

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL
MATERIAL SÓLIDO $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge} \cdot \text{Se}_4$ CON COMPOSICIONES
X = 0.5, 0.6 Y 0.7 PERTENECIENTE A LA FAMILIA DE COMPUESTOS SEMICONDUCTORES DEL
TIPO $\text{II}_2 \cdot \text{IV VI}_4$.**

MIGUEL ÁNGEL RAMOS GARCÍA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2005

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN POR ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL
MATERIAL SÓLIDO $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge} \cdot \text{Se}_4$ CON COMPOSICIONES
X = 0.5, 0.6 Y 0.7 PERTENECIENTE A LA FAMILIA DE COMPUESTOS SEMICONDUCTORES DEL
TIPO $\text{II}_2 \cdot \text{IV VI}_4$.**

MIGUEL ÁNGEL RAMOS GARCÍA

Trabajo de Grado presentado como
requisito parcial para optar al título
de Químico.

Director: JOSÉ ANTONIO HENAO MART ÍNEZ
Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2005

DEDICATORIA

*¡Bendito sea el señor, mi protector!
Él es quien me entrena y me prepara
para combatir en el diario vivir
Él es mi amigo fiel, mi lugar de protección
mi más alto escondite, mi libertador;
Él es mi escudo y con él me protejo.*

*A mis padres, Myriam y Mario, a mi hermana Adriana
y a mis sobrinos, John Jairo y Andrés Felipe por su amor, su
preocupación y constante apoyo.*

A la memoria de mi hermano Mario.

*A mis familiares, amigos y aquellas personas
que ayudaron para conseguir este logro.*

AGRADECIMIENTOS

A mi director de proyecto, el profesor José Antonio Henao Martínez, por su apoyo, dirección y continuo interés por mi formación profesional y personal.

A los Doctores Martha Eugenia Niño y Ancizar Florez L, por su evaluación y sugerencias al presente trabajo.

Al Laboratorio de investigación en Materia Condensada de la Escuela de Física, en especial al profesor Jorge Martínez Téllez, David y Consuelo por su continuo trabajo desinteresado para que las síntesis se pudieran realizar.

A la profesora Ángela Marcela Montaña Angarita por su apoyo y asesorías.

A todos los miembros del Laboratorio de Difracción de Rayos-X, en especial a Angélica María Carreño, Jesús Andelfo Pinilla, José Luis Pinto, Yasmith Ortiz, Arturo Turizo, Hernando Camargo, Darlis Adriana y Carlos Mario.

Y todos los profesores y personal administrativo de la Escuela de Química que de una manera u otra colaboraron desinteresadamente en la realización de este proyecto en especial a José Luis Caballero, Elizabeth Ariza, Edna Torres, Yolanda Cadena, Lucia Álvarez, Yolanda Reyes, Luz Dary Martínez y todos los estudiantes de las materias de Instrumental II y Laboratorio de Inorgánica I de los cuales fui auxiliar.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. FUNDAMENTO TEORICO	3
1.1 El estado sólido	3
1.1.1 Morfología Cristalina	4
1.1.2 Índices de Miller	8
1.2 SOLUCIONES SÓLIDAS	8
1.2.1 Soluciones sólidas sustitucionales. <i>Ley de Vegard</i>	11
1.3 MATERIALES SEMICONDUCTORES	12
1.3.1 Bandas de energía	14
1.4 LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	18
1.4.1 Difracción de Rayos-X por cristales	19
1.4.2 Ley de Bragg	19
1.4.3 Técnicas de difracción de Rayos-X	21
1.4.3.1 Técnica de polvo	21
1.4.4 Producción de los Rayos-X	23
1.5 Descripción del difractómetro de Rayos-X utilizado para la medición de muestras policristalinas	27
1.5.1 Detectores de Rayos-X, detector de centelleo	30
1.6 Montaje de la muestra	31
1.7 TRATAMIENTOS DE DATOS	33
1.7.1 Alisamiento de los datos (Smoothing)	33
1.7.2 Sustracción del ruido de fondo	34
1.7.3 Eliminación de $K\alpha_2$	36
1.7.4 Localización de los picos	37

	Pág.	
1.8	ANALISIS CUALITATIVO	38
1.9	INDEXADO DE PERFILES DE DIFRACCIÓN	39
1.10	DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL	41
1.11	REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD	43
1.12	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	44
2.	PARTE EXPERIMENTAL	46
2.1	Síntesis	46
2.2	PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LAS MUESTRAS PARA TOMA DE DATOS DE DIFRACCIÓN	48
2.3	TOMA DE DATOS	48
2.4	CORRECCIÓN DE DATOS	49
2.5	ANALISIS CUALITATIVO	50
2.6	ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	50
2.7	INDEXADO DE LAS REFLEXIONES. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD	51
2.8	DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL	51
2.9	REFINAMIENTO DE LAS CONSTANTES DE LA CELDA UNIDAD	51
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	52
3.1	ANÁLISIS CUALITATIVO	52
3.2	INDEXADO Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD	63
3.3	DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL	66
3.4	REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD	67
3.5	ESTUDIOS POR MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE BARRIDO	73
3.6	LEY DE VEGARD	73
4.	CONCLUSIONES	75
5.	RECOMENDACIONES	76
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	77
	ANEXOS	83

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Parámetros de la red	3
Figura 2. Los siete sistemas cristalinos y los elementos de simetría esenciales que los diferencian.	5
Figura 3. Las catorce redes de Bravais.	7
Figura 4. Planos que se pueden trazar con los puntos de la red espacial y sus índices de Miller.	8
Figura 5. Formación de una banda de N orbitales.	15
Figura 6. Ilustración esquemática del aumento del número de orbitales moleculares.	16
Figura 7. Solapamiento de orbitales s y p.	16
Figura 8. Aislante y semiconductor.	17
Figura 9. Dispersión de los Rayos-X por los átomos en planos paralelos.	20
Figura 10. Diagrama parcial de niveles de energía que muestra las transiciones comunes que producen radiación X.	24
Figura 11. Esquema de un tubo de Rayos-X.	25
Figura 12. Tubo convencional que es usado en el laboratorio.	26
Figura 13. Partes del difractómetro Rigaku modelo D/max-III B.	28
Figura 14. Diagrama esquemático del difractómetro de Rayos-X.	29
Figura 15. Contador de centelleo.	31
Figura 16. Diferentes tipos de portamuestras para DRX	32
Figura 17. Proceso estadístico del alisamiento de datos.	34
Figura 18. Eliminación del ruido de fondo en un perfil de DRX	35
Figura 19. Método de Rachinger para la eliminación de $K\alpha_2$	37
Figura 20. Corte transversal del horno de una zona usado en la síntesis	47

		Pág.
Figura 21.	Comparación del perfil de difracción del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ para $X = 0.5$ y los patrones de la Base de Datos PDF-2.	54
Figura 22.	Comparación del perfil de difracción del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ para $X = 0.6$ y los patrones de la Base de Datos PDF-2.	56
Figura 23.	Comparación del perfil de difracción del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ para $X = 0.7$ y los patrones de la Base de Datos PDF-2.	58
Figura 24.	Rango entre 18 y 28 de 2θ donde se ven las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.	60
Figura 25.	Rango entre 24 y 29 de 2θ donde se ven las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.	61
Figura 26.	Rango entre 18 y 30 de 2θ donde se ven las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.	62
Figura 27.	Comprobación de la Ley de Vegard	74

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Los siete sistemas cristalino	4
Tabla 2.	Derivación sistemática de estructuras tetraédricas de defecto	14
Tabla 3.	Condiciones para la presencia sistemática de la reflexiones h, k, l en los distintos tipos de redes de Bravais	41
Tabla 4.	Resumen de las condiciones para la no extinción de las reflexiones asociadas con elementos de simetría traslacional	42
Tabla 5.	Pesos de los diferentes elementos usados en la síntesis de los nuevos materiales	46
Tabla 6.	Condiciones establecidas para la medición de los materiales a caracterizar	49
Tabla 7.	Condiciones experimentales para la corrección de los datos de difracción para cada una de las síntesis de las diferentes composiciones (X = 0.5, 0.6 y 0.7) respectivamente	50
Tabla 8.	Fases encontradas en el análisis cualitativo para los materiales Fe ₂ -2xMn2xGe Se ₄ con X = 0.5, 0.6 y 0.7.	52
Tabla 9.	Reflexiones más intensas del material Fe ₂ -2xMn2xGe Se ₄ con X = 0.5 y las fases binarias encontradas.	55
Tabla 10.	Reflexiones más intensas del material Fe ₂ -2xMn2xGe Se ₄ con X = 0.6 y las fases binarias encontradas.	57
Tabla 11.	Reflexiones más intensas del material Fe ₂ -2xMn2xGe Se ₄ con X = 0.7 y las fases binarias encontradas.	59
Tabla 12.	Parámetros de la celda unidad obtenidos mediante el indexado con DICVOL04	64
Tabla 13.	Reflexiones indexadas mediante el programa DICVOL04	65

		Pag
Tabla 14.	Presencias sistemáticas para el cálculo del grupo espacial de los nuevos materiales.	66
Tabla 15.	Parámetros de la celda unidad obtenidos mediante el refinado con NBS*AIDS83	68
Tabla 16.	Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para la nueva fase FeMnGe Se4.	69
Tabla 17.	Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para la nueva fase Fe0.8Mn1.2Ge Se4.	70
Tabla 18.	Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para nueva fase Fe0.6Mn1.4Ge Se4 X = 0.7	67
Tabla 19	Análisis elemental por microscopía electrónica de las materiales Fe2-2xMn2xGe Se4 con X = 0.5, 0.6 y 0.7	73

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo A	Resultado del tratamiento de los datos realizado mediante el uso del programa POWDERX para cada una de las composiciones sintetizadas.	83
Anexo B	Entrada y salida de datos del proceso de indexado para cada una de las composiciones sintetizadas mediante el uso de programa DICVOL04.	91
Anexo C	Entrada y salida de datos para el refinamiento de las constantes mediante el uso de programa NBS.	98

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL MATERIAL SÓLIDO $\text{Fe}_{2-2X}\text{Mn}_{2X}\text{Ge} \cdot \text{Se}_4$ CON COMPOSICIONES $X = 0.5, 0.6$ Y 0.7 PERTENECIENTE A LA FAMILIA DE COMPUESTOS SEMICONDUCTORES DEL TIPO II2 • IV VI4.*

AUTOR: RAMOS G., Miguel Angel**

PALABRAS CLAVES: Difracción de rayos-X, Caracterización estructural, Propiedades magnéticas y Semiconductores.

DESCRIPCIÓN

La síntesis de los materiales con composición $x = 0.5, 0.6$ y 0.7 fue realizada en el Laboratorio de Investigación de Materia Condensada de la Escuela de Física, los elementos constituyentes de cada composición fueron introducidos en ampollas de cuarzo y selladas al vacío. Estas ampollas se localizaron en un horno y fueron calentadas lentamente hasta 500°C . Se dejó a esta temperatura durante tres días. Luego fueron calentadas hasta 1100°C y mantenidas a esta temperatura por dos horas, pasados este tiempo, se hizo descender la temperatura hasta 500°C . A esta temperatura permaneció por un mes. El descenso final hasta la temperatura ambiente se realizó aproximadamente en un día

La toma de datos de difracción se hizo utilizando un difractómetro marca Rigaku modelo D/MAX III B. El análisis cualitativo (método de Hanawalt) se realizó con la ayuda de la base de datos PDF-2 de la ICDD. El sistema cristalino y el cálculo de las constantes de la celda unidad se realizaron con la ayuda del programa DICVOL04 utilizando las primeras veinte reflexiones. El refinamiento de las constantes de la celda unidad previamente calculadas se logró con la ayuda del programa NBS*AIDS83 utilizando el total de las reflexiones observadas para el material en estudio.

El indexado de las primeras 20 reflexiones realizado con el programa DICVOL04, nos reportó que los nuevos materiales cristaliza en el sistema ortorrómbico. Con la ayuda del programa CHEKCELL suministrándole los valores de 2θ y hkl , se encontró que el grupo espacial para las distintas soluciones sólidas era $Pnma$.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Programa de Química
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

TITLE: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY X-RAY DIFFRACTION OF THE SOLID MATERIAL $\text{Fe}_2\text{-}2\text{X}\text{Mn}_2\text{X}\text{Ge}\cdot\text{Se}_4$ WITH COMPOSITIONS $\text{X} = 0,5, 0,6$ AND $0,7$ PERTAINING ONE TO THE SEMICONDUCTING COMPOUND FAMILY OF TYPE II2 • IV VI4*

AUTHOR: RAMOS G., Miguel Angel**

KEY WORDS: X-ray Diffraction, Structural Characterization, magnetic properties and Semiconducting.

ABSTRACT

The synthesis of the materials with composition $x = 0,5, 0,6$ and $0,7$ was made in the Research laboratory of Condensed Matter of the School of Physics, the constituent elements of each composition were introduced in quartz blisters and sealed to the emptiness. These blisters were located in a furnace and were warmed up slowly until 500°C . was left to this temperature during three days. Soon they were warmed up until 1100°C and maintained to this temperature by two hours, last this time, it was made descend the temperature until 500°C . To this temperature remained by a month. The final reduction until the room temperature was approximately made in a day the taking of diffraction data was done using diffractómetro marks to Rigaku model D/MAX IIB. The qualitative analysis (method of Hanawalt) was made with the aid of the data base pdf-2 of the ICDD. The crystalline system and the calculation of the constants of the cell unit were made with the aid of program DICVOL04 using the first twenty reflections. The refinement of the constants of the cell unit previously calculated was obtained with the aid of program NBS*AIDS83 using the total of the reflections observed for the material in study. The indexed one of the first 20 reflections made with program DICVOL04, reported to us that the new materials crystallize in the ortorrómbico system. With the aid of program CHEKCELL providing to him the values of 2θ and hkl, was that the space group for the different solid solutions was Pnma.

* Investigation work

** Faculty of Sciences, School of Chemistry
Program of Chemistry
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D

INTRODUCCION

Los materiales semiconductores que hasta hace unas décadas sólo interesaban a algunos investigadores especializados, son ahora de una gran importancia práctica en nuestro medio debido a la gama de aplicaciones que de ellos se derivan.

El objetivo que se persiguió en este trabajo de investigación fue continuar con la síntesis y caracterización estructural por Difracción de Rayos-X de las soluciones sólidas de los materiales semiconductores del tipo $II_2 - IV - VI_4$, especialmente de la familia $Fe_{2-2X}Mn_{2X}GeSe_4$ ($X = 0.5, 0.6$ y 0.7), las cuales fueron iniciadas por Henao en 1997 para la composición $X = 0$ y continuadas en 1999 por Caballero y Contreras para las composiciones $X = 0.1, 0.2$ y $0.3, 0.4$ respectivamente. El interés por su estudio radica en que estos materiales pueden presentar excelentes propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas lo cual los haría aptos para ser utilizados como memorias de acceso en equipos computarizados, dispositivos de corriente alterna, interruptores en las memorias magnéticas de computadores, películas magnéticas usadas en señales de audio y vídeo y como magnetos permanentes (Dalven, 1990).

La metodología desarrollada en el presente trabajo fue básicamente la misma que fue utilizada en investigaciones previas; ésta consistió en sintetizar los materiales mediante fusión de los elementos en ampollas de cuarzo selladas al vacío. Una vez sintetizados los nuevos materiales, estos se caracterizaron utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica (ME) con el fin de corroborar la estequiometría de los materiales sintetizados y Difracción de Rayos-X (DRX) para determinar las constantes de la celda unidad a partir de la toma de datos de Difracción, análisis cualitativo, corrección de datos, indexado de las

reflexiones y refinamiento. Los resultados obtenidos confirmaron que las características cristalinas como sistema de cristalización y grupo espacial del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ se conservaron en las composiciones 0.5, 0.6 y 0.7. De igual manera, se pudo comprobar la formación de fases binarias GeSe_2 y FeSe y adicionalmente MnSe .

Además, teniendo en cuenta que se trata de nuevos materiales, los resultados obtenidos en el presente estudio junto con las caracterizaciones de los materiales previamente sintetizados ofrece la posibilidad de ser divulgados mediante una publicación en la revista Colombiana de Química de circulación nacional; y ampliar la cooperación entre los Grupos de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la escuela de Química de la UIS, el Laboratorio de Investigación en Materia Condensada de la Escuela de Física de la UIS y el Instituto Colombiano del Petróleo ICP.

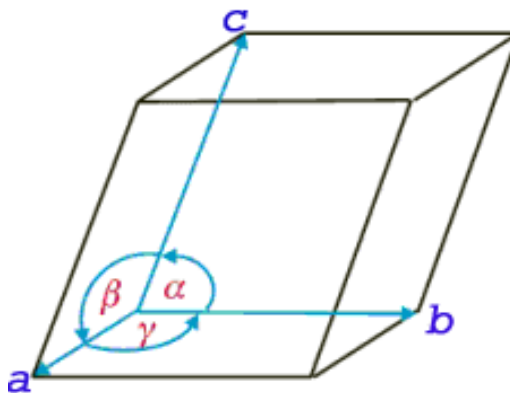
1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 EL ESTADO SÓLIDO

Un cristal se puede definir como un sólido homogéneo compuesto de unidades básicas que se repiten regular e indefinidamente en tres dimensiones. Estas unidades están colocadas unas junto a otras llenando completamente el espacio, existiendo miles de ellas en todas direcciones. Normalmente en un determinado arreglo pudieran definirse más de una posible unidad básica. La llamada *celda unidad* se refiere a aquellas que presentan el menor volumen y la mayor simetría. El tamaño y la forma de una celda unidad se especifica por los ángulos entre las caras y la longitud relativa de las aristas, caracterizándose entonces cada una, mediante seis números llamados parámetros de la red, constantes de la red o ejes cristalográficos, que se muestran en la Figura 1 y son los siguientes:

- **a, b, c:** Longitudes de las tres aristas correspondientes a los ejes de coordenadas x, y, z respectivamente.
- **α, β, γ :** Ángulos entre las aristas

Figura 1. Parámetros de la red



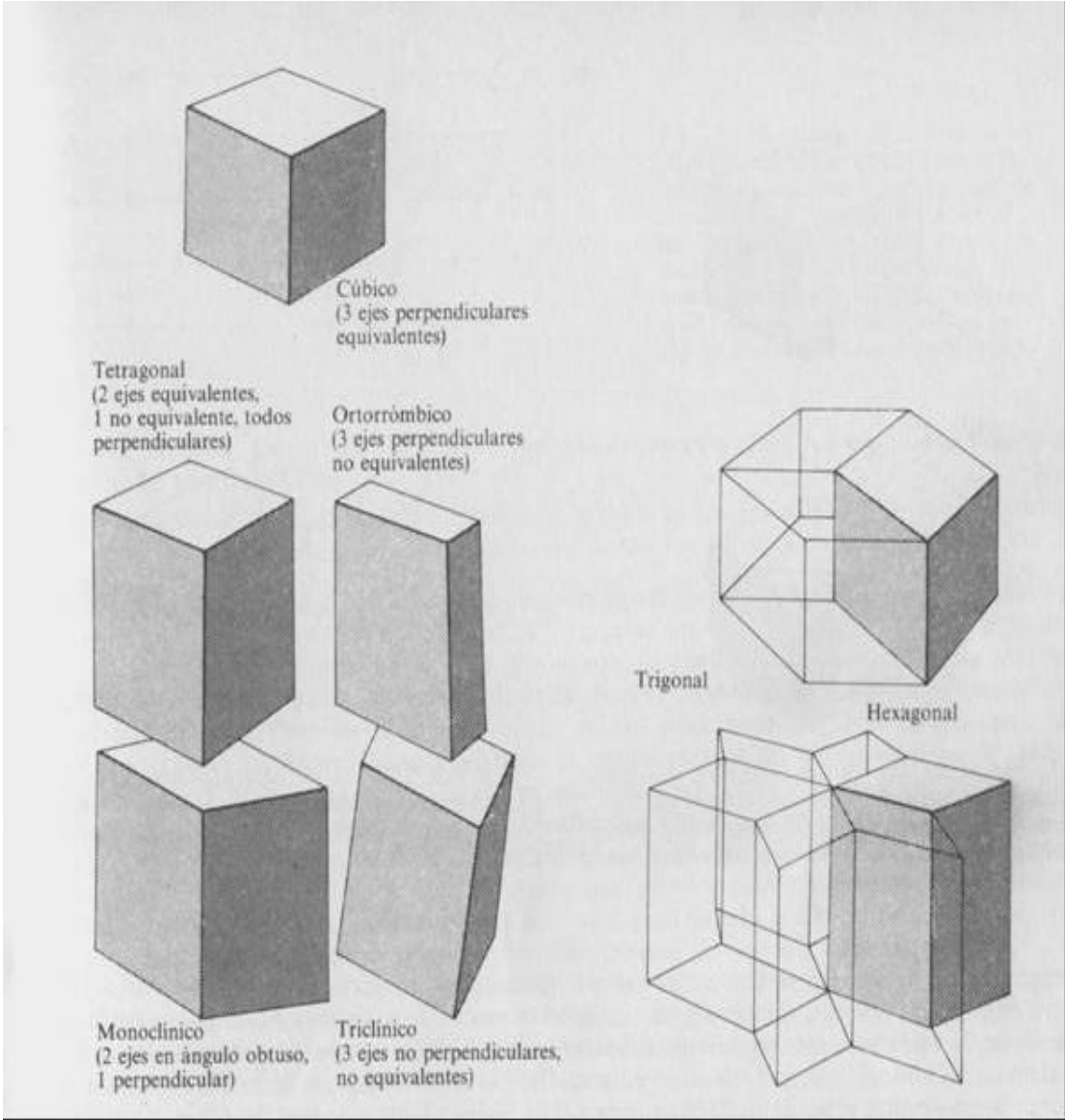
Fuente: [url:<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04.html>](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04.html)

1.1.1 Morfología Cristalina. Existen siete formas básicas de celda unidad las cuales dan origen a los siete sistemas cristalinos llamados primitivos o simples tal como se observa en la Tabla 1 y la Figura 2. Todas estas celdas unidad primitivas se caracterizan por poseer un punto (átomo, ion o molécula) reticular en cada una de las esquinas del sólido, (Polonio, 1981).

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Ejes	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Figura 2 Los siete sistemas cristalinos y los elementos de simetría esenciales que los diferencian



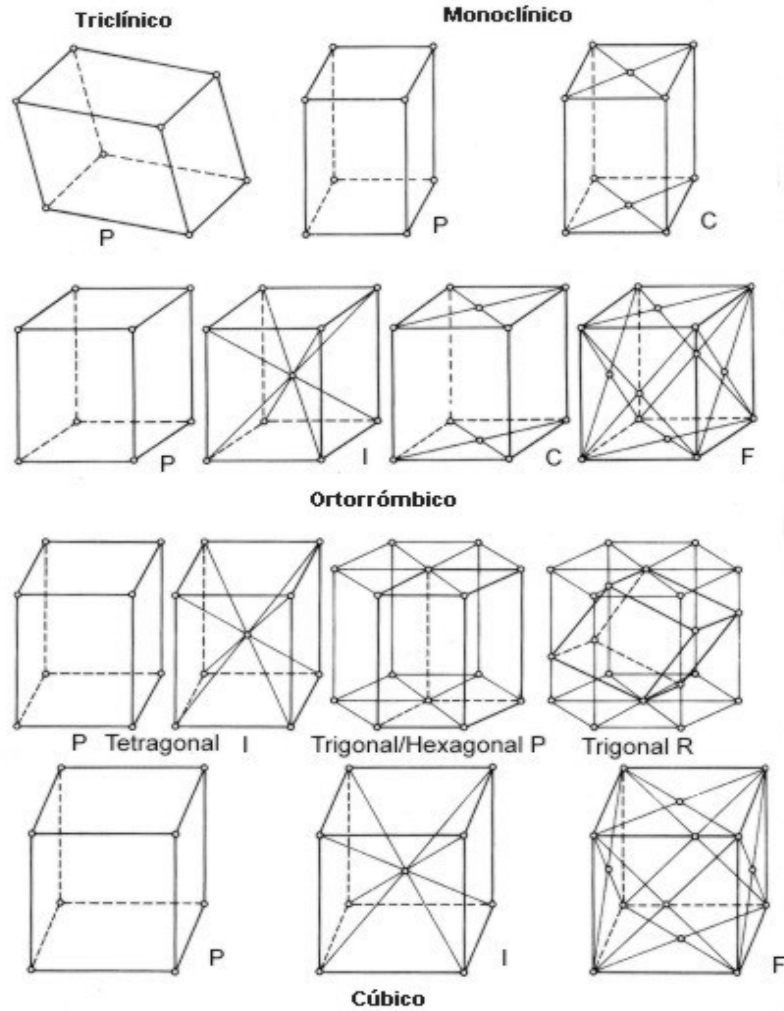
Atkins, 1986

Las celdas unidad que solamente tienen puntos (átomo, ion o molécula) de la red en los vértices se denominan primitivas (P); una celda centrada en el cuerpo (I) tiene un punto (átomo, ion o molécula) en el centro y las celdas unidad centradas en las caras (F) tienen puntos (átomo, ion o molécula) de la red sobre las caras. El conjunto de elementos de simetría que pasan por un punto, define la simetría total de los objetos (*grupo puntual de simetría*), (Polonio, 1981).

Por ello, los cristales sólo exhiben 32 posibles grupos puntuales llamados *clases cristalinas*. De las 32 clases cristalinas sólo 11 contienen centro de simetría y a estas clases cristalinas centrocimétricas se les conoce con el nombre de *grupos de Laue*.

A mediados del siglo pasado el cristalógrafo francés Auguste Bravais demostró que solo son posibles catorce arreglos regulares, de manera que todos los sólidos pertenecen a alguno de estos catorce posibles arreglos, llamados redes de Bravais, los cuales se derivan de los siete sistemas cristalinos. Una representación de las catorce redes de Bravais se puede apreciar en la Figura 3.

Figura 3. Las catorce redes de Bravais

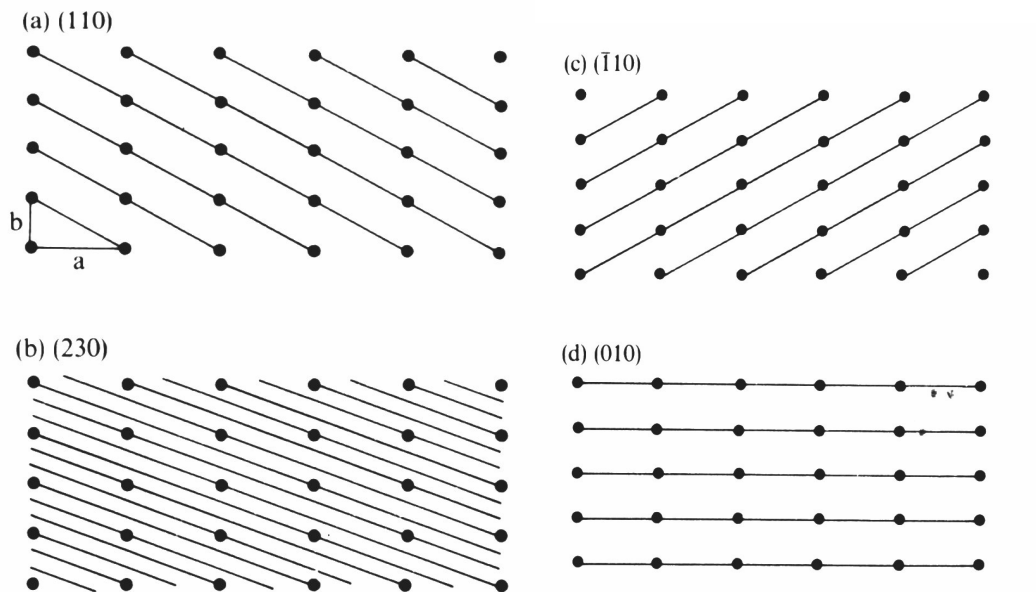


Polonio, 1981.

La combinación de los 32 grupos puntuales con las catorce redes de Bravais, da como resultado los 230 grupos espaciales. Estas 32 clases, 14 redes y 230 grupos espaciales pueden clasificarse, según la simetría mínima que alberguen, en 7 *sistemas cristalinos* (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, trigonal, monoclinico y triclinico).

1.1.2 Índices de Miller. Considérese la red bidimensional rectangular formada a partir de una celda unidad de lados a , b (Figura 4).

Figura 4. Planos que se pueden trazar con los puntos de la red espacial y sus índices de Miller



Atkins, 1986

Se han dibujado cuatro series de planos claramente distinguibles por las distancias a lo largo de los ejes donde un miembro representativo de cada serie los intercepta. Un esquema posible consiste en designar cada serie por las mínimas distancias de intersección. Por ejemplo, las cuatro series de la Figura 4 se pueden denotar, respectivamente, por $(1a, 1b)$, $(2a, 3b)$, $(-1a, 1b)$ y $(\infty a, 1b)$. Si se decide expresar las distancias a lo largo de los ejes en función de las longitudes de la celda unidad, estos planos se pueden describir de una forma más simple como $(1, 1)$, $(2, 3)$, $(-1, 1)$ y $(\infty, 1)$. Si la red de la Figura 4 se considera como la visión desde arriba de una red rectangular tridimensional cuya celda unidad tiene una longitud c en la dirección de z , las cuatro series de planos cortan al eje z en el infinito y los

índices completos son $(1, 1, \infty)$, $(2, 3, \infty)$, $(-1, 1, \infty)$ y $(\infty, 1, \infty)$. La presencia de ∞ es poco conveniente, y una forma de eliminarlo es utilizar los *recíprocos* de los índices. Los *índices de Miller* son los recíprocos de los números entre paréntesis una vez eliminados los denominadores de las fracciones. Por ejemplo, el plano $(1a, 1b, \infty c)$, es decir, el plano $(1, 1, \infty)$, resulta (110) en el sistema de Miller. Esta etiqueta, (110) , se utiliza para aludir a la serie completa de planos igualmente espaciados y paralelos a éste. De modo análogo, el plano $(2, 3, \infty)$ resulta $(1/2, 1/3, 0)$ al tomar los recíprocos, y $(2, 3, 0)$ al reducir las fracciones y, por tanto en el sistema de Miller se presenta como plano (230) . Los planos (230) son todos los planos igualmente espaciados paralelos a éste. Los planos de la Figura 4(d) son los (010) . Los índices negativos se escriben con una raya sobre el número: en la Figura 4(c) se muestran los planos $(\bar{1}10)$, (Atkins, 1986)

1.2 SOLUCIONES SÓLIDAS

En un cristal perfecto todos los átomos de la estructura deberían estar en sus posiciones correctas de la red. Esta situación sólo puede existir a la temperatura del cero absoluto, 0°K . Por encima de 0°K aparecen los defectos en la estructura. Estos *defectos* pueden ser de dos tipos principales: *defectos intrínsecos*, inherentes al cristal (no cambia la composición total y por ello también se conocen como *defectos estequiométricos*); y *defectos extrínsecos*, que se crean cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red, el sólido así formado es un *compuesto no estequiométrico* porque la relación de los componentes atómicos ya no es un número entero simple, (Smart, 1995).

La mayoría de los minerales no son sustancias puras, sino que presentan una composición química variable. Esto es debido a las frecuentes sustituciones de determinados iones o grupos iónicos que presentan semejante radio iónico (diferencias $< 15\%$) y de carga eléctrica (por ejemplo, Mg^{+2} por el Fe^{+2} , en posiciones octaédricas o el Al^{+3} por el Si^{+4} en posiciones tetraédricas, etc.). En los últimos ejemplos para que se mantenga la neutralidad eléctrica de la estructura deben tener lugar otras sustituciones adicionales. Como resultado de estas sustituciones se producen las *soluciones sólidas* en las que, en una estructura

aparecen dos o más elementos distintos con posibilidad de ocupar en distintas proporciones una misma posición atómica. Aunque el término solución se asocia comúnmente con líquidos y se define como una mezcla homogénea (que presenta una sola fase) entre el componente mayoritario (solvente) y otro que está en menor proporción (solute), con los sólidos puede darse una situación similar. Por solución sólida queremos decir que los constituyentes están atómicamente dispersos, algunos de los lugares están ocupados por una clase de átomos y los demás por átomos de la otra clase. No es un compuesto en el sentido estricto, ya que las soluciones sólidas pueden existir generalmente con una composición ampliamente variable, mientras que los compuestos químicos poseen composición constante (Christy, 1971). Existen límites de solubilidad en las soluciones sólidas pero hay excepciones importantes a esta regla, por ejemplo: las soluciones sólidas de cobre y níquel y las de plata y oro. El cobre disuelve cualquier cantidad de níquel que se le añada y viceversa. Lo mismo sucede con las soluciones sólidas de plata y oro. Ejemplos en los cuales existe límite se presentan en las soluciones sólidas de cobre en plata o plata en cobre, el cobre disuelve un máximo de un 8% de plata, y este último metal disuelve un máximo de 8.8% de cobre. En general, mientras más distintos sean los componentes, tanto desde el punto de vista químico como por lo que respecta al tamaño atómico o molecular, más restringida será la solubilidad parcial (Keyser, 1972).

Existen diferentes tipos de soluciones sólidas:

- *sustitucionales*
 - a) Desordenadas.
 - b) Ordenadas
- *Intersticiales*
- *Con omisión*

1.2.1. Soluciones sólidas sustitucionales. Ley de Vegard (Polonio, 1981). Se produce una sustitución de un elemento por otro en todo el intervalo de composiciones posibles determinado por las composiciones de dos miembros extremos. Un buen ejemplo de este tipo de soluciones es el que forma la serie isomorfa del olivino, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. (uned.es). En el olivino, el Mg^{+2} puede ser reemplazado parcial o totalmente por el Fe^{+2} constituyendo una solución sólida completa entre los dos términos extremos *forsterita* (Mg_2SiO_4) - *fayalita* (Fe_2SiO_4). Otro ejemplo es el que forman los carbonatos de la serie *rodocrosita* MnCO_3 - *siderita* FeCO_3 . Pero también existen las sustituciones aniónicas como por ejemplo la formada por la solución sólida completa **KCl-KBr**, en la que los aniones Cl⁻ y Br⁻ se sustituyen entre ellos.

La solución sólida sustitucional se origina siempre que los átomos de un metal A se alojan en la red cristalina de otro metal B, sustituyéndolo en las posiciones o coordenadas cristalográficas que éste ocupa en la misma. Generalmente, esta sustitución se realiza de una forma fortuita o *desordenada*, es decir, sin que el soluto A, se sitúe en posiciones sistemáticamente privilegiados de la red cristalina del disolvente B. Este tipo de disolución sólida se produce entre los elementos con similares volúmenes atómicos. La miscibilidad o capacidad de intercambio de un átomo por otro en función de la temperatura, puede llegar a ser del 100%, en cuyo caso la solución sólida es *Isomorfa o continua*. En un sistema isomorfo solamente se encuentra un único tipo de estructura cristalina, sean cuales sean las proporciones de los componentes. En este caso las estructuras cristalinas de los metales A y B han de ser necesariamente iguales y sus diámetros atómicos relativos (*factor de tamaño*) no pueden diferir en más del 15 % aproximadamente, debiendo cumplirse además, ciertas condiciones en los estados de valencia de los metales. En el intervalo de concentraciones donde la solución sólida es continua, no se originan cambios de fases o estructuras intermedias; la única modificación que experimenta la red cristalina básica es una ligera variación en el valor de sus parámetros cristalográficos, en función de las diferencias existentes entre los radios atómicos y de las concentraciones relativas del disolvente y del soluto. Si el radio de B es mayor que el de A, el volumen de la celda de este último aumenta con la concentración de aquel y viceversa, siempre que no existan circunstancias particulares

que modifiquen las características de los enlaces interatómicos. La correspondiente variación de los valores de los parámetros de la celda en función de la composición atómica porcentual, es casi lineal en los sistemas binarios de una sola fase de tipo sustitucional homogénea, sobre todo en las redes iónicas o metálicas de tipo cúbico, como pone de manifiesto la *ley de Vegard*. Pero en general, todos los sistemas muestran desviaciones más o menos conocidas respecto al comportamiento teórico; en la mayoría de los casos estas desviaciones tienden hacia la dirección de la concentración de la red.

La Ley de Vegard proporciona un método bastante directo para determinar teóricamente la composición de una solución sólida es continua o no; para ello basta con medir precisamente un parámetro de la celda unidad y referirlo a una curva de calibración en la cual la abscisa es el porcentaje del átomo sustituido y la ordenada es el valor en Anstromgs del parámetro a de la celda unidad, (Polonio, 1981).

1.3. MATERIALES SEMICONDUCTORES

La estructura de una gran cantidad de materiales semiconductores puede ser descrita por un arreglo atómico tridimensional de aniones, empaquetados en forma cúbica o hexagonal, con dos cationes ocupando en forma ordenada o desordenada una fracción de los huecos tetraédricos disponibles en este arreglo. Los materiales que se caracterizan por poseer estos tipos de arreglos atómicos son denominados compuestos de estructura tetraédrica, ya que cada átomo tiene cuatro vecinos ubicados en los vértices de un tetraedro. Entre estos se pueden distinguir dos clases de estructuras: la estructura *tetraédrica normal*, en las que cada átomo de la estructura tiene efectivamente cuatro vecinos tetraédricos, y las estructuras *tetraédricas de defecto*, en la que algunos átomos tienen menos de cuatro vecinos ya que existe un arreglo de vacancias (las cuales son denotadas como \emptyset) en el enrejado catiónico. A pesar de que el tipo de enlace presente en estos materiales surge del solapamiento de orbitales híbridos sp^3 , existe en ellos cierto carácter iónico. Pudiera decirse que son realmente compuestos iónicos-covalentes (Henaó, 1997; Parthé 1994).

En sus planteamientos, Parthé resume las “reglas de concentración de electrones de valencia” que permiten predecir si una determinada estructura tetraédrica puede ser posible y, además, de qué clase sería, *normal* o *de defecto*. Para estimar estas posibilidades, es necesario utilizar la expresión para la concentración total de electrones de valencia (VEC).

Esta expresión está dada por:

$$VEC = \frac{m \times e_C + n \times e_A}{m + n}$$

Donde:

m y n son las relaciones estequiométricas en que se encuentran el catión y el anión respectivamente.

e_C , e_A : El número de electrones de valencia del catión y del anión respectivamente.

Teniendo presente la posibilidad de vacancias en el compuesto, o dicho de otra manera, la existencia de orbitales no enlazantes por átomo (N_{NBO}) y de acuerdo a los valores calculados para **VEC**, se esperaría que si:

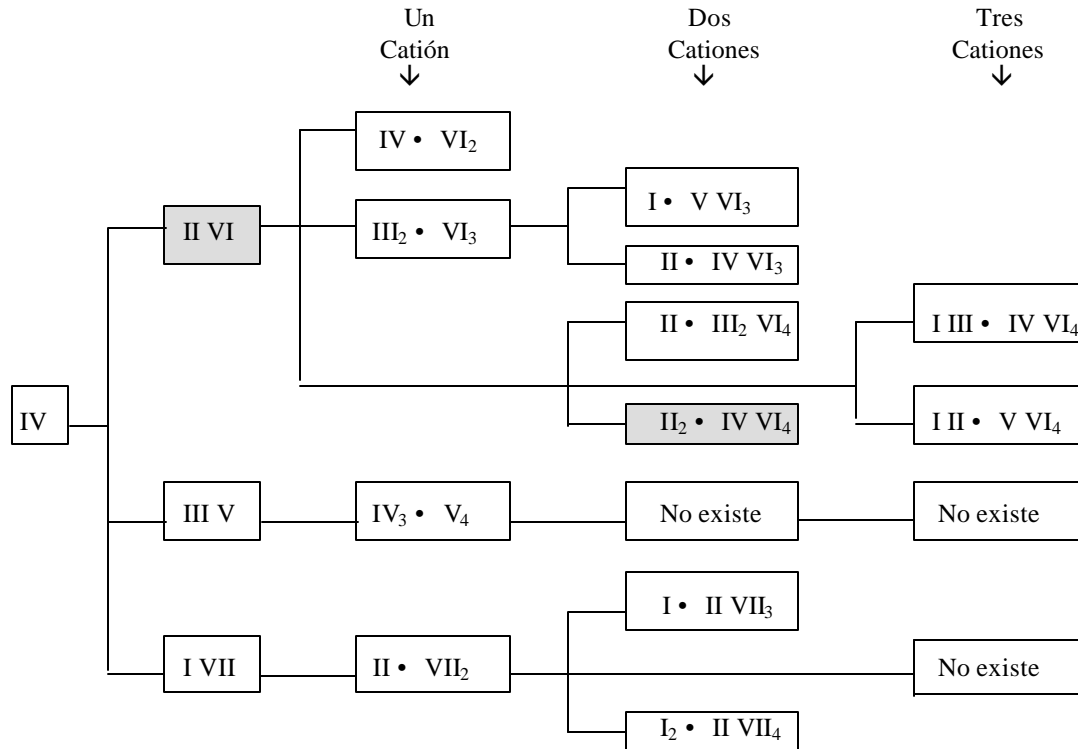
VEC < 4: no es posible un compuesto de estructura tetraédrica.

VEC = 4: se tiene un compuesto de estructura tetraédrica normal, con $N_{NBO} = 0$.

VEC > 4: se tiene un compuesto de estructura tetraédrica de defecto, con $N_{NBO} > 0$.

Siguiendo estas reglas, se puede derivar una gran variedad de materiales semiconductores con estructuras complejas. En la Tabla 2 se muestra el esquema de derivación sistemática de estructuras tetraédricas de defecto, hasta sustituciones de dos y tres cationes.

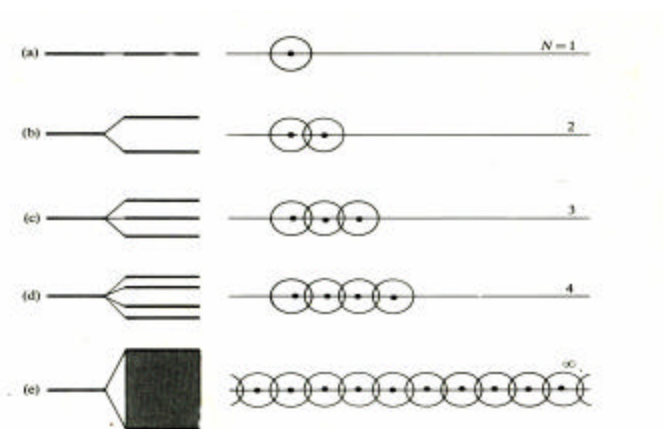
Tabla 2. Derivación sistemática de Estructuras Tetraédricas de Defecto.



1.3.1 Bandas de energía El traslape de orbitales atómicos conduce a la formación de orbitales moleculares. El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos que se traslapan. Un átomo contribuye con un orbital *s* a cierta energía [Figura 5(a)]. Cuando se agrega un segundo átomo, solapa al primero y forma un orbital enlazante y otro antienlazante [Figura 5(b)]. El tercer átomo solapa a su vecino más próximo (y solo ligeramente a su vecino), y de estos tres orbitales atómicos se forma tres orbitales moleculares [Figura 5(c)]. El cuarto átomo da lugar a la formación de un cuarto orbital molecular [Figura 5(d)]. En esta etapa se empieza a ver el efecto general de unir átomos sucesivos, es extender ligeramente el intervalo de energías cubiertas por los orbitales

moleculares, y también llenar progresivamente con más orbitales (uno por cada átomo) este intervalo de energías. Cuando se han añadido N átomos a la línea, hay N orbitales moleculares que cubren una banda de anchura finita. En la misma Figura 5 se puede observar que la formación de una banda de N orbitales por sucesivas adiciones de átomos a una fila. Obsérvese que la banda sigue siendo de anchura finita y aunque parece continua, tiene N orbitales diferentes (Atkins, 1986).

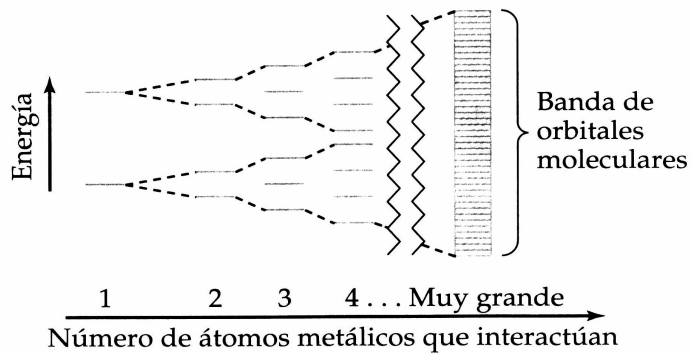
Figura 5. Formación de una banda de N orbitales.



Atkins, 1986

Una forma esquemática de ver cómo un número creciente de átomos metálicos se juntan para formar orbitales moleculares es como lo muestra la Figura 6, en ésta Figura se puede ver cómo aumenta el número de orbitales moleculares y cómo disminuyen sus diferencias de energía a medida que aumenta el número de átomos que interactúan. Las diferencias de energía entre estos orbitales son tan minúsculos que para todo propósito práctico se puede pensar que los orbitales forman una *banda* continua de estados energéticos permitidos, la cual se conoce como *banda de energía*.

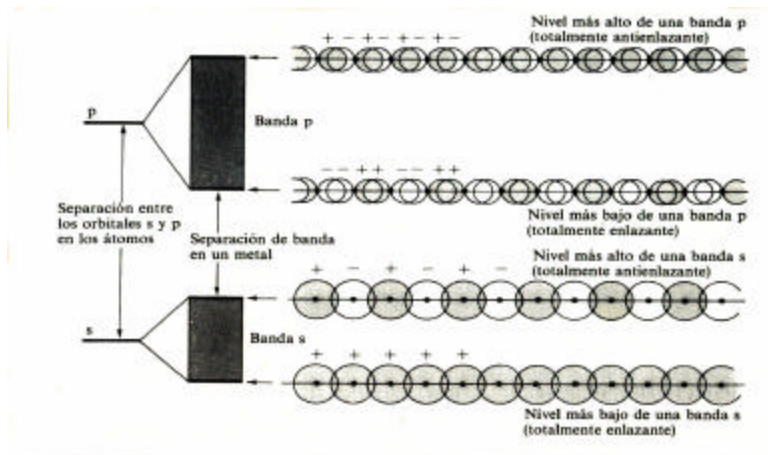
Figura 6. Ilustración esquemática del aumento del número de orbitales moleculares.



Brown, 1997

La banda formada a partir del solapamiento (s,s) se llama *banda s*. Si los átomos tienen orbital p , el mismo procedimiento conduce a la banda p [Figura 7]. Si el orbital atómico se encuentra a un nivel de energía más alto que el orbital s , entonces la banda p se encuentra a mayor energía que la banda s y puede haber una *separación de bandas*.

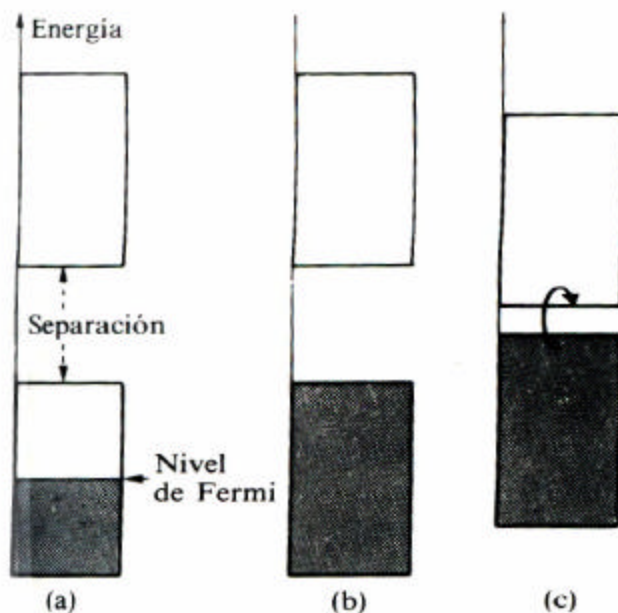
Figura 7. Solapamiento de orbitales s y p .



Atkins, 1986

Considérese ahora la estructura electrónica de un metal formado por átomos que participan con un electrón cada uno (por ejemplo, los metales alcalinos). Hay N orbitales atómicos y por tanto N orbitales moleculares comprimidos en una banda aparentemente continua. Hay que acomodar N electrones, por lo que sólo están ocupados los $N/2$ orbitales moleculares más bajos [Figura 8(a)]. La característica importante es que hay niveles vacíos que se encuentran muy próximos al nivel superior ocupado, con lo cual se requiere muy poca energía para excitar los electrones superiores. Algunos electrones son, por tanto, muy móviles y dan lugar a la conductividad eléctrica. *La conductividad eléctrica es una característica de las bandas semillenas de orbitales.*

Figura 8. Aislante y semiconductor.



Atkins, 1986

Cuando cada átomo proporciona 2 electrones, los $2N$ electrones llenan los N orbitales de la banda s . Ahora el nivel se encuentra en el extremo superior de la banda y hay un espacio

vacío antes del inicio de la próxima banda [Figura 8(b)]. Esto origina un *aislante*, porque los electrones ya no son móviles.

En algunos materiales sólo hay una pequeña separación de bandas [Figura 8(c)]. Si se pueden excitar algunos electrones a la banda superior, el sólido será un conductor. Esto se denomina *semiconductividad*, y se puede lograr de varias maneras. Por ejemplo: la excitación térmica puede generar suficientes de estos portadores y, al aumentar la temperatura, aumenta la conductividad (en los metales normales la conductividad decae al subir la temperatura). Otro método es la introducción de impurezas en materiales ultra puros. Si estas impurezas pueden atraer electrones, los sacarán de la banda llena dejando agujeros que permiten el movimiento del resto de los electrones; dando lugar a la *semiconductividad tipo p* (*p* indica que los agujeros son positivos con respecto a los electrones de la banda). Por otro lado, una impureza (un *dopaje*, ya que está presente a voluntad y no por accidente) puede llevar un exceso de electrones (por ejemplo, átomos de P introducidos en germanio), y estos electrones adicionales ocupan bandas vacías, dando una *semiconductividad tipo n* (donde *n* denota la carga *negativa* de los portadores). (Atkins, 1986)

1.4 LA DIFRACCION DE RAYOS-X

En el año 1895 Wilhen Konrad Roentgen descubrió los Rayos-X, y menos de 20 años después Laue y sus asociados en Munich observaron la difracción de los Rayos-X. Ambos eventos cambiaron la física, química, cristalografía, mineralogía y medicina entre otras. La difracción de Rayos-X fue documentada por primera vez para monocristales de sulfato de cobre y sulfato de zinc en 1912 por Laue y otros. Pero solo cuatro años después Debye y Scherrer tuvieron la ingeniosa idea de la difracción en polvo para aquellos materiales no disponibles como monocristales. Desde entonces la cristalografía por Rayos-X se dividió en: análisis de estructuras en monocristal e identificación de fases en polvo. Ambas corrientes fueron conducidas con grandiosos éxitos. Las determinaciones estructurales

revelaron características únicas acerca de la disposición ordenada de los átomos y uniones en el estado sólido.

Hull, en 1919, señala las características de aplicación de la técnica de “polvo cristalino”, basadas en las observaciones formuladas por este mismo investigador, las cuales se pueden resumir en los tres postulados siguientes:

- Toda sustancia cristalina produce un diagrama de difracción característico.
- La misma sustancia origina siempre idéntico diagrama.
- En una mezcla, cada una de las sustancias que entran a formar parte de ella da lugar a su propio diagrama. De manera que el diagrama obtenido, será el conjunto de diagramas que se obtendrían de las sustancias aisladas.

Años más tarde, en 1936, Hanawalt y Rinn consideran las indicaciones señaladas por Hull, referentes a que los diagramas de difracción proporcionan un medio útil para la identificación de compuestos cristalinos, y sugieren que podían establecerse un análisis cuantitativo mediante medidas convenientes de las intensidades que aparecen en las líneas del diagrama.

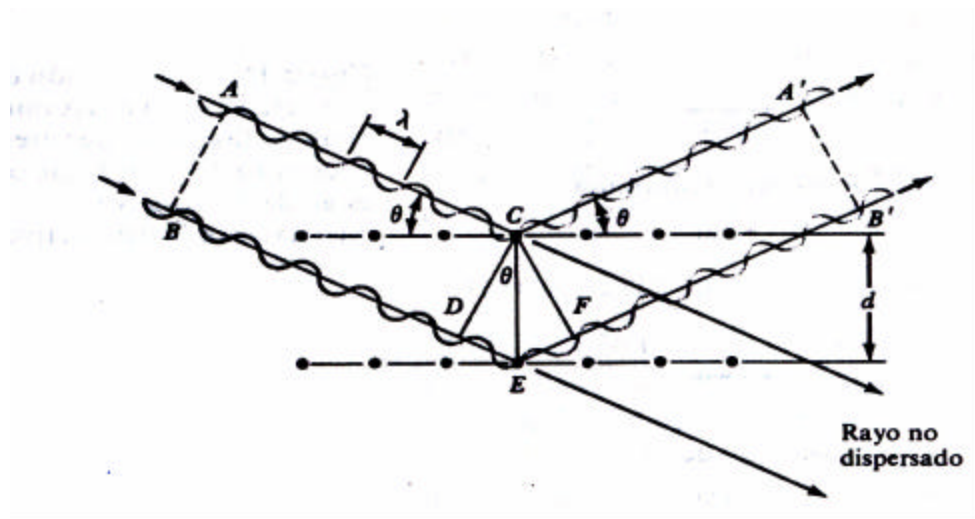
1.4.1. Difracción de Rayos-X por cristales. Mucho de lo que sabemos sobre la estructura cristalina, se ha obtenido por estudios de la difracción de Rayos-X por los sólidos. La difracción de Rayos-X es el resultado de la dispersión de los Rayos-X por un arreglo regular de los átomos, iones o moléculas. La difracción surge como resultado de las interferencias entre ondas. Si las ondas están en fase (sus máximos y valles coinciden) se unen entre si para dar una onda de amplitud o de intensidad mayor. Este reforzamiento de la intensidad, se llama interferencia constructiva. Si las ondas están fuera de fase (sus máximos y valles no coinciden), se cancelan. Esta cancelación se denomina interferencia destructiva.

1.4.2. Ley de Bragg. Una visión simplificada del proceso de difracción fue introducida por dos físicos ingleses William Bragg y su hijo Lawrence en 1913 al considerar que el proceso

de difracción de los Rayos X por un cristal podía entenderse como una reflexión parcial de la radiación por los planos atómicos del cristal.

Supongamos un sólido donde los planos de los átomos están separados por una distancia d , como se ilustra en la Figura 9.

Figura 9. Dispersión de los Rayos-X por los átomos en planos paralelos.



Brown, 1997

Los rayos que entran están en fase en AB . La onda ACA' se dispersa, o refleja, por un átomo en la primera capa del sólido. La onda BEB' es reflejada por un átomo en la segunda capa. Si estas dos ondas deben estar en fase en $A'B'$ la distancia es, cubierta por BEB' debe ser un número entero, múltiplo de la longitud de onda, λ . En la figura 9, la distancia extra, DEF , es 2λ . Ahora, observe que el triángulo CDE es un triángulo rectángulo. Utilizando la trigonometría, se puede demostrar que la distancia DE es $d \text{ Sen}\theta$, en donde d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo entre la onda de entrada y el plano. Como la distancia DEF es el doble de DE , tenemos:

$$DEF = 2l = 2 d \text{ Seno } \theta$$

Se puede demostrar que la ecuación general para la interferencia constructiva es:

$$n\lambda = 2 d \text{ Seno } \theta \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, \dots$$

Esta relación, conocida como *Ecuación de Bragg*, permite la determinación de la distancia entre los planos a partir de una longitud de onda de luz conocida y de los valores de θ , determinados experimentalmente y en los cuales se efectúa la interferencia constructiva. Los Bragg fueron galardonados con el Premio Nobel de física en 1915 por su trabajo.

Las características de un patrón de difracción de Rayos-X permiten relacionar la estructura cristalina con la longitud de onda de los Rayos-X y con el ángulo al cual el rayo impacta el cristal. Así, en una estructura cristalina tridimensional, debido a su periodicidad, es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. El proceso consiste en la dispersión de los Rayos-X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal originando un patrón de difracción regular, resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos.

La mayor aplicación de la ley de Bragg se encuentra en la interpretación de diagramas de difracción de Rayos-X de cristales completamente pulverizados (diagramas de polvo). A partir del método de difracción de polvo se determinan los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras a partir de las intensidades de difracción.

1.4.3 Técnicas de difracción de Rayos-X. Dependiendo de la naturaleza de la muestra a ser estudiada, las diversas técnicas de difracción pudieron agruparse en dos grandes bloques, el de monocristal o cristal único (tamaño aproximado del cristal, 0.3 mm) y el estudio de muestras policristalinas o método de polvo (tamaño del cristal aproximadamente de 50 μ m). Mediante ambas técnicas se pueden establecer los parámetros estructurales.

1.4.3.1. Técnica de polvo. La difracción de Rayos-X en las muestras policristalinas fue puesta de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer y casi simultáneamente por A. W. Hull en los estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno se convierte rápidamente en técnica experimental de extendido uso, dados los numerosos campos de aplicación que se le encuentran para el estudio de las sustancias cristalinas. Actualmente, la técnica constituye una habitual herramienta de trabajo de extraordinaria

utilidad en distintas disciplinas científicas y tecnológicas, debido a su carácter polifacético en cuanto se refiere a la variedad de información que proporciona.

La técnica del polvo presenta características muy interesantes para su utilización. En primer lugar, es el único procedimiento de difracción de Rayos-X que, en cierta medida permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado habitual de estas especies es el agregado o polvo cristalino, abundando en una amplísima gama de sustancias que van desde los metales y aleaciones, hasta una gran mayoría de los minerales y de los productos químicos de síntesis existentes.

Dado que uno de los parámetros experimentales en que se basa la teoría de la técnica de polvo es el de la desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitos que componen la muestra, en los difractogramas quedarán reflejados, tanto cualitativa como cuantitativamente, los defectos debido a las *orientaciones preferentes* que puedan existir en los cristalitos.

Posiblemente, el campo de aplicación más importante del método del polvo está en la *identificación* de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. En muchas ocasiones, la técnica es insustituible en esta aplicación, aportando valiosísimas informaciones en una variada gama de estudios tanto de investigación como de control industrial. Otra relevante característica de la técnica es la sencillez de su utilización práctica, tanto en lo que se refiere a sus dispositivos experimentales como a los métodos de preparación de las muestras, (Polonio, 1981).

El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas:

- Cámaras de polvo
- Difractómetro de polvo

En las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, viniendo dadas las intensidades de las radiaciones reflejadas por la densidad de ennegrecimiento relativo que las mismas producen en la película. Esta densidad no es fácil de medir con precisión, al ser muy numerosas las variables que intervienen en su formación. Con el difractómetro se

obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación; dichas señales son, en principio, proporcionales a las intensidades de las reflexiones, por lo que la valoración de éstas se realiza de una forma más directa y precisa que con el registro del procedimiento fotográfico, (Polonio, 1981).

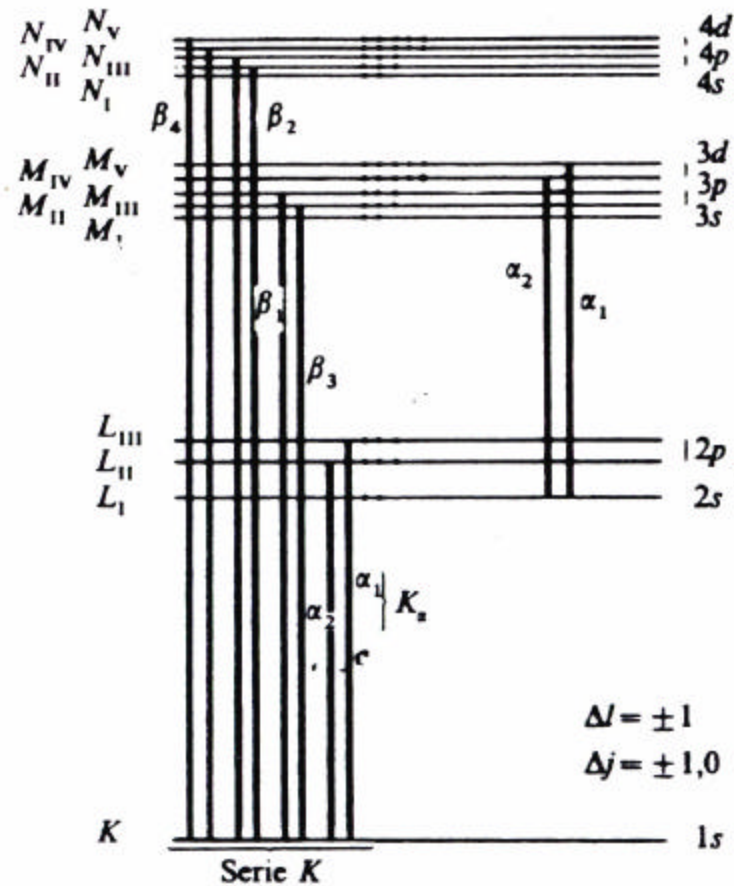
1.4.4 Producción de los Rayos-X. Los Rayos-X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los Rayos-X va desde aproximadamente 10^{-5} hasta alrededor de 100 ; sin embargo la difracción de Rayos-X convencional abarca la región de aproximadamente $0,1$ a 25 .

Los Rayos X se producen como resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. En un tubo de Rayos-X, los electrones producidos en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el blanco) por un potencial del orden de lo 100 Kv; en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en Rayos-X. Si la energía de los electrones que inciden sobre el ánodo es suficientemente elevada, estos pueden provocar la expulsión de electrones de los orbitales más profundos del átomo. Un átomo en este estado de ionización es sumamente inestable, por lo que las vacantes electrónicas tienden a ocuparse automáticamente mediante transiciones electrónicas, simples o múltiples, desde orbitales más externos. La inestabilidad del átomo decrece en el sentido $K^+ > L^+ > M^+ > N^+$.

En la Figura 10 se representan, simplídicamente, las transiciones electrónicas permitidas que dan origen a los mecanismos de transferencia energéticas que producen la emisión de algunas de las radiaciones características en un átomo de elevado número atómico. No todas las transiciones electrónicas son posibles, sino que sólo están permitidas aquellas que determinan las llamadas *reglas de selección*, las cuales especifican los valores que en la

transición han de experimentar los números cuánticos l (momento angular orbital del electrón, $l = 0, n-1$), y j (momento angular total, $j = l \pm 1/2$).

Figura 10. Diagrama parcial de niveles de energía que muestra las transiciones comunes que producen radiación X



(Polonio, 1981).

Las radiaciones de la llamada *serie K* del espectro tienen en común que todas sus frecuencias vienen dadas por diferencias entre términos espectrales correspondientes al nivel K y otro cualquiera de menor energía (L, M,...). El origen de dicho espectro es, por tanto, la producción de una vacante electrónica en el nivel K , y la subsiguiente transición electrónica desde un nivel más externo. La transición electrónica más frecuente y, por tanto, la que origina la emisión más intensa en la serie K , es la que corresponde al paso de un

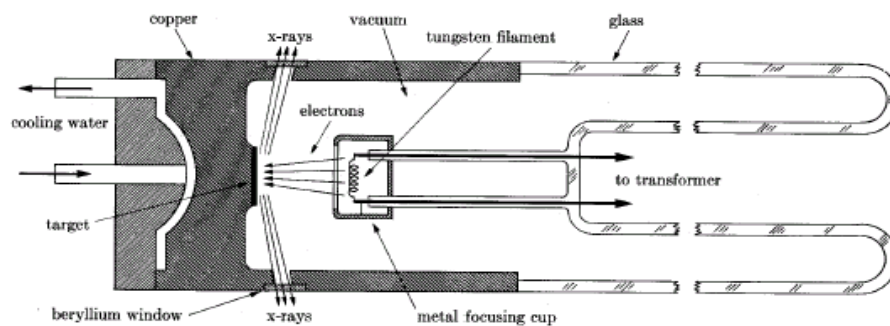
electrón del subnivel L_{III} a la vacante en el nivel K , emitiéndose la línea denominada $K_{\alpha 1}$ ($L_{III} \rightarrow K$ ó $2p_{3/2} \rightarrow 1s$).

Análogamente, las transiciones $L_{II} \rightarrow K$ y $M_{III} \rightarrow K$ (correspondientes a las transiciones energéticas inversas, o sea $K \rightarrow L_{II}$ y $K \rightarrow M_{III}$), dan origen a las líneas $K_{\alpha 2}$ y $K_{\beta 1}$ (Figura 10). La serie K está constituida por pares de líneas con longitudes de onda muy parecidas; las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, cuya diferencia de longitud de onda es la que corresponde a la pequeña diferencia entre las frecuencias de los subniveles L_{II} y L_{III} , constituyen el doblete K_{α} el cual, ordinariamente, aparece sin resolver en sus dos componentes; cuando ocurre esto, a la longitud de onda de la línea K_{α} se le asigna una longitud de onda promedio de las líneas individuales $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, pero considerando doble el valor de la componente $K_{\alpha 1}$, en razón de su mayor intensidad frente a la línea $K_{\alpha 2}$.

Todas las radiaciones de la serie L se originan en la producción de vacantes en la capa L . Las líneas características de esta serie, carecen de interés, (Polonio, 1981).

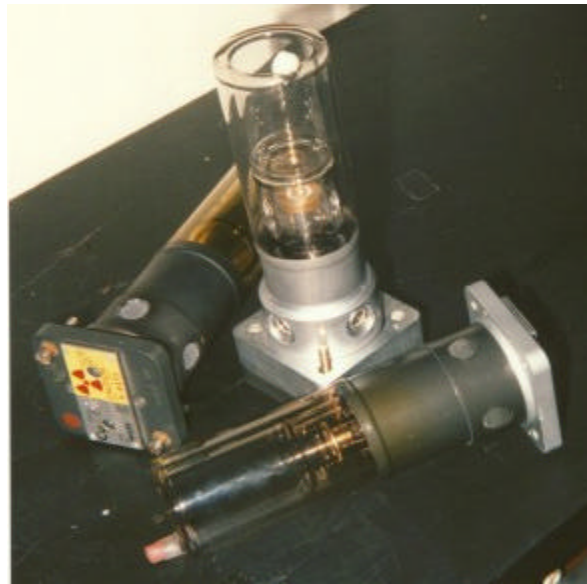
La fuente más usual de los Rayos-X para el trabajo analítico es el tubo de Rayos-X, el cual puede tener una gran variedad de formas; en la Figura 11 se muestra esquemáticamente un diseño y en la Figura 12 se muestra un tubo convencional usado en el laboratorio de difracción de rayos-X.

Figura 11 Esquema de un tubo de Rayos-X



Skoog, 1994.

Figura 12. Tubo convencional que es usado en el laboratorio en difracción de Rayos-X



Fuente: [url:<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04.html>](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04.html)

Un tubo de Rayos-X es un recipiente de vidrio en el que se ha hecho el vacío en su interior. Con la ayuda de una fuente de baja tensión, se hace circular una corriente a través de un filamento consiguiéndose su incandescencia. Este filamento, llamado cátodo, emite electrones por el efecto termoiónico, los cuales son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial elevada establecida entre el cátodo y el ánodo.

El filamento está alojado en una cavidad metálica, llamada focalizador, que se encuentran cargada negativamente con el fin de compensar la repulsión mutua de los electrones y evitar la dispersión del haz de electrones, concentrándolo. Cuando los electrones se desprenden del filamento incandescente, forman una nube electrónica negativa alrededor del cátodo antes de ser acelerados hacia el ánodo.

El ánodo es el electrodo positivo del tubo. Actúa como conductor eléctrico; recibe el haz de electrones procedente del filamento y permite su paso a través de cables al generador de alta tensión. También proporciona soporte mecánico al blanco (Los materiales del blanco incluyen metales como el tungsteno, el cromo, el cobre el molibdeno, el rodio, la plata, el hierro y el cobalto) donde se producen los rayos-X y es conductor de calor para contribuir

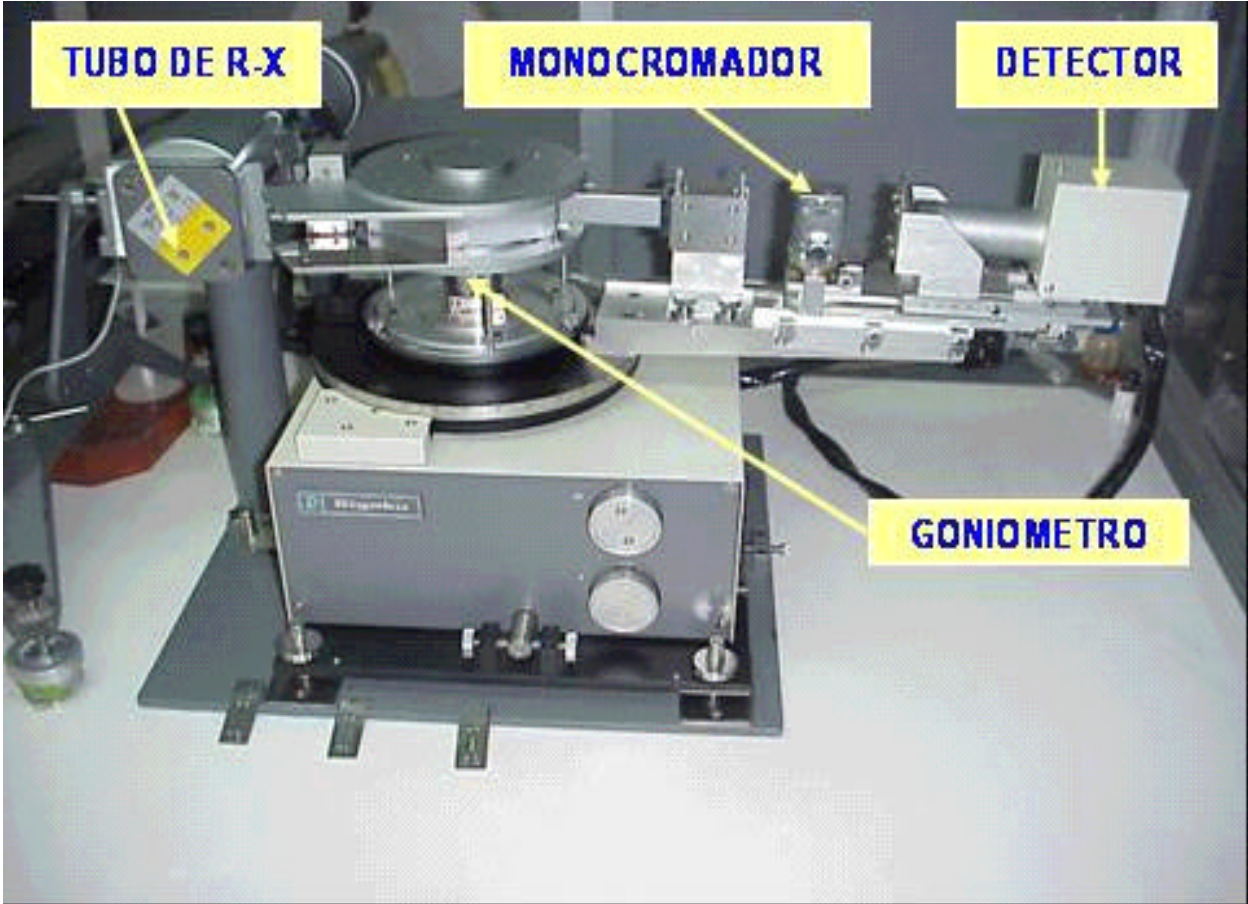
eficazmente a la disipación de la gran cantidad de energía térmica generada cuando el haz de electrones incide sobre el blanco (aproximadamente el 99% de la energía cinética de los electrones se invierte en producir calor).

La producción de Rayos-X por bombardeo de electrones es un proceso poco eficaz. Menos de 1 por 100 de la potencia eléctrica se convierte en potencia radiante, la restante se degrada a calor. Como consecuencia, hasta hace poco, era necesario utilizar agua para refrigerar los ánodos de los tubos de Rayos-X. Con los equipos modernos, sin embargo, la refrigeración es a menudo innecesaria, ya que los tubos pueden operar a una potencia significativamente más baja. Esta reducción en la potencia es posible debido a la mayor sensibilidad de los modernos detectores de Rayos-X. (Skoog, 1994)

1.5 DESCRIPCIÓN DEL DIFRACTÓMETRO DE RAYOS-X UTILIZADO PARA LA MEDICIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

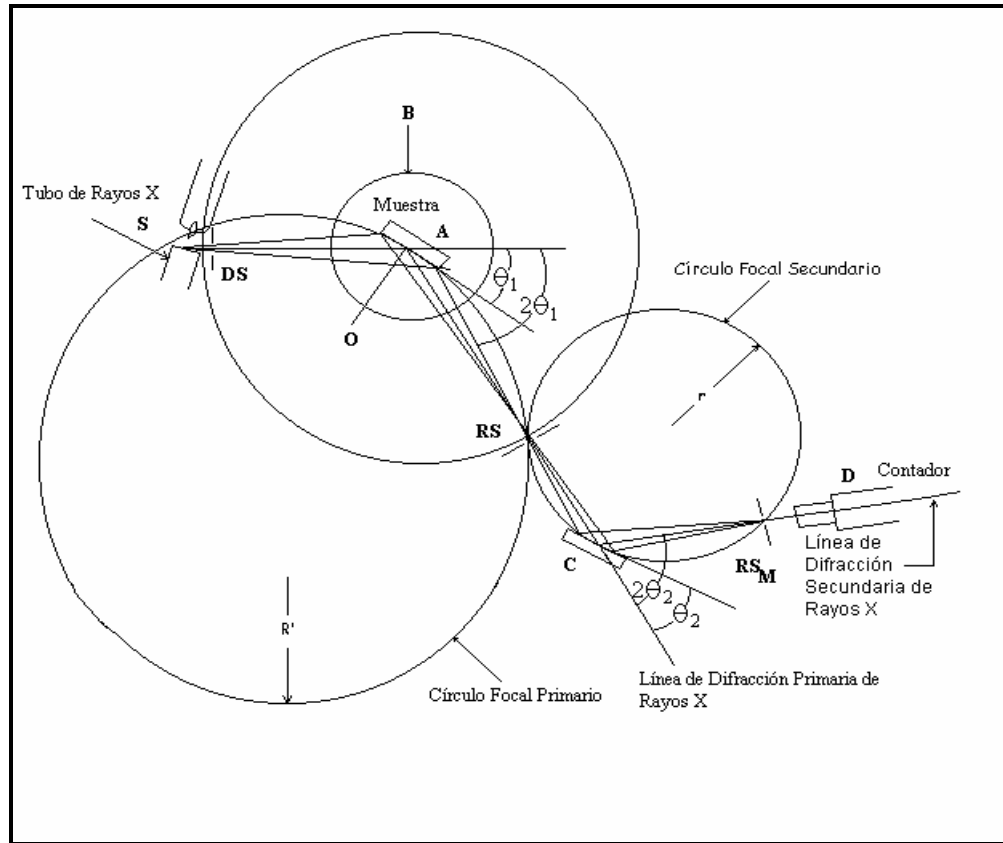
El equipo utilizado en el presente trabajo fue un difractómetro de Rayos-X con una geometría Bragg-Brentano (Figura 13), en el que la muestra plana está centrada en el eje del círculo goniométrico, alrededor del cual se mueve el detector. A medida que la muestra rota, el ángulo θ entre el haz incidente y la muestra cambia. Dondequiera que se cumpla la condición de Bragg, los Rayos-X son reflejados hacia el detector que está engranado al goniómetro de modo que cuando éste rota θ grados, el detector rota 2θ grados. Así el detector siempre está en la posición correcta para recibir los Rayos-X reflejados por la muestra. Para coleccionar un patrón de Difracción, el detector es colocado en un ángulo inicial sobre una escala graduada 2θ y movido por un motor a velocidad constante (Cullity, 1967).

Figura 13. Partes del difractómetro Rigaku, modelo D/MAX IIIB



Las características esenciales del difractómetro de Rayos-X se describen en la Figura 14.

Figura 14. Diagrama esquemático del Difractómetro de Rayos-X



Manual Rigaku

La muestra en polvo **A** es ubicada en un portamuestra plano para luego ser colocada en la base del goniómetro **B**, el cual puede rotar alrededor del eje **O** un ángulo θ perpendicular al plano del dibujo. Los Rayos-X divergen a través de la rendija **DS** a partir de la fuente **S** y son difractados por la muestra para formar un rayo difractado convergente el cual luego de pasar la rendija **RS** se dirige hacia el monocromador **C** donde ocurre una segunda difracción y finalmente llega al detector o contador de centelleo **D** pasando por la rendija **RS_M**. El goniómetro **B** y el detector **D** están acoplados de tal manera que una rotación del contador de $2n$ grados corresponde a una rotación del goniómetro de n grados. Este acople garantiza que los ángulos de incidencia y reflexión sean iguales entre sí e iguales a la mitad del ángulo total de difracción. La posición del monocromador hace que ocurra un proceso

dual de difracción. Difracción por la muestra y difracción por el monocromador. El goniómetro y el monocromador también cumplen con el fundamento geométrico de las cámaras de focalización, donde el círculo focal del goniómetro es llamado círculo focal primario y el círculo focal del monocromador círculo focal secundario. Este círculo focal secundario (pasa por los puntos $\mathbf{R_s}$, \mathbf{C} y $\mathbf{R_{S_M}}$) está en el mismo plano del círculo focal primario y el radio \mathbf{r} es equivalente a la curvatura del monocromador (Cullity, manual Rigaku polonio)

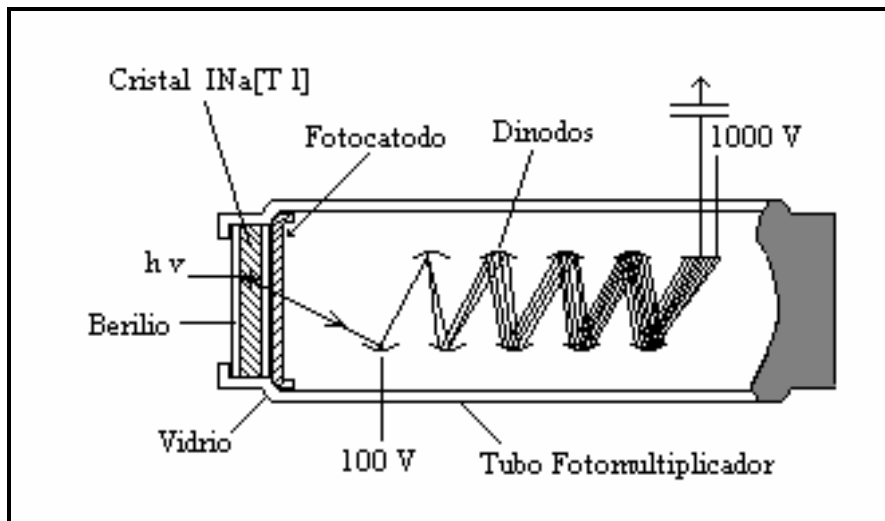
1.5.1 Detectores de Rayos-X, detector de centelleo. Los detectores de Rayos-X operan en modo de contadores de fotones, cada cuanto de radiación absorbida produce un pulso de corriente registrándose la potencia del haz digitalmente en cuentas por unidad de tiempo. Los detectores empleados en Rayos-X pueden ser:

- Detectores de gas
- Contadores de Centelleo
- Semiconductores

Puesto que el difractor de Rayos-X marca Rigaku utiliza el detector de centelleo solo se hará referencia a este tipo de detector.

El modo de funcionamiento del detector de centelleo está basado en la propiedad que poseen algunas sustancias de producir luminiscencia por la acción de la radiación de los Rayos-X, siendo la más comúnmente empleada para la radiación X el yoduro de sodio activado con talio [INa(TI)]. La energía de los fotones incidentes se invierte en desplazar a los electrones de la banda de valencia de la sustancia activa que contiene a niveles electrónicos más elevados, cuando estos electrones retornan a su posición inicial, se remite la energía absorbida en forma de fotones luminosos con longitud de onda correspondientes al espectro visible o ultravioleta convertidos en impulsos eléctricos mediante una fotocélula o fotocatodo asociado a un tubo fotomultiplicador (Figura 15).

Figura 15. Contador de centelleo.

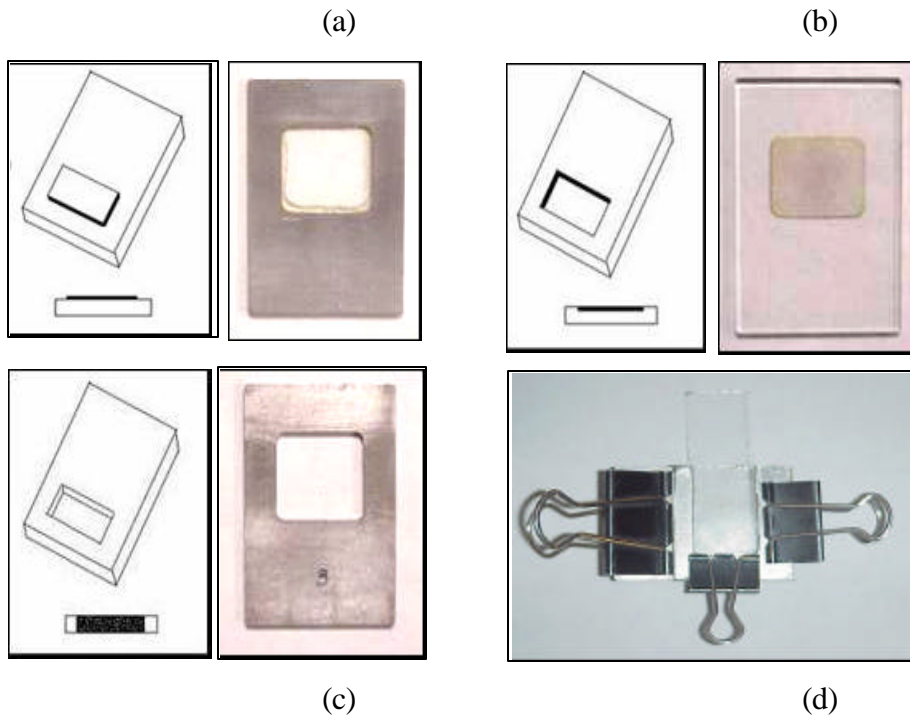


Polonio, 1981

El proceso completo, desde que se produce el fotón luminoso en el cristal de yoduro de sodio hasta que se recoge el impulso eléctrico en el ánodo del tubo fotomultiplicador, es rapidísimo. El contador de centelleo, por consiguiente, posee una elevada capacidad de respuesta (su tiempo muerto es del orden de $0,2 \mu\text{s}$), pudiendo admitir intensidades de radiación tan altas como 2×10^5 fotones/segundo, sin que originen pérdidas por coincidencias. Otra importante característica de este detector es su casi constante respuesta espectral en un amplio intervalo de longitudes de onda. En la zona de longitudes de onda larga, su empleo está limitado para las radiaciones con valores superiores a $2,5 \text{ \AA}$, debido a la absorción que ejerce la imprescindible ventana de berilio que protege el cristal activo de $[\text{Na(Tl)}]$, (Polonio, 1981).

1.6. Montaje de la muestra. El montaje de la muestra es otro factor importante para poder obtener una buena información (intensidades apreciables), entre los diferentes montajes tenemos: el *Zero Background*, llenado frontal, llenado por detrás y llenado lateral.

Figura 16. Diferentes tipos de portamuestras para DRX: (a) *zero background*; (b) llenado frontal; (c) llenado por el reverso, (d) llenado lateral.



Las muestras que se sintetizaron en el presente trabajo fueron montadas en un portamuestra de *zero background* (Figura 16 a).

Un porta muestra *zero background* es una pieza de aluminio de 50 mm por 35 mm, el cual posee en su interior una cavidad rectangular de 20 por 18 mm. En dicha cavidad, se encuentra alojado un cristal de SiO_2 que ha sido cortado en un sólo plano de reflexión, por el cual no difracta a ángulos bajos. Este porta muestra posee una serie de características atractivas tales como:

Los efectos de transparencia y desplazamiento de la muestra son despreciables.

No se requiere dilución de la muestra par evitar una mayor absorción de radiación.

La preparación con una película de grasa minimiza la orientación preferida.

Se requiere de una muy pequeña muestra del orden de los miligramos.

La baja intensidad en las líneas procedentes de muestras pequeñas es mejorada por el muy bajo ruido de fondo proveniente del monocristal del portamuestra.

1.7 TRATAMIENTO DE DATOS

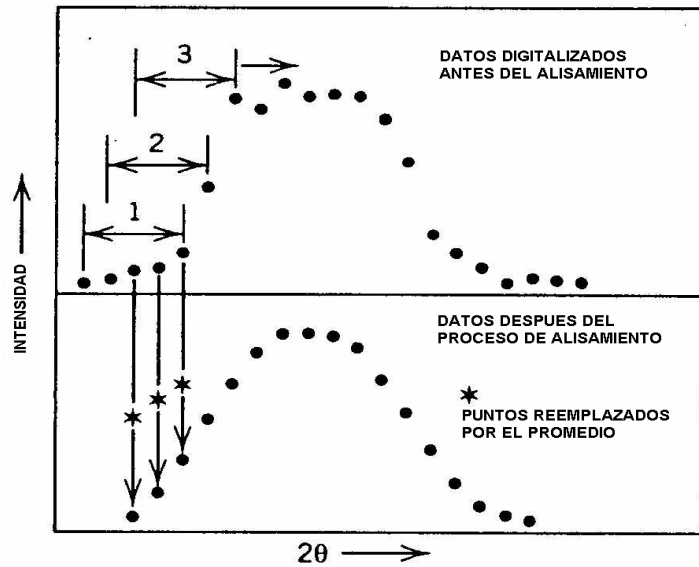
Un patrón de difracción esta constituido a partir de un número de contribuciones las cuales incluye, la difracción de longitudes de onda deseadas, dispersión y fluorescencia a partir de la muestra y del portamuestra. El propósito del tratamiento de datos es extraer los datos útiles a partir del patrón experimental. Los pasos que se recomienda seguir en este procesamiento de datos son los siguientes:

- Alisamiento de los datos
- Sustracción del ruido de fondo
- Eliminación de $k\alpha_2$
- Localización de los picos

1.7.1. Alisamiento de los datos (Smoothing). Puesto que la producción de los rayos-X es un proceso al azar, cualquier dato de cuentas de intensidad tendrá asociado con él un error, la magnitud de la cual depende del número de cuentas tomadas (por ejemplo, el producto de la velocidad de cuentas y el tiempo). Este proceso de conteo estadístico introduce fluctuaciones también al azar en los datos sin refinar. Dichas fluctuaciones pueden ser parcialmente removidas mediante el proceso de alisamiento de los datos. La Figura 17 ilustra la idea fundamental del alisamiento de un número impar de datos contiguos (puntos colectados que forman un pico en el perfil de difracción) que son promediados y el dato central es reemplazado por el promedio, el dato de partida es posteriormente incrementado en uno y el proceso es repetido hasta que el patrón completo es alisado.

Sin embargo, el proceso de suavizado y el grado de alisamiento esta determinado por el conteo estadístico que el detector asocia con cada pico, la agudeza o definición de cada pico, la unicidad de cada pico y el número de datos seleccionado para suavizar cada pico (el tamaño ideal de selección se encuentra entre 5 y 15 puntos de datos).

Figura 17. Proceso estadístico del alisamiento de los datos.



Jenkins, 1996

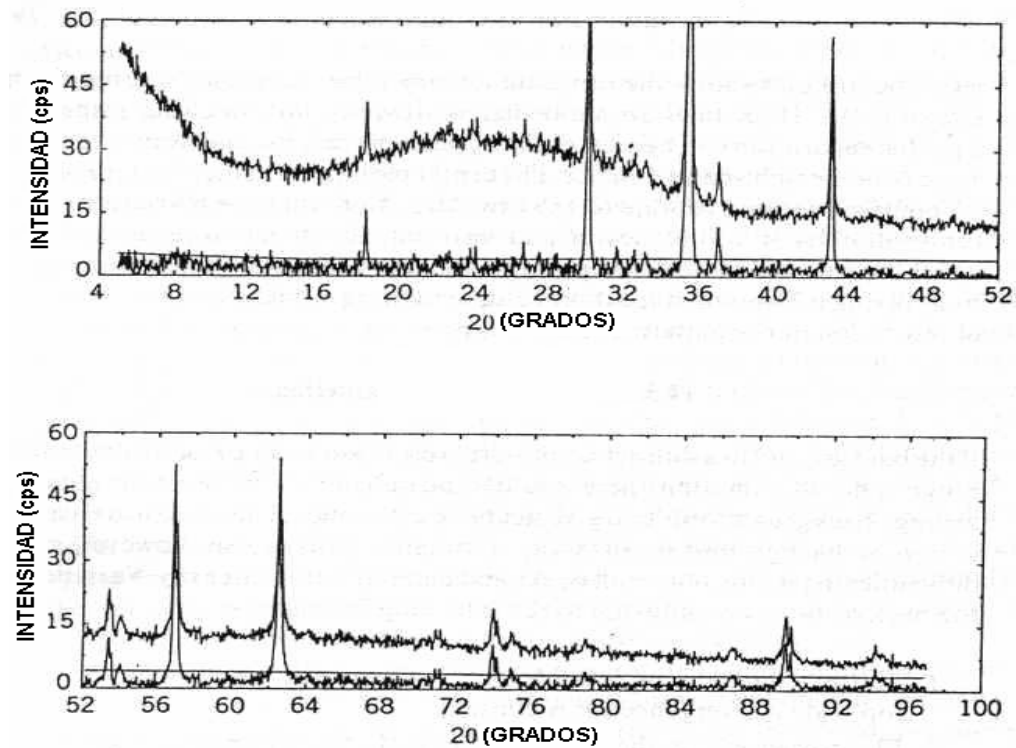
1.7.2 Sustracción del ruido de fondo. Si el ruido de fondo en un patrón de difracción fuera razonablemente constante sobre todo el rango de 2θ , entonces no habría ninguna dificultad en sustraer un valor promedio del ruido de fondo para dar las intensidades netas de los picos. Como este ruido de fondo no es lineal en todo el patrón de difracción de Rayos-X puede, sin embargo, causar dificultades en la selección de pequeños picos y por ende influir en la verdadera intensidad de estos. La variación en el ruido de fondo es principalmente debida a los siguientes factores:

1. Dispersión generada por el portamuestra. Este efecto se ve originado a bajos valores de 2θ , en donde se produce una región demasiado ancha.
2. Fluorescencia de la muestra. Controlable en cierta medida por la acción de un cristal monocromador sobre el rayo difractado.
3. La presencia de cantidades significantes de material amorfo en el espécimen.
4. Dispersión del material sustrato sobre el cual se monta la muestra (sucede principalmente en montaje de muestras de capas muy delgadas, por ejemplo, arcillas) pero controlable mediante el uso de portamuestras cero background.

5. Dispersión del aire. El cual tiene el mayor efecto a bajos valores de 2θ .

Para la substracción del ruido de fondo, se especifica un número de puntos que se consideran de ruido de fondo a bajos y altos ángulos de cada uno de los picos del perfil de difracción. Se obtiene un promedio de intensidades de estos puntos y se usa como la intensidad del ruido de fondo. Creándose un rango de interpolación a cada extremo del pico y esto nos da la formación de la recta a partir de la cual las intensidades por debajo de esta se consideran ruido de fondo y por tanto se eliminan, como se puede observar en la Figura 18

Figura 18. Eliminación del ruido de fondo en un perfil de DRX.



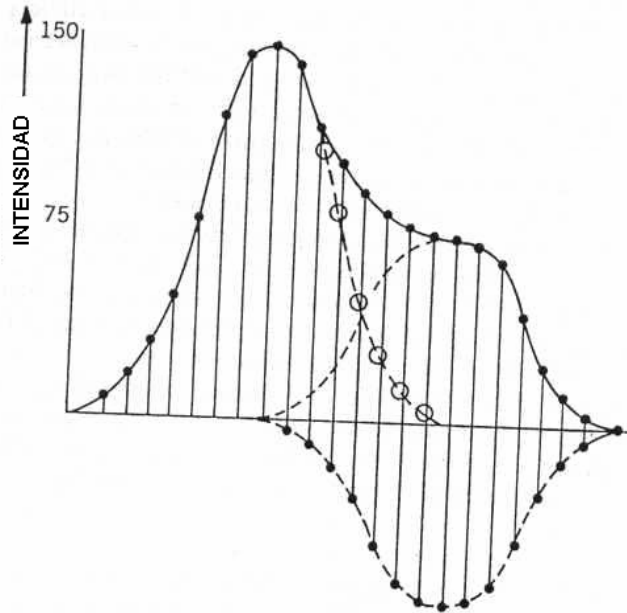
Jenkins, 1996

Este proceso se conoce como el método de **Sonneveld y Visser**, el cual utiliza un polinomio de mínimos cuadrados. Para una serie de muchos datos, el número de puntos de muestreo es un número entero en el rango de 150-250, y el tiempo de repeticiones puede ser un número entero entre 20 y 50. Si el ruido de fondo es también plano, se puede incrementar los puntos de muestreo o reducir el tiempo de repeticiones o viceversa.

1.7.3 Eliminación de $K\alpha_2$. La mayoría de los trabajos de Difracción en polvo se realizan utilizando el doblete Cu $K\alpha_1$ $K\alpha_2$, ciertas distorsiones que presentan los picos pueden ocurrir debido a la separación parcial del doblete Cu $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ sobre algunas partes del rango de 2θ en el patrón de difracción, esto como resultado de la dispersión angular del difractómetro la cual al aumenta cuando aumenta 2θ . Por esto, mientras que a bajos valores de 2θ el doblete α no es resuelto, a altos valores de 2θ éste es completamente separado. En la mitad del rango angular las líneas son solamente resueltas en forma parcial conduciendo a alguna distorsión del patrón de difracción y un aparente corrimiento en el máximo de cada pico; por ello se hace necesaria la eliminación $K\alpha_2$.

Los métodos para eliminar $K\alpha_2$ son generalmente basados en la técnica de Rachinger (Jenkis, 1996), en el cual se calcula el promedio de intensidades para las radiaciones $K\alpha_2$ y $K\alpha_1$ por mínimos cuadrados sobre todo el perfil de difracción usando una deconvolución de las dos radiaciones con transformada de Fourier. Este promedio debe mantener una relación 2:1. Por tanto, la mitad de la intensidad medida a bajos ángulos de 2θ puede ser sustraída del valor de la intensidad a altos ángulos donde $K\alpha_2$ difracta (ver Figura 19). El pico negativo en la figura es determinado de esta manera y sustrayéndolo de los datos medidos originalmente, se obtiene un perfil $K\alpha_1$ puro.

Figura 19. Método de Rachinger para la eliminación de $K\alpha_2$.



Jenkins, 1996

1.7.4 Localización de los picos. Existen tres métodos para la localización de los picos, uno de ellos es la localización manual, pero este procedimiento es de baja calidad debido a la imperfección del ojo humano. Un segundo método que es el más comúnmente utilizado hoy en día, se basa en el cálculo de la segunda derivada del pico. Un tercer procedimiento que ha ganado popularidad es ajustar los perfiles del patrón original utilizando todos los puntos del pico para determinar su localización. Debido a la complejidad de los algoritmos matemáticos utilizados en los dos últimos métodos es necesario el uso de una computadora, (Jenkins, 1996).

1.8. ANALISIS CUALITATIVO

Hanawalt, Rinn y Frevel, en 1936, fueron los primeros en idear un procedimiento sencillo para la clasificación e identificación de las sustancias cristalinas mediante sus difractogramas de polvo. En la actualidad los patrones de difracción se agrupan en una base de datos cristalográfica denominada PDF (*Powder Diffraction File*) del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) conforme a los valores de d y sus respectivos valores de intensidad. Además, en estas fichas cristalográficas se reportan las condiciones de medición, los parámetros de la celda unidad, sistema cristalino, figuras de mérito, constantes físicas y procedencia del material estudiado. El análisis cualitativo por difracción de Rayos-X puede realizarse siguiendo una de las siguientes metodologías: Método de Hanawalt o Método de Fink. En nuestro trabajo se utilizó el método de Hanawalt por ser el más ampliamente difundido. La exactitud del análisis cualitativo por el método de Hanawalt radica en que utiliza un pequeño rango de ± 0.01 para el intervalo de los valores de d , reduciéndose así las posibilidades de error en el análisis. Este método utiliza las tres líneas más intensas para el análisis cualitativo permutándolas entre sí para minimizar el problema de las orientaciones preferidas que se puedan presentar en el análisis de la muestra. Además, el uso de estos métodos nos ofrece la ventaja de poder identificar las fases secundarias que se obtengan en una síntesis determinada (Jenkis, 1996; Polonio, 1981).

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; mediante comparación directa del perfil de difracción observado con los perfiles de los patrones de difracción obtenidos de la base de datos (PDF-2), uno de ellos es el *Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems)*. Además se cuenta con las bases de datos JCPDS-ICDD, que facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

1.9. INDEXADO DE PERFILES DE DIFRACCION

Cada familia de planos que podemos identificar en los arreglos cristalinos genera una reflexión en la medida que cumpla con la ley de Bragg. El proceso de identificar estos planos que producen las reflexiones de un difractograma o *patrón de difracción*, es lo que se conoce como *indexado del patrón de difracción*. Como resultado obtenemos información acerca del sistema cristalino y el valor de las constantes de la celda unidad. Dependiendo del tipo de sistema cristalino, el indexado podría ser dispendioso debido al número de variables a determinar uno (sistema cúbico, a), dos (tetragonal, a y c), tres (ortorrómbico, a , b y c), seis (triclínico, a , b , c , α , β y γ). En la actualidad se han desarrollado una serie de programas que nos permite indexar perfiles de difracción invirtiendo muy poco tiempo, dos de estos programas son: “DICVOL04”, (Boultif, 2004) y “TREOR90”, (Werner, 1990).

DICVOL04 es un programa que se basa en el método de dicotomía de volúmenes. El método se desarrolla a modo de prueba y error, donde se ajustan las líneas a analizar a un volumen que corresponda a un determinado sistema cristalino. Este volumen debe estar dentro de un intervalo de volúmenes que establece el programa, el cual a su vez esta del rango máximo y mínimo preestablecido. Por otro lado el rango máximo y mínimo de los parámetros estructurales (a , b , c , α , β y γ), también deben estar ajustados para que sean correspondientes al rango de volúmenes seleccionados.

El programa TREOR90 o *método de prueba y error* y otros métodos numéricos basan su trabajo en resolver la siguiente ecuación general:

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\text{sen}^2 \mathbf{q}_{hkl}}{\mathbf{I}}$$

Cuando el sistema cristalino es de alta simetría (cúbico o tetragonal) la ecuación se simplifica para darnos una expresión en donde se desconocen un parámetro para el sistema cúbico o dos parámetros para el sistema tetragonal. La solución es entonces simple de encontrar. El programa TREOR90 usa las 20 primeras líneas y calcula los posibles

parámetros. Con estos parámetros, calcula las primeras 20 Q y las compara con las de los datos observados. Si de esta forma puede indexar todas las líneas se considera que los parámetros que encontró son una posible solución.

El trabajo de selección de la solución adecuada puede facilitarse si se tiene conocimiento previo del sistema cristalino del material analizado, de su grupo espacial, su peso molecular y su densidad. Esta información puede provenir de trabajos anteriores o publicaciones; aunque el hecho de tener una única solución indica que con mucha seguridad se ha logrado un buen indexado. Esto es, se ha determinado sin ambigüedad el sistema cristalino. Vale la pena resaltar que entre menos parámetros se conozca, la búsqueda de la solución es un poco más dispendiosa. Con todo esto, la solución apropiada será la que contenga la mayor simetría, el menor volumen y las mayores figuras de mérito así como la menor desviación estándar. Existen dos formas de expresar las figuras de mérito: la de De Wolff en 1968 la cual se representa mediante la expresión:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2} |\Delta Q| N_{cal}$$

Donde Q_{20} es el valor de Q para la 20ª línea observada, $|\Delta Q|$ es el promedio absoluto de la diferencia entre los Q observados y los valores de Q_{cal} , N_{cal} es el número de los valores distintos de Q que son menores que Q_{20} . Cuando M_{20} es menor de seis se tiene que el indexado es incorrecto y cuando M_{20} es mayor de diez el indexado es correcto.

Otra figura de mérito que es de uso simple pero también muy aplicable es, F_N , que fue propuesta por Smith & Snyder en 1979. Esta es definida por:

$$F_N = \frac{N_{obs}}{|\Delta 2\theta| N_{pos}}$$

donde N_{obs} es el número de líneas observadas, N_{pos} es el número posible de líneas difractadas y $|\Delta 2\theta|$ es el promedio absoluto angular para las mediciones observadas que discrepan de los valores de 2θ calculados. Cuando F_N esta entre el rango 80 – 150 es de alta calidad, entre el rango 20 – 80 es de buena calidad, pero con valores menores de 20 la figura de mérito es de calidad pobre.

1.10. DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL.

El conocimiento del grupo espacial en el cual cristaliza una sustancia es una información valiosa que proporciona la Difracción de Rayos X. En términos generales, el proceso de determinación del grupo espacial es basado en el conocimiento previo de las dimensiones de la celda unidad y de los índices hkl de las reflexiones registradas en el diagrama de difracción o *patrón de difracción*. El punto de partida para llegar a la determinación del grupo espacial es el exacto e inequívoco conocimiento de las ausencias sistemáticas o extinciones (proceso de anulación o desaparición de ciertos tipos de reflexiones debidas al centrado de las redes o a la presencia de elementos de simetría traslacional) que se deducen a partir de las reflexiones hkl calculadas mediante el indexado del patrón de difracción. Las ausencias de las reflexiones son fácilmente puestas de manifiesto por el hecho de ser *sistemáticas*, lo que quiere decir que están relacionadas con específicos valores de los índices hkl de las reflexiones que las producen. A partir de estas extinciones podrán deducirse el tipo de red de Bravais y los elementos de simetría traslacional que posee el cristal. En la Tabla 3 se han tabulado las condiciones que rigen la no extinción sistemática de las reflexiones para cada tipo de red de Bravais, (Polonio, 1981).

Tabla 3. Condiciones para la presencia sistemática de las reflexiones h, k, l en los distintos tipos de redes de Bravais.

Condición para la posible reflexión	Tipo de Red
<i>Ninguna</i>	<i>P</i>
$h+k+l = 2n$	<i>I</i>
$h+k = 2n$	<i>C</i>
$k+l = 2n$	<i>A</i>
$h+l = 2n$	<i>B</i>
$k+l = 3n$	
$h+l = 2n$	<i>F</i>
$h+k = 2n$	
$-h+k+l = 3n$	<i>R (ejes hexagonales)</i>
$h-k+l = 3n$	<i>R (ejes romboédricos)</i>

Polonio, 1981

En la Tabla 4 se resumen las condiciones para la no extinción de las reflexiones asociadas con elementos de simetría traslacional.

Tabla 4. Resumen de las condiciones para la no extinción de las reflexiones asociadas con elementos de simetría traslacional.

Tipo de reflexión	Orientación del Elemento de simetría	Símbolo	Tipo de Traslación Efectuada		Condición para las reflexiones permitidas	Tipo de Red
$hk0$	Planos paralelos a [001]	a	Deslizamiento axial	$a/2$	$h=2n$	P, B, I
		b		$b/2$	$k=2n$	P, A, B
		n	Deslizamiento diagonal	$a/2+b/2$	$h+k=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$a/4+b/4$	$h+k=4n$	F
$0kl$	Planos paralelos a [100]	b	Deslizamiento axial	$b/2$	$k=2n$	P, B, C
		c		$c/2$	$l=2n$	P, C, I
		n	Deslizamiento diagonal	$b/2+c/2$	$k+l=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$b/4+c/4$	$k+l=4n$	F
$h0l$	Planos paralelos a [010]	a	Deslizamiento axial	$a/2$	$h=2n$	P, A, I
		c		$c/2$	$l=2n$	P, A, C
		n	Deslizamiento diagonal	$a/2+c/2$	$h+l=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$a/4+c/4$	$h+l=4n$	F, B
hhl	Planos paralelos a [110]	c	Deslizamiento axial	$c/2$	$l=2n$	P, C, F
		b		$b/2$	$h=2n$	C
		n	Deslizamiento diagonal	$a/2+b/2+c/2$	$h+l=2n$	C
		d	Deslizamiento diamante	$a/4+b/4+c/4$	$2h+l=4n$	I

Polonio, 1981

El estudio de las extinciones deberá realizarse tomando en consideración todas las reflexiones observadas en el patrón de difracción. El procedimiento general para el estudio se lleva a cabo en el siguiente orden:

a). *Identificación de la red de Bravais*. Las condiciones de extinción que imponen los distintos tipos de redes derivan de las ausencias sistemáticas observadas en las reflexiones hkl de clase general (Tabla 3).

b). *Planos de deslizamiento*. Las condiciones que conducen a su detección afectan a las restricciones sistemáticas encontradas en las reflexiones de clase especial, $hk0$, $h0l$, $0kl$ y hhl (tabla 4).

c). *Ejes helicoidales*. Las condiciones sistemáticas de las reflexiones afectan a las reflexiones de clase más especial $h00$, $0k0$ y $00l$ (Tabla 4).

Cada red de Bravais o cada elemento de simetría traslacional origina un determinado conjunto de ausencias sistemáticas; la evidencia experimental de éstas en un diagrama de Rayos-X será de gran utilidad para el establecimiento del grupo espacial del cristal en estudio, aun cuando no proporcione información directa de la posible existencia de elementos de simetría puntual (Polonio, 1980). Actualmente para la determinación del grupo espacial existen programas especializados. Entre ellos se destaca el CHEKCELL (Langier, 1999).

1.11 REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD

Considerando que el valor de las constantes de la celda unidad obtenidas mediante el proceso de indexado no están refinadas; es preciso hacer el cálculo de los mejores valores de las constantes. El refinamiento consiste en calcular un patrón de difracción con base en las constantes de la celda unidad halladas en el indexado, adicionalmente el grupo espacial de cristalización y el número de formulas por celda unidad (Z). Este perfil de difracción calculado es comparado con el perfil experimental (de la muestra estudiada) y mediante variación de los valores de las constantes de la celda unidad (a , b , c , \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{g}) se ajusta el perfil calculado al experimental mediante el método de mínimos cuadrados. La diferencias

entre los valores calculados y experimentales ($\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{cal}} - 2\theta_{\text{exp}}$) son utilizados como criterio de ajuste.

Existen diferentes programas de ayuda para realizar el refinamiento de los parámetros de la celda unidad, entre ellos el más común es el programa NBS*AIDS83, este fue desarrollado por Mighell; Hubbard & Stalick en el año de 1981, con el propósito de revisar los patrones de difracción que van a ser incorporados en la base de datos PDF-2 de la ICDD. Para la ejecución del programa se debe incorporar información referente a las constantes de la celda unidad, (a , b , c , \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{g}), número de formula por celda unida (z), grupo espacial y los valores de las reflexiones observadas en unidades de 2θ , una vez ejecutado el programa, se obtienen los mejores valores de las constantes de la celad unidad y permite evaluar los resultados mediante el estudio de las figuras de mérito F_N y M_N .

1.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La forma de examinar tanto la estructura cristalina como los defectos es el análisis microscópico. La microscopía electrónica de barrido es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Mediante esta técnica se puede obtener gran variedad de información morfológica, y de composición química casi en todo tipo de material. Es de destacar su elevada resolución y gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Este técnica abarca un amplio campo de aplicaciones, como la determinación morfológica de materiales, estudio de estados de agregación, estudio de microestructura de metales, determinación de cambios de composición, estudio de superficies, capas finas e interfases, identificación de minerales de pequeño tamaño.

La máxima resolución que puede obtenerse con un microscopio óptico es de 2000 aumentos. Por ello hay algunos elementos estructurales que son tan finos que no se pueden visualizar a través del microscopio óptico. Este problema se resuelve mediante el microscopio electrónico. En este caso se usan haces de electrones en lugar de radiación de

luz. De acuerdo a la mecánica cuántica un electrón a alta velocidad se comportará como una onda cuya longitud de onda será inversamente proporcional a su velocidad. Cuando los electrones se aceleran con grandes voltajes, se puede lograr que los electrones tengan longitudes de onda del orden de los 0.03 nm. A estas longitudes, se logran altísimas resoluciones y magnificaciones. El haz de electrones es enfocado y la imagen se forma utilizando lentes magnéticos.

Los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido son un sistema de lentes electromagnéticas por donde pasa un haz de electrones. Este haz incide sobre el espécimen a analizar, este emite un haz de electrones que se recogen en un tubo de rayos catódicos (similar a la pantalla de televisión). La imagen que aparece en la pantalla, y que puede ser fotografiada representa las características de la superficie de la muestra. La superficie de la muestra puede no estar pulida y atacada químicamente, pero, debe ser altamente conductora. A los materiales que son conductores se les aplica una delgada capa de un recubrimiento conductor. Con esta técnica se consiguen magnificaciones hasta de 50.000 diámetros.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 SINTESIS

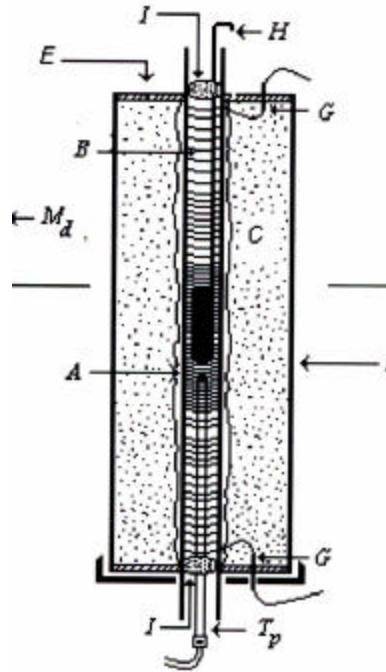
Para la síntesis de las diferentes composiciones ($X = 0.5, 0.6$ y 0.7), se utilizaron elementos puros de Magnesio (Mn), Hierro (Fe), Germanio (Ge) y Selenio (Se). Se peso la cantidad necesaria para completar un gramo para cada una de las diferentes composiciones. En la Tabla 5 se describen los elementos utilizados y las cantidades empleadas para cada un de las síntesis.

Tabla 5. Gramos de los diferentes elementos usados en la síntesis de los nuevos materiales

Material[g]	$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.5	$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.6	$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.7
Fe	0.112	0.090	0.067
Mn	0.110	1.132	0.154
Ge	0.145	0.145	0.146
Se	0.633	0.633	0.633

Para realizar la síntesis de las diferentes composiciones ($X = 0.5, 0.6$ y 0.7) del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ se utilizo un horno de una zona. El horno fue elaborado por el personal del Laboratorio de Investigación en Materia Condensada de la Escuela de Física de la UIS. En la Figura 20 se muestra un corte transversal del horno utilizado, (Spear, 1972).

Figura 20. Corte transversal del horno de una zona usado en las síntesis



Spear, 1972.

Este horno consta de un tubo central de calentamiento **A** de material cerámico refractario con un diámetro externo de 3.3 cm. e interno de 2.7 cm. y una longitud de 61.5 cm. y alrededor del hornillo va bobinado un alambre de material de cantal **B**. Este hornillo con su bobinado está cubierto con material cerámico refractario (cemento refractario y lana cerámica) **C**, que actúa como aislante térmico con el medio externo, todo este montaje está cubierto por una hoja de aluminio **D**, que envuelve y protege los materiales refractarios. Este horno posee dos tapas **E** en material de asbesto y aluminio, sobre las cuales están ubicados los bornes **G** eléctricos del bobinado del hornillo hasta el borde externo posee un diámetro de 6.6 cm. y un largo total de 62 cm. Hasta el centro del hornillo se introduce la ampolla de cuarzo la cual fue cargada con cada uno de los elementos pesados para cada una de las síntesis. El proceso de calentamiento se hizo lentamente a una tasa de tres grados por hora ($3^{\circ}/h$) hasta alcanzar una temperatura de $500^{\circ}C$ a esta temperatura se dejó por espacio de tres días. A continuación se fue subiendo la temperatura a la misma tasa hasta llegar a

1100°C. A esta temperatura permaneció por 2 horas. Posteriormente, se bajo en forma lenta la temperatura hasta 500°C dejándose isotérmicamente por espacio de un mes. Finalmente se llevo lentamente por tres días hasta temperatura ambiente (Henao, 1997).

2.2 PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LAS MUESTRAS PARA TOMA DE DATOS DE DIFRACCIÓN.

Una pequeña muestra de aproximadamente 0.3 gramos de cada uno de los materiales sintetizados se pulverizó en un mortero de ágata hasta lograr un tamaño de grano uniforme de 38µm (malla 500). El método que se utilizó para ubicar la muestra sobre el portamuestra de zero background (Figura 16a), fue colocando una gota de parafina líquida la cual fue esparcida sobre este, seguidamente se tomo la muestra pulverizada y se espolvoreó sobre el portamuestra, luego se procedió a voltear el portamuestra para así remover el material que no se adhirió a la película de parafina. Con este método se evitan las orientaciones preferidas es decir la orientación que se puede presentar en una sola dirección de los cristales dentro del seno de la muestra.

2.3 TOMA DE DATOS

La toma de los datos de difracción se realizó en un difractómetro de Rayos-X marca **Rigaku** modelo **D/MAX IIIB** ubicado en el laboratorio de difracción en Rayos-X de la escuela de química de la UIS. Las condiciones establecidas para la medición de los tres materiales a caracterizar se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones establecidas para la medición de los materiales a caracterizar

PARÁMETRO	DATOS	
Temperatura	25°C	
Voltaje	40Kv	
Amperaje	20Ma	
Radiación	Cu α_1	
Monocromador	Grafito	
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1mm
Rango de medición de (2θ)	10°-100° (2θ)	
Modo de medición	Barrido a pasos	
Intervalo de Muestreo	0.02° (2θ)	
Tiempo de Muestreo	12 s	

2.4 CORRECCIÓN DE DATOS

Una vez tomados los datos de difracción para cada uno de las muestras sintetizadas, éstos fueron sometidos a una serie de correcciones de datos que involucraron: alisamiento del perfil utilizando el método Savitzky-Golay, (Analytical Chemistry, 1964), eliminación del ruido de fondo (background) por el método de Sonneveld y Visser, (Journal of Applied Crystallography, 1975), eliminación de la radiación $K\alpha_2$ utilizando el método Rachinger, (Journal of Scientific Instruments, 1948) y localización de los picos calculando el ancho máximo de la altura media (FWHM) para cada uno, (Jenkins and Snyder, 1996). Las anteriores correcciones fueron llevadas a cabo con la ayuda del programa PowderX (Dong, 1998). En la Tabla 7 se muestran las condiciones de trabajo para cada uno de los métodos aplicados.

Tabla 7. Condiciones experimentales para la corrección de los datos de difracción para cada uno de los nuevos materiales con composiciones (X = 0.5, 0.6 y 0.7) respectivamente.

TIPO DE CORRECCION	METODO APLICADO	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄	PARAMETROS	
			Puntos a Seleccionar	Número de Repetición
Alisamiento	Adaptive Smooth	0.5	5	100
		0.6	7	150
		0.7	3	100
Eliminación Background	Sonneveld y Visser	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄	PARAMETROS	
			Puntos a Seleccionar	Número de Repetición
		0.5	250	50
		0.6	180	25
	0.7	150	50	
Eliminación de K α ₂	Rachinger	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄	PARAMETROS	
			Relación K α ₂ / K α ₁	Histograma
		Para todas las composiciones (x = 0.5, 0.6 y 0.7)	49 %	7

2.5 ANÁLISIS CUALITATIVO

El análisis cualitativo para la determinación de las fases presentes en cada uno de los materiales (Fe, Mn)₂Ge Se₄, Fe_{0.8}Mn_{1.2}Ge Se₄ y Fe_{0.6}Mn_{1.4}Ge Se₄, se realizó con la ayuda del programa Search-Match, (Crystallographica Search-Match., 1986-1999) utilizando la base de datos cristalográfica PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), (Newton square corporate campus, 12 Campus boulevard, Newton square, Pennsylvania 19073-3273, USA). Esta identificación se realizó por el método de Hanawalt.

2.6 ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis elemental se realizó con un microscopio electrónico de barrido LEO 1450 PV acoplado con un detector de rayos-X (EDX) marca EDAX modelo CDU-prime, a 20 KeV en modo BSE (Back Scattered Electrons o electrones retrodispersados) localizado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

2.7 INDEXADO DE LAS REFLEXIONES. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD

El proceso de la asignación de los índices de Miller a las diferentes reflexiones de difracción de cada uno de los compuestos sintetizados se realizó usando las 20 primeras reflexiones mediante el método de dicotomía de volumen DICVOL04, (Boultif, 2004). Con el fin de determinar el sistema de cristalización y el valor de las constantes de la celda unidad. A cada una de las reflexiones indexadas se les asignó un error absoluto de 0.03° en 2θ .

2.8 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL

Conociendo el sistema de cristalización y constantes de la celda unidad de los materiales sintetizados, se procedió a determinar el grupo espacial mediante el estudio de las ausencias sistemáticas o extinciones. Esta asignación se realizó mediante la observación de los índices de Miller que se obtuvieron del indexado de la nueva fase. Posteriormente, el grupo espacial obtenido se corroboró mediante la aplicación del programa especializado Chekcell (Langier, 1999)

2.9 REFINAMIENTO DE LAS CONSTANTES DE LA CELDA UNIDAD.

El cálculo de los mejores valores de las constantes de la celda unidad se realizó mediante el método de mínimos cuadrados. Para tal efecto se empleó el programa **NBS*AIDS83** y se utilizó la totalidad de las reflexiones observadas en cada una de las composiciones sintetizadas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.

En la revisión de todas las reflexiones observadas en los patrones de difracción de Rayos-X tomados para los nuevos materiales sintetizados FeMnGe Se_4 , $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ge Se}_4$ y $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{Ge Se}_4$ respectivamente y usando la base de datos PDF-2 de la ICDD y con la ayuda del software especializado Search Match, (Crystallographica Search-Match.,1986-1999). Se pudo observar la presencia de los compuestos binarios MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304 con sistema de cristalización cúbico], Fe_3Se_4 [tarjeta de la PDF-2 No 71-2250 con sistema de cristalización monoclinico] y GeSe_4 [tarjeta de la PDF-2 No 41-1120 con sistema de cristalización monoclinico] para el material FeMnGe Se_4 , como también se pudo observar las fase binarias MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304 con sistema de cristalización cúbico], Fe_3Se_4 [tarjeta de la PDF-2 No 71-2250 con sistema de cristalización monoclinico] para el material $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ge Se}_4$. En el $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{Ge Se}_4$ se comprobó la presencia del compuesto binario MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304 con sistema de cristalización cúbico]. En la Tabla 8 se presentan los resultados del análisis cualitativo para las diferentes composiciones.

Tabla 8. Fases encontradas en el análisis cualitativo para los materiales $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ con $X = 0.5, 0.6$ y 0.7 .

$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.5	$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.6	$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge Se}_4$ X = 0.7
MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304]	MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304]	MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304]
Fe_3Se_4 [tarjeta de la PDF-2 No 71-2250]	Fe_3Se_4 [tarjeta de la PDF-2 No 71-2250]	
GeSe_4 [tarjeta de la PDF-2 No 41-1120]		

En las Figuras 21, 22 y 23 se puede observar la comparación de los perfiles de difracción de las fases binarias encontradas para los materiales sintetizados FeMnGe Se_4 , $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ge Se}_4$ y $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ge Se}_4$ respectivamente. En las tablas 9, 10 y 11 se relacionan los valores de 2θ de las reflexiones con intensidades relativas ≥ 5 comparadas con las fases binarias encontradas, además de la nueva fase esperada.

Figura 21. Comparación del perfil de difracción del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ para $X = 0.5$ y los patrones de la Base de Datos PDF-2.

2

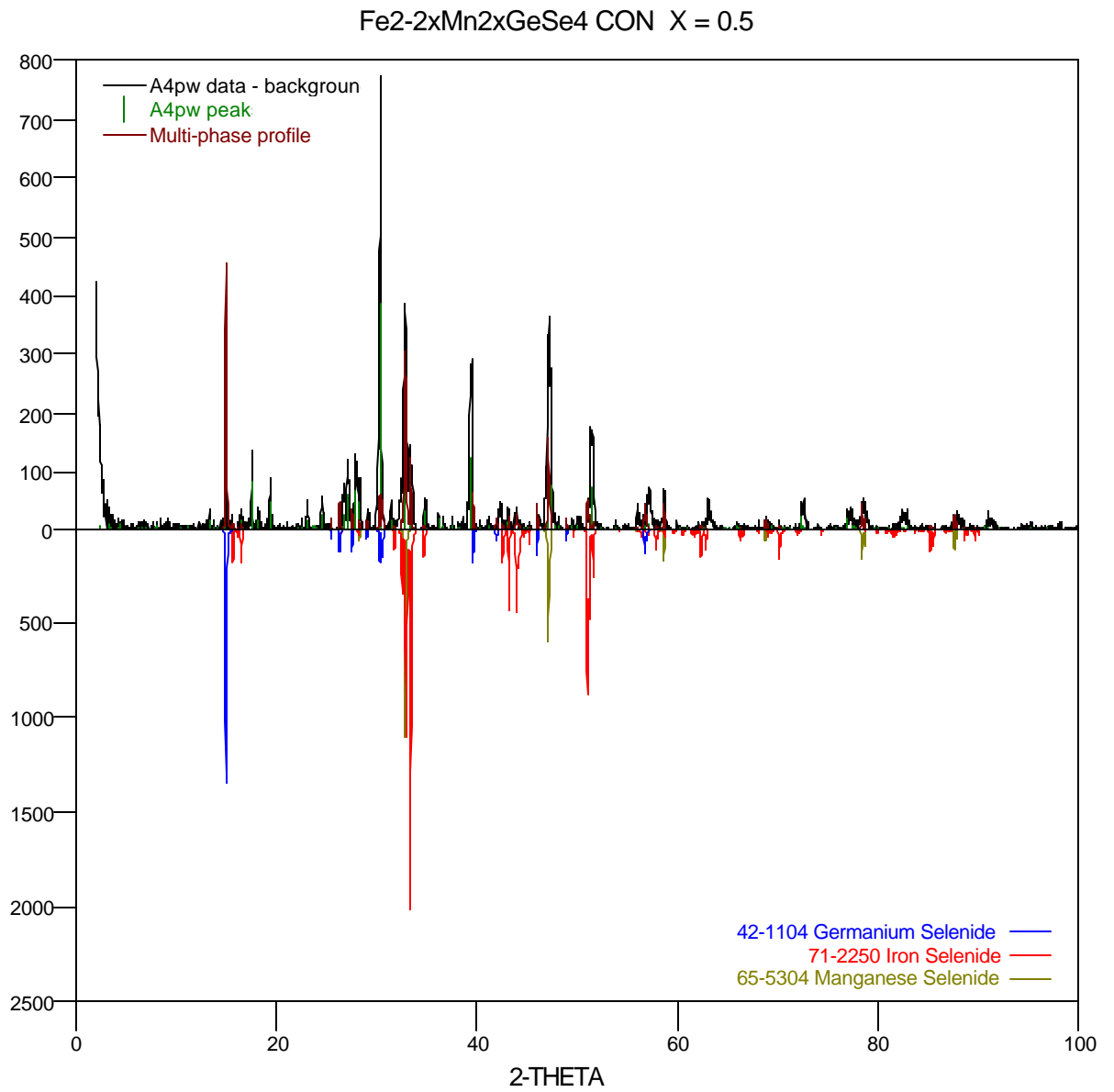


Tabla 9. Reflexiones más intensas del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ para $X = 0.5$ y las fases binarias encontradas.

$2q_{\text{obs}}$	d (Å)	I/I ₀	PDF-2
14.941	5.92451.	19	C
17.555	5.04801.	16	♣
18.138	4.88705.	5	♣
19.379	4.57680.	10	♣
23.045	3.85620.	5	♣
24.501	3.63035.	7	♣
26.736	3.33171.	9	♣
27.142	3.28276.	14	♣
27.907	3.19452.	16	♣
28.330	3.14775.	11	A
30.332	2.94439.	100	♣
32.497	2.75299.	11	♣
32.832	2.72569.	51	AB
33.342	2.68514.	18	B
33.447	2.67697.	14	♣
34.850	2.57230.	7	♣B
39.358	2.28746.	39	♣
42.236	2.13802.	6	♣
43.052	2.09935.	6	♣B
47.143	1.92625.	49	♣A
51.423	1.77554.	26	♣B
55.947	1.64222.	7	♣AB
57.082	1.61223.	10	♣B
57.400	1.60405.	5	B
58.668	1.57235.	8	AB
72.407	1.30414.	7	♣
76.978	1.23770.	5	♣
77.133	1.23559.	5	♣B
78.470	1.21786.	8	AB
78.735	1.21443.	5	♣B

- ♣ Fase Nueva.
- A MnSe [tarjeta de la PDF-2 No.65-5304]
- B Fe₃Se₄ [PDF-2 No. 73-1741]
- C GeSe₄ [tarjeta de la PDF-2 No 41-1120]

Figura 22. Comparación del perfil de difracción del material Fe_{2-2x}Mn_{2x}Ge Se₄ para X = 0.6 y los patrones de la Base de Datos PDF-2.

Fe_{2-2x}Mn_{2x}GeSe₄ CON X = 0.6

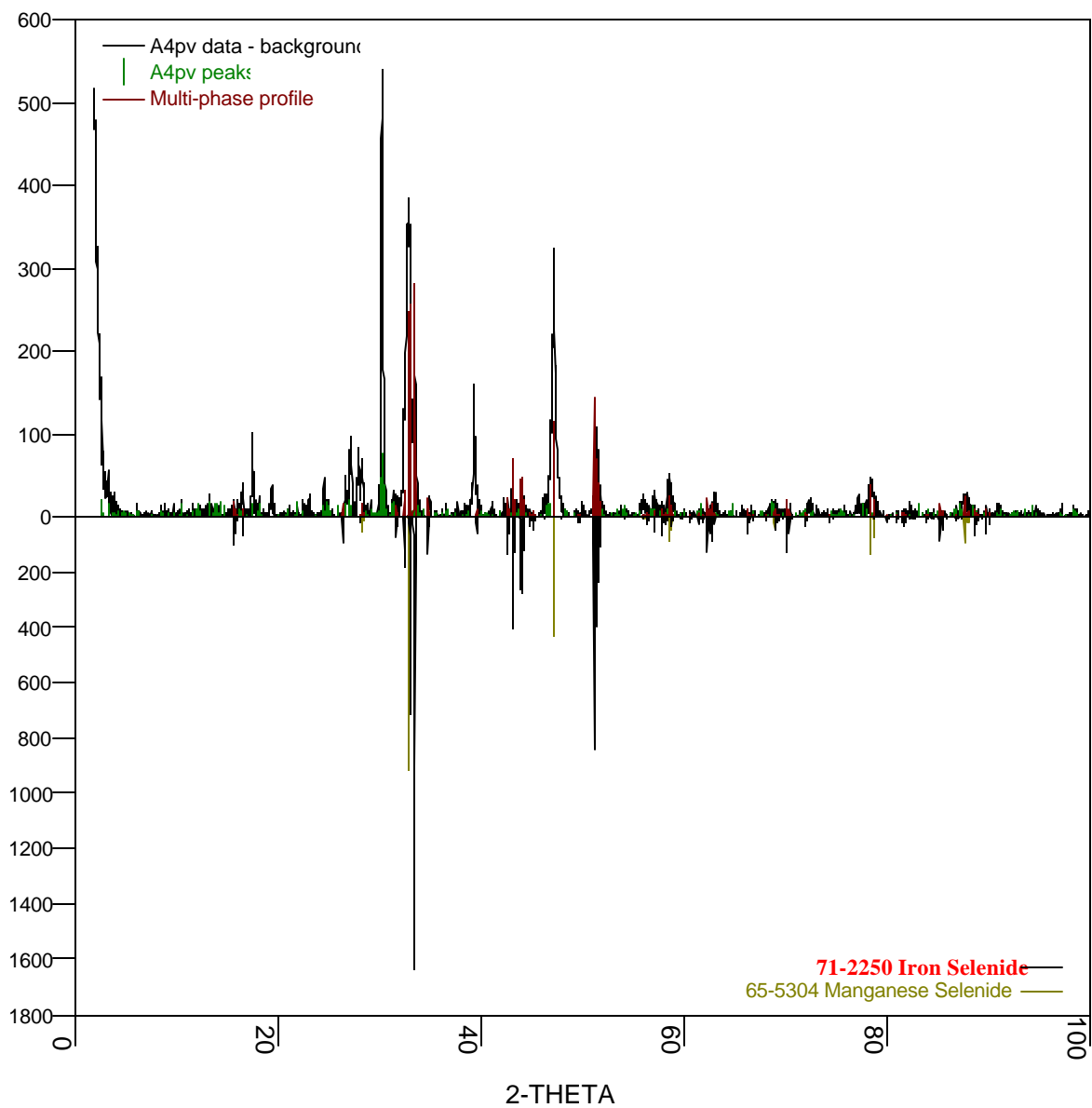


Tabla 10. Reflexiones más intensas del material Fe_{2-2x}Mn_{2x}Ge Se₄ para X = 0.6 y las fases binarias encontradas.

$2\theta_{OBS}$	d (Å)	I/I ₀	PDF-2
-----------------	-------	------------------	-------

16.481	5.37438	8	B
17.521	5.05756	17	♣
18.169	4.8788	5	♣
19.336	4.58671	7	♣
23.000	3.86365	5	♣
24.459	3.63641	7	♣
26.654	3.34174	9	♣B
27.083	3.28972	18	♣B
27.875	3.19804	16	♣B
28.294	3.15167	14	♣A
30.267	2.95059	100	♣
31.380	2.84841	7	♣
31.727	2.81803	5	B
32.755	2.73193	76	AB
33.438	2.67761	34	♣B
33.874	2.64418	5	♣
34.827	2.57395	5	♣B
39.288	2.29137	34	♣B
42.230	2.1383	5	♣B
43.048	2.09952	6	♣
43.925	2.05962	8	B
44.090	2.0523	6	
46.095	1.96757	5	♣B
47.118	1.92724	66	♣A
47.852	1.89936	5	♣B
51.377	1.77702	22	♣B
55.969	1.6416	6	AB
56.952	1.6156	7	♣B
58.339	1.58045	7	B
58.598	1.57408	11	AB
58.917	1.5663	5	♣
63.014	1.47397	5	♣
77.130	1.23564	6	♣B
78.400	1.21877	10	AB
87.557	1.11336	5	♣B
87.732	1.11159	5	♣A

- ♣ Fase Nueva.
- A MnSe [PDF-2 No.65-5304]
- B Fe₃Se₄ [PDF-2 No. 73-1741]

Figura 23. Comparación del perfil de difracción del material Fe_{2-2x}Mn_{2x}Ge Se₄ para X = 0.7 y los patrones de la Base de Datos PDF-2.

Fe_{2-2x}Mn_{2x}GeSe₄ CON X = 0.7

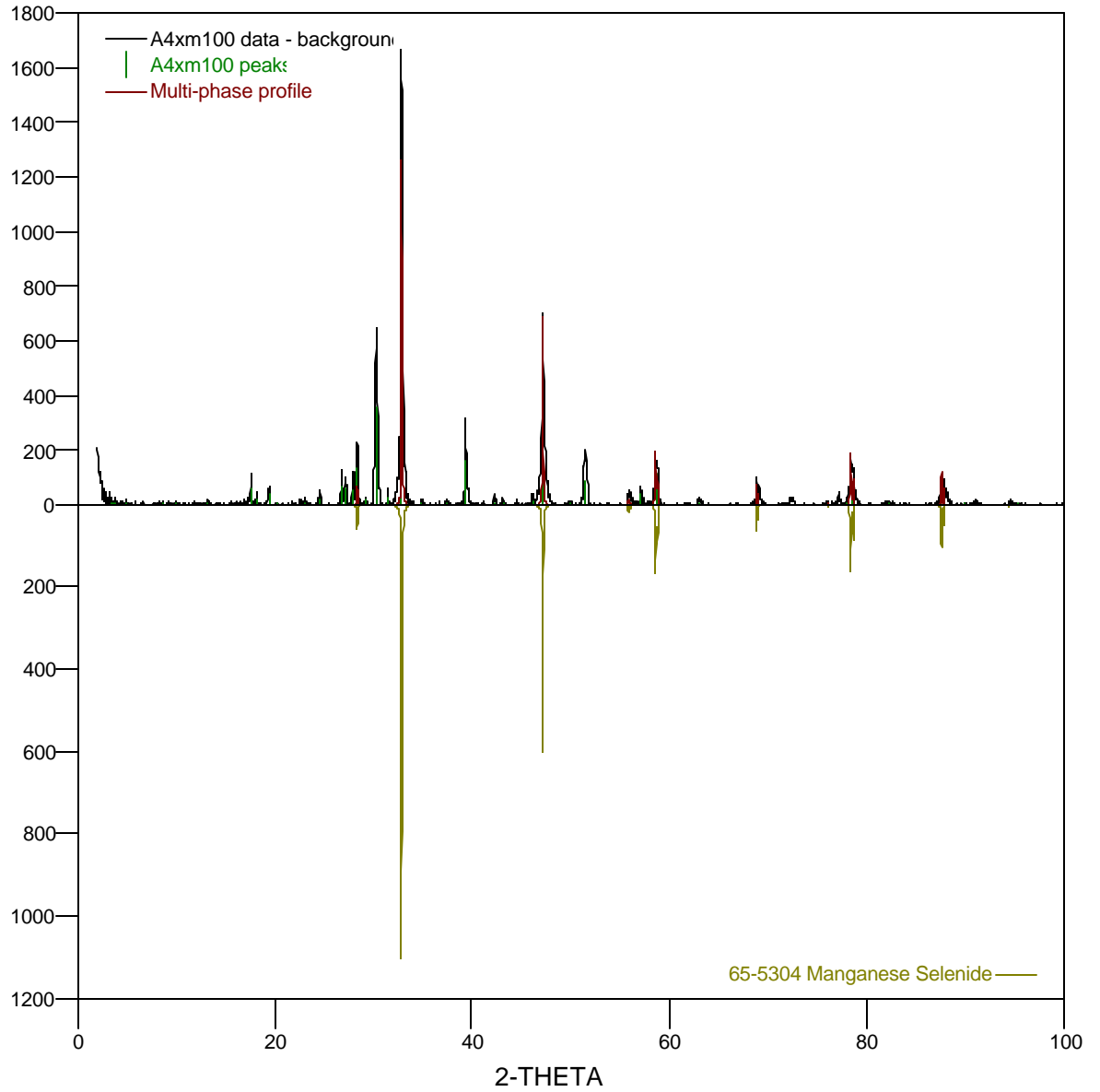


Tabla 11. Reflexiones más intensas del material Fe_{2-2x}Mn_{2x}Ge Se₄ con X = 0.7 y las fases binarias encontradas.

2θ_{obs}	d(A)	I/I₀	PDF-2
17.577	5.04168.	6	♣
26.689	3.33741.	6	♣
27.116	3.28584.	6	♣
27.922	3.19279.	6	♣
28.368	3.14356.	11	♣A
30.303	2.94717.	35	♣
32.858	2.72357.	100	A
39.337	2.28861.	18	♣
47.171	1.92519.	39	♣A
51.453	1.77458.	11	♣
58.690	1.57183.	10	A
68.954	1.36077.	6	A
78.446	1.21817.	10	♣A
87.613	1.11279.	5	A

♣ Fase Nueva.
A MnSe [PDF-2 No. 65-5304]

En las Figuras 24, 25 y 26, se han tomado rangos que oscilan entre 18 y 30 en valores de 2θ , en estos rangos se puede observar las fases binarias que fueron detectadas para cada una de las diferentes composiciones sintetizadas y además se observan las reflexiones que no pertenecen a ninguna de las fases binarias detectadas mediante el análisis cualitativo, que fueron sintetizadas para cada una de las composiciones de $X = 0.5, 0.6$ y 0.7 respectivamente.

Figura 24. Rango entre 18 y 28 de 2θ donde se ve las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.

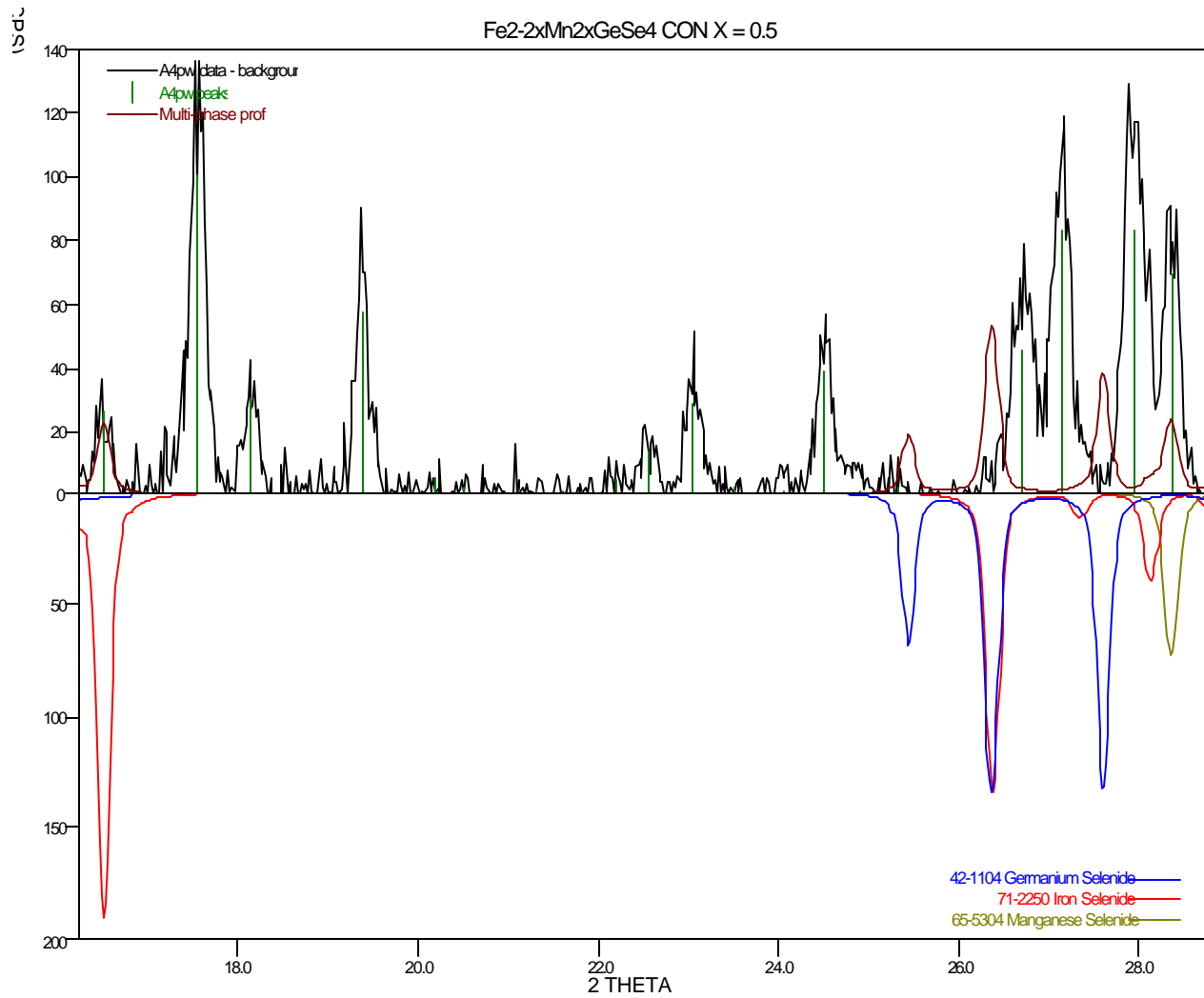


Figura 25. Rango entre 24 y 29 de 2θ donde se ve las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.

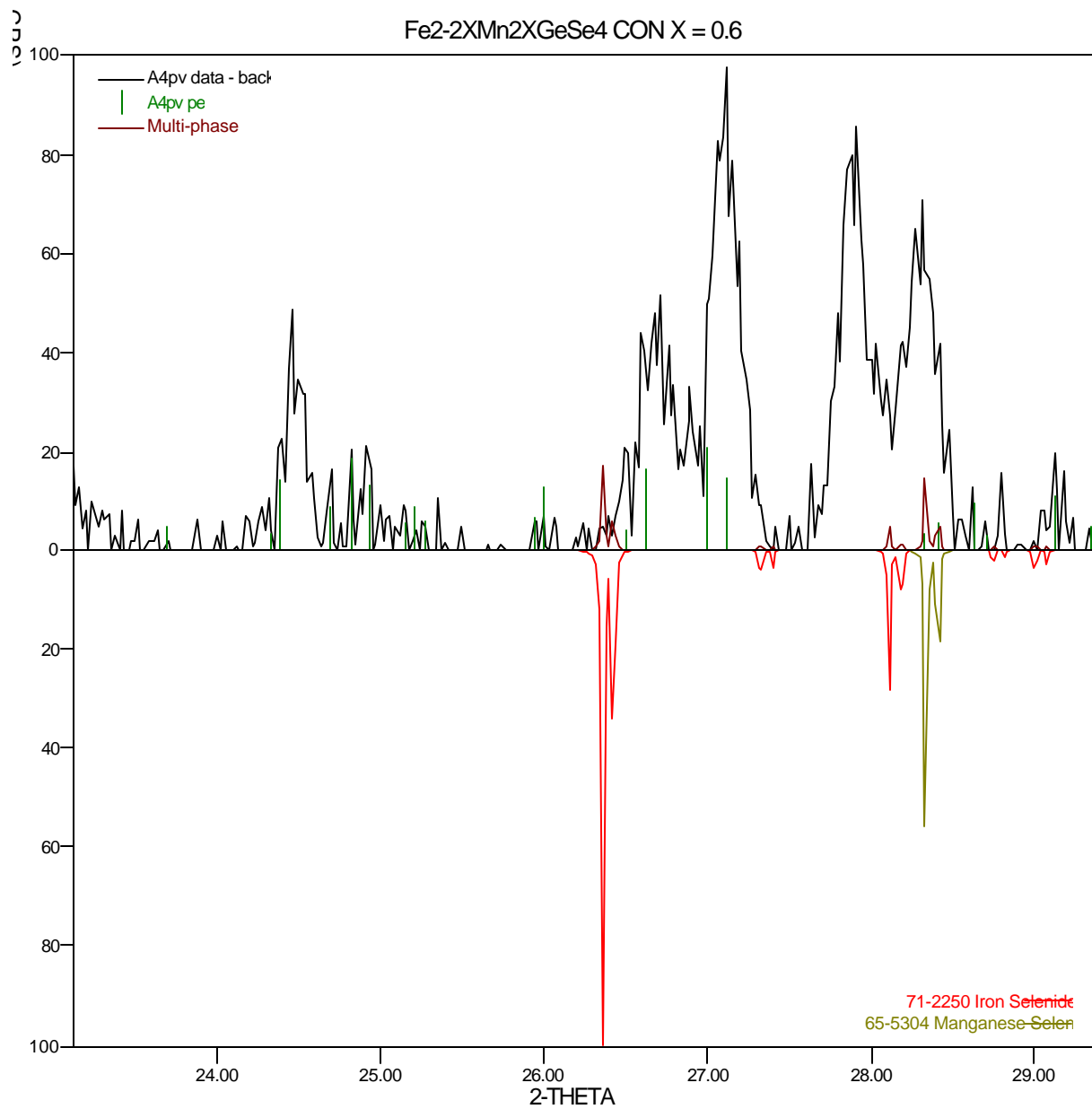
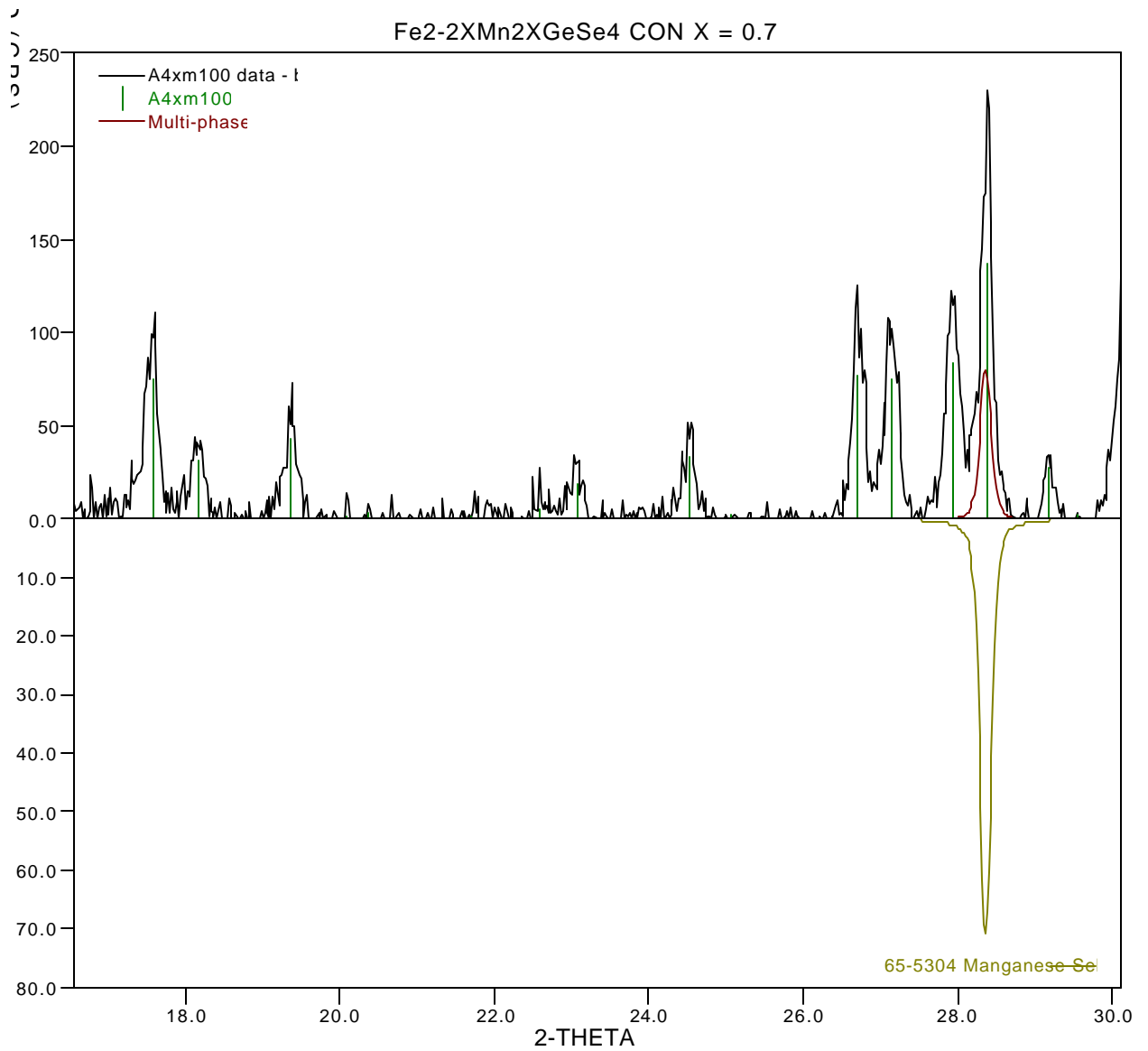


Figura 26 Rango entre 18 y 30 de 2θ donde se ve las reflexiones asignadas a las fases binarias y las reflexiones a las cuales no se les asigno fase conocida.



3.2 INDEXADO Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD

Con los datos obtenidos mediante la corrección de datos con el software especializado PowderX, (Dong, 1998) se procedió a realizar el indexado de los máximos de difracción de cada uno de los nuevos materiales se utilizaron las 20 primeras reflexiones, a cada una de ellas se le asignó un error absoluto de 0.03 en grados de 2θ . Para cada uno de los materiales sintetizados se obtuvo como única solución un sistema Ortorrómico. El sistema de cristalización encontrado concuerda, tanto con las obtenidas en el estudio del material Fe_2GeSe_4 realizado por J. A. Henao en 1997 (Henao, 1997; Henao, 1998), como con las obtenidas en el estudio de los materiales $\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{GeSe}_4$ y $\text{Fe}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{GeSe}_4$ realizado por J.L. Caballero en 1999, (Caballero, 1999) y los materiales $\text{Fe}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{GeSe}_4$ y $\text{Fe}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{GeSe}_4$ sintetizados por N. Contreras en 1999, (Contreras, 1999). En el Anexo A se observan las entradas y salidas del programa DICVOL04 para cada uno de los nuevos materiales.

En la Tabla 12 se presentan los valores de las constantes de la celda unidad (a , b , c , V , M_{20} Y F_{20}) obtenidos en el proceso de indexado. En esta tabla se puede observar que las figuras de mérito M_{20} (De Wolff) (entre 19.9 – 28.4) son mayores de 10, lo cual significa que el sistema de cristalización Ortorrómico asignado fue el correcto; además, los valores de F_{20} (Smith & Snyder) (ente 27.7 – 34.2) se encuentran dentro del rango 20 – 80 lo que pone de manifiesto la buena calidad de los datos obtenidos para cada uno de los nuevos materiales. De igual manera, la buena calidad de los datos obtenidos se ve reflejada en el bajo valor del promedio de $\Delta 2\theta$ el cual es el resultado de la diferencia entre las posiciones de 2θ observadas (datos experimentales) y los valores de 2θ calculados por el programa DICVOL04. El rango de $\Delta 2\theta$ estuvo entre 0.0131 y 0.0160. Este rango está por debajo de la máxima diferencia permitida para datos tomados en un difractómetro.

Tabla 12. Parámetros de la celda unidad obtenidos mediante el indexado con DICVOL04

PARAMETRO	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄ X = 0.5	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄ X = 0.6	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄ X = 0.7
Sistema	Ortorrónico	Ortorrónico	Ortorrónico
a (Å)	13.317(4)	13.340(5)	13.309(6)
b (Å)	7.710(3)	7.715(2)	7.708(5)
c (Å)	6.288(3)	6.295(3)	6.292(3)
V(Å ³)	645.60	647.80	645.50
M ₂₀	22.5	28.4	19.9
F ₂₀	27.8(0.0131,55)	34.2(0.0104,56)	22.7(0.0160,55)

En la Tabla 12 se ve un aumento en cada uno de los parámetros de celda de X = 0.5 a X = 0.6, esto nos indica la sustitución de los átomos de Fe⁺²(0.77) por átomos de Mn⁺²(0.97) que posee un radio atómico mayor. Sin embargo, se observa una disminución para cada una de las constantes de la celda en la composición X = 0.7 donde nos indica que se obtuvo un nuevo material pero no en la composición esperada (Fe_{0.8}Mn_{1.2}Ge Se₄) Lo cual significa que hemos llegado a un límite de solubilidad es decir que ya no es posible sustituir átomos de Fe⁺² por átomos de Mn⁺² obteniendo así lo que se denomina una *solución sólida parcial que son aquellas disoluciones que se dan en un intervalo parcial o limitado de composiciones.*

Los índices de Miller asignados a las reflexiones de los patrones de difracción para cada uno de los nuevos materiales se exponen en la Tabla 13

Tabla 13. Reflexiones indexadas mediante el programa DICVOL04

$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge}\cdot\text{Se}_4$ X = 0.5				$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge}\cdot\text{Se}_4$ X = 0.6				$\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{Ge}\cdot\text{Se}_4$ X = 0.7			
2q.OBS	h	k	l	2q.OBS	h	k	l	2q.OBS	h	k	l
13.275	2	0	0	13.245	2	0	0	13.261	2	0	0
15.546	1	0	1	15.519	1	0	1	15.595	1	0	1
17.555	2	1	0	17.521	2	1	0	17.577	2	1	0
18.138	0	1	1	18.169	0	1	1	18.127	0	1	1
19.379	1	1	1	19.336	1	1	1	19.364	1	1	1
22.531	2	1	1	22.558	2	1	1	22.550	2	1	1
23.045	0	2	0	23.000	0	2	0	23.054	0	2	0
24.501	3	0	1	24.459	3	0	1	24.539	3	0	1
26.736	4	0	0	26.654	4	0	0	26.689	4	0	0
27.142	3	1	1	27.083	3	1	1	27.116	3	1	1
27.907	1	2	1	27.875	1	2	1	27.922	1	2	1
28.330	0	0	2	28.294	0	0	2	28.340	0	0	2
29.153	1	0	2	29.110	1	0	2	29.170	1	0	2
30.332	4	0	1	30.267	4	0	1	30.303	4	0	1
32.497	4	1	1	32.473	4	1	1	32.546	4	1	1
33.891	3	2	1	33.874	3	2	1	33.887	3	2	1
34.850	0	3	0	34.827	0	3	0	34.880	0	3	0
36.569	5	0	1	36.512	5	0	1	36.600	5	0	1
37.500	1	2	2	37.430	1	2	2	37.450	1	2	2
42.236	3	2	2	42.230	3	2	2	42.237	3	2	2

3.3 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL

Para el cálculo del grupo espacial mediante el estudio de las presencias sistemáticas en el sistema Ortorrómbico, se analizaron los índices de Miller asignados a las veinte primeras reflexiones que fueron obtenidos mediante el proceso de indexado, como se puede observar en la Tabla 13 las 20 primeras reflexiones observadas para cada una de las composiciones ($X = 0.5, 0.6$ y 0.7) poseen los mismo valores de hkl por eso es que en la Tabla 14 se presentan los valores de los índices escogidos para la determinación del grupo espacial.

Tabla 14. Presencias sistemáticas para el cálculo del grupo espacial de los nuevos materiales.

<i>hkl</i>	<i>0kl</i>	<i>h0l</i>	<i>hk0</i>	<i>h00</i>	<i>0k0</i>	<i>00l</i>
111	011	101	210	200	020	002
211		301		400	030	
311		102				
121		401				
411		501				
321						
122						
322						

De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 14 y teniendo en cuenta las condiciones para las presencias sistemáticas en los distintos tipos de redes de Bravais y con elementos de simetría traslacional asociadas (Ver Tablas 3 y 4) se dedujo lo siguiente:

Reflexiones presentes

hkl: sin condiciones

0kl: $k + l = 2n$ (011) cumple con la condición

h0l: sin condiciones

hk0: $h = 2n$ (210) cumple con la condición.h00: $h = 2n$

0k0: sin condiciones

00l: $l = 2n$ **Interpretación**Red primitiva(*P*)Plano de deslizamiento *n*

Ninguna

Plano de deslizamiento *a*No posee eje de tornillo paralelo a *a*No posee eje de tornillo paralelo a *b*No posee eje de tornillo paralelo a *c*

Con lo anterior, permite establecer el símbolo *Pnm** al cual corresponden los grupos espaciales *Pna2₁* y *Pnma* (igual *Pnam*), dependiendo de que el grupo puntual sea el *mm2* o el *mmm*. Para determinar finalmente el grupo espacial que presenta cada una de las composiciones sintetizadas se empleo el programa Chekcell (Langier, 1999) al cual se le asignaron los parámetros de celda y las veinte primeras reflexiones obteniendo como resultado el grupo espacial *Pnma* [No.62] que concuerda con el grupo espacial reportado para el mismo material $Fe_{2-2x}Mn_{2x}Ge_{1-x}Se_x$ con composiciones $X = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 (J. A. Henao en 1997, J.L. Caballero en 1999 y N. Contreras en 1999).

3.4. REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD

Con las reflexiones de cada uno de los perfiles de difracción de las composiciones sintetizadas ($X = 0.5, 0.6$ y 0.7) se efectuó el proceso de refinamiento de datos usando el programa NBS*AIDS83 para obtener los mejores valores de las constantes de la celda unidad. En el proceso de refinamiento se utilizó la totalidad de las líneas de difracción para las nuevas composiciones lo cual produjo excelentes resultados, se observa que las figuras de mérito M_{20} (De Wolff) (entre 20.2 – 24.1) son mayores de 10, esto significa que el sistema de cristalización Ortorrómico asignado fue el correcto; además, los valores de F_{20} (Smith & Snyder) (entre 22.1 – 24.5) se encuentran dentro del rango 20 – 80 esto pone de manifiesto la buena calidad de los datos obtenidos para cada uno de los nuevos materiales,

lo que corrobora que cada una de las composiciones sinterizadas cristalizan en un sistema ortorrómbico con grupo espacial *pnma* [No. 62] y además que las reflexiones utilizadas para este proceso pertenecen a los nuevos materiales. En la Tabla 15 se presenta los mejores valores de las constantes de la celda para cada uno de los nuevos materiales obtenidos con la ayuda del programa NBS*AIDS83.

Tabla 15. Parámetros de la celda unidad obtenidos mediante el refinado con NBS*AIDS83

PARAMETRO	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄	Fe _{2-2x} Mn _{2x} Ge Se ₄
	X = 0.5	X = 0.6	X = 0.7
Sistema	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
a (Å)	13.327(1)	13.334(2)	13.326(1)
b (Å)	7.713(9)	7.722(1)	7.711(2)
c (Å)	6.307(8)	6.306(2)	6.298(1)
V(Å ³)	648.22(9)	649.3(2)	647.1(1)
M ₂₀	24.1	20.2	22.0
F ₃₀	22.1(0.0158,86)	24.5(0.0212,58)	24.5(0.0166,74)

En las tablas 16, 17 y 18 se muestran los datos refinados cada una de las composiciones sintetizadas, donde se puede observar las pequeñas diferencias obtenidas en los valores de $\Delta 2\theta$ lo cual nos indica la buena calidad de los datos medidos. La multiplicidad obtenida en algunos datos en el proceso de refinamiento, significa que la posición en el pico observado es realmente el promedio de dos o más picos muy cercanos a él.

Tabla 16. Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para la nueva fase FeMnGe Se₄

FeMnGeSe4						FeMnGeSe4							
h	k	l	M	2-THETA			h	k	l	M	2-THETA		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
2	0	0		13.275	13.276	0,001	2	5	0	M	61.703	61.683	-0,02
1	0	1		15.546	15.530	-0,016	7	2	2			61.740	
2	1	0		17.555	17.576	0,021	6	3	2		62.595	62.578	-0,017
0	1	1		18.138	18.156	0,018	4	4	2		62.958	62.969	0,011
1	1	1			19.346		9	1	1		65.864	65.857	-0,007
2	0	1	M	19.379	19.362	-0,017	5	4	2			66.775	
2	1	1		22.531	22.558	0,027	4	5	0	M	66.786	66.785	-0,001
0	2	0		23.045	23.049	0,004	8	3	0			66.873	
3	0	1		24.501	24.489	-0,012	8	3	1		68.695	68.719	0,024
2	2	0			26.690		9	0	2		70.140	70.154	0,014
4	0	0	M	26.736	26.735	-0,001	7	4	1			71.127	
3	1	1		27.142	27.117	-0,025	3	5	2	M	71.217	71.238	0,021
1	2	1		27.907	27.913	0,006	6	4	2			71.286	
4	1	0		29.153	29.174	0,021	10	1	0			71.826	
2	2	1			30.275		6	3	3	M	71.848	71.857	0,009
4	0	1	M	30.332	30.314	-0,018	10	0	1		72.407	72.421	0,014
4	1	1		32.497	32.509	0,012	10	1	1			73.616	
2	1	2		33.447	33.488	0,041	0	6	0	M	73.648	73.647	-0,001
3	2	1		33.891	33.880	-0,011	4	5	2			74.046	
3	0	2		34.850	34.860	0,01	8	3	2	M	74.091	74.130	0,039
5	0	1		36.569	36.569	0	8	4	0	M	75.366	75.340	-0,026
1	2	2			37.423		10	2	0			75.402	
2	3	0	M	37.500	37.471	-0,029	6	5	1		76.640	76.661	0,021
3	2	2		42.236	42.207	-0,029	1	5	3			76.942	
3	3	1		43.052	43.078	0,026	2	6	1	M	76.978	76.997	0,019
6	1	1		44.790	44.791	0,001	7	3	3			77.024	
0	4	0	M	47.143	47.102	-0,041	8	4	1			77.100	
6	2	0			47.184		10	2	1	M	77.133	77.162	0,029
3	0	3		47.809	47.824	0,015	2	5	3		78.120	78.118	-0,002
6	2	1		49.484	49.473	-0,011	7	0	4		78.735	78.735	0
7	0	1		49.991	50.001	0,01	8	4	2		82.314	82.313	-0,001
6	0	2		50.219	50.197	-0,022	4	1	5		82.664	82.680	0,016
2	4	1			51.381		8	3	3		82.861	82.859	-0,002
5	3	1	M	51.423	51.426	0,003	6	6	0		87.648	87.649	0,001
7	1	1			51.477		5	4	4		87.931	87.914	-0,017
8	0	0		55.083	55.083	0	6	0	5	M	89.219	89.212	-0,007
6	2	2		55.947	55.922	-0,025	10	2	3	M	90.946	90.942	-0,004
8	1	0			56.466		10	4	1			90.990	

(CONTINIACIÓN)

FeMnGeSe4							FeMnGeSe4						
h	k	l	M	2-THETA			h	k	l	M	2-THETA		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
0	3	3	M	56.538	56.501	-0,037	11	0	3		94.431	94.411	-0,02
6	3	1			56.631		4	5	4			94.766	
5	1	3			57.006		8	3	4	M	94.830	94.846	0,016
4	4	1	M	57.082	57.046	-0,036	4	7	0			94.864	
8	0	1			57.142		7	1	5			95.340	
1	0	4		58.931	58.932	0,001	4	6	3	M	95.381	95.383	0,002
3	4	2		59.958	59.918	-0,04	7	5	3			95.438	

Tabla 17. Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para la nueva fase $Fe_{0.8}Mn_{1.2}GeSe_4$.

Fe0.8Mn1.2GeSe4							Fe0.8Mn1.2GeSe4						
h	k	l	M	2 Theta			h	k	l	M	2 Theta		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
2	0	0		13.245	13.270	0,025	2	4	2	M	57.629	57.620	-0,009
2	1	0		17.521	17.560	0,039	5	3	2			57.679	
0	1	1		18.169	18.148	-0,021	1	0	4		58.917	58.946	0,029
1	1	1	M	19.336	19.338	0,002	8	2	0			60.449	
2	0	1			19.359		3	3	3	M	60.503	60.512	0,009
2	1	1		22.558	22.548	-0,01	6	0	3			60.586	
0	2	0		23.000	23.015	0,015	5	2	3	M	60.988	60.991	0,003
3	0	1		24.459	24.483	0,024	5	4	1			60.995	
2	2	0		26.654	26.658	0,004	2	1	4	M	61.569	61.581	0,012
3	1	1		27.083	27.104	0,021	2	5	0			61.588	
1	2	1		27.875	27.886	0,011	6	1	3		61.901	61.887	-0,014
0	0	2		28.294	28.282	-0,012	1	5	1		62.196	62.226	0,03
1	0	2	M	29.110	29.078	-0,032	7	3	1	M	62.359	62.356	-0,003
4	1	0			29.156		8	2	1			62.396	
2	2	1	M	30.267	30.247	-0,02	8	0	2		63.014	63.036	0,022
4	0	1			30.304		6	2	3	M	65.696	65.700	0,004
1	1	2			31.344		6	4	1			65.703	
2	0	2	M	31.380	31.358	-0,022	4	1	4	M	66.635	66.683	0,048
2	1	2		33.438	33.485	0,047	4	5	0			66.690	
3	2	1		33.874	33.852	-0,022	4	5	1		68.525	68.539	0,014
3	0	2		34.827	34.860	0,033	2	5	2			69.119	
4	2	0		35.556	35.551	-0,005	5	0	4	M	69.175	69.167	-0,008
5	0	1		36.512	36.555	0,043	9	2	1		69.545	69.520	-0,025
1	2	2			37.406		4	2	4			70.359	
2	3	0	M	37.430	37.420	-0,01	5	1	4	M	70.402	70.382	-0,02

(CONTINIACIÓN)

Fe _{0.8} Mn _{1.4} GeSe ₄							Fe _{0.8} Mn _{1.4} GeSe ₄						
h	k	l	M	2 Theta			h	k	l	M	2 Theta		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
1	3	1	M	38.365	38.336	-0,029	4	4	3			72.168	
4	2	1			38.394		5	5	1	M	72.233	72.194	-0,039
2	2	2			39.256		8	0	3			72.289	
4	0	2	M	39.288	39.301	0,013	1	0	5			75.684	
4	1	2		41.064	41.068	0,004	1	6	1	M	75.718	75.695	-0,023
3	2	2		42.230	42.187	-0,043	5	4	3			75.750	
3	3	1		43.048	43.031	-0,017	10	2	1		77.130	77.112	-0,018
5	2	1		43.663	43.641	-0,022	3	6	1			78.832	
4	3	0	M	44.433	44.430	-0,003	10	1	2	M	78.872	78.859	-0,013
5	0	2			44.459		0	6	2		80.548	80.547	-0,001
6	1	1		44.793	44.769	-0,024	1	6	2		80.904	80.934	0,03
4	2	2			46.034		2	2	5	M	81.512	81.510	-0,002
5	1	2	M	46.095	46.064	-0,031	4	0	5			81.539	
6	2	0		47.118	47.149	0,031	2	6	2		82.120	82.095	-0,025
3	0	3		47.852	47.829	-0,023	8	3	3		82.841	82.813	-0,028
1	2	3			49.824		10	1	3			87.477	
1	4	1	M	49.871	49.828	-0,043	6	6	0	M	87.557	87.518	-0,039
4	0	3			51.346		12	0	0		87.732	87.777	0,045
5	3	1	M	51.377	51.378	0,001	10	3	2		88.094	88.050	-0,044
3	2	3			53.719		2	7	0			90.102	
3	4	1	M	53.728	53.723	-0,005	5	6	2	M	90.154	90.151	-0,003
7	2	1	M	55.743	55.703	-0,04	6	5	3			90.365	
0	4	2			55.790		11	2	2	M	90.382	90.381	-0,001
7	0	2	M	56.391	56.389	-0,002	8	4	3			90.813	
8	1	0			56.434		10	2	3	M	90.862	90.899	0,037
6	3	1		56.609	56.581	-0,028	10	4	1			90.902	
1	3	3	M	56.952	56.931	-0,021	2	7	1	M	91.787	91.813	0,026
4	2	3			56.974		4	3	5			91.832	
8	0	1		57.098	57.115	0,017							

Tabla 18. Datos refinados por el programa NBS*AIDS83 para la nueva fase Fe_{0.6}Mn_{1.4}GeSe₄

Fe _{0.6} Mn _{1.4} GeSe ₄							Fe _{0.6} Mn _{1.4} GeSe ₄						
h	k	l	M	2-THETA			h	k	l	M	2-THETA		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
6	2	2		55.950	55.950	0	6	2	2		55.950	55.950	0
1	4	2		56.341	56.339	-0,002	1	4	2		56.341	56.339	-0,002
6	3	1		56.651	56.641	-0,01	6	3	1		56.651	56.641	-0,01

(CONTINIACIÓN)

Fe _{0.6} Mn _{1.4} GeSe ₄							Fe _{0.6} Mn _{1.4} GeSe ₄						
h	k	l	M	2-THETA			h	k	l	M	2-THETA		
				OBS	CALC	DIFF					OBS	CALC	DIFF
4	4	1			57.056		4	4	1			57.056	
5	1	3	M	57.081	57.065	-0,016	5	1	3	M	57.081	57.065	-0,016
8	0	2		63.116	63.086	-0,03	8	0	2		63.116	63.086	-0,03
8	3	1		68.700	68.729	0,029	8	3	1		68.700	68.729	0,029
7	2	3			71.129		7	2	3			71.129	
7	4	1	M	71.140	71.137	-0,003	7	4	1	M	71.140	71.137	-0,003
4	4	3	M	72.284	72.276	-0,008	4	4	3	M	72.284	72.276	-0,008
5	5	1			72.299		5	5	1			72.299	
1	5	3			76.995		1	5	3			76.995	
2	6	1	M	77.039	77.008	-0,031	2	6	1	M	77.039	77.008	-0,031
7	3	3			77.077		7	3	3			77.077	
10	2	1		77.203	77.172	-0,031	10	2	1		77.203	77.172	-0,031
5	5	2		77.629	77.627	-0,002	5	5	2		77.629	77.627	-0,002
6	2	4		78.446	78.414	-0,032	6	2	4		78.446	78.414	-0,032
2	2	5	M	81.629	81.641	0,012	2	2	5	M	81.629	81.641	0,012
4	0	5			81.662		4	0	5			81.662	
4	6	1			81.684		4	6	1			81.684	
7	5	1			81.740		7	5	1			81.740	
3	4	4	M	81.813	81.851	0,038	3	4	4	M	81.813	81.851	0,038
11	1	1			81.861		11	1	1			81.861	
6	5	2			81.907		6	5	2			81.907	
2	6	2			82.238		2	6	2			82.238	
8	4	2	M	82.359	82.339	-0,02	8	4	2	M	82.359	82.339	-0,02
10	2	2			82.400		10	2	2			82.400	
11	1	2		87.047	87.030	-0,017	11	1	2		87.047	87.030	-0,017
2	3	5			87.388		2	3	5			87.388	
8	5	1			87.510		8	5	1			87.510	
10	1	3			87.563		10	1	3			87.563	
6	6	0	M	87.613	87.655	0,042	6	6	0	M	87.613	87.655	0,042
1	5	4		89.110	89.107	-0,003	1	5	4		89.110	89.107	-0,003
2	6	3	M	90.787	90.834	0,047	2	6	3	M	90.787	90.834	0,047
1	7	1			90.837		1	7	1			90.837	
9	0	4		91.121	91.147	0,026	9	0	4		91.121	91.147	0,026
11	0	3			94.465		11	0	3			94.465	
6	6	2	M	94.494	94.518	0,024	6	6	2	M	94.494	94.518	0,024
12	0	2		94.691	94.699	0,008	12	0	2		94.691	94.699	0,008
9	2	4		95.704	95.731	0,027	9	2	4		95.704	95.731	0,027

3.5 ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En la **Tabla 19** se presentan los resultados del análisis elemental obtenido por Microscopía Electrónica de Barrido, donde los porcentajes en peso experimentales del Fe, Mn, Ge y Se son comparados con los porcentajes calculados para cada uno de los compuestos sintetizados.

Se puede observar que los porcentajes de Ge, Se, Fe y Mn obtenidos se mantienen relativamente constantes a lo largo de las composiciones $X = 0.5$ y 0.6 , mientras que los porcentajes de Fe y Mn obtenidos para la composición $X = 0.7$ muestran una diferencia notoria entre los porcentajes experimentales y los calculados, esto puede ser debido posiblemente a la formación de fases secundarias de Fe principalmente para las concentraciones $X = 0.5$ y 0.6 y de Mn para la concentración $X = 0.7$, lo que nos reconfirma lo antes concluido que se llegó a un límite de solubilidad y por tanto nueva composición no concuerda con la propuesta en este trabajo.

Tabla 19. Análisis elemental por microscopía electrónica de los materiales $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ con $X = 0.5, 0.6$ y 0.7 .

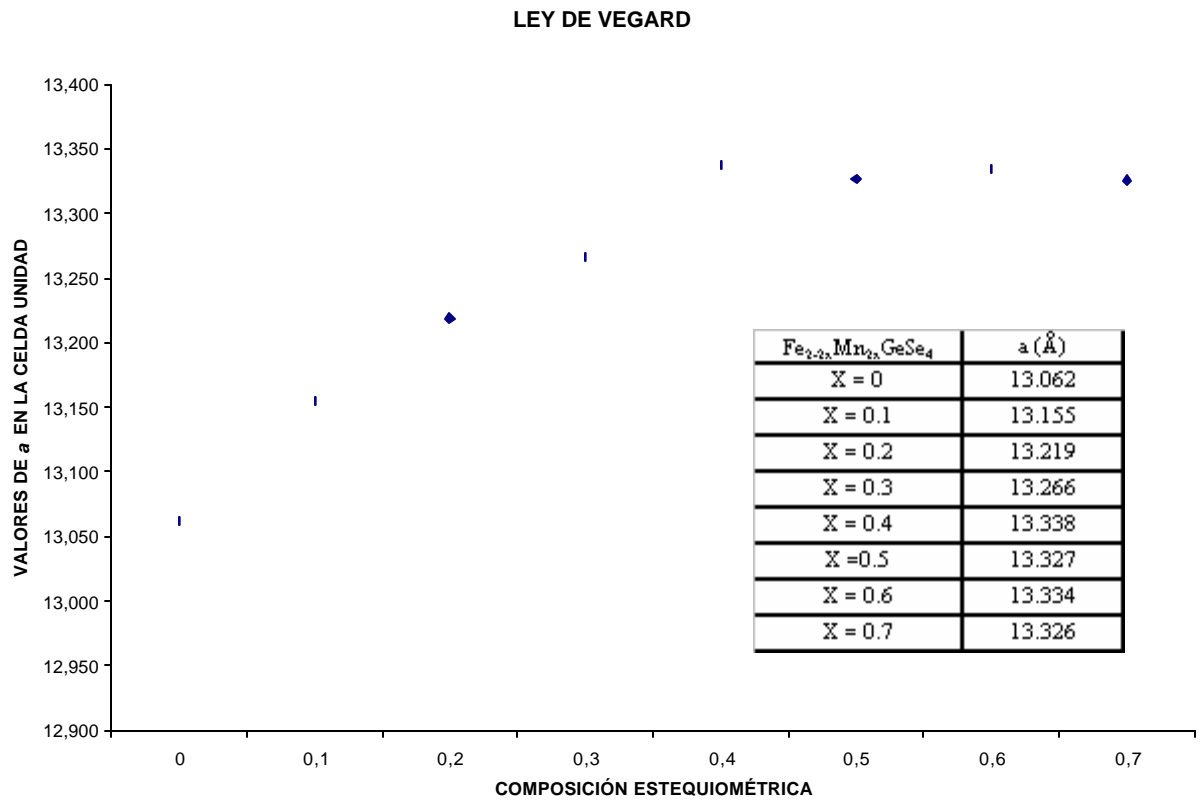
ELEMENTO	X = 0.5		X = 0.6		X = 0.7	
	Wtexp %	Wtcalc %	Wtexp %	Wtcalc %	Wtexp %	Wtcalc %
Fe	12.54	11.00	12.48	8.80	1.11	6.60
Mn	13.85	11.19	13.83	13.42	21.55	15.65
Ge	14.53	14.54	13.53	14.54	14.68	14.53
Se	59.08	63.27	60.14	63.24	62.66	63.22

3.6 Ley de Vegard

En la Figura 27 se relaciona el valor de a en la celda unidad con la composición estequiométrica del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ con composiciones $X = 0$ sintetizado por J. A. Henao en 1997 (Henao, 1997; Henao, 1998), $X = 0.1$ y 0.2 sintetizadas por J.L. Caballero en 1999, (Caballero, 1999), $X = 0.3$ y 0.4 sintetizadas por N. Contreras en 1999, (Contreras, 1999) y $X = 0.5, 0.6$ y 0.7 realizadas en el presente trabajo de investigación.

Se puede observar que entre las composiciones de $X = 0$ a 0.4 el aumento de los valores de la constante de la celda es notoria comparada con los valores obtenidos para las composiciones mayores a $X = 0.4$, donde prácticamente no hay variación. Este comportamiento puede deberse a que la termodinámica de la síntesis aplicada no favorece la formación de los materiales con composiciones mayores a 0.4 y por esta razón los resultados obtenidos en el análisis elemental por Microscopia Electrónica de Barrido y análisis cualitativo por Difracción de Rayos-X para la concentración $X = 0.7$ donde se observo la presencia de una fase binaria MnSe con reflexiones de mayor intensidad tal como se presento en el análisis cualitativo.

Figura 27 Comprobación de la Ley de Vegard



4. CONCLUSIONES

- Con la misma metodología establecida para las anteriores síntesis del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ en las composiciones $x = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 se logró obtener las composiciones $x = 0.5, 0.6$ y 0.7 para luego ser caracterizadas por Difracción de Rayos-X.
- Mediante el análisis elemental por MEB y el análisis cualitativo por DRX se comprobó la sustitución del ión Fe^{+2} por el ión Mn^{+2} y además la formación de fases binarias en los materiales sintetizados.
- La figura de mérito de Smith & Snyder, $F_{(30)}$ en los procesos de indexado (entre 27.2 y 34.0 y refinado (entre 22.1 y 24.5) pone de manifiesto la buena calidad de los datos obtenidos para cada uno de los nuevos materiales.
- La figura de mérito de De Wolf, $M_{(20)}$ en los procesos de indexado (entre 21.0 y 28.2) y refinado (entre 20.2 y 24.1) da confianza en la correcta asignación del sistema de cristalización (Ortorrómbico) y del grupo espacial (Pnma [No.62]).
- Mediante el uso de la Ley de Vegard permitió observar que a composiciones mayores de $X = 0.4$ la variación del valor de la constante de la celda es casi constante, esto es, bajo las condiciones de trabajo establecidas la solubilidad del Mn_2GeSe_4 en el Fe_2GeSe_4 llega a su límite.

5. RECOMENDACIONES

- Repetir la síntesis de la composición 0.7 a diferentes condiciones de temperaturas y ratas de calentamiento y enfriamiento.
- Realizar la síntesis del material $\text{Fe}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{GeSe}_4$ dentro del rango de composiciones $0.7 < X < 1$ para corroborar realmente si se llegó al límite de solubilidad de estas soluciones sólidas.
- Determinar las propiedades magnéticas de los nuevos materiales y correlacionarlos con los parámetros estructurales con el fin de encontrar posibles aplicaciones tecnológicas.
- Determinar mediante el refinamiento por Rietveld las posiciones Mn^{+2} en los nuevos materiales.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. Fisicoquímica. 3 ed. Wilmintong, Estados Unidos : Adison-Wesley Iberoamericana, 1986. p. 639-671

BEMSKI, George. Semiconductores. Washington : Instituto Venezolano de Investigaciones científicas, 1970. p.3-4.

BOULTIF, A and LOÜER, Daniel. Powder patter indexing with the dichotomy method. En : Journal Applied : crystallography. Vol. 37 (2004); p. 724-731.

BRICEÑO B, Carlos Omar y RODRIGUEZ, Lilia. Química general : Curso universitario. Bucaramanga, Colombia : Publicaciones UIS, 1989. p. 174-178.

BROWN, Theodore L. Química : La ciencia central. México D.F. : Adison-Wesley Longman, 1997. p. 883-886

CABALLERO SANDOVAL, José Luis. Síntesis y Caracterización por Difracción de Rayos-X del Material Semiconductor $Fe_{2-2x}Mn_{2x}GeSe_4$ con Composiciones (X=0.1 y 0.2) Parte I. Bucaramanga 1999. 130p. Trabajo de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

CONTRERAS CORONEL, Nelson. Síntesis y Caracterización por Difracción de Rayos-X de las Composiciones X= 0.3 y 0.4 de la Solución Sólida $Fe_{2-2x}Mn_{2x}GeSe_4$ Parte II. Bucaramanga 1999. 113p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

CHANG, Raymond. Química. Santa Fe de Bogotá : Mc. Graw-Hill, 2002. p 262.

CHENG, D. PowderX User's Manual. Institute of Physics National Lab. For Superconductivity, 1998.

CHRISTY, Robert W. Estructura de la materia : Una introducción a la física moderna. Barcelona : Reverte, 1971. p 238.

CRYSTALLOGRAPHICA Search-Match. Versión 2, 0, 3, 1. Copyright (1986-1999) Oxford Cryosystems.

CULLITY, B D. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts : Addison-Wesley, 1967. p. 1-25, 78-136.

DALVEN, Richard. Introduction to Applied Solid Stated Physics. New York : Plenum Press, 1990. p.376-383.

DE WOLFF, P M. A simplified criterion for the reliability of a power pattern indexing. En : Journal applied : crystallography. Vol. 1 (1968), p. 108 – 113.

DÍAZ, Graciela y DELGADO QUIÑONEZ, José M. Simetría y difracción en cristales. Caracas, Venezuela : Instituto Venezolano de Investigaciones científicas, 2004.

DONG, C,. “PowderX Windows-95- based program for powder X-ray diffraction data processing”. *J. Appl. Cryst.*32, (1999), 838.

GOODHEW, P J and HUMPHREY S, F J. Electron microscopy and analysis. London : Taylor Franis, 1988. 232p.

GREENWOOD, N N. Cristales Iónicos : Defectos reticulares y no Estequiometría. Alhambra : Madrid, 1970. p 102–125.

HENAO M. José A. Uso de Técnicas de Difracción de Rayos–X en la Caracterización Estructural de Algunos Materiales de Interés. Mérida–Venezuela, 1997 225p. Trabajo Especial de Grado (Doctor en Química Aplicada). Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

_____ and Delgado, J M. X-ray powder difracction data and structural study of Fe_2GeSe_4 En : Powder Difraccion : An international journal of materials characterization. Vol. 13, No. 4 (dic. 1998); p 196-201.

JENKINS, Ron and SNYDER, Robert L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York : John Willey and Sons, 1996. p.287 – 317.

JAFFE, W Howard. Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge : published Cambridge University Press, 1998. p 45–47, 95–99.

KEVEX. Energy dispersive X-ray microanalysis. California : Keve x Corporation, 1988.

KEYSER, Carl A. Ciencia de materiales para Ingeniería. Mexico : Limusa-Willey, 1972. p 140.

KITTEL, CH. Introduction To Solid State Physics. New York : John Wiley & Sons 1986. p 181-216.

LANGIER, Jean et BOCHU, Bernard. Is a modified version of CELLREF for analising the solutions given by the CRYSFIRE. Développé at laboratoire des matériaux et du genie

physique. École nationale supérieure de physique de Grenoble. Saint Martin : France.
Domaine universitaire BP 46. 38402.

MALVINO, Albert P. Principios de electrónica básica. México, D.F : McGraw-Hill, 1987.
p. 23-32

MIGHELL, A D; HUBBARD, C R and STALICK, J K. NBS*AIDS80 : A fortran
program for crystallographic data evolution. En : National bureau of standars. (1981).

MARTÍNEZ RIPOLL, Martín y HERMOSO DOMINGUEZ, Juan A. Estructura de
proteínas por cristalografía de Rayos X. Grupo de cristalografía y biología estructural :
Madrid.

PARTHÉ, Erwin. Intermetallic Compounds : Principles and Applications. Wiley
Chichester-UK : J. H. Westbrook and R.L. Fleischer,1994 p 343-362.

PDF-2. International centre for diffraction data. Newton square corporate campus, 12
Campus boulevard, Newton square, Pensylvania 19073-3273, USA.

POLONIO Bermudez. Joaquín. Métodos de difracción de rayos X : Principios y
aplicaciones. Madrid : Pirámide, 1981. 461p.

POSTEK, M. *et al.* Scanning Electron Microscopy a Student's Handbook. Burlington :
Ladd Research industries, 1980. p. 305.

RACHINGER, W A. A correction for the $\alpha_1 : \alpha_2$ doublet in the measurement of widths of
X-ray diffraction lines. En : J. Sci. : Instrumen. Vol. 25 (1948); p. 254- 259. Citado por:

JENKINS, Ron and SNYDER, Robert L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York : John Willey and Sons, 1996. p.287 – 317.

SAVITZKY, A; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. En: Analytical Chemistry. Vol. 36, No. 8 (jul. 1964). p. 1627-1639. ISSN 1061-9348

SKOGG, Douglas A y LEARY, James J. Análisis instrumental. Madrid : McGraw-Hill. 1994. p. 449-469.

SMART, L y MOORE, E. Química del estado sólido : Una introducción. Wilmintong, Delaware, E.U.A : Adison-Wesley Iberoamericana, 1995. P. 101-169.

SMITH, G S and SNEYDER, R L. F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder pattern indexing. En : Journal applied : crystallography. Vol. 12 (1979); p. 60 – 65.

SONNEVELD, E.J; VISSER, J.W. En: Journal of Applied Crystallography. Vol. 8, No. 1 (feb. 1975). p. 1-7. ISSN 0021-8898

SPEAR, E. K. Chemical Transport Reactions. En: Journa of Chemical Education, 49 (2), pp81-86. 1972

SUSA, K. And STEINFINK, H, GeCd_4S_6 a New defect tetrahedral structure type En : Inorganic Chemistry. Vol. 10, No. 8 (1971) p 1754–1756.

VAN DER ZEIL, Aldert. Solidad State Physical Electronics. *S.l.* : Prentice Hall International, 1968. p. 548–587.

VINCENT, H, *et al.* Polyhedral Deformations in Olivine–Type Compounds and the Crystal Structure of Fe_2SiS_4 and Fe_2GeS_4 En : Acta Cryst. Vol.32, (1976); p. 1749-1755.

WERNER, Per Erick. Treor90 program, Dep. of Structural Chemistry Arrhenius Laboratory University of Stockholm Sweden, 1990.

6. ANEXOS

Anexo A. Resultado del tratamiento de datos realizado mediante el uso del programa POWDERX.

Para $X = 0.5$

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
3,289	26,84494	8,1	63,8	0,1600
4,161	21,21632	6,7	60,7	0,1800
4,401	20,06316	5,7	40,1	0,1400
6,717	13,14829	7,0	53,3	0,1800
13,275	6,66403	20,9	208,1	0,2000
14,941	5,92451	97,5	974,8	0,2000
15,546	5,69539	14,7	161,6	0,2200
15,806	5,60229	7,5	34,1	0,1000
16,102	5,50001	10,3	78,8	0,1600
16,477	5,37579	21,9	251,8	0,2400
16,873	5,25041	6,6	34,3	0,1200
17,555	5,04801	83,6	918,3	0,2200
18,138	4,88705	25,7	299,9	0,2400
18,511	4,78924	5,8	39,6	0,1400
19,379	4,57680	49,8	477,7	0,2000
22,121	4,01529	5,7	54,4	0,2000
22,531	3,94302	12,5	129,7	0,2200
23,045	3,85620	26,9	321,8	0,2400
24,025	3,70121	8,4	58,5	0,1400
24,501	3,63035	35,4	424,9	0,2400
24,848	3,58042	8,7	66,3	0,1600
25,321	3,51456	6,1	58,4	0,2000
26,299	3,38603	8,1	30,4	0,1000
26,736	3,33171	45,5	585,0	0,2600
27,142	3,28276	71,8	790,0	0,2200
27,907	3,19452	84,4	1165,7	0,2800
28,330	3,14775	58,0	552,3	0,2000
29,153	3,06071	20,2	232,2	0,2400
30,332	2,94439	513,7	6101,1	0,2400
31,050	2,87794	7,1	47,2	0,1600
31,453	2,84197	30,0	355,8	0,2400
31,976	2,79663	12,6	68,1	0,1200
32,497	2,75299	59,0	536,2	0,2000
32,832	2,72569	261,0	3371,8	0,2600
33,342	2,68514	92,2	1013,9	0,2200

33,447	2,67697	70,9	515,1	0,1800
33,891	2,64285	8,4	49,1	0,1200
34,850	2,57230	38,4	419,0	0,2200
36,230	2,47741	20,5	201,7	0,2000
36,569	2,45522	9,4	82,7	0,1800
37,500	2,39641	14,4	143,6	0,2000
38,567	2,33253	5,4	47,8	0,1800
39,358	2,28746	201,2	2615,3	0,2600
40,287	2,23684	9,3	100,7	0,2200
41,156	2,19160	16,1	225,4	0,2800
42,236	2,13802	28,3	503,5	0,3600
42,400	2,13008	29,0	513,2	0,3600
43,052	2,09935	32,6	390,3	0,2400
43,723	2,06865	19,6	437,7	0,4600
43,887	2,06130	23,7	526,2	0,4600
44,273	2,04423	11,2	66,6	0,1200
44,545	2,03240	11,3	90,1	0,1600
44,790	2,02183	5,9	35,0	0,1200
45,038	2,01129	5,7	45,2	0,1600
45,350	1,99815	6,9	67,6	0,2000
46,146	1,96552	22,4	332,0	0,3000
47,143	1,92625	253,1	3036,3	0,2400
47,351	1,91830	148,7	844,9	0,1200
47,809	1,90098	17,1	100,9	0,1200
48,052	1,89191	12,3	183,3	0,3000
49,484	1,84047	14,0	153,4	0,2200
49,991	1,82298	16,9	150,6	0,1800
50,219	1,81526	15,7	121,0	0,1600
50,462	1,80706	6,1	36,1	0,1200
51,423	1,77554	135,1	1485,8	0,2200
51,998	1,75726	7,5	50,3	0,1400
53,961	1,69786	6,7	56,1	0,1800
55,083	1,66589	7,0	55,6	0,1600
55,947	1,64222	33,6	368,1	0,2200
56,227	1,63469	18,1	115,5	0,1400
56,538	1,62644	13,6	104,3	0,1600
57,082	1,61223	50,8	747,3	0,3000
57,400	1,60405	25,3	149,1	0,1400
57,906	1,59122	12,8	126,3	0,2000
58,258	1,58244	11,8	93,8	0,1600
58,668	1,57235	42,7	466,1	0,2200
58,931	1,56597	11,9	59,4	0,1200
59,958	1,54157	7,7	77,2	0,2000
60,843	1,52126	6,5	58,8	0,1800
61,703	1,50210	5,8	57,7	0,2000
62,115	1,49313	7,6	75,4	0,2000
62,595	1,48281	9,8	83,4	0,1800
62,958	1,47514	16,3	86,3	0,1200
63,152	1,47109	38,8	425,4	0,2200
63,448	1,46492	13,3	91,0	0,1400

65,864	1,41691	7,8	67,3	0,1800
66,323	1,40822	5,7	76,6	0,2800
66,786	1,39958	6,4	62,7	0,2000
68,171	1,37448	7,0	69,0	0,2000
68,695	1,36527	5,8	41,4	0,1600
68,899	1,36173	15,6	171,8	0,2200
69,244	1,35578	9,6	61,2	0,1400
69,477	1,35180	7,5	52,5	0,1400
69,689	1,34821	5,5	43,0	0,1600
70,140	1,34064	11,0	121,0	0,2200
71,217	1,32298	5,4	53,6	0,2000
71,848	1,31290	7,6	60,1	0,1600
72,407	1,30414	38,1	418,3	0,2200
72,586	1,30138	28,2	250,5	0,2000
72,950	1,29578	7,6	48,7	0,1400
73,648	1,28520	6,1	66,7	0,2200
74,091	1,27862	10,1	104,2	0,2200
75,366	1,26012	8,6	83,7	0,2000
75,876	1,25291	8,6	120,5	0,2800
76,640	1,24231	5,9	52,9	0,1800
76,978	1,23770	25,0	246,8	0,2000
77,133	1,23559	24,5	179,0	0,1600
77,462	1,23117	19,0	247,3	0,2600
78,120	1,22243	15,7	109,6	0,1800
78,470	1,21786	42,9	512,8	0,2400
78,735	1,21443	23,6	186,1	0,1800
81,620	1,17863	9,4	99,3	0,2200
82,314	1,17044	16,2	136,2	0,1800
82,664	1,16637	20,3	273,2	0,2800
82,861	1,16410	16,6	126,9	0,1600
84,272	1,14817	6,8	67,2	0,2000
87,648	1,11243	19,3	211,1	0,2200
87,931	1,10958	19,5	291,1	0,3000
88,427	1,10463	10,1	132,9	0,2800
89,219	1,09687	9,1	110,0	0,2800
89,789	1,09137	6,7	72,9	0,2200
90,562	1,08406	5,2	31,4	0,1200
90,946	1,08048	18,1	298,5	0,3400
91,318	1,07705	11,1	155,6	0,2800
91,478	1,07559	10,1	131,4	0,2800
91,700	1,07356	8,9	83,7	0,2000
94,431	1,04958	7,8	104,0	0,2800
94,830	1,04621	5,3	63,3	0,2400
95,381	1,04162	6,6	99,1	0,3000

Para X = 0.6

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
3,189	27,68319	6,0	47,1	0,1600
3,386	26,07585	4,1	25,5	0,1400
3,903	22,62048	4,4	52,1	0,2800
6,099	14,47857	5,6	53,2	0,2000
6,994	12,62809	3,4	30,8	0,1800
8,822	10,01554	3,8	34,0	0,1800
11,870	7,44938	4,2	37,7	0,1800
13,245	6,67916	12,2	133,8	0,2200
13,513	6,54731	4,9	23,3	0,1400
15,301	5,78606	3,9	27,5	0,1600
15,647	5,65883	12,1	181,2	0,3000
16,047	5,51879	8,8	66,9	0,1600
16,481	5,37440	25,0	274,7	0,2200
17,104	5,18001	7,6	44,3	0,1200
17,521	5,05756	56,4	620,0	0,2200
18,169	4,87879	15,3	213,3	0,2800
18,988	4,67013	5,1	28,8	0,1200
19,336	4,58670	22,3	245,0	0,2200
22,315	3,98077	3,9	26,5	0,1400
22,558	3,93835	6,7	58,5	0,1800
23,000	3,86365	16,0	176,4	0,2200
24,459	3,63641	24,0	239,7	0,2000
24,893	3,57402	8,4	66,1	0,1600
25,063	3,55022	4,7	20,9	0,1000
26,654	3,34175	31,1	341,2	0,2200
27,083	3,28973	58,6	691,8	0,2400
27,875	3,19805	52,9	574,0	0,2200
28,294	3,15168	43,9	526,1	0,2400
28,810	3,09642	6,2	36,5	0,1200
29,109	3,06521	11,4	124,8	0,2200
30,267	2,95059	327,7	3922,1	0,2400
30,936	2,88827	6,9	51,5	0,1600
31,380	2,84842	22,0	270,4	0,2600
31,727	2,81802	13,6	81,2	0,1200
32,755	2,73193	248,8	4477,0	0,3600
33,438	2,67761	109,9	1515,5	0,2800
33,874	2,64416	13,5	94,0	0,1400
34,145	2,62376	6,5	50,1	0,1600
34,827	2,57394	16,8	198,2	0,2400
35,555	2,52289	4,2	30,2	0,1800

36,213	2,47855	4,7	36,0	0,1600
36,512	2,45892	7,0	68,4	0,2000
37,430	2,40075	5,4	37,6	0,1400
37,651	2,38715	6,7	53,1	0,1600
38,144	2,35744	4,7	29,9	0,1400
38,365	2,34436	8,0	78,4	0,2000
39,288	2,29137	112,4	1345,2	0,2400
39,772	2,26460	11,1	77,4	0,1400
40,061	2,24893	5,4	43,3	0,1600
40,432	2,22911	3,7	25,4	0,1400
40,806	2,20954	3,7	21,5	0,1200
41,064	2,19626	9,1	81,6	0,1800
41,241	2,18725	5,0	26,5	0,1400
42,230	2,13831	15,8	188,9	0,2400
42,546	2,12312	11,2	105,6	0,2000
43,048	2,09953	19,4	228,3	0,2400
43,249	2,09026	13,3	84,2	0,1400
43,663	2,07139	13,5	103,2	0,1600
43,925	2,05962	25,8	257,9	0,2000
44,090	2,05231	19,2	125,4	0,1600
44,433	2,03726	9,1	67,2	0,1600
44,793	2,02172	5,5	43,6	0,1600
45,062	2,01026	5,6	45,1	0,1600
45,343	1,99846	3,3	29,7	0,1800
45,659	1,98537	4,4	29,0	0,1400
46,095	1,96758	16,0	251,7	0,3200
47,118	1,92724	217,8	3048,1	0,2800
47,852	1,89937	16,2	81,9	0,1000
48,071	1,89121	10,8	75,1	0,1400
48,313	1,88230	6,5	45,0	0,1400
49,265	1,84816	4,2	29,2	0,1400
49,514	1,83944	6,1	53,8	0,1800
49,873	1,82703	9,4	163,6	0,3600
50,886	1,79301	7,6	41,5	0,1400
51,377	1,77702	71,6	1073,8	0,3000
52,140	1,75281	6,5	70,4	0,2200
53,729	1,70464	4,7	51,6	0,2200
54,320	1,68749	3,9	35,4	0,1800
55,744	1,64770	12,4	97,0	0,1600
55,968	1,64163	18,5	202,2	0,2200
56,391	1,63034	5,9	38,9	0,1400
56,610	1,62455	8,7	69,1	0,1600
56,952	1,61560	21,9	376,5	0,3600
57,098	1,61180	20,4	337,4	0,3600
57,344	1,60547	8,5	38,4	0,1000
57,630	1,59820	10,7	84,8	0,1600
57,940	1,59037	12,5	112,1	0,1800
58,339	1,58044	22,6	170,1	0,1600
58,598	1,57407	34,9	418,5	0,2400
58,918	1,56629	14,1	110,1	0,1600

59,239	1,55856	4,9	38,9	0,1600
59,483	1,55275	4,6	35,6	0,1600
59,802	1,54522	3,7	28,2	0,1600
60,058	1,53925	3,6	28,5	0,1600
60,504	1,52897	4,5	38,7	0,1800
60,767	1,52297	4,1	27,7	0,1400
60,989	1,51797	3,8	25,9	0,1400
61,569	1,50504	6,2	55,2	0,1800
61,901	1,49777	8,1	80,7	0,2000
62,196	1,49137	4,0	27,4	0,1400
62,359	1,48787	4,3	28,1	0,1400
62,729	1,47997	9,1	77,5	0,1800
63,014	1,47397	16,1	160,2	0,2000
63,339	1,46718	6,1	48,7	0,1600
65,696	1,42015	4,2	33,0	0,1600
65,932	1,41562	5,1	40,7	0,1600
66,246	1,40968	4,3	51,0	0,2400
66,635	1,40238	3,8	34,1	0,1800
68,121	1,37537	6,0	59,7	0,2000
68,525	1,36824	8,2	62,8	0,1800
68,844	1,36268	10,9	131,1	0,2400
69,175	1,35696	8,7	84,8	0,2000
69,545	1,35064	4,2	33,7	0,1600
69,863	1,34527	4,9	49,0	0,2000
70,185	1,33988	4,8	29,0	0,1200
70,402	1,33629	8,4	83,8	0,2000
72,233	1,30686	14,3	155,8	0,2200
72,557	1,30182	9,7	92,5	0,2000
73,335	1,28992	3,4	30,3	0,1800
74,132	1,27800	5,2	41,5	0,1800
75,719	1,25512	4,3	70,4	0,3600
77,130	1,23564	18,0	330,7	0,3800
77,786	1,22685	12,9	180,7	0,2800
78,400	1,21877	32,2	531,5	0,3400
78,871	1,21267	12,6	100,5	0,1600
79,255	1,20776	5,7	44,0	0,1600
79,667	1,20255	5,3	51,4	0,2000
80,548	1,19159	4,2	37,1	0,1800
80,903	1,18726	4,2	39,9	0,2000
81,511	1,17994	5,3	71,1	0,2800
82,121	1,17271	7,0	76,8	0,2200
82,541	1,16780	6,0	72,4	0,2600
82,841	1,16433	4,6	41,3	0,1800
85,160	1,13846	5,0	55,3	0,2200
86,856	1,12052	4,7	41,6	0,1800
87,557	1,11336	17,3	170,5	0,2000
87,732	1,11159	15,8	110,2	0,1400
88,094	1,10795	11,0	155,5	0,3000
88,490	1,10401	5,1	47,6	0,2000
89,803	1,09125	5,2	46,4	0,1800

90,155	1,08790	4,4	30,5	0,1400
90,382	1,08576	3,3	19,8	0,1200
90,862	1,08126	10,8	161,5	0,3000
91,788	1,07276	3,6	55,2	0,3200
94,423	1,04964	3,9	46,3	0,2400
94,864	1,04593	3,3	30,1	0,1800

Para X = 0.7

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
3,374	26,16444	8,1	66,5	0,1800
7,877	11,21453	7,6	55,2	0,1600
8,682	10,17651	7,5	54,3	0,1600
9,913	8,91552	10,0	76,6	0,1600
13,215	6,69418	15,9	153,9	0,2000
14,479	6,11285	10,7	70,0	0,1600
14,794	5,98325	10,1	99,4	0,2200
15,227	5,81414	9,4	66,8	0,1600
15,495	5,71399	14,1	108,4	0,1600
15,721	5,63249	11,9	54,0	0,1000
16,016	5,52947	17,1	112,1	0,1600
16,208	5,46420	14,8	101,3	0,1400
16,602	5,33553	13,8	106,5	0,2200
16,779	5,27967	19,1	118,5	0,1400
17,044	5,19803	15,2	104,5	0,1400
17,577	5,04168	75,7	732,0	0,2000
18,127	4,88984	35,0	375,4	0,2200
18,764	4,72541	6,7	39,9	0,1200
19,364	4,58014	47,1	469,4	0,2000
20,087	4,41700	9,0	66,3	0,1600
22,550	3,93976	9,4	93,0	0,2000
23,054	3,85476	19,8	216,4	0,2200
24,539	3,62480	33,7	273,0	0,2000
26,689	3,33741	81,6	799,8	0,2000
27,116	3,28584	76,6	840,6	0,2200
27,922	3,19279	83,9	882,9	0,2200
28,368	3,14356	148,3	1474,0	0,2000
29,170	3,05895	27,4	270,7	0,2000
30,303	2,94717	448,7	5381,8	0,2400
31,413	2,84547	48,7	484,3	0,2000
31,923	2,80114	19,3	123,4	0,1400
32,858	2,72357	1294,3	14219,7	0,2200
33,541	2,66968	25,7	57,7	0,1000
33,887	2,64318	14,2	82,4	0,1400
34,259	2,61536	7,5	67,9	0,1800
34,880	2,57021	21,6	267,6	0,2600
36,600	2,45322	11,1	102,1	0,2000
37,411	2,40190	14,9	162,5	0,2200
39,337	2,28861	231,0	2540,2	0,2200
41,094	2,19476	15,2	236,5	0,3200

42,237	2,13794	25,1	264,8	0,2200
43,093	2,09746	20,9	188,0	0,2000
43,350	2,08562	7,8	47,0	0,1400
43,719	2,06887	6,8	58,9	0,1800
44,480	2,03519	12,5	124,8	0,2000
44,756	2,02328	8,7	69,5	0,1600
45,914	1,97491	8,8	28,4	0,0800
46,112	1,96689	34,9	369,4	0,2200
46,459	1,95303	18,8	74,0	0,0800
46,664	1,94492	38,3	148,8	0,0800
47,171	1,92519	502,7	7017,2	0,2800
47,964	1,89521	21,2	169,4	0,1600
48,400	1,87913	8,3	71,0	0,1800
49,411	1,84303	7,3	79,7	0,2200
49,930	1,82507	17,2	273,2	0,3200
51,453	1,77458	147,8	1912,7	0,2600
55,950	1,64212	40,6	524,8	0,2600
56,341	1,63166	8,0	68,3	0,1200
56,651	1,62345	15,4	160,2	0,2200
57,081	1,61226	46,4	623,6	0,2800
57,442	1,60298	13,3	90,4	0,1400
57,923	1,59079	14,2	216,0	0,3200
58,690	1,57183	131,2	1828,7	0,2800
59,175	1,56009	17,3	121,0	0,1400
60,796	1,52232	6,6	59,1	0,1800
63,116	1,47184	22,8	332,0	0,3000
63,376	1,46641	11,0	88,0	0,1600
68,700	1,36518	21,6	60,6	0,0800
68,954	1,36077	78,3	841,9	0,2200
69,109	1,35810	30,4	109,9	0,1000
71,140	1,32423	8,3	75,0	0,1800
72,284	1,30607	25,1	447,5	0,3800
76,011	1,25101	12,8	139,4	0,2800
77,039	1,23687	20,0	105,7	0,1400
77,203	1,23465	31,6	379,2	0,2400
77,629	1,22894	11,5	102,5	0,1800
78,099	1,22272	29,4	174,2	0,1200
78,446	1,21817	131,2	1832,7	0,3000
79,278	1,20746	12,4	130,6	0,2800
81,629	1,17852	6,9	113,5	0,3400
81,813	1,17634	11,2	181,8	0,3400
82,359	1,16992	13,0	104,2	0,1600
87,047	1,11856	12,4	123,0	0,2000
87,613	1,11279	57,3	1415,7	0,5000
87,917	1,10972	61,4	1504,8	0,5000
88,279	1,10611	18,5	71,3	0,1000
88,683	1,10211	10,4	93,3	0,1800
89,110	1,09793	9,0	78,7	0,1800
89,875	1,09056	9,1	72,2	0,1600
90,787	1,08196	8,7	59,3	0,1400

91,121	1,07887	16,7	252,4	0,3200
91,274	1,07745	10,8	51,0	0,1200
94,494	1,04904	11,0	32,6	0,1000
94,691	1,04738	15,7	186,0	0,2400
95,704	1,03896	7,6	60,6	0,1600

Anexo B. Entrada y salida de datos del proceso de indexado mediante el programa DICVOL04.

Entrada de datos Dicvol04 para X = 0.5.

```

***X = 0.5 ANGEL5.IN ***
20 2 0 0 0 1 0 0
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. -1 1 1
13.275
15.546
17.555
18.138
19.379
22.531
23.045
24.501
26.736
27.142
27.907
28.330
29.153
30.332
32.497
33.891
34.850
36.569
37.500
42.236

```

Salida de datos Dicvol04 para X = 0.5.

1

```

-----
| ***X = 0.5 ANGEL5.OUT*** |
-----
                INPUT DATA
                *****
EXPERIMENTAL      EXPERIMENTAL
 2-THETA          ERROR

    13.275          0.030
    15.546          0.030
    17.555          0.030
    18.138          0.030
    19.379          0.030
    22.531          0.030
    23.045          0.030
    24.501          0.030
    26.736          0.030
    27.142          0.030
    27.907          0.030
    28.330          0.030
    29.153          0.030
    30.332          0.030
    32.497          0.030
    33.891          0.030
    34.850          0.030
    36.569          0.030
    37.500          0.030
    42.236          0.030
*****

```

```

----- PARAMETER LIMITS -----
| A MAXIMUM = 25.00 A |
| B MAXIMUM = 25.00 A |
| C MAXIMUM = 25.00 A |
-----

----- VOLUME LIMITS -----
| VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3 |
| VOLUME MAXIMUM = 2500.00 A**3 |
-----

```

WAVELENGTH = 1.540598 A
LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M(20) = 10.0
MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20 INPUT LINES: (-) 1

```

*****
** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **
** WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROCHABLE ? **
**
*****

```

THE SEARCH OF A ZERO-POINT SHIFT IS UNSUCCESSFUL.

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

```

=====
LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
3 0 0 0 0 0
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
31 1 0 0 0 0
NO SOLUTION

```

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

```

=====
LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3

```

ORTHORHOMBIC SYSTEM
DIRECT PARAMETERS : A= 13.31676 B= 7.70982 C= 6.28811 VOLUME= 645.60
STANDARD DEVIATIONS : 0.00409 0.00304 0.00265
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0304 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
2	0	0	6.66422	6.67359	-0.00937	13.275	13.256	0.019
1	0	1	5.69543	5.69713	-0.00171	15.546	15.541	0.005
2	1	0	5.04790	5.04791	-0.00001	17.555	17.555	0.000
0	1	1	4.88695	4.88099	0.00596	18.138	18.160	-0.022
1	1	1	4.57670	4.58327	-0.00657	19.379	19.351	0.028
2	0	1		4.57877	-0.00207		19.370	0.009
2	1	1	3.94306	3.93755	0.00551	22.531	22.563	-0.032
0	2	0	3.85626	3.85993	-0.00367	23.045	23.023	0.022
3	1	0		3.85189	0.00438		23.072	-0.027
3	0	1	3.63030	3.63082	-0.00052	24.501	24.497	0.004
4	0	0	3.33168	3.33291	-0.00123	26.736	26.726	0.010
3	1	1	3.28276	3.28512	-0.00237	27.142	27.122	0.020
1	2	1	3.19448	3.19416	0.00032	27.907	27.910	-0.003
0	0	2	3.14774	3.14736	0.00038	28.330	28.333	-0.003
1	0	2	3.06072	3.06305	-0.00233	29.153	29.130	0.023
4	1	0		3.05953	0.00119		29.165	-0.012
4	0	1	2.94438	2.94514	-0.00076	30.332	30.324	0.008
4	1	1	2.75300	2.75139	0.00160	32.497	32.516	-0.019
3	2	1	2.64288	2.64364	-0.00076	33.891	33.881	0.010
0	3	0	2.57232	2.57211	0.00020	34.850	34.853	-0.003
5	0	1	2.45525	2.45441	0.00084	36.569	36.582	-0.013
1	2	2	2.39640	2.39854	-0.00213	37.500	37.465	0.035
3	2	2	2.13800	2.13733	0.00067	42.236	42.250	-0.014

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT = 20

```

      .- LINES INDEXED      =    20
      .- LINES CALCULATED =    55
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                <Q> =0.8821E-04
                                <DELTA(2-THETA)> =0.1310E-01
      MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
      1.- M( 20) =    22.5
      2.- F( 20) =    27.8(0.0131,   55)

      -----

      ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
           50      4      3      2      2      3      2
      ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
           281     23      7      8      7      4      0

      END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)
      -----
      --- T O T A L   C A L C U L A T I O N   T I M E   :      0.320 SEC

      DICVOL04 : USEFUL REFERENCES
      -----
      * BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.
      * LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
      * BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

```

Entrada de datos Dicvol04 para X = 0.6.

```

***X = 0.6 ANGEL6.IN ***
20 2 0 0 0 1 0 0
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0.
0.03 0. -1 1 1
13.245
15.519
17.521
18.169
19.336
22.558
23.000
24.459
26.654
27.083
27.875
28.294
29.110
30.267
32.473
33.874
34.827
36.512
37.430
42.230

```

Salida de datos Dicvol04 para X = 0.6.

1

```

-----
| ***X = 0.6 ANGEL6.OUT*** |
-----
                                INPUT DATA
                                *****
      EXPERIMENTAL                EXPERIMENTAL
      2-THETA                      ERROR
      13.245                        0.030
      15.519                        0.030
      17.521                        0.030
      18.169                        0.030
      19.336                        0.030
      22.558                        0.030

```

```

23.000          0.030
24.459          0.030
26.654          0.030
27.083          0.030
27.875          0.030
28.294          0.030
29.110          0.030
30.267          0.030
32.473          0.030
33.874          0.030
34.827          0.030
36.512          0.030
37.430          0.030
42.230          0.030

```

```

*****
----- PARAMETER LIMITS -----
| A MAXIMUM = 25.00 A |
| B MAXIMUM = 25.00 A |
| C MAXIMUM = 25.00 A |
-----
----- VOLUME LIMITS -----
| VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3 |
| VOLUME MAXIMUM = 2500.00 A**3 |
-----

```

```

WAVELENGTH = 1.540598 A
LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 20) = 10.0
MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20 INPUT LINES: (-) 1
*****
** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **
** WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROCHABLE ? **
*****

```

THE SEARCH OF A ZERO-POINT SHIFT IS UNSUCCESSFUL.

```

SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)
*****

```

```

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
  2 0 0 0 0 0
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
 24 1 0 0 0 0
NO SOLUTION

```

```

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3

```

```

O R T H O R H O M B I C S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS : A= 13.33973 B= 7.71458 C= 6.29482 VOLUME= 647.80
STANDARD DEVIATIONS : 0.00503 0.00233 0.00291
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0278 deg. 2-theta

```

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	0	6.67925	6.69219	-0.01294	13.245	13.219	0.026
2	0	0		6.68379	-0.00455		13.236	0.009
1	0	1	5.70528	5.70294	0.00233	15.519	15.525	-0.006
2	1	0	5.05762	5.05348	0.00415	17.521	17.535	-0.014
0	1	1	4.87868	4.88462	-0.00594	18.169	18.147	0.022
1	1	1	4.58678	4.58717	-0.00039	19.336	19.334	0.002
2	0	1		4.58447	0.00232		19.346	-0.010
2	1	1	3.93840	3.94174	-0.00334	22.558	22.539	0.019
0	2	0	3.86371	3.86188	0.00183	23.000	23.011	-0.011
3	1	0		3.85703	0.00667		23.040	-0.040
3	0	1	3.63644	3.63591	0.00053	24.459	24.463	-0.004

2	2	0	3.34174	3.34253	-0.00079	26.654	26.648	0.006
4	0	0		3.33834	0.00340		26.682	-0.028
0	2	1	3.28977	3.29223	-0.00246	27.083	27.062	0.021
3	1	1		3.28923	0.00054		27.088	-0.005
1	2	1	3.19807	3.19641	0.00166	27.875	27.890	-0.015
0	0	2	3.15166	3.15044	0.00122	28.294	28.305	-0.011
1	0	2	3.06514	3.06616	-0.00102	29.110	29.100	0.010
4	1	0		3.06400	0.00114		29.121	-0.011
2	2	1	2.95056	2.95244	-0.00188	30.267	30.247	0.020
4	0	1		2.94955	0.00101		30.278	-0.011
4	1	1	2.75498	2.75519	-0.00021	32.473	32.470	0.003
3	2	1	2.64417	2.64632	-0.00215	33.874	33.846	0.028
0	3	0	2.57396	2.57351	0.00045	34.827	34.833	-0.006
3	0	2		2.57096	0.00301		34.869	-0.042
5	0	1	2.45895	2.45823	0.00072	36.512	36.523	-0.011
1	2	2	2.40073	2.40057	0.00015	37.430	37.432	-0.002
2	3	0		2.40109	-0.00037		37.424	0.006
3	2	2	2.13829	2.13951	-0.00122	42.230	42.205	0.025
6	1	0		2.13768	0.00061		42.243	-0.013

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20
 .- LINES INDEXED = 20
 .- LINES CALCULATED = 56

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.6881E-04
 <DELTA(2-THETA)> = 0.1044E-01
 MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 28.4
 2.- F(20) = 34.2(0.0104, 56)

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :						
38	4	1	1	1	1	1
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :						
256	20	6	7	8	6	2

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

--- T O T A L CALCULATION TIME : 0.220 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

- * BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.
- * LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- * BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Entrada de datos Dicvol04 para X = 0.7.

***X = 0.7 ANGEL7.IN ***

20 2 0 0 0 1 0 0
 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
 0. 0. 0. 0.
 0.03 0. -1 1 1
 13.261
 15.495
 17.577
 18.127
 19.364
 22.550
 23.054
 24.539
 26.689
 27.116
 27.922
 28.340
 29.170
 30.303
 32.546
 33.887
 34.880
 36.600

37.450
42.237

Salida de datos Dicvol04 para X = 0.7.

1

```
-----  
| ***X = 0.7 ANGEL7.OUT*** |  
-----  
                                INPUT DATA  
                                *****  
EXPERIMENTAL                    EXPERIMENTAL  
2-THETA                          ERROR  
  
13.261                            0.030  
15.495                            0.030  
17.577                            0.030  
18.127                            0.030  
19.364                            0.030  
22.550                            0.030  
23.054                            0.030  
24.539                            0.030  
26.689                            0.030  
27.116                            0.030  
27.922                            0.030  
28.340                            0.030  
29.170                            0.030  
30.303                            0.030  
32.546                            0.030  
33.887                            0.030  
34.880                            0.030  
36.600                            0.030  
37.450                            0.030  
42.237                            0.030  
*****  
----- PARAMETER LIMITS -----  
A MAXIMUM = 25.00 A  
B MAXIMUM = 25.00 A  
C MAXIMUM = 25.00 A  
----- VOLUME LIMITS -----  
VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3  
VOLUME MAXIMUM = 2500.00 A**3  
-----  
                                WAVELENGTH = 1.540598 A  
LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 20) = 10.0  
MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20 INPUT LINES: (-) 1  
*****  
**                               **  
** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **  
** WARNING   : ARE YOUR DATA IRREPROCHABLE ? **  
**                               **  
*****  
  
THE SEARCH OF A ZERO-POINT SHIFT IS UNSUCCESSFUL.  
  
SEARCH OF ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)  
*****  
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :  
=====
```

LOWER BOUND =	0.00 A**3	HIGHER BOUND =	400.00 A**3
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :			
3	0	0	0

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
 26 1 0 0 0 0 0
 NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

64 6 1 0 0 0 0

O R T H O R H O M B I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 13.30900 B= 7.70828 C= 6.29210 VOLUME= 645.50

STANDARD DEVIATIONS : 0.00558 0.00493 0.00321

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0306 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	0	6.67122	6.68562	-0.01440	13.261	13.232	0.029
2	0	0		6.66977	0.00145		13.264	-0.003
1	0	1	5.71406	5.69954	0.01452	15.495	15.535	-0.040
2	1	0	5.04164	5.04583	-0.00420	17.577	17.562	0.015
0	1	1	4.88989	4.88250	0.00739	18.127	18.155	-0.028
1	1	1	4.58021	4.58421	-0.00399	19.364	19.347	0.017
2	0	1		4.57908	0.00113		19.369	-0.005
2	1	1	3.93978	3.93755	0.00223	22.550	22.563	-0.013
0	2	0	3.85478	3.85919	-0.00441	23.054	23.027	0.027
3	1	0		3.85003	0.00475		23.083	-0.029
3	0	1	3.62476	3.63019	-0.00543	24.539	24.502	0.037
2	2	0	3.33744	3.33889	-0.00145	26.689	26.677	0.012
0	2	1	3.28584	3.29022	-0.00438	27.116	27.079	0.037
3	1	1		3.28454	0.00130		27.127	-0.011
1	2	1	3.19280	3.19416	-0.00136	27.922	27.910	0.012
0	0	2	3.14665	3.14938	-0.00273	28.340	28.315	0.025
4	1	0	3.05898	3.05795	0.00103	29.170	29.180	-0.010
2	2	1	2.94713	2.94968	-0.00255	30.303	30.276	0.027
4	0	1		2.94422	0.00291		30.334	-0.031
4	1	1	2.74896	2.75057	-0.00161	32.546	32.526	0.020
3	2	1	2.64318	2.64315	0.00003	33.887	33.887	0.000
0	3	0	2.57017	2.57161	-0.00144	34.880	34.860	0.020
3	0	2		2.56844	0.00174		34.904	-0.024
5	0	1	2.45324	2.45344	-0.00020	36.600	36.597	0.003
1	2	2	2.39949	2.39920	0.00029	37.450	37.455	-0.005
2	3	0		2.39884	0.00065		37.461	-0.011
3	2	2	2.13795	2.13754	0.00041	42.237	42.245	-0.008

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 20

.- LINES INDEXED = 20

.- LINES CALCULATED = 55

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.9984E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.1600E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- M(20) = 19.9

2.- F(20) = 22.7(0.0160, 55)

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :
 307 34 3 1 1 1 1

END OF SEARCH FOR ORTHORHOMBIC SOLUTION(S)

--- T O T A L CALCULATION TIME : 0.160 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

- * BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.

* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.

* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Anexo C. Entrada y salida de datos para el refinamiento de las constantes mediante el uso del programa NBS.

Entrada de datos de NBS para X = 0.5.

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	
13.32885	7.71673	6.29870													O1
Pnma		4													3
I	1.54060		2												5
		0.05													F
13.275			15.546			17.555						1			I
												2			I
												3			I
18.138						19.379						4			I
			22.531			23.045						5			I
24.501												6			I
						26.736						7			I
27.142			27.907									8			I
29.153			30.332									9			I
			32.497			33.447						10			I
												11			I
33.891			34.850			36.569						12			I
			37.500									13			I
												14			I
42.236						43.052						15			I
												16			I
			44.790									17			I
						47.143						18			I
			47.809									19			I
49.484			49.991			50.219						20			I
51.423												21			I
			55.083			55.947						22			I
			56.538			57.082						23			I
58.931			59.958									24			I
												25			I
			61.703									26			I
62.595			62.958									27			I
			65.864									28			I
66.786						68.695						29			I
												30			I
			70.140			71.217						31			I
71.848			72.407									32			I
			73.648			74.091						33			I
75.366						76.640						34			I
76.978			77.133									35			I
78.120						78.735						36			I
			82.314			82.664						37			I
82.861						87.648						38			I
87.931						89.219						39			I
						90.946						40			I
												41			I
94.431			94.830			95.381						42			I
															K

Salida de datos de NBS para X = 0.5.

JCPDS - ICDD ** Edit Aids PC-90 ** Revision pc 90/02/28
 Numerical Analysis Run

19	2.8515								1	1	2							31.345		
20	2.8506								2	0	2							31.355		
21	2.7520	2.7530	0	4	1	1C			4	1	1		32.497	32.509			.012	1.0		
22	2.6738	2.6769	0	2	1	2C			2	1	2		33.447	33.488			.041	1.0		
23	2.6437	2.6429	0	3	2	1C			3	2	1		33.891	33.880			-.011	1.0		
24	2.5716	2.5723	0	3	0	2C			3	0	2		34.850	34.860			.010	1.0		
25	2.5210								4	2	0			35.583						
26	2.4552	2.4553	0	5	0	1C			5	0	1		36.569	36.569			.000	1.0		
27	2.4411								0	2	2			36.788						
28	2.4395								3	1	2			36.813						
29	2.4012								1	2	2			37.423						
30	2.3982	2.3964	0	2	3	0C			2	3	0 M		37.500	37.471			-.029	1.0		
31	2.3804								0	3	1			37.762						
32	2.3433								1	3	1			38.383						
33	2.3409								4	2	1			38.423						
34	2.3395								5	1	1			38.448						
35	2.2922								2	2	2			39.274						
36	2.2904								4	0	2			39.305						
37	2.2416								2	3	1			40.197						
38	2.2212								6	0	0			40.583						
39	2.1956								4	1	2			41.077						
40	2.1394	2.1380	0	3	2	2C			3	2	2		42.236	42.207			-.029	1.0		
41	2.1344								6	1	0			42.310						
42	2.0981	2.0993	0	3	3	1C			3	3	1		43.052	43.078			.026	1.0		
43	2.0951								6	0	1			43.144						
44	2.0768								1	0	3			43.543						
45	2.0710								5	2	1			43.672						
46	2.0358								5	0	2			44.467						
47	2.0352								4	3	0			44.481						
48	2.0285								0	1	3			44.636						
49	2.0218	2.0218	0	6	1	1C			6	1	1		44.790	44.791			.001	1.0		
50	2.0054								1	1	3			45.178						
51	2.0051								2	0	3			45.185						
52	1.9706								1	3	2			46.021						
53	1.9692								4	2	2			46.056						
54	1.9683								5	1	2			46.077						
55	1.9405								2	1	3			46.776						
56	1.9368								4	3	1			46.870						
57	1.9278	1.9263	0	0	4	0C			0	4	0 M		47.143	47.102			-.041	1.0		
58	1.9247								6	2	0			47.184						
59	1.9090								2	3	2			47.597						
60	1.9004	1.9010	0	3	0	3C			3	0	3		47.809	47.824			.015	1.0		
61	1.8519								2	4	0			49.159						
62	1.8452								3	1	3			49.349						
63	1.8409	1.8405	0	6	2	1C			6	2	1		49.484	49.473			-.011	1.0		
64	1.8284								1	2	3			49.832						
65	1.8262								1	4	1			49.896						
66	1.8227	1.8230	0	7	0	1C			7	0	1		49.991	50.001			.010	1.0		
67	1.8180								3	3	2			50.138						
68	1.8160	1.8152	0	6	0	2C			6	0	2		50.219	50.197			-.022	1.0		
69	1.8002								5	2	2			50.667						
70	1.7789								2	2	3			51.319						
71	1.7781								4	0	3			51.344						
72	1.7769								2	4	1			51.381						
73	1.7754	1.7755	0	5	3	1C			5	3	1 M		51.423	51.426			.003	1.0		
74	1.7738								7	1	1			51.477						
75	1.7676								6	1	2			51.670						
76	1.7326								4	1	3			52.794						
77	1.7100								4	3	2			53.547						
78	1.7046								3	2	3			53.731						
79	1.7028								3	4	1			53.791						
80	1.6806								6	3	0			54.560						
81	1.6686								4	4	0			54.985						
82	1.6659	1.6659	0	8	0	0C			8	0	0		55.083	55.083			.000	1.0		
83	1.6508								5	0	3			55.632						
84	1.6478								7	2	1			55.740						
85	1.6449								0	4	2			55.849						
86	1.6429	1.6422	0	6	2	2C			6	2	2		55.947	55.922			-.025	1.0		
87	1.6325								1	4	2			56.310						
88	1.6299								7	0	2			56.407						
89	1.6283								8	1	0			56.466						
90	1.6274	1.6264	0	0	3	3C			0	3	3 M		56.538	56.501			-.037	1.0		
91	1.6240								6	3	1			56.631						
92	1.6154								1	3	3			56.958						

93	1.6146						4	2	3				56.988		
94	1.6142						5	1	3				57.006		
95	1.6131	1.6122	0	4	4	1C	4	4	1	M	57.082	57.046	-0.036	1.0	
96	1.6107						8	0	1				57.142		
97	1.5969						2	4	2				57.680		
98	1.5959						5	3	2				57.721		
99	1.5947						7	1	2				57.769		
100	1.5810						2	3	3				58.318		
101	1.5769						0	0	4				58.484		
102	1.5766						8	1	1				58.493		
103	1.5659	1.5660	0	1	0	4C	1	0	4		58.931	58.932	.001	1.0	
104	1.5425	1.5416	0	3	4	2C	3	4	2		59.958	59.918	-.040	1.0	
105	1.5346						1	1	4				60.258		
106	1.5345						2	0	4				60.263		
107	1.5293						8	2	0				60.491		
108	1.5281						3	3	3				60.541		
109	1.5269						6	0	3				60.593		
110	1.5175						5	2	3				61.009		
111	1.5163						5	4	1				61.064		
112	1.5050						2	1	4				61.572		
113	1.5025	1.5021	0	2	5	0C	2	5	0	M	61.703	61.683	-.020	1.0	
114	1.5013						7	2	2				61.740		
115	1.4981						0	5	1				61.884		
116	1.4978						6	1	3				61.897		
117	1.4888						1	5	1				62.318		
118	1.4868						7	3	1				62.408		
119	1.4862						8	2	1				62.437		
120	1.4860						3	0	4				62.445		
121	1.4832	1.4828	0	6	3	2C	6	3	2		62.595	62.578	-.017	1.0	
122	1.4749	1.4751	0	4	4	2C	4	4	2		62.958	62.969	.011	1.0	
123	1.4730						8	0	2				63.059		
124	1.4623						4	3	3				63.575		
125	1.4616						2	5	1				63.607		
126	1.4595						0	2	4				63.710		
127	1.4592						3	1	4				63.727		
128	1.4559						6	4	0				63.886		
129	1.4509						1	2	4				64.136		
130	1.4469						8	1	2				64.335		
131	1.4416						9	0	1				64.598		
132	1.4257						2	2	4				65.406		
133	1.4253						4	0	4				65.428		
134	1.4197						6	2	3				65.721		
135	1.4196						3	5	1				65.725		
136	1.4186						6	4	1				65.774		
137	1.4171	1.4169	0	9	1	1C	9	1	1		65.864	65.857	-.007	1.0	
138	1.4129						1	4	3				66.074		
139	1.4113						7	0	3				66.162		
140	1.4016						4	1	4				66.679		
141	1.3998						5	4	2				66.775		
142	1.3996	1.3996	0	4	5	0C	4	5	0	M	66.786	66.785	-.001	1.0	
143	1.3980						8	3	0				66.873		
144	1.3897						2	4	3				67.325		
145	1.3890						5	3	3				67.363		
146	1.3882						7	1	3				67.406		
147	1.3866						3	2	4				67.494		
148	1.3780						1	5	2				67.971		
149	1.3765						7	3	2				68.057		
150	1.3760						8	2	2				68.084		
151	1.3664						4	5	1				68.633		
152	1.3649	1.3653	0	8	3	1C	8	3	1		68.695	68.719	.024	1.0	
153	1.3572						5	0	4				69.164		
154	1.3565						2	5	2				69.204		
155	1.3534						3	4	3				69.384		
156	1.3503						9	2	1				69.565		
157	1.3404	1.3406	0	9	0	2C	9	0	2		70.140	70.154	.014	1.0	
158	1.3373						1	3	4				70.340		
159	1.3369						4	2	4				70.366		
160	1.3366						5	1	4				70.382		
161	1.3327						10	0	0				70.619		
162	1.3253						7	2	3				71.075		
163	1.3244						7	4	1				71.127		
164	1.3226	1.3230	0	3	5	2C	3	5	2	M	71.217	71.238	.021	1.0	
165	1.3219						6	4	2				71.286		
166	1.3206						9	1	2				71.365		

167	1.3176						2	3	4				71.555		
168	1.3133						10	1	0				71.826		
169	1.3128	1.3129	0	6	3	3C	6	3	3	M	71.848	71.857	.009	1.0	
170	1.3070						4	4	3				72.222		
171	1.3060						5	5	1				72.289		
172	1.3057						8	0	3				72.306		
173	1.3039	1.3041	0	10	0	1C	10	0	1		72.407	72.421	.014	1.0	
174	1.2874						8	1	3				73.503		
175	1.2865						3	3	4				73.561		
176	1.2858						6	0	4				73.608		
177	1.2857						10	1	1				73.616		
178	1.2852	1.2852	0	0	6	0C	0	6	0	M	73.648	73.647	-.001	1.0	
179	1.2802						5	2	4				73.986		
180	1.2793						4	5	2				74.046		
181	1.2780	1.2786	0	8	3	2C	8	3	2	M	74.091	74.130	.039	1.0	
182	1.2683						6	1	4				74.796		
183	1.2668						6	5	0				74.897		
184	1.2661						9	2	2				74.950		
185	1.2620						2	6	0				75.237		
186	1.2605	1.2601	0	8	4	0C	8	4	0	M	75.366	75.340	-.026	1.0	
187	1.2596						10	2	0				75.402		
188	1.2574						9	3	1				75.560		
189	1.2559						1	0	5				75.665		
190	1.2539						5	4	3				75.807		
191	1.2538						1	6	1				75.816		
192	1.2465						4	3	4				76.336		
193	1.2449						0	1	5				76.448		
194	1.2447						7	4	2				76.468		
195	1.2436						0	5	3				76.549		
196	1.2420	1.2423	0	6	5	1C	6	5	1		76.640	76.661	.021	1.0	
197	1.2396						1	1	5				76.842		
198	1.2395						2	0	5				76.847		
199	1.2382						1	5	3				76.942		
200	1.2374	1.2377	0	2	6	1C	2	6	1	M	76.978	76.997	.019	1.0	
201	1.2371						7	3	3				77.024		
202	1.2367						8	2	3				77.050		
203	1.2360						8	4	1				77.100		
204	1.2352	1.2356	0	10	2	1C	10	2	1	M	77.133	77.162	.029	1.0	
205	1.2293						5	5	2				77.600		
206	1.2276						10	0	2				77.729		
207	1.2238						2	1	5				78.019		
208	1.2225	1.2224	0	2	5	3C	2	5	3		78.120	78.118	-.002	1.0	
209	1.2206						0	4	4				78.262		
210	1.2198						6	2	4				78.324		
211	1.2155						1	4	4				78.653		
212	1.2144	1.2144	0	7	0	4C	7	0	4		78.735	78.735	.000	1.0	
213	1.2135						3	0	5				78.805		
214	1.2123						10	1	2				78.896		
215	1.2116						3	6	1				78.954		
216	1.2107						9	0	3				79.027		
217	1.2006						2	4	4				79.822		
218	1.2001						5	3	4				79.858		
219	1.1996						7	1	4				79.899		
220	1.1991						4	6	0				79.942		
221	1.1988						3	1	5				79.969		
222	1.1975						3	5	3				80.068		
223	1.1970						6	4	3				80.113		
224	1.1960						9	1	3				80.190		
225	1.1941						1	2	5				80.342		
226	1.1902						0	6	2				80.663		
227	1.1898						11	0	1				80.693		
228	1.1885						9	3	2				80.800		
229	1.1855						1	6	2				81.051		
230	1.1831						10	3	0				81.243		
231	1.1800						2	2	5				81.505		
232	1.1798						4	0	5				81.525		
233	1.1780						4	6	1				81.673		
234	1.1773						7	5	1				81.729		
235	1.1770						3	4	4				81.761		
236	1.1759						11	1	1				81.850		
237	1.1755						6	5	2				81.881		
238	1.1716						2	6	2				82.212		
239	1.1705	1.1704	0	8	4	2C	8	4	2		82.314	82.313	-.001	1.0	
240	1.1698						10	2	2				82.374		

241	1.1662	1.1664	0	4	1	5C	4	1	5	82.664	82.680	.016	1.0
242	1.1651						4	5	3		82.778		
243	1.1641	1.1641	0	8	3	3C	8	3	3	82.861	82.859	-.002	1.0
244	1.1629						10	3	1		82.968		
245	1.1583						7	2	4		83.366		
246	1.1575						3	2	5		83.436		
247	1.1551						9	2	3		83.655		
248	1.1545						9	4	1		83.704		
249	1.1500						6	3	4		84.111		
250	1.1496						3	6	2		84.140		
251	1.1461						4	4	4		84.461		
252	1.1452						8	0	4		84.541		
253	1.1402						5	0	5		84.995		
254	1.1387						7	4	3		85.133		
255	1.1387						5	6	1		85.142		
256	1.1369						11	2	1		85.303		
257	1.1328						8	1	4		85.689		
258	1.1325						0	3	5		85.718		
259	1.1317						8	5	0		85.787		
260	1.1310						11	0	2		85.858		
261	1.1284						1	3	5		86.102		
262	1.1281						4	2	5		86.127		
263	1.1280						5	1	5		86.142		
264	1.1270						5	5	3		86.240		
265	1.1256						10	0	3		86.365		
266	1.1208						4	6	2		86.828		
267	1.1203						7	5	2		86.883		
268	1.1190						11	1	2		87.004		
269	1.1165						2	3	5		87.252		
270	1.1139						8	5	1		87.499		
271	1.1138						10	1	3		87.510		
272	1.1124	1.1124	0	6	6	0C	6	6	0	87.648	87.649	.001	1.0
273	1.1106						12	0	0		87.830		
274	1.1097	1.1096	0	5	4	4C	5	4	4	87.931	87.914	-.017	1.0
275	1.1078						10	3	2		88.113		
276	1.1005						9	4	2		88.844		
277	1.0993						12	1	0		88.973		
278	1.0988						1	5	4		89.018		
279	1.0980						7	3	4		89.098		
280	1.0978						8	2	4		89.123		
281	1.0974						3	3	5		89.167		
282	1.0969	1.0969	0	6	0	5C	6	0	5 M	89.219	89.212	-.007	1.0
283	1.0963						10	4	0		89.281		
284	1.0955						6	6	1		89.359		
285	1.0953						9	3	3		89.385		
286	1.0938						12	0	1		89.539		
287	1.0934						5	2	5		89.575		
288	1.0929						1	6	3		89.633		
289	1.0878						2	5	4		90.167		
290	1.0869						2	7	0		90.264		
291	1.0868						5	6	2		90.275		
292	1.0860						6	1	5		90.356		
293	1.0853						11	2	2		90.435		
294	1.0852						0	7	1		90.442		
295	1.0851						6	5	3		90.453		
296	1.0829						12	1	1		90.683		
297	1.0820						2	6	3		90.781		
298	1.0816						1	7	1		90.825		
299	1.0811						8	4	3		90.881		
300	1.0805	1.0805	0	10	2	3C	10	2	3 M	90.946	90.942	-.004	1.0
301	1.0801						10	4	1		90.990		
302	1.0798						11	3	1		91.025		
303	1.0795						9	0	4		91.058		
304	1.0722						4	3	5		91.847		
305	1.0711						2	7	1		91.974		
306	1.0701						3	5	4		92.081		
307	1.0697						6	4	4		92.126		
308	1.0690						9	1	4		92.202		
309	1.0672						12	2	0		92.405		
310	1.0652						8	5	2		92.628		
311	1.0646						3	6	3		92.696		
312	1.0551						6	2	5		93.789		
313	1.0542						3	7	1		93.890		
314	1.0532						9	5	1		94.011		

315	1.0523						1	4	5								94.112		
316	1.0523						12	2	1								94.116		
317	1.0516						7	0	5								94.193		
318	1.0512						0	0	6								94.235		
319	1.0504						7	6	1								94.339		
320	1.0497	1.0496	0	11	0	3C	11	0	3		94.431	94.411	-.020	1.0					
321	1.0491						6	6	2			94.490							
322	1.0480						1	0	6			94.619							
323	1.0475						12	0	2			94.672							
324	1.0468						4	5	4			94.766							
325	1.0461	1.0462	0	8	3	4C	8	3	4	M	94.830	94.846	.016	1.0					
326	1.0459						4	7	0			94.864							
327	1.0426						2	4	5			95.265							
328	1.0423						5	3	5			95.300							
329	1.0420						7	1	5			95.340							
330	1.0416	1.0416	0	4	6	3C	4	6	3	M	95.381	95.383	.002	1.0					
331	1.0411						7	5	3			95.438							
332	1.0402						11	1	3			95.559							
333	1.0395						9	2	4			95.641							
334	1.0384						1	1	6			95.767							
335	1.0384						2	0	6			95.772							
336	1.0380						12	1	2			95.820							
337	1.0368						1	7	2			95.963							
338	1.0355						10	4	2			96.129							
339	1.0352						11	3	2			96.164							

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 339
THEORETICAL RESOLVABLE = 250
UNIQUE OBSERVED LINES = 62

TOTAL LINES INPUT= 62
NUMBER INDEXED= 62
NUMBER UNINDEXED= 0
NUMBER FLAGGED = 0

***** FOR INDEXED LINES *****

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = -.001
with DIFF > +0.05(2-Theta) = 0
with DIFF < -0.05(2-Theta) = 0

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = .10

M(20) = 24.1 (DLIMIT = 2.1332, # POSSIBLE = 41)
X(20) = 0

F(30) = 22.1 (DELTA 2-Theta = .0158, # POSSIBLE = 86)

Entrada de datos de NBS para X = 0.6.

	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1					
	13.34350	7.72134	6.30107																O1
Pnma			4																3
I																			5
	1.5406				2														F
		0.05																	G
13.245																			1
																			2
							17.521				18.169								3
							19.336												4
22.558							23.000				24.459								5
											26.654								6
27.083							27.875				28.294								7
							29.110				30.267								8
							31.380												9
							33.438				33.874								10
							34.827				35.556								11
							36.512				37.430								12
											38.365								13
39.288																			14
																			15

41.064		42.230	16	I
	43.048	43.663	17	I
			18	I
44.433	44.793		19	I
		46.095	20	I
47.118	47.852		21	I
			22	I
49.871		51.377	23	I
	53.728		24	I
55.743		56.391	25	I
56.609	56.952		26	I
57.098		57.629	27	I
			28	I
58.917			29	I
		60.503	30	I
	60.988	61.569	31	I
61.901	62.196	62.359	32	I
	63.014		33	I
65.696			34	I
66.635		68.525	35	I
	69.175	69.545	36	I
		70.402	37	I
72.233			38	I
	75.718	77.130	39	I
		78.872	40	I
		80.548	41	I
80.904	81.512	82.120	42	I
	82.841		43	I
	87.557	87.732	44	I
88.094			45	I
90.154	90.382	90.862	46	I
91.787			47	I
				K

Salida de datos de NBS para X = 0.6.

JCPDS - ICDD ** Edit Aids PC-90 ** Revision pc 90/02/28

Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:

IJOB = 0	INCODN = 0	IBK = 0
IWHO = 0	IOUT = 2	IINPUT = 0
IFRMT = 0	ITHMX = 0	ICOL = 0
IXCD = 0	IXPD = 0	IPHKL = 2
IDOLSQ = 1		

*** ORTHORHOMBIC*** :4/ 6/01 17:17:12

```

0.....1.....2.....3.....4.....5.....6.....7.
13.34350 7.72134 6.30107
                                OE A
Pnma      62A      4      649.20      CELL 1
Pnma      53A      4      649.20      ESDS 2
I
T-2      .00      .00      1.00 / .00      1.00      .00 / -1.00      .00      .00      SG-I 3
1.00:      .00      1.00      .00 / -1.00      .00      .00 / .00      .00      1.00      MATX C
INV      .00      -1.00      .00 / 1.00      .00      .00 / .00      .00      1.00      MATX
13.344      7.721      6.301      90.00      90.00      90.00      649.20      C-IN
6.301      7.721      13.344      90.00      90.00      90.00      649.20      32      C-RD D
7.721      13.344      6.301      90.00      90.00      90.00      .5787      .4722      C-CD E
39.703      59.619      178.049      .000      .000      .000      DOTM
1.5406      2      PDF1 F
                                0.05      PDF2 G
                                :4/ 6/01 0 0 pc 90/02/28      HIST K
1-THETA ANGLES      THTMX = 20.0      NCYC = 2      TOLMN = .0250      TOLMX = .1000
THEMX = 46.4      DMIN = 1.063816      LAMBDA =1.5406000
5 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
OKL      K+L = 2n
HK0      H = 2n
H00      H = 2n

```

OKO K = 2n
 00L L = 2n
 CYCLE 10
 2-Theta TOLERANCE = .05492
 LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT .04702 for OBS 11
 STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .02746 with DEGREES of FREEDOM 34

	A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL							
.74998E-01	.12949E+00	.15858E+00		90.0000	90.0000	90.0000	.154008E-02
R C STNDRD ERRS							
.10174E-04	.20473E-04	.42691E-04		.0000	.0000	.0000	
R C CORRECTIONS							
.50119E-08	-.70752E-08	.46734E-08		.0000	.0000	.0000	.116415E-09
DIRECT CELL							
13.333610	7.722378	6.306048		90.0000	90.0000	90.0000	649.315900
D C STNDRD ERRS							
.001809	.001221	.001698		.0000	.0000	.0000	.169634
D C CORRECTIONS							
-.000001	.000000	.000000		.0000	.0000	.0000	-.000061

N	D	calc	D obs	INT	<AUTHOR >			<PROGRAM>			OBS	CALC	DIFF	FINL
					H	K	L	H	K	L				
1	6.6668		6.6793	0	2	0	0C	2	0	0	13.245	13.270	.025	1.0
2	5.7006							1	0	1		15.532		
3	5.0464	5.0576	0	2	1	0C	2	1	0	17.521	17.560	.039	1.0	
4	4.8844	4.8787	0	0	1	1C	0	1	1	18.169	18.148	-.021	1.0	
5	4.5864	4.5868	0	1	1	1C	1	1	1 M	19.336	19.338	.002	1.0	
6	4.5813						2	0	1		19.359			
7	3.9401	3.9384	0	2	1	1C	2	1	1	22.558	22.548	-.010	1.0	
8	3.8612	3.8637	0	0	2	0C	0	2	0	23.000	23.015	.015	1.0	
9	3.6329	3.6364	0	3	0	1C	3	0	1	24.459	24.483	.024	1.0	
10	3.3413	3.3417	0	2	2	0C	2	2	0	26.654	26.658	.004	1.0	
11	3.3334						4	0	0		26.722			
12	3.2873	3.2898	0	3	1	1C	3	1	1	27.083	27.104	.021	1.0	
13	3.1969	3.1981	0	1	2	1C	1	2	1	27.875	27.886	.011	1.0	
14	3.1530	3.1517	0	0	0	2C	0	0	2	28.294	28.282	-.012	1.0	
15	3.0684	3.0651	0	1	0	2C	1	0	2 M	29.110	29.078	-.032	1.0	
16	3.0605						4	1	0		29.156			
17	2.9524	2.9506	0	2	2	1C	2	2	1 M	30.267	30.247	-.020	1.0	
18	2.9470						4	0	1		30.304			
19	2.8515						1	1	2		31.344			
20	2.8503	2.8484	0	2	0	2C	2	0	2 M	31.380	31.358	-.022	1.0	
21	2.7533						4	1	1		32.493			
22	2.6740	2.6776	0	2	1	2C	2	1	2	33.438	33.485	.047	1.0	
23	2.6459	2.6442	0	3	2	1C	3	2	1	33.874	33.852	-.022	1.0	
24	2.5716	2.5740	0	3	0	2C	3	0	2	34.827	34.860	.033	1.0	
25	2.5232	2.5228	0	4	2	0C	4	2	0	35.556	35.551	-.005	1.0	
26	2.4561	2.4590	0	5	0	1C	5	0	1	36.512	36.555	.043	1.0	
27	2.4422						0	2	2		36.771			
28	2.4399						3	1	2		36.807			
29	2.4022						1	2	2		37.406			
30	2.4013	2.4007	0	2	3	0C	2	3	0 M	37.430	37.420	-.010	1.0	
31	2.3832						0	3	1		37.715			
32	2.3460	2.3443	0	1	3	1C	1	3	1 M	38.365	38.336	-.029	1.0	
33	2.3426						4	2	1		38.394			
34	2.3406						5	1	1		38.429			
35	2.2932						2	2	2		39.256			
36	2.2906	2.2914	0	4	0	2C	4	0	2 M	39.288	39.301	.013	1.0	
37	2.2441						2	3	1		40.150			
38	2.2223						6	0	0		40.562			
39	2.1961	2.1963	0	4	1	2C	4	1	2	41.064	41.068	.004	1.0	
40	2.1404	2.1383	0	3	2	2C	3	2	2	42.230	42.187	-.043	1.0	
41	2.1356						6	1	0		42.286			
42	2.1003	2.0995	0	3	3	1C	3	3	1	43.048	43.031	-.017	1.0	
43	2.0959						6	0	1		43.126			
44	2.0764						1	0	3		43.553			
45	2.0724	2.0714	0	5	2	1C	5	2	1	43.663	43.641	-.022	1.0	
46	2.0374	2.0373	0	4	3	0C	4	3	0 M	44.433	44.430	-.003	1.0	
47	2.0361						5	0	2		44.459			
48	2.0282						0	1	3		44.641			
49	2.0228	2.0217	0	6	1	1C	6	1	1	44.793	44.769	-.024	1.0	
50	2.0052						1	1	3		45.183			
51	2.0047						2	0	3		45.193			

52	1.9721						1	3	2				45.984		
53	1.9701						4	2	2				46.034		
54	1.9688	1.9676	0	5	1	2C	5	1	2 M	46.095	46.064	-.031	1.0		
55	1.9404						2	1	3				46.779		
56	1.9387						4	3	1				46.823		
57	1.9306						0	4	0				47.031		
58	1.9260	1.9272	0	6	2	0C	6	2	0	47.118	47.149	.031	1.0		
59	1.9104						2	3	2				47.559		
60	1.9002	1.8994	0	3	0	3C	3	0	3	47.852	47.829	-.023	1.0		
61	1.8544						2	4	0				49.088		
62	1.8452						3	1	3				49.350		
63	1.8420						6	2	1				49.439		
64	1.8287						1	2	3				49.824		
65	1.8286	1.8271	0	1	4	1C	1	4	1 M	49.871	49.828	-.043	1.0		
66	1.8234						7	0	1				49.978		
67	1.8193						3	3	2				50.099		
68	1.8164						6	0	2				50.184		
69	1.8011						5	2	2				50.643		
70	1.7792						2	2	3				51.309		
71	1.7791						2	4	1				51.313		
72	1.7780						4	0	3				51.346		
73	1.7770	1.7770	0	5	3	1C	5	3	1 M	51.377	51.378	.001	1.0		
74	1.7746						7	1	1				51.451		
75	1.7682						6	1	2				51.653		
76	1.7327						4	1	3				52.792		
77	1.7112						4	3	2				53.507		
78	1.7049						3	2	3				53.719		
79	1.7048	1.7047	0	3	4	1C	3	4	1 M	53.728	53.723	-.005	1.0		
80	1.6821						6	3	0				54.507		
81	1.6706						4	4	0				54.914		
82	1.6667						8	0	0				55.055		
83	1.6508						5	0	3				55.630		
84	1.6488	1.6477	0	7	2	1C	7	2	1 M	55.743	55.703	-.040	1.0		
85	1.6465						0	4	2				55.790		
86	1.6436						6	2	2				55.894		
87	1.6341						1	4	2				56.251		
88	1.6304	1.6303	0	7	0	2C	7	0	2 M	56.391	56.389	-.002	1.0		
89	1.6292						8	1	0				56.434		
90	1.6281						0	3	3				56.474		
91	1.6253	1.6246	0	6	3	1C	6	3	1	56.609	56.581	-.028	1.0		
92	1.6161	1.6156	0	1	3	3C	1	3	3 M	56.952	56.931	-.021	1.0		
93	1.6150						4	2	3				56.974		
94	1.6149						4	4	1				56.978		
95	1.6144						5	1	3				57.000		
96	1.6114	1.6118	0	8	0	1C	8	0	1	57.098	57.115	.017	1.0		
97	1.5984	1.5982	0	2	4	2C	2	4	2 M	57.629	57.620	-.009	1.0		
98	1.5969						5	3	2				57.679		
99	1.5952						7	1	2				57.747		
100	1.5817						2	3	3				58.290		
101	1.5774						8	1	1				58.463		
102	1.5765						0	0	4				58.499		
103	1.5656	1.5663	0	1	0	4C	1	0	4	58.917	58.946	.029	1.0		
104	1.5439						3	4	2				59.857		
105	1.5344						1	1	4				60.268		
106	1.5342						2	0	4				60.276		
107	1.5302						8	2	0				60.449		
108	1.5288	1.5290	0	3	3	3C	3	3	3 M	60.503	60.512	.009	1.0		
109	1.5271						6	0	3				60.586		
110	1.5179	1.5180	0	5	2	3C	5	2	3 M	60.988	60.991	.003	1.0		
111	1.5178						5	4	1				60.995		
112	1.5048	1.5050	0	2	1	4C	2	1	4 M	61.569	61.581	.012	1.0		
113	1.5046						2	5	0				61.588		
114	1.5020						7	2	2				61.709		
115	1.5001						0	5	1				61.793		
116	1.4981	1.4978	0	6	1	3C	6	1	3	61.901	61.887	-.014	1.0		
117	1.4907	1.4914	0	1	5	1C	1	5	1	62.196	62.226	.030	1.0		
118	1.4879	1.4879	0	7	3	1C	7	3	1 M	62.359	62.356	-.003	1.0		
119	1.4871						8	2	1				62.396		
120	1.4858						3	0	4				62.455		
121	1.4841						6	3	2				62.533		
122	1.4762						4	4	2				62.907		
123	1.4735	1.4740	0	8	0	2C	8	0	2	63.014	63.036	.022	1.0		
124	1.4635						2	5	1				63.515		
125	1.4630						4	3	3				63.543		

126	1.4595						0	2	4				63.710		
127	1.4590						3	1	4				63.734		
128	1.4574						6	4	0				63.813		
129	1.4509						1	2	4				64.135		
130	1.4474						8	1	2				64.308		
131	1.4422						9	0	1				64.566		
132	1.4258						2	2	4				65.404		
133	1.4252						4	0	4				65.435		
134	1.4214						3	5	1				65.632		
135	1.4201	1.4201	0	6	2	3C	6	2	3	M	65.696		65.700	.004	1.0
136	1.4200						6	4	1				65.703		
137	1.4177						9	1	1				65.822		
138	1.4139						1	4	3				66.024		
139	1.4115						7	0	3				66.150		
140	1.4015	1.4024	0	4	1	4C	4	1	4	M	66.635		66.683	.048	1.0
141	1.4014						4	5	0				66.690		
142	1.4010						5	4	2				66.712		
143	1.3990						8	3	0				66.815		
144	1.3906						2	4	3				67.274		
145	1.3896						5	3	3				67.329		
146	1.3885						7	1	3				67.391		
147	1.3867						3	2	4				67.490		
148	1.3796						1	5	2				67.885		
149	1.3774						7	3	2				68.009		
150	1.3767						8	2	2				68.048		
151	1.3680	1.3682	0	4	5	1C	4	5	1		68.525		68.539	.014	1.0
152	1.3658						8	3	1				68.663		
153	1.3579						2	5	2				69.119		
154	1.3571	1.3570	0	5	0	4C	5	0	4	M	69.175		69.167	-.008	1.0
155	1.3543						3	4	3				69.332		
156	1.3511	1.3506	0	9	2	1C	9	2	1		69.545		69.520	-.025	1.0
157	1.3409						9	0	2				70.126		
158	1.3376						1	3	4				70.321		
159	1.3370						4	2	4				70.359		
160	1.3366	1.3363	0	5	1	4C	5	1	4	M	70.402		70.382	-.020	1.0
161	1.3334						10	0	0				70.580		
162	1.3257						7	2	3				71.050		
163	1.3256						7	4	1				71.054		
164	1.3240						3	5	2				71.152		
165	1.3229						6	4	2				71.220		
166	1.3211						9	1	2				71.334		
167	1.3179						2	3	4				71.535		
168	1.3139						10	1	0				71.784		
169	1.3134						6	3	3				71.819		
170	1.3079						4	4	3				72.168		
171	1.3075	1.3069	0	5	5	1C	5	5	1	M	72.233		72.194	-.039	1.0
172	1.3060						8	0	3				72.289		
173	1.3045						10	0	1				72.383		
174	1.2877						8	1	3				73.482		
175	1.2871						0	6	0				73.524		
176	1.2868						3	3	4				73.540		
177	1.2863						10	1	1				73.575		
178	1.2858						6	0	4				73.607		
179	1.2806						4	5	2				73.958		
180	1.2803						5	2	4				73.976		
181	1.2788						8	3	2				74.078		
182	1.2684						6	1	4				74.792		
183	1.2683						6	5	0				74.799		
184	1.2667						9	2	2				74.909		
185	1.2637						2	6	0				75.113		
186	1.2616						8	4	0				75.262		
187	1.2603						10	2	0				75.351		
188	1.2582						9	3	1				75.500		
189	1.2556						1	0	5				75.684		
190	1.2555	1.2551	0	1	6	1C	1	6	1	M	75.718		75.695	-.023	1.0
191	1.2547						5	4	3				75.750		
192	1.2468						4	3	4				76.313		
193	1.2456						7	4	2				76.399		
194	1.2447						0	1	5				76.465		
195	1.2446						0	5	3				76.472		
196	1.2434						6	5	1				76.564		
197	1.2393						1	1	5				76.858		
198	1.2392						1	5	3				76.865		
199	1.2392						2	0	5				76.866		

274	1.1102						5	4	4			87.865		
275	1.1084	1.1079	0	10	3	2C	10	3	2	88.094	88.050	-.044	1.0	
276	1.1013						9	4	2		88.765			
277	1.0998						12	1	0		88.917			
278	1.0995						1	5	4		88.948			
279	1.0984						7	3	4		89.063			
280	1.0980						8	2	4		89.099			
281	1.0975						3	3	5		89.154			
282	1.0971						10	4	0		89.192			
283	1.0969						6	0	5		89.219			
284	1.0968						6	6	1		89.229			
285	1.0958						9	3	3		89.333			
286	1.0943						12	0	1		89.487			
287	1.0939						1	6	3		89.521			
288	1.0935						5	2	5		89.572			
289	1.0885						2	5	4		90.096			
290	1.0884						2	7	0		90.102			
291	1.0879	1.0879	0	5	6	2C	5	6	2 M	90.154	90.151	-.003	1.0	
292	1.0867						0	7	1		90.282			
293	1.0860						6	1	5		90.359			
294	1.0859						6	5	3		90.365			
295	1.0858	1.0858	0	11	2	2C	11	2	2 M	90.382	90.381	-.001	1.0	
296	1.0835						12	1	1		90.627			
297	1.0831						1	7	1		90.665			
298	1.0831						2	6	3		90.669			
299	1.0817						8	4	3		90.813			
300	1.0809	1.0813	0	10	2	3C	10	2	3 M	90.862	90.899	.037	1.0	
301	1.0809						10	4	1		90.902			
302	1.0804						11	3	1		90.952			
303	1.0796						9	0	4		91.040			
304	1.0725	1.0728	0	2	7	1C	2	7	1 M	91.787	91.813	.026	1.0	
305	1.0724						4	3	5		91.832			
306	1.0708						3	5	4		92.009			
307	1.0702						6	4	4		92.073			
308	1.0692						9	1	4		92.181			
309	1.0678						12	2	0		92.339			
310	1.0661						8	5	2		92.526			
311	1.0656						3	6	3		92.582			

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 311
THEORETICAL RESOLVABLE = 227
UNIQUE OBSERVED LINES = 70

TOTAL LINES INPUT= 70
NUMBER INDEXED= 70
NUMBER UNINDEXED= 0
NUMBER FLAGGED = 0

***** FOR INDEXED LINES *****

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = -.002
with DIFF > +0.05(2-Theta) = 0
with DIFF < -0.05(2-Theta) = 0

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = .45

M(20) = 20.2 (DLIMIT = 2.3946, # POSSIBLE = 30)
X(20) = 0

F(30) = 24.5 (DELTA 2-Theta = .0212, # POSSIBLE = 58)

Entrada de datos de NBS para X = 0.7.

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	
13.32589	7.71114	6.29809													O1
Pnma		4													3
I															5
	1.5406					2									F
		0.05													G
															I
															1
															2
															I

			3	I
		17.577	4	I
18.127		19.364	5	I
	22.550	23.054	6	I
24.539	26.689	27.116	7	I
27.922	28.368	29.170	8	I
30.303	31.413		9	I
	33.541	33.887	10	I
		34.880	11	I
36.600	37.411	39.337	12	I
41.094	42.237	43.093	13	I
	43.719	44.480	14	I
44.756		46.112	15	I
		47.171	16	I
		49.411	17	I
49.930	51.453	55.950	18	I
56.341	56.651	57.081	19	I
			20	I
		63.116	21	I
	68.700		22	I
	71.140	72.284	23	I
	77.039	77.203	24	I
77.629		78.446	25	I
	81.629	81.813	26	I
82.359	87.047	87.613	27	I
			28	I
89.110		90.787	29	I
91.121		94.494	30	I
94.691	95.704		31	I
				K

Salida de datos de NBS para X = 0.7.

JCPDS - ICDD ** Edit Aids PC-90 ** Revision pc 90/02/28

Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:

IJOB = 0	INCODN = 0	IBK = 0
IWHO = 0	IOUT = 2	IINPUT = 0
IFRMT = 0	ITHMX = 0	ICOL = 0
IXCD = 0	IXPD = 0	IPHKL = 2
IDOLSQ = 1		

*** ORTHORHOMBIC*** :4/ 5/21 10:14:31

0.....1.....2.....3.....4.....5.....6.....7.
13.32589 7.71114 6.29809

										CELL 1
										ESDS 2
										SG-I 3
										SG-F 4
										FLGS 5
										MATX
										MATX C
										MATX
										C-IN
										C-RD D
										C-CD E
										DOTM
										PDF1 F
										PDF2 G
										HIST K

1-THETA ANGLES THTMX = 20.0 NCYC = 2 TOLMN = .0250 TOLMX = .1000
THEMXX = 48.4 DMIN = 1.030861 LAMBDA =1.5406000
5 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested
OKL K+L = 2n
HK0 H = 2n
H00 H = 2n
OK0 K = 2n
OOL L = 2n
CYCLE 8

2-Theta TOLERANCE = .05000
 LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT -.04769 for OBS 8
 STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .02377 with DEGREES of FREEDOM 30

	A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL							
.75039E-01	.12969E+00	.15879E+00		90.0000	90.0000	90.0000	154527E-02
R C STNDRD ERRS							
.92470E-05	.30782E-04	.35141E-04		.0000	.0000	.0000	
R C CORRECTIONS							
-.55268E-08	-.37753E-08	.57742E-08		.0000	.0000	.0000	*****
DIRECT CELL							
13.326490	7.710887	6.297592		90.0000	90.0000	90.0000	647.134500
D C STNDRD ERRS							
.001642	.001830	.001394		.0000	.0000	.0000	.146054
D C CORRECTIONS							
.000001	.000000	.000000		.0000	.0000	.0000	.000000

N	D calc	D obs	INT	<AUTHOR >			<PROGRAM>			OBS 2Theta	CALC 2Theta	DIFF 2Theta	FINL WT
				H	K	L	H	K	L				
1	6.6632						2	0	0		13.277		
2	5.6938						1	0	1		15.550		
3	5.0417	5.0416	0	2	1	0C	2	1	0	17.577	17.577	.000	1.0
4	4.8776	4.8899	0	0	1	1C	0	1	1	18.127	18.173	.046	1.0
5	4.5804	4.5802	0	1	1	1C	1	1	1 M	19.364	19.363	-.001	1.0
6	4.5769						2	0	1		19.378		
7	3.9358	3.9398	0	2	1	1C	2	1	1	22.550	22.573	.023	1.0
8	3.8554	3.8548	0	0	2	0C	0	2	0	23.054	23.050	-.004	1.0
9	3.6300	3.6248	0	3	0	1C	3	0	1	24.539	24.503	-.036	1.0
10	3.3371	3.3374	0	2	2	0C	2	2	0 M	26.689	26.692	.003	1.0
11	3.3316						4	0	0		26.736		
12	3.2842	3.2858	0	3	1	1C	3	1	1	27.116	27.129	.013	1.0
13	3.1924	3.1928	0	1	2	1C	1	2	1	27.922	27.925	.003	1.0
14	3.1488	3.1436	0	0	0	2C	0	0	2	28.368	28.320	-.048	1.0
15	3.0644						1	0	2		29.117		
16	3.0584	3.0590	0	4	1	0C	4	1	0	29.170	29.176	.006	1.0
17	2.9487	2.9471	0	2	2	1C	2	2	1 M	30.303	30.287	-.016	1.0
18	2.9449						4	0	1		30.326		
19	2.8478						1	1	2		31.387		
20	2.8469	2.8455	0	2	0	2C	2	0	2 M	31.413	31.397	-.016	1.0
21	2.7511						4	1	1		32.520		
22	2.6707	2.6697	0	2	1	2C	2	1	2	33.541	33.527	-.014	1.0
23	2.6429	2.6432	0	3	2	1C	3	2	1	33.887	33.891	.004	1.0
24	2.5689	2.5702	0	3	0	2C	3	0	2	34.880	34.898	.018	1.0
25	2.5208						4	2	0		35.585		
26	2.4545	2.4532	0	5	0	1C	5	0	1	36.600	36.580	-.020	1.0
27	2.4388						0	2	2		36.825		
28	2.4372						3	1	2		36.850		
29	2.3989	2.4019	0	1	2	2C	1	2	2 M	37.411	37.459	.048	1.0
30	2.3981						2	3	0		37.473		
31	2.3797						0	3	1		37.773		
32	2.3427						1	3	1		38.394		
33	2.3403						4	2	1		38.434		
34	2.3389						5	1	1		38.458		
35	2.2902						2	2	2		39.309		
36	2.2884	2.2886	0	4	0	2C	4	0	2 M	39.337	39.340	.003	1.0
37	2.2411						2	3	1		40.207		
38	2.2211						6	0	0		40.585		
39	2.1939	2.1947	0	4	1	2C	4	1	2	41.094	41.111	.017	1.0
40	2.1378	2.1380	0	3	2	2C	3	2	2	42.237	42.240	.003	1.0
41	2.1343						6	1	0		42.313		
42	2.0977	2.0974	0	3	3	1C	3	3	1	43.093	43.088	-.005	1.0
43	2.0946						6	0	1		43.154		
44	2.0736						1	0	3		43.613		
45	2.0705	2.0689	0	5	2	1C	5	2	1	43.719	43.682	-.037	1.0
46	2.0351	2.0352	0	4	3	0C	4	3	0 M	44.480	44.483	.003	1.0
47	2.0344						5	0	2		44.500		
48	2.0255						0	1	3		44.705		
49	2.0214	2.0233	0	6	1	1C	6	1	1	44.756	44.801	.045	1.0
50	2.0025						1	1	3		45.247		
51	2.0022						2	0	3		45.254		
52	1.9693						1	3	2		46.053		
53	1.9679						4	2	2		46.088		
54	1.9670	1.9669	0	5	1	2C	5	1	2 M	46.112	46.108	-.004	1.0

55	1.9379					2	1	3				46.842		
56	1.9365					4	3	1				46.880		
57	1.9277					0	4	0				47.105		
58	1.9246	1.9252	0	6	2	0C	6	2	0	47.171		47.187	.016	1.0
59	1.9078					2	3	2				47.627		
60	1.8979					3	0	3				47.890		
61	1.8518					2	4	0				49.162		
62	1.8429	1.8430	0	3	1	3C	3	1	3	49.411		49.413	.002	1.0
63	1.8405					6	2	1				49.482		
64	1.8262					1	2	3				49.896		
65	1.8259	1.8251	0	1	4	1C	1	4	1	M	49.930	49.906	-.024	1.0
66	1.8223					7	0	1				50.010		
67	1.8170					3	3	2				50.168		
68	1.8150					6	0	2				50.227		
69	1.7992					5	2	2				50.697		
70	1.7769					2	2	3				51.382		
71	1.7766					2	4	1				51.391		
72	1.7760					4	0	3				51.407		
73	1.7751	1.7746	0	5	3	1C	5	3	1	M	51.453	51.436	-.017	1.0
74	1.7735					7	1	1				51.487		
75	1.7667					6	1	2				51.699		
76	1.7307					4	1	3				52.856		
77	1.7092					4	3	2				53.576		
78	1.7028					3	2	3				53.792		
79	1.7025					3	4	1				53.801		
80	1.6806					6	3	0				54.563		
81	1.6685					4	4	0				54.989		
82	1.6658					8	0	0				55.086		
83	1.6491					5	0	3				55.692		
84	1.6476					7	2	1				55.749		
85	1.6441					0	4	2				55.878		
86	1.6421	1.6421	0	6	2	2C	6	2	2	55.950	55.950	55.950	.000	1.0
87	1.6317	1.6317	0	1	4	2C	1	4	2	56.341	56.339	56.339	-.002	1.0
88	1.6292					7	0	2				56.435		
89	1.6282					8	1	0				56.469		
90	1.6259					0	3	3				56.560		
91	1.6237	1.6235	0	6	3	1C	6	3	1	56.651	56.641	56.641	-.010	1.0
92	1.6139					1	3	3				57.018		
93	1.6131					4	2	3				57.047		
94	1.6129					4	4	1				57.056		
95	1.6127	1.6122	0	5	1	3C	5	1	3	M	57.081	57.065	-.016	1.0
96	1.6104					8	0	1				57.152		
97	1.5962					2	4	2				57.708		
98	1.5952					5	3	2				57.749		
99	1.5940					7	1	2				57.797		
100	1.5795					2	3	3				58.377		
101	1.5764					8	1	1				58.503		
102	1.5744					0	0	4				58.585		
103	1.5635					1	0	4				59.032		
104	1.5419					3	4	2				59.945		
105	1.5323					1	1	4				60.357		
106	1.5322					2	0	4				60.363		
107	1.5292					8	2	0				60.495		
108	1.5268					3	3	3				60.599		
109	1.5256					6	0	3				60.650		
110	1.5162					5	2	3				61.066		
111	1.5161					5	4	1				61.074		
112	1.5028					2	1	4				61.670		
113	1.5025					2	5	0				61.687		
114	1.5007					7	2	2				61.768		
115	1.4979					0	5	1				61.894		
116	1.4966					6	1	3				61.954		
117	1.4885					1	5	1				62.327		
118	1.4866					7	3	1				62.418		
119	1.4860					8	2	1				62.446		
120	1.4840					3	0	4				62.542		
121	1.4826					6	3	2				62.605		
122	1.4743					4	4	2				62.996		
123	1.4725	1.4718	0	8	0	2C	8	0	2	63.116	63.086	63.086	-.030	1.0
124	1.4614					2	5	1				63.617		
125	1.4612					4	3	3				63.631		
126	1.4576					0	2	4				63.807		
127	1.4572					3	1	4				63.823		
128	1.4559					6	4	0				63.890		

129	1.4489						1	2	4				64.233		
130	1.4463						8	1	2				64.362		
131	1.4414						9	0	1				64.607		
132	1.4239						2	2	4				65.501		
133	1.4235						4	0	4				65.523		
134	1.4194						3	5	1				65.735		
135	1.4186						6	2	3				65.776		
136	1.4184						6	4	1				65.784		
137	1.4169						9	1	1				65.867		
138	1.4119						1	4	3				66.130		
139	1.4102						7	0	3				66.217		
140	1.3998						4	1	4				66.774		
141	1.3995						4	5	0				66.790		
142	1.3993						5	4	2				66.802		
143	1.3979						8	3	0				66.877		
144	1.3887						2	4	3				67.380		
145	1.3880						5	3	3				67.418		
146	1.3872						7	1	3				67.461		
147	1.3849						3	2	4				67.588		
148	1.3776						1	5	2				67.997		
149	1.3760						7	3	2				68.084		
150	1.3755						8	2	2				68.111		
151	1.3662						4	5	1				68.643		
152	1.3647	1.3652	0	8	3	1C	8	3	1		68.700		68.729	.029	1.0
153	1.3560						2	5	2				69.231		
154	1.3556						5	0	4				69.257		
155	1.3525						3	4	3				69.439		
156	1.3501						9	2	1				69.575		
157	1.3400						9	0	2				70.181		
158	1.3358						1	3	4				70.432		
159	1.3354						4	2	4				70.459		
160	1.3351						5	1	4				70.475		
161	1.3326						10	0	0				70.623		
162	1.3244						7	2	3				71.129		
163	1.3243	1.3242	0	7	4	1C	7	4	1	M	71.140		71.137	-.003	1.0
164	1.3222						3	5	2				71.265		
165	1.3214						6	4	2				71.313		
166	1.3202						9	1	2				71.392		
167	1.3161						2	3	4				71.647		
168	1.3132						10	1	0				71.831		
169	1.3119						6	3	3				71.910		
170	1.3062	1.3061	0	4	4	3C	4	4	3	M	72.284		72.276	-.008	1.0
171	1.3058						5	5	1				72.299		
172	1.3049						8	0	3				72.360		
173	1.3038						10	0	1				72.431		
174	1.2866						8	1	3				73.556		
175	1.2855						10	1	1				73.626		
176	1.2851						0	6	0				73.652		
177	1.2851						3	3	4				73.652		
178	1.2844						6	0	4				73.699		
179	1.2789						4	5	2				74.073		
180	1.2788						5	2	4				74.077		
181	1.2777						8	3	2				74.156		
182	1.2670						6	1	4				74.887		
183	1.2668						6	5	0				74.902		
184	1.2657						9	2	2				74.976		
185	1.2619						2	6	0				75.242		
186	1.2604						8	4	0				75.345		
187	1.2595						10	2	0				75.407		
188	1.2572						9	3	1				75.571		
189	1.2539						1	0	5				75.803		
190	1.2536						1	6	1				75.826		
191	1.2531						5	4	3				75.860		
192	1.2452						4	3	4				76.427		
193	1.2443						7	4	2				76.495		
194	1.2430						0	1	5				76.587		
195	1.2428						0	5	3				76.602		
196	1.2419						6	5	1				76.671		
197	1.2377						1	1	5				76.980		
198	1.2376						2	0	5				76.985		
199	1.2375						1	5	3				76.995		
200	1.2373	1.2369	0	2	6	1C	2	6	1	M	77.039		77.008	-.031	1.0
201	1.2364						7	3	3				77.077		
202	1.2360						8	2	3				77.103		

203	1.2359						8	4	1			77.110		
204	1.2351	1.2347	0	10	2	1C	10	2	1	77.203	77.172	-.031	1.0	
205	1.2290	1.2289	0	5	5	2C	5	5	2	77.629	77.627	-.002	1.0	
206	1.2273						10	0	2		77.755			
207	1.2220						2	1	5		78.156			
208	1.2218						2	5	3		78.171			
209	1.2194						0	4	4		78.352			
210	1.2186	1.2182	0	6	2	4C	6	2	4	78.446	78.414	-.032	1.0	
211	1.2143						1	4	4		78.743			
212	1.2133						7	0	4		78.825			
213	1.2120						10	1	2		78.923			
214	1.2118						3	0	5		78.943			
215	1.2115						3	6	1		78.965			
216	1.2100						9	0	3		79.080			
217	1.1995						2	4	4		79.912			
218	1.1990						4	6	0		79.947			
219	1.1990						5	3	4		79.948			
220	1.1985						7	1	4		79.988			
221	1.1971						3	1	5		80.106			
222	1.1969						3	5	3		80.120			
223	1.1963						6	4	3		80.166			
224	1.1954						9	1	3		80.242			
225	1.1924						1	2	5		80.479			
226	1.1899						0	6	2		80.690			
227	1.1897						11	0	1		80.704			
228	1.1882						9	3	2		80.827			
229	1.1851						1	6	2		81.077			
230	1.1831						10	3	0		81.248			
231	1.1784	1.1785	0	2	2	5C	2	2	5 M	81.629	81.641	.012	1.0	
232	1.1781						4	0	5		81.662			
233	1.1779						4	6	1		81.684			
234	1.1772						7	5	1		81.740			
235	1.1759	1.1763	0	3	4	4C	3	4	4 M	81.813	81.851	.038	1.0	
236	1.1758						11	1	1		81.861			
237	1.1752						6	5	2		81.907			
238	1.1713						2	6	2		82.238			
239	1.1701	1.1699	0	8	4	2C	8	4	2 M	82.359	82.339	-.020	1.0	
240	1.1694						10	2	2		82.400			
241	1.1646						4	1	5		82.816			
242	1.1645						4	5	3		82.831			
243	1.1635						8	3	3		82.911			
244	1.1627						10	3	1		82.979			
245	1.1573						7	2	4		83.456			
246	1.1560						3	2	5		83.572			
247	1.1545						9	2	3		83.708			
248	1.1544						9	4	1		83.715			
249	1.1493						3	6	2		84.166			
250	1.1490						6	3	4		84.201			
251	1.1451						4	4	4		84.550			
252	1.1442						8	0	4		84.631			
253	1.1388						5	0	5		85.131			
254	1.1385						5	6	1		85.153			
255	1.1382						7	4	3		85.186			
256	1.1368						11	2	1		85.314			
257	1.1318						8	1	4		85.778			
258	1.1317						8	5	0		85.793			
259	1.1310						0	3	5		85.854			
260	1.1307						11	0	2		85.885			
261	1.1270						1	3	5		86.238			
262	1.1267						4	2	5		86.263			
263	1.1265						5	1	5		86.278			
264	1.1264						5	5	3		86.292			
265	1.1251						10	0	3		86.418			
266	1.1205						4	6	2		86.855			
267	1.1200						7	5	2		86.910			
268	1.1187	1.1186	0	11	1	2C	11	1	2	87.047	87.030	-.017	1.0	
269	1.1151						2	3	5		87.388			
270	1.1138						8	5	1		87.510			
271	1.1133						10	1	3		87.563			
272	1.1124	1.1128	0	6	6	0C	6	6	0 M	87.613	87.655	.042	1.0	
273	1.1105						12	0	0		87.836			
274	1.1089						5	4	4		88.004			
275	1.1075						10	3	2		88.140			
276	1.1003						9	4	2		88.871			

277	1.0992						12	1	0			88.980		
278	1.0980	1.0979	0	1	5	4C	1	5	4	89.110	89.107	-0.003	1.0	
279	1.0972						7	3	4		89.188			
280	1.0969						8	2	4		89.213			
281	1.0962						10	4	0		89.287			
282	1.0961						3	3	5		89.303			
283	1.0956						6	0	5		89.348			
284	1.0954						6	6	1		89.370			
285	1.0947						9	3	3		89.438			
286	1.0937						12	0	1		89.551			
287	1.0924						1	6	3		89.686			
288	1.0921						5	2	5		89.711			
289	1.0869						2	5	4		90.256			
290	1.0868						2	7	0		90.271			
291	1.0865						5	6	2		90.302			
292	1.0851						0	7	1		90.454			
293	1.0850						11	2	2		90.462			
294	1.0847						6	1	5		90.492			
295	1.0846						6	5	3		90.507			
296	1.0828						12	1	1		90.694			
297	1.0815	1.0820	0	2	6	3C	2	6	3	M	90.787	90.834	.047	1.0
298	1.0815						1	7	1		90.837			
299	1.0806						8	4	3		90.935			
300	1.0800						10	2	3		90.995			
301	1.0800						10	4	1		91.002			
302	1.0796						11	3	1		91.037			
303	1.0786	1.0789	0	9	0	4C	9	0	4	91.121	91.147	.026	1.0	
304	1.0710						4	3	5		91.984			
305	1.0710						2	7	1		91.986			
306	1.0693						3	5	4		92.171			
307	1.0689						6	4	4		92.216			
308	1.0682						9	1	4		92.291			
309	1.0672						12	2	0		92.411			
310	1.0650						8	5	2		92.655			
311	1.0641						3	6	3		92.750			
312	1.0541						3	7	1		93.902			
313	1.0539						6	2	5		93.926			
314	1.0531						9	5	1		94.023			
315	1.0522						12	2	1		94.129			
316	1.0511						1	4	5		94.249			
317	1.0504						7	0	5		94.330			
318	1.0503						7	6	1		94.352			
319	1.0496						0	0	6		94.429			
320	1.0493						11	0	3		94.465			
321	1.0488	1.0490	0	6	6	2C	6	6	2	M	94.494	94.518	.024	1.0
322	1.0473	1.0474	0	12	0	2C	12	0	2		94.691	94.699	.008	1.0
323	1.0464						1	0	6		94.813			
324	1.0460						4	5	4		94.856			
325	1.0459						4	7	0		94.871			
326	1.0453						8	3	4		94.937			
327	1.0414						2	4	5		95.402			
328	1.0412						4	6	3		95.437			
329	1.0412						5	3	5		95.437			
330	1.0408						7	1	5		95.477			
331	1.0407						7	5	3		95.492			
332	1.0397						11	1	3		95.613			
333	1.0387	1.0390	0	9	2	4C	9	2	4	95.704	95.731	.027	1.0	
334	1.0378						12	1	2		95.848			
335	1.0369						1	1	6		95.961			
336	1.0368						2	0	6		95.966			
337	1.0366						1	7	2		95.991			
338	1.0353						10	4	2		96.157			
339	1.0350						11	3	2		96.192			
340	1.0317						4	7	1		96.594			

REFLECTION SUMMARY for ENTIRE PATTERN:
ESTIMATED RESOLUTION = .050 deg 2-Theta

THEORETICAL # of LINES = 340
THEORETICAL RESOLVABLE = 232
UNIQUE OBSERVED LINES = 53

TOTAL LINES INPUT= 53
NUMBER INDEXED= 53

```
NUMBER UNINDEXED=    0
NUMBER FLAGGED   =    0

***** FOR INDEXED LINES *****

AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE = .001
# with DIFF > +0.05(2-Theta) = 0
# with DIFF < -0.05(2-Theta) = 0

C/SIGMA (NON-RANDOM ERROR TEST) = .38

M(20) = 22.0 (DLIMIT = 2.1896, # POSSIBLE = 39)
X(20) = 0

F(30) = 24.5 (DELTA 2-Theta = .0166, # POSSIBLE = 74)
```