

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de defectos extensos y su ordenación en el sistema
titanio-vanadio-oxígeno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Luis Carlos Otero Díaz

DIRECTOR:

Miguel Ángel Alario Franco

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310317863

X-53-313093-9

**ESTUDIO DE DEFECTOS EXTENSOS Y SU ORDENACION EN EL SISTEMA
TITANIO - VANADIO - OXIGENO**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
BIBLIOTECA

Facultad/Escuela:

Devuelva este libro atendiendo a la fecha señalada en el último lugar

14 JUN. 2002		
--------------	--	--

*Recuerde que pintar y subrayar los libros son acciones
que nos perjudican a todos*

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica "ELHUYAR" del C.S.I.C. y Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo Director, Profesor Enrique Gutiérrez Ríos, expresamos aquí nuestro más sincero agradecimiento.

Asimismo, quiero manifestar mi gratitud y reconocimiento al Profesor M. Angel Alario Franco, bajo cuya dirección se realizó esta Tesis, por su interés continuo y asistencia durante la elaboración de la misma; así como, por haberme enseñado y conducido en el difícil campo de la investigación científica.

Igualmente valiosa ha sido la colaboración del Dr. Javier Soria Ruiz, Investigador del Instituto Química Física "ROCASOLANO", en los datos referentes a Resonancia Paramagnética Electrónica. Y la del Dr. Angel Vegas Molina y la Sta. Pilar Herrero Fernández en la utilización de los programas de cálculo.

Queremos dejar presente nuestra gratitud a D. Luis Puebla Herranz por su ayuda técnica en la utilización del microscopio electrónico, sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo; y a D. Alfonso García Delgado por su constante esfuerzo en la elaboración de las fotografías.

A mis padres

	pág.
III. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	62
III.1. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $1.999 \geq x \geq 1.972$	62
1.1. <u>Defectos aislados</u>	62
1.1.1. Fronteras de antifase APB: Faltas en $\{101\}_r$	63
1.1.2. Fronteras de antifase APB y planos CS	
$(132)_r$ conjuntamente.....	67
1.1.3. Planos CS $\{132\}_r$	71
III.2. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $1.972 \geq x \geq 1.933$.	76
2.1. <u>Agrupamientos de planos CS $(132)_r$</u>	76
2.2. <u>Serie homóloga de óxidos: $M_n O_{2n-1}$; $24 \leq n \leq 37$</u>	84
III.3. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $1.900 \geq x \geq 1.750$.	92
3.1. <u>Serie homóloga de óxidos: $M_n O_{2n-1}$; $4 \leq n \leq 10$</u>	92
3.2. <u>Variación de los parámetros reticulares de la</u>	
<u>fase $M_9 O_{17}$</u>	102
3.3. <u>Sistema $VO_2 - V_2 O_3$: fases CS $V_n O_{2n-1}$</u>	106
3.4. <u>Sistema $VO_2 - V_2 O_5$: fases CS $V_n O_{2n+p}$</u>	108
III.4. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $1.950 \geq x \geq 1.900$	109
4.1. <u>Serie de series homólogas de fórmula general</u>	
<u>$M_n O_{2n-p}$, $p \geq 2$</u>	109
III.5. MECANISMOS DE PRODUCCION DE LOS PLANOS CS	136
5.1. <u>Tipos de mecanismos</u>	136
5.2. <u>Nueva evidencia del mecanismo de horquilla</u>	140
5.3. <u>Estudio de cristales maclados</u>	147
III.6.1. RESULTADOS DE R.P.E.....	155
III.6.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE R.P.E...	158

IV. <u>RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES</u>	pág. 172
V. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	187
VI. <u>APENDICE</u>	198
1. TABLAS	198
2. FIGURAS	249
	324

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Hasta hace relativamente poco tiempo, unos quince o veinte años, las variaciones en la composición de los compuestos químicos sólidos se suponían debidas a la presencia de un número variable de defectos puntuales. Ello se debe sin duda a la enorme influencia ejercida por los célebres trabajos de SCHOTTKY y de WAGNER (1, 2) sobre la termodinámica de los defectos puntuales. Como en tantas otras ramas de la ciencia, el desarrollo de los métodos experimentales ha acarreado un notable incremento en el conocimiento de los sólidos cristalinos. Ello ha llevado a que las fases sólidas de nominadas "BERTHOLIDOS", caracterizadas esencialmente por su capacidad para variar su composición en ciertas condiciones, se analicen a la luz de nuevas ideas.

Efectivamente, si bien es cierto que los defectos puntuales clásicos permiten explicar las variaciones en la composición de algunos compuestos esencialmente iónicos MgO, K Br, etc; no es menos cierto que, cuando la participación covalente en el enlace es apreciable, o elevada, el número de defectos puntuales que se requerirían para explicar las sustanciales variaciones que se aprecian en la composición sería enorme. Por ejemplo, en el caso del monóxido de titanio, la composición varía entre $Ti_{0.84} - TiO_{1.30}$ lo que implica del orden de (por ejemplo) un 20% de posiciones aniónicas vacantes. En presencia de tan grande número de defectos las suposiciones en que se basa el modelo de SCHOTTKY y WAGNER, y en particular la de que los defectos están en pequeño número y además no interaccionan pierde su validez.

La conclusión más obvia del anterior razonamiento es que, cuando están en número elevado los defectos interaccionan según J. ANDERSON (3). La manera en que tiene lugar esta interacción puede ser, en términos termodinámicos, atractiva o repulsiva; pero en todo caso, la consecuencia fundamental es la ordenación de los defectos en unidades más complicadas.

Este proceso de ordenación puede tener lugar de muy diversas maneras:

Así por ejemplo, en los sistemas de sulfuros de elementos de transición, donde se ha demostrado la existencia de fases ordenadas con estructuras intermedias entre los tipos Ni As (4) y Cd I₂ (5).

Otro caso interesante lo constituyen los óxidos y haluros derivados del tipo estructural Ca F₂ (6), donde se ha demostrado la existencia de DEFECTOS COMPLEJOS ordenados o desordenados; lo que da lugar, según las condiciones de presión y temperatura a fases de composición variable en un margen muy estrecho o muy amplio respectivamente. Es éste, un problema de interacción entre defectos puntuales y orden a larga o corta distancia respectivamente.

Un tercer caso interesante lo constituye el monóxido de hierro, donde las interacciones entre los defectos puntuales originan el denominado defecto de KOCH - COHEN (7), cuya ordenación a distancias medias origina los denominados MICRODOMINIOS (8).

La relación de casos particulares interesantes podría ciertamente extenderse; sin embargo, por lo que se refiere al caso tratado en esta me

moria, el proceso de interacción entre defectos puntuales en gran número, da lugar a los denominados "defectos extensos". La existencia demostrada de dichos defectos en ciertos materiales obliga, como veremos, a sustituir o al menos completar el concepto de "no estequiometría" por variaciones en el número de defectos puntuales, por el de variación en el número de defectos complejos. Más aún, los defectos complejos en gran número interactúan a su vez entre sí dando lugar a nuevas fases con estequiometrías denominadas "irregulares" por WADSLEY (9, 10), que se apartan claramente de los conceptos arraigados a partir de los trabajos de PROUST y DALTON.

El mecanismo por el cual los sólidos iónicos acomodan desviaciones significativas en sus estequiometrías ideales, es uno de los problemas de mayor interés en la Física y la Química del Estado Sólido; este cambio en la razón anión/catión del sólido cristalino puede ser introducido no solamente por variación en la composición mediante la reducción parcial de estos materiales, lo que origina compuestos no estequiométricos; sino también mediante la incorporación a su red de otros cationes con radios iónicos similares pero de diferentes estados de oxidación, es decir, por medio de soluciones sólidas.

De entre estos estudios, son de particular interés los que se refieren a las variaciones de composición en materiales que poseen las estructuras tipo ReO_3 o TiO_2 (rutilo). En dichos sistemas, el tema dominante es el de "cizalladura cristalográfica" (en la bibliografía inglesa Crystallographic Shear, CS), término introducido por WADSLEY para describir formalmente una operación cristalográfica, que permite eliminar un cierto número

de iones de una estructura cristalina y provocar así una variación en la relación anión/catión. Ello lleva consigo que el índice de coordinación del catión permanece constante, mientras que se incrementa el índice de coordinación del anión. La operación CS puede describirse como el producto escalar $\overline{H}_0 \cdot \overline{R}$, donde:

$H_0 = h_0 a^* + K_0 b^* + l_0 c^*$, es el vector de la red recíproca indicando la orientación del plano frontera.

$\overline{R}_0 = u a + v b + w c$, es un vector en el espacio real correspondiente al desplazamiento de los dos bloques adyacentes de la estructura patrón a través del plano frontera.

Por otra parte, la caracterización - (identificación y diferenciación) - de las fases CS, formadas por la distribución regular y periódica de los defectos extensos, presenta algunas dificultades particulares; observándose que a pesar del gran desarrollo producido en el estudio estructural de dichos defectos, ha existido una cierta inercia a utilizarlos en el contexto de los estudios termodinámicos y cinéticos pues ello presenta dificultades considerables, ya que las teorías y modelos de cálculos cuantitativos correspondientes, han sido desarrolladas para los defectos puntuales clásicos.

El progreso estructural fue acelerado considerablemente por la aplicación de la microscopía y difracción de electrones, que constituyen un método de análisis adecuado para el estudio de estos materiales; su utilización ha aumentado profundamente el conocimiento de las estructuras CS, interpretando las estructuras derivadas resultantes, con celdillas unidad muy

grandes, e incluso se consigue determinar su orden interno. A la vez, la microscopía y difracción de electrones han puesto de manifiesto las limitaciones evidentes de los métodos convencionales del análisis de fases, como la difracción de rayos X -(especialmente la técnica de DEBYE - SCHERRER)- y de neutrones; incluso con el método de GUINIER de alta resolución puede ser difícil diferenciar entre este tipo de compuestos. Así, mediante la difracción de electrones es posible obtener a partir de muestras policristalinas diagramas de difracción de monocristal mediante selección de área de difracción; además, las imágenes de la red en campo claro y oscuro, de cristales cuidadosamente orientados, dan información muy útil acerca de los detalles microestructurales de periodicidad y ordenación de estos materiales.

El dióxido de titanio (TiO_2) constituye el óxido de dicho metal con mayor estado de oxidación, siendo a la vez polimórfico, y se conocen del mismo cuatro estructuras cristalinas: a) Rutilo; b) Anatasa; c) Brokita; d) α - PbO_2 (forma cristalina de alta presión), se le denomina estructura tipo TiO_2 II (11).

Las estructuras a, b y c están estrechamente relacionadas, se pueden considerar formadas por cadenas rectilíneas de octaedros $[\text{TiO}_6]$ compartiendo aristas; las cadenas se unen entre sí por compartición de vértices, de modo que los átomos de oxígeno forman un empaquetamiento compacto casi hexagonal, mezcla de cúbico y hexagonal, y cúbico ligeramente distorsionado respectivamente. La anatasa es la forma estable del dióxido de titanio a temperatura ambiente (12); a la presión normal las formas anatasa y brokita son metaestables con respecto a la forma rutilo por encima de $T = 750^\circ \text{K}$.

El rutilo posee una celda unidad tetragonal de parámetros $a = 4.5937 \text{ \AA}$, $c = 2.9581 \text{ \AA}$ (13, 14), pertenece al grupo espacial $P_{4_2/mnm}$.

Los átomos de titanio ocupan el centro de un octaedro de oxígenos TiO_6 , que vienen definidos por las posiciones (000) y $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ de la celdilla unidad (ver figura 1-a). Los átomos de oxígeno se sitúan en el centro de un triángulo formado por átomos de metal, ocupando las posiciones espaciales $\pm (u, u, 0)$; $\pm (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$, $u = 0,3053$, formando un empaquetamiento compacto casi hexagonal; los cationes ocupan la mitad de los huecos octaédricos como se aprecia en las figs. 1-a y 1-b (15). Los octaedros TiO_6 , fig 1-c, forman cadenas infinitas paralelas al eje \bar{c}_r (*); en cada cadena los octaedros comparten aristas, mientras que las diferentes cadenas se unen por compartición de vértices, y las cadenas adyacentes difieren entre sí $\pi/2$ radianes. La ionicidad en la escala de LEVINE (16) ha sido estimada en 0.690, que comparada con 0.936 para Na Cl, confirma la frecuencia de una importante participación de enlace covalente; ello no es sorprendente dada la elevada carga formal del ión metálico (+4). El rutilo (TiO_2) constituye un material de gran interés por sus propiedades físico-químicas, y las aplicaciones que de ellas resulta. Así, el rutilo estequiométrico es blanco, y se usa como agente adsorbente, soporte en procesos catalíticos, pigmento; es un material aislante con una conductividad intrínseca muy baja y separación entre bandas de 3.04 eV. (GOODENOUGH, 17), diamagnético, y constituye uno de los óxidos de los metales de transición más extensamente estudiados.

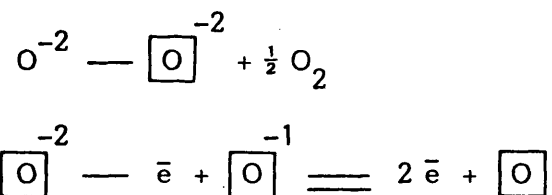
Un cierto número de estas propiedades, tales como la conductividad eléctrica y su poder catalítico se atribuyen habitualmente a la existencia de defectos puntuales en la estructura. El rutilo tratado a temperaturas altas y en con

(*): subíndice r, se refiere a la celda o subcelda básica tipo rutilo.

diciones de reducción pierde oxígeno, haciéndose no estequiométrico, lo que se expresa como TiO_{2-x} ; el déficit de oxígeno x llega a ser químicamente medible, estando normalmente comprendido entre 10^{-4} y 10^{-2} . El rutilo ligeramente reducido es un semiconductor de tipo n, presenta color azul oscuro, y es paramagnético.

En este contexto, son numerosos los autores que al estudiar las variaciones de algunas de estas propiedades con la composición, han postulado para explicar sus resultados la existencia de varios tipos de defectos puntuales, entre los cuales los dos principales propuestos son vacantes oxígeno, o iones titanio, Ti^{4+} o Ti^{3+} , intersticiales; ambos procesos se pueden representar:

a) Formación de vacantes oxígeno.-



donde: O^{-2} representa una posición aniónica normalmente ocupada.

\boxed{O}^{-2} representa una vacante sin ionizar con dos electrones atrapados.

\boxed{O}^{-1} y \boxed{O} , vacantes simple y doblemente ionizadas respectivamente, dejando libres dos electrones en la banda de conducción.

b) Formación de átomos de titanio intersticiales.-





donde: Ti^{4+} representa un ión normal en una posición normal de la red.

$\textcircled{\text{Ti}}$ posición intersticial ocupada neutra.

$\textcircled{\text{Ti}}^{m+}$ posición intersticial ocupada ionizada m veces.

Los símbolos utilizados para los defectos puntuales han sido propuestos recientemente por ALARIO FRANCO (18). Las medidas de densidad, pérdida de peso, y dimensiones de la celda unidad efectuadas por FÖRLAND (19) y KOFSTAD (20) sugieren la predominancia de las vacantes oxígeno. Por el contrario HURLEN (21) argumentó en favor de átomos de titanio intersticiales; por otra parte, no hay duda de que las posiciones intersticiales sin ocupar en la estructura rutilo, desempeñan un papel esencial en muchas de sus propiedades y en particular en la difusión de cationes en dicha estructura, resultando ésta extraordinariamente anisotrópica; así la difusión paralela al eje \bar{c}_r es del orden de 10^8 veces mayor que si es perpendicular al mismo (22-25). Los resultados de las investigaciones de los defectos en la red rutilo han sido revisados en varias fuentes (26-29), observándose que algunos investigadores consideran la existencia de ambos tipos de defectos, vacantes oxígeno e intersticiales titanio. En cualquier caso, la deficiencia de oxígeno podría describirse ciertamente como defectos puntuales libremente distribuidos al azar en la matriz rutilo pero esto es únicamente válido como tendremos ocasión de comprobar, mientras que no se alcance un grado de reducción elevado.

A pesar de que los modelos basados en la existencia de defectos

puntuales son muy útiles en el estudio de ciertas propiedades y en particular la conductividad eléctrica, difusión iónica, etc, en los compuestos esencialmente iónicos, la situación es mucho más compleja cuando el grado de reducción es elevado. En el caso concreto del rutilo, la reducción con hidrógeno para valores de $x > 0,02 - 0,03$ da lugar a la presencia de defectos extensos.

Estos defectos pueden visualizarse con la ayuda de un microscopio electrónico moderno, con amplificación de 100.000 x para el caso de que estén ordenados y a partir de 40.000 x, si se presentan aislados.

Un plano CS es un defecto bidimensional, que en el caso particular de la estructura rutilo se puede definir, en sentido topológico, y no en cuanto a la distribución de la carga, MAREZIO (30), como una lámina de estructura tipo corindón intercalada en la de tipo rutilo; recordemos que la diferencia entre ambas consiste en que en ésta los octaedros $[MO_6]$ comparten aristas y vértices, mientras que en la estructura tipo corindón estos octaedros $[MO_6]$ comparten aristas y caras. Estos defectos extensos pueden estar aislados u ordenados, dependiendo de las condiciones de tratamiento a que haya sido sometido el material.

La ordenación regular de los defectos extensos da origen a nuevas fases que se agrupan en series homólogas de óxidos. El concepto de serie homóloga en Química Inorgánica, tiene su origen en la determinación de las estructuras cristalinas, estrechamente relacionadas, de los óxidos Mo_8O_{23} y Mo_9O_{26} por MAGNELI (31). Estos dos óxidos pueden describirse como formados por bloques de estructura tipo $Re O_3$ extendidas indefinidamente en

dos dimensiones, y teniendo en la tercera dimensión una anchura finita de ocho y nueve octaedros $[MO_6]$ respectivamente; los bloques adyacentes están conectados mutuamente por octaedros compartiendo aristas, aumentando así la coordinación del anión de dos a tres. Los sistemas Mo-O y W-O han sido estudiados inicialmente por MAGNELI, BLOMBERG - HANSON, KIHNBORG y SUNDKVIST (32) y MAGNELI (33), encontrándose series homólogas de óxidos de fórmula general $M_n O_{3n-1}$, de estructuras análogas a las anteriores, con una anchura entre los bloques tipo $Re O_3$ definida de n octaedros en cada fase nueva. Posteriormente con la utilización de la microscopía y difracción de electrones al estudio de estos sistemas: MO_{3-x} , con $M = Mo, W + Mo$, y sistemas relacionados como $WO_3 + M_2O_5$, con $M = V, Nb, Ta$ (34-39), se ha observado que al disminuir la O/M se originan planos CS, que dan lugar a estructuras ordenadas de fórmula general $M_n O_{3n-p}$; n y p enteros ≥ 1 .

La posibilidad de que la existencia de estas series de óxidos no debería estar restringida a los sistemas Mo-O y W-O, fue confirmada a partir de un análisis de las fases presentes en el sistema $VO_2 - V_2O_3$ realizado por G. ANDERSON (40), que de acuerdo con las ideas anteriores de MAGNELI (31), postuló la existencia de la serie homóloga de óxidos $V_n O_{2n-1}$; con $4 \leq n \leq 8$.

Por su parte, el sistema titanio-oxígeno presenta una gran variedad de comportamiento; para una composición superior a la relación $O/Ti = 1,66$ ($Ti_3 O_5$) el motivo estructural persistente es la formación de fases CS. Los trabajos iniciales de S. ANDERSSON, COLLEN, KUYLENSTIERNA

y MAGNÉLI (41), en el margen de composición $\text{Ti O}_{1,50} - \text{Ti O}_{2,00}$, mediante el análisis por difracción de rayos X, sugerían la existencia de dos fases no estequiométricas, cuyos márgenes de composición eran aproximadamente $\text{Ti O}_{1,65} - \text{Ti O}_{1,80}$ y $\text{Ti O}_{1,90} - \text{Ti O}_{2,00}$. Posteriormente, S. ANDERSSON y JAHNBERG (42) realizaron un estudio de difracción de rayos X más detallado utilizando una cámara GUINIER-HÄGG de focalización; este estudio reveló la presencia de varias estructuras de baja simetría pero totalmente ordenadas, en el intervalo de composición $\text{Ti O}_{1,65} - \text{Ti O}_{1,89}$. Dichas estructuras estaban separadas por regiones difásicas, y presentan estrechas relaciones entre ellas y con la estructura rutilo. Las estequiometrías encontradas fueron: $\text{Ti}_4 \text{O}_7$, $\text{Ti}_5 \text{O}_9$, $\text{Ti}_6 \text{O}_{11}$, $\text{Ti}_7 \text{O}_{13}$, $\text{Ti}_8 \text{O}_{15}$ y $\text{Ti}_9 \text{O}_{17}$, y constituyen los miembros $4 \leq n \leq 9$, de una serie homóloga de fórmula general $\text{Ti}_n \text{O}_{2n-1}$.

Sobre la base de la estructura cristalina de la fase $\text{Ti}_5 \text{O}_9$, (triclínico, P_1 , $2 \text{Ti}_5 \text{O}_9$ por celda unidad), determinada por S. ANDERSSON en 1960 (43) a partir de datos de monocristales, los autores citados (42) han deducido expresiones generales para el cálculo de los parámetros ideales de cualquier miembro de la serie homóloga. Cada una de estas estructuras está formada por bloques de estructura tipo rutilo de n octaedros de ancho, y unidos por planos fronteras deficientes de oxígeno que, como se ha mencionado anteriormente, se pueden describir formalmente como láminas de estructura tipo corindón, es decir, se mantiene la coordinación octaédrica de los cationes; mientras que, los grupos de octaedros $[\text{TiO}_6]$ están unidos de manera más compacta, mediante la compartición de caras, aumentando la coordinación del anión de tres a cuatro. Por esta razón dismi-

nuyen la relación O/M, y la simetría. En la fig. 2, se representa un esquema de la estructura de la fase $M_4 O_7$ (15). De manera estrictamente formal, estas estructuras se pueden describir como derivadas del rutilo mediante aplicación regular y periódica de la operación cristalográfica CS: $(hkl)_r \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$, lo que supone la eliminación de uno de cada $2n$ planos de oxígenos en la orientación (121), y posterior desplazamiento de los dos bloques rutilo adyacentes la distancia definida por el vector $\frac{1}{2}\langle 0\bar{1}1 \rangle$, cerrándose así la estructura. Trabajos más recientes efectuados por TERASAKI y WATANABE (44), J. ANDERSSON y TILLEY (45), mediante microscopía y difracción de electrones, han confirmado los modelos anteriores y ampliado el conocimiento de estas estructuras; la orientación y periodicidad de los planos CS se deducen a partir del diagrama de difracción de electrones e imágenes directas de la red. La situación a contenidos superiores de oxígeno TiO_x , $x > 1,89$, no pudo ser resuelta por difracción de rayos X, por lo que pareció un tema ideal para el estudio por microscopía y difracción de electrones. Así, EIKUM y SMALLMAN (46) observaron otro tipo de planos frontera paralelos a $\{132\}_r$, en las proximidades de la composición TiO_2 . Por otra parte, estudios recientes efectuados por BURSILL Y HYDE (47-50), han confirmado la presencia de planos CS aislados en la orientación $\{132\}_r$ en el rutilo ligeramente reducido; para grados mayores de reducción estos planos CS se agrupan y ordenan dando estructuras CS definidas en el margen de composición $TiO_{1,937} - TiO_{1,972}$, de forma general $Ti_n O_{2n-1}$ con valores de n comprendidos entre: $16 \leq n \leq 36$.

Por otra parte, en el sistema binario $CrO_2 - Cr_2O_3$, ALARIO, THOMAS y SHANNON (51) han encontrado fases ordenadas de fórmula general $Cr_n O_{2n-1}$ y $Cr_m O_{2m-2}$, donde los planos CS están en las orientaciones $\{121\}_r$ y $\{210\}_r$ respectivamente.

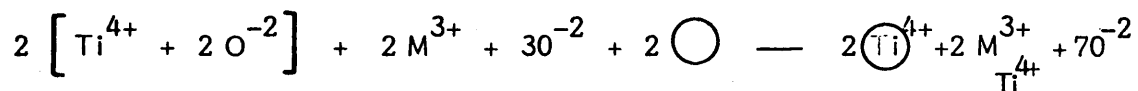
Es bien conocido que muchos óxidos de los metales de transición presentan características de materiales aislantes, aún en los casos donde la teoría de bandas predice una banda 3d parcialmente ocupada, y por lo tanto conductividad metálica. Estos óxidos pasan a ser semiconductores, como se ha visto en el caso del TiO_2 , por desviaciones en la estequiometría o por formación de soluciones sólidas, presentando muy baja movilidad. Las teorías desarrolladas para explicar el comportamiento de estos materiales han sido revisadas por GOODENOUGH (52), y ADLER y BROOKS (53). Algunos de los óxidos de vanadio y titanio descritos, presentan transiciones de fase aislante-metal; siendo aislantes a bajas temperaturas, y se transforman en conductores al elevar ésta por encima de un cierto valor, conocido como temperatura de transición. Entre estos óxidos podemos citar: Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , etc. o bien VO_2 , V_2O_3 , V_4O_7 , etc. Así, los estudios recientes de BARTHOLOMEV y FRANKEL (54) indican que la fase Ti_4O_7 presenta dos transiciones eléctricas a $150^\circ K$ y $130^\circ K$; mientras que, MULAY y DANLEY (55) han observado una sola transición magnética a la temperatura de $150^\circ K$. Por otra parte, KACHI, KOSUGE y OKINAKA (56) han encontrado una sola transición eléctrica a $250^\circ K$ en la fase V_4O_7 ; mientras que existen dos transiciones magnéticas a $250^\circ K$ y $40^\circ K$ (57, 58). Estas transiciones aislante-metal se han interpretado como debidas a la formación de pares metal-metal, cuya existencia ha sido demostrada por las determinaciones cristalográficas muy precisas, efectuadas por MAREZIO, Mc WHAN, DERNIER y REMEIKI (59, 60).

Todas las fases descritas anteriormente están basadas en la existencia de cationes del mismo elemento M^{3+} y M^{4+} ; y en un principio se ha

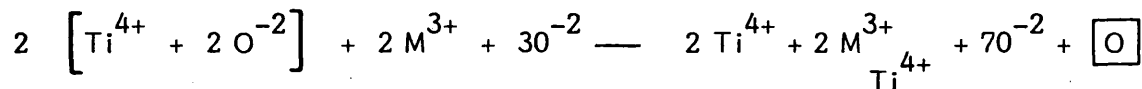
supuesto que la deslocalización de los electrones entre cationes cristalográficamente equivalentes en diferentes estados de oxidación, desempeñaba un papel esencial en el fenómeno CS. Aunque se puede admitir que esta deslocalización facilitaría la ordenación de ambos cationes, está claro que ello no es imprescindible. De tal forma que otros cationes M^{3+} pueden sustituir a los iones Ti^{3+} en la estructura rutilo; es necesario no obstante, que los cationes sustituyentes tengan un radio iónico próximo al del ión Ti^{3+} , puesto que pequeñas diferencias en los radios, pueden tener efectos significativos en la energía de red, y particularmente sobre la relajación y distorsión de las estructuras en torno a dichos cationes. Por otra parte, la configuración electrónica de los cationes sustituyentes debe ser a su vez un factor importante en este contexto, puesto que, en la estructura rutilo hay un componente significativo, próximo al 30% de enlace covalente, se ha sugerido por ello la existencia de interacciones d-d entre los cationes en el plano CS, donde los octaedros de coordinación compartiendo caras dan lugar a distancias metal-metal más cortas.

De acuerdo con estas ideas, se han examinado un cierto número de sistemas ternarios del tipo: $TiO_2 + M_2O_3$, con $M = Cr, Ga, Fe$. La incorporación del sesquióxido correspondiente en términos del modelo de defectos puntuales, se puede escribir como:

a) Cationes trivalentes compensados por átomos de titanio intersticiales. M_2O_3 en TiO_2 .



b) Alternativamente se pueden formar vacantes oxígeno.



El paso siguiente consistirá en dilucidar si los defectos puntuales permanecen como tales, distribuidos libremente al azar, sin interacción-agrupación, o si por el contrario evolucionan por CS, dando nuevas estructuras como ocurría en el propio rutilo (TiO₂-reducido).

El sistema TiO₂ - Cr₂O₃ presenta similitudes estructurales al sistema binario TiO₂ - Ti₂O₃. Los estudios iniciales realizados por S. ANDERSSON, SUNDHOLM, MAGNELI (42, 61) revelaron estructuras CS (121)_r, en el margen de composición TiO₂ + 22,2% - 33,3% de Cr₂O₃, de fórmula general Tin-2 Cr₂O_{2n-1}; 6 ≤ n ≤ 9. Posteriormente FLÖRKE y LEE (62) confirmaron estos resultados, y sostienen que la serie de óxidos en la orientación (121)_r llegaba hasta n = 17 ≈ (11,8% de Cr₂O₃). Estudios detallados por microscopía y difracción de electrones, confirmaron los resultados iniciales de difracción de rayos X, pero revelaron asimismo una situación diferente a más bajos contenidos de Cr₂O₃. Así, PHILP, BURSILL; HYDE (63, 64, 65), postulan como valor más alto en la serie (121)_r n = 8, en lugar de n = 9 ó 17; y por otra parte, observaron que a medida que el contenido de cromo disminuye se originan estructuras CS, con planos fronteras (hkl)_r que se pueden considerar como intercrecimientos ordenados de manera coherente de segmentos estructurales (121)_r y (011)_r:

$$(\text{hkl})_r = p (121)_r + q (011)_r, p, q \geq 1.$$

Los planos CS (hkl) giran continuamente desde la orientación (253) hasta (121), en el margen de composición desde 14% al 8% moles de Cr_2O_3 , correspondiendo a una relación anión/catión de: $1,93 \approx \text{O/M} \approx 1,96$. Asimismo, los mismos autores sostienen que en el sistema binario $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$, se forman fases ordenadas CS con índices (hkl) intermedios entre (121) y (132). Un análisis detallado del comportamiento estructural en ambos sistemas ha sido resumido por BURSILL y HYDE (66).

Los resultados de GIBB y J. ANDERSSON (67), en el estudio de los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sugieren que cada catión M^{3+} puede tener una influencia estructural diferente. Puesto que, por ejemplo, para concentraciones bajas de Fe_2O_3 y Ga_2O_3 , del orden del 1%, aparece la fase rutilo con planos de faltas en la orientación $(210)_r$, dichos autores han propuesto un vector de desplazamiento aproximado de $R \approx \frac{1}{2} \langle 010 \rangle$ para estos defectos. Al aumentar el contenido de Fe_2O_3 hasta un 32% aparece la fase Fe_2TiO_5 con estructura pseudobrokita. En el caso de concentraciones superiores de Ga_2O_3 aparece una serie de fases casi-ordenadas basadas en defectos planos $(210)_r$. Posteriormente KAMIYA y TILLEY (68), establecen la existencia de una serie homóloga de fases de fórmula general $\text{Ti}_{n-4}\text{Ga}_4\text{O}_{2n-2}$ ($15 < n < 23$, valores impares). Muy recientemente, BURSILL y STONE (69) han analizado geoméricamente la naturaleza de las fronteras $(210)_r$ de estos materiales, a partir de sus diagramas de difracción; indicando que, estos defectos planos tienen un vector de desplazamiento $R = \langle 1/2 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ y no $R = \langle 0 \ 1/2 \ 0 \rangle$ como previamente sugirieron GIBB y J. ANDERSON (67).

Por otra parte, GIBB y J. ANDERSON (comunicación personal) han

encontrado que el rutilo dopado con Al_2O_3 no presenta planos fronteras de defectos aislados, y por lo tanto tampoco aparecen fases intermedias, ya que incluso para cantidades pequeñas de agente dopante se forma la fase Al_2TiO_5 con estructura pseudobrokita.

Posteriormente, BURSILL (70) ha estudiado por microscopía electrónica el sistema $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ encontrando una variación amplia en el comportamiento CS, dependiendo de la temperatura de tratamiento; así, a la temperatura de 1573°K aparecen faltas aisladas (132) coexistiendo con agregados de planos CS (121); a temperaturas más bajas no aparecen agregados de defectos, y las faltas aisladas cambian a (011), estando limitadas por una densidad alta de dislocaciones. A temperaturas superiores a $1673^\circ\text{K} - 1773^\circ\text{K}$, los planos CS giran continuamente desde $(132)_r$ a $(121)_r$, formando estructuras CS intermedias de índices $(hkl)_r$ de valores altos, dependiendo de la relación O/M y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, así como de la temperatura.

Fases ordenadas CS más complejas han sido estudiadas ampliamente por GREY, REID y MUMME (73, 74) en el sistema $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ti} - \text{O}$ y en el caso de Fe-Ti-Cr-Zr-O por GREY, REID y ALLPRESS (75). Además de las fases esperadas con estructura brokita, y fases ordenadas CS (121) análogas a las descritas anteriormente; estos autores encuentran una serie de óxidos de fórmula general $(\text{Cr, Fe})_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, con $n = 3, 4, 5$. Estas estructuras se pueden describir como derivadas de la estructura $\alpha\text{-PbO}_2$ por aplicación de la operación CS: $(110)_{\alpha\text{-PbO}_2} \frac{1}{2} \langle 010 \rangle$. En el caso de adición del óxido ZrO_2 , se forman nuevos miembros homólogos de la serie con $n > 5$.

La descripción de las estructuras CS podría extenderse ampliamente a otros sistemas con intercrecimientos estructurales análogos y más complejos, dependientes de la estructura del óxido patrón, agente dopante, y condiciones de tratamiento, existiendo en la bibliografía reciente, excelentes revisiones sobre el tema (76-80), que revelan la amplitud en la variación estructural de los materiales cristalinos. Creemos sin embargo, que con el breve resumen expuesto, y teniendo en cuenta los resultados de la presente memoria, se puede deducir claramente la influencia del fenómeno CS como forma alternativa y nueva del estudio de los defectos extensos en materiales de creciente interés en la FÍSICA Y QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO. Si bien en la práctica totalidad de esos sistemas se ignora la influencia de los planos CS en las propiedades físico-químicas de estos compuestos, ésta debe existir, por cuanto hay variaciones estructurales importantes, y basta recordar que las propiedades más interesantes de los sólidos cristalinos son debidas a la existencia de defectos en su estructura.

Por otra parte, dado que el vanadio ocupa en el sistema periódico una posición intermedia entre el titanio y el cromo, el estudio del sistema ternario Ti-V-O, - objeto principal de la presente memoria -, se puede considerar como una extensión de los anteriores TiO_{2-x} y $(\text{Ti,Cr})\text{O}_x$, descritos brevemente en este resumen. El ión V^{3+} posee un radio iónico de $0,74 \text{ \AA}$, próximo al de los iones $\text{Cr}^{3+} = 0,69 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{3+} = 0,76 \text{ \AA}$, y análogamente el óxido correspondiente, V_2O_3 , presenta estructura tipo corindón. Parecía pues posible la existencia de fases similares en el sistema $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$; en el presente trabajo se analizará fundamentalmente las fases formadas en dicho sistema en el margen de composición $\text{TiO}_2 + \approx (0,2 \% - 50 \%) \text{V}_2\text{O}_3$, a la temperatura de $1373 \text{ }^\circ\text{K}$. Se ha abordado en primer lugar la caracterización de los defectos extensos aisla-

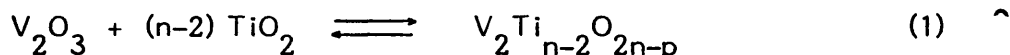
dos presentes; a continuación, la serie de fases ordenadas CS, para concentraciones superiores de agente dopante; los posibles mecanismos de formación y ordenación de estas estructuras, y la existencia de cristales maclados. Por último, y dado que los elementos Ti y V presentan variabilidad en los estados de oxidación, se ha efectuado un análisis inicial de este problema mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica (R.P.E.). Dado que, el ión V^{3+} se oxida con facilidad a estados de oxidación superiores, es necesario trabajar a vacío, lo cual, dados los medios materiales disponibles, limita enormemente la posibilidad de alcanzar temperaturas superiores a los $1373^{\circ}K$, temperatura utilizada normalmente en este trabajo. Por el contrario, en los sistemas anteriormente mencionados fue posible alcanzar temperaturas más elevadas, dada la estabilidad de los iones Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , en aire a altas temperaturas.

En el curso de la realización del presente trabajo han aparecido varias comunicaciones sobre óxidos mixtos del tipo MO_x , $M = V + Ti$. Así, B. CROSS (81) ha estudiado el equilibrio termodinámico de fases del $(V, Ti)O_x$, $x = 1,75-1,88$, en el sistema $V_2O_3-VO_2-TiO_2$ a $1273^{\circ}K$ en función de la presión de oxígeno. Por otra parte, KACHY y KOSUGE (82), estudiaron el sistema $V_2O_3-TiO_2$, a temperaturas más altas, $1473^{\circ}K$, en el margen de composición $(V, Ti)O_x$, $x = 1,90 - 1,99$. Por su parte, B. BRACH, I. GREY y C. LI (83), han estudiado mediante el análisis por difracción de rayos X las fases presentes en el sistema $V_2O_3 - Ti_2O_3 - TiO_2$ a la temperatura de $1473^{\circ}K$. Las analogías y diferencias de estos trabajos con los resultados de la presente memoria, así como los diferentes óxidos empleados, variaciones en la temperatura de tratamiento, márgenes de composición y los métodos de identificación serán analizados globalmente junto con la descripción de nuestros resultados en cada apartado.

II. PARTE EXPERIMENTAL

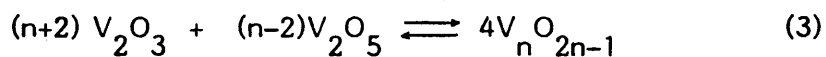
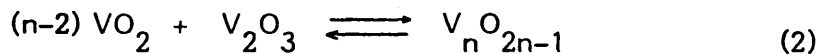
II.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS EN POLVO

Las muestras objeto de este estudio, se prepararon por reacción en estado sólido a partir de: TiO_2 , VO_2 , V_2O_3 y V_2O_5 , según el siguiente esquema reaccional:



de acuerdo con el cual, para cada valor de $p \geq 1$ existe, al menos en principio, un número de fases a cada una de las cuales corresponde un valor de n .

Asimismo, se han preparado muestras de composición intermedia, entre V_2O_3 y VO_2 , con arreglo a las siguientes ecuaciones estequiométricas de reacción:



donde $n = (4, \dots, 9, 20)$.

Los materiales de partida para la preparación de las muestras han sido:

a) Dióxido de titanio, TiO_2 , (Schuchardt-München), cuyo análisis previo por difracción de rayos X indicó la predominación de la fase rutilo, junto con la presencia de una cantidad variable de anatasa, que fue transformada a rutilo por calcinación a 1273°K , durante 10 horas.

b) Sesquióxido de vanadio, V_2O_3 , (99%), (Research Organic-Inorganic Chemical Corp. California U.S.A.).

c) Dióxido de vanadio, VO_2 , (Alfa Inorganics, Ventron, Massachusetts, U.S.A.).

d) Pentóxido de vanadio, V_2O_5 (Schuchardt-München).

Las cantidades adecuadas para la obtención de dos a tres gramos de producto, se introdujeron en ampollas de cuarzo, que previamente fueron evacuadas a $\approx 10^{-3}$ mm Hg, cerradas al soplete y tratadas en un horno de mufla (Heraeus, 1600° C) en las condiciones que se indican en la tabla I. De acuerdo con las necesidades, las muestras fueron congeladas por inmersión brusca en nitrógeno líquido, en agua destilada o bien se dejaron enfriar lentamente desde la temperatura de reacción durante un período de doce horas.

En la tabla I, se presenta una relación de las composiciones y número de muestras preparadas, así como las condiciones de tratamiento de cada una de las mismas.

Observaciones a la tabla I

El valor de n es el correspondiente en cada una de las preparaciones, según las ecuaciones (1, 2, 3) descritas anteriormente. El asterisco *, indica que las muestras han sido enfriadas lentamente desde la temperatura de reacción, durante un período de aproximadamente doce horas. N_2 líquido, está referido para las muestras en las que, el equilibrio de reacción alcanzado a al-

tas temperaturas ha sido congelado en unos segundos por inmersión brusca de las ampollas en el mismo. Por otra parte, H₂O destilada, indica que esas muestras se han enfriado rápidamente hasta temperatura ambiente, mediante la inmersión de las ampollas en agua destilada.

La muestra B₂, procede de una porción del producto de reacción de B1, vuelto a tratar en las condiciones que para ella figuran en la tabla I. La muestra B3 es independiente de las anteriores (B1 y B2), si bien posee la misma composición de partida.

La muestra C2, es una fracción de la anterior C1, tratada nuevamente en vacío, durante un periodo de tres días a una temperatura de 1200° K, y enfriamiento lento desde la temperatura de reacción; y a continuación sin abrir la ampolla, se ha tratado nuevamente, durante trece días a una temperatura de 1373° K y con enfriamiento rápido en nitrógeno líquido.

La muestra D2, procede igualmente de la anterior D1, tomando una fracción de la misma molida finamente, y a continuación en vacío se han efectuado los siguientes tratamientos térmicos: el primero de ellos, se ha realizado a 1373° K, durante un día e inmediatamente se ha congelado por inmersión brusca de la ampolla en nitrógeno líquido. Sin abrir la ampolla, se ha efectuado un segundo tratamiento térmico, a 1050° K, durante un periodo de cuarenta días y posterior congelación del equilibrio rápidamente por inmersión en nitrógeno líquido.

La única diferencia entre las muestras E1 y E2 estriba en el tratamiento térmico, y modo de finalizar la reacción.

La muestra G1 ha sido sometida a dos tratamientos térmicos independientes: en efecto, la ampolla correspondiente a esta muestra explosionó en el curso de su calefacción en vacío, al cabo de tres horas; sin embargo, siguió calentándose al aire durante un período de sesenta horas y se congeló en nitrógeno líquido. A continuación el producto obtenido, se colocó en una nueva ampolla y en vacío se ha tratado durante dos días y posterior congelación en nitrógeno líquido.

En la muestra H1, se ha podido observar, que las paredes de la ampolla de cuarzo se encontraban muy atacadas después del tratamiento térmico, y a su alrededor se había formado una capa de color verde oscuro, probablemente dióxido de vanadio.

En las muestras I1, I6, se ha mantenido constante la relación global O/M, variando únicamente la cantidad de vanadio y de titanio presentes en cada caso.

Las muestras J1 y J2 son independientes, si bien ambas presentan la misma composición de partida.

La muestra M2 procede asimismo, de la anterior M1, homogeneizada por medio de molienda, a continuación se introdujo en una nueva ampolla de cuarzo, se cerró al soplete y posteriormente se calentó a 1473° K, durante cinco días. Posteriormente se congeló en nitrógeno líquido.

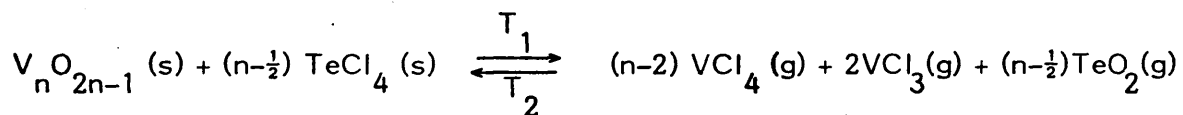
Los materiales obtenidos de las ampollas de cuarzo cerradas, presentan un color azul oscuro o negro y un aspecto microcristalino.

II.2. SINTESIS DE MONOCRISTALES

El estudio del transporte en fase de vapor ha sido desarrollado por SCHÄFER (84). Su fundamento consiste, en encontrar un agente de transporte, que dé lugar a un equilibrio de formación y descomposición de productos volátiles en un gradiente de temperatura, reconvirtiéndose lentamente los productos volátiles en el material de partida en forma de monocristales.

II.2.1. Estequiometría

La obtención de monocristales de la serie homóloga de óxidos $V_n O_{2n-1}$, $3 \leq n \leq 8$, ha sido realizada siguiendo el método descrito por NAGAWA, BANDO, TAKADA (85), efectuado por transporte en fase de vapor, en sistema cerrado, usando $TeCl_4$ (s), como agente de transporte, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



donde: s = estado sólido

g = estado gaseoso

II.2.2. Método experimental

El procedimiento empleado para las reacciones químicas de transporte es el siguiente. Aproximadamente, un gramo de la muestra en polvo del homólogo $V_n O_{2n-1}$ correspondiente, se colocó en una ampolla transparente de

cuarzo de 13 mm de diámetro y 170 mm de longitud, junto con unos miligramos de TeCl_4 ; esta última operación se realizó en una caja seca, pues el TeCl_4 es muy higroscópico y delicuescente. Posteriormente se hizo vacío en la ampolla y a continuación se cerró al soplete. La ampolla fue colocada en un horno eléctrico horizontal con dos reguladores de temperatura, dirigidos por dos termopares de Pt-Rh-Pt, donde la zona con los materiales de partida se mantuvo a $T_1 = 1050^\circ \text{C}$, y la zona de cristalización a $T_2 = 950^\circ \text{C}$. La reacción se detuvo por enfriamiento rápido de la ampolla en agua destilada a temperatura ambiente o bien, por inmersión brusca en nitrógeno líquido. Los monocristales así obtenidos, se lavaron en solución de ácido clorhídrico diluido, disolviéndose así el exceso de TeCl_4 . A continuación, los monocristales, se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a $T \approx 100^\circ \text{C}$.

Los productos obtenidos, en forma de monocristal, para toda la serie de óxidos $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ son brillantes y de color azul oscuro; presentan una forma cilíndrica o de lámina de 0,5-5 mm de longitud y de 0,5-2 mm de ancho.

Asimismo, se han efectuado varias síntesis, para obtener monocristales homogéneos en el caso de las fases cristalinas del sistema ternario $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$, por este mismo método y utilizando también TeCl_4 como agente de transporte. Los resultados conseguidos hasta el momento no han sido sin embargo satisfactorios.

II.3. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.3.1. Difracción de rayos X

Dada la buena cristalinidad de las distintas fases, se realizó una primera caracterización de las mismas por difracción de rayos X, siguiéndose la técnica de DEBYE-SHERRER, por medio de un difractómetro PW 4025 Philips, y un generador Philips PW 1320, con radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), y filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron 40 Kw y 32 mA. La velocidad del goniómetro ha sido en todos los casos de $2\theta = \frac{1}{2}^{\circ}/\text{min}$.

En algunas ocasiones se utilizó también una cámara Philips de 114,83 mm de diámetro, empleando radiación K_{α} de molibdeno, filtro de circonio, y tiempos de exposición de cinco horas.

II.3.2. Microscopía electrónica

El microscopio electrónico se utiliza desde hace aproximadamente cuarenta años en un gran número de laboratorios, ya sean de investigación pura o aplicada. La microscopía electrónica constituye una rama nueva de la ciencia y técnica de alta precisión, si bien presenta una elevada complejidad. Las primeras realizaciones, todavía imperfectas, tienen lugar algunos años después de que los conceptos de la mecánica ondulatoria, suministrasen las bases necesarias para el desarrollo de la óptica electrónica.

Los microscopios electrónicos dotados de dispositivos de micro-

difracción, se han revelado como un complemento de la difracción de rayos X en cristalografía. La posibilidad de asociar a la observación morfológica de una microestructura cristalina su diagrama de difracción, constituye una nueva forma de investigación de estructuras cristalinas; así, la utilización del microscopio se impone para el cristalógrafo, cuando la preparación de monocristales es difícil, sino imposible. Una sustancia que no suministra más que cristales muy pequeños, del orden de una micra, no puede dar diagramas de difracción de rayos X de cristal único; sin embargo, dicha muestra debe aún fracturarse para poder ser observada en el microscopio electrónico.

3.2.1. Esquema de un microscopio electrónico: formación de la imagen

Un microscopio electrónico está formado esencialmente por un cañón de electrones y tres lentes: condensador, objetivo y proyector (86, 87); esto constituye, el mínimo dispositivo experimental indispensable para poder hacer imagen de la preparación, la cual se encuentra en el interior del campo magnético de la lente objetivo. Pero, un dispositivo de estas características correspondería a los aparatos más antiguos, no ofreciendo más que posibilidades limitadas. La primera mejora consiste en la introducción de una lente denominada intermedia por su situación entre la lente objetivo y la lente proyectora; esta lente permite cambiar su corriente de excitación pasando del plano conjugado imagen de la lente objetivo al plano focal, y así pasar sobre la pantalla de la imagen del cristal a su diagrama de difracción. Otra mejora importante, consiste en utilizar un doble condensador; esta lente permite enviar una cantidad pequeña de electrones sobre la preparación, y así no provocar más que un calentamiento localizado de la misma, siendo posible de esta

forma, el estudio de materiales fácilmente alterables por el haz electrónico.

El esquema típico de un microscopio electrónico se ha representado en la fig. 3-a. Aunque los detalles de construcción varíen considerablemente de un tipo a otro, se puede obtener una visión cualitativa de conjunto del sistema óptico haciendo referencia a la figura anterior. La fuente de electrones está constituida por un hilo de wolframio en forma de horquilla rodeado por una pantalla cilíndrica, polarizada negativamente respecto al filamento; como consecuencia de esta polarización negativa, el campo alrededor de la abertura circular actúa como una lente electrostática, que produce una imagen, -(denominada en la bibliografía como entrecruzamiento)-, de pequeño diámetro, en un punto situado debajo de la pantalla cilíndrica, conocido por cilindro de Wehnelt. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, la mayor parte de los electrones del haz se pierden en las paredes, excepto un estrecho cono que atraviesa el diafragma del condensador. La lente condensador, como ya se ha dicho, se utiliza tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la extensión de la zona iluminada del objeto. Los diámetros de los diafragmas del condensador, varían según el tipo de instrumento, si bien suelen estar comprendidos entre 0,1 y 0,5 mm. Después de atravesar el objeto, donde muchos electrones se dispersan, el haz penetra en el campo de la lente objetivo que produce una imagen aumentada del objeto. En el objetivo se suele colocar un diafragma de 10μ a 100μ de diámetro, para interceptar los electrones dispersados, pero generalmente esta precaución se omite en el estudio de muestras muy delgadas en las que la dispersión no es excesiva. Puesto que, para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es del orden de

100 x a 300 x, será necesario el uso de una o más lentes proyectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria. Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen en cambio este accesorio, aquellos aparatos dotados de dos lentes proyectoras. La imagen final se observa en una pantalla fluorescente, y al separar ésta del camino del haz, se impresiona una cámara fotográfica con dicha imagen.

En la fig. 3-a, se ha representado el esquema de un microscopio electrónico, cuyas dimensiones usuales pueden ser: del filamento a la lente condensadora unos 15 centímetros, y otro tanto de esta última al objeto; mientras que, del objetivo a la pantalla que recoge la imagen final puede haber unos 100 cm. El sistema completo deberá ser estanco y capaz de alcanzar un vacío superior a 10^{-4} mm Hg, lo que se consigue con la ayuda de bombas de difusión rápidas, en serie con bombas rotatorias. Otras partes importantes de un equipo de microscopía, que no han sido representadas en el esquema son, fuente de alimentación para crear el potencial del haz de electrones y de alimentación para las lentes magnéticas, medidores de vacío, tornillos de alineación, válvulas de vacío, controles de aumentos y enfoque, etc.

En las figs. 3-b y 3-c, se han representado los esquemas de las trayectorias del haz de electrones para dar lugar a una imagen en la pantalla fluorescente, o bien a un diagrama de difracción respectivamente.

3.2.2. Diagramas de difracción de electrones

En difracción de electrones, puede ocurrir que el haz sea difractado por un solo cristal, en este caso bajo ciertas condiciones de espesor de materia

atravesada y de proyección de la red cristalina, los diagramas de difracción que se observan en una pantalla o placa fotográfica, perpendicular al haz incidente, están constituidos por una distribución de máximos situados en los nudos de una red de dos dimensiones. Estos diagramas representan, en primera aproximación una imagen de un corte de la red recíproca del cristal por un plano tangente a la esfera de Ewald perpendicular al haz incidente.

La obtención de tales diagramas se efectúa mediante el examen por transmisión de una lámina delgada monocristalina, de espesor t , suficientemente pequeño para que sólo intervenga, esencialmente, la difusión de tipo elástico de los electrones. Si la muestra está constituida por diferentes partículas o granos de tamaño suficiente, -(al menos del orden del micrón)-, se puede en general en un microscopio electrónico, elegir un diagrama de selección que permita efectuar la difracción con una sola partícula. El número de máximos observados, es tanto mayor, cuanto más pequeño sea el espesor t del cristal, y cuanto menor sea la simetría de la red cristalina.

La relación entre los espaciados interplanares del cristal, la longitud de onda del haz de la radiación, y el ángulo que forman dicho haz con los planos responsables de la difracción, se expresa por la conocida ley de Bragg, que, despreciando la refracción, viene dada por la siguiente expresión:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$$

donde: d , es la distancia entre los planos de reflexión; θ , es el ángulo de Bragg, que se define como el formado entre el haz incidente y dichos planos; λ , es la longitud de onda de los electrones, y n es un número entero.

Cuando dichos planos cristalográficos presentan distintas inclinaciones, surgen dificultades al querer visualizar las pendientes relativas de los mismos. Ahora bien, la pendiente o inclinación de un plano queda fijada, por la geometría del plano mismo o por la geometría de la normal a dicho plano; la normal tiene una dimensión menos que el plano y puede ser más sencilla de situar que un plano. Por esta razón, en muchos problemas cristalográficos se usan normales a los planos, en lugar de los planos mismos. Surge así, el espacio recíproco para relacionar el espaciado interplanar e inclinación de los planos cristalinicos. Cada estructura cristalina tiene pues, asociadas dos redes importantes: la real y la recíproca. Una imagen microscópica de un cristal, es un mapa de su estructura cristalina real, mientras que un diagrama de difracción es un mapa de la red recíproca de ese cristal. Las dos redes están relacionadas por las siguientes expresiones:

$$\vec{A} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{a \cdot b \times c} \quad \vec{B} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{a \cdot b \times c} \quad \vec{C} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{a \cdot b \times c}, \text{ donde:}$$

\vec{A} , \vec{B} , \vec{C} son los vectores fundamentales de la red recíproca, dicha red debe ser consistente con la red cristalina real, y para ello se han de tomar como vectores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , los primitivos u otros convencionales.

De la interpretación de los diagramas de difracción puede obtenerse la siguiente información (88):

a) Esencialmente, la orientación de una muestra cuya identidad es conocida; la precisión es sólo de algunos grados debido a la distribución espacial de la intensidad, cuya dependencia con las posiciones atómicas viene dada por la relación:

$I \propto p F^2 d^2(hkl)$, donde: $d(hkl)$, es la distancia interplanar; F , es el factor de estructura; y p , es el número de planos equivalentes, es decir el número de planos para los que $d(hkl)$ son los mismos.

Sus principales aplicaciones son:

- 1.- Estudio de fenómenos de adsorción: orientación relativa del soporte y del depósito.
- 2.- Estudio de maclas: orientación relativa de la matriz y de la macla.
- 3.- Estudio de la precipitación: estructura y relaciones de orientación de los precipitados respecto a la matriz.
- 4.- Estudio estructural más completo de cristales delgados, cuando se asocia la difracción a la microscopía electrónica: orientación cristalográfica de un cierto número de planos, -(planos de defectos de apilamiento, dislocaciones, maclas, fronteras de grano,)-, y de líneas -(vectores de Burgers, líneas de dislocación,).

b) "Detección del orden" en ciertos materiales, que se traduce en la aparición de máximos suplementarios, denominados de "superestructura".

3.2.3. Cálculo de los espaciados interplanares

El estudio de la difracción de electrones por los cristales, tuvo su origen en la verificación experimental de la hipótesis de DE BROGLIE. Esta hipótesis constituye uno de los fundamentos de la física cuántica, y expresa, que si una partícula presenta un momento \bar{p} , $-(\bar{p} = m \bar{v}$, donde, m es la masa de la partícula, y \bar{v} su velocidad)-, puede representarse por

una longitud de onda asociada tal que: $\lambda = h/p = h/mv$, siendo $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ erg. seg la constante de Planck. La teoría de BROGLIE fue confirmada por DAVISSON Y GERMER, con electrones lentos, de 30-600 eV, y por THOMSON y REID, con electrones rápidos, de 10-60 Kv. El momento \bar{p} del electrón puede relacionarse con el potencial de aceleración V, (89) mediante la ecuación:

$$\frac{1}{2} m v^2 = V e, \text{ donde: } e \text{ es la carga del electrón.}$$

Uniendo ambas expresiones resulta:

$$\lambda = h / (2 m e V)^{\frac{1}{2}} = 12.225 / V^{\frac{1}{2}} \text{ \AA}$$

o bien, si se tiene en cuenta el efecto relativista:

$$\lambda = 12.225 / (1 + 9.76 \cdot 10^{-7} V)^{\frac{1}{2}} (V)^{\frac{1}{2}}$$

De esta expresión se puede deducir que, para un potencial de aceleración de los electrones $V = 50 \text{ Kv}$, $\lambda = 0.0551 \text{ \AA}$, y para $V = 100 \text{ Kv}$, utilizando normalmente en la mayoría de los equipos, el valor correspondiente de $\lambda = 0.0371 \text{ \AA}$. Este valor es muy pequeño comparado con las longitudes de onda habituales en la difracción de rayos X ($\lambda = 1 \text{ \AA}$ a 3 \AA). Esto indica, que la longitud de onda asociada a los electrones, es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas. De tal modo, que la radiación del haz de electrones podrá ser difractada por los átomos situados periódicamente en los nudos de una red cristalina, siguiendo leyes análogas a las de difracción de rayos X.

Una vez obtenido un diagrama de difracción de electrones, es ne-

cesario, en primer lugar, identificar los anillos o máximos de difracción y atribuirles los índices correspondientes, para ello trataremos de establecer la relación entre el radio de los anillos o distancias (R) entre los máximos de difracción, y la distancia reticular de una cierta familia de la red cristalina.

Si un haz de electrones colimado, incide sobre un cristal orientado de forma que, una serie de planos de éste satisfaga la condición de Bragg, el haz reflejado abandona el cristal formando un ángulo de 2θ con el haz original, y aparece como un punto sobre la pantalla, -(colocada a una cierta distancia L del cristal)- como se indica en la fig. 4-a; por otra parte, si hay presentes un gran número de microcristales, orientados al azar, las numerosas reflexiones que tienen lugar, formarán conos huecos de iluminación. Esto es lo que ocurre en un diagrama de polvo de una muestra microcristalina.

Teniendo en cuenta que, la longitud de onda del haz de electrones es muy pequeña respecto de $d(hkl)$, puede igualarse, en buena aproximación, en la expresión de la ley de Bragg $\sin \theta \approx \theta$, pudiéndose escribirse entonces: $\theta = n/2d(hkl)$. En el triángulo AOB, fig. 4-a, se cumple que:

$\text{tg } 2\theta = R/L \approx 2\theta$, ya que, 2θ es pequeño, y por sustitución en la expresión de la ley de BRAGG, se obtiene:

$$d(hkl) = L \lambda / R = K/R$$

en donde, K es constante para cada aparato utilizado con un potencial determinado, y se conoce con el nombre de "constante de cámara". La ecuación an

terior, permite el cálculo de los espaciados d (hKl), y por lo tanto de los parámetros reticulares, una vez que R , L y λ sean conocidos. En la práctica, el valor de R o ($2R$) se mide directamente sobre la placa de difracción, o una ampliación fotográfica (teniendo en cuenta en este segundo caso el factor de ampliación γ); sin embargo, L y λ no suelen ser evaluados independientemente, sino que, se hallan conjuntamente, es decir, su producto.

3.2.4. Determinación de la constante de cámara $K = L \cdot \lambda \cdot \gamma$.

El cálculo de la constante K de un microscopio electrónico, es particularmente delicado, debido a la influencia de varios factores: así, la variación de la posición de la muestra influye enormemente, encontrándose por ejemplo que, para los modernos objetivos de corta distancia focal, una variación de 0,5 mm en la altura de la muestra, provoca una variación de la longitud equivalente, L , del orden del 15%. Por otra parte, la medida de la longitud de onda asociada a los electrones, implica el conocimiento exacto del potencial de aceleración, siendo muy delicado realizar esta medida con precisión. Debido a estos factores, se prefiere determinar el producto $L \lambda$ por medio de una muestra "patrón"; el procedimiento consiste en añadir a la preparación problema, una sustancia cuyos espaciados reticulares sean bien conocidos, a la vez que, poco alterables por la temperatura; realizando su diagrama de difracción a continuación del diagrama de la sustancia problema; o bien, colocando las preparaciones patrón y problema en dos portamuestras diferentes, que se sitúan sucesivamente en la misma posición del objeto; a continuación se efectúan los dos tipos de diagramas de difracción.

Las películas de oro, óxido de magnesio, trióxido de molibdeno y cloruro de talio (muy tóxico) obtenidas por evaporación, resultan excelentes como patrones internos de medida.

La precisión de las medidas de $d(hkl)$ es del orden de la centésima en un microscopio electrónico.

En la interpretación de los diagramas de difracción, se tendrán que utilizar, frecuentemente, las siguientes relaciones de geometría analítica, válidas para sistemas de ejes rectangulares u oblicuos:

a) En una red dada la intersección de dos planos $(h_1 K_1 l_1)$ y $(h_2 K_2 l_2)$ define la dirección $[u v w]$ cuyos índices vienen dados por los determinantes:

$$u = \begin{vmatrix} K_1 & l_1 \\ K_2 & l_2 \end{vmatrix} \quad v = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \quad w = \begin{vmatrix} h_1 & K_1 \\ h_2 & K_2 \end{vmatrix}$$

deducibles mediante la siguiente regla:

$$\begin{array}{c} h_1 \\ h_2 \end{array} \left| \begin{array}{cc} K_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{array} \right. \times \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array} \times \begin{array}{c} h_1 \\ h_2 \end{array} \left| \begin{array}{cc} K_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{array} \right. \times \begin{array}{c} h_1 \\ h_2 \end{array} \left| \begin{array}{cc} K_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{array} \right. \times \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array}$$

b) Se dice que varios planos pertenecen a una "zona", si poseen una dirección común, denominada "eje de zona".

Un plano (hkl) pertenece a una zona $[u v w]$ si: $hu + kv + lw = 0$

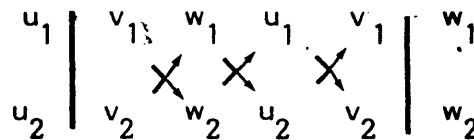
El plano $(h_3 K_3 l_3)$ pertenece a la misma zona que $(h_1 K_1 l_1)$ y $(h_2 K_2 l_2)$ si:

$$h_3 = mh_1 + nh_2$$

$$K_3 = mK_1 + nK_2 \quad mn \in \mathbb{Z}$$

$$l_3 = ml_1 + nl_2$$

c) En una red dada el plano determinado por dos direcciones $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ y $[u_2 \ v_2 \ w_2]$ es un plano (hkl) cuyos índices se obtienen como en a):



3.2.5. Método sistemático de asignación de índices

Uno de los métodos consiste en:

a) medir la distancia R al origen, -(o mejor $2R = D$, si es posible)-, de los tres máximos más próximos al centro, que formen con el origen un paralelogramo (fig. 4-b).

b) Calcular las distancias interplanares correspondientes $d(hkl)$, mediante la relación $d(hkl) = L/R = K/R$; o bien las distancias interplanares relativas correspondientes, tomando como referencia el máximo más próximo al origen:

$$d_1/d_2 = R_2/R_1, \quad d_1/d_3 = R_3/R_1$$

a continuación, comparar estos valores con los $d(hkl)$ calculados para la sus

tancia estudiada.

c) medir los ángulos ϕ , definidos para los máximos elegidos. Comparar dichos valores con los ángulos calculados a partir de los parámetros teóricos, para determinar los índices convenientes (signo y orden) atribuibles a cada máximo. Se añadirá, que las medidas angulares permiten eliminar toda ambigüedad, cuando la precisión de las medidas de R, no permite elegir entre dos valores de d (hkl) muy próximos.

d) completar la asignación de índices del diagrama, aplicando las reglas clásicas de adición vectorial, a los vectores \bar{g} (hkl) de la red recíproca correspondientes.

3.2.6. Procedimiento experimental

Los cristales seleccionados fueron machacados en un mortero de ágata y dispersos en butanol-1, mediante un aparato de ultrasonido. Los fragmentos cristalinos así obtenidos, se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de polivinilformal sobre la cual se ha depositado una película de carbón como soporte, mediante la utilización de un evaporador.

En nuestras observaciones hemos empleado un microscopio electrónico de alta resolución tipo SIEMENS ELMISKOP 102, cuya tensión de aceleración presenta un rango que comprende seis valores desde 20 Kv hasta 125 Kv, normalmente se ha trabajado a 100 Kv. Se ha utilizado un portamuestras goniométrico de doble inclinación, hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y desplazamiento vertical de 2 mm. El equipo está dotado de un dispositivo anticontaminante,

que hemos utilizado en nuestras observaciones. El método seguido, ha consistido en la selección de los cristales a bajos aumentos, y posteriormente, trabajar a alta resolución de las áreas seleccionadas de acuerdo con las necesidades en cada caso.

La constante de cámara K ha sido determinada a partir de monocristales de trióxido de molibdeno obtenidos por oxidación al aire de un hilo de metal, mediante una descarga eléctrica en los dos extremos de un trozo de dicho hilo, doblado en forma de v. Los cristales de MoO_3 , se recogieron directamente sobre la rejilla. En la figura 5-a, se puede observar la micrografía de uno de estos monocristales, que presentan hábito hexagonal. El diagrama de difracción de electrones correspondiente se presenta en la fig. 5-b.

Según lo mencionado anteriormente, y teniendo en cuenta los parámetros reticulares del MoO_3 dados en la referencia (5-0508) de las tablas A.S.T.M. (90).

MoO_3 , sistema cristalino ortorrómbico, y cuyos parámetros reticulares son: $a = 3.962 \text{ \AA}$; $b = 13.818 \text{ \AA}$; $c = 3.697 \text{ \AA}$.

Midiendo las distancias medias entre los planos (001) y (h00) resulta: $12.16 \times c = 12.16 \times 3.697 = 44.98 = K_1$

$$11.50 \times a = 11.50 \times 3.9662 = 45.56 = K_2$$

Calculando la media aritmética de ambas resulta finalmente una constante de cámara $K = 45.27 \text{ A.mm}$, para el factor de ampliación utilizado en dicho diagrama ($\gamma = 1.5 \times$.)

BURSIL, HYDE, y PHILIP (64,65,70) en sus estudios sobre los sistemas TiO_2 - Ti_2O_3 , TiO_2 - Cr_2O_3 , TiO_2 - Fe_2O_3 , observaron que el valor del espaciado $d(011)_r$, permanecía prácticamente constante utilizándolo en la determinación de la constante de cámara para cada diagrama de difracción.

En el presente trabajo, se ha podido comprobar a partir de los diagramas de difracción de rayos X y difracción de electrones, que esta situación se repetía de nuevo; por lo tanto, la reflexión $(011)_r$, suministra un excelente patrón interno de medida en cada uno de los diagramas de difracción de electrones, en el eje de zona correspondiente, que como veremos más adelante, suele ser $[\bar{1}\bar{1}]_r$. De este modo, la constante de cámara K , y los valores de los espaciados interplanares, pueden ser medidos con un buen acuerdo. A pesar de la enorme facilidad que esto supone en la interpretación de los diagramas de difracción, se ha comprobado repetidamente el valor de la constante de cámara utilizando los diagramas del trióxido de molibdeno como patrón interno.

3.2.7. Contraste de difracción

Algunos materiales en estado sólido y sobre todo, los minerales presentan un cierto desorden estructural según se ha podido deducir a partir de los datos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución. Este desorden está, normalmente relacionado con la presencia de defectos estructurales o de composición.

Por otra parte, los monocristales están a menudo fragmentados en pequeños dominios separados por intercaras planas de diferentes tipos. El origen de la fragmentación se atribuye normalmente a una transformación de fase, que

suele ir acompañada de una disminución de la simetría. El orden puede ser de naturaleza química, magnética o eléctrica, esto es, átomos de diferentes especies químicas puede ocupar diferentes subredes; los dipolos magnéticos pueden ordenarse ferromagnética o antiferromagnéticamente etc.

En los sólidos reales tenemos pues que, considerar y caracterizar microestructuras complicadas, entre los que se incluyen los siguientes efectos (91, 92):

- a) Cambios en la orientación, con o sin variación en la estructura o composición, esto es, granos, maclas, precipitados.
- b) Defectos de la red: puntuales, lineales, planos y de volumen (efectos debidos a desplazamientos elásticos).
- c) Transformaciones de fase:
 - 1. Cambios en composición, pero no en la estructura.
 - 2. Cambios en composición y estructura.
 - 3. Cambios en la estructura, pero no en la composición.
 - 4. Fronteras de interfases.

CONTRASTE DE DIFRACCION

Un haz de electrones al atravesar una muestra, experimenta un proceso de difusión por los átomos de ésta. Las inhomogeneidades existentes en la preparación hacen que los mencionados procesos de difusión resulten más acusados en unas regiones que en otras. Esto implica que la distribución de inten-

alidad a la salida de la muestra ya no es uniforme, sino que varía de un punto a otro.

Esta distribución de intensidad se constituye en objeto para el sistema óptico formado por las lentes del microscopio electrónico. Así pues, las variaciones existentes en dicha distribución se traducen finalmente en variaciones de intensidad sobre la imagen final en la pantalla. La expresión "contraste" representa una medida de dichas variaciones de intensidad en cada punto de la estructura de una micrografía electrónica. Se dice que el contraste es elevado, cuando lo son las variaciones de la mencionada intensidad. El contraste es una imagen determinada es función tanto de la naturaleza de la interacción del haz con la estructura de la muestra, como de las propiedades y ajuste del sistema óptico. Existen varios factores que contribuyen al mismo y se pueden clasificar en 6 grupos principales: 1. Fenómenos de contorno; 2. Esparcimiento amorfo; 3. Contraste de difracción; 4. Refracción; 5. Campos deflectores; 6. Factores debidos al instrumento (86).

Como hemos dicho anteriormente, el contraste es debido a que una parte importante de los electrones, que penetrarían por el cono de entrada si no hubiese muestra son difundidos por los átomos de ésta fuera de dicho cono. Estos electrones difundidos se pierden en las paredes de la columna, piezas polares, etc., pero, en determinadas circunstancias, pueden ser reimpulsados dentro del cono de entrada, dando lugar a la aparición de un fondo difuso. Para evitar este último proceso, se introduce el diafragma de objetivo. Lo anterior es válido independientemente de la naturaleza de la muestra; sin embargo, si ésta es cristalina, la naturaleza periódica de los cristales hace que, en determinadas condiciones, los planos de una familia difundan en forma coherente la onda electrónica incidente; se habla entonces de difracción por la familia de

planos, y las condiciones anteriores consisten simplemente en que la familia de dichos planos se encuentre cerca de una posición de Bragg.

El contraste de difracción se obtiene en la microscopía de transmisión cuando se cumplen las condiciones anteriores; para ello, se coloca un diafragma en el plano de la lente objetivo y con él se selecciona el haz transmitido, o uno de los difractados, para formar la imagen final sobre la pantalla; de esta imagen se dice así que presenta contraste de difracción. Básicamente, dicho contraste está producido por el hecho de que las distintas zonas de un cristal difractan de manera diferente, ya que las muestras reales no son cristales perfectos, sino que poseen cambios en las posiciones atómicas, y orientaciones locales diferentes de los planos cristalográficos en torno a los distintos tipos de defectos (dislocaciones, maclas, fronteras de grano...). Esto dará lugar a fenómenos tales como: cambios en las condiciones de difracción, esto es de la desviación existente con respecto al valor correspondiente a la condición de Bragg (s) y de los vectores \bar{g} de reflexión; cambios en el factor de fase al atravesar el haz las intercaras o en el factor de estructura y espesor efectivo, es decir, en la distancia de extinción. La situación puede llegar a ser bastante compleja, especialmente cuando la densidad de defectos es elevada o bien si estos interaccionan como ocurre en el caso de los cristales muy deformados. Es evidente por otra parte, que un cristal perfecto no daría lugar a contraste de difracción.

Si el haz utilizado para obtener la imagen es el haz directo (transmitido), la imagen final se denomina de campo claro; mientras que, si es uno de los haces difractados, dicha imagen se denomina de campo oscuro. Para conseguir una imagen en campo claro es necesario pues interceptar la intensidad transmitida, con lo que únicamente alcanza el plano de imagen la intensidad

difractada, esto puede conseguirse sin dificultad, mediante la introducción de una apertura excéntrica por debajo del plano del objeto. Pueden conseguirse resultados análogos empleando una apertura centrada e inclinando el haz, pero esta disposición exige una alteración del sistema de iluminación.

El contraste de difracción de electrones es un método ideal para la caracterización de los defectos extensos, que constituyen una parte del objeto de nuestro estudio. Desde el punto de vista de observación e identificación de planos CS aislados, el contraste de difracción es único. La combinación de técnicas de imagen de campo claro y oscuro, y el análisis de los diagramas de difracción correspondientes es esencial en el procedimiento de la caracterización de dichos defectos.

En los trabajos del estudio de contraste se recomienda la utilización de solamente dos haces electrónicos, esto es, que únicamente sean visibles en el diafragma de difracción el haz transmitido, y un haz difractado de intensidad elevada. Generalmente, la información requerida para el estudio y la interpretación de los diagramas de difracción que presentan condiciones de doble haz, consiste en el conocimiento de la orientación de la muestra, dirección del vector difractado, signo del valor de la desviación de la condición de la ley de Bragg (s), y espesor de la muestra problema.

3.2.8. Resumen de las teorías cinemáticas y dinámica de difracción.

Como ya se ha indicado anteriormente, el problema consiste en calcular la distribución de intensidad del haz en la superficie mas baja del

cristal, ya que las lentes se limitan a ampliar dicha distribución. Los procesos de transmisión y dispersión (difracción) del haz de electrones en los cristales reales son muy complicados, lo que implica, que el cálculo de la mencionada intensidad, es asimismo difícil.

Existen dos tratamientos teóricos para su estudio que son las teorías cinemática y dinámica de la difracción de electrones; ambas suministran un valor para la intensidad del haz procedente de la superficie más baja del cristal. La teoría cinemática original de HIRSCH, HOVIE, WHELAN, (93), da cuenta cualitativamente del contraste de los defectos más importantes. Sin embargo, la teoría cinemática es únicamente aplicable a muestras delgadas, y para condiciones ligeramente diferentes de la posición exacta dada por la ley de Bragg ($|s| > 0$), y sólo es válida cuando la amplitud del haz difractado es pequeña en comparación con la del haz transmitido; además, no tiene en cuenta en su tratamiento la dispersión adicional del haz difractado. La teoría dinámica tiene en cuenta este efecto, es decir, las interacciones entre las ondas difractadas y no difractadas, así como los haces con esparcimiento múltiple.

La distancia de extinción es un concepto importante en la técnica de difracción de electrones. Si se tiene un haz electrónico incidente sobre la superficie de un cristal, al progresar la propagación de dicho haz a través de aquel, la amplitud del haz difractado aumentará según el haz directo va siendo dispersado tal y como se indica en la fig. 6-a. Así, a una profundidad particular en el espesor de la sección cristalina, la amplitud del haz difractado será máxima. La distancia de extinción t_g es dos veces esta

distancia; es decir, que a la distancia de extinción la intensidad del haz difractado es máxima, luego pasa por un mínimo, y de nuevo se hace máxima debido a la posterior dispersión del haz difractado, etc. La distancia de extinción para la reflexión $\bar{g}_{(hkl)}$ puede ser escrita según HIRSCH y col. (93) mediante la expresión:

$$t_{\bar{g}(hkl)} = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_{\bar{g}(hkl)}}, \text{ donde:}$$

V_c = Volumen de la celda unidad.

$F_{\bar{g}(hkl)}$ = factor de estructura para el vector \bar{g} de la red recíproca de la reflexión (hkl).

θ = ángulo de Bragg.

λ = longitud de onda asociada a los electrones corregida por el efecto relativista.

Este efecto se observa como bandas en el cristal; la reducción en intensidad de las bandas, con el aumento de este último del espesor del cristal es un ejemplo del efecto de absorción anómala, esto es, la absorción de los electrones dentro de la muestra. Para bandas de espesor, el periodo de oscilación de la intensidad con el espesor, en el caso de que se cumpla la condición exacta de la ley de Bragg ($|s| \approx 0$), es igual a la distancia de extinción.

La teoría dinámica es aplicable en el caso de láminas gruesas, y cuando se cumple prácticamente la condición de Bragg ($|s| \approx 0$); estas dos condiciones prevalecen normalmente en un microscopio electrónico ordinario de trabajo. Como se ha mencionado anteriormente, en la teoría dinámica los

electrones del haz difractado pueden ser dispersados, existiendo además una interacción continua "dinámica" entre dos o más haces electrónicos. La intensidad difractada puede llegar a ser igual en magnitud, a la intensidad incidente.

Para calcular la amplitud de los haces electrónicos que se han propagado a través del cristal, se puede utilizar la denominada "aproximación de la columna", fig. 6-b, en la que se considera que, la contribución a la intensidad en un punto de la cara inferior del cristal procede únicamente de los átomos situados en una columna de unos pocos Å de diámetro, paralela a la dirección de los haces difractados, es decir, supone que la función de onda en la superficie más baja de una columna delgada de un cristal con una falta, es la misma que en la superficie de un cristal de extensión lateral infinita, con la falta situada paralela a la superficie y presentando el mismo vector de desplazamiento.

Por lo tanto, un cristal que contenga una falta inclinada puede considerarse formado por una serie de columnas, con la falta a diferentes profundidades dentro del cristal.

Por otra parte, los defectos planos pueden describirse en términos de vectores de traslación, denominados vectores de desplazamiento $\bar{R}(x, y, z)$, ya que representan los desplazamientos de unos átomos, con relación a sus posiciones normales en la red. Debido al desplazamiento de los átomos dentro de la columna sombreada (fig. 6-b), por la presencia del defecto, se origina una diferencia relativa de fase en las ondas difractadas, a ambos lados del plano frontera de la falta, que viene dada por la ecuación:

$$\alpha = 2\pi \cdot \bar{g} \cdot \bar{R}, \text{ donde:}$$

α , es el ángulo de fase.

\bar{g} , es el vector recíproco de la reflexión operante.

\bar{R} , es el vector general de desplazamiento.

De esta forma, en un cristal con defectos se incluye el factor α , en las ecuaciones de la amplitud de la onda difractada, pudiendo escribirse,

(92):

$$\psi \sim \int_{\text{cristal}} \exp \left(2\pi i (\bar{g} + s) \cdot (r'_n + R) \right) d_z$$

o bien: $\psi \sim \int_{\text{cristal}} \underbrace{\exp \left(2\pi i s r'_n \right)}_{\text{cristal perfecto}} \underbrace{\exp \left(2\pi i \cdot \bar{g} R \right)}_{\text{contribución del defecto}} d_z$

Varios autores, entre ellos GEVERS, van LANDUYT y AMELINCKX, (94-99), han deducido expresiones matemáticas para el cálculo de las intensidades de los haces transmitido (T) y difractado (S) en un cristal de espesor Z_0 en el que existe una falta de apilamiento inclinada con respecto al haz electrónico y representada la línea de trazos $\bar{A}\bar{B}$, y situada a una profundidad Z_1 , (fig. 6-b), en presencia de absorción. Las ecuaciones propuestas son las siguientes:

$$a) I_T = I_T(1) + I_T(2) + I_T(3)$$

donde:

$$I_T(1) = \frac{x^2 + \cos^2(\alpha/2)}{2(1+x^2)^2} \left[\cos h(2\pi\sigma_i Z_0 + 4\theta) + \cos(2\pi\sigma_r + 2\psi) \right]$$

$$I_T(2) = \frac{\text{sen}^2(\alpha/2)}{2(1+x^2)^2} [\cos h 4\pi\sigma_i u + \cos 4\pi\sigma_r u]$$

$$I_T(3) = \frac{x \text{sen}^2(\alpha/2) x^2 + \cos^2(\alpha/2)^{\frac{1}{2}}}{(1+x^2)^2} [\text{sen}(2\pi\sigma_r Z_1 + \phi) \cdot \text{sen} h(2\pi\sigma_i Z_2 + 2\theta) + \text{sen}(2\pi\sigma_r Z_2 + \phi) \text{sen}(2\pi\sigma_r Z_1 + 2\theta)]$$

b) $I_s = I_s(1) + I_s(2) + I_s(3)$

$$I_s(1) = \frac{x^2 + \cos^2(\alpha/2)}{2(1+x^2)^2} [\cos h(2\pi\sigma_i Z_0 + 4\theta) - \cos(2\pi\sigma_r Z_0 + 2\phi)]$$

$$I_s(2) = \frac{\text{sen}^2(\alpha/2)}{2(1+x^2)^2} [\cos h 4\pi\sigma_i u - \cos 4\pi\sigma_r u]$$

$$I_s(3) = \frac{\text{sen}(\alpha/2) \cdot x^2 + \cos^2(\alpha/2)^{\frac{1}{2}}}{(1+x^2)^2} [\text{sen}(2\pi\sigma_r Z_1 + \phi) \cdot \text{sen} h(2\pi\sigma_i Z_2 - 2\theta) - \text{sen}(2\pi\sigma_r Z_2 + \phi) \text{sen} h(2\pi\sigma_i Z_1 + 2\theta)]$$

donde: Z_0 , es el espesor de la muestra; Z_1 y Z_2 los espesores, definidos en la figura 6-b,

$$u = \frac{Z_1 - Z_2}{2}$$

$x = s t_g$; s , error de excitación

t_g , distancia de extinción

Las otras funciones ϕ , θ , σ_r , σ_i son función de x , y sus definiciones se pueden consultar en los trabajos originales (HASIMOTO, 1961, (98); HIRSCH y col., 1965 (93); AMELINCKX y col., 1972 (97)).

Según se ha expuesto anteriormente, la amplitud de la onda del haz

de electrones para un cristal perfecto, es modificada por el factor de fase $\alpha = 2\pi \bar{g} \cdot \bar{R} = 2\pi \cdot N$, N puede ser cero, entero o fraccionario. Es ahora posible, determinar el vector de desplazamiento $\bar{R}(x, y, z)$ de una falta aislada, conociendo el factor de fase α y la reflexión operante $\bar{g}_{(hkl)}$. El valor de α puede ser estimado a partir de imágenes de campo claro y oscuro de varias reflexiones. El caso de mayor utilidad en trabajos de contraste es cuando las bandas de espesor desaparecen, porque α es entonces claramente igual a cero, y pocas ambigüedades pueden presentarse; el método a seguir (91), consiste en encontrar tres reflexiones \bar{g}_i linealmente independientes, en las que los defectos sean invisibles. Entonces se puede escribir:

$$\bar{g}_i \cdot \bar{R} = N_i, \quad i = 1, 2, 3$$

donde: N_i , debe ser cero o un número entero.

Para poder dar valores arbitrarios a N_i , es necesario restringir los valores de \bar{g}_i utilizados en el sistema de ecuaciones, a los órdenes más bajos de reflexión, para los que una falta está extinguida; si $\bar{R}(x, y, z)$ es una solución del sistema, entonces $-\bar{R}(x, y, z)$ también lo es, y estas dos soluciones no son necesariamente equivalentes, a menos que la diferencia entre ambos vectores, (esto es $2\bar{R}$), sea, asimismo, un vector de la red recíproca. Una combinación lineal de dos soluciones es también solución del sistema.

El plano de la falta se obtiene fácilmente, si se consigue orientar la muestra de modo que, la falta esté paralela al haz incidente; continuando con las rotaciones necesarias en el sistema de lentes del microscopio, el

vector de la red recíproca normal a la falta define su plano.

La teoría dinámica predice la dependencia de la intensidad de las bandas de espesor, sobre el signo de α (en el caso de $\alpha \neq \pi$). En campo claro para α positivo, la primera banda es clara; mientras que, para α negativo, la primera banda es oscura. Lo contrario se cumple para imágenes en campo oscuro. Estos criterios pueden utilizarse, para determinar si una falta es intrínseca o extrínseca; se dice, que una falta es extrínseca cuando surge por inserción de un plano extra de átomos en la estructura del material, e intrínseca si el defecto se origina por la eliminación de un plano de átomos.

J. VAN LAUDUYT y col. (95) han asignado dos letras griegas a diferentes tipos de defectos planos: fronteras- α , definidas como las que presenta un único cambio de fase al atravesar la falta el haz de electrones; mientras que, fronteras- δ , cuando hay un cambio en las condiciones de difracción a cada lado de la falta, este cambio viene dado por la expresión:

$$\delta = S_1 \cdot \text{tg}_1 - S_2 \cdot \text{tg}_2$$

Como ejemplo de fronteras tipo α se pueden citar las faltas de apilamiento y los planos CS; mientras que las maclas y las fronteras de dominios son ejemplo de fronteras δ . Existen asimismo fronteras mezcla de α y δ .

En la tabla III-1, se presenta un resumen de los tipos de defectos más comunes en los materiales cristalinos; así como, las características referentes al tipo de imagen, diagrama de difracción, y criterio de extinción

de dichos defectos (91).

3.3. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (R.P.E.)

El electrón tiene un momento angular intrínseco, conocido como espín, y que se representa por \bar{S} . El espín electrónico viene caracterizado por el número cuántico $s = \frac{1}{2}$ y su componente a lo largo de una dirección determinada, designada generalmente como eje z, puede tomar solo los valores $\mp \frac{1}{2} h/2\pi$, siendo h la constante de Planck; estos valores están caracterizados por el número cuántico $m_s = \mp \frac{1}{2}$. De este modo, un electrón presenta dos estados diferentes de espín, que se designan como:

$$\begin{aligned} m_s = +\frac{1}{2} & \quad (\uparrow) \text{ o } \alpha \\ m_s = -\frac{1}{2} & \quad (\downarrow) \text{ o } \beta \end{aligned}$$

El espín del electrón da origen a un momento magnético, μ_e , cuya componente en la dirección del eje z, μ_e^z puede tomar solamente los valores correspondientes a los números cuánticos $m_s = \mp \frac{1}{2}$. La relación existente entre μ_e^z y m_s viene dada por la expresión:

$$\mu_e^z = m_s \cdot g_e \beta, \text{ donde:}$$

β , es una constante (conocida como magnetón de BOHR y que presenta el valor de $9.2732 \cdot 10^{-28} \text{ J. gauss}^{-1}$; g_e , es una constante adimensional que, en el caso de un electrón libre toma el valor de 2.00232.

Para la resonancia de espín electrónico la dirección del eje z se

identifica con la del campo magnético aplicado. En estas condiciones es la componente μ_e^z del momento magnético la que resulta responsable del comportamiento del electrón en el campo magnético externo. En ausencia de este campo magnético los dos estados de espín, con $m_s = +\frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$ son degenerados; ahora bien, cuando se somete a un campo magnético externo H_0 una sustancia que contiene electrones desapareados, estos adquieren una energía adicional, es decir, el campo magnético externo en la dirección del eje z, interacciona con el momento magnético del electrón, provocando el desdoblamiento del estado doblete en dos niveles energéticos diferentes (efecto Zeeman). La energía de interacción E, viene dada por la formulación clásica por:

$$E = -\mu_e^z H_0 = m_s g_e \beta H_0$$

por lo que los dos niveles de energía correspondientes a los dos estados de espín son:

$$E_1 = -\frac{1}{2} g_e \beta H_0$$

$$E_2 = +\frac{1}{2} g_e \beta H_0$$

siendo la diferencia energética entre ambos niveles:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g_e \beta H_0.$$

Los electrones en el estado más bajo de energía ($m_s = -\frac{1}{2}$) pueden ser excitados al estado más elevado ($m_s = +\frac{1}{2}$) mediante una radiación electromagnética cuya frecuencia, ν_0 , cumpla la condición:

$$h \nu_0 = \Delta E = g_e \beta H_0$$

que se denomina como condición de resonancia. La observación de estas transiciones constituye la base de la espectroscopía de R.P.E. La condición de resonancia puede alcanzarse experimentalmente bien sea variando el campo H , o variando ν , (o ambas a la vez). Por razones técnicas, sin embargo, se prefiere mantener constante la frecuencia y variar la intensidad de campo hasta alcanzar la resonancia.

En la fig. 7-a (100), se indica la representación del desdoblamiento de los niveles de espín de un electrón bajo la influencia de un campo magnético externo, así como la señal de resonancia de espín, fig. 7-b, correspondiente a la transición $m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$. En la práctica esta señal suele registrarse como la derivada de la intensidad de absorción, A , con respecto a la intensidad de campo H , y en función de H , es decir dA/dH , frente a H .

3.3.1. Sistemas multielectrónicos

De momento sólo se ha considerado la interacción de un electrón con un campo magnético externo. Sin embargo, los electrones en los átomos o iones poseen, además del momento magnético de espín un momento magnético angular, ambos momentos interactúan entre sí dando un momento magnético resultante, es decir, que en un estado atómico, cuando se tiene en cuenta la interacción espín-orbital, únicamente quedan definidos el impulso angular total y su componente en una dirección, (101). Los impulsos angulares de órbita y de espín carecen de significado preciso, y lo mismo ocurre, naturalmente con los números cuánticos respectivos L , M_L , S y M_S . Se cono-

cen dos formas límites de interacción denominadas:

1º.- Acoplamiento de RUSSELL-SAUDERS, o LS.

2º.- Acoplamiento JJ.

En el acoplamiento LS se supone que los impulsos angulares orbitales de cada uno de los electrones \bar{l}_i están fuertemente acoplados entre sí, para dar el impulso angular total de órbita \bar{L} , de donde resulta que los estados electrónicos con distinto valor de L tienen energía distinta y, asimismo, que los impulsos angulares de espín de cada uno de los electrones, \bar{s}_i , están también fuertemente acoplados entre sí, para dar el impulso total de espín \bar{S} , con lo que los estados con distinta multiplicidad tienen también energía diferente. Por el contrario, se supone muy débil el acoplamiento entre los impulsos totales de órbita, \bar{L} y de \bar{S} , para dar el impulso angular total \bar{J} . Esta débil interacción, de naturaleza magnética es responsable del desdoblamiento de los multipletes con varios niveles o componentes muy próximos, que difieren entre sí en el valor de J. Este acoplamiento puede representarse simbólicamente en la forma:

$$(l_1, l_2, l_3, \dots) (s_1, s_2, s_3, \dots) \rightarrow (L, S) \rightarrow J$$

En el acoplamiento JJ, se supone una fuerte interacción espín órbita para cada uno de los electrones, es decir, que se acoplan fuertemente los impulsos orbitales, \bar{l}_i , con los respectivos de espín, \bar{s}_i , para dar el impulso angular total, \bar{j}_i , para cada electrón. Estos impulsos angulares individuales, \bar{j}_i , se acoplan por el contrario, muy débilmente, para dar el impulso angular total \bar{J} . Simbólicamente, este acoplamiento puede representarse en la forma:

$$(l_1, s_1) (l_2, s_2) (l_3, s_3) \dots \implies (j_1, j_2, j_3 \dots) \implies J$$

En este caso, carecen de significado los impulsos angulares totales de órbita \bar{L} , y de espín \bar{S} , y naturalmente los números cuánticos L y S, teniendo sólo sentido J y M_J .

El acoplamiento LS describe con suficiente aproximación la situación para los iones de la primera serie de transición.

3.3.2. Estructura fina

La mayoría de los iones de los metales de transición, presentan más de un electrón desapareado en su estado fundamental, es decir $S > \frac{1}{2}$. Por la aplicación de un campo magnético externo H_0 , este estado fundamental se desdobra en $(2S + 1)$ niveles energéticos entre los que pueden producirse transiciones electrónicas sin más limitaciones que la impuesta por la regla de selección $\Delta M_S = \pm 1$. En el caso más sencillo, todas estas transiciones tendrían lugar a la misma frecuencia, dando lugar a una línea única en el espectro de R.P.E. No obstante, cuando el ión paramagnético se encuentra en presencia de un campo cristalino, es frecuente que se produzca un desdoblamiento de los niveles de espín aún en ausencia de campo magnético externo. Este fenómeno se conoce como desdoblamiento en campo cero y el espectro de resonancia mostrará, por lo tanto varias líneas, a cuyo conjunto se denomina estructura fina del espectro.

3.3.3. Estructura hiperfina

Si el núcleo del átomo (ión) paramagnético posee momento magnético aparecerá una interacción entre éste y el momento magnético electrónico. Este efecto puede tratarse teóricamente bien como una interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético creado en el núcleo por la nube electrónica, o bien en términos de la interacción entre el momento magnético electrónico y el campo magnético creado por el núcleo (102).

El espín nuclear está caracterizado por un número cuántico I que puede tomar los valores: $0, \frac{1}{2}, 1, 3/2, 2 \dots$. En presencia de un campo magnético externo, la componente de I en la dirección del campo, M_I , puede tomar $(2I + 1)$ valores observables que corresponden a las posibles orientaciones del momento magnético nuclear con relación al campo externo aplicado, y vienen caracterizadas por el número cuántico $M_I = (I, I-1, \dots, -I)$. En presencia de un campo magnético de intensidad elevada, los momentos angulares nuclear y electrónico están cuantizados independientemente, y el campo magnético local, \bar{H} local, creado por el momento magnético nuclear se suma vectorialmente con el campo magnético, \bar{H} externo, para dar un campo efectivo, \bar{H} efectivo, que vale:

$$\bar{H} \text{ ef.} = \bar{H} \text{ ext.} + \bar{H} \text{ loc.}$$

dado que existen $(2I + 1)$ valores posibles de M_I , habrá también $(2I + 1)$ valores posibles de \bar{H} loc.; esto significa, que, en general, se observarán transiciones de resonancia a $(2I + 1)$ valores distintos del campo magnético externo. Como consecuencia, se produce un desdoblamiento de las líneas de resonancia que se conoce como estructura "hiperfina" del espectro. El

ejemplo más sencillo de estructura hiperfina, es el de un átomo o ión, en el que $S = \frac{1}{2}$, $L = 0$, $I = \frac{1}{2}$, donde cada nivel electrónico ($M_S = \pm \frac{1}{2}$), se desdobra en dos subniveles ($M_I = \pm \frac{1}{2}$). Los dos valores del campo magnético externo para los que tiene lugar la transición de resonancia vienen dados por:

$$H_0 = (H'_0 \pm A/2) = (H'_0 - AM_I), \text{ donde:}$$

$A/2$ es el valor del campo magnético local.

H'_0 es el valor del campo magnético externo necesario para producir resonancia cuando $A = 0$.

La magnitud A , que se mide por la separación entre dos líneas del espectro hiperfino, se denomina constante de desdoblamiento hiperfino.

En general, todo átomo (ión) paramagnético cuyo núcleo posee momento angular resultante es susceptible de presentar estructura hiperfina en el espectro de resonancia. Por otra parte, los núcleos con número par de protones y neutrones presentan $I = 0$, si el número de ambos es impar, los valores de $I = 1, 2, 3, \dots$ y por último, los núcleos en los que el número de uno es par y el del otro es impar el valor de $I = 1/2, 3/2, 5/2$.

3.3.4. El tensor g

El factor de desdoblamiento espectroscópico, g , se define a partir de la condición de resonancia $h\nu_0 = g\beta H_0$, este factor para el caso de un electrón libre, presenta el valor de 2.00232; si los electrones están ligados a átomos o iones, el valor de g se desvía del anterior. Las causas de desviación son debidas principalmente a las interacciones magnéticas por la presencia de momento magnético angular orbital de los electrones desapareados. Así, los iones que no poseen

degeneración orbital en su estado fundamental, tales como Fe^{3+} y Mn^{2+} , presentan valores de g próximos al del electrón libre.

En general el valor de g , varía con la orientación del campo de cristal con relación al campo magnético externo. Esta anisotropía del factor g puede resumirse mediante un tensor de segundo orden que, en un sistema cartesiano generalizado, se puede escribir de la forma:

$$g = \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix}$$

En la mayoría de los casos, el tensor g es simétrico ($g_{ik} = g_{ki}$), y por lo tanto existe un sistema de ejes principales que permiten su diagonalización; es decir un sistema de ejes para los que:

$$d_g = \begin{vmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{vmatrix}$$

Los elementos de d_g reciben el nombre de valores principales del tensor g . Si los tres ejes X, Y, Z , son equivalentes, como en el caso de un octaedro, tetraedro, cubo, ... $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ y el factor g resulta isótropo. En el caso de un cristal que presenta un eje de simetría único de orden ternario o superior (eje z), los ejes X e Y resultan equivalentes, por lo que $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$. Normalmente

te en este caso se designa al factor g en la dirección paralela al eje de simetría como $g_{||}$ (es decir, $g_{||} = g_{zz}$), y el valor de g en la dirección perpendicular al eje de simetría se indica g_{\perp} ($g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$).

3.3.5. Procedimiento experimental

El estudio por R.P.E. ha sido efectuado en un espectrómetro (JEOL), modelo JES-PE - 3X, -(emplea como generador de microondas un Klystron ,trabajando en banda X, frecuencia : 9.1-9.6 GHz, $h\nu = 0.3 \text{ cm}^{-1}$), con potencia de salida variable, entre 0.1-100 mW). Usa una modulación de 100 KHz.

Las muestras se introducen en una cavidad resonante cilíndrica que, a través de un diafragma circular ajustable, se acopla a la radiación, conducida hasta la misma por un guía de ondas rectangular. Los espectros pueden registrarse a temperatura ambiente, o bien a temperatura de nitrógeno líquido ($T = 77^{\circ}\text{K}$), con ayuda de un vaso Dewar con prolongación de cuarzo de pureza espectrosocópica, incluido en los accesorios del espectrómetro. Asimismo, se dispone de un sistema de temperaturas controlables, que permiten mantener la muestra entre $T = 100^{\circ}\text{K}$ y $T = 580^{\circ}\text{K}$, durante la obtención del espectro, por medio de un sistema combinado de flujo de nitrógeno frío o de aire y un horno calefactor del mismo, situado a la entrada de la cavidad resonante.

En el cálculo de los valores de los parámetros del espectrómetro se ha utilizado como patrón interno una solución sólida $\text{MgO} + \text{Mn}^{2+}$, cuyo espectro está constituido por una estructura hiperfina de seis picos característicos, igualmente espaciados, con un factor de desdoblamiento $g = 2.0066$, muy próximo al del electrón libre.

Teniendo en cuenta, que los elementos metálicos titanio y vanadio presentes en los materiales objeto de estudio de la presente memoria, pueden adoptar diferentes estados de oxidación, según las condiciones de tratamiento, se ha utilizado la técnica de R.P.E., con el fin de llegar a saber, en que forma se han incorporado los iones V^{3+} en la red del dióxido de titanio (TiO_2).

La técnica de R.P.E. es particularmente sensible y útil en el estudio de sólidos dopados con una débil concentración de iones paramagnéticos; permitiendo determinar la simetría del entorno de los mismos y su posición reticular o intersticial a partir de los valores del parámetro g. (factor de desdoblamiento espectroscópico).

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales del estudio por microscopía y difracción de electrones irán describiéndose en el curso de la discusión, en la medida en que ello sea conveniente para una mayor claridad de la misma.

Dada la amplitud del margen de composición estudiado 99.912% $\text{TiO}_2 + 0.188\% \text{V}_2\text{O}_3 \longrightarrow 51.600\% \text{TiO}_2 + 48.400\% \text{V}_2\text{O}_3$, y la variedad de los fenómenos físicoquímicos y en particular estructurales que aparecen en el mismo, nos ha parecido conveniente dividirlo en diferentes regiones, de acuerdo con las analogías existentes dentro de cada una de ellas. Es evidente sin embargo que, dado que nuestro interés consistía en el análisis global de dicho margen de composición, esta discusión no terminará sin estudio comparado de los resultados obtenidos en todos y cada uno de dichos márgenes composicionales.

III.1. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $M = \text{V} + \text{Ti}$; $x = 1.999-1.972$

III.1.1. Defectos aislados

El citado margen de composición abarca la región comprendida entre TiO_2 dopado con 0.188% V_2O_3 y TiO_2 con 5.229% V_2O_3 . Las muestras que resultan, así como sus composiciones y condiciones de preparación, se indican en la tabla I, y se han denominado A1, B1, B2, B3, C1, C2, y D1.

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes, se han presentado en las tablas II-1 y II-2; se puede observar una notoria similitud en los mismos (veáse figura 8), puesto que solamente aparecen las reflexiones del dióxido de titanio. El estudio detallado de estos espaciados, por ejemplo en el caso de la muestra B3 ($V_{0.020} Ti_{0.980} O_{1.990}$), permite constatar que la introducción de pequeñas cantidades de vanadio en la matriz del rutilo, da lugar a la disminución en los parámetros reticulares y, consecuentemente, en el volumen de la celdilla unidad:

RUTILO (TiO_2) (13)	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
	4.5937	2.9581	62.43
MUESTRA B3	4.590 (1)	2.956 (1)	62.27 (3)

Esta disminución se suele atribuir (103) a la formación de pares V-V, análogos a los existentes en el VO_2 . No obstante, de este aspecto hablaremos más detalladamente al considerar los resultados de R.P.E.

El análisis de estas muestras por medio de microscopía y difracción de electrones indica, sin embargo, la existencia de varios tipos de defectos extensos, dispuestos en diferentes orientaciones cristalográficas. Describiremos, a continuación y por este orden, las faltas que aparecen en $(101)_r$ y en $(132)_r$. (*)

III.1.1.1. Faltas en $(101)_r$

El estudio por microscopía y difracción de electrones de la mues-

(*) El subíndice r se refiere a la celda o subcelda rutilo, TiO_2 .

tra Al ($V_{0.002} Ti_{0.998} O_{1.999}$) \leftrightarrow 0.188 % V_2O_3 , que constituye la de menor concentración de agente dopante, suministra diagramas de difracción de electrones análogos al que se presenta en la figura 9-c, placa 3757. Este corresponde a un cristal de estructura tipo rutilo en su eje de zona $[100]_r$. En él se observa la presencia de un cierto alargamiento en las direcciones de los vectores \bar{g}_{011} y $\bar{g}_{0\bar{1}\bar{1}}^{(x)}$, lo que sugiere la presencia de defectos perpendiculares a ambas direcciones. El ángulo θ calculado entre estos vectores es de 65.52° ; mientras que, el observado es de $(65,5 \pm 0,5)^\circ$. En la fig. 9-b, placa 3752, se presenta un diagrama de difracción de electrones correspondiente al mismo cristal y que presenta condiciones de doble haz para la reflexión $\bar{g}(01\bar{1})_r$; en dichas condiciones, las faltas son visibles con marcado contraste, en imágenes de campo claro, fig 9-a, placa 3753, y campo oscuro. El ángulo experimental, observado entre estas faltas en la citada micrografía, es de $(66.0 \pm 0,5)^\circ$.

En la fig. 10-a, placa 3617, se presenta una micrografía correspondiente a un cristal de la muestra B2 ($V_{0.020} Ti_{0.980} O_{1.990}$) \leftrightarrow 1.878 % V_2O_3 . Puede observarse, especialmente en las proximidades del extremo del cristal, esto es, donde la transmisión electrónica es mayor, la presencia de una serie de bandas compuestas por franjas claras y oscuras. Este tipo de observaciones puede atribuirse, - (como se ha visto anteriormente, en el estudio general del contraste de difracción) -, a la existencia de faltas en el cristal que no están paralelas al haz electrónico. El correspondiente diagrama de difracción de electrones se muestra en la fig. 10-b, placa 3616, y puede interpretarse como debido a un cristal de rutilo en el eje de zona $[100]_r$. Como en el caso anterior, del análisis de la orientación del cristal con respecto al diagrama de difracción puede deducirse que dichas faltas se encuentran paralelas a los planos $(011)_r$, lo que

(x) Para facilitar la composición mecanográfica, representaremos los vectores recíprocos \bar{g}_{hkl} por $\bar{g}(hkl)$

viene confirmado por el hecho, que se aprecia en la fig. 10-b, de que los máximos de difracción presentan una cierta elongación o alargamiento en la dirección del vector \bar{g} (011). Esto se observa aún más claramente en la ampliación fotográfica presentada en la fig. 10-c, placa 3616. Las faltas presentan bandas de contraste débil. Por otra parte, en el diagrama no se observan condiciones de doble haz; su utilidad reside sin embargo, en ser el punto de partida para la determinación de las características de las faltas, y en particular para conocer el vector de desplazamiento por medio de la utilización de las condiciones de doble haz que describiremos a continuación.

Mediante el análisis de los espaciados "d" observados y calculados, así como de los ángulos correspondientes entre dichos planos de reflexión, se han asignado, de un modo sistemático, índices de Miller a las reflexiones que aparecen en los diagramas de difracción para una serie de orientaciones diferentes de la misma muestra. Las faltas son visibles con marcado contraste en imágenes de campo claro y oscuro para las reflexiones: \bar{g} (01 $\bar{1}$), placa 3618; \bar{g} (0 $\bar{1}$ 1), placa 3622; \bar{g} (0 $\bar{3}$ 3), placa 3633, y \bar{g} (130), placa 3637, indicados en las figs. 11-a, (3619), -b; 12-a (3623), -b; 13-a(3631), -b -c; y 14-a (3636), -b- (3637), -c(3638) respectivamente, así como para el vector recíproco \bar{g} (031) placas 3642 y 3643. Mientras que, casi desaparecen para la reflexión \bar{g} (002), placa 3640, fig. 14-d; y como se puede ver en el diagrama de difracción, fig. 14-e, placa 3639, el segundo máximo de difracción del doble haz presenta un cierto alargamiento, y a la vez se hayan presentes varios otros máximos de difracción muy débiles, lo que hace que las faltas no estén extinguidas completamente (48).

Según se ha indicado anteriormente, se trata de encontrar un vec

tor de la red rutilo que satisfaga dichas condiciones de visibilidad e invisibilidad. Dado que Bursill y Hyde (48) demostraron la operatividad del vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle$ en el caso del sistema binario Ti-O, TiO_{2-x} , nuestra elección de este vector es obligada en un primer análisis.

Como resumen de las observaciones efectuadas en las citadas muestras, en la tabla III-2 se presenta una lista de los valores $\bar{g} \bar{R} = N$, para las diferentes reflexiones g (hkl) que mostraban condiciones de doble haz. En todos los casos se trata de órdenes de reflexión bajos. Asimismo, se puede comprobar en la mencionada tabla que existe un buen acuerdo entre los valores de N y las imágenes experimentales, se confirma de este modo que las faltas en (101) poseen un vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle$.

Es interesante señalar que la operación cristalográfica $\left\{ (101) \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle \right\}$ sobre la estructura rutilo no produce variación en la composición, sino que por tratarse de un desplazamiento paralelo al plano de la falta, fig. 15-a, da lugar a fronteras de desplazamiento conocidas como fronteras de antifase APB (en la bibliografía inglesa "antiphase boundary"), en las cuales la red de oxígenos es continua y las hileras de átomos metálicos están desplazadas mutuamente, es decir, en antifase. Efectivamente, el vector $\frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle$ conecta en la red rutilo, una posición normal de la subred metálica, por ejemplo (000) con una posición normalmente vacía, por ejemplo $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, con lo que el desplazamiento de una porción del cristal con respecto a otra, paralelamente a un plano (101), coloca la correspondiente fracción de átomos metálicos a posiciones octaédricas que normalmente están vacías, por ello no modifica la red de oxígenos, ni la coordinación de los cationes.

III.1.1.2. Fronteras de antifase APB (101) y planos CS (132) conjuntamente.

La fig. 16-a, placa 3436, presenta un área de la muestra C1, $(V, Ti)O_{1.983} \Leftrightarrow 3.133\% V_2O_3$, con fuerte contraste en las faltas presentes pero dado que no están paralelas al haz no se pueden ver claramente. El diagrama de difracción de electrones correspondiente a esta orientación se presenta en la fig. 16-b, placa 3435, y se puede interpretar como un rutilo en el eje de zona $[31\bar{1}]_r$. Con el fin de conocer los defectos que originan dichos tipos de bandas, se ha efectuado, un análisis del contraste observado para los mismos en diferentes orientaciones, esto es para diferentes condiciones de difracción, en la línea del estudio descrito en el apartado anterior.

Los dos tipos de bandas a que dan lugar los defectos presentes, son visibles con fuerte contraste en imágenes de campo claro para las reflexiones: \bar{g} ($\bar{1}30$), \bar{g} (130), y \bar{g} ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) tal como se puede ver en las figs.: 17-a (3436) y b (3445); 17-c (3461)-d (3460) y 20-a (3457)-b(3456) respectivamente. Mientras que, para las reflexiones \bar{g} (002), placas 3443-3444; \bar{g} (131) y $\bar{+}\bar{g}$ ($0k0$) con $k = \text{par}$, ambos tipos de faltas son invisibles, tal y como se indica en las figs.: 21-a (3470) y b(3471) y fig. 20-c (3465) y d (3464) respectivamente.

Por otra parte, en las figs.: 18-b (3447) -d (3450); 19-b (3452) y d (3454); y 21-d (3472) se aprecian condiciones de doble haz para las reflexiones: $\bar{+}\bar{g}$ (011), $\bar{+}\bar{g}$ (031) y \bar{g} (120) respectivamente, y a partir de las imágenes correspondientes observadas en campo claro, figs.: 18-a (3448) y c(3451); 19-a (3453) y c(3455); y 21-c(3473), se puede ver en todos los casos que las

faltas que denominamos tipo A están visibles, mientras que el otro tipo de las mismas indicado por B están casi invisibles. Para el vector recíproco $\bar{g}(121)$ fig. 21-f (3474), se observa la imagen inversa, es decir, la visibilidad de los defectos en B y prácticamente extinguidas en A, fig. 21-f (3475). De nuevo, como se ha mencionado en el apartado anterior el que en una imagen determinada la extinción de los defectos no sea completa puede deberse a la presencia de reflexiones débiles, o bien a la presencia de un alargamiento en el segundo haz electrónico más intenso, en las condiciones de doble haz que requiere este tipo de estudios (48).

Dado que cada uno de los defectos extensos presentes, se puede definir como una frontera de desplazamiento, la cual a su vez cristalográficamente viene dada por el producto $\bar{H}_0 \cdot \bar{R} = (h_0, K_0, l_0) (u \ v \ w)$, donde (h_0, K_0, l_0) es la orientación de la frontera y $(u \ v \ w)$ es el vector de desplazamiento, de nuevo se trata de encontrar un vector de la red recíproca que cumpla las condiciones de visibilidad e invisibilidad expuestas anteriormente. Por otra parte, y de la orientación inicial de las faltas, fig. 16-a, con respecto al diagrama de difracción, fig. 16-b, se puede deducir que los dos tipos de faltas son diferentes en cuanto a su orientación; el ángulo experimental entre estas faltas es de $(64.0 \pm 0,5)^\circ$ y el ángulo calculado entre $(132)_r$ y $(101)_r$ es de 64.40° . En 1.966, J. van Landuyt (104), propuso para los planos CS (132) el vector $\bar{R} = 1/6 \langle 211 \rangle$; posteriormente Bursill y Hyde (48, 105) demostraron la operatividad del vector $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ en este tipo de faltas. Si aplicamos a la ecuación de fase este vector y el comprobado en el apartado anterior $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle$ para fronteras de antifase APB, se deduce que las bandas originadas por los defectos indicados por A, corresponden a planos CS (132) y los de la derecha indicados por B a fronteras de antifase APB (101). Las observaciones indican que los planos CS (132), están siempre extinguidos para $\bar{g}(011)$, esto es, la fami-

lia de planos de la reflexión están paralelos al vector de desplazamiento.

En el caso de reflexiones $\bar{+} \bar{g} (0k0)$, la ecuación de fase indica que si k es un número entero par, las faltas situadas en los planos CS (132) son invisibles, por el contrario para valores de k números enteros impares resultan visibles, -(si bien este caso no se ha observado)-; en el presente trabajo se ha encontrado el valor de $k = + 4$ y $k = \bar{+} 2$ en menor intensidad, fig. 20-d, (placa 3464); sin embargo, para este tipo de reflexión $\bar{+} \bar{g} (0k0)$, las fronteras de antifase están siempre extinguidas independientemente del valor que tenga k .

En la tabla III-3, se presenta un resumen de las observaciones mencionadas anteriormente correspondientes a dicho cristal, con defectos extensos de ambos tipos, esto es APB (101) y planos CS (132). En dicha tabla, se indican los valores de $g R = N$, así como la forma de la imagen observada en cada caso existiendo un buen acuerdo entre ambos.

Todas las observaciones descritas, y recogidas en la tabla III-3, indican que las faltas presentes en la muestra C_1 , en la que la proporción inicial de V_2O_3 era de un 3.133%, se encuentran en dos orientaciones diferentes (101) y (132) y, asimismo, que los vectores de desplazamiento característicos son $\frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle_r$ y $\frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ respectivamente. Las faltas en (101) han sido descritas en el apartado anterior, donde se indicó que eran del tipo APB; merece la pena detenerse un momento a considerar los defectos en (132).

Puesto que el vector $\frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ no es paralelo a los planos (132)_r,

fig. 15-b, -(el ángulo que forman es de 80.07°)-, es evidente que para su aplicación a la estructura rutilo en los planos (132) es necesario eliminar oxígenos. En la fig. 22-a, (adaptado de BURSILL y HYDE (48)), aparecen representadas la secuencia y composición de los planos de tipo (132) tal y como se dan en el rutilo, mientras que en la fig. 22-b, se presenta dicha secuencia después de eliminados dos planos $O_{\frac{1}{2}}$, o sea un plano de oxígeno, y posterior aplicación del vector $\frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$.

La presencia de faltas del tipo CS (132) implica pues, necesariamente, la variación de la composición del material. Ello era de esperar por cuanto, suponiendo el proceso de sustitución de V_2O_3 en TiO_2 , por cada dos vanadios que se introducen falta un oxígeno para la composición MO_2 . Lo interesante en este caso es que esos oxígenos ausentes no están en forma de vacantes distribuidas al azar en la estructura, ni tampoco en forma de vacantes oxígeno ordenadas, sino que han sido asimiladas por la estructura rutilo, con formación de un defecto extenso que implica cambio de composición. No obstante, es evidente que algunas vacantes deben existir en el sistema, no hay más que recordar las ideas contenidas en el trabajo fundamental de SCHOTTKY y WAGNER (1). Ello nos lleva a sugerir que la presencia de defectos extensos de tipo CS (132), en la introducción de V_2O_3 en la estructura rutilo no implica necesariamente la eliminación de las vacantes oxígeno, sino únicamente limita el número máximo que puede adoptar dicha estructura. De acuerdo con la composición global de la muestra C_1 , dicho límite está alrededor de un 3%. A partir de ahí, el proceso de introducción de vanadio conlleva la formación de defectos extensos.

III.1.1.3. Planos CS (132)

En el apartado anterior se ha observado que para la muestra C_1 , $(V, Ti) O_{1.983} \approx 3.133\% V_2O_3$, los defectos presentes eran de dos tipos: APB (101) y planos CS (132). Vamos a considerar los defectos presentes en la muestra C_2 , cuya composición nominal es igual a la de la muestra C_1 , puesto que procede de la misma, pero que ha sido sometida a más tratamientos térmicos (véase tabla I). En primer término la muestra C_2 se trató a $1200^\circ K$, durante un tiempo de tres días y ulterior congelación en nitrógeno líquido; a continuación se mantuvo a $1373^\circ K$, durante un tiempo de recocido de trece días, y enfriamiento final rápido en nitrógeno líquido. Durante estos nuevos tratamientos la muestra se mantuvo en ampolla de cuarzo en vacío para evitar su oxidación al aire. La única diferencia observada entre ambas muestras mediante el análisis de difracción de rayos X, como se puede apreciar en la tabla II-2, es la mayor intensidad en los máximos de difracción en el caso de la muestra C_2 , debido probablemente a una mayor cristalinidad por su mayor tiempo de recocido. En ambos casos se observan únicamente las reflexiones correspondientes al rutilo ($Ti O_2$).

En las figs. 23-a, (3248) y b(3251), se presentan unas micrográficas, en las que aparecen los defectos observados en esta muestra. Un análisis detallado de las bandas en campo claro y oscuro nos indica que se trata de bandas tipo π , es decir, son simétricas con respecto al centro de las mismas, ya que para una banda central oscura muy intensa, a cada lado aparecen las correspondientes bandas claras de menor intensidad o viceversa. El diagrama de difracción correspondiente a ambas imágenes, se presenta

en la fig. 23-c , (3249); si bien dicho diagrama indica condiciones de doble haz para \bar{g} (101), se puede observar además un ligero alargamiento en el segundo haz más intenso en la dirección cristalográfica (312)_r, lo que nos sugiere que los defectos están precisamente en dicha orientación. Para la reflexión \bar{g} (301), fig. 26-a, (3260), estas faltas son asimismo visibles en imagen de campo claro y oscuro como se puede apreciar en las figs. 26-b y c, placas (3259) y (3263), respectivamente. Por otra parte, las faltas son casi invisibles cuando opera la reflexión \bar{g} (202), fig. 24-a (3265) cuya imagen se indica en la fig. 24-b (3266). Mientras que para la reflexión \bar{g} (411), fig. 25-a (3281), en la cual se puede ver que el máximo de difracción correspondiente al doble haz electrónico está muy alejado del máximo central de mayor intensidad, las faltas están totalmente extinguidas, fig. 25-b (3280).

Estas observaciones, así como las correspondientes a condiciones de orientación diferentes para dichos defectos se han resumido en la tabla III-4, en la cual se presentan las reflexiones \bar{g} (hkl) encontradas y el tipo de imagen de las bandas de contraste analizado en microscopía de campo claro y oscuro, - (este último se ha efectuado con el segundo haz más intenso en todos los casos)-, para cada micrografía. Se puede observar que, para las reflexiones $\mp n\bar{g}$ (101), si n es impar las faltas planas (312) son visibles, mientras que para n par resultan invisibles. En dicha tabla, se observa un buen acuerdo entre los valores calculados de la fase y las imágenes observadas. También se puede constatar en todos los casos que, al aumentar el espesor del cristal, aumenta el número de bandas por el centro, lo que constituye otra característica de las faltas tipo π según la definición de van Landuyt y Amelinckx (96) para el tipo de defectos que engloba a los planos CS, faltas de apilamiento, fronteras de antifase, etc.

De estos datos podemos deducir que se trata de defectos extensos, tipo planos CS (132), en los que una vez más se ha podido comprobar la operatividad del vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$. Tanto en este caso, como en el del apartado anterior con este mismo tipo de defectos, dado que el vector de desplazamiento \bar{R} citado tiene una componente normal al plano frontera $H_0 = (312)$ sobre el que actúa, tiene lugar una variación de composición en las muestras en que aparecá.

Por otra parte, en la muestra D1, de composición nominal $V_{0.056} Ti_{0.944} O_{1.972}$, que corresponde a un 5.229 % de V_2O_3 , esto es, la cantidad de agente dopante es ya importante, el número de defectos presentes es pues mucho mayor. Ello puede observarse en la fig. 27-a, que muestra una micrografía de un área cristalina conteniendo una concentración elevada de faltas, no paralelas al haz, por lo que se curvan y cruzan a través del cristal. El diagrama de difracción de electrones correspondiente se indica en la fig. 27-b, en el cual se pueden ver, condiciones de doble haz para las reflexiones sistemáticas $\bar{n}\bar{g}$ (110) con $n = \bar{1}, 2, 3, \dots$, y a partir de la ecuación de fase $\alpha = 2\pi N$, se puede deducir que las faltas para estas reflexiones serán visibles cuando n adquiere valores enteros impares y se extinguen para los correspondientes valores pares de n .

En la fig. 28-a, se observa la imagen directa de la red, en campo claro, de otro cristal de la misma muestra indicando la presencia de faltas $\{132\}$, que presentan por lo menos dos orientaciones diferentes. En la micrografía se han señalado como A (132), al grupo de las mismas que están paralelas al haz, visibles de lado, con una banda central oscura y una banda débil clara a cada lado, por lo que son bandas de tipo π . Los grupos de bandas inclinados al haz, se designan por B ($\bar{1}32$). El ángulo observado entre ambas es de $(26.5 \pm 0.5)^\circ$, mientras

que el ángulo calculado $\theta_{\text{cal.}}(132, \bar{1}32) = 26.0^\circ$. Si bien la intensidad y el contraste de las bandas disminuyen al aumentar el espesor del cristal, puede observarse que, - (como era de esperar)-, en el caso de las faltas no paralelas al haz, el número de bandas claras y oscuras se incrementa con el mencionado espesor. En la parte inferior de la izquierda de la misma figura se presenta el diagrama de difracción de electrones correspondiente, y en cuyos máximos de difracción se aprecia un alargamiento acusado de los mismos en la dirección cristalográfica $\bar{g}(132)$. Dado que el diagrama de difracción está orientado correctamente con respecto a la imagen, puede observarse que el vector $\bar{g}(132)$ es perpendicular al plano de las faltas. Con el fin de visualizar aún mejor este aspecto de la caracterización de los defectos planos (132), en la fig. 28-b, se presenta una ampliación fotográfica del diagrama de difracción de electrones anterior, cuyo eje de zona es $[11\bar{2}]_r$ y en la fig. 28-c, se observa una ampliación fotográfica de la imagen de los planos anteriores paralelos al haz; están totalmente dispersos en el cristal y distribuidos de una forma irregular, de manera que en la separación entre cada dos de ellos, resulta ser muy variada (tabla IV - 1).

Por medio de la microscopía y difracción de electrones en las muestras del citado margen de composición ($x = 1.999-1.972$), se ha revelado pues, por primera vez la existencia en el sistema $\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_3$ de un gran número de defectos planos, desordenados, aislados entre sí, y que presentan más de una orientación cristalográfica. La concentración de los mismos es mayor a medida que aumenta la cantidad de agente dopante (V_2O_3). En algunos casos, estos defectos atraviesan el fragmento cristalino, terminando en una arista del mismo, otras veces lo hacen dentro del cristal.

Nuestras observaciones demuestran además que los modelos estructurales postulados por ASHBEE, SMALLMAN, EIKUM y WILLIAMSON (46, 106, 107), para fronteras de antifase APB (101), con un vector desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 101 \rangle_r$, y por BURSILL y HYDE (105), para planos CS (132), con un vector desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ en el rutilo reducido, son también operativos en el caso del sistema $Ti O_2 - V_2 O_3$.

Otra observación interesante es que, aparentemente, las faltas en (101) han desaparecido en la muestra C2. Aunque afirmar esto de manera tajante necesitaría de un análisis por microscopía electrónica exhaustivo, o cuando menos más detallado, de dicha muestra, es interesante señalar, como se ha dicho anteriormente, que estas faltas no suponen variación en la composición del sólido, lo que indica que un calentamiento prolongado a altas temperaturas (recocido de las mismas) podría eliminarlos de la misma manera que se eliminan los defectos lineales, las faltas de apilamiento, etc, y en general todos los defectos termodinámicamente inestables. Por el contrario las faltas en (132), implican, como también se ha dicho, una variación en la composición, por lo que, inversamente, su eliminación requeriría un proceso químico, en este caso, una oxidación de los iones presentes en las citadas muestras.

A partir de los datos experimentales del presente trabajo, así como de las observaciones mencionadas anteriormente, se puede concluir pues que la no estequiometría en MO_{2-x} , $M = Ti$, o $M = V + Ti$, parece acomodarse por defectos planos, tipo planos CS {132}, sin necesidad de recurrir a la presencia de vacantes aniónicas o cationes intersticiales, aunque como sabemos, los defectos puntuales deben estar presentes en los sólidos pues-

to que termodinámicamente son estables. De lo expuesto anteriormente se deduce, que al explicar la naturaleza de la no estequiometría y propiedades físico-químicas de tipo catalítico o de transporte que presenta el rutilo ligeramente reducido, cuya composición equivale, a la presencia de agente dopante indicada en este apartado, habrá que tener en cuenta la existencia de dichos defectos.

Por último las fronteras de antifase APB, pueden estar producidas por deformación plástica en rutilo o rutilo ligeramente dopado en los procesos de enfriamiento de estos materiales tratados a altas temperaturas, pudiendo quizás ser los precursores de la formación de los planos CS. Sobre este punto volveremos, sin embargo, más adelante.

III.2. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $M = V + Ti$; $x = 1.972 - 1.933$

III.2.1. Agrupamiento de planos CS (132)

En el apartado anterior se ha visto que para la composición de la muestra D1 $(V, Ti)O_{1.972}$, el número de defectos extensos es ya apreciable; dichos defectos están esencialmente aislados y no es posible conocer su concentración para tratar de relacionarla con el contenido en vanadio. En el presente apartado vamos a analizar, en primer lugar, la influencia del tiempo de "recocido" a alta temperatura sobre esos defectos. La muestra que aquí consideramos, D2, procede de la D1, y ha sido sometida a un tratamiento térmico de 1373 K durante veinticuatro horas y ulterior congelación en nitrógeno líquido. Posteriormente ha sido recocida a 1050 K duran

te 40 días, seguido asimismo de congelación en nitrógeno líquido. (Tabla I). En todo este proceso, la ampolla se mantuvo cerrada para evitar la oxidación de la muestra.

En la tabla II-2, se indican los espaciados reticulares d (Å) e intensidades relativas de la muestra D2, calculados mediante difracción de rays X; puede observarse en ellos la presencia de máximos de difracción próximos a las posiciones correspondientes a los de la estructura rutilo y que por otra parte, no corresponden a los productos de partida, lo que sugiere la existencia de fases nuevas.

Por medio de la microscopía electrónica se observa, como por ejemplo en la fig. 29-a, que algunos cristales presentan grupos de bandas, que por su orientación pueden interpretarse como planos CS paralelos a la dirección cristalográfica $\{132\}_r$.

El diagrama de difracción de electrones correspondiente al cristal de la imagen anterior se muestra en la fig. 29-b, y en él se puede ver claramente la presencia de reflexiones con intensidad débil, -(situadas entre los máximos de difracción más intensos pertenecientes a la estructura tipo rutilo) -, que son debidos a la existencia de una nueva supercelda denominada superestructura; por otra parte, no se observa alargamiento de los máximos de difracción. La interpretación del diagrama se efectua entonces sobre la base de una subcelda rutilo, resultando ser un diagrama en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$; la dirección de la superestructura es paralela al vector $\bar{g}(132)_r$.

Como decíamos en la introducción, si la aplicación de la operación cristalográfica CS, tiene lugar de una manera regular y periódica en un cristal, entonces se origina una estructura CS ordenada, la cual implica la eliminación de un cierto número "p" de planos, de cada "2n" planos oxígeno en la orientación cristalográfica $(hkl)_r$ da la estructura rutilo, y las partes adyacentes a la misma de la estructura patrón, se desplazan una con relación a la otra un vector $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$, lo que reestablece la coordinación de los átomos metálicos y da lugar a la nueva estructura. A través del plano CS, la red de átomos de oxígeno es continua pero los átomos metálicos están en antifase. La estequiometría de un cristal después de la aplicación de esta operación CS viene dada por $M_n O_{2n-p}$. Como se verá a continuación, en este margen de composición la frontera de desplazamiento es el plano $(132)_r$, con lo que el valor de p es uno. Por otra parte, el vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$, tiene, como ya vimos, una componente normal al plano (132) de $0.50d_{(132)_r}$, lo que implica que el espaciado del plano CS, D_{sp} , está directamente relacionado con la anchura de las porciones rutilo entre los mismos, es decir, con la composición dada por n; por medio de la relación general:

$$D_{sp(132)} = d(132) \left[n - \frac{1}{2} \right] \quad (1),$$

donde, el espaciado $d(132)_r = 1.0361 \text{ \AA}$.

Esta relación es válida, al menos de una forma "idealizada", considerando al vector de desplazamiento como $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ si bien la condición rigurosa de extinción de las bandas de contraste a partir de los resultados propuestos por BURSILL y HYDE (48), se cumple para $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0, \overline{0.90}, 0.90 \rangle$ resultando para la relación (1), la siguiente expresión:

$$D_{sp(132)} = d(132) (n - 0.45) \quad (2)$$

Por otra parte, \bar{R} no debe ser un vector de la red real perfecto, ya que debe aparecer una cierta distorsión en las posiciones atómicas en el proceso de unión que reordena los enlaces de los poliedros de coordinación, puesto que los octaedros (MO_6) en el plano CS comparten aristas y caras en lugar de vértices y aristas.

Aplicando estas expresiones al diagrama de difracción de electrones de la fig. 29-b, y a partir de la separación entre los puntos de la superestructura situados a lo largo de $\bar{g}_{(132)}$, se ha calculado el valor del espaciado $D_{sp} = 38.01 \text{ \AA}$, equivalente a un valor de la composición $n = 37.19 \approx 37$. La información de un diagrama de difracción es una media estadística de la estructura del cristal, con lo que podemos considerar en este caso se trata de una nueva fase CS ordenada, cuya composición media viene dada por $M_{37}O_{73} = MO_{1.9730}$, con $M = V+Ti$. La micrografía que se presenta en la fig. 29-a, representa sin embargo, una imagen real del volumen cristalino observado, y en la misma se aprecian varios agrupamientos de planos CS (132). Entre los distintos grupos de dichos planos, la matriz existente es, obviamente, de tipo rutilo más o menos distorsionada. En todos los agrupamientos los planos dejan de ser visibles a medida que el espesor del cristal aumenta. Otro aspecto interesante, lo constituye la aparente curvatura y distorsión de los planos CS al atravesar los contornos de extinción así como el hecho de que los planos presenten una separación mayor cuanto menor es el número de los mismos en cada agrupamiento. En efecto, el número de ellos varía dentro de cada agrupamiento, encontrándose grupos de 3, 4, etc., hasta 20. Además dentro de los agrupamientos hay variación en el espaciado de los planos CS.

En la fig. 30, se presenta una micrografía de otro cristal de la misma muestra D2, en la cual se pueden observar también varios agrupamientos de planos CS (132), variando asimismo su número y sus espaciados dentro de cada grupo. En la tabla IV-1, se indican los valores de $D_{sp} (\text{\AA})$ observados entre planos CS

(132) aislados, fig. 28-c, y agrupados, figs. 29-a y 30, así como las composiciones ideales de las fases posibles que se pueden originar en ambos casos; en dicha tabla, se refleja un grado amplio de variación del orden existente en las citadas muestras D1 y D2.

La variación observada en el espaciado D_{sp} (Å) de planos CS (132), con respecto al número y posición de los mismos en cada porción cristalina es en principio sorprendente.

Por otra parte, no hemos observado en esta muestra D2, ningún cristal simple con un valor único en el espaciado D_{sp} , lo que sugiere que el proceso de ordenación no permite, en estas condiciones alcanzar un estado de equilibrio. Conviene preguntarse, no obstante, que puede entenderse por estado de equilibrio en estos casos. Recapitulando las ideas que llevamos expuestas, los cristales observados en las figs. 29-a y 30 pueden describirse como una matriz rutilo en la que existen varios agrupamientos de "defectos". Sin embargo, si por defectos entendemos a cada uno de los planos CS aislados, en el momento en que están agrupados, cada grupo en el que existe un cierto grado de orden constituye una nueva estructura-superestructura. Ahora bien, la extensión de esta superestructura varía de unas zonas de la matriz a otras, aunque su orientación relativa (estructura-superestructura) es constante. ¿Puede entenderse pues que cada una de las porciones de superestructura constituye un defecto tridimensional en la matriz rutilo? Tendríamos así, una matriz rutilo con varios defectos cualitativamente análogos, pero cuantitativamente diferentes.

Como quiera que, prácticamente, cada uno de esos agrupamientos

de planos CS (132) es diferente de los demás, es evidente que, cada uno de ellos posee una diferente composición por lo que en todo caso, este sistema podría entenderse como un rutilo, en el que existen importantes variaciones locales en la composición. (Por local entendemos aquí regiones del orden de $2 \cdot 10^9 \text{ \AA}^3 \leftrightarrow 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$). La composición media dada por el diagrama de difracción es, como decíamos $n = 37, \text{MO}_{1.9730}$. Puede imaginarse no obstante que, sin variar dicha composición media, varíe la extensión en una dimensión (perpendicular al plano CS) de los diferentes agrupamientos, sin más que variar la separación entre los planos de cada grupo.

Si aquí nos encontrásemos en un estado de equilibrio termodinámico, es de suponer que todos los planos CS estarían equidistantes, y tendrían orden total en el cristal. La presencia de estos defectos agrupados de manera más o menos aleatoria implica pues que no nos encontramos en un estado de equilibrio lo que en principio no es de extrañar, dado el estrecho margen de composición existente en cada agrupamiento (véase tabla IV-1).

El hecho de que los planos CS - (según las observaciones dadas anteriormente y las encontradas en el sistema binario Ti-O por BURSILL y HYDE (105))- no se separan hasta ocupar la totalidad del volumen cristallino disponible, y que sus espaciados dependan del tamaño de cada lámina, sugirió a los autores citados que la energía potencial de un par de planos CS paralelos i y j variaba con su separación D_{ij} en la forma indicada en la fig. 31.

De ella se deduce la existencia de un mínimo en la curva de energía potencial. Las fuerzas son de largo alcance e implican no solamente inte

racción atractiva o repulsiva entre los planos CS más próximos, ya que si no el espaciado Dsp no debería variar con el tamaño de cada porción cristalina ordenada. No existe fuerza atractiva para valores de Dsp del orden de 200 Å.

Por otra parte, el origen de las fuerzas de largo alcance, que deben existir, y que pueden ser responsables del proceso de la agregación y ordenamiento observado entre los planos CS de este sistema y otros de naturaleza similar no se conoce todavía, y no existen cálculos detallados al respecto. Se sabe sin embargo, que los datos calculados del valor del espaciado Dsp en el óxido Ti_5O_9 a partir de la determinación de la estructura cristalina por S. ANDERSSON en 1960 (43) mediante la difracción de rayos X en monocristales de dicha fase, es ligeramente mayor que el valor ideal, y se atribuye a la repulsión entre los átomos metálicos situados en el plano CS a distancias más cortas; ahora bien, tampoco está claro que, esta expansión contribuya a las fuerzas atractivas o repulsivas entre los planos CS.

Lo que creemos se puede deducir por el momento, es que la densidad de defectos extensos presentes viene determinada por la estequiometría de las muestras y que su disposición parece ser de una forma más o menos ordenada dependiendo también del tiempo de tratamiento y de la congelación rápida del equilibrio alcanzado a altas temperaturas.

Podemos pues concluir, que en el caso de las muestras anteriores A1 B1, C2, la concentración de defectos extensos es pe

queña y por lo tanto los factores como el tiempo de tratamiento y congelación rápida del equilibrio de altas temperaturas no influye en el proceso de ordenación de los mismos, presentándose dichos defectos totalmente dispersos a través del cristal, si bien ha tenido lugar la ordenación de las vacantes, que originan los planos CS o bien con el recocido de las muestras la eliminación de las fronteras de antifase APB.

Al aumentar el número de defectos extensos presentes, muestra D1, y con el tratamiento térmico prolongado a altas temperaturas y posterior congelación rápida del equilibrio, muestra D2, tiene lugar la ordenación de los mismos. Ahora bien, dicha ordenación no es total, lo que puede deberse a dos factores: a) que las fuerzas de interacción-ordenación no son de tan largo alcance como para distribuir los defectos de manera periódica en el cristal, -recordemos que se supone que a partir de 200 \AA ya no interaccionan-, mientras que la dimensión del cristal es del orden de los 20.000 \AA , por lo que harían falta como mínimo 1.000 planos CS en el cristal observado en la fig. 29-a, y una cantidad similar en el de la fig. 30. Esto constituiría la explicación termodinámica. b) que aún siendo de suficiente alcance requerirían más tiempo para su ordenación: sería la explicación cinética, que puede basarse en la necesidad, para alcanzar el orden, de la difusión en contracorriente de los dos tipos de iones metálicos.

En todo caso parece que, si el número de defectos extensos es apreciable y el tratamiento térmico prolongado, tiene lugar la ordenación de los mismos.

III.2.2. Serie homóloga de óxidos $M_n O_{2n-1}$; $24 \leq n \leq 37$.

En las muestras E1, E2, F1 y G1, que corresponden a cantidades crecientes de V_2O_3 y cuyas composiciones, así como las condiciones de obtención se indican en la tabla I, se ha observado en primer lugar mediante el análisis por difracción de rayos X, en los difractogramas correspondientes, la presencia de un elevado número de máximos de difracción, distribuidos como dobletes o multipletes de menor intensidad y situados cerca de las posiciones referentes a la estructura tipo rutilo; en la fig. 32, se presenta uno de estos diagramas. Se puede deducir a partir de los mismos la existencia de fases nuevas, si bien la técnica de difracción de rayos X no permite la identificación de las mismas. En la tabla II-3, se presentan los espaciados observados para cada una de las muestras citadas, comparándolos con los de la forma cristalina rutilo (TiO_2).

El problema de su caracterización puede, sin embargo, abordarse por microscopía y difracción de electrones. De manera que, en los diagramas correspondientes aparecen secciones de la red recíproca rutilo, pero en muchos casos, contienen máximos de difracción extra, situados entre las posiciones de los máximos más intensos correspondientes al rutilo, lo que sugiere la existencia de superestructuras, es decir, de nuevas estructuras donde los espaciados más cortos de la red recíproca, se han encontrado en este margen de composición a lo largo de la dirección \bar{g} (132).

Como ejemplo, en la fig. 33-a, se presenta uno de estos diagramas orientado en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$. Al observar el origen del mismo, posición (000), se puede ver una hilera de máximos de difracción de intensidad menor,

que llegan hasta la posición $(132)_r$; esto nos confirma la existencia de una superestructura a lo largo de esa dirección, interceptando dicha dirección un número de veces dado por n que se denomina orden de la misma. Para poder resolver estos diagramas necesitamos utilizar las reflexiones más intensas, que en todos los casos se identifican como máximos de difracción debidos a la estructura rutilo más o menos distorsionada.

Por otra parte, la hipótesis de que las estructuras ordenadas CS $(132)_r$, se originan por la aplicación regular y periódica de la operación $(132)_r \frac{1}{2} \langle 011 \rangle$, suministra un modelo estructural, en el cual se basa la interpretación de los diagramas de difracción de electrones encontrados. La operatividad de este modelo se basa en el estudio realizado por BURSILL y HYDE (48), sobre la determinación del vector de desplazamiento en faltas aisladas $\{132\}$ en el sistema $Ti O_x$, donde $x < 2.00$. Dicho vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ ha sido asimismo confirmado en nuestro caso, en el estudio del apartado anterior referente a la caracterización de defectos extensos aislados, tipo plano CS (132) . Se supone, que este mismo vector opera en el caso de que estos planos CS estén agrupados, dando lugar a estructuras CS ordenadas del mismo tipo estructural que las encontradas en el sistema binario Ti-O en igual orientación, por lo que son aplicables las mismas relaciones geométricas entre los ejes de la celdilla unidad rutilo y los de la supercelda o estructura nueva. Las relaciones de ejes propuestas por los autores citados anteriormente (9) dependiendo del valor de n para cada una de las fases se puede escribir:

a) Para valores "pares" de n :

$$\bar{a}_n = 2\bar{a}_r - \bar{c}_r$$

$$\bar{b}_n = -\bar{a}_r - \bar{b}_r - \bar{c}_r$$

$$\bar{c}_n = \bar{a}_r - 5/2\bar{b}_r + (n-9)/2\bar{c}_r$$

b) Para valores "ímpares" de n:

$$\bar{a}_n = \bar{a}_r - \bar{b}_r - 2\bar{c}_r$$

$$\bar{b}_n = \bar{a}_r + \bar{b}_r + \bar{c}_r$$

$$\bar{c}_n = -5/2\bar{b}_r + (n-8)/2\bar{c}_r$$

A partir de estas relaciones geométricas, la relación entre los índices de Miller de las reflexiones $(hkl)_r$, pertenecientes a la subcelda básica tipo rutilo y los de la supercelda nueva o superestructura $(hkl)_{CS}$ es la siguiente:

a) "n" par

b) "n" impar

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{1} & \bar{1} \\ 1 & -5/2 \frac{(n-9)}{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_{CS}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{2} \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & -5/2 & (n-8)/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_{CS}$$

Posteriormente, los autores citados, han deducido una matriz más general que es aplicable a las estructuras CS derivadas del rutilo mediante la aplicación de la operación de cizalladura cristalográfica (CS), sea cual sea la orientación que aparecen las superestructuras (véase apartado III-4), siendo por lo tanto esta matriz general la que hemos tenido en cuenta en el cálculo de los parámetros de las celdillas unidad ideales para las fases ordenadas (132)

encontradas en el sistema ternario Ti-V-O, objeto de estudio de la presente memoria. Los resultados de los mismos se indican en la tabla IV-3.

Para efectuar sin ambigüedad la asignación de índices a los diagramas de difracción, es necesario que los planos CS estén paralelos al haz incidente y tratarse de un material bien ordenado, para lo cual como se ha dicho anteriormente, los diagramas de difracción han sido obtenidos orientando el cristal, mediante la utilización de un portamuestras goniométrico. Las reflexiones más intensas corresponden a posiciones rutilo y se encuentran a lo largo de las hileras de máximos de difracción de intensidad menor pertenecientes a la superestructura pudiendo relacionarse ambos diagramas. A continuación se puede determinar el eje de zona correspondiente a la estructura rutilo.

A partir de la periodicidad de las reflexiones de la superestructura se puede conocer el valor de la composición de la fase nueva, midiendo el intervalo entre los máximos de difracción menos separados; se calcula así el valor de n de cada fase. Los índices altos (hkl) de la nueva celdilla se determinan a partir de las matrices anteriores. En la tabla IV-4 se presentan los valores correspondientes del estudio detallado de los espaciados " d " calculados y observados, así como los ángulos interplanares para las fases $n = 27, (V, Ti)O_{1.9630}$ y $n = 28, (V, Ti)O_{1.9643}$ (utilizando los parámetros de las celdillas unidad correspondientes, dados en la tabla IV-3); en la citada tabla se presentan asimismo los valores de los espaciados y ángulos interplanares correspondientes a la subcelda rutilo para $n = 27$, existiendo un acuerdo excelente entre ambos valores, es decir, los deducidos a partir de los parámetros ideales y los observados en los diagramas de difracción.

La pequeña diferencia entre dichos valores está dentro de los límites experimentales de error, que en principio puede venir como se ha indicado anteriormente (apartado II.3.2.4.), de la determinación exacta de la constante de cámara del microscopio y por otra parte, se debe de tener en cuenta, que la presencia de iones V^{3+} o V^{4+} aunque poseen radios iónicos similares a los iones Ti^{3+} o Ti^{4+} , deben modificar ligeramente las dimensiones de la red. En las figs. 33-a, y 34-a, se presentan los diagramas de difracción correspondientes a estas dos fases. Por otra parte, en una imagen reticular de los planos cristalográficos (001) de la fase $n = 28$, micrografía de la fig. 33-b, puede observarse que se trata de un material muy bien ordenado. El valor del espaciado entre los planos CS observados es de $D_{sp} = 28.45 \text{ \AA}$, mientras que el calculado para dicha composición resulta ser de $D_{sp} = 28.49 \text{ \AA}$.

En la fig. 34-b, se presenta una micrografía ampliada de la fig. 34-a, en la cual se puede ver claramente el orden de la superestructura, $n = 27$; por otra parte, la distribución de la intensidad de los máximos de difracción es correcta. Se han indicado, los índices de los planos cristalográficos de la red recíproca de ambas estructuras, la matriz rutilo y la superestructura.

En la fig. 35, se puede observar la imagen de los planos cristalográficos (001) de la fase $n = 26$, $M_{26}O_{51} = MO_{1.9615}$. El valor del espaciado observado entre dichos planos es de 26.14 \AA , mientras que el calculado para esta composición es de 26.42 \AA . Los planos CS se observan con nitidez en el extremo izquierdo de la citada figura, pues es la zona más delgada del cristal y la transmisión de electrones es mayor; a medida que aumenta el espesor del cristal dejan de verse con claridad; en la parte superior derecha de la mi-

crografía se observan cambios de orientación de dichos planos, que pueden ser debidos a la presencia de cristales maclados; de este tema hablaremos sin embargo más adelante.

En las figs. 36-a y b, se presentan los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las fases $n = 28$, y $n = 24$ respectivamente. El diagrama de la fase $n = 28$, se encuentra en el eje de zona $[11\bar{2}]_r$; el valor del espaciado entre los planos CS observados es de 28.44 \AA , mientras que el calculado es de 28.49 \AA . A su vez, el diagrama de la fase $n = 24$, $(V, Ti)O_{1.9583}$, está en el eje de zona $[31\bar{3}]_r$ y los valores de los espaciados correspondientes son: $D_{sp} (\text{Å})$ observado igual a 24.44 Å , y $D_{sp} (\text{Å})$, calculado: igual a 24.35 Å .

La fig. 37-a, corresponde al diagrama de difracción de electrones de la fase $n = 31$, $(V, Ti)O_{1.9677}$. Se interpreta como un rutilo en el eje de zona $[13\bar{5}]_r$. Los valores de los espaciados de los planos (001) observados y calculados son: 31.62 Å y 31.60 Å respectivamente.

Se han encontrado algunos diagramas de difracción que presentan un cierto alargamiento en sus máximos de difracción a lo largo de la dirección del vector recíproco $\bar{g} (132)$; así por ejemplo en la fig. 37-b, se presenta un diagrama de difracción de este tipo, el cual se interpreta como un rutilo en el eje de zona $[31\bar{3}]_r$, presentando un orden de $n = 28$ en la superestructura, y cuya relación $O/M = 1.9643$. El valor del espaciado observado $D_{sp} = 28.32 \text{ Å}$, y el calculado es de 28.49 Å . La imagen correspondiente a dicho diagrama se presenta en la micrografía de la fig. 37-c, en la cual se observan áreas de un material bien ordenado, y a la vez la aparición de

desorden indicado por las líneas de mayor intensidad curvadas, originadas por el calentamiento de la muestra en el interior del microscopio al retirar de la trayectoria del haz electrónico durante unos segundos el diafragma del condensador uno. Este calentamiento se refleja en el citado diagrama, como se ha dicho anteriormente, por la aparición de un alargamiento de la intensidad en los máximos de difracción.

Como resumen de las observaciones encontradas en el presente margen de composición, en la tabla IV-2 se indican las composiciones encontradas, así como los valores de los espaciados observados y calculados para cada una de estas fases.

Las observaciones mencionadas anteriormente ponen de manifiesto la existencia de una serie de fases ordenadas basadas en la estructura tipo rutilo, y definidas mediante la operación cristalográfica de cizalladura $(132) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$, que indica que la orientación de la frontera es $\bar{H}_0 = (132)$ y el vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$. Estos planos están alineados regularmente en los cristales, mostrando una variación amplia en el grado de orden y , a su vez, definen los miembros de una serie homóloga de óxidos cuya fórmula general se puede escribir como: $(V + Ti)_n O_{2n-1}$ o bien, teniendo en cuenta la relación V/Ti en cada una de las preparaciones de las muestras de partida, como: $V_2 Ti_{n-2} O_{2n-1}$; los valores de n encontrados son: $24 \leq n \leq 37$.

Las fuerzas de ordenación de estas fases deben ser de largo alcance, puesto que ha sido posible observar agrupamientos de planos CS (132) cuyo espaciado es del orden de 50 \AA , fig. 29-a, por lo que fases sencillas

no se forman, pudiendo considerarse las estructuras formadas como múltiplos de la estructura tipo rutilo, de tal modo que como se ha indicado anteriormente, al indicar la descripción de estos resultados, la difracción de rayos X no ha servido para identificar estas estructuras. De los resultados obtenidos podemos afirmar que a medida que el contenido en V_2O_3 aumenta, hay un ordenamiento mayor en los planos CS, observándose mas áreas cristalinas con un espaciado regular. En todo caso para estas muestras (E1, G1) ya no se observan áreas de sólo rutilo, con lo que se confirma el que al aumentar el número de defectos extensos (planos CS) se facilita su ordenación incluso a tiempos de calefacción más cortos.

Las estructuras propuestas están basadas únicamente en los datos de difracción de electrones. Por otra parte, la síntesis de monocristales de estas fases es muy difícil sino imposible, por la coexistencia de varias fases en todas las preparaciones de las muestras en polvo, así como por la dificultad de interdifusión que, mencionábamos anteriormente, de dos cationes diferentes V^{n+} , Ti^{m+} , cada uno de los cuales puede presentar variación en el estado de oxidación. La variación de composición existente entre cada dos fases consecutivas es muy pequeña, así por ejemplo, para $n = 27$, $O/M = 1.9630$ y para $n=28$, $O/M = 1.9643$, siendo la diferencia de composición entre ambas de 0.0013, que confirma el estrecho margen de composición en que tiene lugar la existencia de estas fases ordenadas.

Es evidente que la estructura de las fronteras (132) puede únicamente ser resuelta mediante la determinación de la estructura cristalina de una de estas fases, lo que por otra parte no parece fácil de lograr por el momento, debido como se ha dicho a la dificultad de preparar monocristales puros de una sola composición.

III.3. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $M = V + Ti$; $x = 1.750-1.900$

III.3.1. Serie homóloga de óxidos $M_n O_{2n-1}$, $4 \leq n \leq 10$

En el presente margen de composición, se han preparado las muestras H1, I1, ... N1. Las composiciones nominales de partida, de acuerdo con una relación O/M adecuada, así como las condiciones de tratamiento térmicos de las mismas se resumen en la tabla I.

El análisis por difracción de rayos X, cuyos resultados se presentan en las tablas II-4, II-5 II-6 y II-7, indica la presencia en todos los casos de un número considerable de máximos de difracción, por lo que en principio, cabe suponer que se trata de muestras no homogéneas, es decir, en cada una de ellas existen varias fases, con una excepción que discutiremos más adelante. Las reflexiones se observan como multipletos próximos a las posiciones correspondientes a la fase rutilo; como era de esperar, estos desdoblamientos son mayores a medida que aumenta la cantidad de sesquióxido de vanadio presente. La observación de estos diagramas, un ejemplo de los cuales se presenta en la fig. 38, refleja pues un notable cambio de simetría con relación a la de productos de partida.

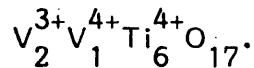
La excepción a que nos referíamos anteriormente lo constituye una serie de muestras, una de las cuales se ha incluido en la tabla I, la denominada J.1, de composición nominal $V_{0.250} Ti_{0.750} O_{1.870}$, cuyos espaciados interplanares (tabla II-5), indican la presencia simultánea de las fases TiO_2 (rutilo) y V_2O_5 , lo que permite suponer que dichas muestras se oxidaron en

el curso de su preparación; ahora bien, la oxidación no fue nunca completa por cuanto experiencias de resonancia de espín electrónico (RPE) demostraron en todos los casos la presencia de iones V^{4+} (ver apartado III-6).

Los diagramas de difracción de electrones en toda esta serie de muestras, presentan una analogía notable en la distribución de los máximos de mayor intensidad, que se encuentran situados en las mismas posiciones; esto indica la existencia de una celda unidad básica común en toda la serie, que es precisamente la de la estructura rutilo, según se comprueba del cálculo de espaciados y ángulos interplanares en cada uno de estos diagramas. Se puede observar además, en las figuras que a continuación describiremos, que el vector recíproco $\bar{g}(121)_r$ está dividido en n partes por $(n-1)$ máximos de difracción de menor intensidad, lo que sugiere la existencia de una superestructura de orden n a lo largo de una dirección perpendicular a la familia de planos tipo $\{121\}_r$ del rutilo.

En la fig. 39-a, se presenta un diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $V_2Ti_4O_{11}$; se puede apreciar la presencia de una superestructura de orden $n = 6$, a lo largo del vector $\bar{g}(121)_r$, en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$, equivalente al eje de zona $[010]_{CS}$ de la fase M_6O_{11} de la estructura CS ordenada. En la fig. 41-a, puede observarse el diagrama de difracción correspondiente a la fase $n = 8$, $V_2Ti_6O_{15}$, que se interpreta como un rutilo en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$; Asimismo, en la fig. 41-b, se muestra otro diagrama de difracción perteneciente a la misma fase $n = 8$, $(121)_r$, en el eje de zona $[3\bar{1}3]_r$. Los valores de los espaciados de las reflexiones de los planos CS observados y calculados son 12.82 \AA y 12.65 \AA respectiva-

mente; el valor de n recalculado a partir de los espaciados es de $n = 8.1$, que confirma a su vez que se trata del homólogo $V_2Ti_6O_{15}$. El diagrama de difracción correspondiente a la fase $n = 9$, $V_2^{3+}Ti_7^{4+}O_{17}$, muestra 11, de composición nominal $V_{0.222}Ti_{0.778}O_{1.889}$, se presenta en la fig. 42-a. A partir del mismo se puede deducir que se trata de un rutilo en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}]_r$. La imagen reticular de los planos cristalográficos CS (001) correspondientes a dicha fase se presenta en la fig. 42-b; se observa en la misma que se trata de un material bien ordenado. El valor del espaciado de estos planos CS, medidos en la citada micrografía es de $14,20 \text{ \AA}$ y el calculado para esta misma fase es de $14,33 \text{ \AA}$. La muestra 12, que también corresponde a la estequiometría M_9O_{17} pero con una diferente proporción relativa de V y Ti por lo que su composición nominal es $V_{0.333}Ti_{0.667}O_{1.889}$, presenta el diagrama de difracción indicado en la fig. 42-c; como era de esperar, también en él se observa una superestructura de orden $n = 9$, interpretándose como un rutilo en el eje de zona $[101]_r$. Según la composición de partida, la fórmula resultante sería:



En la fig. 43-a, se presenta el diagrama de difracción del homólogo $n = 10$, $V_2Ti_8O_{19}$, en el eje de zona $[2\bar{1}0]_r$; el valor del espaciado de los planos CS observado a partir del citado diagrama es de $16,34 \text{ \AA}$, mientras que el observado a partir de la imagen reticular de los planos CS correspondientes, planos (001)_{CS} (fig. 43-c) resulta ser de $16,13 \text{ \AA}$. Su diagrama de difracción, en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}]_r$, se presenta en la fig. 43-b. El valor del espaciado de los planos CS calculados teóricamente para la fase $M_{10}O_{19}$ es de $D_{sp} = 16,03 \text{ \AA}$. También se han encontrado otros diagramas de difracción más nítidos para esta misma fase, así por ejemplo, en la fig. 43-d, se presenta uno de estos, en el cual

se observa, claramente, que el orden de la superestructura es $n = 10$; el diagrama se interpreta como debido a un rutilo en su eje de zona $[1\bar{1}1]_r$. La imagen reticular de los planos CS correspondientes al cristal del diagrama de la fig. 43-d, se presenta en la micrografía de la fig. 43-e, siendo el valor observado entre dichos planos $D_{sp} = 16.07 \text{ \AA}$. El buen acuerdo entre los valores observados en estos diagramas y micrografías, junto con la gran cantidad de evidencia aportada, demuestran la existencia de la fase $n = 10$, cuya existencia no está totalmente probada en sistemas análogos.

Dentro de este margen de composición, se ha observado en algunos diagramas, como por ejemplo en la fig. 40, la presencia de máximos de difracción suplementarios a lo largo de la dirección definida por el vector $\bar{g} (121)_r$; en otras ocasiones, se observa un alargamiento o arqueamiento en los máximos de difracción indicando en ambos casos la existencia de varios homólogos. En efecto, en la citada fig. 40, se observa conjuntamente la superposición de dos diagramas de difracción que corresponden a las fases $n = 5$, $V_2Ti_3O_5$ y $n = 7$, $V_2Ti_5O_{13}$ con igual orientación cristalográfica y en ella, los máximos de difracción correspondientes a la subcelda básica tipo rutilo están solapados, es decir los índices correspondientes a dicha fase son comunes a las dos estructuras. Este tipo de observaciones muestra pues, que dos fases con valores de n distintos coexisten en el mismo cristal. En las imágenes directas de la red, este fenómeno se refleja por la presencia de distintos intercrecimientos ordenados, por lo que no se trata en realidad de mezclas. Así por ejemplo, en la fig. 39-b, pueden observarse áreas de un material bien ordenado que corresponden a la fase $n = 6$, M_6O_{11} , con un valor observado entre los planos CS de 9.09 \AA . En la zona señalada por A en la citada micrografía, se observa una separación mayor entre los planos, indicando un cambio en la composición, el valor medio pa

ra éstos es de 11.36 \AA , que corresponde a la fase $n = 7$, $V_2Ti_5O_{13}$. Se han observado así intercrecimientos de prácticamente todos los homólogos citados anteriormente: 5 y 7; 6 y 4; 8 y 9 etc.

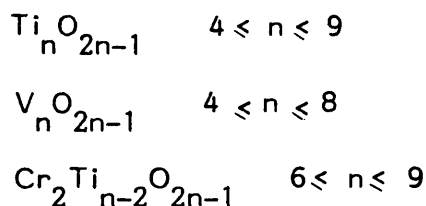
En otras ocasiones la microscopía y difracción de electrones revelaron la presencia de cristales maclados; este tipo de observaciones se discutirá en el apartado III-5.

En la tabla V-1 se presentan algunos de los valores de los espaciados y ángulos calculados y observados en estos diagramas de difracción correspondientes a la identificación de las subceldas tipo rutilo; se observa un buen acuerdo entre dichos valores.

Las dimensiones de los parámetros reticulares de la celdilla unidad de la fase Ti_5O_9 (\bar{a} , \bar{b} , \bar{c}_5) (43) se pueden relacionar a los de la estructura tipo rutilo ($\bar{a}_r = \bar{b}_r$ y \bar{c}_r) mediante las siguientes expresiones vectoriales:

$$\begin{aligned}\bar{a} &= -\bar{a}_r + \bar{c}_r \\ \bar{b} &= \bar{a}_r + \bar{b}_r + \bar{c}_r \\ \bar{c}_5 &= \bar{a}_r - 3/2 \bar{b}_r + \frac{1}{2} \bar{c}_r\end{aligned}$$

Sobre la base de esta estructura, S. ANDERSSON y L. JHANBERG (42), han deducido expresiones generales para el cálculo de los parámetros ideales de cualquier miembro de las series homólogas de óxidos:



Las dimensiones de los parámetros a y b definidas en el plano CS, son constantes para todos los miembros de las series. El eje \bar{c} se toma una dirección tal que resulte paralelo a la dirección a lo largo de la cual tienen lugar las reflexiones de la superestructura, manteniendo su orientación constante y únicamente varía su longitud según el valor que adopte n. Dicho eje \bar{c} viene definido por las expresiones siguientes dependiendo de que n tenga valores pares o impares:

$$\bar{c}_n = (n-3)/2 \bar{a}_r - (n-2)/2 \bar{b}_r - (n-6)/2 \bar{c}_r \quad n: \text{ impar}$$

$$\bar{c}_n = (n-3) \bar{a}_r - (n-2) \bar{b}_r - (n-6) \bar{c}_r \quad n: \text{ par}$$

De las expresiones entre los parámetros reticulares dadas, se pueden deducir las siguientes relaciones matriciales:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ (n-3)/2 & (2-n)/2 & (6-n)/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H \\ K \\ L_{CS} \end{pmatrix} \quad n: \text{ impar}$$

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ n-3 & 2-n & 6-n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H \\ K \\ L_{CS} \end{pmatrix} \quad n: \text{ par}$$

que convierten los índices de las reflexiones más intensas de la subcelda rutilo (r) en los de las estructuras nuevas (CS) con n impar y par respectivamente.

Los volúmenes de las celdillas unidad "ideales" en función de n vienen dados por:

$$V(n \text{ impar}) = \frac{(2n-1)}{2} V_r, \text{ y } V(n \text{ par}) = (2n-1)V_r$$

donde V_r es el volumen de la celdilla unidad tetragonal del rutilo.

Al resolver las ecuaciones dadas anteriormente, siendo a_r , b_r y c_r las incógnitas, se obtienen las siguientes matrices inversas:

$$M_n O_{2n-1} \quad (n = \text{impar}) \qquad M_n O_{2n-1} \quad (n = \text{par})$$

$$\frac{1}{2n-1} \begin{bmatrix} -4 & n-2 & 2 \\ 9-2n & 3 & -4 \\ 2n-5 & n-2 & 2 \end{bmatrix} \qquad \frac{1}{2n-1} \begin{bmatrix} -4 & n-2 & 1 \\ 9-2n & 3 & -2 \\ 2n-5 & n-2 & 1 \end{bmatrix}$$

rutilo \qquad rutilo

que relacionan las posiciones atómicas de la estructura tipo rutilo (x_r , y_r , z_r) y las de cualquier miembro de la serie homóloga (x , y , z_n), donde n puede ser par o impar, mediante las ecuaciones:

$$x = \frac{1}{2n-1} (-4x_r + (9-2n)y_r + (2n-5)z_r)$$

$$y = \frac{1}{2n-1} ((n-2)x_r + 3y_r + (n-2)z_r)$$

$$z_n(\text{impar}) = \frac{1}{2n-1} (2x_r - 4y_r + 2z_r)$$

$$z_n(\text{par}) = \frac{1}{2n-1} (x_r - 2y_r + z_r)$$

La estequiometría de cada una de estas fases viene dada por la fórmula general $M_n O_{2n-1}$. Por otra parte, dado que el vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ que opera asimismo en las estructuras ordenadas CS (121), tiene una componente normal al plano (121)_r de $0.50 d(121)_r$; ello implica de manera análoga a las CS (132)_r, que el valor del espaciado entre los planos CS, D_{sp} , está directamente relacionado, al menos idealmente, con la anchura de las porciones rutilo existente entre los mismos, es decir, con la composición n, por la siguiente expresión:

$$D_{sp} = D_{hkl} = d(121)_r \left(n - \frac{1}{2}\right), \text{ donde el valor del espaciado } d(121)_r = 1.687 \text{ \AA}.$$

Posteriormente en 1974, BURSILL, HYDE y PHILP (64), han deducido una matriz más general en el propio sistema binario Ti-O, que es aplicable al caso de estructuras CS ordenadas deducidas a partir de la estructura tipo rutilo y válidas en cualquier orientación (hkl)_r, en la que se presentan las superestructuras. Esta ha sido la matriz que hemos utilizado en el presente estudio (veáse apartado III-4).

Sobre esta base, se han calculado los parámetros reticulares "ideales" de las celdillas unidad (a, b, c, α, β, γ, y V) de las fases CS ordenadas descritas anteriormente que responden a la fórmula general $V_2 Ti_{n-2} O_{2n-1}$, ($4 \leq n \leq 10$); suponiendo que la matriz estructural rutilo no es distorsionada por la presencia de los iones V^{3+} incorporados a su vez y por lo tanto hemos utilizado los valores de la fase rutilo (TiO₂), es decir:

$a_r = b_r = 4.5937 \text{ \AA}$ y $c_r = 2.9581 \text{ \AA}$, (13, 14), de ahí la utilización de la terminología de "parámetros de las celdillas unidad ideales". El valor del parámetro \bar{c}_n se ha multiplicado por dos en todos los casos, puesto que de no hacerlo así el valor del índice de Miller l para estas fases resulta fraccionario. Esto

aparece al utilizar las matrices en la asignación de índices a los diagramas de difracción descritos anteriormente para cada una de estas fases, mediante la identificación en los mismos de la subestructura tipo rutilo. En las tablas V-2 y V-3, se presentan los parámetros reticulares "ideales" para las fases: $V_2Ti_4O_{11}$, $V_2Ti_5O_{13}$, $V_2Ti_6O_{15}$, $V_2Ti_7O_{17}$ y $V_2Ti_8O_{19}$, así como los espaciados calculados a partir de dichos parámetros y los observados en cada diagrama de difracción. Se puede observar en todos los casos el buen acuerdo existente entre ambos valores, lo que justifica la viabilidad del modelo estructural para el análisis de las mencionadas fases; y ello ocurre a pesar de que los iones V^{3+} introducidos en la estructura TiO_2 , responsables de la formación de las nuevas estructuras, distorsionan la red de un modo cuantitativamente diferente al de los iones Ti^{3+} , de ahí la no coincidencia de los valores d cal. y d observados presentados en dichas tablas. Por otra parte, la nueva estructura debe experimentar una expansión ya que las distancias M-M de los octaedros compartiendo caras, deben ser un poco mayores que las esperadas, debido a las repulsiones entre ambos cationes.

Las observaciones anteriores permiten concluir que la introducción del sesquióxido de vanadio en el dióxido de titanio, en el margen de composición comprendido entre: $81.005\% TiO_2 + 18.995\% V_2O_3 \longleftrightarrow 52.600\% TiO_2 + 48.400\% V_2O_3$, da lugar a la formación de una serie homóloga de óxidos de fórmula general $V_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$, con valores de n comprendidos entre 4 y 10. Es interesante señalar que en el sistema $TiO_2 - Cr_2O_3$ (66, 67), el homólogo de mayor orden detectado para esta misma orientación es $n = 8$, no habiéndose encontrado los correspondientes con $n = 9$ y 10. Por otra parte, en el sistema asimismo análogo

$\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ estudiado inicialmente por ANDERSSON y col. (41), no podían asignarse índices a los diagramas de difracción de rayos X de la muestra de composición nominal $\text{TiO}_{1.900}$ sobre la misma base que a los miembros de la serie $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$). Posteriormente, en un estudio por microscopía y difracción de electrones de estas mismas fases $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ preparadas por reducción del dióxido de titanio con titanio metálico efectuado por Terasaki y Watanabe (44), la muestra de esta composición suministró un diagrama de difracción difuso que dichos autores interpretaron como una mezcla de los homólogos $n=10, 9$ y 8 . El mismo resultado ha sido obtenido en un estudio más reciente por medio de la difracción de electrones por BURSILL y HYDE (49), sobre el mismo sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ pero en otro margen de composición (TiO_x , $x = 1.960\text{-}1.889$), encontrando un diagrama de difracción que presenta un intercrecimiento de los homólogos $n = 9, 10 (121)_r$ y $n = 16 (132)_r$. En ninguno de los casos citados el diagrama está orientado en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$. En el sistema objeto de nuestro estudio, dicha fase $\text{V}_2\text{Ti}_8\text{O}_{19}$ parece existir por lo menos hasta 1200°C , ya que KOSUGE y KACHI también la han encontrado muy recientemente (82) en un estudio análogo del sistema $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ a dicha temperatura.

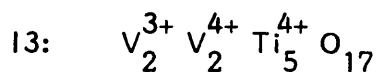
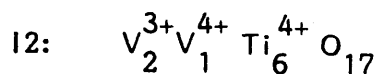
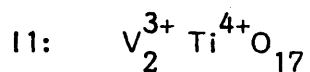
Todas estas fases pueden describirse "formalmente" como derivadas de la estructura tipo rutilo por introducción, cada cierto número de octaedros (MO_6) que comparten vértices y aristas, de una lámina de octaedros paralelos al plano $(121)_r$ que comparten aristas y caras. En otras palabras, esto equivale a la introducción formal y periódica de una lámina de la estructura tipo corindón en la estructura rutilo, pero como indica MAREZIO y col. (108), dicha analogía con la estructura corindón es estrictamente topológica por cuanto la disposición de las cargas de los cationes es, en esa zona de la estructura,

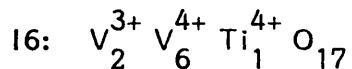
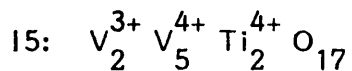
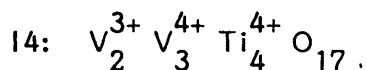
distinta de la que se encuentra en el corindón.

En términos cristalográficos, todavía de manera "estrictamente formal", estas fases cristalinas pueden describirse como derivadas de la estructura tipo rutilo, suponiendo que a lo largo de la dirección cristalográfica $(hkl)_r = (121)_r$, se elimina solamente un plano de oxígenos en esa orientación de cada " $2n$ " planos y posterior desplazamiento de los bloques rutilo adyacentes, por un vector ideal $R = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$, que cierra la estructura. Esto restablece la coordinación octaédrica de los átomos metálicos e incrementa la de los no metálicos que pasan de dos a tres. La situación es pues análoga a la que hemos analizado en el apartado anterior (III-2) donde la estructura de los planos CS era paralela a $(132)_r$.

III.3.2. Variación de los parámetros reticulares de la fase M_9O_{17}

Por otra parte, y dado que en todas estas fases existen dos cationes V^{n+} y Ti^{m+} que pueden adoptar diferentes estados de oxidación, surge la posibilidad de variar las proporciones relativas de ambos, manteniendo constante la relación O/M. Esto implica naturalmente la presencia de cationes V^{4+} , que no estaban presentes en el sistema $TiO_2-V_2O_3$. Se ha efectuado un estudio inicial de este problema en la fase M_9O_{17} , habiéndose preparado hasta el momento 6 muestras que hemos denominado:





Las composiciones de las mismas y condiciones de su preparación se presentan en la tabla I. De los resultados de difracción de rayos X, indicados en las tablas II-4 y II-7, podemos deducir que las muestras 13, 14 e 15 presentan mezclas de TiO_2 , V_2O_5 y algunos de los máximos de difracción observados corresponden a la fase VO_2 en su forma monoclinica, por lo que el catión V^{3+} se ha oxidado en parte a V^{5+} , y ello tanto si el enfriamiento de las muestras se hace lentamente como congelando rápidamente en nitrógeno líquido. La muestra 16 en su estudio por difracción de rayos X suministró una mezcla de VO_2 y TiO_2 , si bien esta última fase en menor proporción. Sin embargo, las muestras 11 e 12 estudiadas por difracción de rayos X, presentan las líneas correspondientes a la fase M_9O_{17} . El cálculo de parámetros y espaciados ideales para cada una de estas fases se ha efectuado a partir de los parámetros ideales para la fase M_9O_{17} calculados teóricamente por medio de las matrices de S. ANDERSSON y L. JHANBERG (42) dadas anteriormente.

En la asignación de índices a las reflexiones encontradas para estas dos muestras (tabla II-4) se observa la presencia de algunos máximos de difracción de menor intensidad a los que no se puede asignar índices sobre la base de la fase M_9O_{17} , esto indica que dichas muestras no son estrictamente homogéneas.

Los parámetros reticulares de ambas muestras son los siguientes:

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)	V(Å ³)
Ti ₉ O ₁₇ cal.	5.46	7.14	21.40	95.54	130,48	108.30	530.63
11, Obs.	5.460	7.157	21.411	95°59'	130°49'	108°26'	518.33
12, Obs.	5.457	7.136	21.340	98°47'	130°51'	108°29'	515.65
V ₉ O ₁₇ cal.	5.36	7.03	21.27	81.41	49.73	109.51	501.25

De estos resultados se deduce que al introducir V₂O₃ y VO₂ en la red del TiO₂ se produce una disminución de los parámetros reticulares y, por consiguiente, en el volumen de la celdilla unidad, ya que, los iones V³⁺ y V⁴⁺ son de radio menor que los análogos de titanio. Por otra parte, si se forman pares V⁴⁺-V⁴⁺ análogos a los del VO₂ (forma monoclinica), esto provocará una cierta disminución de volumen (103, 109, 110).

El análisis mediante microscopía y difracción de electrones mencionado anteriormente, véase figs. 40-a-b y c, refleja claramente la presencia de estas fases M₉O₁₇.

El interés de este estudio radica fundamentalmente en dos aspectos: Por una parte, el propio comportamiento cristalográfico de las posibles fases M₉O₁₇ desde Ti₉O₁₇ hasta V₉O₁₇. Así como, el estudio de las propiedades físicas, especialmente las de transporte de tipo eléctrico y magnético dada la presencia del electrón 3d suplementario que posee el vanadio.

En un estudio reciente B. CROS (81) ha estudiado el equilibrio de fases del tipo MO_x; M= V + Ti; x = 1.75 - 1.88, en el sistema V₂O₃-VO₂-TiO₂ a 1273° K en función de la presión de oxígeno. Las nuevas fases se forman

por sustitución de iones Ti^{4+} por V^{4+} en la red de los óxidos $V_n O_{2n-1}$, $4 \leq n \leq 8$. Su fórmula general es $V_2^{3+} Ti_{mx}^{4+} V_{m(1-x)}^{4+} O_{2m+3}$ ($0 < x < 1$).

En el límite de la sustitución se originan los compuestos definidos $V_2 Ti_m O_{2m+3}$ ($m = 1, \dots, 6$). Las reacciones han sido efectuadas en condiciones de presión controlada, dentro del margen: $10^{-11} \text{ atm.} < P_{O_2} < 10^{-5} \text{ atm}$; teniendo presente que la existencia de los óxidos $Ti_n O_{2n-1}$ según los datos de J. ANDERSON y KHAN (111, 112), se forman a presiones de oxígeno mucho más bajas que las de los homólogos correspondientes de vanadio, $V_n O_{2n-1}$. El análisis mediante la difracción de rayos X de la fase $M_4 O_7$ para conocer la evolución de las dimensiones de los parámetros reticulares, demuestra un aumento regular en los mismos de la sustitución de vanadio por titanio (110). Si bien los átomos de titanio y vanadio poseen dimensiones muy próximas, los óxidos de vanadio tienen dimensiones más pequeñas, que las de sus homólogos de titanio debido a la existencia de enlaces V-V más cortos, por lo que dicho aumento estaría relacionado con la ruptura de los mismos.

Más recientemente, B. BRACH, I.E. GREY y C. Li (83), han estudiado las fases presentes en el sistema $V_2 O_3 - Ti_2 O_3 - TiO_2$ a 1473° K , utilizando ampollas de cuarzo cerradas, y presiones controladas de oxígeno entre $10^{-10.50}$ y $10^{-16.73}$ atms. En estas condiciones, su análisis por difracción de rayos X revela las siguientes fases: La formación de soluciones sólidas entre $V_2 O_3$ y $Ti_2 O_3$; una serie de óxidos de fórmula $M_3 O_5$, con estructura tipo $V_3 O_5$ entre $V_2 Ti_0.69 O_5 - V_{0.69} Ti_{2.31} O_5$, y estructura tipo pseudobrokita (monoclínica) entre $V_{0.42} Ti_{2.58} O_5 - Ti_3 O_5$; series de fases de MAGNELI de fórmula general $V_2 (Ti^{3+} Ti^{4+})_n O_{2n-1}$, con valores de $n = 4, \dots, 8$.

III.3.3. Sistema $\text{VO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$: Fases $\text{CS V}_n\text{O}_{2n-1}$

El sistema binario V-O ha sido objeto de estudio de numerosos investigadores en los últimos años, debido al enorme interés que presentan las fases encontradas en el margen de composición $\text{VO}_{1.50} - \text{VO}_{2.00}$, en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas. Dentro de éstos, conviene destacar el estudio inicial de G. ANDERSSON (40), citado en la introducción; posteriormente BANDO, NAGASAWA, KATO (113) y OKINAKA, KOSUGE, KACHY (114, 115) suministraron el diagrama de fases correspondiente a la serie homóloga de óxidos $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, con $3 \leq n \leq 8$. HORIVCHI, TOKOMANI, MORIMOTO, NAGASAWA, BANDO y TAKADA (116) mediante el análisis de difracción de rayos X han propuesto una relación simple entre las celdillas unidad de estas fases, donde los vectores recíprocos a_n^* y b_n^* son constantes, independientemente del valor n , y paralelos a los vectores recíprocos $\bar{g}(0\bar{1}\bar{1})^*$ y $\bar{g}(1\bar{1}\bar{1})^*$ de la subcelda tipo rutilo; mientras que el vector $(2n-1)C_n^*$ es paralelo al $\bar{g}(\bar{1}\bar{2}\bar{1})^*$ de la subcelda básica tipo rutilo, y su valor es función de n . Posteriormente, este modelo estructural ha sido confirmado por las determinaciones estructurales de las fases V_4O_7 y V_5O_9 realizadas por MAREZIO, McWHAN, DERNIER y REMEIKI (108, 117).

Dentro de este mismo sistema, el estudio realizado por nosotros ha consistido en la preparación de una serie de muestras, cuyas composiciones nominales y condiciones de tratamiento se indican en la tabla I, muestras P1, Q1, R1, S1, T1, U1, U2 y V1. La identificación de las muestras en polvo se realizó por difracción de rayos X, y estos resultados se presentan en las tablas II-8 y II-9. Se han preparado muestras de composición nominal $\text{VO}_{1.889}$

en diferentes condiciones, con el objeto de determinar la posible existencia de la fase V_9O_{17} ; los resultados encontrados hasta el momento no han sido satisfactorios, apareciendo siempre mezcla de fases, tipo V_nO_{2n-1} y VO_2 . Asimismo, se ha preparado una muestra de composición nominal $VO_{1.950}$ para determinar la posible existencia de nuevas fases CS ordenadas, con orientaciones diferentes a la $(121)_r$, y análogas a las presentes en el sistema $TiO_2 - Ti_2O_3$ (66); sin embargo dicha muestra suministró una mezcla de los óxidos VO_2 y V_2O_5 (tabla I).

Se han obtenido monocristales según el procedimiento de transporte químico en fase de vapor descrito anteriormente (apartado II-2), utilizando como agente de transporte $TeCl_4$ (s).

Las muestras han sido analizadas por medio de la microscopía electrónica y difracción de electrones. Los diagramas de difracción de electrones se interpretan sobre la base de la subcelda tetragonal tipo rutilo del VO_2 ; así por ejemplo, en la figura 44-a se presenta el diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $V_4O_7 = VO_{1.75}$, en la dirección $(121)_r$; se observa además la presencia de un intenso alargamiento en sus máximos de difracción a lo largo de la dirección (121) , que sugiere la presencia de defectos perpendiculares a la misma y que, probablemente, se crean por la irradiación del haz de electrones. En la fig. 44-b el diagrama corresponde a la fase $V_5O_9 = VO_{1.80}$, en el eje de zona $[2\bar{1}0]_r$; el espaciado entre los planos CS calculado a partir de la relación $D_{sp} = d(121)_{VO_2} \left(\frac{n-0}{5} \right)$, siendo $d(121)_{VO_2} = 1.6577 \text{ \AA}$, resulta ser $D_{sp} = 7,45 \text{ \AA}$, mientras que el espaciado observado es de 7.77 \AA . En la fig. 44-c, se presenta el diagrama correspondiente a la fase $V_8O_{15} = VO_{1.875}$, en el eje de zona $[2\bar{1}0]_r$; el espaciado observado en-

tre los planos CS de esta fase es $D_{sp} = 12.60 \text{ \AA}$ y el calculado es de 12.42 \AA . La imagen reticular de los planos CS pertenecientes a la fase V_7O_{13} , se presenta en la fig. 44-d, indicando que se trata de un material bien ordenado, el valor del espaciado medido es de 10.81 \AA .

Sin embargo, en el análisis de estas muestras no se ha observado ningún diagrama de difracción de electrones que sugiera la presencia del homólogo $n = 9$, $V_9O_{17} = VO_{1.889}$, fase descrita por KOSUGE (115) aunque el diagrama que presenta no es muy nítido. Parece pues que el homólogo de mayor orden más estable es la fase $n = 8$, V_8O_{15} .

III.3.4. Sistema $VO_2 - V_2O_5$: Fases CS V_nO_{2n+p}

Se ha efectuado un análisis por microscopía electrónica de dos muestras (*), $X_1 = VO_2 + 2\% V_2O_5$ y $X_2 = VO_2 + 10\% V_2O_5$, obtenidas al tratar dichas composiciones a 1000° C y alta presión (60 - 65 Kbars) durante 1 hora. La caracterización de las mismas ha sido efectuada por difracción de rayos X, asimismo por B. CHAMBERLAND, dando los siguientes parámetros de las celdillas unidad resultantes:

MUESTRA	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
X_1	4.511±9	2.899±4	4.611±11	91.72±13	60.27±13
X_2	4.506±10	2.902±3	4.614±10	91.81±11	60.30±11
VO_2 monoclinico(118)	5.7515±7	4.5252±5	5.3819±8	122.60	59.00

Se observa, como era de esperar, un incremento en el volumen al aumentar el contenido en V_2O_5 .

(*) Las muestras X_1 y X_2 han sido suministradas por el Profesor B. CHAMBERLAND de la Universidad de Connecticut (U.S.A.).

Algunas de las micrografías obtenidas por nosotros, se presentan en las figs. 44-e (muestra X_1) y 44-f (muestra X_2). En ambas se observan la presencia de bandas oscuras rectilíneas, cuyo número crece con la concentración de agente dopante (V_2O_5). Dichas bandas podrían interpretarse como defectos planos, originados por la introducción de capas de oxígeno en exceso en la matriz del VO_2 , que a su vez daría lugar a nuevas fase CS "extrínsecas", de fórmula general V_nO_{2n+p} (n y p' enteros). En otras ocasiones las micrografías revelaron la existencia de maclas en los cristales.

III.4. MARGEN DE COMPOSICION MO_x ; $M = V + Ti$; $x = 1.900-1.950$

III.4.1. Serie de series homólogas de fórmula general $\frac{M_nO_{2n-p}}$, $p \geq 2$.

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto que la estructura rutilo acomoda de manera diferente una variación de composición según el margen de que se trate; es decir, dentro del amplio margen estudiado en el presente trabajo, ($MO_{2.000} - MO_{1.750}$), veíamos, en primer lugar, que para concentraciones comprendidas entre 0.188% y 5.229% de V_2O_3 en la estructura rutilo dan lugar a defectos aislados del tipo fronteras de antifase APB (011) y planos CS aislados (132), correspondiendo al margen de composición $x = 1.9990-1.9722$. A medida que la concentración de V_2O_3 aumenta desde 5.229% a 18.995%, cuyo margen de composición es $x = 1.9722-1.9333$, se origina una familia de estructuras CS ordenadas en la dirección cristalográfica $\{132\}_r$, de fórmula general M_nO_{2n-1} , $M = V + Ti$, habiéndose encontrado valores de n desde 24 hasta 37. En el apartado anterior se ha confirmado que,

para concentraciones superiores de V_2O_3 , comprendidas entre 18.995% - 48.400% de V_2O_3 , existe otra familia de óxidos de igual fórmula general $M_n O_{2n-1}$, $M = V + Ti$, y valores de $4 \leq n \leq 10$, pero los planos CS están en la orientación $(121)_r$, y cuya relación O/M está comprendida entre $x = 1.750$ y $x = 1.900$. La diferencia entre ambos tipos de estructuras consiste en la orientación de los planos CS en la matriz tipo rutilo y en el carácter estructural de cada uno de estos planos CS. Esto se refleja en la fig. 66, donde se puede observar en primer lugar en la fig 66-a, una capa (100) de estructura rutilo en la cual el empaquetamiento en la red de oxígeno (representados por bolas blancas) se supone h.c.p. y los átomos metálicos (representados por bolas negras) ocupan la mitad de los intersticios octaédricos; en la fig. 66-b, se representa la proyección de un plano frontera del tipo APB $(011)_r$, este paso estructural se indica por A. En la fig. 66-c se indica la secuencia estructural de un plano CS $(121)_r$, indicado por C, que se puede suponer formado por un paso tipo A, más un catión metálico extra. En la fig. 66-d, se observa la presencia de los dos tipos de pasos C y A, que alternan a lo largo de la traza del nuevo plano CS, que corresponde a las estructuras CS ordenadas $(132)_r$, de tal forma que podemos suponer a este último formado por la suma de ambos tipos de pasos estructurales, es decir:

$$(132)_r = (121)_r + (011)_r$$

Dentro de cada una de estas familias, los distintos homólogos poseen espaciados Dsp diferentes. Los límites inferior y superior de los espaciados correspondientes a ambos tipos de óxidos, encontrados en el presente trabajo a la temperatura de $1.100^{\circ} C$ son, respectivamente:

$$n = 24(132)_r \quad \text{Dsp cal.} = 24.35 \text{ \AA} \quad \text{MO}_x; x = 1.9583$$

$$n = 10(121)_r \quad \text{Dsp cal.} = 16.03 \text{ \AA} \quad \text{MO}_x; x = 1.9000$$

En el presente apartado se abordará la región de composición real intermedia entre las dos familias de óxidos descritos anteriormente. Los diagramas de difracción observados en este nuevo margen, presentan hileras de máximos de difracción correspondientes a superestructuras a lo largo de un vector recíproco $\bar{g}(hkl)_r$, no tan simple como los anteriores y por lo tanto distinto de $\bar{g}(132)_r$ y $\bar{g}(121)_r$ e intermedio entre ellos, lo que sugiere la presencia de estructuras CS ordenadas de manera diferente. Así por ejemplo, en la fig. 45, se presenta un diagrama de difracción en el cual existe una hilera de máximos de difracción que, pasando por el origen, llega hasta $(253)_r$. El ángulo calculado entre $\bar{g}(132)_r$ y $\bar{g}(121)_r$ es 11.5° , y estas hileras de la superestructura no están paralelas a ninguno de estos vectores. El diagrama se interpreta como un rutilo en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$, a partir de la distribución de los máximos de difracción de mayor intensidad, cuyos espaciados y ángulos interplanares calculados y observados se indican en la tabla VI-1, existiendo buen acuerdo entre ambos valores. El ángulo calculado entre $\bar{g}(121)_r$ y $\bar{g}(253)_r$ es de 7.26° , mientras que el observado resulta ser de $(7.5 \pm 0.5)^\circ$. Se puede observar que, como se demostró en los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (64-65-66), el vector $\bar{g}(253)_r$ se puede escribir como la suma de otros dos vectores:

$$(253)_r = (121)_r + (132)_r = (121)_r + (121)_r + (011)_r = 2(121)_r + 1(011)_r$$

con lo cual, la fórmula de la fase correspondiente a esta orientación será :

$M_n O_{2n-2}$, puesto que se puede considerar "formalmente" derivada del rutilo, por la aplicación regular del vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$ sobre los



planos $(253)_r$; es decir, de cada $2n$ planos de oxígeno en esta dirección, se eliminan 2 solamente, y posterior unión de las dos partes de la estructura rutilo adyacentes, dando lugar a la estructura nueva, de simetría diferente.

En la fig. 46, se presenta otro diagrama de difracción cuya orientación es asimismo diferente a los vectores $\bar{g} (121)_r$ y $\bar{g} (132)_r$. En este caso, la superestructura se observa en la dirección cristalográfica $\bar{g} (374)_r$; el vector recíproco se puede suponer asimismo formado por la suma de otros dos.

$$(374)_r = (121)_r + (253)_r = (121)_r + 2(121)_r + 1(011)_r = 3(121)_r + 1(011)_r.$$

Este diagrama se interpreta como un rutilo en su eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$, los espaciados y ángulos interplanares correspondientes a la subcelda básica tipo rutilo se indican en la tabla VI-4.

Todos los planos CS encontrados pueden ser descritos-(teniendo en cuenta las observaciones experimentales)- como intercrecimientos ordenados del tipo:

$$(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r \quad (1)$$

situados en todos los casos, en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$, de tal forma que, para detectar cambios muy pequeños en la orientación, es condición imprescindible orientar los cristales de modo que el haz electrónico esté exactamente paralelo a $[\bar{1}\bar{1}1]_r$. En la fig. 47, se presenta una serie de diagramas sucesivos de difracción para cada par de ángulos de inclinación u y v , efectuado en un cristal, partiendo desde el portamuestras situado en posición normal, esto es, en $u = 0^\circ$ y $v = 0^\circ$, hasta conseguir la orientación correcta. Dichos diagramas reflejan el complejo y difícil proceso de orientación de uno de estos cristales, hasta alcan

zar dicho eje de zona; en la fig. 47-m, se muestra el diagrama de difracción de electrones correspondiente al cristal anterior, ya orientado en $[1\bar{1}1]_r$; correspondiendo la orientación de la superestructura a la dirección cristalográfica $\bar{g}(374)_r$, y un valor de la composición $x = 1.9250$, equivalente a la fase $M_{40}O_{77}$, $M = V + Ti$. Los espaciados interplanares relativos a la mencionada fase se indican en la tabla VI-4.

De la observación y análisis de las figuras anteriores, esto es, figs. 45, 46 y 47-m, se deduce que los planos CS ordenados, dan lugar a la presencia de hileras de máximos de difracción, que son visibles cerca de las reflexiones intensas de la subcelda básica rutilo; algunas de estas últimas, como por ejemplo $(110)_r$, $(121)_r \dots$, no aparecen en el diagrama de difracción, repartiendo su intensidad entre los máximos de difracción pertenecientes a la superestructura situados en una posición contigua, por lo que éstos, por su parte alcanzan mayor intensidad.

Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, véase ecuación (1), la orientación de los planos CS, viene dada por el vector $\bar{g}(hkl)_r$, que a su vez es la suma de los vectores recíprocos $\bar{g}(121)_r$ y $\bar{g}(011)_r$, esto es:

$\bar{g}(hkl)_r = p \bar{g}(121)_r + q \bar{g}(011)_r$, ya que las hileras de los máximos de difracción intersectan p veces a los planos $(011)_r$ y q veces a los planos $(121)_r$. Si bien, para valores de p y q iguales o mayores que 2, la reflexión $(hkl)_r$, no queda generalmente registrada en la placa fotográfica, véase sin embargo la fig. 64, por lo que estos valores se han estimado al positivar el negativo sobre una fotografía ampliada, y posterior construcción de la red recíproca en un papel transparente. A continuación, se traza una línea recta a lo largo de la hilera $\bar{g}(hkl)_r$, y de esta forma se pueden medir los valores de estos planos CS, mediante el cálculo del número de

intersecciones p y q a lo largo de los planos $(011)_r$ y $(121)_r$ respectivamente. En la fig. 48, se muestra una representación de un corte de la red recíproca $[1\bar{1}1]_r$, indicando las direcciones de los vectores $\bar{g}(hkl)_r$ normales a los planos CS posibles para valores de $p = 1, 2, 3, 4, \dots$ y $q = 1, 2, \dots$

Para la identificación de las nuevas fases necesitamos, en primer lugar, calcular el valor del espaciado de los planos CS, D_{sp} , y el orden n de las superestructuras, es decir, la composición de estas fases. Para ello, es importante destacar ahora el hecho, observado en los diagramas de difracción de rayos X de estas muestras, tablas II-4, II-5 y II-6, de que el espaciado $d(011)_r = 2.489 \text{ \AA}$, correspondiente a dicha reflexión, varía muy poco, menos del 1%, por lo que esta reflexión suministra un buen patrón interno en cada diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$; ello es de gran utilidad, pues como se ha dicho anteriormente (apartado II-3-2-4), la constante de cámara del microscopio es una magnitud muy difícil de evaluar.

Como indicábamos anteriormente (ecuación 1), el plano CS puede expresarse como:

$$(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r = (p, 2p + q, p + q)_r$$

Por otra parte, el vector de desplazamiento $R = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$, tiene una componente normal al plano $(hkl)_r$, que viene dada por el producto escalar:

$$g(hkl)_r \cdot \frac{1}{2} (0\bar{1}1)_r = g(p, 2p + q, p + q)_r \cdot \frac{1}{2} (0\bar{1}1)_r = -p/2$$

ello implica que el espaciado D_{sp} del plano CS, se puede calcular a partir de la relación:

$D_{sp} = D_{HKL} = (n-p/2) (d(hKI))_r$, donde:

n , es el orden de la superestructura y las magnitudes D_{sp} , p y $d(hKI)_r$ son medibles experimentalmente.

$$\text{o bien: } n = \frac{D_{sp}}{d(hKI)_r} + p/2$$

En cada hilera hay $(n-p/2)$ máximos de difracción. La fórmula estequiométrica ideal de cada fase es: $M_n O_{2n-p}$, ya que la producción de una estructura CS ordenada, implica la eliminación de " p " planos solamente de oxígeno de cada " $2n$ " planos $(hKI)_r$. Por lo tanto, la razón oxígeno/metal de cada fase,

$$x = (2n-p)/n = 2 - p/n$$

De esta forma, D_{sp} , n y x se pueden calcular a partir de cada diagrama de difracción.

Para el cálculo de los parámetros "ideales" de las celdillas unidad de las fases encontradas, y posterior asignación de índices de MILLER a cada diagrama de difracción encontrado en este margen de composición, se han utilizado las matrices deducidas por PHILIP y BURSILL (64) para el sistema binario Ti-O y el ternario Ti-Cr-O. Los vectores de las celdillas unidad para estructuras CS ordenadas $(hKI)_r$ pueden ser descritos en términos de los de la celda básica rutilo. Teniendo en cuenta las relaciones iniciales de S. ANDERSSON y L. JHANBERG (42) para estructuras CS $(121)_r$, los ejes \bar{a} y \bar{b} son elegidos para definir el plano CS, mientras que \bar{c} es una medida del espaciado entre dichos planos. Dado que las cadenas $(1\bar{1}1)$ tipo corindón son comunes a todas las estructuras, dicho vector se ha elegido como eje \bar{b} , esto es:

$$\bar{b} = -\bar{a}_r + \bar{b}_r - \bar{c}_r$$

un eje a conveniente es:

$$\bar{a} = p\bar{a}_r + q\bar{b}_r - (p + q)\bar{c}_r$$

$$\bar{c} = (r - \frac{1}{2})\bar{b}_r + (k + \frac{1}{2} - 2r + s)\bar{c}_r$$

Para las definiciones de los parámetros K, r y s consultar el trabajo original (64).

De estas expresiones vectoriales entre los parámetros reticulares de ambas celdillas unidad, se deduce la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} p & q & p+q \\ \bar{1} & 1 & \bar{1} \\ 0 & r-\frac{1}{2} & k+\frac{1}{2}-2r+s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_{M_n O_{2n-p}}$$

que relaciona los índices de MILLER de la estructura tipo rutilo (súbindice r) a los de las estructuras CS, $(M_n O_{2n-p})$

A partir de los datos anteriores, podemos escribir:

$$a_n^2 = a_r^2 (p^2 + q^2) + (p + q)^2 c_r^2$$

$$b_n^2 = 2a_r^2 + c_r^2$$

$$c_n^2 = (r - \frac{1}{2})^2 b_r^2 + (k + \frac{1}{2} - 2r + s)^2 c_r^2$$

$$\cos \gamma_n = \frac{a_n \cdot b_n}{a_n b_n} = \frac{(-p + q) a_r^2 + (p + q) c_r^2}{a_n \cdot b_n}$$

$$\cos \beta_n = \frac{a_n \cdot c_n}{a_n \cdot c_n} = \frac{-q(r - \frac{1}{2}) b_r^2 - (p + q)(k + \frac{1}{2} - 2r + s)}{a_n \cdot c_n}$$

$$\cos \alpha_n = \frac{b_n \cdot c_n}{b_n \cdot c_n} = \frac{(r - \frac{1}{2})b_r^2 - (k + \frac{1}{2} - 2r + s)c_r^2}{b_n \cdot c_n}$$

$$V_n(\text{\AA}^3) = a_n \cdot b_n \cdot c_n (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}$$

En un sistema de ejes de simetría triclinica, el espaciado entre planos de índices (hkl) viene dado por (119):

$$1/d^2(hkl) = h^2/a^2 \sin^2 \alpha + k^2/b^2 \sin^2 \beta + l^2/c^2 \sin^2 \gamma + 2hk/ab$$

$$\frac{(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) + 2kl/bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2lk/ca (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$$

asimismo, el ángulo entre dos familias de planos (hkl) y (h' k' l'), en un sistema de simetría triclinica viene dado por (119):

$$\cos \theta((hkl), (h'k'l')) = \frac{d_{hkl} \cdot d_{h'k'l'}}{V^2} = \frac{hh' b^2 c^2 \sin^2 \alpha + kk' c^2 a^2 \sin^2 \beta + ll' a^2 b^2 \sin^2 \gamma + (kl' + lk') (a^2 bc) (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + (lh' + hl') (ab^2 c) (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + (hk' + kh') (abc^2) (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2}$$

Las relaciones entre la matriz general y las dadas anteriormente para estructuras CS (121)_r y (132)_r son las siguientes (64):

a) Estructuras CS (121)_r :

n: impar
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{***} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2-n & (1-n)/2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_*$$

n: par
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{***} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2-n & (1-n)/2 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_*$$

b) Estructuras CS (132)_r :

n: impar
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{***} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{**}$$

n: par
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{***} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{2} & \bar{3} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{**}$$

(*) ANDERSSON y JAHNBERG (1963); (42)

(**) BURSILL y HYDE (1971); (49)

(***) BURSILL y HYDE (1974); (64)

Con el fin de obtener un análisis detallado de las fases presentes en este margen de composición, se ha orientado un número de cristales muy elevado, del orden de 200, y al menos 50 resultaron mesurablemente diferentes. Sobre la base de lo expuesto anteriormente, en la tabla VI-1, se presentan

los resultados correspondientes a las fases encontradas en la dirección cristalográfica $\{253\}_r$. Algunos de estos diagramas de difracción e imágenes de la red correspondiente, se presentan en las figs. 45, 49, 50, 51, 52, 53 y 54-a, -b, -c. Los datos incluidos en la citada tabla VI-1 son: 1º.- El número de registro de cada placa de difracción o imagen correspondiente. 2º.- La muestra de partida utilizada. 3º.- Los espaciados y ángulos interplanares correspondientes a la subcelda básica rutilo más o menos deformada, pero presente en cada diagrama de difracción. 4º.- El valor de la composición x, de cada fase... 5º.- Los espaciados D_{sp} (Å) observados y calculados entre los planos CS. Se puede observar en todos los casos un buen acuerdo entre estos últimos, lo que justifica el procedimiento empleado.

Las fases encontradas se pueden agrupar en una nueva familia de óxidos en la orientación $(253)_r$, que pueden expresarse por la fórmula general $M_n O_{2n-2}$, $M = V + Ti$, con valores de n, $30 \leq n \leq 35$, puesto que de los diagramas encontrados con esta orientación solamente seis han resultado cuantitativamente diferentes. Observemos que el margen de composición entre estas fases es $1.9333 \leq x \leq 1.9429$, es decir, corresponde a un intervalo $\Delta X = 0.0096$, por lo que el valor promedio de ΔX entre cada dos fases consecutivas es de 0.0016, que equivale a una variación de $\approx 0.2\%$ en la razón O/M, de ahí la presencia simultánea en una misma preparación de valores muy próximos entre ellos. Además, se ha observado la presencia en un mismo cristal de varias composiciones, este hecho se refleja claramente en la micrografía presentada en la fig. 53, en la cual se puede ver grupos de planos con diferente separación entre ellos; así, en las dos zonas de la micrografía indicadas por una letra A, el espacio observado es de 18.9 \AA ,

en la zona representada por B, $19,3 \text{ \AA}$, y en la zona que hemos denominado por C su valor es de $19,9 \text{ \AA}$, correspondiendo a fases diferentes, con valores de $n = 30, 31$ y 32 respectivamente.

En la fig. 54-a, placa 1976, se muestra el diagrama de difracción de electrones correspondiente a la fase $n = 34$, $M_{34}O_{72} = MO_{1.9412}$ en la orientación cristalográfica $(253)_r$. Cuando se irradia dicho cristal, mediante un haz muy intenso de electrones que se origina al separar de la trayectoria del haz el diafragma del condensador 1 durante unos segundos, se produce un fuerte alargamiento en los máximos de difracción con presencia de dispersión difusa en los mismos, véase fig. 54-b. En la observación directa del cristal una vez irradiado, los planos CS correspondientes al mismo pierden nitidez, a la vez que se observa una ondulación y curvatura en los mismos, que nos sugiere la pérdida de su ordenación, existiendo la posibilidad de transformaciones de fases.

A partir de las matrices expuestas anteriormente, hemos asignado índices a los diagramas de difracción de electrones, calculado los parámetros "ideales" de las celdillas unidad; así como, los espaciados D_{KKL} para cada una de las fases encontradas. En las tablas VI-2 y VI-3, se indican estos valores para esta familia de óxidos, existiendo un buen acuerdo entre los mismos.

Los datos correspondientes a los diagramas de difracción encontrados en la orientación $(374)_r$ se presentan en la tabla VI-4. De nuevo se observa, en todos los casos, la presencia de la subcelda unidad básica común de la estructura rutilo más o menos distorsionada. Estos valores sugieren la existencia de otra serie de óxidos, que a su vez forman una nueva familia, cuya

fórmula general es $M_n O_{2n-3}$, habiéndose encontrado un margen de valores de n comprendidos entre $37 \leq n \leq 45$, lo que equivale a una región de composición de $1.9189 \leq x \leq 1.9333$; por ello, la variación de composición, resulta como en el caso anterior, muy pequeña: $\Delta x = 0.0144$, correspondiendo a un valor promedio de 0.0018 entre cada dos homólogos consecutivos. Algunos de estos diagramas e imágenes de la red de los planos CS correspondientes se presentan en las figs. 46, 55, 56, 57 y 58.

Asimismo, los parámetros de las celdillas unidad ideales, y espaciados " d_{HKL} " calculados y observados para las fases mencionadas, $(374)_r$, se indican en la tabla VI-5. Se observa una vez más un buen acuerdo entre las dos series de valores.

Las figs. 59-a, 59-b, 60 y 61 corresponden a otra serie de diagramas de difracción, también en el eje de zona $[1\bar{1}\bar{1}]_r$, pero en los que la dirección de la superestructura encontrada es el vector $\bar{g}(495)_r$. Los valores correspondientes a la identificación de estos diagramas se indican en la tabla VI-6. Se han encontrado valores de $n = 47, 49$ y 52 . El ángulo calculado entre los planos $(121, 495)_r$ es igual a 4.05° , mientras que el observado es en todos los casos, de $(4.0 \pm 0.5)^\circ$; se confirma así la orientación de la superestructura.

Los parámetros "ideales" de estas celdillas unidad, así como los espaciados calculados y observados se presentan en la tabla VI-7; de nuevo, se observa un buen acuerdo entre ellos.

Por otra parte, se han encontrado diagramas de difracción cuyas superestructuras están en otras direcciones $\bar{g}(hkl)_r$, con índices de MILLER

más altos. Así por ejemplo, en la fig. 62, se puede observar un diagrama de difracción, en el cual la dirección del vector de la superestructura corresponde a $\bar{g}(5\ 11\ 6)_r$. Dicho diagrama, como en los casos precedentes, se interpreta como un rutilo en su eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$, equivalente al $[010]_{CS}$ de la nueva estructura CS ordenada. Los valores de espaciados y ángulos interplanares identificados como pertenecientes a la matriz tipo rutilo se indican en la tabla VI-6. El valor encontrado para n es de 57, equivalente a la fase $M_{57}O_{109} = MO_{1.9123}$; el ángulo observado entre la dirección de la superestructura $\bar{g}(5\ 11\ 6)_r$ y la dirección $\bar{g}(121)_r$ es de $(3.5 \pm 0.5)^\circ$, mientras que el calculado es de 3.33° . Los parámetros de la celdilla unidad "ideal", así como los espaciados d_{HKL} observados y calculados para esta nueva fase se indican en la tabla VI-8. En esta misma orientación se ha encontrado el valor de n = 59, $M_{59}O_{115} = MO_{1.9153}$, véase tabla VI-6.

Se han observado además valores de los índices $(hkl)_r$ de ordenes superiores, y en los diagramas correspondientes se aprecia que en las hileras de los máximos de difracción de la superestructura, éstos están muy próximos a la dirección $\bar{g}(121)_r$, pero no en ella; como ejemplo en la fig. 65. se presenta un diagrama de difracción de electrones donde el ángulo observado entre los vectores $\bar{g}(hkl)_r$ y $\bar{g}(121)_r$ es de $(2.0 \pm 0.5)^\circ$. Proyectando dicho diagrama sobre un papel transparente, se observa que la dirección de la superestructura estaría en la dirección $\bar{g}(8\ 17\ 9)_r$; el ángulo calculado entre este vector y $\bar{g}(121)_r$ es de 2.28° . Este diagrama se interpretaría pues, como un rutilo en el eje de zona $[111]_r$, cuyos espaciados y ángulos interplanares se indican en la tabla VI-6. El valor del espaciado entre los planos CS (8 17 9) observado es de 15.20 \AA , mientras que los calculados

para valores de $n = 80, 81$ y 82 , de fases tipo $M_n O_{2n-8}$, son 14.91 \AA , 15.11 \AA y 15.30 \AA respectivamente, por lo que el valor más aproximado sería para $n = 81$, y la fórmula estequiométrica de la fase nueva será $M_{81} O_{156} = MO_{1.9012}$, que es un valor de la composición muy próximo a la fase correspondiente, $n = 10$, $MO_{1.900} = M_{10} O_{19}$, en la serie $(121)_r$.

En las observaciones mencionadas, la orientación de los planos CS en cada caso, viene dada por la ecuación (1), en la cual p es variable y $q = 1$ en todos los casos. También hemos observado valores de $q \neq 1$; así por ejemplo, en la fig. 63, se presenta un diagrama de difracción, en el que la dirección del vector $\bar{g} (hkl)_r$ correspondiente a la superestructura es intermedio entre $(253)_r$ y $(132)_r$. El ángulo observado entre la dirección del nuevo vector $\bar{g} (hkl)_r$ y $\bar{g} (121)_r$ es de $(9.0 \pm 0.5)^\circ$. Proyectando el negativo sobre una fotografía ampliada, la dirección del vector obtenido por prolongación de la hilera de máximos de difracción que pasan por el centro del diagrama, posición (000) , alcanza hasta $(385)_r$; el ángulo calculado entre $(385, 121)_r = 8.90^\circ$. Los valores de espaciados, y ángulos observados en los diagramas con esta orientación, se indican en la tabla VI-6. Habiéndose encontrado valores de $n = 60$ y 63 . En la tabla VI-8, se indican los parámetros de la celda unidad de una de estas fases, $n = 63$, ($M_{63} O_{123} = MO_{1.9524}$), así como los valores de los espaciados d_{HKL} observados y calculados. El valor del espaciado entre los planos CS es de 24.447 \AA , y el calculado es de 24.471 \AA , que es del orden, del encontrado para $n = 24$ en la serie $(132)_r$.

También se han observado valores intermedios entre $(253)_r$ y $(374)_r$. En la fig. 64, se presenta un diagrama de difracción cuya orienta-

ción viene dada por el vector $\bar{g}(5 \ 12 \ 7)_r$; correspondiente a $p = 5$, $q = 2$. El ángulo observado entre $\bar{g}(121)_r$ y $\bar{g}(5 \ 12 \ 7)$ es de $(6.0 \pm 0.5)^\circ$, mientras que el calculado es de 6.08° ; confirmándose así la orientación correcta del diagrama. El valor de n encontrado es de 70, $M_{70}O_{135} = MO_{1.9286}$. En la tabla VI-8, se indican los parámetros de la celdilla unidad ideales, así como los espaciados d_{HKL} observados y calculados para dicha fase que, una vez más, muestran un buen acuerdo.

Los valores de los espaciados, calculados a partir de las micrográficas obtenidas de la imagen directa de la red de los planos CS de algunas de estas orientaciones menos frecuentes se indican asimismo en la tabla VI-6, existiendo una buena correlación entre estos valores y los calculados a partir de los diagramas de difracción correspondientes.

A partir de los datos reflejados en las citadas tablas para esta región de la composición, se deduce que todas las muestras presentan un margen amplio de valores de n y, normalmente, miembros de familias diferentes en una misma preparación.

Como indicábamos anteriormente, página 19, KOSUGE y KACHY (82), han publicado recientemente un interesante trabajo sobre este mismo sistema $TiO_2 - V_2O_3$. No obstante, dichos autores trabajaron a $1.473^\circ K$, y prepararon únicamente seis muestras, en el margen de composición $(Ti, V)O_x$, con $x = 1.90 - 1.99$, correspondientes en nuestro caso a las que hemos denominado: H1 ($MO_{1.900}$), G1 ($MO_{1.933}$), F1 ($MO_{1.950}$), E ($MO_{1.960}$), $MO_{1.980}$ y B ($MO_{1.990}$). Las relaciones O/M expresadas corresponden únicamente a composiciones nominales de partida.

Dichos autores encuentran en primer lugar, que la muestra de composición $MO_{1.900}$ era bastante inhomogénea, puesto que aparecen cinco fases en la orientación $(121)_r$, con valores de $n = 10, 9, 8, 7$ y 6 ; además de, fases CS ordenadas en orientaciones $(hKI)_r$ de índices altos, análogos a las descritas en esta memoria.

Por otra parte, en nuestro caso, el cambio de orientación de los planos CS $(hKI)_r$ desde $(132)_r$ a $(121)_r$ aparece únicamente en las muestras de composición $MO_{1.900} - MO_{1.750}$; mientras que, los citados autores encuentran dichas fases CS en las muestras de composición igual o superior a $MO_{1.900}$, apareciendo conjuntamente con las fases CS en la orientación $(132)_r$. Parece pues, que al aumentar la temperatura de tratamiento, el cambio gradual de orientación de los planos CS se hace más frecuentemente, y tiene lugar en casi todas las muestras.

Por el contrario, en el presente trabajo, para las muestras de composición igual o superior a $MO_{1.933}$ (muestra G1), las fases encontradas han sido solamente del tipo $(132)_r$; lo que si se tiene en cuenta las composiciones nominales de partida, y en analogía a lo que ocurre en los sistemas $TiO_2 - Ti_2O_3$ y $TiO_2 - Cr_2O_3$, resulta lógico para estas composiciones. Esto sugiere además un mayor acercamiento al estado de equilibrio.

en el presente trabajo.

Otra diferencia importante estriba en el ángulo $\phi(121, hKI)$ encontrado al variar gradualmente la orientación de los planos $(hKI)_r$. Así, a la temperatura de $1473^\circ K$ el ángulo mencionado, se extiende desde 3 a 11.5° ; mientras que, en el presente trabajo ($T = 1.373^\circ K$), dicho ángulo varía entre 2 y 11.5° . Este desacuerdo puede ser debido a la diferencia de temperatu-

ra de tratamiento empleada en la preparación de las muestras.

BURSILL, HYDE y PHILP (63-66) en sus estudios referentes a los sistemas binario Ti-O y ternario Ti-Cr-O, así como GIBB y ANDERSON (67) en el mismo ternario, han clarificado la naturaleza de esta región en dichos sistemas, y a partir de sus estudios concluyen que, la variación de la estequiometría se acomoda de una manera totalmente nueva dentro del campo de la Química del Estado Sólido. En ambos sistemas, los diagramas de difracción encontrados, sugirieron la existencia de planos CS intermedios entre (121) y (132) en el sistema binario, y entre (253) y (121) en el sistema ternario, dando lugar a la existencia de una serie de nuevas fases de fórmula general $M_n O_{2n-p}$. En el presente estudio, y como se deduce de los resultados anteriores, en este margen de composición 1.900-1.950, se presenta una situación análoga. El plano CS salta progresivamente desde (132) a (121), a medida que la relación O/M disminuye. Curiosamente, el fenómeno de salto de los planos CS se observa más fácilmente en los sistemas ternarios que en los binarios; lo mismo sucede en el caso de las fases CS derivadas del tipo estructural ReO_3 , como WO_{3-x} y $WO_{3-x} + (Nb, Ta, V)$ (34-39). Si bien, los datos de la bibliografía son menos concluyentes al respecto. Este fenómeno podría ser debido a que en los sistemas ternarios se requiere la difusión en contracorriente de dos tipos de cationes con lo que, si no se alcanza el estado de equilibrio termodinámico, resulta lógico encontrar una mayor variedad de composiciones y fases. No obstante, incluso tras recocido prolongado PHILP y BURSILL (63) han observado también un elevado número de fases en el sistema $TiO_2 - Ti_2O_3$.

Del conjunto de nuestros resultados se deduce pues, que el cambio

de orientación es gradual y prácticamente continuo, encontrándose un amplio número de orientaciones intermedias $(hkl)_r$ que pueden ser resueltas como:

$(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r = (p, 2p + q, p + q)_r$; p y q enteros ≥ 1 ; todas las estructuras se pueden describir, como intercrecimientos ordenados de segmentos de planos CS (121) y APB (011), con mezclas uniformes dando lugar a un número indeterminado de nuevas familias de óxidos mixtos de titanio y vanadio, véase tabla VI-9, cuya fórmula general es $M_n O_{2n-p}$, $p \geq 1$. Todas sus estructuras, se pueden suponer derivadas al menos de una forma "idealizada" de la estructura rutilo, mediante la aplicación periódica de la operación de cizalladura cristalográfica $\left\{ \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle (hkl)_r \right\}$, es decir, cada " $2n$ " planos de oxígenos en la orientación $(hkl)_r$, se elimina solamente un cierto número " p " de planos oxígeno - por lo tanto la fórmula estequiométrica de cada una de estas fases es $M_n O_{2n-p}$, y posterior desplazamiento de las dos partes de la estructura rutilo adyacentes hasta conseguir la estructura nueva, esto reestablece la coordinación de los iones, y provoca un cambio notable en la simetría con respecto a la fase rutilo, originándose nuevas fases. Las distintas fases encontradas se agrupan en varias familias, cada una de las cuales viene definida por la orientación del plano CS, y los diferentes miembros de una familia dada son distinguibles por el espaciado entre estos planos CS.

Los resultados descritos anteriormente revelan una gran variedad de tipos estructurales en los planos CS. Esta complejidad puede ser racionalizada y clasificada en términos de dos operaciones en la red, una operación CS, que altera la estequiometría del cristal una pequeña cantidad y una falta estequiométrica, tipo frontera de antifase (APB). Para la deducción

de las estructuras CS, a partir de la estructura "idealizada" rutilo en el presente trabajo, como en los sistemas análogos anteriores Ti-O, Ti-Cr-O, Ti-Fe-O (66,70), se utilizará una operación geométrica "ideal", la cual es válida formalmente y ello, sea o no válido el mecanismo real por el que ocurre la formación del plano CS en el cristal. A partir de ella se puede explicar la producción de muchos tipos de faltas de un modo muy simple. Las estructuras, como se indica en la fig 66, (78), se pueden apreciar fácilmente en términos de una capa sencilla de aniones-cationes. En las estructuras completas, las posiciones M ocupadas y vacías son idénticas para todas las capas estando únicamente desplazadas por $\frac{1}{2} [1\bar{1}1]$.

La estructura tipo rutilo y sus estructuras CS derivadas, se pueden describir entonces en términos de capas (100), tal como se indica en la fig. 66, en la que se observa que los átomos metálicos (bolas negras) ocupan la mitad de los intersticios octaédricos, dando lugar a cadenas de octaedros (MO_6) compartiendo aristas a lo largo del eje $\bar{C}r$, unidas por compartición de vértices. La ordenación idealizada de los átomos de oxígeno es común a todas las estructuras CS, porque el vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$, está en el plano $(100)_r$ y es exactamente un vector oxígeno - oxígeno. Este vector de desplazamiento ideal está asimismo indicado en dicha figura. La fig. 66-a, muestra la proyección en $(100)_r$ de la estructura rutilo idealizada. En la fig. 66-b, se indica dicha proyección, con un plano aislado APB producido por el vector $\frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$, operando sobre el plano $(011)_r$, esta primera operación no produce un cambio en la estequiometría, es decir, no es necesario eliminar aniones en la estructura, ya que, el vector de desplazamiento es paralelo al plano que une las dos partes del cristal a través del cual opera. Se

denomina al defecto resultante, frontera de antifase (APB). Cada octaedro (MO_6), todavía comparte seis vértices y dos aristas. Puede observarse que el desplazamiento produce una alternancia en la hilera de cationes paralelos a \bar{C}_r - (octaedros compartiendo aristas), -sobre el plano (100) del modelo, la alternancia se indica por A y la traza del plano por

..... A A A A A A

A través del plano del modelo, la red de oxígenos es continua, mientras que, tanto los átomos de metal como los intersticios octaédricos ocupados y vacíos están en antifase.

En la fig. 66-c, se indica la operación: $\{(121) \cdot \frac{1}{2} \cdot \langle 0\bar{1}1 \rangle\}$; esta operación da lugar a un plano CS (121), en el cual ocurre un paso bastante diferente, las hileras de átomos metálicos paralelas a \bar{C}_r , están dobladas hacia atrás sobre ellas mismas, en forma de Z, y el paso se representa por una letra C, que a su vez consiste en un paso A, más un catión intersticial extra a lo largo del plano frontera; este catión extra no se puede considerar en ningún caso como un defecto puntual, sino que se trata de una parte de la estructura. La intersección del plano sobre (100) viene dada consecuentemente por:

..... C C C C C C

El plano CS no es, sin embargo, perpendicular al (100)_r. Cada paso tipo C origina así, un par de octaedros (MO_6) compartiendo caras, con un consecuente aumento en la razón M/O, lo que a su vez produce una variación en la estequiometría del cristal.

En la fig. 66-d, se indica un plano CS aislado en la orientación (132), la operación cristalográfica de cizalladura en este caso viene dada por $\left\{ (132) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$, donde el vector de desplazamiento es el mismo, y por lo tanto un vector anión-anión en la estructura ideal. En este caso, los pasos tipo A (APB) y C (121), alternan a lo largo de la intersección del plano CS con $(100)_r$, y ello puede representarse por:

..... A C A C A C

En las figs. 66-2 y 66-f, se indican respectivamente las operaciones $\left\{ (253) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$ y $\left\{ (374) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$, ambas requieren, de nuevo, la eliminación de dos y tres aniones por unidad repetida a lo largo de las trazas en $(100)_r$ de los planos CS respectivos:

..... A C C A C C A C C A (253)

..... A C C C A C C C A (374)

El caso general se puede expresar teniendo en cuenta, que en el intervalo (132) a (121), el plano CS puede ser cambiado por incrementos pequeños, dando lugar a varias secuencias a lo largo de su proyección; ya que el número de combinaciones ordenadas posibles de estos dos elementos estructurales es teóricamente infinito.

..... A C A C A C A C = (132)

..... A C C A C C A C C A = (253)

..... A C C C A C C C A = (374)

..... A C C C C A C C C C A = (495)

..... C C C C C C C = (121)

Se pueden imaginar, fácilmente, planos CS más complejos, con incrementos aún más pequeños en sus orientaciones, correspondiendo secuencias tales como:

..... C A C C A C A C C A C A C C A... = (385)

situado entre (132) y (253). La secuencia de unidades A y C a lo largo de cada plano CS (hKI) depende de su orientación, esto es, del número de unidades de cada tipo. Si estos los indicamos por p y q respectivamente:

..... A A A A para $q/p = \infty$; APB (011)

..... C C C C para $p/q = \infty$; CS (121)

y una combinación (qA + pC)....., para las orientaciones intermedias, pudiendo escribirse como resultado la fórmula general:

$(hKI)_r = p (121)_r + q (011)_r$, que indicábamos anteriormente, es decir, la complejidad de los planos CS puede ser resuelta pues, formalmente, por intercrecimiento de estos elementos en proporciones variables y por medio de la operación de cizalladura con el mismo vector de desplazamiento. Así, en los planos CS, su orientación y estequiometría depende de la concentración de cationes extra con respecto a una hilera (paso tipo C), los cuales varían desde cero en la APB ($p/q = 0$) a uno en el plano CS (121) ($q/p = 0$).

Las fórmulas de las series de óxidos mixtos $(\text{Ti, V})\text{O}_x$ encontradas, así como la secuencia de unidades A y C, y los valores de n observados en cada orientación se presentan en la tabla VI-9.

Resulta interesante comentar algunos aspectos de estas fases intermedias. En primer lugar, se puede apreciar en todos los casos, es decir, en cualquier cristal, que la orientación (hkl) de los planos CS está normalmente bien definida, - aunque los índices encontrados pueden ser altos -, ya que todos los planos: $(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r$, están paralelos al eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$, equivalente al $[010]_{CS}$ de la estructura CS ordenada, el cual se obtiene, como se ha indicado, girando cuidadosamente las muestras. En segundo lugar destaca el hecho, de que un cambio en la composición puede ser acomodado no solamente por un cambio (no muy acusado) en el espaciado entre los planos CS, sino también por medio de una variación en la orientación, originándose una nueva fase ordenada. Esto significa que un cambio en la composición de este margen, implica que los planos CS saltan de una orientación a otra, (a este fenómeno se le denominó inicialmente "SWINGING" en la bibliografía inglesa (120), sin embargo en los trabajos más recientes (82, 121) se prefiere la expresión "PIVOTING", ya que implica que el giro del plano no es totalmente continuo, sino a saltos) . En estas condiciones el cambio en la composición no requiere una variación grande en el número de planos CS por unidad de volumen, sino únicamente en su orientación. En los apartados anteriores, se ha visto que el homólogo de mayor orden en la serie $M_n O_{2n-1} (121)_r$ era $n = 10$, cuyo D_{sp} obs. = 16.03 \AA es del mismo orden que el valor de los espaciados D_{sp} observados en la familia $(495)_r$; análogamente, el homólogo de menor orden en la serie $(132)_r$ encontrado es $n = 24$, D_{sp} obs. = 24.45 \AA , equivalente al valor de $24,47 \text{ \AA}$ para la fase $n = 63$ en la orientación $(385)_r$, ello indica pues que el margen de los valores

de los espaciados entre estas composiciones, es muy estrecho.

Esta variación gradual de la orientación, que en principio es sorprendente, se podría pensar que tal reorganización debería implicar dificultades cinéticas elevadas y provocar desorden cristalino. Los hechos experimentales observados sugieren, que este fenómeno parece ser relativamente favorable desde el punto de vista cinético, a altas temperaturas, en las que favorecemos una situación dinámica. Parece pues, que el cambio de orientación resulta más fácil que la introducción o eliminación de planos CS adicionales que justificasen la variación de la estequiometría. Probablemente, a temperaturas todavía más altas, se encuentren otros órdenes de reflexión diferentes, así como nuevas orientaciones; si bien, a nuestra temperatura de trabajo, y en este margen de composición sólo se han encontrado planos CS paralelos al eje de zona $[1\bar{1}1]_r$; ahora bien, en el sistema binario Ti-O (66) se ha comprobado que estos límites son dependientes de la temperatura; así, muestras calentadas a 1673°K presentaban los siguientes límites:

$$n = 12 \quad (132) \quad D_{sp} = 12.0 \text{ \AA}$$

$$n = 19 \quad (253) \quad D_{sp} = 11.6 \text{ \AA}$$

$$n = 8 \quad (121) \quad D_{sp} = 13.0 \text{ \AA}$$

mientras que, calentando a 1300°K se obtenía:

$$n = 16 \quad (132) \quad D_{sp} = 12.0 \text{ \AA}$$

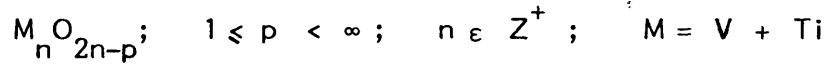
$$n = 24 \quad (253) \quad D_{sp} = 14.8 \text{ \AA}$$

$$n = 9 \quad (121) \quad D_{sp} = 14.6 \text{ \AA}$$

Por otra parte, a pesar de la reorientación gradual existente en los planos CS, el grado de orden interno encontrado en las estructuras CS es elevado. Si bien, a partir de las composiciones nominales de partida de cada muestra, los resultados indican no homogeneidad, por la coexistencia en cada una de las mismas de diferentes valores de n , e incluso de homólogos de distintas familias, no obstante, en este margen de composición no se han observado en los diagramas de difracción, mezclas de dos o más fases como ocurría en las familias (121) y (132), aunque conviene recordar que las hileras de los máximos de difracción en las superestructuras son, por lo general, bastante más cortas; Por otra parte, y dado que el criterio más conveniente de estudio de la homogeneidad de un cristal, es la observación directa de la imagen de red, se han examinado las áreas correspondientes a los diagramas de difracción y, como se puede apreciar en las figs. 51, 53, 56, 58, 59-b, se trata de fases bien ordenadas en todos los casos; es decir que, tanto las imágenes de la red, como los diagramas de difracción, indican que el espaciado y orientación de los planos CS son muy uniformes en cada cristal examinado, lo que sugiere la posibilidad de la existencia de una solución sólida continua y ordenada, siendo muy difícil establecer una situación de verdadero equilibrio. Por otra parte, dado el estrecho margen de composición en que aparecen todas estas fases, a la vez que, disminuye la diferencia entre los sucesivos miembros homólogos de cada una de estas familias, al aumentar el valor de n , todas las fases descritas aparecen conjuntamente con las fases CS (121), siendo muy difícil, sino imposible, prepararlas aisladamente.

Resumiendo, podríamos decir que, en el presente margen de composición existe una serie de series homólogas de óxidos cuya fórmula ge-

neral viene dada por:



Los distintos miembros de una misma familia, tienen espaciados D_{sp} diferentes. En principio esta secuencia, prácticamente continua de estructuras CS ordenadas puede producirse, como se ha visto, al variar las proporciones relativas de los segmentos (121 y 011) a lo largo de la traza de los planos CS.

Por otra parte, en el citado margen de composición es importante recalcar de nuevo, el fenómeno según el cual una variación en la composición ocurre por un cambio cooperativo en la orientación de los planos CS, presentando a la vez una variación pequeña en el espaciado D_{sp} .

III.5. MECANISMOS DE FORMACION DE LOS PLANOS CS

III.5.1. Tipos de mecanismos

Una descripción completa de las estructuras CS agrupadas en la serie de series homólogas mencionada en los apartados anteriores, requiere un conocimiento de los movimientos atómicos que tienen lugar durante la producción, agregación, ordenación y giro de los planos CS. Por otra parte, como ya se ha comentado en la introducción de la presente memoria, si bien el estudio de los compuestos deducidos por "cizalladura cristalográfica", CS, del tipo MO_{2-x} y MO_{3-x} , constituye un área activa en numerosas investigaciones actuales dentro de la Química de Estado Sólido, por lo que, el volumen de información y datos disponibles (76, 77, 78, 122) con relación al tema es considerable, el mecanismo de formación de estos compuestos a partir de la estructura patrón, no está aún completamente claro. Una de las razones fundamentales para ello, estriba en la dificultad de observación directa de estos planos CS en el interior del microscopio, en atmósfera controlada, a alta temperatura. A ello se une, en nuestro caso, el que por tratarse de un sistema ternario, dichas operaciones son aún más problemáticas, ya que la difusión de dos tipos de cationes debe ser más difícil.

Se han postulado cuatro mecanismos diferentes para la formación y ordenación de los planos CS; antes de pasar al análisis de los detalles concretos de cada uno de los mismos, conviene señalar un fenómeno importante que ha constituido el punto de partida en el desarrollo de este tipo de estudios: se trata de la determinación de la naturaleza de los defectos presentes en óxidos ligeramente reducidos, del tipo TiO_{2-x} y WO_{3-x} , siendo $x \approx 10^{-3}$. En efecto, como se

ha dicho en el apartado I, la bibliografía muestra una cierta controversia entre los autores (19, 20, 123) que sostienen que estos defectos son debidos a la presencia de vacantes oxígeno, y los que, por el contrario, (21, 124), piensan que estos defectos son átomos o iones intersticiales. Sin embargo, tanto a partir de las observaciones presentadas en esta memoria, como de los datos más recientes existentes en la bibliografía para aquellos óxidos (76), parece deducirse que los defectos presentes no son ni vacantes de oxígeno ni átomos metálicos intersticiales, sino que en el margen de composición próximo a las estequiometrías MO_2 y MO_3 , los defectos característicos son planos CS desordenados.

MODELOS PROPUESTOS:

MECANISMO I.- Este modelo propuesto por GADÓ en 1965 (125) para describir la transformación de WO_3 a $W_{20}O_{58}$, supone la pérdida de oxígeno desde la superficie cristalina, produciéndose así gran número de vacantes oxígeno, las cuales migran hacia el interior del cristal y posteriormente se ordenan en dos dimensiones a largas distancias. Ello produciría una auténtica hendidura en el cristal y la estructura se cierra, eliminando de esta forma las vacantes y dando lugar a un plano CS. Este modelo no aporta ningún dato acerca del mecanismo por el cual los planos CS se pueden mover. El paso inicial de la segregación de vacantes aniónicas, en planos de vacantes debería ser visto en los diagramas de difracción de electrones, como máximos pertenecientes a una superestructura; no se ha encontrado sin embargo evidencia de ello. En la figura 67-a se presenta el esquema de dicho mecanismo.

MECANISMO II.- En 1967 ANDERSON y HYDE (125), propusieron un mecaca

nismo de "dislocación" análogo al operante en la producción de faltas de apilamiento intrínsecas en los metales, de tal forma que la pérdida de oxígeno del cristal produce vacantes de aniones, en un proceso similar al del mecanismo I, pero éstas en concentraciones aún bajas, se agregan formando discos planos de vacantes limitados por dislocaciones parciales, que actúan como centros de eliminación de vacantes adicionales y pueden crecer para convertirse en los planos CS. En algunas ocasiones han sido observados planos CS limitados por dislocaciones y que crecen, bajo la influencia del haz, lo que podría justificarse por dicho mecanismo. Sin embargo, este mecanismo no permite explicar el movimiento lateral (perpendicular al plano CS) necesario para la ordenación de estos planos. En la fig. 67-b, se presenta el esquema de dicho mecanismo.

MECANISMO III.- En 1966 ANDERSSON y WADSLEY (127), sugirieron que la formación de los planos CS tiene lugar mediante la eliminación de oxígeno a la atmósfera, seguida de un "movimiento cooperativo" de aniones y cationes dentro del cristal. Este modelo implica movilidad de cationes intersticiales, ya que, los cationes saltan a posiciones intersticiales adyacentes de la estructura, cediendo oxígeno a la superficie, por repetición del fenómeno los planos CS crecen hacia el interior desde la misma. La aparición de los planos CS aislados requiere la migración cooperativa de un número elevado de iones. Este modelo permite explicar el movimiento lateral de los planos CS y su consiguiente ordenación. En la fig. 67-c, se presenta el esquema de dicho mecanismo.

TILLEY y ALLPRESS en óxidos WO_{3-x} , (35, 128) han modificado el mecanismo II, a partir de sus observaciones, obviando la necesidad de un gran

número de vacantes de oxígeno, ya que en muchos casos los planos CS pueden comenzar a crecer en la superficie más externa del cristal.

MECANISMO IV.- Mas recientemente, en 1973, VAN LANCUYT y AMELINCKX (129), después de un estudio por microscopía electrónica en láminas delgadas de rutilo reducido, preparadas mediante la recristalización de láminas policristalinas, han propuesto un nuevo mecanismo, que incluye la novedad de que los planos CS crecen por pares, siendo conocido en la bibliografía como mecanismo de "horquilla"; en él se supone que la variación en la composición resulta de la pérdida de oxígeno en las superficies internas o externas del cristal y la migración simultánea hacia el interior de cationes intersticiales, esto es algo similar al modelo del mecanismo III. La creación de los planos CS ocurre por pares junto a la superficie, y teniendo lugar la migración cooperativa de cationes y aniones; la utilización de intersticiales está de acuerdo según VAN LANCUYT y AMELINCKX con las ideas de HURLLEN (21), y KOFSTAD (26), quienes afirman que los defectos presentes en rutilo ligeramente reducido son intersticiales metálicos. En el nuevo mecanismo el área activa es claramente el extremo de la "horquilla" en la cual tienen lugar movimientos cooperativos de los iones, así como la migración a posiciones intersticiales. Para que este mecanismo pueda ser considerado como general, es necesario confirmar la presencia de horquillas en otros materiales.

Muy recientemente, TILLEY (130), ha demostrado la presencia de horquillas en un óxido de wolframio reducido.

Aunque la presente memoria, está referida a observaciones en el sistema $TiO_2 - V_2O_3$, presentaremos en primer lugar nueva evidencia favo-

rable al mecanismo IV, en materiales con estructura tipo ReO_3 , y dado que la representación es más simple, desarrollaremos la aplicación del mecanismo de horquilla a este tipo de óxidos WO_{3-x} etc. Por otra parte, los mecanismos anteriores han sido propuestos para esta estructura, por lo que de esta manera es posible la comparación directa entre los mismos.

Las observaciones experimentales que vamos a describir, se refieren a óxidos de wolframio, cuya síntesis ha sido efectuada por un procedimiento análogo a los materiales objeto de estudio de la presente memoria, es decir, se trata de reacciones en estado sólido, entre $\text{WO}_3 + \text{W} \longrightarrow \text{WO}_{3-x}$, con diferentes composiciones, a temperatura de 1050°C y 40 días de tratamiento en ampollas de cuarzo en vacío. Estos trabajos constituyen otro aspecto dentro de las líneas de investigación del Departamento(*).

III.5.2. Nueva evidencia del mecanismo de horquilla

En la fig. 68, se muestra un tipo de frontera de macla que no es recta, y en la cual el plano de macla no es realmente plano. De acuerdo con SUNDBERG y TILLEY (131), este tipo de fronteras se denomina "fronteras de subgrano". A partir de la orientación correcta del diagrama de difracción correspondiente, se deduce que los dos tipos de planos CS (ambos están paralelos al haz), pertenecen a la familia $\{103\}$ de estructuras tipo ReO_3 , características de estos óxidos.

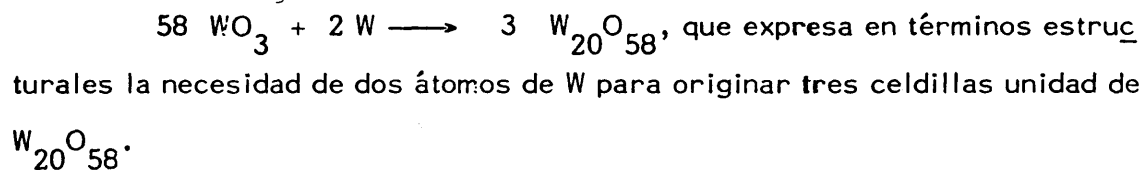
Los planos CS en la parte inferior de la frontera están en la dirección de vector \bar{g} (301), presentando un valor del espaciado de $\approx 25.5 \text{ \AA}$

(*) Este apartado ha sido realizado con la colaboración de la Dra. M^a Luisa Veiga.

lo que indica una composición de $W_{22}O_{64} = WO_{2.9090}$, mientras que los planos de la parte inferior de la frontera están en la dirección del vector \bar{g} (103), y el valor promedio de su espaciado es $\approx 27.5 \text{ \AA}$, por lo que corresponde a una composición de $W_{23}O_{67} = WO_{2.9130}$. El ángulo experimental entre los dos tipos de planos CS es $(54.0 \pm 0.5)^\circ$, mientras que el cálculo a partir de los datos de ALLPRESS y GADO (132) es de 53.1° .

Desde el punto de vista mecánico, el punto más relevante de la fig. 68, es que alguno de los planos CS están agrupados formando horquillas, que se indican por la letra A. Estas horquillas generalmente llegan hasta la frontera, algunas veces la atraviesan curvándose y continúan paralelos al otro tipo de planos CS. Algunos de éstos, como por ejemplo los señalados por B1 y B2, presentan un zig-zag.

La formación de las horquillas se puede visualizar, para el caso de la fase $W_{20}O_{58}$, teniendo presente que en las composiciones de las fases asignadas en la micrografía descrita difiere muy poco de $WO_{2.90000}$. La estequiometría de la reacción de formación de esta fase es la siguiente:



La fig. 67-d, representa una proyección a lo largo del eje \bar{b} de la estructura tipo ReO_3 , en la cual se ha indicado por flechas los cambios atómicos necesarios, -(de acuerdo con el mecanismo de horquilla)-, para producir dos planos CS en la orientación (103) tales como se han observado para $W_{20}O_{58}$.

Cada flecha suministra los cambios de un átomo de W y de dos de oxígeno a las posiciones vacías de al lado, a lo largo del plano (103). El primer grupo de cambios atómicos indicados por la primera hilera de flechas, tendrán lugar cuando los átomos de W lleguen a la superficie del óxido. Estos átomos de W se unirán a átomos de oxígeno y los átomos metálicos ocupando los centros de los octaedros se moverán hacia el interior, lo que provoca que la segunda hilera se mueva, y así sucesivamente. En la fig. 67-e se presenta la estructura después de que el extremo de la horquilla ha progresado, originando seis celdillas unidad del nuevo óxido; éstas se han indicado por líneas de trazos, mientras que la horquilla se ha representado por una línea continua. Aunque la ecuación anterior de formación de la fase $W_{20}O_{58}$, suministra cuatro átomos de W para el proceso, se puede ver que en la parte de la derecha de la horquilla hay seis posiciones atómicas vacías, que tienen que ser ocupadas para formar un segundo plano de la horquilla. De esta forma, son necesarios solamente dos átomos metálicos, que deben de ser suministrados por átomos intersticiales de la estructura, mientras que no se necesitan vacantes oxígeno.

Está claro por otra parte, que, para que la horquilla continúe creciendo, se necesitarán más átomos de oxígeno y éstos no son suministrados en el paso inicial. Parece que en el proceso de formación de estas fases en estado sólido, se deben distorsionar más octaedros (WO_6), suministrando oxígeno y átomos metálicos que se añadirán a los indicados anteriormente en la ecuación de formación de $W_{20}O_{58}$. Si esto es así, el modelo de horquilla puede utilizarse para justificar el crecimiento de los planos CS en pares, pero tendrá que ir acompañado por otros procesos previos o simultáneos y aún desconocidos. En todo caso, parece que el mecanismo de horquilla po-

día implicar la posibilidad de eliminación de átomos intersticiales de la estructura del óxido patrón, colocándolos en algunas de las posiciones atómicas al lado de los planos CS.

El fenómeno observado consistente en que los planos CS se curvan, puede justificarse fácilmente como debido a un cambio en la dirección del movimiento del extremo de la horquilla a una posición equivalente, por ejemplo de (103) a $(\bar{1}03)$.

Podemos ahora especular, acerca del origen de la frontera representada en la fig. 68, considerando que puede producirse si la reacción comienza a ambos lados del cristal original. Si esto es así, los planos CS crecerán desde ambos lados hasta que ellos se encuentren, y es evidente que este plano no tiene que ser uno particular de la estructura, ya que cada horquilla puede moverse desde cada lado del cristal a una velocidad diferente.

Por ello puede aparecer una cierta repulsión entre los extremos de cada horquilla procedente de ambos lados del cristal y aquellas se paran o se curvan. Asimismo, puede haber interacción entre las horquillas, esto se indica por C en la fig. 68. Si hay condiciones diferentes de reacción a ambos lados del cristal, la composición de las dos partes adyacentes a la frontera es distinta. Pensamos que a estas fronteras se las debería llamar "Fronteras de Interfases Reaccionales".

Con respecto a la incidencia del mecanismo de horquilla en el sistema $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$, objeto principal de la presente memoria, en la fig. 69-a, se muestra la micrografía de un cristal con un tipo de frontera, que recuerda por su forma a

una espina de pescado, en la cual los planos cristalográficos CS son visibles a ambos lados de la frontera; el diagrama de difracción de electrones correspondiente, se presenta en la fig. 69-b. Dicho diagrama se interpreta como un rutilo en su eje de zona $[1\bar{1}1]_r$, los espaciados y ángulos interplanares pertenecientes a la fase rutilo se han indicado anteriormente en la tabla VI-4. A partir de la orientación del diagrama se puede deducir, que un tipo de planos CS está cerca de la dirección del vector $\bar{g}(374)_r$, ya que la dirección de la superestructura correspondiente, es paralela al vector mencionado, mientras que la del otro tipo de planos está muy cerca de la dirección del vector $\bar{g}(52\bar{3})$, según se deduce asimismo de la dirección de la superestructura correspondiente. El ángulo experimental observado entre ambos vectores es de $(89.5 \pm 0.5)^\circ$, mientras que el calculado es de 90.1° . En las figs. 69-c 69-d se presentan los diagramas de difracción de electrones correspondientes a cada una de las zonas del cristal; dichos diagramas presentan un alargamiento y dispersión en los máximos de difracción, pues al observar el cristal a alta resolución se ha irradiado con el haz de electrones.

Por otra parte, la frontera parece ser el plano $(110)_r$, y es interesante señalar que en la micrografía, la zona señalada por una letra Z, la frontera hace zig-zag, después del cual vuelve de nuevo a $(110)_r$. Al observar detalladamente la micrografía se puede ver que la estructura de la "horquilla" no es simétrica, esto es, que cada una de las mismas parece estar formada por un plano CS recto y otro que se curva progresivamente hacia el primero. Hay que señalar, que la mayoría de las horquillas encontradas por van LANDUYT y AMERL INCKX parecen ser de este mismo tipo (véase fig 4, referencia 129). Mientras que, en el caso de los óxidos de wolframio discutidos anteriormente los extremos de cada hor-

quilla son normalmente bastante redondeados, (ver fig. 68). Como resultado de la unión de ambos planos CS junto a cada horquilla, se observa en esta región un contraste más elevado.

Otro punto interesante, es que la curva del plano CS, no está siempre al mismo lado del plano recto, de modo que la frontera no es un plano de simetría o una frontera de macla del cristal.

Una explicación simple y cualitativa de la horquilla, puede darse suponiendo que el volumen cristalino encerrado dentro de la misma, tiene una composición progresivamente variable; por ejemplo, una fracción de M_9O_{17} en la región donde ambos planos son paralelos y entonces a medida que avanzamos hacia su extremo, estarán interconectadas, a por ejemplo otra porción de M_8O_{15} , ésta a su vez, lo hará a otra de M_7O_{13} y, así sucesivamente. De esta forma la horquilla se visualiza, dado el mayor contraste de los octaedros compartiendo caras en esta zona.

Por otra parte, en este sistema es ciertamente más difícil describir los movimientos atómicos, ya que incluso deben implicar contradifusión de titanio y vanadio.

De nuevo, como en el caso anterior, la formación de la frontera puede ser explicada si la reacción comienza a ambos lados del cristal, y creemos que se trata asimismo de una "Frontera de Interfases Reaccionales". Como se ha indicado anteriormente, la composición promedio a ambos lados de la frontera es también ligeramente diferente.

Las observaciones anteriores, ponen de manifiesto claramente que el

mecanismo de "horquilla" propuesto por van LANDUYT y AMELINCKX (129) para el crecimiento de los planos CS en el sistema TiO_{2-x} , también puede operar en otros sistemas, tanto si éstos son binarios o ternarios; y esto no solamente para compuestos CS deducidos de la estructura tipo rutilo, sino también para los derivados de la estructura tipo ReO_3 . Nos parece, que este mecanismo puede estar particularmente permitido en el caso de la reacción entre dos sólidos:

$A(\text{sólido}) + B(\text{sólido}) \longrightarrow C(\text{sólido})$, y en nuestro caso:

$A(WO_3, TiO_2)$ y $B(V_2O_3 \text{ y } W)$, para dar una nueva fase C del tipo $(MO_{3-x} \text{ o } MO_{2-x})$. Como se puede ver en la fig. 67-e, a la derecha de cada horquilla formada, se origina una cadena de posiciones atómicas vacías adecuada para la difusión de los átomos del otro sólido. Es evidente, en todo caso la necesidad de efectuar un estudio más profundo de la geometría del extremo de cada horquilla, mediante la observación por medio de la microscopía de alta resolución, puesto que la morfología observada en las horquillas es diferente en las dos estructuras estudiadas.

No creemos, sin embargo, que el modelo de horquilla sea el único que opera para el crecimiento de los planos CS en todos los sistemas donde éstos han sido observados, y ello por varias razones: en primer lugar, está claro en el contexto de Química, y en particular dentro del campo de la Química Inorgánica, que bajo condiciones muy similares, pueden operar diferentes mecanismos (133). En términos más concretos está claro que este mecanismo simplemente no puede operar en aquellos casos de la reducción de un óxido, donde se forman planos CS aislados, y esto es aplicable a ambos sistemas, veáse por ejemplo la fig. 29-a, en la que puede observarse la presencia de gru

pos de planos CS (132) donde el número de planos de cada agrupamiento no es siempre un número par. Por otra parte mecanismos diferentes pueden ocurrir en partes distintas del mismo cristal, presumiblemente debido a condiciones diferentes de temperatura y presión, y quizás incluso a gradientes de defectos puntuales dentro del mismo cristal.

Iijima (39), ha mostrado recientemente que dentro del sistema WO_{3-x} y bajo las condiciones de operación del microscopio electrónico, el modelo de GADO podría operar; sin embargo BARRY y BURSILL han demostrado que dicha evidencia era errónea (134).

Los mecanismos de ANDERSON-HYDE (II) y ANDERSSON-WADSWORTH (III), deben contribuir a procesos diferentes en la formación de las estructuras CS; así, el mecanismo II serviría para la nucleación de los planos CS y el mecanismo III para la migración de los mismos, operando de un modo complementario en dicha formación de los planos CS.

Un punto final en el que conviene hacer hincapié, es la importancia de la reacción de superficie sobre el análisis completo de los planos CS, esto se refleja en la fig. 28, en la que puede observarse, que en el extremo de cada plano CS, donde presumiblemente ha comenzado a crecer, existe un "espacio vacío", el cual quizás ha suministrado los átomos requeridos para el crecimiento posterior de los planos CS.

III.5.3. Estudio de cristales maclados

Como se ha mencionado anteriormente, página 40, los monocristales se presentan en numerosas ocasiones divididos en pequeños do

minios separados entre sí por intercaras planas, que a su vez pueden ser de tipos diferentes. El origen de esta división es atribuido normalmente a la creación de orden, acompañado por una disminución de la simetría, o en una transformación de fase. En todos estos dominios, la estructura es de naturaleza idéntica, si bien entre las estructuras de dominios diferentes puede existir una gran variedad de relaciones geométricas. Así, de acuerdo con KELLY y GROVES (135), se dice, de forma general, que cuando un cristal está constituido por dominios, que a su vez están orientados uno con respecto a otro de acuerdo con algún elemento de simetría, el cristal que resulta está maclado. El elemento de simetría que aparece más frecuente, pero no el único, es que la estructura cristalina de una parte, es la imagen especular de la estructura cristalina de la otra parte, con respecto a un plano cristalográfico llamado "plano de macla"; a menudo el plano de unión entre las dos partes, llamado plano de composición coincide con el plano de macla. El elemento de macla puede ser asimismo un eje (generalmente binario) o un centro de simetría.

Los cristales maclados se producen normalmente durante el crecimiento en estado de vapor, líquido o sólido. Alternativamente un cristal sencillo puede llegar a convertirse en maclado mediante deformación mecánica. Por otra parte, a veces se encuentran en la naturaleza cristales maclados en ciertos minerales, y entonces, no está claro, si estas maclas son producidas por crecimiento o por deformación.

En el presente apartado, trataremos de analizar la orientación y la morfología de los cristales maclados observados, combinando la microscopía electrónica de alta resolución y la difracción. En este último caso se tendrá en cuenta que la red recíproca de una macla se deduce de la red recíproca de la matriz, mediante la operación de simetría que hace que se correspondan las

redes cristalinas de ambas.

En el margen de composición del presente estudio, se han observado cristales maclados, prácticamente en todas las series de óxidos de familias descritas anteriormente.

Las fronteras de maclas encontradas, corresponden a los planos $(200)_r$, $(110)_r$ y con mayor frecuencia al plano $(011)_r$.

En la fig. 70-a, puede observarse un diagrama de difracción de electrones de la muestra 11, cuya composición nominal es $V_{0.222}Ti_{0.778}O_{1.889}$. Dicho diagrama puede interpretarse como originado por la superposición de dos diagramas correspondientes a la subcelda básica tipo rutilo y perteneciendo cada uno a una de las dos zonas del cristal. Dichos diagramas de difracción están relacionados por un plano de macla, que en este caso es el plano $(200)_r$.

Por otra parte, tal como habíamos indicado en el apartado referente a las estructuras CS $\left\{ \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle (121) \right\}$, se observa que las posiciones de los máximos de difracción de mayor intensidad, están muy cerca de las esperadas para la fase rutilo, por ello estas reflexiones más intensas se identifican mediante los índices correspondientes a la celda rutilo; los valores de los espaciados y ángulos calculados y observados, que son los mismos en ambas, son los siguientes:

$$\begin{aligned} d \text{ obs. } (200)_r &= 2.309 \text{ \AA} \dots\dots d \text{ cal. } (200)_r = 2.297 \text{ \AA} \\ d \text{ obs. } (121)_r &= 1.664 \text{ \AA} \dots\dots d \text{ cal. } (121)_r = 1.687 \text{ \AA} \\ d \text{ obs. } (321)_r &= 1.165 \text{ \AA} \dots\dots d \text{ cal. } (321)_r = 1.170 \text{ \AA} \end{aligned}$$

	θ Cal.	θ Obs.
(200, 121)	68.45°	69.0 ± 0.5°
($\bar{1}$ 21, 121)	43.12°	42.5 ± 0.5°
(021, 200)	90.00°	90.0 ± 0.5°

El eje de zona correspondiente es $[0\bar{1}2]_r$. Se observan además ocho máximos de difracción de menor intensidad, situados entre las reflexiones de mayor intensidad a lo largo de las direcciones definidas por los vectores $\bar{g}(121)_r$ y $\bar{g}(\bar{1}21)_r$, que sugieren la presencia de superestructuras de orden $n = 9$. Resultando en ambas zonas del cristal maclado la misma periodicidad en cuanto a ordenación y consecuentemente igual composición. El valor del espaciado de los planos CS medido a partir del diagrama de difracción es de 14.48 Å, mientras que el calculado a partir de los parámetros "ideales" de la celdilla unidad de la fase M_9O_{17} , es de $D_{sp} = 14.34$ Å. Es interesante señalar, que las reflexiones de índices $\bar{+}(h00)_r$, h impar, aparecen en el diagrama con una intensidad menor. Dichas reflexiones deberían sin embargo estar ausentes como indican los datos correspondientes del factor de estructura. BLANCHIN, VICARIO y PLOC (136), han mostrado que en el caso de la estructura rutilo, el factor de estructura para cualquier reflexión $(hkl)_r$ viene dado por:

$$F(hkl) = f(Ti) (1 + \exp i(h+k+l)) + f(O) (\exp 2i(hu + ku) + \exp 2i(h-hu+k-ku) + \exp 2i(h/2 + hu + k/2 - ku + \frac{1}{2}) + \exp 2i(h/2 - hu + k/2 - ku + \frac{1}{2})), \text{ donde } u = 0.3053.$$

$$F(hkl) = 0 \begin{cases} \text{si } h = 0 \text{ y } k+1 = 2n+1 \\ \text{ó } k = 0 \text{ y } h+1 = 2n+1 \end{cases} \quad n, \text{ entero}$$

donde $f(Ti)$ y $f(O)$, son las amplitudes de scattering de los átomos de titanio y oxígeno respectivamente. De estos datos se deduce que las reflexiones que mencioná

bamos anteriormente $\bar{+} (h00)_r$, h impar, presenta factor de estructura cero. Su aparición se puede explicar no obstante por doble difracción, fenómeno que ocurre con cierta frecuencia en difracción de electrones (92).

Se han observado asimismo cristales maclados, en los que, el orden de la superestructura es $n=10$ en la dirección $\bar{g} (121)_r$.

En la fig. 71-a, se presenta la imagen de un cristal con varias maclas, perteneciente a la muestra k1, de composición nominal $V_{0.286}Ti_{0.714}O_{1.857}$. Puede observarse que la anchura de las bandas que forman la zona de cada macla representadas por las letras A,B,C....., es diferente: así por ejemplo, $\overline{AB} = 1000 \text{ \AA}$; $\overline{BC} = 2300 \text{ \AA}$; $\overline{DE} = 1800 \text{ \AA}$. El diagrama de difracción de electrones correspondiente se presenta en la fig. 71-b, en el cual se observa, como en el caso anterior, la superposición de dos diagramas, cuyo plano común es de nuevo $(200)_r$. El diagrama se interpreta como un rutilo en su eje de zona $[0\bar{1}2]_r$, encontrándose los siguientes valores de los espaciados y ángulos interplanares:

$d \text{ obs } (200)_r = 2.314 \text{ \AA}$ y $d \text{ cal. } (200)_r = 2.297 \text{ \AA}$; $d \text{ obs } (121)_r = 1.675 \text{ \AA}$ y $d \text{ cal. } (121)_r = 1.687 \text{ \AA}$; $\theta \text{ obs } (121, \bar{1}21)_r = (43.0 \bar{+} 0.5)^\circ$ y $\theta \text{ cal } (121, \bar{1}21) = 43.12^\circ$. De nuevo, las reflexiones $(h00)$, con valores de h impares, deberían estar ausentes.

Ahora bien, la dirección de la superestructura en ambos dominios de la macla no está en la dirección $\bar{g} (121)_r$, pero sí muy próximo, ya que el ángulo observado entre $(121, hKl) = (3.5 \bar{+} 0.5)^\circ$, donde la dirección $\bar{g} (hKl)$ representa la orientación de la superestructura que, como se ha visto en los apartados anteriores, corresponde a una dirección intermedia entre $\bar{g} (121)_r$

y $\bar{g}(132)_r$. El ángulo calculado entre $(121,5\ 11\ 6)_r = 3.33^\circ$. Por otra parte, el espaciado observado entre los planos CS, calculado a partir del diagrama de difracción es de $D_{sp} = 17.71 \text{ \AA}$, que es distinto al valor de los mismos en cualquiera de las fases CS (121) observadas; recordemos que el homólogo más alto de dicha familia $n = 10$ presenta un valor de $D_{sp} = 16.03 \text{ \AA}$.

Cuando se somete la muestra a irradiación, retirando durante algunos segundos (10 a 20) del camino del haz electrónico el diafragma del condensador uno, se observan importantes cambios en los cristales. Así por ejemplo, en la fig. 71-c, se presenta el diagrama de difracción del mismo cristal después de irradiarlo; en dicho diagrama puede observarse que, además de la superestructura a lo largo de $\bar{g}(5\ 11\ 6)_r$, aparece una banda de intensidad difractada a lo largo de $\bar{g}(121)_r$. Dicha banda, podría interpretarse como el límite de alargamiento ("Streaking") de los máximos de difracción de la superestructura $\bar{g}(5\ 11\ 6)_r$, sugiriendo la creación de desorden en la misma. Sin embargo, la dirección de esta banda es como decíamos $\bar{g}(121)_r$, y ello hace pensar que el mencionado desorden se produce más bien en esta última dirección. Consecuentemente, en estos casos se observa, de una parte, que bajo la irradiación no se desordena completamente la superestructura original, sino que en realidad se está produciendo una nueva fase en (121), que aún no ha alcanzado una periodicidad regular, sino que está todavía desordenada. Si bien no está claro cual es, en términos energéticos, el resultado de la irradiación, esto es, no se sabe si produce un gran aumento en la temperatura del cristal, o en realidad se trata de un proceso de reducción continuado de eliminación de oxígeno, es interesante señalar que estudios recientes de KAMIYA, HIRANO y SOMIYA (137), indican que a temperatura elevada ($1450-1765^\circ \text{ C}$), en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, todas las fases CS revierten a las de la

serie (121), con lo que podría pensarse que en nuestro caso se trata en realidad de ambos fenómenos. Este proceso se puede observar así mismo en la evolución de la morfología del cristal en la fig. 71-d, donde se aprecia que en cada uno de los dominios de la macla se ha formado una serie de bandas casi paralelas a la dirección del vector $\bar{g} (5 \ 11 \ 6)_r$.

Se han observado con regularidad en todas las muestras citadas en el apartado anterior, (MO_x ; $x = 1.900-1.950$), la presencia de cristales maclados, en los que el plano frontera de macla es el plano $(011)_r$. Las orientaciones de las superestructuras están asimismo definidas por vectores $\bar{g} (hkl)$, intermedios entre $\bar{g} (121)$ y $\bar{g} (132)$. Así por ejemplo, en la fig. 72-a, se presenta un diagrama de difracción de electrones, en el cual el plano de macla es claramente el plano $(011)_r$. En la fig. 72-c, se presenta un esquema del citado tipo de diagramas, en el cual se representan mediante un rayado continuo las dos celdillas unidad, de cada uno de los dominios de la macla, con el vector \overline{OA} común a ambas celdillas y paralelo al plano $(011)_r$. El ángulo observado entre ambas celdillas es de $(43,5 \pm 0.5)^\circ$. En cada uno de los dominios, la macla presenta un material bien ordenado, como puede apreciarse en la micrografía correspondiente, presentada en la fig. 72 -b. Ambos dominios están orientados de modo que los diagramas de difracción respectivos están en el eje de zona $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_r$. La dirección de las superestructuras es probablemente paralela al vector $\bar{g} (253)_r$, ya que el ángulo observado $\theta (121, 253)_r = (7.0 \pm 0.5)^\circ$, y el calculado entre ambos planos es de 7.26° . El valor promedio del espaciado entre los planos CS es de 19.37 \AA . La composición medida a partir del diagrama de difracción resulta ser $n = 31$, $M_{31}O_{60} = MO_{1.9355}$.

En la fig. 73-a, se presenta un diagrama de difracción, en el cual el plano de macla es también $(011)_r$. Las celdillas unidad están representadas por

OABC y OAB'C'. El ángulo observado entre las mismas es de $(45.0 \pm 0.5)^\circ$. La dirección de la superestructura en cada uno de los dominios es $\bar{g}(374)_r$; θ obs. $(121, 374) = (5.0 \pm 0.5)^\circ$, y el ángulo calculado entre dichos planos es de 5.16° . El valor promedio de la composición es de $n = 42$, $M_{42}O_{81} = MO_{1.9286}$. El valor del espaciado es de 18.85 \AA . En la fig. 73-b, se presenta la imagen correspondiente a ambos dominios, con fuerte contraste observable en el plano frontera. Los valores del espaciado observados en la micrografía son $D_{sp} = 19.0 \text{ \AA}$.

Se han observado en esta misma orientación $\bar{g}(374)_r$, cristales marcados con igual plano de macla $(011)_r$, siendo los valores de la composición $n = 39$ y 40 .

La fig. 74-a, placa 1843, presenta un diagrama en el cual el plano de macla es también $(011)_r$. Dicho diagrama se interpreta como dos subceldas unidad básicas tipo rutilo en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$. Como en los casos anteriores, la dirección de las superestructuras es intermedia entre $(121)_r$ y $(132)_r$ correspondiendo en este caso a $\bar{g}(385)_r$; el ángulo observado $\theta(121, 385) = (9.0 \pm 0.5)^\circ$, mientras que el calculado es de 8.90° . A partir del diagrama de difracción, el valor del espaciado observado entre los planos CS a ambos lados del plano frontera resulta ser prácticamente el mismo, $D_{sp} = 24.45 \text{ \AA}$, mientras que, el calculado para dicha fase $n = 63$ es de $D_{sp} = 24.47 \text{ \AA}$. Los espaciados y ángulos interplanares correspondientes se presentan en las tablas VI-6 y VI-8, observándose un buen acuerdo entre los valores calculados y observados.

La imagen de la red correspondiente, se indica en la fig. 74-b, observándose en la misma la estructura de la macla, que presenta un elevado contraste en el plano frontera de la misma. Los valores de los espaciados D_{sp} observados en ambos dominios de la macla medidos a partir de la micrografía presentan un valor muy próximo: $D_{sp} = 24.56 \text{ \AA}$ (zona señalada por A) y $D_{sp} = 25.13 \text{ \AA}$ (zo

na señalada por D), que indica que cada dominio presenta prácticamente la misma composición. El ángulo observado entre ambos planos es de 38.5° , y se puede ver el plano de la macla como bisectriz de este ángulo.

En la fig. 75-a, puede observarse un diagrama de difracción de electrones, también en el eje de zona $[1\bar{1}]_r$. El plano de macla es como en los casos anteriores $(011)_r$. En este caso, las dos celdillas unidad no se distinguen claramente, ahora bien, la dirección de la superestructura del diagrama es paralela al vector \bar{g} $(5 \ 12 \ 7)$, siendo el ángulo observado entre $(121, 5 \ 12 \ 7) = (6.0 \mp 0.5)^\circ$ y el calculado es de 6.08° . El valor de la composición medio en el diagrama es de $n = 71$, $M_{71}O_{137} = MO_{1.9226}$. Por otra parte, en la micrografía presentada en la fig. 75-b, se puede ver sin embargo, claramente los dos dominios constituyentes de la macla. Los valores de los espaciados entre dichos planos nos indican la presencia de una composición ligeramente distinta en ambas zonas, así en la zona indicada por E, $D_{sp} = 20.20 \text{ \AA}$ y en la zona señalada por F, $D_{sp} = 21.65 \text{ \AA}$.

III.6.1. RESULTADOS DE R.P.E.

En el margen de composición MO_x ; $M = V + Ti$; $x = 1.999-1.972$, correspondiente a las muestras A1, B1, B2, B3, C1, C2, D1 y D2, en las que la cantidad de V_2O_3 introducido en la matriz del TiO_2 no supera un 5.229%, sólo se detecta señal de R.P.E. a temperatura ambiente cuando las muestras se han enfriado rápidamente en nitrógeno líquido, desde la temperatura de reacción (véase tabla I). La señal que se observa, es parecida en todas las muestras, aunque las líneas se van ensanchando al aumentar la cantidad de V_2O_3 . La señal consta de tres grupos de 8 líneas, fig. 76-a, lo cual sugiere la presencia de iones V^{4+} en simetría ortorrómbica. Los parámetros ob-

servados son aproximadamente:

$$\begin{array}{ll} g_1 = 1.97 & A_1 = 55 \text{ G} \\ g_2 = 1.97 & A_2 = 40 \text{ G} \\ g_3 = 1.94 & A_3 = 180 \text{ G.} \end{array}$$

Los valores de g_3 y A_3 se miden con precisión, pero la resolución de las otras dos componentes, por estar en muchas zonas superpuestas, presenta más error. Este error se va haciendo mayor a medida que se aumenta la cantidad de vanadio en las muestras, pues al ensancharse las líneas la superposición de las mismas es todavía mayor.

Si se realizan los espectros de este mismo grupo de muestras, de baja concentración de vanadio a la temperatura de nitrógeno líquido, aparece de nuevo una señal con simetría ortorrómbica y estructura hiperfina, correspondiente también a un espín nuclear de $7/2$, pero los parámetros de esta señal son diferentes de los observados a temperatura ambiente:

$$\begin{array}{ll} g_1 = 1.92 & A_1 = 60 \text{ G.} \\ g_2 = 1.91 & A_2 = 40 \text{ G.} \\ g_3 = 1.95 & A_3 = 155 \text{ G.} \end{array}$$

Esta señal aparece para todo este grupo de muestras, aunque no se observase la otra señal a temperatura ambiente, como sucedía con las muestras enfriadas lentamente desde la temperatura de reacción. En la fig. 76-b, se presenta este tipo de espectros. La influencia de la concentración en la anchura de las líneas es ahora mayor. Puesto que por ejemplo, para las muestras C1 y C2 ($V_{0.033}Ti_{0.967}$), las estructuras hiperfinas de g_1 y g_2 se han ensanchado tanto, que aparecen como una línea ancha relativamente simétrica, siendo solamente distinguible g_3 .

Al aumentar la concentración de vanadio, la señal de éste que se observa a 77° K disminuye, e incluso llega a desaparecer como en el caso de las muestras D1 y D2 ($V_{0.056}Ti_{0.944}O_{1.972}$) = 5.22% V_2O_3 .

Si se sigue aumentando la concentración de vanadio, muestra E2 ($V_{0.080}Ti_{0.920}O_{1.960}$) = % V_2O_3 = 7.541, se observa un espectro cuya intensidad es bastante pequeña, y con una forma de línea diferente a la de los iones V^{4+} , ya que no aparece estructura hiperfina. El aspecto es de una señal con simetría axial, cuyos valores de $g_{\perp} = 1.99$ y $g_{\parallel} = 1.96$. En el caso de la muestra F1 ($V_{0.100}Ti_{0.900}O_{1.950}$) = 9.438% V_2O_3 , cuya concentración de vanadio es un poco mayor, el espectro anteriormente descrito se refuerza; así, a temperatura ambiente aparece la señal de simetría axial con $g_{\perp} = 1.980$ y un g_{\parallel} , poco definido, de 1.94 y $\Delta H=82$ G; a la vez que se superpone otra señal pequeña, que puede describirse de forma aproximada como de simetría axial con $g_{\perp} = 1.966$ y $g_{\parallel} = 1.961$. También existe una señal de aspecto simétrico y ancha a la que están superpuestas las anteriores. A la temperatura de 77° K, el espectro ha cambiado de forma sensiblemente, ensanchándose y apareciendo la superposición de varias señales de tipo axial cuya g_{\parallel} no se puede resolver.

Con mayor concentración de vanadio, muestra G1 ($V_{0.133}Ti_{0.867}O_{1.933}$) = 12.390 % V_2O_3 , el espectro a temperatura ambiente se ha ensanchado, dando una señal prácticamente simétrica a $g = 1.97$, con algunos hombros pequeños a campo bajo y $\Delta H = 180$ G. . A la temperatura de 77° K, la señal presenta aún mayor simetría, aunque la presencia de hombros de intensidad pequeña podrían indicar estructura hiperfina no resuelta. La intensidad de las señales ha aumentado, en relación con las muestras anteriores.

En la fig. 77-a, se ha representado el espectro correspondiente a la muestra H1 ($V_{0.200}Ti_{0.800}O_{1.900}$) = 18.995 % V_2O_3 ; que ha sido sometida a un tratamiento distinto de enfriamiento (véase tabla I), presentando un cambio de color. (Como se ha dicho anteriormente al describir la preparación de la serie de muestras, todas ellas presentan un color azul oscuro, en esta caso dicha muestra presentaba un color marrón). Los espectros que se observan son similares a los de la muestra anterior, pero de mayor intensidad; así, a temperatura ambiente, presenta una señal en la que las estructuras hiperfinas no están resueltas, pero deben de alterar la forma de línea en la zona central pues presenta una anchura de 175 G. Al estudiar el espectro a la temperatura de 77°K, la línea se hace enteramente simétrica con un valor de $\Delta H = 175$ G.

La muestra I2 ($V_{0.333}Ti_{0.667}O_{1.889}$) = 21.045% V_2O_3 + 11.645% VO_2 + 67.310% TiO_2 , ha sido enfriada lentamente desde la temperatura de reacción, y en su espectro se observa una señal de un centro con simetría axial y que presenta los valores: $g_{\perp} = 1.98$ y $g_{\parallel} = 1.93$, pero de una intensidad menor. El espectro se presenta en la fig. 77-b.

Para concentraciones superiores de vanadio, muestras J1 ($V_{0.250}Ti_{0.750}O_{1.870}$); K1 ($V_{0.286}Ti_{0.714}O_{1.850}$) y L1 ($V_{0.333}Ti_{0.667}O_{1.833}$), las señales observadas se hacen más pequeñas en intensidad, aunque la forma de línea no es muy diferente.

III.6.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE R.P.E.

La señal que se observa a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido ($T = 77^{\circ}K$) en las muestras de baja concentración de vanadio, es decir

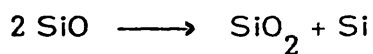
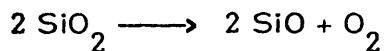
hasta un 5.229% de V_2O_3 , es similar a la descrita por GERRITSEN y LEWIS (138), tanto en lo que se refiere a la forma de la línea, como en los valores de los parámetros observados. Dichos autores la asignaban a iones V^{4+} en las posiciones reticulares habitualmente ocupadas por los iones Ti^{4+} en la estructura del rutilo (TiO_2); se trata pues de iones V^{4+} sustitucionales. Su comportamiento con la temperatura es asimismo idéntico al indicado por dichos autores. Si bien dicha señal no se observa a temperatura ambiente, a la temperatura de $77^\circ K$ es la señal más intensa del espectro, mientras que sólo se localiza el pico mayor del espectro observado a temperatura ambiente. Este comportamiento indica claramente que su tiempo de relajación espín-red es muy rápido, ensanchándose tanto la línea correspondiente a la temperatura ambiente que no es observable. Los valores de g son apropiados para un ión en un campo de simetría esencialmente octaédrica con una distorsión ortorrómbica. Esta señal aparece independientemente de como se preparen las muestras: tanto congelando rápidamente como enfriando lentamente desde la temperatura de reacción.

La señal que se observa a temperatura ambiente tiene unos valores de g correspondientes a un ión en simetría octaédrica fuertemente aplanada. Estos valores son próximos a los encontrados por KUBEC y SROUBEK (139) para los iones V^{4+} en posición intersticial dentro de la matriz de rutilo. La mayor diferencia en los parámetros observados está en el valor de A_3 , que es bastante mayor en nuestro caso, lo que podría indicar un mayor carácter iónico en el enlace. Como se indica en (139), la fuerte distorsión a la que está sometido el ión produce un fuerte desdoblamiento entre el nivel fundamental tipo $x^2 - y^2$ (e_g en la representación octaédrica) y el primer nivel excitado, lo que probablemente induzca un mayor tiempo de relajación en la transición y ello favorece

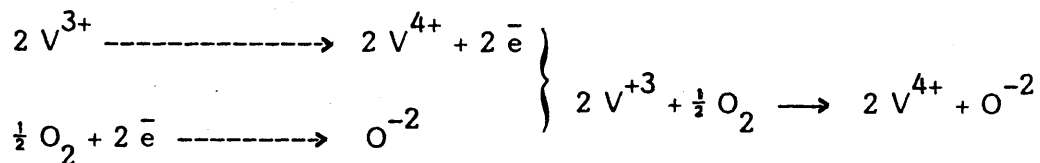
cería el que la señal se observe a temperatura ambiente. Las señales a que dan lugar los iones V^{4+} intersticiales, que sólo se observan en las muestras enfriadas rápidamente, presentan una intensidad mucho menor que la de los iones V^{4+} sustitucionales, aunque su intensidad relativa parece aumentar con la concentración de V_2O_3 . El ensanchamiento de las bandas al aumentar ésta, se debe a interacciones dipolares entre los cationes que, obviamente, estarán más próximos al aumentar su número. Así por ejemplo, en las muestras C1 y C2 ($V_{0.033}Ti_{0.967}O_{1.983}$) = 3.313% V_2O_3 , dicho ensanchamiento es tan grande a la temperatura del nitrógeno líquido, que desaparece la estructura hiperfina de g_1 y g_2 .

La presencia de iones V^{4+} , -(sea en posición sustitucional o intersticial)-, en nuestros preparados a partir de TiO_2 y V_2O_3 , tiene que estar originada por un proceso de intercambio de electrones (oxidación-reducción), durante el tratamiento térmico de las mismas. Dicho intercambio electrónico puede deberse a uno de los dos procesos siguientes:

a) En primer lugar, puede pensarse en una descomposición de la sílice de las ampollas de cuarzo:

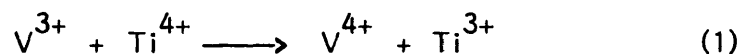


y el oxígeno así liberado, podría oxidar a los iones vanadio trivalentes:

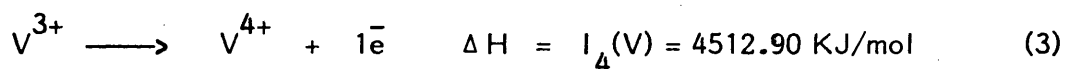
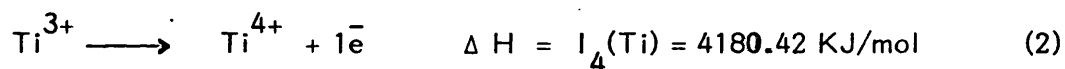


Si así fuera, quedaría justificada la presencia de iones V^{4+} . Es por otra parte bien conocido que el VO_2 es soluble en TiO_2 , según se puede deducir de los estudios realizados por MARINDER y MAGNÉLI (110), MAILLOT y PÂRIS (109), consistentes en la obtención de soluciones sólidas de VO_2-TiO_2 , que presentan estructuras tipo rutilo entre 25% y 100% en moles de TiO_2 , y de tipo VO_2 en su forma monoclinica entre 0% y 25% en moles de TiO_2 . No obstante, si bien en algunas ocasiones las ampollas de cuarzo aparecían parcialmente desvitrificadas después de la reacción, esto no ocurría siempre; mientras que, la señal de iones V^{4+} sí aparece en todas las muestras. Por otra parte, la presencia de planos CS, sean ordenados o desordenados, implica necesariamente la presencia de cationes trivalentes en la matriz del dióxido. Por todo ello, y aunque no se descarte que en algunos casos el ataque primero del cuarzo pudiera contribuir a la presencia de iones V^{4+} , es necesario recurrir a otro proceso rédox para justificar su existencia en todas las muestras.

Alternativamente, se puede suponer que un ión V^{3+} próximo a otro Ti^{4+} cediese un electrón a éste, de acuerdo con el proceso:



En este sentido, y si consideramos los valores de los cuartos potenciales de ionización de titanio y vanadio:



El proceso global arriba indicado, poseería un balance energético favorable en 332.47 KJ/mol.

Sin embargo, el proceso que tenga lugar en la matriz rutilo no es estrictamente comparable a los que representan las ecuaciones (2) y (3), ya que, en las estabildades relativas de uno y otro óxido Ti_2O_3 o V_2O_3 , intervienen además las correspondientes energías reticulares. Aunque dichas energías reticulares no se conocen con precisión, se estiman del orden de los 16760 KJ/mol. Efectivamente, y de manera análoga a lo que ocurre en lo que se refiere a las estabildades relativas de uno y otro óxido Ti_2O_3 y V_2O_3 , es de esperar que las configuraciones $(Ti^{4+} + V^{3+})$ o $(V^{4+} + Ti^{3+})$ estén relacionadas con las estabildades termodinámicas de la pareja de óxidos $(TiO_2 + V_2O_3)$ con respecto a la formada por $(VO_2 + Ti_2O_3)$. Decimos están relacionadas y no serían análogas ya que la presencia de un ión V^{3+} en la red de TiO_2 o de uno de Ti^{3+} en la de VO_2 da lugar a distorsiones cuyas contribuciones a la energía reticular no son fáciles de evaluar.

Teniendo en cuenta la expresión para el cálculo de la energía reticular dada por BORN y col. (140):

$$U_o = \frac{N A z z' e^2}{r_o} (1 - 1/n) \text{ donde:}$$

n = factor de compresibilidad del cristal

r_o = distancia anión-catión

A = constante de Madelung

z, z' = cargas de los iones.

e = carga del electrón

N = número de Avogadro.

Es evidente que, $U_o(VO_2) > U_o(TiO_2)$ ya que $r_{V^{4+}} = 0.60 \text{ \AA}$
 $< r_{Ti^{4+}} = 0.68 \text{ \AA}$ y $U_o(V_2O_3) > U_o(Ti_2O_3)$ ya que $r_{V^{3+}} = 0.74 \text{ \AA} < r_{Ti^{3+}} = 0.76 \text{ \AA}$.

El concepto de energía reticular es, por otra parte, únicamente aplicable, en términos rigurosos a los compuestos iónicos, y ciertamente, ninguno de estos cuatro lo es: así por ejemplo, la ionicidad del rutilo, esto es la proporción de carácter iónico en sus enlaces ha sido estimada por LEVINE (16) como de solamente $f_i = 0.69$, y el VO_2 será aun mas covalente ya que, por el menor tamaño del ión V^{4+} será mayor la polarización de los iones oxígeno. No se conocen los valores de la ionicidad de Ti_2O_3 y V_2O_3 , pero teniendo en cuenta que en las especies isoestructurales a ellas $\alpha-Cr_2O_3$, $f_i = 0.777$; $\alpha-Fe_2O_3 = 0.677$; y $\alpha-Al_2O_3 = 0.796$, es de esperar que en aquellos exista asimismo una participación covalente del orden de un 25%.

Por otra parte, en el caso de los compuestos cuyos cationes poseen electrones en orbitales d como en el caso que nos ocupa, es necesario además tener en cuenta la energía de estabilización del campo cristalino (141), y ésta es mayor en el caso de $V^{3+} (t_{2g}^2) > V^{4+} (t_{2g}^1) \approx Ti^{3+} (t_{2g}^1)$, por lo que la contribución de este término a la estabilidad será:

$$E.E.C.C. V_2O_3 > E.E.C.C. Ti_2O_3 \approx E.E.C.C. VO_2 > E.E.C.C. TiO_2 = 0.$$

El análisis de los restantes factores que influyen en la estabilidad de los sólidos como los que nos ocupan, podría hacerse aún más largo (ver por ejemplo Greenwood pág. 36) (142), sin embargo, el somero análisis apuntado dá una idea de la complejidad del problema. Ahora bien, del mismo parece deducirse una estabilidad ligeramente superior para la pareja de óxidos $(TiO_2-V_2O_3)$ con relación a la de los óxidos $(VO_2-Ti_2O_3)$, puesto que, los valores aproximados de las energías reticulares son:

$$\begin{aligned} U_o (VO_2 + Ti_2O_3) &= -17222.19 \text{ KJ/mol} & (1) \\ U_o (TiO_2 + V_2O_3) &= -17241.41 \text{ KJ/mol} & (2) \end{aligned} \quad (2)-(1) = 19.22 \text{ KJ./mol.}$$

Esto nos sugiere que la cantidad de iones V^{4+} presentes en cada una de las muestras no debe ser elevada. El cálculo de la misma se evalúa mediante la integración de los máximos de cada uno de los espectros de R.P.E. si bien, de momento no ha sido posible realizarlo.

Queda por otra parte además, el problema de lo que puede considerarse el mecanismo íntimo de la transferencia electrónica; esto es, como se cedería dicho electrón de V^{3+} a Ti^{4+} . Ello puede imaginarse a su vez, de por lo menos, dos maneras:

a) bien a través de una arista compartida por dos octaedros, uno ($Ti^{4+} O_6$) y el otro ($V^{3+} O_6$) o incluso entre dos octaedros que compartan una cara, que como ya se ha indicado son característicos de la estructura corindón y están asimismo presentes en los planos CS.

b) a través de una vacante oxígeno, que por otra parte, posee una carga positiva efectiva, dando lugar a un centro $(Ti^{4+} \text{---} O \text{---} V^{4+})^{+1}$ activo en R.P.E. Estas vacantes podrían existir a priori por cuanto, además de las existentes en condiciones termodinámicas normales en cualquier sólido, se forman al introducir V_2O_3 , ya que, por cada dos iones V^{3+} entran 3 iones O^{-2} y se crea una vacante aniónica. Por otra parte, estas vacantes aniónicas son las que dan lugar a planos CS que las elimina al menos en gran parte, formando las nuevas estructuras ordenadas.

Una vez localizados los iones V^{4+} en posiciones sustitucionales, nuevos calentamientos no los mueven a posiciones intersticiales, lo cual sugiere una mayor estabilidad de los mismos frente a la de los correspondientes iones V^{4+} intersticiales, que como se ha dicho, sólo aparecen si las muestras se congelan rápidamente en nitrógeno líquido.

Al aumentar la cantidad de vanadio presente en las muestras, vemos que aumentaba el número de iones V^{4+} , por lo que comienzan a estar muy próximos, y pueden incrementar las interacciones dipolares, o incluso se puede producir un acoplamiento entre los mismos, con la formación de pares $V^{4+} \text{---} V^{4+}$, análogos a los presentes a lo largo del eje \bar{c} en la fase aislante de VO_2 (forma monoclinica existente por debajo de 340°K). La existencia de estas interacciones daría lugar, en primer término, a una disminución en la nitidez de la señal, posteriormente ésta se ensancharía, y por último si el apareamiento de los iones V^{4+} es total la señal de R.P.E. desaparece. Este proceso de apareamiento progresivo debe ser similar al indicado por MAREZIO y col. (143) en cristales de la fase Ti_4O_7 , en la que los iones Ti^{3+} se aparean en la fase de baja temperatura, debido a un cambio en la ordenación atómica en la estructura cristalina; mientras que en nuestro caso se debe a un incremento en la cantidad de vanadio. Esto viene además confirmado porque el volumen del TiO_2 dopado con un 1.878% de V_2O_3 , muestra B3, disminuye, lo que a menudo se atribuye a la formación de estos pares $V^{4+} \text{---} V^{4+}$. Sin embargo, si entrase como V^{3+} cuyo radio iónico con índice de coordinación 6 es mayor que el correspondiente a los iones Ti^{4+} con el mismo índice de coordinación, juntamente, con las vacantes oxígeno provocaría una expansión en el citado volumen.

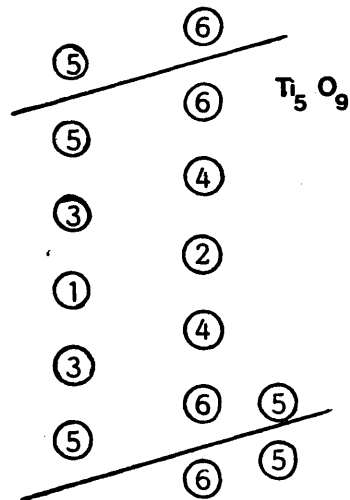
Sin embargo, esta situación cambia al superar una cierta concentración de V_2O_3 en las muestras, suficientes, para que los iones V^{4+} estén acoplados, ocupando todas las posiciones sustitucionales favorables, observándose por microscopía y difracción de electrones un cambio de defectos aislados a defectos ordenados, que originan la serie de series homólogas de fórmula general M_nO_{2n-p} . Así, para las muestras desde E1 en adelante, los espectros que se observan son bastante diferentes, ya que no se aprecian ninguna estructura hiperfina resuelta, por lo que la asignación de la señal no se puede efec-

tuar de manera inequívoca. En general se observa una señal relativamente simétrica a temperatura ambiente, con la presencia de algunos hombros que a veces le confieren un cierto carácter de simetría ortorrómbica, y también sugieren una cierta estructura hiperfina muy ensanchada de iones V^{4+} en posición intersticial. Otras veces, parecen tener un aspecto de simetría axial. A temperatura de 77° K la señal se hace prácticamente simétrica.

La ausencia de estructura hiperfina sugiere la asignación de estas señales a los iones Ti^{3+} ; sin embargo, el hecho de que sean observadas a temperatura ambiente así como la presencia de varios hombros cuya justificación necesitaría postular la existencia de varios tipos de posiciones diferentes para los iones Ti^{3+} , parece descartar dicha asignación. Por otra parte, el ión Ti^{3+} presenta un tiempo de relajación espín-red extremadamente corto, lo que implica que su espectro de R.P.E., sólo es observable a temperaturas muy bajas, del orden de 77° K o inferiores. No es ciertamente fácil que se observen los iones Ti^{3+} en la matriz del rutilo por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno. WATERS y MAKI (144), en un complejo de titanio logran resolver incluso la estructura hiperfina de los iones Ti^{3+} a -45° C, e indican que ello podría ser debido a que fuertes campos axiales dejan el estado fundamental en un orbital singlete muy separado de los otros orbitales, y así alargan el tiempo de relajación espín-red del electrón. La explicación más probable es que las señales sean debidas a iones V^{4+} bastante próximos entre ellos, pudiéndose producir interacciones dipolares y estrechamientos de línea por deslocalización de los electrones desapareados entre varios iones V^{4+} . En efecto, en algunas muestras se pueden distinguir algunos picos que pueden ser de la estructura hiperfina g_{\perp} de V^{4+} intersticial (ver fig. 77-a), la banda simétrica tiene un g próximo al g medio de iones V^{4+} en posición intersticial, y la señal de simetría axial tiene unos valores de g_{\parallel} y g_{\perp} similares a los de V^{4+} intersticial. Así pues,

los espectros de esta zona de composición reflejan una cierta variedad de entornos, que parecen tener en común el tratarse de iones V^{4+} intersticiales en una zona en que están situados próximos, como puede ser las proximidades de los planos CS, ya que si tomamos el ejemplo de la fase Ti_5O_9 , se observa que las posiciones más distorsionadas serían las denominadas por MAREZIO y col. (145) 5 y 6, situados a un lado y a otro del plano CS donde el índice de distorsión de los octaedros de oxígeno -(definido como la desviación standard de la media de las distancias O-O)- es mayor a cualquier temperatura, Los datos suministrados por los citados autores a temperatura ambiente son:

Ti (1)	0.112	Ti (4)	0.101
Ti (2)	0.097	Ti (5)	0.161
Ti (3)	0.131	Ti (6)	0.151



En nuestro caso es de suponer una similitud en cuanto a la presencia de estas posiciones octaédricas más distorsionadas. En estas condiciones, existirán señales que, de acuerdo con Sperlich (146), presentan las siguientes características: a) En primer lugar, aparece un ensanchamiento pronunciado en las componentes hiperfinas, debido a interacciones dipolo-dipolo fuertes, donde los picos exteriores de g_1 aparecerán muy ensanchados, y en las zonas centrales de g_1 , g_2 y g_3 estarán totalmente superpuestos sin resolverse su estructura hiperfina. b). La deslocalización de los electrones entre

varios núcleos de los iones V^{4+} , debido a un solapamiento de sus orbitales 3d, producirá un estrechamiento a temperatura ambiente de g_1 , g_2 y g_3 y cada una de estas componentes dará una señal en lugar de la estructura hiperfina.

El comportamiento de la señal de R.P.E., como función de la concentración de V_2O_3 en las muestras objeto de este estudio puede resumirse pues de la siguiente manera:

Al introducirse iones V^{3+} en la red del TiO_2 , el Ti^{+4} se comporta como un ión aceptor de electrones (147, 148) transformándose en Ti^{3+} y los iones V^{3+} pasan a V^{4+} . Tanto el ión V^{4+} ($3d^1$) como el ión Ti^{3+} ($3d^1$) son observables por R.P.E., aunque normalmente el ión V^{4+} es más sencillo de observar que el Ti^{3+} y además, por observarse su estructura hiperfina, es fácilmente identificable. Por otra parte, por ser ambos iones $3d^1$ tienen unos valores de g menores de 2 y no muy diferentes.

Como ya se ha dicho, a concentración baja de vanadio no se observan iones Ti^{3+} y, por las razones dadas anteriormente tampoco aparecen en el espectro a concentraciones superiores, aunque no se puede descartar totalmente su presencia en una cierta proporción. Por tanto, dado que su presencia debe ser simultánea con los iones V^{4+} , debemos considerar que los iones Ti^{3+} se acoplan formando pares diamagnéticos ($Ti^{3+} \text{ --- } Ti^{3+}$), inactivos en R.P.E. Al calentarse por primera vez la muestra de bajo contenido en vanadio, éste tiende a ocupar posiciones sustitucionales, aunque si se congela rápidamente en nitrógeno líquido pueden observarse iones V^{4+} que todavía no han llegado a las posiciones más estables que son las sustitucionales, y se puede observar en pequeñas cantidades en posición intersticial; lo normal es sin embaro

go observar el vanadio en posición sustitucional a la temperatura de 77° K. Al ir aumentando la cantidad de vanadio, se irán ocupando las posiciones sustitucionales más favorables hasta que llegue un momento en el que, de colocarse al azar, tienen que rodearse, con la formación de pares análogos a los indicados para los iones Ti^{3+} . La señal en este punto desaparecerá.

A partir de esta concentración los iones V^{4+} tienden a ocupar posiciones intersticiales en los lugares más favorables, que son los planos CS. En estas condiciones los iones están más próximos que en el interior del TiO_2 y las interacciones dipolares serán muy fuertes, produciendo el gran ensanchamiento observado en las líneas. Esta proximidad puede ser tan grande, que haya solapamiento de los orbitales 3d del vanadio y el electrón desapareado sufra una deslocalización y una interacción con diversos núcleos próximos. Esto produce, de acuerdo con lo observado, que el número de líneas en la estructura hiperfina aumente grandemente y, como están ensanchadas, den lugar a una señal prácticamente simétrica a la temperatura de 77° K. Al aumentar la temperatura, la deslocalización de los electrones aumenta y se produce el estrechamiento de la señal. Como la señal es anisotrópica se estrecharán cada uno de sus componentes; si $g_2 = g_3 = g_1$ se obtendrá una señal con aspecto de simetría axial parecida a la del ión Ti^{3+} . Si debido a la dirección del plano CS g_2 y g_3 no coinciden, la señal puede tener un aspecto de simetría ortorrómbica sin estructura hiperfina, que dependiendo de la anchura de los componentes puede parecer simétrica. En estas muestras de altas concentraciones de vanadio pueden coexistir las diversas señales debidas a interacciones de los iones V^{4+} .

En las muestras de mayor concentración de vanadio puede haber apareamientos de los iones V^{4+} intersticiales que reducen la intensidad de la señal, aunque no desaparezca totalmente.

Los iones V^{3+} ($3d^2$) no son fácilmente observables por R.P.E. debido a que por tener dos electrones desapareados existen fuertes campos eléctricos que producen un desdoblamiento de niveles a campo cero, además pueden estar formando pares como los indicados para el Ti^{3+} ; probablemente debido a su mayor tamaño, ocupen posiciones octaédricas intersticiales muy distorsionadas, también en las proximidades de los planos CS.

IV. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

IV. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

El objeto de la presente memoria ha consistido en la caracterización de las fases presentes en el sistema ternario Ti-V-O, dentro del margen de composición $99.912\% \text{TiO}_2 + 0.188\% \text{V}_2\text{O}_3 \longrightarrow 51.600\% \text{TiO}_2 + 48.400\% \text{V}_2\text{O}_3$.

Nuestro estudio se ha basado esencialmente en la microscopía y difracción de electrones, auxiliados frecuentemente con la difracción de rayos X. Con el fin de conocer los estados de oxidación de los elementos metálicos vanadio y titanio, se ha efectuado asimismo un estudio por R.P.E.

Las observaciones descritas en las páginas que anteceden, ponen de manifiesto, en primer lugar, que la fase rutilo (TiO_2) es homogénea en el margen de composición $(0.2-5.2)\% \text{V}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, a la temperatura de 1.373°K . Mediante el análisis por difracción de rayos X se observa una ligera disminución en los valores de los espaciados y parámetros reticulares, atribuible a la formación de pares V-V, análogos a los existentes en el VO_2 monoclinico.

Por otra parte, el estudio por microscopía electrónica reveló, en la mayoría de los cristales, la existencia de bandas formadas por franjas alternativamente claras y oscuras. Estas bandas son características de la presencia de defectos extensos en el cristal, y se pueden explicar, en el contexto de las teorías cinemática y dinámica de la difracción de electrones, teniendo en cuenta la aproximación de la columna.

Los defectos responsables de las bandas observadas para las muestras A1, B1, B2 y B3 son planos $(011)_r$, y a partir de su vector de despla-

miento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle_r$, se puede constatar que la operación cristalográfica $\left\{ (011) \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle \right\}$ en la estructura rutilo no produce variación en la composición, ya que consiste en un desplazamiento paralelo al plano de la falta; se trata pues de fronteras de antifase APB, y son características del rutilo enfriado rápidamente desde altas temperaturas, pudiendo considerarse en cierto modo como precursores de los planos CS.

En la muestra C1 se observan además de fronteras de antifase APB, otros defectos planos situados en la dirección $\{132\}$, con un vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle_r$. La aplicación de este vector a ese plano de la estructura rutilo, -operación cristalográfica $\left\{ (132) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$ -, requiere la eliminación de un plano de oxígenos. Los defectos (132) producen pues una variación en la composición o, si se prefiere, los defectos (132) pueden servir para acomodar una variación en la composición. Las fronteras de antifase APB (101) desaparecen en las muestras C2 por recocido prolongado en vacío a alta temperatura. Por su parte, la eliminación de los planos CS (132) requeriría un proceso de oxidación. Nuestras observaciones demuestran además, que los modelos estructurales propuestos por ASHBEE y SMALLMAN (106) para fronteras de antifase APB (101), con un vector de desplazamiento $\bar{R} = \frac{1}{2} \langle 10\bar{1} \rangle$ y por BURSILL y HYDE (48, 105) para planos CS (132) con un vector de desplazamiento $\bar{R}' = \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$, son también operativos en el caso del sistema $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$.

Al aumentar la concentración de vanadio, no se observan fronteras de antifase, pero sí un número creciente de defectos planos CS (132), muestra D1. Estos defectos se encuentran siempre paralelos a la dirección cristalográfica $\{132\}$ y permanecen esencialmente aislados, es decir,

no existe interacción entre ellos. Sin embargo, las micrografías correspondientes a esta muestra pero tratada a 1373° K durante 24 horas, a continuación a 1050° K durante 40 días y posterior congelación en nitrógeno líquido, muestra D2, indican la presencia de defectos planos CS (132) agrupados; es decir, un recocido prolongado a temperaturas elevadas, conduce, cuando la concentración es apreciable, a la ordenación de los defectos, que permanecen siempre paralelos a (132), pero agrupados en ciertas regiones del cristal y dispersos en el seno de la matriz del rutilo. Existe pues una tendencia a agruparse es decir, a la ordenación de estos defectos, lo que implica la existencia de una energía de interacción en los mismos; aunque no se conoce la naturaleza de las fuerzas que lo produce.

Es interesante señalar además, en este sentido, la variación observada en el espaciado D_{sp} (Å) de los planos CS (132), con relación al número de los mismos presentes en cada agrupamiento. Dichos defectos presentan una separación tanto mayor, cuanto menor es su número en cada agrupamiento. Entre estos agrupamientos la matriz existente es, obviamente, de tipo rutilo más o menos distorsionado.

Por otra parte, la variación existente en el grado de orden, y la no observación de un cristal simple con un valor único en el espaciado D_{sp} (Å), sugiere que el proceso de ordenación no permite alcanzar un estado de equilibrio, lo que en principio no es de extrañar, dado el estrecho margen de composición existente entre estos agrupamientos. Asimismo, es probable la existencia de barreras cinéticas para el proceso de ordenación que debe ser muy lento, debido a que la presencia de dos iones metálicos diferentes exige la difusión de los mis

mos en contracorriente, de ahí que sea necesario un tiempo prolongado para conseguir un estado de orden total. Si esto no ocurre así, se puede suponer que las fuerzas de interacción-ordenación no son de tan largo alcance para distribuir los defectos de una manera periódica en todo el cristal, donde, el mismo número de ellos, estarían ocupando todo el volumen cristalino con una separación mayor. En cierto modo, cada uno de estos defectos tridimensionales se podría considerar como un microdominio según la definición de ARIYA y MOROZOVA (8).

Para concentraciones superiores al 5.229 % de V_2O_3 en la matriz rutilo se obtienen ya nuevas fases ordenadas. Los diagramas de difracción de rayos X presentan máximos de difracción distribuidos como dobletes o múltipletes cerca de las posiciones correspondientes al rutilo. Así, en el margen de composición correspondiente a las muestras E1, E2, F1 y G1 hemos visto que todos los cristales presentan una notable periodicidad de los planos CS en la dirección cristalográfica $\{132\}_r$; se trata pues de una familia de óxidos mixtos derivados de la estructura rutilo por la aplicación cristalográfica CS: $\left\{ (132) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$ (n-0.5) veces la distancia $d(132)_r$. Esta familia o serie homóloga de óxidos tiene por expresión formal: $V_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ y los valores de n encontrados son: $24 \leq n \leq 37$, lo que es equivalente a una relación oxígeno/metal de: $(V,Ti)O_{1.9722}$ a $(V,Ti)O_{1.9583}$.

Esto confirma que al aumentar el número de defectos extensos, se facilita su ordenación incluso a tiempos de calefacción más cortos, y tanto para las muestras congeladas rápidamente como para las enfriadas lentamente.

A partir de este margen de composición, se refleja pues la previsible influencia de la variable concentración de defectos en el proceso de ordena-

ción de los mismos.

Para concentraciones superiores de vanadio, es decir, en el margen de composición $18.995\% \text{V}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \longrightarrow 48.400\% \text{V}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, hemos encontrado una serie de fases ordenadas de fórmula general $\text{V}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, con valores de n : $4 \leq n \leq 10$. Dichas observaciones demuestran claramente la existencia del homólogo $n = 10$, $\text{V}_2\text{Ti}_8\text{O}_{19}$, cuya existencia no está totalmente clarificada en los sistemas análogos. Desde el punto de vista estructural estas fases se pueden explicar como derivadas del rutilo por la aplicación periódica de la operación CS: $\left\{ (121) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$.

Esto constituye pues, otra forma de acomodar la variación de la composición del rutilo al introducir V_2O_3 . Lo más importante es, probablemente, que no se trata de que la estructura rutilo acepte variaciones en su composición unas veces mediante los planos CS (132), y otras por los planos CS (121). La situación es mucho más compleja, puesto que el que aparezcan planos CS (132) o (121) depende de la extensión de la variación en la composición. Efectivamente, en la región intermedia a estas dos nuevas series de óxidos, aparece una vez más un sorprendente fenómeno de acomodación de la variación de composición, en el cual es interesante destacar el hecho de que un cambio en la misma, ocurre no solamente por una variación no muy acusada en el espaciado de los planos CS, sino también por medio de una variación en la orientación de los mismos. El cambio de orientación observado es prácticamente continuo y ocurre de manera progresiva desde $(132)_r$ a $(121)_r$, alrededor del eje de zona $[1\bar{1}1]_r$, a medida que la relación O/M disminuye; se origina así una serie continua de planos CS $(hkl)_r$, intermedios entre los anteriores y con orientaciones definidas, que pueden ser resueltas como intercrecimientos ordenados de segmentos

de planos CS (121) y APB (011) es decir:

$$(hKI)_r = p (121)_r + q (011)_r, \quad p, q \text{ enteros } \geq 1 \quad (\text{ver tabla VI-9})$$

En los diagramas de difracción de electrones se observa un conjunto de reflexiones de intensidad débil pertenecientes a la superestructura, que giran continua y progresivamente alrededor de otra red de máximos de difracción de intensidad mayor, pertenecientes a la subcelda básica común del rutilo.

Las distintas fases se agrupan en un número indeterminado de familias de óxidos, que originan una serie de series homólogas de óxidos de fórmula general $M_n O_{2n-p}$; $p \geq 1$, ya que sus estructuras, al menos de una forma idealizada, se pueden deducir de la estructura rutilo, suponiendo que cada $2n$ planos de oxígeno en la orientación $(hKI)_r$, (véase fig. 22) se eliminan solamente un cierto número p de planos de los mismos, y posterior desplazamiento de las dos partes de rutilo hasta conseguir la nueva estructura, es decir, se obtienen por aplicación periódica de la operación CS: $\left\{ (hKI) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle \right\}$. Cada una de estas familias viene definida por la orientación del plano CS, y los miembros de una familia dada se distinguen entre sí por el espaciado entre dichos planos CS.

De las observaciones descritas anteriormente para este margen de composición, se puede deducir que cualquiera de éstas, puede acomodarse en la matriz de rutilo con la formación de una estructura perfectamente ordenada. Ello implica pues la existencia de un número indeterminado de estructuras ordenadas para cualquier composición en el mencionado margen.

Podemos preguntarnos ahora cuando se alcanza la perfección en el proceso de ordenación de los planos CS; a la vista de nuestros resultados, y de los encontrados en los sistemas $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, WO_{3-x} , $(\text{W} + \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V})\text{O}_{3-x}$ citados anteriormente, es difícil definir un estado de equilibrio, y la perfección en el proceso de ordenación es imposible de alcanzar para tiempos de calefacción razonables, lo que puede explicarse en términos termodinámicos sobre la base de las analogías que deben existir entre las energías libres de formación de dichas fases (111).

El sistema $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$ que acabamos de describir plantea, al igual que los sistemas análogos $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, una serie de problemas conceptuales en los que merece la pena detenerse un momento.

Efectivamente, hemos visto como la estructura tipo rutilo acepta de manera extraordinariamente simple, pero también enormemente sutil, las variaciones en la relación oxígeno/metal. De este modo, la región de composición correspondiente al giro gradual de los planos CS, la podemos considerar -desde el punto de vista que identifica fase con estructura-, como formada por un número infinito de nuevas fases agrupadas en series homólogas, cuyo número es asimismo infinito. No obstante, existe otro posible acercamiento al problema en el que se considera que el citado margen de composición consiste en una única fase cuya estructura va variando de tal manera que sobre la base de un mismo motivo estructural -el de tipo rutilo en nuestro caso-, va adaptándose a cada nueva composición. Bajo este último punto de vista, la variación de la composición es, en términos generales, la propia de un sistema que presente "no estequiometría". No obstante, en lugar de que la no estequiometría se deba a una situación estructural en la que existan defectos o desorden, en

el sistema objeto de nuestro estudio ésta se presenta como una situación estructural que pasa por estados sucesivos de orden de manera continua. Dichos estados vienen caracterizados por una superestructura cuya dimensión y orientación cambia continuamente. Nos encontramos pues con el concepto de "ESTRUCTURAS INFINITAMENTE ADAPTABLES", introducido por J. ANDERSON (149). De acuerdo con este modelo, como se ha mencionado anteriormente, estaríamos en presencia de una única fase, con estructura rutilo, pero de composición variable, aunque no en términos clásicos sino más bien a través de una sucesión de superestructuras que tienen un denominador común.

Esto es consistente con la definición de fase como un sistema homogéneo cuyas propiedades son las mismas en todas sus partes, o al menos éstas varían de una forma continua en cada punto del sistema, es decir, no hay superficies de discontinuidad.

En el otro acercamiento, que podemos llamar clásico, aunque su descubrimiento y descripción sean relativamente recientes (WADSLEY, MAGNELI, BURSILL y HYDE, etc.), la no estequiometría está en realidad sustituida por una sucesión de fase "simples" aunque de estequiometría inusual, pero claramente definida, y cada una de aquéllas tiene un margen de composición relativamente estrecho.

En nuestra opinión, un punto importante que podría deducirse de esta breve exposición sería que no hay distinción cualitativa entre una monofase y una multifase sólidas. Parece obvio que este dilema no debe estar restringido a los datos de las fases CS, deducidas de las estructuras básicas TiO_2

(rutilo) y ReO_3 , -el cual es simplemente un tipo de intercrecimiento estructural sino que el problema debe ocurrir en principio en cualquier intercrecimiento. Efectivamente, muy recientemente GREY (150) ha puesto de manifiesto el fenómeno de estructuras infinitamente adaptables en sulfuros mixtos del tipo $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$.

En este contexto podría decirse pues que el concepto de un cristal como una estructura perfectamente ordenada, homogénea, y por lo tanto monofásico es, en muchos casos, enteramente imaginario. Dada la presencia en el sistema $\text{TiO}_2\text{-VO}_3$ de varios tipos de planos CS: (132), (253), (374),, (121), y el hecho de que en el margen de composición: MO_x ; $x = 1.900\text{-}1.950$, las estructuras y parámetros reticulares son muy parecidos, no es sorprendente encontrar interfases coherentes entre estas estructuras; surge así la posibilidad de que dos fases ocurran simultáneamente en un mismo cristal. En efecto, el análisis microestructural de estas fases reveló la presencia de cristales maclados; la mayoría de las maclas se observan en el margen de composición intermedio entre estructuras CS (132) y (121), y el plano de macla observado es normalmente el $(011)_r$. En otras ocasiones, aunque con menor frecuencia, los planos de macla observados son $(200)_r$ y $(110)_r$.

Se ha puesto así de manifiesto la presencia de cristales maclados prácticamente "ideales", en los que los dos dominios tienen la misma composición, es decir, igual espaciado D_{sp} (\AA) a cada lado de los planos frontera, que en estas condiciones constituyen el plano bisectriz de cada dos de ellos, figs. 72, 73. En otros casos, los cristales maclados observados presentan un espaciado de los planos distinto en cada dominio, correspondiendo pues a valores diferentes en la composición, figs. 69, 75.

Por otra parte, una descripción completa de las estructuras CS descritas, requiere un conocimiento de los movimientos atómicos necesarios para la producción y ordenación de los planos CS. Sin embargo, los mecanismos de formación de dichas estructuras no se conocen claramente, debido fundamentalmente a la dificultad de observación directa de estos planos en el interior del microscopio en atmósfera controlada a alta temperatura. En el apartado III-5 se han analizado globalmente los diferentes mecanismos propuestos para la formación de dichos planos. Si bien, presentamos nueva evidencia acerca del mecanismo de "horquilla", propuesto por van Landuyt y Amelinckx (129), creemos que éste no debe ser el mecanismo predominante en la formación de los planos CS, y los mecanismos II y III, propuestos anteriormente por ANDERSON - HYDE (126) y ANDERSSON-WADSWORTH (127) respectivamente, pueden operar de un modo complementario en la formación de las estructuras CS. El mecanismo II justificaría la nucleación y crecimiento de los planos CS, y el III la migración de los mismos paralela a su propia orientación.

Aunque el origen de las fronteras de maclas no se conoce con precisión, creemos que podría en muchos casos deberse a que la reacción comienza a cada lado del cristal; los planos CS crecerán independientemente en cada dominio, hasta que se encuentran, por lo que a la fronteras las hemos denominado como "Fronteras de interfases reaccionales". Como resultado de la unión de ambos planos se observa un contraste elevado en las mismas.

Por otra parte, está claro que, para una composición global dada, el grado de intercrecimiento en el margen de composición intermedio entre (121) y (132) es variable, y dependiendo del grado de subdivisión de los domi

nios de la macla, se puede postular un amplio número de estructuras y texturas. Así por ejemplo, en las figuras 75-b y 71-b se presentan los intercrecimientos de dos estructuras CS (hKI) diferentes a nivel macroscópico y microscópico respectivamente. En el último caso tendríamos intercrecimiento del tamaño de la celdilla unidad, observándose planos fronteras constantemente variables, y los planos CS aparecen como ondas de tipo sinusoidal, es decir, modulados, por lo que en principio se puede suponer en este caso la presencia de desorden en el cristal. Tal como se puede ver en la fig. 78 el espaciado entre los planos, $D_{sp} = 18.06 \text{ \AA}$ en la muestra 12, permanece prácticamente constante, y las orientaciones varían continuamente a lo largo de su orientación. La observación de planos CS modulados, ha sido puesta de manifiesto muy recientemente por I. GREY, BURSILL y NETHERWAY (121) en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 1600° C , donde las fases CS (hKI) evolucionan a estructuras con la superestructura en (020). En el sistema $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (137) parece también ocurrir una transformación reversible de las estructuras CS (hKI) a fases CS (020) por encima de 1450° C .

El estudio de R.P.E. refleja asimismo una variedad de comportamiento de la señal de resonancia en los diferentes márgenes de composición: así, para las muestras de bajo contenido en vanadio (hasta un 5.229% V_2O_3), éste se sitúa en posiciones sustitucionales en la matriz del rutilo como V^{4+} , ello sugiere que los iones Ti^{4+} se comportan como aceptores de electrones, transformándose en iones Ti^{3+} , y los iones V^{3+} pasan a V^{4+} . Sin embargo, esta situación cambia al superarse una cierta concentración de V_2O_3 , suficiente para que las posiciones sustitucionales más estables en la matriz del rutilo estén prácticamente ocupadas, por lo que los iones V^{4+} pasan de estar distribuidos al azar, a reordenarse con la formación de pares enlazados. Por otra parte, dado que en los planos CS las posiciones reticulares de los átomos metálicos están distorsionados, éstas se

rán más favorables para ser ocupadas por los iones V^{4+} que no ocupen las posiciones sustitucionales

En estas condiciones, los iones vanadio están más próximos que en la matriz del TiO_2 , y las interacciones dipolares serán muy fuertes, produciéndose el ensanchamiento observado en las líneas de los espectros. Esta proximidad puede ser incluso tan grande que haya solapamiento de los orbitales 3d del vanadio, y el electrón desapareado sufra una deslocalización e interacción con varios núcleos próximos. Esto produciría un aumento en el número de líneas en la estructura hiperfina y, dado que están ensanchadas aparece una señal prácticamente simétrica. En las muestras de mayor concentración de V_2O_3 puede haber apareamientos de los iones vanadio en posición no sustitucional de la porción rutilo, lo que reduciría la intensidad de la señal, aunque no desaparece totalmente.

En cuanto al sistema binario $VO_2-V_2O_3$ las observaciones confirman la existencia de una serie homóloga de óxidos de fórmula general V_nO_{2n-1} , $4 \leq n \leq 8$. El homólogo $n=8$, V_8O_{15} , es el de mayor orden encontrado por nosotros, si bien KOSUGE Y KACHY (115), proponen la existencia de la fase $n=9$, V_9O_{17} . Se ha efectuado asimismo la preparación de monocristales de estas fases, por medio de reacción química de transporte en fase de vapor, utilizando $TeCl_4$ como agente de transporte.

Existen, por otra parte notables diferencias en el comportamiento de los sistemas binarios $TiO_2-Ti_2O_3$ y $VO_2-V_2O_3$. En primer lugar, es bien conocido que la reducción del TiO_2 origina la formación de planos CS aislados en la orientación $(132)_r$. Mientras que, trabajos recientes de GANNON y TILLEY (151), sugieren que la reducción de VO_2 da lugar directamente a defectos planos aislados, en la orientación $(121)_r$; asimismo, las micrografías observadas de VO_2 dopado con Ga, Al, Fe, Cr en cantidades pequeñas, equivalentes a estequiometrías $M_xV_{1-x}O_{2-y}$ indican la presencia de grupos de planos CS (121) . Nosotros hemos comprobado que en las muestras de composiciones superiores a $VO_{1.900}$, tampoco aparecen fases CS de índices altos.

La diferencia más obvia entre ambos sistemas radica en las diferencias existentes entre las estabilidades de los distintos estados de oxidación de Ti y V. Así, en el dióxido de titanio, TiO_2 , por estar el Ti en su estado de oxidación mayor, la sustitución de iones M^{3+} en las posiciones octaédricas de la matriz del rutilo, implica la necesidad de eliminación de oxígenos para mantener la neutralidad eléctrica. Sin embargo, en el caso de un cristal de VO_2 dopado con iones M^{3+} , puede mantenerse la neutralidad de la carga por simple incorporación en el cristal de un número de iones V^{5+} , esto es, un proceso que implicaría intercambio de electrones.

Se ha efectuado además, un estudio previo por microscopía electrónica de las muestras XI ($VO_2 + 2\% V_2O_5$) y X2 ($VO_2 + 10\% V_2O_5$).

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica, además de reflejar la abundante presencia de maclas, presentan bandas oscuras rectilíneas, cuyo número crece con la concentración de V_2O_5 . Dichas bandas podrían interpretarse como defectos planos, originados por la introducción de capas de oxígeno en exceso en la matriz del VO_2 , que originan fases CS "Extrínsecas", de fórmula general $V_n O_{2n+p}$. El nuevo tipo de cizalladura cristalográfica se puede esperar que así ocurra en el sistema V-O por las razones anteriores; mientras que, en el TiO_2 sería difícil de estabilizar capas de aniones adicionales por sustitución de iones Ti^{4+} por iones pentavalentes V^{5+} . La estructura del VO_2 a temperatura ambiente es de tipo monoclinica distorsionada, y la de TiO_2 es de tipo rutilo (tetragonal) más estable. Esto puede indicar que otros óxidos tales como MoO_2 , ReO_2 , WO_2 con estructura rutilo distorsionada podrían formar fases CS extrínsecas de fórmula general $M_n O_{2n+p}$.

La operación de cizalladura cristalográfica extrínseca, que impli-

ca una variación de composición por exceso de aniones ha sido predicha teóricamente (76), pero aún no ha podido ser puesta de manifiesto, creemos pues que el sistema VO_{2+x} merece un estudio posterior más amplio.

Para terminar, nos parece interesante señalar que, además de la importancia que el tema posee en sí mismo por cuanto tiene de fundamental el estudio de la existencia de "no estequiometría", márgenes de composición, defectos ordenados y desordenados, así como el estudio de los mecanismos de formación y ordenación de las fases CS, pueden existir vertientes aplicadas dentro del tema. Algunas de ellas, podrían basarse en la evolución de las propiedades físico-químicas, fundamentalmente de transporte de tipo eléctrico y magnético que, de forma general, son extraordinariamente sensibles a los cambios estructurales, siendo estos últimos, como se ha visto, dependientes de los defectos presentes o introducidos en los materiales; la variación de estas propiedades con la temperatura de cada una de estas fases puede tener aplicaciones en termistores, bandas magnéticas, memorias de computadores, etc.

Por otra parte, dado que las fases ordenadas se forman en compuestos utilizados ampliamente en catálisis, otra posible aplicación interesante sería la influencia de estas fases en los procesos catalíticos en que intervienen los óxidos de vanadio y titanio, ya que en la superficie de dichos catalizadores es de prever la existencia de los iones en diferentes estados de oxidación y, consecuentemente no sería sorprendente el que estructuralmente se encontrasen situaciones análogas a las que se dan en los óxidos objeto de este estudio, es decir, se puede suponer de un modo general la posible existencia de una correlación entre las propiedades estructurales y catalíticas, que sería un excelente tema de investigaciones posteriores.

En la tabla VI-9 se recogen las fórmulas correspondientes a las cinco nuevas fases puestas de manifiesto en este trabajo.

TABLA VI-9

Estructuras CS, formadas por intercrecimientos ordenados de elementos estructurales tipo APB (011) y planos CS (121) en los óxidos mixtos (Ti, V)O_x; x = 1.750-2.000.

p	q	Secuencia de los elementos estructurales a lo largo de la traza del plano CS	Indices del plano CS formado	Serie homóloga M _n O _{2n-p} ; M = V + Ti	Valores de n encontrados en este estudio
Planos CS: (hkl) = p (121) + q (011) = p C + q A					
0	1	... A A A A A A ...	(0 1 1)	M _n O _{2n}	Defectos aislados
1	1	... A C A C A C ...	(1 3 2)	M _n O _{2n-1}	n=24, ..., 37
2	1	... A C C A C C A ...	(2 5 3)	M _n O _{2n-2}	n=30, ..., 36
3	1	... A C C C A C C C A ...	(3 7 4)	M _n O _{2n-3}	n=37, ..., 45
4	1	... A C C C C A C C C C A ...	(4 9 5)	M _n O _{2n-4}	n=47, ..., 52
5	1	... A C C C C C A C C C C C A ...	(5 11 6)	M _n O _{2n-5}	n=57, 59.
⋮			⋮		
8	1	... A C C C C C C C C A ...	(8 17 9)	M _n O _{2n-8}	n=81
⋮			⋮		
∞	0	... C C C C C C ...	(1 2 1)	M _n O _{2n-1}	n = 4, ..., 10
2	2	... A A C C A A C C A A ...	(2 6 4) ==	(1 3 2)	
3	2	... A A C C C A A C C C A A ...	(3 8 5)	M _n O _{2n-3}	n=60, 63, 64
4	2	... A A C C C C A A C C C C A A ...	(4 10 6) ==	(2 5 3)	
5	2	... A A C C C C C A A C C C C C A A ...	(5 12 7)	M _n O _{2n-5}	n=70, 71
6	2	... A A C C C C C C A A C C C C C C A A ...	(6 14 8) ==	(3 7 4)	

V. BIBLIOGRAFIA

V. BIBLIOGRAFIA

- (1.) W. SCHOTTKY y C. WAGNER, Z. Phys. Chem., 11 B, 163 (1930)
- (2.) W. SCHOTTKY y C. WAGNER, Z. Phys. Chem., 29 B, 253 (1935)
- (3.) J. S. ANDERSON, Ann. Repts on Progr. Chem., Chem. Soc. London 43, 104 (1946)
- (4.) M. CHEVRETON, Bull. Soc. France Mineral Crist, 90, 592, (1967)
- (5.) Y. JEANIN y J. BERNARD, Advances in Chemistry, 39, 191, (1963)
- (6.) R. L. MARTIN, J. and Proceeding Royal Soc. New South Wales, 109 137, (1976)
- (7.) F. KOCH y J. B. COHEN, Acta Cryst., 13, 140. (1960)
- (8.) S. M. ARIYA y M.P. MOROZOVA, J. Gen. Chem., 28, 2647, (1958)
- (9.) A. D. WADSLEY, "The Crystal Chemistry of Non-Stoiccheoiometric Compounds", Reviews of Pure and Applied Chemistry, 5, 165, (1955)
- (10.) A. D. WADSLEY, "Nonstoichiometric Compounds" (L. Mandelcorn, Ed) pág. 98, Academic Press, New York, (1964)
- (11.) P. Y. SIMONS, F. DACHILLE y R. ROY, Am. Mineral, 53, 1929, (1968)
- (12.) F. A. COTTON y G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry" 3 th Ed., (1972)
- (13.) R. W. WYCKOFF, Crystal Structures (2 nd, edn) 1, Interscience, New York, (1963)
- (14.) W. H. BAUER, Acta Cryst., 9, 515, (1956)
- (15.) J. L. HODEAU, Tesis Doctoral, Universidad de Grenoble, Francia, (1977)

- (16.) B.F. LEVINE, Phys. Rev. B, 7, 2591, (1973)
- (17.) J. B. GOODENOUGH, Bull. Soc. Chim. France, 4, 1200, (1965)
- (18.) M. A. ALARIO FRANCO, 75 Aniversario REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FISICA Y QUIMICA, Madrid, Octubre, 1978
- (19.) K. S. FØRLAND, Acta Chem. Scand., 18, 1267, (1964)
- (20.) P. KOFSTAD, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1579, (1962)
- (21.) T. HURLEN, Acta Chem. Scand., 13, 365, (1959)
- (22.) P. I. KINGSBURY, W. D. OHLSEN y O. W. JOHNSON, Phys., Rev., 175, 1099, (1968)
- (23.) J. P. WITTKE, J. Electrochem. Soc., 113, 193, (1966)
- (24.) H. B. HUNTINGDON y G. A. SULLIVAN, Phys. Rev. Letters, 14, 177, (1965)
- (25.) A. Von HIPPEL, J. KALNAJS y W. B. WESTPHAL, J. Phys. Chem. Solids, 23, 779, (1962)
- (26.) P. KOFSTAD, J. Less Common Metals, 13, 635, (1967)
- (27.) R. R. HASIGUTI, Metal Phys., 9, 95, 1963; Ann. Rev. Mater., (1972)
- (28.) R. R. HASIGUTI, N. KAWAMIYA y E. YAGI, J. Phys. Soc. Jap., 19, 573, (1964)
- (29.) E. YAGI, A. KOYAMA, H. SAKAIRI y R. R. HASIGUTI, J. Phys. Soc. Jap., 42, 939, (1977)
- (30.) M. MAREZIO, D. B. McWHAN, P. D. DERNIER y J. P. REMEIKA, Phys. Rev. Lett., 28, 1390, (1972); Phys. Rev., B5, 2541, (1972)
- (31.) A. MAGNÉLI, Acta Chem. Scand., 2, 501, (1943)

- (32.) A. MAGNELI, B. BLOMBERG-HANSON, L. KIHNBORG y G. SUNDKWIST,
Acta Chem. Scand., 9, 1382, (1955)
- (33.) A. MAGNELI, Acta Cryst., 6, 495, (1958)
- (34.) R. J. D. TILLEY, Materials Res. Bull., 5, 813, (1970)
- (35.) J. G. ALLPRESS, R. J. D. TILLEY y M. J. SIENKO, J. Solid State
Chem., 3, 440, (1971)
- (36.) L. A. BURSILL y B. G. HYDE, J. Solid State Chem., 4, 430, (1972)
- (37.) J. BERAK y J. M. SIENKO, J. Solid State Chem., 2, 109, (1970)
- (38.) J. SPYRIDELIS, P. DELAVIGNETTE y J. AMELINCKX, Materials Res.
Bull., 2, 615, (1967)
- (39.) S. IIJIMA, J. Solid State Chem., 14, 52, (1975)
- (40.) G. ANDERSSON, Acta Chem. Scand., 8, 1599, (1954)
- (41.) S. ANDERSSON, B. COLLEN, V. KUYLENSTIERNA y A. MAGNELI, Acta Chem.
Scand., 11, 1641 (1957)
- (42.) S. ANDERSSON y L. JAHNBORG, Arkiv för Kemi Band 21, nr 39, 413
(1963)
- (43.) S. ANDERSSON, Acta Chem. Scand., 14, 1161, (1960)
- (44.) O. TERASAKI y D. WATANABE, Japan. J. Appl. Phys., 10, 292
(1971)
- (45.) J. S. ANDERSON y R. J. D. TILLEY, J. Solid State Chem. 2,
472, (1970)
- (46.) A. EIKUM y R. E. SMALLMAN, Phil. Mag., 11, 627, (1965)
- (47.) L. A. BURSILL, B. G. HYDE, O. TERASAKI y D. WATANABE, Phil. Mag.,
20, 347, (1962)

- (48.) L. A. BURSILL y B. G. HYDE, Proc. Roy. Soc., A 320, 147 (1970)
- (49.) L. A. BURSILL y B. G. HYDE, Acta Cryst., B 27, 210, (1971)
- (50.) L. A. BURSILL, B. G. HYDE y D. K. PHILP, Phil. Mag., 23, 3
(1971)
- (51.) M. A. ALARIO, J. M. THOMAS y R. D. SHANNON, J. Solid State
Chemistry, 9, 261, (1974)
- (52.) J. B. GOODENOUGH. Progress in Solid State Chem., Vol. 5, 145,
(1972), (H. A. Reiss, ed.) Oxford: Pergamon.
- (53.) D. ADLER y H. BROOKS, Phys. Rev., 155, 826, (1967)
- (54.) R. F. BARTHOLOMEV y D. R. FRANKEL, Phys. Rev., 187, 828, (1969)
- (55.) N. L. MULAY y W. J. DAULEY, J. Appl. Phys., 41, 877, (1970)
- (56.) S. KACHI, K. KOSUGE y H. OKINAKA, J. Solid State Chem., 6
258, (1973)
- (57.) K. KOSUGE, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1613 (1967)
- (58.) H. OKINAKA, K. KOSUGE, S. KACHI y T. TAKADA, J. Phys. Soc.
Japan, 32, 1148 (1972)
- (59.) M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, P. D. DERNIER y J. P. REMEIKA, J.
Solid State Chem., 6, 213, (1973)
- (60.) M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, P. D. DERNIER y J. P. REMEIKA, J.
Solid State Chem. 6, 419, (1973)
- (61.) S. ANDERSSON, A. SUNDHOLM y A. MAGNELI, Acta Chem. Scand., 13,
989, (1959)
- (62.) O. W. FLÖRKE y C. W. LEE, J. Solid State Chem. 1, 445, (1970)
- (63.) L. A. BURSILL, B.G. HYDE y D. K. PHILP, Phil. Mag., 23, 1501,
(1971)

- (64.) D. K. PHILP y L. A. BURSILL, Acta Cryst, A 30, 265, (1974)
- (65.) D. K. PHILP y L. A. BURSILL, J. Solid State Chem., 10, 357
(1974)
- (66.) L. A. BURSILL, B. G. HYDE, "Progress in Solid State Chemistry",
7, 178-253 (1972)
- (67.) R. M. GIBB, J. S. ANDERSSON, J. Solid State Chem., 5, 212
(1972)
- (68.) S. KAMIYA y R. J. D. TILLEY, J. Solid State Chem., 22, 205,
(1977)
- (69.) L. A. BURSILL, G. G. STONE, Comunicación personal
- (70.) L. A. BURSILL, J. Solid State Chem., 10, 72, (1974)
- (71.) I. E. GREY, A. F. REID y D. J. JONES, Transactions of the
Instituion of Mining and Metallurgy. (Sección C), 83, 105 (1974)
- (72.) I. E. GREY, C. LI y A. F. REID, J. Solid State Chem., 11,(1974)
- (73.) J. E. GREY, A. F. REID, J. Solid State Chem., 4, 186 (1972)
- (74.) J. E. GREY, W. G. MUMME, J. Solid State Chem., 5, 168 (1972)
- (75.) J. E. GREY, A. F. REID, J. G. ALLPRESS, J. Solid State Chem.
8, 86, (1978)
- (76.) J. S. ANDERSON, Chemical Society Specialist Periodical Reports,
Vol. 1, Surface and Defect Properties of Solids. (M. W. Roberts
and J. M. Thomas, Chapter 1, 1. (1972)
- (77.) R. J. D. TILLEY, M. T. P. International Review of Science, Series
One, Inorganic Chemistry, Vol. 10, (1972), (L. E. Y. Roberts,
editor) (London: Butterworths)

- (78.) B. G. HYDE, A. N. BAGSHAW, S. ANDERSON y M. O'KEEFFE, "Some Defect Structures in Crystalline Solids", Ann. Rev. Mater. 43-92, (1974)
- (79.) R. J. D. TILLEY, "Crystallographic Shear Structures". International Rev. of Sciences Inorganic Chemistry, 10, 74-106 (1976)
- (80.) B. G. HYDE, "Electron Microscopy in Mineralogy", Coord. Editor: H. R. Wenk; Ed. Board: P. E. Champness, J. M. Christie, J. M. Cowley, A. H. Hener, G. Thomas, N. J. Tighe, pg. 310-320
- (81.) B. CROSS, Bull. Soc. Chim. France, 11-12, 1665, (1976)
- (82.) K. KOSUGE y S. KACHI, Chemica Scripta, 8, 70, (1975)
- (83.) B. BRACH, I. E. GREY y C. LI, J. Solid State Chem., 20, 29 (1977)
- (84.) H. SCHÄFER "Chemical Transport Reactions", Academic Press, New York, (1964)
- (85.) K. NAGASAWA, Y. BANDO y T. TAKADA, Bull. Inst. Chem. Res., 49 322, (1971)
- (86.) C. E. HALL, "Microscopía Electrónica", Ed. Urmo, (1970)
- (87.) C. MAGNAN, "Traité de microscopie electronique", Hermann 115, Paris 6, (1961)
- (88.) L. LAFOUCARDE y J. A. SAJA, "Sobre la difracción de electrones por la materia ". Aplicaciones cristalóquímicas y metalúrgicas de la difracción de electrones rápidos". Ed. Miñón (1975)
- (89.) Conferencias de la escuela franco-española de verano, Valladolid (1973)
- (90.) X-RAY POWDER DATA FILE, 5 - 0508

- (91.) "Electron Microscopy in Mineralogy"; Coord. Editor: H. R. Wenk; Ed. Board: P. E. Champness, J. M. Christie, J. M. Cowley A. H. Hener, G. Thomas, N. J. Tighe, pág. 18-137
- (92.) L. E. MURR, "Electron Optical Applications in Materials Science" McGraw-Hill Serie in Materials Science and Engineering, (1970)
- (93.) P. B. HIRSH, A. HOVIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY y M. J. WHELAN, Electron Microscopy of Thin crystals, Butterworths (1965)
- (94.) R. GEVERS. Phil. Mag. 7, 1681, (1962)
- (95.) J. van LANDUYT, R. GEVERS y S. AMELINCKX, Phys. Stat. Sol., 7, 519, (1964); 9, 135, (1964); 11, 689, (1965)
- (96.) R. GEVERS, R. SERNEELS, J. van LANDUYT y S. AMELINCKX, Phys. Stat. Sol., 18, 343, (1966); 18, 363, (1966)
- (97.) S. AMELINCKX, "The Geometry and Interfases due to ordering and their observation in transmission electron microscopy and electron diffraction", Surface Science, 31, 296-354, (1972), North-Holland Publishing Co.
- (98.) H. HASIMOTO, M. MANNAMI y T. NAIKI, Phil. Trans. Roy. Soc., A 253, 459, (1961)
- (99.) A. HOVIE, The Theory of high energy electron diffraction, in Modern imaging and diffraction techniques in materials science (eds. S. Amelinckx, R. Gever, G. Remant and J. van Landuyt) pg. 295-339, Amsterdam, North Holland Press 1970
- (100.) C. OTERO AREAN, Tesis Doctoral, Madrid (1978)

- (101.) J. MORCILLO y J. M. ORZA, Espectroscopía, Ed. Alhambra, (1972)
- (102.) N. M. ATHERTON, Electron Spin Resonance, Jhon Wiley, (1973)
- (103.) B. O. MARINDER y A. MAGNÉLI, Acta Chem. Scand, 11, 1635 (1957)
- (104.) J. van LANDUYT, Phys. Stat. Sol., 16, 585, (1966)
- (105.) L. A. BURSILL y B. G. HYDE, Phil. Mag., 23, 3, (1970)
- (106.) K. H. G. ASHBEE y R. E. SMALLMAN, Proc. Roy. Soc. Lond.,
A 274, 195, (1963)
- (107.) K. H. G. ASHBEE, R. E. SMALLMAN y G. K. WILLIAMSON, Proc. Roy.
Soc. Lond., A 276, 542 (1963)
- (108.) M. MAREZIO, P. D. DERNIER, D. B. McWHAN y S. KACHI, J. Solid
State Chem., 11, 301, (1974)
- (109.) M. F. MAILLOT, R. A. PÂRIS, C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C,
t, 277, 1361 (1973)
- (110.) B. O. MARINDER y A. MAGNÉLI, Acta Chem. Scand., 12, 1345 (1958)
- (111.) J. S. ANDERSON y A. S. KHAN, J. Less-Common Metals, 22, 209
(1970)
- (112.) J. S. ANDERSON y A. S. KHAN, J. Less-Common Metals, 22, 219,
(1970)
- (113.) Y. BANDO, K. NAGASAWA, Y. KATO y T. TAKADA, Japan. J. Appl.
Phys., 8, 663, (1969)
- (114.) H. OKINAKA, K. KOSUGE y S. KACHI, Japan. J. Appl. Phys., 9,
224, (1970)
- (115.) S. KACHI, K. KOSUGE y H. OKINAKA, J. Solid State Chem., 6, 258
(1973)

- (116.) H. HORIUCHI, M. TOKOMANI, N. MARIMOTO, K. NAGASAWA, Y. BANDO y T. TAKADA, Mat. Res. Bull., 6, 833, (1971); Acta Cryst., B 28 1404, (1972)
- (117.) M. MAREZIO, D. B. McWHAN, P. D. DERNIER y J. P. REMEIKA, J. Solid State Chem., 6, 419, (1972)
- (118.) ROGERS, SHANNON, SLEIGHT y GILLSON, Inorganic Chemistry, 8, 841, (1969)
- (119.) TABLAS INTERNACIONALES DE RAYOS X
- (120.) L. A. BURSILL, National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chem., Proceedings of 5th Materials Research Symposium, Julio (1972)
- (121.) L. A. BURSILL, D. J. NETHERWAY y I. E. GREY, Nature, 272, 405, (1978)
- (122.) J. S. ANDERSON y R. J. D. TILLEY, Chemical Society Specialist Periodical Reports, Vol. 3, Surface and Defects Properties of Solids. (M. W. Roberts y J. M. Thomas, Eds) Chapter 1, 1, (1974)
- (123.) M. E. STRAUMANIS, T. EJIMA y W. J. JAMES, Acta Cryst., 14, 453, (1961)
- (124.) D. S. TANHAUSER, Solid State Comm., 1, 223, (1963)
- (125.) P. GADÓ, Acta Phys. Hung. 18, 111, (1965)
- (126.) J. S. ANDERSON y B. G. HYDE, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1393 (1967)
- (127.) S. ANDERSSON y D. WADSLEY, Nature, 211, 581, (1966)
- (128.) J. G. ALLPRESS, J. Solid State Chem., 4, 173, (1972)

- (129.) J. van LANDUYT y S. AMELINCKX, J. Solid State Chem., 6, 222, (1973)
- (130.) R. J. D. TILLEY, M. T. P. International Rev. of Sciences Inorganic Chemistry Series Two, Vol. 10, 73, Butterworths, London (1976)
- (131.) M. SUNDBERG y R. J. D. TILLEY, J. Solid State Chem., 11, 150, (1974)
- (132.) J. G. ALLPRESS y P. GADÓ, Crystal L. Defects, 1, 331, (1970)
- (133.) F. BASOLO y R. G. PEARSON, "Inorganic Reaction Mechanism" 2nd Edition Academic Press. New York (1967)
- (134.) L. A. BURSILL y J. C. BARRY, Phil. Mag., 36, no 4, 797, (1977)
- (135.) KALLY y GROVES, "Cristallography and crystal defects" J. W. Arrowsmith Ltd, Winterstoke. Road, Bristol, England (1970)
- (136.) M. G. BLANCHIN, E. VICARIO y R. A. PLOC, Comunicación personal.
- (137.) S. SOMIYA, S. HIRANO y S. KAMIYA, J. Solid State Chem., 25, 273 (1978)
- (138.) H. J. GERRITSEN y H. R. LEWIS, Phys. Rev., 119, 1010, (1960)
- (139.) F. KUBEC y Z. SROUBEK, J. Chem. Phys., 57, 1660, (1972)
- (140.) BORN, LANDÉ y MADELUNG. (Greenwood, págs. 11-44), (1970)
- (141.) L. E. ORGEL, An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-field theory, Methuen, Londres, (1963)
- (142.) N. N. GREENWOOD, "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría.", Edt. Alhambra, S.A., (1970)
- (143.) S. LAKKIS, C. SCHLENKER, B. K. CHAKRAVERLY, R. RUDER y M. MAREZIO, Phys, Rev. B, 14, 4, 1492 (1976)

- (144.) E. L. WATERS y A. H. MAKY, Phys. Rev., 125, 233, (1962)
- (145.) M. MAREZIO, D. TRANQUI, S. LAKKIS y C. SCHLENKER, Phys. Rev. B, 16, 6, 2811, (1977)
- (146.) G. SPERLICH, Zeitschrift für Physik, 250, 335, (1972)
- (147.) M. CLAWS y J. VENNIK, Phys. Status. Sol. (b), 69, 491, (1975)
- (148.) M. VANHAELST y P. CLAWS, Phys. Status. Sol. (b), 87, 719, (1978)
- (149.) J. S. ANDERSON, J. Chem. Soc. Dalton, págs. 1107-1115 (1973)
- (150.) I. E. GREY, J. Solid State Chem., 11, 128, (1974)
- (151.) J. R. GANNON y R. J. D. TILLEY, J. Solid State Chem., 25, 301 (1978)

VI. APENDICE

1. Tablas

2. Figuras

TABLA I

Composición nominal y condiciones de tratamiento de la serie de muestras preparadas, junto con algunos de los productos obtenidos

MUESTRA	n	% V ₂ O ₃	COMPOSICION DE PARTIDA			TRATAMIENTO TERMICO		MODO DE ENFRIAR	FASES OBSERVADAS
			V	Ti	O	T _s (°K)	Tiempo de reacción		
A1	1000	0,188	0,002	0,998	1,999	1373	5 días	N ₂ líquido TiO ₂ (Rutilo) Defectos Aislados	
B1	100	1,878	0,020	0,980	1,990	1373	7 días	*	
B2	100	"	"	"	"	B + (1373)	60 horas	N ₂ líquido	
B3	100	"	"	"	"	1373	5 días	N ₂ líquido	
C1	60	3,133	0,033	0,967	1,983	1373	5 días	N ₂ líquido	
C2	60	"	"	"	"	(1200) C + (1373)	3 días 13 días	N ₂ líquido	
D1	36	5,229	0,056	0,944	1,972	1373	5 días	*	
D2	36	"	"	"	"	(1373) D1+ (1050)	1 día 40 días	N ₂ líquido	
E1	25	7,541	0,080	0,920	1,960	1373	7 días	*	
E2	25	"	"	"	"	1373	14 días	N ₂ líquido	
F1	20	9,438	0,100	0,900	1,950	1373	14 días	N ₂ líquido	
G1	15	12,390	0,133	0,867	1,933	(1373, aire, 60 horas (1373, 2 días)		N ₂ líquido	
H1	10	18,995	0,200	0,800	1,900	1373	60 horas	N ₂ líquido	
I1	9	21,135	0,222	0,778	1,889	1373	16 días	N ₂ líquido	
								M O _n ^{2n-p} ; P=1, n=9 p=3, n=38,39,40	

TABLA I (Continuación)

MUESTRA	n	% V_2O_3	COMPOSICION DE PARTIDA			TRATAMIENTO TERMICO		MODO DE ENFRIAR	FASES OBSERVADAS
			V	Ti	O	T ^a (°K)	Tiempo de reacción		
12	9	21.045 V_2O_3 11.645 VO_2 67.310 TiO_2	0.333	0.667	1.889	1373	3 días	*	M_9O_{17}, M_nO_{2n-p}
13	9	31.433 V_2O_3 12.714 V_2O_3 55.853 TiO_2	0.444	0.556	1.889	1373	3 días	*	$V_2O_5 + VO_2 + TiO_2$
14	9	20.866 V_2O_3 34.641 VO_2 44.493 TiO_2	0.556	0.444	1.889	1373	16 días	N_2 líquido	$V_2O_5 + VO_2 + TiO_2$
15	9	20.691 V_2O_3 57.249 VO_2 22.060 TiO_2	0.778	0.222	1.889	1373	7 días	*	$V_2O_5 + VO_2 + TiO_2$
16	9	20.605 V_2O_3 68.412 VO_2 10.983 TiO_2	0.889	0.111	1.889	1373	7 días	N_2 líquido	$VO_2 + TiO_2$ (menor proporción)

TABLA I (Continuación)

MUESTRA	n	% V ₂ O ₃	COMPOSICION DE PARTIDA			TRATAMIENTO TERMICO		MODO DE ENFRIAR	FASES OBSERVADAS
			V	Ti	O	T ^a (°K)	Tiempo de reacción		
J1	8	23.818	0.250	0.750	1.870	1.373	14 días	N ₂ líquido	V ₂ O ₅ + TiO ₂
J2	8	"	"	"	"	1.373	3 días	N ₂ líquido	M _n O _{2n-p} ; p=1, n=10, n=9; p=4; n=47,49
K1	7	27.282	0.286	0.714	1.850	1.373	16 días	N ₂ líquido	M _n O _{2n-p} ; p=1, n=9.6; p=2; n=32,33,34.
L1	6	31.925	0.333	0.667	1.833	1.373	16 días	H ₂ O destilada	M _n O _{2n-p} ; p=1; n=8 p=3,2
M1	5	38.473	0.400	0.600	1.800	1.473	30 horas	*	M _n O _{2n-p}
M2	5	38.473	0.400	0.600	1.800	M1 + (1.473	5 días)	N ₂ líquido	M _n O _{2n-p} ; p=1, n=5.7
N1	4	48.400	0.500	0.500	1.750	1.473	2 días	*	M _n O _{2n-p} ; p=3, n=40
P1	4	71.200 V ₂ O ₃	1.000	-	1.750	(1.173	4 días)	N ₂ líquido	V ₄ O ₇
		28.800 V ₂ O ₅				+ (873	6 días)		
Q1	5	65.786 V ₂ O ₃	1.000	-	1.800	873	8 días	N ₂ líquido	V ₅ O ₉
		34.214 V ₂ O ₅							
R1	6	62.238 V ₂ O ₃	1.000	-	1.833	873	8 días	H ₂ O destilada	V ₆ O ₁₁
		37.762 V ₂ O ₅							

TABLA I (Continuación)

MUESTRA	n	% V ₂ O ₃	COMPOSICION DE PARTIDA			TRATAMIENTO TERMICO T# (° K)	Tiempo de reacción	MODO DE ENFRIAR .	FASES OBSERVADAS
			V	Ti	O				
S1	7	26.553 V ₂ O ₃	1.000	-	1.850	(1173)	5 días)	H ₂ O destilada	V ₇ O ₁₃
		73.457 VO ₂				+(873)	7 días)		
T1	6	62.238 V ₂ O ₃	1.000	-	1.833	(1173)	5 días)	H ₂ O destilada	V ₈ O ₁₅
		37.762 V ₂ O ₅				+(873)	6 días)		
U1	9	56.425 V ₂ O ₃	1.000	-	1.889	873	8 días	H ₂ O destilada	VO ₂
		43.575 V ₂ O ₅							
U2	9	"	"	"	"	1273	60 horas	N ₂ líquido	VO ₂ + V ₂ O ₅
V1	20	50.179 V ₂ O ₃	1.000	-	1.950	1273	60 horas	N ₂ líquido	VO ₂ + V ₂ O ₅
		49.821 V ₂ O ₅							

* : Indica enfriamiento lento de la reacción, durante un período de = 15 horas

TABLA II-2

Espaciados reticulares $d(\text{\AA})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			C1(n=60)		C2(n=60)		D1(n=36)		D2(n=36)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
									3.351	9
									3.305	20
3.245	100	110	3.241	100	3.240	100	3.238	100	3.253	100
									2.522	14
									2.516	14
2.487	50	101	2.485	55	2.483	84	2.481	73	2.487	63
							2.398	2		
2.297	8	200	2.291	20	2.295	9	2.293	16	2.298	11
					2.259	4			2.217	5
2.188	25	111	2.182	38	2.182	32	2.183	33	2.190	30
									2.067	5
2.054	10	210	2.049	19	2.050	63	2.049	12	2.056	13
			1.694	3					1.701	11
1.6874	60	211	1.685	73	1.684	84	1.684	80	1.688	77
			1.659	2					1.639	5
			1.640	2					1.634	7
			1.633	2					1.631	7
1.6237	20	220	1.622	23	1.622	41	1.621	31	1.624	23
			1.600	2					1.483	14
1.4797	10	002	1.478	12	1.479	11	1.478	12	1.479	13
									1.454	13
1.4528	10	310	1.450	23	1.451	32	1.451	15	1.450	13
1.4243	2	221	1.422	3	1.422	4	1.422	2		
									1.369	5
1.3598	20	301	1.358	31	1.358	36	1.358	29	1.359	23
			1.352	20						
1.3465	12	112	1.345	13	1.345	11	1.344	15	1.347	14
1.3041	2	311	1.303	3			1.302	3	1.305	4
			1.274	2						
1.2441	4	202	1.244	3	1.243	7	1.243	5	1.246	4
			1.240	3					1.242	4
1.2006	2	212	1.200	2	1.201	4	1.198	2	1.183	7
1.1702	6	321	1.169	9	1.169	9	1.169	7	1.179	5
1.1483	4	400	1.147	4	1.148	9	1.147	5		
1.1143	2	410	1.113	5			1.113	2		
1.0936	8	222	1.093	15			1.093	11		
1.0827	4	330	1.082	7			1.082	5		

TABLA II-2(continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			C1(n=60)		C2(n=60)		D1(n=36)		D2(n=36)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1.0425	6	411	1.042	13			1.042	9		
1.0364	6	312	1.036	9			1.036	10		
1.0271	4	420	1.026	7			1.027	5		
0.9703	2	421	0.970	2			0.971	3		
0.9644	2	103	0.968	2			0.964	3		
			0.964	14						
0.9438	2	113	0.944	2						
0.9072	4	402					0.907	4		
0.9009	4	510					0.901	6		
0.8892	8	212					0.888	8		
0.8774	8	431					0.873	8		
0.8738	8	332					0.869	7		
0.8437	6	422					0.839	6		
0.8292	8	303					0.826	7		
0.8196	12	521					0.817	9		

TABLA II-3

Espaciados reticulares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: TiO_2 (Rutilo)			E1(n=25)		E2(n=25)		F1(n=20)		G1(n=15)	
$d(\text{Å})$	I/I ₀	hkl	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀
			4.411	10						
			4.040	11						
			3.408	14	3.408	6	3.401	5		
					3.395	6	3.389	5		
			3.296	30	3.302	12	3.308	8	3.277	7
3.245	100	110	3.235	100	3.243	100	3.243	100	3.232	14
			3.189	24	3.190	18	3.187	8	3.189	8
			3.140	19	3.151	16	3.157	7		
			2.683	6						
			2.620	6						
			2.548	11	2.550	5	2.550	4		
			2.529	11	2.532	6	2.530	3		
2.487	50	101	2.485	75	2.487	56	2.487	61	2.479	41
					2.436	2				
			2.429	5	2.426	2				
					2.395	3				
			2.318	5	2.318	3	2.321	2	2.302	2
2.298	8	200	2.292	19	2.298	16	2.298	18	2.295	12
					2.261	2			2.200	2
2.188	25	111	2.186	35	2.189	29	2.186	38	2.187	5
					2.175	5			2.177	9
					2.078	2			2.169	3
					2.068	3	2.067	2		
2.054	10	210	2.053	16	2.056	13	2.053	9	2.044	9
							2.025	2		
1.6874	60	211	1.686	100	1.685	93	1.688	92	1.681	14
			1.676	13						
			1.647	10	1.650	5	1.651	3		
			1.639	11	1.638	6	1.640	3		
1.6237	20	220	1.622	21	1.624	22	1.624	18	1.623	7
					1.520	2				
					1.480	5	1.481	13		
1.4797	10	002	1.479	11	1.472	5	1.477	6	1.479	3
			1.470	17	1.469	3	1.473	6		
1.4528	10	310	1.451	14	1.452	8	1.453	11	1.448	3
			1.441	6	1.445	3	1.444	2		
					1.439	2				

TABLA II-3(continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			E1(n=25)		E2(n=25)		F1(n=20)		G1(n=15)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1.4243	2	221			1.425	2	1.424	2		
			1.373	6	1.373	6	1.372	2		
			1.365	8	1.368	5	1.369	2		
					1.361	30			1.360	7
1.3598	20	301	1.358	24	1.357	11	1.359	24	1.355	100
1.3465	12	112	1.345	13	1.346	10	1.347	15	1.347	2
			1.338	6			1.344	5		
1.3041	2	311	1.303	6	1.305	3	1.305	3	1.303	2
					1.301	2			1.301	2
1.2441	4	202	1.243	5	1.244	4	1.244	8	1.242	3
1.2006	2	212	1.201	5	1.201	3	1.201	2		
					1.198	2				
					1.176	2				
1.1702	6	321	1.169	10	1.171	8	1.171	8		
1.1483	4	400	1.148	8	1.148	5	1.149	2		
1.1143	2	410			1.115	2	1.115	3		
1.0936	8	222	1.093	14	1.094	13	1.097	4		
1.0827	4	330	1.082	11	1.082	7				
1.0425	6	411	1.042	21						
1.0364	6	312	1.036	11						
1.0271	4	420	1.028	8						
0.9703	2	421								
0.9644	2	103	0.965	8						

TABLA II-4

Espaciados reticulares $d(\text{\AA})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			I1(n=9)			I2(n=9)			I6(n=9)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀
			3.508	35					7.266	4
			3.484	35	1 $\bar{1}$ 1					
						3.461	11			
			3.430	26	100					
			3.378	26	0 $\bar{2}$ 2	3.367	8	0 $\bar{2}$ 2		
			3.312	94	1 $\bar{1}$ 5	3.302	31	1 $\bar{1}$ 5	3.319	5
3.245	100	110	3.243	39	0 $\bar{1}$ 5	3.226	100	0 $\bar{1}$ 5	3.203	100
			3.150	94		3.153	37	0 $\bar{2}$ 4		
						3.145	42			
			3.113	100	1 $\bar{1}$ 2					
			3.074	52		3.099	35		3.074	2
			2.708	16	2 $\bar{1}$ 4				2.683	4
			2.638	16	1 $\bar{2}$ 4	2.630	5	1 $\bar{2}$ 4		
			2.576	29		2.571	9			
			2.543	84	2 $\bar{0}$ 5					
			2.493	61	014					
2.487	50	101	2.476	65	2 $\bar{2}$ 4	2.480	63			
			2.417	19	1 $\bar{2}$ 4	2.414	8	1 $\bar{2}$ 4	2.439	30
			2.354	16	1 $\bar{3}$ 1	2.358	8	1 $\bar{3}$ 1		
			2.334	23	1 $\bar{2}$ 5					
						2.318	8	022	2.305	2
2.297	8	200	2.294	16		2.284	26		2.268	10
2.188	25	111	2.190	81	0 $\bar{3}$ 2	2.180	49			
			2.166	32	2 $\bar{1}$ 1	2.162	17	2 $\bar{1}$ 1	2.153	21
			2.092	13	103	2.087	6	103	2.148	25
			2.071	19	0 $\bar{3}$ 1					
2.054	10	210	2.054	13	023	2.058	6	023	2.056	3
			2.049	13	2 $\bar{3}$ 3	2.047	12	2 $\bar{3}$ 3		
			2.041	13	1 $\bar{3}$ 4					
			2.012	10	2 $\bar{3}$ 4				2.027	11
									1.891	2
			1.761	13	1 $\bar{4}$ 3					
			1.756	10	3 $\bar{4}$ 1				1.743	2
									1.732	6
			1.689	90		1.694	18	3 $\bar{1}$ 5		
1.6874	60	211	1.684	71		1.682	97			
			1.674	45		1.668	25	3 $\bar{0}$ 7	1.660	35

TABLA II-5

Espaciados reticulares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			J1(n=8)			V ₂ O ₅			J2(n=8)		K1(n=7)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	
			5.761	7	5.76	40	200					
			4.459	5				4.057	17			
			4.353	36	4.38	100	001					
			4.095	8	4.09	35	101					
			4.086	7								
										3.576	22	
										3.555	25	
								3.520	23	3.534	11	
			3.490	4	3.48	8	201	3.480	20	3.486	19	
			3.395	7	3.40	90	110	3.401	23			
										3.378	19	
								3.332	83	3.314	100	
								3.261	13			
3.245	100	110	3.243	100				3.226	13	3.238	14	
								3.181	80			
										3.153	89	
								3.137	70			
								3.100	47	3.087	53	
										3.074	75	
										3.053	36	
										2.945	14	
			2.892	7	2.88	65	400			2.867	17	
			2.759	9	2.76	35	011			2.644	14	
			2.611	4	2.610	40	310	2.592	20	2.598	25	
										2.586	25	
								2.557	43	2.550	61	
2.487	50	101	2.488	40	2.492	8	211	2.488	70	2.496	69	
										2.480	56	
								2.436	40	2.430	11	
					2.405	8	401			2.417	17	
								2.374	13	2.362	11	
								2.350	17			
								2.338	20	2.338	31	
								2.307	23	2.303	17	
2.297	8	200	2.294	33						2.297	19	
								2.201	73	2.196	56	
2.188	25	111	2.184	24	2.185	18	002	2.178	27			

TABLA II-5 (continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			J1(n=8)			V ₂ O ₅			J2(n=8)			K1(n=7)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀		
			2.151	2	2.147	12	102			2.164	28		
										2.110	11		
										2.096	11		
2.054	10	210	2.053	4				2.060	10	2.066	19		
					2.042	4	202	2.047	10	2.038	8		
			2.001	2	1.992	18	411			2.000	8		
			1.926	3	1.919	25	600						
			1.900	2	1.900	18	302						
			1.841	1	1.840	6	112						
			1.773	2	1.778	4	020			1.776	11		
			1.762	2	1.757	30	601			1.760	11		
								1.702	37	1.710	22		
								1.693	100				
1.6874	60	211	1.684	90						1.688	78		
								1.677	43	1.680	44		
										1.670	31		
								1.650	27	1.656	19		
			1.642	2	1.648	12	021	1.646	27	1.638	19		
					1.632	8	121	1.642	23	1.632	22		
1.6237	20	220	1.621	19				1.628	57	1.623	56		
										1.608	8		
					1.5396	4	701			1.547	8		
1.4797	10	002	1.497	1	1.4925	18	710	1.474	40	1.470	44		
			1.478	2				1.454	10	1.449	31		
1.4528	10	310			1.4427	8	103	1.440	20				
			1.448	6	1.4421	6	602	1.437	23	1.433	22		
1.4243	2	221			1.4123	8	711						
					1.3801	6	022	1.378	23	1.380	28		
								1.375	23	1.372	22		
								1.368	23	1.365	33		
1.3598	20	301	1.358	9	1.3625	6	303	1.360	27	1.359	22		
			1.350	5				1.349	13				
1.3465	12	112	1.340	5						1.325	11		
										1.318	11		
1.3041	2	311	1.304	2									
			1.295	1						1.299	11		
			1.272	4									
1.2441	4	202	1.245	3						1.241	8		
1.2006	2	202	1.232	1									

TABLA II-6

Espaciados reticulares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: TiO_2 (Rutilo)			L1(n=6)		M1(n=5)		M2(n=5)		N1(n=4)	
$d(\text{Å})$	I/I ₀	hkl	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀
									4.468	11
							4.332	4		
									4.307	9
					4.088	9			4.077	20
							3.926	9	4.022	13
									3.842	13
									3.746	9
			3.685	20					3.673	20
									3.623	20
			3.594	20						
					3.580	20			3.579	13
					3.562	20				
			3.513	12					3.527	9
							3.478	28		
					3.456	47				
							3.345	8		
			3.308	71	3.295	78	3.290	23	3.296	100
							3.277	33		
3.245	100	110	3.235	12						
					3.215	100			3.226	22
							3.159	5		
							3.144	6		
			3.137	67						
					3.123	62			3.124	71
							3.118	30		
			3.100	24						
			3.060	29			3.061	100		
					3.053	42			3.058	51
			3.041	51					3.043	60
					3.021	29				
									3.013	44
									2.983	22
									2.942	29
					2.861	9	2.898	6		
							2.804	5		
							2.759	3		
							2.702	5		

TABLA II-6 (continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			L1(n=6)		M1(n=5)		M2(n=5)		N1(n=4)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
							2.663	3		
									2.657	16
					2.637	9				
			2.622	12	2.622	9	2.622	3		
					2.611	16				
			2.596	14	2.598	18			2.599	13
					2.584	13				
							2.564	19	2.566	13
					2.552	18	2.561	25		
			2.544	47	2.543	33			2.543	38
							2.522	23		
2.487	50	101	2.485	47	2.488	38	2.485	10	2.489	82
					2.468	100	2.466	40	2.469	58
			2.422	12					2.416	11
					2.408	11			2.408	11
							2.397	13		
			2.383	8						
			2.338	18	2.335	16			2.332	20
					2.324	16	2.325	14		
			2.304	14					2.318	16
2.297	8	200	2.294	14	2.298	11	2.290	4	2.296	24
					2.289	16	2.279	4		
									2.232	9
2.188	25	111	2.190	33	2.189	33	2.181	26	2.185	53
							2.175	22		
			2.159	20	2.154	20			2.153	22
							2.149	9	2.137	11
							2.127	3		
									2.105	11
			2.096	8	2.092	9	2.082	7		
			2.065	16	2.060	16			2.060	20
2.054	10	210					2.053	6		
			2.036	6	2.034	9			2.033	7
			2.029	6			2.023	3		
			1.996	10			1.993	6		
			1.778	8	1.766	7	1.780	5	1.762	7
			1.710	10			1.750	8	1.714	11
			1.697	22					1.708	24
			1.691	31			1.689	13	1.692	44
1.6874	60	211	1.687	29	1.687	64	1.684	16	1.689	56

TABLA II-6 (continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			L1(n=6)		M1(n=5)		M2(n=5)		N1(n=4)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
			1.678	28	1.677	58	1.679	16		
							1.674	15	1.673	33
			1.667	100	1.665	33	1.665	35	1.665	44
					1.661	40			1.660	51
			1.656	18	1.656	29				
			1.633	16			1.639	36		
1.6237	20	220			1.628	13	1.625	12	1.625	13
			1.619	84	1.618	42	1.613	23	1.615	67
									1.596	7
			1.535	6			1.542	3		
			1.526	8						
			1.513	6						
1.4797	10	002			1.471	18				
			1.468	16	1.467	33			1.466	33
1.4528	10	310			1.463	24	1.462	15	1.463	24
					1.443	20	1.444	4		
			1.438	10	1.430	16	1.436	4		
1.4243	2	221	1.427	33	1.425	11	1.426	15	1.426	20
			1.397	6	1.392	7			1.391	11
			1.378	18	1.379	18			1.380	20
			1.372	14	1.370	16	1.372	15	1.372	18
			1.363	37	1.362	20	1.365	10	1.362	27
1.3598	20	301	1.358	16	1.358	13	1.359	7	1.356	20
					1.353	16	1.355	6	1.353	18
1.3465	12	112			1.340	18	1.349	10		
					1.336	9				
			1.327	6			1.328	5		
			1.320	10			1.320	10		
			1.317	8	1.317	13				
					1.312	9				
1.3041	2	311	1.306	10					1.309	11
1.2441	4	202	1.247	6			1.243	6		
							1.235	3		
							1.222	4		
1.1702	6	321					1.167	4		
			1.163	6			1.160	4		
			1.153	6	1.151	9			1.151	9
1.1483	4	400	1.149	8	1.141	9	1.144	9		
							1.132	4		
1.1143	2	410					1.111	3		

TABLA II-6 (continuación)

MUESTRAS: TiO ₂ (Rutilo)			L1(n=6)		M1(n=5)		M2(n=5)		N1(n=4)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
			1.105	6						
			1.101	18						
			1.098	10	1.099	9			1.098	11
			1.096	8	1.096	11	1.096	5		
1.0936	8	222					1.094	7	1.095	11
							1.092	7		
1.0827	4	330			1.080	9	1.080	4		
					1.077	11	1.077	3	1.076	16
			1.073	6			1.074	8		
			1.071	6						
							1.069	5	1.069	9
							1.066	4		
							1.046	4		
1.0425	6	411			1.042	9	1.040	4	1.041	11
1.0364	6	312	1.036	10			1.036	5		
					1.034	9	1.034	6		
					1.031	9	1.032	5		
							1.030	6		
1.0271	4	420			1.028	9	1.028	5		
					1.022	9				
							1.014	4		
					0.996	7	0.999	4		
0.9703	2	421			0.977	9	0.971	4		
0.9644	2	103					0.969	3		
0.9438	2	113								
0.9072	4	402					0.907	5		

TABLA II-7

Espaciados reticulares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS: V_2O_5			H1(n=10)		I3(n=9)		I4(n=9)		I5(n=9)	
$d(\text{Å})$	I/I_0	hk1	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
5.76	10	200			5.717	13			5.791	9
									5.488	7
4.38	100	001			4.348	100			4.374	55
4.09	35	101			4.067	23			4.095	9
3.48	7	201			3.466	4				
3.40	50	110			3.389	16	3.394	7	3.414	7
			3.273	6						
			3.241	100	3.226	100	3.220	69		
									3.209	100
2.88	65	400			2.876	20			2.880	1
2.76	35	011			2.751	6			2.779	4
2.687	15	111			2.673	3				
2.610	40	310			2.605	7			2.614	4
2.492	7	211							2.495	3
			2.485	19	2.477	42	2.471	57		
									2.455	67
2.405	7	401			2.397	2				
			2.295	4	2.284	3	2.295	5		
									2.275	19
2.185	17	002	2.182	23	2.177	40	2.176	50	2.186	8
									2.160	47
2.147	11	102			2.136	6				
			2.051	4						
2.042	3	202			2.044	4	2.040	10	2.036	13
1.992	17	411			1.989	3				
1.919	25	600			1.918	5				
1.900	17	302			1.893	4				
1.864	13	012			1.859	5				
1.778	3	020			1.779	4				
1.757	30	601			1.757	3				
			1.686	35	1.680	50	1.676	100		
1.648	11	021			1.647	3			1.667	63
					1.616	100	1.611	62		
									1.608	33
1.5640	11	412			1.561	3				
1.5124	11	420			1.513	3				
1.4925	17	710			1.491	3				
			1.479	4	1.478	7	1.468	7	1.457	8

TABLA II-7 (continuación)

MUESTRAS: V ₂ O ₅			H1(n=10)		I3(n=9)		I4(n=9)		I5(n=9)	
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1.4447	7	103	1.450	7	1.446	41	1.452	4	1.448	3
							1.442	40	1.440	17
			1.421	3						
1.4123	7	711			1.414	3				
									1.409	3
1.3625	5	303	1.359	18					1.363	31
			1.354	20	1.356	11			1.369	21
			1.347	3	1.344	24	1.349	14	1.344	8
					1.340	17	1.335	14	1.340	7
			1.299	2	1.300	5	1.295	26	1.305	4
			1.272	2	1.270	3			1.277	2
			1.243	2					1.240	3
					1.220	2	1.233	14	1.237	2
			1.198	2			1.192	10	1.198	2
									1.170	4
			1.168	14			1.162	9	1.168	4
									1.155	2
					1.144	2			1.149	12
									1.114	3
			1.092	26	1.081	5			1.089	7
					1.079	14				
			1.040	61						
			1.035	7						
			1.025	8	1.024	6				
			0.969	2	0.964	3				
			0.962	3						
			0.945	8						
			0.888	20						
			0.886	2						
			0.875	10						

TABLA II-9

Espaciados reticulares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas de las diferentes muestras obtenidas, así como de las sustancias de referencia.

MUESTRAS:

V_2O_5		VO_2		V_2O_3		U1(n=9)		U2(n=9)		V1(n=20)	
$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀	$d(\text{Å})$	I/I ₀
5.76	10							5.717	2	5.789	4
4.38	100							4.364	4	4.374	38
4.09	35							4.058	2	4.078	9
				3.65	60						
3.48	7									3.466	3
3.40	50							3.389	3	3.389	5
		3.31	30			3.302	50	3.302	7	3.308	10
		3.20	100			3.203	100	3.198	100	3.203	100
2.88	65							2.858	2	2.879	6
2.76	35									2.767	4
				2.70	80						
2.687	15	2.680	30							2.675	11
				2.47	60						
						2.434	30				
		2.427	60			2.429	60	2.420	38	2.423	50
				2.32	2						
								2.304	2	2.300	4
								2.295	2		
		2.268	40								
								2.259	5	2.259	11
2.185	17			2.18	20					2.182	5
2.147	11	2.137	50			2.141	50	2.132	10	2.132	23
2.042	3							2.049	2	2.048	6
		2.028	10	2.03	2			2.023	4	2.021	10
1.864	13	1.863	10							1.869	7
				1.83	25						
		1.728	10							1.738	11
				1.69	100						
		1.657	20			1.657	60			1.660	37
1.648	11	1.654	30			1.646	30			1.651	56
		1.617	15	1.61	2	1.607	30			1.616	10
		1.601	30			1.600	10			1.601	26
1.5640	11			1.57	3						
1.5396	3	1.529	10							1.528	7
				1.47	25						
		1.438	10	1.43	30	1.435	30			1.438	14

TABLA II-9 (continuación)

MUESTRAS:

V ₂ O ₅		VO ₂		V ₂ O ₃		U1(n=9)		U2(n=9)		V1(n=20)	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
		1.434	10							1.431	25
1.3625	5	1.342	15							1.341	11
				1.33	10	1.338	20			1.335	90
		1.310	10							1.314	5
										1.307	6
										1.279	4
										1.264	6
										1.257	4
				1.24	4						
				1.22	2						
				1.19	2					1.215	3
				1.17	6					1.175	2
										1.150	7
						1.144	20				
				1.13	3					1.132	5
										1.104	5
				1.09	6						
										1.086	13
						1.079	20				
				1.06	6						
										1.047	5
										1.025	8
										1.013	6
										1.007	3
										0.969	4
										0.888	22
										0.863	6
										0.832	11
										0.827	4

REFERENCIAS: A.S.T.M. Powder Diffraction File (1.965). VO₂ (9-142); V₂O₃ (1-1.293); V₂O₅ (9-387); TiO₂ (21-1.276).

IDENTIFICACION DE INTERCARAS POR MEDIO DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO (91)

TIPO DE INTERCARA	IMAGEN DE CONTRASTE	CRITERIO DE EXTINCION
<p>1. Fronteras Antifase (APB) Planos CS R, vector de la estructura básica, pero no de superestructura.</p>	<p>Imagen en bandas tipo fronteras - α No diferencia en intensidad en los dominios Visibles en reflexiones de superestructura solamente. Amplio período en espesor</p>	<p>$\bar{g} \cdot \bar{R} = 0$, n° entero No se observa contraste para reflexiones fundamentales.</p>
<p>2. Faltas apilamiento R, no es un vector de la red</p>	<p>Imagen con bandas tipo fronteras - α. No hay diferencia de contraste en ambas partes. Visible en reflexiones fundamentales. Pequeño período en espesor.</p>	<p>$\bar{g} \cdot \bar{R} = 0$ ó entero</p>
<p>3. Fronteras de dominios R, campo de desplazamiento. = $K \cdot Z \cdot \tau$ (K = constante pequeña) (Z = distancia entre caras) (τ = vector de unión)</p>	<p>Fronteras-S junto a las interfases Diferencia en la intensidad en los dominios Imagen debida a las reflexiones fundamentales. les. Pequeño período en espesor; puede ser d_{ij} ferente en ambos extremos.</p>	<p>$\delta = 0$, para las reflexiones de imagen. $\bar{g} \cdot \bar{R} = 0$, en general.</p>

TABLA III-1 (Continuación)

IDENTIFICACION DE INTERCARAS POR MEDIO DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO (91)

TIPO DE INTERCARA	IMAGEN DE CONTRASTE	CRITERIO DE EXTINCION
4. Maclas $R = K \cdot Z \cdot \tau$ (K = constante grande) (z, τ , análogos anteriores)	En general sólo difracta una parte. Intercaras son reflejadas en la imagen por bandas de espesor.	$\bar{g} \cdot \bar{R} = 0$; no hay contraste cuando la imagen está formada por reflexiones comunes.
5. Fronteras de inversión	Imagen de las intercaras como bandas tipo α . Intensidad es diferente entre dominios solamente en campo oscuro, para ciertas situaciones de haces electrónicos múltiples.	No presenta contraste en campo claro y oscuro si \bar{g} pertenece a una zona de un centro de simetría.

TABLA III - 2

Valores de la fase $\alpha = 2\pi gR=2\pi N$ en defectos extensos, tipo fronteras de antifase APB (101) con $R = 1/2 \langle 10\bar{1} \rangle$, operando diferentes reflexiones $\bar{g} (hkl)$. Criterio de extinción: Invisibles, $\alpha = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi$; Visibles, $\alpha = \pi \pm 3\pi, \pm 5\pi$

Nº PLACA	α (°)	β (°)	$g (hkl)$	N	α	TIPO DE IMAGEN
1.- MUESTRA A1: ($V_{002}Ti_{0.998}O_{1.999}$) aumentos micrografía 110000x.						
3757	- 28	- 2	Eje de zona (100) _r			
3752	- 24	- 2	(011)	1/2	π	
3753	- 24	- 2	Campo claro			Visibles
3755	- 24	- 2	Campo oscuro			Visibles
2.- MUESTRA B2: ($V_{0.020}Ti_{0.980}O_{1.990}$); aumentos micrografía 90000x.						
3616	+ 2	- 16	Eje de zona (100) _r			Faltas visibles, inclinadas con respecto al haz
3617	+ 2	- 16	Campo claro			
3618	+ 2	- 18	(01 $\bar{1}$)	1/2	π	
3619	+ 2	- 18	Campo claro			Visibles
3622	+ 2	- 24	(0 $\bar{1}$ 1)	- 1/2	$-\pi$	
3623	+ 2	- 24	Campo claro			Visibles
3633	- 15	- 20	(0 $\bar{3}$ 3)	- 3/2	$- 3\pi$	
3631	- 15	- 20	Campo claro			Visibles
3632	- 15	- 20	Campo oscuro			Visibles
3637	- 3	- 20	(130)	1/2	π	
3636	- 3	- 20	Campo claro			Visibles
3638	- 3	- 20	Campo oscuro			Visibles
3639	0	- 20	(002)	- 1	$- 2\pi$	
3640	0	- 20	Campo claro			Casi invisibles
3642	+ 5	- 20	(031)	- 1/2	$-\pi$	
3643	+ 5	- 20	Campo claro			Visibles

TABLA III-3

Valores de la fase $\alpha = 2\pi gR = 2\pi N$, en defectos extensos de dos tipos: a) Fronteras de antifase APB (101) con $R = 1/2 <101>$ y b) Planos CS (132) con $R = 1/2 <0\bar{1}1>$, operando diferentes reflexiones \bar{g} (hkl), dentro de un mismo cristal. Aumentos micrografías 116000x.

Nº PLACA	ANGULO-INCLINACION α (°) β (°)	\bar{g} (hkl)	N(101)	N (132)	α (101)	α (132)	TIPO DE IMAGEN
3435	0	Eje de zona Campo claro	($3\bar{1}1$)				No hay condición de doble haz
3436	"						Visibles ambos tipos de faltas: APB (101) y CS (132)
3443	0	(002) Campo claro	- 1	+ 1	- 2 π	+ 2 π	Casi invisibles APB y CS
3444	"						
3445	0	($\bar{1}30$) Campo claro	- 1/2	- 3/2	- π	- 3 π	Visibles APB (101) y CS (132)
3446	"						
3447	+ 1	(011) Campo claro	- 1/2	0	- π	0	Visibles APB (101); Invisibles CS (132)
3448	"	Campo oscuro					" "
3449	"						" "
3450	+ 1	($0\bar{1}1$) Campo claro	+ 1/2	0	π	0	Visibles APB (101); Invisibles CS (132)
3451	"						
3452	+ 1	(031) Campo claro	- 1/2	- 1	- π	- 2 π	Visibles APB (101); Invisibles CS (132)
3453	"						
3454	+ 1	($0\bar{3}1$) Campo claro	+ 1/2	+ 1	+ π	+ 2 π	Visibles APB (101); Invisibles CS (132)
3455	"						
3456	+ 1	($\bar{1}12$) Campo claro	+ 1/2	- 1/2	+ π	- π	Visibles APB (101) y CS (132)
3457	"						

TABLA 111-3 (cont. Inuación)

N° PLACA	ángulo α (°)	Incl Inuación β (°)	$\bar{g}^{-1}(hkl)$	N (101)	N (132)	$\alpha(101)$	$\alpha(132)$	TIPO DE IMAGEN
3460	+1	+24	(130) campo claro	1/2	-3/2	$+\pi$	-3π	Visibles APB (101) YCS (132)
3461	"	"						
3464	+1	+32	(040) campo claro	0	-2	0	-4π	Invisibles APB (10L) y CS (132)
3465	"	"						
3470	+5	-1	(131) campo claro	0	-1	0	-2π	casí invisibles APB (101) y CS (132)
3471	"	"						
3472	+9	-1	(120) campo claro	1/2	-1	$+\pi$	-2π	Visibles APB (101); casí invisibles CS (132)
3473	"	"						
3474	+12	-1	(121) campo claro	0	-1/2	0	$-\pi$	casí invisibles APB (101) visibles CS (132)
3475	"	"						

TABLA III - 4

Valores de la fase $\alpha = 2 \pi g \cdot R = 2 \pi N$ en defectos extensos, tipo planos CS (312) con $R = 1/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle$, operando diferentes reflexiones \bar{g} (hkl). Aumentos micrografías 80000x.

Nº PLACA	ANGULO-INCLINACION α (°) β (°)		\bar{g} (hkl)	N	α	TIPO DE IMAGEN
3240	- 34	- 28	($\bar{2}\bar{1}0$)	1/2	π	Visibles "
3241	"	"	Campo claro			
3242	"	"	Campo oscuro			
3244	- 35	- 29	(210)	- 1/2	$-\pi$	Visibles "
3243	"	"	Campo claro			
3245	"	"	Campo oscuro			
3246	- 35	- 32	(402)	- 2	-4π	Invisibles
3247	"	"	Campo claro			
3249	- 32	- 38	(101)	1/2	π	Alargamiento de los máximos de difracción en la dirección (312)
3248	"	"	Campo claro			Visibles
3251	"	"	Campo oscuro			"
3256	- 43	- 41	(303)	3/2	3π	Visibles "
3257	"	"	Campo claro			
3258	"	"	Campo oscuro			
3260	- 33	--40	(301)	1/2	π	Visibles "
3259	"	"	Campo claro			
3263	"	"	Campo oscuro			
3265	- 30	- 41	(202)	1	2π	Casi invisibles " "
3266	"	"	Campo claro			
3264	"	"	Campo oscuro			
3268	- 21	- 39	(101)	-1/2	$-\pi$	Visibles "
3267	"	"	Campo claro			
3269	"	"	Campo oscuro			
3281	- 2	- 20	(411)	0	0	Casi invisibles " "
3280	"	"	Campo claro			
3282	"	"	Campo oscuro			
3285	- 2	- 29	(242)	- 1	$- 2\pi$	Casi invisibles
3284	"	"	Campo claro			

TABLA IV-1

Valores de los espaciados $D_{sp}(\text{Å})$, observados entre planos CS (132) aislados y agrupados, así como las composiciones de las posibles fases a que dan lugar.

AISLADOS (fig.28,c), MUESTRA D1				AGRUPADOS (figs.29,a y 30), MUESTRA D2			
SEGMENTO	$D_{sp}(\text{Å})$	COMPOSICION x en (V,Ti) O_x	n	GRUPO	$D_{sp}(\text{Å})$	COMPOSICION x en (V,Ti) O_x	n
AB	50.87	1.9800	50	A	35.51	1.9714	35
BC	32.70	1.9688	32	B	36.93	1.9722	36
CD	36.34	1.9722	36	C	45.45	1.9773	44
DE	54.51	1.9811	53	D	37.87	1.9730	37
EF	123.55	1.9917	120	E	42.42	1.9756	42
FG	29.07	1.9655	29	F	39.39	1.9744	39
GH	163.52	1.9937	158	G	39.79	1.9744	39
HI	47.24	1.9783	46	H	45.45	1.9773	44
IJ	43.61	1.9767	43	I	37.87	1.9730	37
JK	39.97	1.9744	39	J	40.48	1.9756	41
KL	27.25	1.9630	27	K	50.00	1.9796	49
LM	25.44	1.9600	25	L	44.01	1.9773	43

TABLA IV-2

Valores de los espaciados $D_{sp}(\text{Å})$, de los planos CS (132) $_R$ de los miembros de la serie de óxidos $V_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ para los valores de n encontrados.

n	x en (V,Ti) O_x	Dsp calc. (Å)	Dsp obs. (Å)	Eje de zona [hkl] $_R$
24	1.9583	24.348	24.446	31 $\bar{3}$
26	1.9615	26.421	26.667	1 $\bar{1}1$
27	1.9630	27.457	27.595	11 $\bar{2}$
28	1.9643	28.493	28.417	1 $\bar{1}1$
28	1.9643	28.493	28.324	31 $\bar{3}$
28	1.9643	28.493	28.442	11 $\bar{2}$
29	1.9655	29.529	29.520	1 $\bar{1}1$
30	1.9667	30.565	29.834	13 $\bar{5}$
31	1.9677	31.601	31.385	13 $\bar{5}$
33	1.9697	33.673	33.716	31 $\bar{3}$
35	1.9714	35.745	35.510	1 $\bar{1}1$
36	1.9722	36.781	36.932	1 $\bar{1}1$
37	1.9730	37.818	37.870	1 $\bar{1}1$
39	1.9744	39.890	39.791	1 $\bar{1}1$

TABLA IV-3

Parámetros de las celdillas unidad "ideales" de la serie homóloga de óxidos M_nO_{2n-1} , $M=V, Ti$, $n=24, \dots, 38$.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	v(Å ³)
24	M ₂₄ O ₄₇	8.787	7.138	74.095	116.97	134.78	73.80	2933.94
25	M ₂₅ O ₄₉	8.787	7.138	68.191	111.72	129.54	73.80	3058.58
26	M ₂₆ O ₅₁	8.787	7.138	80.001	116.79	134.61	73.80	3183.56
27	M ₂₇ O ₅₃	8.787	7.138	74.095	111.95	129.76	73.80	3375.43
28	M ₂₈ O ₅₅	8.787	7.138	85.908	116.63	134.45	73.80	3433.28
29	M ₂₉ O ₅₇	8.787	7.138	80.001	112.13	129.96	73.80	3557.95
30	M ₃₀ O ₅₉	8.787	7.138	91.816	117.07	134.32	73.80	3662.21
31	M ₃₁ O ₆₁	8.787	7.138	85.908	112.30	130.12	73.80	3807.72
32	M ₃₂ O ₆₃	8.787	7.138	97.725	116.37	134.20	73.80	3932.81
⋮								⋮
36	M ₃₆ O ₇₁	8.787	7.138	109.546	116.17	133.99	73.80	4432.29
37	M ₃₇ O ₇₃	8.787	7.138	109.546	112.77	130.60	73.80	4806.39
38	M ₃₈ O ₇₅	8.787	7.138	115.457	116.08	133.91	73.80	4681.46

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para las fases n=27 y n=28. $M_{27}^{053} = MO_{1.9630}$; $M_{28}^{055} = MO_{1.9643}$; M=V, Ti

FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	v(Å ³)
n=27	8.787	7.138	74.095	111.95	129.76	73.80	3375.43
n=28	8.787	7.138	85.908	116.63	134.45	73.80	3433.28

H K L	MO _{1.9630}		H K L	MO _{1.9643}	
	d cal(Å)	d obs(Å)		d cal(Å)	d obs(Å)
0 0 2	27.465	27.595	0 0 2	28.501	28.417
0 0 4	13.732	13.710	0 0 4	14.250	14.278
0 0 8	6.866	6.855	0 0 6	9.500	9.494
0 0 12	4.577	4.570	0 0 10	5.700	5.685
0 $\bar{1}$ 28	2.033	2.034	$\bar{1}$ 0 30	2.295	2.302
0 $\bar{1}$ 18	3.100	3.088	$\bar{1}$ 0 26	2.712	2.725
0 $\bar{1}$ 10	4.911	4.891	$\bar{1}$ 0 22	3.297	3.289
0 $\bar{3}$ 26	1.778	1.767	2 0 2	2.908	2.901
0 $\bar{3}$ 22	1.924	1.909	2 0 0	3.132	3.122
0 $\bar{3}$ 18	2.064	2.057	2 0 $\bar{4}$	3.607	3.612
0 $\bar{2}$ 0	3.305	3.279	1 0 24	1.848	1.879
0 $\bar{2}$ 6	3.410	3.383	1 0 22	1.972	1.981
0 $\bar{2}$ 12	3.096	3.067	1 0 30	1.552	1.561
0 2 8	2.711	2.701	$\bar{3}$ 0 30	2.436	2.456
0 1 28	1.758	1.766	$\bar{3}$ 0 28	2.537	2.558
0 1 26	1.874	1.875	$\bar{3}$ 0 26	2.629	2.631
0 1 20	2.328	2.350	$\bar{3}$ 0 22	2.767	2.791

ANGULOS:	(H ₁ K ₁ L ₁)	(H ₂ K ₂ L ₂)	θ cal(°)	θ obs(°)
SUPERESTRUCTURA	0 1 20	0 $\bar{1}$ 0	123.62	124.5±0.5
	0 0 4	0 $\bar{1}$ 0	104.72	105.5±0.5
	0 0 2	0 $\bar{1}$ 10	47.92	47.0±0.5
	0 0 2	0 $\bar{3}$ 18	65.68	65.5±0.5
	0 0 2	0 $\bar{2}$ 6	84.51	84.0±0.5
	0 $\bar{3}$ 26	0 $\bar{1}$ 0	55.86	55.0±0.5

SUBCELDA BASICA TIPO RUTILO:

(h k l) _r	ESPACIADOS		(h ₁ k ₁ l ₁) _r	ANGULOS	
	d cal(Å)	d obs(Å)		(h ₂ k ₂ l ₂) _r	θ cal(°)
1 $\bar{1}$ 0	3.245	3.232	1 3 2	2 2 2	18.69 18.5±0.5
1 1 1	2.188	2.193	2 0 1	1 $\bar{1}$ 0	56.09 55.5±0.5
1 3 2	1.036	1.040	1 3 2	1 $\bar{1}$ 0	108.58 108.0±0.5
0 2 1	1.814	1.810	1 1 1	0 2 1	33.93 34.0±0.5

TABLA V-1

Espaciados y ángulos interplanares correspondientes a la subcelda básica rutilo, así como los valores de n y espaciado $D_{sp}(\text{Å})$ entre los planos CS para cada una de las fases correspondientes a la familia de óxidos M_nO_{2n-1} , $M=V, Ti$, con valores de $4 \leq n \leq 10$.

NºPLACA	$d(110)_{r,cal}$	$d(132)_{r,cal}$	$d(121)_{r,cal}$	n	$D_{sp}(\text{Å}) =$	
	3.245 Å	1.036 Å	1.687 Å		obs	$d(121)_r (n-0.5)$
	$d(110)_{r,obs}$	$d(132)_{r,obs}$	$d(121)_{r,obs}$	cal	obs	cal
2190	3.301	1.044	1.691	6; 6.03	9.373	9.279
3714	3.289	1.035	1.690	7; 6.97	10.926	10.966
2967	3.287	1.039	1.687	8; 8.12	12.861	12.653
1720	3.287	1.035	1.686	9; 9.17	14.631	14.340
2841	3.221	1.039	1.676	10; 10.11	16.111	16.027
2831	3.214	1.032	1.676	10; 10.21	16.272	16.027
3000	Aumentos micrografía = 2.400.000 x.			5	8.040	7.592

ANGULOS INTERPLANARES:

NºPLACA	$cal(110,011)_r$	$cal(110,121)_r$	$cal(011,121)_r$	$cal(011,132)_r$
	$\ominus 67.52^\circ$	38.90°	28.62°	17.27°
	$obs(110,011)_r$	$obs(110,121)_r$	$obs(011,121)_r$	$obs(011,132)_r$
2190	68.0 ± 0.5	39.5 ± 0.5	28.5 ± 0.5	17.5 ± 0.5
3714	68.0 ± 0.5	39.5 ± 0.5	28.5 ± 0.5	17.0 ± 0.5
2967	68.0 ± 0.5	39.5 ± 0.5	28.5 ± 0.5	17.0 ± 0.5
1720	67.0 ± 0.5	39.0 ± 0.5	28.0 ± 0.5	16.5 ± 0.5
2841	67.5 ± 0.5	39.0 ± 0.5	28.5 ± 0.5	17.5 ± 0.5
2831	67.0 ± 0.5	38.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5	17.0 ± 0.5

TABLA V-2

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para la serie de óxidos M_nO_{2n-1} , $M=V, Ti$, $n=4,5,6,7$.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V(Å ³)
4	V ₂ Ti ₂ O ₇	5.464	7.138	27.016	121.18	122.24	108.46	436.96
5	V ₂ Ti ₃ O ₉	5.464	7.138	32.862	120.02	122.42	108.46	561.75
6	V ₂ Ti ₄ O ₁₁	5.464	7.138	38.729	119.20	122.52	108.46	686.61
7	V ₂ Ti ₅ O ₁₃	5.464	7.138	44.609	118.59	122.58	108.46	811.47

			MO _{1.8333}		MO _{1.857}		
H K L	d cal(Å)	d obs(Å)	H K L	d cal(Å)	d obs(Å)		
0 0 2	9.280	9.338	0 0 2	10.968	10.926		
0 0 4	4.640	4.680	0 0 6	3.656	3.669		
0 0 6	3.093	3.122	0 0 12	1.828	1.831		
0 0 10	1.856	1.867	0 0 14	1.567	1.561		
1 0 0	2.845	2.889	1 0 $\bar{1}6$	2.065	2.047		
1 0 $\bar{2}$	3.731	3.773	1 0 $\bar{1}2$	3.076	3.019		
1 0 $\bar{4}$	4.803	4.847	1 0 $\bar{1}0$	3.884	3.798		
1 0 $\bar{6}$	5.123	5.116	1 0 0	2.902	2.924		
$\bar{2}$ 0 20	1.603	1.589	$\bar{1}$ 0 2	3.652	3.684		
$\bar{2}$ 0 16	2.112	2.101	$\bar{1}$ 0 4	4.571	4.605		
$\bar{2}$ 0 12	2.562	2.547	$\bar{2}$ 0 16	2.397	2.346		
$\bar{2}$ 0 8	2.401	2.433	$\bar{2}$ 0 14	2.553	2.523		
$\bar{1}$ 0 20	1.239	1.114	2 0 0	1.451	1.462		
$\bar{1}$ 0 24	0.983	0.994	2 0 $\bar{4}$	1.826	1.842		

TABLA V-3

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para la serie de óxidos M_nO_{2n-1} , M=V,Ti, n=8,9,10.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	v(Å ³)
8	V ₂ Ti ₆ O ₁₅	5.464	7.138	50.497	118.11	122.63	108.46	936.35
9	V ₂ Ti ₇ O ₁₇	5.464	7.138	56.391	117.74	122.66	108.46	1061.32
10	V ₂ Ti ₈ O ₁₉	5.464	7.138	62.290	117.43	122.68	108.46	1186.21

			MO _{1.875}		MO _{1.889}			MO _{1.900}						
H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)
0	0	2	12.655	12.861	0	0	2	14.345	14.544	0	0	2	16.036	16.105
0	0	6	4.219	4.237	0	0	6	4.782	4.833	0	0	6	5.344	5.299
0	0	10	2.531	2.576	0	0	10	2.869	2.887	0	0	10	3.207	3.221
0	0	16	1.582	1.599	0	0	16	1.793	1.802	0	0	18	1.782	1.786
0	0	20	1.265	1.279	0	0	18	1.594	1.608	0	0	20	1.603	1.604
1	0	$\bar{2}$	3.595	3.667	1	0	0	2,979	3.074	1	0	$\bar{2}$	3.518	3.510
1	0	$\bar{4}$	4.387	4.434	1	0	$\bar{2}$	3.552	3.668	1	0	2	2.596	2.578
1	0	0	2.945	3.026	1	0	4	2.189	2.224	$\bar{1}$	0	18	2.868	2.857
1	0	$\bar{8}$	5.092	5.084	1	0	$\bar{4}$	4.244	4.329	$\bar{1}$	0	20	2.487	2.489
1	0	14	2.986	2.979	1	0	$\bar{8}$	5.182	5.227	$\bar{1}$	0	22	2.184	2.172
$\bar{2}$	0	12	2.531	2.559	1	0	$\bar{14}$	3.477	3.486	$\bar{1}$	0	24	1.942	1.933
$\bar{2}$	0	8	2.194	2.238	2	0	$\bar{16}$	2.591	2.613	$\bar{2}$	0	20	2.535	2.566
$\bar{2}$	0	18	2.411	2.413	2	0	$\bar{18}$	2.540	2.581	$\bar{2}$	0	22	2.428	2.437
$\bar{2}$	0	16	2.603	2.576	$\bar{2}$	0	36	1.001	1.005	$\bar{2}$	0	16	2.575	2.599
$\bar{2}$	0	28	1.493	1.489	$\bar{2}$	0	30	1.258	1.259	$\bar{1}$	0	8	5.181	5.162

TABLA VI-1

Espaciados y ángulos interplanares relativos a la subcelda básica rutílo, así como los valores de n , composición x , y espaciado D_{sp} , entre los planos CS , para cada una de las fases correspondientes a la familia de óxidos: M_nO_{2n-2} , $M=V, Ti$.

Nº PLACA	MUESTRA DE PARTIDA	$d(253)_{rcal}$	$d(110)_{rcal}$	$d(121)_{rcal}$	$d(132)_{rcal}$
		0.6451 \AA	3.245 \AA	1.087 \AA	1.036 \AA
		$d(253)_{robs}$	$d(110)_{robs}$	$d(121)_{robs}$	$d(132)_{robs}$
2038	I1	0.6533	3.285	1.708	1.046
2801	J2	0.6458	3.289	1.690	1.041
2040	I1	0.6456	3.261	1.689	1.039
3020	L1	0.6445	3.261	1.689	1.041
2650	J2	0.6448	3.247	1.689	1.037
2436	J2	0.6500	3.261	1.704	1.045
1976	K1	0.6462	3.252	1.687	1.039
1977	K1	Aumentos micrografía = 1.050.000 x			
1987	K1	0.6465	3.275	1.717	1.031
1988	K1	Aumentos micrografía = 300.000 x			
1992	K1	Aumentos micrografía = 375.000 x			
2414	J2	0.6459	3.256	1.696	1.039
2415	J2	Aumentos micrografía = 300.000 x			
3551	I2	0.6515	3.286	1.703	1.040
3553	I2	Aumentos micrografía = 450.000 x			
3388	I2	0.6450	3.272	1.697	1.041
1862	I1	0.6440	3.231	1.674	1.029
1893	I1	0.6482	3.261	1.713	1.043
1894	I1	Aumentos micrografía = 225.000 x			
2653	J2	Aumentos micrografía = 700.000 x			

TABLA VI-1 (continuación)

NºPLACA	n cal	n obs	x en MO _x ; M=V, Ti	Dsp(Å) obs	Dsp(Å) cal d(253) _r (n-1)
2038	29.70	30	1.9333	18.618	18.708
2801	31.34	31	1.9355	19.596	19.353
2040	31.16	31	1.9355	19.472	19.353
3020	31.65	32	1.9375	19.745	19.998
2650	32.81	33	1.9394	20.509	20.643
2436	32.55	33	1.9394	20.346	20.643
1976	33.84	34	1.9412	21.222	21.288
1977				21.001	21.288
1987	33.70	34	1.9412	21.119	21.288
1988				20.00	
1992				20.00	
2414	35.20	35	1.9429	22.091	21.933
2415				22.13	
3551	32.67	33	1.9394	20.631	20.643
3553				20.83	
3388	32.13	32	1.9375	20.084	19.998
1862	34.03	34	1.9412	21.273	21.288
1893	30.99	31	1.9355	19.445	19.353
1894				19.50	
2653				Dsp(Å) obs: A=18.93, n=30; B=19.30, n=31; C=19.88, n=32	

NºPLACA	cal: (110,011) _r θ 67.52° obs: (110,011) _r	(011,121) _r 28.62° (011,121) _r	(110,121) _r 38.90° (110,121) _r	(033,253) _r 21.54° (033,253) _r	(121,253) _r 7.26° (121,253) _r
2038	68.0±0.5	28.5±0.5	39.5±0.5	22.0±0.5	7.0±0.5
2801	67.5±0.5	28.5±0.5	39.5±0.5	21.5±0.5	7.25±0.5
3020	67.75±0.5	29.0±0.5	39.25±0.5	21.5±0.5	7.5±0.5
2650	67.5±0.5	29.0±0.5	38.5±0.5	21.25±0.5	7.5±0.5
1976	67.5±0.5	29.0±0.5	39.0±0.5	21.25±0.5	7.5±0.5
2414	67.5±0.5	29.0±0.5	39.0±0.5	21.75±0.5	7.25±0.5

TABLA VI-2

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para la serie de óxidos M_nO_{2n-2} , M=V,Ti, n=30,31,32.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	v(Å ³)
30	M ₃₀ O ₅₈	13.574	7.138	62.290	117.43	132.60	86.95	3620.71
31	M ₃₁ O ₆₀	13.574	7.138	46.462	101.82	121.60	86.95	3745.17
32	M ₃₂ O ₆₂	13.574	7.138	56.391	111.14	128.61	86.95	3870.23

n=31;MO _{1.9355}			n=32;MO _{1.9375}		
H K L	d cal(Å)	d obs(Å)	H K L	d cal(Å)	d obs(Å)
0 0 2	19.353	19.388	0 0 2	19.999	19.854
0 0 4	9.676	9.797	0 0 4	9.999	9.956
0 0 6	6.451	6.578	0 0 8	4.999	4.978
3 0 0	3.839	3.878	0 0 62	0.645	0.644
3 0 4	3.061	3.121	3 0 0	3.436	3.439
$\bar{2}$ 0 20	2.219	2.219	3 0 2	2.747	2.742
$\bar{2}$ 0 24	1.820	1.806	3 0 $\bar{2}$	4.192	4.194
$\bar{2}$ 0 14	3.242	3.243	$\bar{2}$ 0 18	2.809	2.807
1 0 22	1.617	1.630	$\bar{2}$ 0 22	2.239	2.226
1 0 20	1.763	1.781	$\bar{5}$ 0 18	2.546	2.577
$\bar{5}$ 0 16	2.416	2.424	$\bar{5}$ 0 14	2.699	2.703
$\bar{5}$ 0 14	2.542	2.558	1 0 20	1.761	1.762
$\bar{5}$ 0 10	2.695	2.725	1 0 18	1.929	1.930

TABLA VI-3

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para la serie de óxidos M_nO_{2n-2} , M=V,Ti, n=33,34,35,36.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	v(Å ³)
33	M ₃₃ O ₆₄	13.574	7.138	68.192	117.18	132.46	86.95	3994.81
34	M ₃₄ O ₆₆	13.574	7.138	52.142	103.27	122.76	86.95	4119.70
35	M ₃₅ O ₆₈	13.574	7.138	62.290	111.46	128.83	86.95	4244.82
36	M ₃₆ O ₇₀	13.574	7.138	74.095	116.97	132.34	86.95	4369.36

n=33;MO _{1.9394}					n=34;MO _{1.9412}					n=35;MO _{1.9429}				
H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)
3	0	2	2.761	2.786	0	0	2	21.288	21.222	0	0	2	21.943	22.091
3	0	0	3.075	3.091	0	0	4	10.644	10.501	0	0	6	7.312	7.345
3	0	$\bar{4}$	3.808	3.825	0	0	6	7.096	6.952	0	0	8	5.484	5.488
3	0	$\bar{8}$	4.421	4.403	3	0	3	3.248	3.252	0	0	10	4.387	4.381
0	0	2	20.643	20.742	3	0	6	2.775	2.820	1	0	16	2.300	2.220
0	0	4	10.321	10.371	3	0	2	3.424	3.476	1	0	20	1.905	1.931
0	0	6	6.881	6.863	3	0	0	3.791	3.845	1	0	26	1.514	1.526
1	0	22	1.622	1.630	1	0	24	1.623	1.606	3	0	0	3.419	3.428
1	0	18	1.921	1.945	1	0	22	1.756	1.769	3	0	$\bar{4}$	4.118	4.157
1	0	16	2.115	2.156	2	0	$\bar{18}$	2.787	2.800	3	0	$\bar{8}$	4.515	4.523
$\bar{2}$	0	24	2.235	2.236	2	0	$\bar{22}$	2.242	2.260	3	0	6	2.528	2.554
$\bar{2}$	0	20	2.796	2.807	$\bar{5}$	0	16	2.542	2.536	$\bar{5}$	0	18	2.631	2.623
$\bar{2}$	0	18	3.185	3.197	$\bar{5}$	0	18	2.428	2.429	$\bar{5}$	0	14	2.711	2.714
$\bar{5}$	0	24	2.425	2.418	$\bar{5}$	0	14	2.635	2.635	$\bar{5}$	0	24	2.305	2.299
$\bar{5}$	0	22	2.544	2.557	$\bar{1}$	0	42	1.063	1.067	6	0	$\bar{5}$	1.932	1.917
$\bar{5}$	0	20	2.638	2.648	$\bar{1}$	0	44	1.012	1.018	6	0	3	1.583	1.576

TABLA VI-4

Espaciados y ángulos interplanares relativos a la subcelda básica rutilo, así como los valores de n , composición x , y espaciado $D_{sp}(\text{Å})$, entre los planos CS, para cada una de las fases correspondientes a la familia de óxidos: M_nO_{2n-3} , $M=V, Ti$.

Nº PLACA	MUESTRA DE PARTIDA	$d(110)_{r,cal}$ 3.245 Å	$d(121)_{r,cal}$ 1.687 Å	$d(132)_{r,cal}$ 1.036 Å	$d(374)_{r,cal}$ 0.4674 Å
		$d(110)_{r,obs}$	$d(121)_{r,obs}$	$d(132)_{r,obs}$	$d(374)_{r,obs}$
1869	I1	3.289	1.700	1.038	0.4705
1932	I1	3.244	1.680	1.036	0.4680
2198	J2	3.261	1.689	1.039	0.4694
2199	J2	Aumentos micrografía=425.000 x.			
1906	I1	3.259	1.686	1.038	0.4693
1909	I1	Aumentos micrografía=600.000			
3214	I2	3.289	1.690	1.035	0.4675
3153	I2	3.245	1.699	1.040	0.4632
3213	I2	Aumentos micrografía=750.000 x.			
3171	I2	3.284	1.689	1.045	0.4682
1833	I1	3.257	1.691	1.041	0.4703
3172	I2	Aumentos micrografía=375.000 x.			
3066	I2	3.249	1.690	1.035	0.4645
1727	I1	3.289	1.690	1.041	0.4687
1728	I1	Aumentos micrografía=880.000 x.			
2205	K1	3.268	1.690	1.038	0.4669
3365	M1	3.275	1.689	1.037	0.4690
3374	M2	3.261	1.697	1.045	0.4685
3390	I2	3.310	1.688	1.046	0.4718
3572	I2	3.248	1.691	1.033	0.4636
3410	M2	3.261	1.689	1.034	0.4648

TABLA VI-4 (continuación)

Nº PLACA	n		x en MO _x M=V,Ti	Dsp(Å)=D ₃₇₄ =d ₃₇₄ (n-3/2)	
	obs	cal		obs	cal
1869	37.98	38	1.9211	17.160	17.060
1932	38.83	39	1.9231	17.471	17.528
2198	39.01	39	1.9231	17.610	17.528
2199		39	1.9231	17.471	17.528
1906	40.14	40	1.9250	18.135	17.995
1909		40	1.9250	17.870	17.995
3214	40.91	41	1.9268	18.419	18.462
3153	43.37	43	1.9302	19.388	19.397
3213		45	1.9333	20.293	20.332
3171	45.42	45	1.9333	20.565	20.332
1833	39.13	39	1.9231	17.589	17.528
3172		40	1.9250	20.000	19.865
3066	41.35	41	1.9268	18.513	18.462
1727	39.28	39	1.9231	17.710	17.528
1728		39	1.9231	17.757	17.528
2205	38.86	39	1.9231	17.459	17.528
3365	39.77	40	1.9250	17.949	17.995
3374	39.92	40	1.9250	17.998	17.995
3390	39.78	40	1.9250	18.015	17.995
3572	39.80	40	1.9250	17.755	17.995
3410	40.25	40	1.9250	18.016	17.995

TABLA VI-4(continuación)

Nº PLACA	$\theta_{\text{cal}}(110,011)_r$ 67.52°	$\theta_{\text{cal}}(011,121)_r$ 28.62°	$\theta_{\text{cal}}(110,121)_r$ 38.90°	$\theta_{\text{cal}}(044,374)_r$ 23.30°	$\theta_{\text{cal}}(121,374)_r$ 5.16°
	$\theta_{\text{obs}}(110,011)_r$	$\theta_{\text{obs}}(011,121)_r$	$\theta_{\text{obs}}(110,121)_r$	$\theta_{\text{obs}}(044,374)_r$	$\theta_{\text{obs}}(121,374)_r$
1869	67.5 ± 0.5	28.5 ± 0.5	39.0 ± 0.5	23.5 ± 0.5	5.0 ± 0.5
1932	67.5 ± 0.5	29.0 ± 0.5	38.75 ± 0.5	24.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5
1906	67.5 ± 0.5	29.0 ± 0.5	38.5 ± 0.5	23.25 ± 0.5	5.5 ± 0.5
3214	67.5 ± 0.5	28.5 ± 0.5	39.0 ± 0.5	23.5 ± 0.5	5.5 ± 0.5
3153	67.5 ± 0.5	29.0 ± 0.5	38.5 ± 0.5	23.0 ± 0.5	5.5 ± 0.5
3171	67.5 ± 0.5	28.75 ± 0.5	39.0 ± 0.5	23.0 ± 0.5	5.25 ± 0.5
3066	67.5 ± 0.5	28.75 ± 0.5	38.5 ± 0.5	23.70 ± 0.5	5.0 ± 0.5

TABLA VI-5

Parámetros ideales de las celdillas unidad de la serie de óxidos M_nO_{2n-3} , $M=V, Ti$, $n=37, 38, \dots, 45$, así como los espaciados "d" observados y calculados para algunas de estas fases.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
37	$M_{37}O_{71}$	18.736	7.138	35.161	83.88	108.54	93.09	4431.95
38	$M_{38}O_{73}$	18.736	7.138	40.850	99.96	120.78	93.09	4556.76
39	$M_{39}O_{75}$	18.736	7.138	50.497	110.74	127.35	93.09	4681.78
40	$M_{40}O_{77}$	18.736	7.138	62.290	117.43	130.38	93.09	4806.54
41	$M_{41}O_{79}$	18.736	7.138	39.829	88.13	112.87	93.09	4900.53
42	$M_{42}O_{81}$	18.736	7.138	46.462	101.82	122.03	93.09	5056.06
43	$M_{43}O_{83}$	18.736	7.138	56.391	111.14	127.55	93.09	5180.68
44	$M_{44}O_{85}$	18.736	7.138	68.191	117.18	130.28	93.09	5305.96
45	$M_{45}O_{87}$	18.736	7.138	44.792	91.48	114.61	93.09	5430.57

			n=38; $MO_{1.9211}$		n=39; $MO_{1.9231}$		
H K L	d cal(Å)	d obs(Å)	H K L	d cal(Å)	d obs(Å)		
0 0 2	17.061	17.160	0 0 2	17.529	17.471		
0 0 4	8.350	8.604	0 0 4	8.764	8.708		
0 0 6	6.818	6.823	0 0 8	4.382	4.381		
$\bar{3}$ 0 18	2.191	2.202	4 0 2	3.040	3.079		
$\bar{3}$ 0 14	2.864	2.881	4 0 $\bar{4}$	4.388	4.426		
$\bar{3}$ 0 12	3.353	3.379	4 0 6	2.368	2.401		
4 0 4	3.034	3.072	1 0 18	1.772	1.793		
4 0 6	2.659	2.687	1 0 20	1.610	1.619		
4 0 2	3.478	3.539	1 0 22	1.481	1.486		
4 0 0	3.967	4.040	$\bar{2}$ 0 32	1.215	1.235		
4 0 $\bar{2}$	4.414	4.511	$\bar{2}$ 0 36	1.029	1.057		
$\bar{7}$ 0 14	2.417	2.414	$\bar{2}$ 0 34	1.145	1.155		
$\bar{7}$ 0 16	2.263	2.266	$\bar{3}$ 0 16	2.853	2.871		
$\bar{7}$ 0 12	2.549	2.553	$\bar{3}$ 0 14	3.323	3.362		
$\bar{7}$ 0 8	2.673	2.686	$\bar{3}$ 0 20	2.198	2.202		
$\bar{7}$ 0 13	2.487	2.511	$\bar{7}$ 0 18	2.419	2.414		
1 0 19	1.687	1.690	$\bar{7}$ 0 20	2.269	2.260		
1 0 18	1.775	1.787	$\bar{7}$ 0 14	2.637	2.639		
1 0 20	1.608	1.630	$\bar{7}$ 0 10	2.647	2.669		

TABLA VI-5(continuación)

n=40;MO _{1.9250}			n=41;MO _{1.9268}		
H K L	d cal(Å)	d obs(Å)	H K L	d cal(Å)	d obs(Å)
0 0 2	17.996	18.135	0 0 2	18.348	18.419
0 0 4	8.998	8.967	0 0 4	9.174	9.209
0 0 6	5.999	6.021	0 0 6	6.116	6.139
$\bar{3}$ 0 18	2.842	2.848	0 0 8	4.587	4.605
$\bar{3}$ 0 14	3.877	3.903	4 0 2	3.876	3.721
$\bar{3}$ 0 22	2.205	2.218	4 0 0	4.312	4.334
1 0 10	2.904	2.927	4 0 8	2.668	2.725
1 0 18	1.770	1.793	$\bar{3}$ 0 20	1.985	1.981
1 0 20	1.612	1.634	$\bar{3}$ 0 14	2.836	2.834
4 0 0	3.045	3.099	$\bar{3}$ 0 12	3.277	3.289
4 0 $\bar{4}$	3.929	3.976	$\bar{3}$ 0 8	4.546	4.559
4 0 $\bar{8}$	4.640	4.632	1 0 20	1.754	1.788
$\bar{7}$ 0 22	2.421	2.422	1 0 22	1.602	1.630
$\bar{7}$ 0 20	2.546	2.554	1 0 18	1.939	1.969
$\bar{7}$ 0 16	2.672	2.702	1 0 14	2.454	2.506
$\bar{2}$ 0 38	1.067	1.064	$\bar{7}$ 0 12	2.434	2.408
$\bar{2}$ 0 36	1.134	1.133	$\bar{7}$ 0 10	2.554	2.537
$\bar{2}$ 0 40	1.008	1.007	$\bar{7}$ 0 8	2.638	2.631
			$\bar{7}$ 0 6	2.672	2.669

TABLA VI-5(continuación)

n=43;MO _{1.9302}			n=45;MO _{1.9333}		
H K L	d cal(Å)	d obs(Å)	H K L	d cal(Å)	d obs(Å)
0 0 2	19.397	19.388	0 0 2	20.332	20.561
0 0 6	6.456	6.454	0 0 8	5.083	4.913
0 0 8	4.849	4.820	0 0 10	4.067	4.148
0 0 10	3.879	3.885	0 0 12	3.389	3.439
0 0 12	3.233	3.227	$\bar{4}$ 0 0	4.248	4.261
$\bar{3}$ 0 16	3.223	3.227	$\bar{4}$ 0 2	4.557	4.504
$\bar{3}$ 0 12	4.380	4.407	4 0 8	2.743	2.782
$\bar{3}$ 0 22	2.223	2.228	4 0 12	2.232	2.307
$\bar{3}$ 0 26	1.827	1.831	$\bar{3}$ 0 22	2.025	2.102
$\bar{7}$ 0 22	2.292	2.280	$\bar{3}$ 0 14	3.181	3.206
$\bar{7}$ 0 20	2.426	2.410	$\bar{3}$ 0 10	4.253	4.299
$\bar{7}$ 0 16	2.627	2.626	1 0 24	1.620	1.645
$\bar{7}$ 0 10	2.607	2.608	1 0 20	1.926	1.950
1 0 24	1.493	1.505	1 0 16	2.373	2.395
1 0 18	1.939	1.963	$\bar{7}$ 0 6	2.667	2.702
1 0 14	2.420	2.457	$\bar{7}$ 0 10	2.623	2.646
4 0 4	2.721	2.759	$\bar{7}$ 0 18	2.167	2.199
4 0 8	2.196	2.224			
4 0 $\bar{4}$	4.292	4.327			
4 0 $\bar{8}$	4.672	4.621			
$\bar{2}$ 0 42	1.010	1.017			
$\bar{2}$ 0 38	1.126	1.139			
$\bar{2}$ 0 36	1.195	1.210			

TABLA VI-6

Espaciados y ángulos interplanares relativos a la subcelda básica rutilo, así como los valores de n, composición x, y espaciado $D_{sp}(\text{Å})$, entre los planos CS, para las fases correspondientes a los valores de $(hkl)_r$ altos: $p \geq 4$ y $q=1$; $p \geq 3$ y $q=2$.

Nº PLACA	MUESTRA DE PARTIDA	$d(110)_{r,cal}$	$d(121)_{r,cal}$	ORIENTACION :			$d(hkl)_{r,cal}(\text{Å})$
		3.245 Å	1.687 Å	$(h \ k \ l)_r$	p	q	
2427	J2	3.261	1.689	(4 9 5)	4	1	0.3663
2428	J2	Aumentos micrografía = 375.000 x.					
2899	J2	3.277	1.681	(4 9 5)	4	1	0.3663
3384	M1	3.258	1.691	(4 9 5)	4	1	0.3663
2433	J2	3.275	1.685	(5 11 6)	5	1	0.3011
2434	J2	Aumentos micrografía = 300.000 x.					
2900	J2	3.256	1.684	(5 11 6)	5	1	0.3011
1842	I1	3.255	1.693	(3 8 5)	3	2	0.3979
1843	I1	3.287	1.692	(3 8 5)	3	2	0.3979
1848	I1	Aumentos micrografía = 225.000 x.					
1974	K1	3.292	1.687	(3 8 5)	3	2	0.3979
2462	J2	3.278	1.691	(3 8 5)	3	2	0.3979
2461	J2	Aumentos micrografía = 500.000 x.					
1837	I1	3.243	1.707	(5 12 7)	5	2	0.2711
1836	I1	Aumentos micrografía = 300.000 x.					
3760	N1	3.276	1.696	(8 17 9)	8	2	0.1962

TABLA VI-6 (continuación)

NºPLACA	$d(hkl)_r$ obs (Å)	n		x en MO_x M=V,Ti	$D_{sp}(\text{Å}) = d_{hkl} \left(\frac{n-p}{2} \right)$	
		obs	cal		obs	cal
2427	0.3695	46.85	47	1.9149	16.571	16.484
2428			47		16.025	16.484
2899	0.3654	48.77	49	1.9184	17.088	17.216
3384	0.3672	51.76	52	1.9231	18.229	18.315
2433	0.3029	56.95	57	1.9123	16.338	16.410
2434			57	1.9123	16.021	16.410
2900	0.3003	59.27	59	1.9153	17.132	17.012
1842	0.3992	63.22	63	1.9524	24.458	24.471
1843	0.3969	63.09	63	1.9524	24.447	24.471
1848			63	1.9524	25.100	24.471
1974	0.3971	63.18	63	1.9524	24.492	24.471
2462	0.3988	59.95	60	1.9500	23.310	23.277
2461			60	1.9500	23.509	23.277
1837	0.2722	70.16	70	1.9286	18.416	18.299
1836			70	1.9286	18.518	18.299
3760	0.1985	81.40	81	1.9012	15.199	14.911 (n=80) 15.107 (n=81) 15.304 (n=82)

TABLA VI-6(continuación)

Nº PLACA	$\theta_{cal}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$ $\theta_{obs}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$	$\theta_{cal}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$ $\theta_{obs}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$	$\theta_{cal}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$ $\theta_{obs}(h_1k_1l_1, h_2k_2l_2)_r$
2427	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,4 9 5)= 4.05 " =(4.0±0.5)	(055,4 9 5)= 24.52 " =(24.5±0.5)
2899	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,4 9 5)= 4.05 " =(4.0±0.5)	(055,4 9 5)= 24.52 " =(24.5±0.5)
3384	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,4 9 5)= 4.05 " =(4.0±0.5)	(055,4 9 5)= 24.52 " =(24.5±0.5)
2433	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,5 11 6)= 3.33 " =(3.5±0.5)	(066,5 11 6)= 25.24 " =(25.5±0.5)
2900	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,5 11 6)= 3.33 " =(3.25±0.5)	(066,5 11 6)= 25.24 " =(25.5±0.5)
1842	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,3 8 5)= 8.90 " =(9.0±0.5)	(055,3 8 5)= 19.72 " =(19.5±0.5)
1843	(110,011)= 67.52 " =(67.0±0.5)	(121,3 8 5)= 8.90 " =(9.0±0.5)	(055,3 8 5)= 19.72 " =(19.5±0.5)
1974	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,3 8 5)= 8.90 " =(8.5±0.5)	(055,3 8 5)= 19.72 " =(20.0±0.5)
2462	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,3 8 5)= 8.90 " =(9.0±0.5)	(055,3 8 5)= 19.72 " =(19.5±0.5)
1837	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,5 12 7)= 6.08 " =(6.0±0.5)	(077,5 12 7)= 22.56 " =(22.5±0.5)
3760	(110,011)= 67.52 " =(67.5±0.5)	(121,8 17 9)= 2.28 " =(2.0±0.5)	(099,8 17 9)= 26.40 " =(26.5±0.5)

TABLA VI-7

Parámetros ideales de las celdillas unidad de la serie de óxidos M_nO_{2n-4} ; $M=V, Ti$; $n=47, 49, 52$, así como los espaciados "d" observados y calculados para estas fases.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	v(Å ³)
47	M ₄₇ O ₉₀	24.031	7.138	35.161	83.88	109.95	96.55	5618.02
49	M ₄₉ O ₉₄	24.031	7.138	50.497	110.74	126.55	96.55	5868.08
52	M ₅₂ O ₁₀₀	24.031	7.138	39.829	88.13	113.12	96.55	6242.14

n=47; MO _{1.9149}					n=49; MO _{1.9184}					n=52; MO _{1.9231}				
H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)
0	0	2	16.483	16.571	0	0	2	17.217	17.133	0	0	2	18.314	18.229
0	0	4	8.241	8.225	0	0	6	5.739	5.699	0	0	6	6.105	6.096
0	0	6	5.494	5.483	0	0	8	4.304	4.275	0	0	10	3.663	3.642
1	0	20	1.605	1.631	0	0	10	3.443	3.426	$\bar{4}$	0	8	4.485	4.503
1	0	16	1.992	2.023	$\bar{4}$	0	20	2.195	2.197	$\bar{4}$	0	12	3.266	3.270
1	0	18	1.778	1.802	$\bar{4}$	0	22	1.961	1.962	$\bar{4}$	0	18	2.211	2.212
$\bar{4}$	0	16	2.183	2.187	$\bar{4}$	0	14	3.329	3.333	$\bar{4}$	0	20	1.986	1.991
$\bar{4}$	0	12	2.875	2.888	$\bar{4}$	0	10	4.673	4.682	5	0	8	2.687	2.655
$\bar{4}$	0	10	3.377	3.378	1	0	14	2.233	2.260	5	0	12	2.144	2.175
$\bar{4}$	0	20	1.747	1.752	1	0	22	1.472	1.478	5	0	2	3.937	3.982
5	0	4	3.492	3.319	1	0	10	3.009	3.072	5	0	0	4.394	4.458
5	0	0	4.502	4.379	5	0	4	2.656	2.694	9	0	$\bar{8}$	2.622	2.635
5	0	$\bar{2}$	4.765	4.850	5	0	0	3.482	3.511	9	0	$\bar{14}$	2.286	2.269
$\bar{9}$	0	12	2.262	2.296	5	0	$\bar{4}$	4.458	4.520	1	0	24	1.483	1.499
$\bar{9}$	0	6	2.631	2.646	9	0	$\bar{14}$	2.627	2.622	1	0	20	1.769	1.792
$\bar{9}$	0	8	2.547	2.556	9	0	$\bar{12}$	2.653	2.628	1	0	16	2.190	2.226
$\bar{3}$	0	32	1.070	1.079	9	0	$\bar{20}$	2.273	2.286	$\bar{3}$	0	36	1.066	1.007
$\bar{3}$	0	30	1.143	1.153	$\bar{3}$	0	36	1.068	1.072	$\bar{3}$	0	34	1.132	1.073
$\bar{3}$	0	26	1.325	1.332	$\bar{3}$	0	38	1.006	1.008					

TABLA VI-8

Parámetros de las celdillas unidad y espaciados "d" observados y calculados para las fases $M_{57}O_{109}$, $(5\ 11\ 6)_r$; $M_{63}O_{123}$, $(3\ 8\ 5)_r$; $M_{70}O_{135}$, $(5\ 12\ 7)_r$.

n	FASE	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$v(\text{Å}^3)$
57	$M_{57}O_{109}$	29.388	7.138	35.161	83.88	110.80	98.75	6803.86
63	$M_{63}O_{123}$	22.206	7.138	68.191	111.72	129.55	81.79	7677.79
60	$M_{60}O_{117}$	22.206	7.138	74.095	116.97	133.67	81.79	7303.86
70	$M_{70}O_{135}$	32.260	7.138	62.290	117.43	131.39	90.51	8183.45

n=57; $MO_{1.9123}$				n=63; $MO_{1.9524}$				n=70; $MO_{1.9286}$						
Nº PLACA:2433				Nº PLACA:1843				Nº PLACA:1837						
H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)	H	K	L	dcal(Å)	dobs(Å)
0	0	2	16.408	16.304	0	0	2	24.270	24.447	0	0	2	18.299	18.416
0	0	4	8.204	8.224	0	0	6	8.157	8.179	0	0	6	5.923	6.085
0	0	6	5.469	5.450	$\bar{3}$	0	28	2.084	2.087	0	0	8	4.442	4.630
6	0	4	3.497	3.537	$\bar{3}$	0	22	2.748	2.757	$\bar{5}$	0	22	2.167	2.204
6	0	6	3.020	3.049	2	0	26	1.632	1.644	$\bar{5}$	0	16	3.249	3.294
1	0	20	1.605	1.603	2	0	28	1.531	1.542	2	0	20	1.564	1.603
1	0	18	1.779	1.783	5	0	0	3.396	3.403	2	0	18	1.693	1.683
5	0	$\bar{16}$	2.184	2.155	5	0	4	2.840	2.879	7	0	0	2.962	3.092
5	0	$\bar{12}$	2.874	2.841	5	0	2	3.106	3.167	7	0	$\bar{4}$	3.821	3.903
$\bar{4}$	0	34	1.005	1.003	$\bar{1}$	0	50	1.015	1.019	$\bar{3}$	0	40	0.981	1.013
$\bar{4}$	0	32	1.070	1.065	$\bar{1}$	0	48	1.059	1.066	$\bar{3}$	0	38	1.038	1.071
					8	0	$\bar{20}$	2.631	2.639					
					$\bar{8}$	0	24	2.432	2.437					

TABLA VI-9

Estructuras CS, formadas por intercrecimientos ordenados de elementos estructurales tipo APB (011) y planos CS (121) en los óxidos mixtos $(Ti, V)O_x$; $x = 1.750$ a 2.000 .

p	q	Secuencia de los elementos estructurales a lo largo de la traza del plano CS	Indices del plano CS formado	Serie homóloga $M_n O_{2n-p}$; $M = V + Ti$	Valores de n encontrados en este estudio
Planos CS: $(hkl) = p(121) + q(011) = pC + qA$					
0	1	... A A A A A A ...	(0 1 1)	$M_n O_{2n}$	Defectos aislados
1	1	... A C A C A C ...	(1 3 2)	$M_n O_{2n-1}$	n=24, ..., 37
2	1	... A C C A C C A ...	(2 5 3)	$M_n O_{2n-2}$	n=30, ..., 36
3	1	... A C C C A C C C A ...	(3 7 4)	$M_n O_{2n-3}$	n=37, ..., 45
4	1	... A C C C C A C C C C A ...	(4 9 5)	$M_n O_{2n-4}$	n=47, ..., 52
5	1	... A C C C C C A C C C C C A ...	(5 11 6)	$M_n O_{2n-5}$	n=57, 59.
⋮			⋮		
8	1	... A C C C C C C C C A ...	(8 17 9)	$M_n O_{2n-8}$	n=81
⋮			⋮		
∞	0	... C C C C C C C ...	(1 2 1)	$M_n O_{2n-1}$	n = 4, ..., 10
2	2	... A A C C A A C C A A ...	(2 6 4) = (1 3 2)		
3	2	... A A C C C A A C C C A A ...	(3 8 5)	$M_n O_{2n-3}$	n=60, 63, 64
4	2	... A A C C C C A A C C C C A A ...	(4 10 6) = (2 5 3)		
5	2	... A A C C C C C A A C C C C C A A ...	(5 12 7)	$M_n O_{2n-5}$	n=70, 71
6	2	... A A C C C C C C A A C C C C C C A A ...	(6 14 8) = (3 7 4)		

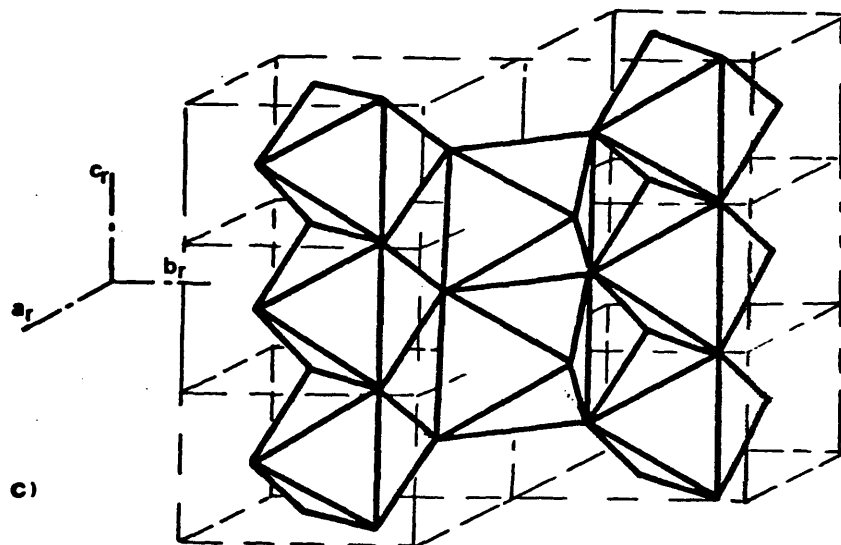
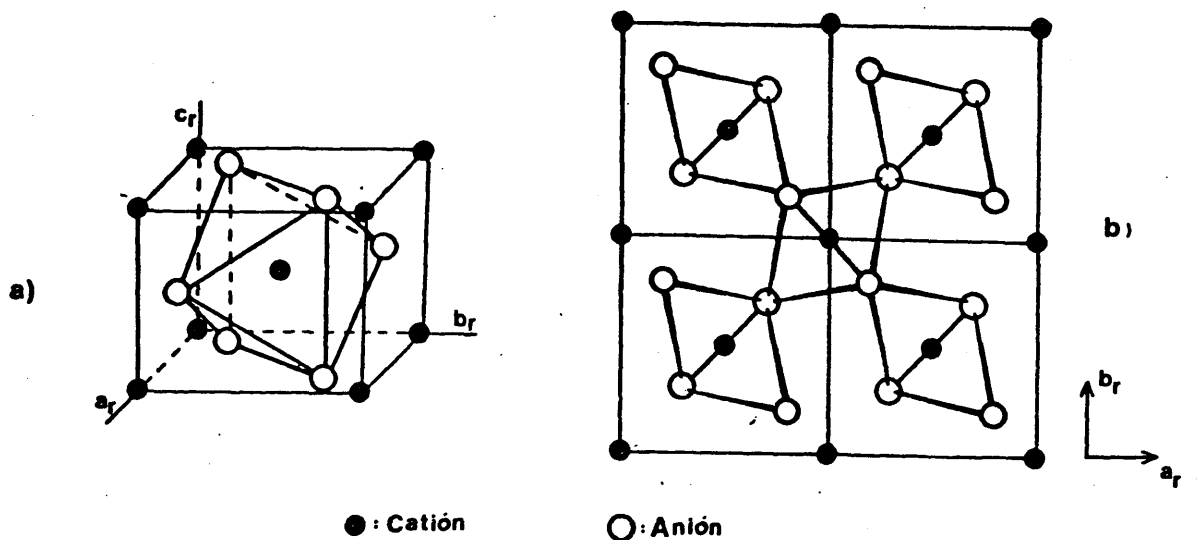


FIG. 1

- a) Celda unidad de la estructura rutilo. Se ha representado el octaedro de los átomos de oxígeno alrededor del catión centrado en $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$
- b) Proyección en el plano ab de la estructura rutilo.
- c) Cadenas de octaedros de oxígeno ocupados por átomos de Ti en la estructura rutilo.

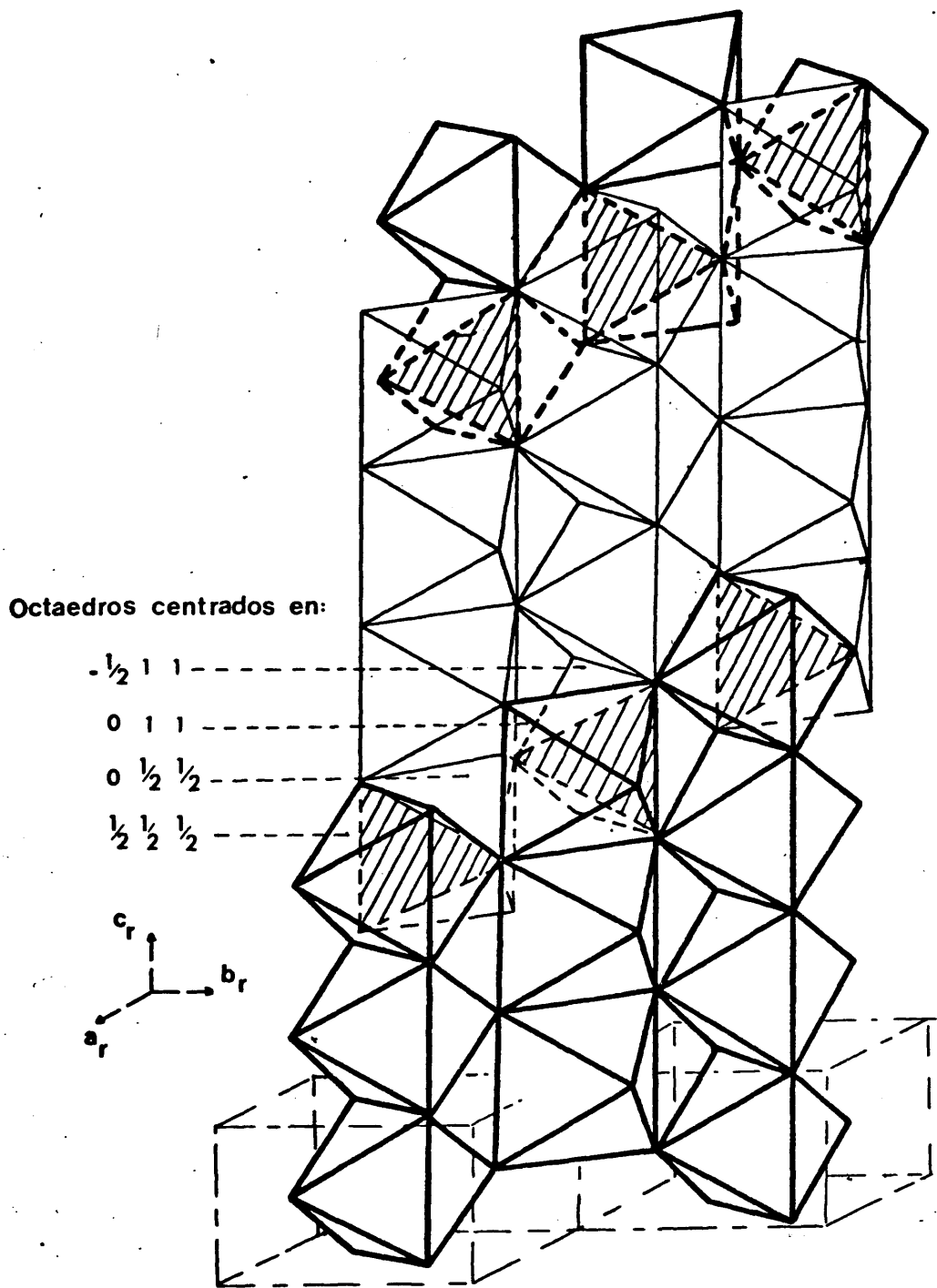


FIG. 2

Representación de las cadenas de octaedros de oxígeno ocupados por un catión en la estructura M_4O_7 ; las caras subrayadas son las compartidas en el plano $CS^4(121)$.

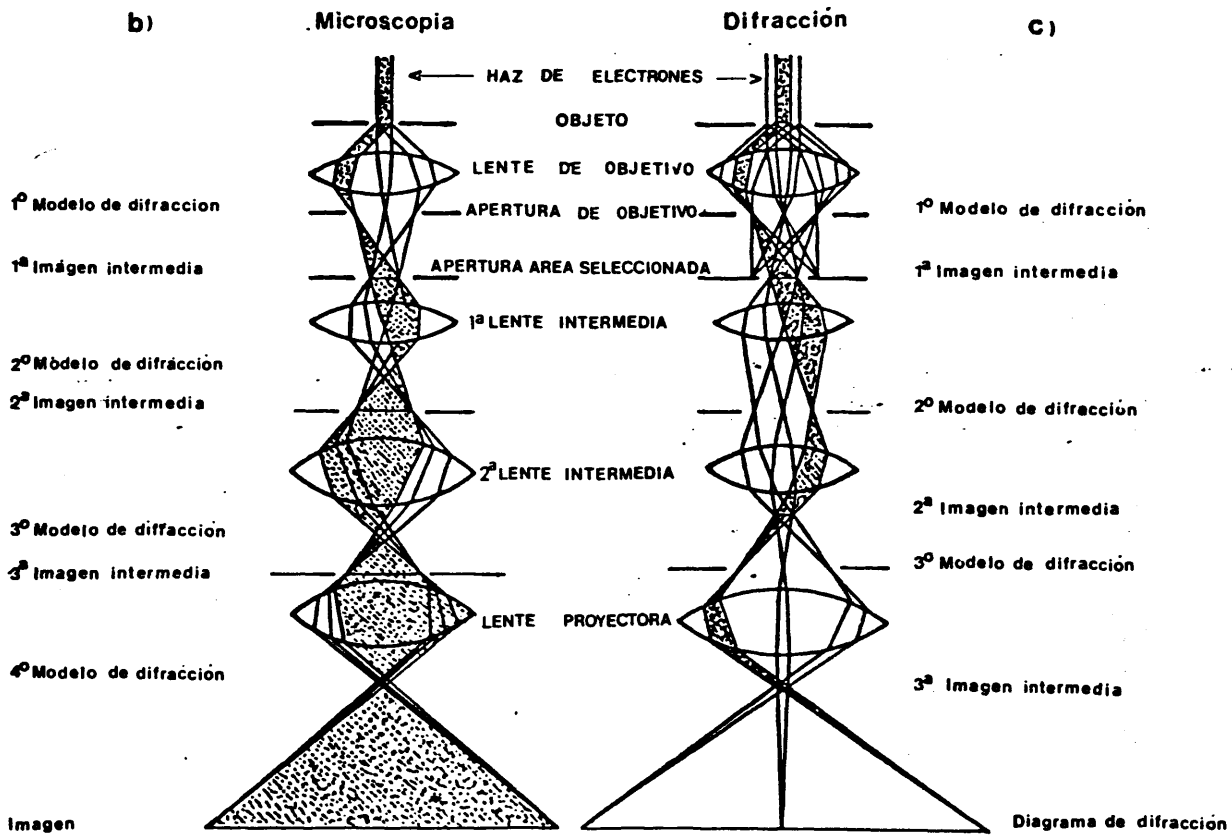
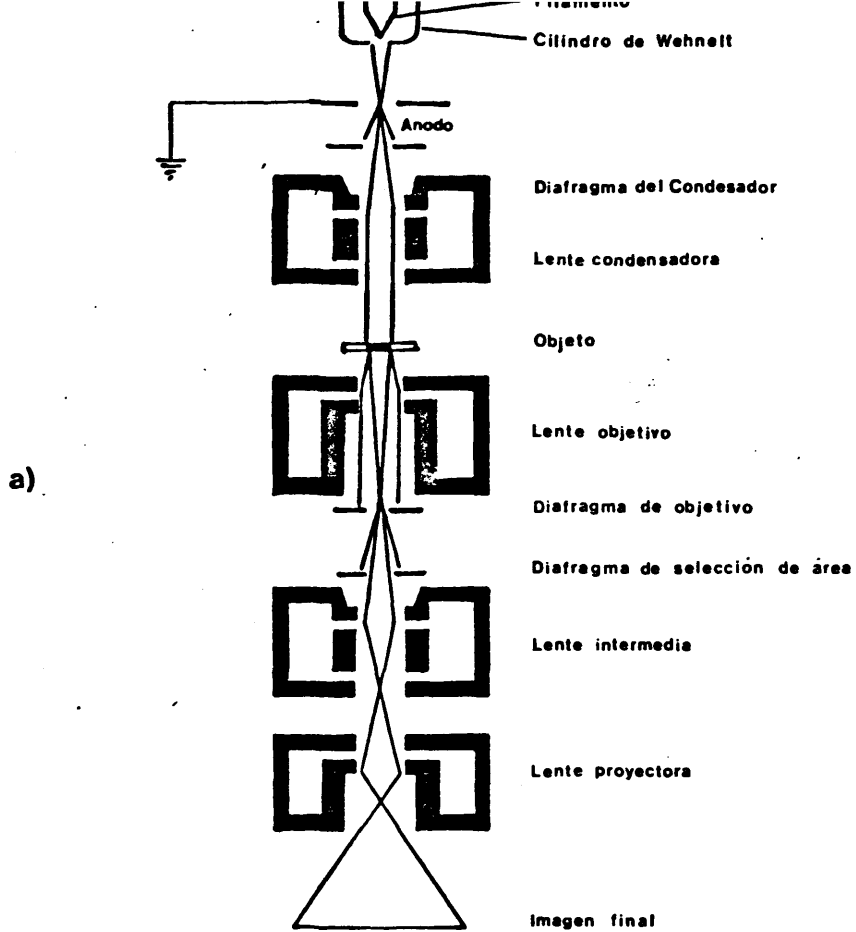


FIG. 3

- a) Esquema de un microscopio electrónico ordinario.
 b) Camino óptico del haz de electrones para la formación de imagen
 c) Idem para difracción.

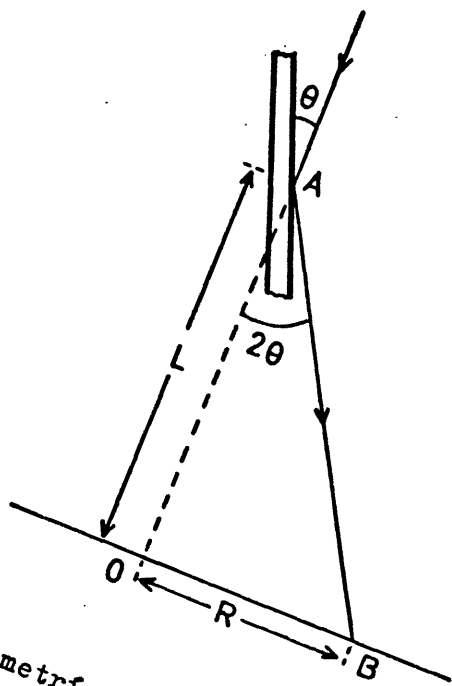


FIG. 4-a: Geometría de la difracción.

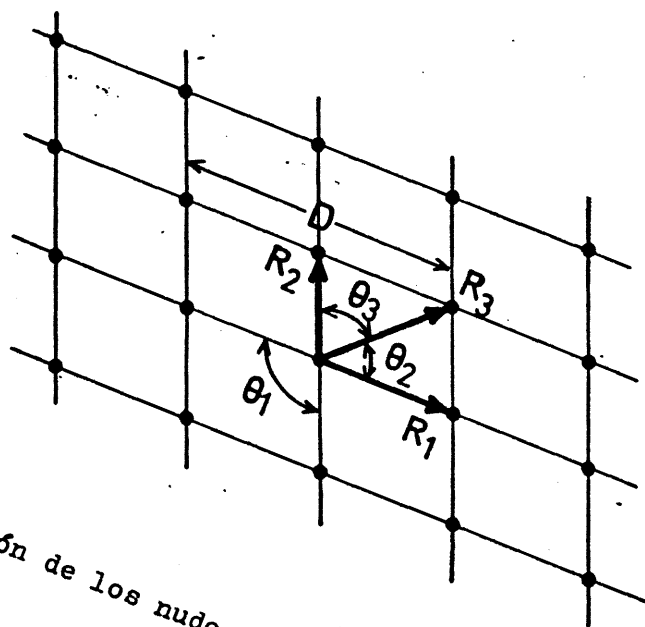
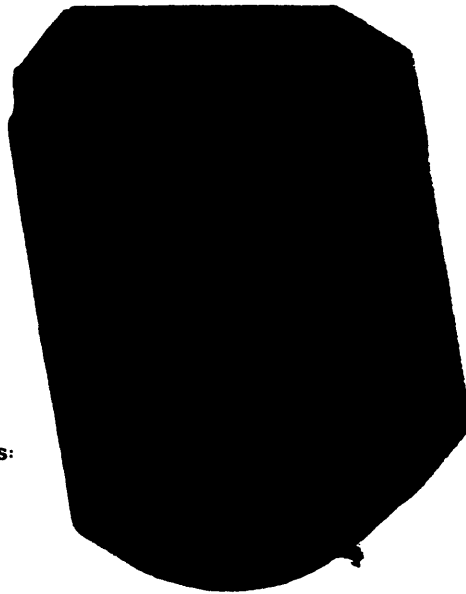


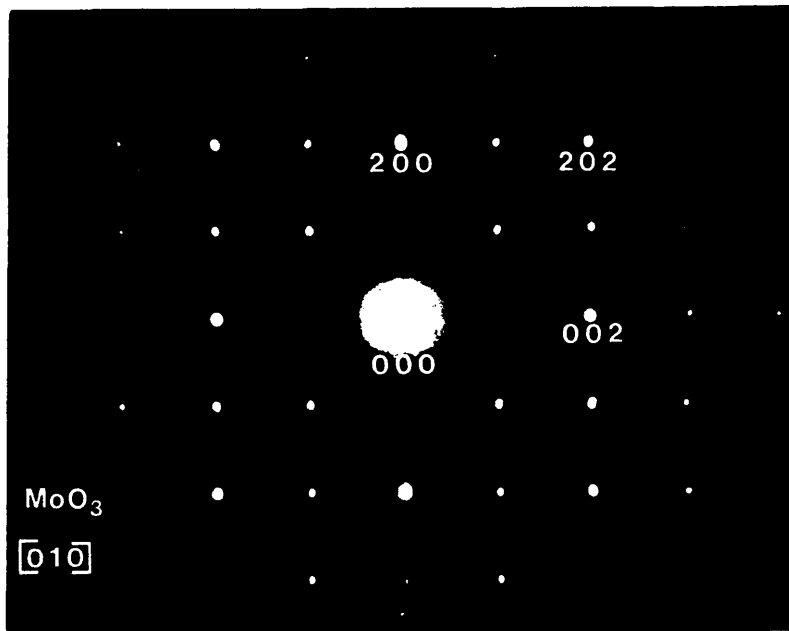
FIG. 4-b: Sección de los nudos de la red recíproca de un cristal.

Aumentos Totales:
90 000 X.



Nº 3548

FIG. 5-a : Micrografia de un monocristal de MoO_3 , obtenido por oxidación al aire de un hilo de Mo.



Nº 3547

FIG. 5-b: Diagrama de difracción de electrones correspondiente al cristal de la figura anterior, eje de zona $[010]$

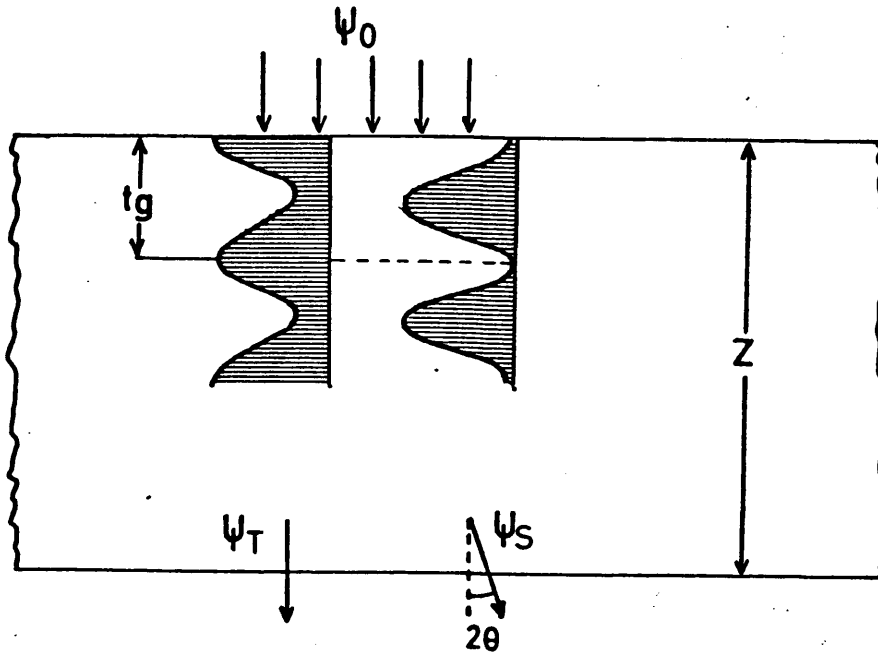


FIG. 6-a: Oscilación de la intensidad del haz electrónico en una sección cristalina; t_g = distancia de extinción.

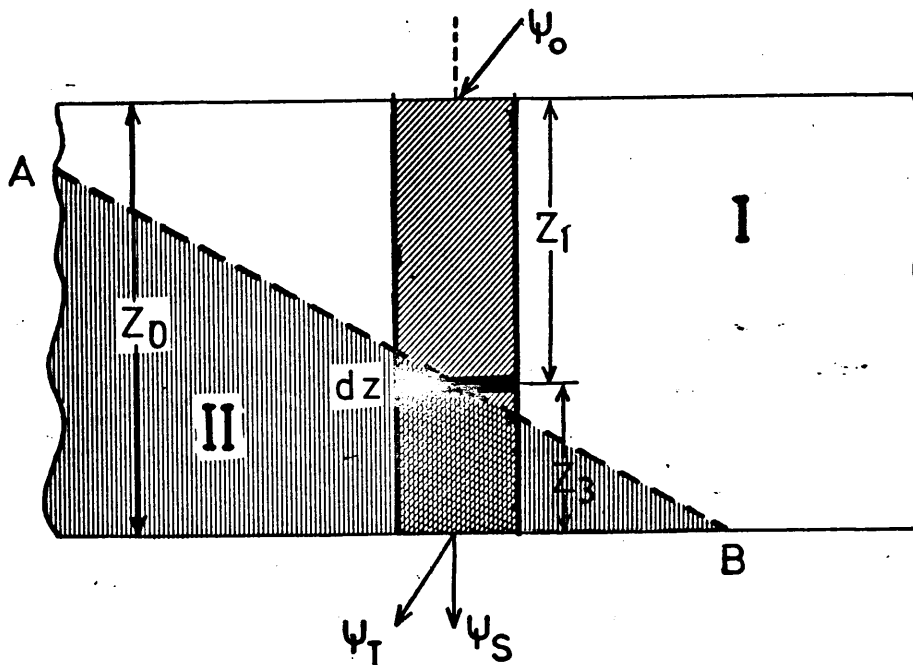


FIG. 6-b : Aproximación de la columna para una sección cristalina delgada conteniendo una falta inclinada \overline{AB} .

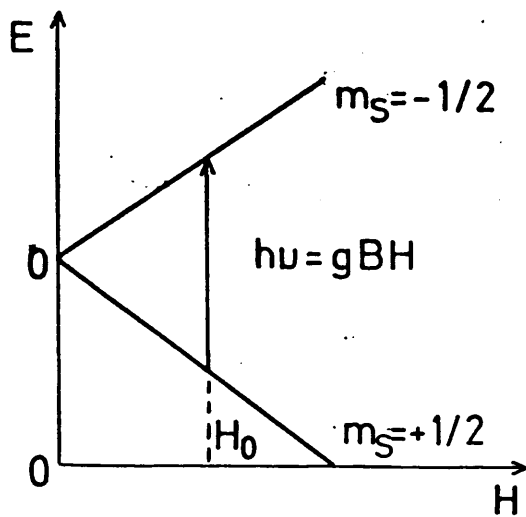


FIG. 7-a: Desdoblamiento de los niveles de espín de un electrón sometido a la acción de un campo magnético externo.

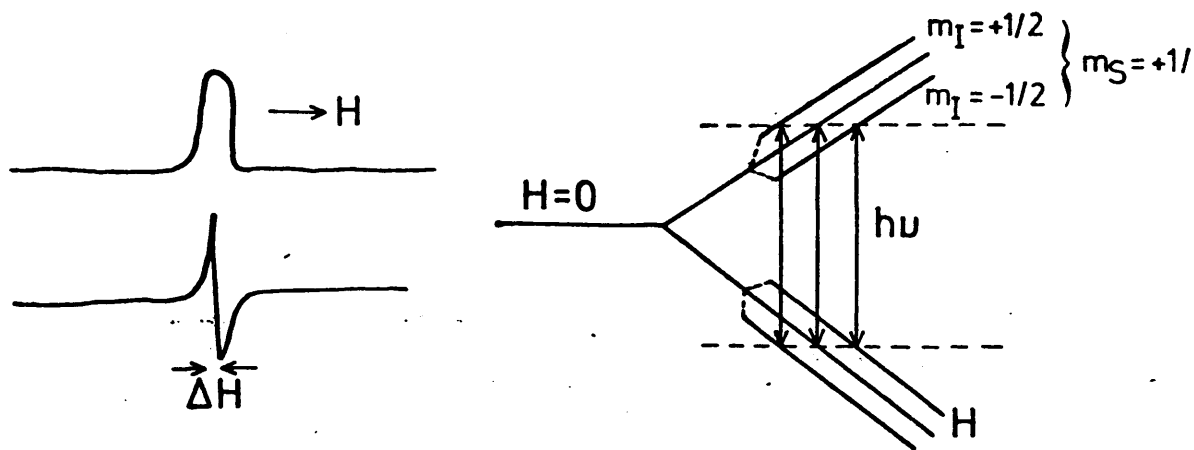


FIG. 7-b: Señal de R.P.E. y su derivada. Estructura hiperfina.

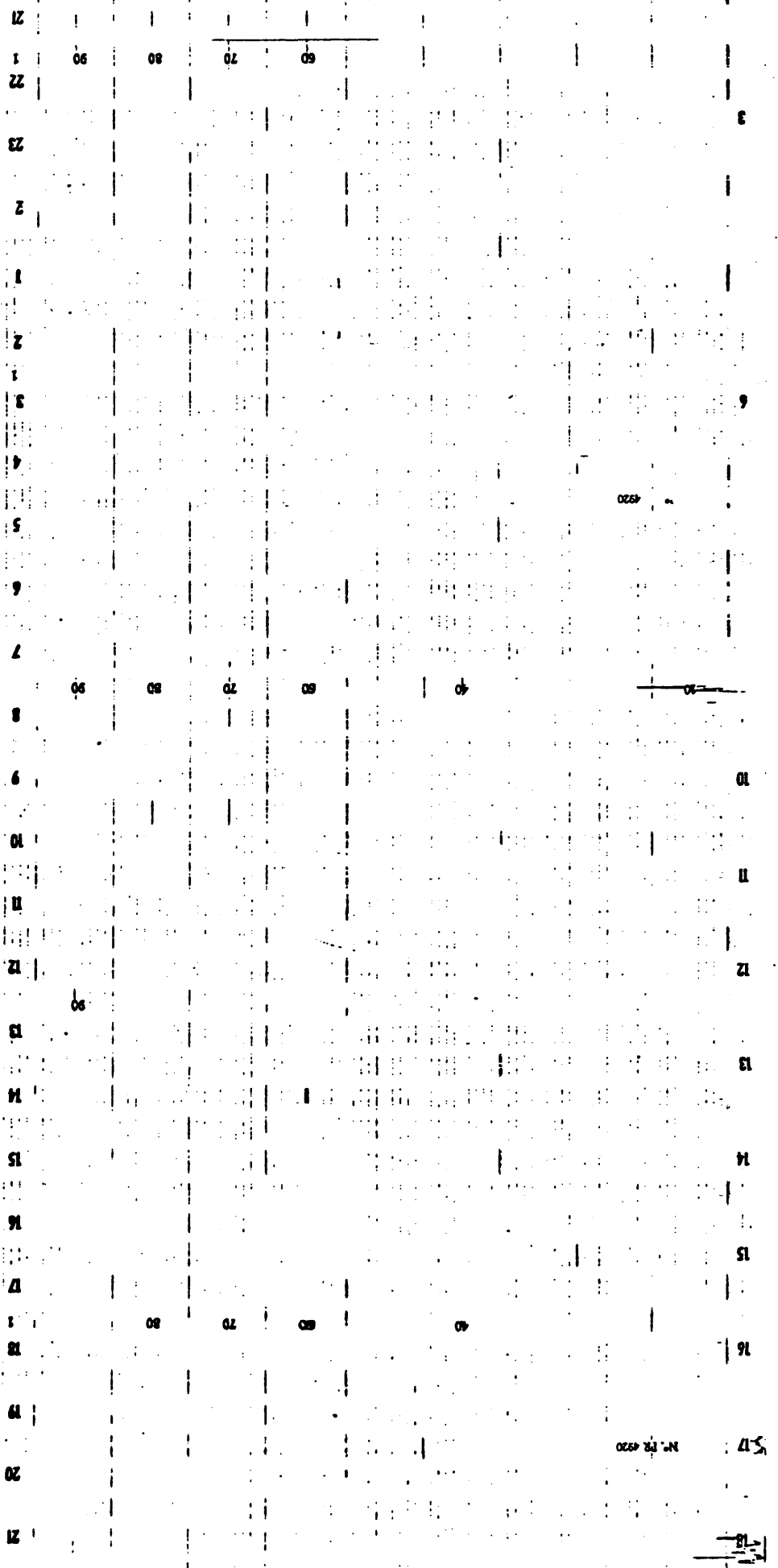


FIG. 8

Diagrama de difracción de Rayos X de la muestra A1 de composición nominal: $V_{0.002}Ti_{0.998}O_{1.999}$

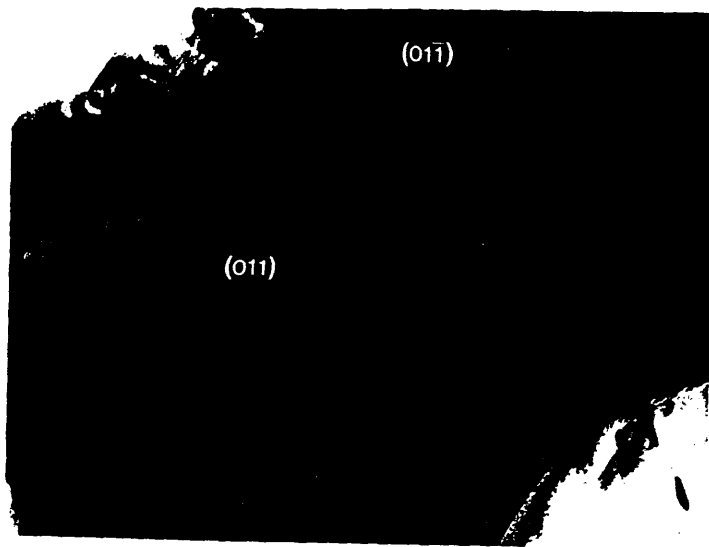
← 2θ

44

70

96

N.º PR 4920

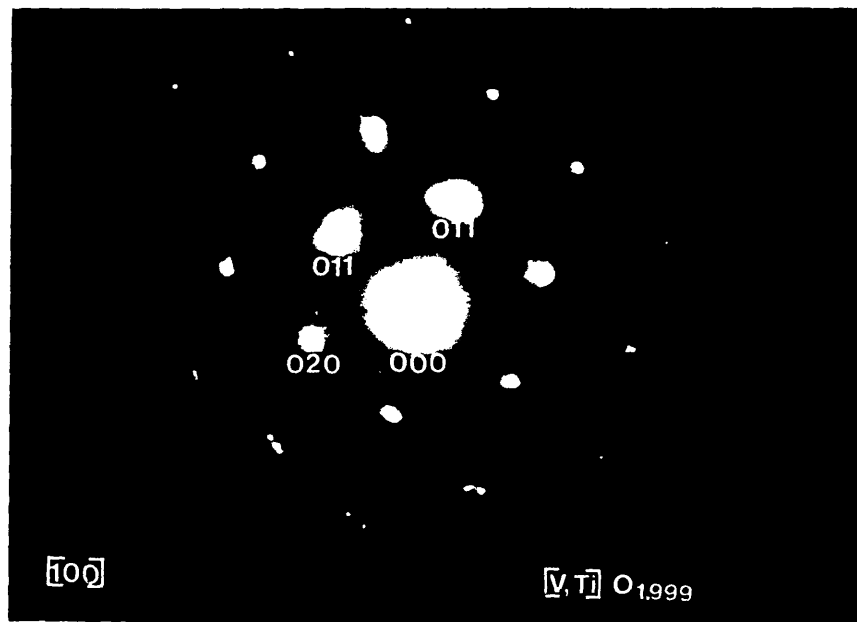


Nº 3753, (a)

Nº 3752, (b)

FIG. 9: a) Micrografía de un cristal correspondiente a la muestra A1. Se observan faltas del tipo APB $\{011\}$. Aumentos micrografía: 110000 x.

b) Diagrama de difracción de electrones presentando condiciones de doble haz para $\bar{g}(01\bar{1})$.



Nº 3757

FIG. 9-c: Diagrama de difracción de electrones correspondiente al mismo cristal, en el que se observa alargamiento en los máximos de difracción en las direcciones $\bar{g}(011)$ y $\bar{g}(0\bar{1}1)$. Eje de zona $[100]_r$.



Nº 3617

(a)

Nº 3616

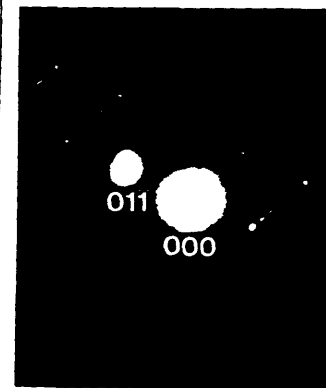
(b)



Nº 3616

(c)

FIG. 10: a) Micrografía correspondiente a un cristal de la muestra B2. Aumentos micrográficas: 90000 x.
 b) Diagrama de difracción correspondiente al mismo cristal. Eje de zona $[100]_r$.
 c) Ampliación fotográfica de 10-b.



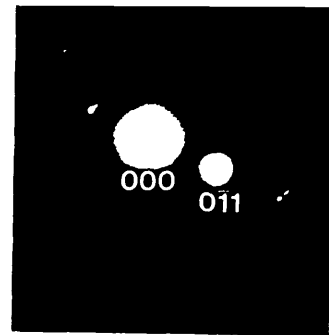
Nº 3619

(a)

Nº 3618

(b)

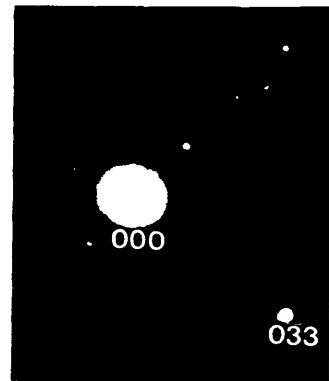
FIG. 11: a) Imagen en campo claro de faltas APB $\{101\}$ visibles.
 b) Diagrama de difracción correspondiente al mismo cristal, presentando condiciones de doble haz para $\bar{g}(01\bar{1})$.



Nº 3623 (a)

Nº 3622 (b)

FIG. 12: a) Imagen en campo claro de faltas APB $\{101\}$ visibles.
b) Diagrama de difracción para $\bar{g}(01\bar{1})$.



Nº 3631 (a)

Nº 3633 (b)

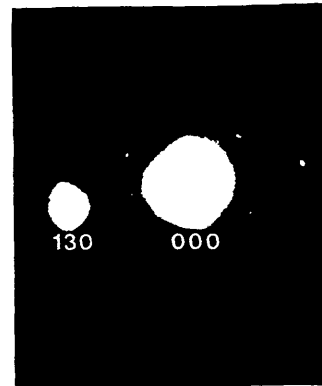


Nº 3632 (c)

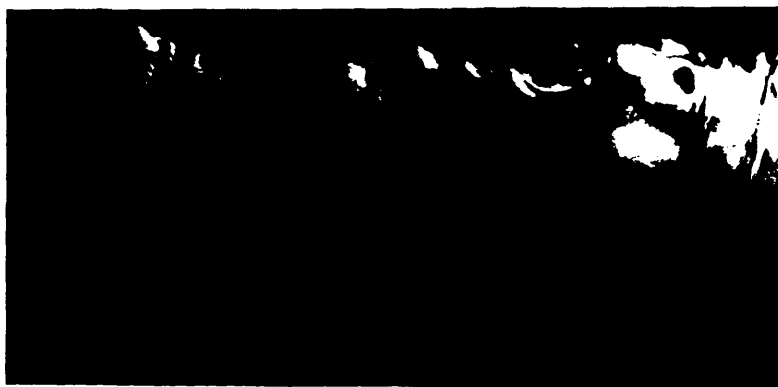
FIG. 13: a) y c) Imágenes en campo claro y oscuro respectivamente de faltas APB $\{101\}$ visibles.
b) Diagrama de difracción para $\bar{g}(0\bar{3}3)$.



Nº 3636 (a)



Nº 3637 (b)



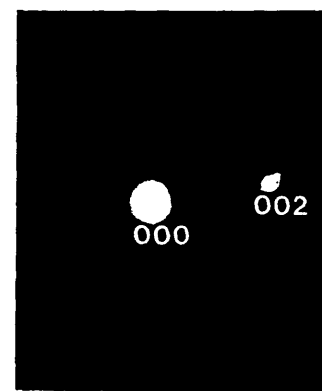
Nº 3638 (c)

FIG. 14: a) y c) Imágenes en campo claro y oscuro respectivamente de faltas APB $\{101\}$ visibles.

b) Diagrama de difracción correspondiente para $\bar{g}(1)$



Nº 3640 (d)



Nº 3639 (e)

FIG. 14: d) Imagen en campo claro de faltas APB $\{101\}$ casi invisibles.

e) Diagrama de difracción correspondiente para $\bar{g}(002)$.

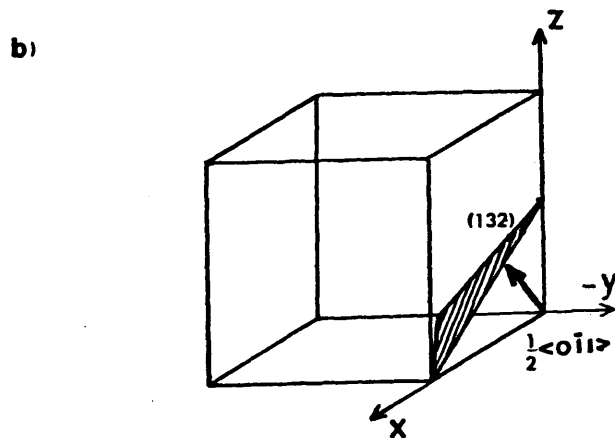
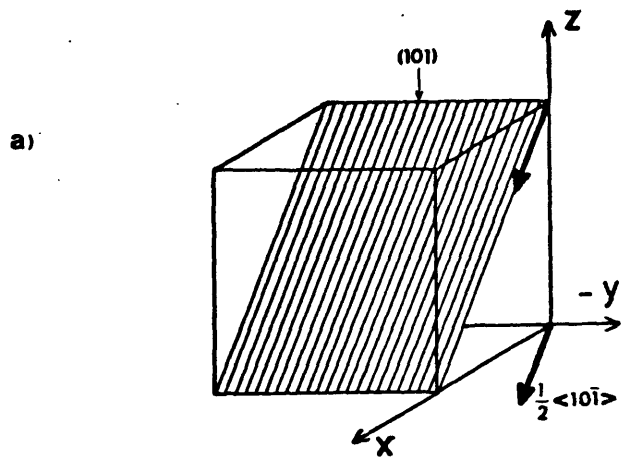
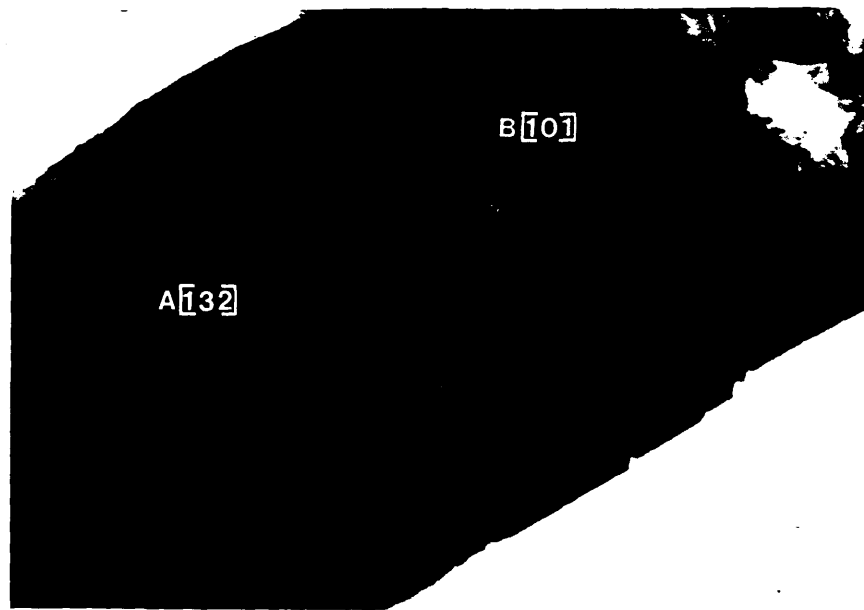
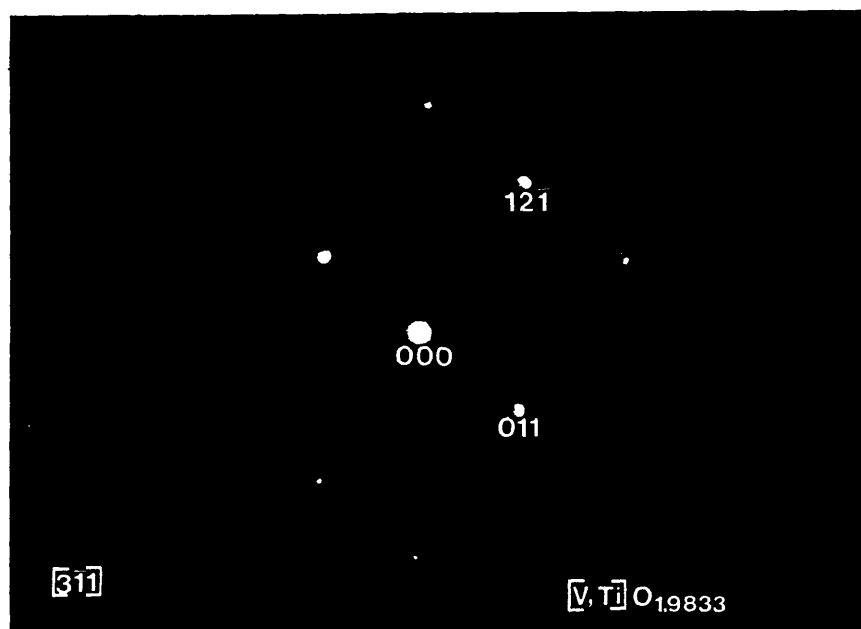


FIG. 15: Representación esquemática de las orientaciones relativas de los planos $(101)_r$ y $(132)_r$, con respecto a los vectores $R = \frac{1}{2}\langle 10\bar{1}\rangle$ (a) y $R' = \frac{1}{2}\langle 0\bar{1}1\rangle$ (b), respectivamente.



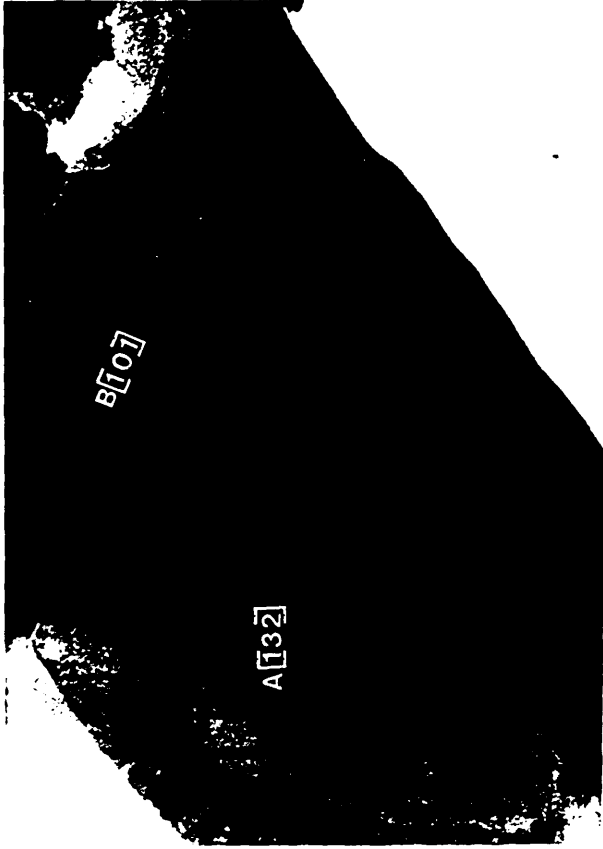
Nº 3436

FIG. 16-a: Micrografía en campo claro de faltas: A, planos CS(132 y B, APB (101). Se observa un elevado contraste en las mismas.

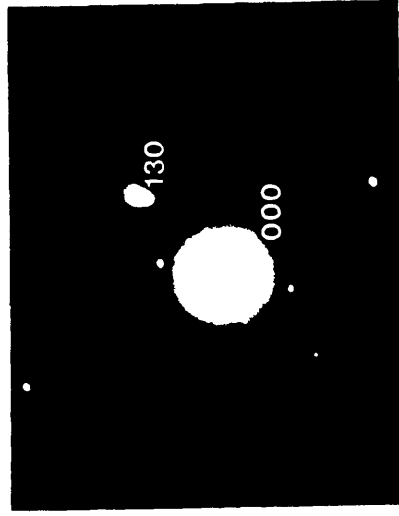


Nº 3435

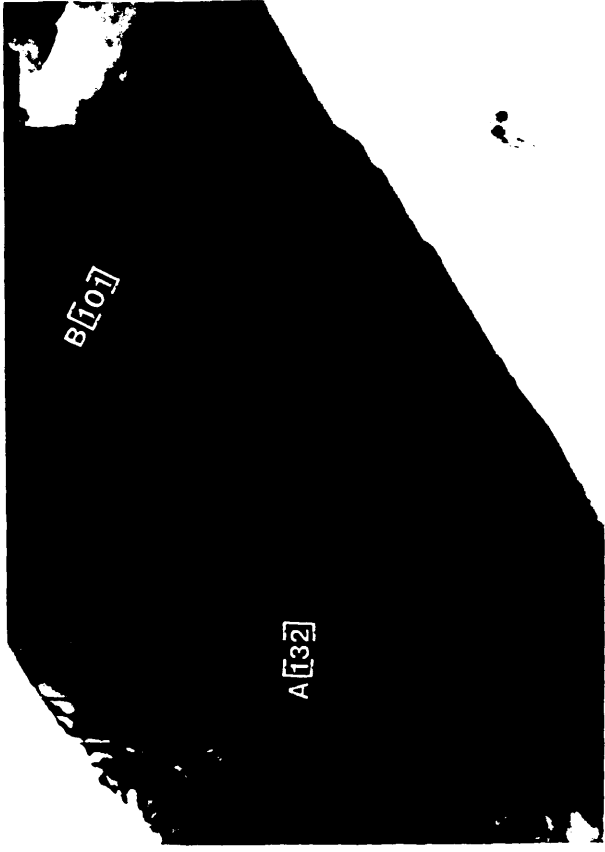
FIG. 16-b: Diagrama de difracción correspondiente en el eje de zona $[3\bar{1}1]_r$.



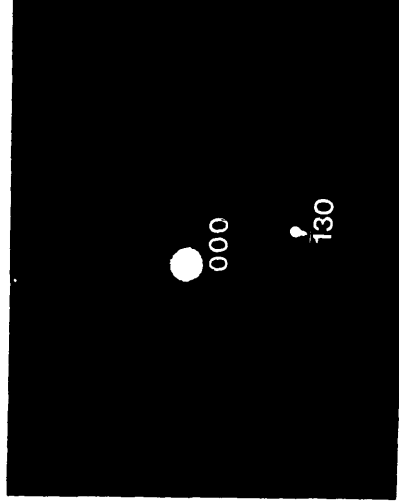
Nº 3461 (c)



Nº 3460 (d)

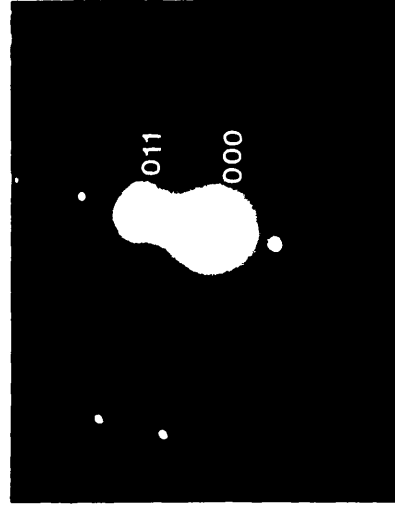
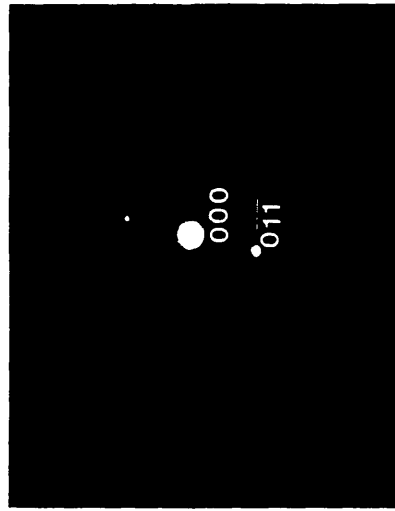
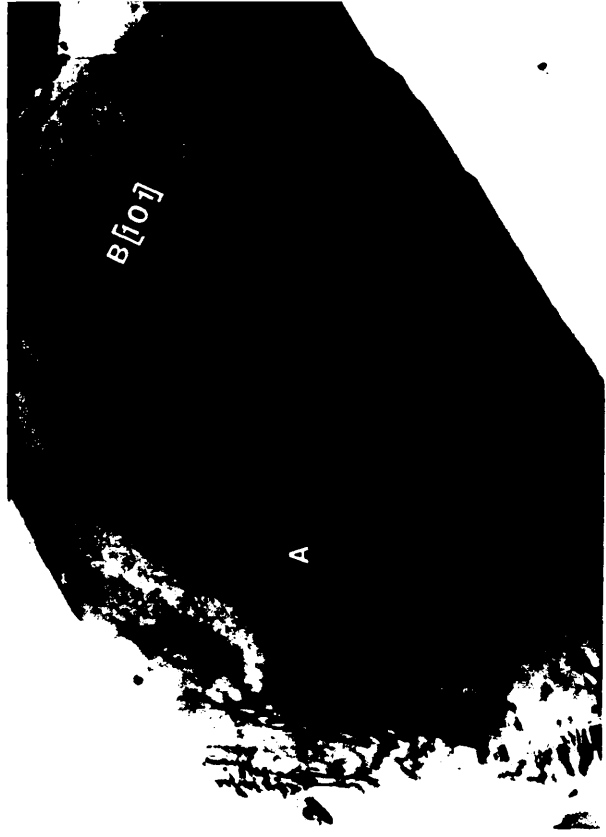


Nº 3446 (a)



Nº 3445 (b)

FIG. 17: Imágenes en campo claro de faltas $A(132)$ y $B(101)$. En ambos casos a y c son visibles. (b) y (d): Diagramas de difracción presentando condiciones de doble haz para \bar{g} ($\bar{1}30$) y g (130), respectivamente.



1º 3451 (c)

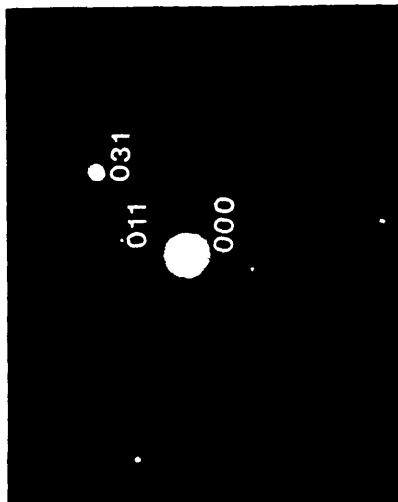
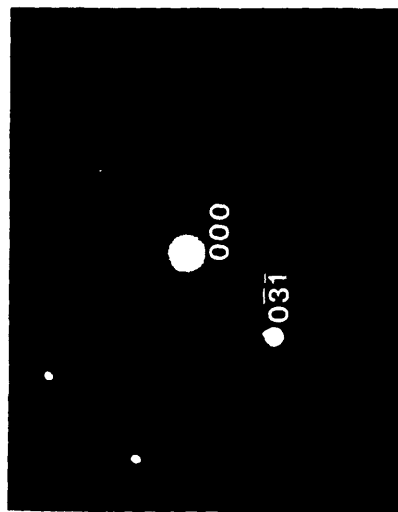
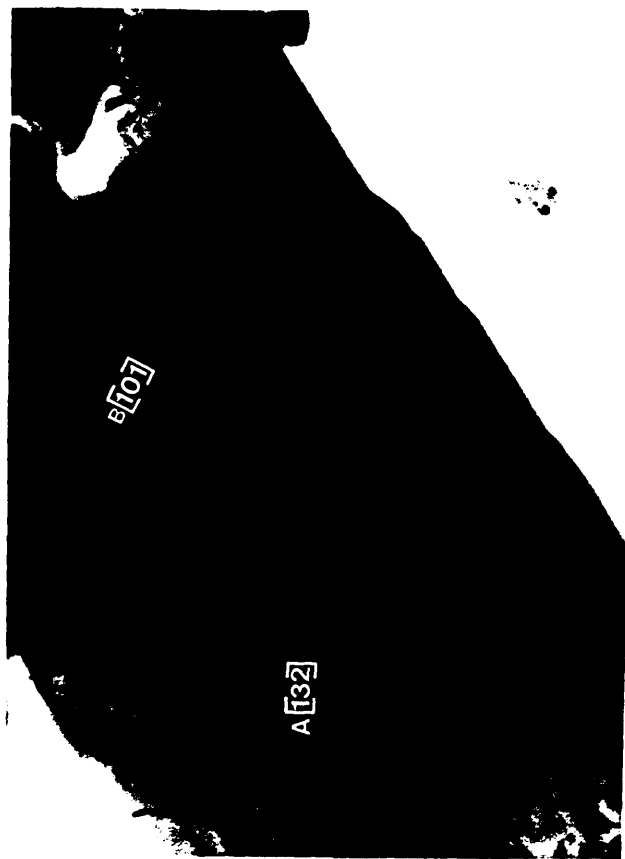
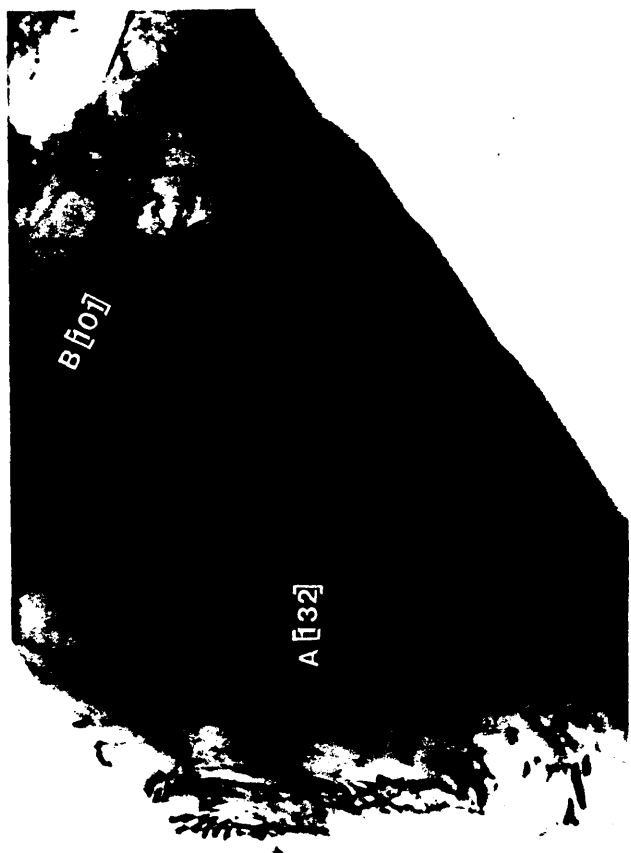
1º 3448 (a)

1º 3450 (d)

1º 3447 (b)

FIG. 18: Imágenes en campo claro de faltas $\Lambda(132)$ invisibles y $D(101)$ visibles (a y c)

(b) y (d): Condiciones de doble haz de electrones para $\pm \bar{g}(011)$.



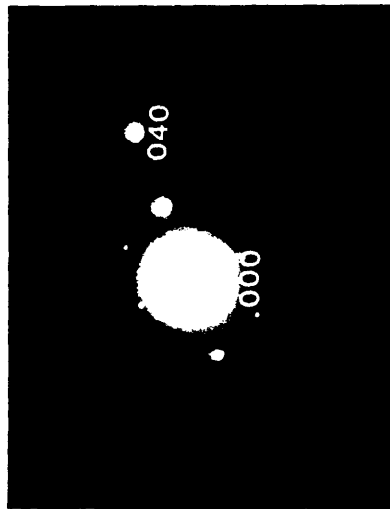
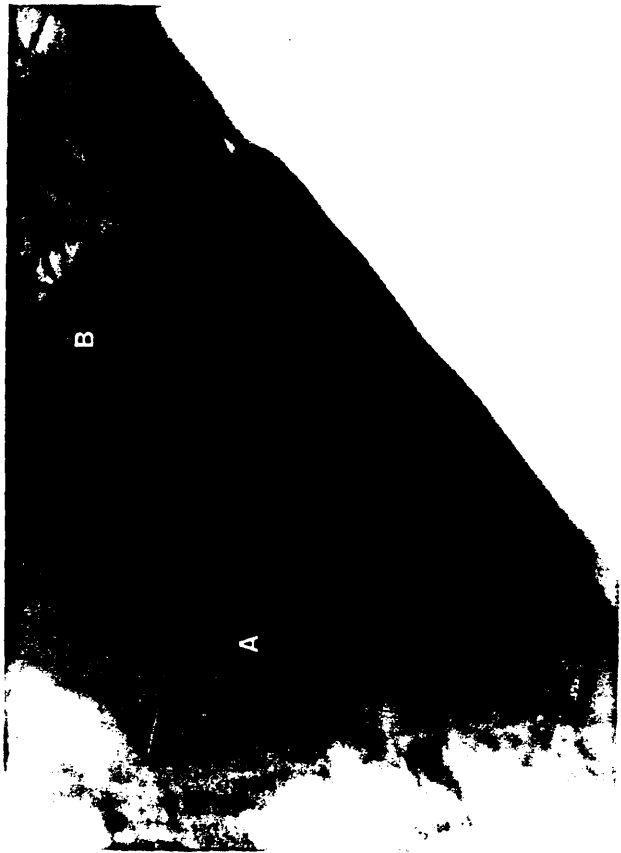
Nº 3455 (c)

Nº 3453 (a)

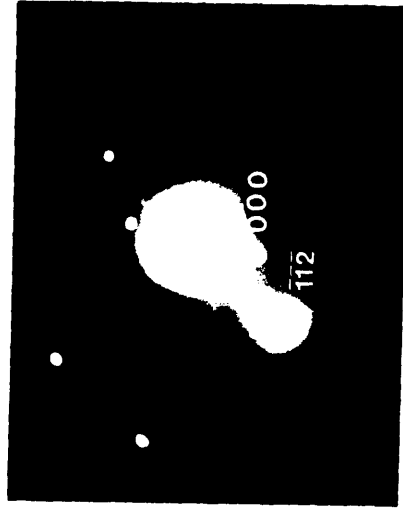
Nº 3454 (d)

Nº 3452 (b)

FIG. 19: Imágenes en campo claro de faltas B(101) visibles y A(132) casi invisibles (a y c respectivamente) (b) y (d): Diagramas de difracción presentando condiciones de doble haz para h g (031).



Nº 3465 (c)



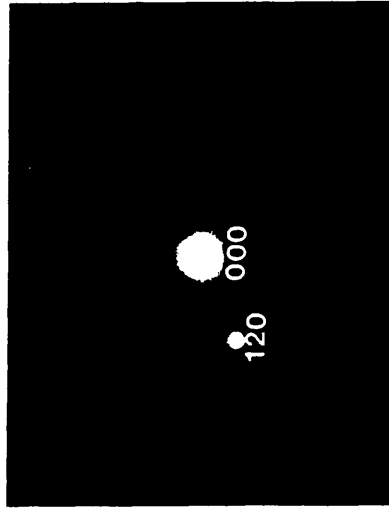
Nº 3464 (d)

Nº 3457 (a)

Nº 3456 (b)

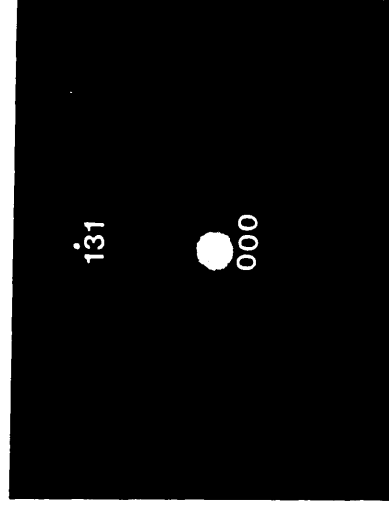
FIG. 20: (e): Imagen en campo claro con ambos tipos de faltas visibles, operando la reflexión $\bar{g}(112)$ indicada en el diagrama (b).

(d): Condiciones de doble haz para $\bar{g}(040)$ y $\pm \bar{g}(020)$, resultando ambos tipos de faltas invisibles.



Nº 3473 (c)

Nº 3472 (d)



Nº 3470 (a)

Nº 3471 (b)

FIG. 21: (a) : Imagen en campo claro con ambos tipos de faltas casi invisibles, para $\bar{g}(131)$ (b)
 (c) : Faltas A(132) casi invisibles y B(101) visibles, para $\bar{g}(120)$ (d).



...
 Nº 3474 (f)

Nº 3475 (e)

FIG. 21-e: Imagen en campo claro de faltas A(132) visibles y B(101) invisibles.

21-f: Diagrama de difracción presentando condiciones de doble haz para $\bar{g}(121)$.

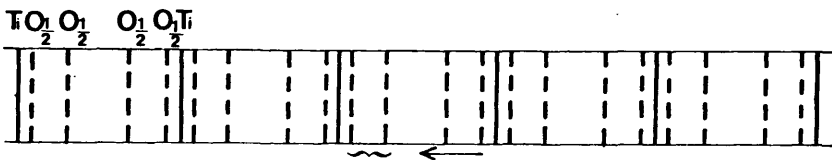


FIG. 22-a: Representación esquemática de la estructura rutilo (TiO_2).

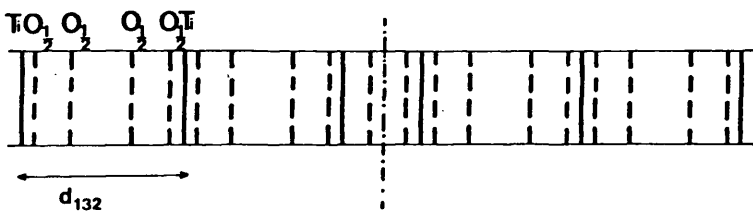


FIG. 22-b: Representación del espaciado y estequiometría de los planos CS (132).



Nº 3248 (a)

Nº 3249 (b)



Nº 3251 (c)

FIG.23-a: Imagen en campo claro de faltas tipo planos CS (312), visibles para la reflexión $\bar{g}(101)$.

Aumentos micrografia: 80000x.

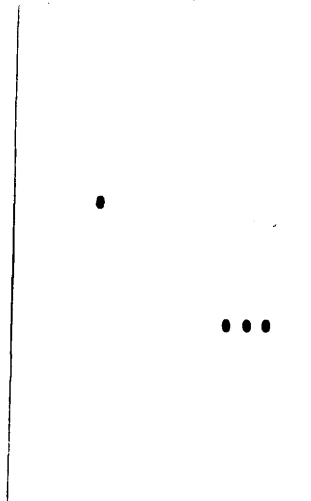
23-c: Imagen en campo oscuro de las mismas faltas, visibles asimismo para $\bar{g}(101)$.

Aumentos micrografia: 80000 x.

23-b: Diagrama de difracción de electrones correspondiente, presentando condiciones de doble haz para la reflexión $\bar{g}(101)$.



Nº 3266 (b)



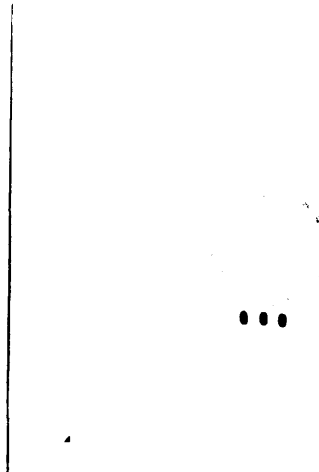
Nº 3265 (a)

FIG. 24: (a) Diagrama de difracción presentando condiciones de doble haz para $\bar{g}(202)$.

(b) Micrografia correspondiente con las faltas (312) casi invisibles.



Nº 3280 (b)



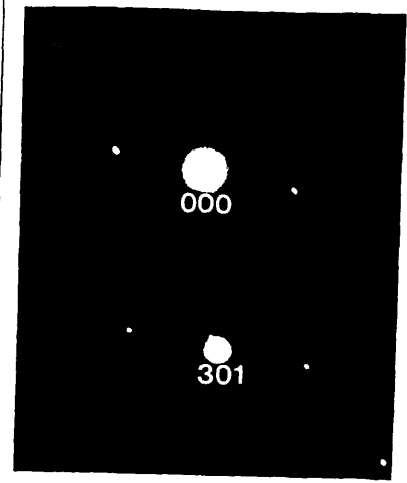
Nº 3281 (a)

FIG. 25: (a) Diagrama de difracción presentando condiciones de doble haz para $\bar{g}(411)$

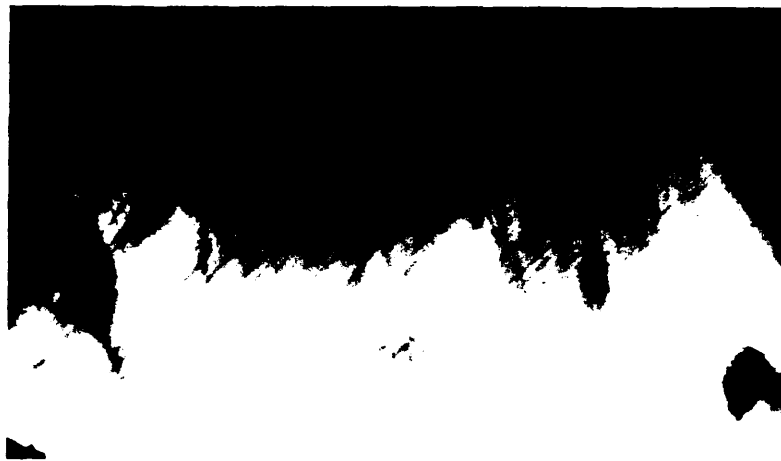
(b) Micrografia correspondiente con las faltas (312) invisibles.



Nº 3259 (b)



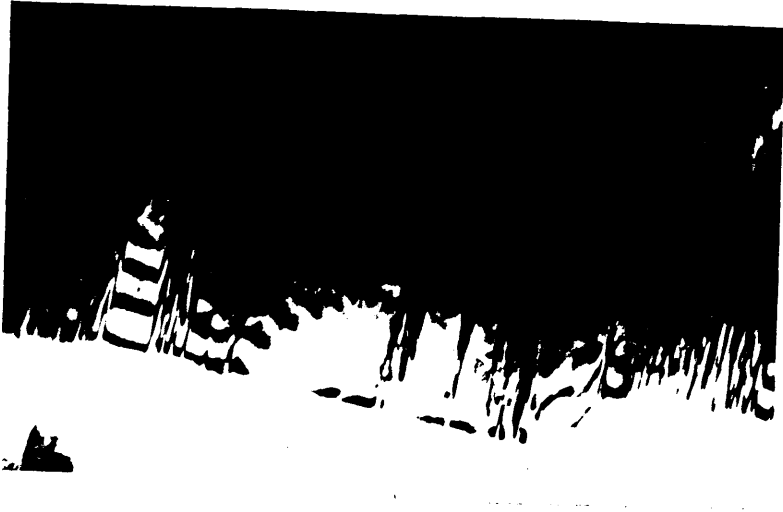
Nº 3260 (a)



Nº 3263 (c)

- FIG. 26: (a) Diagrama de difracción con condiciones de doble haz para $\bar{g}(301)$.
- (b) Micrografía en campo claro correspondiente a los planos CS (312) visibles.
- (c) Micrografía en campo oscuro de las mismas faltas, también visibles.

Aumentos: 80000 x.



Nº 3710 (ε)

Nº 3711 (b)

FIG. 27 (a): Micrografía de una imagen en campo claro de faltas (132); se observan grupos de bandas continuas a través de los contornos de extinción. Las bandas no están completamente paralelas al haz.

Aumentos micrografía: 120000 x.

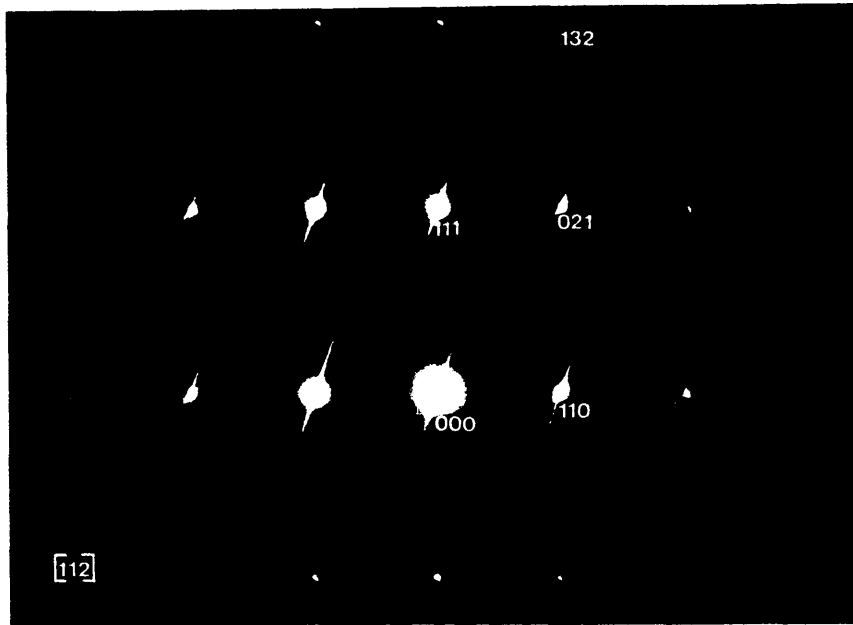
(b): Diagrama de difracción que presenta condiciones de doble haz para las reflexiones sistemáticas $\frac{1}{2}n\bar{g}$ (110). El alargamiento observado en los máximos de difracción es paralelo a la dirección \bar{g} (132).



Nº 2177 .

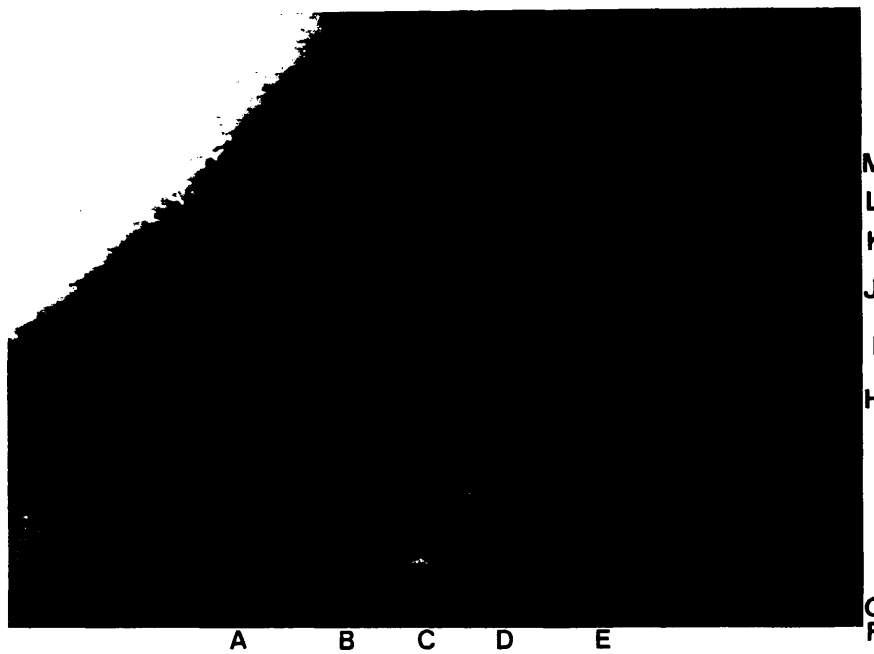
FIG. 28-a: Imagen directa de la red de un cristal de la muestra D1 (MO_{1.972}), que presenta faltas planas {132} . Se observan dos orientaciones diferentes , señaladas por A(132) y B($\bar{1}$ 32) visibles de lado y paralelas al haz, e inclinadas respectivamente.

El diagrama de difracción de electrones correspondiente situado en la parte inferior izquierda de la figura, presenta un fuerte alargamiento en los máximos de difracción en la dirección perpendicular a las faltas A(132).



Nº 2173

FIG. 28-b: Diagrama de difracción ampliado correspondiente al cristal anterior. Eje de zona $[11\bar{2}]_r$.



Nº 2176

FIG. 28-c: Ampliación de las faltas planas A(132), paralelas al haz y dispersas a través del cristal, presentando espaciados irregulares.

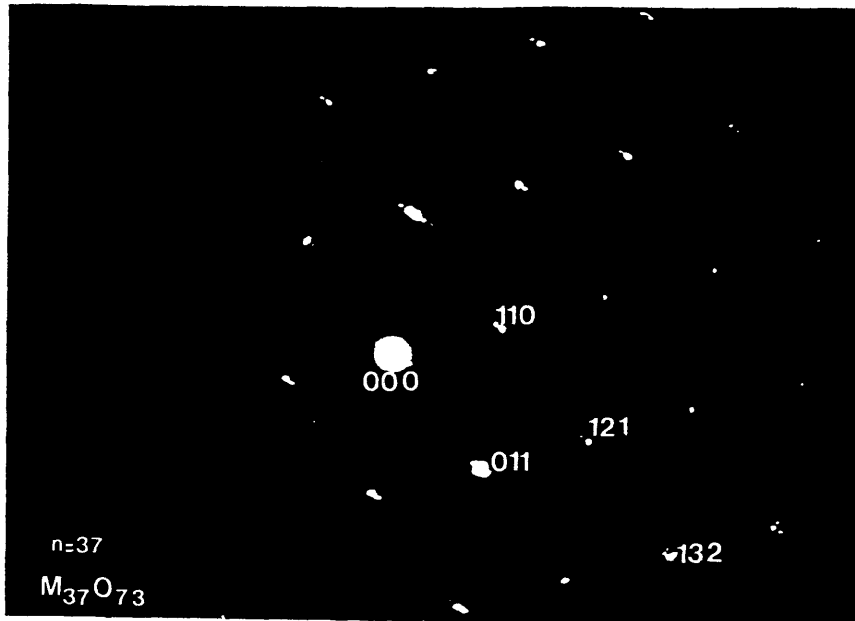


<u>GRUPO</u>	<u>$D_{sp} \text{Å}$</u>		
A	35.51	E	42.42
B	36.96	F	39.39
C	45.95	G	39.79
D	37.87	H	45.45

Nº 2934

FIG. 29-a: Micrografía de un cristal de la muestra D2 ($\text{MO}_{1.972}$). Se observan varios grupos de planos CS (132). El número de planos y el valor del espaciado dentro de cada grupo es diferente (véase Tabla IV-1).

Aumentos micrografía: 220000 x.



Nº 2933

FIG. 29-b: Diagrama de difracción de electrones correspondiente a la micrografía anterior. Eje de zona $[1\bar{1}1]_r$.



Nº 3031

FIG. 30: Micrografía de un cristal correspondiente a la misma muestra D2 (EO_{1.972}). Se observan asimismo varios grupos de planos CS(132). El espaciado D_{sp} entre dichos planos varía en cada agrupamiento, así como el número de los mismos (véase Tabla IV-1).

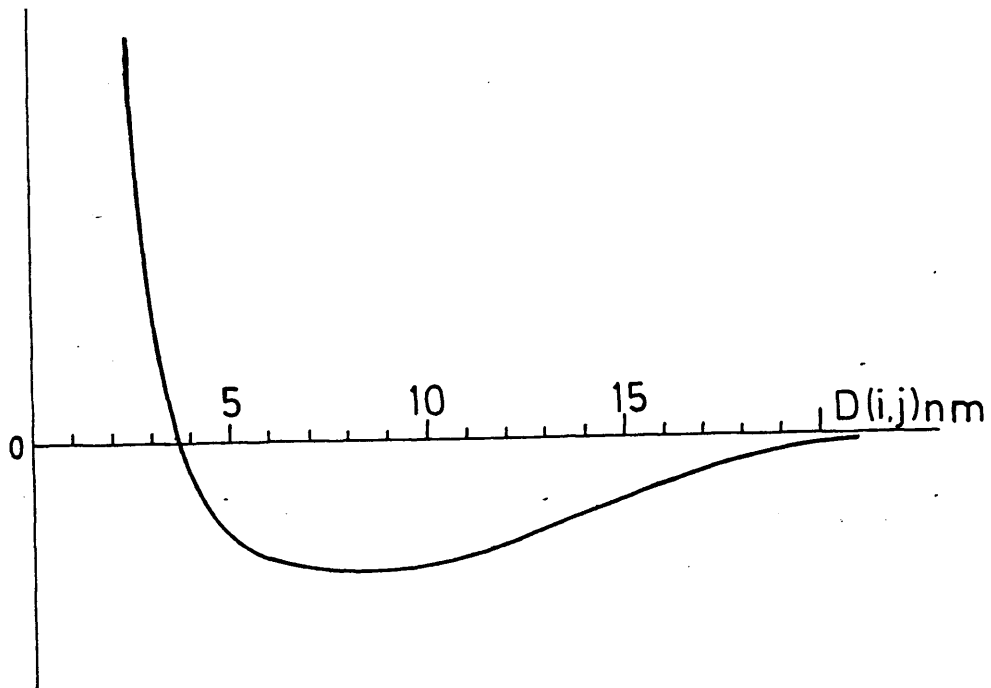
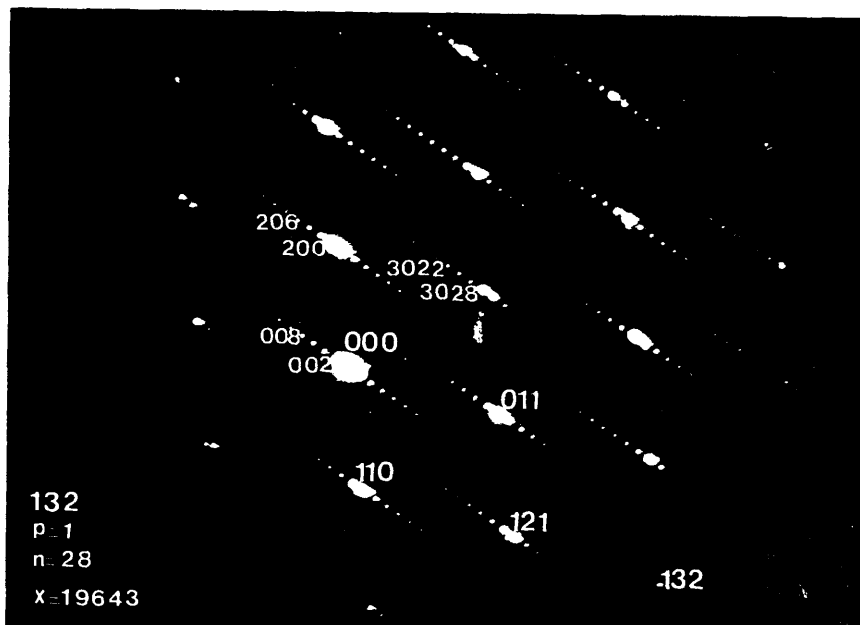


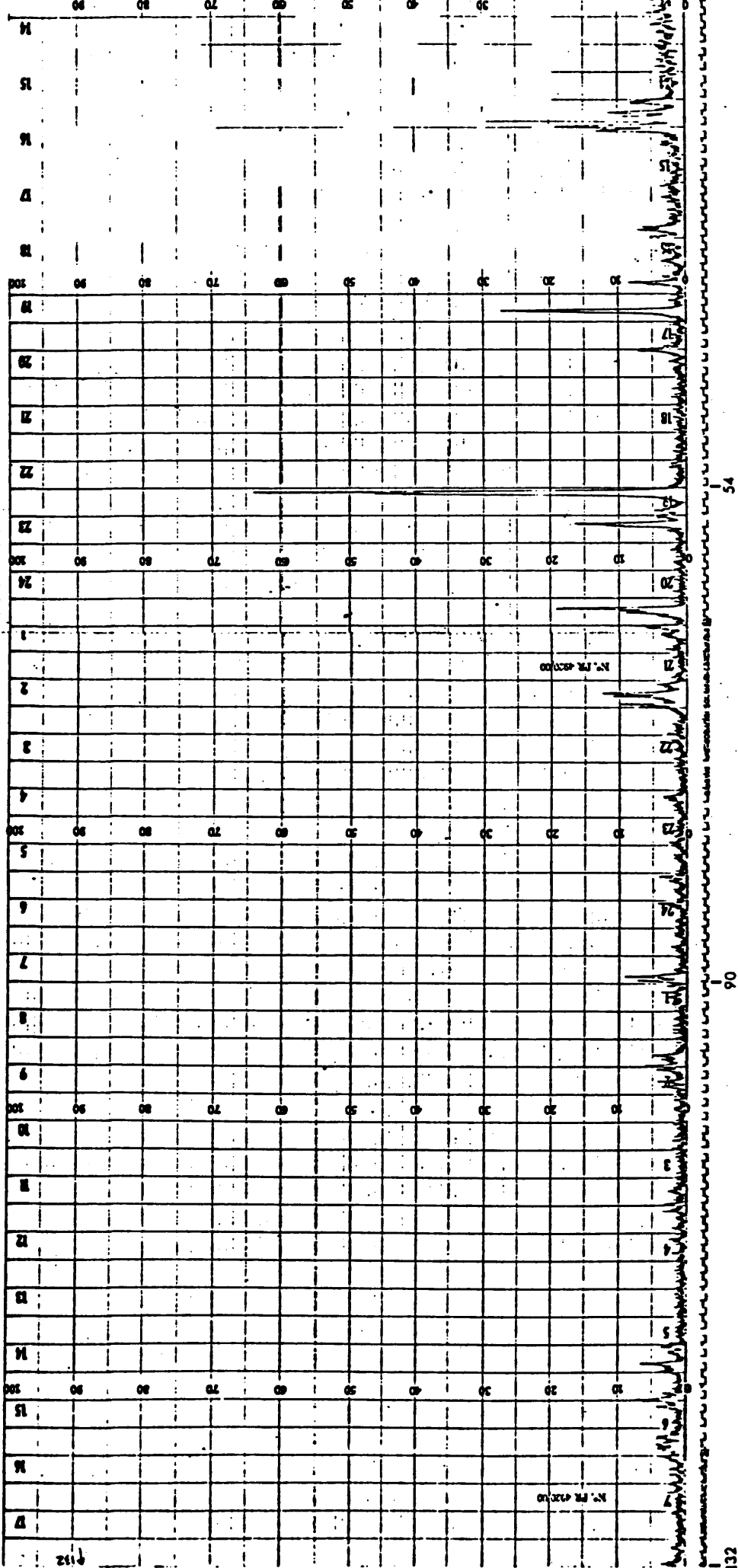
FIG 31 : Representación esquemática de la energía potencial E_{ij} de un par de planos CS paralelos i, j en función de su separación D_{ij} (nm)

(referencia 105)



Nº 2665

FIG. 33-a: Diagrama de difracción de electrones de una estructura CS ordenada (132) con $n = 28$. Eje de zona - $[\bar{1}\bar{1}1]_r$.



54

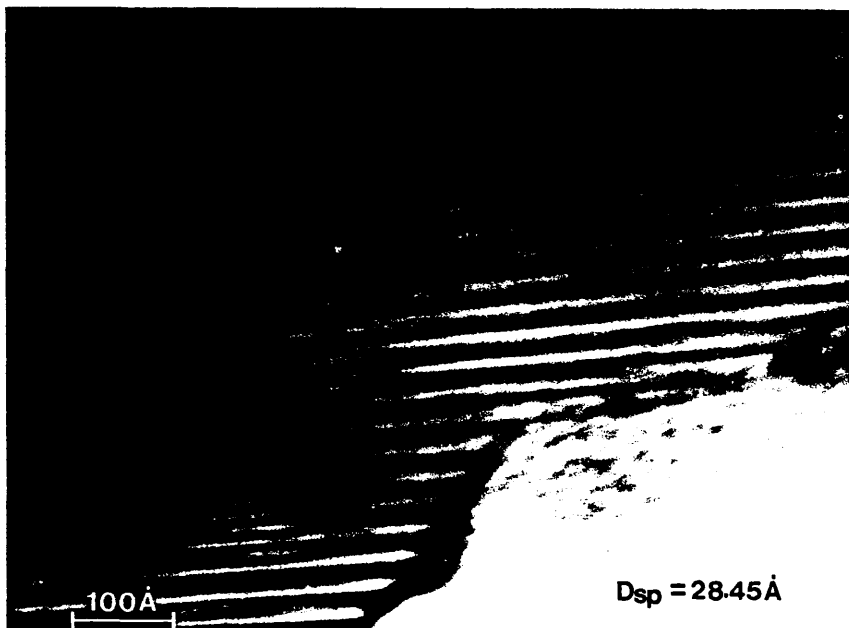
90

132

← 2θ(°)

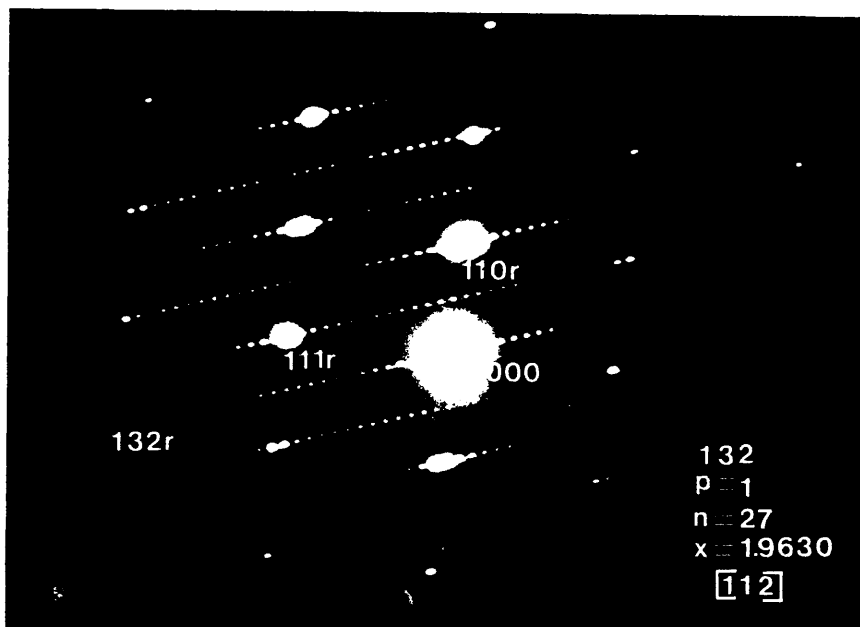
FIG. 32

Diagrama de difracción de Rayos X de la muestra X de la muestra E2, de composición nominal: $V_{0.250}Ti_{0.750}O_{1.870}$



Nº 2667

FIG. 33-b: Planos cristalográficos (001) correspondientes a la fase anterior. Los valores de los espaciados son :
 $Dsp_{obs.} = 28.45 \text{ \AA}$, $Dsp_{calc} = 28.49 \text{ \AA}$.
 Aumentos micrografía ; 1230000 x.



Nº 2642

FIG. 34-a: Diagrama de difracción de una estructura CS ordenada (132). Eje de zona $[11\bar{2}]_r$.

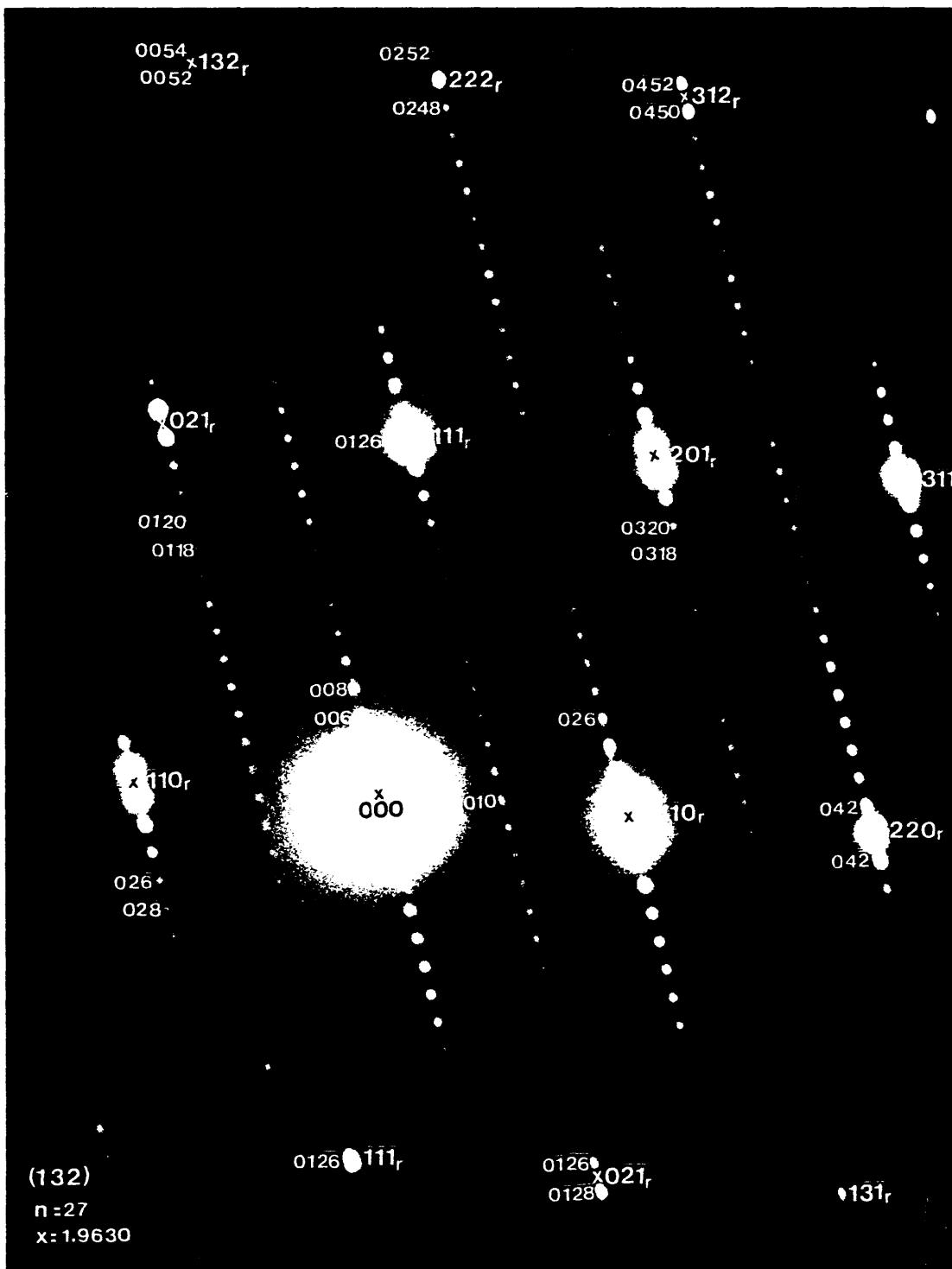
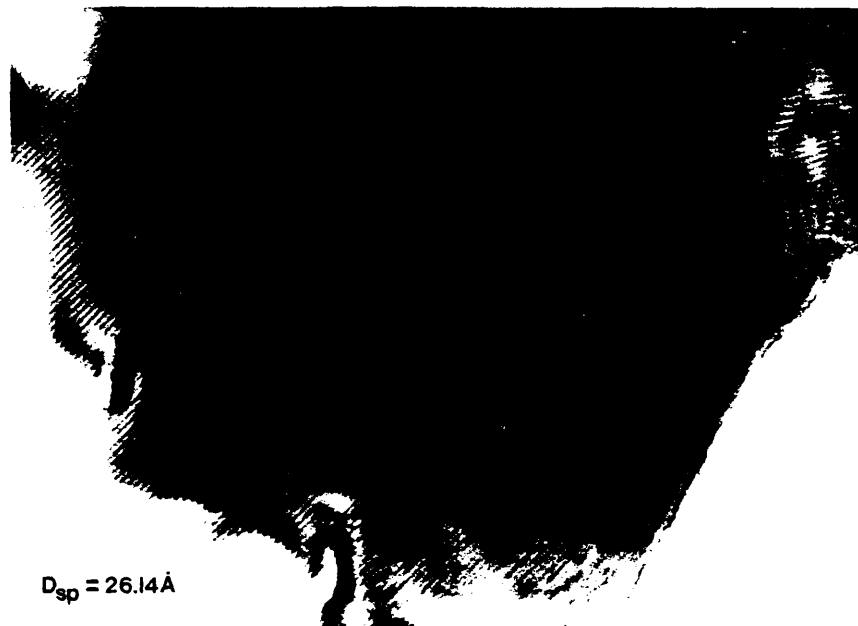


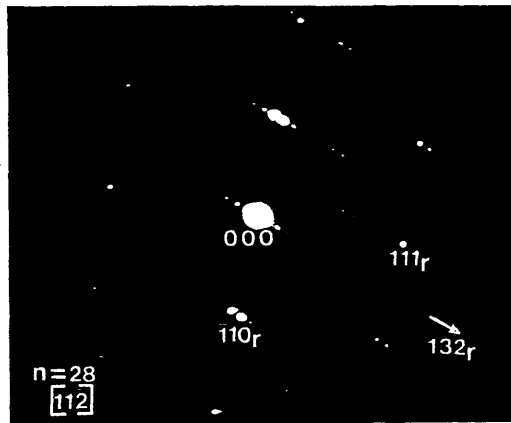
FIG. 34-b: Diagrama de difracción de electrones ampliado, correspondiente al cristal de la figura 34-a.



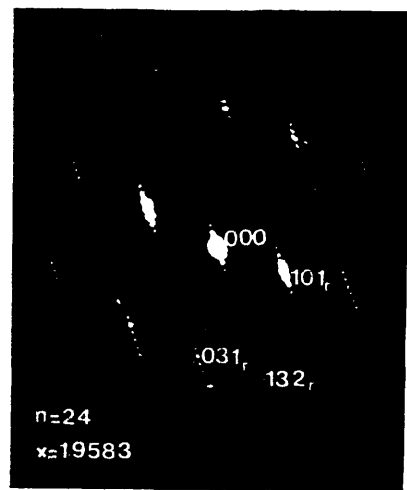
$D_{sp} = 26.14\text{\AA}$

Nº 2983

FIG. 35 : Imagen de los planos cristalográficos CS (001) de la fase $n = 26$, $(V, Ti)O_{1.9615}$.
Aumentos micrograffia 320000 x.

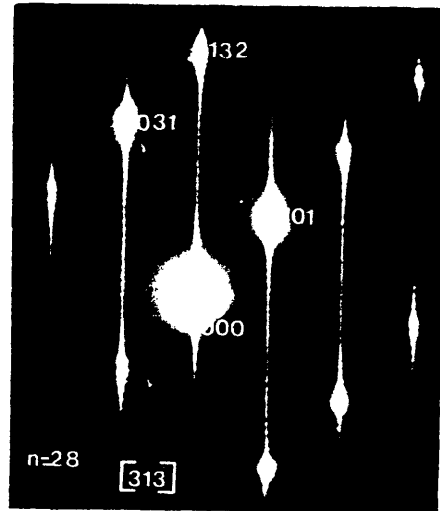
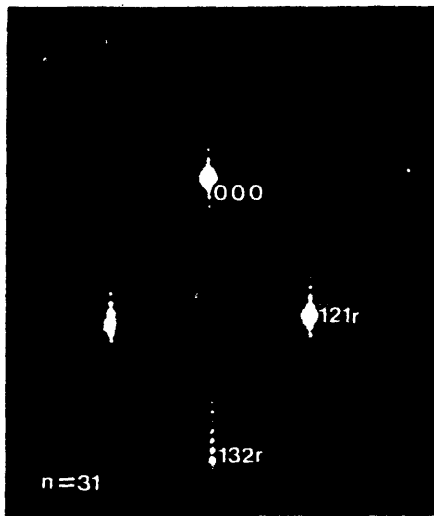


Nº 2792 (a)



Nº 2207 (b)

FIG. 36 : (a) Diagrama de difracción de una estructura CS ordenada (132), con $n=28$ ($MO_{1.9643}$).
(b) Diagrama de difracción de una estructura CS ordenada (132), con $n=24$ ($MO_{1.9583}$). Eje de zona $[31\bar{3}]_r$.

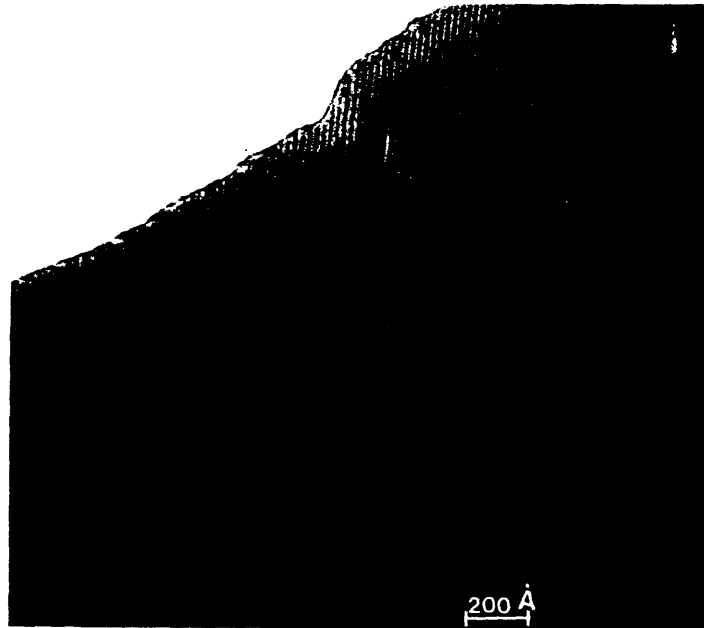


Nº 2671 (a)

Nº 3117 (b)

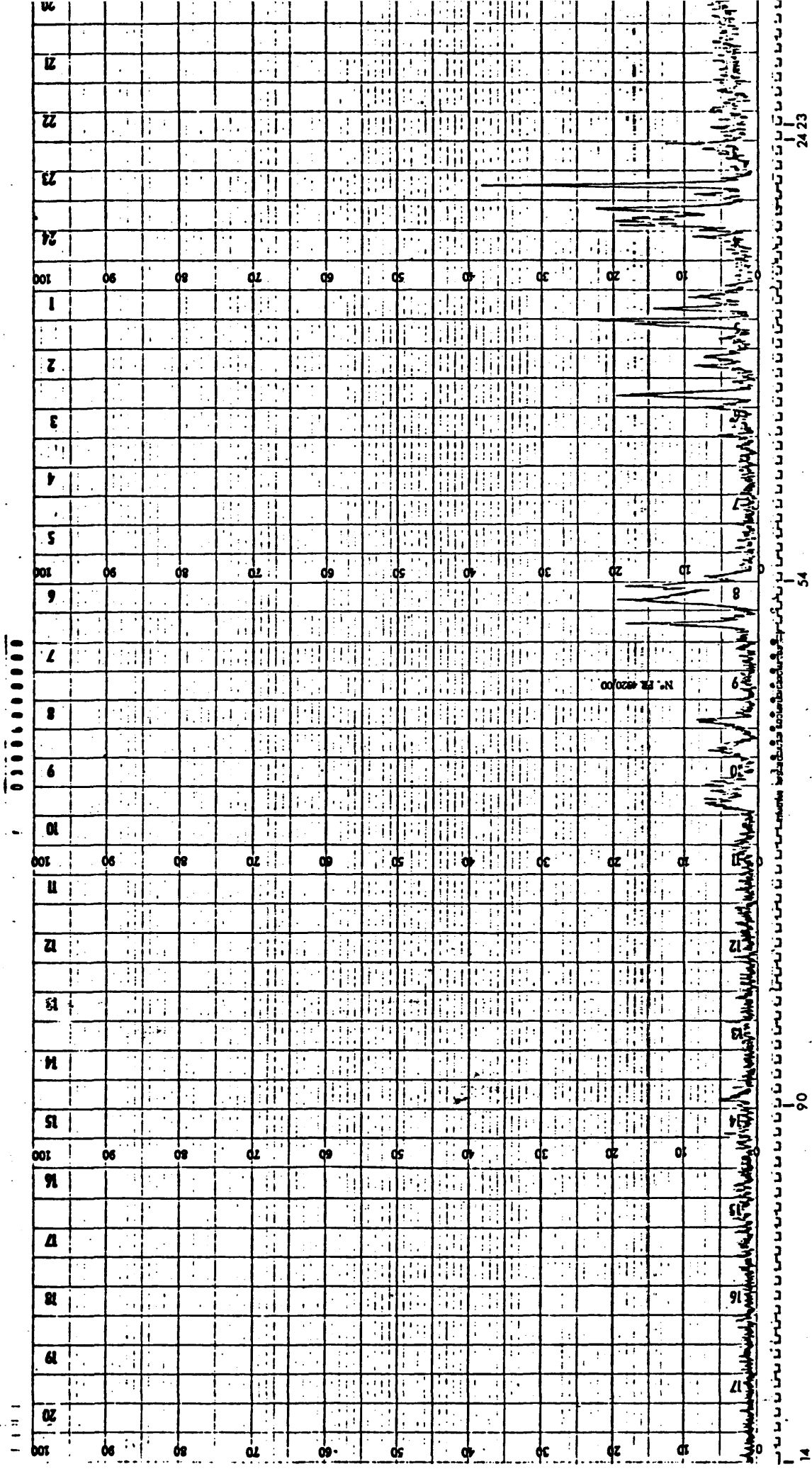
FIG. 37 : (a) Diagrama de difracción de una estructura CS ordenada (132), con $n=31$ ($MO_{1.9677}$).

(b) Diagrama de difracción de una muestra desordenada con $n=28$, mostrando alargamiento en los máximos de difracción paralelos a $\bar{g}(132)$.



Nº 3118

FIG. 37-c: Micrografía de los planos CS (001) del cristal anterior (FIG. 37-b). Se observan zonas desordenadas que se han originado por irradiación del haz de electrones durante unos segundos.
Aumentos micrografía ; 250000 x.



14

90

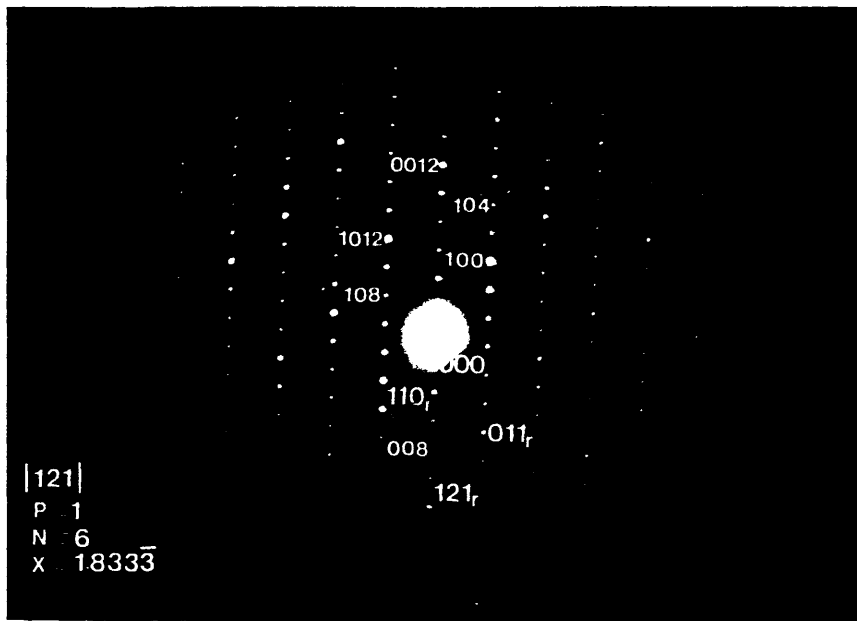
54

2423

← $2\theta^\circ$

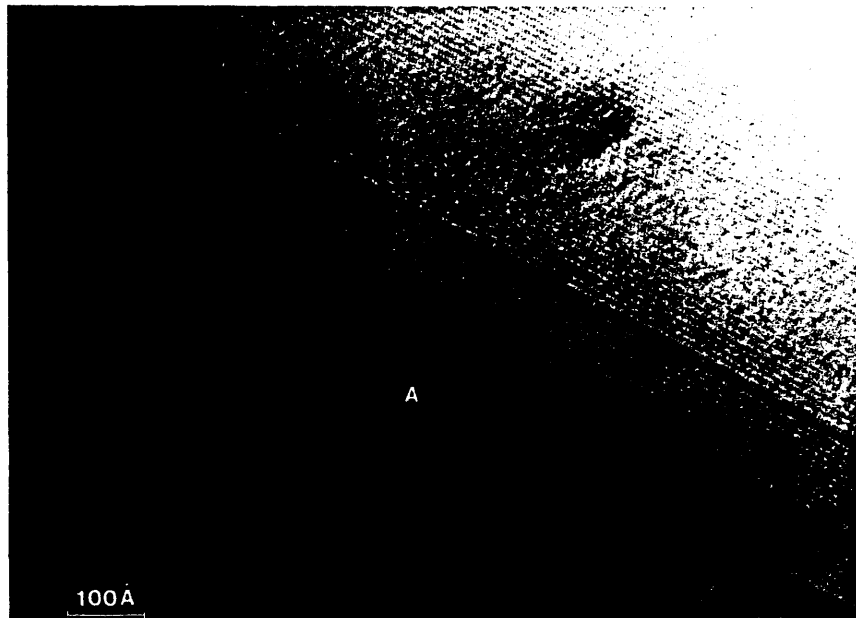
FIG. 38

Diagrama de difracción de Rayos X de la muestra N2 , de composición nominal: $V_{0.28}Ti_{0.714}O_{1.750}$



Nº 2192

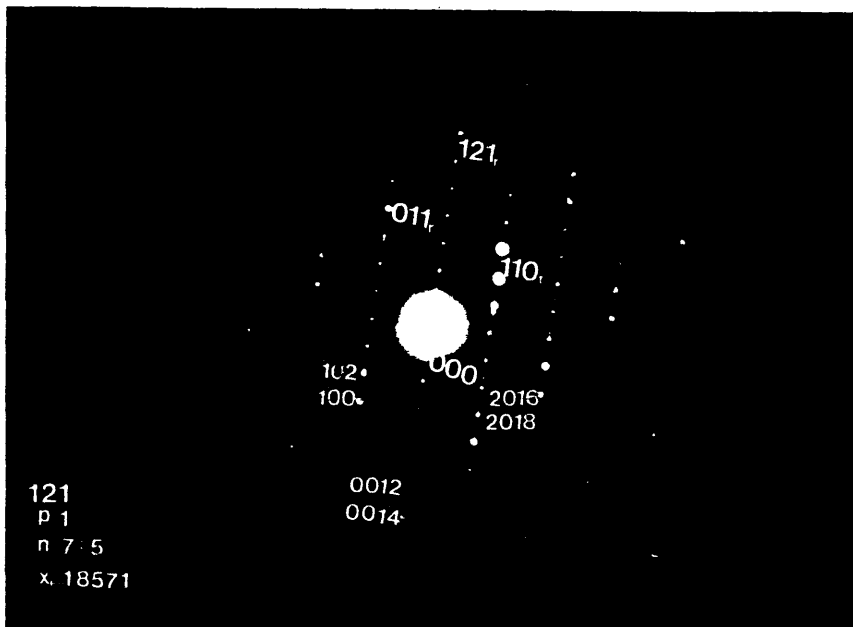
FIG. 39-a: Diagrama de difracción de electrones de la fase CS ordebada, $V_2Ti_4O_{11}$.



Nº 2191

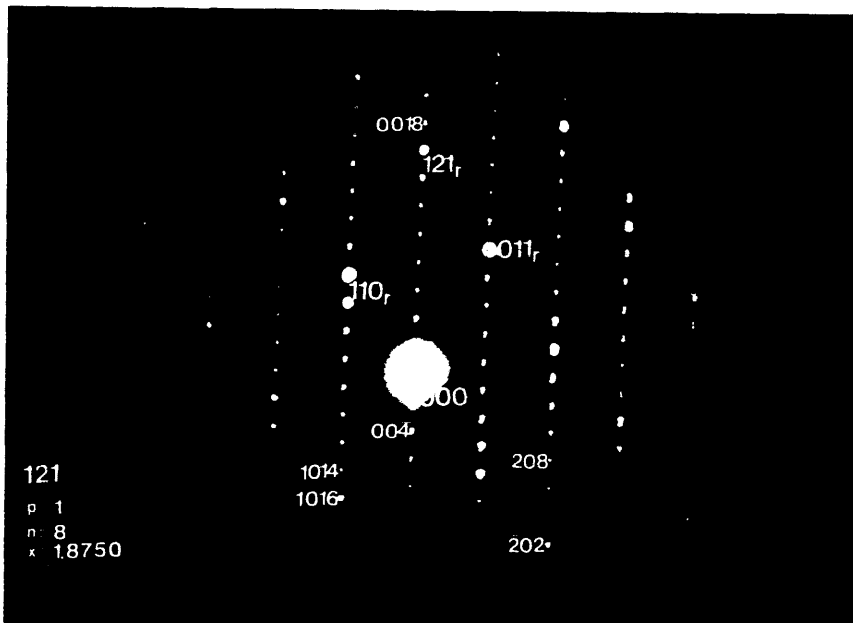
FIG. 39-b: Imagen directa de la red presentando planos CS con $D_{sp} = 9.09 \text{ \AA}$, correspondientes al diagrama de difracción anterior, $n=6$. En el punto A, los planos CS presentan una separación mayor, $D_{sp} = 11.36 \text{ \AA}$, que corresponden al homólogo $n=7$.

Aumentos micrografía : 970000 x.



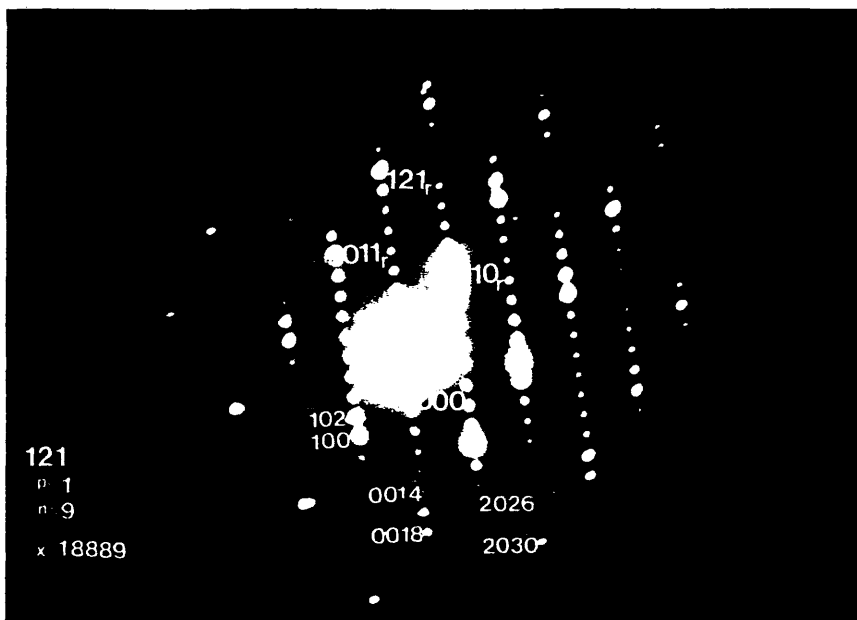
Nº 3714

FIG. 40: Diagrama de difracción de electrones de la fase CS ordenada a lo largo de la dirección cristalográfica $\{1\ 2\ 1\}$, presentando conjuntamente los homólogos $n = 7$ y $n = 5$. Los índices de la superestructura están referidos al homólogo $n = 7$, $V_2Ti_5O_{13}$.



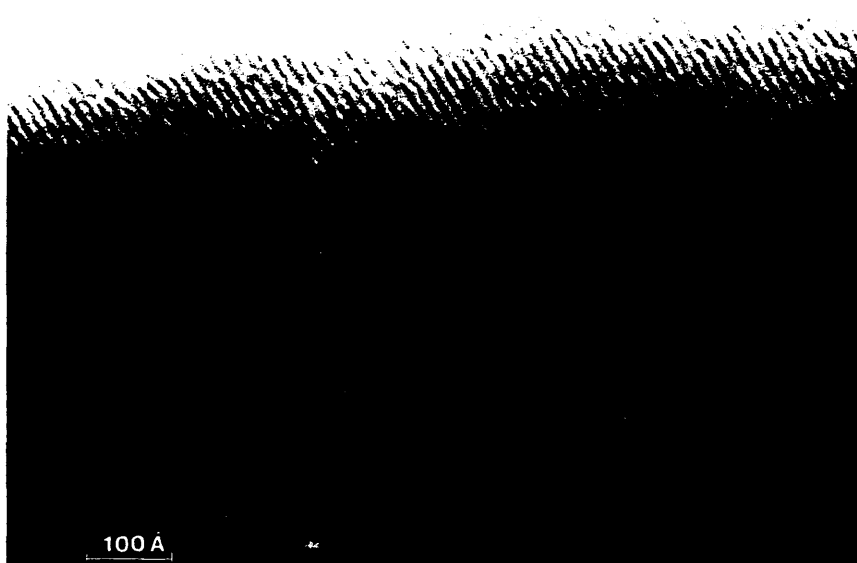
Nº 2967

FIG. 41-a : Diagrama de difracción correspondiente a la fase $n = 8$, $V_2Ti_6O_{15}$, eje de zona $[1\ \bar{1}\ 1]_r$.



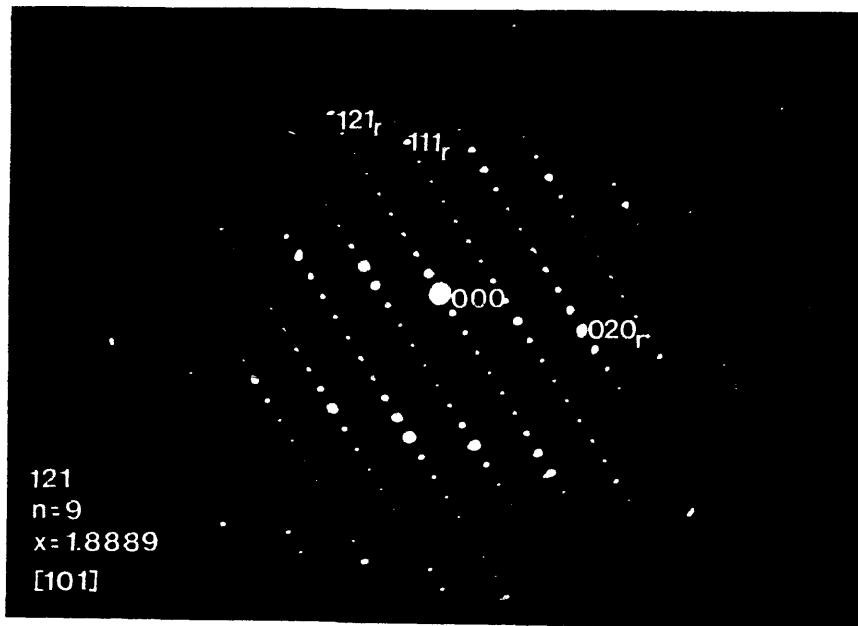
Nº 1720

FIG. 42-a : Diagrama de difracción de la fase n=9 , $V_2Ti_7O_{17}$.
Eje de zona $[1\bar{1}1]_r$.



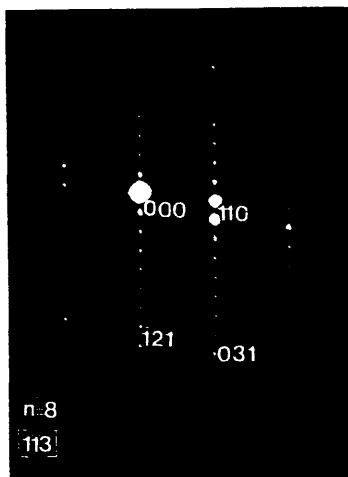
Nº 1733

FIG. 42-b: Imagen de los planos (001) correspondientes a la fase anterior n=9; $D_{sp_{obs.}} = 14.20 \text{ \AA}$.
Aumentos micrografia : 1.100.000 x.



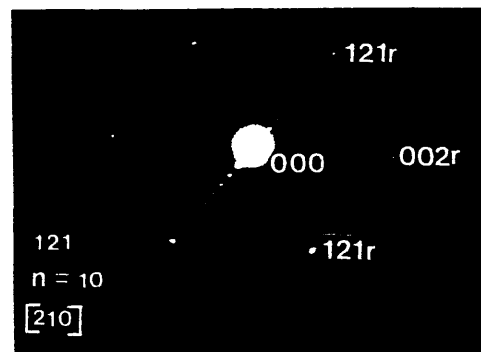
Nº 3170

FIG.42-c: Diagrama de difracción correspondiente a la muestra $n = 9$, $V_3Ti_6O_{17}$, eje de zona $[101]_r$



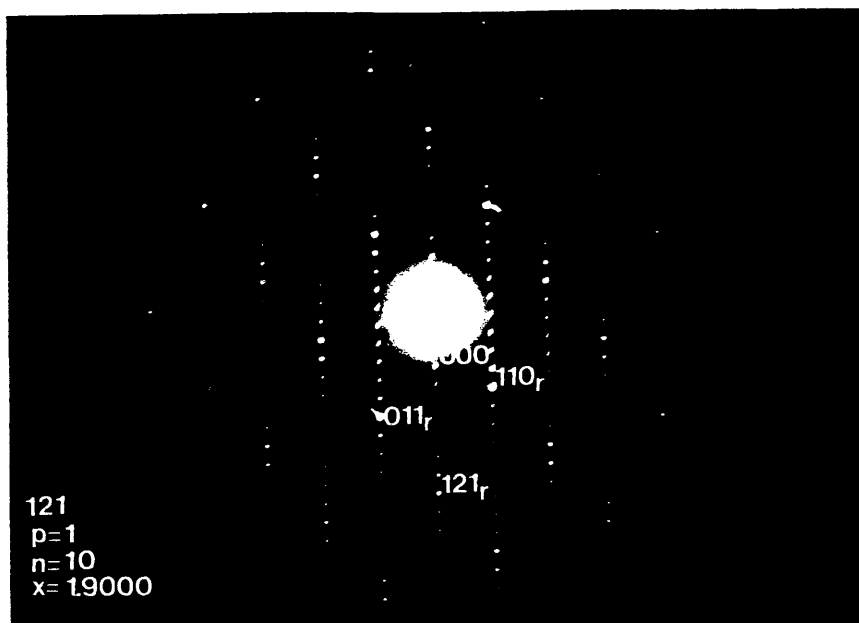
Nº 2964 ; 41-b

FIG. 41-b: Diagrama de difracción correspondiente a la fase $n = 8$, eje de zona $[1\bar{1}3]_r$



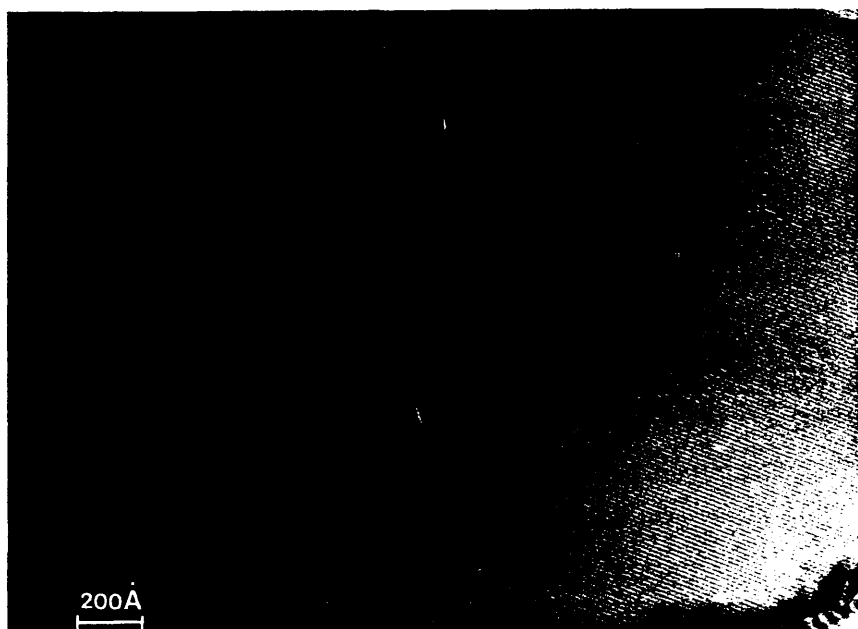
Nº 1897 ; 43-a

FIG. 43-a: Diagrama de difracción correspondiente a la fase $n = 10$, $V_2Ti_8O_{19}$, eje de zona $[2\bar{1}0]_r$



Nº 2831

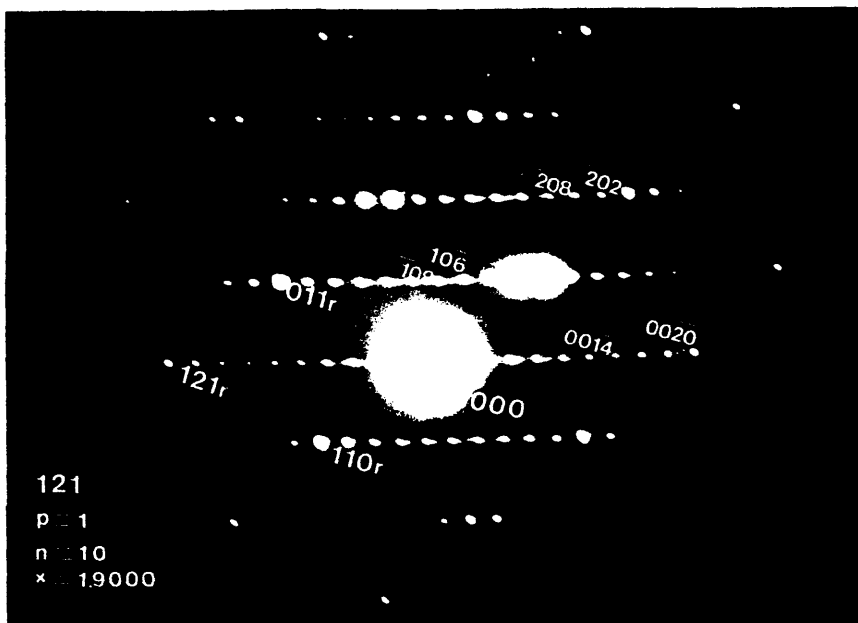
FIG. 43-b: Diagrama de difracción correspondiente a la fase n=10, eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$.



Nº 1899

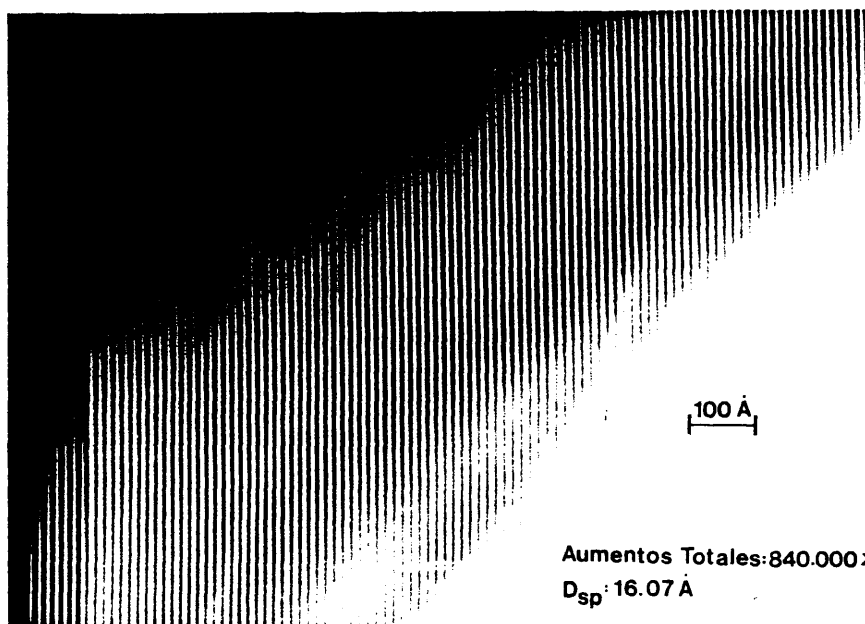
FIG. 43-c: Imagen de los planos CS correspondientes al diagrama de difracción anterior. Puede verse que se trata de un material bien ordenado.

Aumentos micrografía : 340000 x.



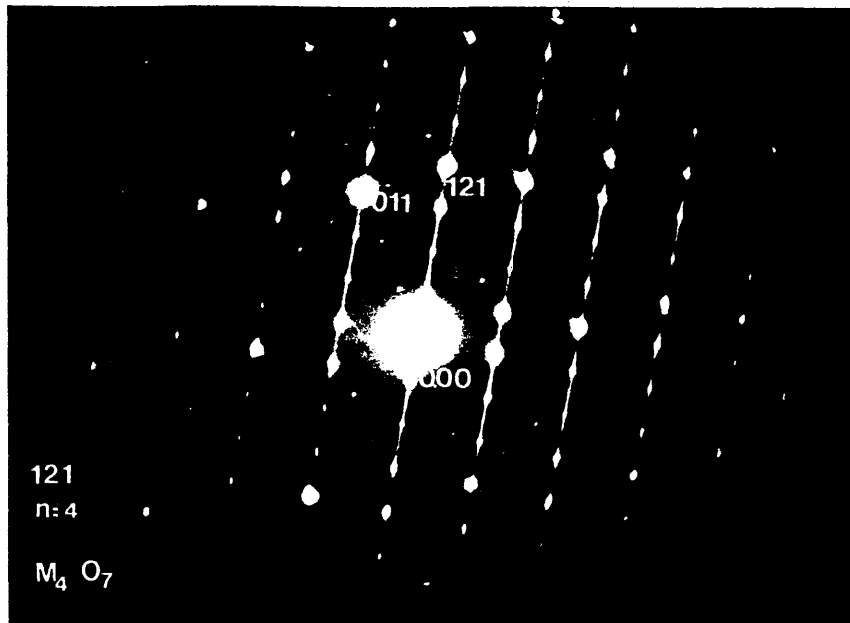
Nº 2841

FIG. 43-d: Diagrama de difracción correspondiente al homólogo $n=10$, $V_2Ti_8O_{19}$, eje de zona $[1\bar{1}1]_r$.



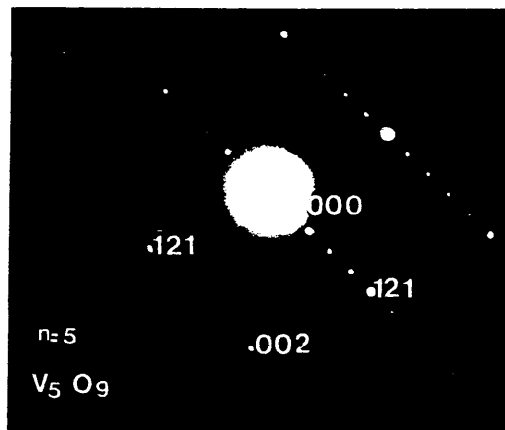
Nº 2840

FIG. 43-e: Imagen de los planos cristalográficos CS (001), correspondientes al cristal del diagrama de difracción anterior, fig. 43-d.



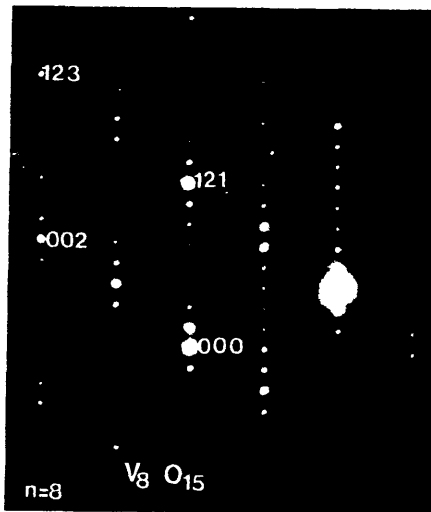
Nº 2034

FIG. 44-a: Diagrama de difracción correspondiente a la fase V_4O_7 . Se observa un marcado alargamiento en los máximos de difracción a lo largo de la dirección $\{121\}_r$.



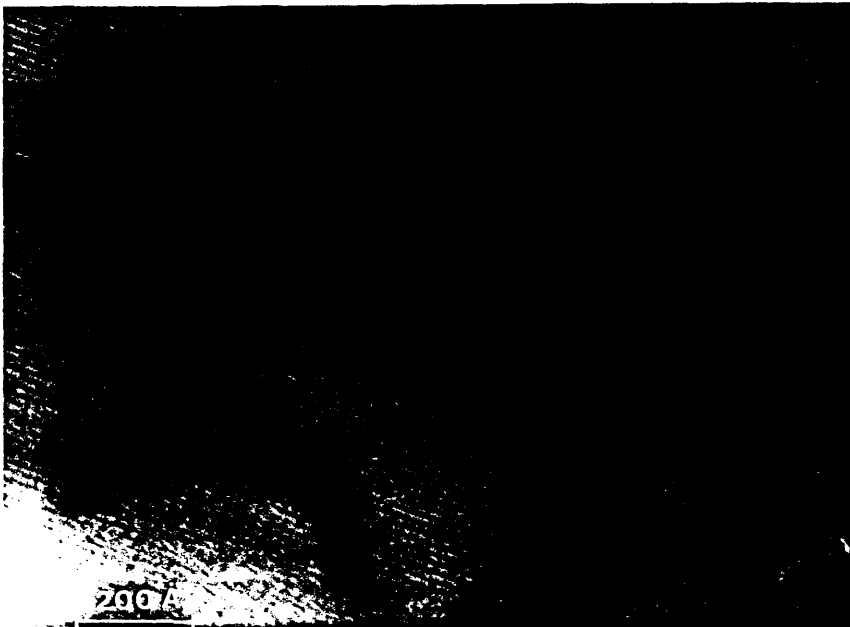
Nº 1305

FIG.44-b: Diagrama de difracción correspondiente a la fase V_5O_9 . Eje de zona $[2\bar{1}0]_r$.



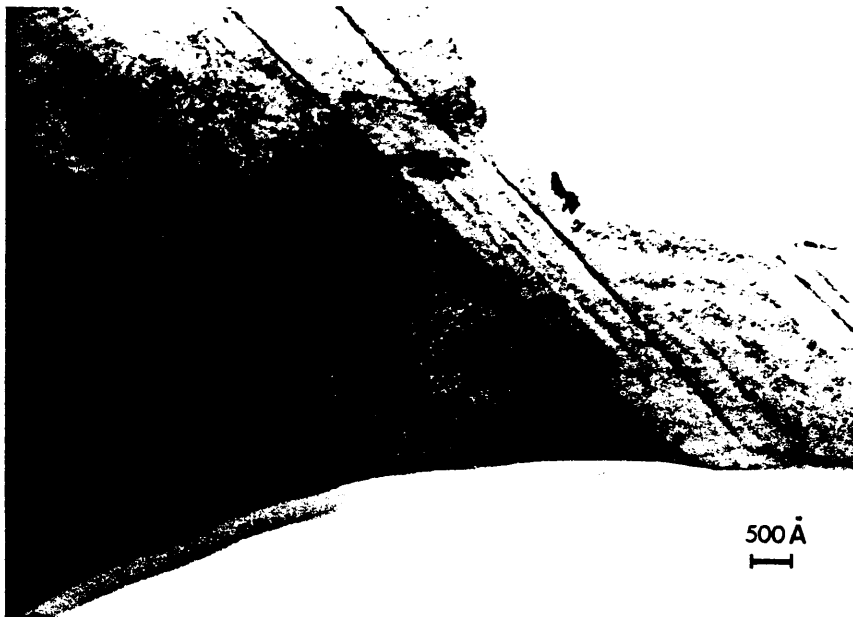
Nº 10121

FIG. 44-c: Diagrama de difracción correspondiente a la fase V_8O_{15} .
Eje de zona $[2\bar{1}0]_r$.



Nº 471

FIG. 44-d: Micrografía de la imagen reticular de los planos cristalográficos (001) de la fase V_7O_{13} . $D_{sp} = 10.81 \text{ \AA}$.
Aumentos micrografía : 600000 x.



Nº 1248

FIG. 44-e: Micrografía de la imagen reticular de un cristal perteneciente a la muestra $\text{VO}_2 + 2\% \text{V}_2\text{O}_5$. Se observan planos CS aislados.

Aumentos micrografía: 95000 x.



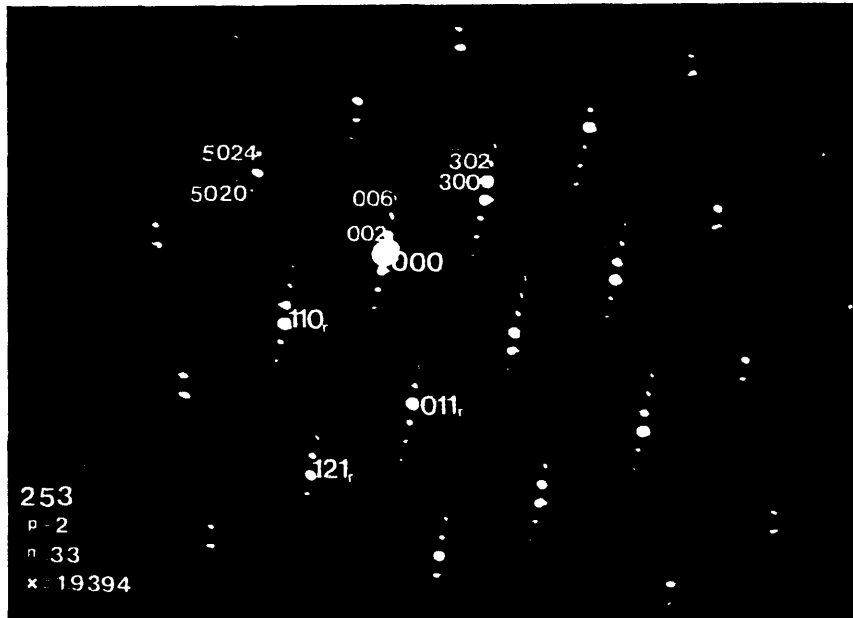
Nº 1712

FIG. 44-f: Micrografía de la imagen reticular de un cristal perteneciente a la muestra $\text{VO}_2 + 10\% \text{V}_2\text{O}_5$. El número de planos CS que se observan es ahora mayor.

Aumentos micrografía: 75000 x.

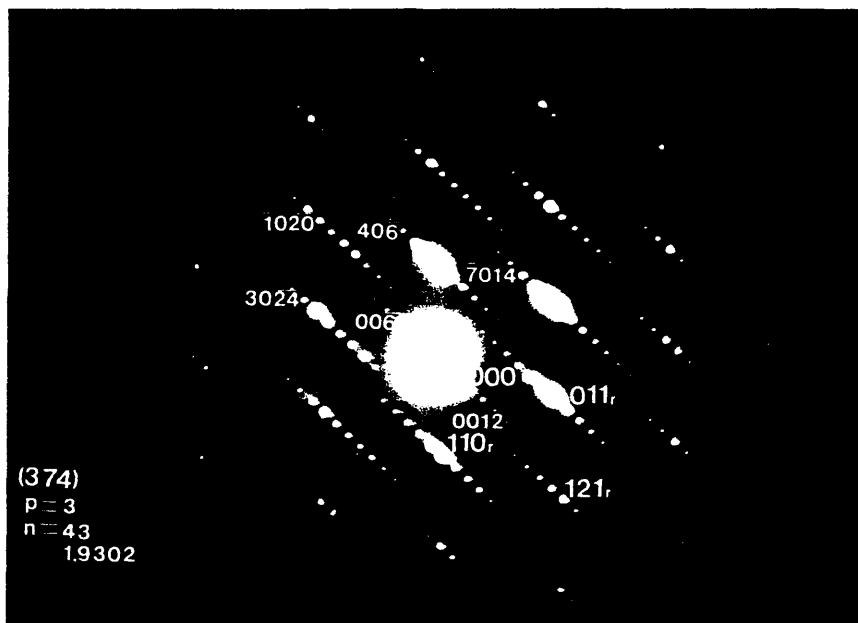
En las figuras 45, 46,, 65, se presentan algunos de los diagramas de difracción obtenidos en el eje de zona $[1\bar{1}1]_r$ de varias estructuras CS ordenadas de las muestras $(\text{Ti,V})\text{O}_x$, $1.900 \leq x \leq 1.950$. Los índices de la derecha, subíndice r, se refieren a la celda básica tipo rutilo, mientras que los de la izquierda indican los correspondientes a la celda de la superestructura. En la parte inferior de la izquierda de cada diagrama se expresa:

- 1º) Los índices correspondientes a la orientación de los planos CS.
- 2º) El valor de p en la ecuación $(hkl) = p(121) + q(011)$.
- 3º) El valor de n en la fórmula general $\text{M}_n\text{O}_{2n-p}$.
- 4º) El valor de x en $(\text{Ti,V})\text{O}_x$ correspondiente a la relación O/K.



Nº 2530.

FIG. 45



Nº 3155

FIG. 46

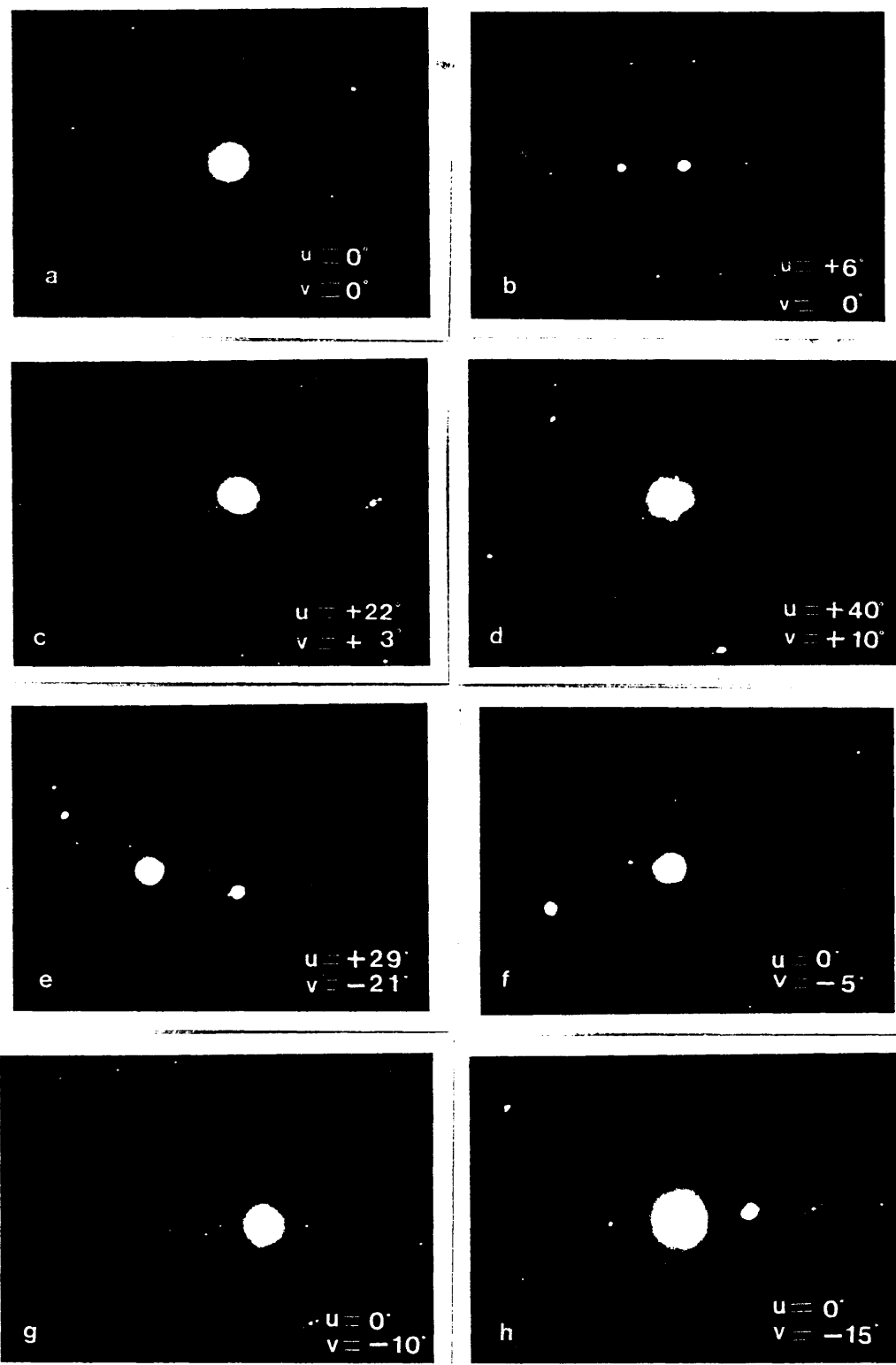


FIG. 47 . (Continúa en la página siguiente).

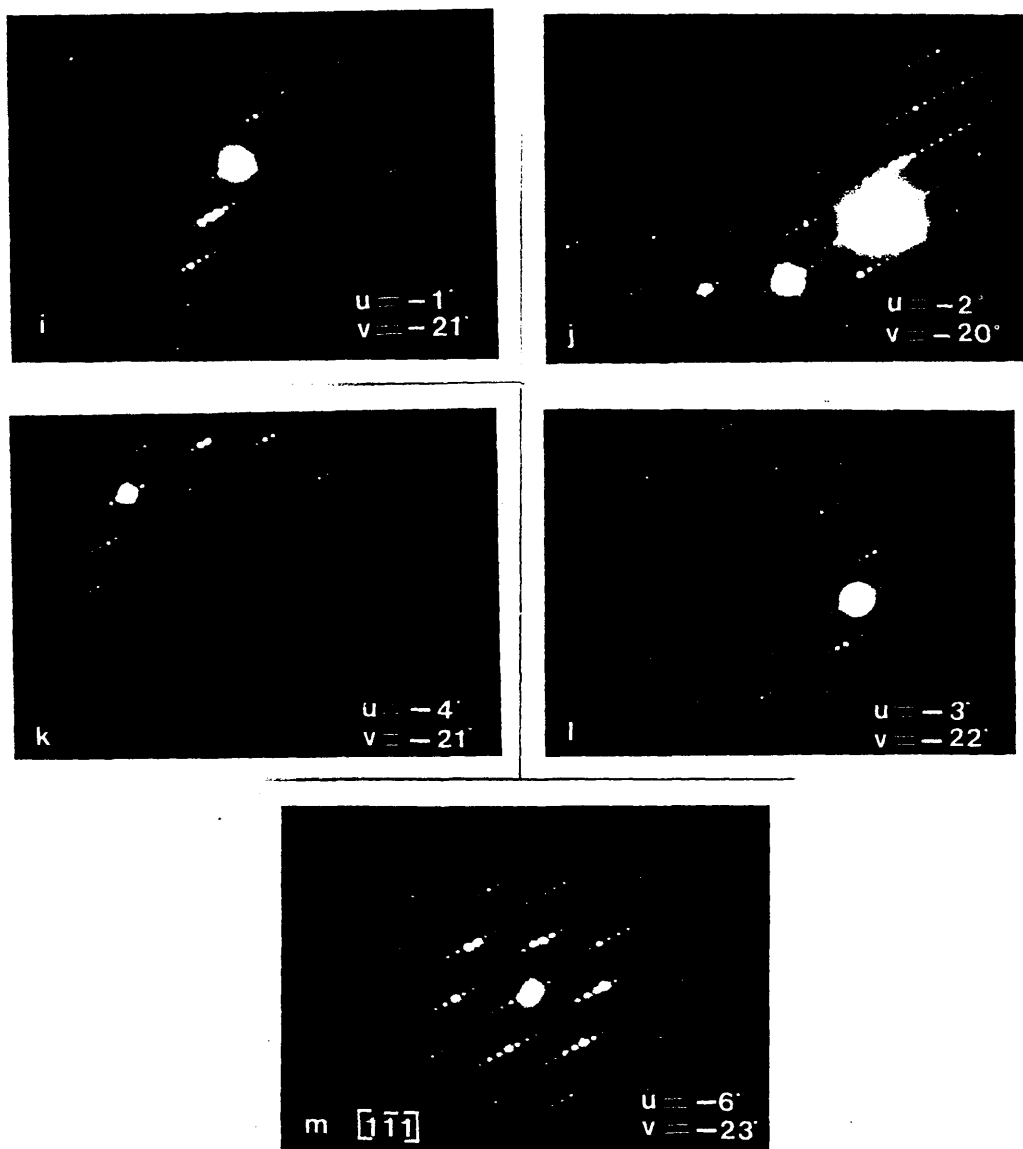


FIG. 47: Serie de los diagramas de difracción obtenidos para diferentes ángulos de inclinación u y v , al orientar un cristal de modo que su eje de zona $[1\bar{1}1]_r$ esté paralelo al haz incidente. En la micrografía "m" se puede observar el diagrama de difracción centrado, correspondiendo a la fase $n = 39$, $n_{39}^C = 1.9251$; $M = V, U_i$; $D_{sp} = 17.67 \text{ \AA}$.

220

110

022 011 000 011 022

110

220

132

253

374

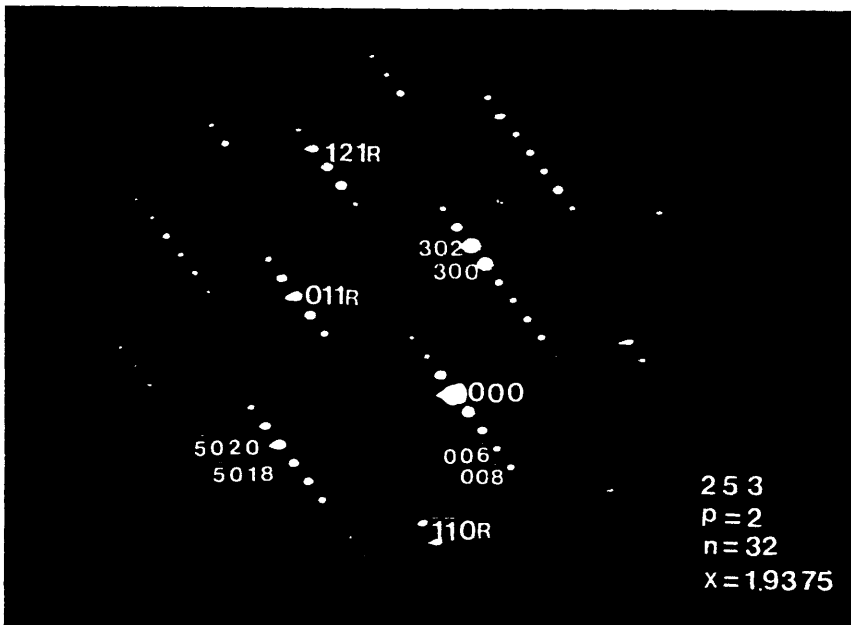
495

121

FIG. 48: Representación esquemática de un corte de la red recíproca del rutilo $[1\bar{1}1]$, indicando la direcciones de los vectores normales a los posibles planos CS:

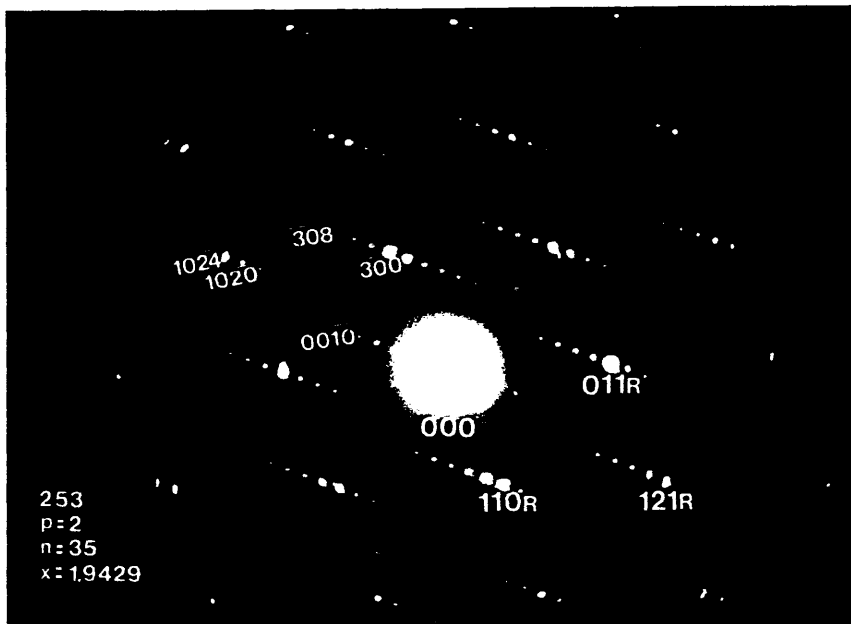
$$(hkl) = p(121) + q(011),$$

con valores de $p=1,2,3,4$ y $q=1$. En el presente trabajo se han observado asimismo, diagramas de difracción con valores de $q \neq 1$.



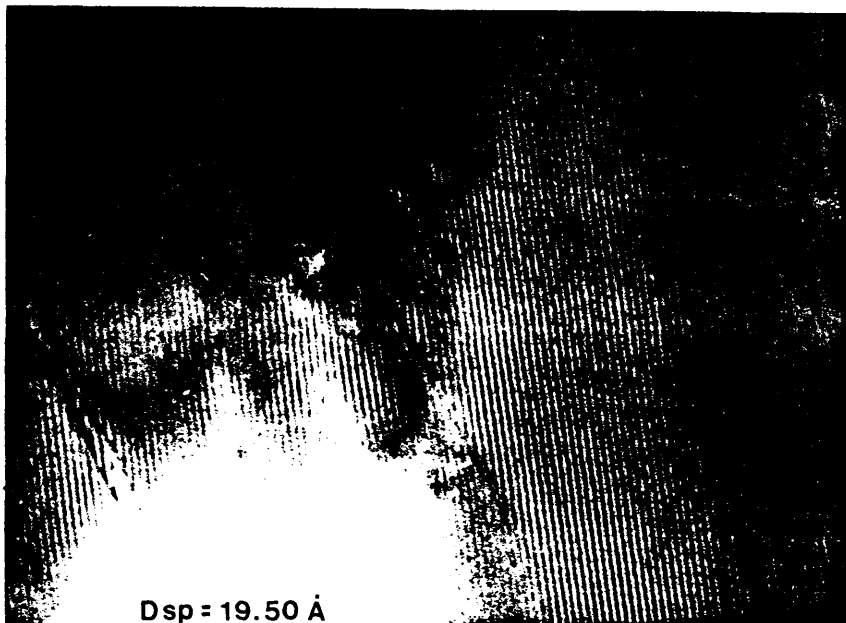
№ 3020

FIG. 49



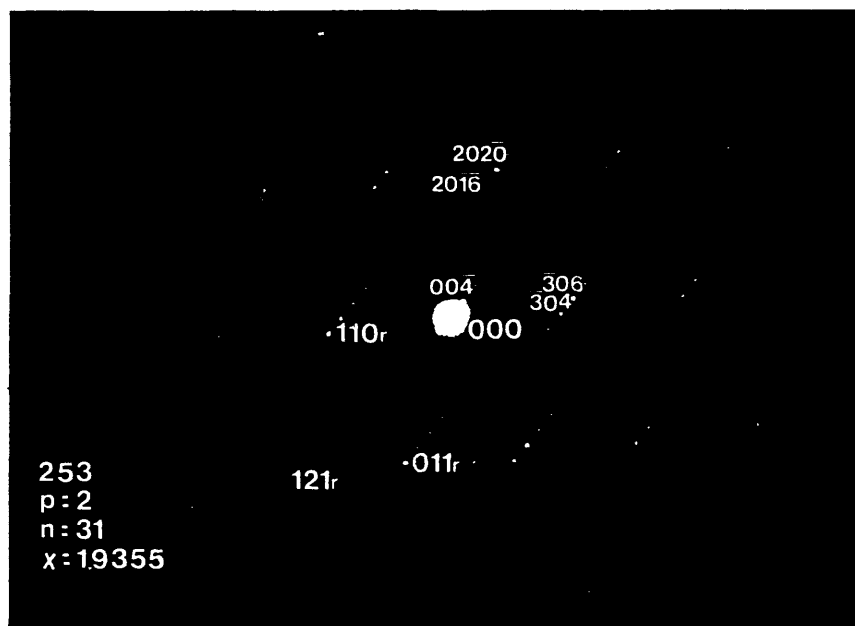
№ 2414

FIG. 50



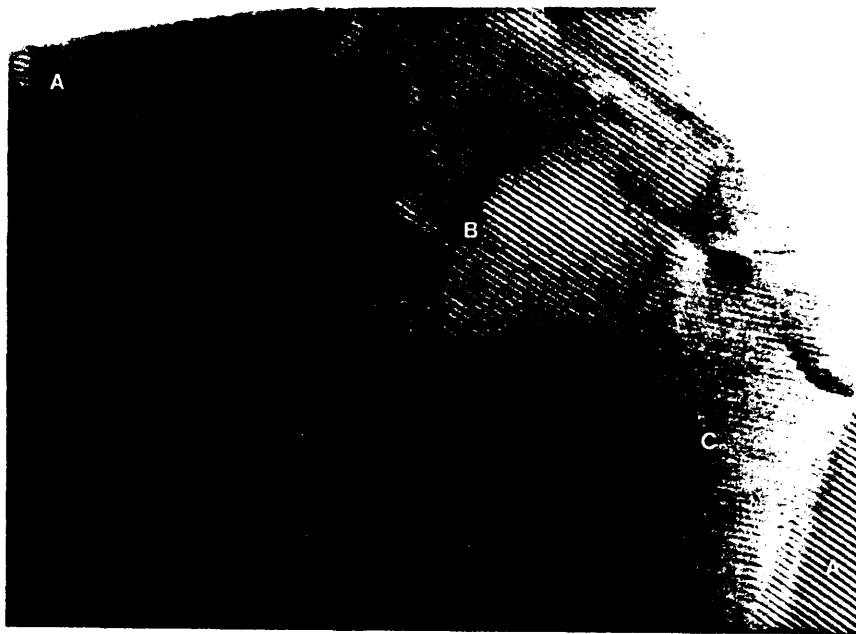
Nº 1894

FIG. 51: Micrografía correspondiente a la imagen de los planos cristalográficos CS de la fase n=31, $(253)_r$.
Aumentos micrografía: 490000 x.



Nº 2601

FIG 52

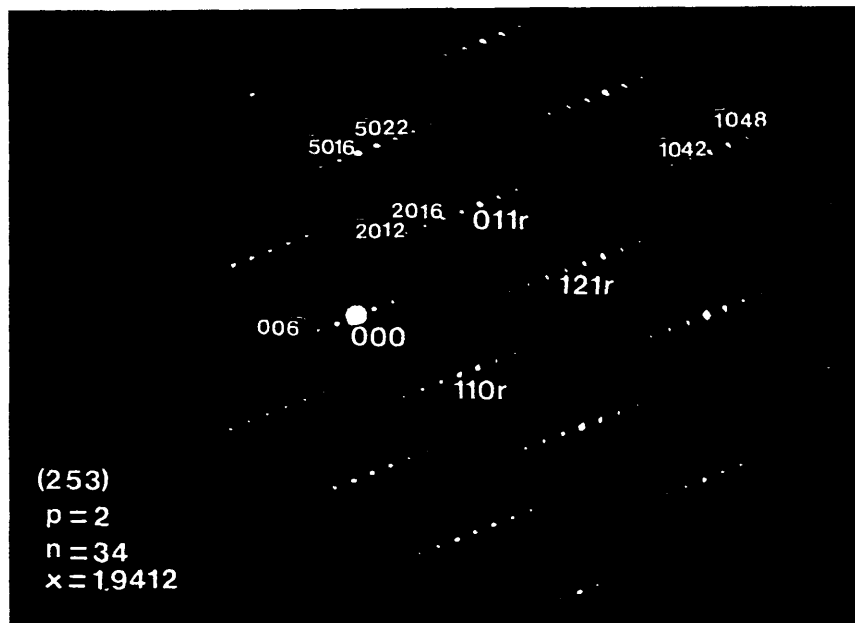


Nº 2653

FIG. 55: Micrografía correspondiente a la imagen de un cristal; se observa variación en la separación de los planos CS en las distintas zonas:

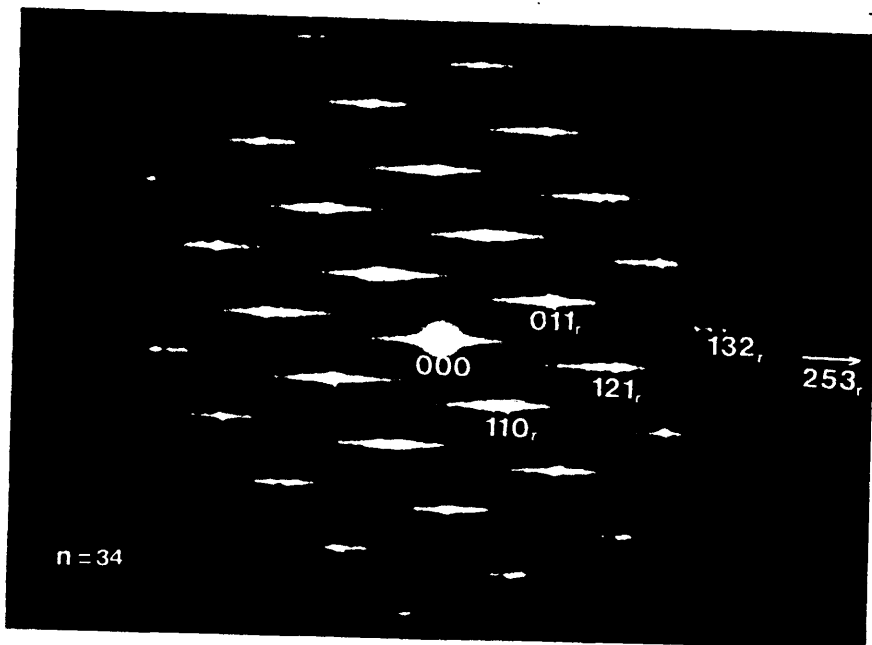
A = 18.9 Å, B = 19.3 Å, C = 19.9 Å

Aumentos micrografía: 700000 x.



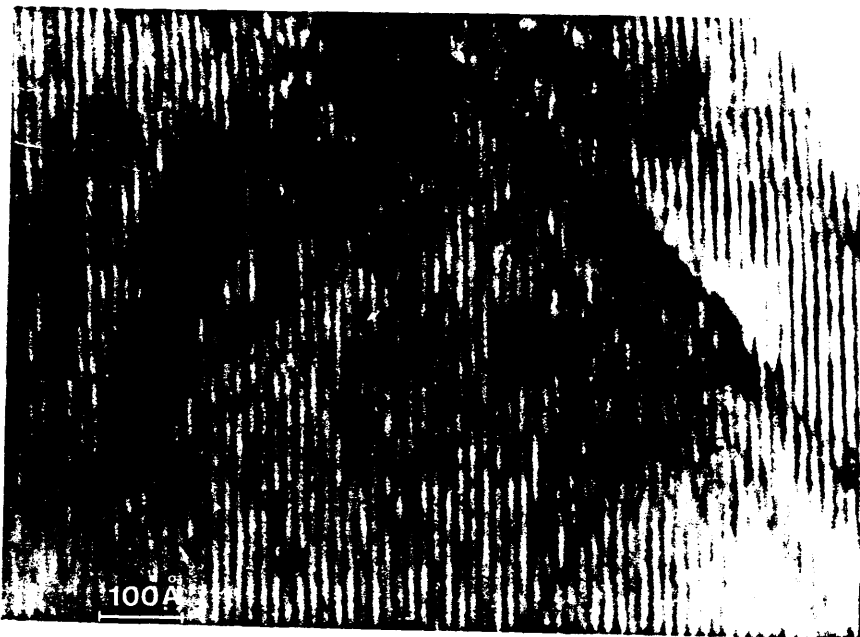
Nº 1976

FIG. 54-a



Nº 1987

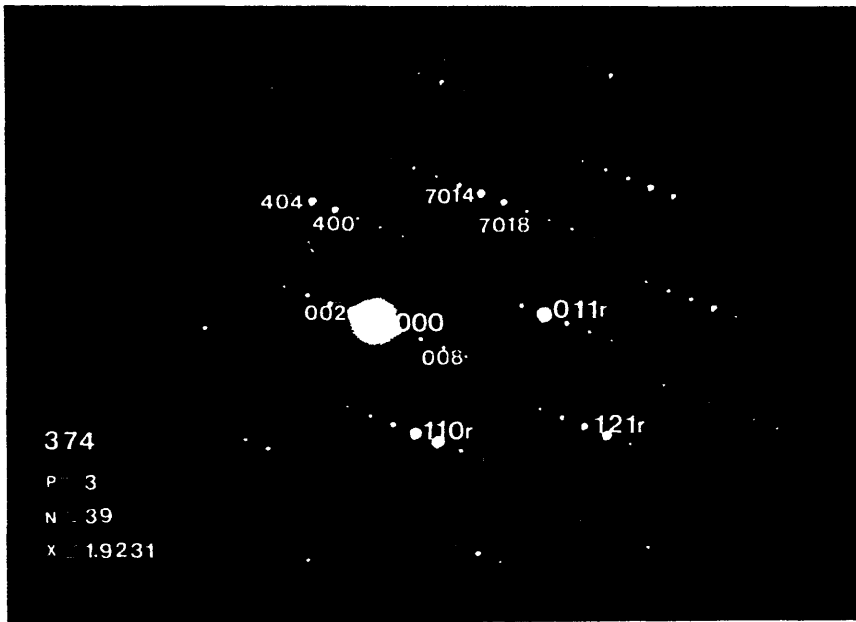
FIG. 54-b: Diagrama de difracción del mismo cristal que en la fig. 54-a, irradiado bajo la acción del haz de electrones durante unos segundos, observándose un alargamiento en sus máximos de difracción.



Nº 1977

FIG. 54-c: Micrografía de la imagen de los planos CS del cristal anterior; después de la irradiación se observa una ondulación y desorden en los mismos. El valor del espaciado observado es 21.00 Å.

Aumentos micrografía: 105000 x.



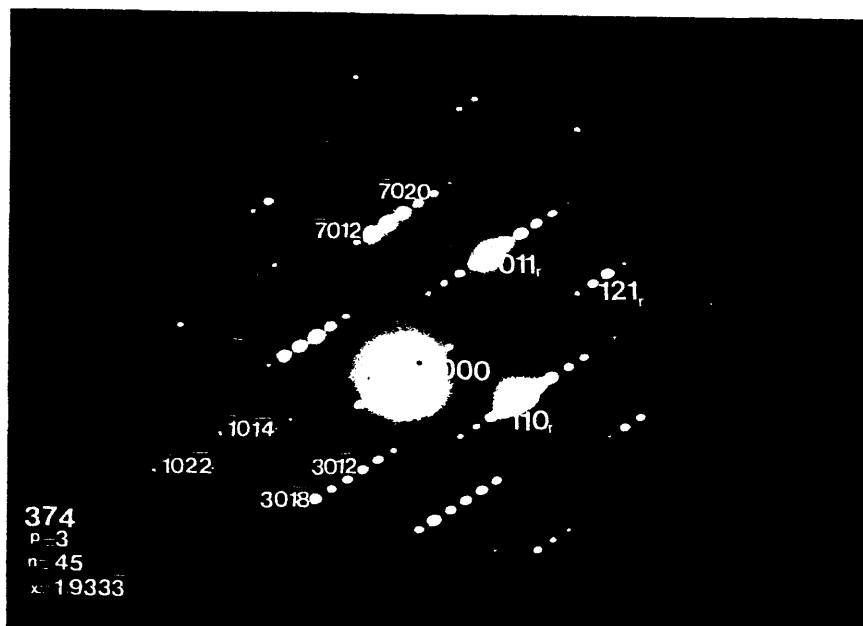
Nº 1932

FIG. 55



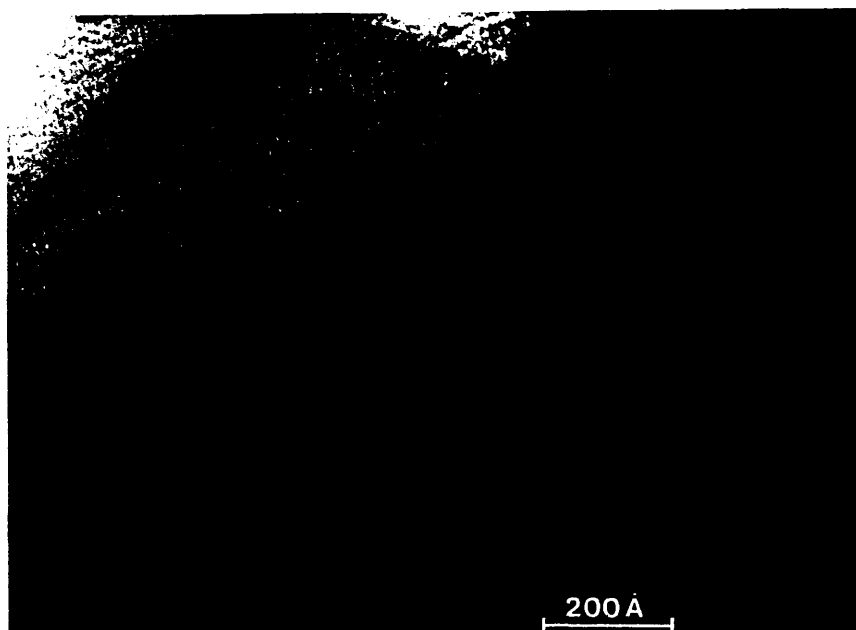
Nº 2199

FIG. 56: Imagen reticular de los planos cristalográficos CS correspondientes a la fase n= 38, $(374)_r$; $D_{sp_{obs.}} = 17.5 \text{ \AA}$.
 Aumentos micrografía: 425000 x.



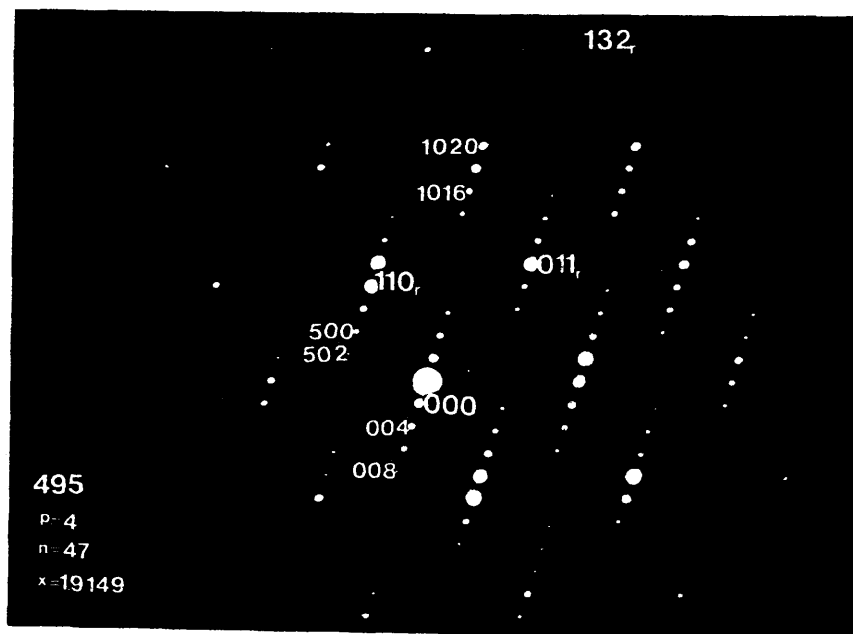
Nº 3171

FIG 57



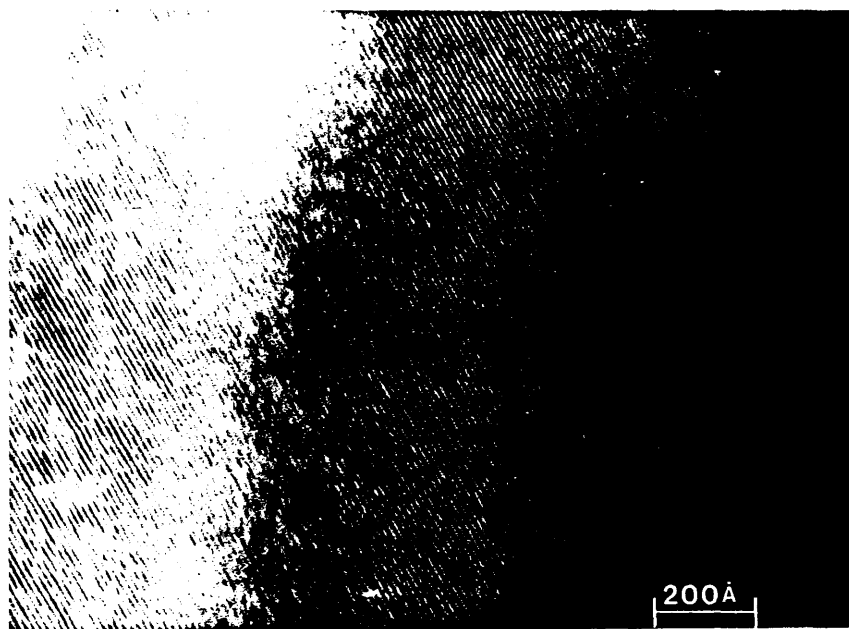
Nº 1909

FIG. 58: Micrografía de la imagen de los planos CS (001) correspondientes a la fase $n = 40$, $(374)_r$; $D_{sp_{obs}} = 17.9 \text{ \AA}$.
Aumentos micrografía : 820000 x.



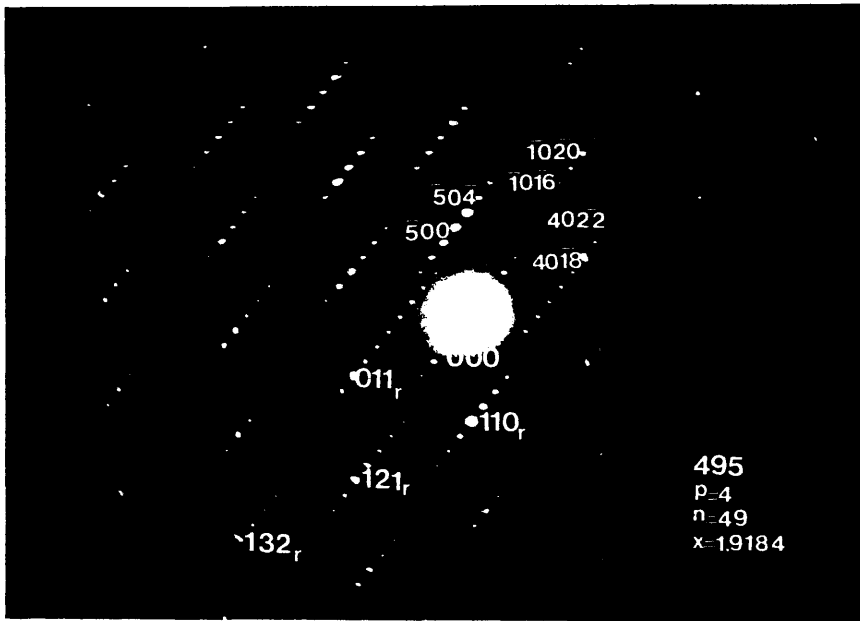
Nº 2427

FIG. 59-a



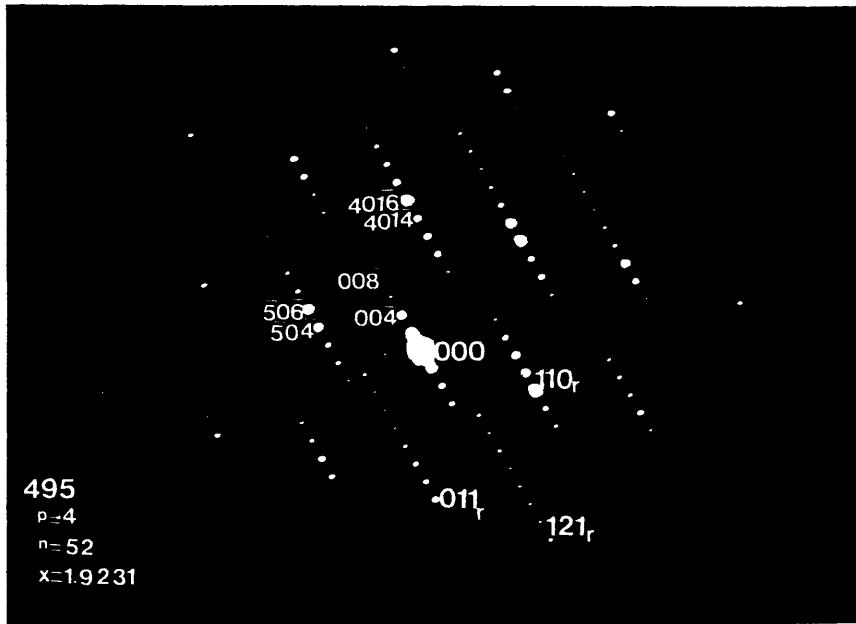
Nº 2428

FIG. 59-b: Micrografía de la imagen de los planos CS (001) correspondientes al cristal del diagrama anterior.
 $D_{\text{obs.}} = 16.00 \text{ \AA}$.
 Aumentos micrografía: 500000 x.



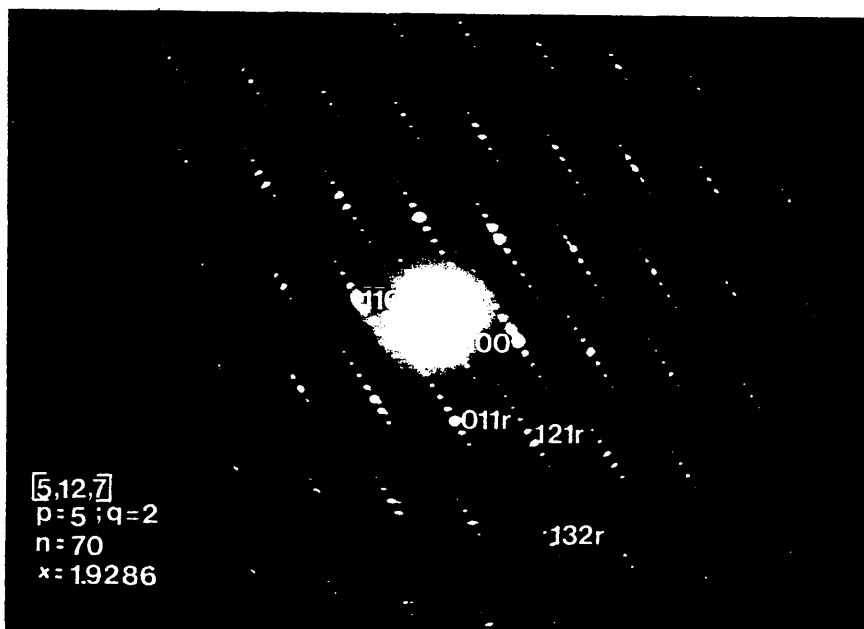
№ 2899

FIG. 60



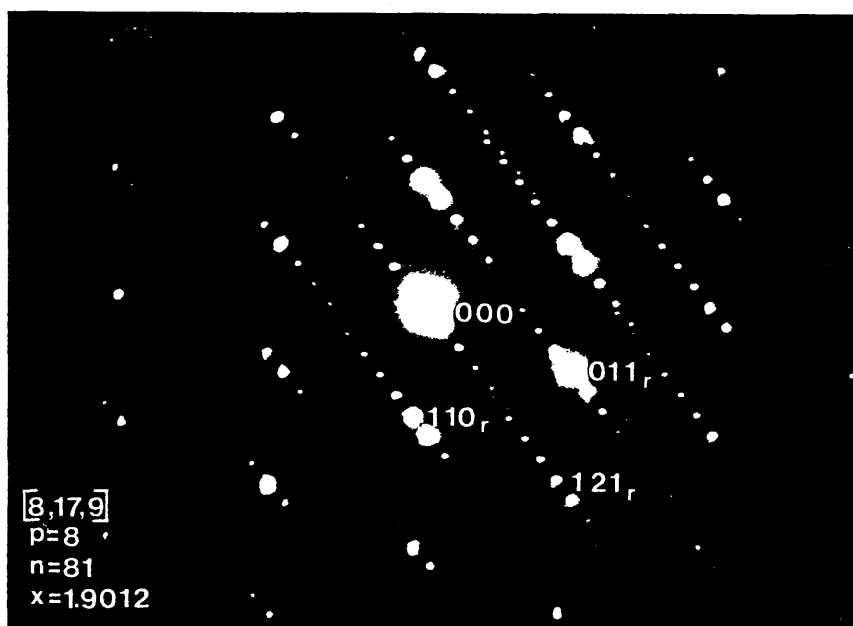
№ 3384

FIG. 61



Nº 1837

FIG. 64



Nº 3760

FIG. 65

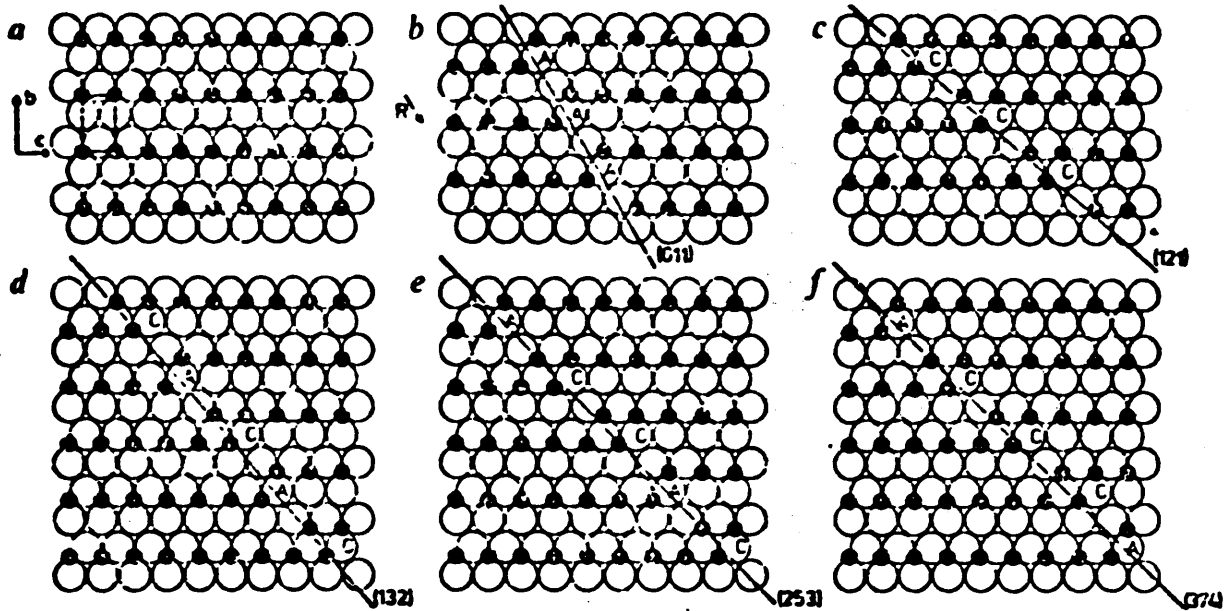


FIG. 66 (Ref. 78)

- | | | | | | | |
|----|-----------------------|------------------|---------|---|---|--|
| a) | Capa (100) idealizada | de la estructura | rutilo. | | | |
| b) | " | " | " | " | " | " , con un plano APB aislado $\{(011) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle\}$. |
| c) | " | " | " | " | " | " , con planos CS aislados $\{(121) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle\}$. |
| d) | " | " | " | " | " | " , con planos CS aislados $\{(253) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle\}$. |
| e) | " | " | " | " | " | " , con planos CS aislados $\{(374) \frac{1}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle\}$. |

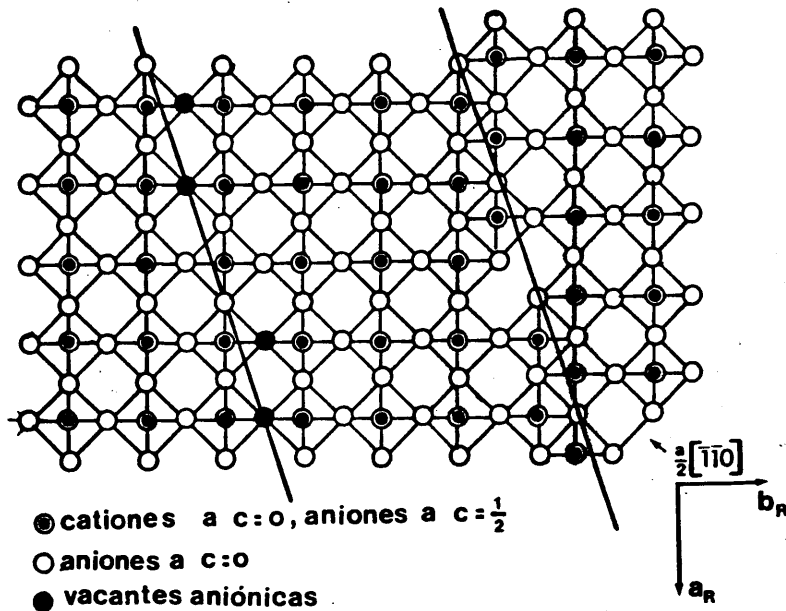


FIG. 67-a: Representación esquemática del modelo del mecanismo propuesto por GADO.

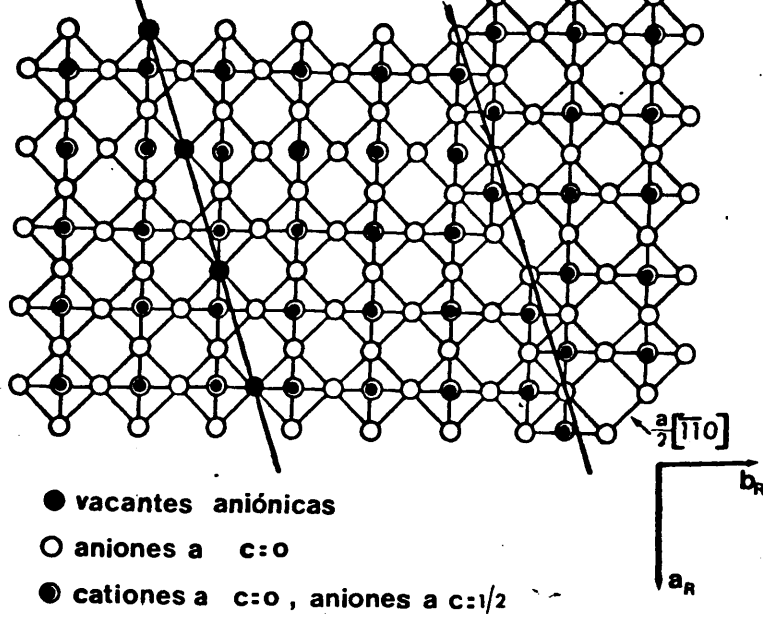


FIG. 67-b: Representación esquemática del modelo del mecanismo propuesto por ANDERSON y HYDE.

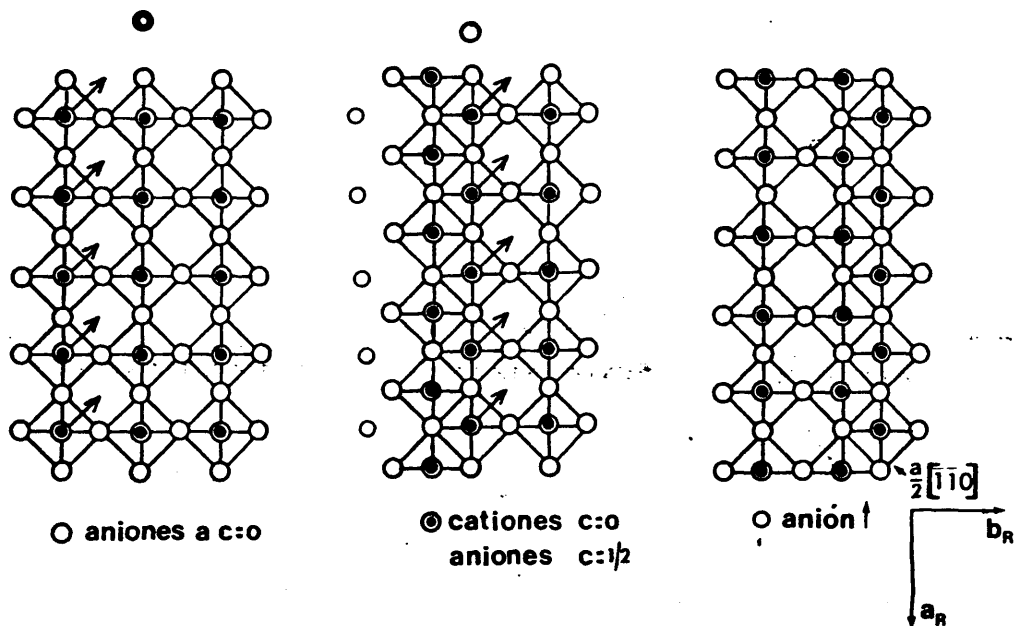


FIG. 67-c: Representación esquemática del modelo del mecanismo propuesto por ANDERSSON y WADSLEY.

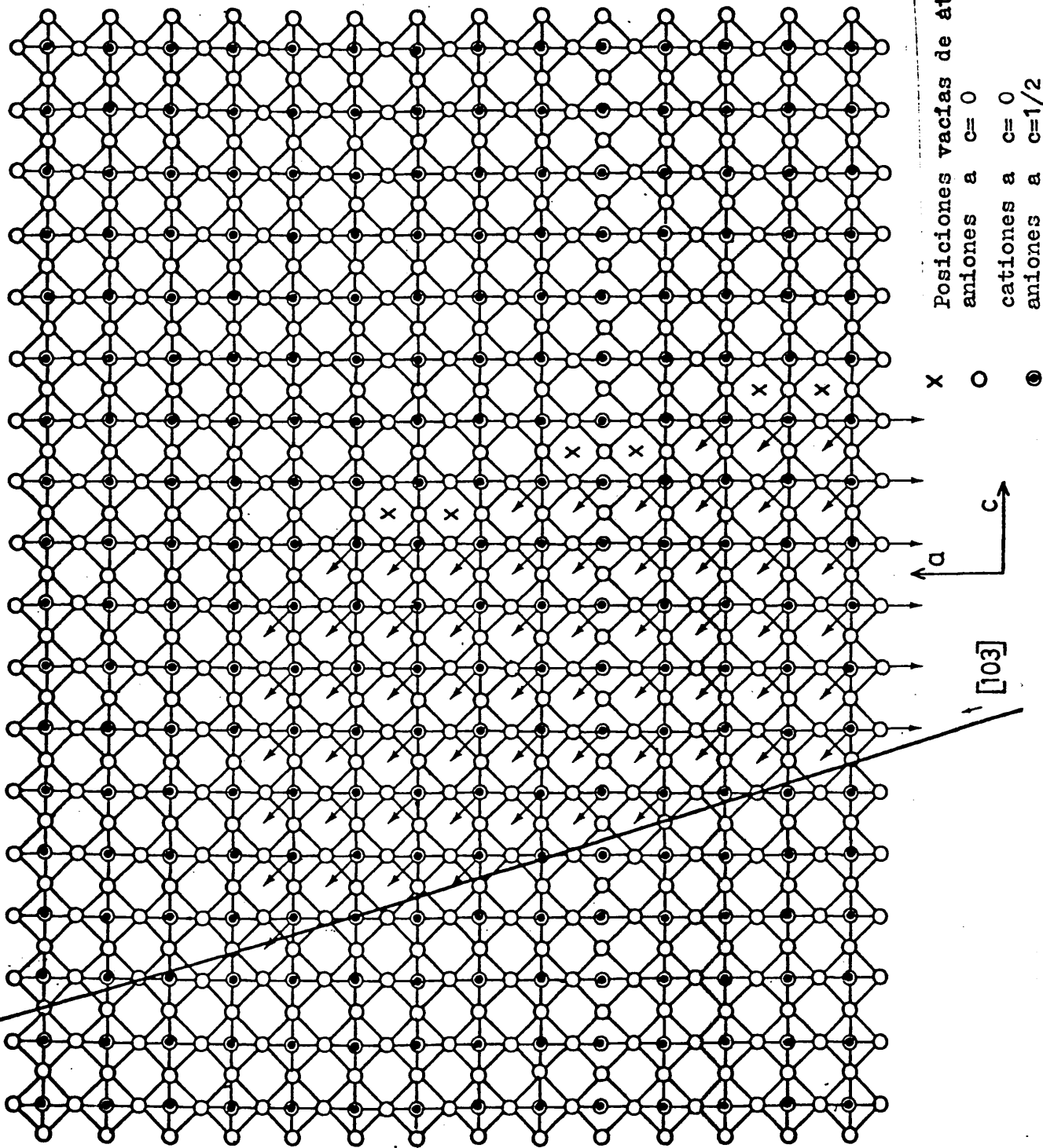
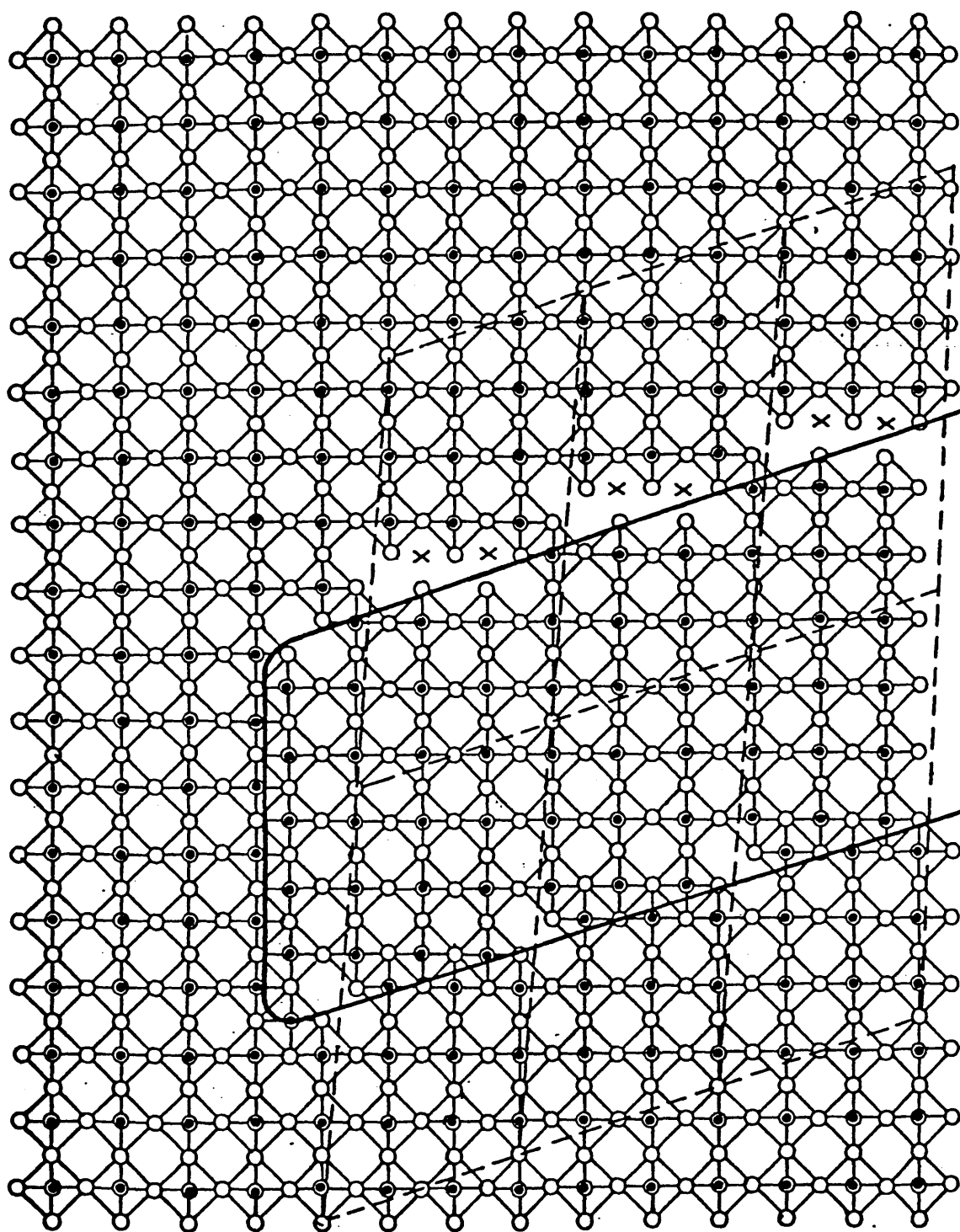


FIG. 67-d: Proyección a lo largo del eje \bar{b} de la estructura ReO_3 , mostrando los desplazamientos atómicos necesarios para formar seis celdas unidad W_{20}^{058} .



X Posiciones atómicas metálicas vacías.
 O aniones a c=0
 ● cationes a c=0

a

c

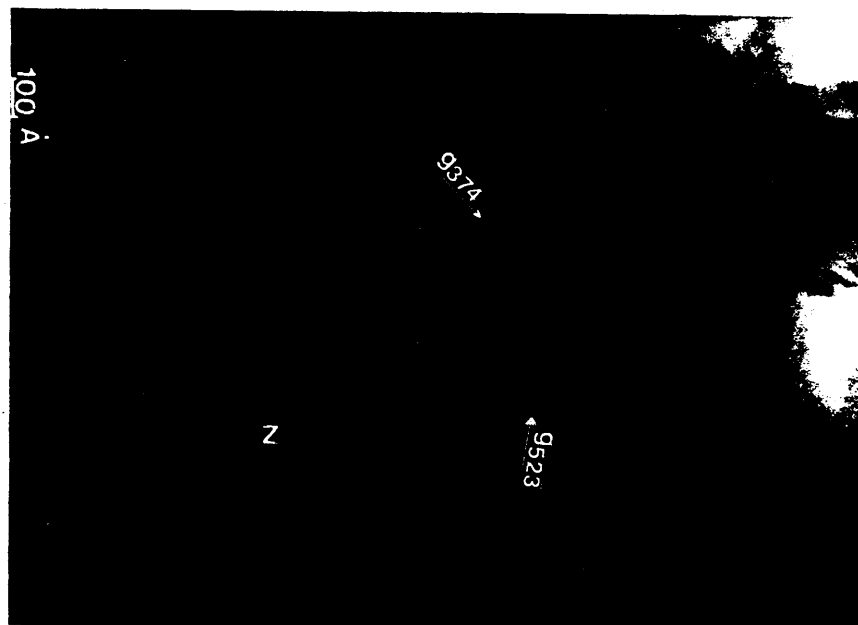
FIG. 67-e: Estructura resultante. Se muestra la horquilla mediante un trazo continuo; las seis celdas unidad W_{2058}^0 se indican en



Nº 2347

FIG. 68 : Micrografía de una frontera de WO_{3-x} . La composición media en la parte superior es $W_{22}O_{64}$ y en la parte inferior $W_{23}O_{67}$. Se observan varias horquillas indicadas por flechas.

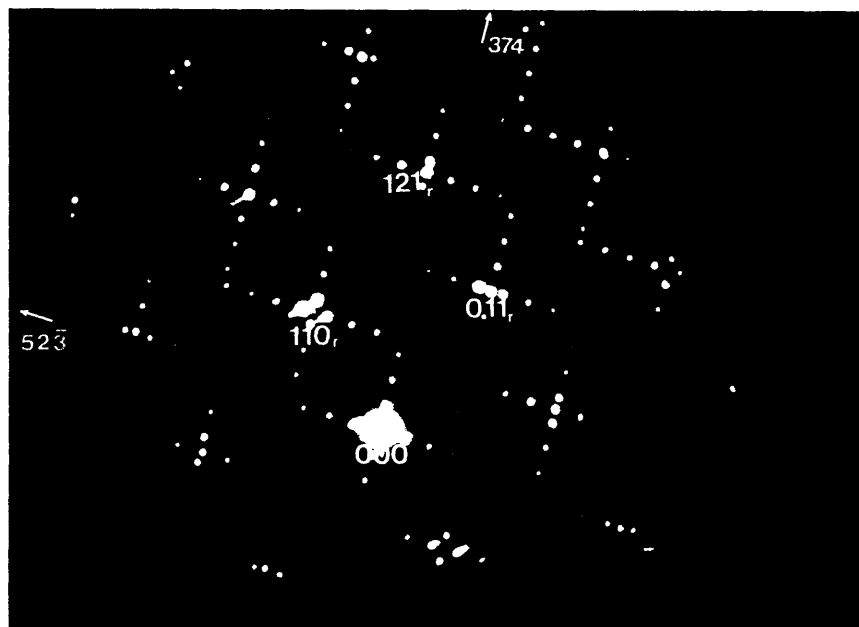
Aumentos micrografía : 600000 x.



Nº 1870

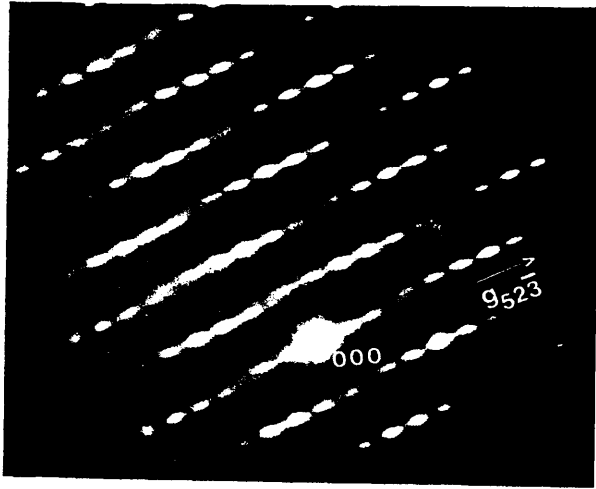
FIG 69-a: Micrografía de una frontera de un cristal de la muestra I 1. La forma de la frontera recuerda a una espina de pescado, y está paralela al plano $(110)_r$, excepto en el punto señalado por Z.

Aumentos micrografía: 500000 x.

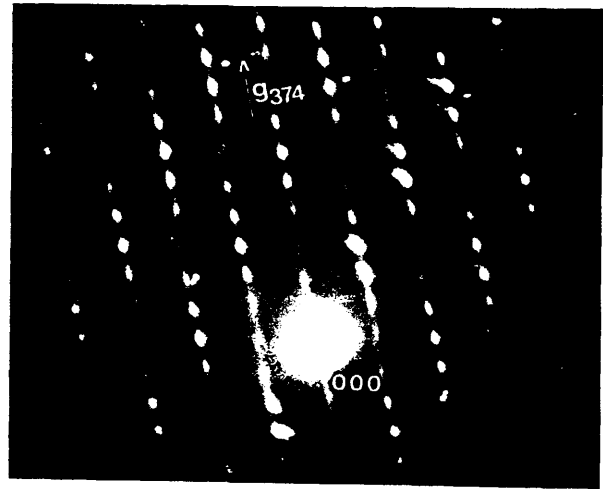


Nº 1869

FIG. 69-b: Diagrama de difracción de electrones correspondiente al cristal anterior. Eje de zona $[1\bar{1}1]_r$.

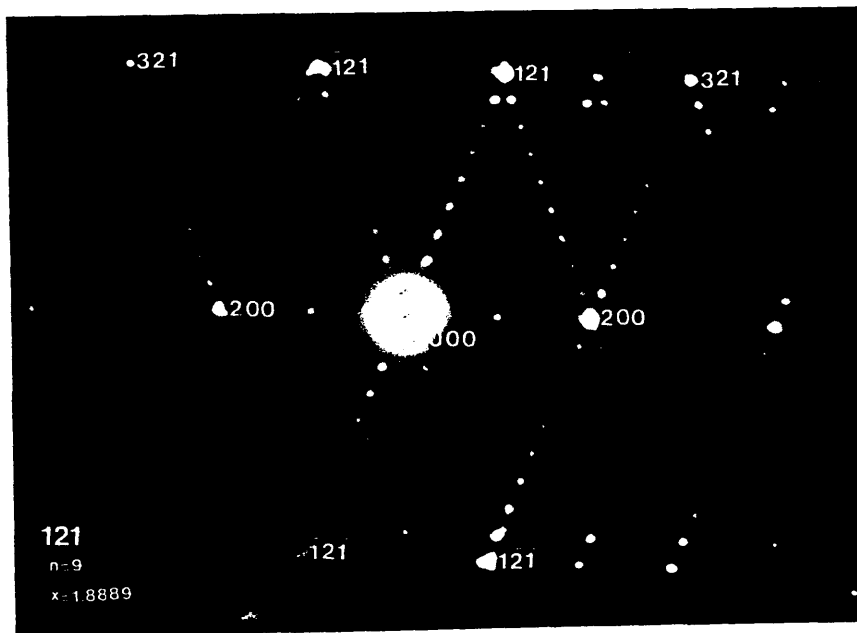


Nº 1873 (c)



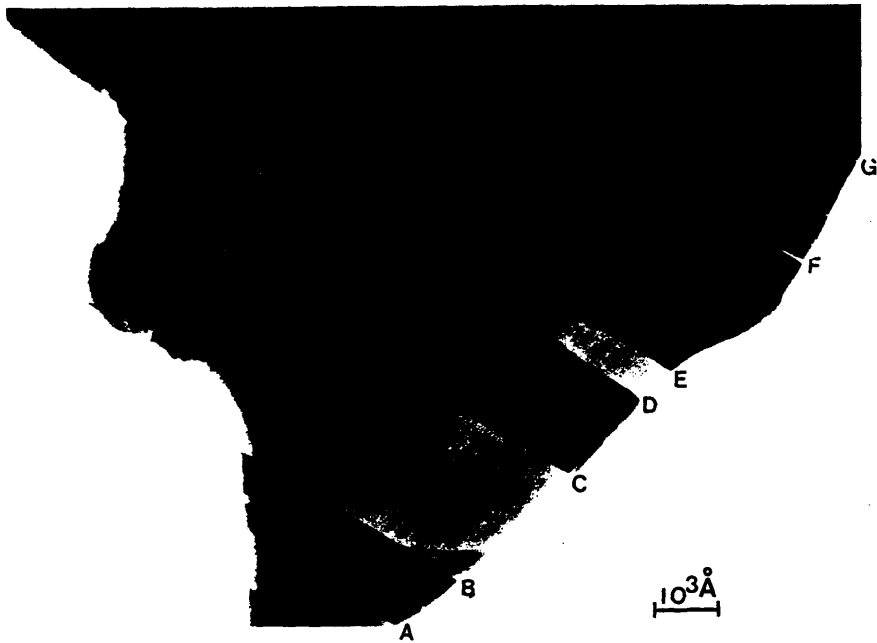
Nº 1874 (d)

FIG. 69: Diagramas de difracción de electrones del cristal anterior correspondientes a cada uno de los dominios de la macla. La orientación de las superestructuras es $\bar{g}(52\bar{3})$ (c) y $\bar{g}(374)$ (d), respectivamente. Se observa un alargamiento y arqueamiento en los máximos de difracción provocado por la irradiación del haz durante la observación a alta resolución de la imagen anterior.



Nº 1810

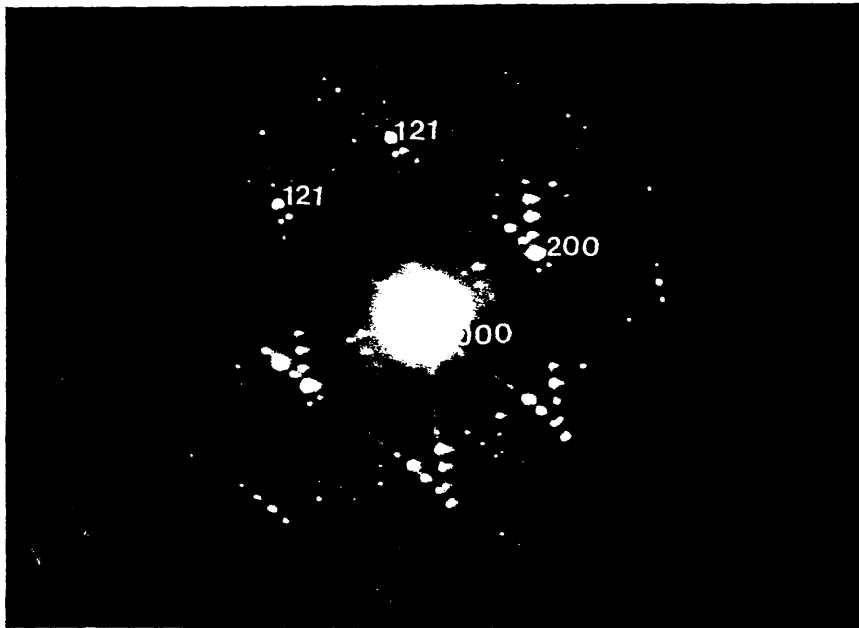
FIG. 70: Diagrama de difracción correspondiente a un cristal maclado. Plano de macla $(200)_r$. Eje de zona $[0\bar{1}2]_r$.



Nº 1956

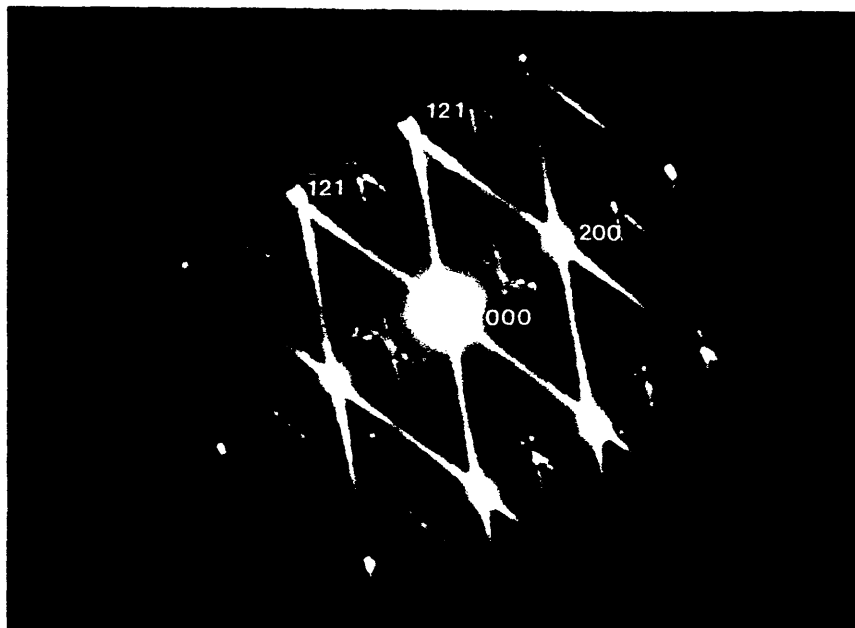
FIG. 71-a: Micrografía de un cristal presentando varias maclas con diferente contraste.

Aumentos micrografía: 80000 x.



Nº 1948

FIG. 71-b: Diagrama de difracción del cristal anterior. Plano de macla $(200)_r$. Eje de zona $[0\bar{1}2]_r$.



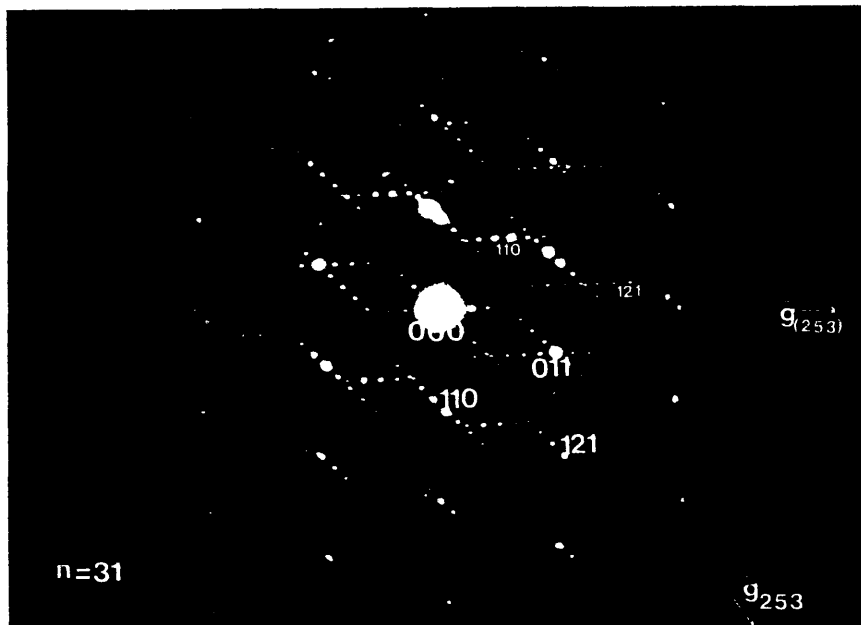
Nº 1952

FIG. 71-c: Diagrama de difracción del cristal anterior después de haber sido irradiado durante unos segundos por el haz de electrones.



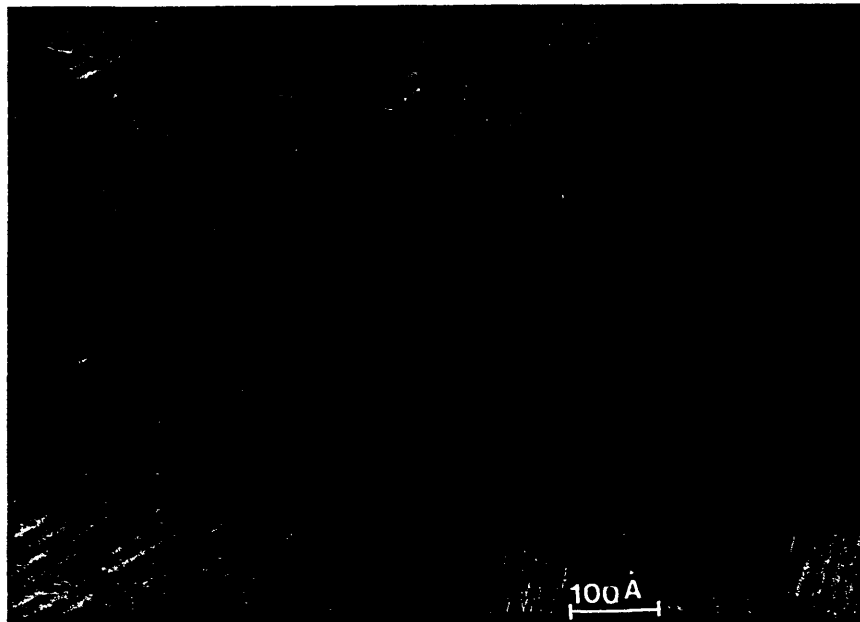
Nº 1960

FIG. 71-d: Micrografía del mismo cristal presentando en cada zona de las maclas, después de irradiado, una serie de bandas casi paralelas a la dirección $\bar{g}(5\ 11\ 6)_r$.
Aumentos micrografía: 190000 x.



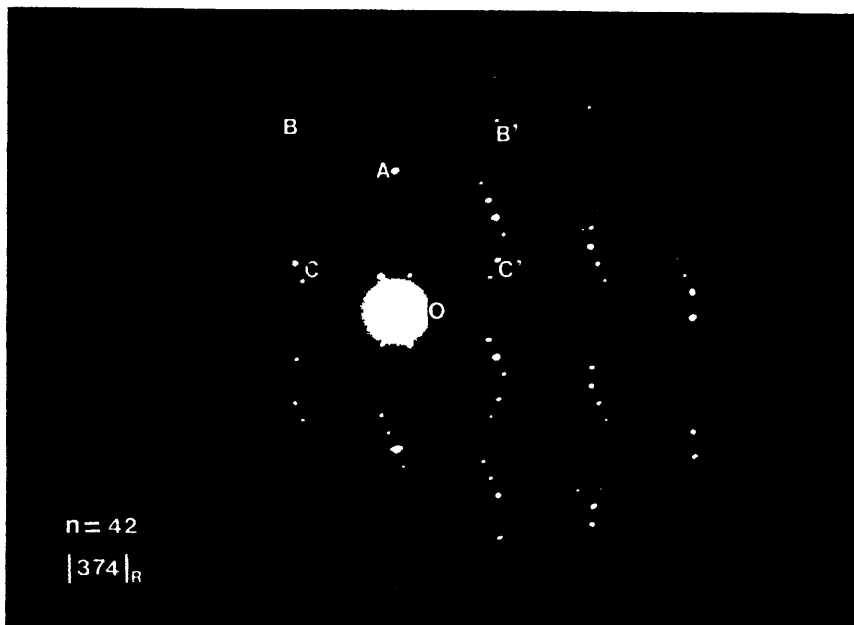
Nº 3155

FIG. 72-a: Diagrama de difracción correspondiente a un cristal maclado. Plano de macla $(011)_r$. Eje de zona $[\bar{1}\bar{1}1]_r$. Orientación de las superestructuras $\bar{g}(253)_r$.



Nº 3158

FIG. 72-b: Micrografía de la imagen del cristal anterior. Aumentos micrografía: 1100000 x.



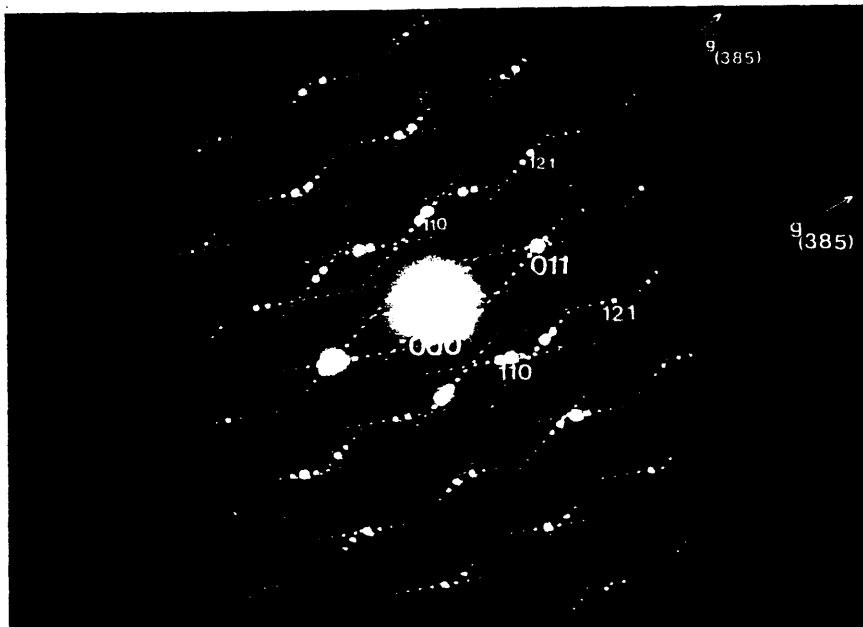
Nº 1828

FIG. 73-a: Diagrama de difracción de un cristal maclado. Plano de macla $(011)_R$.



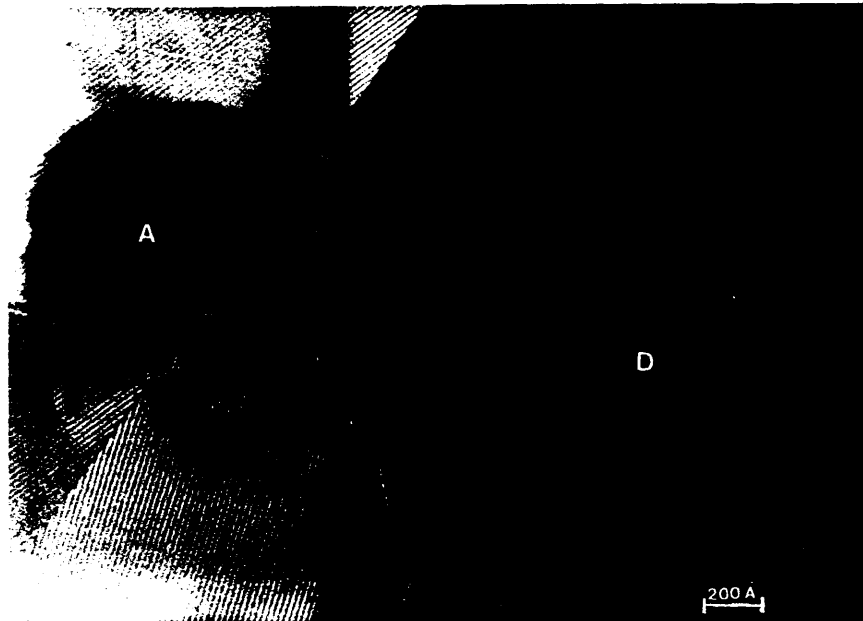
Nº 1829

FIG. 73-b: Micrografía correspondiente a la imagen del cristal anterior. Se observa un elevado contraste en el plano frontera, $D_{sp_{obs.}} = 19.05 \text{ \AA}$.
Aumentos micrografía: 300000 x.



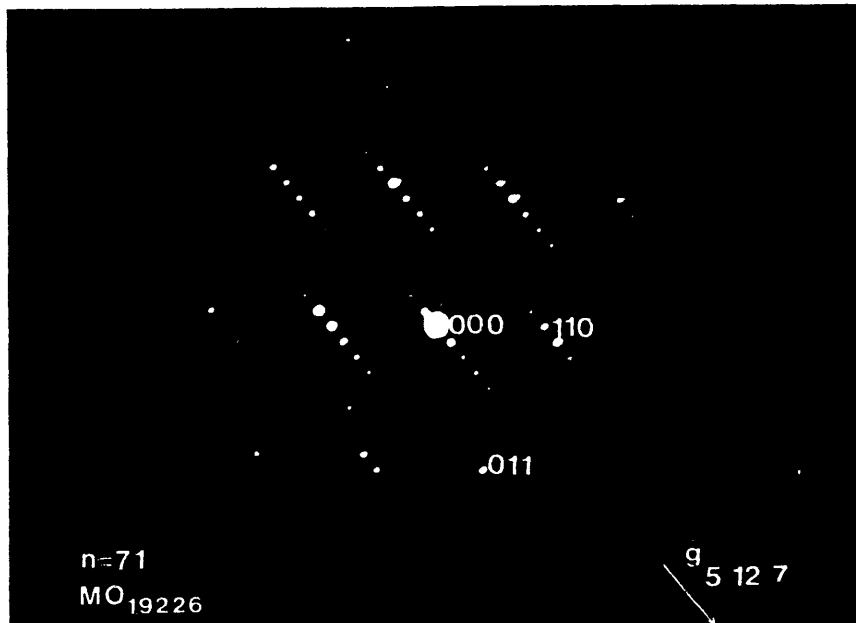
Nº 1843

FIG. 74-a: Diagrama de difracción correspondiente a un cristal maclado. Plano de macla $(011)_r$. Orientación de las superestructuras: $\bar{g}(385)$.



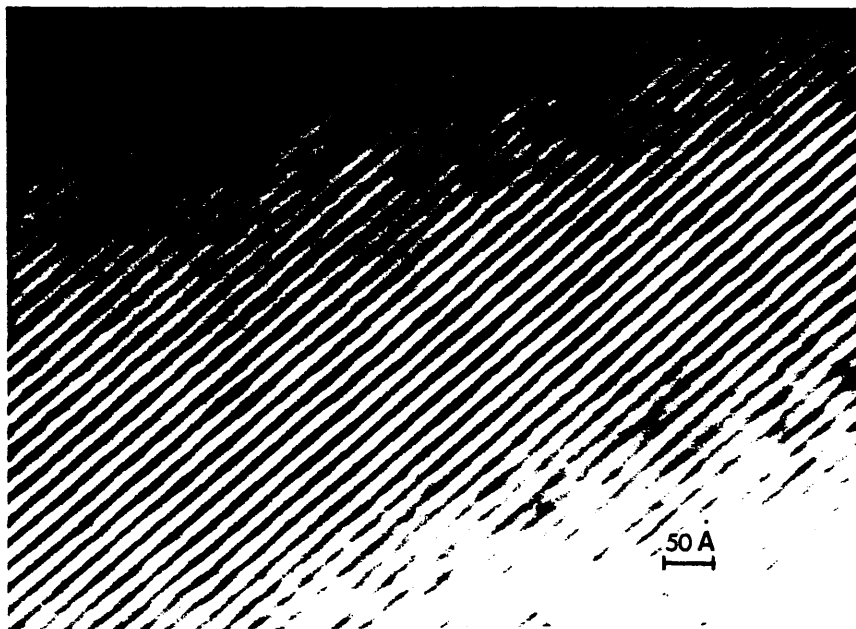
Nº 1847

FIG. 74-b: Micrografía de la imagen de los planos cristalográficos correspondientes a cada uno de los dominios de la macla. El valor del espaciado entre dichos planos es ligeramente diferente: (A): $D_{sp} = 24.56 \text{ \AA}$
 (D): $D_{sp} = 25.13 \text{ \AA}$
 Aumentos micrografía: 285000x.



Nº 1815

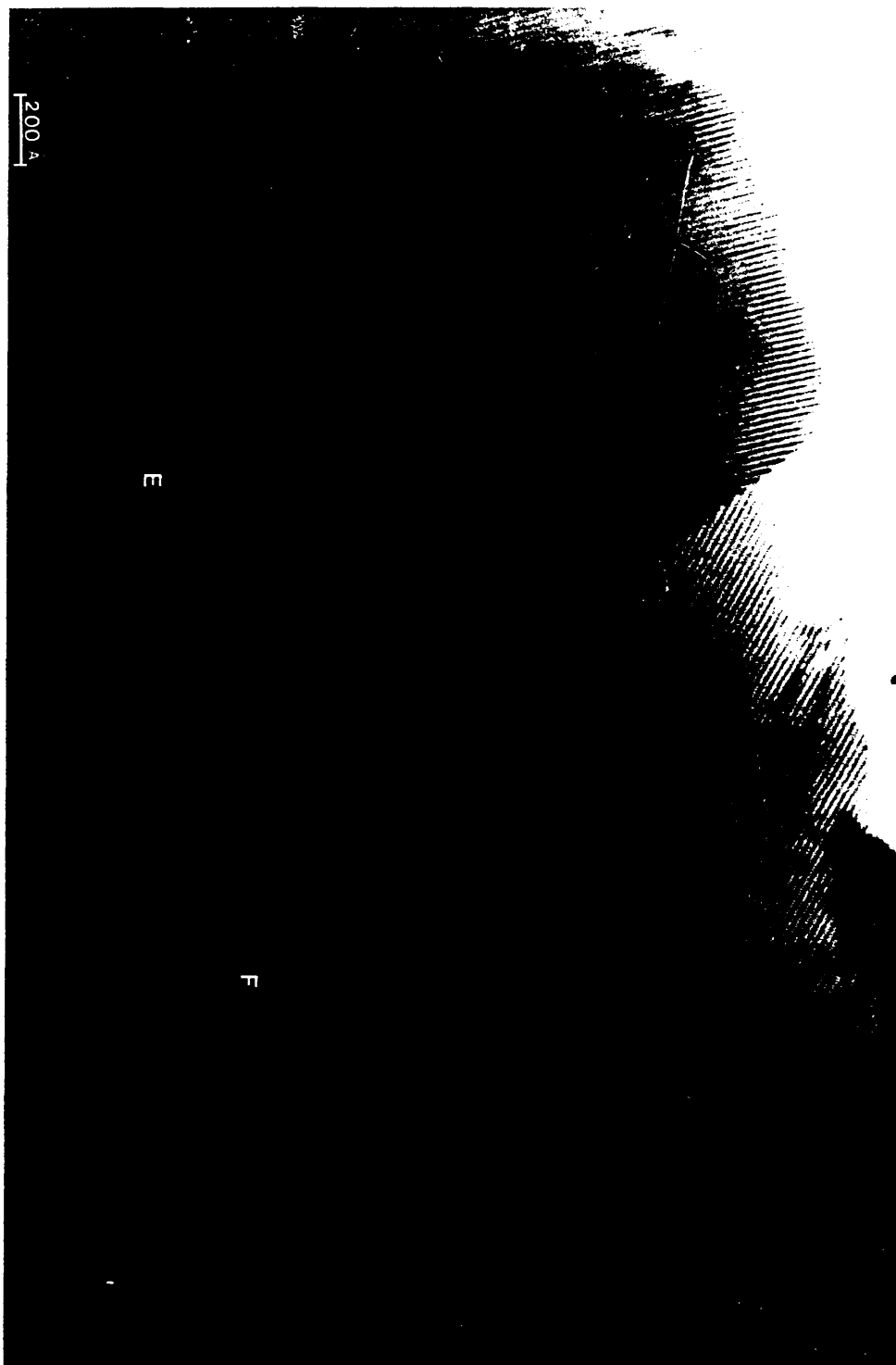
FIG. 75-a: Diagrama de difracción de un cristal maclado. Se observa claramente una de las superestructuras en la dirección $\bar{g}(5\ 12\ 7)$.



Nº 3550

FIG. 76: Micrografía de un cristal perteneciente a la muestra I2 ($V_{0.333}Ti_{0.667}O_{1.889}$). Los planos CS que se observan presentan una ondulación, lo que sugiere cambios continuos de orientación. $D_{sp} = 18.06\ \text{Å}$.

Aumentos micrografía: 1260000 x.



Nº 1816

FIG. 75-b: Micrografía del cristal maclado presentado en la figura 75-a. Se observa un elevado contraste en el plano frontera de macla. La separación entre los planos CS en cada uno de los dominios es distinta, lo que implica una diferente composición.
(E): $D_{sp} = 20.20 \text{ \AA}$, (F): $D_{sp} = 21.65 \text{ \AA}$.
Aumentos micrografía: 500000 x.

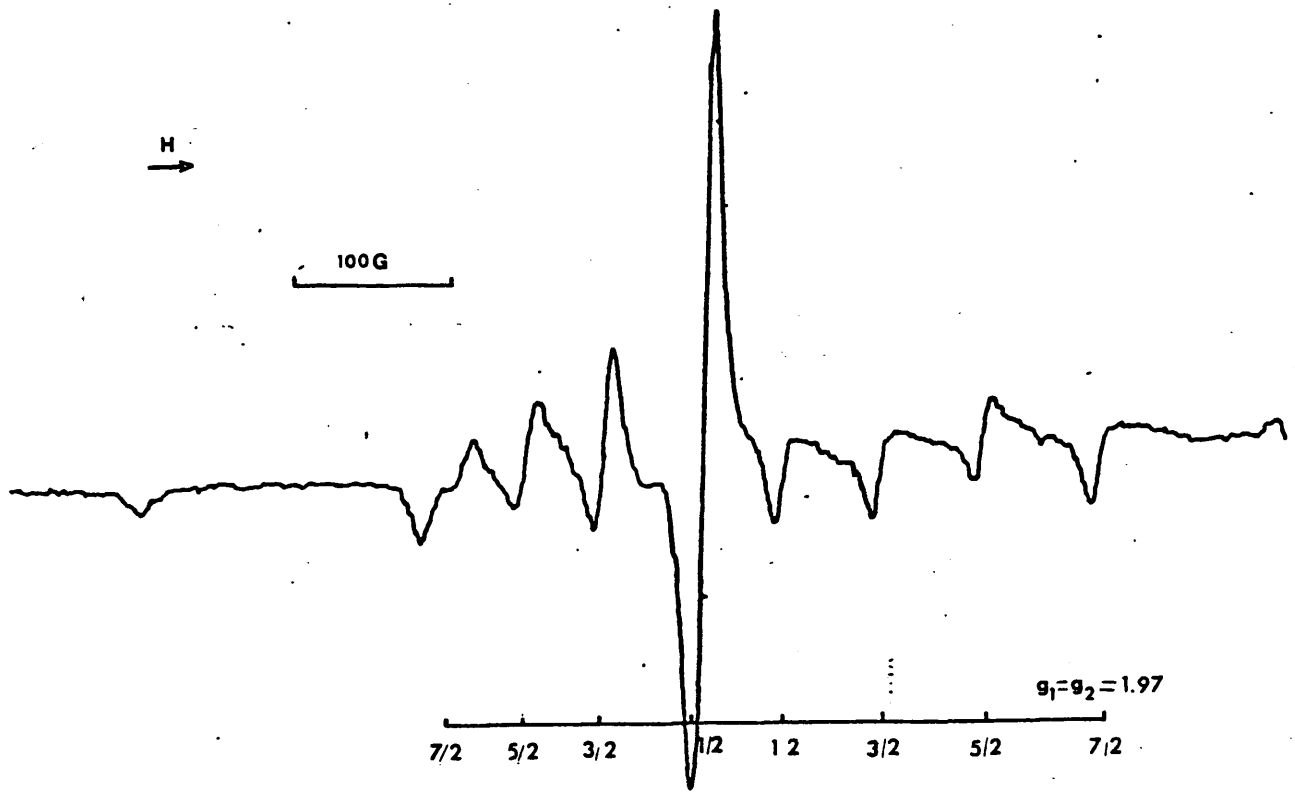
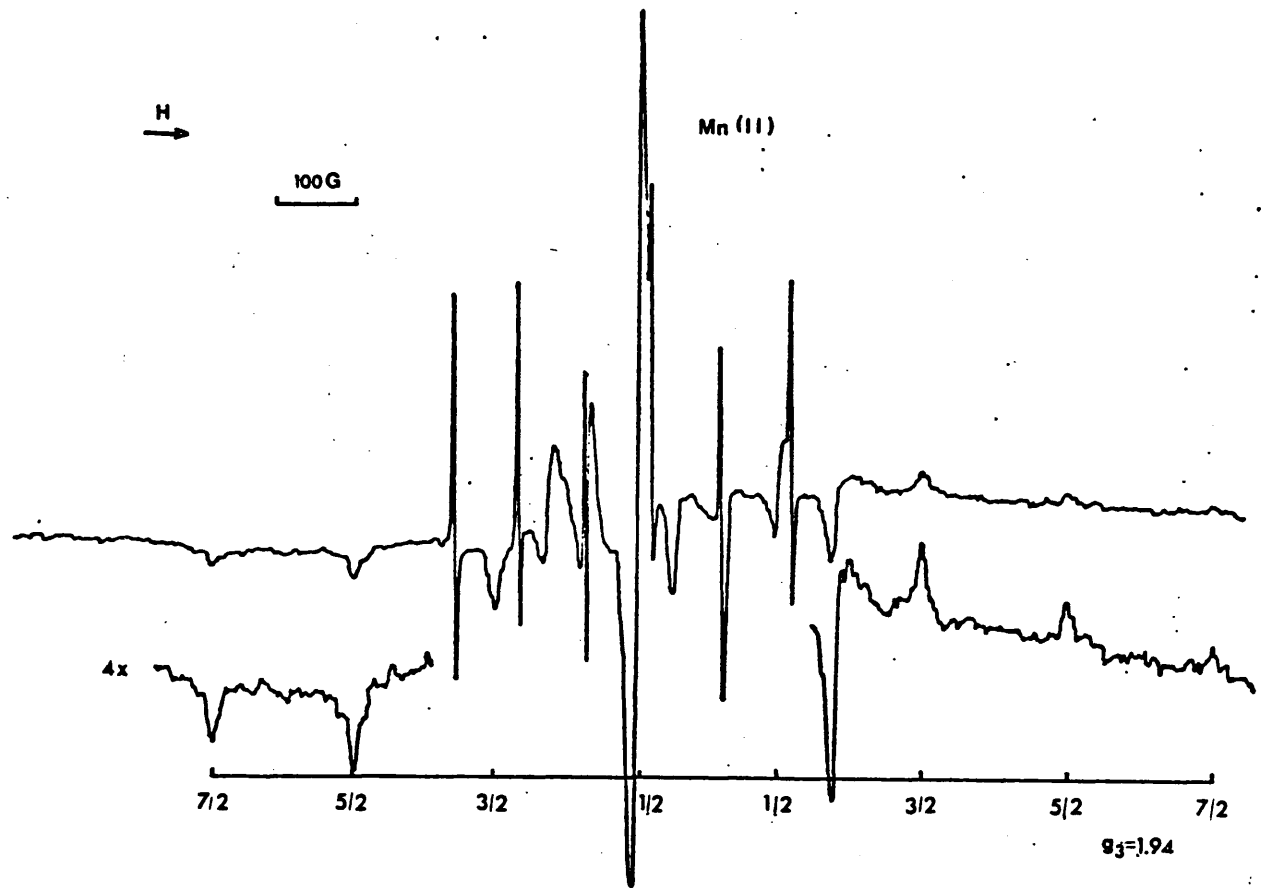


FIG. 77-a: Espectro de R.P.E. registrado a temperatura ambiente . Luestra B5
 ($v_{0.020}^{Ti} 0.930^{0.1990}$)

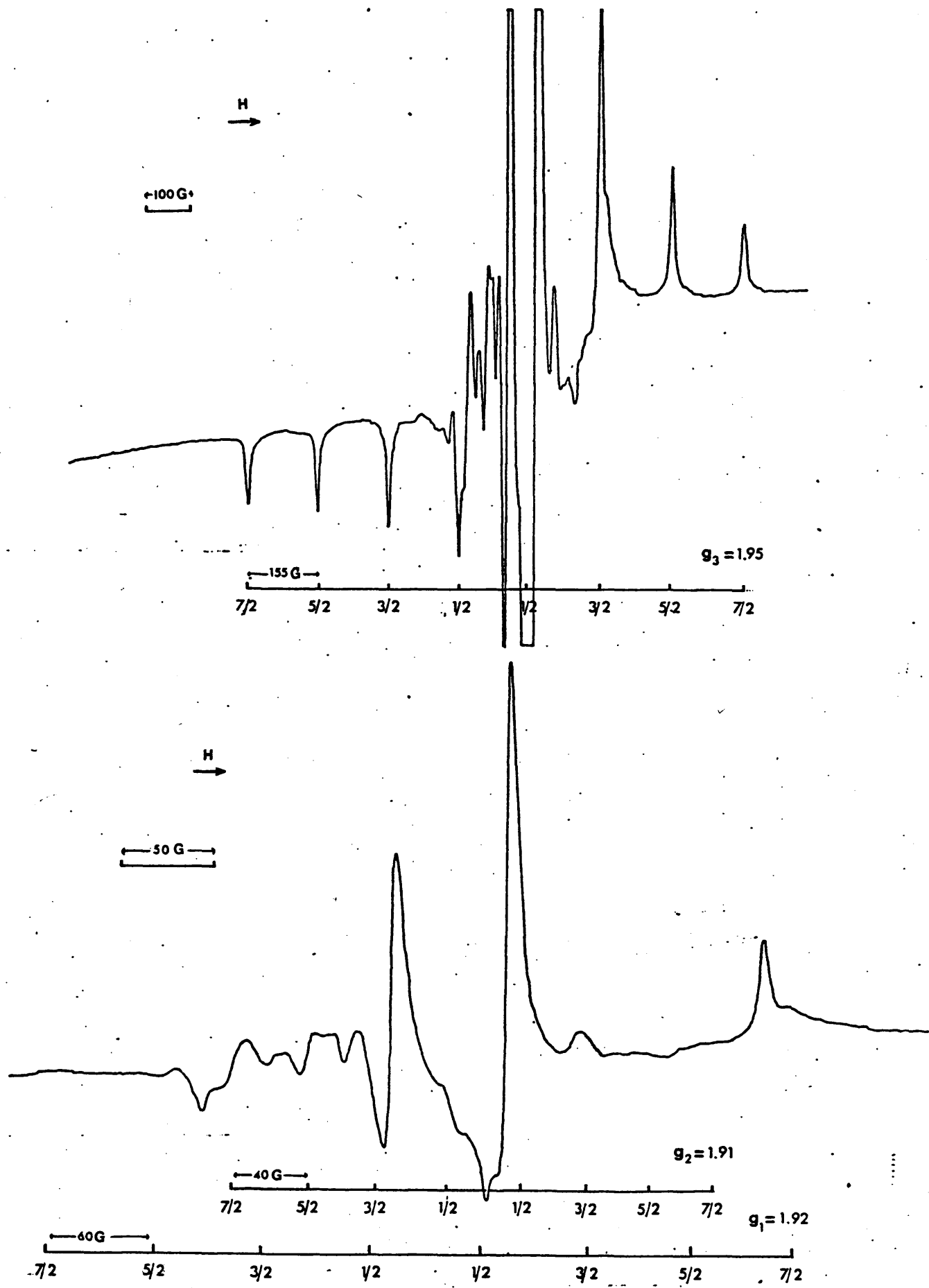
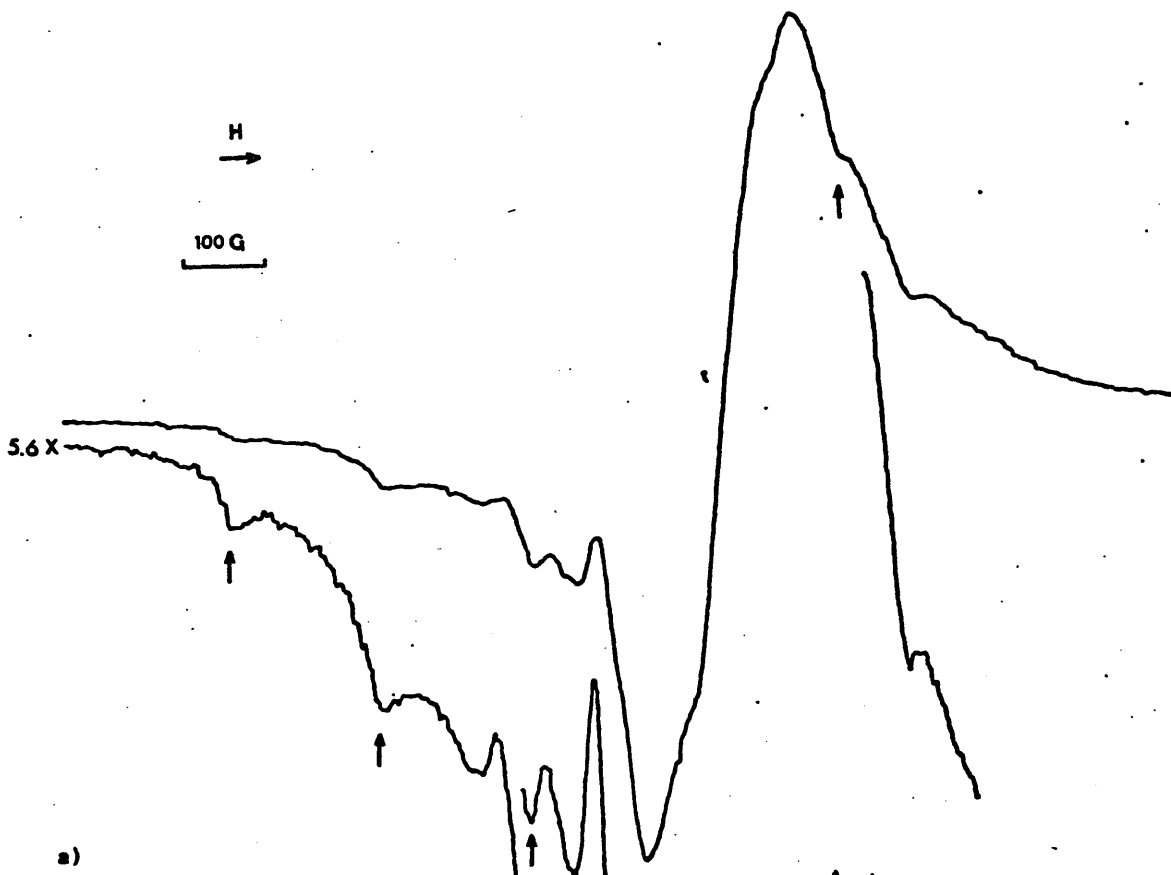


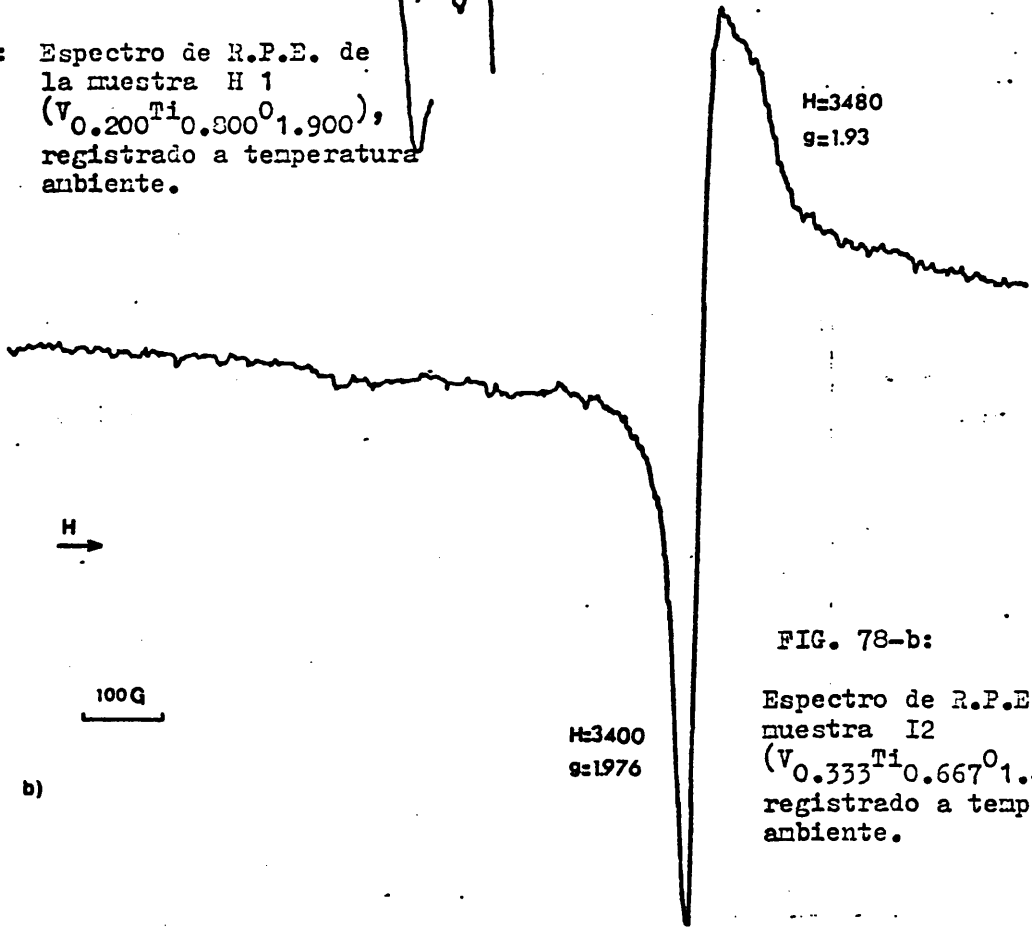
FIG. 77-b: Espectro de R.P.E. registrado a 77°K de la muestra B5 ($V_{0.020}Ti_{0.930}O_{1.99}$)



a)

FIG.78-a: Espectro de R.P.E. de la muestra H 1 ($V_{0.200}Ti_{0.800}O_{1.900}$), registrado a temperatura ambiente.

$H=3480$
 $g=1.93$



b)

FIG. 78-b:

Espectro de R.P.E. de la muestra I2 ($V_{0.333}Ti_{0.667}O_{1.889}$), registrado a temperatura ambiente.

$H=3400$
 $g=1.976$