



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

Estudio de la Química de los Cristales en los Sistemas In_2O_3 - TiO_2 - A_2O_3 e
 In_2O_3 - TiO_2 - BO Sintetizados a Elevadas Temperaturas en Aire
(A: Al, Cr, Fe o Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)

TESIS

presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales
como requisito parcial para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

por:

FRANCISCO BROWN BOJÓRQUEZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	viii
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 Relaciones de fases en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” e “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a elevadas temperaturas en aire	9
1.1 Experimental	10
1.1.1 Equipo	10
1.1.2 Materiales	14
1.1.3 Preparación de Mezclas de Óxidos	15
1.2 Resultados y Discusión	15
1.2.1 El Sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en Aire	15
1.2.2 EL Sistema “ InFeO_3 ”-“ In_2TiO_7 ” a 1300°C en Aire	35
1.2.3 El Sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en Aire	35
1.2.4 El Sistema “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en Aire	40
1.2.5 El Sistema “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en Aire	45
1.3 Conclusiones	51
CAPÍTULO 2 Relaciones de Fases en el Sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350°C en Aire	52
2.1 Experimental	53
2.2 Resultados y Discusión	53

CONTENIDO (Cont.)

		Página
2.2.1	Conclusiones	65
CAPÍTULO 3	Síntesis y estructura cristalina de los Compuestos $\text{In}(\text{A}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ Isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico (A: Al, Cr, Mn, Fe o Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)	66
3.1	Experimental	67
3.1.1	Materiales de Inicio	67
3.2	Resultados y Discusión	67
3.2.1	Síntesis de Compuestos	67
3.2.2	Estudio de la Estructura por Difractometría: Método de Polvos	91
3.1.1	Conclusiones	98
CAPÍTULO 4	Estructuras Cristalinas de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ e $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$..	100
4.1	Experimental	101
4.2	Crecimiento de cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico y de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico	101
4.3	Resultados y Discusión	102
4.2.1	Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico	102
4.2.2	Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico	105
4.2.3	Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico	115
4.2.4	Conclusiones	115
CONCLUSIONES GENERALES		118
RECOMENDACIONES		121
BIBLIOGRAFÍA		123

CONTENIDO (Cont.)

	Página
APÉNDICE I	Estructuras Cristalinas de Compuestos Relacionados con el Presente Trabajo de Tesis 128
APÉNDICE II	Nuevos Compuestos Sintetizados en este Trabajo de Tesis 152
APÉNDICE III	Publicaciones Relacionadas con la Tesis de Doctorado 154

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
I.	Estructura cristalina de $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})$	5
1.1	Horno eléctrico vertical.	11
1.2	Diagrama de bloques del horno eléctrico utilizado para el estudio de diagramas	
1.3	de fases	12
1.4	Esquema donde se indica el sitio donde se colocaron las muestras en el Horno eléctrico vertical	13
1.5	Relación de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire	17
1.6	Relación entre el parámetro de celda de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura cúbica tipo pirocloro y el radio iónico de R con número de coordinación 8 de oxígeno	19
1.7	Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, Fe_2O_3 , TiO_2 (rutilo) e In_2O_3	25
1.8	Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, In_2TiO_5 , y Fe_2TiO_5	26
1.9	Dependencia de la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con respecto a la composición y temperatura	34
1.10	Relación de fases en el sistema pseudobinario “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	37
1.11	Relación de fases en el sistema pseudobinario “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	42
1.12	Relación de fases en el sistema pseudobinario “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	43
1.13	Relación de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 1250°C en aire	47
1.14	Relación de fases en el sistema pseudobinario “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	49
2.1	Relación de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100°C en aire	54
2.2	Relación de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1350°C en aire	55

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
2.3	Relación entre el valor del parámetro de celda unitaria de la fase cúbica tipo espinela y la composición química x en $\text{In}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ sintetizado a 1350°C en aire en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 61
3.1	El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg o Zn) en aire 78
3.2	El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mn, Co o Ni) en aire 79
3.3	El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire 80
3.4	El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg o Zn) en aire 81
3.5	El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mn, Co o Ni) en aire 82
3.6	El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire 83
3.7	El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg o Zn) en aire 84
3.8	El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mn, Co o Ni) en aire 85
3.9	El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire 86
3.10	El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg o Zn) en aire 87
3.11	El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mn, Co o Ni) en aire 88
3.12	El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire 89
3.13	El sistema $\text{In}(\text{Mn(III)}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}\text{-In}_{12}\text{Mn(II)}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire 90
3.14	Relación entre la simetría de la celda unitaria de compuestos isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con respecto a los cationes constituyentes A y/o B 97
4.1	Estructura de InFeO_3 hexagonal 103
4.2	Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico 104
4.3	Estructura hipotética de InFeO_3 romboédrico 106
4.4	Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico 108
4.5	Estructura de In_2Se_3 110

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura	Página
4.6 Estructura de NaHF_2 (delafosita)	111
4.7 Estructura de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tipo pirocloro	112
4.8 Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico y $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	114
4.9 Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico en el plano Fe/Ti—O	116

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire	16
1.2	Valores de celda unitaria y volumen de la celda unitaria de In_2O_3 en equilibrio con Fe_2O_3 , In_2TiO_5 o Fe_2O_3 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$	21
1.3	Valores de celda unitaria y volumen de la celda unitaria de TiO_2 en equilibrio con In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5	22
1.4	Valores de los parámetros de celda unitaria y volumen de la celda unitaria de Fe_2O_3 en equilibrio con In_2O_3 , Fe_2TiO_5 o In_2O_3 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$	23
1.5	Datos de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico, sintetizado a partir de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{:}4\text{:}1$ (en relación molar) a 1200°C en aire	28
1.6	Datos de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico, sintetizado a partir de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{:}4\text{:}1$ (en relación molar) a 1100°C en aire	30
1.7	Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico sintetizados a 1200°C en aire	32
1.8	Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico sintetizado a 1100°C en aire	33
1.9	Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	36
1.10	Parámetros de celda unitaria de los compuestos en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	38
1.11	Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	39
1.12	Parámetros de celda unitaria de los compuestos en el sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	41
1.13	Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	44
1.14	Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en el sistema “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire	46

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla		Página
1.15	Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema "InCrO ₃ "-"In ₂ Ti ₂ O ₇ " a 1300°C en aire	48
1.16	Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en el sistema "InCrO ₃ "-"In ₂ Ti ₂ O ₇ " a 1300°C en aire	50
2.1	Composición de la mezcla de óxidos, periodo de calentamiento y fases obtenidas en el sistema In ₂ O ₃ -TiO ₂ -MgO a 1100°C en aire	56
2.2	Composición, periodos de calentamiento y fases obtenidas en el sistema In ₂ O ₃ -TiO ₂ -MgO a 1350°C en aire	57
2.3	Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en los sistemas pseudo binarios del sistema ternario In ₂ O ₃ -TiO ₂ -MgO	59
2.4	Datos de difracción de rayos X de polvo de In _{12/13} Mg _{2/13} Ti _{12/3} O _{44/13} sintetizado a 1350°C en aire	62
2.5	Constantes de celda unitaria de los compuestos isoestructurales a In(Fe _{1-x} Ti _x)O _{3+x/2} monoclinico, sintetizados en el sistema In ₂ O ₃ -TiO ₂ -MgO a 1350°C en aire	64
3.1	Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q, relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :A ₂ O ₃ = 3:4:1 (en relación molar, A: Al,Cr, Fe o Ga)	68
3.2	Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q, relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :BO = 3:6:1 (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)	69
3.3	Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q, relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Al ₂ O ₃ :BO = 6:10:1:1 (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)	71
3.4	Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q, relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Cr ₂ O ₃ :BO = 6:10:1:1 (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)	72

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla	Página
3.5	Condiciones de síntesis, valores de constantes y volumen de celda unitaria, q , de relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BO} = 6:10:1:1$ en relación molar (B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) 73
3.6	Condiciones de síntesis, valores de constantes y volumen de celda unitaria, q , de relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{BO} = 6:10:1:1$ en relación molar (B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) 74
3.7	Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{A}_2\text{O}_3 = 4:4:2$ (en relación molar, (A : Al o Ga) 75
3.8	Condiciones de tratamiento térmico, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color del compuesto sintetizado a partir de los óxidos $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 6:9:1:1:1$ (en relación molar) 76
3.9	Datos de difracción de rayos X de los compuestos $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ sintetizados a 1200°C en aire 93
3.10	Datos de difracción de rayos X del compuesto $\text{In}_{24/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ sintetizado a 1000°C en aire 95

RESUMEN

Los materiales electroconductores y transparentes tienen importantes aplicaciones tecnológicas tales como electrodos para celdas solares, pantallas de cristal líquido, monitores para computadores, etc.

La solución sólida en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ conocida como ITO (por sus siglas en inglés), posee las características arriba mencionadas y actualmente se encuentra disponible en el mercado. Para la obtención de nuevos compuestos que presenten mejores propiedades que ITO, se inició una investigación sistemática en la búsqueda de nuevos óxidos que contengan In_2O_3 . Se establecieron las relaciones de fases en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire mediante el método de enfriamiento rápido. En este sistema existe una nueva fase, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$) cuyo rango de solución sólida esta en la línea de unión de “ InFeO_3 ” e “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, además de las fases In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5 . Este nuevo compuesto presenta transformación de fase tanto con la composición como con la temperatura. Existe una fase ortorrómbica en composiciones ricas en InFeO_3 y una monoclinica en composiciones ricas en $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Asimismo, la forma ortorrómbica es estable a temperaturas elevadas, mientras que la otra lo es a bajas temperaturas. Cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico y de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{28/7}$ monoclinico, obtenidos a partir del enfriamiento lento de las fases fundidas, fueron utilizados para la determinación de su estructura y parámetros de celda unitaria mediante difracción de rayos-X de monocristal. Ambas fases cristalinas mostraron puntos inmensurables de difracción a lo largo del eje b^* con un parámetro de espacio q de 0.333 para la fase ortorrómbica y 0.356 para la forma monoclinica. Todas las soluciones de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presentaron una estructura inmensurable con una periodicidad de qxb^* ($q = 0.281\text{-}0.356$). La indización de

los difractogramas de rayos-X de polvos requirió de 4 índices (hk_1lk_2). Las estructuras cristalinas promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico ($a(\text{Å}) = 3.3504(3)$, $b(\text{Å}) = 5.8341(7)$, $c(\text{Å}) = 12.070(5)$, $Z = 4$ con grupo espacial $Cmcm$, No. 63) y de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{28/7}$ monoclinico ($a(\text{Å}) = 5.9207(8)$, $b(\text{Å}) = 3.4249(5)$, $c(\text{Å}) = 6.3836(9)$, $\beta(^{\circ}) = 107.96(1)$, $Z = 2$ con grupo espacial $C2/m$, No. 12) fueron determinadas utilizando únicamente las reflexiones más intensas. La fase ortorrómbica tiene una estructura muy relacionada a la de InFeO_3 hexagonal, mientras que la forma monoclinica lo es a aquella de pirocloro. El análisis de cristal de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico incluyendo los puntos inmensurables de difracción muestra que es un cristal compuesto, el cual consiste de dos subsistemas ortorrómbicos inmensurables en el eje b^* . El primer subsistema esta relacionado con $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_2$ con una estructura básica de la delafosita y el otro subsistema es un plano de átomos de oxígeno que se extiende en el plano Fe/Ti.

También se evaluó la relación de fases en el sistema pseudobinario “ InAO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” (A : Al, Cr, Fe o Ga) a 1300°C en aire y se obtuvo $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico. La relación de fases en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” es similar a la de 1100°C ; sin embargo, el rango de la forma ortorrómbica se expande ($0.50 \leq x \leq 0.69$), mientras que el de la forma monoclinica se contrae ($0.73 \leq x \leq 0.75$), en comparación a 1100°C . En el sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, al igual que en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, existe una solución sólida de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico ($0.48 \leq x \leq 0.73$) y otra monoclinica de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.76 \leq x \leq 0.78$). En el sistema “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” también existen una solución sólida de $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico ($0.47 \leq x \leq 0.76$) y otra monoclinica de $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.77 \leq x \leq 0.78$). En el sistema “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” existe sólo una solución sólida monoclinica de $\text{In}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.67 \leq x \leq 0.75$).

También se determinaron las relaciones de fase en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350°C en aire. A 1100°C existen cuatro compuestos pseudobinarios: In_2TiO_5 y Mg_2TiO_5 con estructura de pseudobrukita, MgTiO_3 con tipo ilmenita y Mg_2TiO_4 con estructura tipo espinela. A 1350°C, además de estos compuestos, existen un nuevo compuesto de fórmula $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo espinela y un compuesto nuevo de fórmula $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico.

Por último, se sintetizaron varios compuestos de fórmula general $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ (A : Al, Cr, Mn, Fe o Ga; B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) a elevadas temperaturas en aire y se determinaron sus parámetros de celda unitaria. Todos estos compuestos fueron isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico.

En este trabajo se elucidan las estructuras cristalinas de las soluciones sólidas en términos del radio iónico y preferencia de coordinación de los cationes constituyentes A y B .

ABSTRACT

Transparent and electrically conductive materials have technologically important applications such as the electrode for solar cells, liquid crystal displays, computer monitors, etc.

ITO, a solid solution in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, that is transparent and electroconductive, is commercially available now. In order to obtain compounds that have better properties than ITO, systematic studies were carried out for searching for new multinary oxide compounds containing In_2O_3 . Phase relations in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 1100°C in air were established by a classic quenching method. There exists a new phase, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$) having a solid solution range along the pseudobinary system “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, in addition to In_2TiO_5 and Fe_2TiO_5 . This new phase shows a phase transformation upon a change in composition and temperature. An orthorhombic phase exists in the “ InFeO_3 ”-rich compositions and a monoclinic phase in the “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”-rich side along the line “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. The high-temperature phase is orthorhombic and the low-temperature phase is monoclinic. Single crystals of orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ and monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ were grown from the melt phases and their crystal structures were determined by means of single crystal X-ray diffractometry. Both crystal phases showed incommensurate diffraction spots along the b^* axis with a spacing q of 0.333 for the orthorhombic phase and 0.356 for the monoclinic phase. All the solid solutions of $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ have incommensurate structures modulated with a periodicity of qxb^* ($q = 0.281\text{-}0.356$) along the b^* axis. Their X-ray powder diffraction peaks were indexed with four indices ($hklk_2$). The average single-crystal structures of both orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ($a(\text{\AA}) = 3.3504(3)$, $b(\text{\AA}) = 5.8341(7)$, $c(\text{\AA}) = 12.070(5)$, $Z = 4$, and space group $Cmcm$, (No. 63)) and monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ ($a(\text{\AA}) = 5.9207(8)$,

$b(\text{\AA}) = 3.4249(5)$, $c(\text{\AA}) = 6.3836(9)$, $\beta(^{\circ}) = 107.96(1)$, $Z = 2$, and space group $C2/m$ (No. 12)) were determined by using their main reflections only. The crystal structure of the orthorhombic form is closely related to that of hexagonal InGaO_3 (high pressure form) and the monoclinic one has a pyrochlore-related crystal structure. The single-crystal analysis including incommensurate diffraction spots along b^* axis of orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ showed that this compound was a composite crystal, consisting of two orthorhombic subsystems mutually incommensurate in the b^* axis. The structure of the first subsystem $\text{InFe}_{1-x}48\text{Ti}_{x+36}\text{O}_2$ basically has a delafossite structure, which is formed by the alternate stacking of an edge-shared octahedral InO_6 layer and a Fe/Ti triangle-lattice plane along c . The second subsystem is a sheet of oxygen atoms extending on the Fe/Ti plane.

Phase relations in the pseudobinary system “ InAO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” (A : Al, Cr, Fe or Ga) at 1300°C in air were determined and $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ was obtained, which was isostructural with the orthorhombic and/or monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$. Phase relations in the system InFeO_3 - $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ are similar to those at 1100°C ; however, the range of the orthorhombic form was wide ($0.50 \leq x \leq 0.69$) and that of the monoclinic form was narrow ($0.73 \leq x \leq 0.75$) at 1300°C , when compared with those at 1100°C . In the system “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” there are two types of solid solutions, an orthorhombic $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.48 \leq x \leq 0.73$) and a monoclinic $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.76 \leq x \leq 0.78$). In the system “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, there are two solid solutions, an orthorhombic $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.47 \leq x \leq 0.76$) and a monoclinic $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.76 \leq x \leq 0.78$) as in the system “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. There exists a monoclinic $\text{In}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.67 \leq x \leq 0.75$) in the system “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”.

Phase relations in the system In_2O_3 - TiO_2 - MgO at 1100 and 1350°C in air were determined. In this system, there are four pseudobinary compounds: In_2TiO_5 and MgTiO_5 ,

MgTiO₃, and Mg₂TiO₄ at 1100°C. At 1350°C, in addition to these compounds, there exist a new spinel-type solid solution Mg_{2-x}In_{2x}Ti_{1-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1) and a new compound In_{12/13}Mg_{2/13}Ti_{12/13}O_{44/13}, which is isostructural with the monoclinic form of In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}.

In_{24/25}A_{4/25}Ti_{4/5}B_{2/25}O_{84/25} compounds (*A*: Al, Cr, Fe or Ga; *B*: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) were synthesized at elevated temperatures in air, and their lattice constants were determined by means of X-ray powder diffractometry. All these compounds were isostructural with orthorhombic and/or monoclinic In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} having incommensurate structures.

The dependence of the crystal structures of In(A_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} and In_{12/13}B_{2/13}Ti_{12/13}O_{44/13} upon their constituent metal ions are discussed in terms of the ionic radius and site preference effect of the *A* and *B* cations.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la sociedad moderna dispone de equipos y dispositivos eléctricos y/o electrónicos que mejoran la calidad de vida. Esta disposición se presenta en una gran variedad de lugares que van desde una casa habitacional hasta campos especializados como son la medicina y las comunicaciones satelitales. Ello se debe gracias al desarrollo de los materiales tales como metales, cerámicas, polímeros, compuestos semiconductores, etc. A pesar de ello, la sociedad demanda mejores equipos y dispositivos eléctricos y/o electrónicos, lo cual sólo puede ser subsanado con la creación de nuevos materiales con más y mejores propiedades. Aunado a esta demanda, la sociedad también requiere de energía para la fabricación y el funcionamiento de dichos dispositivos. Actualmente la energía es obtenida principalmente por la combustión de carbón y de derivados del petróleo, recursos no renovables, la cual ocasiona problemas de contaminación ambiental y de salud humana. Esto muestra la necesidad de buscar fuentes de energía que no generen la problemática mencionada. Así pues, la sociedad moderna esta sustentada por un flujo continuo e inseparable de energía y materiales: sin el consumo de energía no se pueden transformar los materiales, pero sin los materiales apropiados no es posible aprovechar las fuentes de energía [1].

La ciencia de los materiales y otras ciencias trabajan para poder resolver los problemas descritos. Una de ellas es la ciencia del estado sólido. A través de los años, la investigación física y química de sólidos ha generado grandes avances en el entendimiento de la estructura y propiedades de los sólidos en general. Este entendimiento ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales con más y mejores propiedades útiles para la aplicación tecnológica. Un área de investigación muy activa es la de sistemas de óxidos mixtos. Estos sistemas tienen particular interés debido a la estabilidad y a la diversidad de propiedades que pueden obtenerse por la sustitución de óxidos [2].

Como parte de la solución a la problemática energética y ambiental mencionada anteriormente, se tiene la conversión de energía solar a eléctrica mediante el uso de celdas solares. Actualmente estos dispositivos están basados en compuestos de óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y se encuentran disponibles comercialmente. El ITO es un material con alta conductividad eléctrica (1000-5000 S/cm) y una alta transparencia (85-90 %) en el rango de la luz visible. Debido a estas características, el ITO también es ampliamente utilizado en la fabricación de pantallas de cristal líquido y otros dispositivos electroópticos [3]. Sin embargo, las nuevas tecnologías requieren de nuevos materiales con más y mejores propiedades, así como también sean de fácil preparación y de bajo costo. En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones tendientes a la preparación de nuevos compuestos que tengan mejores propiedades físicas que el ITO. En muchas de estas investigaciones se tiene el sesquióxido de indio (In_2O_3) como constituyente principal.

El In_2O_3 es un óxido de mucho interés por sus propiedades químicas de cristal. Por ejemplo, a presión normal exhibe una estructura cúbica conocida como tipo C ($a = 10.011$ Å, grupo espacial $Ia\bar{3}$. No. 206, véase el apéndice I para su estructura), al igual que Lu_2O_3 y Sc_2O_3 [4]. Sin embargo, a altas presiones, el In_2O_3 muestra una estructura hexagonal conocida como tipo corundo, mientras que Lu_2O_3 y Sc_2O_3 tienen una estructura monoclinica conocida como tipo B [5, 6, 7], a pesar de que el radio iónico de In(III) (0.923 Å) se encuentra entre el de Lu(III) (0.977 Å) y Sc(III) (0.870 Å) [8]. Además, en compuestos óxidos, el In(III) presenta números de coordinación de 4, 5, 6 y 8, por lo que forma compuestos con diversas estructuras cristalinas [5, 8]. Se entiende que estas características de indio se relacionan a las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales basados en óxido de indio.

Inicialmente Kasper [9] reportó la síntesis y estructura de varios compuestos óxidos, de fórmula $Zn_kIn_2O_{k+3}$ ($k = 2, 3, 4, 5, 7$), en el sistema binario In_2O_3 - ZnO . De acuerdo con Kasper, todos estos compuestos mostraron una estructura en capas relacionada con la estructura de la wurtzita.

Kimizuka y col. [10, 11] han estudiado sistemáticamente el sistema ternario R_2O_3 - M_2O_3 - $M'O$ (R : Sc, In, Y o un elemento de los lantánidos; M : un catión trivalente; M' : un catión divalente). Este grupo de investigadores ha reportado la síntesis de compuestos con estructura de capa [12, 13, 14], de fórmula $InAO_3(ZnO)_m$ (A : Al, Fe o Ga, $m = 1-9$), a través de reacciones de estado sólido a $1300-1550^\circ C$. Mediante difracción de rayos X de polvos y análisis de difracción de electrones, ellos determinaron que la estructura de estos compuestos son isoestructurales a $(YbFeO_3)_nFeO$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$), reportadas previamente por Kato y col. [15, 16, 17], y que podía ser construida por un apilamiento de capas, perpendicular al eje c en el sistema hexagonal, de $InO_{1.5}$, $(AZn)O_{2.5}$ y ZnO . La figura I exhibe la estructura cristalina de $InFeO_3(ZnO)$ ($n = 1$). En ella es posible observar que $In(III)$ ocupa un sitio octaédrico de átomos de oxígeno (número de coordinación 6), mientras que $Fe(III)$ y $Zn(II)$ están localizados en un sitio bipirámide trigonal (número de coordinación 5).

También este grupo de investigadores [18] ha reportado las relaciones de fases en el sistema In_2O_3 - A_2O_3 - BO , a elevadas temperaturas, donde A representa a los cationes trivalentes Fe o Ga y B a los divalentes Cu o Co. A $1000^\circ C$, en el sistema In_2O_3 - Fe_2O_3 - CuO se obtuvieron compuestos de capas de fórmula $(InFeO_3)_nCuO$ ($n = 1, 2, 3$) isoestructurales a $(YbFeO_3)_nFeO$ ($n = 1, 2, 3$). No obstante, en el sistema In_2O_3 - Fe_2O_3 - CoO se obtuvo el compuesto $In_xFe_{2-x}CoO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo espinela (en el apéndice I se muestra la estructura cristalina tipo espinela). En la estructura espinela, el ión trivalente

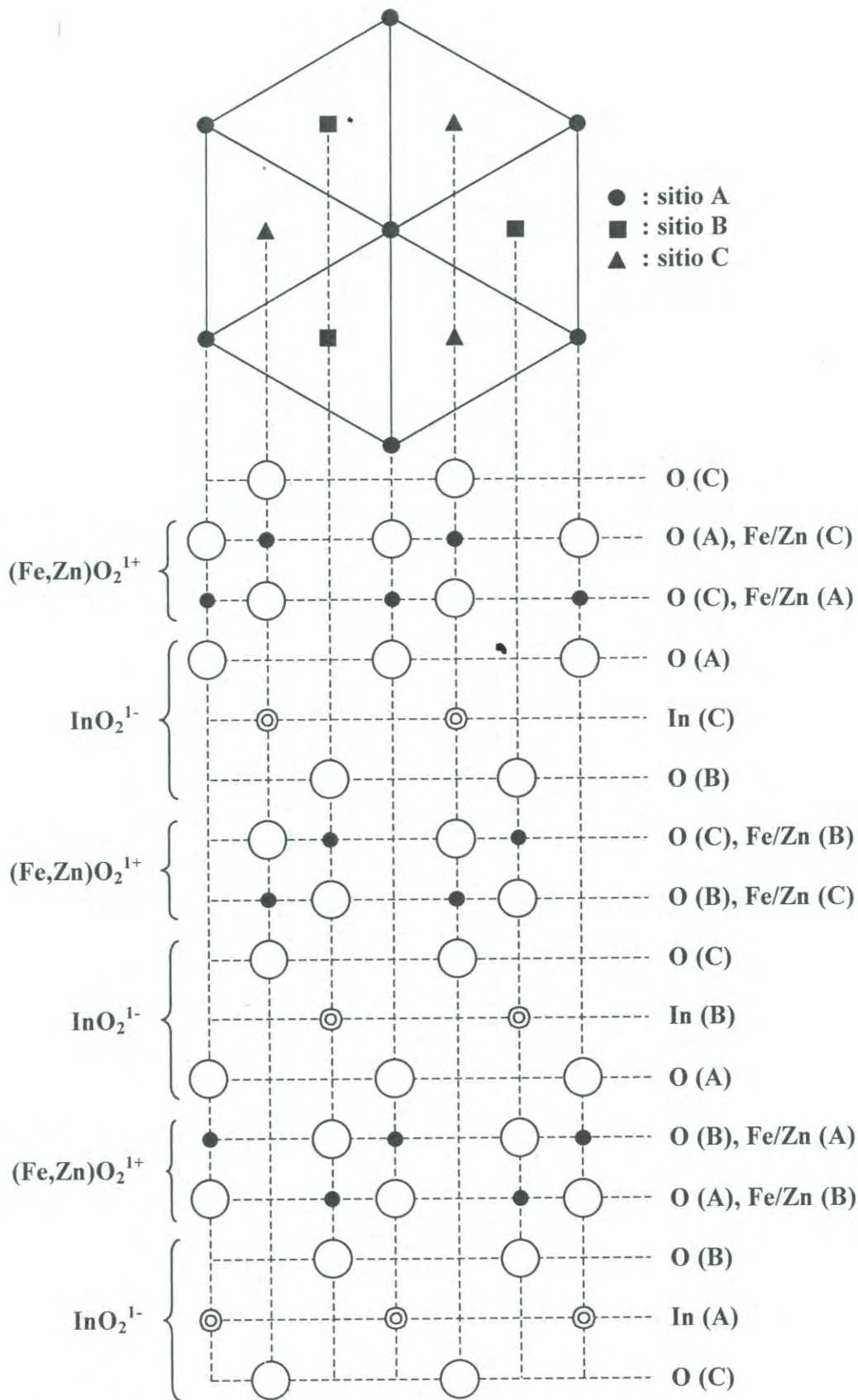


Figura I. Estructura de InFeO₃(ZnO). ● : Zn/Fe; ⊙ : In; ○ : O

presenta un número de coordinación de 6, mientras que el catión divalente muestra coordinación 4. Esta misma estructura fue observada en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, con un rango de solución sólida ($0 \leq x \leq 0.4$). Asimismo, este grupo de investigadores [19] estableció las relaciones de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}A_2\text{BO}_4\text{-BO}$ (A : Fe, Ga o Cr; B : Mg, Co, Ni o Cu) a elevadas temperaturas en aire. En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{MgO}_4\text{-MgO}$ se reporta la existencia de dos fases ternarias de fórmula $\text{InGaO}_3(\text{MgO})_n$ ($n = 1, 2$) con estructura en capas. Además, en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}A_2\text{NiO}_4\text{-NiO}$ (A : Fe, Ga o Cr) se da la formación de una solución sólida con estructura tipo espinela entre $\text{In}A\text{NiO}_4$ y $A_2\text{NiO}_4$.

Nakamura *y col.* [20] han publicado la síntesis y estructura cristalina del compuesto $\text{In}(\text{Ti}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3(\text{MO})_m$ (M : Zn o Mg, m : número natural). En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ se obtuvo $\text{In}_{1+x}(\text{Ti}_{1/2}\text{Zn}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1-11$, $0 < x \leq 1$) con estructura de capa del tipo $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 3, 4, \dots$), mientras que en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ sólo se obtuvo $\text{In}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ con estructura tipo espinela.

Ueda *y col.* [21] sintetizaron, mediante reacción de estado sólido, el compuesto MgIn_2O_4 con una estructura tipo espinela y determinaron su conductividad eléctrica y reflectancia difusa. MgIn_2O_4 presentó una conductividad de casi 100 S/cm a temperatura ambiente.

Orita *y col.* [22] han publicado la síntesis, estructura y propiedades ópticas y eléctricas de los compuestos InGaMgO_4 e InGaZnO_4 . Estos autores reportan que ambos compuestos muestran una estructura cristalina tipo YbFe_2O_4 y conductividad eléctrica de 0.5 S/cm (para InGaMgO_4) y 120 S/cm (para InGaZnO_4).

Moriga *y col.* [23, 24] sintetizaron compuestos de fórmula $\text{In}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ ($k = 1, 2, 3$; $0 \leq x \leq 1$) isoestructurales a $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m: 1, 2, 3$) en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a 1400°C en aire. Además, determinaron los límites de solubilidad así como las propiedades ópticas y eléctricas de estos compuestos antes y después de ser tratadas térmicamente en

condiciones reductoras. El valor máximo de conductividad, 250 S/cm a temperatura ambiente, se obtuvo para el compuesto $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ reducido.

Todo lo anterior es indicativo que los compuestos de fórmula InABO_4 (A y B son cationes trivalentes y divalentes, respectivamente), cristalizan en dos tipos de estructuras denominadas tipo espinela o del tipo YbFe_2O_4 .

Los factores principales que definen estructuras cristalinas (en consecuencia, propiedades físicas) son los radios iónicos y los números de coordinación de los cationes constituyentes. También la valencia es un factor fundamental en el control de las propiedades físicas y químicas. Por tanto, es importante seleccionar cationes apropiados en el desarrollo de óxidos que tengan estructuras y propiedades requeridas. En este trabajo se investigó sistemáticamente la formación de compuestos que contienen In_2O_3 con estructura cristalina a las arriba mencionadas, a partir de la combinación de óxidos que contengan cationes tetravalentes y trivalentes, así como también tetravalentes y divalentes. Para ello se establecieron las relaciones de fases en los sistemas ternarios $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a elevadas temperaturas en aire mediante el método de enfriamiento rápido.

En el presente trabajo se eligió el óxido de hierro(III) con estructura tipo corundo (el apéndice I exhibe su estructura), a pesar de ser un óxido que no presenta transparencia, por la razón de que Fe(III) presenta gran variedad en el número de coordinación; el Fe(III) puede tomar números de coordinación 4, 5, ó 6, en contraste a que el Ga(III) tiene una marcada preferencia a presentar número de coordinación 4 en óxidos [8]. Además, el óxido de hierro(III) es conveniente en la síntesis de altas temperaturas, dado que es un compuesto con menor volatilidad que el óxido de galio(III) (Ga_2O_3).

El óxido de titanio (TiO_2) con estructura tipo rutilo (véase el apéndice I para su estructura) fue seleccionado debido a que tiene un radio iónico (0.42, 0.51 y 0.605 Å con

números de coordinación 4, 5 y 6, respectivamente) similar a Fe(III) (0.49, 0.58 y 0.645 Å para números de coordinación 4, 5 y 6, respectivamente) [8]. También fue elegido por su estabilidad a altas temperaturas en aire y su transparencia en el rango visible.

El óxido de magnesio (MgO) cristaliza en una estructura cúbica tipo cloruro de sodio (el apéndice I exhibe su estructura). Este óxido fue escogido debido a que es un compuesto transparente, no se descompone a elevadas temperaturas en aire y presenta un tamaño de radio iónico (0.57, 0.66 y 0.72 Å con números de coordinación 4, 5 y 6, respectivamente) similar a Zn(II) (0.60, 0.68 y 0.74 Å para números de coordinación 4, 5 y 6, respectivamente) [8].

En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se obtuvo un nuevo compuesto de fórmula $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$) a lo largo del subsistema $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La estructura cristalina de este compuesto fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Asimismo, en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ se sintetizaron dos nuevos compuestos, uno de ellos isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, y otro con estructura tipo espinela.

También se sintetizaron compuestos en los sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A : Al, Cr o Ga) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}$ (B : Mn, Co, Ni, Cu o Zn), los cuales presentaron la misma estructura que $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$. La determinación de la estructura cristalina y los parámetros de celda de estos nuevos compuestos fue realizada por difracción de rayos X de polvos.

CAPÍTULO 1

Relación de Fases en los Sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, " InAlO_3 "-" $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", " InGaO_3 "-" $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ " e " InCrO_3 "-" $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ " en Aire a Elevadas Temperaturas

En el presente capítulo se indica la forma en que se establecieron las relaciones de fases en los sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{InAlO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{InGaO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{InCrO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a elevadas temperaturas en aire mediante el método de enfriamiento rápido y de difracción de rayos X de polvos.

1.1 Experimental

1.1.1 Equipo

Para llevar a cabo el presente estudio se construyó un horno eléctrico vertical como el que se muestra en la figura 1.1. El horno consta de una resistencia de carburo de silicio la cual tiene en su interior un tubo protector de alúmina, donde se colocaron las muestras para tratamientos térmicos. En la parte externa, la resistencia posee aislantes térmicos retenidos por una lámina de acero. En la altura central del horno, junto al tubo de alúmina se colocó un termopar tipo R de platino y platino(87 %)-rodio(13 %) de 0.5 mm de diámetro, para el control de la temperatura. Previo a los tratamientos térmicos en las muestras, se realizó una curva de distribución de temperatura en el horno para determinar el sitio de mayor temperatura dentro del mismo. La temperatura del horno fue controlada con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$ mediante un controlador de temperatura (marca Eurotherm, modelo 462). La figura 1.2 presenta el diagrama para el control de temperatura en el horno vertical.

La figura 1.3 muestra la disposición de las muestras dentro del horno. Los tubos de platino conteniendo las mezclas de óxidos se colocaron dentro del crisol de alúmina; que está fijo a un tubo cerámico. Este tubo se sujeta con una pinza metálica que está sostenida

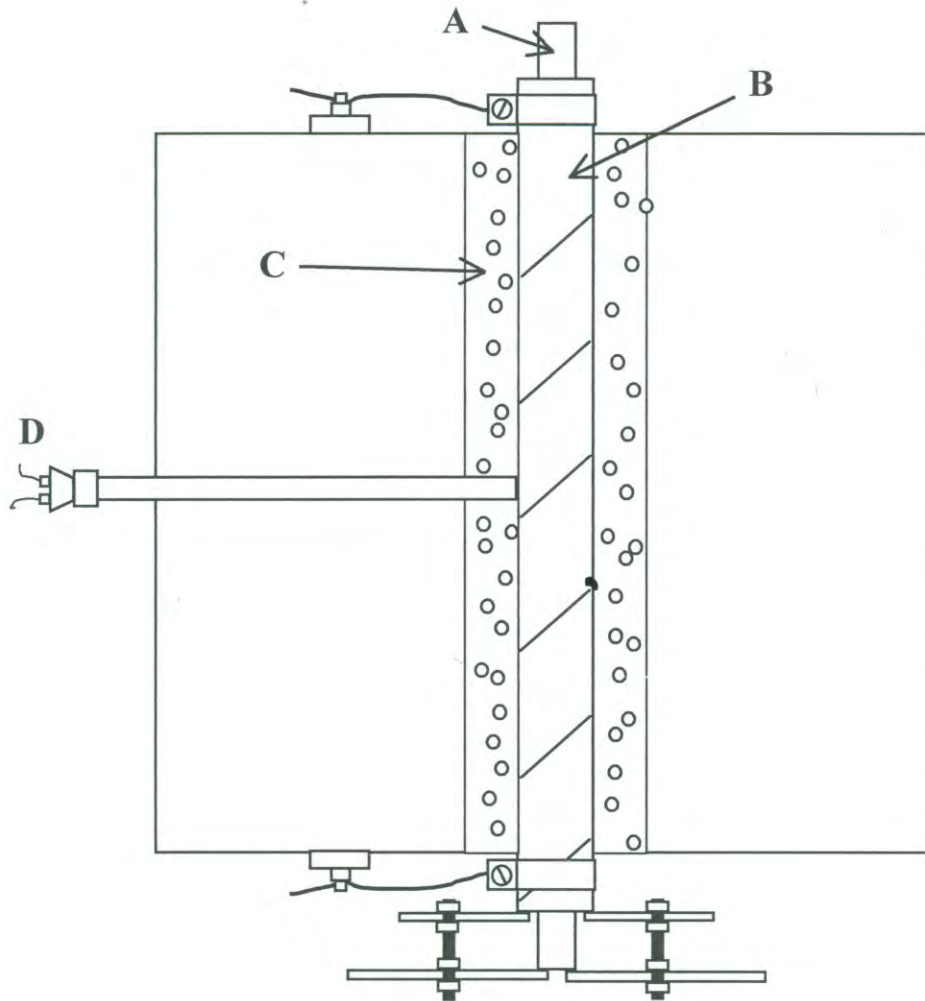


Figura 1.1. Horno eléctrico vertical. A: Tubo protector, B: Elemento calentador, C: Cerámica aislante, D: Termopar.

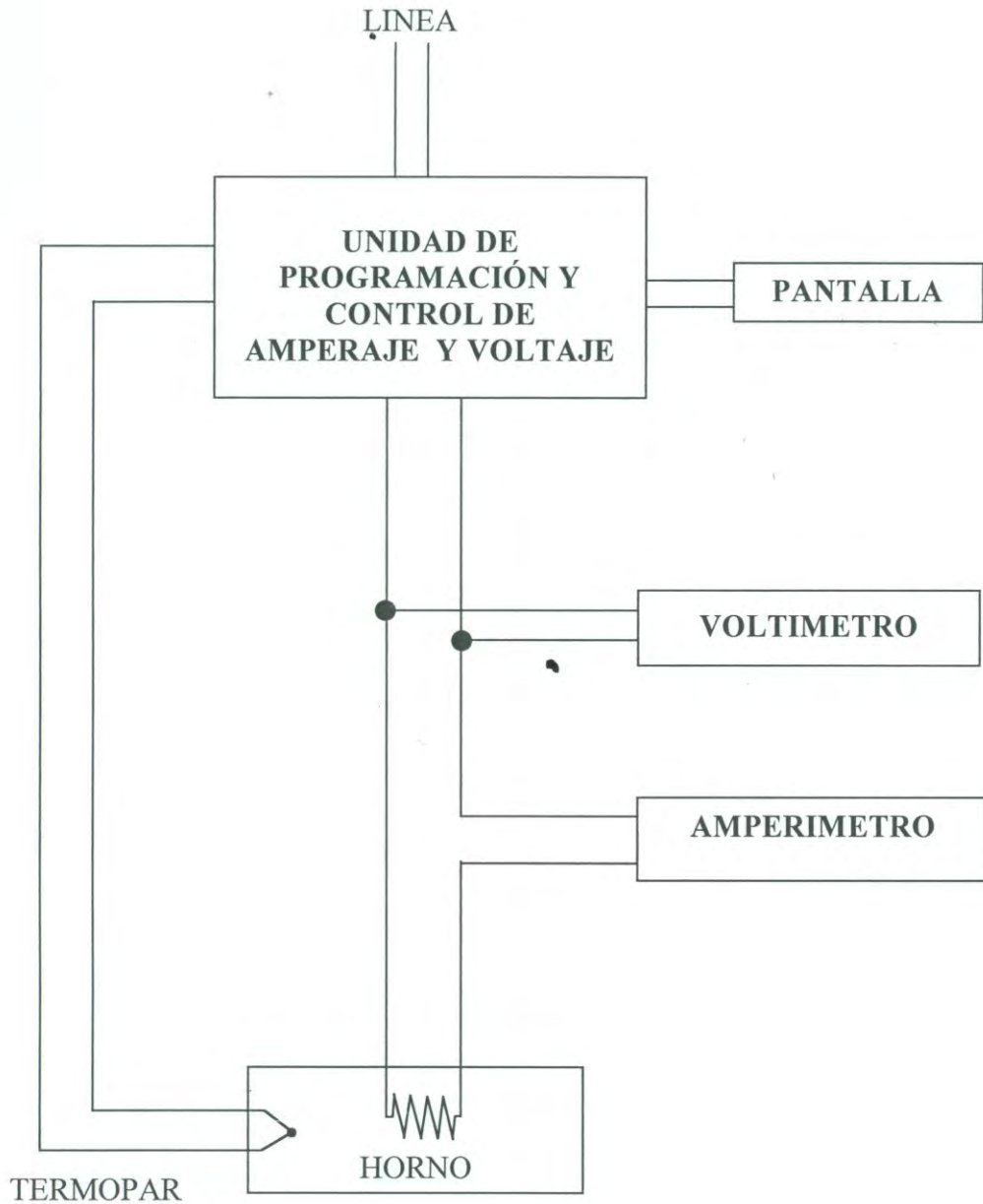


Figura 1.2. Diagrama de bloques del horno eléctrico utilizado para el estudio de diagramas de fases.

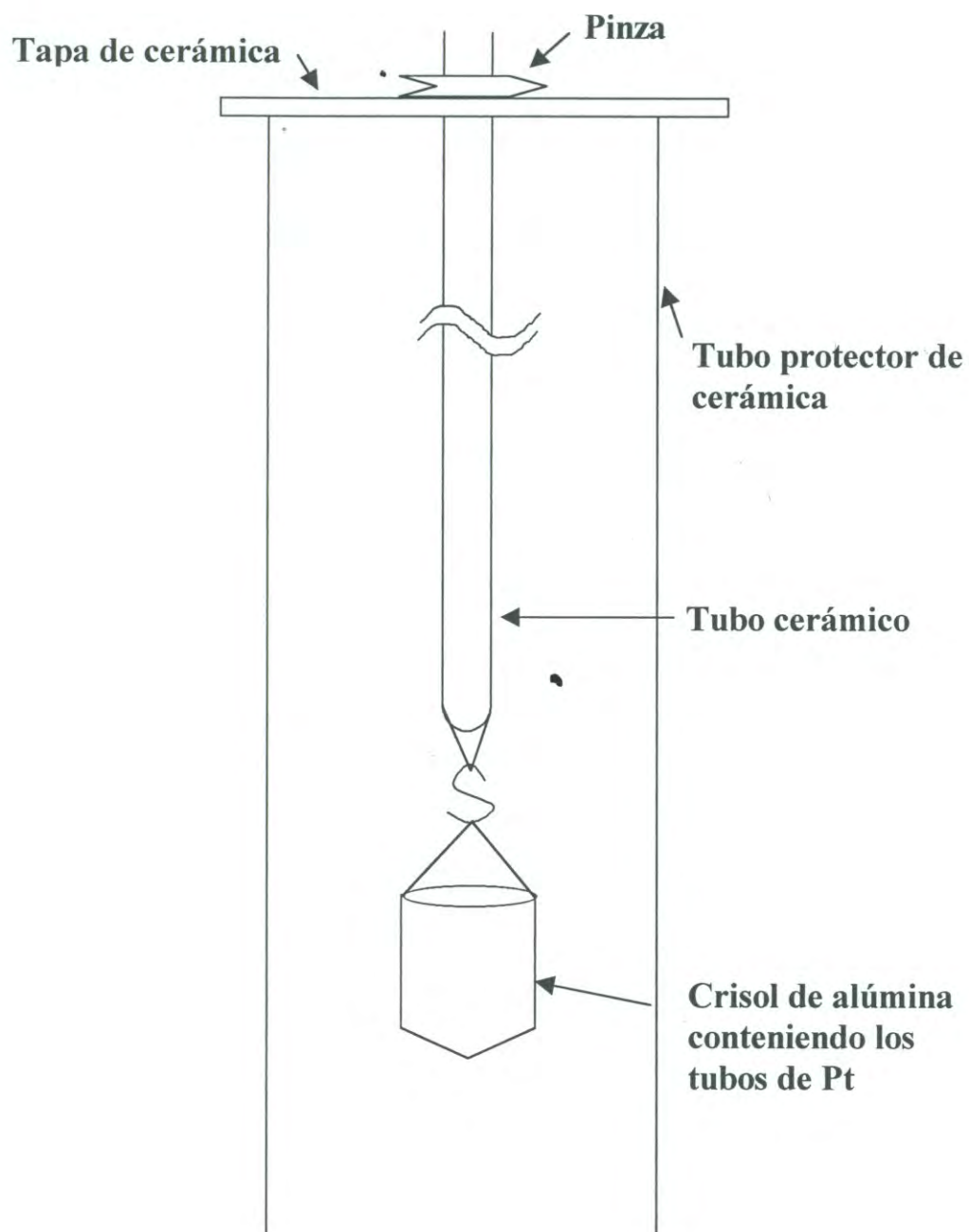


Figura 1.3. Esquema donde se indica el sitio donde se colocaron las muestras en el horno eléctrico vertical.

por una placa cerámica, que también realiza la función de tapa. El crisol de alúmina se colocó a la altura del sitio con mayor temperatura.

También se utilizó un horno eléctrico tipo caja (marca Thermolyne, modelo 46110CM) para llevar a cabo los tratamientos térmicos. Este horno está equipado con resistencias de Mo-Si, un termopar tipo B y un controlador de temperatura automático, cuyo esquema de control es igual al mostrado en la figura 1.2.

Para determinar las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente, se utilizó la difracción de rayos X de polvos. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) con un difractómetro de rayos X de polvos marca Rigaku Geigerflex D-Max, equipado con fuente de cobre (radiación CuK_α) y monocromador de grafito. Las condiciones utilizadas en la obtención de los difractogramas de rayos X fueron de 40 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido en 2θ de $2^\circ/\text{minuto}$ en un rango de $2\theta = 5 - 100^\circ$. Se calcularon las constantes de celda unitaria para las fases obtenidas mediante el método de mínimos cuadrados. Los ángulos de difracción se calibraron con silicio estándar (Material Estándar de Referencia de la *National Bureau of Standards*, NBS, No. 640b, $a = 5.4309 \text{ \AA}$).

1.1.2 Materiales

Los óxidos de inicio utilizados en este estudio fueron de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd; Japón) y en forma de polvos: In_2O_3 , óxido de titanio(IV) (TiO_2) y óxido de hierro(III) (Fe_2O_3), todos ellos con 99.9 % de pureza. Previo al mezclado de los mismos, se calentaron a 850°C en aire por un tiempo de 24 horas en un horno tipo caja (marca Jelrus, modelo M). Después del tratamiento térmico, el In_2O_3 presentó la estructura tipo C, el TiO_2

la del rutilo y el Fe_2O_3 la estructura tipo alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (véase el apéndice I para su estructura).

1.1.3 Preparación de mezclas de óxidos

La preparación de las mezclas a partir de los materiales de inicio se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: diferentes proporciones molares de los óxidos se pesaron en una balanza analítica (marca Sartorius, modelo AC21OP) y se mezclaron con etanol en un mortero de ágata durante 25 minutos. Cada mezcla se introdujo en un tubo de platino (20 mm de altura y 8 mm de diámetro, con un extremo colapsado) y se calentó a 1000°C en aire. Debido a que las velocidades de reacción en las mezclas de óxidos a esta temperatura fueron relativamente lentas, la temperatura se incrementó a 1100°C . Posterior al tratamiento térmico, las mezclas se enfriaron rápidamente a temperatura ambiente. El peso de cada muestra se verificó antes y después del tratamiento térmico; prácticamente no se observó evaporación de las mismas. Después de cada tratamiento térmico, las muestras se pulverizaron nuevamente para llevar a cabo el análisis de fases mediante difracción de rayos X de polvos. Para cada muestra, se estimó haberse alcanzado el equilibrio cuando los difractogramas de rayos X no mostraron cambios con tratamientos térmicos sucesivos [26].

1.2 Resultados y Discusión

1.2.1 El sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire

Se prepararon alrededor de 40 mezclas para establecer el diagrama de fases de este sistema. La tabla 1.1 resume la composición, tiempo de calentamiento así como las fases obtenidas y la figura 1.4 su representación gráfica. En la tabla puede observarse que el

Tabla 1.1. Condiciones de síntesis y fases presentes en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire. X_1 indica una nueva fase de fórmula $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ encontrada en este trabajo.

mezcla	Composición $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ (en proporción molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1	1 : 0 : 1	4+7	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
2	0 : 3 : 7	4+7	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{TiO}_5$
3	0 : 7 : 3	4+7	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5, \text{TiO}_2$
4	2 : 8 : 0	4+7	$\text{In}_2\text{TiO}_5, \text{TiO}_2$
5	35 : 65 : 00	4+7	$\text{In}_2\text{TiO}_5, \text{TiO}_2$
6	0 : 1 : 1	5+7	Fe_2TiO_5
7	1 : 1 : 0	7+7	In_2TiO_5
8	4 : 2 : 4	5+7+9	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, X_1$
9	30 : 45 : 25	7+5	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{TiO}_5, X_1$
10	20 : 65 : 15	5+7	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5, \text{TiO}_2, X_1$
11	4 : 6 : 1	5+7+9	X_1
12	2 : 5 : 3	4+7+5	$X_1, \text{Fe}_2\text{TiO}_5$
13	35 : 60 : 05	9+7+6	$\text{In}_2\text{TiO}_5, \text{TiO}_2, X_1$
14	50 : 45 : 05	9+7+6	$\text{In}_2\text{TiO}_5, \text{In}_2\text{O}_3, X_1$
15	65 : 35 : 00	9+7+6	$\text{In}_2\text{TiO}_5, \text{In}_2\text{O}_3$
16	4 : 5 : 1	7+6+5	$X_1, \text{In}_2\text{TiO}_5$
18	7 : 10 : 2	7+6+5	X_1
20	48 : 50 : 02	5+9+7	$X_1, \text{In}_2\text{TiO}_5$
22	3 : 4 : 1	9+7+7	X_1
23	35 : 45 : 20	7+7+7	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{TiO}_5, X_1$
24	3875 : 4500 : 1625	9+7+7	$X_1, \text{In}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
25	4 : 4 : 2	9+7+7	$\text{In}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, X_1$
26	3 : 6 : 1	9+7+7	X_1, TiO_2
27	5 : 4 : 1	7+4+4	$\text{In}_2\text{O}_3, X_1$
28	11 : 14 : 04	7+7+7	X_1
29	25 : 32 : 09	7+7+4	X_1
30	14 : 18 : 05	7+7+4	X_1
31	385 : 500 : 115	7+7+4	$X_1, \text{In}_2\text{TiO}_5$
32	36 : 50 : 14	7+7+4	$X_1, \text{Fe}_2\text{TiO}_5$
36	5 : 6 : 2	6+5+7	$X_1, \text{In}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
37	45:42:13	7+7	$\text{In}_2\text{O}_3, X_1$

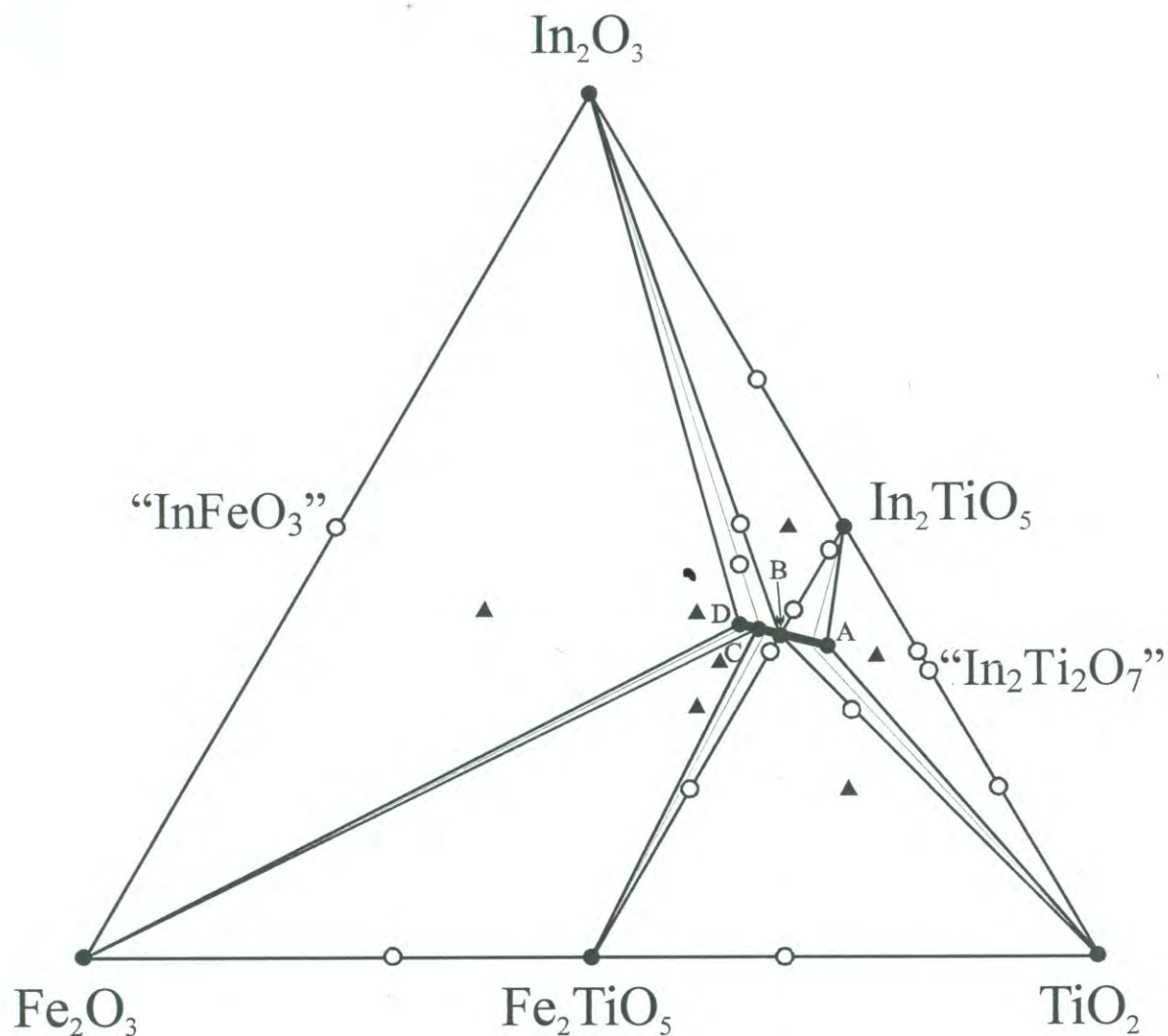


Figura 1.4. Relación de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire.
 ● : una fase, ○ : dos fases, ▲ : tres fases. La fase $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presenta una solución sólida entre la línea que une a InFeO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ desde el punto A hasta el punto D, a través de los puntos B y C.

número máximo de fases presentes fue de tres. La regla de las fases establece que el número máximo de fases presentes en equilibrio para un sistema de tres componentes es:

$$p = c + 2 - f$$

Donde p es el número de fases, c es el número de componentes y f es el número de grados de libertad [27, 28]. De acuerdo a esta regla, para un sistema de tres componentes el número máximo de fases en equilibrio es de cinco ($p = 3 + 2 - 0 = 5$); sin embargo, debido a que en este trabajo se emplearon temperaturas inferiores a las de fusión y de ebullición (en la parte subsólida), debemos de excluir las fases líquida y gaseosa al total de cinco, lo que nos queda un total de tres fases sólidas presentes. Todo ello concuerda con el número máximo de fases que se detectaron (tabla 1.1).

El sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1100°C

En el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ únicamente la fase In_2TiO_5 es estable. Esta fase ya ha sido sintetizada por Senegas y col. a 1250°C durante 24 horas, cuya estructura es similar a In_2VO_5 [29]. En este trabajo, In_2TiO_5 se obtuvo partir de In_2O_3 y TiO_2 a 1100°C en un tiempo de 1~2 días.

Roth ha reportado la síntesis de la $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Sm, Gd, Dy, Yb o Y}$) con estructura tipo pirocloro mediante reacciones de estado sólido a partir polvos de $R_2\text{O}_3$ y de TiO_2 a $1425\text{-}1550^\circ\text{C}$ en 0.5~1 horas [30]. En este compuesto, el número de coordinación de $R(\text{III})$ es 8 y el de $\text{Ti}(\text{IV})$ es de 6. Además, Brixner [31] ha reportado la síntesis de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Sm-Lu, Y o Sc}$) a $1200\text{-}1350^\circ\text{C}$ en un tiempo de 10~14 horas, así como sus constantes de celda (figura 1.5). Sin embargo, $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no fue sintetizado por ambos investigadores en el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. El radio iónico de $\text{In}(\text{III})$ con número de coordinación 8 es de 0.923 [8]. Este valor se encuentra localizado entre los valores de los radios iónicos de $\text{Sc}(\text{III})$ y de $\text{Lu}(\text{III})$, por lo que es razonable pensar que $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ exista con estructura tipo

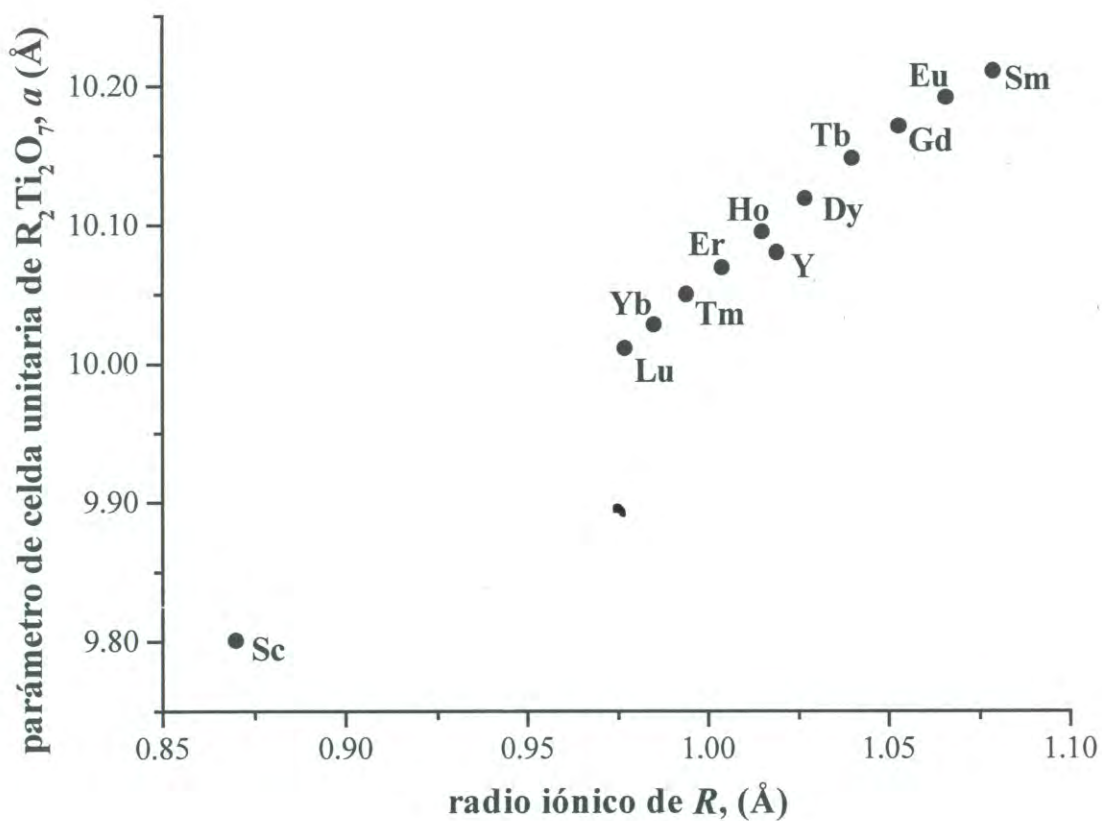


Figura 1.5 Relación entre el parámetro de celda unitaria de $R_2Ti_2O_7$ con estructura cúbica tipo pirocloro y el radio iónico de R con número de coordinación 8 de oxígeno.

Fuente: [31]

pirocloro, de acuerdo a la figura 1.5. En nuestro trabajo no se obtuvo $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a 1000 y 1100°C en aire, lo cual no contradice a los resultados obtenidos por Brixner y Roth.

La constante de celda de In_2O_3 en equilibrio con In_2TiO_5 se muestra en la tabla 1.2. Puede observarse que In_2O_3 en equilibrio con In_2TiO_5 tiene una constante de celda menor que la del material de inicio, lo cual es indicativo que In_2O_3 presenta solución sólida con In_2TiO_5 , (figura 1.4).

Las constantes de red de TiO_2 en equilibrio con In_2TiO_5 se presentan en la tabla 1.3.

El sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C

En este sistema se obtuvo únicamente Fe_2TiO_5 con estructura tipo pseudobrookita con parámetros de celda de $a = 9.789(1) \text{ \AA}$, $b = 9.973(2) \text{ \AA}$ y $c = 3.7286(6) \text{ \AA}$. Karkhanavala y Momin [32] han reportado la formación de Fe_2TiO_5 a elevadas temperaturas en aire como la única fase estable en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este compuesto también fue reportado por Taylor en el sistema $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ a 1300°C a varias presiones parciales de oxígeno [33]. Esos reportes son consistentes con los resultados obtenidos en este trabajo.

Las constantes de red de TiO_2 en equilibrio con Fe_2TiO_5 se muestran en la tabla 1.3. Los parámetros de celda de Fe_2O_3 en equilibrio con Fe_2TiO_5 se exhiben en la tabla 1.4.

El sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C

En este sistema, Shannon [5, 6] ha reportado la síntesis de InFeO_3 con estructura tipo ilmenita a presiones de 65 kilobares y 1200°C . Nodari y col. [34] y Gerardin y col. [35] han reportado la síntesis de InFeO_3 mediante precipitación de los hidróxidos constituyentes, seguido por calentamiento a 700°C en aire; así como su descomposición a 800°C . Giaquinta y col. [36] reportaron la síntesis de cristales de InFeO_3 mediante fundición de los óxidos Fe_2O_3 , In_2O_3 y Bi_2O_3 a 850°C por un tiempo de 3 días. Sin embargo, aunque nosotros calentamos una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3\text{:Bi}_2\text{O}_3$ en relación molar 1:1:1 a 1100°C por 3 + 3

Tabla 1.2. Valores de celda unitaria y volumen de la celda unitaria de In_2O_3 en equilibrio con Fe_2O_3 , In_2TiO_5 o Fe_2O_3 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

	Fe_2O_3	In_2TiO_5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{X}_1^{\text{a,*}}$	Compuesto de Inicio	JCPDS (6-416)
a (Å)	10.024 (2)	10.109 (3)	10.031 (1)	10.115 (1)	10.118
V (Å ³)	1007.2	1033.3	1009.2	1035.2	1035.8

^a para una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4:4:2$ (en relación molar).

* X_1 significa $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

Tabla 1.3. Valores de celda unitaria y volumen de celda unitaria de TiO_2 en equilibrio con In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5 .

	In_2TiO_5	Fe_2TiO_5	Compuesto de Inicio	JCPDS (21-1276)
a (Å)	4.592 (1)	4.592 (1)	4.5927 (2)	4.5993
c (Å)	2.9506 (7)	2.9511 (8)	2.9582 (1)	2.9592
V (Å ³)	39.98	40.02	40.19	40.22

Tabla 1.4. Valores de los parámetros de celda unitaria y volumen de la celda unitaria de Fe_2O_3 en equilibrio con In_2O_3 , Fe_2TiO_5 o In_2O_3 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

	In_2O_3	Fe_2TiO_5	$\text{In}_2\text{O}_3 +$ $X_1^{b,*}$	Compuesto de Inicio	JCPDS (33-664)
a (Å)	5.077 (1)	5.0329 (1)	5.064 (3)	5.0345 (3)	5.0365 (1)
c (Å)	13.805 (3)	13.757 (2)	13.845 (8)	13.7468 (9)	13.7489 (7)
V (Å ³)	301.2	301.8	307.5	301.8	301.9

^b a partir de una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4:4:2$ (en relación molar).

* significa $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

días, no se obtuvo InFeO_3 . Asimismo, una mezcla de In_2O_3 y Fe_2O_3 en relación molar 1:1 se calentó a 750°C por una semana y a 1000°C por 4 + 7 + 7 días y no se formó InFeO_3 . Además, el tratamiento térmico a 1000 y 1100°C en algunas mezclas ternarias de In_2O_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 no produjeron InFeO_3 . Lo anterior es indicativo de que InFeO_3 es inestable en el rango de 750 - 1100°C y que no existen fases binarias en el sistema In_2O_3 - Fe_2O_3 a 1100°C en aire. Las constantes de red de In_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales están en equilibrio entre sí, se muestran en las tablas 1.2 y 1.4, respectivamente. Puede observarse que la constante de red de In_2O_3 en equilibrio con Fe_2O_3 es menor que la de In_2O_3 inicial. Asimismo, las constantes de celda de Fe_2O_3 inicial es menor que la de Fe_2O_3 en equilibrio con In_2O_3 . De esta tabla concluimos que In_2O_3 y Fe_2O_3 tienen un rango pequeño de solución sólida, la cual no se muestra en la figura 1.4.

El sistema In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 a 1100°C

En este sistema se obtuvo una sola fase, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$). En la bibliografía no se ha reportado la existencia de fases ternarias en este sistema, por lo que consideramos que esta fase es nueva y la definimos como Unison- X_1 . Esta nueva fase posee un rango de solución sólida sobre la línea que une a “ InFeO_3 ” e “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. Para confirmar la existencia de esta nueva fase, se comparó su difractograma de rayos X con los de los materiales de inicio y con aquellos de las fases obtenidas en los sistemas binarios, tal y como se muestran en la figura 1.6 y 1.7, respectivamente.

En el sistema ternario existen cinco subáreas en las cuales coexisten tres fases: en la primera coexisten In_2O_3 , In_2TiO_5 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$; en la segunda se tiene In_2O_3 , Fe_2O_3 e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$; en una tercera coexisten $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, Fe_2O_3 , y Fe_2TiO_5 ; en la cuarta coexisten $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, Fe_2TiO_5 y TiO_2 , y en una quinta subárea coexisten $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, TiO_2 e In_2TiO_5 ; tal y como se muestra en la figura 1.4. En este sistema también

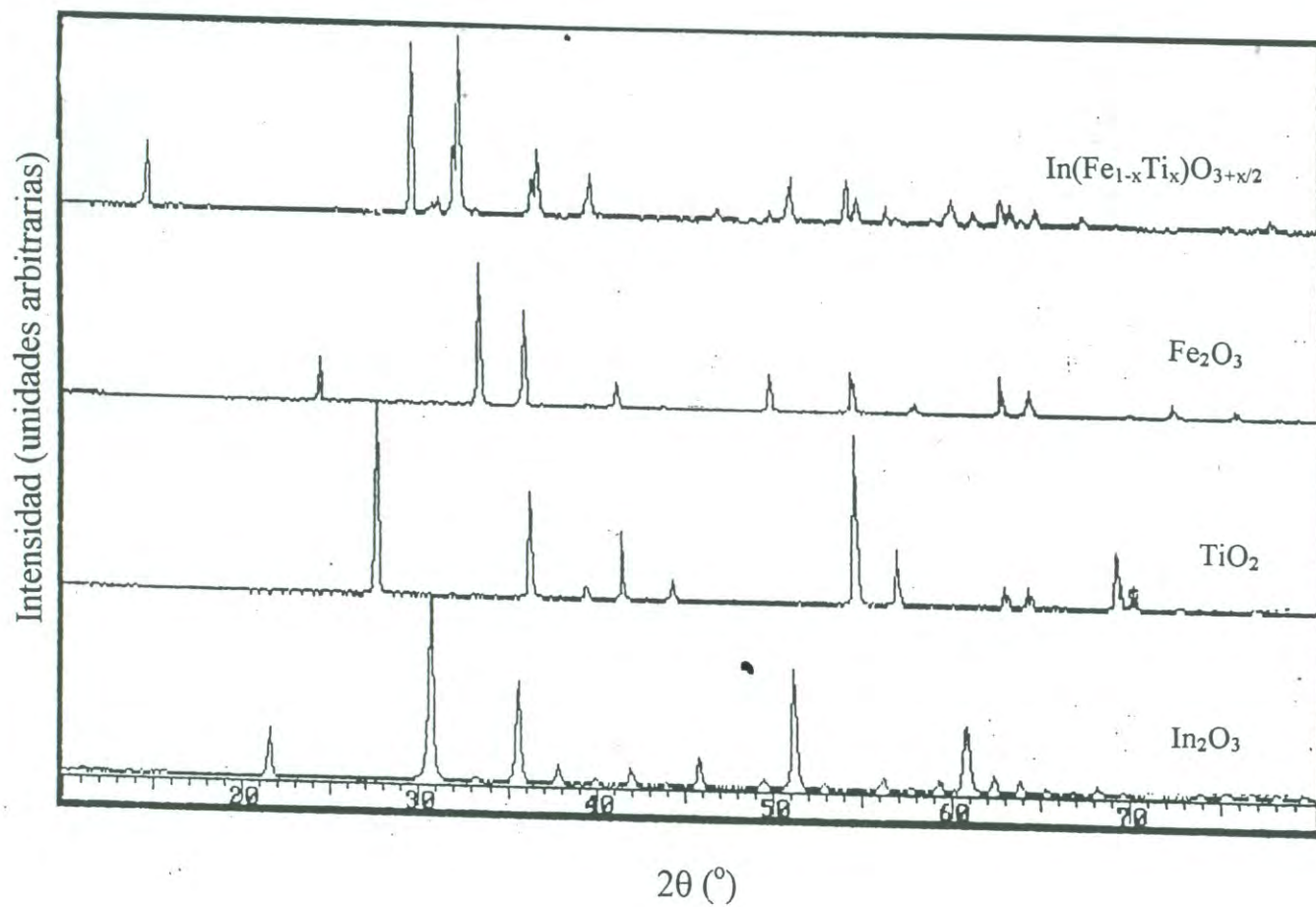


Figura 1.6. Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 (rutilo) e In_2O_3 .

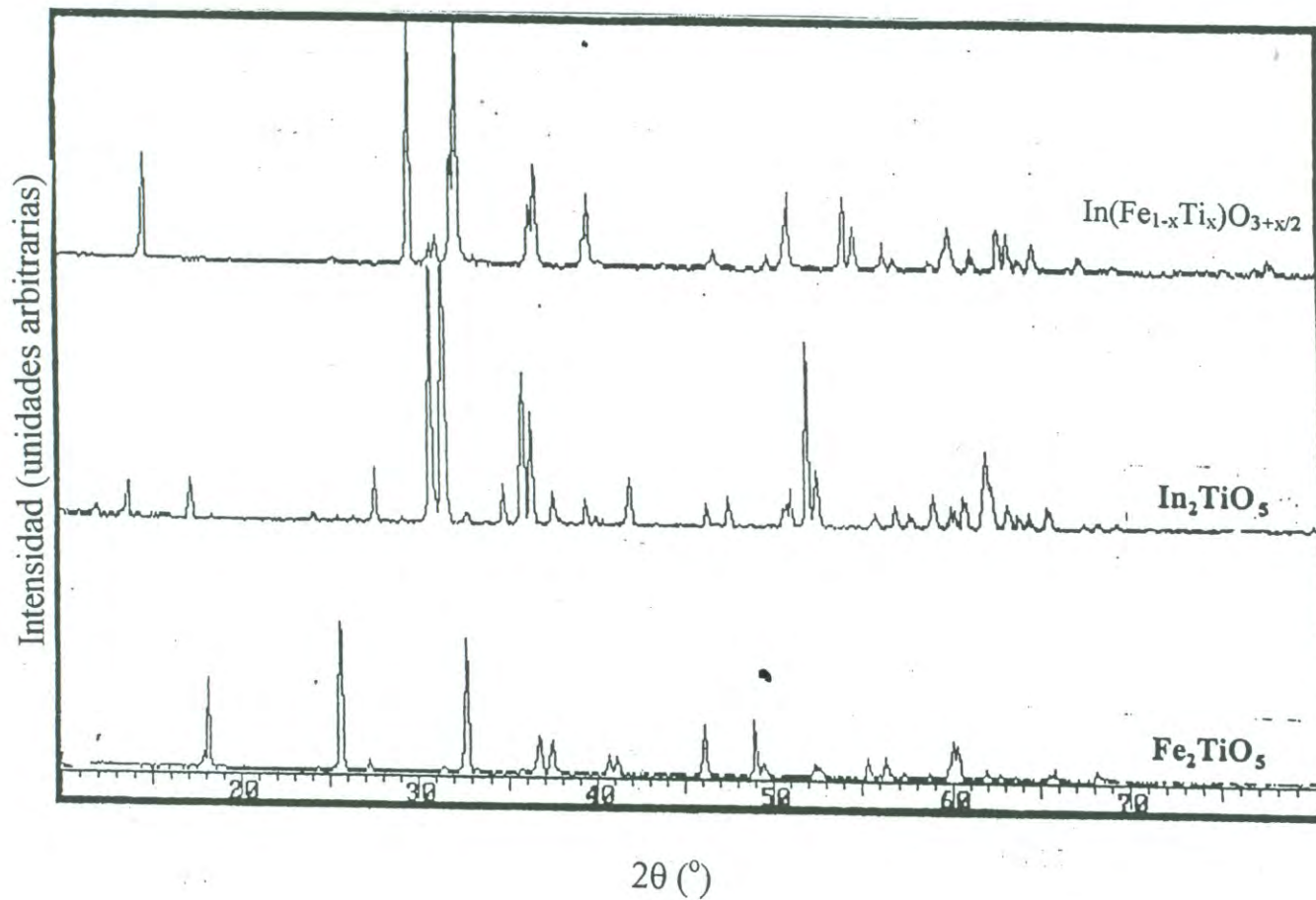


Figura 1.7. Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5 .

se tienen cinco subáreas en las cuales la solución sólida de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ coexiste con In_2O_3 , In_2TiO_5 , TiO_2 , Fe_2TiO_5 o Fe_2O_3 .

Los parámetros de celda obtenidos por análisis de rayos X de monocristal para el compuesto $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico e $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$ monoclinico (los cuales se presentan en el capítulo 4) sirvieron como base para la indización de sus respectivos difractogramas de rayos X. En las tablas 1.5 y 1.6 se muestran los datos de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico e $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico, respectivamente. En estas tablas se utilizaron 4 parámetros de indización: h , k_1 , l y k_2 , donde k_1 es un índice para la periodicidad de b^* y k_2 es un índice para la periodicidad de $q \times b^*$ a lo largo del eje b^* , donde $q = 1/3$ ($=0.333$). La razón por la cual se usaron estos parámetros es debido a que en sus fotografías de difracción de electrones, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ muestra puntos inmensurables de difracción, con un espaciado igual a q que se extiende de 0.281 a 0.357 a lo largo del eje b^* . Estos puntos corresponden a picos de difracción en los patrones de difracción de rayos X. Por lo tanto, concluimos que estos picos de difracción corresponden a picos satélites, debido a que no cambiaron de intensidad y de posición, relativos en los difractogramas de rayos X, al cambiar la composición en las mezclas de óxidos.

En las tablas 1.7 y 1.8 se tienen los parámetros de celda unitaria, volumen de celda y de q para $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ sintetizados a 1200 y 1100°C, respectivamente. En las tablas puede observarse que los parámetros de celda son prácticamente independientes de la composición química; sin embargo, q experimenta un incremento al aumentar la composición de $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tanto en la fase ortorrómbica como en la monoclinica.

La figura 1.8 muestra la dependencia de la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con la temperatura y composición química. Se puede observar que el área de la fase ortorrómbica

Tabla 1.5. Datos de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico, sintetizado a partir de una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ (en relación molar) a 1200°C en aire. Los valores de $d_{\text{calc.}}$ se calcularon en base a los parámetros de celda mostradas en la Tabla 1.7.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
0 0 2 0	6.0602	6.0649	55
1 1 1 $\bar{1}$	3.6591	3.6608	2
1 1 2 $\bar{1}$	3.2495	3.2443	2
0 0 4 0	3.0290	3.0325	100
2 0 0 0	2.9527	2.9545	18
1 1 0 0	2.9243	2.9260	31
2 0 1 0	2.8694	2.8705	9
1 1 1 0	2.8409	2.8444	18
1 1 3 $\bar{1}$	2.7874	2.7843	3
2 0 1 1	2.7606	2.7613	3
2 0 2 0	2.6555	2.6561	38
1 1 2 0	2.6343	2.6353	59
1 1 1 1	2.2804	2.2812	4
2 0 4 0	2.1165	2.1162	13
1 1 4 0	2.1043	2.1056	22
2 0 4 1	2.0749	2.0712	3
1 1 5 $\bar{1}$	2.0508	2.0509	3
2 0 5 0	1.8746	1.8749	1
1 1 5 0	1.8659	1.8676	3
3 1 0 $\bar{1}$	1.8335	1.8351	3
3 1 0 0	1.7001	1.7002	29
0 2 0 0	1.6839	1.6840	17
3 1 1 0		1.6838	
2 0 6 0		1.6684	10
1 1 6 0	1.6631	1.6633	23
3 1 2 0	1.6380	1.6371	9
0 2 2 0	1.6226	1.6226	6
3 1 4 $\bar{1}$	1.5700	1.5700	4
3 1 3 0	1.5677	1.5673	2
3 1 0 1	1.5532	1.5527	2
0 0 8 0	1.5163	1.5162	8
1 1 7 0	1.4903	1.4910	2
3 1 4 0	1.4835	1.4830	20
0 2 4 0	1.4725	1.4722	12
2 2 0 0	1.4633	1.4630	2
2 2 1 0	1.4519	1.4525	2
4 0 2 0	1.4355	1.4353	4
2 2 2 0	1.4227	1.4222	8
3 1 5 0	1.3919	1.3923	1
3 1 4 1	1.3821	1.3824	2

Tabla 1.5. Continuación.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
2 0 8 0	1.3493	1.3490	2
1 1 8 0	1.3463	1.3462	4
4 0 4 0	1.3277	1.3280	3
2 2 4 0	1.3177	1.3177	3
3 1 6 0	1.3005	1.3012	2
2 2 5 0	1.2533	1.2528	1
4 0 6 0	1.1929	1.1927	1
2 2 6 0	1.1851	1.1852	4
3 1 8 0	1.1318	1.1316	8
0 2 8 0	1.1269	1.1268	5
4 0 7 0	1.1238	1.1242	4
1 1 10 0	1.1202	1.1205	3
2 2 7 0	1.1178	1.1179	2
5 1 0 0	1.1153	1.1151	4
4 2 0 0	1.1111	1.1105	3
5 1 1 0	1.1102	1.1104	3
1 3 0 0	1.1031	1.1029	2
1 3 1 0	1.0982	1.0984	2
5 1 2 0	1.0970	1.0967	3
4 2 2 0	1.0924	1.0923	2
1 3 2 0	1.0852	1.0851	4
4 0 8 0	1.0584	1.0581	1
2 2 8 0	1.0532	1.0528	3
5 1 4 0	1.0466	1.0466	2
4 2 4 0	1.0426	1.0428	2
1 3 4 0	1.0362	1.0365	2
2 0 11 0	1.0329	1.0331	1
1 1 11 0	1.0320	1.0319	1
5 1 5 0	1.0128	1.0132	1
0 0 12 0	1.0110	1.0108	3

Tabla 1.6. Datos de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico, sintetizado a partir de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:4:1$ (en relación molar) a 1100°C en aire. Se calcularon los valores de $d_{\text{calc.}}$ en base a los parámetros de celda escritos en la Tabla 1.8.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
0 0 1 0	6.0685	6.0753	52
$\bar{1}$ 1 1 $\bar{1}$	3.5388	3.5416	3
0 0 2 0	3.0351	3.0376	99
$\bar{2}$ 0 1 0	2.9206	2.9206	9
$\bar{1}$ 1 0 0	2.8893	2.8909	12
2 0 0 0	2.8113	2.8135	52
$\bar{1}$ 1 1 0	2.7874	2.7879	100
2 0 0 1	2.7070	2.7105	4
$\bar{2}$ 0 2 0	2.4817	2.4820	19
1 1 1 0	2.4607	2.4630	38
$\bar{2}$ 0 2 1	2.4122	2.4104	1
2 0 1 0	2.2960	2.2965	12
$\bar{1}$ 1 2 0	2.2815	2.2831	23
$\bar{1}$ 1 1 1	2.2498	2.2521	3
1 1 1 1	2.0668	2.0701	2
$\bar{2}$ 0 3 0	1.9552	1.9551	3
1 1 2 0	1.9433	1.9454	6
$\bar{3}$ 1 1 $\bar{1}$	1.8363	1.8374	5
2 0 2 0	1.8050	1.8046	11
$\bar{1}$ 1 3 0	1.7977	1.7983	31
2 0 2 1	1.7748	1.7765	1
$\bar{3}$ 1 1 0	1.7018	1.7022	29
0 2 0 0	1.6851	1.6848	13
$\bar{3}$ 1 2 0	1.6930	1.6393	10
3 1 0 0		1.6389	
0 2 1 0		1.6235	
$\bar{3}$ 1 3 $\bar{1}$	1.5719	1.5725	4
3 1 1 $\bar{1}$		1.5718	
$\bar{3}$ 1 1 1	1.5546	1.5549	4
$\bar{2}$ 0 4 0	1.5527	1.5522	7
1 1 3 0	1.5470	1.5471	14
0 0 4 0	1.5185	1.5188	7
$\bar{3}$ 1 3 0	1.4852	1.4852	19
3 1 1 0		1.4846	
$\bar{4}$ 0 1 0		1.4744	
0 2 2 0	1.4733	1.4733	11
$\bar{4}$ 0 2 0		1.4603	
$\bar{2}$ 2 1 0	1.4605	1.4594	5
2 2 0 0		1.4454	
2 0 3 0		1.4453	

Tabla 1.6: Continuación.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
$\bar{1}140$	1.4415	1.4422	8
4000	1.4063	1.4068	1
$\bar{2}220$	1.3941	1.3940	4
3131	1.3839	13843	2
3111		1.3838	
$\bar{4}030$	1.3707	1.3710	2
2210	1.3585	1.3584	3
$\bar{3}140$	1.3032	1.3033	1
3120	1.3026	1.3027	1
$\bar{2}230$	1.2760	1.2763	2
$\bar{2}050$	1.2673	1.2672	1
1140	1.2638	1.2644	3
$\bar{4}040$	1.2411	1.2410	2
2220	1.2319	1.2315	5
2040	1.1911	1.1913	1
$\bar{1}150$	1.1902	1.1897	2
4020	1.1482	1.1483	1
$\bar{2}240$	1.1417	1.1415	5
$\bar{3}150$	1.1332	1.1335	6
3130		1.1330	
0240	1.1279	1.1281	3
$\bar{5}120$	1.1147	1.1145	2
$\bar{4}210$	1.1090	1.1095	2
$\bar{5}110$	1.1082	1.1082	2
$\bar{4}050$	1.1039	1.1038	3
$\bar{4}220$	1.1033	1.1035	3
1300	1.1013	1.1015	2
2230	1.0968	1.0970	2
$\bar{1}310$	1.0958	1.0955	2
$\bar{5}130$	1.0846	1.0846	1
4200	1.0799	1.0798	1
1310	1.0724	1.0725	2
5100	1.0677	1.0674	1
$\bar{4}230$	1.0635	1.0634	3
$\bar{2}060$		1.0632	
1150	1.0614	1.0615	4
$\bar{1}320$	1.0560	1.0562	1
$\bar{5}140$	1.0264	1.0264	1
$\bar{2}250$	1.0127	1.0127	2
0060		1.0125	

Tabla 1.7. Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico sintetizados a 1200°C en aire. Estos compuestos mostraron un grupo espacial $Cmcm$ y ley de extinción: $h + k_1 \neq 2n$ para hk_1l0 y $k_1 \neq 2n$, $l \neq 2n$ para $0k_1l0$.

$u:v:w^a$ $s:t^b$	4:4:2 ^c	15:16:7 7:4	7:8:3 3:2	31:36:13	3:4:1 1:1
a (Å)	5.901 (2)	5.8979 (5)	5.9007 (5)	5.9036 (7)	5.9089 (5)
b (Å)	3.368 (1)	3.3683 (3)	3.3672 (3)	3.3691 (4)	3.3679 (3)
c (Å)	12.146 (4)	12.155 (1)	12.149 (1)	12.148 (1)	12.130 (1)
q^*		0.281	0.293	0.302	0.333
V (Å ³)	241.4	241.5	241.4	241.3	241.4

^a significa la relación molar de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$.

^b significa la relación molar de $\text{InFeO}_3:\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

^c para esta mezcla coexisten tres fases en equilibrio: $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico, In_2TiO_5 y TiO_2 .

* ver texto.

Tabla 1.8. Valores de los parámetros y volumen de celda unitaria (V) de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico sintetizado a 1100°C en aire. Dichos compuestos mostraron un grupo espacial $C2/m$ y ley de extinción: $h + k_1 \neq 2n$ para hk_1l0 .

$u:v:w^a$ $s:t^b$	3:4:1 1:1	7:10:2 4:5	4:6:1 2:3	7:12:1 ^c
a (Å)	5.9171 (5)	5.9165 (6)	5.9158 (6)	5.919 (5)
b (Å)	3.3696 (3)	3.3779 (3)	3.3806 (3)	3.371 (3)
c (Å)	6.3885 (6)	6.3806 (6)	6.3773 (6)	6.378 (5)
β ($^\circ$)	108.02 (1)	108.04 (1)	108.04 (1)	108.12 (5)
q^*	0.333	0.350	0.356	
V (Å ³)	121.1	121.3	121.2	120.9

^a significa la relación molar de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$.

^b significa la relación molar de $\text{InFeO}_3:\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

^c para esta mezcla coexisten tres fases en equilibrio: $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico, In_2TiO_5 y TiO_2 .

* ver texto.

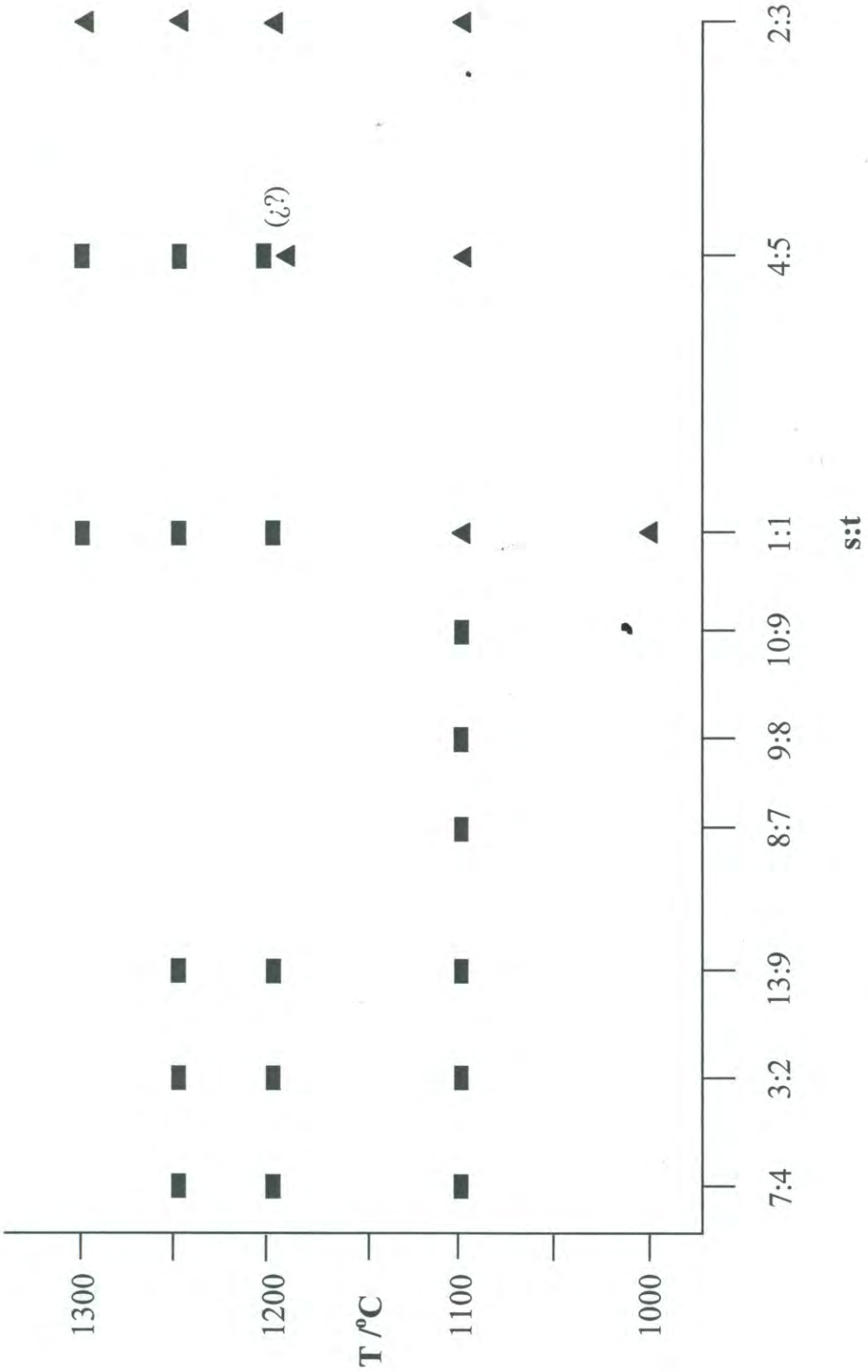


Figura 1.8 Dependencia de la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con respecto a la composición y temperatura. La relación s:t significa la composición molar de "InFeO₃": "In₂Ti₂O₇". ■ : denota fase ortorrómbica, ▲ : denota fase monoclinica.

se expande a elevadas temperaturas. Asimismo; para una misma temperatura, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con una composición química rica en “ InFeO_3 ” presenta un sistema ortorrómbico y con una composición rica en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” posee un sistema monoclinico. Aunque el rango de estabilidad de la fase ortorrómbica se expande a mayores temperaturas, el compuesto $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$ monoclinico no se transforma en la fase ortorrómbica hasta su punto de fusión [37, 38].

1.2.2 El sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire

La tabla 1.9 presenta las condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema pseudo binario “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire. Estos datos están representados en la figura 1.9 y en ella puede observarse que InFeO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son inestables a 1300°C . También es posible observar la existencia de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ tanto ortorrómbico como monoclinico dentro de la línea que une a InFeO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. El compuesto $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con fase ortorrómbica presenta solución sólida en composiciones ricas en “ InFeO_3 ”, en un rango que va desde un punto muy cercano al punto R al punto P, pasando por los puntos C y B. Esta fase es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico obtenido a 1200°C en aire [37]. $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico exhibe un rango de solución sólida que va desde el punto Q a un punto muy cercano al punto S, a través del punto A (composiciones ricas en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”). Esta fase es isoestructural al compuesto $\text{In}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_{3.375}$ sintetizado a 1100°C en aire [37]. La misma figura muestra claramente una región (punto F) en la cual coexisten tanto $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico como monoclinico. Ambas estructuras se obtuvieron en monofase. La tabla 1.10 exhibe sus parámetros de celda unitaria.

1.2.3 El sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire

En este sistema se sintetizó el compuesto $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico. La tabla 1.11 exhibe la composición de las

Tabla 1.9. Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “InFeO₃”-“In₂Ti₂O₇” a 1300°C en aire.

Mezcla de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1:0:1	2+2	In ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
3:2:2	2+2	In ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , O
2:2:1	2+2	O-In(Fe _{0.50} Ti _{0.50})O _{3.25}
1:1.10:0.45	2+2	O-In(Fe _{0.45} Ti _{0.55})O _{3.275}
1:1.16:0.42	2+2	O-In(Fe _{0.42} Ti _{0.58})O _{3.290}
1:1.20:0.40	2+2	O-In(Fe _{0.40} Ti _{0.60})O _{3.30}
1:1.24:0.38	2+2	O-In(Fe _{0.38} Ti _{0.62})O _{3.31}
3:4:1	2+2	O-In(Fe _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}
1:1.36:0.32	2+2	O-In(Fe _{0.32} Ti _{0.68})O _{3.34}
1:1.38:0.31	2+2+2+2	O-In(Fe _{0.31} Ti _{0.69})O _{3.345}
1:1.40:0.30	3+3+3	O, M
1:1.42:0.29	3+3+3	O, M
1:1.44:0.28	2+2+2	O, M
1:1.46:0.27	3+3+3	M-In(Fe _{0.27} Ti _{0.73})O _{3.365}
1:1.48:0.26	2+2	M-In(Fe _{0.26} Ti _{0.74})O _{3.370}
4:6:1	2+2	M-In(Fe _{0.25} Ti _{0.75})O _{3.375}
35:60:5	2+2	M, TiO ₂ , In ₂ TiO ₅
1:1:0	2+2	TiO ₂ , In ₂ TiO ₅

O significa In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} ortorrómbico.

M significa In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} monoclinico.

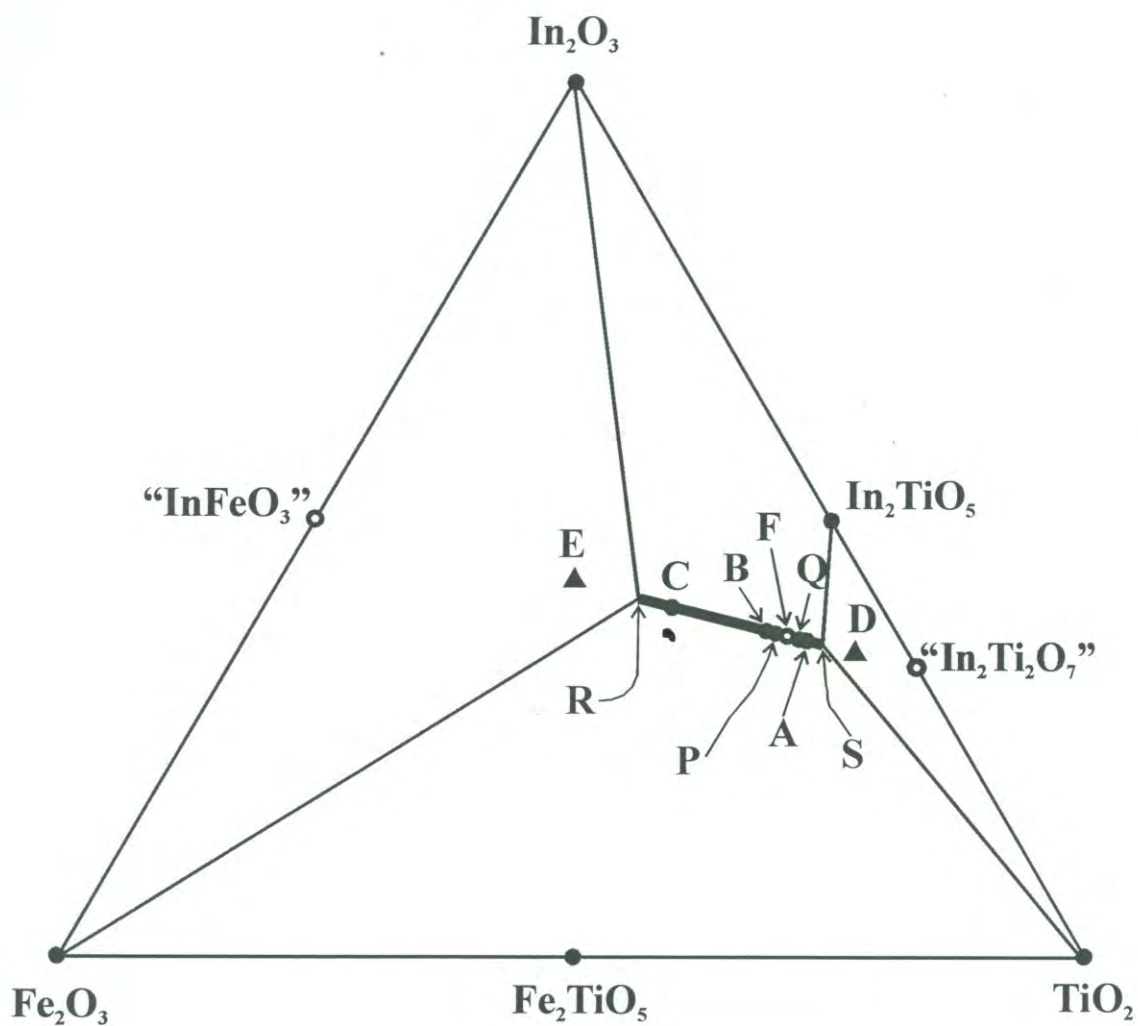


Figura 1.9. Relación de fases en el sistema pseudobinario “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire.

● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

Tabla 1.10. Parámetros de celda unitaria de los compuestos en el sistema "InFeO₃"-"In₂Ti₂O₇" a 1300°C en aire.

Compuesto	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>q</i>	<i>V</i> (Å ³)
In(Fe _{1/2} Ti _{1/2})O _{13/4}	5.8936(6)	3.3684(3)	12.154(1)	90	0.277	241.3
In(Fe _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}	5.909(1)	3.3614(6)	12.123(4)	90	0.333	241.2
In(Fe _{1/4} Ti _{3/4})O _{27/8}	5.9192(6)	3.3837(4)	6.3715(7)	108.09(1)	0.362	121.3

Tabla 1.11. Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema "InAlO₃"-"In₂Ti₂O₇" a 1300°C en aire.

Mezcla de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Al ₂ O ₃ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1:0:1	1+1	In ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
3:2:2	2+2	In ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , O
2:2:1	2+2	O-In(Al _{0.50} Ti _{0.50})O _{3.25}
3:4:1	2+2	O-In(Al _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}
4:6:1	2+2	O, M
35:60:5	2+2	M, TiO ₂ , In ₂ TiO ₅
1:1:0	2+2	TiO ₂ , In ₂ TiO ₅

O significa In(Al_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} ortorrómbico.

M significa In(Al_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} monoclinico.

mezclas de óxidos de inicio, condiciones de síntesis y fases obtenidas en este sistema. La tabla 1.12 muestra los parámetros de celda para las fases obtenidas de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

La figura 1.10 presenta las relaciones de fases en el pseudo sistema “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire. En esta gráfica se puede apreciar que los compuestos InAlO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son inestables. Sin embargo, se tiene la existencia de dos soluciones sólidas a lo largo de la línea entre “ InAlO_3 ” e “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, al igual que en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. Estas soluciones sólidas corresponden a $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ tanto ortorrómbico como monoclinico. De acuerdo a la figura, en el punto A ambas soluciones sólidas coexisten. Al igual que en el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C , el rango de coexistencia de ambas soluciones sólidas es muy estrecho. También se muestra que la existencia de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico se presenta en composiciones ricas en “ InAlO_3 ”, en un rango que va desde el punto R hasta un punto muy cercano al punto A, pasando por los puntos C y B. Asimismo, desde un punto muy cercano al punto A hasta el punto S se tiene una solución sólida de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. Las composiciones de los puntos S y R no se determinaron.

1.2.4 El sistema “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire

En la figura 1.11 se muestran las relaciones de fases en el sistema pseudo binario “ InGaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire; la cual se obtuvo a partir de los datos de composición, condiciones de síntesis y fases obtenidas contenidos en la tabla 1.13. En la figura puede verse la presencia de una solución sólida de Ga_2O_3 desde Ga_2O_3 hasta la vecindad de “ InGaO_3 ”, lo cual concuerda con lo reportado por Shannon y *col.* [39] y Edwards y *col.* [40]. En la gráfica también se puede apreciar que los compuestos InGaO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son inestables. Además, se tiene la existencia de dos soluciones sólidas a lo largo de la línea de unión entre “ InGaO_3 ” e “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, al igual que en los sistemas “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” e “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. El rango de coexistencia de las soluciones sólidas es

Tabla 1.12. Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en el sistema "InAlO₃" - "In₂Ti₂O₇" a 1300°C en aire.

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	q	V (Å ³)
In(Al _{1/2} Ti _{1/2})O _{13/4}	5.8359(6)	3.3837(9)	12.098(2)	0.270	241.3
In(Al _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}	5.833(3)	3.3710(2)	12.060(6)	0.353	237.1

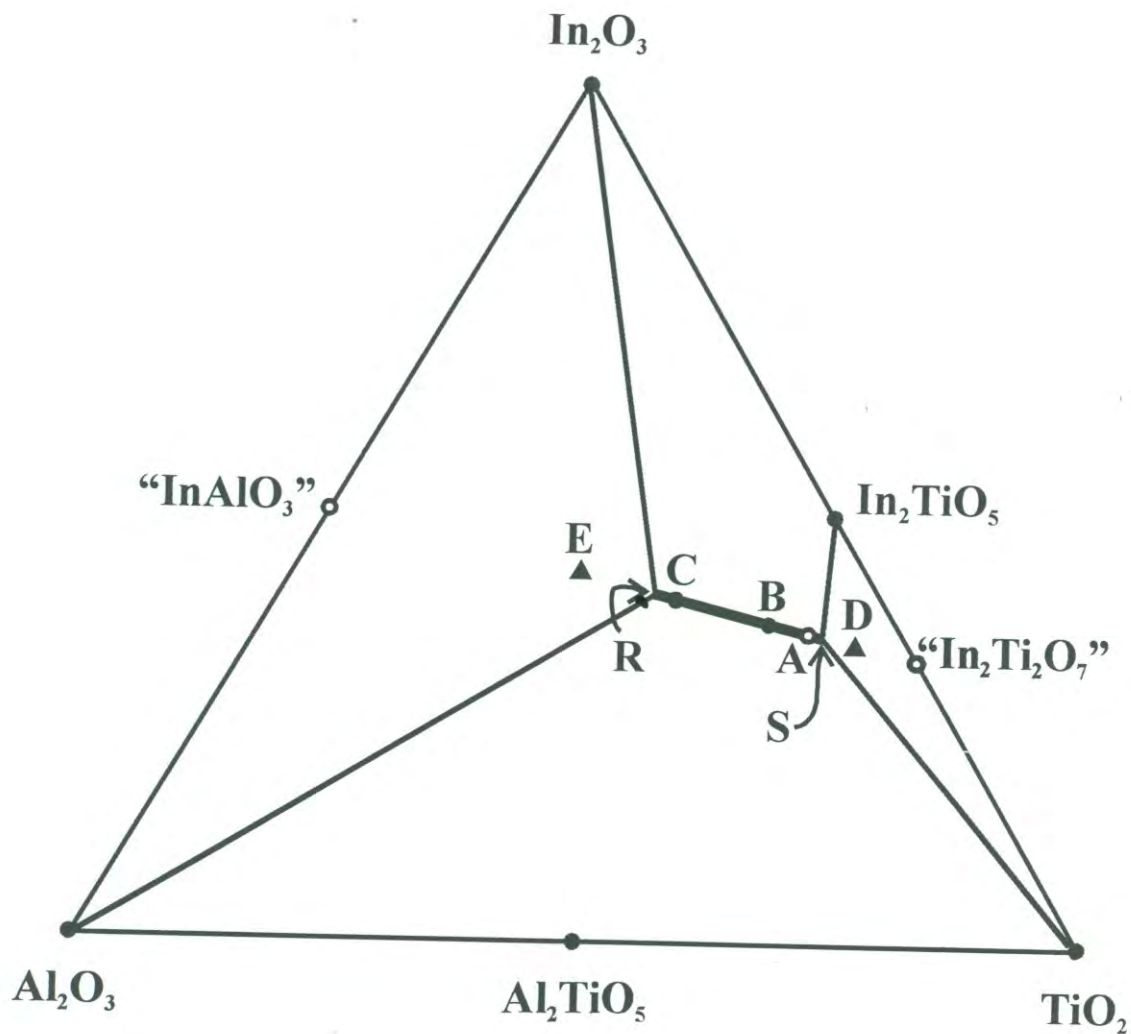


Figura 1.10. Relación de fases en el sistema pseudobinario InAlO_3 - $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a 1300°C en aire.
 ● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

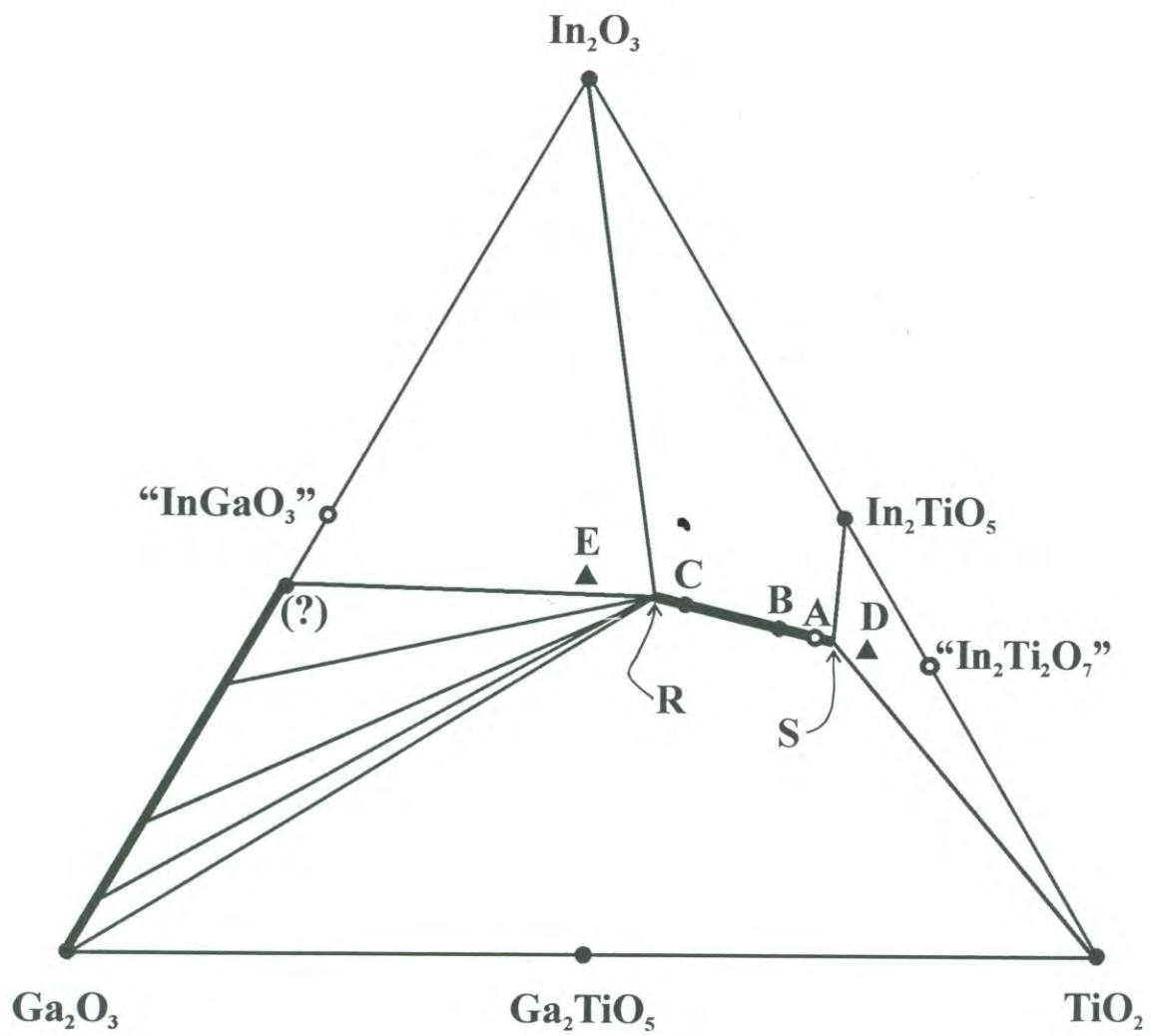


Figura 1.11. La relación de fases en el sistema pseudobinario “ In_2GaO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire.

● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

Tabla 1.13. Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “InGaO₃”-“In₂Ti₂O₇” a 1300°C en aire.

Mezcla de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Ga ₂ O ₃ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1:0:1	1+1	In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ (ss)
3:2:2	2+2	In ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , O
2:2:1	2+2	O-In(Ga _{0.50} Ti _{0.50})O _{3.25}
3:4:1	2+2	O-In(Ga _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}
4:6:1	2+2	O, M
35:60:5	2+2	M, TiO ₂ , In ₂ TiO ₅
1:1:0	2+2	TiO ₂ , In ₂ TiO ₅

O significa In(Ga_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} ortorrómbico.

M significa In(Ga_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} monoclinico.

muy estrecho. Como se puede apreciar en la figura, en el punto A ambas soluciones sólidas coexisten. El rango de existencia de $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico es desde el punto R hasta un punto muy cercano al punto A, a través de los puntos C y B. Asimismo, la solución sólida de $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico existe en el rango que va desde un punto muy cercano al punto A hasta el punto S. La composición química de los puntos R y S no se determinaron. La tabla 1.14 presenta los parámetros de celda de $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

Edwards y Mason [41, 42] han publicado las relaciones de fases en el sistema In_2O_3 - Ga_2O_3 - SnO_2 a 1250-1400°C en aire, estudiadas mediante difracción de rayos X de polvos. En este sistema, ellos reportan la síntesis de varios compuestos ternarios estables de fórmula $\text{Ga}_{4-4x}\text{In}_{4x}\text{Sn}_{n-4}\text{O}_{2n-2}$ ($0.20 < x < 0.25$; n es un número entero) con fase monoclinica; así como también de un compuesto tetragonal de fórmula $\text{Ga}_{3x}\text{In}_{5+x}\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ ($0.3 < x < 1.6$), tal como se muestra en la figura 1.12. Como puede observarse, este grupo de investigadores no obtuvo el compuesto de fórmula $\text{In}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con estructura ortorrómbica y/o monoclinica. Nosotros atribuimos este hecho a que el radio iónico del ión Sn(IV) (0.690 Å) es mayor al del ión Ti(IV) (0.605 Å) [8].

1.2.5 El sistema “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire

La tabla 1.15 exhibe la composición de las mezclas de óxidos de inicio, condiciones de síntesis y fases obtenidas en este sistema. La representación gráfica de dicha tabla se muestra en la figura 1.13. En la figura puede observarse que InCrO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son inestables a 1300°C. Asimismo, también muestra que en este sistema únicamente se obtuvo el compuesto $\text{In}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ en fase monoclinica, el cual tiene un rango de solución sólida que va desde un punto muy cercano al punto R a la vecindad del punto S. La composición de los puntos R y S no fue determinada. La tabla 1.16 muestra los parámetros de celda para las fases obtenidas de $\text{In}(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

Tabla 1.14. Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en el sistema "InGaO₃"-"In₂Ti₂O₇" a 1300°C en aire.

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	q	V (Å ³)
In(Ga _{1/2} Ti _{1/2})O _{13/4}	5.835(1)	3.3787(7)	12.104(2)	0.284	238.6
In(Ga _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}	5.851(1)	3.3890(7)	12.057(3)	0.330	239.1

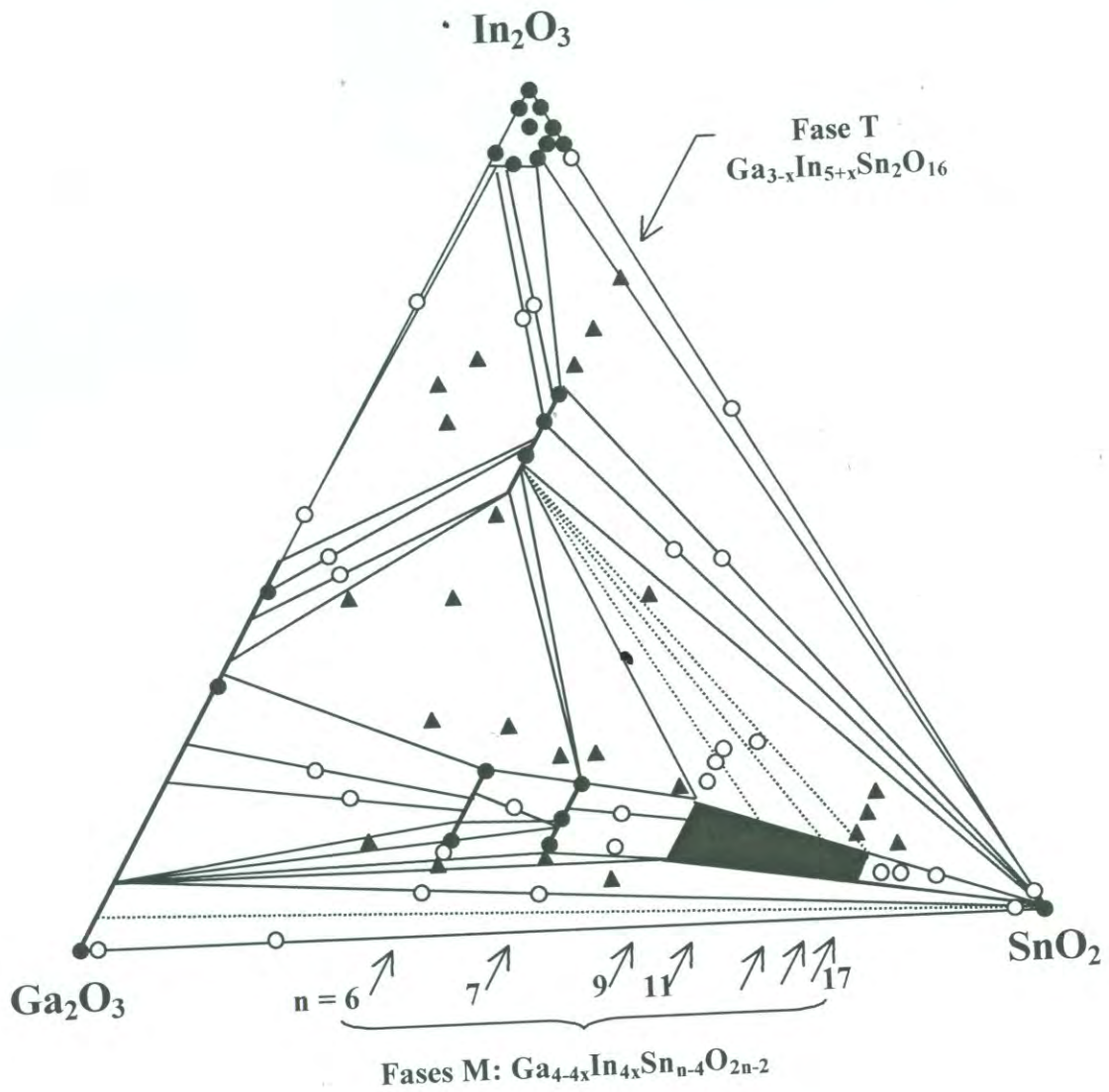


Figura 1.12. Relación de fases en el sistema In_2O_3 - Ga_2O_3 - SnO_2 a 1250°C en aire.
 \bullet : una fase; \circ : dos fases; \blacktriangle : tres fases.

Fuente: [41]

Tabla 1.15. Condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema “InCrO₃”-“In₂Ti₂O₇” a 1300°C en aire.

Mezcla de In ₂ O ₃ :TiO ₂ :Cr ₂ O ₃ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1:0:1	1+1	In ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
3:2:2	2+2	In ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , M
2:2:1	2+2	In ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , M
3:4:1	2+2	M-In(Cr _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}
4:6:1	2+2	M-In(Cr _{0.25} Ti _{0.75})O _{3.375}
35:60:5	2+2	M, TiO ₂ , In ₂ TiO ₅
1:1:0	2+2	TiO ₂ , In ₂ TiO ₅

O significa In(Cr_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} ortorrómbico.

M significa In(Cr_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2} monoclinico.

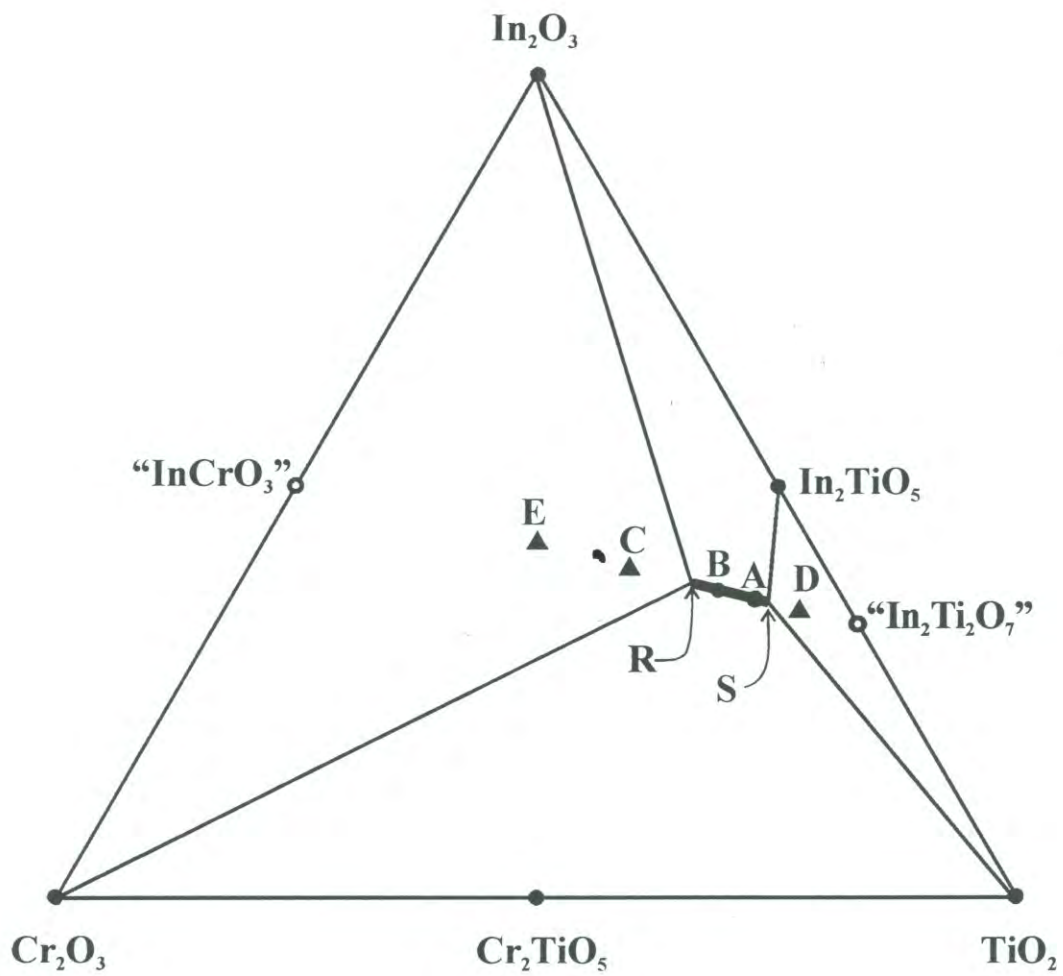


Figura 1.13. La relación de fases en el sistema pseudobinario “ InCrO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” a 1300°C en aire.

● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

Tabla 1.16. Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en el sistema “InCrO₃”-“In₂Ti₂O₇” a 1300°C en aire.

Compuesto	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>q</i>	<i>V</i> (Å ³)
In(Cr _{1/3} Ti _{2/3})O _{10/3}	5.9246(8)	3.3562(5)	6.3546(9)	108.10(1)	0.341	120.1
In(Ga _{1/4} Ti _{3/4})O _{27/8}	5.9253(5)	3.3704(3)	6.3512(6)	108.09(1)	0.371	121.3

1.3 Conclusiones

Se estableció el diagrama de fases para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C . En el sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se tiene únicamente la fase In_2TiO_5 y en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ la fase Fe_2TiO_5 . En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se obtuvo ninguna fase.

Los compuestos InFeO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ son inestables en el rango de temperatura de $1000\text{-}1350^\circ\text{C}$. No obstante, existe una nueva fase, de fórmula $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, localizada en la línea de unión de estos compuestos.

$\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presenta un rango de solución sólida continua que va desde una composición molar de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{:}6\text{:}1$ hasta $0.384\text{:}0.464\text{:}0.152$, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ $0.60 \leq x \leq 0.75$ a 1100°C .

La estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presenta dependencia tanto con la composición como con la temperatura. En la región rica en “ InFeO_3 ” se tiene una fase ortorrómbica, mientras que en la región rica en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” una fase monoclinica. Asimismo, a elevadas temperaturas la fase ortorrómbica es estable, mientras que la monoclinica lo es a bajas temperaturas.

$\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ tanto ortorrómbico como monoclinico presenta picos inmensurables de difracción a lo largo del eje b^* con una periodicidad de $q (= 0.281\text{-}0.356) \times b^*$ en el rango de la solución sólida.

Se sintetizaron los compuestos $\text{In}(\text{A}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ (A : Al, Cr o Ga), los cuales son isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico e $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico. Lo anterior muestra la posibilidad de la existencia de una nueva familia de compuestos isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$.

CAPÍTULO 2

Relación de Fases en el Sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350°C en Aire

En este capítulo se presenta la determinación, mediante el método de enfriamiento rápido y de difracción de rayos X de polvos, de las relaciones de fases en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - MgO a 1100 y 1350°C en aire.

2.1 Experimental

Para el presente trabajo se emplearon los óxidos In_2O_3 , TiO_2 y MgO en polvo con 99.9 % de pureza como materiales de inicio. Dichos óxidos fueron calentados a 850°C en aire por 24 horas antes de su uso. Se utilizó el mismo equipo y método experimental descritos en el capítulo anterior. Se prepararon alrededor de 60 mezclas de óxidos.

2.2 Resultados y Discusión

Las relaciones de fase en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - MgO a 1100 y 1350°C en aire se muestran en las figuras 2.1 y 2.2, las cuales se graficaron a partir de los datos de composición, periodos de calentamiento y fases obtenidas contenidos en las tablas 2.1 y 2.2, respectivamente.

De acuerdo a la figura 2.1, a 1100°C existen las fases Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 y MgTi_2O_5 en el sistema binario MgO - TiO_2 . Únicamente In_2TiO_5 existe en el sistema In_2O_3 - TiO_2 . En el sistema In_2O_3 - MgO no se obtuvieron fases; Sin embargo, la fase MgIn_2O_4 con estructura tipo espinela se sintetizó únicamente a la temperatura de 1350°C a partir de una mezcla de In_2O_3 : MgO = 1:1 (en relación molar). La fase MgIn_2O_4 sintetizada a 1350°C se descompusó en In_2O_3 y MgO al ser sometida a calentamiento de 1100°C, por lo que es inestable a esta temperatura. Este resultado concuerda con aquellos reportados por Dali y

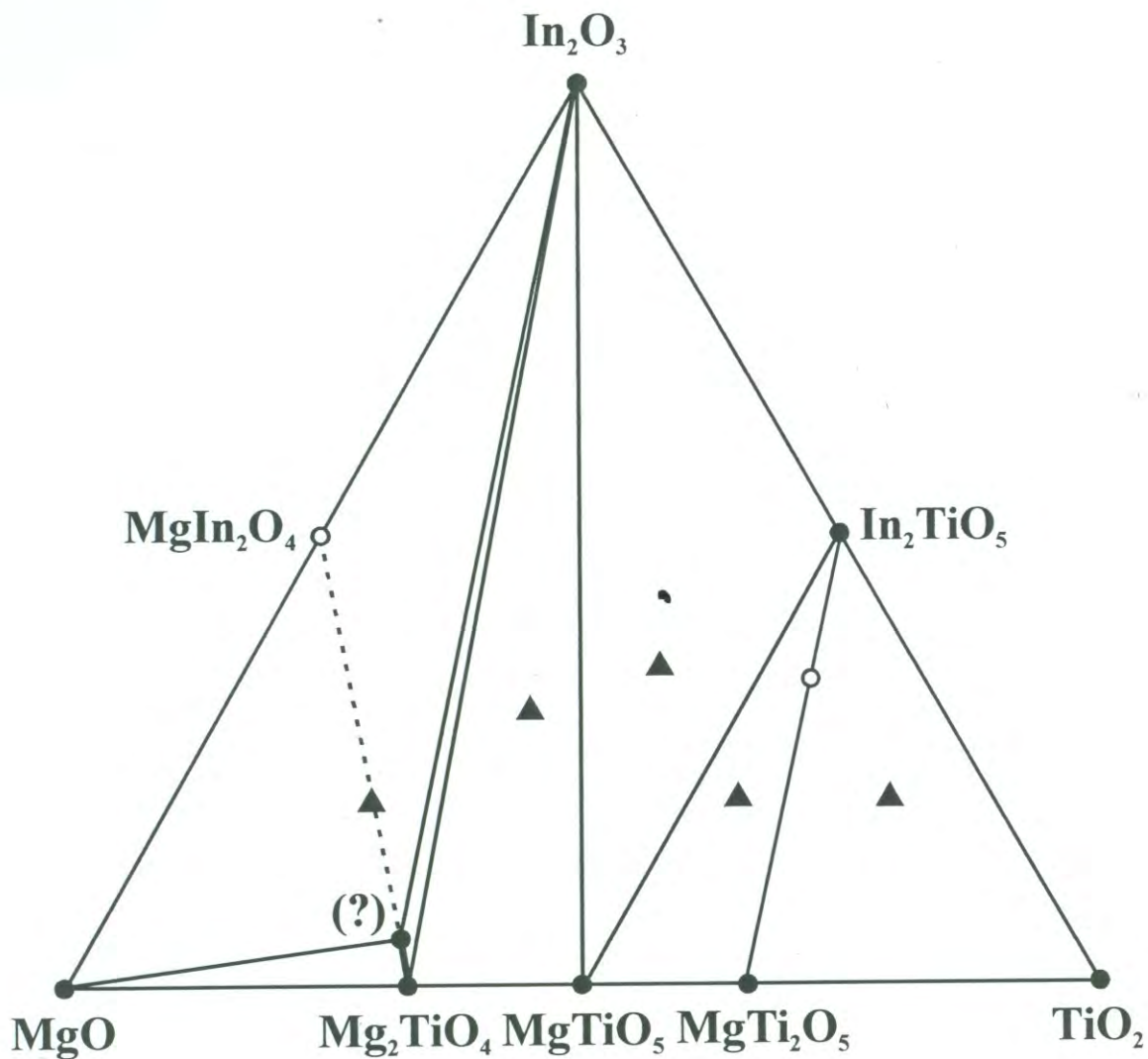


Figura 2.1. Relación de fases en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - MgO a 1100°C en aire.

● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

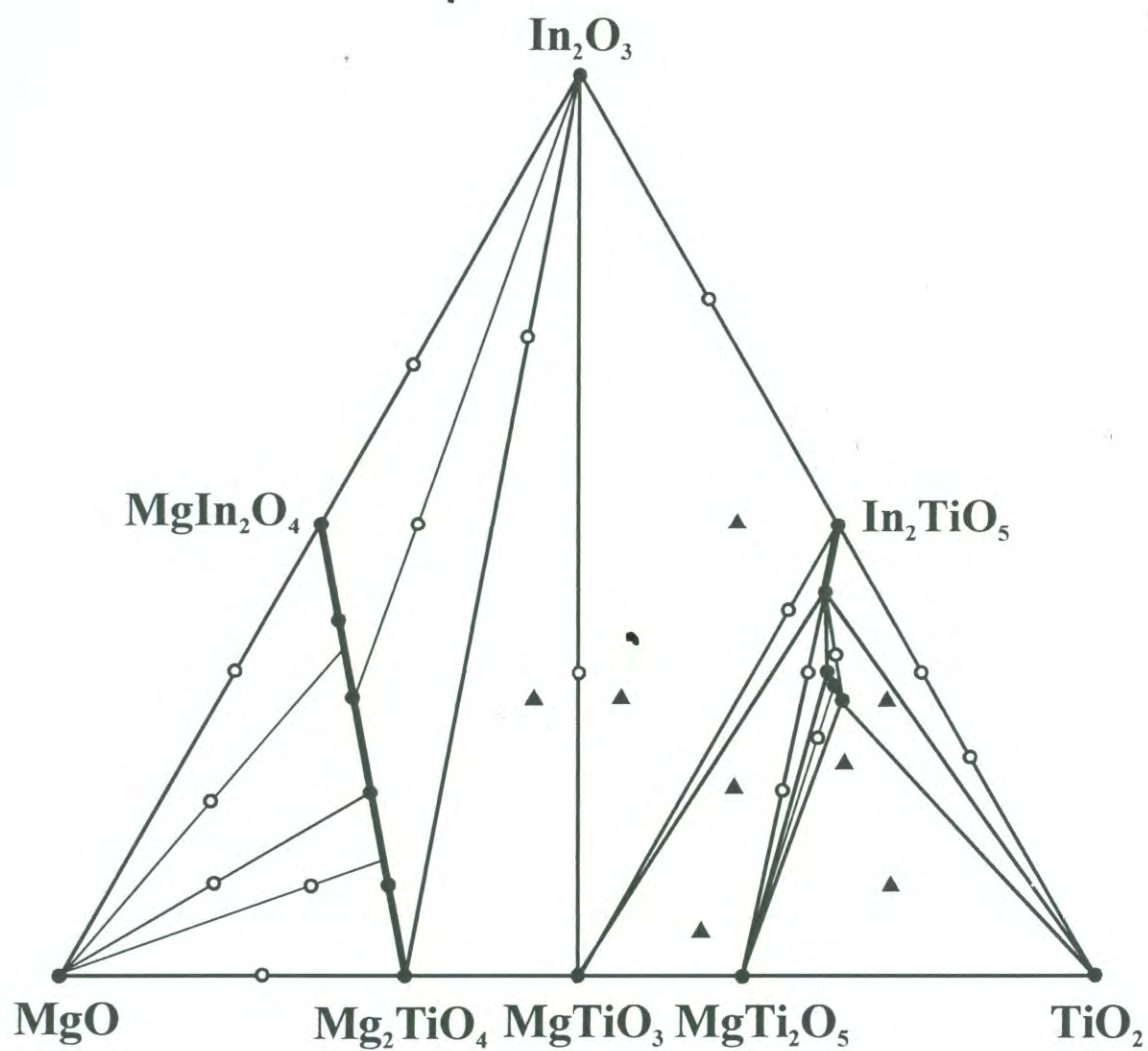


Figura 2.2. Relación de fases en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - MgO a 1350°C en aire.

● : una fase; ○ : dos fases; ▲ : tres fases.

Tabla 2.1. Composición de la mezcla de óxidos, periodo de calentamiento y fases obtenidas en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - MgO a 1100°C en aire.

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{MgO} =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) obtenidas
3:5:1	5+7	In_2TiO_5 , Mg_2TiO_5
2:7:1	7+7	In_2TiO_5 , TiO_2 , Mg_2TiO_5
20:50:25	7+5	In_2TiO_5 , In_2O_3 , MgTiO_3
35:40:25	5+5	In_2O_3 , In_2TiO_5 , MgTiO_3
3:3:4	7+9	In_2O_3 , MgTiO_3 , Mg_2TiO_5
2:2:6	3+6+5	In_2O_3 , Mg_2TiO_4 , MgO
0:1:2	4+4+4	Mg_2TiO_4

Tabla 2.2. Composición, periodos de calentamiento y fases obtenidas en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1350°C en aire.

$\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:MgO} =$ (en relación molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fases obtenidas
1:1:3	6+6	Espinela
1:1:1	6+6	In_2O_3 , MgTiO_3
1:3:1	6+6	In_2TiO_5 , MgTi_2O_5
0:1:2	5+5	Espinela
0:1:1	5+5	MgTiO_3
2:0:1	5	In_2O_3 , MgIn_2O_4
1:0:2	5	MgIn_2O_4 , MgO
0:1:4	4+6	MgO , Mg_2TiO_4
7:1:2	4+6	In_2O_3 , espinela
1:1:8	4+6	MgO , espinela
1:3:0	6+6+6	In_2TiO_5 , TiO_2
3:1:0	6+6	In_2O_3 , In_2TiO_5
1:1:0	5+5	In_2TiO_5
0:2:1	6+4	MgTiO_5
30:80:19	6+4	MgTi_2O_5 , X_1 , TiO_2
3:8:19	6+5	espinela
4:4:17	6+6	espinela
3:3:4	5+5	In_2O_3 , espinela, MgTiO_3
6:1:8	6+6	Espinela
3:4:3	4+5	In_2O_3 , MgTiO_3 , In_2TiO_5
4:5:1	5+5	MgTiO_3 , In_2TiO_5
5:1:4	6+6	In_2O_3 , espinela
4:1:12	6+5	Espinela, MgO
1:2:7	4+5	Espinela, MgO
6:13:1	5+5	X_1^* , In_2TiO_5 , TiO_2
5:12:3	5+4	X_1 , MgTi_2O_5
2:15:3	4+5	X_1 , MgTi_2O_5 , TiO_2
14:23:3	4+4	X_1 , In_2TiO_5
26:47:7	5	X_1 , In_2TiO_5
13:23:4	5	X_1
1:12:7	5	MgTiO_3 , In_2TiO_5 , MgTi_2O_5
4:7:1	5+5	X_1 , In_2TiO_5
10:17:3	5+5	X_1
3:6:1	5+5	X_1
3:5:1	5+5	In_2TiO_5 , MgTi_2O_5
6:11:2	5+5	X_1 , MgTi_2O_5

* X_1 significa un compuesto isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico.

col. [43], en los cuales el compuesto MgIn_2O_4 en estado monofase sólo se obtiene a temperaturas de 1300°C en aire, mediante reacción de estado sólido a partir de los óxidos constituyentes. La misma figura 2.1 muestra que a 1100°C existen cinco subáreas en las cuales coexisten tres fases: en la primera coexisten In_2O_3 , MgO y Mg_2TiO_4 ; en la segunda se tiene In_2O_3 , Mg_2TiO_4 y MgTiO_3 ; en una tercera coexisten In_2O_3 , MgTiO_3 e In_2TiO_5 ; en la cuarta coexisten In_2TiO_5 , MgTiO_3 y MgTi_2O_5 , y en una quinta subárea coexisten In_2TiO_5 , MgTi_2O_5 y TiO_2 . Los parámetros de celda unitaria para cada compuesto obtenido en estado monofase en los sistemas pseudobinarios fueron prácticamente iguales dentro del error experimental a las ya reportados, como puede observarse en la tabla 2.3.

A 1350°C (figura 2.2), también existen las fases Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 y MgTi_2O_5 en el sistema binario MgO-TiO_2 . Lo mismo sucede para la fase In_2TiO_5 en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Asimismo, en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, existe la fase MgIn_2O_4 . A esta temperatura se sintetizó el compuesto ternario $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ a partir de una mezcla de los óxidos $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:MgO} = 3\text{:6:1}$ (en relación molar). Este compuesto se descompuso en In_2TiO_5 , MgTi_2O_5 y TiO_2 a 1100°C en aire, por lo cual determinamos que no existen compuestos ternarios en el presente sistema a 1100°C en aire.

La figura 2.2 también exhibe la existencia de un compuesto de fórmula $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo espinela entre MgIn_2O_4 y Mg_2TiO_4 . También muestra una solución sólida de In_2TiO_5 , $\text{In}_{2-2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ ($x = 0\text{-}0.105$), en la dirección de la fase MgTi_2O_5 . Asimismo, la figura 2.2 muestra la fase $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ con un rango de solución sólida hasta $\text{In}_{20}\text{Ti}_{17}\text{Mg}_3\text{O}_{67}$. Esta última fase es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. En la misma figura se observan cinco subáreas en las que coexisten tres fases: en la primera coexisten In_2O_3 , Mg_2TiO_4 y MgTiO_3 ; en la segunda se presentan In_2O_3 , MgTiO_3 e In_2TiO_5 ; en una tercera In_2TiO_5 (solución sólida), MgTiO_3 y MgTi_2O_5 ; en la

Tabla 2.3. Parámetros de celda unitaria de los compuestos presentes en los sistemas pseudo binarios del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$.

Compuesto	sistema	Valor de constantes (Å)	Datos reportados por JCPDS, en Å.
MgIn_2O_4	Cúbico (espinela)	$a = 8.864$ (1)	$a = 8.864$ (1) [40-1402]
Mg_2TiO_4	Cúbico (espinela)	$a = 8.441$ (1)	$a = 8.4409$ (3) [25-1157]
MgTiO_3	Hexagonal (corundio)	$a = 5.051$ (1)	$a = 5.5054$ [6-0499]
		$c = 13.893$ (1)	$c = 13.89$
MgTi_2O_5	Ortorrómico (pseudo-brookita)	$a = 9.471$ (1)	$a = 9.7501$ (6) [35-972]
		$b = 9.991$ (1)	$b = 9.9802$ (6)
		$c = 3.7442$ (5)	$c = 3.7483$ (3)
In_2TiO_5	Ortorrómico (pseudo-brookita)	$a = 7.233$ (1)	$a = 7.237$ [30-640]
		$b = 3.489$ (2)	$b = 3.429$
		$c = 14.856$ (6)	$c = 14.86$

cuarta subárea coexisten $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (solución sólida), MgTi_2O_5 y TiO_2 ; en la quinta subárea se tienen coexistiendo $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (solución sólida), TiO_2 e In_2TiO_5 (solución sólida). Por último, se tienen seis subáreas en las cuales coexisten dos fases: en la primera coexisten MgO y la fase tipo espinela $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$); en la segunda subárea se tienen In_2O_3 y $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$); en la tercera coexisten MgTiO_3 e In_2TiO_5 (solución sólida); la cuarta subárea presenta In_2TiO_5 (solución sólida) y TiO_2 ; en la quinta subárea coexisten In_2TiO_5 (solución sólida) e $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (solución sólida) y en la sexta subárea $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (solución sólida) con MgTi_2O_5 [44].

La figura 2.3 muestra la relación entre la constante de red de la fase espinela y x en $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{O}_4$. Puede observarse que la relación satisface la ley de Vegard, la cual establece la existencia de un comportamiento lineal de los parámetros de celda con la composición en un compuesto que presente solución sólida [45].

Como se mencionó arriba, a 1350°C se sintetizó un compuesto ternario, el cual presenta una solución sólida en el rango de $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ hasta $\text{In}_{20}\text{Ti}_{17}\text{Mg}_3\text{O}_{67}$ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{MgO} = 3:6:1$ hasta $10:17:3$, en relación molar). Esta fase presenta un patrón de difracción de rayos X muy similar a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico. Esta fase también muestra picos inmesurables de difracción. La tabla 2.4 presenta los datos de difracción de rayos X del compuesto $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$. Al igual que en $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico, $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ requirió de 4 parámetros para su indización: h , k_1 , l y k_2 , donde k_1 es un índice para la periodicidad de b^* y k_2 es un índice para la periodicidad de $q \times b^*$ a lo largo del eje b^* . La tabla 2.5 muestra las constantes de red de $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ y de $\text{In}_{20}\text{Ti}_{17}\text{Mg}_3\text{O}_{67}$.

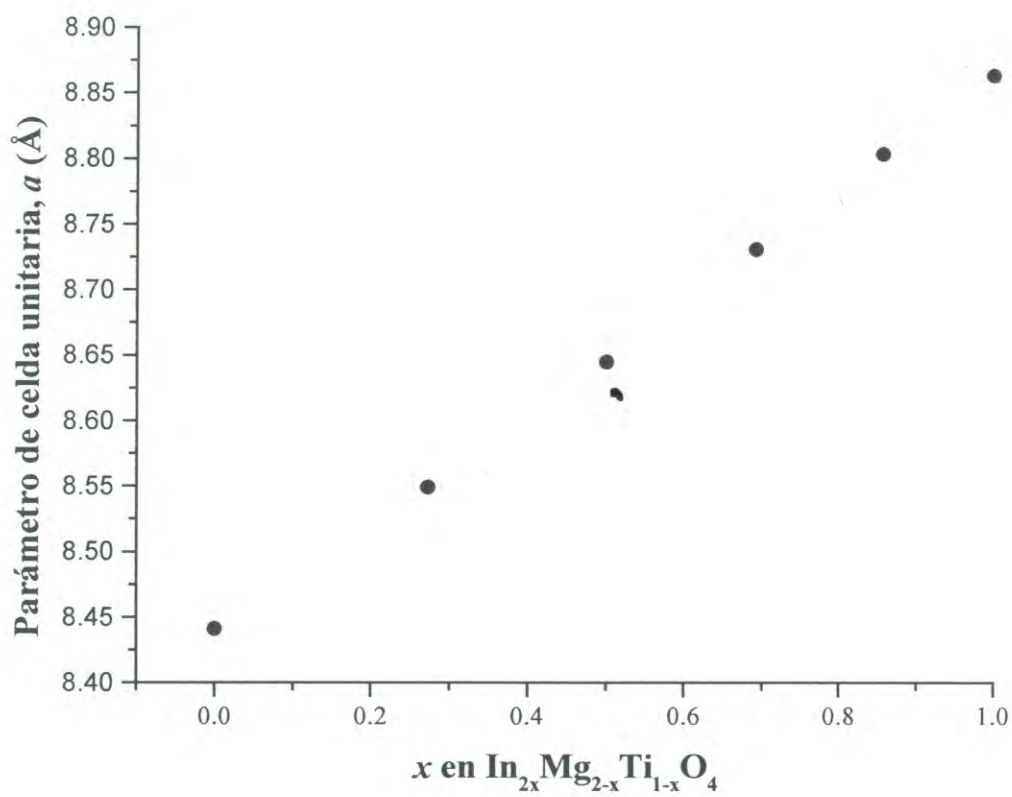


Figura 2.3 Relación entre el valor del parámetro de la celda unitaria de la fase cúbica tipo espinela y la composición química x en $\text{In}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ sintetizado a 1350°C en aire en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$.

Tabla 2.4. Datos de difracción de rayos X de polvo de $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ sintetizado a 1350°C en aire.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
0 0 1 0	6.0437	6.0446	43
$\bar{1}$ 1 1 $\bar{1}$	3.6473	3.6404	2
0 0 2 0	3.0210	3.0223	77
$\bar{2}$ 0 1 0	2.9243	2.9235	7
$\bar{1}$ 1 0 0	2.9002	2.9016	12
2 0 0 0	2.8148	2.8145	47
$\bar{1}$ 1 1 0	2.7959	2.7969	100
2 0 0 1	2.6879	2.6914	2
$\bar{2}$ 0 2 0	2.4817	2.4807	19
1 1 1 0	2.4646	2.4660	35
2 0 1 0	2.2871	2.2928	23
$\bar{1}$ 1 2 0		2.2843	
$\bar{1}$ 1 1 1	2.2138	2.2150	2
1 1 1 1	2.0370	2.0393	1
$\bar{2}$ 0 3 0	1.9512	1.9509	4
1 1 2 0	1.9409	1.9431	4
$\bar{3}$ 1 1 $\bar{1}$	1.8510	1.8527	3
2 0 2 0	1.7977	1.7991	23
$\bar{1}$ 1 3 0	1.7957	1.7955	29
$\bar{3}$ 1 1 0	1.7054	1.7057	25
0 2 0 0	1.6931	1.6931	13
$\bar{3}$ 1 2 0	1.6417	1.6420	7
3 1 0 0		1.6412	
0 2 1 0	1.6305	1.6303	4
$\bar{3}$ 1 3 $\bar{1}$	1.5778	1.5803	2
3 1 1 $\bar{1}$		1.5788	
$\bar{2}$ 0 4 0	1.5480	1.5473	5
1 1 3 0	1.5428	1.5430	19
0 0 4 0	1.5105	1.5111	5
$\bar{3}$ 1 3 0	1.4852	1.4860	14
3 1 1 0		1.4849	
0 2 2 0		1.4771	
$\bar{4}$ 0 1 0	1.4771	1.4759	11
$\bar{4}$ 0 2 0		1.4617	
2 2 0 0	1.4511	1.4508	8
$\bar{1}$ 1 4 0	1.4383	1.4382	3
4 0 0 0	1.4067	1.4073	2
$\bar{2}$ 2 2 0	1.3989	1.3984	5
$\bar{4}$ 0 3 0	1.3718	1.3715	3
2 2 1 0	1.3620	1.3620	3

Tabla 2.4. Continuación.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I (%)
$\bar{2}230$	1.2793	1.2787	2
$\bar{2}050$	1.2624	1.2625	1
1140	1.2601	1.2600	2
$\bar{4}040$	1.2406	1.2404	2
2220	1.2327	1.2330	4
2040	1.1865	1.1863	3
$\bar{1}150$	1.1858	1.1855	3
4020	1.1465	1.1464	2
$\bar{2}240$	1.1425	1.1422	4
$\bar{3}150$	1.1309	1.1316	3
3130		1.1306	
0240	1.1275	1.1274	5
$\bar{5}110$	1.1098	1.1097	2
1300	1.1062	1.1067	3
$\bar{4}220$		1.1064	
$\bar{4}050$	1.1021	1.1022	2
2230	1.0968	1.0968	1
$\bar{5}130$	1.0857	1.0860	1
4200	1.0824	1.0822	2
1310	1.0768	1.0770	2
5100	1.0683	1.0683	1
$\bar{4}230$	1.0658	1.0657	2
1320	1.0605	1.0604	1
$\bar{2}060$	1.0589	1.0589	3
1150	1.0572	1.0573	3
$\bar{5}140$	1.0270	1.0271	1
$\bar{2}250$	1.0124	1.0121	1
0060	1.0073	1.0074	2

Tabla 2.5. Constantes de celda unitaria de los compuestos isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico, sintetizados en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1350°C en aire.

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	q	V (Å ³)
$\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	5.9236(7)	3.3862(4)	6.3609(6)	108.15(1)	0.369	121.2
$\text{InMg}_{3/20}\text{Ti}_{17/20}\text{O}_{67/20}$	5.9230(5)	3.3823(3)	6.3698(6)	108.10(5)	0.360	121.3

2.3 Conclusiones

Se estableció el diagrama de fases del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350°C en aire. A 1100°C no existen compuestos ternarios en este sistema. No obstante, a 1350°C existe una solución sólida de $\text{In}_{2x}\text{Mg}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo espinela y una fase ternaria isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. Esta fase es inestable a 1100°C en aire. En el capítulo 4 se expone el estudio de la estructura cristalina de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico.

CAPÍTULO 3

Síntesis de los Compuestos $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e

$\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ Isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ Ortorrómbico y/o

$\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ Monoclínico (*A*: Al, Cr, Mn, Fe o Ga; *B*: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn)

A continuación se describen las condiciones de síntesis y los parámetros de celda unitaria de los nuevos compuestos de fórmula $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ e $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (A : Al, Cr, Mn, Fe o Ga; B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico [46].

3.1. Experimental

3.1.1 Materiales de Inicio

En este trabajo se usaron como materiales de inicio los óxidos In_2O_3 , TiO_2 , $A_2\text{O}_3$ (A : Al, Cr, Mn, Fe o Ga) y BO (B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) con una pureza de 99.9 %. Previo a su utilización, todos ellos fueron calentados a 850°C en aire por 24 horas. El MnO fue empleado tal y como fue adquirido. El óxido Mn_2O_3 se sintetizó mediante calentamiento de MnO a 1100°C en aire, por un tiempo de 5 días. La metodología empleada para la síntesis de compuestos es la misma a la de los capítulos anteriores.

3.2. Resultados y Discusión

3.2.1. Síntesis de Compuestos

a) $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ (A : Al, Cr, Fe o Ga) e $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn): Se prepararon mezclas de In_2O_3 , TiO_2 y $A_2\text{O}_3$ y de In_2O_3 , TiO_2 y BO en relación molar 3:4:1 y 3:6:1; respectivamente, las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos en contacto con aire. Las condiciones de síntesis para las mezclas se muestran en las tablas 3.1 y 3.2. La mezcla de óxidos $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{MnO} = 3:6:1$ no presentó un aumento de peso al ser sometida a tratamientos térmicos de 1200°C en aire, por lo que

Tabla 3.1. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:A_2\text{O}_3 = 3:4:1$ (en relación molar, A : Al, Cr, Fe o Ga).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Parámetros de celda			q	$V(\text{Å}^3)$	ab	color		
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$					$\beta(^{\circ})$	
$\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1250	4+4+4	o	5.833(3)	3.3710(2)	12.060(6)	90	0.353	237.1	1.7303	incoloro
$\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1100	3+3+5	m	5.8368(7)	3.3721(4)	6.3402(8)	107.87(1)	0.353	118.8	1.7309	incoloro
$\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1200	2+2	m	5.9246(1)	3.3562(1)	6.3546(1)	108.10(1)	0.341	120.1	1.7653	café
$\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1200	2+2+3	o	5.9089(5)	3.3679(3)	12.130(1)	90	0.333	241.4	1.7545	café
$\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1100	9+7+7	m	5.9171(5)	3.3696(3)	6.3885(6)	108.02(1)	0.333	121.1	1.7560	café
$\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1200	2+2	o	5.867(1)	3.3864(8)	12.084(3)	90	0.325	240.1	1.7324	incoloro
$\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{103})$	1000	4+4+4	m	5.8742(9)	3.3828(5)	6.353(1)	107.87(1)	0.332	120.1	1.7365	incoloro

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{BO} = 3:6:1$ (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Parámetros de celda			q	$V(\text{Å}^3)$	a/b	color		
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$					$\beta(^{\circ})$	
$\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1200	1+3+3	m	5.9236(7)	3.3862(4)	6.3609(7)	108.15(1)	0.369	121.2	1.7493	incoloro
$\text{In}_{12/13}\text{Mn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1200	2+2	m	5.9361(9)	3.4031(5)	6.3435(10)	108.26(1)	0.380	121.7	1.7443	café
$\text{In}_{12/13}\text{Co}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1200	2+2	m	5.9243(6)	3.3841(3)	6.3495(6)	108.18(1)	0.375	120.9	1.7506	café
$\text{In}_{12/13}\text{Ni}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1200	3+3+3	m	5.9191(6)	3.3729(3)	6.3568(6)	108.13(1)	0.363	120.6	1.7547	amarillo/café
$\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1000	1+1+2	o	5.916(2)	3.379(1)	12.031(4)	90	0.331	240.5	1.7510	verde
$\text{In}_{12/13}\text{Zn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$	1200	3+3	m	5.9223(6)	3.3830(3)	6.3576(6)	108.16(1)	0.360	121.0	1.7506	incoloro

concluimos que el estado de oxidación de Mn(II) no cambió durante el proceso de preparación de compuestos.

- b) Preparación de compuestos a partir de $\text{In}(\text{A}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}:\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13} = 1:1$ (en relación molar). Mezclas de In_2O_3 , TiO_2 , A_2O_3 y de BO en relación molar 6:10:1:1 y de In_2O_3 , TiO_2 , $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 6:10:1$ fueron tratadas térmicamente en aire. Los detalles de las condiciones de síntesis se exhiben en las tablas 3.3-3.6. No se observó una ganancia en peso en esta última mezcla con los tratamientos, por lo que concluimos que el estado de oxidación del manganeso no cambió en el proceso de calentamientos para la preparación de compuestos.
- c) También se sintetizaron compuestos relacionados:
- 1) Mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{A}_2\text{O}_3 = 4:4:2$ (A : Al o Ga) (“ InAO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” = 2:1) fueron calentadas a elevadas temperaturas en aire y en cada una de ellas se obtuvo una sola fase, la cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico. Nosotros concluimos que $\text{In}(\text{A}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ tiene un rango de solución sólida a lo largo de la línea “ InAO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. Esta propiedad también la presenta el sistema “ InFeO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, tal como se mostró en el capítulo 1. La tabla 3.7 muestra las condiciones de síntesis y las fases obtenidas.
 - 2) Una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 6:9:1:1:1$ (en relación molar) fue calentada a 1200°C en aire y se obtuvo una fase, $\text{In}_{24/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{18/25}\text{Sn}_{2/25}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$, la cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. La tabla 3.8 exhibe las condiciones de síntesis, así como las constantes de la celda unitaria. Puede observarse que las constantes de la celda unitaria son mayores que aquellas de la fase $\text{In}_{24/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$. El radio iónico de Sn(IV) (0.69 Å) es mayor que el radio de Ti(IV) (0.56 Å) [8]. De esto nosotros concluimos que una parte de Ti(IV) en

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In_2O_3 : TiO_2 : Al_2O_3 : $\text{BO} = 6:10:1:1$ (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Parámetros de celda			q	$V(\text{Å}^3)$	abc	color		
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$					$\beta(^{\circ})$	
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{1/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2+2	m	5.8795(6)	3.3602(4)	6.3466(7)	108.03(1)	0.355	119.2	1.7497	incoloro
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+3	m	5.8850(7)	3.3689(4)	6.3399(8)	108.07(1)	0.359	119.5	1.7468	café
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Co}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+3	m	5.8812(7)	3.3630(4)	6.3436(7)	108.07(1)	0.358	119.3	1.7488	café
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Ni}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+1+3	m	5.8786(6)	3.3590(4)	6.3439(7)	108.02(1)	0.356	119.1	1.7501	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Cu}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1100	2+2+3	o	5.876(1)	3.3769(8)	12.049(3)	90	0.356	239.0	1.7400	amarillo/verde
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Cu}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1000	4+4+4	m	5.8758(8)	3.3656(5)	6.3375(9)	108.01(1)	0.354	119.2	1.7459	amarillo/verde
$\text{In}_{2/25}\text{Al}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2+2+3	m	5.8834(5)	3.3674(3)	6.3503(6)	108.04(1)	0.362	119.2	1.7472	incoloro

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de In_2O_3 : TiO_2 : Cr_2O_3 : $\text{BO} = 6:10:1:1$ (en relación molar, B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Constantes de celda				q	$V(\text{Å}^3)$	a/b	color	
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$					
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2	m	5.9216(6)	3.3655(3)	6.3524(6)	108.10(1)	0.360	120.3	1.7595	café
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1	m	5.9291(8)	3.3664(3)	6.3492(8)	108.16(1)	0.365	120.4	1.7613	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Co}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2	m	5.9226(5)	3.3674(3)	6.3489(6)	108.13(1)	0.366	120.3	1.7588	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Ni}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+1+2	m	5.9192(6)	3.3642(3)	6.3514(6)	108.11(1)	0.362	120.2	1.7596	amarillo/verde
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Cu}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1100	2+2	m	5.9266(5)	3.3726(3)	6.3436(5)	108.10(1)	0.366	120.5	1.7573	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+3+3	m	5.9248(5)	3.3782(3)	6.3521(5)	108.12(1)	0.374	120.8	1.7538	amarillooscuro

Tabla 3.5. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BO} = 6:10:1:1$ (en relación molar, B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Parámetros de celda				q	$V(\text{Å}^3)$	a/b	color	
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$					
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	2+1+2	m	5.9171(7)	3.3787(4)	6.3681(7)	108.10(1)	0.358	121.0	1.7513	café
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2	m	5.9232(7)	3.3851(4)	6.3612(8)	108.13(1)	0.363	121.2	1.7498	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Co}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2	m	5.9197(6)	3.3760(3)	6.3635(6)	108.10(1)	0.356	120.9	1.7535	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Ni}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	1+2	m	5.9156(6)	3.3727(3)	6.3621(6)	108.09(1)	0.353	120.7	1.7540	café
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Cu}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1100	2+2+3	m	5.9198(6)	3.3827(4)	6.3639(7)	108.15(1)	0.357	121.1	1.7500	café oscuro
$\text{In}_{2/25}\text{Fe}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{8/25}$	1200	2+1+3	m	5.9180(6)	3.3772(3)	6.3556(6)	108.09(1)	0.356	120.9	1.7523	café

Tabla 3.6. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{BO} = 6:10:1:1$ (en relación molar, B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Parámetros de celda			q	$V(\text{Å}^3)$	a/b	color		
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$					$\beta(^{\circ})$	
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1250	3+4+4	o	5.8978(6)	3.3810(3)	12.079(1)	90	0.346	240.9	1.7444	incoloro
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	3+3+3	m	5.9051(6)	3.3777(3)	6.3596(6)	108.07(1)	0.346	120.6	1.7482	incoloro
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1300	4+4	o	5.9077(6)	3.3914(6)	12.065(1)	90	0.351	241.7	1.7419	café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Mn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	3+3+3	m	5.9085(6)	3.3901(4)	6.3519(7)	108.11(1)	0.353	120.9	1.7429	café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Co}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1300	4+4	o	5.900(1)	3.3823(6)	12.070(2)	90	0.346	240.9	1.7443	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Co}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	3+3+3	m	5.9046(6)	3.3794(3)	6.3573(6)	108.07(1)	0.348	120.6	1.7472	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Ni}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1300	3+4+4	o	5.8996(9)	3.3812(5)	12.075(2)	90	0.340	240.9	1.7448	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Ni}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	3+3+3	m	5.9034(6)	3.3760(3)	6.3591(9)	108.09(1)	0.347	120.5	1.7486	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Cu}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	2+2+3+1	o	5.880(1)	3.3937(8)	12.085(3)	90	0.338	241.2	1.7326	amarillo/café
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1250	3	o	5.8928(7)	3.3908(4)	12.076(1)	90	0.350	241.3	1.7379	incoloro
$\text{In}_{2/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$	1100	3+3+3	m	5.9071(6)	3.3831(3)	6.3603(7)	108.07(1)	0.352	121.0	1.7460	incoloro

Tabla 3.7. Condiciones de síntesis, parámetros y volumen de celda unitaria, q , relación de constantes y color de compuestos sintetizados a partir de mezclas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:A_2\text{O}_3 = 4:4:2$ (en relación molar, A : Al o Ga).

Compuesto	T (°C)	tiempo (días)	Parámetros de celda			q	$V(\text{Å}^3)$	a/b	color	
			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$					
$\text{In}(\text{Al}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_{134}$	1250	3+4+4	0	5.8359(9)	3.3698(5)	12.098(2)	0.270	237.9	1.7318	incoloro
$\text{In}(\text{Ga}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_{134}$	1250	3+4+4	0	5.853(1)	3.3768(7)	12.104(3)	0.284	239.2	1.7333	incoloro

Tabla 3.8. Condiciones de tratamiento térmico, parámetros y volumen de celda unitaria, q, relación de constantes y color del compuesto sintetizado a partir de los óxidos $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 6:9:1:1:1$ (en relación molar).

Compuesto	T (°C)	Tiempo (días)	Constantes de celda			q	V(Å ³)	ab	color	
			a(Å)	b(Å)	c(Å)					β(°)
$\text{In}_{2425}\text{Ga}_{425}\text{Ti}_{1825}\text{Sn}_{725}\text{Zr}_{1225}\text{O}_{8425}$	1200	2+2	m 5.918(1)	3.3949(7)	6.366(1)	108.04(1)	0.352	121.6	1.7432	incoloro

$\text{In}_{24/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ es reemplazado por Sn(IV), lo cual trae como consecuencia un aumento en los valores de la celda unitaria.

Todas las especies preparadas en estas condiciones se obtuvieron en estado policristalino. El color de cada espécimen se muestra en las tablas 3.1-3.8. En todos los casos la fase monoclinica se formó directamente de la mezcla de inicio. Las fases ortorrómbicas fueron sintetizadas a partir de la fase monoclinica como estado intermediario de la mezcla de inicio.

En las figuras 3.1-3.13 se presentan todas las fases sintetizadas en los sistemas pseudo binarios $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$. De las figuras podemos concluir que en el sistema $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ se forma un compuesto a partir de $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$: $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13} = 1:1$ en relación molar, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico o monoclinico. Puede observarse que la fase ortorrómbica es estable a altas temperaturas, mientras que la fase monoclinica lo es a bajas temperaturas. En todos los casos la transformación de fase entre ortorrómbica y monoclinica fue reversible; sin embargo, la velocidad de transformación de la fase ortorrómbica a la fase monoclinica fue lenta, de varios días para llevar a cabo esta transformación. Lo anterior indica que la transformación puede estar acompañada por el proceso de reconstrucción de los iones constituyentes en el estado cristalino [45].

A 1200°C en aire, en el sistema In_2O_3 - TiO_2 - $A_2\text{O}_3$ (A : Al o Ga) existe una solución sólida con fase ortorrómbica entre $\text{In}(A_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_{13/4}$ e $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ (In_2O_3 : TiO_2 : $A_2\text{O}_3 = 4:4:2$ y $3:4:1$ en relación molar, respectivamente). Debido a que sus volúmenes de celda unitaria son muy similares entre sí, nosotros concluimos que el volumen de la celda unitaria es independiente de la relación catión:anión que va desde 8:13 a 6:10. Este mismo fenómeno

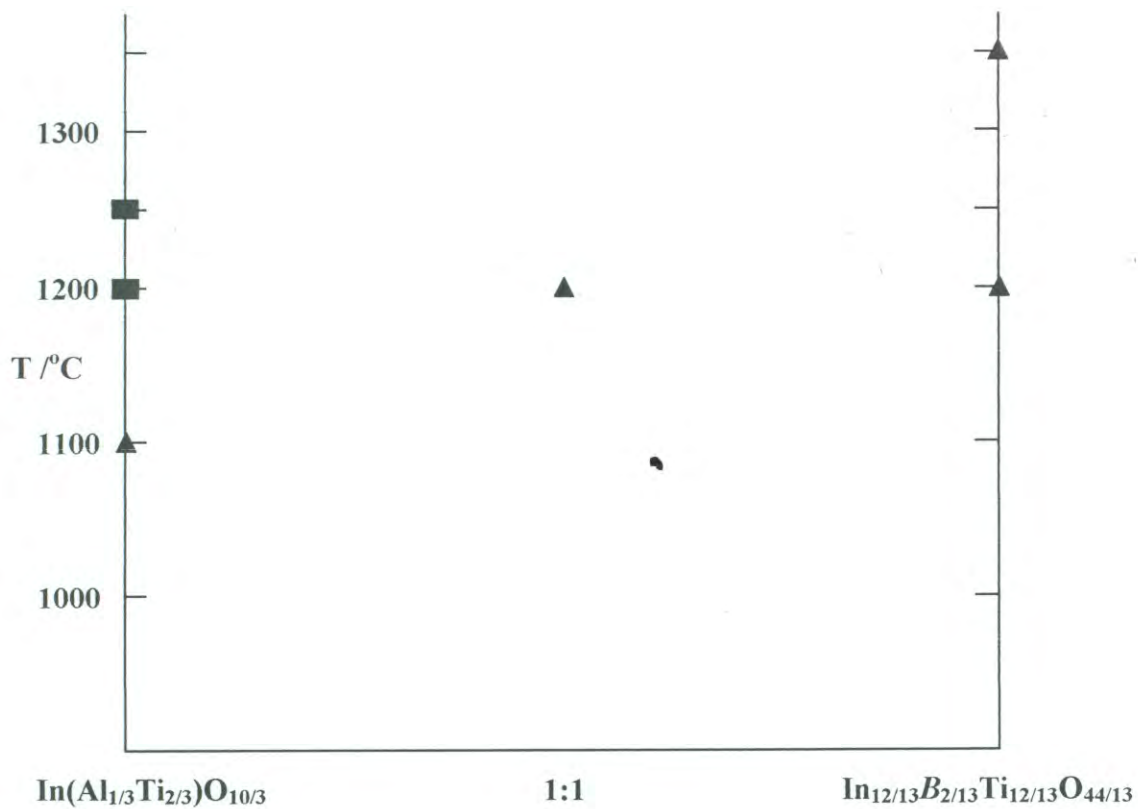


Figura 3.1. El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mg o Zn).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

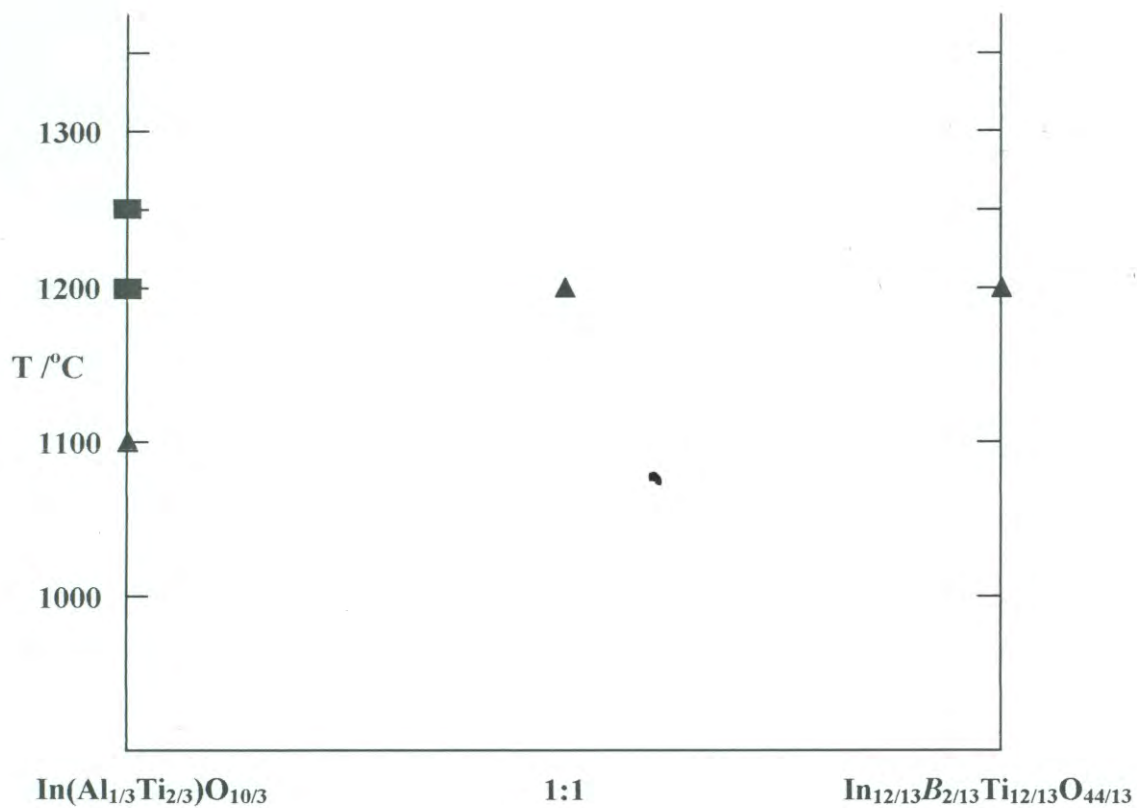


Figura 3.2. El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mn, Co o Ni).

■ : indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

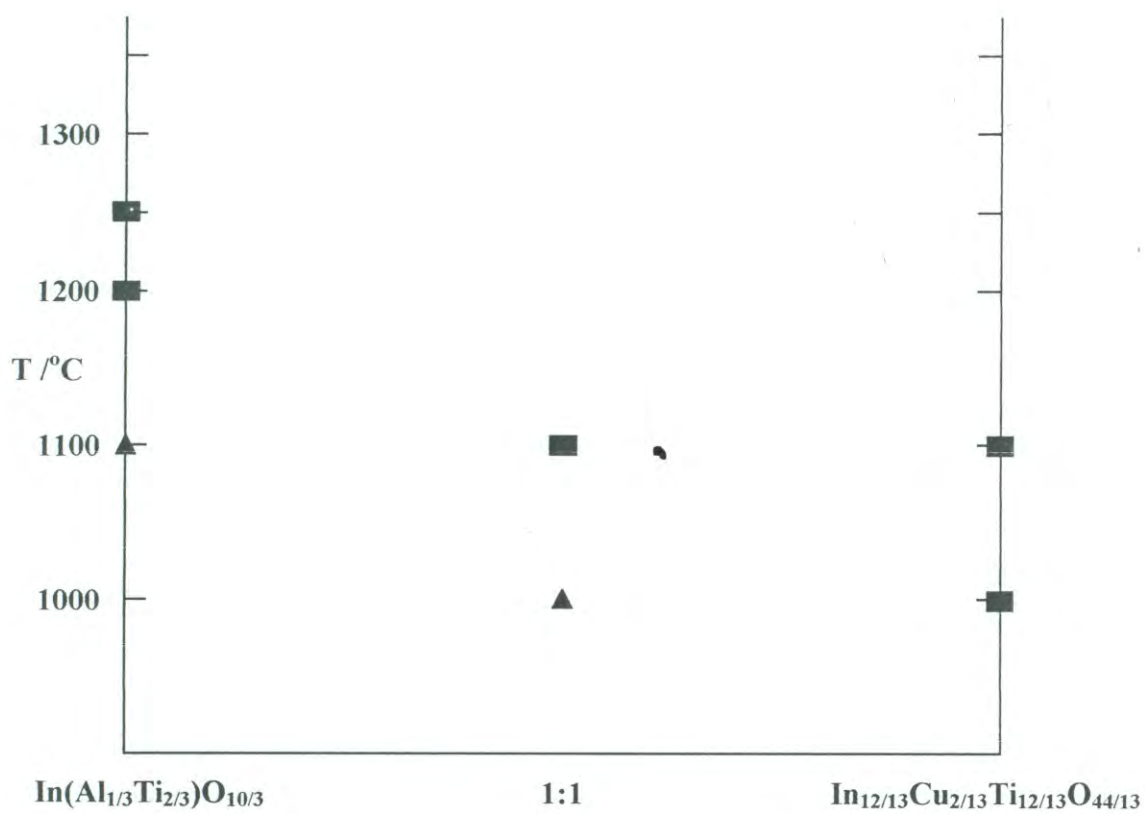


Figura 3.3. El sistema $\text{In}(\text{Al}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

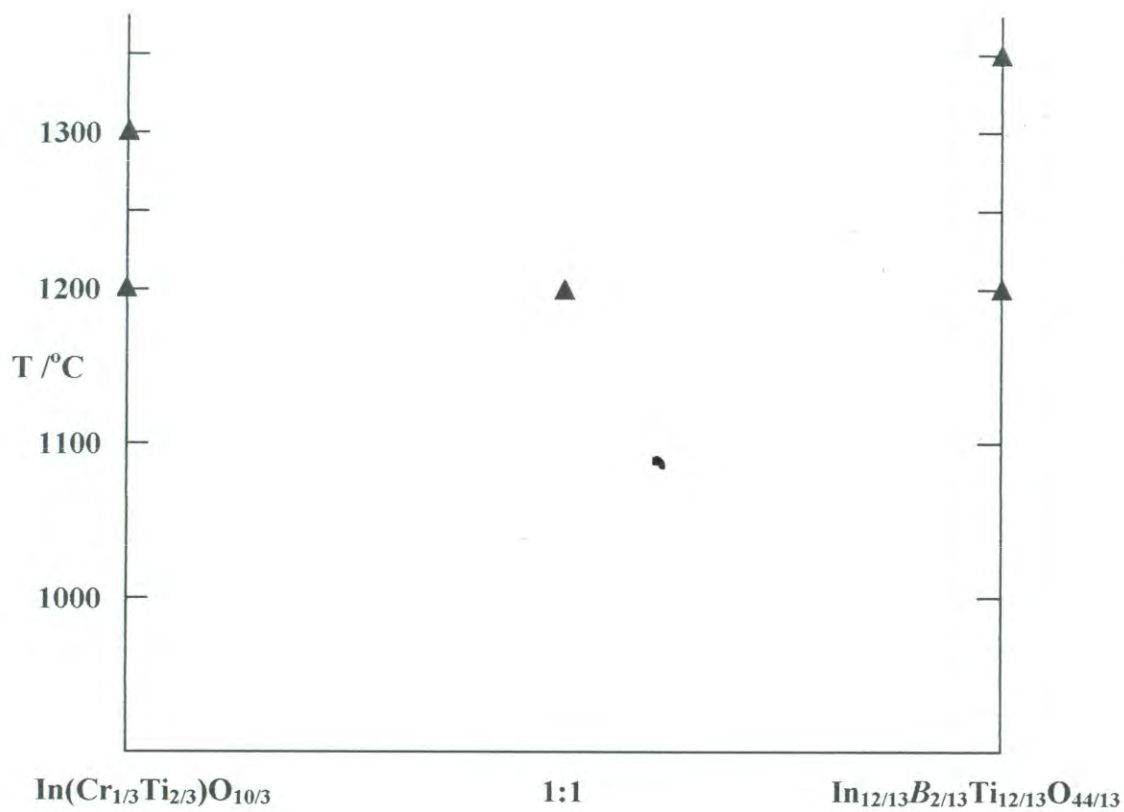


Figura 3.4. El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(B : Mg o Zn).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

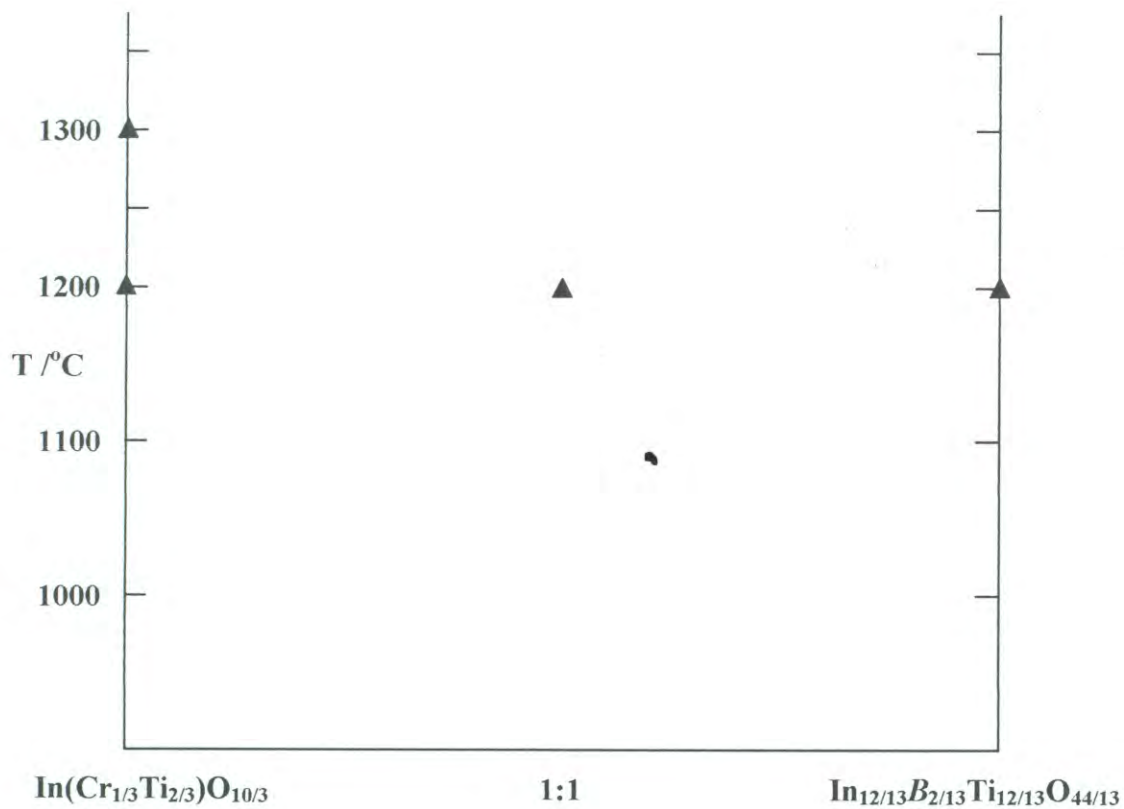


Figura 3.5. El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(B : Mn, Co o Ni).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

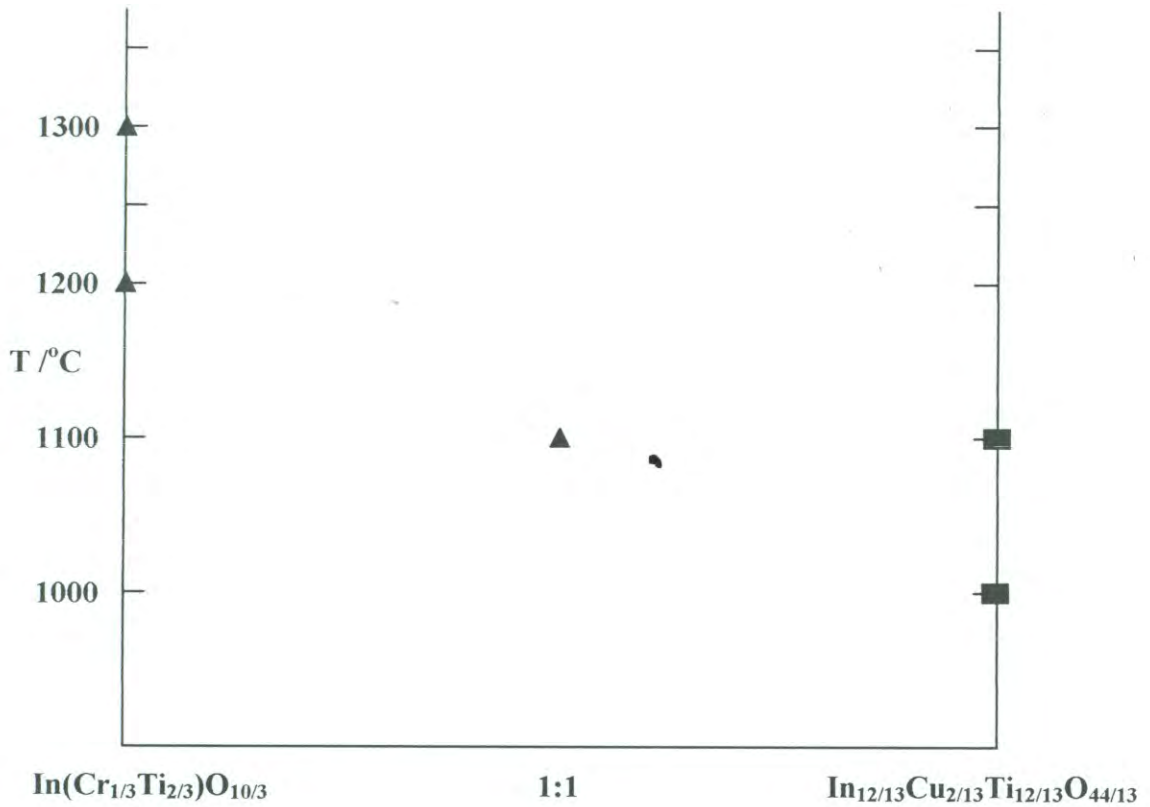


Figura 3.6. El sistema $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.

\blacksquare : Indica fase ortorrómbica; \blacktriangle : indica fase monoclinica.

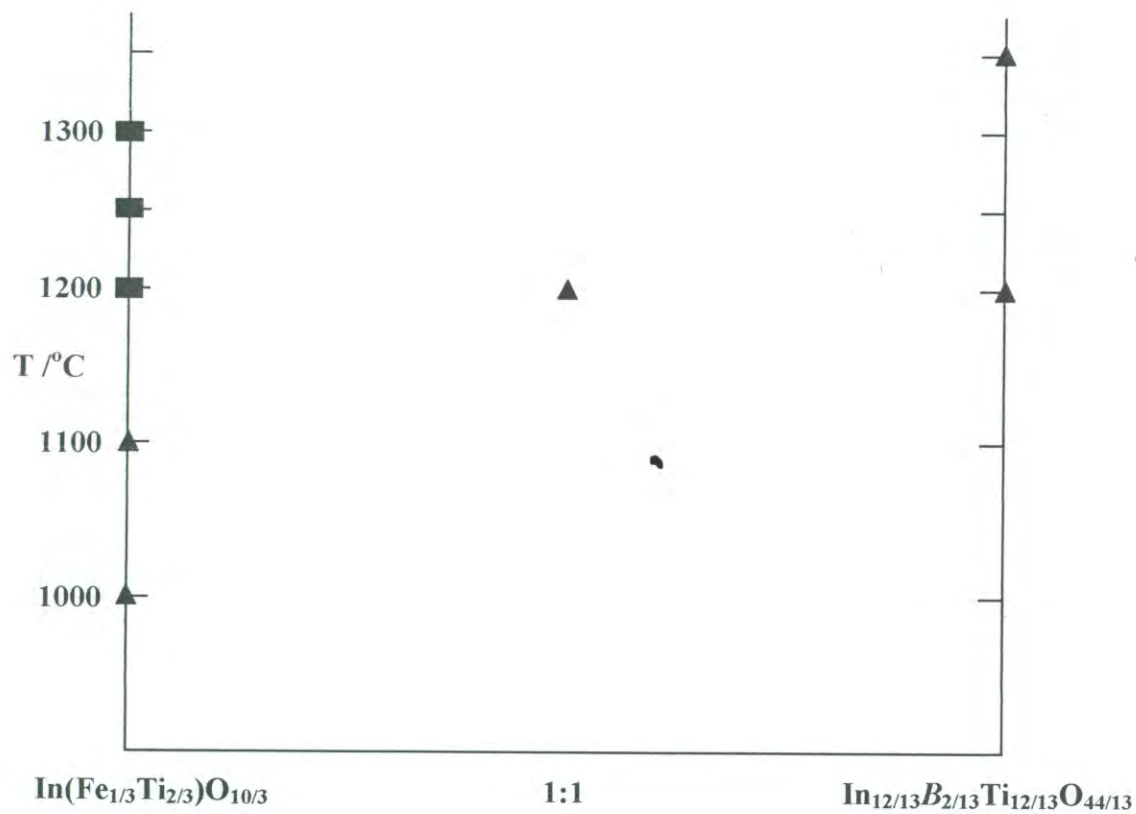


Figura 3.7. El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mg o Zn).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

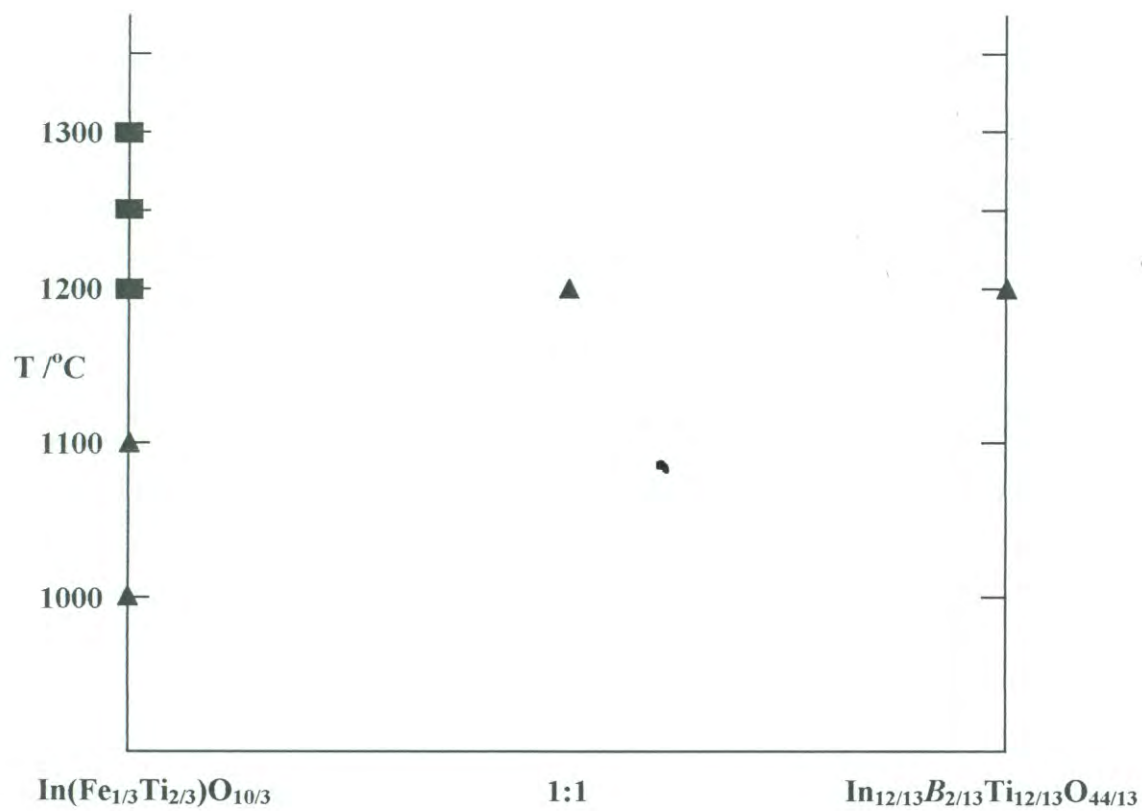


Figura 3.8. El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mn, Co o Ni).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

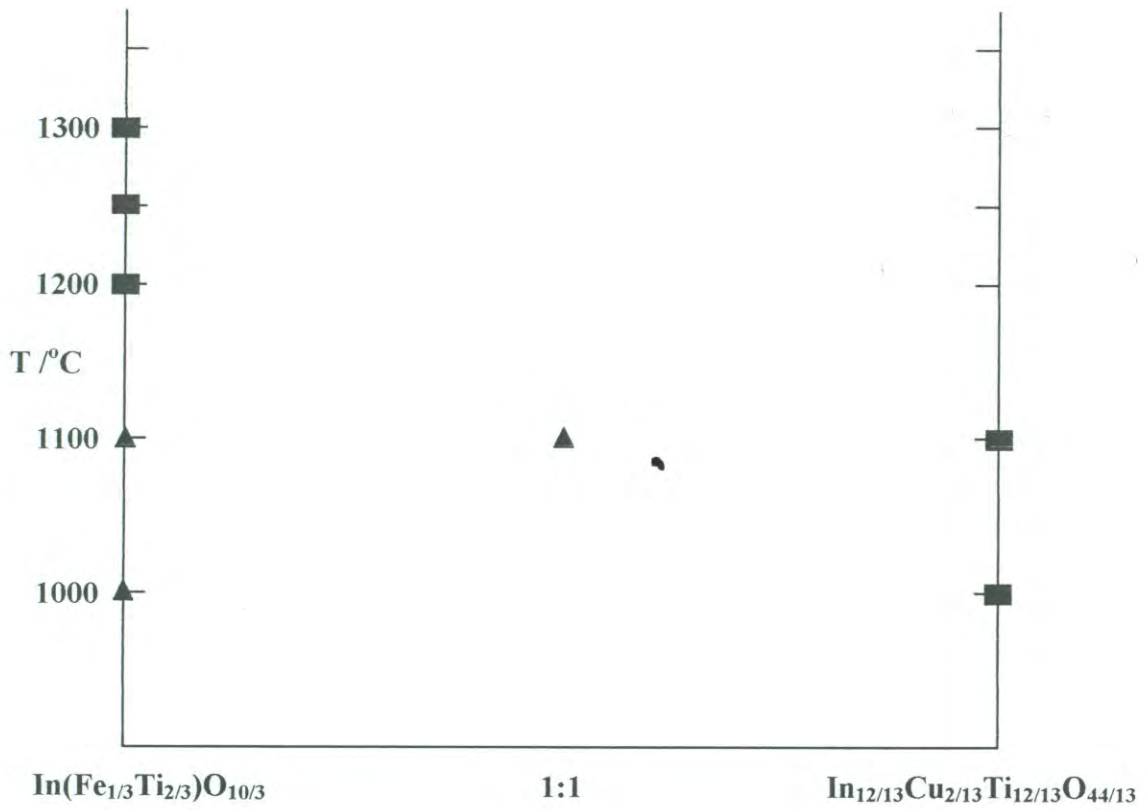


Figura 3.9. El sistema $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

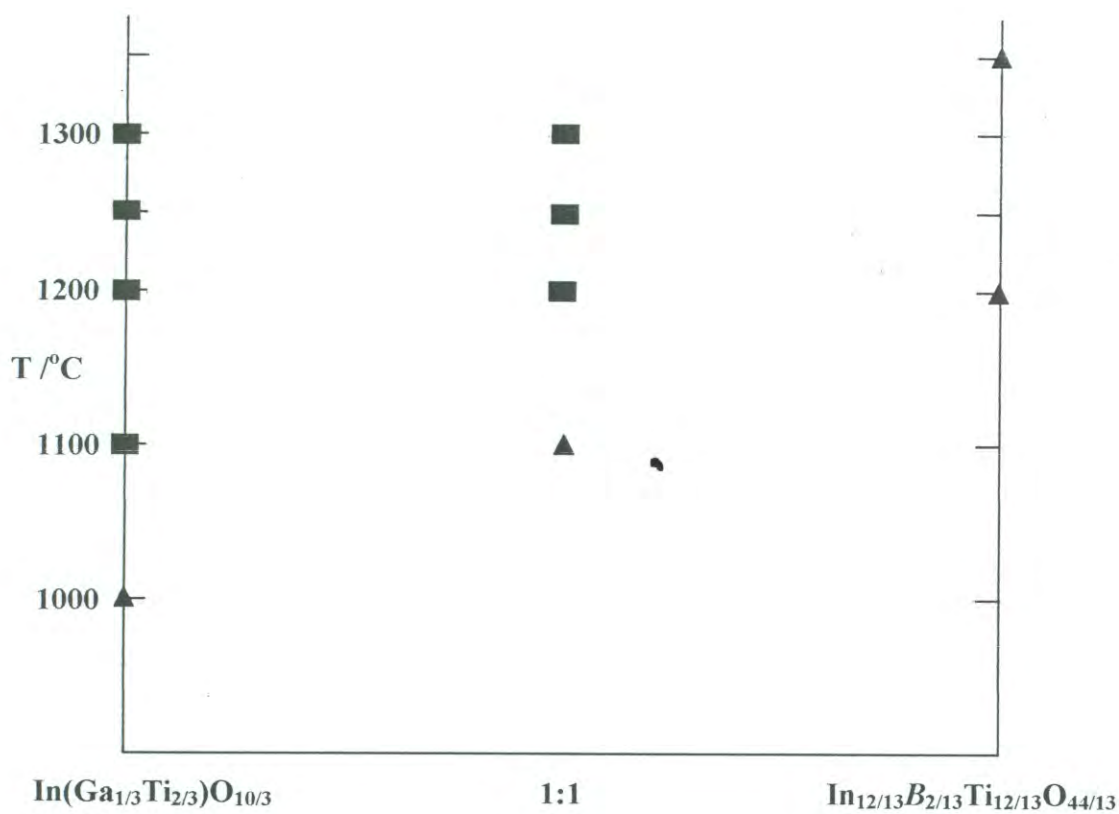


Figura 3.10. El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mg o Zn).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

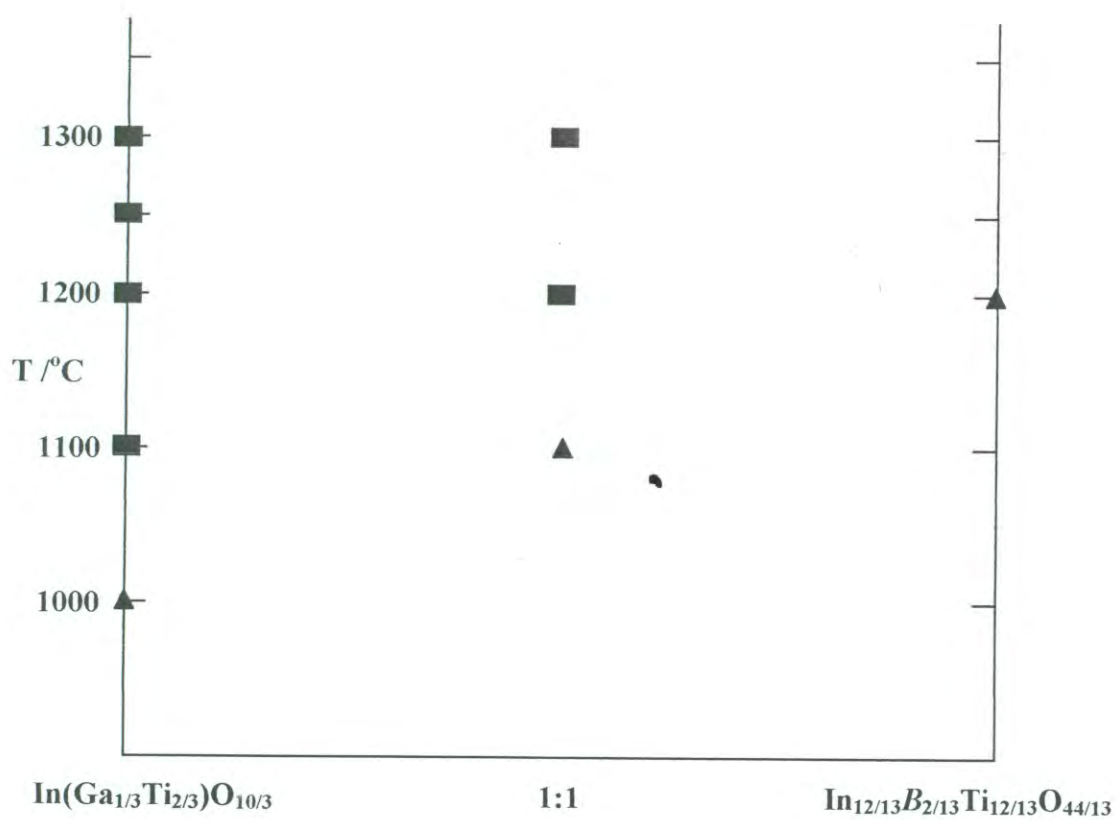


Figura 3.11. El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
(*B*: Mn, Co o Ni).

■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

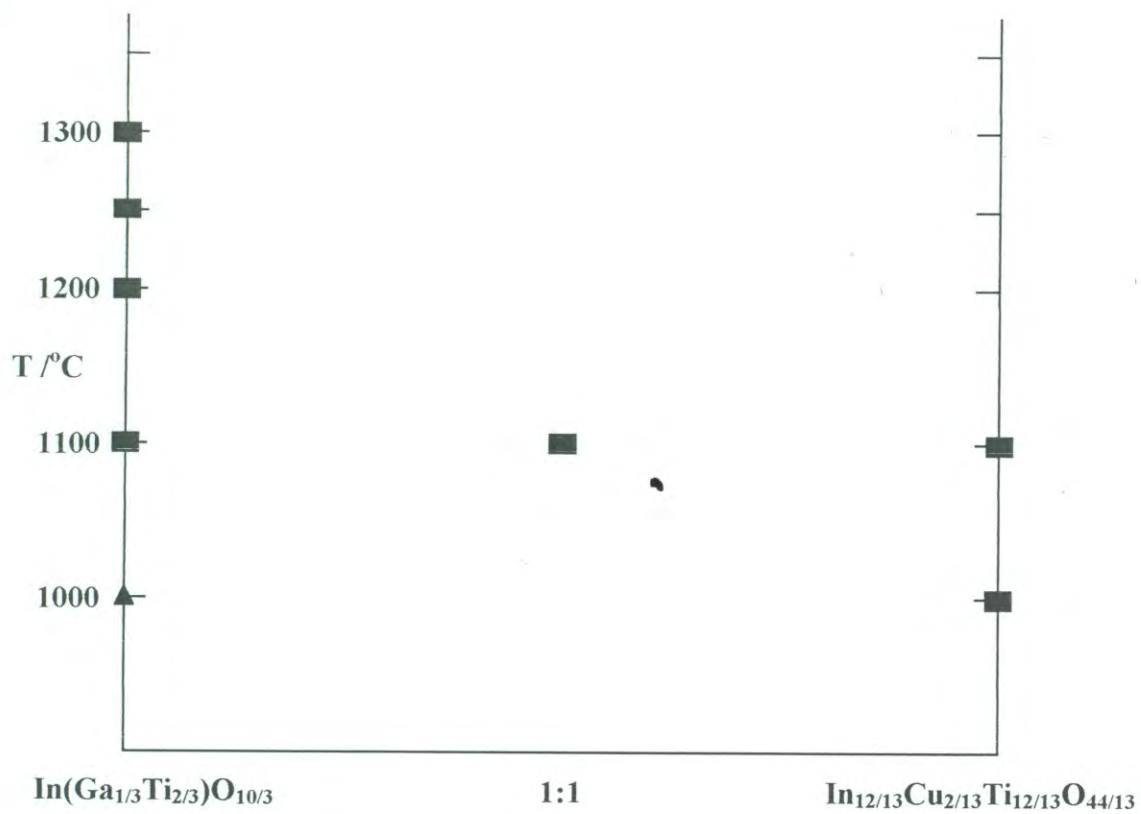


Figura 3.12. El sistema $\text{In}(\text{Ga}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
 ■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

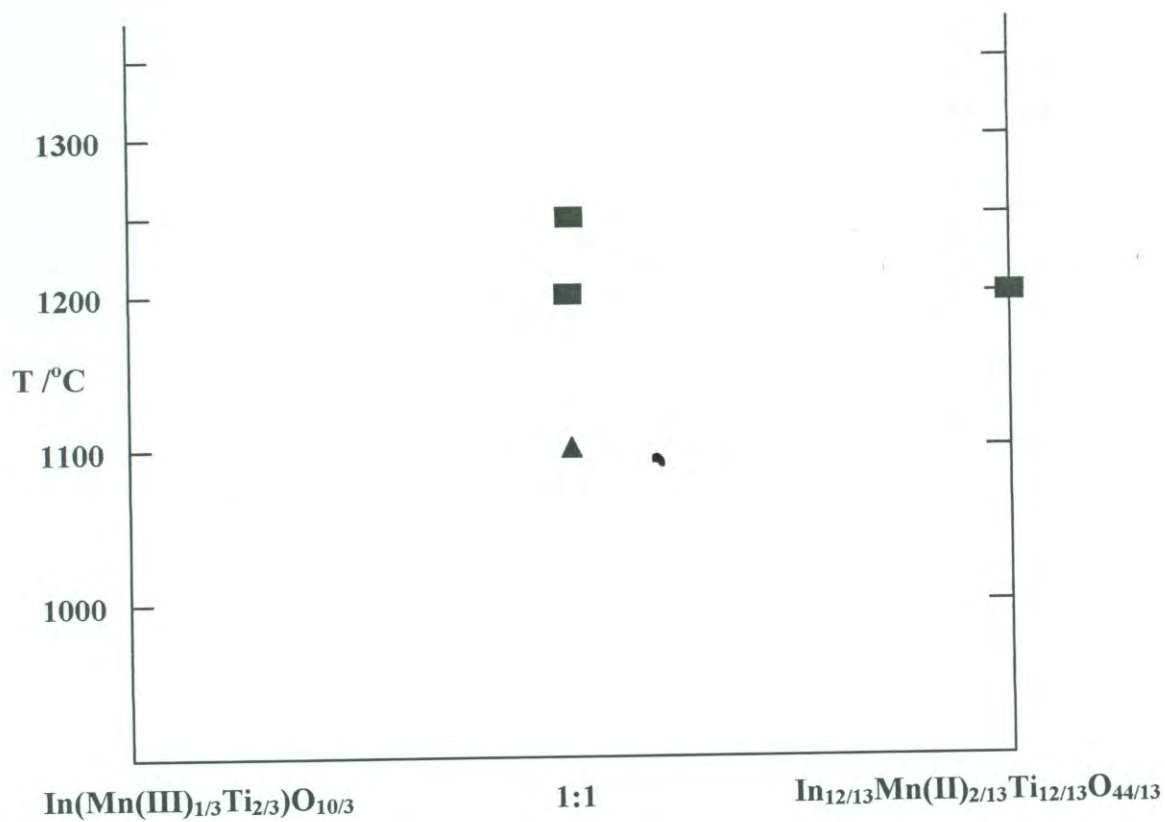


Figura 3.13. El sistema $\text{In}(\text{Mn}(\text{III})_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ - $\text{In}_{12/13}\text{Mn}(\text{II})_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ en aire.
 ■ : Indica fase ortorrómbica; ▲ : indica fase monoclinica.

fue observado en la solución sólida de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ a lo largo de la línea $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estudiado en el capítulo 1.

Los compuestos conteniendo Mn(II) o Mn(III), $\text{In}_{12/13}\text{Mn}(\text{II})_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$, $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mn}(\text{II})_{2/25}\text{O}_{84/25}$ (A : Al, Cr, Fe o Ga), $\text{In}_{24/25}\text{Mn}(\text{III})_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mn}(\text{II})_{2/25}\text{O}_{84/25}$ e $\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{Mn}(\text{III})\text{Mn}(\text{II})\text{O}_{42}$, resultaron ser estables en el rango de temperatura de 1100-1250°C.

3.2.2 Estudio de la Estructura Mediante Difractometría de Rayos X: Método de Polvos

En las tablas 3.1-3.6 se muestran los datos de sistemas cristalinos y las constantes de la celda unitaria para los compuestos $\text{In}(\text{A}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ sintetizados en este trabajo. Los valores de las constantes de la celda unitaria así como el patrón de rayos X de todos los compuestos fueron muy similares a aquellos de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico. De lo anterior, podemos concluir que todas las fases sintetizadas en este trabajo son isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico.

También es posible apreciar que existen diferencias muy pequeñas en los volúmenes de la celda unitaria de los compuestos $\text{In}(\text{A}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$. Posiblemente las dimensiones de la celda unitaria son determinadas por los iones In(III) y Ti(IV), y no por los cationes A y/o B ; los cuales se encuentran en menor proporción. Sin embargo, dado que el radio iónico de Ni(II) es más pequeño que el radio iónico de Mg(II), Mn(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II), es razonable que el volumen de la celda unitaria de $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/25}\text{NiO}_{84/25}$ (A : Al, Cr, Fe o Ga) sea menor que los demás compuestos presentes en las tablas 3.3-3.6.

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo presentaron pequeños picos de difracción en sus difractogramas de rayos X. Estos picos son atribuidos a que los compuestos presentan puntos de difracción modulados a lo largo del eje b^* , tal y como los muestra $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$. Por tal motivo, fue necesario utilizar 4 índices para la indización de todos los picos en los difractogramas de rayos X de los compuestos: hk_1lk_2 , en el cual k_2 es un índice para la periodicidad de $q \times b^*$, tanto en la fase monoclinica como ortorrómbica. El valor de q se muestra en las tablas 3.1-3.4. En todos los compuestos el valor de q esta localizado entre 0.33 y 0.36.

La tabla 3.9 proporciona los datos de difracción de rayos X de los compuestos $\text{In}_{12/13}\text{Zn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ con fase monoclinica. Asimismo, la tabla 3.10 presenta aquellos para el compuesto $\text{In}_{24/25}\text{Ga}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Mg}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ ortorrómbico. En ambas tablas se calcularon las constantes de la celda unitaria mediante las distancias interplanares con índices de Miller hk_1l0 .

La figura 3.14 presenta la dependencia de la simetría de la celda unitaria de $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$, $\text{In}_{12/13}B_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}A_{4/25}\text{Ti}_{4/5}B_{2/25}\text{O}_{84/25}$, con respecto a los cationes constituyentes A y B . En esta figura se muestra que los compuestos $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ (A : Al, Fe o Ga) presentaron polimorfismo con la temperatura. La fase ortorrómbica resulta ser estable a alta temperatura, mientras que la fase monoclinica lo es a baja temperatura. El compuesto $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ presentó un sistema monoclinico a 1200 y 1300°C. Los compuestos $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{12/13}\text{Zn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ exhibieron un sistema monoclinico a 1200 y 1350°C. También puede observarse que $\text{In}_{12/13}\text{Mn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$, $\text{In}_{12/13}\text{Ni}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{12/13}\text{Co}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ mostraron un sistema monoclinico a 1200°C. Nosotros no obtuvimos una fase ortorrómbica en

Tabla 3.9. Datos de difracción de rayos X de los compuestos $\text{In}_{12/13}\text{Zn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ sintetizados a 1200°C en aire.

h k ₁ l k ₂	$\text{In}_{12/13}\text{Zn}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$			$\text{In}_{24/25}\text{Cr}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{Zn}_{2/25}\text{O}_{84/25}$		
	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I (%)	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I (%)
0 0 1 0	6.0352	6.0411	37	6.0352	6.0370	39
0 0 1 $\bar{1}$	5.167	5.082	2			
$\bar{1}$ 1 1 $\bar{1}$	3.6266	3.6170	2	3.6471	3.6508	3
0 0 2 0	3.0188	3.0205	67	3.0168	3.0185	82
$\bar{2}$ 0 1 0	2.9204	2.9229	7	2.9223	2.9236	7
$\bar{1}$ 1 0 0	2.8964	2.8994	11	2.8964	2.8968	12
2 0 0 0	2.8128	2.8137	53	2.8146	2.8155	56
$\bar{1}$ 1 1 0	2.7923	2.7948	100	2.7906	2.7918	100
2 0 0 1	2.6894	2.6917	2	2.6879	2.6880	2
$\bar{2}$ 0 2 0	2.4789	2.4800	18	2.4789	2.4791	20
1 1 1 0	2.4619	2.4642	39	2.4606	2.4626	38
$\bar{2}$ 0 2 1	2.3947	2.3958	2			
2 0 1 0	2.2925	2.2919	10	2.2936	2.2930	12
$\bar{1}$ 1 2 0	2.2814	2.2828	24	2.2791	2.2803	26
$\bar{1}$ 1 1 1	2.2136	2.2157	2	2.2033	2.2028	2
1 1 1 1	2.0375	2.0397	2	2.0297	2.0300	2
$\bar{2}$ 0 3 0	1.9495	1.9502	5	1.9511	1.9488	3
1 1 2 0	1.9400	1.9418	7	1.9400	1.9407	8
$\bar{3}$ 1 1 $\bar{1}$	1.8494	1.8514	2	1.8544	1.8546	4
2 0 2 0	1.7969	1.7983	15	1.7995	1.7987	12
$\bar{1}$ 1 3 0	1.7942	1.7944	34	1.7916	1.7926	29
2 0 2 1				1.7632	1.7641	1
$\bar{3}$ 1 1 0	1.7047	1.7050	24	1.7052	1.7050	25
0 2 0 0	1.6913	1.6915	12	1.6890	1.6891	13
$\bar{3}$ 1 2 0	1.6405	1.6414	8	1.6405	1.6407	8
3 1 0 0		1.6405			1.6408	
0 2 1 0	1.6288	1.6289	3	1.6262	1.6266	4
$\bar{3}$ 1 3 $\bar{1}$	1.5777	1.5793	2	1.5797	1.5803	3
3 1 1 $\bar{1}$		1.5777				
$\bar{2}$ 0 4 0	1.5469	1.5466	5	1.5460	1.5453	6
1 1 3 0	1.5418	1.5420	15	1.5409	1.5412	14
0 0 4 0	1.5099	1.5103	5	1.5090	1.5093	6
$\bar{3}$ 1 3 0	1.4847	1.4854	14	1.4842	1.4846	19
3 1 1 0		1.4842			1.4844	
$\bar{4}$ 0 1 0		1.4755				
0 2 2 0	1.4757	1.4758	8	1.4741	1.4740	10

Tabla 3.9. Continuación.

hk ₁ lk ₂	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I (%)	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I (%)
2 2 1 0	1.4637	1.4640	2	1.4620	1.4625	6
4 0 2 0	1.4616	1.4615	5		1.4618	
2 2 0 0	1.4498	1.4497	7	1.4486	1.4484	9
2 0 3 0	1.4382	1.4390	3			
1 1 4 0	1.4370	1.4373	3	1.4354	1.4360	3
4 0 0 0				1.4077	1.4077	3
2 2 2 0	1.3973	1.3974	5	1.3958	1.3959	6
4 0 3 0	1.3706	1.3712	3	1.3713	1.3711	3
2 2 1 0	1.3605	1.3610	4	1.3598	1.3599	3
3 1 4 0	1.3013	1.3019	1	1.3010	1.3009	2
3 1 2 0	1.3001	1.3006	1	1.3004	1.3008	2
2 2 3 0	1.2777	1.2778	2	1.2763	1.2764	2
2 0 5 0	1.2618	1.2619	1	1.2603	1.2608	2
1 1 4 0	1.2592	1.2592	3	1.2583	1.2585	2
4 0 4 0	1.2400	1.2400	3	1.2394	1.2396	3
2 2 2 0	1.2321	1.2321	4	1.2313	1.2313	5
2 0 4 0	1.1850	1.1856	3	1.1855	1.1855	2
1 1 5 0		1.1848		1.1835	1.1838	3
4 0 2 0	1.1458	1.1459	2	1.1462	1.1465	4
2 2 4 0	1.1411	1.1414	4	1.1403	1.1401	4
3 1 5 0	1.1306	1.1311	5	1.1302	1.1302	5
3 1 3 0	1.1302	1.1300	5		1.1300	
0 2 4 0	1.1270	1.1266	4	1.1251	1.1254	3
5 1 2 0	1.1161	1.1159	1	1.1159	1.1161	1
4 2 1 0	1.1118	1.1119	1	1.1116	1.1116	1
5 1 1 0	1.1090	1.1094	2	1.1096	1.1097	3
4 2 2 0	1.1058	1.1059	3	1.1052	1.1053	3
1 3 0 0		1.1057		1.1042	1.1042	2
4 0 5 0	1.1022	1.1019	2	1.1016	1.1013	2
1 3 1 0	1.0993	1.0996	2	1.0983	1.0981	3
2 2 3 0	1.0964	1.0960	1	1.0954	1.0954	2
5 1 3 0	1.0855	1.0856	3	1.0857	1.0856	2
4 2 0 0	1.0817	1.0816	3	1.0810	1.0814	2
1 3 1 0	1.0762	1.0760	2	1.0747	1.0746	3
5 1 0 0	1.0682	1.0679	2	1.0686	1.0684	1
4 2 3 0	1.0650	1.0652	3	1.0647	1.0645	3
1 3 2 0	1.0592	1.0595	1	1.0578	1.0580	2
2 0 6 0	1.0583	1.0583	1	1.0573	1.0574	2
1 1 5 0	1.0564	1.0567	3	1.0561	1.0561	3
5 1 4 0	1.0268	1.0267	1	1.0260	1.0265	1
2 2 5 0	1.0116	1.0114	2	1.0101	1.0104	1
0 0 6 0	1.0069	1.0068	2	1.0063	1.0062	2

Tabla 3.10. Continuación.

hk_1lk_2	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	I (%)
20100 } 2270 }	1.1174	1.1178 } 1.1175 }	3
11100	1.1171	1.1169	3
5100	1.1137	1.1137	3
4200	1.1111	1.1112	3
5110	1.1094	1.1090	1
1300	1.1072	1.1069	1
4210	1.1060	1.1065	1
1310	1.1027	1.1023	1
5120	1.0953	1.0953	3
4220	1.0928	1.0928	4
1320	1.0889	1.0888	4
4080	1.0548	1.0549	2
2280	1.0524	1.0520	2
5140	1.0451	1.0449	2
4240	1.0424	1.0428	3
1340	1.0394	1.0393	3
20110	1.0289	1.0291	1
11110	1.0283	1.0284	1
5150	1.0115	1.0114	1
00120	1.0070	1.0066	2
1350	1.0064	1.0063	2

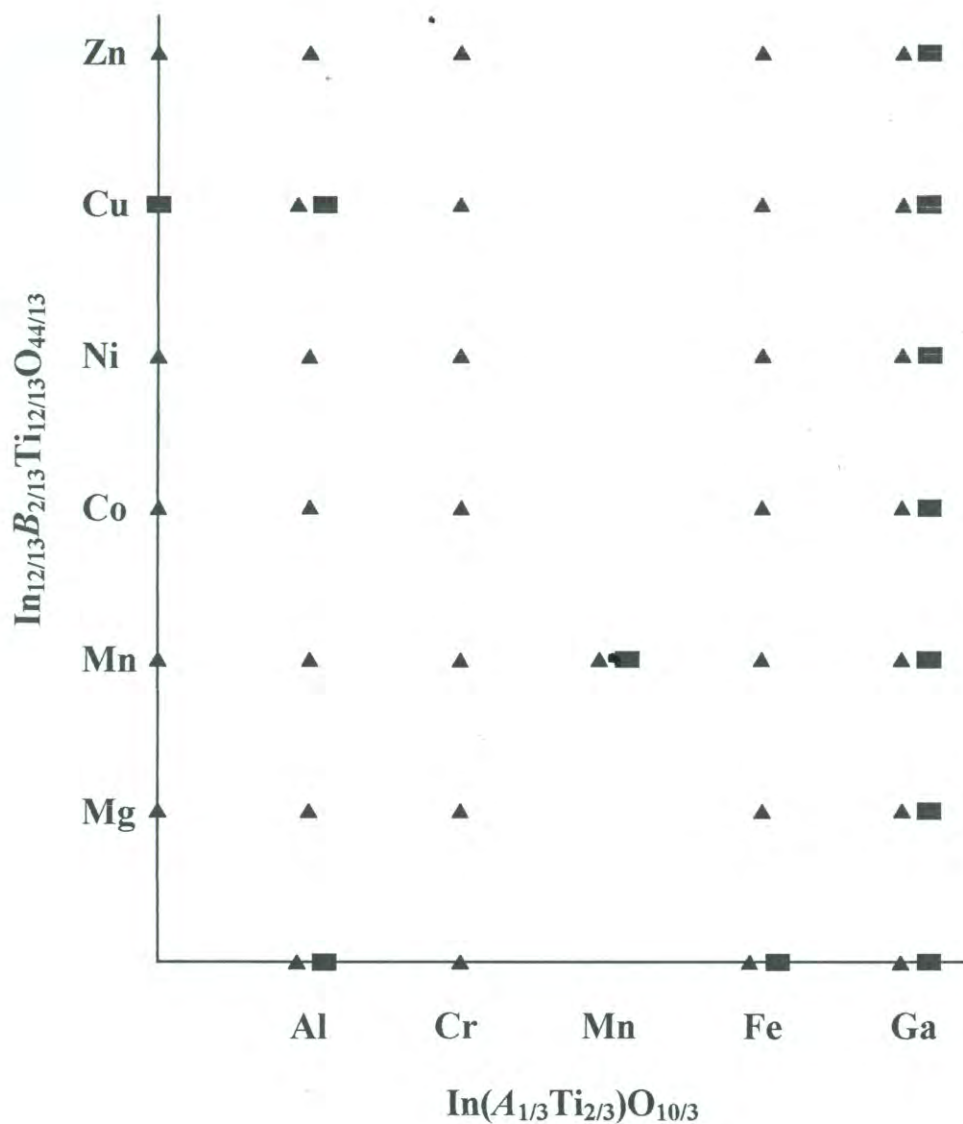


Figura 3.14. Relación entre la simetría de la celda unitaria de compuestos isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ con respecto a los cationes constituyentes A y/o B .

- : denota a la fase ortorrómbica;
- ▲ : denota a la fase monoclinica.

$\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg, Mn, Co, Ni o Zn). El compuesto $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ mostró un sistema ortorrómbico a 1000 y 1100°C.

Como ya se mencionó en el capítulo 1, el compuesto $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura tipo pirocloro es inestable a elevadas temperaturas en aire. Sin embargo, como se explicará en el capítulo 4, en este trabajo se sintetizaron compuestos de sistema monoclinico con estructura cristalina muy relacionada con la de pirocloro a partir de los óxidos In_2O_3 y TiO_2 , junto con A_2O_3 y/o BO . Es importante hacer notar que el ion Cr(III) , el cual tiene una marcada tendencia a tener un NC de 6, formó únicamente compuestos con simetría monoclinica. Asimismo, los iones Ga(III) y Zn(II) , ambos con una fuerte tendencia a tener un NC de 4, proporcionan tanto la fase ortorrómbica como monoclinica. Las dimensiones de celda unitaria de estos compuestos probablemente son controladas por In(III) y Ti(IV) ; mientras que el sistema cristalino del compuesto podría estar determinado por los cationes de menor proporción A y/o B .

3.3 Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron nuevos compuestos de fórmula $\text{In}(\text{A}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ (A : Al, Cr, Mn, Fe o Ga) e $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn), así como soluciones sólidas entre ellos, mediante reacciones de estado sólido a elevadas temperaturas, a partir de los óxidos catiónicos constituyentes.

Todos los compuestos sintetizados son isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o con estructura modulada.

Los compuestos $\text{In}(\text{A}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ (A : Al, Fe o Ga) presentan polimorfismo con la temperatura: a elevadas temperaturas presentan una fase ortorrómbica, mientras que a bajas

temperaturas una fase monoclinica. El compuesto $\text{In}(\text{Cr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ únicamente presentó la fase monoclinica.

A 1200°C , los compuestos de fórmula $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ (B : Mg, Mn, Co, Ni o Zn) muestran fase monoclinica. El óxido $\text{In}_{12/13}\text{Cu}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ posee una fase ortorrómbica a 1000°C .

Todo lo anterior es indicativo de la existencia de una nueva familia de óxidos, la cual presenta una estructura igual a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico y/o monoclinico.

CAPÍTULO 4

Estructuras Cristalinas de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ e $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$

En este capítulo se describe la estructura cristalina de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ e $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$, las cuales se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ e $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ fueron preparados a partir de las fases fundidas.

4.1 Experimental

4.1.1 Crecimiento de cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico y de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico

El crecimiento de cristales $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico se realizó de la siguiente manera: una mezcla de In_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 (en relación molar 3:4:1, respectivamente) se calentó a 1300°C en aire por un tiempo de 24 horas para formar $\text{InFe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico en estado monofase. Este compuesto fue posteriormente calentado a 1670°C por 3 horas, se enfrió hasta 1500°C a una velocidad de enfriamiento de 1°C por minuto. Después a 1300°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto y el producto se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 2 días; por último, el producto se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales de color café.

Para el crecimiento de cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico se preparó una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4:6:1$ en relación molar y se realizó el mismo procedimiento experimental. También se obtuvieron cristales color café.

Algunos cristales fueron seleccionados para análisis de monocristal. La colección de datos fue realizada mediante el uso de un difractómetro de rayos X de cristal, marca Rigaku, modelo AFC7R equipado con radiación de $\text{MoK}\alpha$ (0.71069 \AA) y monocromador de grafito. Los datos fueron coleccionados a 23°C . El análisis de monocristal, así como la

determinación de la estructura de estos compuestos se realizó en el Instituto Nacional de Investigación en Materiales Inorgánicos (NIRIM) en Tsukuba, Japón.

4.2 Resultados y Discusión

4.2.1 Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico

Debido a que $(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico mostró pequeños picos inmensurables de difracción, su estructura promedio se determinó sin considerar dichos picos y sólo se emplearon los picos más intensos. Los resultados de este análisis de cristal para este compuesto indican que sus parámetros de celda son: $a = 3.3504(3)$ (Å), $b = 5.8341(7)$ (Å) y $c = 12.070(5)$ (Å), con un grupo espacial *Cmcm* (No. 63) y $z = 4$ [47]. Esta estructura está muy relacionada a la estructura InFeO_3 hexagonal ($a = 3.3270$ (2) Å, $c = 12.1750$ (1) Å), previamente reportada por Guiaquinta *y col.* [36]; la cual es isoestructural a InMnO_3 [48, 49] y a la forma de alta presión de InFeO_3 , esta última reportada por Shannon *y col.* [5, 6]. La estructura hexagonal de InFeO_3 , que se muestra en la figura 4.1, puede ser construida por apilamiento de capas de oxígeno con empaquetamiento compacto. La estructura consiste de dos capas de poliedros apiladas de manera alternada a lo largo del eje hexagonal c : una capa es un poliedro octaédrico InO_6 y la otra capa es un poliedro bipiramidal de FeO_5 . El ion In(III) tiene $\text{NC} = 6$, en tanto que el ión Fe(III) de 5. En la misma figura se puede observar que la posición de los iones In(III) es la misma a lo largo del eje c ; es decir, presentan entre sí un empaquetamiento AAAAAA..., mientras que la posición de los iones Fe a lo largo del mismo eje es un empaquetamiento del tipo ABABAB....

La estructura de $\text{InFe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico, la cual se presenta en la figura 4.2, está formada por una deformación de la estructura InFeO_3 : In(III) posee $\text{NC} = 6$, al igual que en

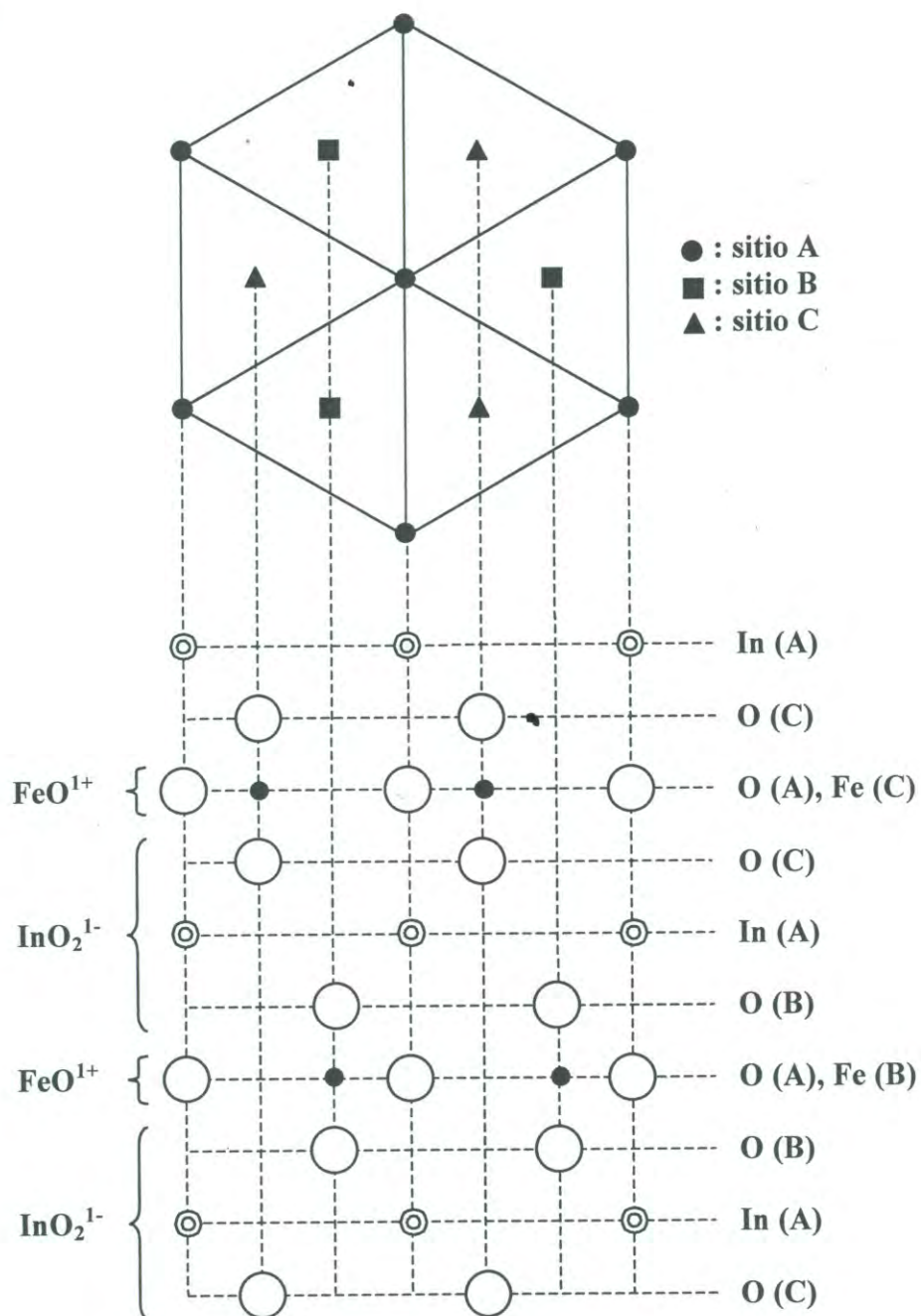


Figura 4.1. Estructura de InFeO₃ hexagonal.

⊙ : In; ● : Fe; ○ : O

Fuente: [36]

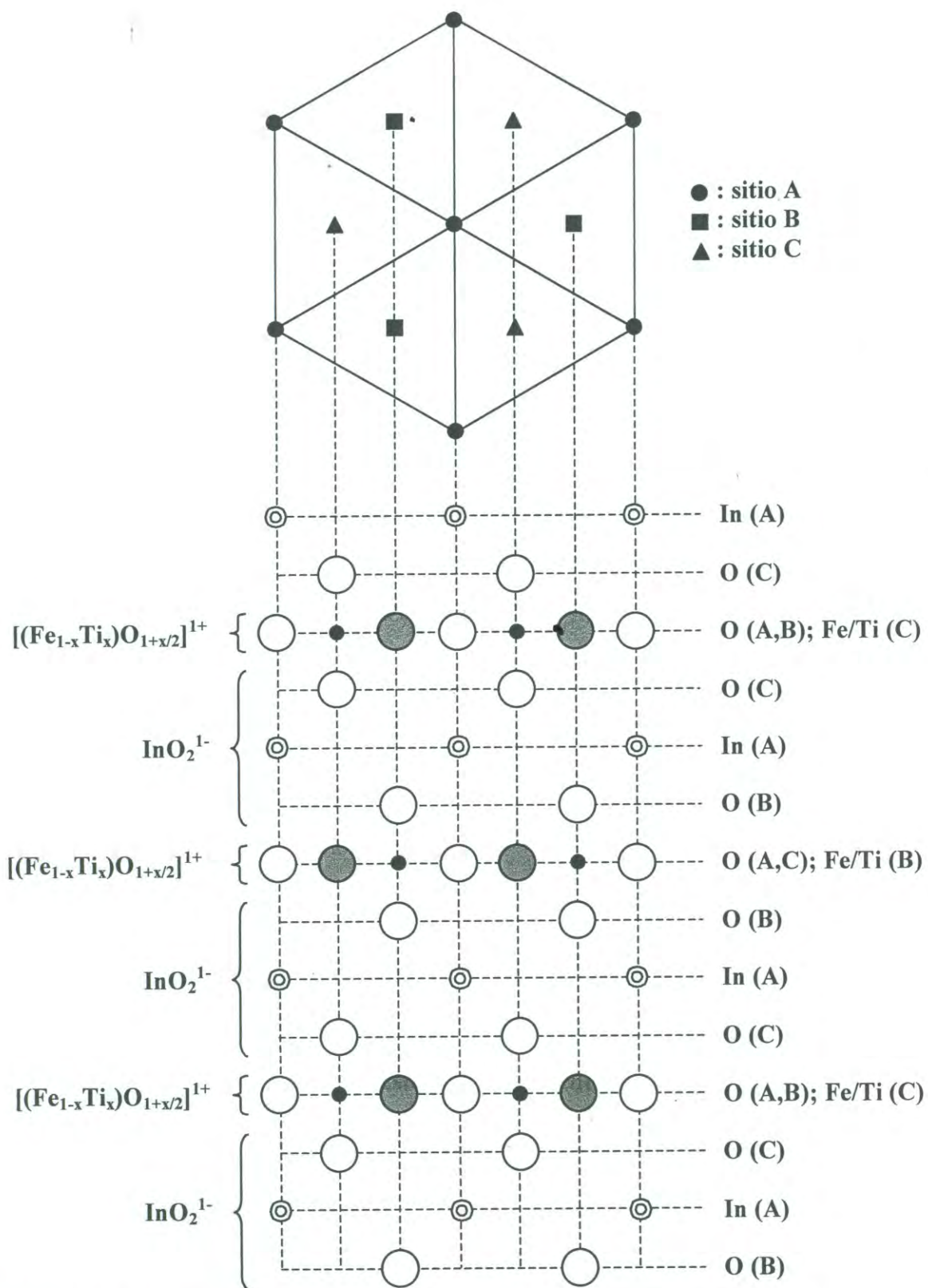


Figura 4.2. Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico.

⊙ : In; ● : Fe/Ti; ○ : O; ● : exceso de oxígeno

el compuesto InFeO_3 ; mientras que el ión Fe(III) tiene un $\text{NC} = 5-6$. La misma figura muestra que tanto la posición de los iones In(III) como la de los iones Ti/Fe a lo largo del eje c es la misma que en el compuesto InFeO_3 . Debido a que una considerable cantidad del ion Fe(III) es sustituida por Ti(IV) en $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$, un exceso de iones oxígeno es introducido dentro del plano trigonal Fe—O para mantener la electroneutralidad del cristal. Así, el arreglo de iones de oxígeno en este plano resulta en una red en forma de panal parcialmente lleno, siendo esta proporción de ocupación de 0.67, lo cual significa que 4.0 ($= 0.67 \times 6$) posiciones del total de 6 que rodean al ión metálico se encuentran ocupadas por iones oxígeno; mientras que en InFeO_3 se tiene en el mismo plano una red triangular completamente ocupada. La cantidad de iones oxígeno en el plano Fe—O de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico es 1.33 veces mayor que el del plano Fe—O de InFeO_3 . Esto explica el hecho de que el área del plano ab de $\text{InFe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{10/3}$ ($3.3504 \times 5.8341 = 19.5466 \text{ \AA}^2$) sea mayor que el área de InFeO_3 convertida a una celda orto hexagonal ($3.3270 \times 3.3270 \times 3^{1/2} = 19.1719 \text{ \AA}^2$), a pesar del desplazamiento del ión Fe(III) (radio iónico: 0.645 \AA , con $\text{NC} = 6$) por el pequeño ión Ti(IV) (radio iónico: 0.605 \AA , con $\text{NC} = 6$) [8]. De todo lo anterior, podemos concluir que la estructura promedio de $\text{InFe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_{10/3}$ esta formada por el apilamiento alternado de dos capas: una de ellas consiste de octaedros de InO_6 unidos entre sí mediante sus lados y la otra capa de bipiramides de $(\text{Ti/Fe})\text{O}_{5+\alpha}$ [47].

4.2.2 Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico

Los datos de la celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico fueron: $a = 5.9207(8)$ (\AA), $b = 3.4249(5)$ (\AA), $c = 6.3836(9)$ (\AA) y $\beta = 107.96(1)$ ($^\circ$), con $z = 2$ y un grupo espacial $C2/m$ (No. 12) [38]. La estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico puede concebirse como una deformación del compuesto hipotético InFeO_3 con simetría romboédrica, el cual se presenta en la figura 4.3. Al igual que en la estructura de InFeO_3 hexagonal, en dicha figura

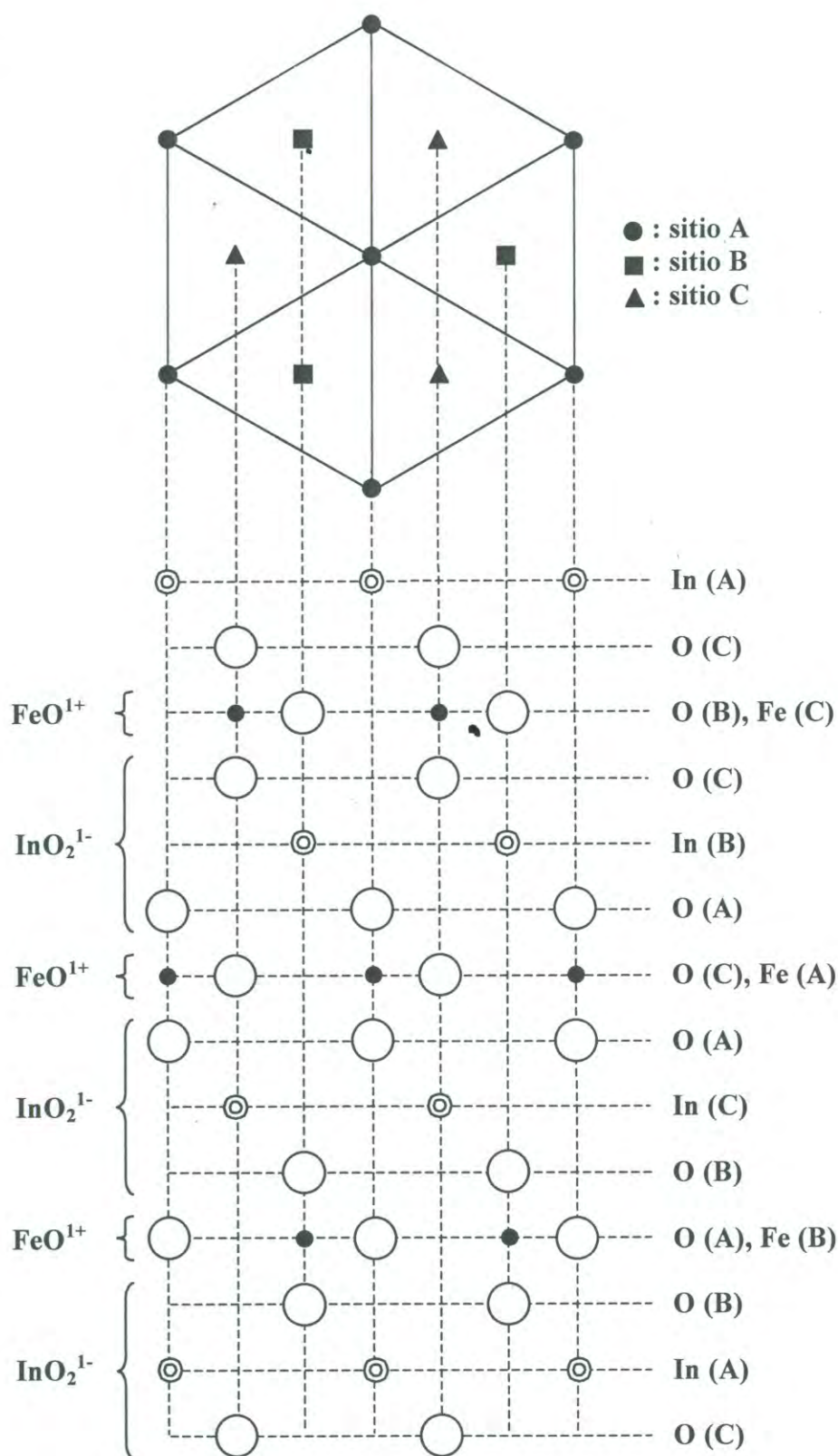


Figura 4.3. Estructura hipotética de InFeO₃ romboédrico.

◎ : In; ● : Fe; ○ : O

Fuente: [38]

puede observarse que la estructura de InFeO_3 romboédrico consiste de dos capas de poliedros apiladas de forma alternada a lo largo del eje romboédrico c : una capa de poliedros octaédricos de InO_6 y la otra capa de poliedros bipiramidales de FeO_5 . Sin embargo, el apilamiento de estas capas en InFeO_3 romboédrico es diferente a aquel que presenta el compuesto InFeO_3 hexagonal. En el compuesto InFeO_3 romboédrico, tanto la posición entre sí de los iones In(III) , como la de los iones Fe(III) presentan un empaquetamiento del tipo ABCABC..., tal como se muestra en la misma figura.

La figura 4.4 muestra la estructura cristalina promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico. Al igual que la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico, la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico también esta constituida por el apilamiento alternado de dos capas: una capa formada de octaedros de InO_6 unidos por los lados y la otra capa construida por poliedros bipiramidales de $(\text{Ti/Fe})\text{O}_{5+\alpha}$; sin embargo, el apilamiento de dichas capas es diferente que en el primero de los compuestos. En la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico el empaquetamiento tanto de los iones In(III) como el de los iones Ti/Fe es igual al que presenta el compuesto InFeO_3 romboédrico. Debido a que una considerable cantidad de Ti(IV) es sustituida por Fe(III) , un exceso de iones oxígeno es introducido dentro del plano trigonal Fe—O para mantener la electroneutralidad del cristal. La cantidad de iones oxígeno en el plano Fe—O de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico es 1.375 veces mayor que el del plano Fe—O de InFeO_3 romboédrico. Así, el arreglo de iones de oxígeno en este plano resulta en una red en forma de panal parcialmente ocupado; siendo esta proporción de ocupación de 0.68, lo cual significa que 4.1 ($= 0.68 \times 6$) posiciones del total de 6 que rodean al ión metálico se encuentran ocupadas por iones oxígeno [38].

Debido a que tanto en InFeO_3 hexagonal como en InFeO_3 romboédrico todos los iones Fe(III) están en el plano de la red trigonal, ambas estructuras pueden considerarse

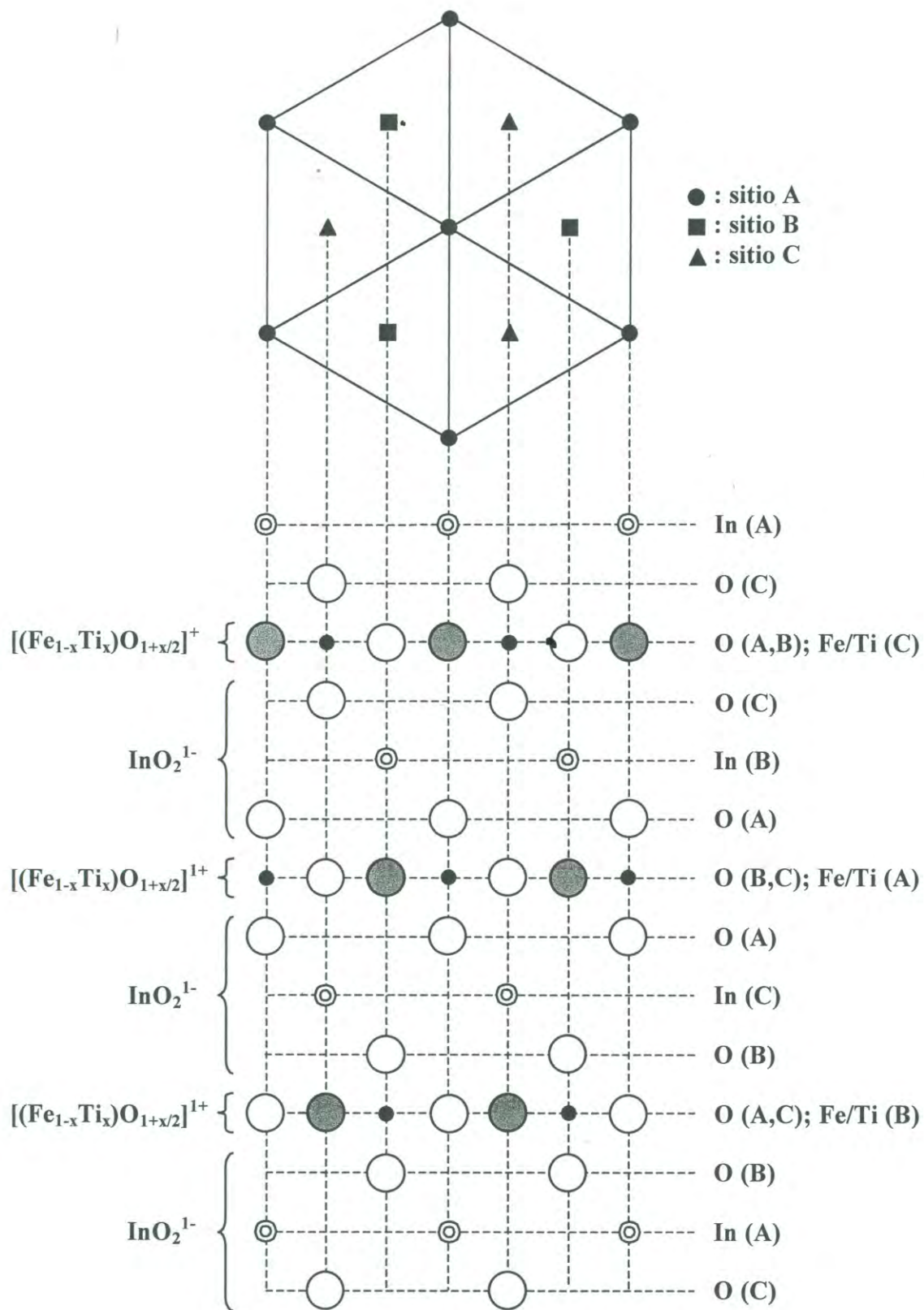


Figura 4.4. Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico.

⊙ : In; ● : Fe/Ti; ○ : O; ● : exceso de oxígeno

politípicas entre sí; sin embargo, hoy en día no se han sintetizado óxidos isoestructurales a InFeO_3 romboédrico [50]. Si partimos de la hipótesis de que ambas estructuras son cristales iónicos; entonces, de acuerdo con sus estructuras, InFeO_3 hexagonal es más estable que su polítipo romboédrico. Por consiguiente, es evidente que a valores pequeños de x en $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, la fase ortorrómbica es más estable que la fase $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinica y es lo contrario cuando el valor de x es grande. Como ya se mencionó anteriormente, todavía no se ha reportado la síntesis de compuestos isoestructurales a InFeO_3 romboédrico; no obstante, el compuesto In_2Se_3 posee el mismo orden de apilamiento que InFeO_3 romboédrico en todo lo largo del eje c , tal y como se muestra en la figura 4.5. Es bien conocido que In_2Se_3 presenta más propiedades atribuidas a su carácter covalente [51, 52].

La figura 4.6 exhibe la estructura del mineral delafosita. De acuerdo con su estructura, la delafosita puede considerarse como aquella de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico en la cual no tiene iones de oxígeno en el plano de la capa de los cationes Ti/Fe.

La figura 4.7 presenta la estructura cristalina de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tipo pirocloro, donde R es un elemento de las tierras raras. Esta estructura pertenece al sistema cúbico con grupo espacial $Fd3m$, con un parámetro espacial de oxígeno de $3/8$ [30]. De acuerdo con la figura, podemos considerar que la estructura esta formada por el apilamiento de 2 capas bidimensionales con empaquetamiento compacto: una capa constituida por el plano P1 de R/Ti (P7 ó P13) y los planos de oxígenos adyacentes P18 y P2 (P6 y P8 ó P12 y P14); la segunda capa esta formada por el plano P4 de R/Ti (P10 ó P16) y los planos con 75 % de ocupación de oxígeno P3 y P5 (P9 y P11 ó P15 y P17) situados en la parte superior e inferior del mismo. Todas las distancias entre los planos más cercanos son idénticas si el parámetro posicional de oxígeno es $3/8$; sin embargo, dicho parámetro es mayor a $3/8$ en el caso de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de acuerdo con Roth. Por consiguiente, la amplitud de la capa

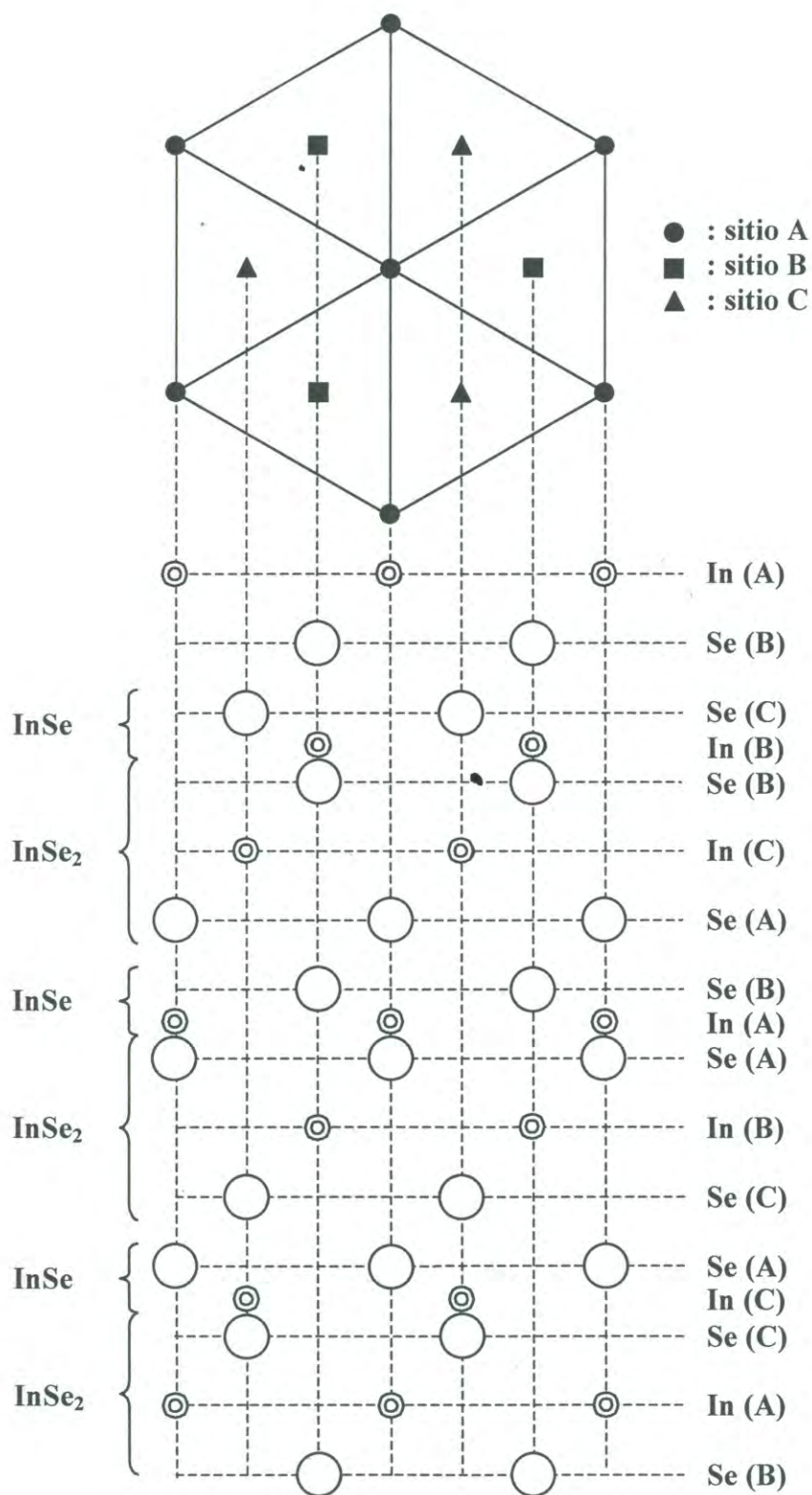


Figura 4.5. Estructura de In_2Se_3 .

⊙ : In; ○ : Se

Fuente: [51]

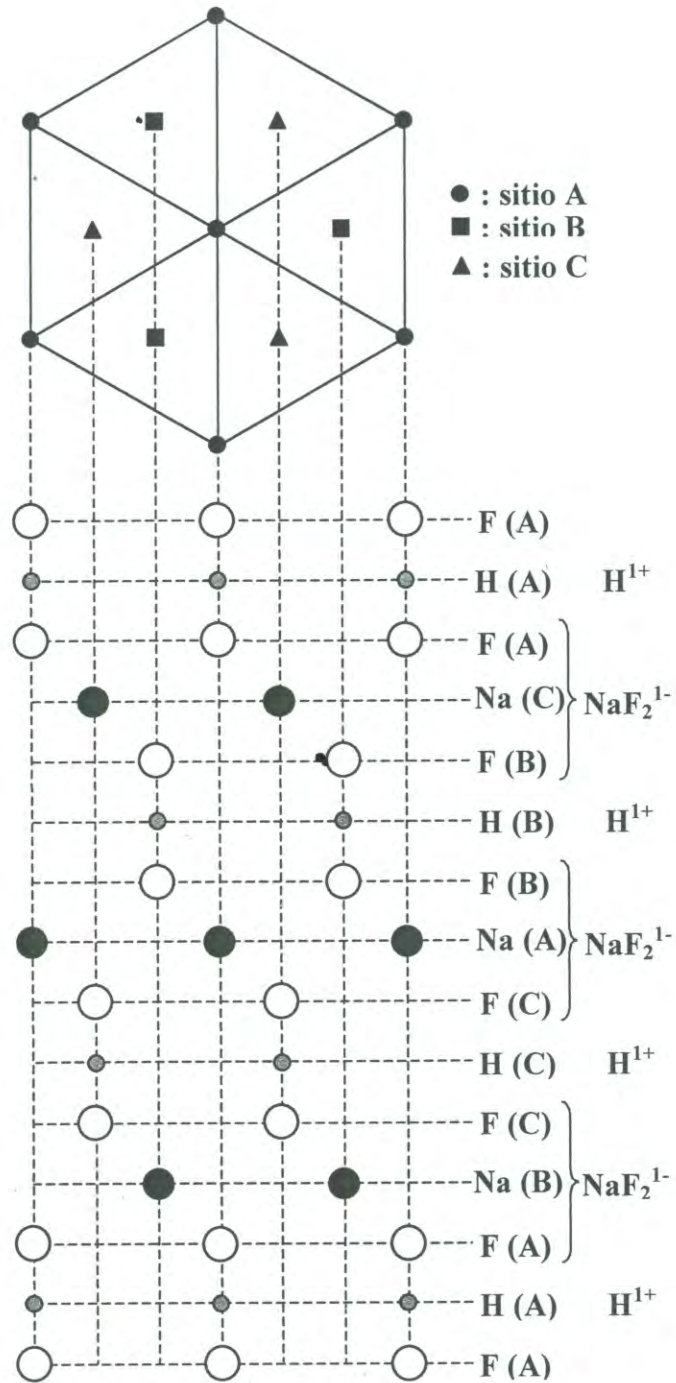


Figura 4.6. Estructura de $NaHF_2$ (delafosita).

● : H; ● : Na; ○ : F

Fuente: [4]

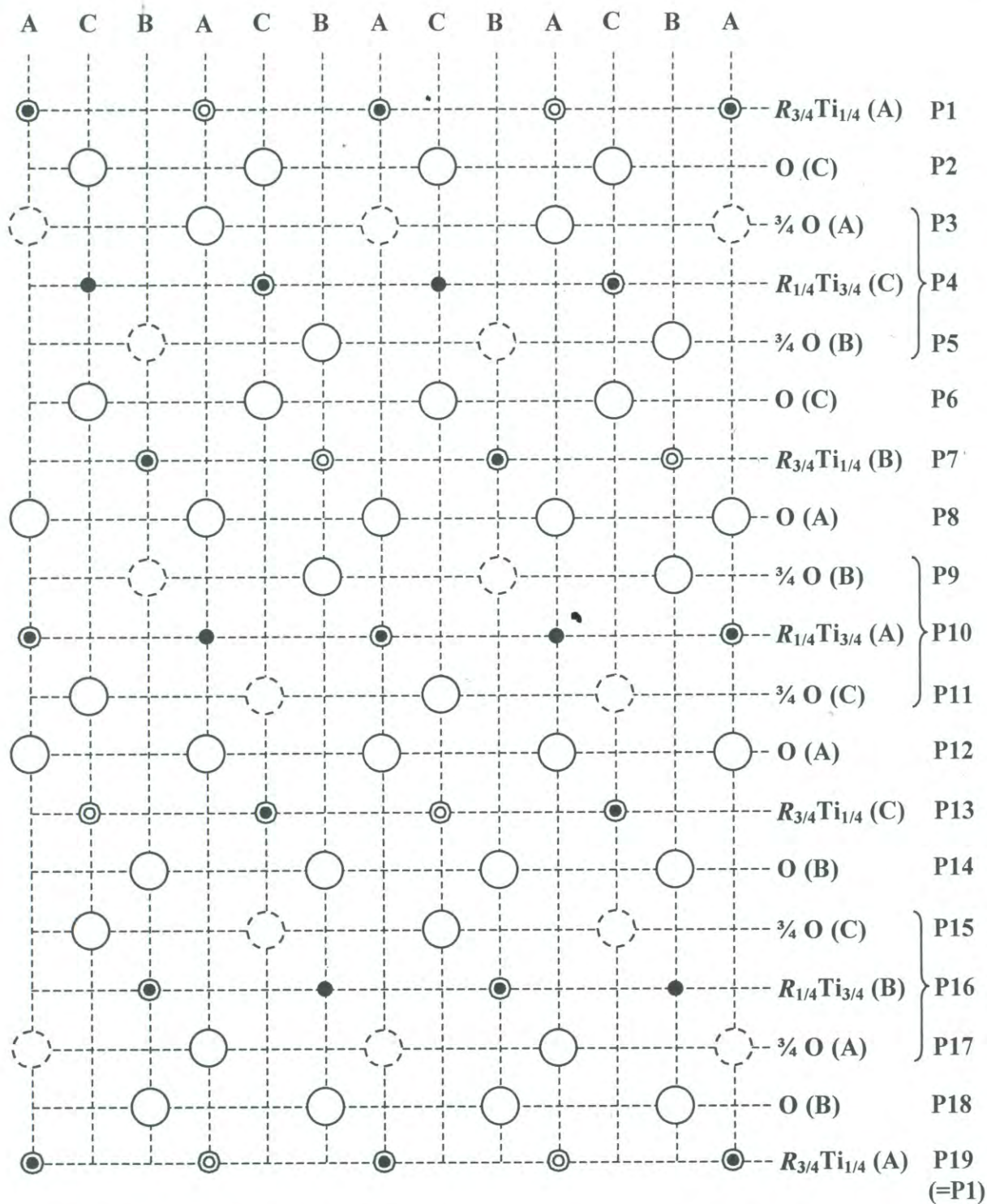


Figura 4.7. Estructura de $R_2Ti_2O_7$ tipo pirocloro.

⊙ : R (100%); ● : (50% R + 50% Ti); ● : Ti (100%);
 ○ : O (100%); ○ : O (75%)

Fuente: [30]

$[(R_{1/4}Ti_{3/4})O_{3/2}]^{+3/4}$ constituida por el plano P4 (P10 ó P16) y sus planos adyacentes P3 y P5 (P9 y P11 o P15 y P17) es menor a aquella de la estructura hipotética cuyo valor del parámetro posicional de oxígeno es $3/8$. Ahora bien, si la amplitud de la capa $[(R_{1/4}Ti_{3/4})O_{3/2}]^{+3/4}$ es infinitesimalmente pequeña, en la misma figura podemos observar que el orden de apilamiento de cationes y aniones de la estructura tipo pirocloro es el mismo que presenta $In(Fe_{1-x}Ti_x)O_{3+x/2}$ monoclinico. Lo anterior concuerda con el hecho de que el difractograma de rayos X de $In(Fe_{1/4}Ti_{3/4})O_{27/8}$ monoclinico es muy similar a aquel del compuesto $Lu_2Ti_2O_7$, el cual posee una estructura cúbica tipo pirocloro, tal y como se muestra en la figura 4.8.

Como ya se mencionó anteriormente, nosotros no pudimos obtener el compuesto $InFeO_3$, por lo que concluimos que es inestable a $1100-1350^\circ C$ en aire. Sin embargo, Kimizuka y *col.* [12, 13, 15, 53] han reportado la síntesis de compuestos de fórmula $InFeO_3(MO)_n$ (M es un catión divalente, n es un número natural), los cuales presentan estructura de capa. Un ejemplo de dichos compuestos es el $InFeO_3(ZnO)$, cuya estructura se muestra en la figura I (véase en la sección de Introducción). Por lo tanto, podemos concluir que una manera de estabilizar al compuesto $InFeO_3$ es mediante la adición de óxidos divalentes MO a $InFeO_3$ para generar $InFeO_3(MO)$. En estos compuestos, tanto los iones $Fe(III)$ como los de $M(II)$ ocupan la misma posición cristalográfica en las capas bipiramidales trigonales de $(FeM)O_2^{1+}$, tal y como se muestra en la misma figura. Asimismo, otra manera de estabilizar a $InFeO_3$ hexagonal es a través de la sustitución del catión $Fe(III)$ por $Ti(IV)$ en $InFeO_3$ para formar $In(Fe_{1/3}Ti_{2/3})O_{3+x/2}$, el cual contiene un exceso de iones oxígeno.

Es conocido que en el sistema $In_2S_3-Ga_2S_3-ZnS$ existen compuestos de fórmula $(InGaS_3)_n(ZnS)_m$ (n y m son números naturales), los cuales muestran diferente orden de apilamiento entre sí; es decir, presentan politipismo. Este hecho es atribuido al mayor

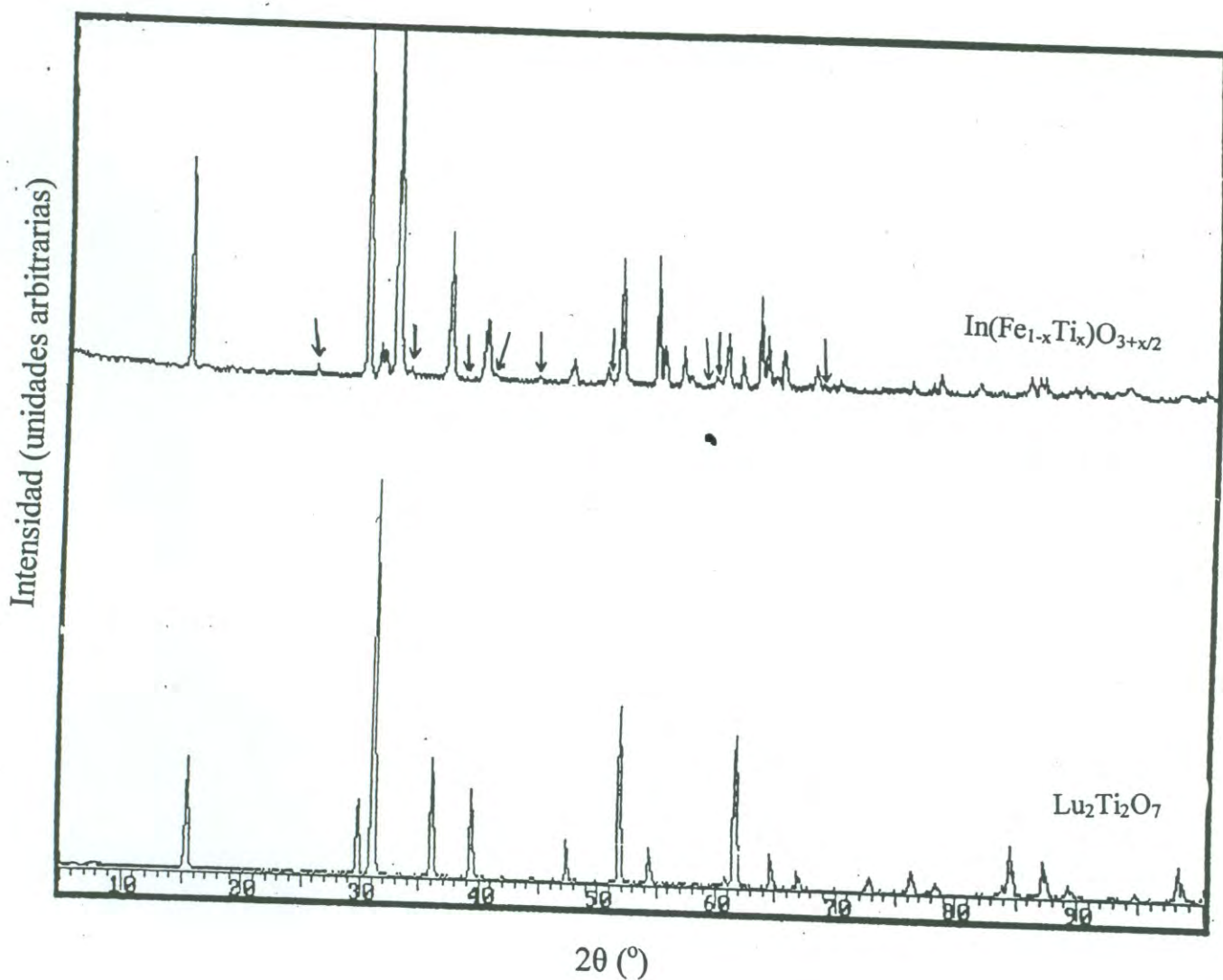


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico y $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Las flechas en el difractograma de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico indican picos satélites.

carácter covalente de las uniones químicas en los sulfuros que en los óxidos [51, 52]. Por otro lado, Nakamura *y col.* [13, 14] han reportado que en el sistema $\text{InAO}_3(\text{ZnO})_m$ (A : Al, Fe o Ga; m es un número natural) no existe politipismo, lo cual es atribuido a la propiedad iónica de los óxidos. En el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no existe politipismo; sin embargo, debido a que existen dos fases: $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico e $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico, nosotros concluimos que estas fases tienen entre sí un pseudopolitipismo, siempre y cuando la región de coexistencia de dichas fases sea infinitesimalmente angosta.

4.2.3 Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico

Los resultados del análisis estructural de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico, en los cuales se incluyen los picos satélites, revelan que este compuesto es un cristal compuesto por dos subestructuras ortorrómbicas con modulación a lo largo del eje b^* . La primera subestructura consiste de $\text{InFe}_{1-x\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_2$ ($x = 0.61$, $\delta = 0.04$) con una estructura básica de la delafosita, la cual se forma de un apilamiento alternado de octaedros de InO_6 unidos por sus lados y un plano triangular de Fe/Ti a lo largo del eje c . La segunda subestructura consiste de un plano de átomos de oxígeno que se extiende en el plano Fe/Ti de la primer subestructura, tal como se muestra en la figura 4.9 [54].

Debido a que los átomos de oxígeno tienen una débil difracción de rayos X [43,44], es razonable que la segunda subestructura muestre picos de difracción menos intensos en relación con la primera subestructura. Lo anterior puede ser la causa de la presencia de pequeños picos de difracción (picos satélites) en los difractogramas de rayos X.

4.3 Conclusiones

Se determinó la estructura y parámetros de celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico el cual presenta el grupo espacial $Cmcm$ (No. 63) y $z = 4$. La estructura

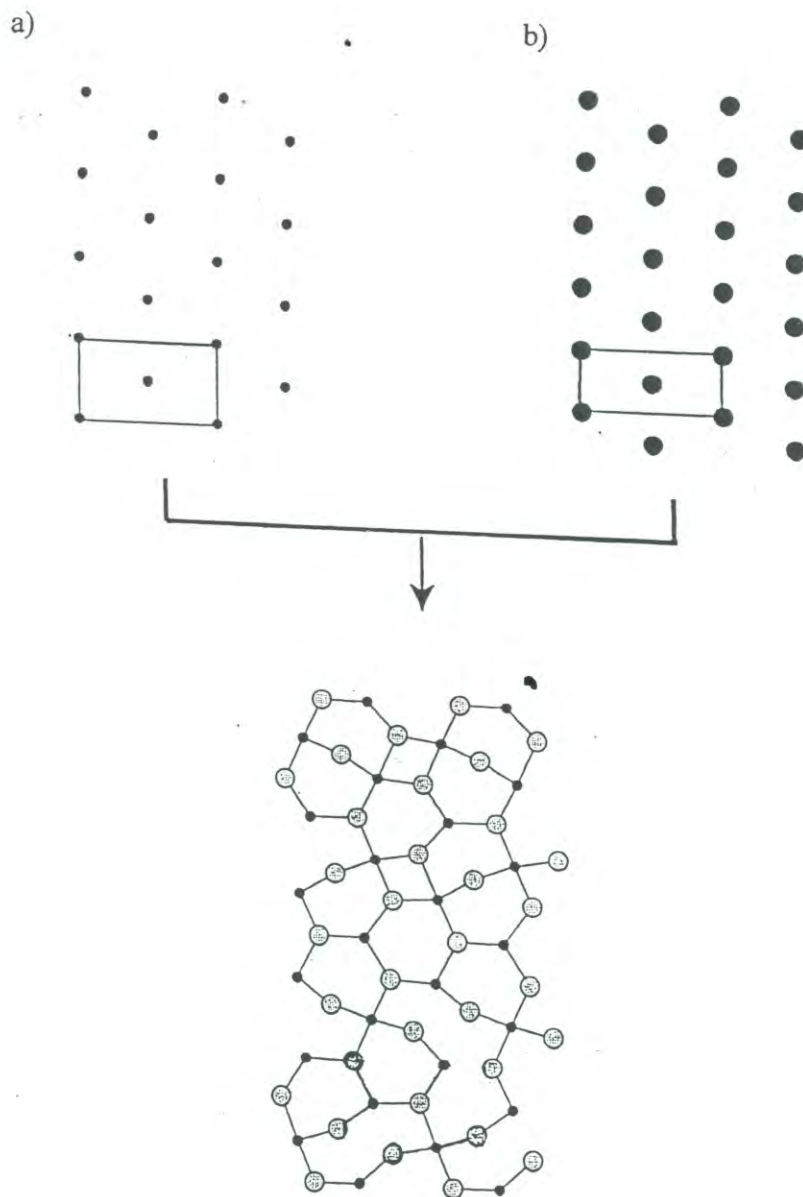


Figura 4.9 Estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico en el plano Fe/Ti—O. a) El primer subsistema (delafosita) en el plano formado por Fe/Ti. b) El segundo subsistema constituido por un plano de átomos de oxígeno. Los círculos pequeños indican átomos de Fe o Ti y los grandes a aquellos de oxígeno.

promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico muestra que este compuesto consta de capas apiladas de manera alternada a lo largo del eje c de octaedros de InO_6 y de capas de cationes (Ti/Fe) con coordinación 5 bipiramidal de oxígeno. Su estructura está muy relacionada a aquella de InFeO_3 hexagonal. La estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico es un cristal compuesto, el cual consta de dos subsistemas ortorrómbicos: El primer subestructura consiste de $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_2$ ($x = 0.61$, $\delta = 0.04$) con una estructura básica de la delafosita que puede ser formada por el apilamiento alternado de octaedros de InO_6 unidos por sus lados y un plano triangular de Fe/Ti a lo largo del eje c . El segundo subsistema consiste de un plano de átomos de oxígeno.

Asimismo, se determinó la estructura promedio y los parámetros de celda unitaria de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico. Este compuesto mostró un grupo espacial $C2/m$ (No. 12) con $z = 2$ y su estructura es muy similar a la estructura cúbica tipo pirocloro. Esta estructura puede ser construida con las mismas capas presentes en $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico; sin embargo, el apilamiento de dichas capas a lo largo del eje c es diferente a este último.

CONCLUSIONES GENERALES

1. En este trabajo se establecieron las relaciones de fases en el sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1100°C en aire mediante el método de enfriamiento rápido. En este sistema se obtuvo una nueva fase ternaria de fórmula $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$) a lo largo de la línea que une a InFeO_3 e $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, además de In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5 . Este nuevo compuesto presenta una transformación de fase con la temperatura y la composición. A bajas temperaturas $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presenta una fase monoclinica, mientras que a altas temperaturas muestra una ortorrómbica. Asimismo, la forma monoclinica es estable en una composición rica en $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mientras que la ortorrómbica lo es a proporciones ricas en InFeO_3 .
2. Cristales de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ tanto ortorrómbico como monoclinico, obtenidos a partir del enfriamiento lento de las fases fundidas, se utilizaron para la determinación de sus estructuras y parámetros de celda unitaria mediante difracción de rayos X de cristal. Ambas fases cristalinas mostraron puntos inmensurables de difracción a lo largo del eje b^* con una periodicidad qxb^* , por lo que la indexación de sus difractogramas de rayos X de polvos requirió de 4 índices (hk_1lk_2).
3. La estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbica presentó un grupo espacial $Cmcm$ y esta relacionada con la fase hexagonal InGaO_3 (forma de alta presión), mientras que la forma monoclinica un grupo espacial $C2/m$ y esta relacionada con la estructura cúbica tipo pirocloro.
4. El análisis de estructura que incluye los picos inmensurables de difracción de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico muestra que este es un cristal compuesto, el cual consta de dos subsistemas ortorrómbicos inmensurables en b^* . El primer subsistema esta relacionado con $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_2$ con una estructura básica de la delafosita y el otro subsistema es un plano de átomos de oxígeno que se extiende en el plano Fe/Ti.

5. Se establecieron las relaciones de fases en el sistema pseudobinario $\text{InAO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a 1300°C en aire (A : Al, Fe, Cr o Ga). En este sistema se obtuvo $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico y/o ortorrómbico. En el sistema $\text{InCrO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ únicamente se obtuvo la forma monoclinica.
6. Se evaluaron las relaciones de fases en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350°C en aire. A 1100°C no existen fases ternarias; sin embargo, a 1350°C se obtuvieron dos nuevos compuestos ternarios: uno de fórmula $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$, el cual es isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{1/3})\text{O}_{10/3}$ monoclinico, y otro de fórmula $\text{Mg}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo espinela.
7. Compuestos de fórmula $\text{In}(A_{1/3}\text{Ti}_{1/3})\text{O}_{10/3}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ (A : Al, Cr, Mn, Fe o Ga; B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn) fueron sintetizados a temperaturas elevadas en aire. Todos ellos fueron isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{1/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico y/o $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico con estructura modulada. Estos compuestos fueron definidos como Unison- X_1 .
8. Los compuestos $\text{In}(A_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, $\text{In}_{12/13}\text{B}_{2/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ e $\text{In}_{24/25}\text{A}_{4/25}\text{Ti}_{4/5}\text{B}_{2/25}\text{O}_{84/25}$ (A : Al o Ga; B : Mg o Zn) sintetizados en este trabajo son transparentes, por lo que son materiales candidatos en la fabricación de electrodos transparentes para dispositivos electroópticos. Estos compuestos pueden presentar alta conductividad eléctrica a temperatura ambiente después de ser sometidos a tratamiento térmico en atmósferas reductoras.

RECOMENDACIONES

1. Algunos nuevos compuestos sintetizados en este trabajo contienen en su estructura cristalina cationes magnéticos localizados en una red de puntos triangular. La interacción entre espines de estos cationes con esta geometría puede proporcionar el nacimiento a nuevas propiedades magnéticas.
2. Lo anterior es motivante para la búsqueda de nuevos compuestos isoestructurales a $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico y/o ortorrómbico a partir de la sustitución de In_2O_3 por óxidos cuyo catión trivalente presente un radio iónico similar a $\text{In}(\text{III})$; algunos candidatos son $R_2\text{O}_3$ (R : un elemento de las tierras raras, Sc o Y). Asimismo, el TiO_2 puede ser sustituido por VO_2 , ya que $\text{V}(\text{IV})$ tiene un radio iónico similar a $\text{Ti}(\text{IV})$.
3. Se recomienda un detallado análisis estructural para la comprensión de las relaciones de estructura entre InGaO_3 hexagonal (forma de alta presión), Unison- X_1 , In_2O_3 y pirocloro.
4. Asimismo, es necesario un estudio para establecer la diferencia de estabilidad termoquímica entre la forma ortorrómbica y monoclinica en términos de la energía de Madelung.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. S. Claassen and L. A. Girifalco. "Materials for Energy Utilization". *Scientific American*, **255**, 102 (1986).
2. C. P. Khattak and F. F. Y. Wang. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". Editado por K. A. Gschneidner, Jr. y L. Eyring. North-Holland Publishing Company. Capítulo 29, 525 (1979).
3. N. R. Lyman. "Transparent Electronic Conductors". En Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials, The Electrochemical Society, *Electrochemical Society Proceedings*, **90-92**, (1990).
4. A. F. Wells. "Structural Inorganic Chemistry". Clarendon Press, Oxford. Capítulo 12, 450 (1984).
5. R. D. Shannon "New High Pressure Phases Having the Corundum Structure". *Solid State Commun.* **4**, 629 (1966).
6. C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers and A. W. Sleight. "The C Rare Earth Oxide-Corundum Transition and Crystal Chemistry of Oxides Having the Corundum Structure". *Inorg. Chem.* **8**, 1985 (1969).
7. H. R. Hoekstra. "Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure". *Inorg. Chem.* **5**, 754 (1966).
8. R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
9. H. Kasper. "Neuartige Phasen mit Wurtzitähnlichen Strukturen im System ZnO-In₂O₃". *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349**, 113 (1967).
10. N. Kimizuka and T. Mohri. "Structural Classification of $RAO_3(MO)_n$ Compounds ($R = Sc, In, Y, \text{ or Lanthanides}; A = Fe(III), Ga, Cr, \text{ or Al}; M: \text{ Divalent Cation}; n = 1-11$)". *J. Solid State Chem.* **78**, 98 (1989).
11. N. Kimizuka, E. Takayama-Muromachi and K. Siratori. "The Systems $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ ". En: "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths". Editado por K. A. Gschneidner, Jr. y LeRoy Eyring. Elsevier Science Publisher. B. V. Amsterdam, capítulo 90, 283 (1990).
12. N. Kimizuka, T. Mohri, Y. Matsui and K. Siratori". "Homologous Compounds, $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m = 1-9$)". *J. Solid State Chem.* **74**, 98 (1988).

- 13 M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri. "The Phase Relations in the In_2O_3 - Ga_2ZnO_4 - ZnO System at 1350°C ". *J. Solid State Chem.* **93**, 298 (1991).
- 14 M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri and M. Isobe. The Phase Relations in the In_2O_3 - Al_2ZnO_4 - ZnO System at 1350°C ". *J. Solid State Chem.* **105**, 535 (1993).
- 15 N. Kimizuka, T. Mohri and M. Nakamura. "Compounds Which Have $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -Type Structure ($m = \text{Integer}$)". *J. Solid State Chem.* **81**, 70 (1989).
- 16 K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, and T. Katsura. "Die Kristallstruktur von YbFe_2O_4 ". *Z. Kristallogr.* **141**, 314 (1975).
- 17 Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura. "Die Kristallstruktur von $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ". *Z. Kristallogr.* **143**, 278 (1976).
- 18 N. Kimizuka, K. Kato, I. Shindo, I. Kawada and T. Katsura. "New Compounds of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ ". *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1620 (1976).
- 19 N. Kimizuka and E. Takayama. "The Phase Relations in the In_2O_3 - A_2O_3 - BO Systems at Elevated Temperatures [A : Fe or Ga, B : Cu or Co]". *J. Solid State Chem.* **53**, 217 (1984).
- 20 N. Kimizuka, T. Mohri and M. Nakamura. "The Phase Relations in the System In_2O_3 - A_2O_3 - BO at Elevated Temperatures (A : Fe, Ga or Cr, B : Mg, Co, Ni or Cu): Part II". *J. Solid State Chem.* **87**, 449 (1990).
- 21 M. Nakamura and N. Kimizuka. " $\text{In}(\text{Ti}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3(\text{MO})_m$ Compounds ($M = \text{Zn}$ or Mg , m : Natural Number): Synthesis and Crystal Structures". *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 184 (1993).
- 22 N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto and H. Kawazoe. "New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity, MgIn_2O_4 ". *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1954 (1992).
- 23 M. Orita, M. Takeuchi, M. Sakai and H. Tanji. "New Transparent Conductive Oxides with YbFe_2O_4 Structure". *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1550 (1995).
- 24 T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kanneworf and I. Nakabayashi. "Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System". *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1310 (1998).
- 25 T. Moriga, D. R. Kammler, T. O. Mason, G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier. "Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Homologous Compounds in the Indium-Gallium-Zinc Oxide System". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2705 (1999).

- 26 B. D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction". Segunda Edición, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, USA. 111 (1978).
- 27 F. E. W. Wetmore and D. J. LeRoy. "Principles of Phase Equilibria". Primera Edición. Dover Publications, Inc., New York, U.S.A. Capítulo 1, 1951.
- 28 W. D. Kingery. "Introduction to Ceramics". John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A., Capítulo 9, 247 (1960).
- 29 Senegas, J.-P. Manaud and J. Galy. "Sur un Nouveau Type d'Oxydes Doubles $M^{IV}In_2O_5$ (M = Ti, V): Etude Cristallographique". *Acta Crystallogr. Sect. B.* **31**, 1614 (1975).
- 30 R. S. Roth. "Pyrochlore-Type Compounds Containing Double Oxides of Trivalent and Tetravalent Ions". *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **56**, 17 (1956).
- 31 L. H. Brixner. "Preparation and Properties of the $Ln_2Ti_2O_7$ -Type Rare Earth Titanates". *Inorg. Chem.* **3**, 1065 (1964).
- 32 M. D. Karkhanavala and A. C. Momin. "Subsolidus Reactions in the System Fe_2O_3 - TiO_2 ". *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 400 (1959).
- 33 R. W. Taylor. "Phase Equilibria in the System FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 at $1300^\circ C$ ". *Am. Miner.* **49**, 1026 (1964).
- 34 I. Nodari, A. Alebouyeh, J. F. Brice, R. Gerardin and O. Evrard. "Caracterisation de Nouveaux Ferrites D'Indium: $In_2Fe_4O_9$ et $InFeO_3$ ". *Mater. Res. Bull.* **23**, 1039 (1988).
- 35 R. Gerardin, E. H. Aqachmar, A. Alebouyeh and O. Evrard. "Stabilisation de la Structure de $InFeO_3$ par Substitution de l'Indium et du fer par l'Aluminium ou le Gallium". *Mater. Res. Bull.* **24**, 1417 (1989).
- 36 D. M. Giaquinta, W. M. Davis and H. C. Loye. "Structure of Indium Iron Oxide". *Acta Crystallogr. Sect. C.* **50**, 5 (1994).
- 37 F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura and N. Ishizawa. "Phase Relations in the System In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 at $1100^\circ C$ in Air". *J. Solid State Chem.* **144**, 91 (1999).
- 38 Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Onoda, M. Nakamura, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Crystal Structure of $InTi_{0.75}Fe_{0.25}O_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $InFeO_3$ - $In_2Ti_2O_7$ at $1300^\circ C$ ". *Chem. Mater.* **12**, 2244 (2000).
- 39 R. D. Shannon and C. T. Prewitt. "Synthesis and Structure of Phases in the In_2O_3 - Ga_2O_3 System". *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1389 (1968).

- 40 D. D. Edwards, P. E. Folkins and T. O. Mason. "Phase Equilibria in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ System". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 253 (1997).
- 41 D. D. Edwards and T. O. Mason. "Subsolidus Phase Relations in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ System". *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 3285 (1998).
- 42 D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire and K. R. Poeppelmeier. "A New Transparent Conducting Oxide in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ System". *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1706 (1997).
- 43 S. E. Dali, V. V. S. S. Sundar, M. Jayachandran and M. J. Chockalingam. "Synthesis and characterization of AlIn_2O_4 indates, A = Mg, Ca, Sr, Ba". *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 619 (1998).
- 44 N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue and T. Mohri. "The Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1100 and 1350°C". *J. Solid State Chem.* **150**, 276 (2000).
- 45 A. R. West. "Solid State Chemistry and its Applications". John Wiley & Sons, 51, 367 (1984).
- 46 F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita and K. Morita. "New Compounds $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* **147**, 438 (1999).
- 47 Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Orthorhombic $\text{InFe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.33}$ ". *Acta Cryst.* **C55**, 1755 (1999).
- 48 D. M. Giaquinta and H.-C. zur Loye. "InMnO₃: A New Transition Metal Oxide with an Unusual ABO_3 Structure". *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10952 (1992).
- 49 D. M. Giaquinta and H.-C. zur Loye. "Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram". *Chem. Mater.* **6**, 365 (1994).
- 50 F. Brown, N. Kimizuka and Y. Michiue. "Orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.50 \leq x \leq 0.69$) and Monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.73 \leq x \leq 0.75$) in the System $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 1300°C in Air II. Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* **157**, 13 (2001).
- 51 F. Levy. "Repartition of the Layer Structures". En: "Structural Chemistry of layer-type Phase". D. Reidel Publishing Co. (Dordrecht-Holland/Boston-USA). Capitulo 3, 30 (1976).
- 52 H. Haeuseler and S. K. Srivastava. "Phase Equilibria and Layered Phases in the Systems $\text{A}_2\text{X}_3\text{-M}_2\text{X}_3\text{-M}'\text{X}$ (A = Ga, In; M = Trivalent Metal; M' = Divalent Metal; X = S, Se)". *Z. Kristallogr.* **215**, 205 (2000).

- 53 N. Kimizuka, M. Isobe and M. Nakamura. "Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 3, 4,$ and 5), $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$, and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7, 8, 9,$ and 16) in the In_2O_3 - ZnGa_2O_4 - ZnO System". *J. Solid State Chem.* **116**, 170 (1995).
- 54 Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka. "Modulated Structure of the Pseudo-hexagonal $\text{InFe}_{1-x}4\delta\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 0.61$) Composite Crystal". *Acta Cryst. Sect. B* **57**, 458 (2001).

ANEXO I

Estructuras Cristalinas de Compuestos Relacionados con el Presente Trabajo de Tesis

En este anexo se presentan algunas de las estructuras cristalinas de los compuestos mencionados en este trabajo, así como de otras relacionadas. Dichas estructuras se muestran desde dos puntos de vista. El primero de ellos está basado en las posiciones de los elementos constituyentes en la celda unitaria, tal y como se esquematizan comúnmente en los libros de texto: mediante proyecciones del plano xy a lo largo del eje z ; siendo el valor de éste la coordenada z de la proyección. El segundo punto de vista está basado en el apilamiento de capas bidimensionales con empaquetamiento compacto. En este último, la posición de las capas en el apilamiento se denota por la posición de los intersticios A, B o C generados por la capa precedente [4, 55, 56].

Figura:

- A1. 1(a). Empaquetamiento cúbico compacto (e. c. c.) de esferas iguales.
- A1. 1(b). Empaquetamiento cúbico compacto (e. c. c.) de esferas iguales en dos dimensiones.
- A1. 2. Empaquetamiento hexagonal compacto (e. h. c.) de esferas iguales en dos dimensiones.
- A1. 3. Estructura cristalina de NiAs.
- A1. 4(a). Estructura cristalina de MgO.
- A1. 4(b). Estructura cristalina de MgO.
- A1. 5. Estructura cristalina de ZnO (blenda).
- A1. 6. Estructura cristalina de ZnO (wurtzita).
- A1. 7(a). Estructura cristalina de CaF_2 (fluorita).
- A1. 7(b). Estructura cristalina de CaF_2 (fluorita).
- A1. 8. Estructura cristalina de $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tipo pirocloro (R : elemento de las tierras raras).
- A1. 9(a). Estructura cristalina de In_2O_3 .
- A1. 9(b). Estructura cristalina de In_2O_3 (con empaquetamiento compacto).
- A1.10(a). Estructura cristalina de TiO_2 (rutilo).

- A1.10(b). Estructura cristalina de TiO_2 (rutilo).
- A1.11(a). Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela).
- A1.11(b). Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela).
- A1.11(c). Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela).
- A1.12. Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- A1.13(a). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).
- A1.13(b). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).

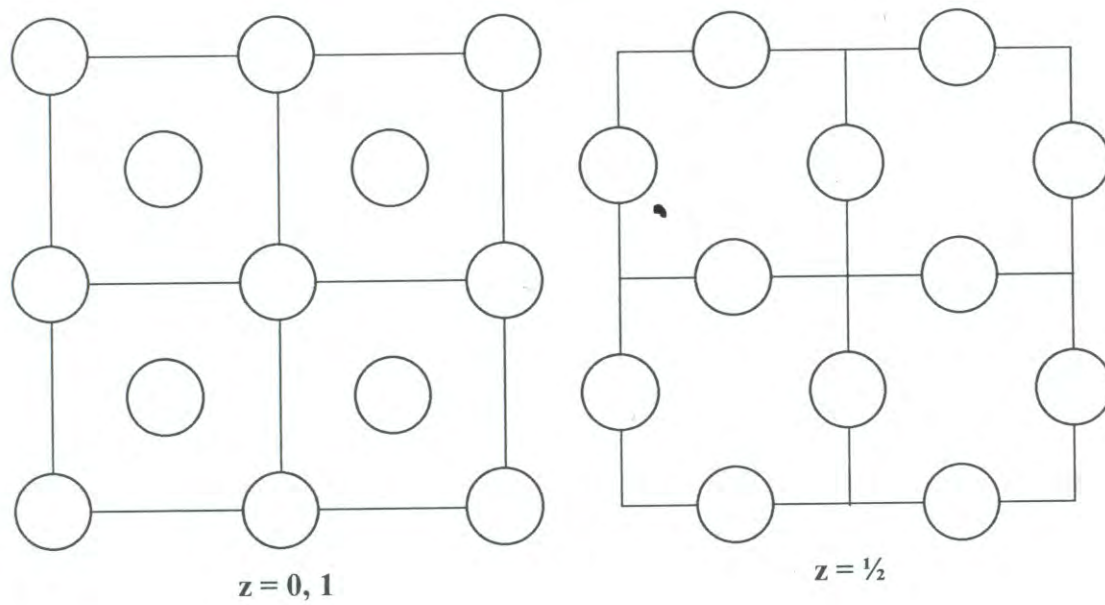


Figura A1.1(a). Empaquetamiento cúbico compacto (e. c. c.) de esferas iguales.

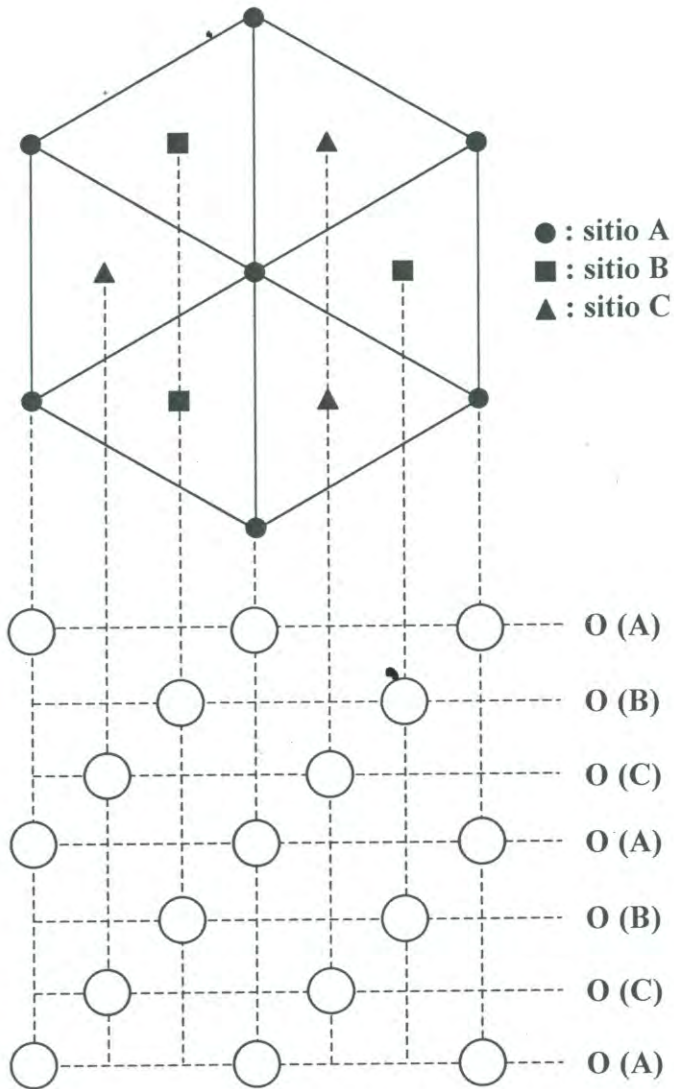


Figura A1.1(b). Empaquetamiento cúbico compacto (e. c. c.) de esferas iguales en dos dimensiones.

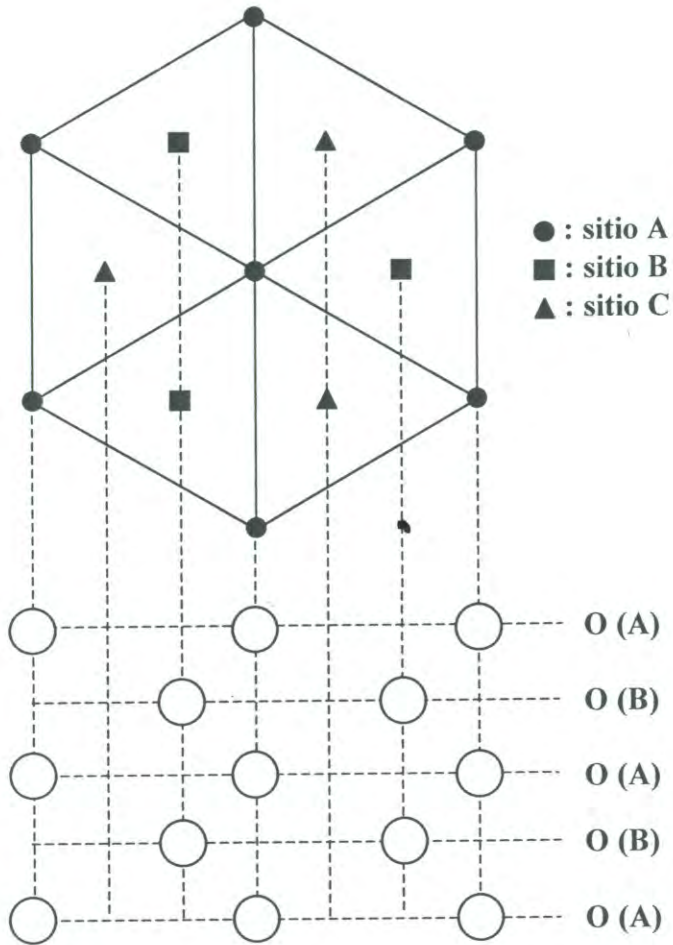


Figura A1.2. Empaquetamiento hexagonal compacto (e. h. c.) de esferas iguales en dos dimensiones.

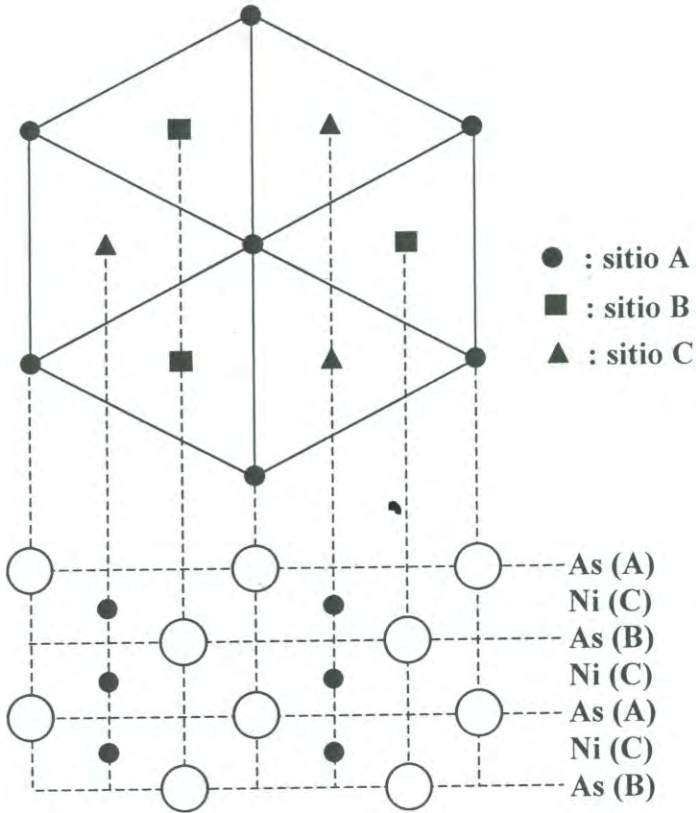


Figura A1.3. Estructura cristalina de NiAs.

● : Ni; ○ : As

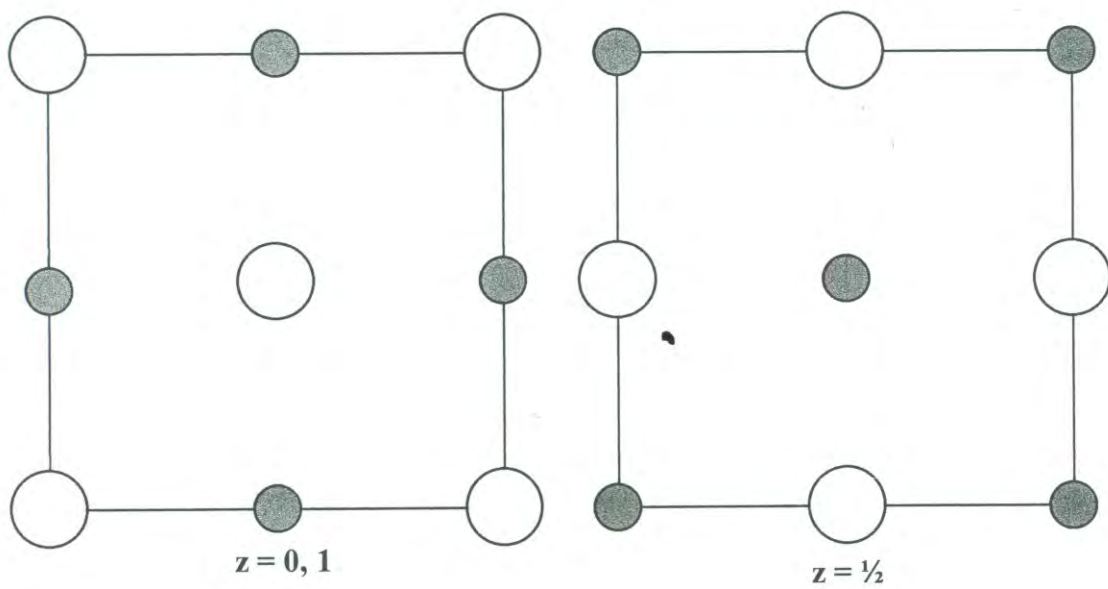


Figura A1.4(a). Estructura cristalina de MgO.



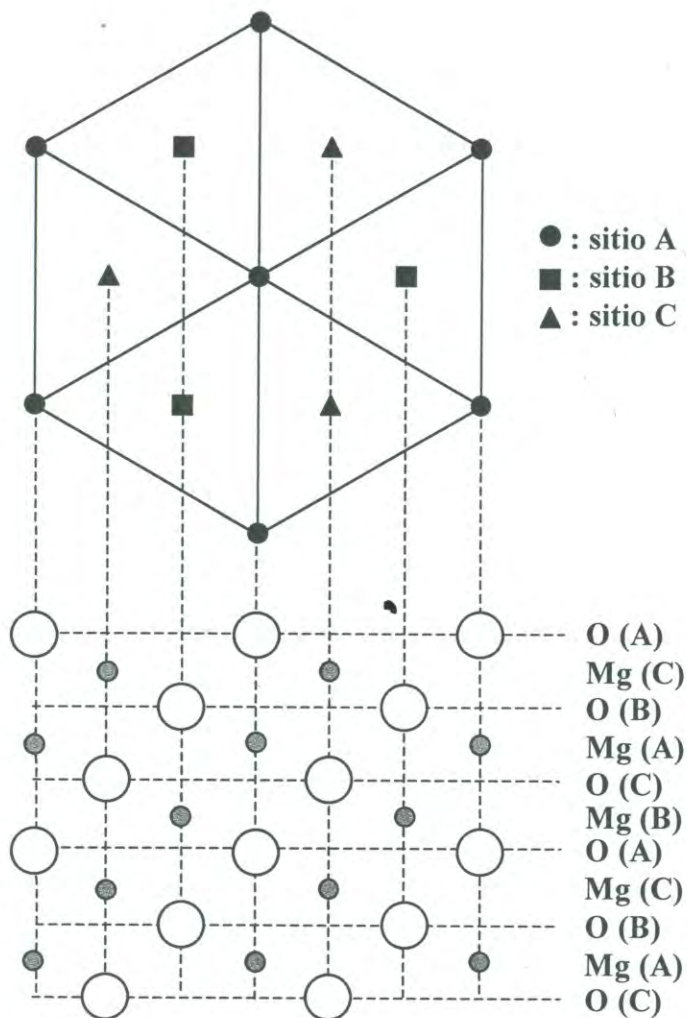
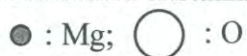


Figura A1.4(b). Estructura cristalina de MgO.



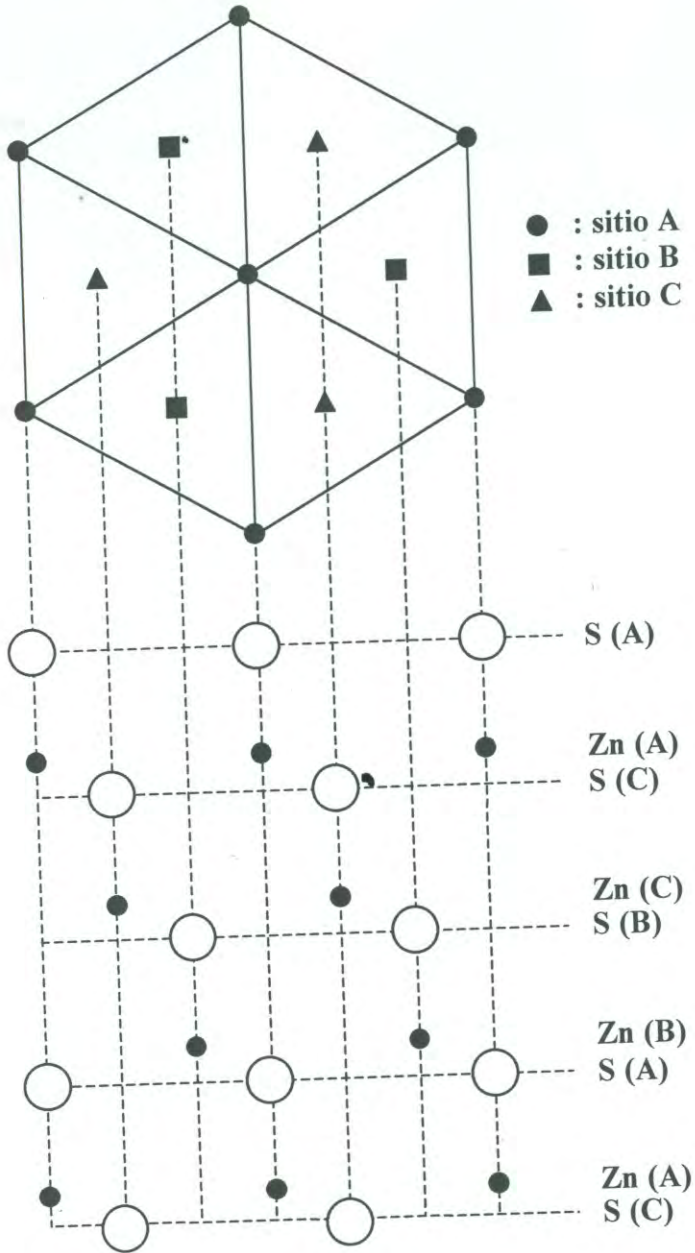
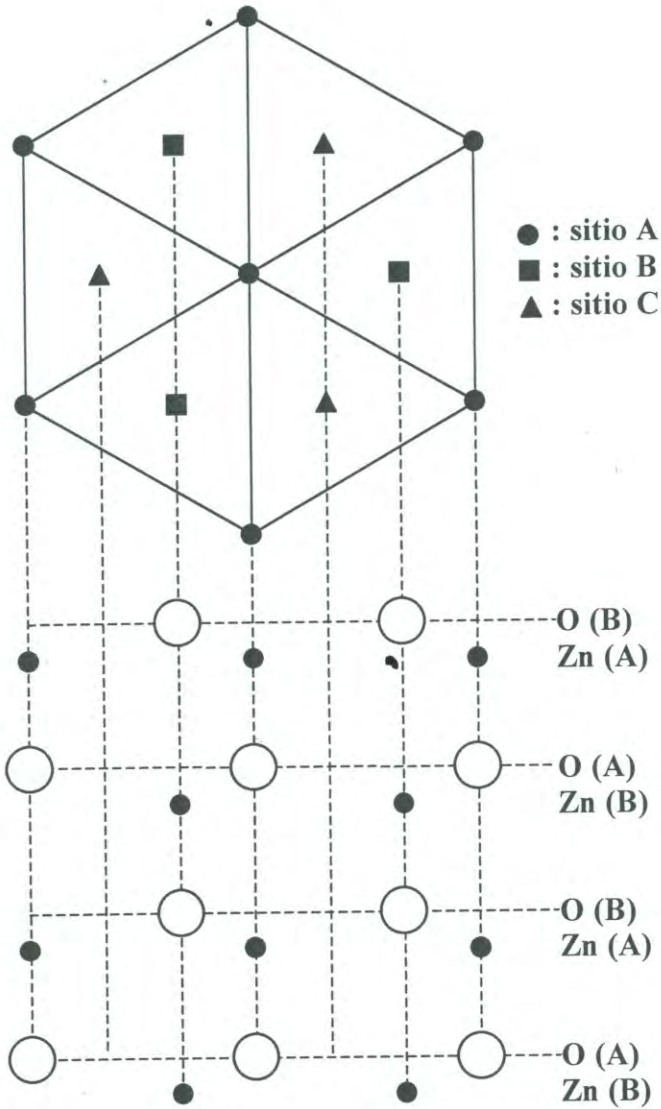


Figura A1.5. Estructura cristalina de ZnS (blenda).

● : Zn; ○ : S



FiguraA1.6. Estructura cristalina de ZnO (wurtzita).

● : Zn; ○ : O

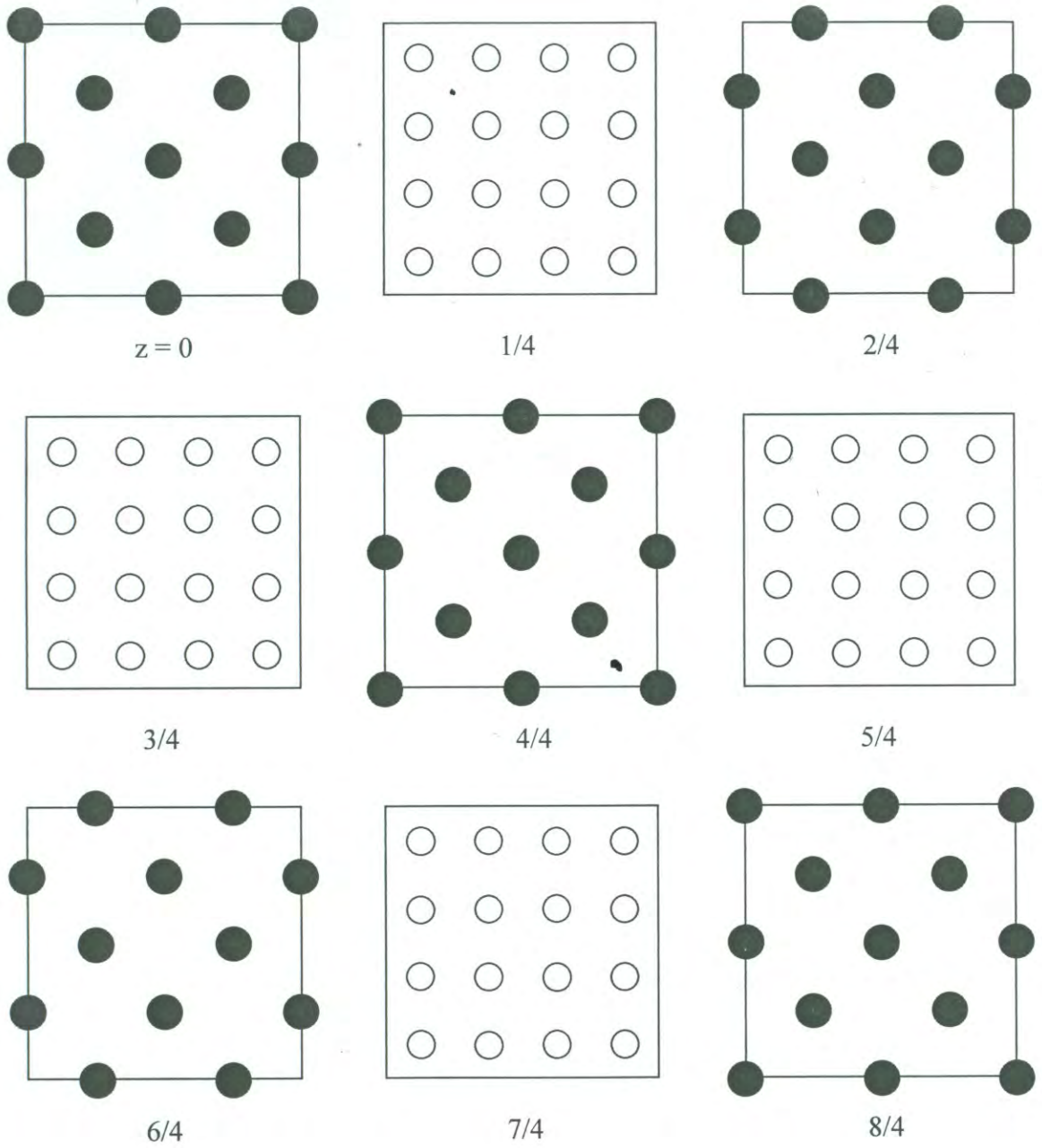


Figura A1.7(a). Estructura cristalina de CaF_2 (fluorita).

● : Ca; ○ : F

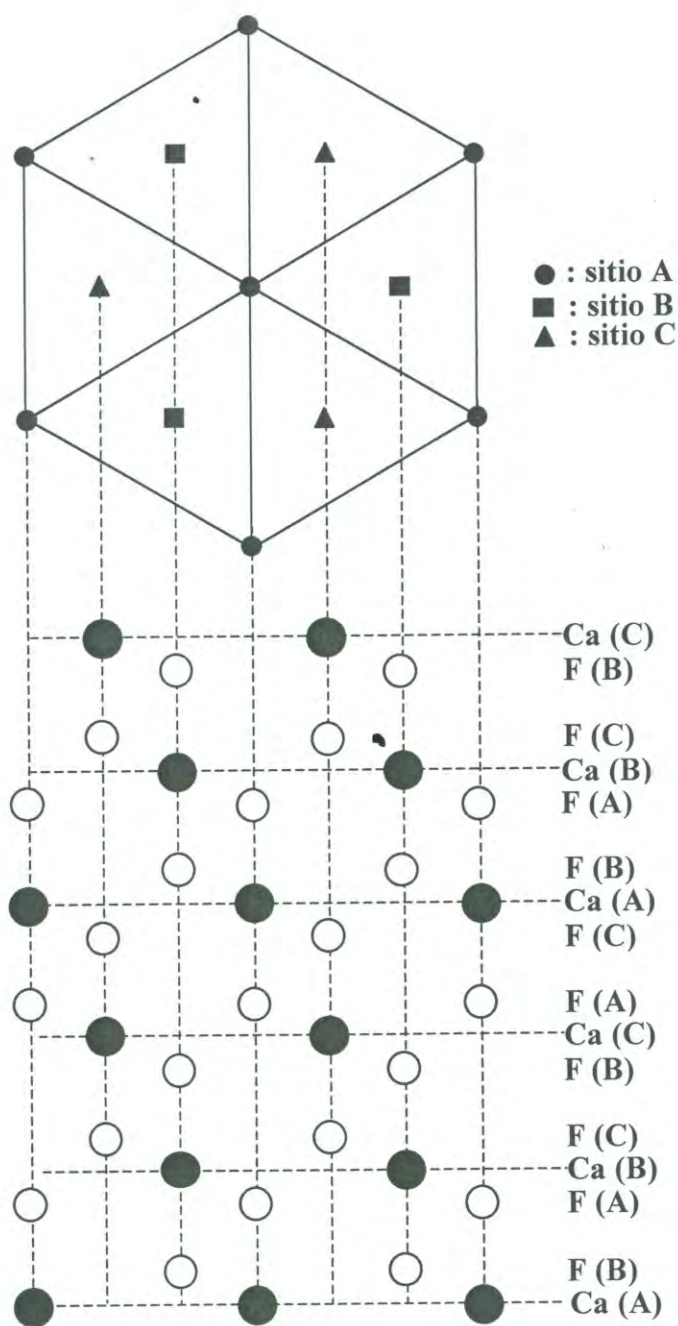
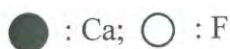


Figura A1.7(b). Estructura cristalina de CaF_2 .



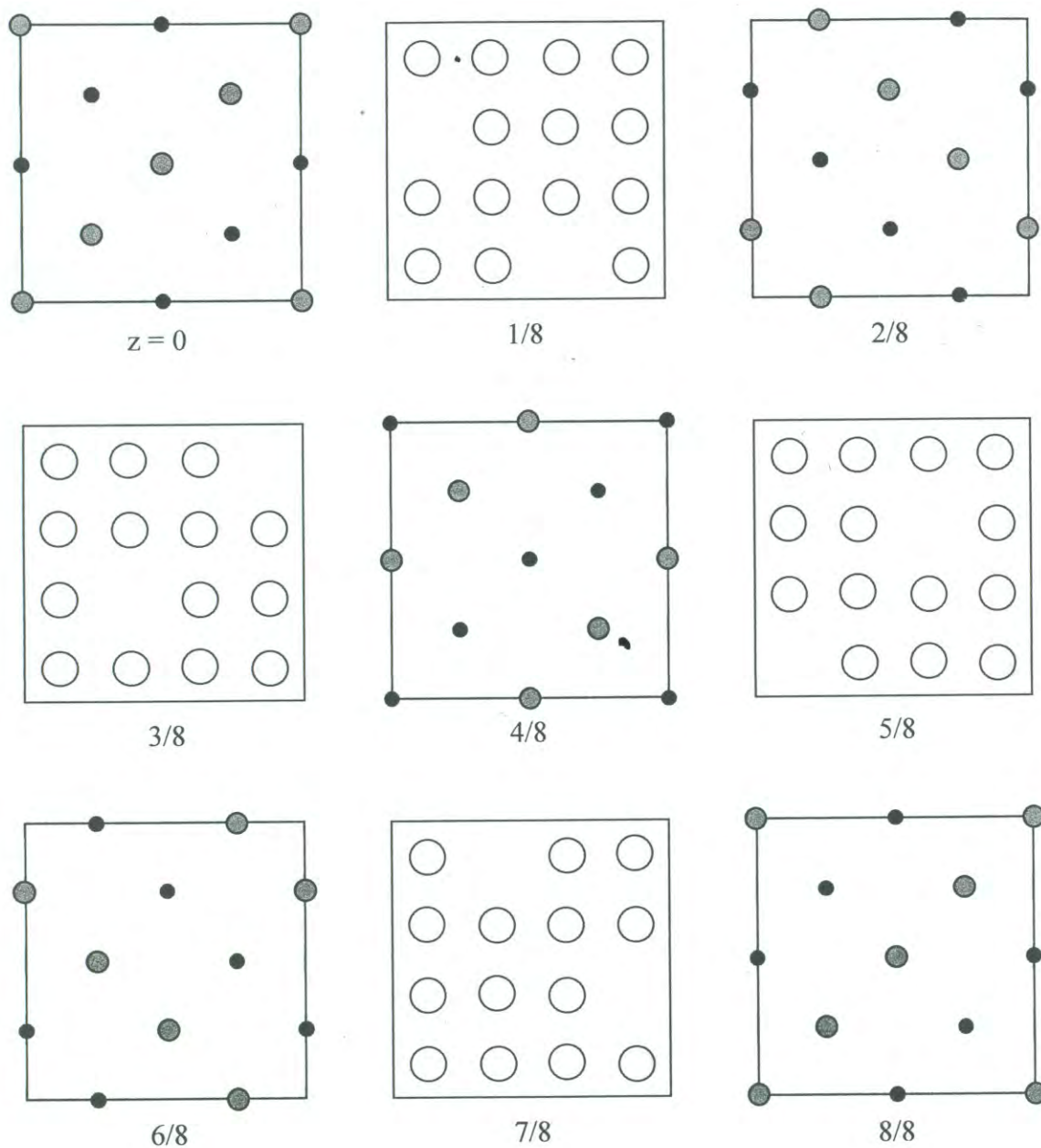


Figura A1.8. Estructura cristalina de $R_2Ti_2O_7$ tipo pirocloro (R : elemento de las tierras raras).

● : R ; ● : Ti ; ○ : O

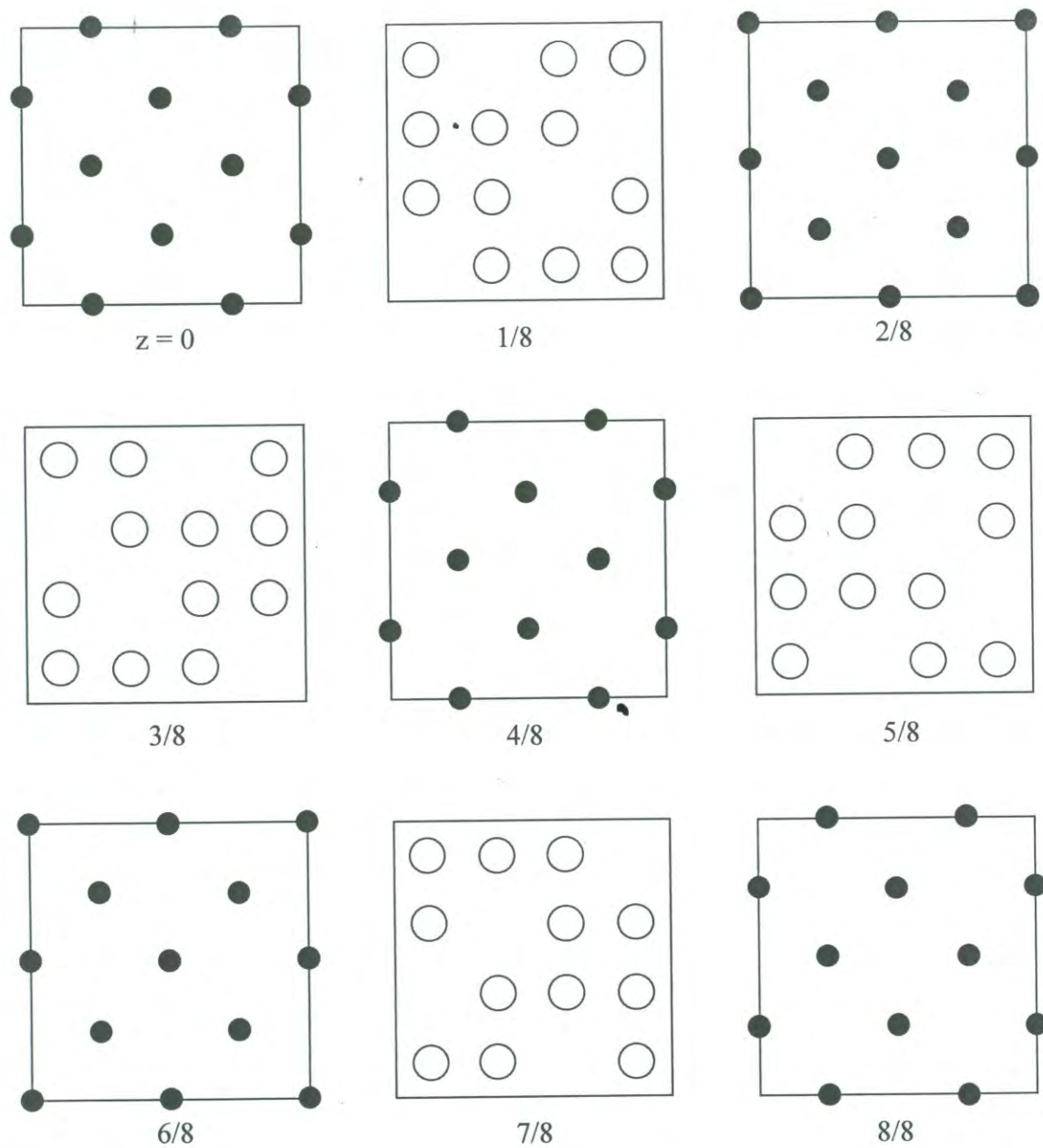


Figura A1.9(a). Estructura cristalina de In_2O_3 .

● : In; ○ : O

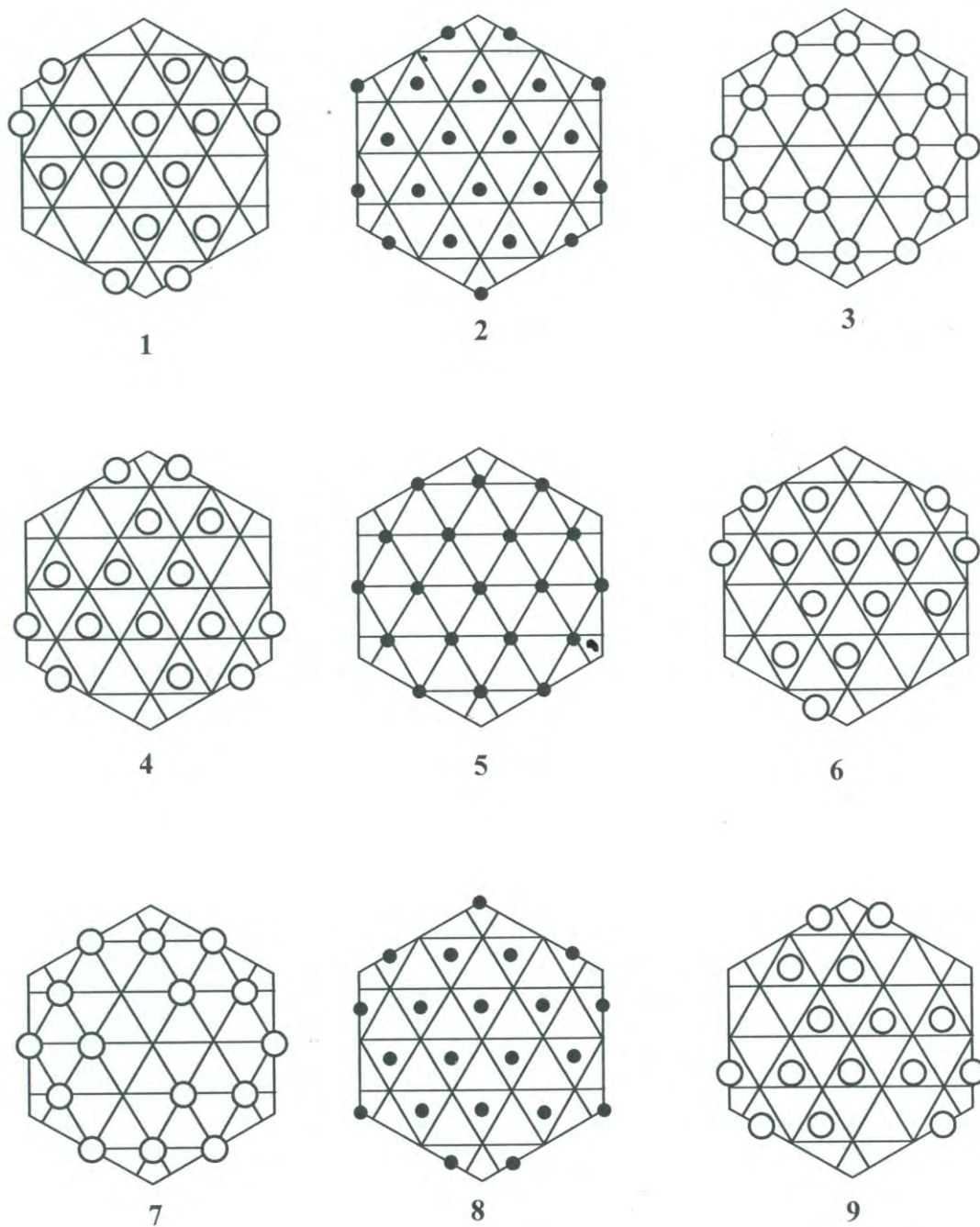


Figura A1.9(b). Estructura cristalina de In_2O_3 (con empaquetamiento compacto).

● : In; ○ : O

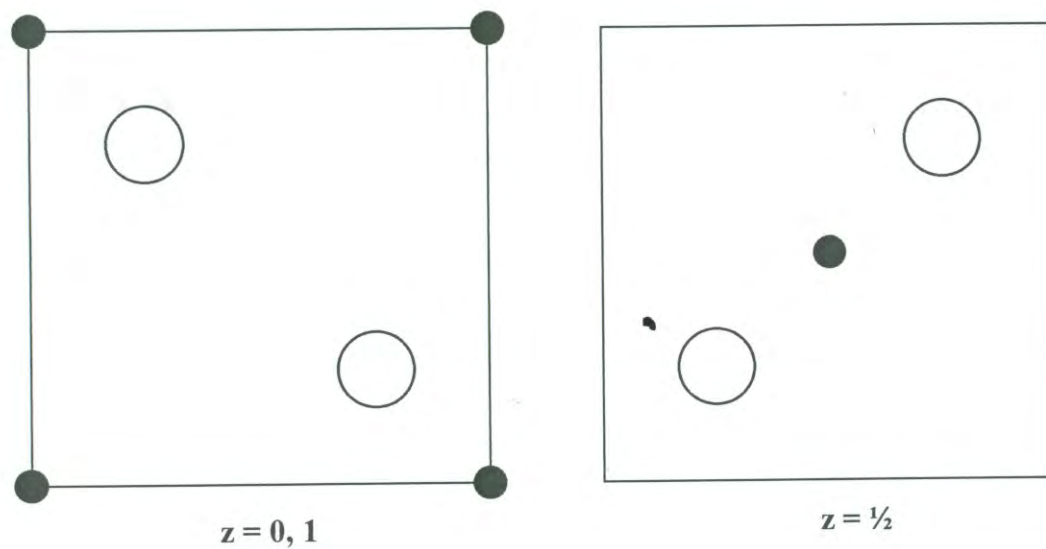
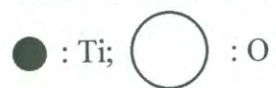


Figura A1.10(a). Estructura cristalina de TiO_2 (rutilo).



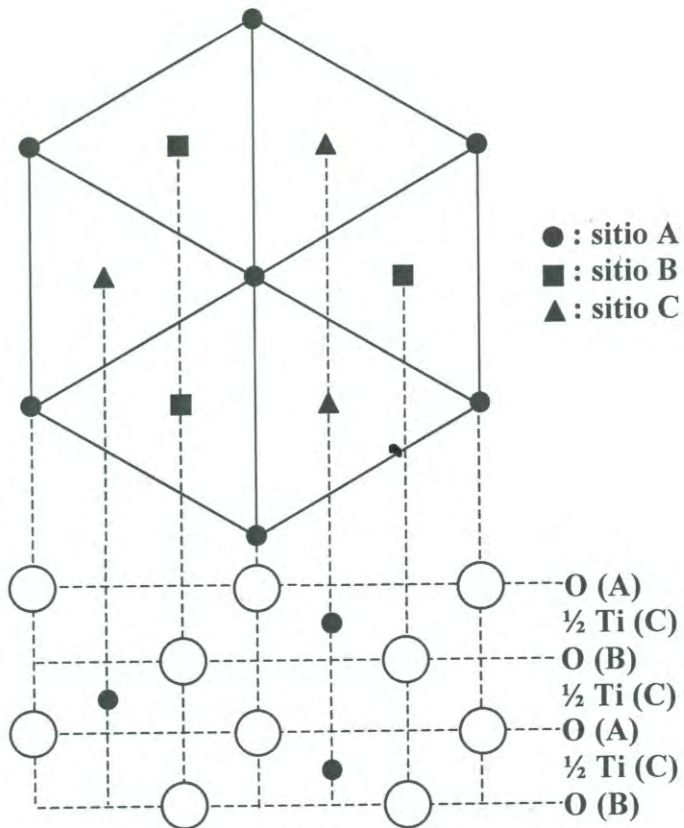


Figura A1.10(b). Estructura cristalina de TiO₂ (rutilo).



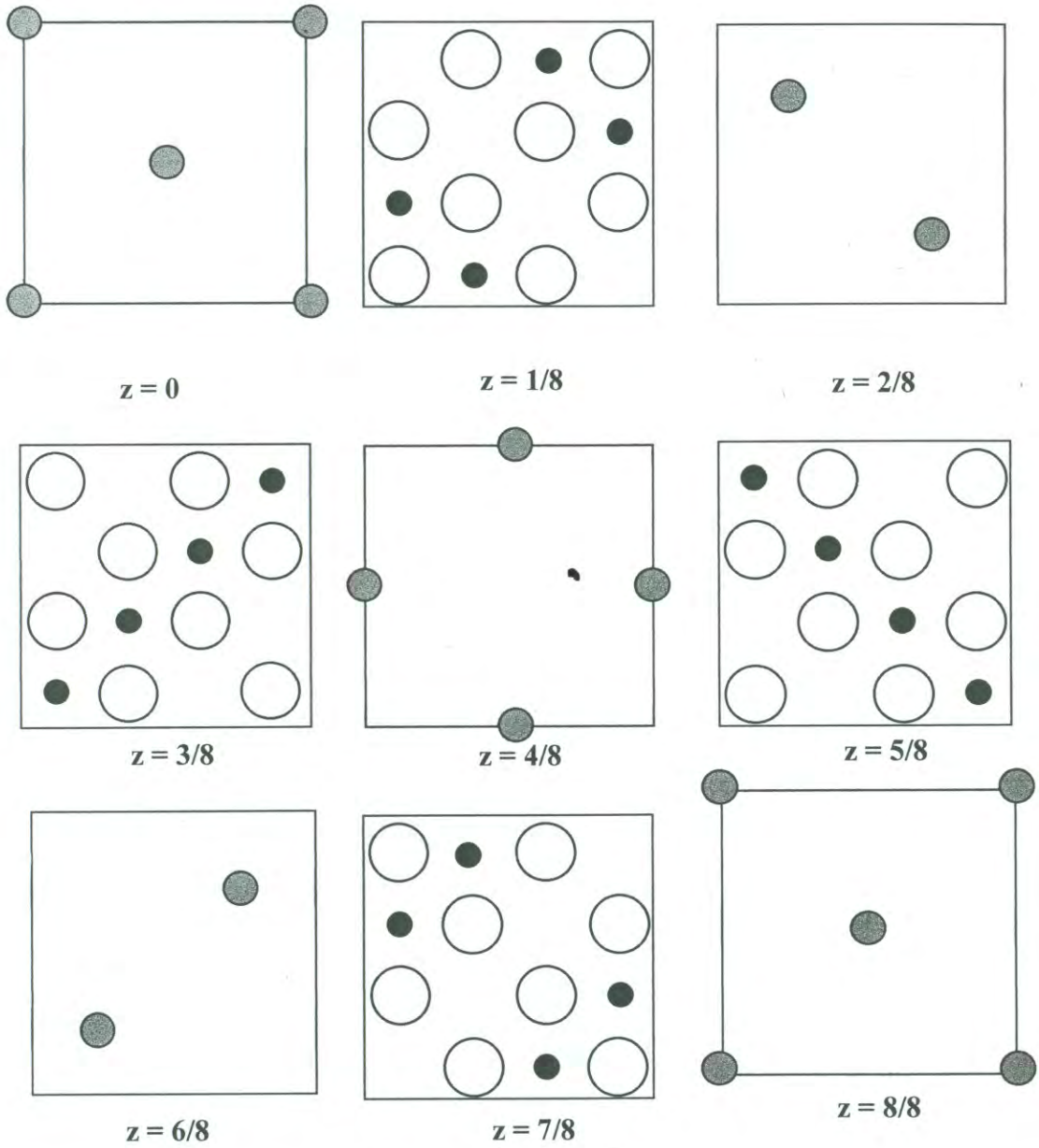


Figura A1.11(a). Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela).



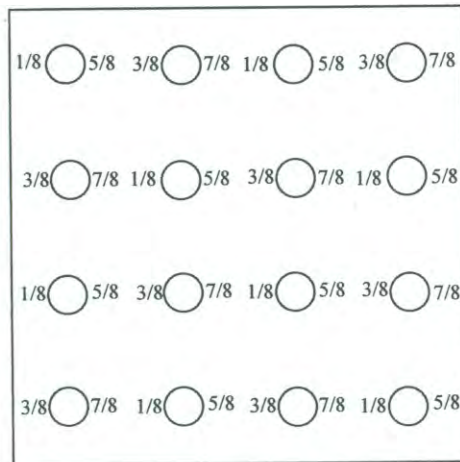
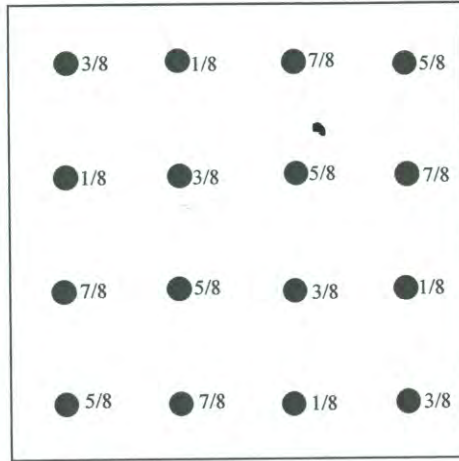
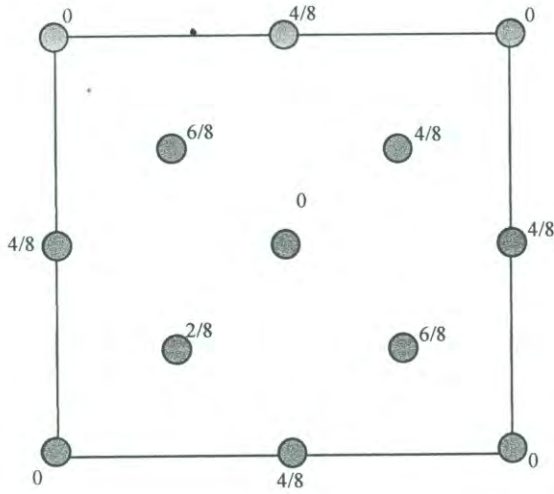


Figura A1.11(b). Estructura cristalina de MgAl₂O₄ (espinela).



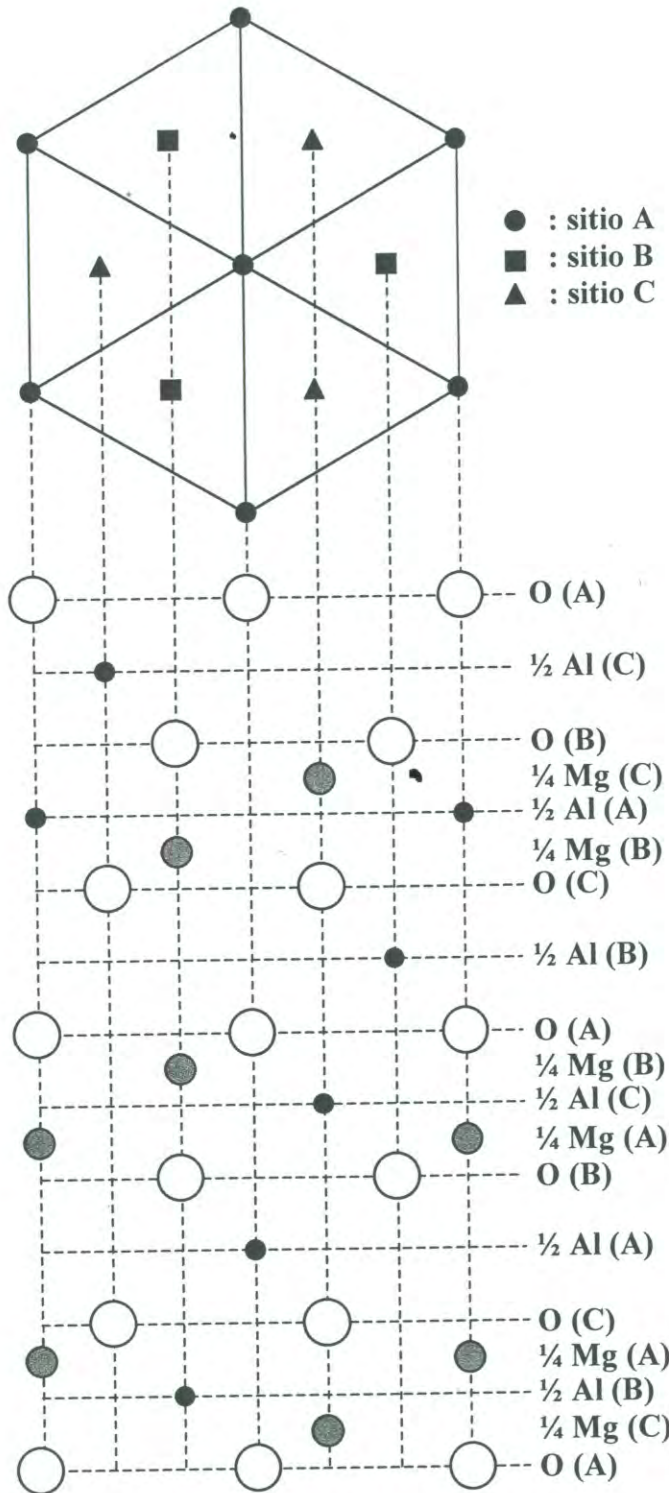


Figura A1.11(c). Estructura cristalina de MgAl_2O_4 (espinela).

● : Mg; ● : Al; ○ : O

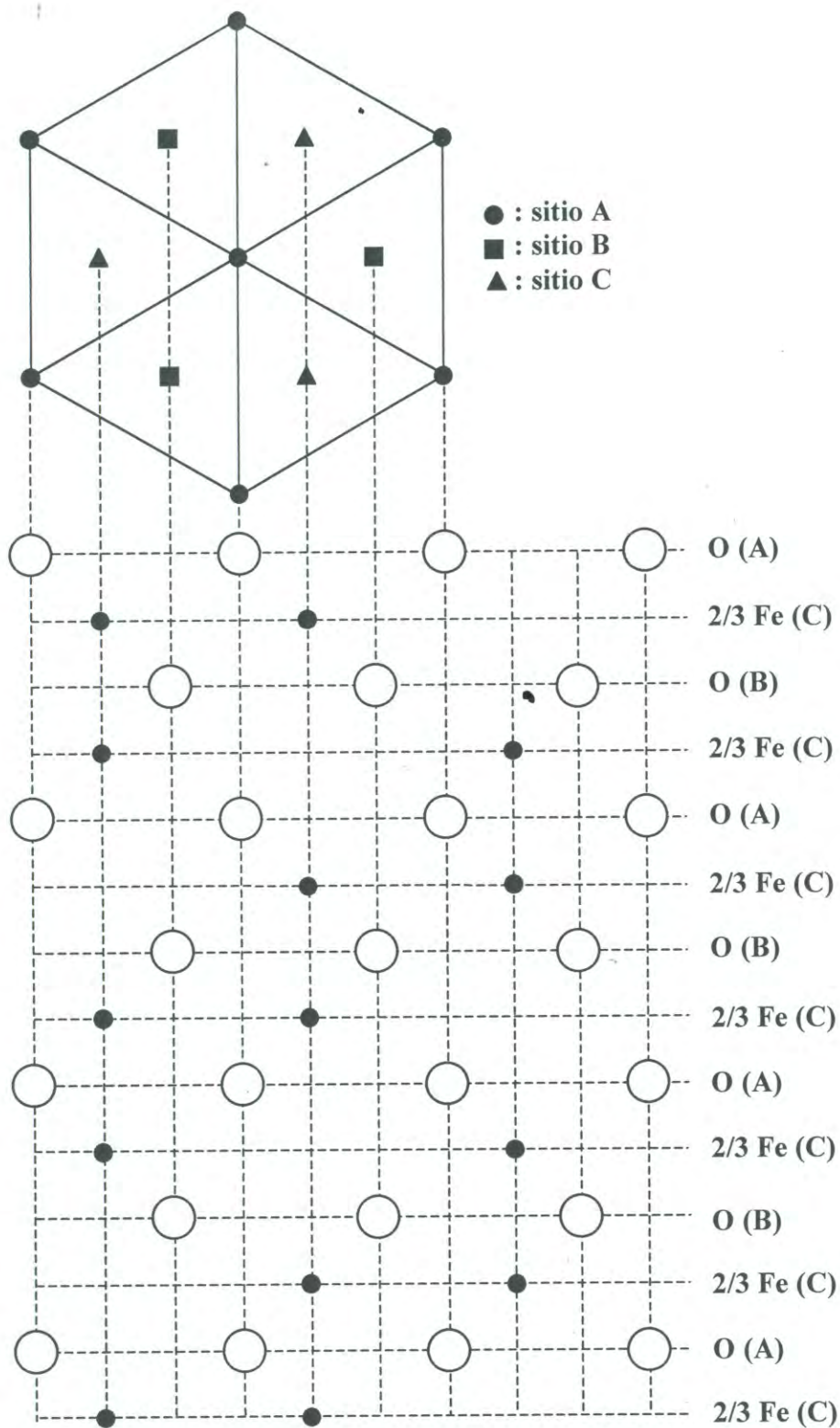


Figura A1.12. Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

● : Fe; ○ : O

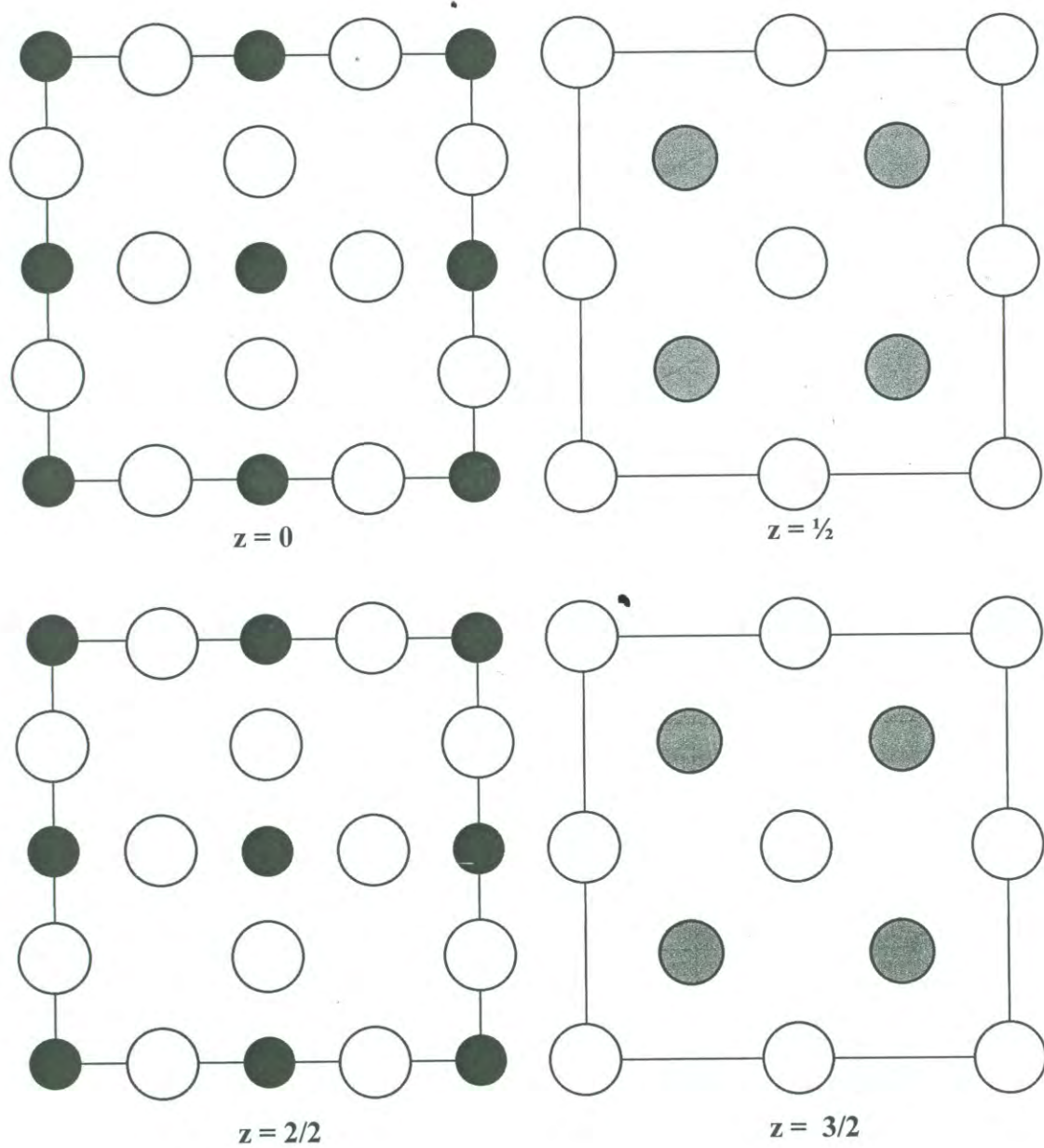


Figura A1.13(a). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).



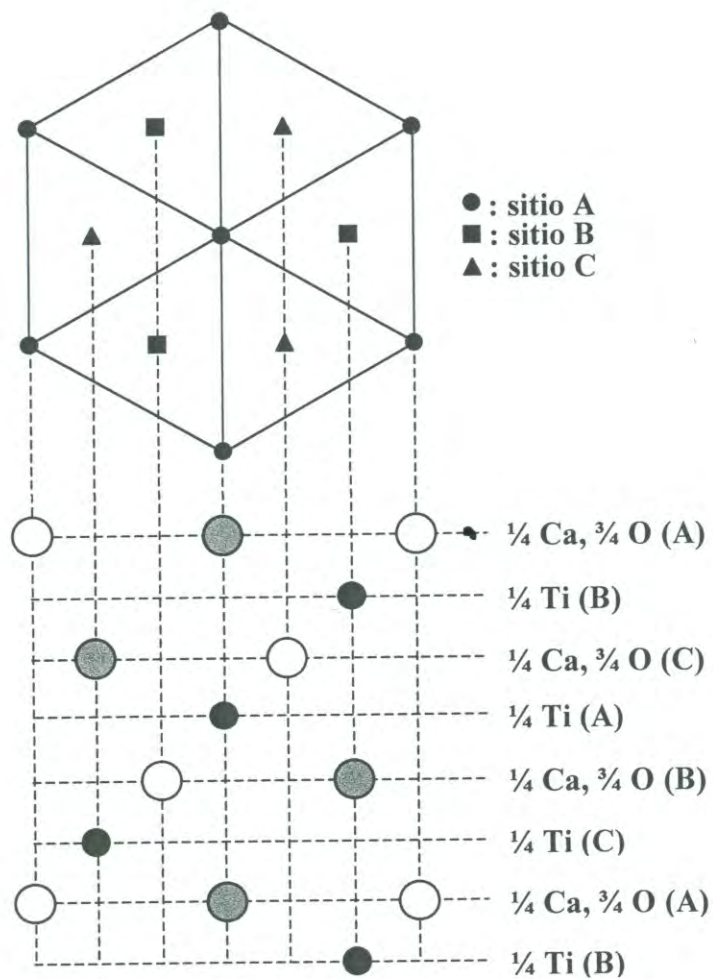


Figura A1.13(b). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).

● : Ti; ● : 50 % Ca, 50% O; ○ : 100 % O

ANEXO II

Nuevos Compuestos Sintetizados en este Trabajo de Tesis

La siguiente lista corresponde a los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo de tesis, cuyos datos de difracción de rayos X de polvos han sido aceptados para publicación por el Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD: International Centre for Diffraction Data), 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, U. S. A.

1. $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$ (ortorrómbico)
2. $\text{In}_3\text{FeTi}_2\text{O}_{10}$ (monoclínico)
3. $\text{In}_3\text{GaTi}_2\text{O}_{10}$ (monoclínico)
4. $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$ (monoclínico)
5. $\text{In}_3\text{AlTi}_2\text{O}_{10}$ (monoclínico)
6. $\text{In}_6\text{ZnTi}_6\text{O}_{22}$ (monoclínico)
7. $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$ (monoclínico)
8. $\text{In}_6\text{CoTi}_6\text{O}_{22}$ (monoclínico)
9. $\text{In}_6\text{MnTi}_6\text{O}_{22}$ (monoclínico)
10. $\text{In}_6\text{MgTi}_6\text{O}_{22}$ (monoclínico)
11. $\text{In}_6\text{ZnCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
12. $\text{In}_6\text{CuCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
13. $\text{In}_6\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
14. $\text{In}_6\text{CoCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
15. $\text{In}_6\text{MnCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
16. $\text{In}_6\text{MgCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
17. $\text{In}_6\text{ZnFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
18. $\text{In}_6\text{CuFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
19. $\text{In}_6\text{NiFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
20. $\text{In}_6\text{CoFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
21. $\text{In}_6\text{MnFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
22. $\text{In}_6\text{MgFe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
23. $\text{In}_6\text{MgGa}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
24. $\text{In}_6\text{MnGa}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
25. $\text{In}_6\text{CoGa}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
26. $\text{In}_6\text{NiGa}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
27. $\text{In}_6\text{ZnGa}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
28. $\text{In}_6\text{ZnAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
29. $\text{In}_6\text{CuAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
30. $\text{In}_6\text{NiAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
31. $\text{In}_6\text{MgAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
32. $\text{In}_6\text{MnAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)
33. $\text{In}_6\text{CoAl}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ (monoclínico)

ANEXO III**Publicaciones Relacionadas con la Tesis de Doctorado**

1. **F. Brown**, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura and N. Ishizawa. "Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 1100°C in Air". *J. Solid State Chem.* **144**, 91-99 (1999).
2. **F. Brown**, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita and K. Morita. "New Compounds $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, and Their Solid Solutions (A : Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B : Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* **147**, 438-449 (1999).
3. Y. Michiue, **F. Brown**, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Orthorhombic $\text{InFe}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{3.33}$ ". *Acta Cryst. Sect. C* **55**, 1755-1757 (1999).
4. N. Kimizuka, **F. Brown**, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue and T. Mohri. "The Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1100 and 1350°C ". *J. Solid State Chem.* **150**, 276-280 (2000).
5. Y. Michiue, **F. Brown**, N. Kimizuka, M. Onoda, M. Nakamura, M. Watanabe, M. Orita and H. Ohta. "Crystal Structure of $\text{InTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 1300°C ". *Chem. Mater.* **12**, 2244-2249 (2000).
6. **F. Brown**, N. Kimizuka and Y. Michiue. "Orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.50 \leq x \leq 0.69$) and Monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.73 \leq x \leq 0.75$) in the System $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 1300°C in Air II: Synthesis and Crystal Structures". *J. Solid State Chem.* **157**, 13-22 (2001).
7. Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, **F. Brown** and N. Kimizuka. "Modulated Structure of the Pseudohexagonal $\text{InFe}_{1-x/4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 0.61$) Composite Crystal". *Acta Cryst. Sect. B* **57**, 458-465 (2001).
8. Y. Michiue, M. Onoda, A. Watanabe, M. Watanabe, **F. Brown** and N. Kimizuka. "Crystal Structure of Pseudorhombohedral $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 2/3$)". *J. Solid State Chem.* **163**, 455-458 (2002).