparición de átomos diferentes en otros puntos de la capa. En otras ocasiones, la posición (x, y) de la nueva función *crenel* es la misma que la del dominio atómico que ha disminuído su longitud, por lo que puede interpretarse que la juxtaposición de las dos funciones *crenel* forman una función de modulación de *sustitución* a lo largo del eje interno.
4. Fases Ruddlesden-Popper $\text{SrTi}_{1-x}\text{O}_{3-2x}$ (Ruddlesden y Popper, 1958). No se ha realizado un análisis cuantitativo de ningún compuesto de esta familia en el superespacio, pero es evidente que se ajusta al esquema presentado en esta sección. La estructura de referencia puede interpretarse como el apilamiento alternativo de capas SrO y TiO_2 . Para un valor de x no nulo, un número de capas x de TiO_2 desaparecen de la secuencia por cada capa de SrO . El valor de la modulación es también $\gamma = x$.

5. Familia derivada de la perovskita $(\text{Na}, \text{Ca})_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ (Elcoro et al., 2004).
6. Familia de compuestos de simetría ortorrómbica $A_{1+x}(A'_x\text{B}_{1-x})\text{O}_3$, aplicado en el análisis del compuesto $\text{Ba}_{12}\text{Co}_{11}\text{O}_{33}$ con $\gamma = \frac{2x}{1+x}$ (Darriet et al., 2002).
7. Familia de compuestos con la misma fórmula estequiométrica que la anterior $A_{1+x}(A'_x\text{B}_{1-x})\text{O}_3$, pero con simetría trigonal (Perez-Mato et al., 1999). Inicialmente, esta familia fue analizada como un sistema composite formada por dos subsistemas, en que la relación entre los períodos de los dos subsistemas depende de la composición y en la que la relación de cercanía se cumple. Posteriormente (Elcoro et al., 2003) se comprobó que también puede ser interpretada como una estructura en capas. De hecho, en dicha referencia se demuestra que también la familia anterior, ortorrómbica, puede ser interpretada como una estructura composite o una estructura en capas. Las estructuras composite ideales y las estructuras en capas ideales pueden considerarse los dos extremos entre los que se encuentran las estructuras reales. Todas estas familias pueden analizarse a partir de las dos estructuras ideales: en algunos casos, la estructura de los compuestos serán mas parecidas a una estructura composite ideal y, en otros casos, se parecerán más a una estructura ideal en capas.

1.3 Grupos de simetría superespacial

El conjunto de operaciones de simetría que dejan invariante la construcción superespacial (como por ejemplo la de la figura 1.7b) es el grupo superespacial. Los grupos superespaciales de dimensión 4, que son los que nos interesan en el presente trabajo, están tabulados (Janssen et al., 1992). En esta referencia puede encontrarse un análisis exhaustivo de los grupos superespaciales.

La tabla de grupos fue realizada cuando el formalismo superespacial se aplicaba sistemáticamente en el análisis de fases moduladas, tanto conmensurables como inconmensurables. En estos casos, como se ha mencionado en la introducción, la estructura puede interpretarse como una distorsión (en general, pequeña) de una estructura periódica en tres dimensiones o estructura promedio, estructura que tiene asignada uno de los 230 grupos espaciales estándar. Por tanto, a la hora de expresar el grupo espacial de la estructura modulada es conveniente que, en la notación utilizada, aparezca de forma explícita también el grupo espacial de la estructura promedio, y este es el criterio que se ha seguido en la confección de la tabla de grupos. Para denotar el grupo superespacial, a la notación del grupo espacial de la estructura promedio se añade el vector de modulación, expresado en la base que forman los vectores recíprocos a los vectores base de la celda promedio. Finalmente, para cada elemento de simetría rotacional, debe indicarse la componente paralela al espacio interno de su traslación asociada.

Aunque el criterio asumido es muy razonable en el caso de las estructuras moduladas, presenta problemas en el análisis de los composites y de las estructuras en capas. En el caso de los composites, cuando el composite lo forman únicamente dos subsistemas es posible que las estructuras promedio de cada uno de ellos tengan grupos espaciales diferentes. En este caso, para denotar el grupo se debe elegir uno de ellos como referencia y utilizar como grupo espacial de la estructura promedio el grupo espacial de uno de los dos subsistemas. En consecuencia, hay dos posibilidades para denotar el grupo superespacial del composite y ambos están incluidos en la tabla de grupos independientes. En estos casos, es posible pasar de una descripción a la otra mediante la matriz conocida como matriz W (van Smaalen, 1991).

En el análisis de las estructuras en capas, como se ha mencionado anteriormente, la estructura promedio no tiene un significado físico relevante. Este hecho hace que, en ocasiones, la notación estándar del grupo superespacial, que conlleva una elección de los vectores base para las coordenadas espaciales y una elección del vector de modulación, no sea

la más adecuada. En algunos casos, como por ejemplo los grupos espaciales $Pnma(0\frac{1}{2}\gamma)$, $Cmma(10\gamma)ss0$, $P4/m(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)$ ó $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\gamma)$ (Janssen et al., 1992), el vector de modulación tiene componentes racionales a lo largo de los vectores \mathbf{a}^* y/o \mathbf{b}^* . Ello dificulta una descripción geométrica tan sencilla como la de las figuras 1.7a o 1.7b. Sin embargo, siempre es posible elegir unos vectores base diferentes y/o un vector de modulación diferente para que el vector de modulación sea paralelo a \mathbf{c}^* . Evidentemente, las dos descripciones son correctas y equivalentes, pero la interpretación geométrica y la visión de la estructura en capas se simplifica considerablemente. En los siguientes apartados, se introducirá el sencillo formalismo matemático que se utilizará en los casos prácticos de las siguientes secciones. Se introducirán los grupos superespaciales de la forma más sencilla posible y se analizarán las restricciones en los DAS a que da lugar la asunción de un grupo superespacial. Elegiremos siempre un vector de modulación paralelo al vector \mathbf{c}^* . En el apéndice A se explica cómo pasar de la descripción no estándar que se utiliza en este trabajo a la descripción estándar en los casos en que ambas no sean iguales, es decir, en los casos en que la descripción estándar utiliza vectores de modulación con componentes racionales a lo largo de los vectores \mathbf{a}^* y/o \mathbf{b}^* .

1.3.1 Grupos superespaciales de las estructuras en capas

El diagrama de difracción de los sistemas en capas puede ser indexado mediante cuatro vectores base:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}, \quad (1.11)$$

donde $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$. El valor de γ depende, en general, de la composición. Este diagrama de difracción, cuasiperiódico, puede interpretarse como la proyección tridimensional paralela al subespacio definido por los vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* de un diagrama de difracción periódico en cuatro

dimensiones, como se ha discutido en la sección 1.1 (ver figura 1.3). Podemos, por tanto, definir la base del diagrama de difracción en cuatro dimensiones de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{a}}_1^* &= (\mathbf{a}^*, 0) \\ \hat{\mathbf{a}}_2^* &= (\mathbf{b}^*, 0) \\ \hat{\mathbf{a}}_3^* &= (\mathbf{c}^*, 0) \\ \hat{\mathbf{a}}_4^* &= (\mathbf{q}, 1).\end{aligned}\tag{1.12}$$

Se ha utilizado el símbolo $\hat{}$ para representar a los vectores en el espacio de 4 dimensiones. Los vectores de difracción (1.11) son la proyección tridimensional de los siguientes vectores recíprocos,

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^4 h_i \hat{\mathbf{a}}_i^*,\tag{1.13}$$

con $h_1 = h$, $h_2 = k$, $h_3 = \ell$, y $h_4 = m$.

El escribir los vectores en 4 dimensiones como se ha hecho en la expresión (1.12) introduce un problema formal. Los vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* tienen unidades, mientras que la cuarta componente de los vectores dados por (1.12) representa el espacio interno, que es un espacio *ficticio*, sin dimensiones físicas. Una interpretación demasiado literal de esa componente añadida ha llevado a algunos autores incluso a dotarle de unidades al espacio interno. En (Elcoro y Perez-Mato, 1996) puede encontrarse una formulación que elimina este problema. En este trabajo no la utilizaremos para no complicar en exceso la notación. Basta con tener en cuenta que la escala del espacio interno es arbitraria y que, obviamente, no tiene unidades físicas.

Una vez definida la base recíproca en el superespacio se puede obtener la base directa superespacial con la condición

$$\hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j^* = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3, 4.\tag{1.14}$$

La base superespacial resultante, expresada en una base ortonormal cuyos tres primeros vectores generan al espacio físico, y el cuarto vector es paralelo al espacio interno, es,

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{a}}_1 &= (\mathbf{a}, 0) \\ \hat{\mathbf{a}}_2 &= (\mathbf{b}, 0) \\ \hat{\mathbf{a}}_3 &= (\mathbf{c}, -\gamma) \\ \hat{\mathbf{a}}_4 &= (0, 1).\end{aligned}\tag{1.15}$$

La posición de un punto cualquiera del superespacio podrá escribirse como

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^4 x_i \hat{\mathbf{a}}_i.\tag{1.16}$$

El espacio de cuatro dimensiones es la suma directa de dos subespacios: el espacio físico, dado por las tres primeras componentes, y el espacio interno, o cuarta componente. Si las componentes de un punto en la base (espacio físico, espacio interno) las escribimos en la forma estándar (x, y, z, t) , la relación entre estas coordenadas y aquellas en que la construcción es periódica, x_i , es:

$$\begin{aligned}x &= x_1 & x_1 &= x \\ y &= x_2 & x_2 &= y \\ z &= x_3 & x_3 &= z \\ t &= x_4 - \gamma x_3 & x_4 &= t + \gamma z.\end{aligned}\tag{1.17}$$

Una vez definidas las bases que se utilizarán, los DAS estarán determinados por funciones $x_1(x_4)$, $x_2(x_4)$ y $x_3(x_4)$, o bien $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$, definidas en un intervalo de existencia $x_4^{\min} < x_4 < x_4^{\max}$ y $t^{\min} < t < t^{\max}$, respectivamente. En el caso de las estructuras moduladas, el intervalo de existencia es la celda completa, entre 0 y 1, pero si los átomos están representados por funciones *crenel* la longitud del intervalo de existencia es $|x_4^{\max} - x_4^{\min}| = |t^{\max} - t^{\min}|$. Obviamente, la estructura superespacial completa se obtiene trasladando estos DAS a todas las celdas del superespacio.

El grupo superespacial es el conjunto de operaciones $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$ que dejan invariante la construcción superespacial. El elemento R representa una operación rotacional y $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$ la traslación asociada en 4 dimensiones. Una vez definida la base (1.15), la operación R está representada por una matriz 4×4 de elementos R_{ij} . El elemento de simetría relaciona dos puntos de coordenadas x_i e y_i en la forma

$$y_i = \sum_{j=1}^4 R_{ij}x_j + \tau_i \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (1.18)$$

En particular, la construcción superespacial, periódica, tiene como elementos de simetría de traslación: $\{E|n_1, n_2, n_3, n_4\}$, donde los números n_i son enteros. Al igual que en tres dimensiones, el grupo superespacial de la estructura está determinado por un conjunto finito de operaciones roto-traslacionales, entendiéndose como equivalentes a ellas todas aquellas que difieran únicamente en una traslación $\{E|n_1, n_2, n_3, n_4\}$. Teniendo en cuenta que el vector de modulación es paralelo al vector \mathbf{c}^* , se puede comprobar que las matrices que representan a las operaciones rotacionales son diagonales por bloques de dimensiones 2×2 , 1×1 y 1×1 . Además, los dos últimos elementos de la diagonal son iguales y pueden tomar los valores ± 1 . En los sistemas triclínico, monoclinico y ortorrómbico, el bloque 2×2 es diagonal por bloques 1×1 . El que los elementos rotacionales sean diagonales por bloques representa una ventaja a la hora de manipular las funciones que representan los DAS y calcular las restricciones a las mismas que imponen la existencia de elementos de simetría. Sin embargo, en la descripción estándar de los grupos superespaciales (Janssen et al., 1992), para los casos en los que el vector de modulación tiene componentes racionales a lo largo de \mathbf{a}^* y/o \mathbf{b}^* , los elementos de simetría rotacional no son diagonales. Esta es otra ventaja de la utilización de celdas no estándar.

La construcción superespacial de la figura 1.7b, en particular, es invariante bajo las operaciones de simetría incluidas en la tabla 1.2.

El eje trigonal que pasa por el origen del plano (x, y) deja invariantes tanto la capa A como B como C, así como el eje z y el espacio interno.

$(x_1, x_2, x_3, x_4), (x_1 + 2/3, x_2 + 1/3, x_3, x_4 + 1/3)$ $(x_1 + 1/3, x_2 + 2/3, x_3, x_4 + 2/3) +$	
(x_1, x_2, x_3, x_4)	$(-x_1, -x_2, -x_3, -x_4)$
$(-x_2, x_1 - x_2, x_3, x_4)$	$(x_2, x_2 - x_1, -x_3, -x_4)$
$(x_2 - x_1, -x_1, x_3, x_4)$	$(x_1 - x_2, x_1, -x_3, -x_4)$
$(-x_2, -x_1, x_3, x_4)$	$(x_2, x_1, -x_3, -x_4)$
$(x_1, x_1 - x_2, x_3, x_4)$	$(-x_1, x_2 - x_1, -x_3, -x_4)$
$(x_2 - x_1, x_2, x_3, x_4)$	$(x_1 - x_2, -x_2, -x_3, -x_4)$

Tabla 1.2: Elementos de simetría de la construcción superespacial de la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, figura 1.7b. Toda operación de simetría resulta de combinar una de los tres centrados, uno de los 12 elementos incluidos en las dos columnas y las traslaciones de red.

Por tanto, el elemento de simetría $(-x_2, x_1 - x_2, x_3, x_4)$ deja invariante la construcción de la figura 1.7b. Lo mismo ocurre con el plano m_y perpendicular al eje y , y el elemento $(x_2 - x_2, x_3, x_4)$. Además, la construcción es invariante bajo la simetría de inversión colocada en el origen. Por último, si se aplica una traslación $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ en el plano (x, y) sobre la capa A, ésta se transforma en capa B. De la misma forma, las capas B y C se transforman en capas C y A, respectivamente (lo mismo ocurre con las capas de titanio). Una vez realizada esta traslación sobre todo el sistema, si la construcción resultante la trasladamos $\frac{1}{3}$ a lo largo del espacio interno, se recupera la configuración inicial dada por la figura y, por tanto, el elemento de traslación $(x_1 + \frac{2}{3}, x_2 + \frac{1}{3}, x_3, x_4 + \frac{1}{3})$ es una operación de simetría.

Podemos denotar el grupo superespacial como $X\bar{3}m(00\gamma)00$. El significado de los símbolos utilizados es el siguiente. El grupo superespacial es centrado, siendo las operaciones de centrado las que se han incluido en las dos primeras filas de la tabla 1.2. En general, se utiliza el símbolo X para los centrados no estándar. A continuación se indican los elementos rotacionales utilizando la misma notación que en tres dimensiones.

Posteriormente, se incluye el vector de modulación en la base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* y finalmente se añaden las traslaciones a lo largo del espacio interno asociadas a los elementos de simetría rotacional, en el mismo orden en el que se han escrito (en este caso, el eje trigonal y el plano m , que en realidad es un plano m_y). En este ejemplo, tanto el eje trigonal como el plano m_y tienen una traslación nula a lo largo del espacio interno (ver tabla 1.2). Normalmente, cuando todas las traslaciones son nulas se omiten los ceros. En nuestro ejemplo el grupo superespacial puede escribirse también $X\bar{3}m(00\gamma)$. Es costumbre utilizar los símbolos s , t , q y h para denotar traslaciones $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{6}$, respectivamente.

Cabe señalar que la restricción de los elementos de simetría de centrado al espacio físico representan un centrado *no estándar*: (x, y, z) , $(x + \frac{2}{3}, y + \frac{1}{3}, z)$ y $(x + \frac{1}{3}, y + \frac{2}{3}, z)$. La utilización de centrados no estándares, si bien simplifica la descripción superespacial, tiene el ligero inconveniente que el símbolo del grupo no identifica unívocamente el grupo superespacial. En la práctica, este hecho obliga a dar explícitamente los elementos del grupo superespacial, lo que hace inútil el proporcionar siquiera el símbolo del grupo. Normalmente, se proporciona el listado de generadores del grupo y se identifica el grupo superespacial equivalente en la descripción estándar que se incluye en Janssen et al. (1992). En el caso que nos ocupa, el grupo superespacial estándar es el número 162,1, $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \gamma)$. En la descripción estándar, la celda unidad y el vector de modulación utilizados son diferentes (ver apéndice A).

1.3.2 Simetría puntual de los dominios atómicos

La construcción superespacial de la figura 1.7b, con el grupo superespacial de la tabla 1.2, es una construcción ideal. La sección horizontal da lugar a una secuencia de capas perfectas. Generalmente, esta es únicamente la primera aproximación en la descripción de una estructura en capas. Los átomos de una capa LaO_3 que tienen a un lado una capa de titanio y al otro una capa de vacantes (es decir, los átomos más próximos a un lado de la secuencia son átomos de otra capa LaO_3), se verán

sometidos a fuerzas electrostáticas que tenderán a *sacar* a los átomos de su posición ideal. Una descripción más realista de la estructura debe permitir *salir* a los átomos de sus posiciones ideales. En la construcción superespacial de la figura 1.7b esto se consigue introduciendo modulaciones en los DAS. Los dominios atómicos dejan de ser líneas verticales, en la figura, para ser funciones $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$. Las posiciones atómicas en cada capa están desplazadas respecto a la posición ideal, y el desplazamiento depende de la coordenada t ó x_4 del punto del dominio atómico por el que pasa la sección que da lugar a la estructura 3-dimensional.

El asumir como grupo superespacial relevante el de la construcción ideal impone condiciones a estas funciones, Por un lado, relaciona entre sí las funciones asociadas a DAS diferentes y, por otro, puede imponer restricciones de simetría a cada DA.

Supongamos que un DA de longitud Δ está centrado en el punto $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0)$, en las coordenadas de la base periódica. El conjunto de puntos que lo forman puede ser expresado como

$$(x_1^0 + u_1(x_4), x_2^0 + u_2(x_4), x_3^0 + u_3(x_4), x_4) \quad |x_4 - x_4^0| < \frac{\Delta}{2}. \quad (1.19)$$

Las funciones $u_i(x_4)$ representan la modulación (displaciva) del sistema y son periódicas con período 1,

$$u_i(x_4 + 1) = u_i(x_4) \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.20)$$

Supongamos ahora que existe otro DA cuyo centro esta en el punto $(x_1^{0'}, x_2^{0'}, x_3^{0'}, x_4^{0'})$ y que el elemento de simetría $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$ es tal que

$$x_i^{0'} = \sum_{j=1}^4 R_{ij} x_j^0 + \tau_i \quad i = 1, \dots, 4. \quad (1.21)$$

Para que el elemento de simetría de la estructura ideal, sin modulación, sea también un elemento de simetría de la estructura con modulación, la

modulación asociada al segundo punto debe cumplir lo siguiente:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}'_1(x_4 - x_4^{0'}) \\ \mathbf{u}'_2(x_4 - x_4^{0'}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1(R_{33}(x_4 - x_4^0)) \\ \mathbf{u}_2(R_{33}(x_4 - x_4^0)) \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

$$\mathbf{u}'_3(x_4 - x_4^{0'}) = R_{33}\mathbf{u}_3(R_{33}(x_4 - x_4^0)),$$

donde hay que tener en cuenta que $R_{33} = \pm 1$. Las expresiones (1.22) relacionan la forma funcional de las modulaciones asociadas a los dos DAS.

A continuación, supongamos que las coordenadas del centro de un DA en la construcción ideal son invariantes bajo la acción del elemento de simetría $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$, es decir,

$$x_i^0 = \sum_{j=1}^4 R_{ij}x_j^0 + \tau_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.23)$$

$$x_4^0 = R_{33}x_4^0 + \tau_4 \quad (1.24)$$

Para que la operación sea también un elemento de simetría de la estructura modulada dada por (1.19), las funciones de modulación deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1(x_4 - x_4^0) \\ \mathbf{u}_2(x_4 - x_4^0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1(R_{33}(x_4 - x_4^0) + \tau_4) \\ \mathbf{u}_2(R_{33}(x_4 - x_4^0) + \tau_4) \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

$$\mathbf{u}_3(x_4 - x_4^0) = R_{33}\mathbf{u}_3(R_{33}(x_4 - x_4^0) + \tau_4).$$

El conjunto de elementos de simetría que dejan invariante las coordenadas del espacio físico del centro de un DA forman la *simetría puntual* del DA. De acuerdo con estas consideraciones generales, en la construcción superespacial ideal de la familia de compuestos $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, solamente hay tres DAS independientes: un átomo de La, otro de Ti y otro de O. El resto de DAS de la celda unidad están relacionados con los anteriores mediante algún elemento de simetría de la tabla 1.2. En la tabla 1.3 se muestran las coordenadas de los centros de los DAS de los

tres átomos independientes $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0)$, el tamaño Δ de la función crenel que define el DA y la paridad de las funciones de modulación respecto al centro del DA, $(u_1(x_4 - x_4^0), u_2(x_4 - x_4^0), u_3(x_4 - x_4^0))$. Para calcular estas últimas se ha tenido en cuenta que el centro del DA que representa los átomos de La y Ti independientes se mantienen invariantes bajo los 12 elementos de simetría incluidos en las dos columnas de la tabla 1.2. Aplicando las relaciones (1.25) se comprueba que no puede existir modulación en las direcciones x_1 e x_2 y por tanto $u_1(x_4) = u_2(x_4) = 0$ para ambos DAS. Sin embargo, en la dirección x_3 las condiciones que se obtienen son menos restrictivas, y cualquier función impar respecto al centro del DA es válida para representar la modulación displaciva, manteniendo la simetría superespacial de la estructura ideal, como se ha indicado en la tabla 1.3. En el caso del átomo de oxígeno, solamente 4 elementos de simetría dejan invariante el centro de su DA: (x_1, x_2, x_3, x_4) , $(x_2 - x_1, x_2, x_3, x_4)$, $(-x_1, -x_2, -x_3, -x_4)$ y $(x_1 - x_2, -x_2, -x_3, -x_4)$, formando el grupo puntual $1 \frac{2}{m} 1$. La presencia del centro de inversión implica que las funciones de modulación deben ser impares. El eje binario, por otra parte, relaciona las funciones $u_1(x_4)$ y $u_2(x_4)$ en la forma, $u_2(x_4) = 2u_1(x_4)$.

1.4 Parametrización de los dominios atómicos

Junto con los elementos de simetría de la tabla 1.2, los vectores de red, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y el vector de modulación $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$, la tabla 1.3 muestra los parámetros estructurales que definen completamente la estructura. En la práctica, en un proceso de refinamiento estructural que utiliza los datos de un experimento de difracción, la determinación de la estructura consiste únicamente en el cálculo de los centros de los DAS y de las funciones de modulación. En este ejemplo, relativamente sencillo, los centros de los DAS están fijados por simetría, pero no siempre ocurre

Átomo	x_1^0 x^0	x_2^0 y^0	x_3^0 z^0	x_4^0	Δ	sim. punt.	(u_1, u_2, u_3)
La	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\bar{3}m$	(0, 0, impar)
Ti	0	0	0	0	$\frac{1-x}{3}$	$\bar{3}m$	(0, 0, impar)
O	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$1\frac{2}{m}1$	(impar, $2u_1(x_4)$, impar)

Tabla 1.3: Parámetros estructurales de la construcción superespacial ideal de la familia de compuestos $LaTi_{1-x}O_3$. Los parámetros incluidos en las columnas son: el tipo de átomo independiente, la posición del centro del DA en 4D, su tamaño Δ , su simetría puntual respecto al centro y la forma general de la modulación displaciva asociada, de acuerdo con el grupo superespacial de la tabla 1.2. En el caso del átomo de oxígeno, las tres componentes son funciones impares y además $u_2(x_4) = 2u_1(x_4)$.

así. En general, algunas coordenadas de las posiciones atómicas serán parámetros libres. En el ejemplo utilizado, las funciones de modulación displaciva tienen restricciones, como muestra la tabla 1.3, pero no están completamente determinadas, por lo que debemos encontrar un modo de parametrizarlas para poderlas calcular.

La parametrización de los DA s es sencilla, si se tiene en cuenta que son funciones periódicas (1.20), lo que permite expresarlas como series de Fourier:

$$u_i(x_4) = A_i^0 + \sum_{j=1}^{\infty} A_i^j \sin 2\pi j x_4 + \sum_{j=1}^{\infty} B_i^j \cos 2\pi j x_4 \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.26)$$

Los parámetros a determinar serán, por tanto, las amplitudes A_i^j y B_i^j asociadas a cada uno de los armónicos del desarrollo. En el ejemplo utilizado, para los átomos de La y Ti, $A_1^j = A_2^j = B_1^j = B_2^j = B_3^j = 0$ para todos los valores de j . Los únicos parámetros a determinar son las amplitudes A_3^j . En el caso del átomo de oxígeno, los parámetros a determinar son A_1^j y A_3^j .

Antes de discutir la validez del modelo superespacial en la práctica

(que está relacionada con el número de armónicos necesario para obtener un buen ajuste a los datos experimentales) es importante señalar que el desarrollo en series de Fourier presenta problemas cuando los D_A son funciones crenel. Además, la situación es más problemática cuanto menor sea el tamaño del D_A . Por un lado está el problema que siempre representan las funciones discontinuas para ser representadas como suma de funciones continuas (lo que implica la necesidad de un número mayor de términos en el desarrollo). Pero por otro lado, en el cálculo del factor de estructura solamente intervienen los valores de la función de modulación en el intervalo de existencia del D_A (1.19). El valor que toman estas funciones fuera de ese intervalo no se tiene en cuenta en el cálculo, porque ese intervalo representa a vacantes y no átomos. Si el tamaño de la función *crenel* es pequeño, algunas funciones seno y coseno del desarrollo (1.26) pueden diferir muy poco en ese intervalo de existencia (serán diferentes en el intervalo irrelevante para el cálculo), lo que en la práctica da lugar a fuertes correlaciones entre las amplitudes asociadas en un proceso de refinamiento. Este hecho ha sido analizado por (Petríček et al., 1995) y como solución se ha propuesto la utilización de una base de funciones diferente para el desarrollo. Se utilizan funciones que son combinación lineal de las funciones seno y coseno utilizadas en el desarrollo de Fourier (1.26), pero que son ortonormales en el intervalo de existencia. De esta forma se eliminan las correlaciones entre las amplitudes en el refinamiento. Las funciones utilizadas como base del desarrollo dependen del tamaño de la función *crenel* y deben ser calculadas antes del proceso de refinamiento.

En la actualidad, existe un único programa de refinamiento de estructuras en el superespacio que permite la utilización de funciones *crenel*, denominado JANA2000¹ (Petríček et al., 2000). Inicialmente utilizado en el refinamiento de estructuras moduladas conmensurables e inconmensurables y composites, sus autores han ido introduciendo mejoras

¹Este programa está siendo actualizado y en breve se espera que salga la nueva versión con el nombre JANA2006.

en el programa, de forma que hoy en día se utiliza también para la determinación estructural de los sistemas de composición flexible como estructuras en capas. Para el análisis de las estructuras que se presentará en los próximos capítulos se ha utilizado este programa.

1.4.1 Descripción de los dominios atómicos y de los elementos de simetría en la base (espacio físico, espacio interno)

En el análisis de las secciones anteriores, tanto los DAS como las operaciones de simetría se han expresado en la base periódica, (x_1, x_2, x_3, x_4) . Los DAS están descritos por las funciones $u_1(x_4)$, $u_2(x_4)$ y $u_3(x_4)$. Los elementos de simetría son $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$. Alternativamente, el análisis puede también llevarse a cabo en la base (espacio físico, espacio interno). Los puntos que pertenecen al DA pueden expresarse como $(x^0 + u_x(t), y^0 + u_y(t), z^0 + u_z(t), t)_{FI}$. Los dominios atómicos estarán descritos por las funciones $u_x(t)$, $u_y(t)$ y $u_z(t)$. De acuerdo con las relaciones (1.17), $x_1^0 = x^0$, $x_2^0 = y^0$, $x_3^0 = z^0$ y los elementos de simetría son, $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4 - \gamma\tau_3\}_{FI}$. Se ha utilizado el subíndice FI para indicar que las coordenadas puntuales y los elementos de simetría están expresados en la base (espacio físico, espacio interno). La relación entre las funciones $u_1(x_4)$, $u_2(x_4)$, $u_3(x_4)$ y las funciones $u_x(t)$, $u_y(t)$, $u_z(t)$ también pueden calcularse a partir de (1.17) aunque, en general, se obtienen ecuaciones trascendentes, por lo que no es sencillo pasar de una parametrización de los dominios atómicos a la otra.

En la práctica, la utilización de cada conjunto de coordenadas presenta ventajas e inconvenientes respecto a la utilización del otro conjunto. La expresión de los elementos de simetría (y su manipulación matemática) es más sencilla en las coordenadas periódicas. Sin embargo, la estructura real 3-dimensional se obtiene mediante una sección perpendicular al espacio interno, es decir a $t = \text{constante}$. Por tanto, el cálculo de la estructura real es más sencillo si los DAS están expresados en las coordenadas

(espacio físico, espacio interno). En este caso, los dominios atómicos serán (trasladados a todas las celdas):

$$(x^0 + u_x(t) + n_1, y^0 + u_y(t) + n_2, z^0 + u_z(t) + n_3, t + n_4 - \gamma n_3) \\ t^{\min} < t < t^{\max} \quad (1.27)$$

Para una sección $t = k$ constante, el dominio atómico situado en la celda (n_1, n_2, n_3, n_4) dará lugar a un átomo en la estructura real si

$$t^{\min} < k + \gamma n_3 - n_4 < t^{\max} \quad (1.28)$$

y las coordenadas de ese átomo serán

$$\begin{aligned} x^0 + n_1 + u_x(k + \gamma n_3 - n_4) &= x^0 + n_1 + u_x(k + \gamma n_3) \\ y^0 + n_2 + u_y(k + \gamma n_3 - n_4) &= y^0 + n_2 + u_y(k + \gamma n_3) \\ z^0 + n_3 + u_z(k + \gamma n_3 - n_4) &= z^0 + n_3 + u_z(k + \gamma n_3). \end{aligned} \quad (1.29)$$

Para composiciones racionales, la estructura resultante es periódica. Si el valor del parámetro de modulación es $\gamma = r/s$, con r y s enteros que no tienen un factor común, la celda unidad de la estructura periódica (superestructura) está determinada por los vectores de red $\mathbf{a}_s = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_s = \mathbf{b}$ y $\mathbf{c}_s = s\mathbf{c}$. Las coordenadas atómicas en la superestructura serán, por tanto,

$$\begin{aligned} x_s &= x^0 + n_1 + u_x(k + \gamma n_3) \\ y_s &= y^0 + n_2 + u_y(k + \gamma n_3) \\ z_s &= \frac{1}{s} (z^0 + n_3 + u_z(k + \gamma n_3)) \end{aligned} \quad (1.30)$$

para aquellos valores de n_3 y n_4 que cumplan (1.28).

En los sistemas de composición flexible, la utilización de este sistema de coordenadas presenta una ventaja añadida. Como se ha mencionado en la sección 1.2.2, en los sistemas analizados hasta hoy se cumple la condición de cercanía. En un proceso de refinamiento, esta condición

se satisface automáticamente en la base (espacio físico, espacio interno), independientemente de los valores que tomen los parámetros que determinan las funciones $u_x(t)$, $u_y(t)$ y $u_z(t)$, siempre que el modelo inicial introducido en el refinamiento la satisfaga. Sin embargo, cuando se utiliza la base periódica, si el centro de algún DA no está fijado por su simetría puntual, la relación de cercanía no se cumplirá. En el ejemplo de la tabla 1.3 sí están fijados, por lo que no existe este problema, aunque se puede comprobar en la figura 1.7b que si, para algún DA, se cambia el valor de x_3^0 , el dominio atómico se desplaza en la dirección vertical.

El programa de refinamiento JANA2000 utiliza las coordenadas $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0)$ para la posición del centro de los DAs. Para resolver el problema mencionado y que la relación de cercanía se cumpla hay que introducir la siguiente restricción en el refinamiento:

$$x_4^0 - \gamma x_3^0 = \text{constante} \quad (1.31)$$

Sin embargo, las funciones de modulación asociadas a los DAs están representadas en la base (espacio físico, espacio interno) $(u_x(t), u_y(t), u_z(t))$, y no son necesarias restricciones adicionales para forzar el cumplimiento de la relación de cercanía.

1.5 Grupos espaciales para valores racionales de la composición

El grupo superespacial es válido para todo el rango de composiciones tanto racionales como irracionales, al menos para los casos experimentales analizados hasta ahora. Sin embargo, cuando la composición es racional y la concición de cercanía se cumple, el parámetro de modulación es también racional, como se ha discutido en la sección anterior. Si $\gamma = r/s$, la estructura resultante es periódica con un vector de red s veces mayor a lo largo de la dirección c , respecto al utilizado en la descripción superespacial. Por tanto, la estructura resultante debe tener asignado

uno de los 230 grupos espaciales, y debe existir una relación entre el grupo superespacial y el grupo espacial de la sección. En esta sección se explicará el procedimiento para determinar los posibles grupos espaciales que pueden tener las estructuras 3-dimensionales que resultan de una sección $t = \text{constante}$ de una estructura superespacial que tiene un grupo superespacial determinado. Para más detalles del procedimiento de cálculo puede consultarse (Perez-Mato, 1992) o (Janssen et al., 1992). Posteriormente, aplicaremos el procedimiento general al cálculo de los grupos espaciales posibles para el grupo superespacial de la tabla 1.2.

1.5.1 Determinación de las operaciones que permanecen como elementos de simetría en 3 dimensiones

El grupo superespacial esta formado por el conjunto de operaciones $\{R|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$ que dejan invariante la estructura superespacial, descritas en la base periódica. Si limitamos el valor de τ_i al intervalo, $0 \leq \tau_i < 1$, podremos escribir los elementos en la siguiente forma:

$$\{R|\tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3, \tau_4 + n_4\}, \quad (1.32)$$

siendo n_1, n_2, n_3 y n_4 números enteros. El conjunto de elementos rotacionales R es finito. En la base (espacio físico, espacio interno), los elementos de simetría anteriores son

$$\{R|\tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3, \tau_4 + n_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3)\}_{FI}, \quad (1.33)$$

donde se ha puesto de manifiesto explícitamente que γ es racional, $\gamma = r/s$. Supongamos que este elemento de simetría relaciona dos DAS mediante

$$\begin{pmatrix} x'(t') \\ y'(t') \\ z'(t') \\ t' \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \\ t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_1 + n_1 \\ \tau_2 + n_2 \\ \tau_3 + n_3 \\ \tau_4 + n_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3) \end{pmatrix}. \quad (1.34)$$

y la sección que da lugar a la estructura 3-dimensional sea precisamente t , es decir, el DA de la derecha en la expresión anterior da lugar a un átomo en la posición $(x(t), y(t), z(t))$. Para que la operación $\{R^3 | \tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3\}$, donde R^3 es la restricción de la operación R al espacio físico, sea una operación de simetría de la estructura 3-dimensional, el DA de la izquierda debe dar lugar también a un átomo en la posición $(x'(t'), y'(t'), z'(t'))$. Pero esto ocurre solamente si su coordenada interna es precisamente la que da lugar a la sección, $t' = t$. Esto implica que la operación $\{R^3 | \tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3\}$ es un elemento de simetría si

$$t = R_{33}t + \tau_4 + n_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3). \quad (1.35)$$

A partir de aquí es conveniente distinguir dos tipos de elementos de simetría: los elementos cuya parte rotacional R dejan invariante el vector de modulación $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$ y los que lo invierten. Para los primeros $R_{33} = 1$ y para los segundos $R_{33} = -1$.

1.5.1.1 Elementos de simetría que dejan invariante el vector de modulación

Como para estos elementos $R_{33} = 1$, la condición (1.35) es

$$0 = \tau_4 + n_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3) \quad \longrightarrow \quad \tau_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3) \in \mathbb{Z}. \quad (1.36)$$

En la expresión anterior no aparece el parámetro t , el valor de la coordenada interna que toma la sección. Por tanto, el que la operación $\{R^3 | \tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3\}$ sea un elemento de simetría o no en la estructura 3-dimensional resultante no depende del valor específico dado a la coordenada interna; no depende de la sección concreta. Solamente depende de los valores de r y s . Como la parte rotacional R deja invariante el vector de modulación, es decir, deja invariante tanto el eje z como el espacio interno, los valores de τ_3 y τ_4 deben ser números racionales, ya que si es n el orden de la operación rotacional ($R^n = E$), la operación

$$\{R | \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}^n \quad (1.37)$$

es una traslación cuyas dos últimas componentes son $n\tau_3$ y $n\tau_4$. Necesariamente deben ser números racionales, y por tanto, también τ_3 y τ_4 lo son. Para valores racionales concretos de τ_3 y τ_4 , la condición (1.36) se cumplirá para ciertas parejas de valores de r y s .

1.5.1.2 Elementos de simetría que invierten el vector de modulación

En este caso $R_{33} = -1$ y la condición (1.35) es

$$2t = \tau_4 + n_4 - \frac{r}{s}(\tau_3 + n_3). \quad (1.38)$$

El que la operación $\{R^3|\tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3\}$ sea un elemento de simetría o no en la estructura 3-dimensional depende, además de r y s , del valor concreto tomado en la sección, t . Se deberán cumplir ciertas relaciones entre esos tres parámetros.

En consecuencia, dada una composición racional, un grupo superespacial y un valor arbitrario de la sección t , el grupo espacial lo formarán los elementos $\{R^3|\tau_1 + n_1, \tau_2 + n_2, \tau_3 + n_3\}$ cuya parte rotacional deja invariante el vector de modulación y cumple la condición (1.36). Pero, para algunos valores especiales de la sección t , el grupo espacial tendrá, además de todos los elementos anteriores, aquellos que cumplen la condición (1.38).

1.5.2 Cálculo de los grupos espaciales asociados al grupo superespacial de la familia de compuestos $LaTi_{1-x}O_3$, $X\bar{3}m(00\gamma)$

A continuación, y a modo de ejemplo, se calcularán los grupos espaciales asociados a las secciones 3-dimensionales cuando el grupo superespacial de la estructura es el grupo de la tabla 1.2. En primer lugar, determinaremos el conjunto de traslaciones de red 3-dimensionales, lo que también delimitará la celda unidad de la estructura 3-dimensional. El parámetro de modulación es $\gamma = r/s$.

- Los elementos de traslación son

$$\{E|n_1, n_2, n_3, n_4\}. \quad (1.39)$$

Según la condición (1.36), para que la operación $\{E|n_1, n_2, n_3\}$ sea un elemento de simetría de la estructura 3D se debe cumplir que

$$s \times n_4 = r \times n_3. \quad (1.40)$$

Evidentemente, para los valores $n_3 = n_4 = 0$ se cumple la condición y las traslaciones $\{E|n_1, n_2, 0\}$ son elementos de simetría de la estructura 3D. El valor positivo mínimo que puede tener el número entero n_3 es $n_3^{\min} = s$, ya que los cuatro números de la expresión (1.40) son números enteros. Por tanto, la traslación a lo largo del eje c más corta que se mantiene como elemento de simetría en la sección que da lugar a la estructura 3D es

$$\{E|0, 0, s\}, \quad (1.41)$$

y, por tanto, los vectores de red de la estructura 3D son $\mathbf{a}_s = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_s = \mathbf{b}$ y $\mathbf{c}_s = s\mathbf{c}$, de acuerdo con lo señalado en la sección 1.4.1. En la base de la superestructura, el elemento de simetría anterior será

$$\{E|0, 0, 1\}_s. \quad (1.42)$$

- Los elementos de simetría cuya parte rotacional deja invariante el vector de modulación son, aparte de los centrados, los colocados en la columna de la izquierda de la tabla 1.2 y los que resultan de combinar estos últimos con cada uno de los centrados y las traslaciones de red. En el caso de los elementos de la columna de la izquierda, la condición que se debe cumplir, es la misma para todos: la condición (1.36). Escribiendo los elementos como

$$\{R|n_1, n_2, n_3, n_4\}, \quad (1.43)$$

donde R es la operación rotacional, la condición es la misma que debían cumplir las traslaciones, (1.40), y por tanto, las operaciones siguientes son elementos de simetría de la estructura 3D:

$$\{R|0, 0, s\} \rightarrow \{R|0, 0, 1\}_s. \quad (1.44)$$

- De acuerdo con (1.36) las condiciones para los elementos de centrado $\{E|\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\frac{1}{3}\}$ y $\{E|\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\frac{2}{3}\}$ son, respectivamente,

$$\begin{aligned} r \times n_3 &= \frac{s}{3} + s \times n_4 \\ r \times n_3 &= \frac{2s}{3} + s \times n_4 \end{aligned} \quad (1.45)$$

Las relaciones anteriores solamente se cumplen cuando s es múltiplo de 3, $s = 3n$, siendo n un número entero positivo cualquiera. Si $r = 3m + 1$, con m entero, el valor positivo menor que puede tener n_3 es $n_3 = n = \frac{s}{3}$ para el primer centrado y $n_3 = 2n = \frac{2s}{3}$ para el segundo centrado. Cuando $r = 3m + 2$, entonces, los valores positivos de n_3 menores están intercambiados. En resumen, para valores de s múltiplos de 3, la estructura 3D tiene los siguientes centrados:

$$r = 3m + 1 \Rightarrow \begin{cases} \{E|\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{s}{3}\} \rightarrow \{E|\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\}_s \\ \{E|\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2s}{3}\} \rightarrow \{E|\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\}_s \end{cases} \quad (1.46)$$

$$r = 3m + 2 \Rightarrow \begin{cases} \{E|\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2s}{3}\} \rightarrow \{E|\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\}_s \\ \{E|\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{s}{3}\} \rightarrow \{E|\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\}_s \end{cases}. \quad (1.47)$$

En ambos casos se obtiene una red centrada R (las celdas *reverse* y *obverse*).

- Los elementos de simetría que se obtienen al combinar cada una de las operaciones de la tabla 1.2 con cada uno de los centrados deben cumplir exactamente las mismas condiciones que los centrados. Por tanto, se mantendrán como elementos de simetría de la estructura

3D cuando se mantengan los centrados; como debía esperarse si las operaciones 3D que se mantienen forman un grupo, a la vista de los dos resultados anteriores.

- Las condiciones para los elementos cuya parte rotacional no mantiene invariante el vector de modulación (columna de la derecha de la tabla 1.2) dependen del valor t de la sección. Todos los elementos dan lugar a la misma condición que, de acuerdo con la expresión (1.38) es:

$$2t = n_4 - \frac{r}{s}n_3. \quad (1.48)$$

Teniendo en cuenta que pueden considerarse solamente valores de t entre 0 y 1, debido a la periodicidad a lo largo del espacio interno, y que n_3 es cualquier número entero, los valores de t para los que se cumple la relación anterior son

$$t = 0, \frac{1}{2s}, \frac{2}{2s}, \dots, \frac{2s-1}{2s} \quad (1.49)$$

y los valores de n_3 son

$$n_3 = 0, 1, \dots, 2s-1. \quad (1.50)$$

A cada valor de t en (1.49) le corresponde un valor de n_3 en (1.50), pero no necesariamente en el orden indicado. Para cada valor de t hay que elegir el valor adecuado de n_4 para determinar el valor entero de n_3 correspondiente. Se obtienen, pues, $2s$ valores equivalentes de t que dan lugar a elementos de simetría en 3D correspondientes a las operaciones de la columna derecha de la tabla 1.2:

$$\{R|n_1, n_2, i\} \rightarrow \{R|n_1, n_2, \frac{i}{2s}\} \quad i = 0, \dots, 2s-1. \quad (1.51)$$

Lo anterior significa que todas las secciones $t = \frac{i}{2s}$ con $i = 0, \dots, 2s-1$ dan lugar al mismo grupo superespacial. Sin embargo, no todas las estructuras son equivalentes. Las secciones

$t = \frac{i}{s}$ con $i = 0, \dots, s-1$ son equivalentes entre sí (las estructuras resultantes difieren únicamente en una traslación global a lo largo del eje c), así como las secciones $t = \frac{2i+1}{2s}$ con $i = 0, \dots, 2s-1$ entre sí. Pero los dos grupos de estructuras no son equivalentes entre sí, a pesar de que su grupo espacial es el mismo.

Este hecho podía esperarse a la vista de la figura 1.7b. Para un valor de la modulación $\gamma = r/s$, la sección pasa por los puntos $t, t + \frac{r}{s}, t + \frac{2r}{s}, \dots, t + r$ en las celdas sucesivas. Por tanto, el resultado de una sección t difiere del resultado de una sección $t + \frac{r}{s}$ en una traslación a lo largo del eje c , que en la celda de la superestructura corresponde a una traslación en el origen a lo largo del eje c igual a $\frac{1}{s}$.

Por otra parte, los elementos de simetría 4D que invierten el vector de modulación (elementos de la columna derecha en (1.2)) actúan como centros de inversión en el plano (x_3, x_4) . Distinguiremos dos casos: $r = \text{par}$ o $r = \text{impar}$:

- $r = \text{impar}$. Los elementos de simetría que difieren de los de la tabla en una traslación $(0, 0, -1, 0)$, es decir, $\{R|0, 0, -1, 0\}$ (siendo R la parte rotacional de los elementos de simetría de la columna derecha de la tabla (1.2)), representan en el plano mencionado centros de inversión en la posición $(x_3, x_4) = (-\frac{1}{2}, 0)$, que en coordenadas (espacio físico, espacio interno) es el punto, $(z, t) = (-\frac{1}{2}, \frac{r}{2s})$, y por tanto están contenidos en una sección $t = \frac{r}{2s}$ (equivalente, por otra parte, a una sección $t = \frac{1}{2s}$).
- $r = \text{par}$. Los elementos de simetría que difieren de los de la tabla en una traslación $(0, 0, -1, 1)$, es decir, $\{R|0, 0, -1, 1\}$ (siendo R la parte rotacional de los elementos de simetría de la columna derecha de la tabla (1.2)), representan en el plano mencionado centros de inversión en la posición $(x_3, x_4) = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, que en coordenadas (espacio físico, espacio interno) es el punto,

$(z, t) = (-\frac{1}{2}, \frac{r+s}{2s})$, y por tanto están contenidos en una sección $t = \frac{r+s}{2s}$, equivalente a una sección $t = \frac{1}{2s}$.

En ambos casos, si en una sección $t = 0$ se mantiene la operación $\{R|n_1, n_2, 0\}$ como elemento de simetría en 3D, para una sección $t = \frac{1}{2s}$ se mantiene el elemento de simetría $\{R|n_1, n_2, \frac{1}{2s}\} = \{R|n_1, n_2, \frac{1}{2}\}_s$.

Pero, desde el punto de vista estructural, los puntos $(x_3, x_4) = (0, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ son diferentes, y por tanto, las estructuras resultantes de las secciones $t = 0$ y $t = \frac{1}{2s}$ son diferentes, aunque con el mismo grupo espacial.

- Elementos de simetría que resultan de combinar los centrados y los elementos de la columna derecha de la tabla 1.2. La parte rotacional de estos operadores no deja invariante el vector de modulación. Para el primer centrado la condición es

$$t = \frac{1}{6} + \frac{i}{2s} \pmod{1} \quad i = 0, \dots, 2s - 1. \quad (1.52)$$

Al igual que en caso anterior, las secciones con $i = \text{par}$ son equivalentes entre sí por traslación a lo largo del eje c , así como las secciones con $i = \text{impar}$ entre sí. No son equivalentes las estructuras resultantes para i par e impar, aunque tienen el mismo grupo espacial.

Para el segundo centrado la condición es

$$t = \frac{2}{6} + \frac{i}{2s} \pmod{1} \quad i = 0, \dots, 2s - 1 \quad (1.53)$$

y se cumple también todo lo indicado para el otro centrado.

Es importante señalar que si s es un número múltiplo de 3, las secciones $t = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ son equivalentes, pero no lo son si no es múltiplo de 3. Esto es compatible con el hecho de que, para valores de s múltiplos de 3, la celda 3D resultante sea centrada R.

$s = 3\mathbb{N}$	$t = 0 \pmod{\frac{1}{s}}$	$t = \frac{1}{2s} \pmod{\frac{1}{s}}$	$t = \text{arbitrario}$
$r + s = \text{par}$	$\mathbf{R\bar{3}m}$	$\mathbf{R\bar{3}m}$	$\mathbf{R3m}$
$s = 3\mathbb{N}$	$t = 0 \pmod{\frac{1}{s}}$	$t = \frac{1}{2s} \pmod{\frac{1}{s}}$	$t = \text{arbitrario}$
$r + s = \text{impar}$	$\mathbf{R\bar{3}m}$	$\mathbf{R\bar{3}m}$	$\mathbf{R3m}$
$s \neq 3\mathbb{N}$	$t = 0 \pmod{\frac{1}{3s}}$	$t = \frac{1}{2s} \pmod{\frac{1}{3s}}$	$t = \text{arbitrario}$
$r + s = \text{par}$	$\mathbf{P\bar{3}m1}$	$\mathbf{P\bar{3}m1}$	$\mathbf{P3m1}$
$s \neq 3\mathbb{N}$	$t = 0 \pmod{\frac{1}{3s}}$	$t = \frac{1}{2s} \pmod{\frac{1}{3s}}$	$t = \text{arbitrario}$
$r + s = \text{impar}$	$\mathbf{P\bar{3}m1}$	$\mathbf{P\bar{3}m1}$	$\mathbf{P3m1}$

Tabla 1.4: Grupos espaciales para valores racionales de la composición, $\gamma = r/s$ y posibles secciones t , para el grupo superespacial $X\bar{3}m(00\gamma)$, cuyos elementos están indicados en la tabla 1.2. La expresión $t = k \pmod{\frac{1}{z}}$, con z entero, significa que se obtiene ese grupo para todos los valores $t = k, k + \frac{1}{z}, \dots, k + \frac{z-1}{z}$. El significado de la utilización del tipo negrilla en algunos grupos se explica en la sección 1.5.3.

Si el valor de t es diferente a todos los valores anteriores especiales (si t toma un valor *arbitrario*) ninguno de los elementos de la columna derecha en (1.2) se mantiene como elemento de simetría. La tabla 1.4 resume los resultados anteriores y recoge los posibles grupos espaciales para todos los valores racionales de la composición y posibles secciones t , para el grupo superespacial $X\bar{3}m(00\gamma)$, cuyos elementos están indicados en la tabla 1.2. Se han incluido dos columnas distinguiendo los casos $t = 0$ y equivalentes, por un lado, y $t = \frac{1}{2s}$ y sus equivalentes, por otro, para poner de manifiesto que las estructuras resultantes de la sección no son equivalentes en ambos casos. Por otra parte, se han dividido tanto la fila $s = 3\mathbb{N}$ como $s \neq 3\mathbb{N}$ en dos, distinguiendo los casos $r + s = \text{par}$ y $r + s = \text{impar}$. En cada uno de ellos, se han indicado algunos grupos en negrita y otros no. La razón de esta división se va a explicar en la siguiente sección.

1.5.3 Grupos espaciales para estructuras con DAS discontinuos

En principio, el método desarrollado en la sección 1.5.1, que permite calcular los grupos espaciales asociados a un grupo superespacial para parámetros de modulación racionales, es general. Cuando todos los átomos están representados por superficies continuas, cualquier sección t es válida y no hay razón alguna para dividir los casos de la tabla 1.4 en $r + s = \text{par}$ o impar . Sin embargo, cuando algunos átomos están representados por funciones discontinuas (en la descripción de la familia $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, todos los átomos están representados por funciones *crenel*) y además se cumple la relación de cercanía, hay ciertas secciones que son problemáticas: aquellas que contienen el borde de algún DA . Vamos a utilizar una vez más el ejemplo de la figura 1.7b para la discusión. Una sección horizontal debe contener una capa de LaO_3 por cada celda, sea A, B o C, es decir, no hay capas de LaO_3 vacantes en la sección: las vacantes son únicamente capas de titanio. Esto implica que el borde que separa dos DAS a lo largo del espacio interno debe formar parte de uno de los DAS y no del otro. Como además, los DAS tipo A, B y C están relacionados entre sí por los elementos de simetría de centrado de la tabla 1.2, en los tres casos el punto límite debe pertenecer al DA de abajo o de arriba. Por tanto, los DAS de los átomos de la capa LaO_3 tipo A, B y C estarán definidos por los intervalos $\frac{1}{3} < x_4 \leq \frac{2}{3}$, $\frac{2}{3} < x_4 \leq 1$ y $0 < x_4 \leq \frac{1}{3}$, respectivamente o, alternativamente, $\frac{1}{3} \leq x_4 < \frac{2}{3}$, $\frac{2}{3} \leq x_4 < 1$ y $0 \leq x_4 < \frac{1}{3}$. Pero, por otra parte, según la tabla 1.3 los DAS de La tienen simetría puntual $\bar{3}m$ y los DAS de oxígeno simetría puntual $1\frac{2}{m}$. En ambos casos, ello implica que los dos extremos deben estar presentes en el DA o no. Existe, por tanto, una contradicción en la construcción superespacial: si se debe mantener la composición correcta hay que disminuir la simetría del grupo superespacial.

Existe otra posibilidad para mantener tanto la composición correcta como el grupo superespacial máximo: asignar los bordes a ambos DAS a cada lado, pero con una probabilidad de ocupación del 50 %, en esos

puntos únicamente. Hasta el momento, no existe evidencia experimental de la existencia de estructuras cuya descripción superespacial necesite la asignación de probabilidades de ocupación a los puntos del borde de los DAS. En la tabla 1.4 los grupos espaciales de las secciones que no contienen ningún borde de ningún DA (y, por tanto, no son problemáticos) están representados en negrita. Los grupos de las secciones problemáticas están representados en tipo regular. En este ejemplo, los grupos asociados a secciones problemáticas y algunos grupos asociados a secciones que no contienen algún borde de los DAS coinciden, pero en otros sistemas (Elcoro et al., 2001; Darriet et al., 2002) son diferentes. En todos los casos analizados hasta ahora, las estructuras 3D tienen grupos asociados a secciones no problemáticas. Puede decirse que, al menos por el momento, los sistemas *evitan* las secciones que contienen bordes de DAS.

1.6 Reconstrucción de los DAS a partir de una estructura 3D o *embedding*

En la sección 1.4.1 se ha descrito cómo obtener la estructura 3-dimensional a partir de un modelo en el superespacio. Cada dominio atómico en cada celda superespacial da lugar a un átomo para la sección $t = k$ si se cumple la condición (1.28). Las coordenadas de la posición resultante están dadas por la expresión (1.29).

En la mayoría de los casos en los que el formalismo superespacial aquí descrito ha sido aplicado, antes de la obtención del modelo superespacial ya existían modelos 3-dimensionales publicados para alguna o algunas composiciones racionales. Es decir, el modelo superespacial ha sido propuesto *a posteriori* y ha servido para reducir la descripción de la familia de compuestos a un único modelo y, en algunos casos, predecir con éxito la estructura de otro compuesto con otra composición (Schönleber et al., 2004) o la de un compuesto de una familia isomorfa (Elcoro et al., 2004). Cuando uno de los miembros de la familia, de composición

racional, tiene una estructura conocida, puede comprobarse si su estructura es compatible con el modelo superespacial ideal. En primer lugar, su grupo espacial debe ser uno de los grupos espaciales compatibles con el grupo superespacial para la composición racional del compuesto y algún valor de la sección t . Además, debe existir una modulación displaciva (1.19) cuya sección para ese valor de t dé lugar a las posiciones atómicas experimentales. Para comprobar esto último, se suele proceder a la inversa que en la sección 1.4.1; a partir de las posiciones atómicas en 3D se intenta reconstruir los DAS en 4D. A este proceso se le suele denominar *embedding*.

La reconstrucción de los DAS puede realizarse de la siguiente forma. Supongamos que en la base de la estructura 3D (o superestructura) los vectores base son $\mathbf{a}_s = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_s = \mathbf{b}$ y \mathbf{c}_s y que la estructura puede ser interpretada como una pequeña deformación de una estructura en capas ideales, siendo el número de capas del mismo tipo en la celda unidad s . Según lo explicado en las secciones anteriores, sabemos que el vector base de la estructura ideal superespacial es $\mathbf{c} = \frac{1}{s}\mathbf{c}_s$ y, por tanto, el vector de modulación tiene la expresión $\gamma = r/s$, donde r es un número entero, a determinar, que no tiene un factor común con s .

Normalmente, el valor de r se obtiene por prueba y error entre las pocas posibilidades que suele tener su valor. Hay que tener en cuenta que, aparte de no tener un factor común con s debe ser $1 \leq r < \frac{s}{2}$, ya que los valores $r = k$ y $r = s - k$ dan lugar a construcciones equivalentes (equivale a escoger el espacio interno en sentidos opuestos).

Una vez conocido el parámetro de modulación, podemos transportar las coordenadas de un punto de la estructura 3D (x_s, y_s, z_s) al superespacio, suponiendo que la sección que da lugar a la estructura ideal es $t = 0$. El suponer una sección concreta significa elegir de forma arbitraria el origen a lo largo del espacio interno. Una vez determinados los DAS y los elementos de simetría, puede trasladarse el origen a un punto más conveniente y cambiar en consecuencia el valor de t en la sección. En la

base (espacio físico, espacio interno), las coordenadas de los átomos son

$$(x_s, y_s, z_s) \rightarrow (x = x_s, y = y_s, z = sz_s, 0)_{FI}. \quad (1.54)$$

A continuación, pasamos las coordenadas del átomo a la base periódica, de acuerdo con las relaciones (1.17):

$$(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x_s, y_s, sz_s, rz_s). \quad (1.55)$$

Como las coordenadas (x_1, x_2, x_3, x_4) corresponden a la base periódica superespacial, a continuación se trasladan todas las posiciones atómicas a la celda unidad superespacial:

$$(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x_s, y_s, \text{frac}(sz_s), \text{frac}(rz_s)), \quad (1.56)$$

donde $\text{frac}(x)$ representa la parte fraccional, positiva, del número x (o dicho de otra forma, $\text{frac}(x) = x - i$, donde i es el número entero que cumple la condición $i \leq x < i + 1$). De esta forma, se trasladan todas las posiciones experimentales en 3D (x_s, y_s, z_s) a la celda unidad superespacial. Finalmente, se aplican los elementos de simetría superespacial de la construcción ideal a los puntos transportados al superespacio, dando lugar a nuevos puntos en la celda unidad superespacial. Los puntos transportados al superespacio, junto con los obtenidos a partir del grupo superespacial *dibujan*, los DAS.

Al aplicar cada elemento de simetría a los puntos experimentales *transportados* al superespacio pueden ocurrir dos cosas: que el punto resultante coincida con uno de los puntos experimentales transportados al superespacio, o dé lugar a un punto diferente. Si ocurre la primera de las dos posibilidades, el elemento de simetría superespacial se mantiene como elemento de simetría 3D, y su restricción a 3 dimensiones forma parte del grupo espacial. Pero, si ocurre lo segundo, como el punto resultante no pertenece a la sección que da lugar a la estructura 3D, el elemento de simetría 4D no se mantiene como elemento de simetría 3D, *pero forma*

parte del grupo superespacial. El significado de esta simetría es el siguiente: relaciona en el superespacio los puntos correspondientes a dos secciones diferentes (diferentes valores de t). Desde el punto de vista estructural 3-dimensional, las dos son equivalentes. En algunos casos, las dos estructuras 3D para diferentes valores de t difieren en una traslación. En otros casos una es la estructura enantiomorfa de la otra.

1.6.1 Ejemplo de reconstrucción de los DAS: familia de compuestos $(\text{Ba}, \text{La})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

Como ejemplo de reconstrucción de los DAS a partir de las posiciones atómicas en 3D utilizaremos los resultados del refinamiento estructural 3D del compuesto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Harre et al., 1998). Esta familia tiene la misma estructura en capas que la familia analizada anteriormente, $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$. Como el objetivo aquí no es el de determinar en detalle la estructura de estos compuestos, sino el de mostrar un ejemplo de reconstrucción de las superficies atómicas, en adelante no distinguiremos las posiciones de Ba y La.

El grupo espacial es $P\bar{3}c1$, lo que indica que la descripción superespacial de la estructura real no es compatible con la descripción ideal de las figuras 1.7, ya que este grupo espacial no se encuentra entre las posibilidades que da la tabla 1.2 para la composición $x = 1/5$, $\gamma = 2/5$. De hecho, la celda unidad contiene diez capas LaO_3 con la secuencia, BCABCBCABC, mientras que la secuencia de la estructura en capas ideal solamente tiene cinco capas, de acuerdo a la tabla 1.1. Si tratamos de mantener la misma estructura de referencia (los mismos vectores $(\mathbf{a}, \mathbf{b}$ y $\mathbf{c})$ y el mismo valor del parámetro de modulación, $\gamma = 2/5$, el resultado de transportar las posiciones 3D refinadas a la celda unidad superespacial da lugar a la construcción de la figura 1.8. Los puntos gruesos, medios y pequeños representan átomos de La, Ti y O, respectivamente. En los tres casos, los colores negro, gris y blanco representan átomos en capas de tipo A, B y C, respectivamente. A pesar de ser correcta para este

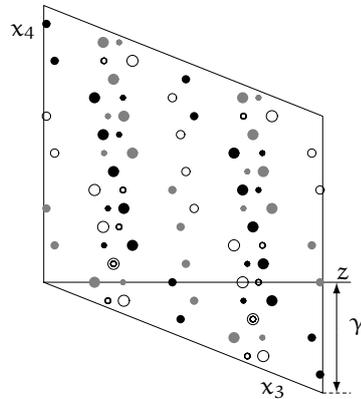


Figura 1.8: Proyección sobre el plano (x_3, x_4) del resultado de la reconstrucción superespacial a partir de las posiciones experimentales en 3D del compuesto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Harre et al., 1998). En la reconstrucción se han asumido los mismos valores de los vectores de red y del parámetro de modulación de la figura 1.7b. Los puntos gruesos, medios y pequeños representan átomos de La, Ti y O, respectivamente. En los tres casos, los colores negro, gris y blanco representan átomos en capas de tipo A, B y C, respectivamente.

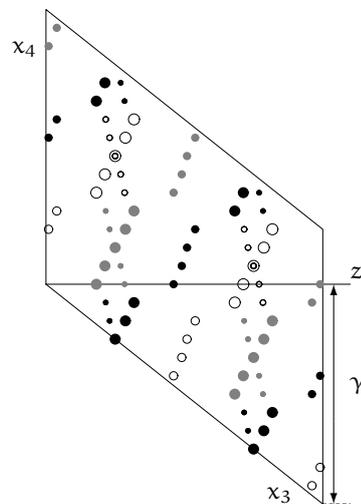


Figura 1.9: La misma reconstrucción que en la figura 1.8, pero asumiendo un vector c doble y un parámetro de modulación doble que en dicha figura.

valor de la composición, no es generalizable para otras composiciones. Las funciones *crenel* (continuas dentro de su intervalo de existencia) que representan capas de tipo A, B y C se superponen en las mismas coordenadas x_3 . Se debe variar, por tanto, la celda unidad superespacial y la relación entre x y γ .

Puede comprobarse fácilmente, que si se duplica el valor del parámetro c de la celda de referencia, incluyendo dos capas LaO_3 por celda unidad, y como consecuencia de este cambio, se cambia la relación entre el parámetro de composición y el parámetro de modulación a $\gamma' = \frac{2(1+x)}{3}$ la reconstrucción de la celda unidad superespacial da lugar a DAS aceptables, como se aprecia en la figura 1.9, donde los tamaños y colores de los puntos representan a los mismos átomos que en la figura 1.8. Al igual que lo realizado para obtener la figura 1.8, en primer lugar se trasladan las posiciones experimentales en 3D. Después, se aplican a esos puntos elementos de simetría del grupo superespacial de la estructura ideal (tabla 1.2). La aplicación de algunos elementos del grupo superespacial ideal dan lugar a conjuntos de puntos que no delimitan un DA *suave*, fácilmente parametrizable (en concreto, los DAS que representan átomos de O). El conjunto de elementos que sí dan lugar a puntos que dibujan DAS suaves es $X\bar{3}c(00\gamma')$, subgrupo de $X\bar{3}m(00\gamma)$, con $c' = 2c$ y $\gamma' = 2\gamma$. El grupo superespacial de la estructura, más allá de la descripción ideal en capas es $X\bar{3}c(00\gamma')$. El grupo espacial de la estructura determinado experimentalmente, $P\bar{3}c1$, corresponde a una sección $t = 0$ del grupo $X\bar{3}c(00\gamma')$.

Los resultados experimentales indican que, a pesar de que la estructura ideal en capas es correcta, los detalles de la estructura necesitan de modulaciones que *rompen* la simetría de la construcción ideal. El grupo superespacial es, por tanto, un subgrupo del grupo superespacial ideal. En el análisis de la familia $\text{Sr}_{1-x}(\text{Nb}, \text{Ti})_{1-x}\text{O}_{3-x}$ (Elcoro et al., 2001) la simetría ideal es correcta para toda la familia a alta temperatura, y las modulaciones de los DAS son compatibles con ella. Sin embargo, al bajar la temperatura tiene lugar una transición de fase (en todos los miembros conocidos de la familia, aunque la temperatura de transición es diferente

para cada uno de ellos) y las modulaciones rompen la simetría de la construcción ideal. El grupo superespacial relevante es un subgrupo del grupo de alta temperatura.

Cabe señalar que, a la vista de la figura 1.9, los elementos de simetría perdidos al pasar del grupo superespacial $X\bar{3}m(00\gamma)$ a $X\bar{3}c(00\gamma')$, duplicando el vector de red \mathbf{c} , se mantienen como *pseudosimetría* del sistema. La pseudosimetría será tanto más débil cuanto más lejos estén los DAS de tener la simetría puntual que les correspondería si el grupo superespacial fuese el de la estructura ideal en capas.

El no cumplimiento de la simetría puntual de los DAS se refleja también en su diagrama de difracción, con la aparición de reflexiones de baja intensidad en los puntos donde el grupo superespacial de la estructura ideal da una intensidad nula. El análisis detallado de los diagramas de difracción de las estructuras conmensurables, aunque complicado debido a la superposición de reflexiones satélite de diferente orden sobre el mismo punto, ha permitido determinar, en algunos casos, el grupo superespacial de la familia de compuestos (Elcoro et al., 2001).

1.7 Validez de la descripción superespacial: análisis en 4D frente al análisis estándar en 3D

La descripción superespacial de las familias de compuestos con composición flexible presenta una ventaja fundamental respecto al análisis en 3 dimensiones: un único modelo es válido para representar a todos los miembros de la familia. Los únicos parámetros que deben ajustarse con la composición son la amplitud del vector de modulación y el tamaño de los DAS que representan algunos átomos. Además, de acuerdo con la relación de cercanía, estos parámetros están relacionados entre sí. Sin embargo, para las fases con composiciones racionales, donde un análisis 3-dimensional es posible, cabe preguntarse si, en la práctica, la

determinación estructural en el superespacio es ventajosa respecto a un refinamiento estándar.

En el refinamiento estructural en 3D, los parámetros a determinar son las coordenadas de los átomos independientes en la celda unidad que no están fijadas por simetría. En el análisis en 4 dimensiones, los parámetros a determinar son las amplitudes (independientes) asociadas a las funciones base elegidas para el desarrollo de la modulación displaciva que representa a los DA s independientes en la celda unidad superespacial (1.26). Utilizaremos el ejemplo de la figura 1.9 para discutir esta cuestión. Nos centraremos, además, en la proyección sobre el plano (x_3, x_4) del único DA independiente de La (el DA del que forman parte los puntos gruesos en negro, centrados en el punto $x_3 = 1/4, x_4 = 0$).

Como la figura representa una fase con composición racional, solamente unos pocos puntos del DA continuo pertenecen a la sección que da lugar a las posiciones atómicas. Como en este caso $\gamma = 4/5$, puede comprobarse que el DA solamente contiene 5 puntos relevantes. En realidad, la sección solamente contiene un único punto del DA independiente, pero existen otros 4 DA s relacionados por simetría con el DA independiente que contienen otros tantos puntos en la sección y, por tanto, trasladados esos puntos a la celda unidad dan información sobre el DA independiente. Estos son, precisamente, los cinco puntos asociados al DA independiente elegido, y mostrados en la figura. De acuerdo con la tabla 1.3, la función $x_3(x_4)$ de este DA es antisimétrica. Si nos fijamos en la figura, de los 5 puntos del DA , uno de ellos está colocado en el centro ($x_3 = 1/2, x_4 = 0$) y las otras dos parejas de puntos están colocadas antisimétricamente respecto al centro.

En resumen, solamente dos de las coordenadas x_3 o z de los 5 puntos son realmente independientes. Esto significa que, en la descripción 3-dimensional, solamente hay dos coordenadas z de átomos de La a refinar (ver Harre et al. (1998)). En la descripción superespacial, serán suficientes dos términos en el desarrollo de la función antisimétrica (1.26) para reproducir las mismas posiciones a que da lugar un refinamiento en 3 dimensiones. Para valores grandes de s en el factor de modulación,

$\gamma = r/s$, el número de posiciones de coordenadas independientes será mucho mayor. En cualquier caso, si en un refinamiento en 3 dimensiones hay n coordenadas independientes de átomos representados por un DA, siempre será posible realizar un análisis en el superespacio con n términos en el desarrollo (1.26) para dar lugar al mismo conjunto de coordenadas atómicas y , en consecuencia, a la solución que en 3D. Lo mismo es cierto para las funciones $x_1(x_4)$ y $x_2(x_4)$ que dan lugar a las coordenadas x e y de estos átomos, y para las funciones asociadas a los otros elementos.

Sin embargo, si los DA son funciones *suaves*, como las representadas en la figura 1.9, es de esperar que no sea necesario llegar hasta términos altos del desarrollo (1.26), y que unos pocos términos reproduzcan (dentro del error experimental) todas las coordenadas independientes de los átomos representados por ese DA. Cuando esto ocurre, el análisis en el superespacio es ventajoso respecto al análisis en 3D; requiere menos parámetros a determinar. Lo mismo ocurre con el resto de parámetros que se usan en un refinamiento. Los factores térmicos (términos de Debye-Waller o coeficientes de desplazamiento) asociados a cada DA también se desarrollan en funciones en la descripción superespacial. Generalmente, en un refinamiento estructural, es necesario incluir un número similar de términos en el desarrollo que el necesario para reproducir las posiciones atómicas.

Evidentemente, el formalismo superespacial será tanto más ventajoso respecto a un análisis estándar cuanto mayor sea el valor de s , es decir, cuanto mayor sea el tamaño de la superestructura periódica. Para valores grandes de s , el número de átomos en la celda unidad es también grande, y se deben refinar todas las coordenadas independientes en un análisis en 3D. Sin embargo, según el modelo superespacial, cada una de las posiciones de estos átomos se desvía muy poco respecto a una posición ideal, y esa desviación puede ser representada por unos pocos parámetros (precisamente las amplitudes en la expresión (1.26)). En definitiva, el análisis superespacial utiliza información adicional (la disposición cuasiperiódica de átomos, en principio, independientes), pre-

sente en el diagrama de difracción, que no puede ser utilizada en un refinamiento estándar. Si el valor de s es pequeño, como en el ejemplo de la figura 1.9, en la práctica se necesitan tantos términos del desarrollo en funciones como parámetros independientes en 3D, pero nunca más parámetros. Podemos decir que, en el peor de los casos, el refinamiento en el superespacio es igual de sencillo (o complicado) que el refinamiento en 3D.

Capítulo 2

Fe_{1-x}S

El estudio de la familia de compuestos pirrotita (Fe_{1-x}S) lo ha motivado la revisión de la publicación de Yamamoto y Nakazawa de 1982. Este trabajo es uno de los primeros análisis estructurales cuantitativos usando el formalismo superespacial y en él se estudia la fase inconmensurable $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$.

La pirrotita puede describirse como un compuesto en capas donde planos de azufre se intercalan con capas completas y vacantes de átomos de Fe, formando secuencias que dependen de la composición (x). Estos compuestos pueden tener periodos muy largos (fases conmensurables), e incluso configuraciones inconmensurables (Tokonami et al., 1972; Powell et al., 2004; Koto et al., 1975; Yamamoto y Nakazawa, 1982) (ver sección 2.1).

En la sección 2.2 se describe un modelo superespacial que unifica toda la familia. La validez de este nuevo modelo es constatado mediante un nuevo refinamiento de los datos utilizados en Yamamoto y Nakazawa (1982) (ver sección 2.3). En la siguiente sección (2.4) se presentan algunos cálculos *ab initio* que permiten demostrar la eficacia del modelo superespacial propuesto. En la última sección (2.5) se resumen las conclusiones derivadas de este estudio.

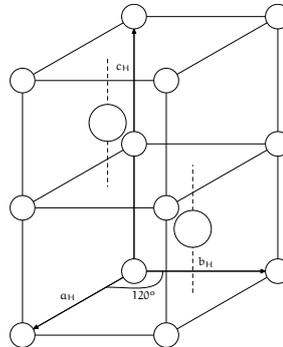


Figura 2.1: Estructura tipo NiAs. Los círculos pequeños representan átomos de Fe y los círculos más grandes átomos de S.

2.1 Estructura de la Pirrotita

La pirrotita, se encuentra comúnmente en la naturaleza en el rango de composición $0,05 < x < 0,125$. Los átomos de azufre forman una estructura hexagonal compacta y los átomos de hierro se encuentran albergados en los intersticios octaédricos entre capas sucesivas de átomos de S. Para valores racionales del parámetro de composición, las estructuras resultantes son pseudo-ortorrómbicas, con parámetros de celda a y b similares y longitud de c dependiente de la composición. Las estructuras son ordenadas y las vacantes de Fe se distribuyen uniformemente.

Todas las fases pueden interpretarse como estructuras de tipo NiAs con déficit de metal. Los compuestos tipo NiAs tienen una estructura hexagonal con $a_H = b_H \sim 3,5 \text{ \AA}$, $c_H \sim 5,7 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, grupo espacial $P6_3/mmc$ (N° 194) y dos átomos independientes en la celda unidad: Fe en el origen y S en $(1/3, 2/3, 1/4)$. En esta estructura ideal de referencia (*estructura padre*), los átomos de Fe ocupan todos los intersticios octaédricos entre capas sucesivas de S. En la figura 2.1 puede verse un esquema de esta estructura.

Las tres estructuras conocidas tienen simetría monoclinica (pseudo-ortorrómbica) con vectores de celda unidad $a = 2a_H$ y $b = 2a_H + 4b_H$

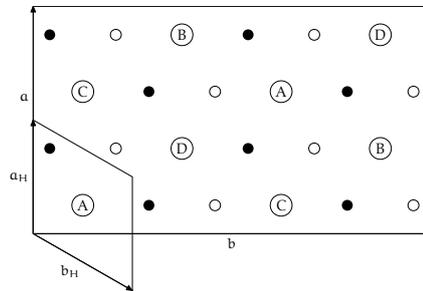


Figura 2.2: Proyección de la estructura padre en el plano (x, y) . Los círculos grandes representan átomos de Fe con la misma coordenada z , etiquetados con las 4 letras A, B, C y D. Los círculos pequeños negros y blancos representan átomos de S en los planos por encima y por debajo de las capas de Fe, respectivamente.

similares. El parámetro c depende de la composición: $c = 4c_H$ para $x = 1/8$ (compuesto Fe_7S_8) y $c = 6c_H$ para $x = 1/12$ (compuesto $Fe_{11}S_{12}$), conocidos como fases 4C y 6C respectivamente (Bertaut, 1953; Tokonami et al., 1972; Powell et al., 2004; Koto et al., 1975). Los grupos de simetría de estas fases son $F2/d11$ y $F1d1$ en la base ortorrómbica. Una fase trigonal del compuesto Fe_7S_8 ha sido estudiada en (Fleet, 1971; Nakano et al., 1979; Keller-Besrest et al., 1983), pero está fuera del análisis del presente trabajo.

La figura 2.2 muestra una proyección de la estructura padre en el plano (x, y) en la celda ortorrómbica común a los tres compuestos. Los círculos grandes son átomos de Fe con la misma coordenada z , etiquetados con las letras A, B, C y D. Los círculos negros y los círculos blancos son átomos de S en las capas por encima y por debajo de las capas de Fe, respectivamente.

Sin tener en cuenta las capas de S (que permanecen siempre totalmente ocupadas), las estructuras conmensurables con falta de cationes de la pirrotita pueden describirse en primera aproximación como el apilamiento de capas totalmente ocupadas de Fe (a las que denotaremos con la letra F) y capas de 6 átomos. Estas capas con vacantes de Fe pueden ser de

cuatro tipos dependiendo de la posición de las vacantes. Denotaremos con las letras A, B, C y D, las capas cuyas vacantes se localicen, precisamente, en los puntos señalados con esas mismas letras en la figura 2.2.

La estructura Fe_7S_8 (Tokonami et al., 1972; Powell et al., 2004) se caracteriza por una secuencia de apilamiento de capas FAFBFCFD. En la celda unidad las vacantes forman una hélice doble, cuyo eje es paralelo a la dirección c . La estructura $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ ha sido analizada, pero no refinada, en (Koto et al., 1975) usando un modelo desordenado. En este modelo desordenado las vacantes están «divididas» en dos posiciones equivalentes de capas consecutivas con una probabilidad de ocupación $1/2$ para cada posición. Este modelo propone una secuencia de apilamiento $\text{FD}_A\text{D}_A\text{FD}_B\text{D}_B\text{FD}_C\text{D}_C\text{FD}_D\text{D}_D$, donde D_i representa una posición i con probabilidad de ocupación $1/2$. Cuando el modelo se considera ordenado, la secuencia de apilamiento más cercana es, obviamente, FFAFFBFFCFFD. En esta configuración, las vacantes también forman una hélice doble, pero con un paso mayor.

En Yamamoto y Nakazawa (1982) es investigado un tercer compuesto con composición $x \sim 0,09$. La estructura fue considerada modulada inconmensurable con un vector de modulación de la forma $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^* = 0,1805\mathbf{c}^*$ ($\sim 2/11\mathbf{c}^*$) y grupo superespacial formado por los elementos de la tabla 2 de (Yamamoto y Nakazawa, 1982) (Al utilizar un vector de modulación con componentes fraccionarios el grupo es $\text{Pn}a2_1(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)qq0$, equivalente al grupo N° 33.3 de las Tablas Internacionales de Cristalografía (Janssen et al., 1992)).¹ La estructura fue modelizada con solo dos D_A s en la celda del superespacio, representando a los átomos de S y Fe en la estructura promedio de la figura 2.2. El D_A de azufre es continuo con probabilidad de ocupación 1 a lo largo del espacio interno. Por el contrario, el D_A asociado a los átomos de Fe es descrito mediante una función continua $P(x_4)$, cuya probabilidad de ocupación

¹Debe tenerse en cuenta que se usan unos vectores de red diferentes de los de Yamamoto y Nakazawa. Los ejes x e y han sido intercambiados para usar un mismo conjunto de vectores en las tres estructuras analizadas.

2.2. Modelo superespacial para los compuestos de la familia Fe_{1-x}S 69

depende de la coordenada interna x_4 . La función de ocupación refinada de los átomos de Fe presenta una zona con probabilidad de ocupación cercana a 0, mientras que en el resto del intervalo de x_4 esta cercana a la ocupación unidad (ver figura 2.4). Las pequeñas AFM para los átomos de S y Fe indican que los desplazamientos de los átomos de la posición de las capas ideales son muy pequeños (ver figura 2 en (Yamamoto y Nakazawa, 1982)). Por tanto, la estructura resultante también puede ser interpretada como un apilamiento regular y alternado de capas de S y Fe. La posición en el superespacio de los «agujeros» en la función de ocupación $P(x_4)$ del átomo de Fe significa que algunas de las capas de Fe pueden considerarse ocupadas totalmente, con 8 átomos, y otras con 6 posiciones con probabilidad de ocupación 1 y 2 con probabilidades de ocupación muy pequeñas, reproduciendo el patrón de capas de Fe similar a los de las estructuras conmensurables. Esta función de probabilidades de ocupación respalda un modelo con funciones *crenel*, ya que esa es precisamente la relación que debe haber entre γ y x para que se cumpla la relación de cercanía.

2.2 Modelo superespacial para los compuestos de la familia Fe_{1-x}S

La función de ocupación $P(x_4)$ para los átomos de Fe obtenida por Yamamoto y Nakazawa usando una parametrización mediante series de Fourier guarda mucha semejanza con una función *crenel* de anchura $1 - x$ ($\sim 0,91$) (ver figura 2.3). El hecho que el parámetro de modulación experimental cumpla la relación $\gamma = 2x$ dentro del rango de precisión experimental, siendo x la deficiencia de hierro, respalda un modelo con funciones *crenel*.

Además, el mapa de Fourier de la figura 2.4 indica que la condición de cercanía se cumple experimentalmente para los DAS obtenidos. Teniendo en cuenta esta información y el hecho de que hay cuatro capas (pero

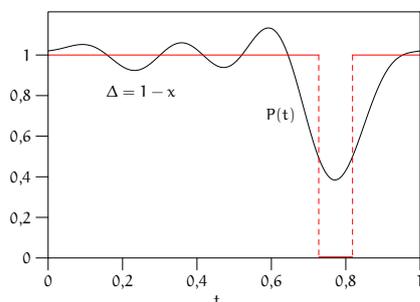


Figura 2.3: Modulación de la probabilidad de ocupación del átomo de Fe en posición A de la pirrotita. La línea roja representa a la función *crenel* de anchura $1 - x$.

equivalentes por simetría) con vacantes de Fe, y dos capas diferentes de S, el modelo superespacial más simple que da las secuencias de apilamiento correctas para las fases 4C y 6C es el representado en la figura 2.5.

Para construir este modelo se han seguido los principios expuestos en la sección 1.6. Las barras finas blancas (negras) se encuentran en $x_3 = 1/4$ ($3/4$) y representan capas de S con coordenadas (x, y) dadas por los círculos blancos (negros) de la figura 2.2 (de hecho las barras finas representan la superposición de 8 DAS diferentes localizados en las coordenadas (x, y) mencionadas). Las barras anchas en $x_3 = 0$ y $1/2$ representan capas de Fe. Las barras anchas también son superposición de 8 DAS localizados en las coordenadas (x, y) de los átomos de Fe de la figura 2.2. Como los DAS que representan los átomos de Fe son funciones *crenel*, las barras verticales de la figura 2.5 se dividen en segmentos de anchura $1/4 - x$, etiquetados como F y coloreados en negro, donde se superponen 8 DAS dando como resultado una ocupación total (capas con 8 átomos), y segmentos de anchura x , coloreados en gris donde sólo 6 DAS se superponen, y corresponden a capas con 6 átomos, etiquetados A, B, C, o D de acuerdo a las coordenadas (x, y) de las vacantes en esa capa (ver figura 2.2).

2.2. Modelo superespacial para los compuestos de la familia Fe_{1-x}S 71

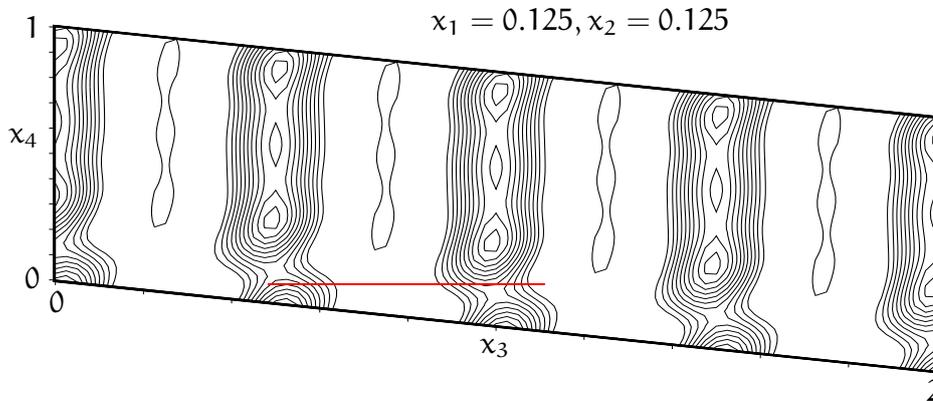


Figura 2.4: Mapa de densidad electrónica de $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$. Se puede comprobar que la relación de cercanía (línea roja) se cumple entre DAS de Fe (de mayor densidad electrónica) sucesivos.

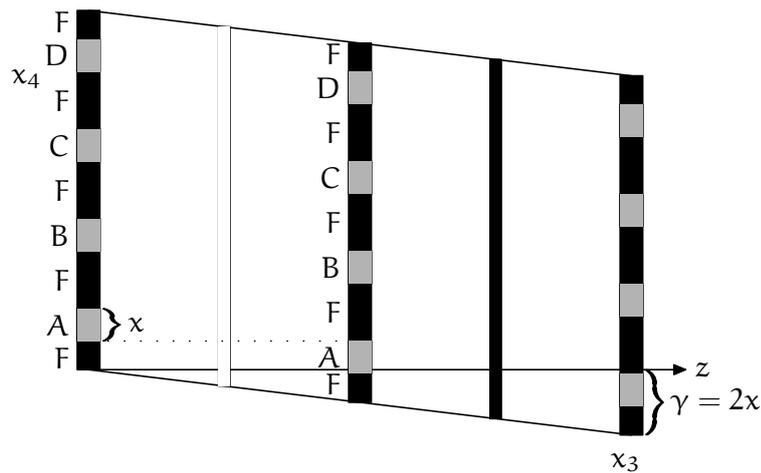


Figura 2.5: Esquema del modelo ideal superespacial para la familia Fe_{1-x}S . Las barras finas blancas (negras) se representan capas de S con coordenadas (x, y) dadas por los círculos blancos (negros) de la figura 2.2. Las barras anchas en $x_3 = 0$ y $1/2$ representan capas de Fe. Las barras negras representan capas completas con 8 átomos, y A, B, C, y D representan las capas de 6 átomos con dos vacantes situadas en posición correspondiente A, B, C y D de la figura 2.2. La línea a trazos muestra la condición de cercanía.

DA	x_1^0	x_2^0	x_3^0	x_4^0	Δ	Simetría puntual	Mod. displaciva
Fe	1/8	1/8	0	5/8	$1-x$	211	(par,impar,impar)
S	1/8	-1/24	3/4	1/8	1	121	(impar,par,impar)

Tabla 2.1: Parámetros estructurales de la pirrotita en la descripción superespacial: centros de los DAS independientes, anchura de las funciones *crenel*, simetría puntual de los DAS y simetría de las funciones de modulación ($u_1(x_4)$, $u_2(x_4)$ y $u_3(x_4)$) respecto de su centro x_4^0 .

$(x_1 + 1/2, x_2, x_3, x_4 + 1/2) +$	$(x_1, x_2 + 1/2, x_3, x_4 + 1/2) +$
$(x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3, x_4) +$	
x_1, x_2, x_3, x_4	$-x_1, -x_2, -x_3, -x_4$
$x_1, 1/4 - x_2, -x_3, 1/4 - x_4$	$-x_1, x_2 + 1/4, x_3, x_4 + 1/4$
$1/4 - x_1, x_2, 1/2 - x_3, 1/4 - x_4$	$x_1 + 1/4, -x_2, x_3 + 1/2, x_4 + 1/4$
$1/4 - x_1, 1/4 - x_2, x_3 + 1/2, x_4$	$x_1 + 1/4, x_2 + 1/4, 1/2 - x_3, -x_4$

Tabla 2.2: Elementos de simetría del grupo superespacial $\text{Pbnn}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)qq0$ en la base en que el vector de modulación es $q = (0, 0, \gamma)$.

Se asume la relación $\gamma = 2x$ entre el parámetro de modulación γ y el parámetro de composición x . Esta relación fuerza la condición de cercanía entre los segmentos x_4 de las vacantes/capas del mismo tipo (ver línea a trazos de la figura 2.5). Los parámetros estructurales atómicos se muestran en la tabla 2.1, incluyendo la simetría de las AFM displacivas asociadas a los átomos independientes.

El grupo superespacial de la construcción ideal es $\text{Pbnn}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)qq0$ (N° 52.7 de las Tablas Internacionales de Cristalografía (Janssen et al., 1992)). Hemos usado un conjunto de vectores de red diferentes para que el vector de modulación no tenga componentes racionales (ver sección 1.3). Las operaciones de simetría en la base utilizada pueden verse en la tabla 2.2.

2.2. Modelo superespacial para los compuestos de la familia Fe_{1-x}S 73

En este momento, es importante comparar el grupo superespacial usado en (Yamamoto y Nakazawa, 1982) y el propuesto aquí. La diferencia esencial es la inclusión del centro de inversión. Aparte del intercambio de los ejes x e y para tener una orientación común de las estructuras conmensurables e inconmensurables, el origen elegido es distinto. En nuestro análisis, el origen se encontraría en el origen de la capa F (ver la figura 2.2), y el origen seleccionado por Yamamoto y Nakazawa se encuentra en el átomo de Fe (en la posición $(x, y) = (1/8, 1/8)$ de la figura 2.2) denotado con el símbolo A. Por lo tanto, en la base utilizada en (Yamamoto y Nakazawa, 1982) el centro de inversión se encontraría en la posición no trivial $(x, y, z) = (1/8, 1/8, 0)$. Por este motivo es factible pensar que en el análisis realizado por Yamamoto y Nakazawa esta posición haya podido ser pasada por alto a la hora de buscar un posible centro de inversión. La inclusión del centro de inversión introduce la siguiente condición de reflexión: $h + k = 4n$ para las reflexiones $(h, k, 0, 0)$ (debido a la operación $x_1 + 1/4, x_2 + 1/4, 1/2 - x_3, -x_4$). Esta condición se cumple en el conjunto de datos depositados con (Yamamoto y Nakazawa, 1982).

Añadir este elemento de simetría adicional tiene otra consecuencia importante. En el modelo estructural de Yamamoto y Nakazawa los DAS independientes ocupan posiciones de Wyckoff generales. Esto implica, primero que los centros de los DAS no están fijos y, segundo, que los DAS no tienen restricciones por simetría. Como consecuencia de ello en el proceso de refinamiento, el cambio de los centros de los DAS será la causa de que la condición de cercanía no se cumpla, por lo que debería introducirse como una restricción adicional. No obstante, cuando se usa el grupo superespacial de la tabla 2.2, la simetría puntual de los dominios independientes de Fe y S es 211 y 121, respectivamente. Por lo tanto, el centro del DA representando al átomo de Fe está fijo en la proyección (x_3, x_4) (ver figura 2.5), y no es necesario forzar el cumplimiento de la condición de cercanía en el refinamiento. Es notable que en el modelo de Yamamoto y Nakazawa (1982), a pesar de que el grupo de simetría no fija los centros de los DAS, la posición de los centros de las regiones de baja ocupación de los DAS de Fe cumplen la condición de cercanía. Este

$s = \text{impar}$	$t = 0(\text{mod } 1/4s)$ C112₁/d	$t = 1/8(\text{mod } 1/4s)$ C222 ₁	$t = \text{arbitrario}$ C112₁
$s = 4N$	$t = 0(\text{mod } 1/2s)$ F2/d11	$t = 1/4s(\text{mod } 1/2s)$ Fd2d	$t = \text{arbitrario}$ Fd11
$s = 4N + 2$	$t = 0(\text{mod } 1/2s)$ F12/d1	$t = 1/4s(\text{mod } 1/2s)$ F2dd	$t = \text{arbitrario}$ F1d1

Tabla 2.3: Grupos espaciales tridimensionales del grupo superespacial de la tabla 2.2 para los casos conmensurables $\gamma = r/s$ y diferentes valores para la coordenada interna t . Los grupos espaciales en negrita son los no *problemáticos* (ver sección 1.5).

hecho refuerza la idea que el grupo superespacial de la tabla 2.2 es una alternativa mejor.

La tabla 2.3 muestra los posibles grupos tridimensionales resultantes del grupo superespacial para casos con parámetro de modulación conmensurable (ver sección 1.5). Los resultados son consistentes con los grupos espaciales para la fase 4C ($\gamma = 1/8$) (Bertaut, 1953; Tokonami et al., 1972; Powell et al., 2004), que corresponde al caso $s = 4N$ y $t = 0$. La simetría F1d1 propuesta para la fase 6C ($\gamma = 1/6$) en Koto et al. (1975) está de acuerdo con la predicción para este tipo de parámetro de modulación, pero para un valor arbitrario de t . Este hecho es bastante atípico, dado que normalmente en los casos conmensurables suelen darse las secciones especiales de t correspondientes a simetrías más altas. Esto nos hace sospechar que en este caso también es posible que el grupo espacial tenga elementos de simetría adicionales. De la tabla 2.3 podemos inferir que el grupo 3D es F2dd si la vacantes de Fe están ordenadas o F12/d1 en caso de algún desorden de hierro.

N° parámetros	Indep./Obs. ($I > 2\sigma$)	Nuevo modelo		Yamamoto et. al.	
		45	64		
		R(obs)	R(all)	R(obs)	R(all)
Total	588/391	11.52	14.19	10.38	15.95
Ref. prin. $m = 0$	71/45	6.23	6.49	5.76	6.57
Satélites $m = 1$	134/120	14.05	16.51	12.73	19.83
Satélites $m = 2$	126/75	7.16	9.48	8.00	16.58
Satélites $m = 3$	135/109	27.31	35.78	21.99	35.04
Satélites $m = 4$	122/44	60.22	88.13	35.48	82.46

Tabla 2.4: Valores de los residuos de refinamiento R para las reflexiones principales y satélites, así como número de reflexiones, totales y observadas, para cada tipo de reflexión. Estos valores se han calculado usando los datos depositados en (Yamamoto y Nakazawa, 1982), y se comparan con los valores obtenidos para el modelo presentado en la referencia. En algunos casos los residuos difieren significativamente de los de dicha publicación

2.3 Nuevo refinamiento de $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$

La validez del modelo superespacial propuesto ha sido verificada con el refinamiento del compuesto $x \sim 0,09$, $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$, usando el conjunto de datos proporcionado por Yamamoto y Nakazawa (1982). Los parámetros de la celda unidad promedio también han sido obtenidos de Yamamoto y Nakazawa. Se ha considerado un refinamiento inconmensurable con $\gamma = 0,1805$ y se ha asumido la composición $x = \gamma/2 = 0,09025$. El refinamiento se ha llevado a cabo con el programa de refinamiento JANA2000 (Petricek et al., 2000). Utilizando como punto de partida la estructura ideal esquematizada en la figura 2.5, se ha comenzado por refinar los valores de las coordenadas promedio y los parámetros térmicos, dando como resultado un residuo del 40 %. Después, se han introducido términos sucesivos en el desarrollo en serie de las AFM displacivas tanto para el átomo de Fe como para el de S. Para los DA de Fe los coeficientes

Átomo	x_1	x_2	x_3	x_4	Δ
Fe	0,1265(5)	0,125	0	5/8	0,90975
S	0,125	-0,0426(2)	0,75	-	1

Tabla 2.5: Valores refinados de las posiciones promedio para la estructura $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$.

térmicos también han sido modulados. Los valores R para las reflexiones principales y satélites se dan en la tabla 2.4, y se comparan con los residuos del modelo de Yamamoto y Nakazawa refinado con JANA2000. Los refinamientos de los dos modelos son de calidad similar. Algunos indicadores parciales son algo peores en el modelo actual, especialmente los de satélites de orden cuarto, pero el número de parámetros es significativamente inferior (45 frente a 64). Si el número de parámetros se incrementa hasta un valor similar, se consiguen valores de R totalmente comparables. Pero, incluso con una reducción significativa de parámetros, los satélites de primer y segundo orden están mejor ajustados, y en consecuencia, el valor de R para todas las reflexiones es significativamente inferior.

En el modelo final, las coordenadas x , y y z de los átomos de Fe y de S se describen utilizando 4 términos en el desarrollo de Fourier. Para el átomo de S se ha utilizado un desplazamiento térmico isótropo, mientras que para el átomo de Fe el desplazamiento térmico es anisótropo y modulado con 4 armónicos. Los parámetros refinados pueden verse en las tablas 2.5 y 2.6

La proyección en el plano (x_3, x_4) de los DAS independientes resultantes del refinamiento se muestra en la figura 2.6. Como puede verse en la figura, los desplazamientos de los átomos con respecto a la posición ideal son muy pequeños. Las AFM son funciones muy suaves tanto en las direcciones x e y como en z . La reducción del número de parámetros se debe a la mayor simetría y a la utilización de funciones *crenel*, frente a un desarrollo en serie de probabilidad de ocupación. Por lo tanto, este

$A_{x,1}^{\text{Fe}} = 0,0130(5)$	$A_{y,1}^{\text{Fe}} = -0,0042(2)$	$A_{z,1}^{\text{Fe}} = -0,0062(5)$
$B_{x,1}^{\text{Fe}} = 0,0130$	$B_{y,1}^{\text{Fe}} = 0,0042$	$B_{z,1}^{\text{Fe}} = 0,0062$
$A_{x,2}^{\text{Fe}} = 0,0019(8)$	$A_{y,2}^{\text{Fe}} = 0$	$A_{z,2}^{\text{Fe}} = 0$
$B_{x,2}^{\text{Fe}} = 0$	$B_{y,2}^{\text{Fe}} = -0,0100(2)$	$B_{z,2}^{\text{Fe}} = 0,0094(6)$
$A_{x,3}^{\text{Fe}} = -0,0044(5)$	$A_{y,3}^{\text{Fe}} = 0,0016(2)$	$A_{z,3}^{\text{Fe}} = 0,0050(5)$
$B_{x,3}^{\text{Fe}} = 0,0044$	$B_{y,3}^{\text{Fe}} = 0,0016$	$B_{z,3}^{\text{Fe}} = 0,0050$
$A_{x,4}^{\text{Fe}} = 0$		$A_{z,4}^{\text{Fe}} = 0,0020(6)$
$B_{x,4}^{\text{Fe}} = -0,0021(9)$		$B_{z,4}^{\text{Fe}} = 0$
	$A_{y,1}^{\text{S}} = -0,0005(2)$	$A_{z,1}^{\text{S}} = -0,0106(8)$
	$B_{y,1}^{\text{S}} = -0,0006$	$B_{z,1}^{\text{S}} = 0,0106$
	$A_{y,2}^{\text{S}} = -0,0008(3)$	$A_{z,2}^{\text{S}} = 0$
	$B_{y,2}^{\text{S}} = 0$	$B_{z,2}^{\text{S}} = -0,0142(9)$
		$A_{z,3}^{\text{S}} = 0,0037(7)$
		$B_{z,3}^{\text{S}} = 0,0037$
		$A_{z,4}^{\text{S}} = -0,0032(9)$
		$B_{z,4}^{\text{S}} = 0$
$U_{u_{11},0}^{\text{Fe}} = 0,010(2)$	$U_{u_{22},0}^{\text{Fe}} = 0,016(1)$	$U_{u_{33},0}^{\text{Fe}} = 0,010(2)$
$U_{u_{12},0}^{\text{Fe}} = 0$	$U_{u_{13},0}^{\text{Fe}} = 0$	$U_{u_{23},0}^{\text{Fe}} = 0,0002(10)$
$U_{u_{\text{iso}}}^{\text{S}} = 0,0072(9)$		
$A_{u_{11},1}^{\text{Fe}} = -0,006(2)$	$A_{u_{22},1}^{\text{Fe}} = -0,004(1)$	$A_{u_{33},1}^{\text{Fe}} = -0,006(4)$
$B_{u_{11},1}^{\text{Fe}} = -0,006$	$B_{u_{22},1}^{\text{Fe}} = -0,004$	$B_{u_{33},1}^{\text{Fe}} = -0,006$
$A_{u_{12},1}^{\text{Fe}} = 0,019(9)$	$A_{u_{13},1}^{\text{Fe}} = 0,0006(11)$	$A_{u_{23},1}^{\text{Fe}} = 0,0007(11)$
$B_{u_{12},1}^{\text{Fe}} = -0,019$	$B_{u_{13},1}^{\text{Fe}} = -0,0006$	$B_{u_{23},1}^{\text{Fe}} = 0,0007$
$A_{u_{11},2}^{\text{Fe}} = -0,016(4)$	$A_{u_{22},2}^{\text{Fe}} = -0,003(2)$	$A_{u_{33},2}^{\text{Fe}} = -0,005(4)$
$B_{u_{11},2}^{\text{Fe}} = 0$	$B_{u_{22},2}^{\text{Fe}} = 0$	$B_{u_{33},2}^{\text{Fe}} = 0$
$A_{u_{12},2}^{\text{Fe}} = 0$	$A_{u_{13},2}^{\text{Fe}} = 0$	$A_{u_{23},2}^{\text{Fe}} = 0,005(1)$
$B_{u_{12},2}^{\text{Fe}} = -0,008(1)$	$B_{u_{13},2}^{\text{Fe}} = -0,008(2)$	$B_{u_{23},2}^{\text{Fe}} = 0$
$A_{u_{11},3}^{\text{Fe}} = -0,011(2)$	$A_{u_{22},3}^{\text{Fe}} = -0,007(2)$	$A_{u_{33},3}^{\text{Fe}} = -0,014(3)$
$B_{u_{11},3}^{\text{Fe}} = 0,011$	$B_{u_{22},3}^{\text{Fe}} = 0,007$	$B_{u_{33},3}^{\text{Fe}} = 0,014$
$A_{u_{12},3}^{\text{Fe}} = 0,0028(9)$	$A_{u_{13},3}^{\text{Fe}} = -0,0006(11)$	
$B_{u_{12},3}^{\text{Fe}} = 0,0028$	$B_{u_{13},3}^{\text{Fe}} = -0,0006$	
$A_{u_{11},4}^{\text{Fe}} = 0$		$A_{u_{33},4}^{\text{Fe}} = 0$
$B_{u_{11},4}^{\text{Fe}} = 0,016(3)$		$B_{u_{33},4}^{\text{Fe}} = 0,022(3)$
$A_{u_{12},4}^{\text{Fe}} = 0,002(1)$	$A_{u_{13},4}^{\text{Fe}} = -0,003(2)$	
$B_{u_{12},4}^{\text{Fe}} = 0$	$B_{u_{13},4}^{\text{Fe}} = 0$	

Tabla 2.6: Valores refinados de las amplitudes de las modulaciones displacivas y de los desplazamientos térmicos. Las funciones de modulación para un parámetro λ de un átomo ν se definen como $U_{\lambda}^{\nu}(x_4) = \sum_{n=0}^k A_{\lambda,n}^{\nu} \sin 2\pi n x_4 + \sum_{n=0}^k B_{\lambda,n}^{\nu} \cos 2\pi n x_4$, donde k es el número de funciones de modulación usado en cada DA. Los parámetros sin desviación estándar (entre paréntesis) están fijados por simetría. En total hay 45 parámetros independientes por simetría y 39 parámetros con valores significativos.

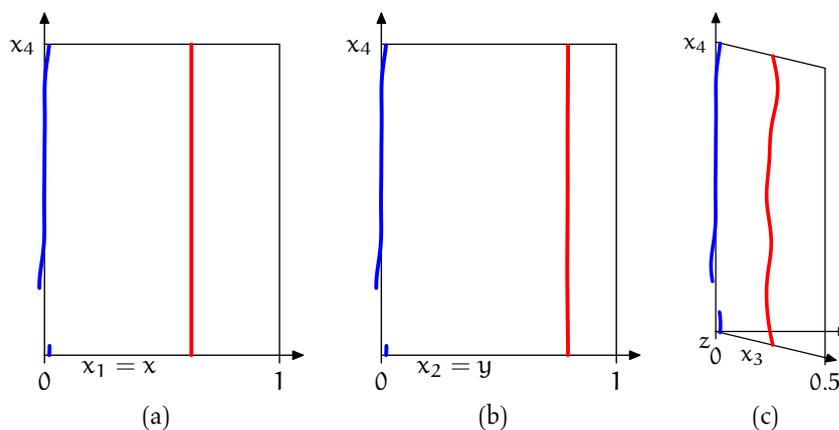


Figura 2.6: DAS refinados de la pirrotita en el plano (x_1, x_4) (a), (x_2, x_4) (b) y (x_3, x_4) (c). La línea azul representa el DA de Fe y la línea roja el DA de S.

refinamiento confirma el carácter discontinuo de los DAS que representan los átomos de Fe. Desde el punto de vista estructural, significa que la distribución de vacantes también puede considerarse ordenada para esta composición, como en el miembro 4C de la familia. En termino de capas, la secuencia de apilamiento correspondiente a esta composición cercana a $x = 1/11$ se compone de bloques $(\text{FAFFBFFCFFD})^2$ (o equivalentes) separados por «faltas» que dan lugar a una secuencia final aperiódica, pero ordenada.

2.4 Simetría superespacial en los cálculos *ab initio*

Para investigar en detalle la validez del grupo superespacial propuesto, se han realizado cálculos *ab initio* de las posiciones relajadas de las estructuras 4C y 6C (Izaola et al., 2007). También se han llevado a cabo cálculos de las fuerzas en la configuración ideal de vacantes para una

estructura de largo periodo $x = 1/11$ (cercana a la fase inconmensurable). Los cálculos se han realizado con el programa SIESTA (Soler et al., 2002).

En la figura 2.7, se muestran los desplazamientos calculados para las estructuras 4C y 6C junto al refinamiento de la fase inconmensurable $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$. Se puede observar un patrón común en los tres casos, pero, no se puede hablar de una invariancia de las modulaciones displacivas frente a la composición. El patrón general de las AFM para el átomo de Fe en la dirección z puede ser fácilmente interpretado. El desplazamiento tiende a ser grande en los extremos del DA , donde el átomo de Fe tiene como vecino una vacante de Fe en la capa siguiente, por arriba o por debajo. Estos átomos se desplazan en dirección a la vacante para compensar localmente la carga eléctrica. La antisimetría de la función está forzada por este comportamiento. Las regiones cercanas al centro del DA representan átomos de Fe más alejados de la vacante de Fe con las mismas coordenadas (x, y) en otras capas. Por lo tanto, es de esperar que su desviación respecto a la posición ideal sea menor. El átomo representado por el centro del DA , tiene primeros vecinos de vacantes de Fe a la misma distancia en la dirección z tanto por encima, como por debajo, de acuerdo con su desplazamiento nulo. Las fluctuaciones en las AFM pueden explicarse mediante efectos competitivos entre vacantes en las capas vecinas fuera de la vertical. El DA puede dividirse en segmentos de acuerdo con estas coordinaciones locales. Se puede ver que las regiones del DA donde el desplazamiento en z cambia respecto a la dirección de la primera vacante en la vertical, corresponden a segmentos de x_4 donde una capa con vacantes fuera de la vertical está más cercana en la dirección opuesta.

En la composición $x = 1/11$ hay 42 átomos independientes (frente a los 12 en el compuesto 6C, con $x = 1/12$) y no se ha podido hacer un cálculo de las posiciones relajadas. Sin embargo, se han calculado las fuerzas que sufren los átomos en la configuración ideal y se han embebido en el superespacio siguiendo el mismo proceso mostrado en la sección 1.6. En la figura 2.8 se muestra un esquema de los datos

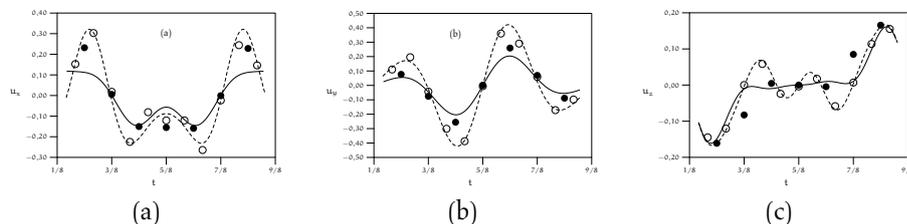


Figura 2.7: Comparación de los desplazamientos de los átomos de Fe a lo largo de la dirección x (a), y (b) y z (c) para las composiciones $x = 1/8$, (círculos negros) $x = 1/12$ (círculos blancos) y los AFM refinados para el caso inconmensurable $x=0.09025$ (línea continua) (tabla 2.6). Los desplazamientos atómicos han sido embebidos en un único DA usando el grupo superspacial propuesto. La línea discontinua representa un ajuste de los puntos calculados para $x = 1/12$.

obtenidos para la componente z de las fuerzas.

Las fuerzas que se muestran de forma consecutiva a lo largo de x_4 no están relacionadas por simetría en la estructura 3-dimensional y corresponden a átomos alejados en la estructura 3D. Sin embargo, la figura muestra que no solo las posiciones atómicas varían suavemente en el espacio interno, sino que otras propiedades físicas, la fuerza en este caso, se comportan como funciones continuas a lo largo del espacio interno. Esto demuestra la eficacia del modelo superspacial propuesto. Se puede ver que los desplazamientos a lo largo de z de la estructura experimental representada en la figura 2.7c, sigue un patrón similar al que muestran las fuerzas en la figura 2.8a.

2.5 Conclusiones

Los resultados presentados muestran que el conjunto de las estructuras de la pirrotita es una de las familias de compuestos en capas con secuencias de apilamiento de largo periodo o aperiódicas mas simples, que pueden describirse con un único modelo superspacial y una sime-

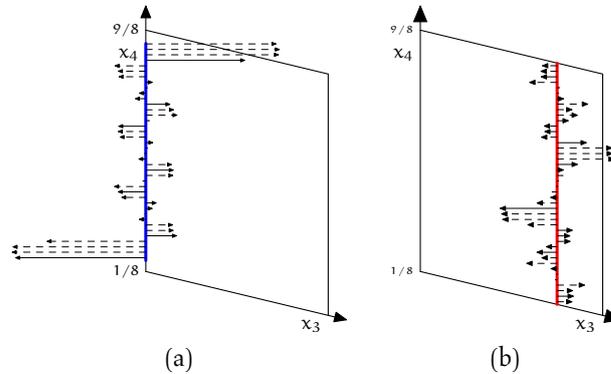


Figura 2.8: Fuerzas atómicas calculadas a lo largo de la dirección z en $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ para la configuración de capas perfectas con AFM nulas. Las fuerzas han sido embebidas en el superespacio en un único DA para el Fe (a) y el S. (b). Las flechas continuas representan a fuerzas en posiciones atómicas correspondientes al DA mostrado, mientras que las flechas discontinuas han sido «transportadas» de otros DA mediante operaciones de simetría del grupo superespacial.

tría superespacial común. De la investigación de esa familia se obtienen los siguientes conclusiones:

- Se ha demostrado que la estructura $\text{Fe}_{0,90975}\text{S}$ puede ser analizada con un modelo superespacial centrosimétrico. Con este grupo superespacial el número de parámetros independientes se reduce a la mitad.
- Un modelo con DAS tipo *crenel* para el DA de Fe describe correctamente la fase conmensurable ordenada y permite sugerir un modelo ordenado alternativo para la fase $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ al modelo desordenado de Koto et al. (1975).
- La condición de cercanía de este modelo se cumple, incluso, en el modelo de Yamamoto y Nakazawa (1982).
- Los cálculos *ab initio* muestran las correlaciones entre las posi-

ciones atómicas y de las fuerzas, actuando sobre los átomos para la configuración idealizada en capas, que están de acuerdo con el modelo superespacial propuesto.

Capítulo 3

$\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$

Los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$ tienen una estructura en capas donde se alternan planos de Sb y Te. En todos los miembros de la familia, los motivos minoritarios en la secuencia son las capas de Te. A diferencia de los casos anteriores (ver sección 1.2.2), el motivo minoritario no se distribuye uniformemente en la secuencia de apilamiento de los planos. Como mostraremos más adelante (ver sección 3.1), la unidad que se distribuye uniformemente entre las capas de Sb es el conjunto de 5 planos atómicos Te-Sb-Te-Sb-Te. Aún así, es posible encontrar un modelo superespacial que unifique toda la familia y describa esta distribución. Como veremos (sección 3.2) este modelo cumple una condición de cercanía diferente a los presentados en los capítulos anteriores.

Finalmente, presentaremos el refinamiento de dos miembros de la familia, Sb_8Te_3 y $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ (sección 3.3), que confirman la validez del modelo propuesto y presentaremos unas conclusiones extraídas del análisis de estas estructuras (sección 3.4).

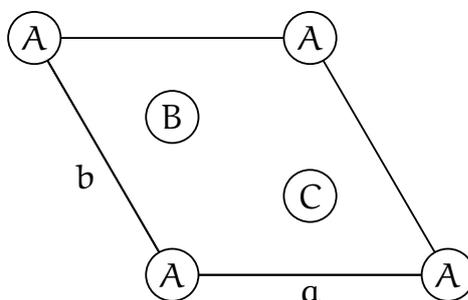


Figura 3.1: Posiciones A, B y C del empaquetamiento cúbico compacto en una celda hexagonal.

3.1 Estructura de los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$

El método de grabación de los DVD, en los que se puede reescribir, se basa en una transición de fase controlada por la temperatura aplicada con un rayo láser. En esta transición el material pasa de una fase cristalina a una fase amorfa (Yamada et al., 1991). Los compuestos binarios Sb-Te, dopados con Ge, Ag, In... , son unos de los materiales usados para fabricar este tipo de DVDs (Iwasaki et al., 1992; Matsunaga et al., 2001).

La estructura Sb_2Te ha sido analizada mediante difracción de monocristal (Agafonov et al., 1991) y las fases con mayor proporción de Sb han sido estudiadas en (Kifune et al., 2005). La diferencia en el factor de *scattering* de los átomos de Te y Sb es muy pequeña para Rayos-X, dado que los dos elementos difieren tan sólo en una unidad en el número atómico. Por este motivo, en la investigación realizada por Kifune et al. se ha utilizado la información proporcionada por la dispersión anómala para estudiar las muestras del compuesto binario Sb-Te con un rango de composición de Te entre 0 y 60 %.

Todos los compuestos de la familia $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$ tienen simetría trigonal y su estructura consiste en un apilamiento fcc, con la secuencia típica ABCABCA... , siendo A, B y C las posiciones mostradas en la figura 3.1. Estas posiciones pueden estar ocupadas tanto por los átomos de Sb como

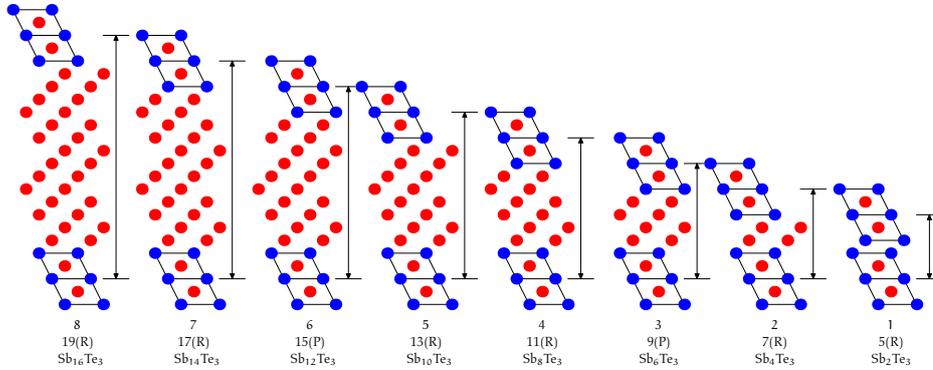


Figura 3.2: Proyección idealizada en el plano (a, c) de las estructuras $n = 1, \dots, 8$ de la familia $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$. Los círculos azules representan átomos de Te y los rojos átomos de Sb. La flecha con dos cabezas indica la periodicidad de la estructura. Las líneas que unen átomos de Te delimitan los bloques de cinco planos atómicos Te-Sb-Te-Sb-Te.

por los de Te. Para cada composición, el número de planos en la celda unidad y el tipo de átomo que hay en cada plano es diferente.

Los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$ están formados por bloques de 5 capas Te-Sb-Te-Sb-Te separados por capas de Sb (ver la reproducción de la figura 5 de Kifune et al. (2005) mostrada en la figura 3.2). Los casos límite de la familia son el compuesto Sb_2Te_3 con $n = 1$ y el Sb puro cuando $n \rightarrow \infty$. Haciendo el cambio de variable

$$x = \frac{3}{2n + 3} \quad (3.1)$$

podemos reescribir la fórmula de la familia en función de la concentración de Te (x) como $\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x$.

Para el caso $n = 1$ el contenido de Te es $x = 0,6$. La celda unidad de Sb_3Te_2 contiene sólo un bloque de 5 capas. Por lo tanto, en el apilamiento hay dos capas de Te consecutivas. Cuando se aumenta el contenido de Sb, este se coloca entre capas de Te. En la figura 3.2 se muestran los casos en los que la concentración de Te cumple la relación (3.1), siendo n un número entero. En estas estructuras todo el Sb se coloca entre los dos

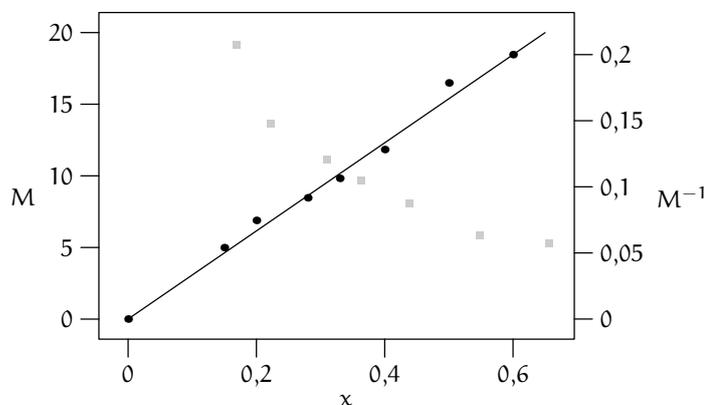


Figura 3.3: Periodicidad M (cuadrados) e inverso de la periodicidad M^{-1} (círculos) frente a la concentración de Te x .

bloques de 5 capas. Para otras composiciones de x la situación es más complicada; hay más de dos bloques en la celda unidad y la distribución de capas de Sb entre los bloques no es idéntica. En el caso ideal de la composición $n \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) el compuesto está formado únicamente por capas de Sb.

El número de capas en la celda unidad (M), y por lo tanto el tamaño de la celda unidad, puede diferir mucho para compuestos con concentración muy parecidas de Te.

La figura 3.3 es una reproducción de la figura 3 en (Kifune et al., 2005), donde se representa M^{-1} frente a x , la concentración de Te para las ocho estructuras analizadas, con valores de n enteros. Los autores señalan la dependencia lineal entre ambas magnitudes, siendo la pendiente $1/3$:

$$M^{-1} = x/3. \quad (3.2)$$

Las estructuras estudiadas por Kifune et al. corresponden a composiciones con n entero dentro del error experimental a la hora de medir la concentración de Te. Kifune et al. han calculado los valores de M a partir de la distancia entre ciertos picos de los perfiles de difracción (ver la figura 2 de Kifune et al. (2005)). Por este motivo, los puntos presentados

en la gráfica de la figura 3.3 no se corresponden exactamente con la línea teórica.

3.2 Modelo superespacial para los compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$

Utilizando el método presentado en la sección 1.6, es posible encontrar un vector de modulación que permite construir un modelo superespacial a partir de los datos de los casos $n = 4$ y $n = 8$ presentados por Kifune et al. (2005).

La celda promedio es hexagonal, con los parámetros de red $a \sim 4,27\text{Å}$ y $c = 5,75\text{Å}$. En la celda unidad superespacial los DAS deben estar colocados en tres posiciones equidistantes en la dirección x_3 para representar las tres posiciones A, B y C de la figura 3.1. En cada posición se debe colocar un D_A de anchura x para representar el Te y otro de anchura $1 - x$ para el Sb, porque estas posiciones están ocupadas tanto por átomos de Te como de Sb en esas proporciones. Para mantener los bloques de 5 planos alejados lo máximo posible entre sí, la condición de cercanía debe darse entre los DAS de la primera y sexta posición. Los DAS de esta última posición están desplazados 2γ en la dirección x_4 . Como puede observarse en la figura 3.4 se obtiene la relación

$$2\gamma + x = 1. \quad (3.3)$$

Se ha escogido la dirección de \mathbf{c} paralela a la de apilamiento, por lo que el vector de modulación \mathbf{q} puede escribirse como

$$\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^* = \frac{1-x}{2} \mathbf{c}^* = \frac{n}{2n+3} \mathbf{c}^*. \quad (3.4)$$

Usando este vector de modulación es posible construir el modelo superespacial transportando las posiciones de los átomos del modelo 3D

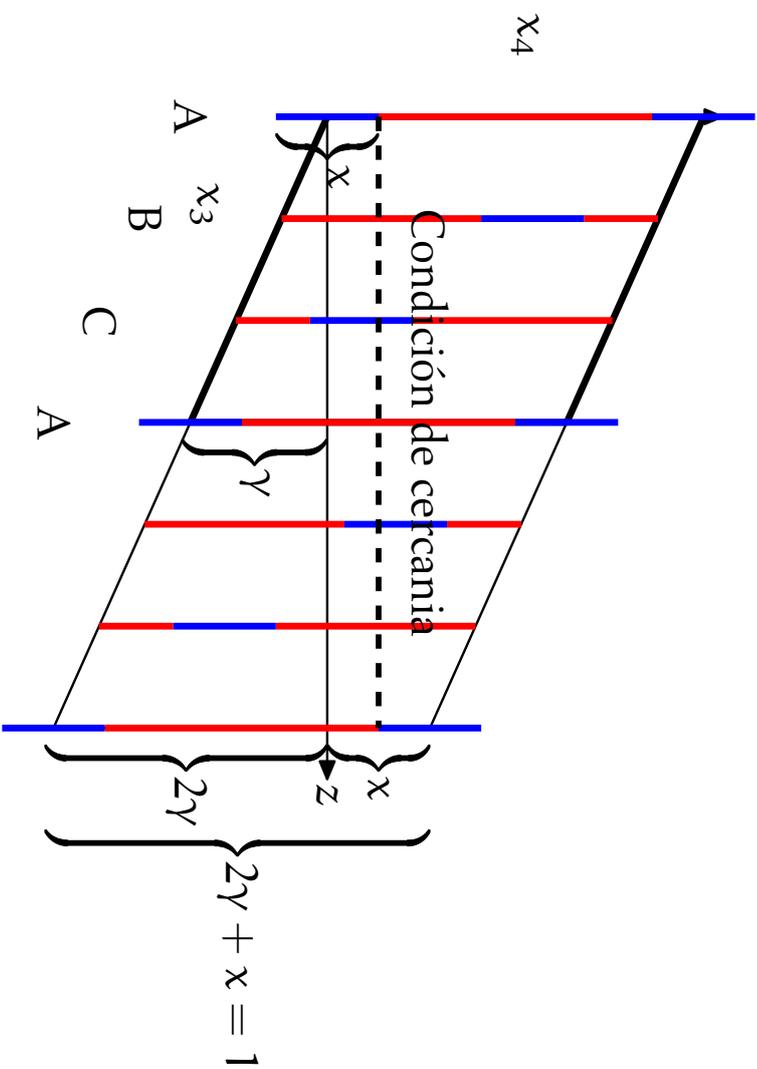


Figura 3.4: Proyección (x_3, x_4) del modelo superespacial ideal. Las barras azules representan los DAS de Te y las rojas los DAS de Sb. La línea punteada muestra la condición de cercanía entre capas separadas por cinco capas. Las líneas negras gruesas marcan los límites de la celda superespacial.

Átomo	x_1	x_2	x_3	x_4	Δ	Modulación displaciva
Te	0	0	0	0	$\frac{3}{2n+3}$	(0, 0, impar)
Sb	0	0	0	1/2	$\frac{2n}{2n+3}$	(0, 0, impar)

Tabla 3.1: Parámetros estructurales de la descripción superespacial de la familia $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$. Todos los parámetros excepto las modulaciones displacivas están fijadas por simetría.

$(2/3, 1/3, 1/3, 2/3) +$	$(1/3, 2/3, 2/3, 1/3) +$
x_1, x_2, x_3, x_4	$-x_1, -x_2, -x_3, -x_4$
$-x_2, x_1 - x_2, x_3, x_4$	$x_2, -x_1 + x_2, -x_3, -x_4$
$-x_2, -x_1, x_3, x_4$	$x_2, x_1, -x_3, -x_4$
$-x_1 + x_2, -x_1, x_3, x_4$	$x_1 - x_2, x_1, -x_3, -x_4$
$x_1, x_1 - x_2, x_3, x_4$	$-x_1, -x_1 + x_2, -x_3, -x_4$
$-x_1 + x_2, x_2, x_3, x_4$	$x_1 - x_2, -x_2, -x_3, -x_4$

Tabla 3.2: Elementos del grupo superespacial $X\bar{3}m1(00\gamma)$.

al superespacio. Una vez transportadas las posiciones, puede comprobarse que sólo hay dos DAS independientes, uno de Te y otro de Sb. Los parámetros estructurales de los DAS se muestran en la tabla 3.1.

En la figura 3.4 se aprecia claramente el cumplimiento de la condición de cercanía entre DAS separados por 5 planos atómicos. Este tipo de condición de cercanía no se ha visto en otras estructuras e implica que los bloques de 5 capas son los motivos que se distribuyen uniformemente.

El grupo superespacial de la estructura es $X\bar{3}m1(00\gamma)$. En la tabla 3.2 se listan los elementos de simetría de este grupo superespacial, incluidos los vectores de centrado no estándares representados por la letra X.

Los grupos 3-dimensionales obtenidos para distintas secciones de t y valores racionales de γ , calculados de acuerdo al procedimiento explicado en la sección 1.5 se muestran en la tabla 3.3. En comparación con los grupos superespaciales vistos anteriormente, el número de

Condición	$t = 0 \pmod{1/6n}$	$t = \text{arbitrario}$
$s - 2r = 3k$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	R3m
$s - 2r \neq 3k$	$\text{P}\bar{3}\text{m}$	P3m

Tabla 3.3: Grupos tridimensionales resultantes del grupo superespacial $\text{X}\bar{3}\text{m1}(00\gamma)$ para casos conmensurables $\gamma = r/s$. Los grupos espaciales en negrita son los no *problemáticos* (ver sección 1.5).

grupos 3D distintos es menor. En este caso sólo hay un corte especial ($t = 0 \pmod{1/6n}$) y la diferencia con el corte arbitrario es que en este último se pierde el centro de inversión. Los casos $s - 2r = 3k$ corresponden a aquellos en los que n no es múltiplo de 3 y los grupos 3D resultantes mantienen el centrado R. En los casos en los que n es múltiplo de 3 la celda es primitiva (P). Estos centrados son iguales a los centrados asignados por Kifune et al. (2005) (ver figura 3.4). Es más, los grupos espaciales no *problemáticos* (ver sección 1.5) coinciden con los grupos de las estructuras resueltas en (Kifune et al., 2005).

La periodicidad de las estructuras puede obtenerse del denominador de γ (ver sección 1.5). Utilizando la relación (3.1) se obtiene que

$$M = 2n + 3 = 3/x \quad \Rightarrow \quad M^{-1} = x/3, \quad (3.5)$$

que corresponde exactamente con la relación propuesta por Kifune et al. (2005).

3.3 Nuevo refinamiento de Sb_8Te_3 y $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$

El modelo superespacial presentado en la sección anterior ha sido verificado utilizando los datos depositados con el trabajo de Kifune et al.. En dicha referencia se presentan los refinamientos de las estructuras para los casos $n = 4$ y $n = 8$.

Utilizando el programa JANA2000 (Petricek et al., 2000) se ha refinado el modelo superespacial en el caso concreto de las estructuras

	R_{pw}	R(obs)	R(all)	$R_w(\text{obs})$	$R_w(\text{all})$	N
Sb_8Te_3 (3+1D)	9,48	3,91	4,00	3,60	3,60	3
Sb_8Te_3 (3D)	9,58	4,45	4,46	3,85	3,85	5
$\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ (3+1D)	10,45	5,82	5,83	4,68	4,68	3
$\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ (3D)	9,44	4,43	4,53	4,17	4,17	9

Tabla 3.4: Valores de los residuos de los refinamientos presentados en (Kifune et al., 2005) (3D) y el modelo superespacial ((3+1)D). El número de parámetros refinables (N) se refiere a los parámetros de las posiciones atómicas no fijados por simetría.

Sb_8Te_3 ($n = 4$) y $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ ($n = 8$). Como los datos obtenidos por Kifune et al. son de medidas de polvo y JANA2000 no dispone de las funciones de perfil mejor adaptadas al equipamiento utilizado en el experimento; para poder hacer una comparación entre el modelo tridimensional y el modelo superespacial, también se ha llevado a cabo un refinamiento del modelo estructural presentado por Kifune et al. (2005) con JANA2000.

En la tabla 3.4 se muestran los valores de los residuos para los refinamientos del modelo superespacial ((3+1)D) y el modelo propuesto por Kifune et al. (3D). En el refinamiento (3 + 1)D se ha utilizado un desarrollo en funciones armónicas para los átomos de Sb. El DA de Te ha sido modulado utilizando una función *sawtooth* (diente de sierra).

Las funciones *sawtooth* son funciones discontinuas como las funciones *crenel*. Sin embargo, a diferencia de estas últimas, no son paralelas al espacio interno x_4 . Los parámetros necesarios para definir una función *sawthoot* son tres: el centro de la función (x_4^0), la anchura (Δ) y la desviación máxima perpendicular a x_4 (A).

El número de parámetros estructurales y de modulación refinables (columna N en la tabla 3.4) es menor en el modelo superespacial para los dos compuestos. Los únicos parámetros estructurales a refinar, en todos los casos son: en el modelo 3D las coordenadas z de los átomos independientes de la celda unidad, y en (3 + 1)D, el número de parámetros

Parámetro	Sb_8Te_3		$\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$	
	Te	Sb	Te	Sb
A_1	0,0412(7)	0,0374(2)	0,0435(9)	0,0404(2)
A_2		-0,0127(3)		-0,0178(3)
U_{iso}	0,004	0,008	0,003	0,005

Tabla 3.5: Parámetros estructurales refinados en el modelo $(3 + 1)\text{D}$. Las funciones de modulación son $u_z(x_4) = \sum_n A_i \sin(2\pi n x_4)$ para el DA de Sb y $u_z(x_4) = 2A_1(x_4 - x_4^0)/\Delta$ para el DA de Te. El resto de los parámetros de modulación son nulos por restricciones de simetría. Los parámetros térmicos ($U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$) se han fijado en los valores presentados en (Kifune et al., 2005).

necesarios para describir la función de modulación asociada a la coordenada z de las posiciones atómicas de los dos únicos DAs independientes. En la tabla 3.5 se muestran los valores refinados en los modelos $(3 + 1)\text{D}$ para las dos estructuras.

El número de coordenadas atómicas refinables es $n + 1$ en el modelo 3D . Crece, por tanto, de forma lineal con n . En un refinamiento realizado dentro del formalismo superespacial, es de esperar que el número de términos del desarrollo de Fourier a determinar no varíe de una estructura a otra. En consecuencia, el modelo superespacial será tanto más ventajoso cuanto mayor sea el valor de n .

Los valores de los residuos son ligeramente mayores en el modelo superespacial para el compuesto $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ y menores en el caso Sb_8Te_3 . Como puede verse en la figura 3.5 el grado de acuerdo entre los DAs refinados (líneas continuas) y las posiciones de los átomos refinados en el modelo 3-dimensional (puntos) es muy bueno.

En los compuestos donde el motivo distribuido uniformemente es una única capa, la mayor desviación de los DAs se da en sus bordes (ver, como ejemplo, el caso de la pirrotita en la figura 2.6c de la página 78). En este caso, la mayor desviación respecto a posición promedio se produce en las regiones de los DAs que representan la frontera entre el bloque de 5

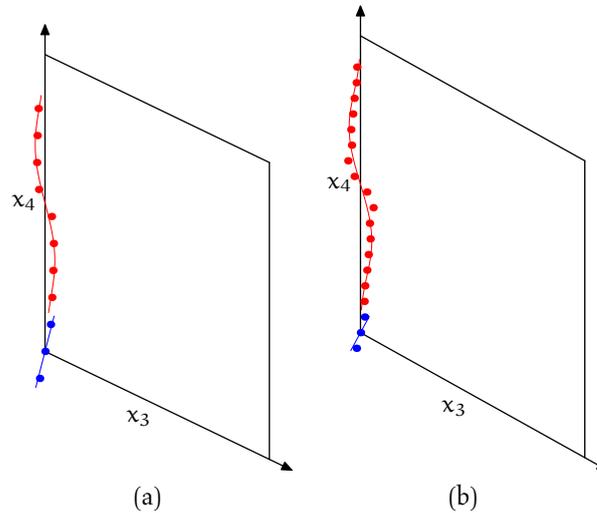


Figura 3.5: Proyección (x_3, x_4) del refinamiento de los compuestos Sb_8Te_3 (a) y $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ (b). Las líneas representan los DAS refinados y los puntos las posiciones de los átomos refinados en el modelo tridimensional.

capas y las capas de Sb. Los puntos con mayor desplazamiento a derecha e izquierda respecto a la posición promedio del DA de Sb se corresponden con las capas de Sb que limitan con el bloque de 5 planos atómicos.

3.4 Conclusiones

Este trabajo muestra que es posible analizar la familia de compuestos $\text{Sb}_{2n}\text{Te}_3$ unificando todos sus miembros en un único modelo superespacial. De este análisis pueden obtenerse las siguiente conclusiones:

- La distribución uniforme de bloques da lugar a una condición de cercanía entre DAS alejados hasta la 5^a capa.
- La condición de cercanía es diferente de las utilizadas hasta el momento y abre nuevas posibilidades a la hora de construir modelos superespaciales para familias de composición flexible.

- Como puede verse en la tabla 3.4 y la figura 3.5, los refinamientos con el modelo $(3 + 1)\text{D}$ son comparables a los refinamientos 3D , usando un número menor de parámetros.
- Este modelo superespacial permite predecir la estructura de otros miembros de la familia; no solo para los compuestos con n entero, sino también para valores de n racionales e incluso irracionales.

Capítulo 4

$Zn_{1-x}Pd_x$

En este capítulo se estudia la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$. Estos compuestos, a diferencia de los estudiados en los capítulos anteriores, son de tipo *composite*.

A pesar de ello, ha sido posible encontrar un modelo estructural único para los diferentes miembros de la familia. En este caso, el valor del vector de modulación debe obtenerse de la periodicidad de los dos subsistemas, que forman el *composite* (ver sección 1.1.2), y que se muestran claramente el diagrama de difracción.

En la sección 4.1 se presenta una descripción 3-dimensional de varios miembros de la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$. En la siguiente sección (4.2) se propone un modelo superespacial que unifica la descripción de los distintos miembros de la familia. En la sección 4.3 se presentan los compuestos analizados usando una descripción basada en agregados atómicos, para pasar a describir la familia de compuestos como aproximantes a un cuasicristal unidimensional (sección 4.4). Cierra el capítulo una sección (4.5) donde se resumen las conclusiones obtenidas de este análisis.

Composición	Parámetros de red			m/n	
	a	b	c		
$Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ (fase cúbica)	9,0906(3) 9,0906(3)	12,912(6)	12,912(6)	F2mm $I\bar{4}3m$	5/3
$Zn_{79}Pd_{21}$	9,0901(6)	12,919(8)	106,86(6)		41/25
$Zn_{78}Pd_{22}$	9,115(3)	12,909(5)	46,894(5)		18/11
$Zn_{77,5}Pd_{22,5}$	9,120(9)	12,927(7)	80,98(5)		31/15
$Zn_{77}Pd_{23}$	9,114(3)	12,915(4)	146,10(13)		57/35
$Zn_{212}Pd_{64}$	9,112(4)	12,929(3)	33,32(1)	Ccme	13/8

Tabla 4.1: Parámetros de red de las seis estructuras estudiadas en Gourdon et al. (2006). Se muestra el grupo espacial de las dos estructuras resueltas. n y m son el número de átomos a lo largo de las dos cadenas de átomos que se muestran en la figura 4.2

4.1 Descripción de la familia $Zn_{1-x}Pd_x$

Varios compuestos del sistema $Zn_{1-x}Pd_x$ en el rango de composición $0,14 < x < 0,25$ han sido sintetizados y analizados (Gourdon y Miller, 2006; Gourdon et al., 2006). En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de red de seis de ellos y grupos espaciales de las dos estructuras resueltas mediante modelos tridimensionales. Todos los compuestos tiene simetría ortorrómbica con un centrado F o C, dependiendo de la fase concreta, excepto el compuesto $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ que presenta simetría cúbica $I\bar{4}3m$. Para esta fase cúbica existe, también, una descripción ortorrómbica consistente con los otros compuestos de la familia; que se obtiene mediante la transformación

$$\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{b} \quad \mathbf{b}' \rightarrow \mathbf{a} - \mathbf{c} \quad \mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{a} + \mathbf{c}. \quad (4.1)$$

En la descripción ortorrómbica los parámetros de red son $a \sim 9,1 \text{ \AA}$, $b \sim 12,9 \text{ \AA}$ y $c \sim 4,3 \text{ \AA} \times n$, donde n representa el número de átomos de Pd a lo largo del eje c. (ver figura 4.2).

4.2. Modelo superespacial para la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$ 97

De estas seis fases, $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$ han sido resueltas y refinadas en 3D (Gourdon y Miller, 2006). A lo largo del eje c se distinguen dos cadenas (representadas por líneas gruesas en la figura 4.2) de átomos con distinta periodicidad. La primera cadena está compuesta por átomos de Zn (periodicidad 5 para $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y 13 para $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$) y la segunda cadena está compuesta principalmente por átomos de Pd (periodicidad 3 para $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y 8 para $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$). Estas dos cadenas de átomos son los dos subsistemas que forman el *composite*.

La existencia de dos subsistemas con distinta periodicidad queda patente en el diagrama de difracción (ver figura 1 de Gourdon y Miller (2006)). Las reflexiones observadas pueden indexarse utilizando dos conjuntos de vectores recíprocos $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}_1^*\}$ y $\{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}_2^*\}$. Los vectores recíprocos relacionados con los vectores de base \mathbf{a} y \mathbf{b} son los mismos en los dos subsistemas. Los vectores de red paralelos a \mathbf{c} para cada subsistema son $\mathbf{c}_1 \sim 12,912/5 \sim 33,32/13 \sim 2,57 \text{ \AA}$ y $\mathbf{c}_2 \sim 12,912/3 \sim 33,32/8 \sim 4,23 \text{ \AA}$ y corresponden a las distancias entre los átomos de la primera y de la segunda cadena, respectivamente.

Las otras cuatro estructuras no han podido ser refinadas debido al gran tamaño de la celda unidad (ver tabla 4.1). Estos compuestos pueden ser interpretados en este contexto a partir de las dos estructuras de referencia como estructuras tipo *intergrowth*; es decir, pueden describirse como apilamientos intercalados de los miembros de referencia de la familia (ver sección 4.4). Para ello se ha desarrollado un modelo superespacial que permite estudiar todos los miembros de la familia.

4.2 Modelo superespacial para la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$

Los compuestos $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$ han sido analizados como estructuras *composite* (ver sección 1.1.2). A partir de los refinamientos de

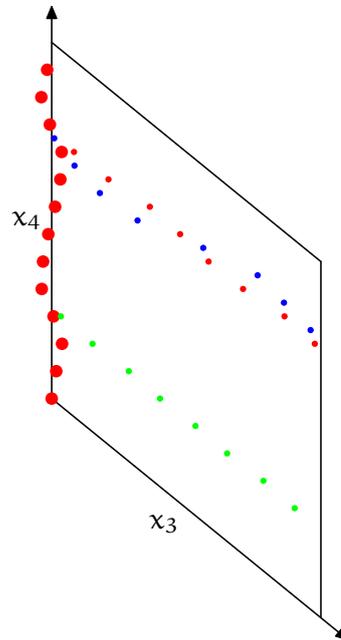


Figura 4.1: *Embedding* de la estructura $\text{Zn}_{212}\text{Pd}_{64}$ en el superespacio. Los círculos grandes pertenecen al DA del primer subsistema. Los círculos pequeños pertenecen a los DA incluidos en el segundo subsistema. Los círculos rojos representan átomos de Zn, los verdes a átomos de Pd y los azules a posiciones mixtas de Zn y Pd.

$\text{Zn}_{212}\text{Pd}_{64}$ en 3D (Gourdon, 2005), y usando como vector de modulación \mathbf{q} ,

$$\mathbf{q} = \mathbf{n}/m\mathbf{c}^*, \quad (4.2)$$

donde n y m son el número de átomos en cada una de las cadenas que forman los dos subsistemas descritos en la sección 4.1 (ver figura 4.2), se han reconstruido los DAs que forman el modelo estructural de la familia. En la figura 4.1 se muestra un esquema del modelo superespacial para el compuesto $\text{Zn}_{212}\text{Pd}_{64}$ obtenido de los datos 3D.

4.2. Modelo superespacial para la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$ 99

Átomo	Subsistema	x	y	z	Modulación displaciva
Zn1	1	0	0	0	$(A_{2n+1}, 0, A_{2n})$
Zn2	2	1/8	1/4	3/4	$(B_{2n+1}, B_{2n}, A_{2n})$
Pd1	2	0	1/4	1/4	$(B_{2n+1}, 0, A_{2n})$
M1	2	1/6	$\sim 0,6$	3/4	(B_n, B_n, A_n)

Tabla 4.2: Parámetros estructurales de la descripción superespacial del compuesto $Zn_{212}Pd_{64}$. En la columna de la modulación displaciva se muestran los términos no nulos de la expansión $u_i(x_4) = \sum_{n=0}^k A_n \sin 2\pi n x_4 + \sum_{n=0}^k B_n \cos 2\pi n x_4$, con $i = 1, 2, 3$.

La celda unidad promedio tiene unos parámetros de red¹ $a = 8,869 \text{ \AA}$, $b = 12,929 \text{ \AA}$ y $c = 2,5631 \text{ \AA}$. La estructura está compuesta de un DA en el primer subsistema y tres en el segundo. La matriz W (van Smaalen, 1991) que relaciona los dos subsistemas es

$$W = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

El primer subsistema contiene únicamente un DA de Zn, mientras que el segundo subsistema esta formado por un DA de Zn, un DA de Pd y un tercer DA mixto, denominado M1, de Zn y Pd. Las coordenadas en la celda promedio y las restricciones de la modulación impuestas por la simetría para cada DA se muestran en la tabla 4.2.

El grupo superespacial de simetría es $Xmmm(00\gamma)s00$ y sus elementos de simetría se listan en la tabla 4.3. Los grupos espaciales de simetría 3D para los casos conmensurables se han calculado utilizando el método descrito en la sección 1.5 y se muestran en la tabla 4.4. La simetría de las fases conocidas ($\gamma = 3/5$ y $\gamma = 8/13$), mostradas en la tabla 4.1,

¹Se han intercambiado los ejes \mathbf{a} y \mathbf{b} respecto a la base utilizada en Gourdon et al. (2006) para hacerla coincidir con la utilizada en la tabla 4.1.

$(1/2, 1/2, 0, 0)+$	$(1/2, 0, 1/2, 1/2)+$
$(0, 1/2, 1/2, 1/2)+$	
x_1, x_2, x_3, x_4	$-x_1, -x_2, -x_3, -x_4$
$-x_1, x_2, x_3, 1/2 + x_4$	$x_1, -x_2, -x_3, 1/2 - x_4$
$x_1, -x_2, x_3, x_4$	$-x_1, x_2, -x_3, -x_4$
$-x_1, -x_2, x_3, 1/2 + x_4$	$x_1, x_2, -x_3, 1/2 - x_4$

Tabla 4.3: Elementos del grupo superespacial $Xmmm(00\gamma)s00$

	$t = 0 \text{ mod } 1/2s$	$t = 1/4s \text{ mod } 1/2s$	t arbitrario
s par	Ccmm	Ccme	Ccm2 ₁
r par	Ccme	Ccmm	Ccm2 ₁
r, s impar	F1 ² / _m 1	F2mm	F1m1

Tabla 4.4: Grupos tridimensionales resultantes del grupo superespacial $Xmmm(00\gamma)s00$ para casos conmensurables $\gamma = r/s$.

coinciden con los cortes $t = 1/4s$ del caso $r, s = \text{impar}$, y el corte $t = 0$ del caso $r = \text{par}$ de la tabla 4.4, respectivamente.

La aplicación de este modelo superespacial será llevado a cabo en el futuro.

4.3 La familia $Zn_{1-x}Pd_x$ como apilamiento de agregados atómicos

Es posible hacer una descripción de las dos estructuras $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$ usando *clusters* (agregados) de átomos. Las estructuras están formadas por tres *clusters*, con la siguiente forma y composición (ver figura 4.2):

1. Icosaedro doble (D1) con composición Pd_2Zn_{21} .

2. Icosaedro triple (T1) con composición $\text{Pd}_3\{\text{Zn}_{29}\text{Pd}\}$.
3. Cuasi-icosaedro (Q1) con composición $(\text{Zn}, \text{Pd})\text{Zn}_9\text{Pd}_{24}$.

Utilizando estos poliedros el compuesto $\text{Zn}_{81,9}\text{Pd}_{18,1}$ está formado por la secuencia Q1D1Q1D1... y $\text{Zn}_{75,8}\text{Pd}_{24,2}$ por la cadena Q1T1Q1T1... (Gourdon et al., 2006).

4.4 Análisis de las estructuras como aproximantes a un cuasicristal unidimensional

Es posible hacer una analogía entre las estructuras analizadas y la secuencia de Fibonacci (ver sección 1.1.3), si se define D1 como el segmento corto S y T1 como el segmento largo L (Q1 es común a los dos compuestos y hace de separador entre D1 y T1). De esta forma, $\text{Zn}_{81,9}\text{Pd}_{18,1}$ y $\text{Zn}_{75,8}\text{Pd}_{24,2}$ se representan como las secuencias SS... y LL... (ver la figura 4.3) respectivamente.

Como se ha indicado en la introducción, un cuasicristal es una estructura cuasiperiódica cuyo diagrama de difracción es discreto (indicación de que posee orden de largo alcance), y cuyo grupo puntual es incompatible con la periodicidad. Localmente, está formado por un número relativamente pequeño de agregados atómicos diferentes, dispuestos de forma cuasiperiódica. Un cuasicristal, por tanto, tiene periodicidad infinita. Sin embargo, puede construirse una estructura periódica utilizando los mismos agregados atómicos que forman el cuasicristal hasta una distancia ℓ (en las tres direcciones del espacio), mucho mayor que el tamaño de los agregados atómicos, para formar la celda unidad. Esta celda unidad de gran tamaño se repite hasta el infinito. Esta estructura, periódica, es similar, localmente, al cuasicristal y recibe el nombre de aproximante. Cuanto mayor sea la celda unidad del aproximante (cuanto mayor sea ℓ), más parecida será esta estructura a la del cuasicristal. Existe evidencia experimental de la existencia de aproximantes para algunos cuasicristales icosaédricos (Janot (1997)).

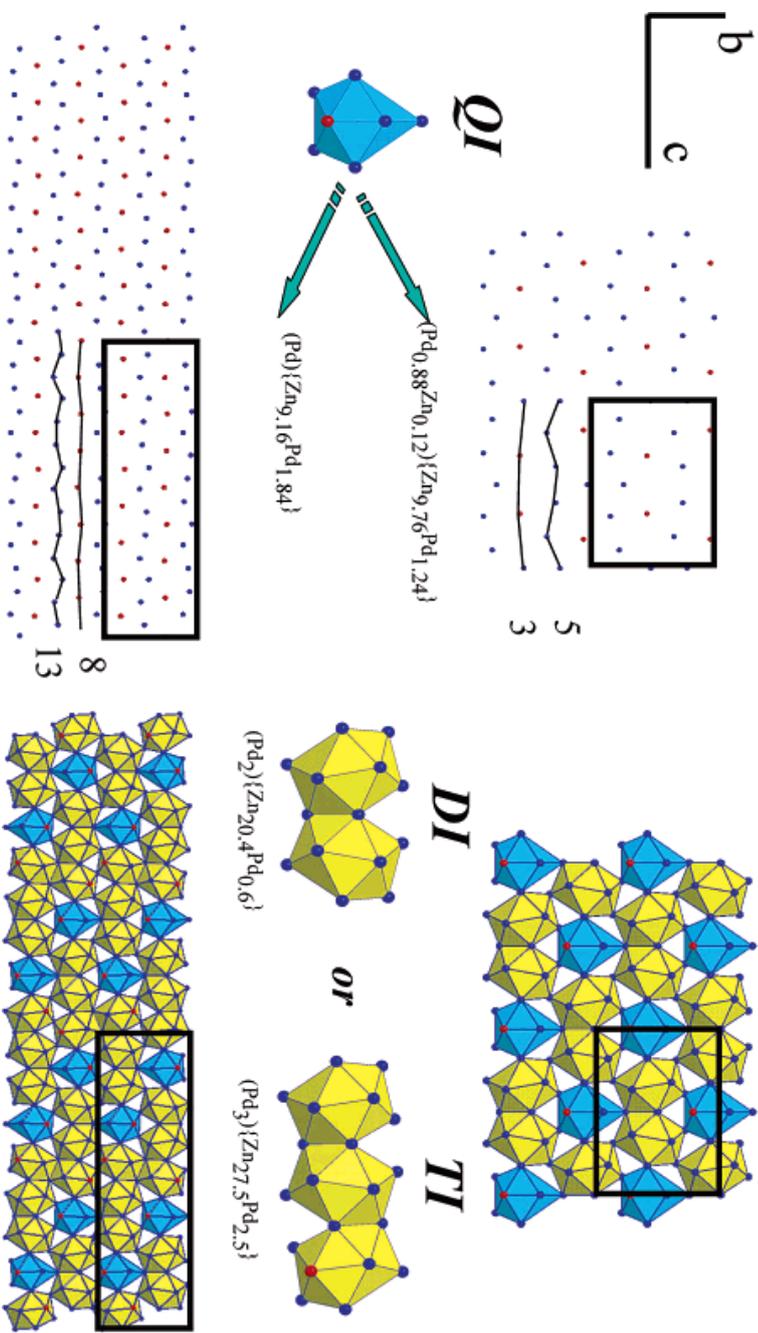


Figura 4.2: Esquema de las periodicidades de los subsistemas de las estructuras $Zn_{1-x}Pd_x$. También se muestra los esquemas de los conglomerados de átomos D1, T1 y Q1 (ver texto) que forman las estructuras $Zn_{81.9}Pd_{18.9}$ (arriba) y $Zn_{75.8}Pd_{24.2}$ (abajo) (Figura publicada en (Gourdon y Miller, 2006)).

En el caso de la cadena de Fibonacci de la figura 1.5, el DA que representa a los átomos no es más que la proyección sobre el espacio interno de la celda unidad cuadrada en el superespacio. La longitud de la proyección de los vectores de red sobre el espacio interno es 1 y la razón áurea $\phi = (\sqrt{5} - 1)/2 = 0,618034 \dots$, respectivamente. Como la razón áurea es un número irracional, la sección horizontal de la figura 1.5 que pasa por el origen, no pasa por ningún otro nodo de la red y, por tanto, la estructura tiene período infinito. Sin embargo, si se sustituye ese número por una de sus aproximaciones racionales (1/1, 1/2, 2/3, 3/5, 5/8, ...) la sección pasa por otros nodos de la red, y la estructura resultante será periódica. La serie de números mencionada es la serie de Fibonacci, cuyo primer término es $F_1 = 1$ y el término de orden n es $F_n = 1/(1 + F_{n-1})$. El límite para $n = \infty$ es la razón áurea. Si en la cadena de Fibonacci se utiliza el aproximante n/m de la razón áurea, cuanto mayor sea el valor de m , mayor será la celda unidad de la estructura periódica resultante, y mayor será la similitud (localmente) entre la estructura periódica y la cadena de Fibonacci. Una forma alternativa de obtener los aproximantes sucesivos es la siguiente:

Partiendo del aproximante más sencillo 1/1, que contiene un único intervalo atómico S en la celda unidad,

$$SSSS \dots, \quad (4.4)$$

y aplicar de forma iterativa la transformación

$$S \rightarrow L \quad L \rightarrow LS. \quad (4.5)$$

Aplicando la transformación (4.5), del primer aproximante (4.4) se obtiene

$$LLLL \dots \quad (4.6)$$

La aplicación sucesiva de la transformación da lugar a los aproximantes

$$LSLSLS \dots \rightarrow LSLLSLLS \dots \rightarrow LSLLSLLSLLSLLS \dots \quad (4.7)$$

La periodicidad de estos aproximantes es S, L, LS, LSL y LSLLS, respectivamente. A medida que el periodo aumenta, la relación entre el número de periodos L y S forma la serie $1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$, que es la serie de aproximaciones racionales al número áureo $\tau = 1/\phi = 1,618034\dots$

Los dos compuestos $Zn_{81,9}Pd_{18,1}$ y $Zn_{75,8}Pd_{24,2}$ pueden interpretarse como los aproximante $1/1$ y $2/1$ de un cuasicristal unidimensional. Estos dos compuestos son las fases de referencia de las cuales es posible derivar la estructura de los demás compuestos utilizando el *árbol de Farey* (Perez-Mato et al., 1999) (ver figura 4.3). Las estructuras de referencia forman la primera generación del árbol de Farey.

Cada compuesto m/n es la yuxtaposición de los compuestos asociados a los cocientes m'/n' y m''/n'' de forma que cumplen la siguiente relación:

$$\frac{m}{n} = \frac{m'}{n'} \oplus \frac{m''}{n''} \equiv \frac{m' + m''}{n' + n''}. \quad (4.8)$$

Por ejemplo, el miembro $n/m = 18/11$ (la segunda generación) se obtiene uniendo a lo largo de la dirección c las estructuras de de la primera generación $5/3$ y $13/8$. Uniendo la estructura de la segunda generación con las de la primera se obtiene las dos estructuras de la tercera generación. De esta manera, todos los miembros del árbol son aproximantes de un cuasicristal unidimensional que se obtendría en el caso $m/n \rightarrow \tau$, puesto que el árbol de Farey converge a τ cuando las fracciones de las que parte están formados por fracciones de la secuencia de Fibonacci ($5/3 = F_5/F_4$ y $13/8 = F_7/F_6$).

4.5 Conclusiones

Este trabajo muestra que es posible analizar la familia de compuestos $Zn_{1-x}Pd_x$ bajo un único modelo superespacial. De este estudio pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- Se ha propuesto un modelo superespacial para para analizar las estructuras previamente examinadas mediante un modelo 3-dimensional.

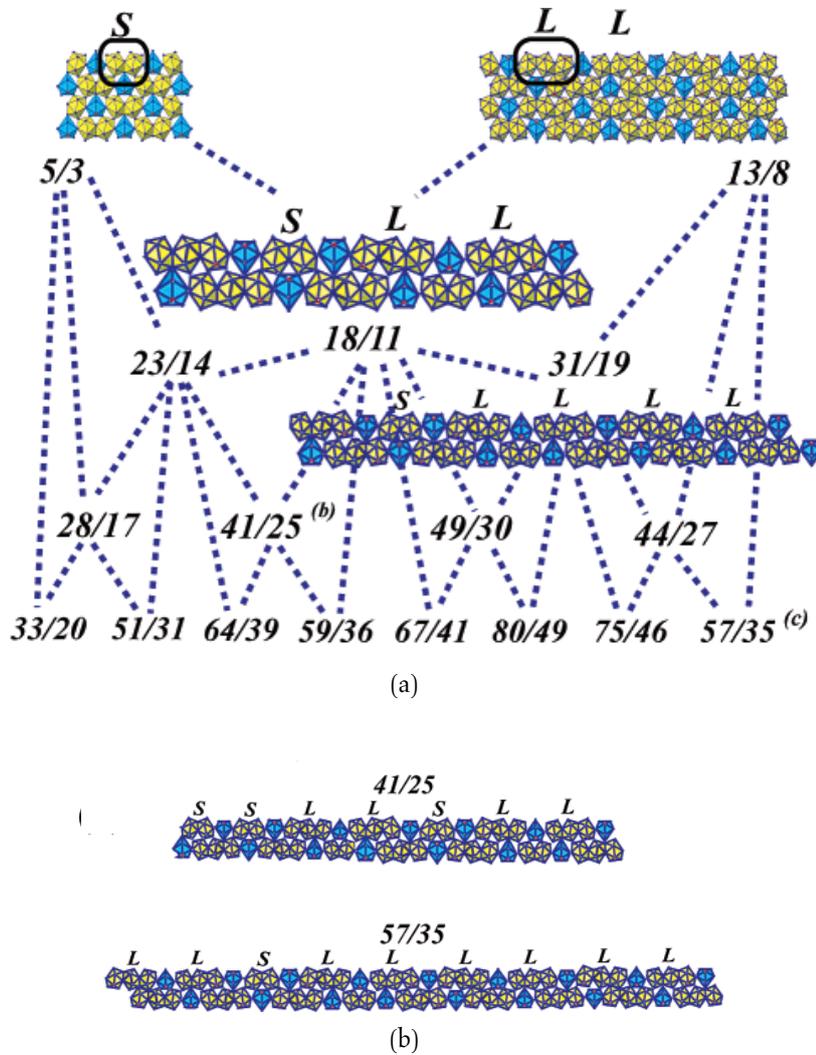


Figura 4.3: (a) Árbol de Farey de las distintas estructuras hipotéticas que pueden obtenerse a partir de las dos estructuras *padre* (ver texto). (b) Estructura hipotética para las combinaciones 42/25 y 57/35 (Figura publicada en (Gourdon y Miller, 2006)).

- Este modelo superespacial puede ser utilizado como punto de partida para obtener la estructura de otros miembros de la familia, que por su tamaño de celda grande no pueden analizarse mediante métodos de cristalografía convencional.
- Del análisis realizado en este capítulo se deduce que al menos en este caso, un cuasicristal unidimensional puede interpretarse como el límite incommensurable de un conjunto de estructuras *intergrowth* de composición commensurable (aproximantes del cuasicristal), con dominios atómicos continuos.

Parte II

Diseño de una interfaz gráfica para un diffractómetro de rayos-X de haz paralelo

Capítulo 5

Diseño del difractómetro

En este capítulo se presenta una descripción del difractómetro. En las secciones 5.1 y 5.2 se hace una breve introducción al proyecto que ha dado lugar al difractómetro y un resumen de las aplicaciones principales de la difracción de polvo, respectivamente. En la siguiente sección (5.3) se describe el diseño del equipo y sus componentes principales. En la sección 5.4 se hace una discusión más detallada del software de control diseñado por TEKNIKER y como se relaciona con aplicaciones externas, en particular la diseñada durante el desarrollo de este trabajo.

5.1 Introducción

En 1999 se inicia el concurso público para la puesta en marcha de la línea española en el Sincrotrón de Grenoble (ESRF). Ante la constatación de que ninguna empresa del Estado estaba situada entre las 15 empresas candidatas propuestas por el departamento de ingeniería del ESRF (spe, 1993) para la construcción de un difractómetro, el centro tecnológico TEKNIKER propone un proyecto conjunto con el Departamento de Física de la Materia Condensada de la UPV/EHU, el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga y

el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del CSIC con el objeto de diseñar y construir un goniómetro para difracción de polvo. Como proyecto subsidiario y aprovechando el *know-how* adquirido, se propone el desarrollo de un goniómetro convencional de alta precisión, con una fuente de Rayos-X de haz paralelo.

Esta iniciativa estaba fundamentada en la consideración de que la Comunidad Autónoma del País Vasco disponía de la infraestructura mínima en la cadena Ciencia-Tecnología-Industria para poder hacer frente a una oferta de dichas características. Con ello se perseguían, entre otros, los siguientes objetivos:

- Mejorar la oferta en el campo de Rayos-X de la EHU/UPV con un equipo de diseño adaptable a las necesidades cambiantes de la investigación.
- Iniciar la captación de la tecnología necesaria para la creación de equipamiento científico de alta precisión.
- Fomentar la colaboración entre un Centro de la Red Vasca de Tecnología (TEKNIKER) y la Universidad del País Vasco.

5.2 Aplicaciones principales de la difracción de polvo

La aplicación más importante de la difracción de polvo es la identificación y caracterización de materiales (y sus fases) cristalinos desconocidos. Con la estandarización del formato de ficheros de difracción de polvo (PDF) dirigida por el *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), el acceso y la búsqueda de datos sobre fases desconocidas ha sufrido un gran aumento. Actualmente (2006) el PDF cuenta con más de 550 000 entradas entre materiales inorgánico y orgánicos (ICDD, 2006).

El avance en los métodos de computación (Método de Rietveld, *pattern decomposition*,...) ha llevado al refinamiento de estructuras mediante datos de difracción de polvo a ser una de las aplicaciones más utilizadas. La mejora de la resolución de los instrumentos en todas las fases del análisis, ha permitido la solución *ab initio* de estructuras de complejidad moderada a partir de patrones de polvo (Werner, 1986).

Otras aplicaciones típicas de la difracción de polvo son:

- Medidas más precisas de los parámetros de red de materiales cristalinos, por ejemplo aquellos cuyos monocristales presentan maclas (*twinning*).
- Estudio de defectos de red entre capas epitaxiales y sustratos.
- Análisis de superestructuras compuestas de monocristales sobre sustratos.
- Estudio de capas finas policristalinas mostrando orientaciones preferenciales.

Obviamente el número de aplicaciones accesibles para un difractómetro viene establecido por su precisión que, a su vez, queda determinada por la calidad de la mecánica del goniómetro, así como por la ausencia de aberraciones (monocromaticidad y divergencia de la radiación, parafocalización y centrado de la muestra) y por la calidad y cualidad del espécimen a analizar.

5.3 Descripción del difractómetro

En la figura 5.1 puede verse el área de trabajo del difractómetro y todos sus elementos, excepto el ordenador de control y el generador de Rayos-X que se encuentran debajo del área de trabajo. Todo el conjunto esta montado en una estructura de las siguientes dimensiones:

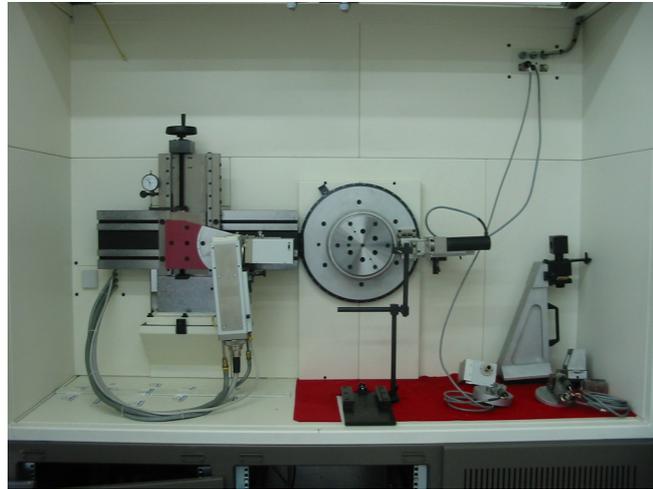


Figura 5.1: Vista general del área de trabajo del difractor. Todo el conjunto está montado dentro de una estructura dotada de las medidas de seguridad apropiadas.

187 cm de ancho \times 145 cm de fondo \times 239,5 cm de alto y 2000 kg de peso.

El goniómetro, el componente novedoso del difractor, ha sido desarrollado por TEKNIKER. El resto de los componentes específicos del difractor (generador de Rayos-X, óptica y detector) han sido adquiridos a la casa comercial Seifert & Co. La óptica del tubo de Rayos-X consiste en un espejo Göbel que permite obtener un haz paralelo (fuertemente colimado en el plano ecuatorial¹), aunque con una severa divergencia axial. El paralelismo del haz permite explotar al máximo la resolución del goniómetro. El ordenador que controla el difractor es un equipo de sobremesa convencional.

¹El plano ecuatorial queda definido por el haz incidente y el haz difractado recogido por el detector. La divergencia axial se produce en la dirección perpendicular al plano ecuatorial

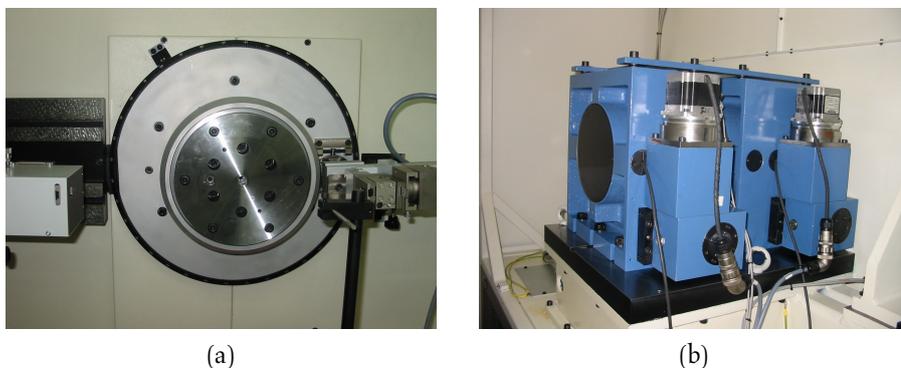


Figura 5.2: (a) Vista frontal del goniómetro. En la parte superior izquierda del círculo exterior puede verse una marca de posicionamiento. El círculo interior dispone de tres orificios (uno en el centro y dos en diagonal hacia la marca de posicionamiento) para el anclaje de los portamuestras. (b) Vista posterior del goniómetro. Puede apreciarse el tamaño de los motores.

5.3.1 Goniómetro

El goniómetro está formado por dos mesas circulares² coaxiales independientes (ver figura 5.2). La mesa exterior tiene un diámetro de 371 mm, soporta el brazo del detector y su giro mide el ángulo, 2θ , entre los haces incidente y difractado. El diámetro de la mesa interior, llamada θ , u ω por motivos tradicionales, es de 230 mm.

El movimiento de las mesas se genera mediante dos motores paso a paso. Los motores cuentan con un divisor y un reductor. Una vuelta completa de cada mesa corresponde a 4500 vueltas del motor. Una vuelta del motor tiene 2000 pasos, por lo cual, el motor se mueve con una precisión de $360^\circ \times 1/(4500 \times 2000) = 4 \cdot 10^{-5}^\circ$. Para poder mover los círculos en pasos tan pequeños, los motores tienen unas dimensiones muy grandes (ver figura 5.2b). El tamaño aproximado de los motores es de 54 cm \times 66 cm \times 52 cm y un peso de 750 kg aproximadamente.

²A las que nos referiremos también como *círculos*

La posición de las mesas se mide mediante *encoders*. Éstos se encargan de transformar el movimiento de rotación de las mesas en señales eléctricas para que la posición pueda ser medida por la tarjeta de control. La resolución de los encoders es de 7200000 pulsos/vuelta, lo que nos da una precisión de posicionamiento de $360/7200000 = 5 \cdot 10^{-5}^\circ$. La velocidad máxima de los círculos es de 0,33 rpm, pero por seguridad se le ha aplicado un límite que no permite superar la velocidad máxima en un 88 % (0,293 rpm).

El control del movimiento está a cargo de una tarjeta comercial (Galil DMC1020). La tarjeta, además, se encarga del sistema del cómputo y adquisición de las medidas facilitadas por los dos encoders incrementales asociados a cada mesa.

El control del posicionamiento se realiza haciendo correcciones en la posición final, y no controlando la trayectoria. Para ello se mide la posición actual de la mesa y se le ordena moverse los grados necesarios en la dirección adecuada. La posición de la mesa se mide a intervalos regulares de tiempo. Si la posición de la mesa permanece durante dos segundos en el rango

$$(x_f - \Delta, x_f + \Delta), \quad (5.1)$$

siendo x_f la posición de destino y Δ cierta tolerancia,³ se da el movimiento por finalizado.

Si la mesa se ha pasado de la posición final x_f , se cambia el sentido de giro y se vuelve a empezar el mismo procedimiento, hasta que la posición permanezca dos segundos en el rango definido por x_f y Δ (5.1).

El control del goniómetro incluye también la verificación del rango máximo de giro en cada dirección que está marcado por unos microinterruptores que definen el fin de carrera en cada caso. Mediante un detector electromecánico de posición asociado a la señal *index* del *encoder*, es posible obtener una posición angular absoluta, puesto que esta señal marca el cero mecánico mostrado en la imagen de la figura 5.2a.

³La tolerancia se mide en términos del número de cuentas del encoder; por lo tanto es múltiplo de $5 \cdot 10^{-5}^\circ$

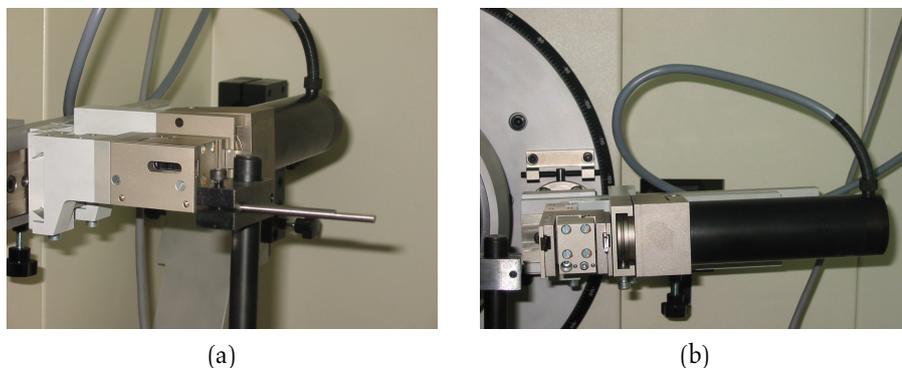


Figura 5.3: Vistas (a) frontal y (b) lateral del detector. En la vista frontal puede verse el pararrayos. En la vista lateral se aprecia el conjunto que contiene las rendijas que controlan la divergencia axial (rendijas de Soller), así como las que definen la apertura del detector en el plano ecuatorial.

Durante el movimiento de la mesa 2θ el fin de carrera juega un papel importante en la seguridad, ya que evita la colisión del detector con el tubo de Rayos-X.

5.3.2 Detector

El detector es un detector de centelleo comercial de la casa Rich. Seifert & Co. e incluye rendijas de Soller y de apertura en el plano ecuatorial (ver figura 5.3).

En un detector de centelleo el *sensor* convierte los Rayos-X en luz visible mediante un proceso de fluorescencia. A continuación un tubo fotomultiplicador detecta la luz emitida por el sensor. Finalmente un amplificador electrónico cuantifica la amplitud de la señal producida por el fotomultiplicador.

El detector está montado sobre un brazo guía que gira solidariamente con la mesa 2θ . El detector puede desplazarse sobre dicha guía, siendo las distancias mínima y máxima desde la muestra al detector de 20 cm

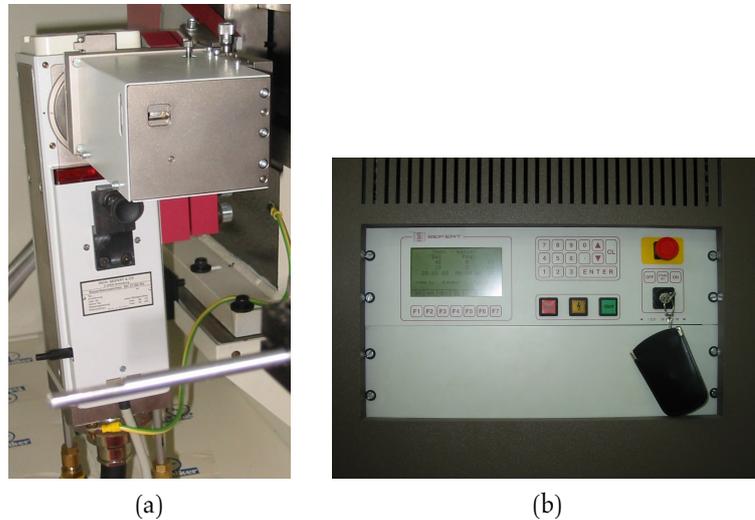


Figura 5.4: Vista (a) frontal del tubo de Rayos-X y la óptica Göbel y (b) frontal del generador donde se muestra el panel de control.

y 32 cm, respectivamente. El detector está controlado mediante una tarjeta de adquisición de datos PC Compact Chanel (PCCC). Esta tarjeta puede controlar hasta un máximo de cuatro detectores simultáneamente. El detector puede gestionarse mediante el programa de control o una aplicación externa que envía los comandos necesarios al *bus* asociado a la tarjeta de adquisición de datos. La comunicación con el detector ha sido implementada, durante la realización del presente trabajo, dentro del programa general de control desarrollado por TEKNIKER.

5.3.3 Generador y tubo de Rayos-X

El generador de Rayos-X es un modelo comercial ISO-DEBYEFLEX 3003 de la casa Rich. Seifert & Co. (ver figura 5.4a).

Los valores máximos de salida del generador son 60kV, 80mA y 3,5kW. Todos los parámetros del generador son accesibles a través de un panel de control (ver figura 5.4b). Desde él también se acciona la apertura y

cierre de los (cuatro posibles) obturadores del tubo (*shutters*). El generador de Rayos-X monitoriza y controla el sistema de refrigeración del tubo, pudiéndose fijar los límites inferiores, tanto de caudal como de presión del agua de refrigeración, adecuados para el funcionamiento del tubo. Por debajo de los valores umbrales establecidos el generador deja automáticamente de suministrar alto voltaje y corriente al filamento del tubo de Rayos-X.

El generador dispone de una interfaz que permite su control remoto y la obtención de datos sobre su funcionamiento mediante una aplicación externa. El interfaz es del tipo RS232C y los comandos son codificados en cadenas de caracteres ASCII. Este interfaz puede utilizarse directamente desde el programa de control desarrollado por TEKNIKER.

El tubo de Rayos-X está montado sobre dos rieles que permiten su movimiento en sentido horizontal y vertical. También puede rotar en el plano ecuatorial del goniómetro. Utilizando estos grados de libertad el tubo puede alinearse fácilmente de forma que los Rayos-X pasen por el eje del goniómetro.

5.3.4 Espejo Göbel

La óptica se encarga de acondicionar el haz de Rayos-X. Los aspectos a controlar son la monocromaticidad y la colimación del haz. El ajuste de estos parámetros debe compatibilizarse con la obtención de un haz suficientemente brillante para poder realizar las medidas en un tiempo razonable.

La óptica del difractómetro esta compuesta por un espejo Göbel (Schuster y Göbel, 1995; Jiang et al., 2001) (ver figura 5.5).

Un espejo Göbel es un espejo parabólico multicapas (ver figura 5.6a) . Esta geometría hace que todos los haces que parten del foco de la parábola emerjan paralelos tras su reflexión en el espejo (figura 5.6b). El ángulo de incidencia de un haz depende del punto donde se ha reflejado (A) (ver figura 5.7). Si llamamos f a la distancia del foco del espejo a un punto A

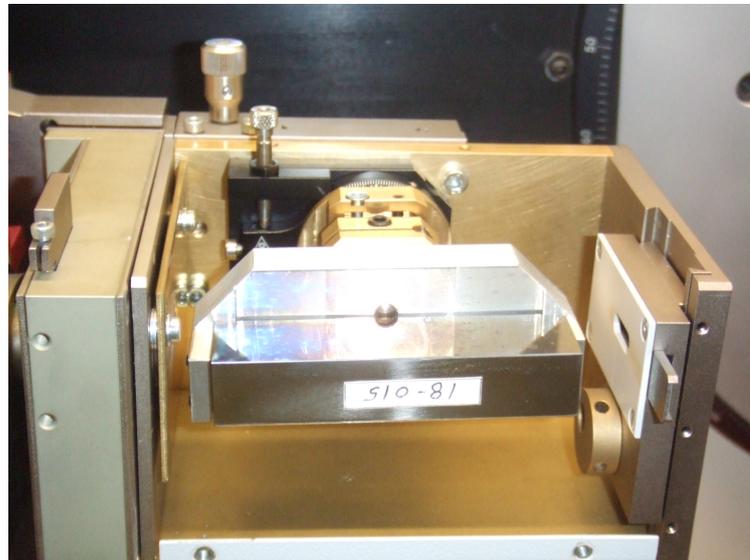


Figura 5.5: Vista lateral del espejo Göbel. La longitud del espejo es de ~ 7 cm. En condiciones de trabajo el espejo está tapado con una carcasa. Los dos tornillos que se ven en la parte superior se utilizan para ajustar la posición del espejo, mediante traslación (vertical en la fotografía) y rotación alrededor de un eje paralelo al eje del goniómetro.

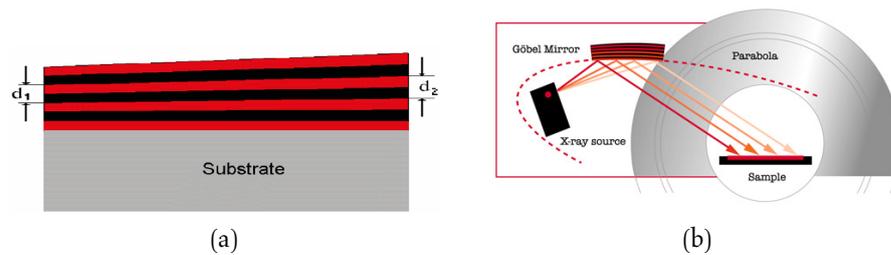


Figura 5.6: Esquema (a) de un espejo Göbel y (b) de su función en el proceso de colimación.

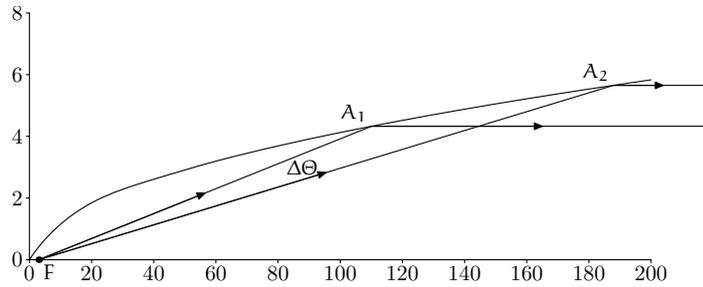


Figura 5.7: Reflexión en una parábola. Los rayos provenientes del foco que inciden en A_1 y A_2 conforman, tras ser reflejados, un haz paralelo.

sobre la parábola, el ángulo de incidencia viene dado por:

$$\Theta(f) = \operatorname{arccot} \left(\frac{2f}{p} - 1 \right)^{1/2}, \quad (5.2)$$

donde p es el parámetro de la parábola. Los espejos multicapas deben cumplir la ley de Bragg en todos los puntos del espejo; por lo tanto, el espaciado interplanar (d) depende de la distancia f y de la longitud de onda (λ) del haz:

$$d(f) = \frac{\lambda}{2 \sin \left[\operatorname{arccot} \left(\frac{2f}{p} - 1 \right)^{1/2} \right]}. \quad (5.3)$$

Un haz paralelo permite una iluminación homogénea del espécimen a analizar, no presenta aberraciones debidas a la planitud de la muestra (como ocurre con un difractor Bragg-Brentano) y mantiene la intensidad (sin considerar el efecto del *scattering* debido al aire) independientemente de la distancia entre la muestra y el detector. Por construcción un espejo Göbel monocromatiza el haz incidente aunque permite el paso de cierta cantidad de radiación K_β .



Figura 5.8: Interior del ordenador de control. Pueden verse las múltiples tarjetas que controlan los distintos componentes del difractorómetro.

5.3.5 CPU de control

Todos los componentes electrónicos están controlados por un PC montado en una caja especial para uso industrial, instalado en el interior de la estructura del difractorómetro. Las distintas tarjetas de control (del goniómetro, detector y generador) están conectadas en *slots* especiales para tarjetas de uso industrial (ver figura 5.8).

Las conexiones de monitor, teclado, ratón y red, se han llevado hasta un panel trasero del difractorómetro. De esta manera, se puede conectar un teclado, ratón y monitor al ordenador y controlar el difractorómetro *in situ*.

El ordenador tiene un procesador AMD K6 con 30 MB de memoria RAM. El disco duro es 10 MB y el sistema operativo del ordenador es Windows 95.

5.4 Diseño del programa de control

El software diseñado por TEKNIKER permite monitorizar y controlar diferentes elementos del difractorómetro de dos modos distintos; mediante una interfaz de usuario o mediante una aplicación independiente a través de una conexión vía Internet.

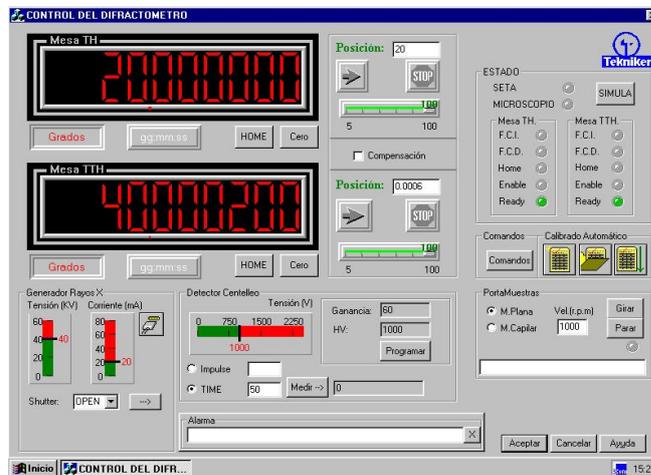


Figura 5.9: Interfaz gráfica del programa de control.

El interfaz de usuario, mostrado en la Figura 5.9, presenta de una forma gráfica el estado de los componentes principales del difractor. Así mismo, es posible llevar a cabo acciones sobre los elementos del difractor.⁴

El problema de esta interfaz es la imposibilidad de automatizar la secuencia de comandos necesarios para realizar una medida. Una medida implica la acción coordinada de los distintos componentes del equipo y de manera muy esquemática, se requiere el movimiento de los círculos, la apertura del *shutter* y el correspondiente conteo del sistema de detección.

Para superar este problema, el software de control puede comunicarse con una aplicación externa que realice todos los pasos necesarios para una medida automática sin tener que rehacer el sistema de control. Esta comunicación se realiza, como se ha mencionado, mediante una conexión vía Internet. En la figura 5.10 puede verse un esquema de la relación entre una aplicación externa y el difractor.

⁴Puede obtenerse más información sobre el funcionamiento del interfaz gráfica de usuario en el Manual de Instrucciones (Fernández et al., 2002) del difractor.

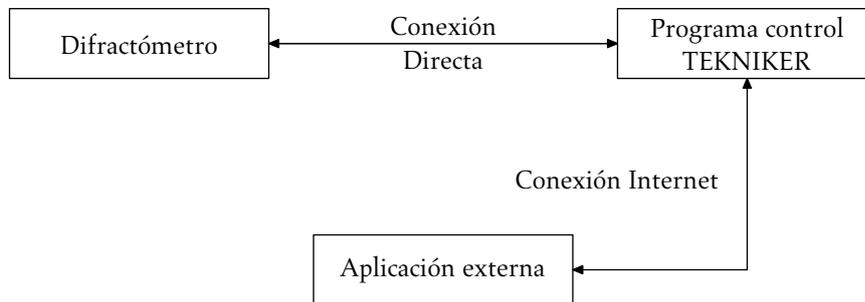


Figura 5.10: Diagrama de la comunicación entre una aplicación externa y el difractor.

5.4.1 Comunicación con una aplicación externa

La comunicación entre el programa de control y la aplicación externa se realiza a través de la red usando un Modelo Cliente-Servidor (MCS) (véase la figura 5.11). Los difractómetros comerciales habituales suelen integrar los programas de control y de medida en uno. De este modo la conexión entre el ordenador donde residen los programas y el difractor suele ser directa eliminándose la posibilidad de un control remoto del equipo.

En las próximas secciones veremos más detalladamente cómo se lleva a cabo esta comunicación entre el programa de control y una aplicación externa.

5.4.1.1 Modelo Cliente-Servidor

Un uso típico de las comunicaciones vía Internet es la programación con el MCS. En este modelo de programación un programa, el cliente, hace peticiones a otro programa, el servidor. A cada petición recibida el servidor envía una respuesta al cliente. Los tipos de peticiones son muy variados. El cliente puede requerir información de una base de datos, la realización de algún cálculo, o como en nuestro caso, la acción del servidor sobre otra máquina.

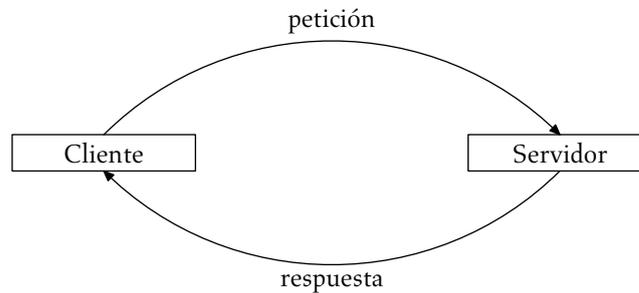


Figura 5.11: Diagrama del Modelo Cliente-Servidor (MCS).

El MCS no restringe la conexión a un único cliente por servidor. De hecho, el caso más típico es el del servidor que puede atender a múltiples clientes al mismo tiempo.

La respuesta dada por el servidor puede ser a la vez una petición. En este caso, la función de cliente y servidor se intercambian y el papel que cada programa lleva a cabo no es único. Sin embargo, la mayoría de la veces está claro qué máquina actúa principalmente como servidor y cuál como cliente, y por lo tanto, se les puede asignar el nombre de cliente o servidor.

La ventaja principal del MCS es la posibilidad de crear diferentes programas cliente para un mismo servidor, y así, facilitar la construcción de nuevas aplicaciones.

El envío de peticiones se basan en protocolos y estándares muy rígidos para que no haya ambigüedades en la comunicación. En la próxima sección describiremos los dos protocolos más básicos de la comunicación en red.

5.4.1.2 Comunicación a través de la red

Las conexiones vía red se basan en el conjunto de protocolos TCP/IP (Stevens, 1993). Los protocolos más conocidos son *Transmission Control Protocol* (TCP) e *Internet Protocol* (IP), pero existen otros como *User Datagram Protocol* (UDP).

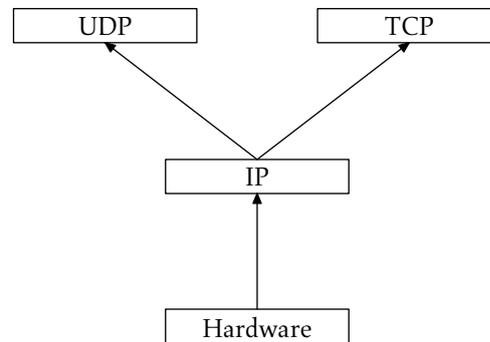


Figura 5.12: Diagrama de la relación entre los protocolos de comunicación.

Estos protocolos se encargan de hacer llegar la información de un ordenador a otro. A grandes rasgos, todo ordenador conectado a Internet posee un número único que lo identifica, una «dirección IP». Los protocolos funcionan en un modelo a capas; los de más alto nivel se basan en el trabajo realizado por los de menor nivel. El protocolo IP es el de menor nivel (véase la figura 5.12). Su labor consiste en tomar el paquete de información a transmitir, conocido como *socket*, y añadirle una cabecera con la dirección del ordenador de destino y la del de origen.⁵

Los *sockets* son transmitidos por el hardware (routers, modems, ...) y pueden llegar o no llegar al ordenador de destino.⁶ En caso de que lleguen, los *sockets* pueden contener errores o haber llegado en distinto orden al que han sido enviados.⁷

En este punto entran en juego otros protocolos. UDP se encarga de que los *sockets* que lleguen al ordenador de destino no contengan errores. UDP no garantiza que los *sockets* mandados lleguen en el orden correcto, ni siquiera garantiza que lleguen.

⁵En realidad, la cabecera contiene muchos más datos, como por ejemplo el tamaño del *socket* en bytes.

⁶Los *sockets* pasan a través de muchas redes y ordenadores antes de llegar a su destino. En estos viajes existe cierta probabilidad de que algún *socket* se pierda por el camino.

⁷Cada *socket* puede recorrer distintos caminos hasta llegar al ordenador de destino.

El protocolo TCP, sin embargo, se encarga de asegurar que los paquetes enviados lleguen siempre, sin errores y en el orden correcto. Para asegurar estas características, el protocolo TCP requiere mayor tiempo en el envío y recepción de los *sockets* que el UDP.

En el caso de que la comunicación requiera que todos los *sockets* lleguen en el orden correcto es más fácil programar usando TCP, puesto que tarde o temprano habrá que desarrollar una rutina para hacer esta comprobación.⁸

Sin embargo, hay aplicaciones, como el envío de vídeo por red en directo (*streaming*) donde prima la velocidad de transmisión, en los que no importa perder algunos *sockets* por el camino.

5.4.2 Detalles técnicos

El programa de control ha sido desarrollado para el sistema operativo Windows 95 de Microsoft. El lenguaje de programación utilizado fue C++.⁹ El protocolo de comunicación utilizado al desarrollar el programa de control fue UDP. El hecho de que UDP no sea un protocolo «fiable,» implicó en primer lugar, el tener que implementar un algoritmo de control de *sockets*. El algoritmo utilizado fue la comprobación lineal (Stevens, 1997). Básicamente consiste en añadir un número que identifique a los *sockets*. Los *sockets* son numerados consecutivamente y el programa de control se encarga de verificar que los *sockets* recibidos sean consecutivos. En caso de fallar un *socket* se pide al cliente que lo retransmita.

El hecho de utilizar los UDP dificulta la posibilidad de desarrollar clientes que se conecten a la vez al servidor. La ventaja de los *socket* UDP frente a los TCP, la mayor velocidad de transmisión, no es significativa en el caso del difractorómetro, ya que el programa de medida está conectado en la misma subred (la subred de la universidad) que el programa de control. Es cierto, que tampoco tiene sentido que haya

⁸Y seguramente será mas ineficiente que el método utilizado en el protocolo TCP.

⁹Como entorno de programación se ha utilizado Visual Studio de Microsoft, por lo que se han usado librerías específicas de dicho entorno.

dos programas cliente llevando a cabo acciones sobre el difractorómetro (¡no puede hacerse más de una medida al mismo tiempo!). Sin embargo, es posible concebir programas que monitoricen el difractorómetro. Por ejemplo, podría crearse un programa que mostrase la evolución de la medida y de distintos parámetros del difractorómetro.¹⁰ Estos programas de monitorización complementarían el programa que lleva a cabo la medida.

Por estos motivos, se decidió sustituir el uso del protocolo UDP por el TCP. En estos momentos el programa de control permite la conexión de un único cliente. Una vez que se decida crear aplicaciones adicionales bastará con aumentar el número de clientes permitidos y desarrollar un esquema de trabajo que impida la interferencia entre programas externos.

5.4.3 Seguridad

El difractorómetro cuenta con varios elementos de seguridad muy comunes en este tipo de equipos. Entre ellos está una llave que acredita que el difractorómetro va a ser utilizado por personal autorizado.

Para conectar la etapa de alta tensión del generador es necesario que el programa de control esté funcionando. Si las puertas están abiertas sólo se activará la alta tensión cuando la llave de autorización este colocada y girada en sentido horario.

Cuando se ordena abrir el *shutter*, las puertas, si están cerradas, son bloqueadas mediante cierres accionados por electroimanes. Si las puertas están abiertas solo se abrirá el *shutter* si la llave está colocada y girada en sentido horario. Al ordenar el cierre del *shutter* las puertas se desbloquearán si están cerradas.

Cuando se emite un comando de puesta en marcha de los círculos las puertas, si están cerradas, son de nuevo bloqueadas antes de comenzar el movimiento requerido. Si las puertas están abiertas y la llave no está

¹⁰Incluso podría añadirse una *webcam* para tener una visión física del difractorómetro.

colocada, los círculos no se moverán. Si la llave está colocada y girada en sentido horario, se moverá el círculo θ pero no el 2θ como medida de seguridad contra atrapamientos.

Capítulo 6

Diseño de la interfaz gráfica DiXP

En este capítulo se presenta una descripción de la interfaz gráfica de medida, DiXP, desarrollado para el difractor. Después de una introducción (sección 6.1) general del programa se describen los dos niveles de configuración, general y «por medida», (secciones 6.2 y 6.3). En la sección 6.4 se describe cómo se lleva a cabo una medida. En las últimas secciones se muestran aspectos sobre el uso general de DiXP (6.5) y algunos detalles técnicos del programa (6.6).

6.1 Introducción

La Interfaz gráfica para controlar las medidas, DiXP, ha sido desarrollado para cumplir los siguientes objetivos:

- Facilitar la tarea de hacer una medida con el difractor, mediante una interfaz gráfica de usuario (GUI).
- Aprovechar las posibilidades de control remoto del difractor, utilizando la comunicación con el programa de control a través de la red.

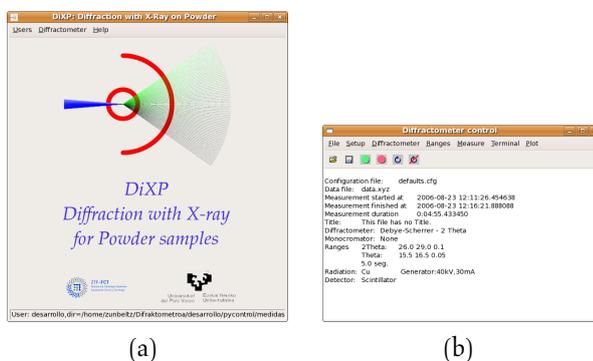


Figura 6.1: (a) Ventana principal de DiXP y (b) ventana utilizada para el control y la realización de medidas.

- Utilizar la capacidad de comunicación del programa de control, de forma que DiXP sea multiplataforma y pueda funcionar prácticamente desde cualquier ordenador y bajo los sistemas operativos utilizados más habitualmente.

En la figura 6.1 pueden verse la ventana principal de DiXP que se muestra al ejecutar el programa y la ventana dedicada a la configuración del difractor y la realización de medidas.

La parte principal del programa consiste en la configuración del difractor y en la realización de la medida. Los parámetros que intervienen en una medida, son asignados en dos niveles. En primer lugar hay una configuración estándar, por defecto, que afecta a todas las medidas. Esta configuración por defecto puede cambiarse mediante su propia ventana de diálogo, aunque muchos de los valores deberían permanecer inalterados. En segundo lugar, la mayoría de los parámetros pueden ser ajustados independientemente a la hora de realizar una medida. En las secciones siguientes veremos cómo se configura el difractor en estos dos niveles.

6.2 Configuración estándar del difractorómetro

Mediante el menú `Diffractometer>Default Configuration`, se accede a una ventana de diálogo donde pueden verse todos los parámetros configurables del difractorómetro, agrupados (según su función) como se observa en la figura 6.2 y se describe en las siguientes secciones.

6.2.1 Generador de Rayos-X

Los parámetros básicos correspondientes al generador son el voltaje y la intensidad de corriente en el filamento. Los valores por defecto correspondientes pueden ajustarse dentro de los valores máximos permitidos (fijados por las características del tubo de Rayos-X). Así mismo es posible activar/desactivar las siguientes opciones:

- Desconectar la etapa de alta tensión del generador al final de la medida.
- Abrir y cerrar el *shutter* del tubo de Rayos-X en cada punto de la medida.
- No conectar la alta tensión del generador (útil para realizar pruebas del difractorómetro que no necesitan Rayos-X).

6.2.2 Detector

Mediante esta ventana (Ver figura 6.2b) se configuran las tres partes básicas del detector; el generador de alto voltaje, el amplificador y el analizador. Los valores que se utilizan por defecto se han obtenido mediante el procedimiento que se describe en el apéndice C.

En lo que se refiere al generador de alto voltaje, únicamente puede modificarse la diferencia de tensión suministrada. El valor de voltaje



Figura 6.2: Ventanas de configuración por defecto (a) del generador y (b) el detector.

cubre el rango de 0 V a 2250 V. El mejor valor para el voltaje se ha fijado en 1600 V.

El amplificador tiene dos polaridades, positiva y negativa, y dos constantes de tiempo T0 (0,25 μ s) y T1 (1 μ s). Estas constantes de tiempo están relacionadas con el valor máximo de la señal y el ruido generado por el amplificador. La ganancia del amplificador tiene un rango de valores entre 1 y 1000. Para la polaridad positiva y la constante de tiempo T0, el mejor valor de la ganancia es 55.

El analizador puede funcionar en 3 modos distintos: discriminador, analizador 1 y analizador 2. En el modo analizador el detector sólo mide los pulsos situados entre el nivel bajo (*low level*) y el nivel alto (*upper level*). En el modo discriminador todo los pulsos por encima del nivel bajo son tenidos en cuenta. Hemos encontrado que el mejor modo de funcionamiento es con los niveles en 2 V y 750 V, usando el modo discriminador.

6.2.3 Portamuestras

El portamuestras puede configurarse para usar muestras en capilar o muestras planas (geometrías Debye-Scherrer y Reflexión respectiva-

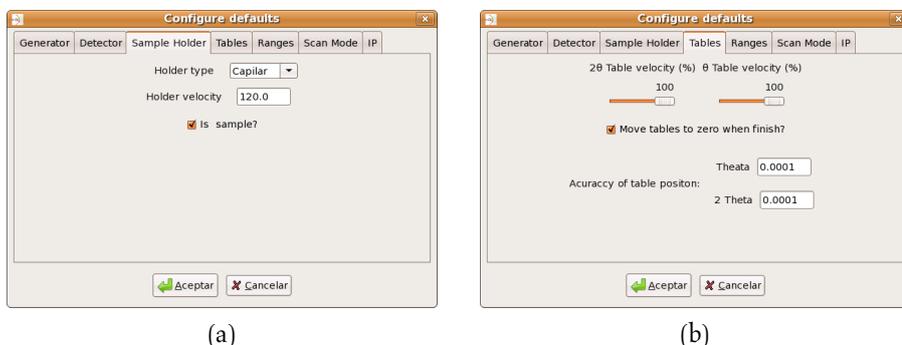


Figura 6.3: Ventanas de configuración por defecto del (a) portamuestras y (b) las mesas.

mente). Además es necesario definir una velocidad de rotación (en rpm) para la muestra (Ver figura 6.3a). La velocidad de rotación se define porcentualmente con respecto a la velocidad máxima permitida; que es 787 rpm para las muestras planas y 380 rpm para los capilares.

También puede seleccionarse si hay o no hay una muestra en el portamuestras. Esta opción se usa para que en los procesos de alineamiento (ver sección 6.4.1) el portamuestras no gire innecesariamente.

6.2.4 Goniómetro

El control de los dos grados de libertad del goniómetro incluye la velocidad de giro y la precisión en el posicionamiento (figura 6.3b).

La velocidad se define mediante el porcentaje sobre la velocidad máxima de giro (ver sección 5.3.1). Esta velocidad se usa en los movimientos individuales de las mesas (ver *Drive Circles* en la página 137) y los movimientos iniciales de las medidas. Durante la medida el programa ajusta automáticamente la velocidad de las mesas dependiendo del ángulo que se quiere rotar.

La precisión en el movimiento de las mesas es un parámetro crítico respecto al tiempo que tardan las mismas en posicionarse. Su valor se

da en grados, siendo el valor mínimo la precisión nominal, $5 \cdot 10^{-5}^\circ$ (véase la sección 5.3.1). En el apéndice B se muestra una tabla que relaciona el tiempo de posicionamiento con la precisión requerida para el posicionamiento de los círculos. Es posible, también, activar/desactivar la opción de llevar las mesas a la posición cero una vez finalizada la medida.

6.2.5 Modos de medida

A la hora de definir el tipo de medida hay dos parámetros fundamentales. El «Modo de medida» define la geometría que se va a utilizar y, por consiguiente, el tipo de portamuestras.¹ Este parámetro puede adoptar uno de los dos valores Debye-Scherrer o Reflexión

El «Tipo de medida» permite definir cual es el movimiento de las mesas. Cada una de las mesas, θ y 2θ , pueden moverse independiente o sincronizadamente (ver figura 6.4a). En resumen, el movimiento viene dado por uno de los siguientes tipos:

- Theta : 2 Theta. Implica que el círculo 2θ se mueve con un incremento angular (o «paso») doble respecto círculo θ .
- Theta : Theta. Los 2 círculos se mueven con el mismo paso.
- Theta. El círculo θ se mueve mientras que el círculo 2θ permanece estacionario. Este tipo de medida se conoce como *rocking curve*.
- 2 Theta. El círculo 2θ es el que se mueve, mientras que θ permanece estacionario.

La medida puede realizarse a tiempo constante (la manera más habitual) o a número de cuentas constante.

¹El portamuestras es seleccionado automáticamente por el programa.

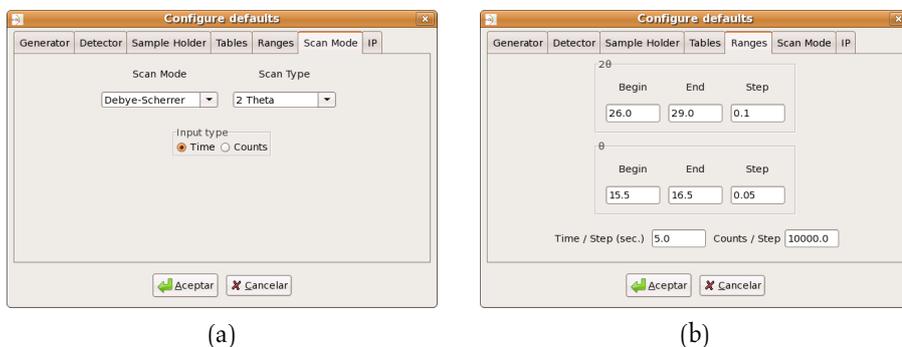


Figura 6.4: Ventanas de configuración por defecto (a) del modo de medida y (b) los rangos de medida.

6.2.6 Rangos de medida

En esta ventana (figura 6.4b) se definen los ángulos de comienzo, fin y el incremento angular de las mesas θ y 2θ , así como el tiempo de medida (o las cuentas a acumular) en cada paso. En el caso de que las mesas se muevan sincronizadamente sólo se tienen en cuenta los valores definidos para la mesa 2θ .

6.2.7 Comunicación

A través de esta ventana (figura 6.5) se configuran la dirección IP y el puerto al que se conecta DiXP.

6.3 Parámetros de la medida

Partiendo de la configuración estándar del difractómetro, DiXP permite ajustar muchos de los parámetros del difractómetro para una medida específica. Entre estos parámetros los más importantes son aquellos que definen qué tipo de medida se va a llevar a cabo.



Figura 6.5: Ventana de configuración por defecto de la dirección IP y del puerto de comunicación.

Desde la ventana inicial de DiXP (ver figura 6.1a), mediante el uso del menú *Diffractometer>Measurements*, pasamos a la ventana de diálogo desde donde podemos controlar el difractómetro (figura 6.1b). Aquí se encuentra el menú y la barra de herramientas utilizadas para llevar a cabo las medidas y controlar el difractómetro. Los iconos  y  sirven para abrir y cerrar el *shutter* (ver sección 6.3.5). Para hacer rotar y detener la muestra se utilizan  y . Toda la información relevante sobre la medida se muestra en el área de texto.

En las siguientes secciones iremos describiendo las distintas partes del menú y de la barra de herramientas, en función de la acción que quiera llevarse a cabo sobre el difractómetro.

6.3.1 Tipos de medida

Cuando se activa esta ventana se acceden a los parámetros ya descritos en la sección 6.2.5.

6.3.2 Rango de medida

Mediante el menú *Ranges>Edit Ranges* pueden asignarse los rangos de medida, de modo similar a como se ha indicado en la sección 6.2.6.

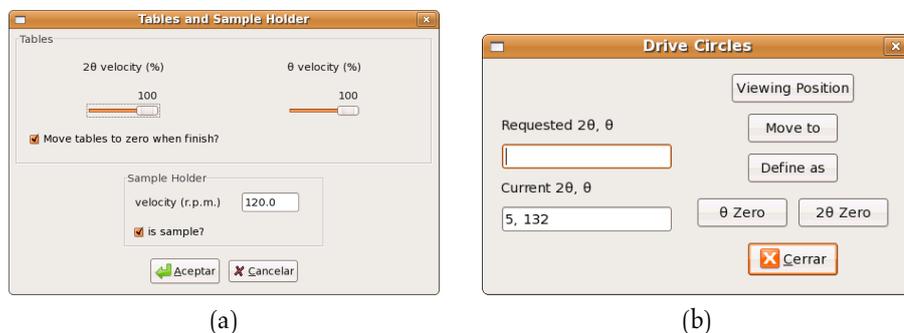


Figura 6.6: Ventanas para (a) configurar y (b) controlar directamente los círculos.

6.3.3 Control de círculos y portamuestras

En el control de los círculos y portamuestras podemos distinguir dos tipos de actuaciones. Por un lado, está el control durante una medida. Por otra parte está la acción directa sobre estos componentes del difractómetro.

Mediante el menú `Setup>Tables and Sample Holder` se accede al cuadro de diálogo de la figura 6.6a. Aquí pueden redefinirse los valores de los parámetros que han sido descritos en la sección 6.2.3.

La actuación directa sobre los círculos se realiza a través del uso del menú `Diffractometer>Drive Circles` (figura 6.6b). En esta ventana aparece la posición actual de los círculos. El botón «Define as» define las posiciones actuales como las posiciones introducidas en la ventana `Requested 2θ, θ`. En particular, podemos definir las posiciones de las mesas como 0 mediante los botones «θ zero» y «2θ zero». Con el botón «Move to» las mesas se mueven a la posición solicitada y con el botón «Viewing position», la mesa 2θ se mueve para dejar espacio al microscopio utilizado para el alineamiento. Mediante los menús `Diffractometer>Start sample holder` y `Diffractometer>Stop sample holder` se puede hacer girar y detener el portamuestras.

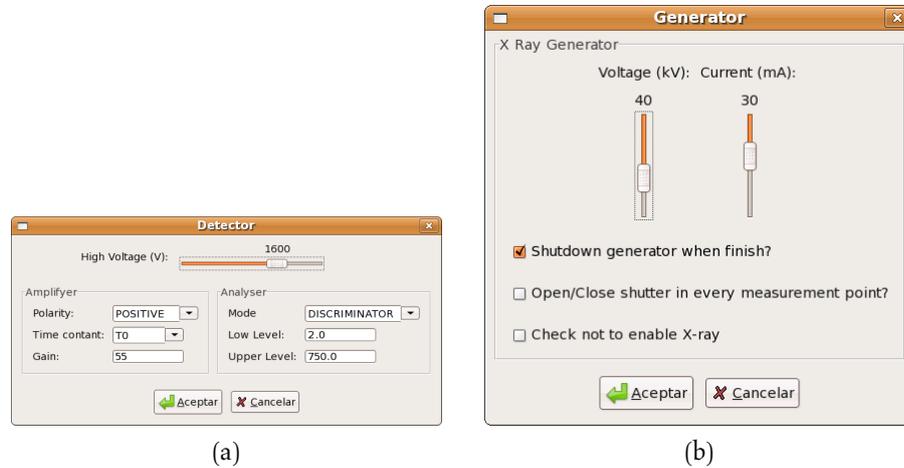


Figura 6.7: Ventana para la configuración (a) del detector y (b) el generador.

6.3.4 Detector

A la hora de realizar una medida es posible configurar el detector con tanto detalle (figura 6.7a) como en la configuración por defecto del difractómetro (ver sección 6.2.2 en la página 131).

6.3.5 Generador

Los valores del voltaje y la corriente de filamento del tubo de Rayos-X pueden programarse como se muestra en la figura 6.7b. El resto de las opciones son iguales a las de la configuración estándar del mismo (ver la sección 6.2.1 en la página 131).

También es posible actuar sobre el generador directamente. Concretamente es posible abrir y cerrar el *shutter* del tubo de Rayos-X mediante los menús `Diffractometer>open Shutter` y `Diffractometer>close Shutter`.

6.4 Procedimiento para la realización de medidas

Para llevar a cabo una medida deben seguirse los siguientes pasos:

1. Alinear el detector con el haz incidente.
2. Si la medida se realiza con una muestra plana hay que alinear el portamuestras de forma que en $\theta = 0$ la muestra esté paralela al haz.
3. Si la muestra está encerrada en un capilar hay que ajustar la cabeza goniométrica en la que se encuentra, para situar el capilar perpendicular al plano ecuatorial.
4. Realizar la medida.

En las siguientes secciones describiremos estos pasos mas detalladamente.

6.4.1 Alineamiento de los círculos y portamuestras

Antes de cada medida es necesario, si la electrónica de control se ha apagado, y recomendable, como norma general,² llevar a cabo un alineamiento de los círculos. Para alinear el detector con el haz primario es preciso posicionar correctamente el círculo 2θ . Cuando se utiliza la geometría de Reflexión es preciso alinear también el círculo θ .

²Los goniómetros están afectados en mayor o menor grado de *backslash*, es decir no puede garantizarse que tras una medida los círculos retornen, dentro de la precisión nominal del goniómetro, a las posiciones iniciales

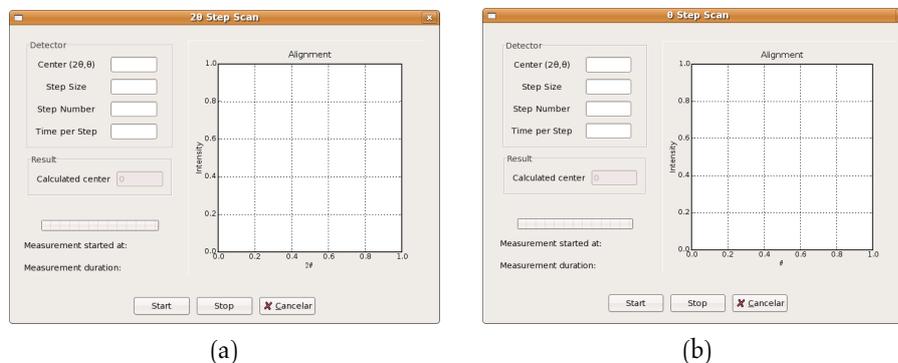


Figura 6.8: Ventana de diálogo para el alineamiento del los círculos (a) 2θ y (b) θ .

6.4.1.1 Alineamiento de la mesa 2θ

A la ventana para llevar a cabo el alineamiento de la mesa 2θ (figura 6.8a) se accede mediante el menú `Measurement>2 Theta Step Scan` y se muestra en la figura 6.8a.

En este procedimiento se busca colocar el origen de la posición del círculo 2θ , que soporta el detector, en el centro del haz primario. Para ello hay que definir la posición inicial, $2\theta_o$, el número de pasos, N , que realizará el detector (*Step Number*) y el tamaño de cada paso $\Delta\theta$ (*Step Size*). El detector medirá un rango definido por $2\theta_o - \frac{1}{2}N \cdot \Delta\theta$ y $2\theta_o + \frac{1}{2}N \cdot \Delta\theta$. En cada posición el detector medirá durante el tiempo definido por *Time per Step*. Al terminar, el pico medido se ajusta a una función *PseudoVoight*.³ La posición del máximo de este ajuste se muestra como *Calculated center*. De esta forma podemos llevar el detector a la posición calculada (ver sección 6.3.3 en la página 137) y definir esta posición como el θ del círculo 2θ .

³La función *PseudoVoight* se define como $I(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$, donde $L(x) = (1 + x^2)^{-1}$ (función lorentziana), $G(x) = \exp[-(\ln 2)x^2]$ (función gaussiana), $x = (2\theta - 2\theta_0)/\omega$ y ω es la anchura a media altura del pico. Los parámetros a ajustar son η , θ_0 y ω .

6.4.1.2 Alineamiento de la mesa θ

Mediante el menú `Measurement>2 Theta Step Scan` se accede a la ventana (figura 6.8b) para llevar a cabo el alineamiento de la mesa θ . Esta ventana es igual a la utilizada para el alineamiento de la mesa 2θ .

Este alineamiento sólo es necesario si se utiliza la geometría de Reflexión. En estos casos, es preciso situar inicialmente el portamuestras paralelo al haz primario. Cuando esto ocurre, el portamuestras hace la menor sombra posible sobre el haz. Tras situar el detector en la posición $2\theta = 0$, el proceso de alineamiento consiste en hacer oscilar un poco el portamuestras (girando el círculo θ a pequeños pasos) y determinar en qué ángulo la intensidad medida por el detector ha sido mayor. En esa posición el portamuestras estará paralelo respecto al haz. Los parámetros necesarios para alinear el círculo θ son idénticos a los descritos en la sección 6.4.1.1.

6.4.1.3 Ajuste del portamuestras para capilares

Cuando la muestra se coloca en un capilar es necesario ajustar su posición de modo que esté lo más perpendicular posible respecto al haz incidente. Dicha operación se realiza con un microscopio. Para ello puede utilizarse el botón *Viewing Position* de la ventana de diálogo *Drive Circles* (véase la figura 6.6). Después el alineamiento se realiza manualmente, ajustando los arcos y traslaciones de la cabeza goniométrica que sustenta el capilar.

6.4.2 Puesta en marcha de la medida

Una vez realizados los alineamientos pertinentes y ajustados los parámetros de la medida, el difractómetro está preparado para realizarla. Todos los datos relacionados con la medida aparecen en el área de texto de la ventana de control del difractómetro (figura 6.1b).

Mediante el menú `Measure>Data Collection` se accede al cuadro de diálogo para comenzar y monitorizar la medida (ver figura 6.9).

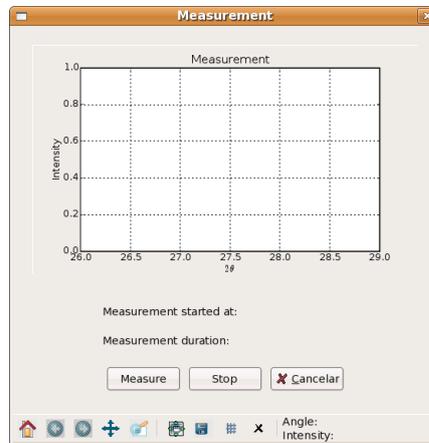


Figura 6.9: Ventana de diálogo para la realización de medidas.

La mayor parte de la ventana la ocupa el área donde se muestran gráficamente los datos recibidos por el programa. Los ejes de la gráfica se escalan automáticamente dependiendo de los puntos medidos. La barra de herramientas que aparece en la parte inferior permite manipular la gráfica obtenida. Estas herramientas se describen en la sección 6.5.3. Mediante el botón **Measure** se pone en marcha la medida. Para parar la medida en cualquier momento puede utilizarse el botón **Stop**. La ventana se cierra con el botón **Cancelar**.

6.5 Otras utilidades de DiXP

En esta sección describiremos otras opciones de funcionamiento de DiXP no relacionadas directamente con la realización de medidas.

6.5.1 Ficheros de datos

Cuando se han definido los parámetros de una medida y antes de realizarla es aconsejable guardar esos valores en un fichero. Para ello

puede usarse el menú File>Save as y File>Save o el botón de la barra de herramientas . El programa guarda los ficheros con la extensión .cfg.⁴

Una vez elegido el nombre del archivo de configuración el programa asignará automáticamente el mismo nombre, pero con la extensión .xyz, al archivo de datos. Este archivo de datos consiste en una cabecera de varias líneas (todas las líneas comienzan con el símbolo #) seguida de los datos de la posición y la intensidad en dos columnas. A continuación se muestran las primeras líneas de un archivo de datos.

```
#####  
#  
# Configuration file: defaults.cfg  
# Data file: data.xyz  
# Measurement started at 2006-07-04 10:08:23.802276  
# Measurement finished at 2006-07-04 10:09:39.861943  
# Measurement duration 0:01:16.059667  
# Title: This file has no Title.  
# Diffractometer: Debye-Scherrer - 2 Theta  
# Monocromator: None  
#  
# Ranges 2Theta: 26.0 29.0 0.1  
# Theta: 15.5 16.5 0.05  
# 5.0 seg.  
# Radiation: Cu Generator:40kV,30mA  
# Detector: Scintillator  
#  
#####  
-33.27005 5  
-33.27005 4  
-33.1701 4  
-32.96995 9
```

⁴ Si el nombre del fichero tiene la extensión .cfg no se añade una extensión más.

```
-32.67 9  
-32.26985 1  
...
```

Como puede verse en la cabecera se muestran los nombres de los archivos de configuración y de datos. También se muestra la hora de comienzo y fin de la medida, así como la duración de la misma. Las siguientes líneas muestran la información necesaria sobre la configuración del difractor a la hora de hacer la medida. Las líneas siguientes al separador formado por caracteres # son los datos de la medida.

El programa también guarda los datos de la medida en un fichero tipo CIF, usando el mismo nombre, pero con extensión .cif. Todos los ficheros son ficheros ASCII, por lo que pueden leerse y editarse con un simple editor de texto.

6.5.2 Control de usuarios

DiXP posee un sistema para el control de usuarios. Cada usuario dispone de un nombre de usuario y una carpeta donde se guardarán sus archivos. En el menú User se muestran las dos acciones que pueden llevarse a cabo en cuanto a la gestión de usuarios. Por un lado pueden añadirse más usuarios al sistema (New User). Por otra parte puede seleccionarse el usuario activo (Select user) que controlará el equipo. En las figuras 6.10a y 6.10b se muestran los diálogos correspondientes a estas acciones.

DiXP muestra en la barra de estado el usuario activo y su directorio. Al empezar una nueva sesión el último usuario que fue seleccionado es el usuario activo.

6.5.3 Representación gráfica de una medida

Una vez abierto un fichero de configuración de una medida ya realizada o con la medida recién finalizada (ver sección 6.5.1), puede utilizarse



Figura 6.10: Ventana de diálogo para (a) añadir un nuevo usuario y (b) seleccionar el usuario activo.

el menú `plot` para obtener la correspondiente representación gráfica, que aparecerá en el centro de una ventana de diálogo similar a la del comando `measurement` (ver figura 6.9), en cuya parte inferior aparece una barra de herramientas con los siguientes iconos:



Home. Vuelve a mostrar la vista inicial de la gráfica.



Back. Muestra la vista anterior.



Forward. Muestra la vista siguiente.



Pan. Permite mover el área de la vista arbitrariamente en las direcciones x e y .



Zoom. Permite hacer zoom sobre la gráfica.



Configure subplots. Permite configurar subgráficas. Esta opción no está activada.

-  **Save.** Permite guardar la gráfica en un archivo. Puede guardarse en los formatos *PS*, *EPS*, *SVG*, *PNG* y *BMP*.
-  **Grid.** Muestra un retículo sobre la gráfica.
-  **Close.** Cierra el diálogo.

6.5.4 Terminal

DiXP contiene, integrada, una pequeña aplicación llamada Terminal. Ésta se comunica con el programa de control escribiendo manualmente los *sockets* que se van a mandar. Como puede verse en la figura 6.11 una vez rellenados los campos necesarios del *socket*, éste se envía pulsando el botón *send*. En el área de texto inferior se obtiene la respuesta del programa de control. Esta aplicación es útil como ejemplo de la comunicación con el programa de control y para la prueba de nuevos comandos de comunicación.

6.6 Detalles de implementación

DiXP se ha desarrollado enteramente en Python. Python (van Rossum, 1986) es un lenguaje de programación de código libre orientado a objeto, interpretado, dinámico y multiplataforma. Para construir el GUI, se ha utilizado la librería gráfica wxPython (Dunn, 1996). Esta basada en la librería wxWidgets (Smart, 1992), escrita en C++, que tiene más de catorce años de desarrollo.⁵ wxPython es multiplataforma, pero a pesar de ello tiene una apariencia nativa en cada sistema operativo porque utiliza las librerías propias del sistema.

El programa consta de aproximadamente 5000 líneas de código repartidos de 31 ficheros. A continuación veremos algunos de los detalles más importantes de la implementación.

⁵Hasta 2004 la librería era conocida con el nombre wxWindows.



Figura 6.11: Ventana de diálogo de la aplicación Terminal.

6.6.1 Comunicación

wxPython es una librería gráfica basada en eventos. Básicamente cuando se ejecuta la aplicación el programa entra en un bucle infinito en el que se van despachando los eventos recibidos. Los eventos pueden ser señales enviadas por el sistema operativo o en su mayoría, eventos producidos al interactuar el usuario con el programa.⁶

Sin embargo, cuando la aplicación tiene que llevar a cabo procesos de larga duración, como hacer las medidas, el bucle principal del programa se ve interrumpido y parece que la aplicación se ha congelado. Una solución para evitar estas situaciones es llevar a cabo la comunicación en un «hilo» (*thread*) distinto al del bucle principal. Por este motivo la comunicación llevada a cabo por los módulos de medidas (tanto el de hacer medidas como el encargado de los alineamientos de los círculos)

⁶El libro *wxPython in action* (Rappin y Dunn, 2006) contiene una buena introducción a la programación de aplicaciones gráficas basadas en eventos.

usan un *thread* de comunicación. La programación con distintos *thread* es bastante complicada puesto que aparte de tener que establecer algún tipo de comunicación entre los *threads*, hay que sincronizarlos de algún modo. El método utilizado para la comunicación entre *threads* ha sido la de generar eventos en el *thread* de comunicación para pasar información al bucle principal.

El módulo de comunicación es totalmente independiente del programa principal. Por lo tanto puede utilizarse para crear otras aplicaciones que se comuniquen con el difractor. A continuación se muestra un pequeño *script* que imprime en pantalla la posición del círculo θ

```
# Importa modulo de comunicación
from comunicacion import *

# Crea un socket para comunicarse con el Difractor
DifSock = diffracsocket("555.555.555.555",22)

# Imprime la posición del círculo  $\theta$ 
print DifSock.GetPosition("th")
```

6.6.2 Archivos de configuración y de datos

Los ficheros de configuración, al igual que los de datos son ficheros de texto ASCII. Estos ficheros se crean y leen utilizando el modulo `configobj` (Foord y Larosa, 2005). En este fichero los datos se dividen en secciones (encerrando el nombre de la sección entre corchetes) y en cada sección hay líneas de la forma:

palabra clave = valor.

Las secciones se corresponden con los componentes principales del difractor (detector, generador, ...) y otros datos auxiliares (título del archivo, ...). Las palabras clave son parámetros a configurar dentro de cada sección. Por ejemplo, dentro de la sección `generator` podemos tener la siguiente configuración:

```
[generator]
current = 30
notxray = False
opencloseshutter = False
voltage = 40
shutdown = True
```

Los archivos de datos tipo CIF se generan usando el módulo `pyCifRW` (Hester, 2005), versión 2.0, que permite leer y escribir archivos CIF a partir de listas que incluyen las palabras clave contenidas en los diccionarios CIF y el valor asociado a cada una de ellas.

Capítulo 7

Medidas de calibración

En este capítulo se muestran los resultados de las medidas preliminares realizadas tanto sobre el haz directo como sobre estándares bien conocidos, Si y SiO₂ (α -cuarzo), con el fin de comprobar la calidad del difractómetro. En todos los casos se ha utilizado la mínima apertura para el detector (0,05 mm)

7.1 Perfil del haz directo

La medida del haz directo se han realizado exponiendo el detector 0,1 s en cada punto. La anchura a media altura del haz directo es de 0,12° y no depende apreciablemente de la distancia a la que se sitúa el detector (es decir el haz primario es esencialmente paralelo en el plano ecuatorial.). Como se observa en la figura 7.1 el perfil del haz directo es asimétrico. Esta es una característica inherente a los espejos Göbel y proviene de imperfecciones en el proceso de fabricación.

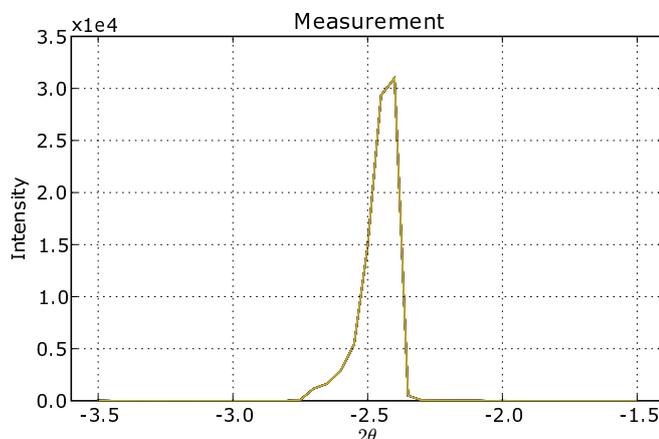


Figura 7.1: Medida del haz directo durante el proceso de determinación de la posición $2\theta = 0$. La anchura del haz a media altura es aproximadamente $0,12^\circ$.

7.2 El caso más sencillo: Si

Las medidas sobre una muestra de Si tenían como objeto la indexación de una muestra sencilla y bien conocida. Las medidas (figura 7.2) se han realizado en geometría Debye-Scherrer, y por lo tanto usando una muestra en capilar, en el rango comprendido entre 27° y 100° , con relativa baja resolución ($0,025^\circ$ de paso) y 40 s de exposición por punto. Los 2920 puntos se midieron a lo largo de 44 horas. Asimismo la medida se repitió alejando el detector 8 cm. La pérdida de intensidad, debida a la dispersión del aire, es de aproximadamente 40 % (un 8 % por cm).

La indexación del diagrama de la figura 7.2, con el programa DICVOL (Louér y Vargas, 1982), es inmediata y se muestra en la tabla 7.1. El parámetro de red obtenido es $5,43144(5) \text{ \AA}$ (ligeramente superior a los valores establecidos en la bibliografía, los cuales se sitúan en el rango $5,43082(7) \text{ \AA}$) con un desplazamiento global del diagrama de $0,118^\circ$. El mismo diagrama de difracción se ha utilizado para un refinamiento Rietveld con el programa JANA2000 (Petricek et al., 2000). El perfil fue modelado mediante funciones pseudo-Voigt con anchura variable en

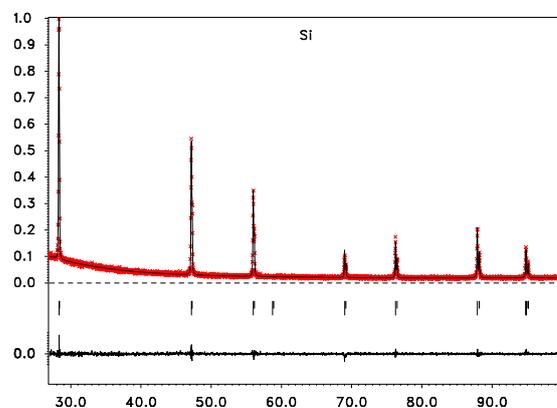


Figura 7.2: Resultados del refinamiento Rietveld del diagrama de difracción del Si. Los perfiles observado y calculado aparecen representados por puntos rojos y línea negra respectivamente. Las barras verticales indican las posiciones de los máximos debidos al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ presentes en el haz. La traza inferior es la diferencia entre el perfil observado y el calculado.

función del ángulo de difracción, corrección de asimetría y orientación preferente respecto a la dirección (101). Para describir el *background* se utilizó un polinomio de Legendre de 6 términos. Los factores de acuerdo son excelentes: $R_p = 6,59\%$ ($R_{wp} = 8,67\%$), $R = 2,56\%$ ($R_w = 2,63\%$). El resultado puede verse en la figura 7.2.

7.3 Prueba de resolución: el triplete del cuarzo

La medida sobre una muestra de cuarzo mostrada en la figura 7.3, se realizó en geometría Debye-Scherrer, en el rango de 19° a 80° con un paso de $0,05^\circ$. En cada uno de los 1220 puntos el tiempo de exposición fue de 60 s, con un tiempo total de medida de 25,4 horas. La

h	k	ℓ	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$	$\Delta(2\theta)$
1	1	1	28,441	28,440	0,001
2	2	0	47,299	47,298	0,001
3	1	1	56,113	56,117	-0,004
4	0	0	69,124	69,123	0,001
3	3	1	76,368	76,368	0,000
4	2	2	88,021	88,020	0,001
3	3	3	94,946	94,941	0,005
5	1	1		94,941	0,005

Tabla 7.1: Resultado de la indexación del diagrama de difracción del Si mostrado en la figura 7.2.

indexación de los máximos (véase la tabla 7.2), realizada con el programa DICVOL (Louér y Vargas, 1982), permite obtener como parámetros de red, $a = 4,9133(3)$ Å y $c = 5,4062(6)$ Å con un desplazamiento global del diagrama de $-0,196^\circ$. Al igual que en el caso del Si se procedió a realizar un refinamiento Rietveld. De nuevo, el perfil fue modelado mediante funciones pseudo-Voigt con anchura variable en función del ángulo de difracción y corrección de asimetría. El *background* se ajustó con un polinomio de Legendre de 6 términos. En este caso también se refinaron las coordenadas de los átomos independientes de Si (0,469(2), 0, 0) y de O (0,413(1), 0,271(2), 0,123(2)). Los factores de acuerdo son: $R_p = 5,14\%$ ($R_{wp} = 7,72\%$), $R = 4,55\%$ ($R_w = 5,63\%$). El resultado puede verse en la figura 7.3.

El diagrama de difracción del cuarzo presenta (con radiación $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ en el intervalo aproximado $[67,7^\circ, 68,3^\circ]$) un grupo de tres máximos correspondientes a las reflexiones (212), (203) y (301) y aquellas equivalentes debidas a la multiplicidad intrínseca o accidental. Este *tripleto del cuarzo* puede utilizarse para comprobar la monocromaticidad del haz primario y la resolución del goniómetro. Si, como en este caso, el

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cat}}$	$\Delta(2\theta)$
1	0	0	20,837	20,862	-0,025
1	0	1	26,630	26,641	-0,011
1	1	0	36,550	36,549	0,001
1	0	2	39,476	39,465	0,011
1	1	1	40,299	40,294	0,005
2	0	0	42,460	42,456	0,004
2	0	1	45,804	45,798	0,006
1	1	2	50,150	50,140	0,011
2	0	2	54,888	54,874	0,014
1	0	3	55,319	55,321	-0,002
2	1	0	57,254	57,238	0,017
2	1	1	59,972	59,964	0,008
1	1	3	64,040	64,030	0,010
3	0	0	65,798	65,791	0,007
2	1	2	67,725	67,745	-0,020
2	0	3	68,106	68,140	-0,034
3	0	1	68,321	68,318	0,004
1	0	4	73,467	73,456	0,011
3	0	2	75,653	75,662	-0,009
2	2	0	77,669	77,677	-0,008

Tabla 7.2: Resultado de la indexación del diagrama de difracción del cuarzo mostrado en la figura 7.3.

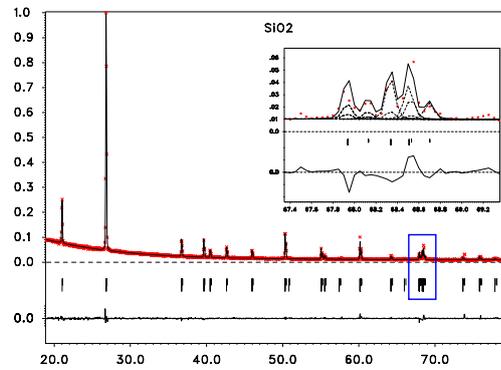


Figura 7.3: Resultados del refinamiento Rietveld con el diagrama de difracción del SiO_2 . Los perfiles observado y calculado aparecen representados por puntos rojos y línea negra respectivamente. Las barras verticales indican las posiciones de los máximos debidos al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ presentes en el haz. La traza inferior es la diferencia entre el perfil observado y el calculado. El recuadro azul, ampliado dentro de la figura, muestra el grado de ajuste del triplete. La descomposición de cada máximo se representa en línea a trazos.

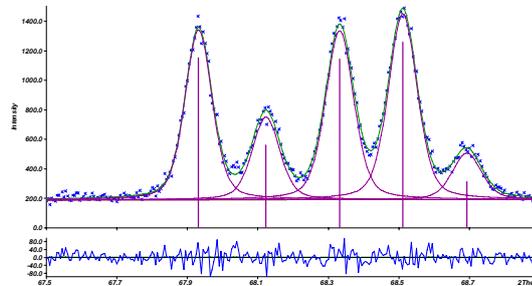


Figura 7.4: Diagrama de difracción del triplete del cuarzo y el correspondiente *pattern matching*.

2 θ	I(abs.)	FWHW
67,93	1153	0,09
68,12	561	0,09
68,33	1146	0,09
68,51	1262	0,10
68,69	311	0,10

Tabla 7.3: Resultados cuantitativos (posición, intensidad absoluta y anchura a media altura) de la deconvolución mostrada en la figura 7.4.

haz incidente corresponde al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$, el triplete se convierte en un quintuplete dado que los máximos $(301)_{\alpha_1}$ y $(203)_{\alpha_2}$ están prácticamente superpuestos (véase la figura 7.3). Con el fin de poner a prueba el difractómetro se procedió a medir la región $[67,5^\circ, 68,9^\circ]$ con un paso de $0,005^\circ$ y 60 s de exposición por punto. Los 280 puntos se midieron en 6,16 horas. El resultado puede verse en la figura 7.4. Los resultados de un *pattern matching* preliminar del diagrama de difracción, sin ninguna información estructural, se muestran en la figura 7.4 y en la tabla 7.3. Dada la relación de intensidades entre las líneas $\text{Cu}_{K_{\alpha_1}}$ y $\text{Cu}_{K_{\alpha_2}}$ ($\sim 2 : 1$), la proporción entre las intensidades entre cada pareja de máximos (1 – 2, 3 – 4, 4 – 5) es la esperada¹.

Una aproximación más cuantitativa puede obtenerse utilizando un refinamiento Rietveld, fijando todos los parámetros estructurales y de perfil (la muestra utilizada era la misma) obtenidos con el diagrama de difracción completo y refinando únicamente el factor de escala y el polinomio del *background*. La figura 7.5 muestra el resultado. Los factores de acuerdo son $R_p = 5,88\%$ ($R_{wp} = 7,45\%$) y $R = 0,34\%$ ($R_w = 0,35\%$).

La anchura a media altura de los máximos es de unos $0,10^\circ$ y aparecen claramente resueltos. Debe notarse que dicha anchura se ha cubierto

¹Nótese que el cuarto pico es la superposición de la parte $\text{Cu}_{K_{\alpha_2}}$ del tercero y la parte $\text{Cu}_{K_{\alpha_1}}$ del quinto es decir $\frac{1146}{2} + 2 \cdot 311 = 1195 \sim 1262$.

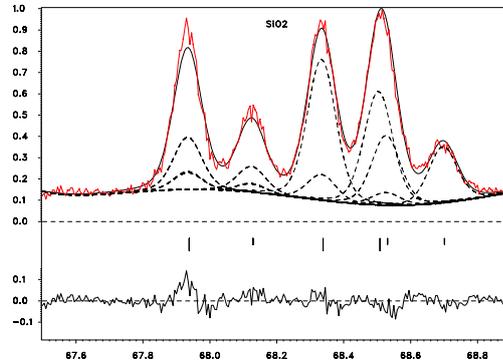


Figura 7.5: Resultados del refinamiento Rietveld del triplete del cuarzo. Los perfiles observado y calculado aparecen representados por líneas roja y negra respectivamente. Las barras verticales indican las posiciones de los máximos debidos al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ presentes en el haz. La traza inferior es la diferencia entre el perfil observado y el calculado. La descomposición de cada máximo se representa en línea a trazos.

por sólo 20 puntos, siendo posible, en el límite de resolución, posicionar el goniómetro en 2000 posiciones diferentes dentro del mismo rango angular.

Parte III
Conclusiones

Capítulo 8

Conclusiones finales

En este capítulo se recopilan las conclusiones obtenidas en las distintas partes que componen este trabajo de investigación. En primer lugar (sección 8.1) se repasan los resultados obtenidos en el estudio de la aplicación del formalismo superespacial a las estructuras de composición flexible y en segundo (sección 8.2) lugar los obtenidos de la puesta a punto del difractor y la creación de la interfaz gráfica de medida DiXP.

8.1 Estructuras de composición flexible

A lo largo de la parte I de la Tesis se ha mostrado que el formalismo superespacial es adecuado para la descripción unificada de algunas familias de composición flexible. A continuación se listan las conclusiones obtenidas en los distintos análisis presentados en esta Tesis:

- Familia Fe_{1-x}S :
 - Se ha propuesto un modelo superespacial que unifica la descripción de los distintos miembros de esta familia de compuestos.

- Este modelo presenta una relación lineal entre el vector de modulación y el parámetro de composición y consta de dos DAS independientes. Esta relación entre el vector de modulación y la composición implica una relación de cercanía que aparece en el refinamiento del modelo de Yamamoto y Nakazawa (1982).
 - El modelo para el compuesto $Fe_{0,90975}S$, a diferencia del modelo anterior de Yamamoto y Nakazawa (1982), puede describirse utilizando un grupo centrosimétrico y DAS tipo *crenel*; mejorando el refinamiento propuesto en (Yamamoto y Nakazawa, 1982), tanto en los residuos obtenidos como en la disminución del número de parámetros necesarios.
 - Este modelo superespacial describe la fase conmensurable ordenada, Fe_7S_8 , perfectamente y permite proponer un modelo ordenado alternativo para la fase $Fe_{11}S_{12}$.
 - Los cálculos *ab initio* muestran las correlaciones entre las posiciones atómicas y de las fuerzas, actuando sobre los átomos para la configuración idealizada en capas, que se derivan del grupo superespacial propuesto.
- Familia $Sb_{2n}Te_3$:
- Se ha conseguido unificar los diferentes modelos para diferentes miembros de la familia en un único modelo superespacial.
 - Este modelo presenta una relación lineal entre el vector de modulación y el parámetro de composición y consta de dos DAS independientes.
 - El modelo presenta unos refinamientos de calidad similar a los refinamientos 3-dimensionales a pesar de utilizar menos parámetros.
 - El motivo que se distribuye uniformemente a lo largo de la estructura es un bloque de cinco planos atómicos.

- Por primera vez se ha conseguido describir una familia que no cumple la relación de cercanía a primeros vecinos. Sin embargo puede seguir hablándose de relación de cercanía si ésta se generaliza a vecinos de orden superior.
 - En este caso, la generalización de la condición de cercanía a vecinos de quinto orden permite la descripción de la distribución de los bloques de cinco capas.
- Familia $Zn_{1-x}Pd_x$:
- Se ha propuesto un modelo superespacial para analizar las estructuras previamente examinadas mediante un modelo 3-dimensional.
 - Este modelo superespacial puede ser utilizado como punto de partida para obtener la estructura de otros miembros de la familia, que por su tamaño de celda grande no pueden analizarse mediante métodos de cristalografía convencional.
 - Del análisis realizado en este capítulo se deduce que al menos en este caso, un cuasicristal unidimensional puede interpretarse como el límite incommensurable de un conjunto de estructuras *intergrowth* de composición commensurable (aproximantes del cuasicristal), con dominios atómicos continuos.

Todas estas conclusiones permiten identificar tres ideas básicas en el estudio de estructuras de composición flexible bajo el formalismo superespacial:

- La condición de cercanía es un concepto clave que permite construir modelos superespaciales unificados para familias de estructuras en capas.
- La condición de cercanía implica la distribución uniforme de un patrón minoritario a lo largo de la secuencia de apilamiento.

- Es posible encontrar relaciones de cercanía «generalizadas» para describir apilamientos donde el motivo minoritario distribuido uniformemente es un bloque formado por varias capas de átomos.

8.2 Diseño del software del difractómetro

Las conclusiones de los capítulos de la parte II pueden resumirse en los siguientes puntos:

- El difractómetro está preparado para ser utilizado en experimentos de difracción y las primeras pruebas indican que es apto para medir diagramas de difracción de estructuras de largo periodo.
- El difractómetro presenta una gran flexibilidad a la hora de su configuración para realizar un experimento; tanto en la distancia tubo-muestra como en la distancia muestra-detector.
- Con este equipamiento se ha ganado dos órdenes de magnitud respecto a los nuevos difractómetros comerciales de los Servicios Generales de la Facultad de Ciencia y Tecnología en la precisión de posicionamiento del goniómetro.
- DiXP permite realizar medidas con el difractómetro aprovechando todos los aspectos configurables del difractómetro.
- La creación de una librería de comunicación independiente y la utilización de la comunicación vía internet mediante el modelo cliente-servidor, permite controlar el difractómetro prácticamente desde cualquier ordenador.
- El uso de un lenguaje de alto nivel, dinámico y multiplataforma hace posible desarrollar fácilmente pequeñas aplicaciones que acompañen al programa principal.

Capítulo 9

Perspectivas de futuro

En este capítulo se presentan algunas posibles líneas de trabajo para el futuro en los dos aspectos presentados en la tesis; aplicación del formalismo superespacial a estructuras de composición flexible (sección 9.1) y desarrollo del difractor (sección 9.2).

9.1 Estructuras de composición flexible

Como hemos visto en parte I, el uso del formalismo superespacial ha superado los límites del área de la cristalografía para el que fue desarrollado. En el área relacionada con las estructuras de composición flexible, es posible seguir buscando más familias de compuestos que puedan describirse usando un modelo superespacial. En la Universidad de Lausana se ha desarrollado un modelo para describir la familia de las ferritas con composición cercana a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Orlov, 2006).

Es interesante comprobar que se está investigando un tipo similar de estructuras, politipos, utilizando un método desarrollado por Arakcheeva y Chapuis (2006). Los politipos son estructuras que presentan fases con distintos tipos de apilamientos de capas para compuestos con la *misma* composición.

Otra línea de investigación, que se está llevando a cabo en el departamento de Física de la Materia Condensada de la UPV/EHU, es el análisis de la distribución uniforme de vacantes en 2D y su posible descripción utilizando el superespacio y algún tipo de principio similar al la condición de cercanía.

9.2 Desarrollo futuro del difractómetro

Respecto al trabajo que puede realizarse con el Difractómetro en el futuro, el campo de acción es muy amplio. Se pueden distinguir tres categorías principales:

1. *Modificación y/o ampliación de los elementos del Difractómetro.* Es posible modificar el difractómetro para ampliar sus posibilidades y mejorar su rendimiento en varios aspectos; como por ejemplo, cambiar el detector puntual por uno lineal, utilizar un monocromador para quitar la componente $Cu_{k_{\alpha_2}}$ del haz, ...
En estos momentos se ha colocado una óptica con dos espejos perpendiculares, que permite obtener un haz puntual y se estudia la utilización de un detector bidimensional para experimentos de difracción a bajo ángulo.
2. *Desarrollo de DiXP.* El desarrollo de un programa puede no terminar nunca. Se puede extender la funcionalidad de DiXP en aspectos sencillos como la administración de varios rangos en una única medida o la exportación de la información a otros formatos; más complicados como la búsqueda de picos en la gráfica de la medida y muy complicados como la mejora de la seguridad de la comunicación con el difractómetro mediante la utilización de un sistema de autorización de usuarios.
3. *Desarrollo de otras aplicaciones cliente.* Utilizando el módulo de comunicación desarrollado para implementar DiXP es sencillo

crear pequeñas aplicaciones clientes. Por ejemplo puede crearse un pequeño programa que mande un correo electrónico cuando la medida haya finalizado o que muestre el progreso de la medida en tiempo real. También es posible crear un programa para transmitir las imágenes proporcionadas por una *webcam*.

Todas estas modificaciones y mejoras deben ir dirigidas a aumentar el número de distintos tipos de medidas que pueden realizarse con el difractor y a facilitar la realización y el análisis de dichas medidas.

Parte IV
Apéndices

Apéndice A

Cambio de base en los grupos superespaciales

En el análisis estructural superespacial llevado a cabo en este trabajo no se ha hecho uso, en general, de la base estándar que se utiliza en las Tablas Internacionales de Cristalografía (Janssen et al. (1992)) por las razones expuestas en la sección 1.3. Se ha preferido utilizar vectores de modulación sin componentes racionales y paralelos a la dirección recíproca a la de apilamiento de las capas (paralelo a la dirección \mathbf{c}^*).

En esta sección, en primer lugar, se calcularán las relaciones que se establecen entre los elementos de simetría expresados en dos bases diferentes. A continuación, se aplicarán las expresiones calculadas para transformar tanto los elementos de simetría como las coordenadas superespaciales de la descripción estándar a la utilizada en este trabajo. Se utilizará como ejemplo el grupo superespacial de la familia de compuestos de la sección 1.2. Finalmente, en todos los casos no equivalentes en los que el vector de modulación tiene una única componente irracional y alguna componente racional, se indicarán las matrices de cambio a una descripción con un vector de modulación sin componentes racionales.

Supongamos que se ha escogido como base del diagrama de difracción de una estructura en capas la siguiente: \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* y el vector de

modulación \mathbf{q} . Cualquier reflexión del diagrama de difracción podrá indexarse en esa base de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} \equiv \sum_{i=1}^4 h_i \mathbf{a}_i^*. \quad (\text{A.1})$$

Para simplificar las expresiones, en adelante se utilizarán los índices h_i y los vectores \mathbf{a}_i y \mathbf{a}_i^* con,

$$\begin{array}{lll} h_1 = h & \mathbf{a}_1 = \mathbf{a} & \mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}^* \\ h_2 = k & \mathbf{a}_2 = \mathbf{b} & \mathbf{a}_2^* = \mathbf{b}^* \\ h_3 = \ell & \mathbf{a}_3 = \mathbf{c} & \mathbf{a}_3^* = \mathbf{c}^* \\ h_4 = m & & \mathbf{a}_4^* = \mathbf{q}. \end{array} \quad (\text{A.2})$$

Las expresiones (1.15) y (1.12) representan las bases del espacio directo y espacio recíproco en el superespacio, respectivamente. Las coordenadas asociadas a la base directa son (x_1, x_2, x_3, x_4) , y los elementos de simetría $\{\mathbf{R}|\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4\}$, donde \mathbf{R} es una matriz 4×4 .

Si se utiliza otra base diferente, $\mathbf{a}_i^{*'}$ para indexar el diagrama de difracción, relacionada con la anterior según la expresión

$$\mathbf{a}_i^{*'} = \sum_{j=1}^4 M_{ij} \mathbf{a}_j^*, \quad (\text{A.3})$$

donde M_{ij} son números racionales que forman una matriz M de dimensión 4×4 . La relación entre los índices de las reflexiones en ambas bases es,

$$h_i' = \sum_{j=1}^4 M_{ji}^{-1} h_j, \quad (\text{A.4})$$

donde M^{-1} es la matriz inversa de M .

La relación entre las coordenadas superespaciales en ambas bases es

$$x_i' = \sum_{j=1}^4 M_{ij} x_j \quad (\text{A.5})$$

y las relaciones entre los elementos de simetría son

$$\begin{aligned} R'_{ij} &= \sum_{k,\ell=1}^4 M_{ik} R_{k\ell} M_{\ell j}^{-1} \\ \tau'_i &= \sum_{j=1}^4 M_{ij} \tau_j. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A.1 Ejemplo: grupo superespacial $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$

El grupo superespacial de la familia de compuestos de la sección 1.2 en la base estándar es $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$, y los elementos se incluyen en la tabla A.1. Sin embargo, en la sección 1.2 se ha escogido un vector de modulación paralelo a \mathbf{c}^* , y los elementos de simetría en esa descripción están incluidos en la tabla 1.2. La matriz de cambio entre el conjunto de vectores \mathbf{a}_i^* de la descripción estándar y el conjunto de vectores utilizado en la tabla 1.2 viene dado por la ecuación (A.3), con la siguiente matriz de cambio:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Puede comprobarse que, de acuerdo con la expresión (A.6), los elementos de simetría de la tabla A.1 se transforman en los elementos de la tabla 1.2. En particular, el conjunto de traslaciones de la red primitiva en la descripción estándar, $\{E|n_1, n_2, n_3, n_4\}$, se transforma en el conjunto de traslaciones siguiente

$$\{E|\frac{n_1 + n_2}{3}, \frac{2n_1 - n_2}{3}, -n_3, -\frac{n_1 + n_2}{3} - n_4\}, \quad (\text{A.8})$$

que representan una red centrada cuyos elementos de centrado no equivalentes son los tres incluidos en las dos primeras filas de la tabla 1.2.

(x_1, x_2, x_3, x_4)	$(-x_1, -x_2, -x_3, -x_4)$
$(-x_1 + x_2, -x_1, x_3, x_1 + x_4)$	$(x_1 - x_2, x_1, -x_3, -x_1 - x_4)$
$(-x_2, x_1 - x_2, x_3, x_2 + x_4)$	$(x_2, -x_1 + x_2, -x_3, -x_2 - x_4)$
$(-x_1, -x_1 + x_2, x_3, x_1 + x_4)$	$(x_1, x_1 - x_2, -x_3, -x_1 - x_4)$
(x_2, x_1, x_3, x_4)	$(-x_2, -x_1, -x_3, -x_4)$
$(x_1 - x_2, -x_2, x_3, x_2 + x_4)$	$(-x_1 + x_2, x_2, -x_3, -x_2 - x_4)$

Tabla A.1: Elementos del grupo superespacial $P\bar{3}1m(\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$. Nótese que en la base elegida la parte rotacional de los elementos de simetría no es diagonal por bloques 2×2 , 1×1 y 1×1 como en la representación de la sección 1.2.

Es importante señalar que, en la descripción estándar, los tres vectores $\hat{\mathbf{a}}_1$, $\hat{\mathbf{a}}_2$ y $\hat{\mathbf{a}}_3$ de la red directa en el superespacio, calculados a partir de (1.12) y (1.1), tienen componentes a lo largo del espacio interno; al contrario de lo que ocurre cuando se elige un vector de modulación sin componentes racionales (ver relación (1.15)). Cuando esto ocurre, no es posible una representación gráfica tan sencilla como la de la figura 1.7, y los elementos de simetría no son diagonales por bloques, como puede apreciarse en la tabla A.1.

En las Tablas Internacionales de Cristalografía se presentan los casos diferentes en los que solamente una de las componentes del vector de modulación es irracional (elegida siempre paralela al vector \mathbf{c}^*) e incluye alguna componente racional. En la tabla A.2 se muestran dichos casos y se incluyen también las matrices de cambio M que dan lugar, en cada caso, a un vector de modulación sin componentes racionales y el centrado (no estándar) a que da lugar la transformación.

En dos de los casos de la tabla A.2 el vector de modulación tiene una componente entera. Esto sucede únicamente cuando la red de la estructura promedio es centrada C o centrada F y, por tanto, el vector \mathbf{a}^* no pertenece a la red recíproca.

matriz de cambio utilizada en (A.3)	centrado no estándar
$\mathfrak{q} = (\frac{1}{2}0\gamma)$ red primitiva $M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$
$\mathfrak{q} = (\frac{1}{2}0\gamma)$ centrado A $M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1, x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4)$ $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$ $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2})$
$\mathfrak{q} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)$ ortorrómbico $M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4)$ $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$ $(x_1, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$
$\mathfrak{q} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\gamma)$ tetragonal $M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$

$\mathfrak{q} = (10\gamma)$	centrado C	
$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$
$\mathfrak{q} = (10\gamma)$	centrado F	
$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$		(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4 + \frac{1}{2})$ $(x_1 + \frac{1}{2}, x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2})$ $(x_1, x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4)$
$\mathfrak{q} = (\frac{1}{3}\frac{1}{3}\gamma)$		
$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & -1 \end{pmatrix}$		(x_1, x_2, x_3, x_4) $(x_1 + \frac{2}{3}, x_2 + \frac{1}{3}, x_3, x_4 + \frac{1}{3})$ $(x_1 + \frac{1}{3}, x_2 + \frac{2}{3}, x_3, x_4 + \frac{2}{3})$

Tabla A.2: Matrices de cambio de base y centrados obtenidos para los vectores de modulación con una única componente irracional y alguna racional incluidos en el listado de grupos superespaciales en la descripción estándar (Janssen et al., 1992), expresados en la base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . En la columna de la izquierda se incluye una matriz de cambio de base que da como resultado un vector de modulación sin componentes racionales. En la columna de la derecha se incluyen los centrados, no estándar, a que da lugar el cambio de base. En todos los casos, la parte rotacional de los elementos de simetría adquiere una forma diagonal por bloques 2×2 , 1×1 y 1×1 .

Apéndice B

Velocidad de posicionamiento del goniómetro

En la tabla B.1 se muestran los tiempos, en segundos, necesarios para el posicionamiento de los círculos en los 3 tipos de medida (2θ , θ y $\theta-2\theta$). El número N corresponde al paso que se mueve el círculo, según la relación:

$$\text{paso} = 10^{-N}(\text{°}). \quad (\text{B.1})$$

Los cuatro tiempos mostrados en la tabla corresponden a cuatro tolerancias diferentes, $0,00006^\circ$, $0,0001^\circ$, $0,001^\circ$ y $0,01^\circ$.

En general el tiempo necesario para mover las mesas es menor a medida que la tolerancia disminuye. Este comportamiento es el esperado porque al ser mayor la tolerancia las mesas entran antes en la «ventana» definida por la expresión (5.1).

Los tiempos presentados en la tabla B.1 hay que tomarlos con cierta cautela debido al tiempo necesario para llevar a cabo la comunicación¹. En la figura B.1 se han representado gráficamente los datos de la tabla B.1. Para no complicar innecesariamente la gráfica, se presenta la media de los tiempos para los distintos tipos de medida.

¹Si se conecta el ordenador que realiza la medida directamente al difractor los tiempos deben ser menores.

N	2θ	θ	$\theta-2\theta$
0	16,7/13,5/9,1/6,6	13,3/11,8/7,3/6,1	16,4/12,5/7,2/6,2
1	17/12,4/4,9/4,8	14,9/13,6/4,9/5,0	25,8/11,9/5,1/5,0
2	20,3/20,1/4,2/4,1	18,5/12,6/4,4/4,1	24,4/13,4/4,2/4,1
3	10,7/7,1/5,3/4	4,8/4,6/4,2/4	10,9/7,7/5,2/4
4	28,1/11,4/4,8/4	27,8/13,8/4,1/4	41,9/6,9/4,2/4

Tabla B.1: Duración (s) del movimiento de los círculos en función del tamaño del paso (dado por N), el modo de medida y la tolerancia de los círculos.

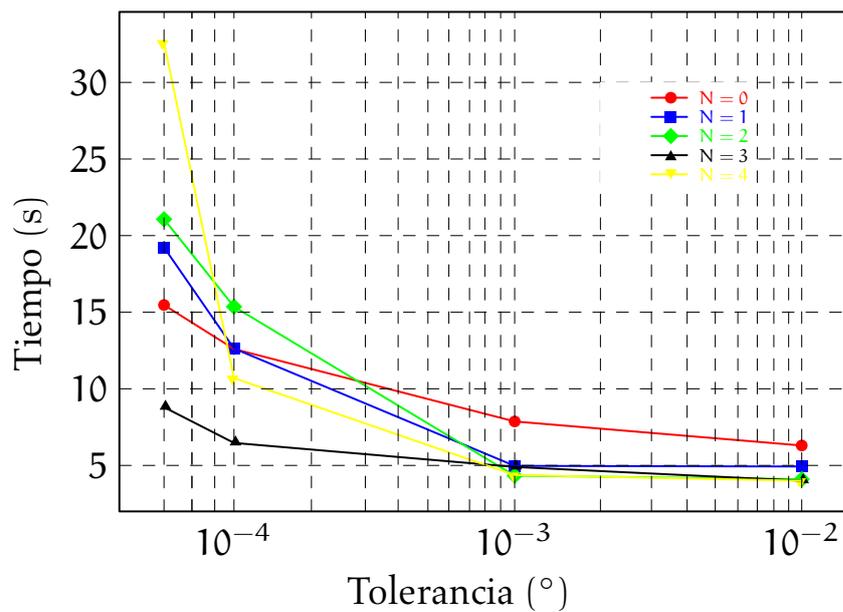


Figura B.1: Velocidad de giro de las mesas en función de la tolerancia y el paso N.

Apéndice C

Ajuste del detector

En este Apéndice se exponen los pasos necesarios para optimizar la tensión del fotomultiplicador así como los niveles inferior (LL) e superior (UL) que discriminan cuáles de los pulsos eléctricos generados serán amplificados.

C.1 Determinación del alto voltaje óptimo del fotomultiplicador

En primer lugar, el LL debe ajustarse a un valor por encima del nivel de ruido y la diferencia entre UL y LL (la *ventana* del amplificador) a un valor aproximado de cinco veces LL. A continuación puede medirse la intensidad debida al haz directo (convenientemente atenuado) aumentando el voltaje gradualmente. La gráfica de la intensidad medida en función del voltaje comienza subiendo, alcanza una zona plana, desciende un poco y finalmente vuelve a ascender. El valor óptimo del voltaje es el de la mitad de la zona plana.

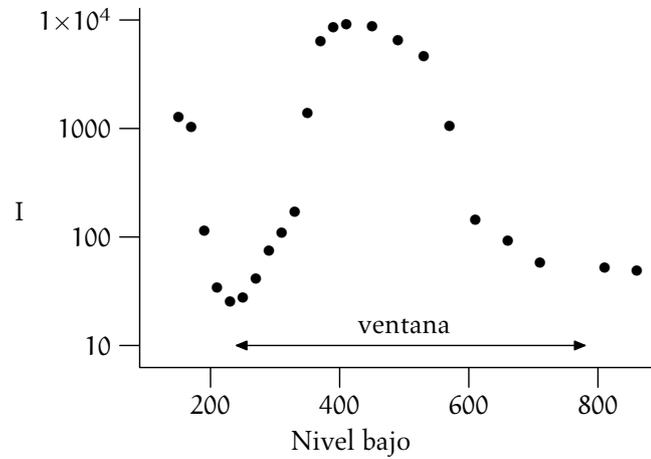


Figura C.1: Ejemplo de la Intensidad frente a LL para obtener los valores óptimos del UL y el LL.

C.2 Determinación de los niveles LL y UL

Para determinar los mejores valores para el LL y el UL, basta variar el valor de LL estableciendo una *ventana* muy pequeña (es decir eligiendo un valor de UL muy próximo a LL) y medir para cada pareja de valores la intensidad del haz incidente. Una gráfica típica de la intensidad medida frente al LL se muestra en la figura C.1. La *ventana* óptima es aquella que comprende completamente el máximo central de la medida. En el caso mostrado, LL es 240 V y UL 780 V.

Bibliografía

- Specifications Ref:30.230/85/A technical specifications for a high precision powder diffractometer assembly by the esrf experimental beam line 15. Informe técnico, ESRE, 1993.
- V. Agafonov, B. Legendre, N. Rodier, J. M. Cense, E. Dichi, y G. Kra. Structure de Tl_2SnTe_3 . *Acta Crystallographica Section C*, 47(6):1300–1301, 1991.
- A. Arakcheeva y G. Chapuis. Getting more out of an incommensurately modulated structure: the example of $K_5Yb(MoO_4)_4$. *Acta Crystallographica Section B*, 62(1):52–59, 2006.
- L. Bendersky. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Physical Review Letters*, 55(14):1461–1463, 1985.
- E. F. Bertaut. Contribution à l'étude des structures lacunaires : la pyrrhotine. *Acta Crystallographica*, 6(6):557–561, 1953.
- R. Blinc y A. Levanyuc, editores. *Incommensurate phases in dielectrics*. North Holland, 1986.
- R. Bontchev, B. Darriet, J. Darriet, F. Weill, G. Vantendeloo, y S. Amelinckx. New cation deficient perovskite-like oxides in the system $La_4Ti_3O_{12}$ - $LaTiO_3$. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 30(5):521–537, 1993.

- P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J. M. Perez-Mato, y L. Elcoro. Toward a unified approach to the crystal chemistry of aurivillius-type compounds. - 1. The structural model. *Journal of Solid State Chemistry*, 164(2):252–260, 2002.
- M. Cornier-Quiquandon, D. Gratias, y A. Katz. *Methods of Structural Analysis of modulated Structures and Quasicrystals*. J.M. Perez-Mato, F.J. Zúñiga, G. Madariaga Eds., p 313-332. World Scientific, 1992.
- J. Darriet, L. Elcoro, A. E. Abed, y J. M. Perez-Mato. Crystal structure of $\text{Ba}_{12}\text{Co}_{11}\text{O}_{33}$. Reinvestigation using the superspace group approach of orthorhombic oxides $A_{1+x}(A'_x B_{1-x})\text{O}_3$ based on $[\text{A}_8\text{O}_{24}]$ and $[\text{A}_8\text{A}'_2\text{O}_{18}]$ layers. *Chemistry of Materials*, 14(8):3349–3363, 2002.
- R. Dunn. wxPython. 1996. <http://www.python.org>.
- L. Elcoro y J. M. Perez-Mato. Superspace description of quasiperiodic structures and the nonuniqueness of superspace embedding. *Physical Review B*, 54(17):12115–12124, 1996.
- L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, J. Darriet, y A. El Abed. Superspace description of trigonal and orthorhombic $A_{1+x}A'_x B_{1-x}\text{O}_3$ compounds as modulated layered structures; application to the refinement of trigonal $\text{Sr}_6\text{Rh}_5\text{O}_{15}$. *Acta Crystallographica Section B*, 59(2):217–233, 2003.
- L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, y R. Withers. Intergrowth polytypoids as modulated structures: the example of the cation deficient oxides $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 215(12):727–739, 2000.
- L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, y R. L. Withers. Intergrowth polytypoids as modulated structures: a superspace description of the $\text{Sr}_n(\text{Nb},\text{Ti})_n\text{O}_{3n+2}$ compound series. *Acta Crystallographica Section B*, 57(4):471–484, 2001.

- L. Elcoro, F. J. Zúñiga, y J. M. Perez-Mato. Superspace description of $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ (a perovskite-related compound of the type $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$) as a modulated layered structure. *Acta Crystallographica Section B*, 60(1):21–31, 2004.
- M. Evain, V. Petricek, Y. Moélo, y C. Maurel. First (3 + 2)-dimensional superspace approach to the structure of levyclaudite-(Sb), a member of the cylindrite-type minerals. *Acta Crystallographica Section B*, 62(5):775–789, 2006.
- J. Farey. On a curious property of vulgar fractions. *Philosophical Magazine*, 47:385–386, 1816.
- E. Fernández, R. Calvo, y F. Larrañaga. *Difractómetro Monocromador. Manual de Instrucciones*. TEKNIKER, 2002.
- M. E. Fleet. The crystal structure of a pyrrhotite (Fe_7S_8). *Acta Crystallographica Section B*, 27(10):1864–1867, 1971.
- M. Foord y N. Larosa. Reading and writing config files. 2005. <http://www.voidspace.org.uk/python/configobj.html>.
- O. Gourdon. 2005. Comunicación privada.
- O. Gourdon, Z. Izaola, L. Elcoro, V. Petricek, y G. Miller. $\text{Zn}_{1-x}\text{Pd}_x$ ($x = 0.14$ to 0.24): a missing link between intergrowth compounds and quasicrystal approximants. *Philosophical Magazine*, 86(3-5):419–425, 2006. Proceedings of the 9th International Conference on Quasicrystals, 22-26 May 2005.
- O. Gourdon y G. J. Miller. Intergrowth compounds in the Zn-rich Zn-Pd system: Toward 1D quasicrystal approximants. *Chemistry of Materials*, 18(7):1848–1856, 2006.

- N. Harre, D. Mercurio, G. Trolliard, y B. Frit. Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, member $n = 6$ of the homologous series $(\text{Ba},\text{La})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n}$ of cation deficient perovskite-related compounds. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 35(1):77–90, 1998.
- J. Hester. pyCifRW. 2005. <http://www.ansto.gov.au/natfac/ANBF/CIF/>.
- T. Ishimasa, H.-U. Nissen, y Y. Fukano. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Physical Review Letters*, 55(5):511–513, 1985.
- H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama, y I. Fujimura. Completely erasable phase change optical disk. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:461–465, 1992.
- Z. Izaola, S. González, L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, G. Madariaga, y A. García. A revision of pyrrhotite structures within a common superspace model. *Acta Crystallographica Section B*, 2007. Para ser publicado.
- A. Janner y T. Janssen. Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures. *Acta Crystallographica Section A*, 36(3):399–408, 1980.
- C. Janot. *Quasicrystals. A Primer*. Oxford University Press, 2ª edición, 1997.
- T. Janssen. Aperiodic crystals - A contradiction in terminis. *Physics Reports*, 168(2):55–113, 1988.
- T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, y P. M. de Wolff. *International Tables of Crystallography*, tomo C, capítulo 9.8 Incommensurate and commensurate Modulated Structures, páginas 797–844. Kluwer Academic Publishers, 1992.

- L. Jiang, B. Verman, B. Kim, Y. Platonov, Z. Al-Mosheky, R. Smith, y N. Grupido. Application of multilayer optics to X-ray diffraction systems. *The Rigaku Journal*, 18(2):13–22, 2001.
- F. Keller-Besrest, G. Collin, y R. Comès. Structure and planar faults in the defective NiAs-type compound 3c Fe₇S₈. *Acta Crystallographica Section B*, 39(3):296–303, 1983.
- K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, y N. Yamada. Extremely long period-stacking structure in the Sb–Te binary system. *Acta Crystallographica Section B*, 61(5):492–497, 2005.
- K. Koto, N. Morimoto, y A. Gyobu. The superstructure of the intermediate pyrrhotite. I. Partially disordered distribution of metal vacancy in the 4C type, Fe₁₁S₁₂. *Acta Crystallographica Section B*, 31(12):2759–2764, 1975.
- D. Louér y R. Vargas. Indexation automatique des diagrammes de poudre par dichotomies successives. *Journal of Applied Crystallography*, 15(5):542–545, 1982.
- T. Matsunaga, Y. Umetani, y N. Yamada. Structural study of a Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5} quadruple compound utilized for phase-change optical disks. *Physical Review B*, 64(18):184116, 2001.
- A. Nakano, M. Tokonami, y N. Morimoto. Refinement of 3C pyrrhotite, Fe₇S₈. *Acta Crystallographica Section B*, B35(3):722–724, 1979.
- M. Onoda, K. Kato, Y. Gotoh, y Y. Oosawa. Structure of the incommensurate composite crystal (PbS)_{1.12}VS₂. *Acta Crystallographica Section B*, 46(4):487–492, 1990.
- I. Orlov. 2006. <http://superspace.epfl.ch/>.
- J. M. Perez-Mato. *Methods of Structural Analysis of modulated Structures and Quasicrystals*. J.M. Perez-Mato, F.J. Zúñiga, G. Madariaga Eds., p 117. World Scientific, 1992.

- J. M. Perez-Mato, M. Zakhour-Nakhl, F. Weill, y J. Darriet. Structure of composites $A_{1+x}(A'_x B_{1-x})O_3$ related to the 2H hexagonal perovskite: relation between composition and modulation. *Journal of Material Chemistry*, 9(11):2795–2808, 1999.
- V. Petricek, M. Dusek, y L. Palatinus. *JANA2000. The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- V. Petríček, A. van der Lee, y M. Evain. On the use of crenel functions for occupationally modulated structures. *Acta Crystallographica Section A*, 51(4):529–535, 1995.
- A. V. Powell, P. Vaqueiro, K. S. Knight, L. C. Chapon, y R. D. Sanchez. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : A powder neutron-diffraction study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 70(1):014415, 2004.
- N. Rappin y R. Dunn. *wxPython in Action*. Manning Publications, 2006.
- G. van Rossum. The Python programming language. 1986. <http://www.python.org>.
- S. N. Ruddlesden y P. Popper. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1):54–55, 1958.
- A. Schönleber, F. J. Zúniga, J. M. Perez-Mato, T. Brezowski, y J. Darriet. A new example of the unified structural description in superspace of perovskite-related compounds of type $A_n B_n O_{3n+2}$. The case $n > 5$ with $A = Na$ and $Ca, B = Nb$. *Acta Crystallographica Section A*, 60(a1):s186, 2004.
- M. Schuster y H. Göbel. Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4A):A270–A275, 1995.

- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, y J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 53(20):1951–1953, 1984.
- S. van Smaalen. Symmetry of composite crystals. *Physical Review B*, 43(13):11330–11341, 1991.
- S. van Smaalen. Incommensurate crystal structures. *Crystallography Reviews*, 4:79–202, 1994.
- J. Smart. wxWidgets cross-plataform GUI libray. 1992. <http://wxwidgets.org>.
- J. M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, y D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- W. Steurer. Twenty years of structure research on quasicrystals. part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 219(7):391–446, 2004.
- W. R. Stevens. *The Protocols*, tomo 1 de *TCP/IP Illustrated*. Addison-Wesley, 1 edición, 1993.
- W. R. Stevens. *Networking APIs: Sockets and XTI*. UNIX Network Programming. Prentice-Hall, 2 edición, 1997.
- R. Tamazyan, S. van Smaalen, I. G. Vasilyeva, y H. Arnold. Two-dimensionally modulated structure of the rare-earth polysulfide GdS_{2-x} ($x = 0.18 \simeq 13/72$). *Acta Crystallographica Section B*, 59(6):709–719, 2003.
- G. V. Tendeloo, S. Amelinckx, B. Darriet, R. Bontchev, J. Darriet, y F. Weill. Structural considerations and high-resolution electron-microscopy observations on $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$ ($n \geq 4\delta$). *Journal of Solid State Chemistry*, 108(2):314–335, 1994.

- ICDD. ICDD homepage, 2006. <http://www.icdd.com>.
- M. Tokonami, N. Nishiguchi, y N. Morimoto. Crystal structure of a monoclinic pyrrhotite (Fe_7S_8). *American Mineralogist*, 57:1066–1080, 1972.
- M. Uchida y Y. Matsui. Hexagonal Frank–Kasper phases interpreted as modulated crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 57(4):466–470, 2001.
- N. Wang, H. Chen, y K. H. Kuo. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Physical Review Letters*, 59(9):1010–1013, 1987.
- P. E. Werner. On the use of Guinier-Hagg data for structural studies. *Chemica Scripta*, 26A:57–64, 1986.
- R. L. Withers, Y. Tabira, J. S. O. Evans, I. J. King, y A. W. Sleight. A new three-dimensional incommensurately modulated cubic phase (in ZrP_2B_7) and its symmetry characterization via temperature-dependent electron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 157(1):186–192, 2001.
- P. M. de Wolff. The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures. *Acta Crystallographica Section A*, 30(6):777–785, 1974.
- N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, y M. Takao. Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, 69(5):2849–2856, 1991.
- A. Yamamoto. Determination of composite crystal structures and superspace groups. *Acta Crystallographica Section A*, 49(6):831–846, 1993.

- A. Yamamoto y H. Nakazawa. Modulated structure of the NC-type (N = 5.5) pyrrhotite, Fe_{1-x}S . *Acta Crystallographica Section A*, 38(1):79–86, 1982.

Esta tesis ha sido maquetada usando
el sistema informático de composición tipográfica
 \LaTeX .

El tipo del cuerpo es Aldus y el tipo matemático es AMS Euler.
Todos estos tipos son diseño de
Herman Zapf.