

## Tesis de Posgrado

# Aplicación del formalismo superespacial A la descripción de estructuras conmensuradas : estudio del sistema Bi2 03-Sr0

Parisi, Francisco Eduardo Alberto

1994

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Parisi, Francisco Eduardo Alberto. (1994). Aplicación del formalismo superespacial A la descripción de estructuras conmensuradas : estudio del sistema Bi2 03-Sr0. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2650\\_Parisi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2650_Parisi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Parisi, Francisco Eduardo Alberto. "Aplicación del formalismo superespacial A la descripción de estructuras conmensuradas : estudio del sistema Bi2 03-Sr0". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1994.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2650\\_Parisi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2650_Parisi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Aplicación del Formalismo Superespacial A la  
Descripción de Estructuras Conmensuradas.  
Estudio del Sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ .**

*Francisco E. A. Parisi*

Director de Tesis: Dr. Ricardo F. Baggio.

Lugar de Trabajo: Dto. de Física, Div. Física del Sólido, C.N.E.A.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.  
Marzo de 1994

*Tesis  
2650  
Ej. 2.*

*A Marcela,  
que me enseñó la ciencia de convivir  
A Andrés,  
que me enseñó que Plutón tiene una luna llamada Caronte.*

## Agradecimientos

Concretar este trabajo, lo saben bien quienes han compartido conmigo todos estos años, no ha sido tarea fácil, y no lo habría logrado sin el aporte humano excepcional que recibí de todos y cada uno de los miembros de la División Física del Sólido, para ellos mi agradecimiento general.

Al Departamento de Física, por otorgarme un lugar de trabajo y la beca para realizarlo.

Al Dr. Andrés Kreiner, jefe del Departamento de Física, por su constante apoyo y confianza, que los necesité más de una vez.

Al Dr. J. M. Pérez-Mato, de la Universidad del País Vasco, quien con una simple frase ("ten cuidado con las fases") me alertó sobre un problema que terminaría siendo fundamental en el desarrollo de este trabajo.

A mis ex-compañeros, becarios caídos en cumplimiento del deber, Alfredo, Andrés, Marcelo, Juan y Sebastián.

A Ade, que nos cuidó a todos.

A Ricardo Baggio, mi director, quien aceptó el desafío de internarse en los vericuetos de las estructuras moduladas.

A Vittorio, con quien compartí charlas sobre física y fútbol.

A Patricia, Estela y Griselda, por su preocupación y compañía constante.

A Daniel, con quien fue un gusto compartir las vicisitudes de un laboratorio agobiado por los años.

A Rubén y Javier, amigos de la última hora, tipos raros pero buena gente; a Mónica, por su compañía.

A Gabriela, que me brindó mucho más que la química contenida en este trabajo.

A Marga, quien por carácter transitivo hizo contribuciones fundamentales a la concreción de este trabajo, y le estoy en deuda.

A Ana, por una enorme lista de cosas, pero más que nada por su afecto.

A Mary, a quien respeto, admiro y quiero. Este trabajo es en buena medida mérito de ella, espero no haberla defraudado.

A Andrea, que me ayudó a sortear los peores momentos, y con quien tuve el placer de compartir estos años.

A Pablo, simplemente.

A Marcela y Andrés, por todo.

## Resumen

El formalismo superespacial es una herramienta poderosa para la descripción de estructuras moduladas inconmensuradas. El mismo consiste en la definición de un supercristal en un espacio de dimensión  $((3 + d))$ , siendo  $d$  el número de vectores de modulación independientes. El factor de estructura y los operadores de simetría se construyen en este espacio multidimensional. En este trabajo hemos estudiado la aplicación del formalismo de los grupos superespaciales a la descripción de estructuras moduladas conmensuradas, comúnmente denominadas superestructuras. Para estas estructuras existen dos posibles grupos superespaciales que contienen la simetría real de la superestructura: uno de baja simetría superespacial, y otro de alta simetría. Aquí mostramos que la descripción de alta simetría está relacionada con la existencia de al menos dos secciones independientes en el supercristal con la simetría tridimensional de la superestructura. Hasta el momento la fórmula para calcular los factores de estructura para estructuras conmensuradas incluye sólo una de esas secciones, y por lo tanto permite únicamente la descripción con un grupo superespacial de baja simetría. Se presenta una conveniente generalización del mismo. Con las modificaciones introducidas hemos refinado la estructura de la fase conmensurada del compuesto  $Rb_2ZnCl_4$ . Se discuten las ventajas de adoptar la formulación propuesta.

Por otro lado hemos realizado el estudio experimental de compuestos pertenecientes a la familia  $(1 - x)Bi_2O_3 - xSrO$ , mediante difracción de rayos-X y análisis térmico diferencial. Entre  $x = 0.18$  y  $x = 0.40$  se estabiliza una fase romboédrica. Los patrones de difracción de todos los compuestos pertenecientes a esa fase mostraron la existencia de reflexiones satélites, indicando la existencia de una modulación bidimensional en el plano basal hexagonal. La modulación observada es conmensurada con la red base en la zona de baja concentración de  $SrO$ , e inconmensurada en la de alta concentración, en la cual los vectores de modulación dependen de  $x$ . Se discute la probable conformación del diagrama de fases en ese rango de concentración. En base a los resultados experimentales obtenidos se construyó un modelo tendiente a explicar las principales características observadas en el sistema. El mismo se basa en considerar la ocupación fraccionaria de los sitios catiónicos donde coexisten átomos de  $Bi$  y  $Sr$  como la causa primordial de la modulación. Del análisis del modelo planteado surge como relevante el acoplamiento entre modos de ocupación y desplazamiento a la hora de explicar los resultados experimentales. Se discute además la posibilidad de que exista segregación parcial de fases en la zona próxima a la "transición" inconmensurada-conmensurada.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción General</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Teoría Superespacial</b>	<b>12</b>
2.1	Construcción del supercristal . . . . .	13
2.2	Construcción del grupo superespacial . . . . .	18
2.3	El Factor de Estructura	21
<b>3</b>	<b>Descripción de Estructuras Moduladas Conmensuradas con el Formalismo Superespacial</b>	<b>25</b>
3.1	Simetría Superespacial . . . . .	27
3.2	El Factor de Estructura . . . . .	29
3.3	Ejemplo . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Aplicación del Formalismo</b>	<b>39</b>
4.1	El Compuesto Tetraclorozincato de Rubidio . . . . .	39
4.2	Determinación del Grupo Superespacial . . . . .	41

	2
4.3 Refinamiento de la Estructura . . . . .	44
4.3.1 Grupo superespacial de baja simetría ( $P_{\overline{1s}\overline{1}}^{P2_1cn}$ ) . . . . .	45
4.3.2 Grupo superespacial de alta simetría ( $P_{ss\overline{1}}^{Pmcn}$ ) . . . . .	47
4.3.3 Análisis de Simetría . . . . .	53
<b>5 El Sistema <math>Bi_2O_3 - SrO</math>.</b>	<b>58</b>
5.1 Experimental . . . . .	61
5.2 Descripción Superespacial . . . . .	68
5.2.1 Análisis de la fase modulada . . . . .	70
<b>6 Descripción Teórica del Sistema <math>Bi_2O_3 - SrO</math></b>	<b>74</b>
6.1 Modelo para la Energía Libre . . . . .	75
6.2 Aplicación al Sistema $Bi_2O_3 - SrO$ . . . . .	80
6.2.1 Cálculos de Energía Libre . . . . .	82
6.2.2 Análisis de $V_{eff}(k)$ . . . . .	90
6.2.3 El Diagrama de Fases. . . . .	95
Apéndice	104
Conclusiones	106
Referencias . . . . .	109

# Capítulo 1

## Introducción General

Durante muchos años la definición de estado cristalino y la periodicidad se han constituido en términos inseparables, aceptándose que ésta es, más que cualquier otra, la característica fundamental de los cristales. Periodicidad, repetición y orden son ideas que están íntimamente unidas, y si bien este orden en los cristales no es perfecto, debido a la presencia de defectos y superficies límites, sí podemos considerar que los cristales poseen, a nivel microscópico, un orden de largo alcance. Esto significa que uno conoce la estructura del cristal si conoce la estructura de la celda unidad. En ese caso, la información sobre el cristal ideal infinito está contenida en un volumen de unos pocos  $\text{Å}^3$ .

Por otro lado, un cristal puede contener tal abundancia de defectos e impurezas como para que la simetría traslacional se pierda completamente, como sucede en los vidrios o los sistemas amorfos, en los cuales uno debería, en principio, especificar la posición de cada átomo del material para conocer su estructura.

Entre estos casos extremos se conocen hoy en día un gran número de sistemas físicos que poseen aproximadamente el mismo grado de orden que un cristal ideal, pero para los cuales es necesario especificar más información. De hecho, hay una serie continua de estructuras entre el estado cristalino puro con simetría traslacional y los sistemas completamente aleatorios.

Los materiales con simetría traslacional se identifican claramente por su diagrama de difracción, el cual en estos casos consiste en picos agudos de Bragg localizados en



los puntos de una red (recíproca) tridimensional.

En 1953 se descubrió que existen cristales magnéticos con un orden helicoidal de los espines cuyo paso no coincide con la periodicidad de la red sobre la que están montados. Sin embargo, esta característica fue considerada como particular de los sistemas magnéticos, no afectando a la estructura cristalina. En 1960 se tuvo la primera evidencia de la existencia de materiales con espectros de difracción que involucraban puntos no pertenecientes a una red tridimensional. En algunas aleaciones se observó que el diagrama de difracción podía descomponerse en dos grupos de reflexiones: unas intensas, que definían una red tridimensional que fue llamada red base; otras débiles, que se dieron en llamar satélites, con coordenadas que no podían escribirse como fracciones simples respecto de los vectores de la red base. Más tarde se observó, en algunos sistemas, que los puntos satélites presentaban una dependencia continua con la temperatura respecto a los vectores de la base, echando por tierra la idea de índices fraccionarios y dando lugar al concepto de cristales incommensurados.

Pero es evidente que la imposibilidad de discernir un valor irracional de uno racional infinitamente próximo, en un proceso de medida, resta, aparentemente, validez al método de discriminación que estamos adoptando. A causa de los efectos de tamaño y desorden, los picos de difracción no son infinitamente agudos y, por lo tanto, siempre es posible asignar índices racionales a una reflexión satélite, si bien el denominador en esa fracción puede ser grande. Por ello debe indicarse que el hecho físico importante, subyacente en la definición de fase incommensurada que acabamos de dar, es la variación, con las variables termodinámicas, de la longitud de onda de la modulación. Esto es, la variación continua de los valores de los índices asignados a las reflexiones satélites.

Estrictamente hablando, aún en el caso en que la posición de los puntos satélite respecto de la red base cambie con la temperatura o la presión, esto no puede considerarse como prueba de incommensurabilidad, dado que uno puede imaginarse que los picos "saltan" entre posiciones racionales. En algunos casos esos saltos han podido ser observados experimentalmente. Sin embargo, el concepto de cristal incommensurado parece ser el más apropiado, aún en el caso en que represente solo una idealización de un estado cristalino estable. Lo mismo puede decirse de las estructuras de período largo. Como fue mencionado, algunas aleaciones metálicas requieren para su descripción una superestructura de celda unidad extremadamente grande o, lo que es lo mismo, indexar los satélites con índices racionales del tipo  $L/N$ , con  $N$  grande. Cuando se cambia levemente la composición, estos índices racionales pueden cambiar a  $L'/N'$ . Si bien estos números son racionales su valor específico es lo de menos, lo importante en este caso es su relación mutua, la cual puede ser tenida en cuenta considerando índices rea-

les y, por lo tanto, tratando a esos compuestos en un pie de igualdad como cristales incommensurados.

De lo expuesto resulta claro que puede existir orden de largo alcance que dé lugar a picos de Bragg agudos sin la necesidad de una red periódica. En todos los cristales incommensurados las reflexiones de Bragg se indexan con un conjunto de números enteros, evitándose así los índices reales. Como contraparte, la indexación del diagrama de difracción requiere más que los tres índices habituales. Esto refleja la propiedad básica de que los vectores de onda de la transformada de Fourier de una función representativa del cristal (por ejemplo, la densidad electrónica) tienen la forma:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^*, \quad h_i \text{ enteros} \quad (1.1)$$

Este vector pertenece a una cuasi-red de rango  $n$ , en la cual no hay una combinación lineal racional de los  $n$  vectores  $\mathbf{a}_i^*$  que dé cero. La dimensión es la del espacio (recíproco) expandido por los vectores  $\mathbf{a}_i^*$ . Cuando el rango y la dimensión coinciden, el vector  $\mathbf{k}$  pertenece a una red de dimensión  $n$ , y la función tiene periodicidad. Cuando el rango es mayor que la dimensión, la función es cuasi-periódica. El desarrollo de la cristalografía ha mostrado que, en general, las fases cristalinas son cuasi-periódicas. Entre ellas están, por supuesto, las periódicas; el resto son las incommensuradas.

La caracterización usual de la simetría cristalina en términos de los 230 grupos espaciales no se aplica a fases incommensuradas. Sin embargo, la presencia en los patrones de difracción correspondientes a estas estructuras de extinciones sistemáticas tanto en las reflexiones principales como en las satélites indujeron a intentar dotar a las fases incommensuradas de algún tipo de simetría. Esto es posible de realizar, extendiendo el concepto de simetría Euclidiana de un cristal, considerando la cuasi-red definida por (1.1) como la proyección de una red de dimensión  $n$  ( $n \geq 4$ ). Esto lleva al embebido de una fase incommensurada en un espacio de  $n$  dimensiones. El grupo de simetría que se obtiene de esta forma es por lo tanto un grupo de simetría cristalográfico de dimensión  $n$ , que proporciona la simetría oculta del cristal incommensurado tridimensional. Las bases de esta teoría aparecieron esbozadas originalmente en un artículo de de Wolff en 1974 [1] y fueron desarrolladas rigurosamente en 1977 [2], estableciéndose el concepto de grupo superespacial de simetría, que ha sido posteriormente clarificado y extendido [3-9]. El espacio Euclidiano de dimensión  $n = (3 + d)$  ( $d$  entero) en el cual se definen los grupos de simetría superespacial se llama superespacio, que se construye como suma directa del espacio real  $R_3$  y de un denominado espacio interno de dimensión  $d$ . Este número de dimensiones internas coincide con el número de vectores

de onda racionalmente independientes asociados a la distorsión estructural, y con los cuales se caracterizan las reflexiones satélites de los diagramas de difracción. En este superespacio se embebe el hipotético supercristal  $3 + d$  dimensional, cuya característica fundamental es la recuperación de la periodicidad que la estructura ha perdido en el espacio real. Esta construcción, carente de significado físico, permite una extensión directa de las técnicas habitualmente utilizadas en el análisis estructural de los cristales. De este modo puede construirse un factor de estructura [1,10], que describe la red recíproca superespacial periódica, cuyas propiedades de transformación, bajo los elementos de simetría del grupo superespacial dan cuenta de la simetría puntual y de las extinciones sistemáticas que aparecen en los diagramas de difracción de las fases inconmensuradas. Esta teoría se ha denominado Teoría Superespacial.

En los últimos quince años se han puesto en evidencia la existencia de fases inconmensuradas en una gran variedad de materiales sólidos: conductores, semiconductores, aislantes, minerales, sustancias orgánicas y, recientemente, en los superconductores de alta temperatura crítica que contienen bismuto, relanzándose la investigación de las peculiaridades características que presentan estas fases pseudocristalinas. El origen de la inconmensurabilidad puede deberse a fenómenos muy diferentes, y de acuerdo con ellos uno puede distinguir entre distintos tipos de fases inconmensuradas. Una clase importante de ellas son las *estructuras moduladas*, a las cuales nos referiremos en este trabajo. Las estructuras de estas fases pueden describirse como una pequeña distorsión (periódica) que modula uno o varios parámetros de la estructura de la fase de la que provienen, llamada fase normal o prototipo. Una característica importante de las fases moduladas es que no necesariamente deben ser inconmensuradas. Si el período espacial de la modulación es un múltiplo entero de las traslaciones de la red de la fase prototipo, la nueva estructura será periódica y podrá caracterizarse su simetría por un grupo espacial. A estas fases se las denomina comúnmente fases moduladas commensuradas. Si, por el contrario, la modulación es inconmensurada (en el sentido exacto del concepto de medida) con las traslaciones de la red de la estructura original se perderá la periodicidad microscópica en la dirección de la modulación, apareciendo una fase inconmensurada. La aparición de fases moduladas está asociada normalmente a transiciones de fase estructurales, observándose en la gran mayoría de los casos la secuencia de fases normal—inconmensurada—commensurada al bajar la temperatura. Este hecho ha motivado a la descripción de las fases moduladas tanto inconmensuradas como commensuradas con el mismo formalismo superespacial, con la única restricción de que la estructura commensurada debe poseer simetría de red tridimensional.

Dependiendo de la magnitud que se module, se pueden clasificar las fases moduladas en cinco grupos :

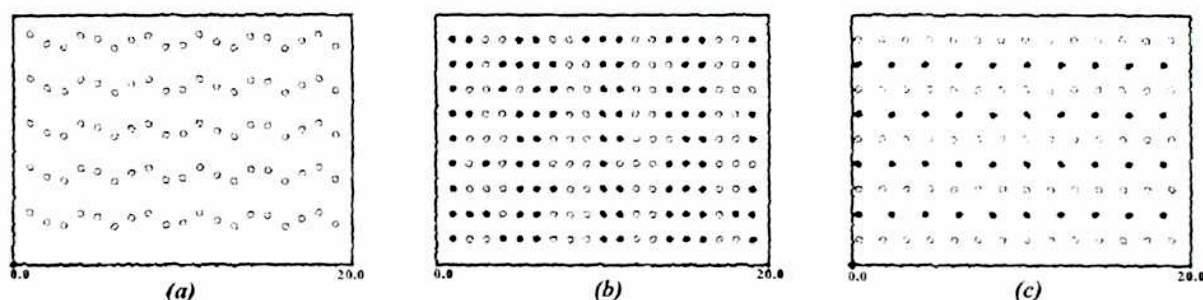


Figura 1.1: Tres tipos de fases cristalinas moduladas: a) Modulación transversal con vector de onda  $0.2881 a^*$ . b) Modulación ocupacional: la probabilidad de encontrar un átomo  $A$  (círculos negros) en una posición de la red  $n$  está dada por  $\cos(qn)$ , con  $q=0.2881 a^*$ . En los planos perpendiculares al eje  $a$  los átomos  $A$  están estadísticamente distribuidos con esa probabilidad. Los átomos  $B$  (círculos blancos) se distribuyen en los lugares restantes. c) Estructura compuesta: hay presentes simultáneamente dos redes, una con constantes de red  $a, b$  y  $c$ , la otra con  $a', b'$  y  $c'$ , con  $a/a'=1.4085$ .

- a) Fases moduladas de desplazamiento
- b) Fases moduladas sustitucionales
- c) Fases moduladas de densidad de carga (CDW)
- d) Fases moduladas de spin
- e) Fases moduladas de intercalación

En la Figura 1.1 se muestran ejemplos de algunos de estos tipos. La Figura 1.1a corresponde a una modulación transversal de desplazamiento, en la cual cada átomo se desplaza en la dirección perpendicular a la de modulación. La Figura 1.1b corresponde a una modulación sustitucional, en la cual la modulación involucra la probabilidad de ocupación de un átomo dado en los sitios cristalográficos de la estructura base. La Figura 1.1c corresponde a una fase modulada de intercalación o compuesta, consistente en dos sistemas cuyas estructuras básicas son mutuamente inconmensuradas.

La aproximación superespacial ha podido ser aplicada con éxito en el análisis estructural de fases moduladas inconmensuradas y commensuradas, lo que ha permitido

obtener los parámetros que definen la modulación atómica, que junto con las posiciones de los átomos en la estructura básica describen completamente una estructura modulada. Una recopilación bastante completa de resultados experimentales en sistemas modulados fue realizada recientemente por Cummins [11].

Otras investigaciones relacionadas con estas fases se han centrado en el estudio de las transiciones de fase a las que normalmente están asociadas. Una simple inspección de los modelos que se han utilizado durante casi treinta años para la descripción teórica de fases moduladas nos muestra diferentes tipos de aproximación al problema. La primera aproximación teórica al tratamiento de fases incommensuradas fue realizada en el marco de la teoría fenomenológica de Landau [12]. Un segundo tipo de teoría es la semimicroscópica, que toma en cuenta la estructura discreta del sistema y discute sus propiedades en término de las interacciones interatómicas. Con este tipo de teorías se puede entender el comportamiento esencial de los sistemas con fases incommensuradas, si bien no puede (ni pretende) dar cuenta de detalles finos de las observaciones experimentales. Finalmente, un tercer tipo son los modelos realmente microscópicos, en término de interacciones realistas, que pueden explicar las propiedades de materiales específicos.

Para una variedad de sistemas que presentan fases incommensuradas el origen de las mismas es más o menos claro. Fases de este tipo pueden presentarse en sistemas con un importante acoplamiento electrón-fonón. En estas estructuras se produce una inestabilidad de Pierls, que da una distorsión periódica de la red cuyo vector de onda es el doble del vector de onda de Fermi. Cuando este último es incommensurado, la inestabilidad produce una fase incommensurada.

Un modelo para estructuras intercrecidas fue introducido por Dhelinger [13], y se lo conoce como modelo de Frenkel-Kontorova. Este consiste en considerar una cadena armónica ubicada en un potencial sinusoidal periódico que simula el sustrato. La fase incommensurada se genera debido a la competencia entre las periodicidades involucradas. Este modelo no se aplica a materiales aisladores. Para estos sistemas se han desarrollado modelos en los cuales las fuerzas interatómicas de distinto rango producen frustración y, por lo tanto, favorecen diferentes periodicidades.

Respecto de las teorías realmente microscópicas, algunos estudios han clarificado el origen de la inestabilidad de la fase de alta temperatura. Haque y Hardy [14] estudiaron la dinámica de red del  $K_2SeO_4$ . Usando un modelo de ión rígido, interacciones de corto alcance y la aproximación cuasi-armónica mostraron que una rama óptica de simetría  $\Sigma_2$  se ablandaba para un vector de onda próximo a  $\frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ . Más recientemente, Etxebarria

y colaboradores [15] realizaron un estudio completo de los compuestos  $A_2BX_4$ , usando un modelo de fuerzas empírico basado en la estabilidad de las estructuras de alta temperatura.

Uno de los compuestos más analizados es sin duda el  $NaNO_2$ , en el cual la transición de fase no es producida por un modo blando. El compuesto fue estudiado, entre otros, por Ehrhardt y Michel [16], quienes consideraron el acoplamiento bilineal entre el parámetro de orden orientacional y el desplazamiento de los iones en la red debido a un modo acústico, atribuyéndose el mecanismo de la transición a fuerzas de corto alcance. Nauts [17] estudió un modelo de campo medio, lo que también fue realizado por Massidda [18] considerando solamente interacciones dipolares.

La mayoría de estos modelos están dirigidos a dar cuenta de fases con modulación de desplazamiento, salvo en el caso del  $NaNO_2$ . Los sistemas sustitucionales han sido estudiados básicamente con el modelo de Ising en todas sus versiones, referidos en general a redes de dipolos.

Los puntos esenciales que resumen los resultados obtenidos con estas teorías son los siguientes:

- a) Las fases inconmensuradas poseen una estabilidad limitada a un intervalo de temperatura  $(T_i, T_c)$ , y aparecen asociadas normalmente a una secuencia de transiciones. La temperatura más elevada,  $T_i$ , corresponde a una transición, generalmente continua, entre una fase cristalina ordinaria (fase normal o prototipo cuya periodicidad microscópica sirve de referencia), y la fase inconmensurada. La temperatura  $T_c$  está asociada al anclaje del período espacial de la modulación en un múltiplo (simple en los compuestos conocidos) de las traslaciones de la red. Tal transición (denominada transición lock-in) aparece, en general, como discontinua; tras ella se estabiliza una fase,  $C$  (fase lock-in por extensión), cristalina, commensurada y ligeramente distorsionada respecto a la fase normal.
- b) Desde el punto de vista de la teoría de Landau, en algunas de las transiciones normal-inconmensurada cobra especial sentido el incumplimiento de la condición de Lifshitz, requerida por condicionamientos de simetría [19,20]. La presencia de términos invariantes de Lifshitz conlleva la obtención de configuraciones de energía mínima para soluciones espacialmente inhomogéneas del parámetro de orden [21].
- c) Dentro del rango de existencia de la fase inconmensurada, se predice el hecho experimental mencionado de la variación con la temperatura del vector (o vectores) de onda de la modulación, pudiéndose distinguir en este comportamiento dos zonas.
- d) En las dos zonas de temperatura señaladas precedentemente, la composición de la distorsión es diferente. En la región en la que el vector de onda de la modulación

permanece casi constante, la distorsión, puramente sinusoidal, es la asociada únicamente al parámetro de orden de la transición, mientras que en la zona próxima a la temperatura de transición a la fase conmensurada, la onda periódica es una función escalón debido a la importante contribución de los armónicos de orden superior de la distorsión primaria. El sistema está constituido, entonces, por regiones cristalinas correspondientes a la estructura lock-in, separadas por estrechas regiones de transición, llamadas disconmensuraciones o solitones espaciales, que forman una red regular.

e) Una propiedad importante de las fases incommensuradas es la posibilidad de un deslizamiento libre de la onda de modulación en la dirección del vector de onda. Tal deslizamiento no cambia el estado global del sistema, es decir que este posee una degeneración continua en cuanto a la fase de la modulación se refiere. Cuando se estabiliza la fase lock-in, las posiciones atómicas equi-energéticas están asociadas a un número pequeño de valores discretos de la fase de la distorsión.

Esta breve reseña de las principales características de las fases moduladas en general brinda el marco en el cual se inscribe el presente trabajo.

En el transcurso del trabajo que se resume hemos intentado acercarnos al conocimiento de las fases moduladas, su descripción y su análisis estructural por difracción de rayos-X. Dentro de ese marco general hemos estudiado dos problemas distintos. El primero de ellos se refiere a la aplicación del formalismo superespacial a la descripción de fases moduladas conmensuradas, desde el punto de vista de su simetría superespacial. Este trabajo nos ha llevado a una nueva formulación del factor de estructura para estas fases dentro de la teoría superespacial, que generaliza una ya existente y permite utilizar todas las potencialidades del formalismo en el refinamiento de este tipo de estructuras, las cuales son analizadas con un ejemplo concreto. En segundo lugar se realizó el estudio experimental de compuestos de la familia  $(1-x)Bi_2O_3 - xSrO$ , en los cuales se determinó la existencia de fases moduladas conmensuradas e incommensuradas, se caracterizó su diagrama de fases respecto de la modulación observada y se analizó un modelo teórico tendiente a explicar las principales características del sistema.

La distribución del trabajo por capítulos es la siguiente. En el Capítulo 2 se dan las bases de la Teoría Superespacial. Este capítulo sirve además para introducir la terminología que se empleará a lo largo de este trabajo. En el Capítulo 3 se analiza la aplicación del formalismo superespacial a fases conmensuradas y se deriva una expresión general para el factor de estructura que describe estas fases dentro de ese formalismo. El Capítulo 4 está dedicado a la aplicación de la formulación desarrollada en el Capítulo 3 al caso específico de la estructura de la fase conmensurada del compuesto  $Rb_2ZnCl_4$ , el cual sirve como ejemplo de las ventajas de la descripción desarrollada. El Capítulo 5

contiene los resultados experimentales obtenidos durante el estudio del sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ . En el Capítulo 6 se presenta un estudio teórico de este sistema, con el cual se pretende explicar sus principales características en base a un modelo semimicroscópico.



## Capítulo 2

# Teoría Superespacial

En este capítulo se pretende dar una descripción de las ideas en que se basa la aproximación superespacial dentro del marco general de la cristalografía en  $n$  dimensiones. El desarrollo conceptual involucrado tiene dos ramas perfectamente definidas: la experimental y la teórica. La experimental está relacionada con el descubrimiento de la fase inconmensurada del compuesto  $Na_2CO_3$  por P. M. de Wolff y colaboradores [22] y su descripción en términos de un parámetro de fase modulado en adición a las coordenadas espaciales [23]. En la rama teórica, el considerar a un cristal con sus vibraciones térmicas como el prototipo de un sistema físico que posee una simetría de red en el espacio-tiempo llevó al desarrollo de una cristalografía en el espacio-tiempo [24]. Una estructura modulada puede considerarse como un cristal en el cual las vibraciones han sido congeladas, y la descripción hecha por de Wolff [1] vista desde el espacio-tiempo corresponde a una aproximación Newtoniana, en la cual el tiempo es un parámetro, en vez de la descripción covariante relativista en la cual el tiempo es una coordenada.

La derivación de la simetría de la fase modulada unidimensional del  $Na_2CO_3$  fue realizada en 1976 [25] y el marco conceptual para la descripción de cristales modulados unidimensionales fue publicado en 1977 [26]. Los fundamentos matemáticos de los grupos de simetría de cristales modulados en general aparecieron en 1979 [27]. La teoría se basó en considerar una estructura base de dimensión  $m$ , con el grupo espacial de simetría periódicamente distorsionado por una modulación de dimensión  $d$ , lo cual daba lugar a un grupo superespacial de dimensión  $(m+d)$ . Un año más tarde, la misma teoría pudo ser aplicada a otra clase de cristales inconmensurados, las estructuras compuestas (o intercrecidas) [28] y más tarde también a los cuasicristales [29], si bien

en este último caso una de las hipótesis realizadas en 1979, la de la existencia de una red invariante de reflexiones principales, no se cumple.

La teoría superespacial ha resultado ser una herramienta poderosa en el campo de la cristalografía; la gran cantidad de trabajos experimentales en los cuales se ha aplicado habla no sólo de su validez sino también de su simplicidad a la hora de resolver problemas que, de otra forma, serían por lo menos complicados. En este capítulo desarrollaremos las principales ideas de la construcción de esta teoría, e introduciremos la notación que se empleará en el resto del trabajo.

## 2.1 Construcción del supercristal

Una estructura cristalina cuasiperiódica es descripta por una función, por ejemplo la función densidad, que es cuasiperiódica. Esto significa que su transformada de Fourier puede escribirse como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{M^*} \rho(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde el espacio  $M^*$  contiene todos los vectores de la forma

$$\mathbf{k} = \sum_i^n h_i \mathbf{a}_i^* \quad h_i \text{ enteros} \quad (2.2)$$

para un conjunto finito de  $n$  vectores base  $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_n^*$  racionalmente independientes, es decir,  $\mathbf{k} = 0$  si y sólo si  $h_i = 0$  ( $i=1, \dots, n$ ). Esto significa que en el patrón de difracción sólo vectores de esta forma son observados y, por lo tanto, los puntos de difracción deberán ser indexados con  $n$  enteros, en lugar de los 3 usuales en cristales ordinarios con periodicidad cristalina. Uno puede por lo tanto denotar a las componentes de Fourier como  $\rho(h_1, \dots, h_n)$ .

Una estructura cuasiperiódica es una restricción de una estructura periódica en  $n$  dimensiones al espacio físico de 3 dimensiones. En el espacio tridimensional los vectores son linealmente dependientes, pero sus contrapartes  $n$ -dimensionales son independientes. Un caso especial de cristales inconmensurados son las fases moduladas inconmensuradas. Estas fases pueden obtenerse a través de una modificación periódica relativamente pequeña (la modulación) de una estructura base de periodicidad  $\Lambda$ . En la transformada de Fourier pueden distinguirse puntos principales correspondientes a las posiciones de la red recíproca  $\Lambda^*$ , y satélites, puntos que no pertenecen a  $\Lambda^*$ . Por

lo tanto un vector de la red recíproca puede escribirse como:

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^3 h_j \mathbf{a}_j^* + \sum_{i=1}^d h_{3+i} \mathbf{a}_{3+i}^*, \quad \mathbf{a}_j^* \in \Lambda^* \text{ para } j = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

Los vectores de la base  $\mathbf{a}_{3+j}^*$  son los llamados satélites básicos  $\mathbf{q}_j$ , y pueden ser expresados en término de la base de  $\Lambda^*$ .

$$\mathbf{q}_j = \mathbf{a}_{3+j}^* = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{a}_i^* \quad (2.4)$$

En el caso de una fase modulada uno puede elegir para la base de la red recíproca  $n$ -dimensional  $\Sigma^*$  vectores que tengan componente cero en el espacio adicional para las reflexiones principales, dado que estas se transforman unas en otras. Una base de  $\Sigma^*$  puede escogerse de la siguiente manera:

$$\mathbf{a}_{s,i}^* = (\mathbf{a}_i^*, 0), \quad \mathbf{a}_{s,3+j}^* = (\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j), \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, \dots, d \quad (2.5)$$

Es sencillo demostrar que la correspondiente base en el espacio directo es:

$$\mathbf{a}_{s,i} = (\mathbf{a}_i, -\sum_{j=1}^d \sigma_{ji} \mathbf{b}_j), \quad \mathbf{a}_{s,3+j} = (0, \mathbf{b}_j) \quad (2.6)$$

donde  $i = 1, 2, 3$ ;  $j = 1, \dots, d$  y los  $\mathbf{b}_j$  constituyen una base del espacio adicional, satisfaciendo las relaciones  $\mathbf{b}_i^* \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . La posición en el espacio  $n$ -dimensional viene dada entonces por:

$$\mathbf{r}_s = (\mathbf{r}, \mathbf{r}_l) = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{a}_{s,i} = \left( \sum_{i=1}^3 x_i \mathbf{a}_i, -\sum_{j=1}^d \left[ \sum_{i=1}^3 x_i \sigma_{ji} - x_{3+j} \right] \mathbf{b}_j \right) \quad (2.7)$$

Un hiperplano  $R_3$ , perpendicular a los  $\mathbf{b}_j$ , está definido por la condición  $\mathbf{r}_s \mathbf{b}_k = cte(k)$ , ( $1 \leq k \leq d$ ), lo cual conduce a la siguiente restricción:

$$-\sum_{i=1}^3 x_i \sigma_{kj} + x_{3+k} = -\mathbf{q}_k \mathbf{r} + x_{3+k} = cte(k) \quad (2.8)$$

Luego, si se introduce una nueva coordenada definida como

$$t_k = -\mathbf{q}_k \mathbf{r} + x_{3+k}, \quad (2.9)$$

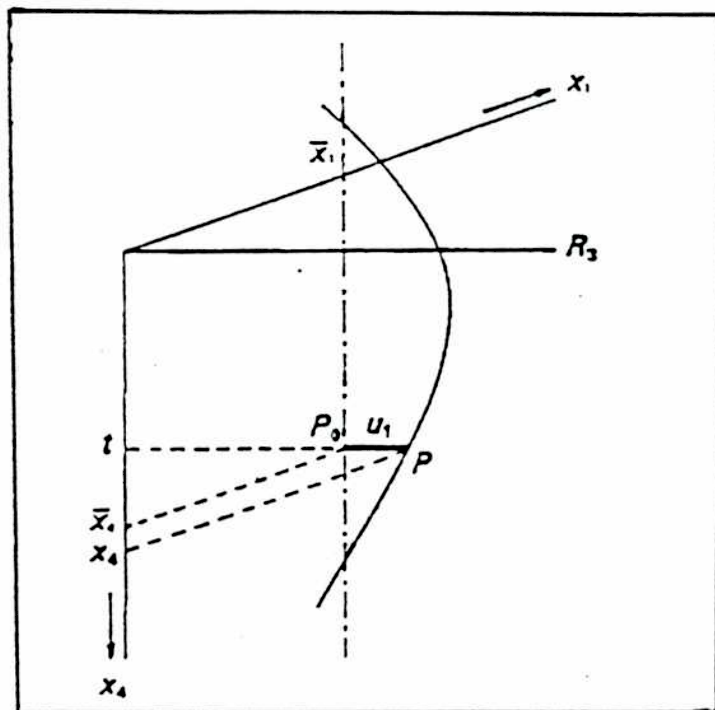


Figura 2.1: Posiciones atómicas en el supercristal. Relación entre las coordenadas en  $R_3$ , las coordenadas internas  $x_4$  y el parámetro interno  $t$ .

el espacio real tridimensional queda definido por la condición  $t_k = ct\epsilon(k)$ . ( $1 \leq k \leq d$ ). En lo que sigue nos referiremos a las coordenadas  $x_{3+k}$  como coordenadas internas y a los  $t_k$  como parámetros internos. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente la relación entre la posición de un átomo en el supercristal y el parámetro interno  $t$  para un cristal unidimensional.

Si se conoce la base de la red de dimensión  $n$  puede construirse la función periódica  $n$ -dimensional partiendo de la densidad cuasiperiódica.

$$\rho(\mathbf{r}_s) = \sum_{h_1, \dots, h_n} \rho(h_1, \dots, h_n) \exp(2\pi i \sum_{j=1}^n h_j x_j) = \sum_{k \in M^*} \rho(\mathbf{k}) \exp(i \mathbf{k}_s \mathbf{r}_s) \quad (2.10)$$

La correspondencia entre el vector  $\mathbf{k}$  tridimensional y el vector  $\mathbf{k}_s$   $n$ -dimensional es biyectiva, a causa de la inconmensurabilidad. Por lo tanto la función periódica en el espacio de dimensión  $n$  es

$$\rho(\mathbf{r}_s) = \sum_{k \in M^*} \rho(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}_E \mathbf{r}_E + \mathbf{k}_I \mathbf{r}_I)] \quad (2.11)$$

que es periódica con periodicidad  $\Sigma$  en el espacio  $n$ -dimensional, dado que su transformada de Fourier consiste en funciones delta en las posiciones de la red recíproca  $\Sigma^*$  generada por  $\mathbf{a}_{s,i}^*$ . La información acerca de la función  $\rho$  en el espacio tridimensional es por lo tanto proyectada en la información contenida en la celda unidad de la red de dimensión  $n$ . Por otra parte, la función en la celda unidad  $n$ -dimensional determina completamente la función en el espacio físico. En este sentido la periodicidad de la red directa en el superespacio implica que una sola celda del supercristal debe contener toda la información sobre la estructura modulada real. En la Figura 2.2 se muestran ejemplos de como se embebe un cristal inconmensurado en el superespacio para distintos tipos de modulación, y el espacio recíproco correspondiente. La estructura real se recupera haciendo un corte del supercristal paralelo a  $R_3$ .

Por ejemplo, para una fase inconmensurada en la cual se produce una modulación periódica del campo de desplazamientos  $u_i^\mu$  ( $i=1,2,3$ ) de cada átomo  $\mu$  de la celda unidad básica respecto a las posiciones  $x_{0,i}^\mu$  ( $i=1,2,3$ ) en la estructura sin distorsionar, las posiciones en la estructura inconmensurada vienen dadas por

$$x_i^\mu = x_{0,i}^\mu + u_i^\mu, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.12)$$

esta ecuación determina completamente las posiciones de los átomos pertenecientes al espacio físico real en el supercristal, en el sentido de que las coordenadas en la base directa del espacio interno vienen dadas por:

$$x_{3+j}^\mu = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji}(x_{0,i}^\mu + u_i^\mu) = \bar{x}_{3+j}^\mu + u_{3+j}^\mu \quad (2.13)$$

Puesto que un cristal inconmensurado se caracteriza por la imposibilidad de repetición, en dos celdas diferentes de la estructura básica, del mismo valor de la magnitud modulada, y que las coordenadas (2.13) tienen la potencia del continuo cuando se consideran todas las celdas del cristal, los átomos son representados en el supercristal mediante funciones continuas periódicas a lo largo de las coordenadas internas. Por lo tanto, y dado que la estructura real corresponde a una sección del supercristal, una traslación cualquiera en el espacio interno implicará una estructura equivalente salvo un cambio en el origen. Esta equivalencia se pierde cuando una estructura conmensurada (aquella con vectores de modulación que pueden escribirse como fracciones enteras de los vectores recíprocos de la red base) es descrita con el formalismo superespacial, como veremos en el próximo capítulo.

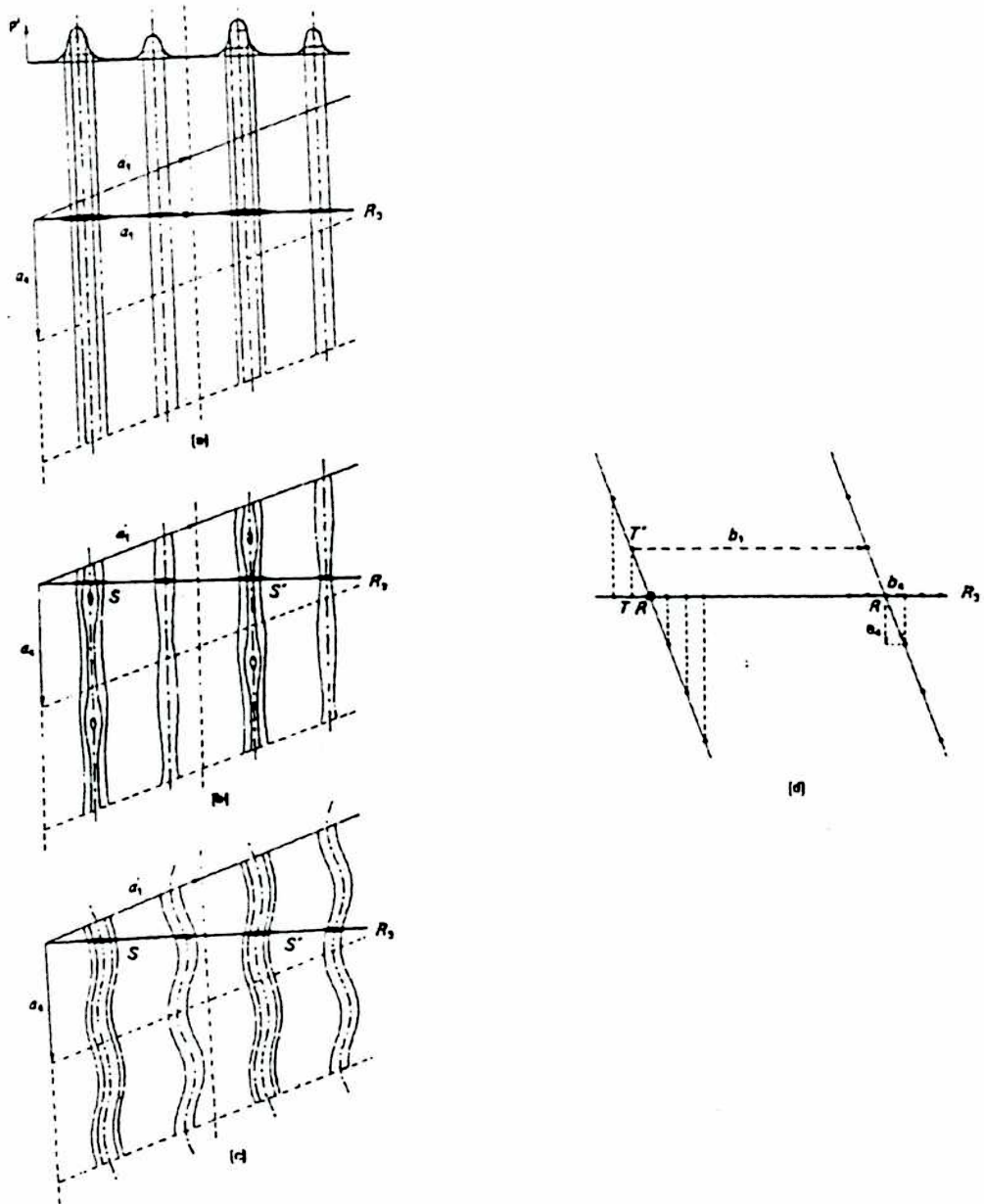


Figura 2.2: Representación de estructuras mediante su densidad en  $R_4$ . a) Cristal normal. b) Estructura con modulación sustitucional. c) Estructura con modulación de desplazamiento. d) El espacio recíproco superespacial: las reflexiones principales  $R$  y los satélites  $T$  en  $R_3$  se obtienen proyectando los puntos  $T'$  de la red tetradimensional.

## 2.2 Construcción del grupo superespacial

Una forma de construir el espacio recíproco de alta dimensión es partir del grupo puntual  $K$  tridimensional que deja invariante el espacio  $M^*$ . Esto implica la relación

$$R\mathbf{a}_i^* = \sum_{j=1}^n \Gamma^*(R)_{ji} \mathbf{a}_j^* \quad i = 1, \dots, n \quad (2.14)$$

Las matrices  $\Gamma^*(R)$  forman una representación del grupo  $K$ . De esta representación se obtiene la representación  $\Gamma(R)$ :

$$\Gamma(R) = (\Gamma^*(R^{-1}))^T \quad (2.15)$$

que da la representación en el espacio directo. Esta es una representación de un grupo finito y, por lo tanto, es equivalente a una consistente de matrices ortogonales. Dado que un elemento de simetría del espacio recíproco transforma al conjunto de reflexiones principales en si mismo, las matrices  $\Gamma^*(R)$  y  $\Gamma(R)$  tienen la forma

$$\Gamma^*(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_E^*(R) & \Gamma_M^*(R) \\ 0 & \Gamma_I^*(R) \end{pmatrix}, \quad \Gamma(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_E(R) & 0 \\ \Gamma_M(R) & \Gamma_I(R) \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

La matriz  $\Gamma_E(R)$  es la transformación  $R$  con respecto a la base de  $\Lambda$ . Estas matrices forman un grupo puntual cristalográfico de matrices enteras. Dado que las transformaciones  $R$  dejan el espacio físico invariante, los elementos  $\Gamma(R)$  corresponden a pares  $(R_E, R_I)$  de transformaciones ortogonales.  $R_E$  actúa en el espacio físico  $V_E$ , en tanto  $R_I$  actúa en el espacio adicional  $V_I$ . En el espacio de las representaciones  $n$ -dimensionales hay por lo tanto una base  $\mathbf{a}_{s,i}$  para la representación integral  $\Gamma(R)$  y espacios invariantes  $V_E$  y  $V_I$ , correspondientes al espacio físico y al adicional, respectivamente. Por otra parte, toda traslación  $\mathbf{v}$  en el superespacio puede descomponerse en sus partes real e interna  $(\mathbf{v}_E, \mathbf{v}_I)$ , de este modo pueden construirse transformaciones superespaciales combinadas que representaremos  $(g_E, g_I)$  o, en la notación de Wigner,  $(R_E, R_I | \mathbf{v}_E, \mathbf{v}_I)$ . Hay una importante relación entre las componentes  $\sigma$  de los vectores de modulación y la matriz  $\Gamma_M(R)$ . Esta relación es obtenida si se compara la acción del par  $(R_E, R_I)$  sobre la base de  $\Sigma$ .

$$\begin{aligned} R\mathbf{a}_{s,i} &= R_E \mathbf{a}_i - R_I \sum_{j=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{b}_j = \\ &= \sum_{k=1}^3 \Gamma_E(R)_{ki} (\mathbf{a}_k - \sum_{j=1}^d \sigma_{jk} \mathbf{b}_j) + \sum_{n=1}^d \Gamma_M(R)_{ni} (0, \mathbf{b}_n) = \end{aligned}$$

$$= \sum_{k=1}^3 \Gamma(r)_{ki} \mathbf{a}_i - \sum_{j=1}^d \sigma_{jk} \sum_{n=1}^d \Gamma_I(R)_{ni} \mathbf{b}_n \quad (2.17)$$

de la cual se extrae la relación

$$\Gamma_M(R) = \sigma \Gamma_E(R) - \Gamma_I(R) \sigma \quad (2.18)$$

Puede demostrarse que  $\Gamma_M(R)$  es nula si la matriz  $\sigma$  corresponde a vectores incommensurados puros o, si esto no ocurre, que  $\Gamma(R)$  siempre admite una forma diagonal por bloques, conteniendo únicamente las submatrices  $\Gamma_E(R)$  y  $\Gamma_I(R)$ .

En estas condiciones es fácil ver que

$$\mathbf{q}_k(R_E \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \Gamma_I(R)_{ki}(\mathbf{q}_i \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

la cual puede considerarse como una definición de  $\Gamma_I(R)$ . Luego  $(g_E, g_I)$  es un elemento del grupo superespacial si esta operación deja invariante la densidad electrónica, es decir

$$\rho(g_E \mathbf{r}, g_I \mathbf{r}_I) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_I) \quad (2.20)$$

Consideremos el caso de una modulación de desplazamiento. La posición de un átomo  $\mu$  en la estructura básica en determinada celda  $\mathbf{T}$  está dada por

$$\mathbf{r}_0^\mu(\mathbf{T}) = \mathbf{r}_0^\mu + \mathbf{T} \quad (2.21)$$

donde  $\mathbf{r}_0^\mu$  es la posición del átomo  $\mu$  en la celda unidad.

La fase incommensurada de desplazamiento tiene lugar cuando las posiciones atómicas en la estructura distorsionada se describen mediante

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^\mu(\mathbf{T}) &= \mathbf{r}_0^\mu(\mathbf{T}) + \mathbf{u}^\mu(\mathbf{T}) = \\ &= \mathbf{r}_0^\mu(\mathbf{T}) + \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}^\mu(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_0^\mu + \mathbf{T})} \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde la sumatoria es sobre los vectores  $\mathbf{k}$  de la forma  $\mathbf{k} = \sum_i m_i \mathbf{q}_i$  ( $m_i$  enteros), en la que al menos uno de los vectores  $\mathbf{q}_i$  no posee un múltiplo que pertenezca a la red recíproca de la estructura base. En el supercristal las posiciones vienen dadas por

$$\mathbf{r}_j^\mu(\mathbf{T}, \mathbf{r}_I^\mu) = (\mathbf{r}_0^\mu(\mathbf{T}) + \sum_{\mathbf{k}_I} \mathbf{u}^\mu(\mathbf{k}_I) e^{i\mathbf{k}_I \mathbf{r}_I^\mu}, \mathbf{r}_I^\mu) \quad (2.23)$$

siendo  $\mathbf{k}_I = \sum_i m_i \mathbf{b}_i$



La condición de simetría para el supercristal se puede expresar como:

$$g\mathbf{r}_s^\mu(\mathbf{T}, \mathbf{r}_I) = \mathbf{r}_s^\nu(\mathbf{T}', \mathbf{r}_I^\nu) \text{ con } g = (g_E, g_I) \quad (2.24)$$

Esta ecuación implica la invariancia de la estructura base

$$R_E \mathbf{r}_0^\mu(\mathbf{T}) + \mathbf{v}_E = \mathbf{r}_0^\nu(\mathbf{T}') \quad (2.25)$$

la invariancia del espacio interno

$$R_I \mathbf{r}_I^\mu + \mathbf{v}_I = \mathbf{r}_I^\nu \quad (2.26)$$

y la correspondiente invariancia de la modulación

$$R_E \mathbf{u}^\mu(\mathbf{k}_I) = \mathbf{u}^\nu(R_I \mathbf{k}_I) e^{iR_I \mathbf{k}_I \cdot \mathbf{v}_I} \quad (2.27)$$

De 2.26 es posible derivar como transforman los parámetros internos  $\mathbf{t}$  bajo la acción de un elemento de simetría  $R$ . Con la hipótesis  $\Gamma_M(R) = 0$  es sencillo demostrar, usando (2.19), que

$$t_j = \sum_{i=1}^3 \Gamma_I(R)_{ji} t_i + (\mathbf{v}_I)_j - \mathbf{q}_j \mathbf{v}_E \quad (2.28)$$

Las ecuaciones (2.25) a (2.27) implican que el conjunto de operaciones de simetría para las que se verifican forman un grupo superespacial. Las componentes  $g_E$  en el espacio real forman un grupo espacial tridimensional, llamado en esta teoría grupo espacial básico, que es un subgrupo del grupo espacial de la estructura base, aunque en general ambos coinciden. El conjunto de elementos asociados al espacio interno  $g_I$  no poseen estructura de grupo  $d$ -dimensional, pero sus partes rotacionales conservan la red generada por  $(b_1, \dots, b_d)$ .

Desde el punto de vista de la Cristalografía, en el que la aproximación superespacial es una herramienta potente, un estudio del patrón de difracción de una estructura debe bastar, al menos, para restringir el número de posibles grupos de simetría (espaciales o superespaciales). La tabulación tanto de los grupos superespaciales como de las extinciones sistemáticas causadas por la existencia de redes centradas y/o elementos no simórficos ha sido realizada completamente por de Wolff, Janssen y Janner [6] en el caso de modulación unidimensional; para distorsiones de dimensión mayor a 1 e inferior a 4 sólo se han tabulado las posibles redes de Bravais [7-9]. El problema fundamental estriba en que según crece la dimensión de la modulación, el número de redes de Bravais aumenta considerablemente. Quizá el hecho más relevante es que el tipo de red de Bravais superespacial queda determinado por la parte racional de los vectores de onda de la modulación.

## 2.3 El Factor de Estructura

El primero en derivar una fórmula para el factor de estructura basado en la teoría superespacial fue de Wolff [1]. Esta fórmula tenía, sin embargo, algunas limitaciones: la modulación debía ser o bien uni-dimensional de desplazamiento, o bien uni-dimensional substitucional. Una formulación más general y conveniente del factor de estructura fue realizada por Yamamoto [10] para una modulación  $n$ -dimensional y vectores de modulación conmensurados o inconmensurados (o una combinación de ambos). Esta formulación incluye explícitamente los operadores de simetría del grupo superespacial, en la misma forma que en el factor de estructura convencional para estructuras con simetría tridimensional, y en ella se basa el programa de refinamiento de estructuras moduladas REMOS [31]. Dado que este programa fue el empleado como base para el desarrollo del trabajo que se describe en el presente trabajo, la formulación que presentamos a continuación es la originalmente realizada por Yamamoto, si bien en la actualidad existe otro programa de refinamiento con una aproximación diferente al problema en cuanto a su implementación [32].

En el caso más general, una estructura modulada puede describirse como una distorsión de la posición atómica o de la probabilidad de ocupación de los átomos respecto de una estructura llamada base. Las reflexiones satélites en su diagrama de difracción pueden indexarse desde los nodos correspondientes a las reflexiones de la estructura base mediante los vectores  $\mathbf{q}_i$  ( $1 \leq i \leq d$ ) definidos en la sección anterior, donde en principio consideraremos el caso en el cual los  $\mathbf{q}_i$  son inconmensurados respecto de la red recíproca de la estructura base. El diagrama de difracción es por lo tanto indexado mediante  $(3 + d)$  enteros en la forma

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + \sum_{i=1}^d h_{3+i} \mathbf{q}_i \quad (2.29)$$

donde los  $\mathbf{a}_i^*$  son los vectores básicos de la red recíproca de la estructura base.

La posición de un átomo  $\mu$  en el espacio  $(3+d)$  dimensional está dada por las coordenadas  $x_{3+i}^\mu$  referidas a la base  $\mathbf{a}_{3+i}^*$  del supercristal

$$\mathbf{r}_s^\mu = \sum_{i=1}^{3+d} x_i^\mu \mathbf{a}_{s,i}^* \quad (2.30)$$

siendo  $x_{3+i}^\mu = \sum_j \sigma_{ij} x_j$ . En forma similar, las componentes del tensor de factores de temperatura  $\mathbf{B}$  se expresan por sus componentes referidas al supercristal. Por lo tanto

los  $\mathbf{B}_{ij}$  ( $ij \leq 3$ ) son los mismos que los referidos a la celda base, mientras que los  $\mathbf{B}_{i3+j}$  y  $\mathbf{B}_{3+i3+j}$  ( $1 \leq i \leq 3$ ) son iguales a  $\sum_{p=1}^3 \sigma_{jp} \mathbf{B}_{ip}$ ; y  $\mathbf{B}_{3+i3+j} = \sum_{m,n=1}^3 \sigma_{im} \mathbf{B}_{mn} \sigma_{nj}$ .

Como fue puntualizado en la sección anterior, en el caso de una estructura incommensurada un átomo en la celda unidad de la estructura base puede considerarse como un "átomo continuo" a lo largo de las direcciones extras del supercristal. La desviación de la estructura modulada respecto de la fundamental ocurre en un hiperplano paralelo a  $R_3$ . Por lo tanto, las componentes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  de la posición de un átomo en la celda unidad de la red multidimensional se escriben como:

$$x_i^\mu = x_{0,i}^\mu + u_i^\mu \quad (1 \leq i \leq 3) \quad (2.31)$$

Las componentes  $x_{3+i}$  están dadas por

$$x_{3+i}^\mu = \bar{x}_{3+i}^\mu + u_{3+i}^\mu \quad (1 \leq i \leq d) \quad (2.32)$$

En la estructura modulada, los desplazamientos  $u_i^\mu$  son funciones periódicas de  $\bar{x}_{3+i}^\mu$  ( $1 \leq i \leq d$ ) y pueden expresarse como serie de Fourier

$$u_i^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} u_{i\{m\}}^\mu e^{2\pi i \sum_j m_j \bar{x}_{3+j}^\mu} + c.c \quad (2.33)$$

donde  $m_j$  es el orden del armónico correspondiente de la  $j$ -ésima onda,  $\{m\}$  denota un conjunto de enteros  $\{m_1, \dots, m_d\}$ ,  $u_{i\{m\}}^\mu$  es la amplitud compleja de la onda plana y *c.c* significa el complejo conjugado.

Similarmente, el factor de temperatura y la probabilidad de ocupación en la densidad de modulación están dados por:

$$B_{ij}^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} B_{ij\{m\}}^\mu e^{2\pi i \sum_j m_j \bar{x}_{3+j}^\mu} + c.c \quad (2.34)$$

$$P^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} P_{\{m\}}^\mu e^{2\pi i \sum_j m_j \bar{x}_{3+j}^\mu} + c.c \quad (2.35)$$

El factor de estructura para la modulación  $d$ -dimensional queda definido como

$$F(\mathbf{H}) = \sum_\nu \int_0^1 dx_4^\nu \dots \int_0^1 dx_{3+d}^\nu p^\nu f^\nu(\mathbf{H}) \exp\left\{-\sum_{i,j} h_i B_{ij} h_j + 2\pi i \sum_{i=1}^{3+d} h_i x_i\right\} \quad (2.36)$$

donde  $p^\nu$  es la multiplicidad del átomo  $\nu$  y  $f^\nu(\mathbf{H})$  es el factor de dispersión.

Las coordenadas y factores de los átomos  $\mu$  relacionados por el elemento de simetría superespacial  $(R|v)$  están dados por

$$\begin{aligned} x_i^\mu(\bar{x}_4^\mu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\mu) &= [Rr_s^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu)]_i + v_i = \\ &= \sum_{i,j} R_{ij} x_j^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) + v_i \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde  $x_{3+i}^\mu$  y  $x_{3+i}^\nu$  están relacionadas por (2.26),  $R_{ij}$  es el elemento  $ij$  de matriz de rotación  $R$  y  $v_i$  es la traslación de la coordenada  $i$ -ésima asociada a ese operador.

Los factores de temperatura y la probabilidad de ocupación transforman como:

$$\begin{aligned} B_{ij}^\mu(\bar{x}_4^\mu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\mu) &= [RB^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu)R^T]_{ij} = \\ &= \sum_{l,m} R_{il} B_{lm}^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) R_{mj}^T \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$P^\mu(\bar{x}_4^\mu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\mu) = P^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) \quad (2.39)$$

Luego, usando la simetría en el superespacio, el factor de estructura (2.36) queda expresado como:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= \sum_{\nu} \sum_{(R|v)} \int_0^1 dx_4^\nu \dots \int_0^1 dx_{3+d}^\nu p^\nu f^\nu(\mathbf{H}) \exp(-\mathbf{H}[RB(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu)R^T]\mathbf{H} + \\ &\quad 2\pi i \sum_{i=1}^{3+d} h_i [Rr_s^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu)]_i + h_i v_i) \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde la suma sobre  $\nu$  es sobre todos los átomos no equivalentes de la celda base, y  $(R|v)$  lo hace sobre todos los elementos de simetría del grupo superespacial que generan átomos no equivalentes.

Esta forma para los factores de estructura permite analizar estructuras moduladas haciendo uso de la simetría superespacial introducida en la sección anterior. Las reglas de extinción que surgen del mismo son fácilmente derivadas de esta expresión. En base a la misma, Yamamoto desarrolló un programa que permite refinar estructuras inconmensuradas y conmensuradas [31]. Sin embargo, la expresión del factor de estructura

para estructuras conmensuradas derivada por Yamamoto no es la más general, habiendo omitido en su desarrollo algunas de las particularidades de la descripción de estructuras conmensuradas con el formalismo superespacial. Un análisis detallado de este punto lo presentaremos en el próximo capítulo.

## Capítulo 3

# Descripción de Estructuras Moduladas Conmensuradas con el Formalismo Superespacial

Una superestructura es comúnmente descrita con una celda unidad que es un múltiplo de la celda unidad de la estructura base. La simetría de una superestructura está descrita por un grupo espacial tridimensional ordinario. Alternativamente, una superestructura puede ser considerada como una estructura modulada conmensurada. En la derivación original de la aplicación de la teoría superespacial a estructuras moduladas [1,6] la incommensurabilidad de los vectores de modulación fue considerada una propiedad esencial para la aplicación de esta teoría. Sin embargo, en la derivación matemática de los grupos superespaciales, Janner y Janssen [27] puntualizaron que la incommensurabilidad del vector de onda no es una condición imprescindible para la descripción superespacial.

Existen muchos ejemplos en la literatura de la aplicación de la teoría superespacial para la descripción y análisis estructural de fases cristalinas conmensuradas [34-41]. La motivación principal para esta descripción fue que el grupo superespacial tendría una simetría mayor que el grupo ordinario tridimensional de la superestructura [34,42]. Este hecho llevaría a poder describir la estructura, con el formalismo superespacial, empleando menos parámetros que los requeridos por el análisis convencional. Sin embargo, Pérez-Mato y colaboradores [43] mostraron que esta aseveración no era estrictamente válida, y que el grupo superespacial contiene la misma simetría que el tridimensional

correspondiente (y, consecuentemente, el mismo número de parámetros es necesario en ambas descripciones). Sin embargo, contrariamente a lo que ocurre en el tratamiento convencional, en el formalismo superespacial los parámetros empleados para la descripción (las amplitudes de la onda de modulación en (2.33)) están "jerarquizados", en el sentido de que describen el aporte de cada onda de modulación a la distorsión total. En esta forma, si existen razones físicas para suponer que algún armónico no contribuye esencialmente a la distorsión total, es posible despreciarlo en el refinamiento y, en consecuencia, obtener una reducción efectiva en el número de parámetros estructurales con respecto a la descripción tridimensional convencional.

Desde el punto de vista de la simetría, la descripción de estructuras moduladas commensuradas con el formalismo superespacial presenta algunas peculiaridades. Para estas estructuras, un grupo superespacial corresponde a un conjunto infinito de estructuras tridimensionales, apiladas a lo largo de las direcciones extras del superespacio [42]. A diferencia de lo que ocurre en la descripción de un cristal incommensurado, en el caso de una estructura commensurada diferentes secciones 3-D del supercristal (las secciones son descritas por los parámetros internos  $t_k$  ( $1 \leq k \leq d$ ) definidos en la Sección 2.2) tienen diferente simetría tridimensional y, por lo tanto, no son equivalentes. La primera consecuencia de este hecho es que la elección del grupo superespacial para una estructura commensurada no es única: la simetría real de la superestructura queda determinada por la simetría 3-D de la sección relevante que se elija para la descripción [44]. Por ejemplo, para un cristal que presenta la secuencia de fases normal-incommensurada-commensurada al bajar su temperatura, la construcción del grupo superespacial puede hacerse, siguiendo los pasos descritos en la sección 2.2, a partir del grupo espacial de la fase de alta temperatura, o a partir del grupo espacial de la superestructura, siempre que exista una relación de grupo-subgrupo entre ambos. Si el procedimiento elegido es el primero mencionado, hablaremos de una descripción con un grupo superespacial de alta simetría, que llamaremos  $\{G_H\}$ . Si la elección es la segunda, la descripción será con un grupo superespacial de baja simetría que notaremos  $\{G_L\}$ .

Esta posibilidad en la elección del grupo superespacial no ha sido convenientemente aprovechada hasta el presente para el análisis estructural. Esto se debe a que la fórmula para los factores de estructura existente [10] no puede emplearse cuando se adopta para la descripción un grupo superespacial de alta simetría, hecho que no había sido notado hasta el momento. En este capítulo presentaremos un tratamiento completo de la simetría de las fases commensuradas en el formalismo superespacial, proporemos una expresión para calcular factores de estructura de estructuras moduladas commensuradas, que sea válida independiente del grupo superespacial adoptado y, finalmente,

mostraremos con un ejemplo tomado de la literatura los problemas inherentes al mal uso del formalismo. Este ejemplo nos servirá, además, para ilustrar las principales características del método propuesto.

### 3.1 Simetría Superespacial

En esta sección daremos una visión global de las restricciones que impone la existencia de un subespacio tridimensional con simetría espacial definida en la descripción superespacial. Analizaremos también las condiciones necesarias para permitir la descripción de la estructura mediante un grupo superespacial de alta simetría. Para simplificar la formulación, consideraremos solamente el caso de un cristal modulado conmensurado con modulación unidimensional. En el espacio (3+1)-dimensional un elemento del grupo superespacial se escribe como  $(R_E \ \epsilon \mid \mathbf{v}_E \ \tau_4)$ , ( $\epsilon = \pm 1$ ). En lo que sigue consideraremos  $\epsilon$  definido como  $\epsilon \mathbf{q} = R_E \mathbf{q}$ , independiente del carácter del vector de onda  $\mathbf{q}$ , lo que es equivalente a tomar  $\Gamma_M^* = 0$  en (2.16). En el espacio directo esta definición queda (*cf.* (2.19))

$$\epsilon \mathbf{q} \mathbf{r} = \mathbf{q} R_E \mathbf{r} \quad (3.1)$$

Por lo tanto dos átomos  $\nu$  y  $\mu$  en el supercristal están relacionados por un elemento de simetría si se cumple que:

$$\mathbf{r}_0^\mu = R_E \mathbf{r}_0^\nu + \mathbf{v}_E \quad (3.2)$$

$$x_4^\mu = \mathbf{q} \mathbf{r}_0^\mu + t' = \epsilon x_4^\nu + \tau_4 = \epsilon t - \mathbf{q} \mathbf{v}_E + \tau_4 \quad (3.3)$$

$$\mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu) = R_E \mathbf{u}(\bar{x}_4^\nu) \quad (3.4)$$

Para una estructura conmensurada con vector de modulación de la forma

$$\mathbf{q} = \frac{1}{M} \sum_i m_i \mathbf{a}_i^* \quad (3.5)$$

( $M$  and  $m_i$  enteros), la condición para que la operación de simetría superespacial  $(R_E \epsilon \mid \mathbf{v}_E \ \tau_4)$  sea un elemento de simetría  $(R_E \mid \mathbf{v}_E)$  de una sección tridimensional del supercristal es que los átomos  $\mu$  y  $\nu$  pertenezcan a la misma sección, es decir, debe cumplirse la condición  $t = t'$ . Esto lleva a la siguiente relación entre  $t$  y  $\tau_4$ :

$$\tau_4 - \mathbf{q} \mathbf{v}_E + (\epsilon t - t) = 0 \quad (3.6)$$



Esta ecuación es la misma dada por Pérez-Mato [44], si se define  $\tau' = \tau_4 - \mathbf{q}\mathbf{v}_E$ , siendo  $\tau'$  la traslación de la fase  $t$  correspondiente al elemento de simetría  $(R_E | \mathbf{v}_E)$ . Los operadores con  $\epsilon = 1$  tienen un valor de  $\tau_4$  independiente de la elección del origen para la cuarta dimensión, y serán (o no) operadores de simetría de la superestructura cualquiera sea la sección  $t$  que se elija. Para aquellos operadores con  $\epsilon = -1$  el valor de  $\tau_4$  es arbitrario. En ese caso, para un dado valor de  $\tau_4$  habrá sólo algunas secciones específicas  $t$  que cumplan con (3.6); para estas secciones el operador de simetría superespacial será un elemento del grupo espacial tridimensional. Si se elige  $\tau_4$  de tal modo que la sección con la simetría deseada sea aquella descripta por  $t = 0$ , la ecuación (3.6) queda

$$\tau_4 = \mathbf{q}\mathbf{v}_E \quad (3.7)$$

Esta última expresión, propuesta por Yamamoto y Nakasawa [34] para determinar si una operación de simetría superespacial pertenece al grupo espacial de la superestructura, es en realidad un caso particular de (3.6). La aceptación de (3.7) como de carácter general ha llevado, en mi opinión, a descripciones erróneas de una estructura [39] y, fundamentalmente, a no aprovechar al máximo las posibilidades de la descripción superespacial, al menos en cuanto a la parte estructural se refiere. En este sentido, siguiendo con la elección  $t = 0$  para la sección con la simetría deseada, y suponiendo que  $\{G_L\}$  contiene al menos un operador con  $\epsilon = -1$ , la ecuación (3.6) nos dice que hay dos secciones independientes en el supercristal con la simetría buscada: la sección de  $t=0$  y la sección de  $t = \frac{1}{2M}$ . Estas dos secciones son invariantes frente a la aplicación de los elementos de simetría pertenecientes a  $\{G_L\}$ . Es fácil de ver que la posibilidad de elegir una descripción con un grupo superespacial de mayor simetría está relacionada con la existencia de estos dos hiperplanos invariantes, a condición de que existan operadores de simetría, que llamaremos genéricamente  $(R'|\tau')$ , que satisfagan las siguientes condiciones:

- i) la parte tridimensional  $(R'_E | \mathbf{v}'_E)$  del operador de simetría debe relacionar átomos en la estructura base.
- ii)  $(R'|\tau')$  debe transformar átomos de la sección  $t = 0$  a la sección  $t = \frac{1}{2M}$  (y viceversa), a fin de mantener la simetría tridimensional de esas secciones.

Esto último significa que  $\tau'_4$  debe cumplir con la condición:

$$\tau'_4 = \mathbf{q}\mathbf{v}'_E + \frac{1}{2M} \quad (3.8)$$

en la hipótesis de que  $\{G_L\}$  contiene algún operador con  $\epsilon = -1$ . Cuando éste no es el caso, todas las secciones del supercristal tienen la misma simetría, y no hay condiciones extras sobre  $\tau'_4$ , más allá de que, obviamente, no puede cumplir con (3.6).

De esta forma la sección  $t = 0$ , que es la que hemos elegido para representar la estructura real, se construye a partir de los átomos independientes ubicados en la sección  $t = 0$ , aplicando los elementos de simetría que pertenecen a  $\{G_L\}$ , más los átomos independientes transformados desde la sección  $t = \frac{1}{2M}$  por los elementos de simetría ( $R'|\tau'$ ) que pertenecen a  $\{G_H\}$  (y no a  $\{G_L\}$ ).

Esta forma de construir el cristal real a partir del supercristal no ha sido contemplada en la formulación del factor de estructura para estructuras moduladas conmensuradas [10]. Esta tarea es la que abordaremos en la siguiente sección.

### 3.2 El Factor de Estructura

El patrón de difracción de una estructura modulada con modulación de dimensión  $d$  está dado por un conjunto de picos de Bragg con vectores de difracción de la forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{h} + \sum_{i=1}^d h_{3+i} \mathbf{q}_i \quad (3.9)$$

donde  $\mathbf{h} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i^*$ , (con  $h_i$  enteros para  $i=1, \dots, 3+d$ ) es un vector de la red recíproca de la estructura base. En el caso de una estructura conmensurada, los vectores de modulación  $\mathbf{q}_i$  se escriben como:

$$\mathbf{q}_i = \frac{1}{M_i} \sum_j m_{ij} \mathbf{a}_j^* \quad (M_i \text{ y } m_{ij} \text{ enteros}) \quad (3.10)$$

con lo que queda definido  $\sigma_{ij} = \frac{m_{ij}}{M_i}$ . En contraste con el caso inconmensurado, el vector  $\mathbf{g}_i = M_i \mathbf{q}_i$  es un vector de la red recíproca base, y por lo tanto la indexación de (3.9) con  $(3+d)$  índices no es única, habiendo infinitas maneras equivalentes de referir una reflexión. Por ejemplo, si  $h_j^0$  son un conjunto particular de índices para una dada reflexión  $\mathbf{H}$  del espacio recíproco tridimensional, el mismo vector se obtiene tomando el conjunto de índices:

$$\begin{aligned} h_j &= h_j^0 + \sum_{i=1}^d n_i M_i \sigma_{ij} \quad (j = 1, 2, 3) \\ h_{3+j} &= h_{3+j}^0 - n_j M_j \quad (j = 1, \dots, d) \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde los  $n_i$  ( $1 \leq i \leq d$ ) son enteros.

Estas formas equivalentes de indexar una reflexión en  $R_3$  no lo son en el superespacio recíproco expandido por los vectores base (2.5). Por lo tanto, cada vector de difracción  $\mathbf{H}$  para esta estructura modulada conmensurada debe pensarse como la superposición de todas la reflexiones del hiperespacio que son proyectadas sobre el mismo punto en el espacio tridimensional. Esto lleva a definir el factor de estructura mediante la siguiente expresión [10,43]:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{i=1}^d \sum_{n_i} F(h_1, \dots, h_d) \quad (3.12)$$

donde los  $h_i$  dependen de  $n_i$  en la forma indicada en (3.11) y  $F(h_1, \dots, h_d)$  es la expresión (2.40) del factor de estructura para el caso de una estructura incommensurada, para una indexación particular de  $\mathbf{H}$ . Esta última expresión puede generalizarse introduciendo una fase en cada término de la sumatoria [44]:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{i=1}^d \sum_{n_i} F(h_1, \dots, h_d) \exp(-2\pi i \sum_{j=1}^d h_{3+j} t_j^0) \quad (3.13)$$

donde los  $t_j^0$  son fases a determinar que están relacionadas con la simetría tridimensional de la superestructura.

Omitiendo por simplicidad la parte correspondiente a los factores de temperatura y a la probabilidad de ocupación, (3.13) se escribe como:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{n_i} \sum_{\nu} \sum_{(R|\nu)} \int_0^1 dx_4^\nu \dots \int_0^1 dx_{3+d}^\nu p^\nu f^\nu(\mathbf{H}) \exp[2\pi i (\sum_{j=1}^{3+d} h_j (\sum_{i=1}^{3+d} R_{ji} x_i^\nu + v_j) - \sum_{j=1}^d h_{3+j} t_j^0)] \quad (3.14)$$

donde  $(R|\nu)$  es un operador del grupo superespacial.  $R_{ij}$  es la componente  $ij$  del elemento de simetría, que tiene la forma (2.16) en la representación matricial, y para la cual asumiremos de aquí en más  $\Gamma_M=0$ . El vector de traslación  $\nu$  de dimensión  $(3+d)$  es una notación abreviada para  $(\nu_E, \nu_I)$ . Tomando en cuenta (3.11), el exponente en (3.14) tiene la forma:

$$\sum_{i,j=1}^3 (h_j^0 + \sum_{l=1}^d n_l M_l \sigma_{lj}) (R_E)_{ji} x_i + \sum_{i,j=1}^d (h_{3+j}^0 - n_j M_j) (R_I)_{ji} x_{3+i} + \sum_{j=1}^3 (h_j^0 + \sum_{l=1}^d n_l M_l \sigma_{lj}) v_{E_j} + \sum_{j=1}^d (h_{3+j}^0 - n_j M_j) (v_{I_j} - t_j^0) \quad (3.15)$$

Con la condición  $\Gamma_M = 0$ , la ecuación (2.18) se expresa como:

$$\sum_l \sigma_{il}(R_E)_{lj} = \sum_k (R_l)_{ik} \sigma_{kj} \quad (3.16)$$

Usando esta última expresión, y haciendo el cambio de coordenadas internas a parámetros internos dado por (2.9) se obtiene para (3.15):

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^3 (h_j^0 + \sum_{l=1}^d h_{3+l}^0 \sigma_{lj}) (R_E)_{ji} x_i + \sum_{j=1}^3 h_j^0 (v_e)_j + \\ & \sum_{j=1}^d h_{3+j}^0 [\sum_{i=1}^d (R_l)_{ji} t_i + (v_l)_j - t_j^0] + \\ & \sum_{l=1}^d n_l M_l [\sum_{i=1}^3 \sigma_{lj} (v_E)_j - (v_l)_l + t_l^0] \end{aligned} \quad (3.17)$$

Introduciendo (3.17) en (3.14) esta última puede expresarse en forma compacta como:

$$F(\mathbf{H}) = \int_0^1 dt_1 \dots \int_0^1 dt_d f(t_1, \dots, t_d) \prod_{l=1}^d \sum_{n_l} \exp[2\pi i (n_l M_l (\sum_{i=1}^3 \sigma_{lj} (v_E)_j - (v_l)_l + t_l^0))] \quad (3.18)$$

donde  $f(t_1, \dots, t_d)$  es una función periódica de los  $t_i$ ,  $f(t_1, \dots, t_d) = f(t_1 + s_1, \dots, t_d + s_d)$ , con  $s_i$  enteros. Usando que

$$\sum_n \exp(-2\pi i n M \alpha) = \frac{1}{M} \sum_n \delta(\alpha - \frac{n}{M}) \quad (3.19)$$

y la periodicidad de la función  $f$ , se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= \sum_{\nu} \sum_{(R,\nu)} \int_0^1 dt_1 \dots \int_0^1 dt_d p^{\nu} f^{\nu}(\mathbf{H}) \exp\{2\pi i [\mathbf{H}(R_E \mathbf{r}^{\nu} + \mathbf{v}_E) + \\ & \sum_{j=1}^d h_{3+j}^0 (\sum_{k=1}^d R_{lj} t_k + (v_l)_j - \mathbf{q}^k \mathbf{v}_E - t_j^0)]\} \times \\ & \prod_{i=1}^d [\frac{1}{M_i} \sum_{s_i=0}^{M_i-1} \delta(\sum_{k=1}^d R_{lik} t_k + (v_l)_i - -\mathbf{q}^i \mathbf{v}_E - t_i^0 + \frac{s_i}{M_i})] \end{aligned} \quad (3.20)$$

Las funciones delta en (3.20) determinan los valores de los  $t_k$  para los cuales deben ser calculadas las posiciones de los átomos independientes  $\nu$ , dependiendo del elemento de simetría que se aplique. Los valores que resultan de (3.20) son:

$$t_k = \sum_{i=1}^d (R_l^{-1})_{ki} (t_i^0 - \mathbf{q}^i \mathbf{v}_E + (v_l)_i + \frac{s_i}{M_i}) \quad (3.21)$$

El conjunto de valores de  $t_k$  que resulten de (3.21) para cada operador  $(R|v)$  lo llamaremos "el conjunto de valores relevantes de  $t_k$  del operador  $(R|v)$ ", dado que sólo para esos valores la operación de simetría le dará sentido físico a la función de modulación. Para el caso en que  $(R|v)$  sea la identidad, resulta  $t_k = t_k^0 \bmod(\frac{1}{M_k})$ . Este conjunto de valores relevantes debe ser común a todos los operadores de simetría que correspondan a elementos del grupo espacial de la superestructura. Por lo tanto, esos operadores deben cumplir con la condición

$$(\mathbf{v}_I)_i - \mathbf{q}^i \mathbf{v}_E - \left( \sum_{j=1}^d (R_I)_{ij} t_j^0 - t_i^0 \right) = 0 \quad (i = 1, \dots, d) \quad (3.22)$$

que es la generalización de (3.6) para una modulación de dimensión  $d$  arbitraria. Por lo tanto, con una elección apropiada de los parámetros  $t_k^0$  introducidos en (3.13) se puede obtener la simetría deseada para la superestructura. Para elementos  $(R'|v')$  que no se correspondan con operadores del grupo espacial de la superestructura, la condición (3.22) no se cumple, y se obtiene un conjunto de puntos relevantes distinto al mencionado arriba.

Con estas consideraciones la fórmula de los factores de estructura (3.20) puede dividirse formalmente en dos términos: uno que incluye la suma sobre todos los elementos de simetría  $(R|v)$  que se corresponden con elementos del grupo espacial de la superestructura, y otro que suma sobre  $(R'|v')$ , operadores que no pertenecen a  $\{G_L\}$ .

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\nu} \sum_T p^{\nu} f^{\nu}(\mathbf{H}) \left\{ \sum_{(R_E|v_E)} \exp\{2\pi i[\mathbf{H}(R_E(\mathbf{r}_0^{\nu}(\mathbf{T}) + \mathbf{u}^{\nu}(\bar{x}_4^{\nu}, \dots, \bar{x}_{3+d}^{\nu}) + \mathbf{v}_E)]\} + \sum_{(R'_E|v'_E)} \exp\{2\pi i[\mathbf{H}(R'_E(\mathbf{r}_0^{\nu}(\mathbf{T}) + \mathbf{u}^{\nu}(\bar{x}_4^{\nu}, \dots, \bar{x}_{3+d}^{\nu}) + \mathbf{v}'_E)]\} \right\} \quad (3.23)$$

donde  $\mathbf{r}_0^{\nu}(\mathbf{T})$  es el vector posición del átomo  $\nu$  en la celda  $\mathbf{T}$  de la estructura base, la suma sobre  $\mathbf{T}$  incluye todas las celdas de la base que forman la superestructura y los  $\bar{x}_{3+j}$  dependen tanto de la celda  $\mathbf{T}$  como del elemento de simetría que se aplique.

$$\bar{x}_{3+j}^{\nu} = \mathbf{q}^j \mathbf{r}_0^{\nu} + \sum_{i=1}^d (R_I^{-1})_{ji} (t_i^0 - \mathbf{q}^i \mathbf{v}_E + (\mathbf{v}_I)_i + \frac{s_i}{M_i}) \quad (3.24)$$

Por consiguiente, si bien formalmente los dos términos en (3.23) tienen expresiones idénticas, el conjunto de puntos  $\bar{x}_{3+j}$  es distinto en cada sumatoria, dependiendo del

elemento de simetría considerado. Esto se ve reflejado principalmente en la transformación de la función de modulación  $u^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu)$

$$u^\mu(\bar{x}_4^\mu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\mu) = R_E u^\nu(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) \quad (3.25)$$

Si  $(R|v)$  no pertenece a  $\{G_L\}$ , el desplazamiento generado para el átomo  $\mu$  no estará relacionado por ningún elemento de simetría (tridimensional) con el del átomo  $\nu$ , dado que la operación (3.25) tiene sentido en (3.23) cuando el conjunto de puntos  $\bar{x}_{3+j}$  es el definido por (3.24). Dicho de otra forma, los átomos  $\nu$  y  $\mu$  son independientes desde el punto de vista de la estructura tridimensional, tal como era de esperar. Por ende, el resultado de la reducción del número de átomos independientes en la estructura al adoptar una descripción con un grupo superespacial de alta simetría es compensado por el aumento en el número de valores relevantes de  $t_k$  para los cuales la función de modulación tiene sentido físico, un hecho que fuera notado oportunamente por Pérez-Mato y colaboradores [43].

Es relativamente sencillo de ver que la estructura construida con el formalismo superespacial y descrita por  $F(\mathbf{H})$  tiene la simetría correcta. Para ello basta tener en cuenta que, dado que  $\{G_L\}$  es un subgrupo de  $\{G_H\}$ , este último puede escribirse como

$$\{G_H\} = \{G_L\} \ni \{(E, 0), (R'_1, v_1), \dots, (R'_k, v_k)\} \quad (3.26)$$

Introduciendo (3.26) en (3.23) se puede comprobar que  $|F(\mathbf{H})|^2$  es invariante frente a las operaciones de simetría  $(R_E|v_E)$ , y no lo es respecto a  $(R'_E|v'_E)$ . Por lo tanto habrá reglas de extinción en el patrón de difracción asociadas a los elementos  $(R|v)$  pero no a los  $(R'|v')$ .

Finalmente, haciendo el proceso inverso al realizado hasta ahora, a fin de volver al formalismo superespacial, la fórmula para el cálculo de los factores de estructura para estructuras moduladas conmensuradas queda expresada como:

$$F(\mathbf{H}) = \prod_{i=1}^d \left( \frac{1}{M_i} \right) \sum_{s_i=0}^{M_i-1} \sum_{\nu} \sum_{(R|v)} p^\nu f^\nu(\mathbf{H}) \exp\left(-\sum_{i,j} h_j \sum_{k,l} R_{jk} B_{kl}(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) R_{li}^T h_i + 2\pi i \sum_{i,j=1}^{3+d} h_i R_{ij} x_j(\bar{x}_4^\nu, \dots, \bar{x}_{3+d}^\nu) + h_i v_i\right) \quad (3.27)$$

con  $\bar{x}_{3+j}^\nu$  definido por (3.24) para cada operador  $(R|v)$ .

En la formulación realizada por Yamamoto [10], implementada en el programa de refinamiento REMOS [31], el conjunto de valores que podían tomar los  $t_k$  fueron fijados

en  $t_k = 0 \pmod{\frac{1}{M_k}}$ . Tal restricción hace que esa formulación sólo habilite a describir estructuras empleando el grupo superespacial de baja simetría, al no hacer distinciones entre los elementos que pertenecen a  $\{G_L\}$  y los que no pertenecen. En la siguiente sección analizaremos un ejemplo, tomado de la literatura, con el que mostraremos las principales inconsistencias que acarrea el mal uso del formalismo superespacial en el refinamiento de estructuras commensuradas, y realizaremos el análisis correcto de acuerdo con lo expuesto hasta este momento, a fin de clarificar ideas que, quizás por exceso de formulación matemática, hayan quedado un tanto oscuras.

### 3.3 Ejemplo

A la luz de las modificaciones al factor de estructura para estructuras moduladas commensuradas propuestas en la sección anterior, es conveniente analizar, a modo de ejemplo, el único caso conocido por nosotros de un análisis estructural con un grupo superespacial de alta simetría empleando el programa REMOS. Este análisis fue aplicado a la estructura de la fase de baja temperatura del compuesto  $KFeF_4$ . La estructura cristalina de esta fase había sido resuelta en el grupo espacial Pmcn [45]. Posteriormente, Sciau y Grebille [39] realizaron el análisis estructural considerando a la estructura como modulada commensurada de dimensión  $d = 1$ , con vector de modulación  $\mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{b}^*$ . El grupo superespacial adoptado para la descripción fue el de alta simetría  $\{G_H\} = P_{11s}^{Amma}$ . Para esta estructura, el grupo superespacial de baja simetría es el  $\{G_L\} = P_{11s}^{mcs}$ .

En este punto conviene hacer una referencia respecto de la notación empleada para los grupos superespaciales. En la línea superior se indica el grupo espacial tridimensional correspondiente a la estructura base, con la notación usual de las Tablas Internacionales de Cristalografía [33]. En la línea inferior se da el valor de  $\tau_4$  para cada operador, con la siguiente convención:

$\tau_4$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
símbolo	0	s	h	q	t

Cuando  $\tau_4 = 0$ , en lugar de este valor se indica el de  $\epsilon$ . Por ejemplo, el grupo superespacial  $P_{11s}^{Amma}$  indica que el grupo espacial de la estructura base es el ortorrómbico centrado  $Amma$ , con  $\epsilon = -1$  para el plano de reflexión  $\sigma_y$  (lo cual implica modulación paralela al eje  $\mathbf{b}$ ), y con  $\tau_4 = \frac{1}{2}$  para el plano de reflexión  $m_z$ .

Volviendo al ejemplo, en la Tabla 3.1 se dan los elementos del grupo  $\{G_L\}$ .

Los elementos de  $\{G_H\}$  pueden expresarse en términos de los de  $\{G_L\}$  como:

$$\{G_H\} = \{(E \ 1 | 0, 0, 0, 0); (E \ 1 | 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\} \quad \{G_L\} \quad (3.28)$$

La simetría de las diferentes secciones  $t$  del supercristal pueden obtenerse de la ecuación (3.22) para el caso  $d = 1$ . Los grupos espaciales de cada sección para dos valores distintos de  $\tau_4$  se dan en la Tabla 3.2. Por lo tanto, tomando  $\tau_4 = \frac{1}{4}$ , las secciones con  $t = 0$  y con  $t = \frac{1}{4}$  tienen la simetría deseada.

Tabla 3.1: Elementos de simetría del grupo superespacial  $P_{11s}^{Pmcn}$

$(E \ 1   0, 0, 0, 0)$	$(I \ \bar{1}   0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \tau_4)$
$(m_x \ 1   \frac{1}{2}, 0, 0, 0)$	$(C_{2x} \ \bar{1}   \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4)$
$(C_{2y} \ 1   0, 0, 0, \frac{1}{2})$	$(m_y \ \bar{1}   0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4)$
$(m_z \ 1   \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2})$	$(C_{2z} \ \bar{1}   \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4)$

Tabla 3.2: Grupos espaciales de simetría de las diferentes secciones del supercristal, para  $\tau_4 = 0$  y  $\tau_4 = \frac{1}{4}$ .

$t$	$\tau_4 = 0$	$\tau_4 = \frac{1}{4}$
$0 \pmod{\frac{1}{4}}$	Pmmm	Pmcn
$t = \frac{1}{8} \pmod{\frac{1}{4}}$	Pmcn	Pmmm
Otros valores	Pm2 <sub>1</sub> n	Pm2 <sub>1</sub> n

Es sencillo comprobar que la traslación de centrado  $A$  (y, por lo tanto, todas las operaciones generadas por ella a través de (3.28)) cumplen con la condición (3.8) para las secciones  $t = 0$  y  $t = \frac{1}{4}$ .

La Figura 3.1 representa esquemáticamente los elementos del grupo superespacial  $\{G_H\} = P_{11s}^{Amma}$  a través del hiperplano  $(\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{b}_4)$  para  $\tau_4 = \frac{1}{4}$ . En ella puede identificarse claramente los cortes por el espacio físico de simetría Pmcn en  $t = 0, \frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{2}$ ; mientras los cortes por  $t = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$  y  $\frac{5}{8}$  tiene simetría Pmmm. En esta estructura, por ejemplo, la aplicación del elemento  $2_{1z}$  ubicado en  $y = \frac{1}{4}, x_4 = 0$  sobre un átomo en la sección  $t = 0$  genera un átomo en la misma sección, y por ende ese operador será un elemento de simetría de  $t = 0$ . Por otra parte, la aplicación del elemento  $2_z$  ubicado en  $y = 0, x_4 = \frac{1}{8}$  transforma ese mismo átomo a la sección  $t = \frac{1}{4}$ , no siendo un elemento de simetría de la sección  $t = 0$ . Este último elemento de simetría sólo genera un átomo en la sección  $t = 0$  cuando actúa sobre un átomo de la sección  $t = \frac{1}{4}$ . Por lo tanto el cristal tetradimensional efectivo puede considerarse formado por dos "semi-estructuras", una con  $t = 0$  y la otra con  $t = \frac{1}{4}$ . Este hecho es el que toma en cuenta la expresión del factor de estructura propuesta en la sección anterior.



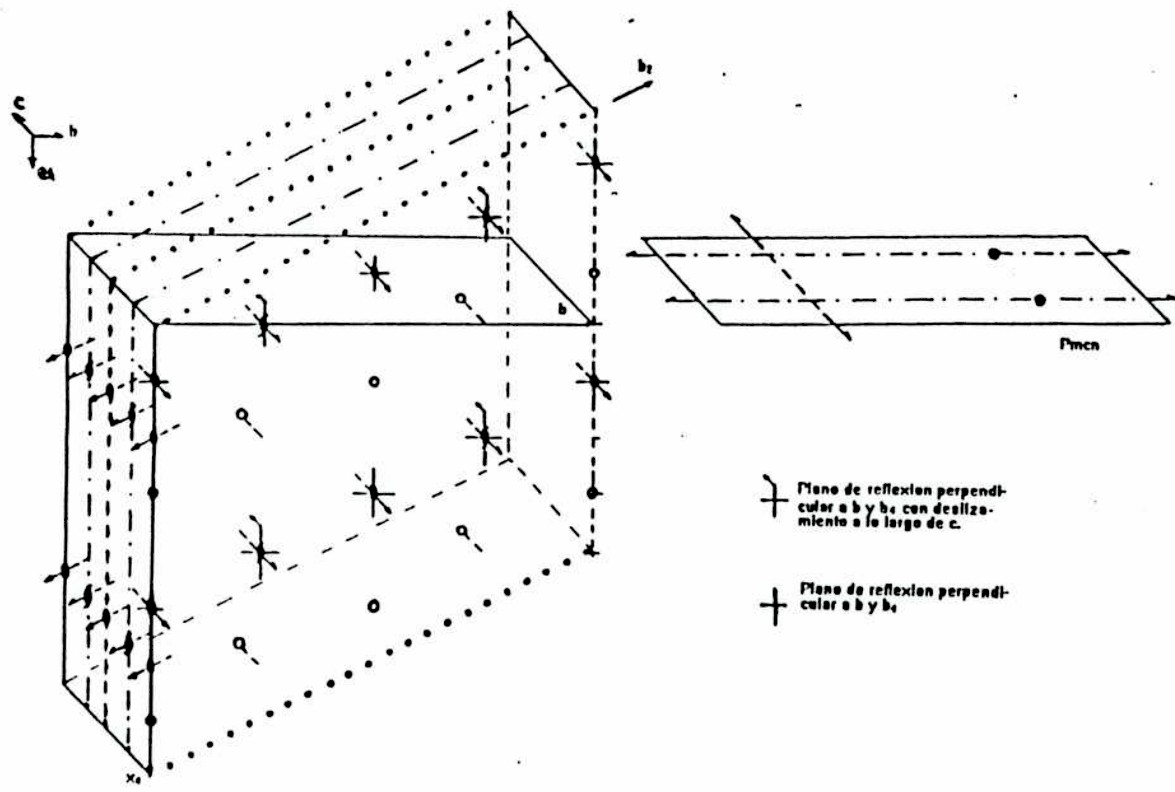


Figura 3.1: Representación esquemática del grupo superespacial  $P^Aamma_{1\bar{1}s}$  proyectado sobre el hiperplano  $(b,c,b_4)$ . La simetría de la sección  $t = 0$  del espacio físico se muestra a la derecha.

Con estas consideraciones, la fórmula del factor de estructura (3.23) para un vector de difracción  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  se escribe como:

$$F(\mathbf{H}) = F_0(\mathbf{H}) + F_{\frac{1}{4}}(\mathbf{H})e^{i\pi(k+l+\frac{m}{2})} \quad (3.29)$$

donde  $F_0(\mathbf{H})$  y  $F_{\frac{1}{4}}(\mathbf{H})$  son los "factores de estructura" de las "semi-estructuras" de las secciones  $t=0$  y  $t=\frac{1}{4}$ , respectivamente. Estos dos términos difieren en los puntos en los cuales está evaluada la función de modulación  $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ :  $\bar{x}_4^0 = \mathbf{q}\mathbf{r}_0^0$  para el primero y  $\bar{x}_4^{\frac{1}{4}} = \mathbf{q}\mathbf{r}_0^0 + \frac{1}{4}$  para el segundo.

Dado que todos los átomos en la estructura base están ubicados en posiciones especiales [39], la función de modulación se escribe como:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\bar{x}_4) &= \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_1(\cos 2\pi\bar{x}_4 + \sin 2\pi\bar{x}_4) + \mathbf{u}_2(\cos 2\pi\bar{x}_4 - \sin 2\pi\bar{x}_4) \\ &+ \mathbf{u}_3 \cos 4\pi\bar{x}_4 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Puede demostrarse fácilmente que  $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$  y  $\mathbf{u}(\bar{x}_4 + \frac{1}{4})$  difieren sólo en su componente  $y$ . De acuerdo con (3.29), la aparición de satélites de segundo orden (reflexiones principales con  $k+l = \text{impar}$ ) está relacionada con esta diferencia: cuando este conjunto de reflexiones no se observa (o es muy débil) puede realizarse la aproximación  $\mathbf{u}(\bar{x}_4) = \mathbf{u}(\bar{x}_4 + \frac{1}{4})$ , y despreciar la influencia de los parámetros  $u_{2y}$  and  $u_{3y}$  en (3.30), con la consecuente (y conveniente) reducción en el número de parámetros estructurales involucrados (de 20 a 12).

Analicemos ahora la descripción realizada por Sciau y Grebille [39]. El uso del programa REMOS con la descripción de alta simetría da, para los factores de estructura calculados

$$F(\mathbf{H}) = F_0(\mathbf{H})(1 + e^{i\pi(k+l)}) \quad (3.31)$$

la cual tiene las siguientes características:

- i) la condición  $\mathbf{u}(\bar{x}_4) = \mathbf{u}(\bar{x}_4 + \frac{1}{4})$  no impuesta por simetría se introduce "ab initio", por lo tanto se resigna la posibilidad de dar cuenta de la intensidad de los satélites de segundo orden.
- ii) Las reflexiones equivalentes  $(h, k, l, m)$  y  $(h, k-1, l, m+2)$  tienen factores de estructura calculados diferentes.

Esto último es una consecuencia general de la aplicación incorrecta del formalismo superespacial para estructuras conmensuradas, y sólo bajo circunstancias especiales

muy favorables (sobre las cuales no nos explayaremos aquí, pero que pueden encontrarse descritas en [46]) puede explicarse el "éxito" obtenido en ese refinamiento.

En conclusión, sólo el uso del formalismo propuesto en la sección anterior permitirá el refinamiento de estructuras moduladas commensuradas en la descripción de alta simetría. La aplicación del mismo en la práctica la daremos en el próximo capítulo.

# Capítulo 4

## Aplicación del Formalismo

En este capítulo presentamos la aplicación práctica del formalismo desarrollado en el capítulo anterior. Ante la imposibilidad práctica de realizar muestras propias mediciones difractivas sobre un compuesto original, optamos por estudiar un compuesto ya analizado como el  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , cuya estructura de la fase lock-in había sido refinada en forma errónea. Con este ejemplo concreto nos proponemos comprobar la validez de la fórmula del factor de estructura desarrollada en el capítulo anterior y analizar la conveniencia práctica de su utilización. A tal fin se presentan y comparan los resultados del refinamiento empleando las dos simetrías superespaciales permitidas para la descripción de la fase conmensurada del compuesto mencionado. En todos los casos el refinamiento se realizó con el programa *REMOS* [31], con las modificaciones propuestas en el capítulo anterior para permitir la descripción con el grupo superespacial de alta simetría.

En el transcurso del capítulo analizaremos las diferentes ventajas de adoptar la descripción de alta simetría para las estructuras moduladas conmensuradas, tanto a la hora del refinamiento como del análisis de los resultados obtenidos.

### 4.1 El Compuesto Tetraclorozincato de Rubidio

El compuesto  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  pertenece al numeroso grupo de los denominados, abreviadamente,  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , con A un ion metálico alcalino, un grupo amonio o tetrametilamonio, y

$BX_4$  un grupo  $SeO_4$ ,  $BeF_4$  o, en general,  $MX_4$  con  $M = Zn, Fe, Cu, Mn$  etc, y  $X$  un halógeno. Todos los miembros de esta familia presentan una fase prototipo de alta temperatura que es estructuralmente isomorfa al  $\beta$ - $K_2SO_4$ , de grupo espacial de simetría  $Pm\bar{3}n$ : muchos de ellos presentan la secuencia de fases normal—inconmensurada—commensurada en función de la temperatura.

El  $Rb_2ZnCl_4$  es probablemente el más estudiado de todos los cristales aisladores con fases inconmensuradas. Es también uno de los primeros materiales para el cual se desarrolló una teoría microscópica de la transición de fase inconmensurada [47,49] Los primeros en reportar una fase ferroeléctrica para temperaturas por debajo de  $T_c=192$  K fueron Sawada y colaboradores [50]. La característica observada en esta fase fue la aparición de una polarización espontánea, que crecía hasta  $P_c=0.16 \mu C/cm^2$  a 80 K. También notaron que mediciones de DTA indicaban la existencia de otra transición a 302 K. Gezi e Iizumi [51] observaron con neutrones las reflexiones satélites características de una fase inconmensurada. La información detallada de las transiciones de fase observadas en este compuesto y los datos cristalográficos correspondientes se dan en la Tabla 4.1. La estructura cristalina de la fase I (estructura base) se muestra en la Figura 4.1, con las posiciones atómicas dadas en la Tabla 4.2. Todos los átomos se encuentran en posiciones especiales 4(c), excepto el cloro denotado Cl(3).

La estructura de la fase II es modulada inconmensurada, con vector de modulación  $\mathbf{q} = (\frac{1}{3} - \delta)\mathbf{c}^*$ . Masishama y colaboradores [55] midieron la dependencia con la temperatura del parámetro  $\delta$ , encontrando que  $\delta=0.029$  cerca de  $T_I$ , decreciendo monótonamente al bajar la temperatura.

El análisis estructural de la fase III (commensurada con vector de modulación  $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ ) de este compuesto fue realizado por Quilichini y Pannetier [52] con neutrones, y por Itho y colaboradores [53,54] por rayos-X, asignándose a la fase ferroeléctrica el grupo espacial  $P2_1cn$ . De estos análisis surgió la existencia de desorden en la posición de los grupos  $ZnCl_4$  en la estructura base. Más recientemente, Hedoux y colaboradores [40] determinaron las estructuras de las fases inconmensurada y commensurada por rayos-x empleando el formalismo superespacial. Sin embargo, la sección elegida por estos autores para representar la estructura tridimensional del compuesto no posee la simetría real de la superestructura. Este hecho nos impulsó a intentar un nuevo refinamiento de esta estructura, con el objetivo no sólo de corregir los posibles errores en la determinación anterior sino también el de poner en práctica, en un caso concreto, la descripción desarrollada en el capítulo anterior. El desarrollo completo de este trabajo se presenta a continuación.

Tabla 4.1: Fases observadas en  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

Fase I (P)	Ortorr3mbica $D_{2h}^{16} = \text{Pmcn}$ $a=7.285 \text{ \AA}$ , $b=12.730 \text{ \AA}$ , $c=9.265 \text{ \AA}$ , $Z=4$
Fase II (I)	Inconmensurada $\mathbf{q} = (\frac{1}{3} - \delta)\mathbf{c}^*$
Fase III (C)	Ortorr3mbica $C_{2v}^9 = \text{P}2_1\text{cn}$ $\mathbf{q}_c = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ , $Z=12$
Fase IV (C)	Ferroel3ctrica con $P_z = 0.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a 146 K Monocl3nica $C_s^4 = \text{Ac}11$ Ferroel3ctrica, $Z=24$

Tabla 4.2: Posiciones at3micas en la estructura base.

Atom	x	y	z
Rb(1)	$\frac{1}{4}$	0.4067	0.6298
Rb(2)	$\frac{1}{4}$	0.8189	0.4862
Zn	$\frac{1}{4}$	0.4217	0.2240
Cl(1)	$\frac{1}{4}$	0.4189	-0.0175
Cl(2)	$\frac{1}{4}$	0.5851	0.3204
Cl(3)	0.0010	0.3410	0.3139

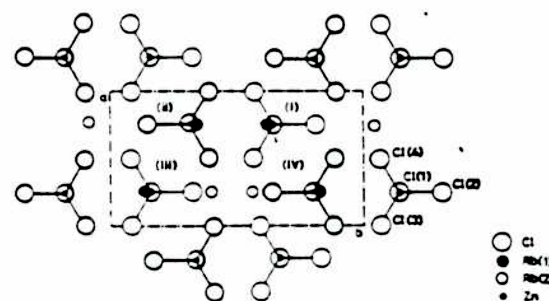


Figura 4.1: Proyecci3n de la estructura base sobre el plano a,b.

## 4.2 Determinaci3n del Grupo Superespacial

Al igual que sucede en las estructuras convencionales, en las que las operaciones del grupo espacial son reflejadas en el patr3n de difracci3n a trav3s de su simetr3a rotacional y las extinciones sistem3ticas, los elementos de simetr3a del grupo superespacial (que resume las propiedades de transformaci3n de las magnitudes distorsionadas) pueden determinarse examinando el diagrama de difracci3n de la estructura inconmensurada. No obstante, un problema importante debe ser tenido en cuenta: la debilidad de las intensidades de las reflecciones sat3lites de orden superior al primero (incluso la de estos mismos) pueden imposibilitar esta t3cnica. En estos casos el conocimiento del grupo espacial de la fase conmensurada puede determinar de manera un3voca el grupo superespacial de la fase inconmensurada. Un ejemplo de ello es el compuesto tetraclorozincato

de tetrametilamonio [56].

En el caso que nos ocupa no hay dificultades prácticas en la determinación del grupo superespacial de la fase incommensurada, siendo el mismo  $P_{ss\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$  [40]. No obstante es instructivo realizar el análisis detallado de los grupos superespaciales compatibles con la simetría de la estructura base para un vector de modulación  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{c}^*$ . El mismo es similar al realizado por Pérez-Mato y colaboradores [57] para el  $K_2SO_4$ . El grupo espacial  $Pm\bar{c}n$  está constituido por los siguientes elementos de simetría:

$$\begin{array}{ll} (E | 0, 0, 0) & (I | 0, 0, 0) \\ (C_{2x} | \frac{1}{2}, 0, 0) & (\sigma_x | \frac{1}{2}, 0, 0) \\ (\sigma_y | 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & (C_{2y} | 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (\sigma_z | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & (C_{2z} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{array}$$

Los elementos de los grupos superespaciales derivados de  $Pm\bar{c}n$  pueden escribirse genéricamente como:

$$\begin{array}{ll} (E, 1 | 0, 0, 0, 0) & (I | 0, 0, 0, \tau_4^{(1)} + \tau_4^{(2)} + \alpha) \\ (C_{2x}, \bar{1} | \frac{1}{2}, 0, 0, \tau_4^{(1)} + \alpha) & (\sigma_x, 1 | \frac{1}{2}, 0, 0, \tau_4^{(2)}) \\ (\sigma_y, 1 | 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4^{(1)}) & (C_{2y}, \bar{1} | 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4^{(2)} + \alpha) \\ (\sigma_z, \bar{1} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \alpha) & (C_{2z} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \tau_4^{(1)} + \tau_4^{(2)}) \end{array}$$

donde  $\tau_4^{(1)}$  y  $\tau_4^{(2)}$  pueden valer 0 o  $\frac{1}{2}$ , y  $\alpha$  puede tomar cualquier valor.

El grupo pequeño del vector  $\mathbf{q}$  está formado por los elementos  $E$ ,  $C_{2z}$ ,  $\sigma_y$  y  $\sigma_x$ , con sus correspondientes partes traslacionales. La tabla de caracteres y la notación para las representaciones irreducibles de este grupo se dan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Caracteres del grupo pequeño en  $\Sigma: (0, 0, \alpha)$

	$E$	$C_{2z}$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$\Sigma_1$	1	1	1	1
$\Sigma_2$	1	1	-1	-1
$\Sigma_3$	1	-1	1	-1
$\Sigma_4$	1	-1	-1	1

De acuerdo con la relación (2.27), las componentes de Fourier de la distorsión total transforman, bajo un elemento superespacial de simetría, en la forma:

$$\mathbf{u}'_m = R_E \mathbf{u}_m e^{2\pi i m \tau_4} \quad (4.1)$$

De esta ecuación y con los elementos superespaciales presentados arriba pueden deducirse los posibles grupos superespaciales compatibles con la simetría de la estructura base según la representación irreducible bajo la cual transforma el parámetro de orden de la distorsión primaria, siendo los mismos presentados en Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Grupos superespaciales y representaciones irreducibles de  $Pm\bar{c}n$ .

$P_{11\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$	$\Sigma_1$
$P_{s\bar{s}\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$	$\Sigma_2$
$P_{s1\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$	$\Sigma_3$
$P_{1s\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$	$\Sigma_4$

con la notación de de Wolff, Janssen y Janner [6] para los grupos superespaciales presentada en el capítulo anterior. Para la descripción de la fase conmensurada con el formalismo superespacial, se debe aplicar la condición de invariancia al parámetro de orden que representa la distorsión. El conjunto de elementos que lo conserven (para distintas direcciones del espacio de representación) constituyen los diferentes grupos espaciales que pueden caracterizar la simetría de la fase de baja temperatura. Una vez que la estructura conmensurada se estabiliza, la distorsión principal no posee más una fase arbitraria, sino que está perfectamente definida. Como mostramos en el capítulo anterior, el valor que adopta esta fase está relacionado con el grupo espacial de la estructura conmensurada. Usando la ecuación (3.6), más la información dada en la Tabla 4.4, se pueden construir todos los posibles grupos espaciales para la estructura conmensurada, dependiendo de la fase  $t$ , para un vector de modulación  $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ . Por completitud, y dado que se utilizará más adelante, también se dan los grupos correspondientes a un vector de modulación  $\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{c}^*$ . Esta información se muestra en la Tabla 4.5.



Tabla 4.5: Representaciones irreducibles y grupos espaciales derivados de  $Pm\bar{c}n$  para vectores de modulación  $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$  y  $\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{c}^*$ .

$\Sigma$	$\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$			$\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{c}^*$		
	$t = 0$	$t = \frac{1}{4}$	$t$ arbitrario	$t = 0$	$t = \frac{1}{4}$	$t$ arbitrario
$\Sigma_1$	$P2_1/m\bar{1}1$	$Pm2_1n$	$Pm\bar{1}1$	$Pm\bar{c}n$	$Pm\bar{c}2_1$	$Pm\bar{c}2_1$
$\Sigma_2$	$P12_1/c1$	$P2_1cn$ ( $\kappa$ )	$P1c1$	$P112_1/n$	$P2_12_12_1$	$P112_1$
$\Sigma_3$	$P2_12_12_1$	$P112_1/n$	$P112_1$	$P2_1cn$ ( $\kappa$ )	$P12_1/c1$	$P1c1$
$\Sigma_4$	$Pm\bar{c}2_1$	$Pm\bar{c}n$	$Pm\bar{c}2_1$	$Pm2_1n$	$P2_1/m\bar{1}1$	$Pm\bar{1}1$

Por lo tanto, el grupo superespacial compatible con la simetría  $P2_1cn$  de la fase conmensurada de vector de onda  $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$  es el  $P_{ss\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$  para un valor de la fase  $t = \frac{1}{4} \pmod{\frac{1}{3}}$ . El parámetro de orden asociado a la distorsión primaria ( $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ ) transforma por lo tanto según la representación irreducible  $\Sigma_2$  ( $\mathbf{k} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ ). La distorsión secundaria ( $\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{c}^*$ ) transforma según la RI  $\Sigma_3$  ( $\mathbf{k} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ ) para un valor de la fase  $t = 0$ .

### 4.3 Refinamiento de la Estructura

Como quedó dicho, el grupo superespacial de alta simetría compatible con la simetría de la fase conmensurada es el  $P_{ss\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$ , para la sección del supercristal  $t = \frac{1}{4}$ . Por otra parte, el grupo superespacial de baja simetría es el  $P_{1s\bar{1}}^{P2_1cn}$ , para la misma sección  $t$ . Los elementos de simetría de estos grupos se dan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Elementos de los grupos superespaciales  $P_{ss\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$  y  $P_{1s\bar{1}}^{P2_1cn}$ .

$P_{ss\bar{1}}^{Pm\bar{c}n}$	
$P_{1s\bar{1}}^{P2_1cn}$	
$(E, \bar{1}   0, 0, 0, 0)$	$(I, \bar{1}   0, 0, 0, \alpha)$
$(C_{2x}, \bar{1}   \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2} + \alpha)$	$(\sigma_x, 1   \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2})$
$(\sigma_y, 1   0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(C_{2y}, \bar{1}   0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \alpha)$
$(\sigma_z, \bar{1}   \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \alpha)$	$(C_{2z}, 1   \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

El término  $\alpha$  que aparece en la cuarta componente de los vectores de traslación de los elementos con  $\epsilon = -1$  da cuenta de la posibilidad de elegir el origen a lo largo de la cuarta dimensión para esos operadores. Hasta ahora habíamos considerado  $\alpha=0$  y

$t = \frac{1}{4}$  para dar cuenta de la simetría de la superestructura. Una forma alternativa de hacer esto último es tomar  $\alpha = \frac{1}{2}$  y  $t = 0$ .

El refinamiento de la estructura de la fase commensurada realizado por Hedoux y colaboradores [40] empleando el grupo superespacial de baja simetría, pero tomando erróneamente  $\alpha = 0$  y  $t = 0$  simultáneamente. De acuerdo con esta elección la simetría de la fase ferroeléctrica sería  $P2_1/c$  (ver Tabla 4.5), por lo que es de esperar que los parámetros estructurales obtenidos en ese refinamiento no sean los correctos. En lo que sigue presentamos un nuevo refinamiento de esta fase, tomando los parámetros adecuados para el grupo superespacial. En primer término se muestra el resultado del refinamiento con el grupo superespacial de baja simetría. En segundo lugar se presenta el resultado del refinamiento con el grupo superespacial de alta simetría, y se comparan los dos refinamientos. Para los refinamientos se utilizaron los mismos factores de estructura medidos por Hedoux y colaboradores. Los factores de forma de los átomos fueron obtenidos de las Tablas Internacionales de Cristalografía [33]. Se aplicó corrección por extinción secundaria.

### 4.3.1 Grupo superespacial de baja simetría ( $P_{1s1}^{P2_1cn}$ )

En la descripción de baja simetría todos los átomos están ubicados en posiciones generales, por lo que no hay restricciones sobre la función de modulación (2.52). El número de parámetros posicionales para describir la estructura en forma convencional en el grupo espacial  $P2_1cn$  es 63. Dado que ese debe ser el número máximo de parámetros en la descripción superespacial, la función de modulación se escribe de la siguiente manera:

$$\mathbf{u}^\nu(\bar{x}_4^\nu) = \sum_{n=0}^1 \mathbf{a}_n^\nu \cos(2\pi n \bar{x}_4^\nu) + \mathbf{b}_n^\nu \sin(2\pi n \bar{x}_4^\nu) \quad (4.2)$$

con  $\nu$  corriendo sobre los 7 átomos independientes en la estructura base. El refinamiento se inició con los 63 parámetros posicionales (órdenes cero y uno en el desarrollo de Fourier (4.2)) y los 42 factores de temperatura (orden cero del desarrollo de Fourier de los factores de temperatura anisotrópicos) dados en *Ref* [40]. Luego de pocos ciclos, el refinamiento convergió a valores finales de  $Rw = 0.052$ , 0.039 y 0.112 para el conjunto de todas las reflexiones, las principales y las satélites respectivamente, mejores que los obtenidos en el mencionado trabajo (0.056, 0.040 y 0.132). Los valores finales de los parámetros obtenidos se dan en la Tabla 4.7, junto con los obtenidos por Hedoux y colaboradores, a fin de facilitar su comparación. Como puede verse claramente en esa tabla, los parámetros obtenidos en los dos refinamientos son comparables (aunque no

iguales) si se aplica una traslación de fase en  $\pi/2$  a la función de modulación definida por los parámetros de la columna  $b$ , claro índice de que la fase inicial correcta que deberían haber tomado en ese trabajo es  $t = \frac{1}{4}$ .

Tabla 4.7: Parámetros atómicos ( $\times 10^4$ )- Fase Ferroeléctrica  
Grupo superespacial de baja simetría. a: parámetros obtenidos en el presente trabajo; b: parámetros obtenidos por Hedoux y colaboradores. (- significa parámetro no refinado)

		a			b		
Atomo	Componente	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$b_0$	$b_1$	$b_2$
RB(1)	x	-6	-34	-33	-6	-116	127
	y	-8	-34	-21	-8	16	13
	z	-9	2	-4	-9	-13	14
	B <sub>11</sub>	117	-	-	118	-	-
	B <sub>22</sub>	55	-	-	55	-	-
	B <sub>33</sub>	27	-	-	26	-	-
	B <sub>23</sub>	-3	-	-	-3	-	-
	B <sub>31</sub>	9	-	-	-3	-	-
B <sub>12</sub>	-21	-	-	-4	-	-	
RB(2)	x	-37	-205	-19	-78	-21	207
	y	-5	0	-14	-5	-15	7
	z	14	19	12	14	12	-10
	B <sub>11</sub>	90	-	-	85	-	-
	B <sub>22</sub>	14	-	-	14	-	-
	B <sub>33</sub>	28	-	-	28	-	-
	B <sub>23</sub>	-1	-	-	-1	-	-
	B <sub>31</sub>	-27	-	-	-19	-	-
B <sub>12</sub>	10	-	-	11	-	-	
ZN	x	-21	-112	39	-58	37	110
	y	-2	10	10	-2	4	-23
	z	-11	-8	-22	-11	6	18
	B <sub>11</sub>	36	-	-	38	-	-
	B <sub>22</sub>	10	-	-	9	-	-
	B <sub>33</sub>	13	-	-	13	-	-
	B <sub>23</sub>	1	-	-	1	-	-
	B <sub>31</sub>	4	-	-	2	-	-
B <sub>12</sub>	12	-	-	13	-	-	
CL(1)	x	-32	-519	81	-91	94	501
	y	18	76	3	18	-61	-46
	z	-17	13	-36	-19	-23	52
	B <sub>11</sub>	146	-	-	163	-	-
	B <sub>22</sub>	23	-	-	23	-	-
	B <sub>33</sub>	13	-	-	10	-	-
	B <sub>23</sub>	-7	-	-	-4	-	-
	B <sub>31</sub>	-7	-	-	-14	-	-
B <sub>12</sub>	3	-	-	-9	-	-	
CL(2)	x	50	-87	624	-63	644	97
	y	-12	-4	23	-10	9	-33
	z	30	-1	27	29	11	6
	B <sub>11</sub>	157	-	-	100	-	-
	B <sub>22</sub>	13	-	-	12	-	-
	B <sub>33</sub>	31	-	-	33	-	-
	B <sub>23</sub>	-10	-	-	-9	-	-
	B <sub>31</sub>	7	-	-	7	-	-
B <sub>12</sub>	-8	-	-	-2	-	-	
CL(3)	x	-15	-46	-257	-70	-216	63
	y	20	-11	335	0	340	-9
	z	-3	53	148	-43	208	-111
	B <sub>11</sub>	36	-	-	51	-	-
	B <sub>22</sub>	11	-	-	39	-	-
	B <sub>33</sub>	58	-	-	52	-	-
	B <sub>23</sub>	14	-	-	9	-	-
	B <sub>31</sub>	-6	-	-	6	-	-
B <sub>12</sub>	-19	-	-	-22	-	-	
CL(4)	x	-46	-71	-216	-81	-242	10
	y	-69	-8	-294	-49	-314	-18
	z	-48	-157	-177	-10	-124	116
	B <sub>11</sub>	82	-	-	55	-	-
	B <sub>22</sub>	46	-	-	34	-	-
	B <sub>33</sub>	36	-	-	43	-	-
	B <sub>23</sub>	15	-	-	18	-	-
	B <sub>31</sub>	2	-	-	11	-	-
B <sub>12</sub>	38	-	-	20	-	-	

### 4.3.2 Grupo superespacial de alta simetría ( $P_{ss1}^{Pmcn}$ )

Como se mencionó en el Capítulo 3, la descripción con el grupo superespacial de alta simetría implica la reducción a la mitad del número de átomos en la unidad asimétrica de la estructura base, y la duplicación de los puntos relevantes a lo largo de la coordenada extra  $x_4$  para los cuales la función de modulación tiene sentido físico. Los operadores de simetría actúan sobre los átomos de este superespacio en forma selectiva, dependiendo si se corresponden o no con elementos de simetría de la superestructura.

La función de modulación está restringida por la presencia del plano de reflexión  $\sigma_x$ . Para los átomos ubicados en la posición especial 4(c) sobre ese plano (Rb(1), Rb(2), Zn, Cl(1) y Cl(2)) debe cumplirse que

$$\mathbf{u}^\nu(\bar{x}_4^\nu + \frac{1}{2}) = \sigma_x \mathbf{u}^\nu(\bar{x}_4^\nu) \quad (4.3)$$

lo cual conduce a las siguientes relaciones para las amplitudes de Fourier:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}_n^\nu)_x &= (\mathbf{b}_n^\nu)_x = 0 & n = par \\ (\mathbf{a}_n^\nu)_{y,z} &= (\mathbf{b}_n^\nu)_{y,z} = 0 & n = impar \end{aligned} \quad (4.4)$$

Haciendo lo mismo para los factores de temperatura se obtiene:

$$(B_n^\nu)_{12} = (B_n^\nu)_{13} = 0 \quad (n = par), \quad (B_n^\nu)_{23} = 0 \quad (n = impar) \quad (4.5)$$

El número máximo de términos de Fourier a ser considerado en este caso es  $n_{max} = 3$ , siendo las funciones de modulación de las posiciones y de los factores de temperaturas las siguientes:

$$\mathbf{u}^\nu(\bar{x}_4^\nu) = \sum_{n=0}^3 \mathbf{a}_n^\nu \cos(2\pi n \bar{x}_4^\nu) + \mathbf{b}_n^\nu \sin(2\pi n \bar{x}_4^\nu) \quad (4.6)$$

$$B_{ij}^\nu(\bar{x}_4^\nu) = \sum_{n=0}^1 (a_{ij}^\nu)_n \cos(2\pi n \bar{x}_4^\nu) + (b_{ij}^\nu)_n \sin(2\pi n \bar{x}_4^\nu) \quad (4.7)$$

La primera diferencia notable entre este tratamiento y el de baja simetría radica el número de términos de Fourier involucrados en la función de modulación. Esto permite, en este caso, realizar el refinamiento por etapas, incluyendo sucesivamente y de a uno los término de Fourier superiores, una vez que se alcanza la convergencia parcial. Esta

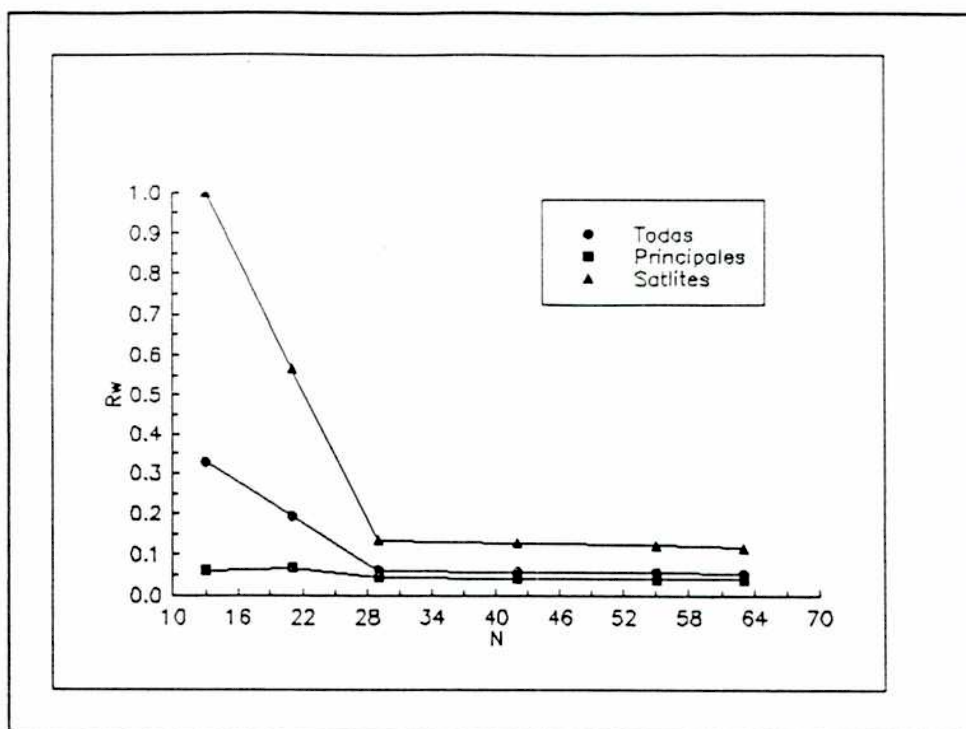


Figura 4.2:  $R_w$  en función del número de parámetros estructurales refinados.

estrategia de refinamiento fue utilizada en este caso, tomando sólo el orden cero para los factores de temperatura (26 parámetros). En la Figura 4.2 se muestra un gráfico de los valores de  $R_w$  alcanzados en cada etapa del refinamiento en función del número de parámetros utilizados para la onda de modulación.

Como puede observarse en ese gráfico, la estructura queda prácticamente descripta tomando solamente el orden cero y uno en el desarrollo (4.6). Este hecho es una de las ventajas más importantes que ofrece el poder refinar una estructura conmensurada con el grupo superespacial de alta simetría. El conocimiento a priori que uno tiene en este tipo de estructuras son las posiciones de los átomos en la celda base, extendidas a la supercelda (es decir, no se tiene información acerca de los parámetros  $\mathbf{a}_n^v$  y  $\mathbf{b}_n^v$  en (4.2)). El refinamiento de la superestructura puede hacerse debido a que las distorsiones entre ésta y la estructura base son pequeñas, pero a su vez lo suficientemente importantes para que no haya una correlación alta, en los primeros ciclos de refinamiento, entre las coordenadas de los átomos equivalentes (tanto por elementos de simetría que se pierden en la superestructura como por traslaciones) de la estructura base. Si esta correlación es muy alta probablemente el refinamiento no converja. El método habitual que se emplea es el refinamiento por bloques, para el cual hay que ser extremadamente cuidadoso en la elección de los mismos.

En la descripción de alta simetría los parámetros estructurales vienen naturalmente divididos en bloques de acuerdo con el modo de simetría según el cual transforman. Por ejemplo, como se mostró en la Sección 4.2, los parámetros que determinan la distorsión asociada con el vector de modulación  $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ , correspondiente al armónico de orden 1 en (4.6), transforman según la representación irreducible  $\Sigma_2$ , mientras aquellos que definen la distorsión asociada a los armónicos de orden 2 lo hacen según  $\Sigma_3$ . En la descripción de baja simetría esta división no resulta sencilla de hacer, especialmente para los átomos que no ocupan una posición especial en la estructura base. Estos átomos se introducen explícitamente como independientes en esta descripción (por ejemplo, Cl(3) y Cl(4) en la estructura que nos ocupa), por lo que no puede asignarse un modo de simetría común a los parámetros que los describen. La descripción de alta simetría permite por lo tanto un refinamiento más rápido y sencillo de realizar, aún partiendo con todos los parámetros estructurales en cero. Por otro lado, en todos los casos en que se intentó refinar la estructura variando todos los parámetros simultáneamente no se obtuvieron resultados satisfactorios con ninguno de los dos métodos.

Los valores finales de acuerdo obtenidos cuando se incluyen todos los armónicos en (4.6) fueron de  $Rw=0.0533$ , 0.040 y 0.115 para los conjuntos de todas las reflexiones, las principales y las satélites respectivamente. Estos valores son ligeramente superiores a los obtenidos con el grupo superespacial de baja simetría. Esto se debe a la diferencia en el número de parámetros para los factores de temperatura empleado en cada caso. A fin de hacer los dos procedimientos estrictamente comparables se realizó una etapa más de refinamiento incluyendo el término de Fourier de orden 3 en (4.7). En este caso los valores obtenidos para  $Rw$  concuerdan con los del refinamiento de baja simetría. En la Tabla 4.8 se muestran, a los efectos de su comparación, los valores de  $Rw$  obtenidos por los distintos métodos, donde puede observarse que la diferencia fundamental entre este trabajo y el de Hedoux y colaboradores radica en el valor de  $Rw$  hallado para las reflexiones satélites. En la Tabla 4.9 se presentan los valores obtenidos de los parámetros refinados.

En la Figuras 4.3a y 4.3b se muestran los desplazamientos atómicos en la dirección  $x$  (que es la dirección en la cual los desplazamientos son más importantes) en función del parámetro interno  $t$ ; además se compara con los desplazamientos en la fase incommensurada y con los resultados de [40]. En esas figuras puede observarse cualitativamente las diferencias estructurales entre los dos modelos, así como la continuidad de la distorsión entre la fase incommensurada y la commensurada. También surge de las figuras que la distorsión se evidencia principalmente en el desplazamiento de los átomos de cloro.

Tabla 4.8: Valores de  $Rw$  obtenidos con los distintos refinamientos.  $Rw_T$  corresponde al conjunto de todas las reflexiones,  $Rw_0$  al de las reflexiones principales y  $Rw_1$  al de las satélites. Entre paréntesis se indica el número de parámetros empleado para los factores de temperatura. La fila señalada con (\*) corresponde a los valores obtenidos por Hedoux y colaboradores.

Grupo Superespacial	$Rw_T$	$Rw_0$	$Rw_1$
$P_{ss1}^{Pmcn}$ (26)	0.0533	0.040	0.115
$P_{ss1}^{Pmcn}$ (42)	0.0516	0.039	0.111
$P_{1s1}^{P2_1cn}$ (42)	0.0516	0.039	0.111
$P_{1s1}^{P2_1cn}$ (42) (*)	0.0587	0.041	0.136

Respecto de la estructura en sí no hay mucho para agregar en cuanto a su descripción, dado que no se aparta del comportamiento general de los compuestos  $A_2BX_4$ : rotación prácticamente rígida de los tetrahedros  $ZnCl_4$  y desplazamiento relativo de los átomos de rubidio respecto de los grupos tetrahédricos, lo cual produce la ferroelectricidad del material.

Las mediciones del momento dipolar total de la muestra en la fase commensurada [58] nos brindan información adicional a la hora de analizar la estructura hallada. La polarización espontánea que se produce justo por debajo de la temperatura de transición  $T_c$  fue estimada en  $P_x = 0.12\mu C/cm^{-2}$ ; la misma crece monótonamente hasta un valor aproximado de  $P_x = 0.18\mu C/cm^{-2}$  para  $T = 130K$  [58]. El valor de la polarización espontánea estimado por Hedoux y colaboradores de acuerdo con la estructura obtenida por ellos, con un modelo que asigna carga  $+1e$  a los Rb y carga  $-2e$  en el centro de masa de los cloros de los tetrahedros (el cual debería coincidir, teóricamente, con el átomo de Zn), fue de  $P_x = 0.39\mu C/cm^{-2}$ , un valor sensiblemente superior al experimental. El mismo cálculo realizado para la estructura determinada por nosotros da  $P_x = 0.064\mu C/cm^{-2}$ , un valor más aproximado al real. Una distribución de carga más realista es la propuesta por Lu y Hardy [59] basada en cálculos teóricos. En sus cálculos estos autores usan una aproximación de primeros principios para la descripción de interacciones entre iones específica para cristales moleculares iónicos, donde la transferencia de carga del electrón covalente entre los iones de la molécula es importante.

Estos cálculos producen una distribución de densidad de carga que toma en cuenta correctamente la covalencia electrónica. Las cargas efectivas encontradas por este método fueron de  $0.9508e$  para el Zn y de  $-0.7377e$  para los cloros. Con esta distribución de cargas el momento dipolar calculado con el modelo de Hedoux es  $P_r = 0.474\mu C'/cm^2$ , mientras que para nuestra estructura es  $P_r = 0.114\mu C'/cm^2$ , lo cual es un claro indicio de que las diferencias estructurales entre los dos refinamientos son importantes a la hora de evaluar magnitudes físicas relacionadas con ellas.

Tabla 4.9: Parámetros atómicos ( $\times 10^4$ )- Fase Ferroeléctrica  
Grupo superespacial de alta simetría. (-) significa parámetro no refinado. (-) significa parámetro fijado a 0 por simetría.

Atomo	Componente	$a_0$	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$
RB(1)	x	-	-133	-143	-	-	9
	y	-8	-	-	41	10	-
	z	-9	-	-	-10	-8	-
	B <sub>11</sub>	117	-	-	.	.	-
	B <sub>22</sub>	55	-	-	.	.	-
	B <sub>33</sub>	27	-	-	.	.	-
	B <sub>23</sub>	-2	-	-	.	.	-
	B <sub>31</sub>	-	.	.	-	-	-10
B <sub>12</sub>	-	.	.	-	-	35	
Rb(2)	x	-	-205	-19	-	-	39
	y	-5	-	-	2	-14	-
	z	14	-	-	-15	11	-
	B <sub>11</sub>	90	-	-	.	.	-
	B <sub>22</sub>	14	-	-	.	.	-
	B <sub>33</sub>	28	-	-	.	.	-
	B <sub>23</sub>	-1	-	-	.	.	-
	B <sub>31</sub>	-	.	.	-	-	28
B <sub>12</sub>	-	.	.	-	-	-10	
Zn	x	-	-112	40	-	-	-161
	y	-2	-	-	10	9	-
	z	-11	-	-	-17	10	-
	B <sub>11</sub>	37	-	-	.	.	-
	B <sub>22</sub>	10	-	-	.	.	-
	B <sub>33</sub>	13	-	-	.	.	-
	B <sub>23</sub>	0	-	-	.	.	-
	B <sub>31</sub>	-	.	.	-	-	21
B <sub>12</sub>	-	.	.	-	-	73	
CL(1)	x	-	-516	78	-	-	-33
	y	17	-	-	70	-12	-
	z	-18	-	-	4	45	-
	B <sub>11</sub>	148	-	-	.	.	-
	B <sub>22</sub>	23	-	-	.	.	-
	B <sub>33</sub>	13	-	-	.	.	-
	B <sub>23</sub>	-6	-	-	.	.	-
	B <sub>31</sub>	-	.	.	-	-	-7
B <sub>12</sub>	-	.	.	-	-	4	
CL(2)	x	-	-87	623	-	-	-118
	y	-12	-	-	26	8	-
	z	29	-	-	-16	1	-
	B <sub>11</sub>	158	-	-	.	.	-
	B <sub>22</sub>	13	-	-	.	.	-
	B <sub>33</sub>	31	-	-	.	.	-
	B <sub>23</sub>	-9	-	-	.	.	-
	B <sub>31</sub>	-	0	0	-	-	8
B <sub>12</sub>	-	0	0	-	-	16	
CL(3)	x	6	-59	-236	-23	4	106
	y	-25	0	314	19	-1	-116
	z	-27	121	163	-2	-42	-53
	B <sub>11</sub>	59	.	.	.	.	62
	B <sub>22</sub>	43	.	.	.	.	7
	B <sub>33</sub>	47	.	.	.	.	-24
	B <sub>23</sub>	14	.	.	.	.	1
	B <sub>31</sub>	-4	.	.	.	.	2
B <sub>12</sub>	-29	.	.	.	.	-25	



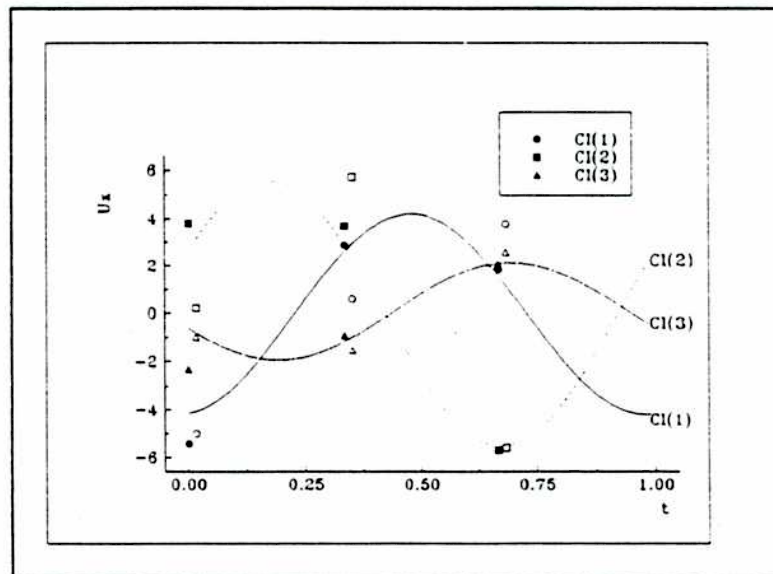
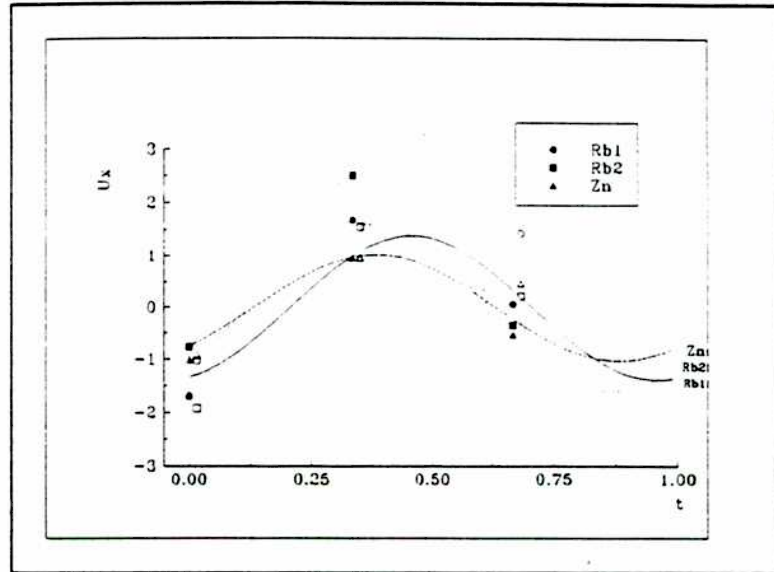


Figura 4.3: Desplazamientos a lo largo de la dirección  $x$  en función del parámetro interno  $t$ . Los símbolos llenos corresponden al trabajo de Hedoux y colaboradores, y han sido desplazados a lo largo de  $t$  para facilitar la comparación. Las líneas corresponden a la distorsión en la fase incommensurada.

### 4.3.3 Análisis de Simetría

En esta sección vamos a concluir el análisis iniciado en la Sección 4.2 respecto de la descomposición de la distorsión que define la fase conmensurada en modos de simetría del grupo espacial de la estructura base. Habíamos mostrado que en la descripción de alta simetría los parámetros estructurales involucrados en las funciones de modulación están divididos naturalmente por especies de simetría, y que esta división es conveniente para el refinamiento de la estructura. Aquí vamos a mostrar que también el análisis de los resultados es más sencillo de realizar con esta descripción, especialmente si se los quiere comparar con los obtenidos en el refinamiento de la fase incommensurada, realizado por Hedoux y colaboradores [40].

El grupo puntual correspondiente a  $Pm\bar{c}n$  es el  $D_{2h}^{16}$ , su tabla de caracteres para el punto  $\Gamma$  se da en la Tabla 4.10. La notación empleada es la de Haque y Hardy [14].

Tabla 4.10: Tabla de caracteres correspondiente al grupo  $D_{2h}^{16}$  para el punto  $\Gamma$ .

	$E$	$C_{2z}$	$C_{2y}$	$C_{2x}$	$I$	$\sigma_z$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Si se comparan los caracteres de la tabla precedente con aquellos de la Tabla 4.3, correspondientes al grupo del vector de onda, se obtienen las relaciones de compatibilidad entre los dos grupos, que se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Relaciones de compatibilidad entre las representaciones irreducibles de los grupos del vector de onda, en el punto  $\Gamma$  y a lo largo de la dirección  $\Sigma$ .

$\Gamma$	$\Sigma$	$\Gamma$	$\Sigma$
$A_g$	$\Sigma_1$	$B_{1g}$	$\Sigma_2$
$B_{1u}$		$A_u$	
$B_{2g}$	$\Sigma_3$	$B_{3g}$	$\Sigma_4$
$B_{3u}$		$B_{2u}$	

El campo de desplazamientos  $u_\alpha(l, \mu)$  ( $\alpha = x, y, z$ ), donde  $\mu$  es el número de átomo y  $l$  la celda en la estructura base, puede expresarse como una función de los modos de simetría  $\epsilon_\alpha(\mu | q, \lambda)$  de la siguiente manera:

$$u_\alpha(l, \mu) = \sum_q \sum_\lambda Q(q, \lambda) \epsilon_\alpha(\mu | q, \lambda) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}^\mu(l)) \quad (4.8)$$

donde  $\lambda$  enumera los diferentes modos para un dado  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{r}^\mu(l)$  es la posición del átomo  $\mu$  en la celda  $l$ -ésima, y la suma sobre  $\mathbf{q}$  se extiende en este caso a  $\mathbf{q}=0, \pm\frac{1}{3}\mathbf{c}^*$ .

Para analizar las propiedades de la función de modulación (4.6) en relación a la especie de simetría bajo la cual transforman sus parámetros es conveniente reescribirla en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu) &= \mathbf{a}_0^\mu + \mathbf{a}_1^\mu \cos \bar{x}_4^\mu + \mathbf{b}_1^\mu \sin \bar{x}_4^\mu \\ &+ (\mathbf{a}_2^\mu \cos(2\pi z^\nu) + \mathbf{b}_2^\mu \sin(2\pi z^\nu)) \cos \bar{x}_4^\mu + (\mathbf{a}_2^\mu \sin(2\pi z^\nu) - \mathbf{b}_2^\mu \cos(2\pi z^\nu)) \sin \bar{x}_4^\mu \\ &+ \mathbf{a}_3^\mu \cos(2\pi z^\nu) \end{aligned} \quad (4.9)$$

El primero y el último término en el segundo miembro de la ecuación (4.9) corresponden a una distorsión de vector de onda  $K = 0$ . El primero de ellos pertenece claramente a la especie de simetría  $A_g$ ; el segundo a  $B_{3u}$ , siendo ésta la simetría de la polarización espontánea. De los términos restantes, el correspondiente a la distorsión primaria había sido identificado con el modo  $\Sigma_2(k = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*)$ ; y el de la distorsión secundaria con  $\Sigma_3(k = \frac{1}{3}\mathbf{c}^*)$ . De las relaciones de compatibilidad dadas en la Tabla 4.11 surge que por cada modo  $\Sigma$  existen dos modos compatibles. Para diferenciarlos vamos a notar con el supraíndice <sup>(1)</sup> a los modos  $u$  y con el <sup>(2)</sup> a los  $g$ . Empleando la notación abreviada  $Q^\mu(\lambda(\alpha)) = Q(q, \lambda) \epsilon_\alpha(\mu | q, \lambda)$  (donde el valor de  $q$  queda implícito en  $\lambda$ ) puede comprobarse, comparando las ecuaciones (4.8) y (4.9), que las amplitudes de los modos de simetría y los parámetros  $\mathbf{a}_n^\mu$  y  $\mathbf{b}_n^\mu$  están relacionados por:

$$\begin{aligned}
Q^\mu(A_j(\alpha)) &= a_{0\alpha}^\mu, & Q^\mu(B_{2u}(\alpha)) &= a_{3,\alpha}^\mu \cos(2\pi z^\mu) \\
Q^\mu(\Sigma_2^{(1)}(\alpha)) &= -\frac{b_{1,\alpha}^\mu}{2}i, & Q^\mu(\Sigma_2^{(2)}(\alpha)) &= \frac{a_{1,\alpha}^\mu}{2} \\
Q^\mu(\Sigma_3^{(1)}(\alpha)) &= \frac{1}{2}(a_{2,\alpha}^\mu \cos(2\pi z^\mu) + b_{2,\alpha}^\mu \sin(2\pi z^\mu)) \\
Q^\mu(\Sigma_3^{(2)}(\alpha)) &= \frac{-i}{2}(a_{2,\alpha}^\mu \sin(2\pi z^\mu) - b_{2,\alpha}^\mu \cos(2\pi z^\mu))
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Los valores de las amplitudes correspondientes se dan en la Tabla 4.12. Puede observarse que la distorsión perteneciente a la simetría  $\Sigma_2(\frac{1}{3}\mathbf{e}^*)$  predomina respecto de las otras, en concordancia con el hecho de que ésta es la simetría del parámetro de orden de la fase incommensurada precedente. Sin embargo, a partir de esa tabla surge que en la distorsión ferroeléctrica no sólo son relevantes los modos correspondientes a la distorsión primaria, sino también los llamados  $B_{2u}$  y  $\Sigma_3$  tienen amplitudes considerables. Este hecho contrasta con lo que se observa en las fases distorsionadas ordinarias que aparecen en las transiciones commensurada-commensurada. En estos casos la distorsión principal está dada generalmente por el modo blando, siendo el peso relativo del resto de los modos compatibles extremadamente pequeño [60]. Mientras que en una fase distorsionada ordinaria la amplitud del modo primario puede identificarse con el parámetro de orden de la transición, en una fase lock-in esto no puede hacerse, y el modo primario se define como el correspondiente por continuidad con el modo primario de la fase incommensurada precedente.

Tabla 4.12: Amplitudes ( $\times 10^5$ ) de todos los modos de simetría que intervienen en la superposición (4.8) que describe la fase ferroeléctrica. Los parámetros de celda en cada dirección fueron tomados como unidades de longitud.

	$A_{1j}(z)$	$A_{1j}(y)$	$B_{2u}(x)$	$\Sigma_2^{(1)}(x)$	$\Sigma_2^{(2)}(x)$	$\Sigma_3^{(1)}(y)$	$\Sigma_3^{(2)}(y)$	$\Sigma_3^{(1)}(z)$	$\Sigma_3^{(2)}(z)$
Rb(1)	-80	-90	-62	715i	-665	-177	115i	63	-9i
Rb(2)	-50	140	-388	95i	-1025	-16	69i	79	-18i
Zn	-20	-110	-262	-200i	-560	53	-12i	35	92i
Cl(1)	170	-180	-328	-390i	-2580	354	-21i	5	-226i
Cl(2)	-120	290	505	-3115i	-435	-19	-135i	39	70i
Cl(3)	-250	-270	-414	1118i	-295	-42	-85i	-189	-184i
	$A_{1j}(x)$	$B_{2u}(y)$	$B_{2u}(z)$	$\Sigma_2^{(1)}(y)$	$\Sigma_2^{(2)}(y)$	$\Sigma_2^{(1)}(z)$	$\Sigma_2^{(2)}(z)$	$\Sigma_3^{(1)}(x)$	$\Sigma_3^{(2)}(x)$
Cl(3)	60	453	207	1570i	0	815	-605i	63	98i

Vamos ahora a comparar la descomposición en modos de la distorsión ferroeléctrica

con la de la estructura incommensurada hallada por Hedoux y colaboradores [10]. En la fase incommensurada sólo los armónicos de orden cero y uno son necesarios para el refinamiento, por lo tanto la distorsión está descripta por modos  $A_{1g}$  y  $\Sigma_2$ . La distorsión  $\Sigma_2$  para cada átomo  $\mu$  puede describirse por una amplitud compleja  $Q_x(\Sigma_2, \mu)$  y una fase  $\theta_x(\Sigma_2, \mu)$ . Estas magnitudes están relacionadas con las amplitudes  $Q^\mu(\Sigma_2^{(i)}(x))$  ( $i=1,2$ ) dadas en la Tabla 4.11 de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Q_x(\Sigma_2, \mu) &= |Q^\mu(\Sigma_2^{(1)}(x)) + Q^\mu(\Sigma_2^{(2)}(x))| \\ \theta_x(\Sigma_2, \mu) &= \tan^{-1}[Q^\mu(\Sigma_2^{(2)}(x))/Q^\mu(\Sigma_2^{(1)}(x))] \end{aligned} \quad (4.11)$$

En las Figuras 4.4a y 4.4b se comparan los valores de las amplitudes y fases calculadas a partir de (4.11) para las dos estructuras (las fases en la estructura incommensurada fueron corregidas en  $-90^\circ$ ). Los puntos pueden ajustarse con líneas de pendiente 0.865 y 1.02 respectivamente, lo cual demuestra que el modo de distorsión principal mantiene su patrón de desplazamiento prácticamente inalterado.

Con este caso sencillo hemos pretendido ejemplificar algunas de las ventajas del empleo del formalismo de alta simetría desarrollado en el capítulo anterior. Queda claro que la descomposición natural de las funciones de modulación en modos de simetría del grupo espacial de la estructura base, implícita en esta formulación, facilita el refinamiento de una estructura, haciéndolo más rápido y efectivo. Además, si el compuesto estudiado presenta fases incommensuradas y commensuradas en función de la temperatura, el análisis de los resultados y la comparación entre las distorsiones que definen las distintas fases puede hacerse en forma inmediata, sin manipulación adicional de los parámetros estructurales obtenidos, proveyendo una conveniente descripción unificada para las fases involucradas. En conclusión, puede afirmarse que la generalización propuesta para el factor de estructura es una herramienta de suma utilidad en casos prácticos concretos.

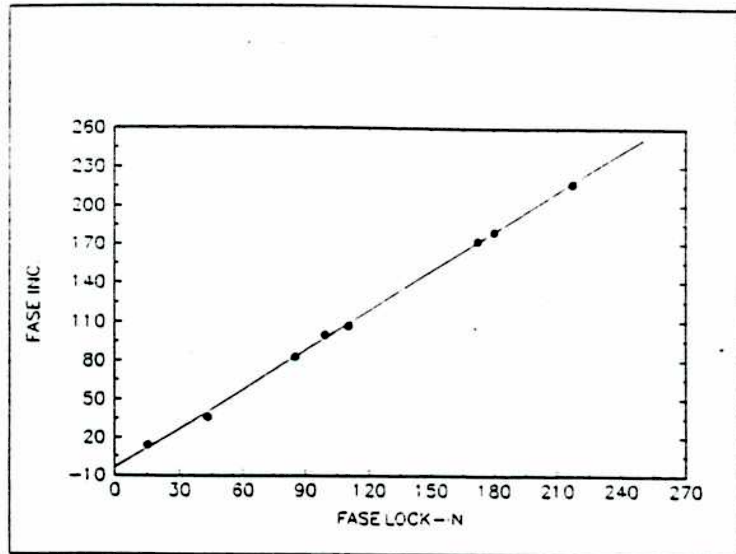
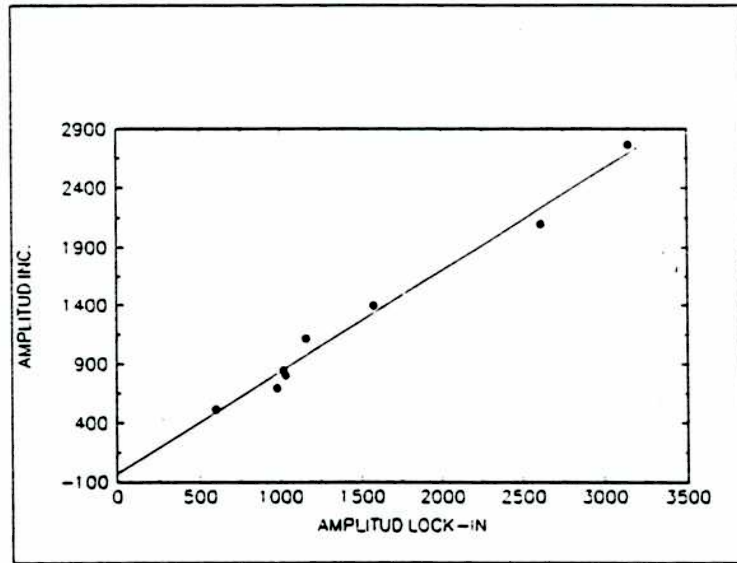


Figura 4.4: a) Amplitud del módulo del modo de simetría  $\Sigma_2$  y b) fase del modo de simetría  $\Sigma_2$ , para cada átomo en la celda unidad, en las dos fases.

## Capítulo 5

### El Sistema $Bi_2O_3 - SrO$ .

En este capítulo presentamos el estudio experimental de la fase romboédrica del óxido binario  $Bi_2O_3 - SrO$ . Muchos sistemas no estequiométricos presentan diagramas de fase relativamente complejos que incluyen fases cuyas propiedades físicas tienen gran interés desde el punto de vista de la investigación básica y aplicada. Un ejemplo de ello lo constituye el superconductor de alta temperatura crítica  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ , en el que las propiedades superconductoras dependen fuertemente de  $x$  y  $\delta$ . Otro son los sistemas de óxidos mixtos  $Bi_2O_3 - M_nO_m$ . El óxido de bismuto puro presenta normalmente una fase monoclinica a temperatura ambiente. A alta temperatura es posible obtener una fase metaestable cúbica centrada en el cuerpo, en la cual el  $Bi_2O_3$  es el mejor óxido conductor iónico conocido [61]. Este hecho ha conducido a que muchas investigaciones se centraran en él. Desafortunadamente, esta fase no puede ser congelada a temperatura ambiente, por lo que las investigaciones se dirigieron hacia los óxidos mixtos de bismuto, buscando principalmente romper la metaestabilidad de esta fase. Es común que en estos casos las estructuras cristalinas presenten vacancias en la subred de oxígenos, con la consiguiente posibilidad de ordenamiento tanto en esa subred como en la subred de cationes, dando lugar a la aparición de fases moduladas inconmensuradas y conmensuradas. Estos fenómenos aparecen con frecuencia en sistemas minerales, y el estudio del comportamiento de estos sistemas, sus transiciones de fase y sus propiedades físicas han despertado gran interés en los últimos años [62].

Hace ya más de 50 años, Aurivilius y Sillen descubrieron que cuando el óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  reaccionaba con óxidos de metales divalentes se formaban fases no estequiométricas [63,64]. Mucho después, Levin y Roth [65] hicieron un estudio

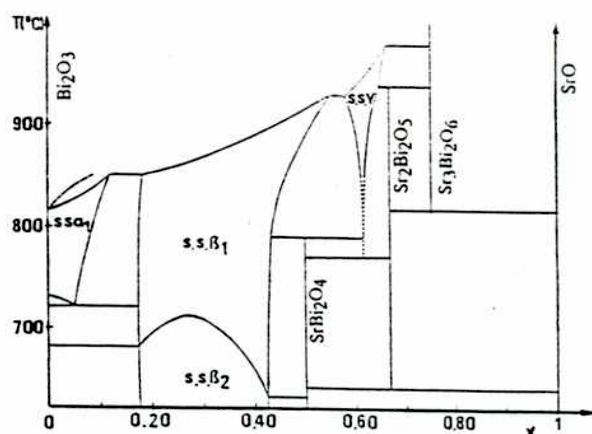


Figura 5.1: Diagrama de fases del sistema  $Bi_2O_3$ - $SrO$ .

sistemático de la región del diagrama de fases próxima a  $Bi_2O_3$  de varios sistemas ternarios  $Bi-M-O$ , con  $M$  un metal alcalino térreo, mostrando que, efectivamente, se formaban fases no estequiométricas. El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica ( $HT_c$ ) ha inducido un incremento en los trabajos de investigación en los óxidos mixtos de bismuto, entre ellos el sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ , para el cual el diagrama de fases, construido originalmente hace algunos años [66] ha sido reexaminado recientemente por varios autores ([67,68]. La constitución del diagrama de fases de este sistema entre  $600^{\circ}C$  y  $1000^{\circ}C$  se muestra en la Figura 5.1, donde  $x$  es la fracción molar de óxido de estroncio en cada compuesto  $(1-x)Bi_2O_3 - xSrO$ .

La fase romboédrica  $\beta_2$  que aparece en el rango  $0.18 \leq x \leq 0.42$  es sin duda la más atractiva de estudiar. Una de las características que movieron a interés es la existencia de una transición a alta temperatura a otra fase también romboédrica  $\beta_1$  (ver Figura 5.1), caracterizada esta última por ser conductora iónica. A fin de analizar las características de esa transición, la estructura cristalina a temperatura ambiente de un miembro de esta familia ( $x = 0.38$ ) fue resuelta en el grupo espacial  $R\bar{3}m$  [69]. Esta estructura está caracterizada por parámetros de red  $a = 3.971\text{\AA}$  y  $c = 28,41\text{\AA}$ , en la descripción hexagonal propuesta por Aurivilius para las estructuras romboédricas, con posiciones atómicas dadas en la Tabla 5.1. De esta tabla surge la coexistencia de los átomos de bismuto y estroncio en los sitios de simetría  $3a$  (correspondientes a los nodos de la celda romboédrica), y la existencia de vacancias de oxígeno en los sitios de  $O_2$ .



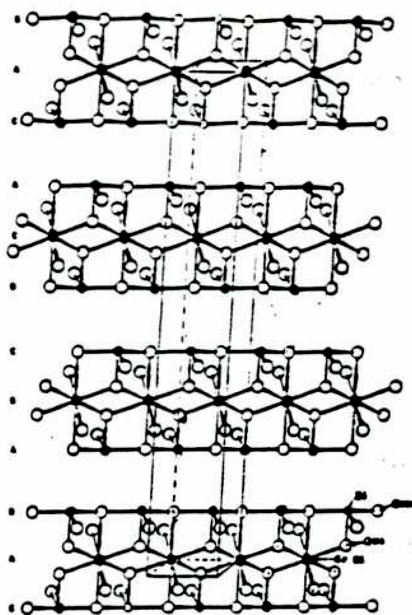


Figura 5.2: Proyección de la estructura en el plano (101) (notación hexagonal).

Tabla 5.1: Posiciones atómicas en el compuesto  $0.62Bi_2O_3-0.38SrO$ .

Posición de Wyckoff	Atomo	x	y	z	Ocupación
3a	Bi	0	0	0	0.295
3a	Sr	0	0	0	0.705
6c	Bi	0	0	0.22397	1
6c	O <sub>1</sub>	0	0	0.29459	1
6c	O <sub>2</sub>	0	0	0.09907	$\frac{1}{3}$

En la Figura 5.2 se muestra la proyección de la estructura sobre el plano (101), donde puede observarse que el material presenta una estructura de capas. Entre esas capas se ubicaría un tercer tipo de oxígeno (O<sub>3</sub>), no observable por rayos-x debido a su deslocalización, que sería el que aporta a la conductividad iónica a alta temperatura.

Posteriormente a la resolución de esta estructura se estableció la existencia de una superestructura en el sistema, en el rango  $0.20 \leq x \leq 0.36$  [70]. Un comportamiento similar fue observado en los sistemas de óxidos binarios relacionados  $Bi_2O_3 - CaO$  [70] y  $Bi_2O_3 - BaO$  [71], si bien en un rango de composiciones más restringido.

El hecho de que cristales correspondientes a la fase  $\beta_2$  aparecieran frecuentemente

como producto intermedio en la síntesis de los superconductores de alta temperatura de bismuto y estroncio (los cuales presentan habitualmente fases moduladas) nos impulsó a realizar un estudio más detallado del sistema en el rango de concentraciones correspondiente a esta fase. Los resultados del mismo se presentan a continuación.

## 5.1 Experimental

Se prepararon muestras de composición nominal  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375$  y  $0.40$ . Luego de pesar cantidades estequiométricas de  $Bi_2O_3$  y  $SrCO_3$  y mezclar cuidadosamente, el polvo resultante fue calcinado, manteniéndolo por encima de  $700^\circ C$  por espacio de 18 horas, siendo posteriormente enfriado dentro del horno hasta temperatura ambiente. El material obtenido fue examinado con rayos-x para establecer su homogeneidad. Cristales únicos adecuados para trabajos de precesión fueron obtenidos mediante un calentamiento programado hasta fusión ( $950^\circ C$ ) en una termobalanza, seguido por un enfriamiento lento ( $5^\circ C/min$ ) hasta  $35^\circ C$ .

El material resultante era de color naranja y naturaleza micácea, estas características se mantenían en todo el rango de composición inspeccionado. El análisis por rayos-x de cristales únicos mostró pequeñas variaciones en los parámetros de celda  $a$  y  $b$  de la estructura rombohédrica. El parámetro  $c$  fue medido orientando las placas delgadas en un difractómetro de polvo, dado que la naturaleza micácea de los cristales impedía realizar mediciones precisas con el método de precesión. La información obtenida se muestra en la Figura 5.3, donde puede observarse que el parámetro  $c$  es muy sensible a variaciones en la composición del material. Además, la extrema linealidad de la curva da confianza respecto de la composición de los distintos compuestos. De hecho esta curva fue usada como una guía para confirmar la composición de nuevas muestras.

La mayoría de la información obtenida proviene de fotografías de precesión a lo largo del eje  $c$  ( $hk0, hk1$ ), aprovechando que los efectos de absorción a través de las placas delgadas son pequeños ( $d \approx 0.005 mm$ ). En la Figura 5.4 se muestra una fotografía típica obtenida durante las experiencias. En ella puede observarse dos tipos bien diferenciados de reflexiones: las intensas, que definen la celda rombohédrica conocida, y las satélites más débiles. Esta fotografía es típica de todo el rango de composición estudiado, y en todas ellas puede encontrarse un conjunto de doce puntos satélites alrededor del nodo, hecho éste característico de la existencia de un plano de macla (en este caso el plano  $m$ ),.

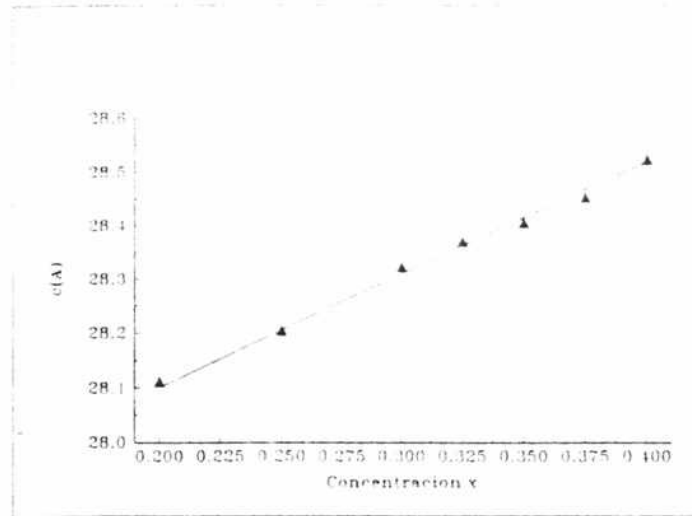


Figura 5.3: Longitud del eje  $c$  en función de la composición

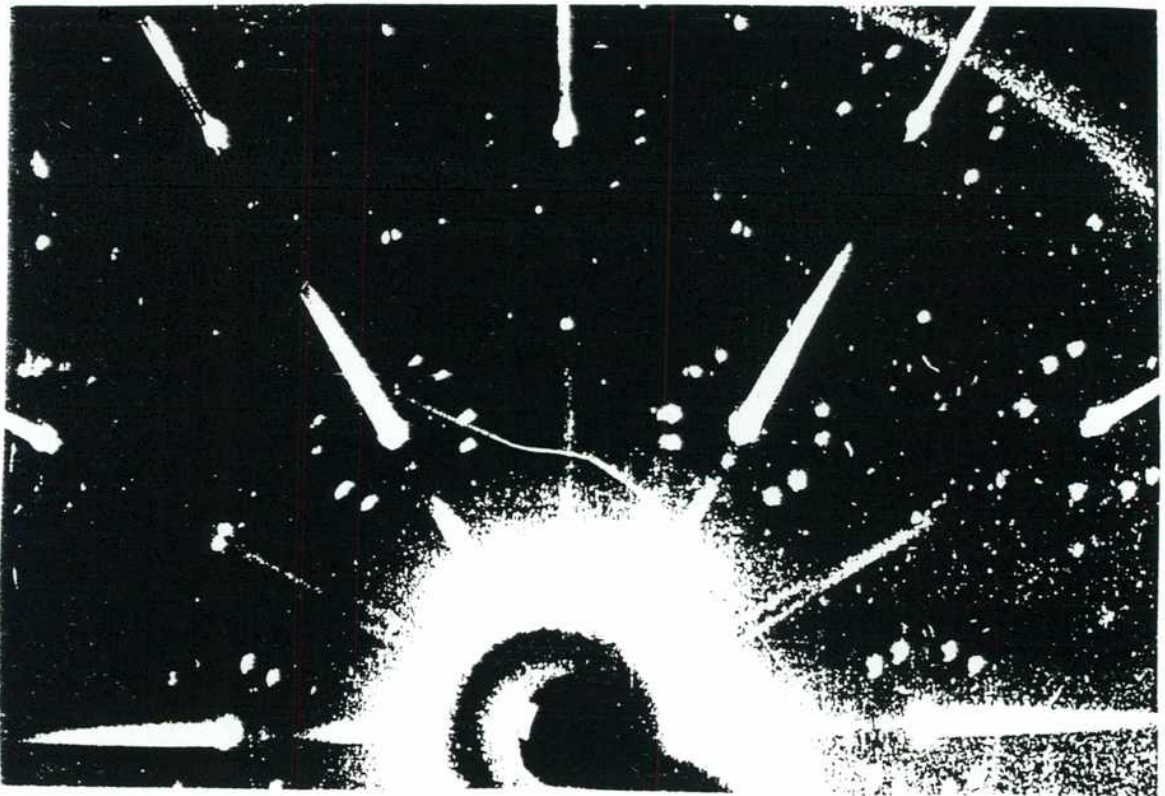


Figura 5.4: Fotografía de precesión del plano  $(hk0)$  del compuesto con  $x = 0.25$ , donde pueden distinguirse claramente las reflexiones principales y las satélites.

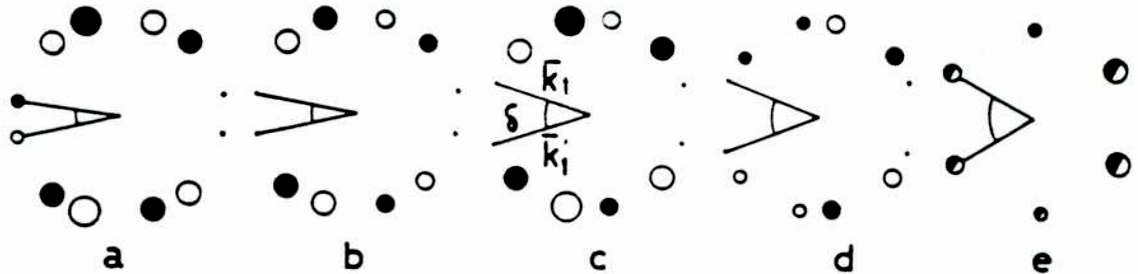


Figura 5.5: Distribución de satélites alrededor de un nodo para distintas concentraciones. a)  $x=0.25, 0.30$ ; b)  $x=0.325$ ; c)  $x=0.35$ ; d)  $x=0.375$ ; f)  $x=0.40$ . Los círculos blancos y negros corresponden a los dos individuos de la macla

Sin embargo, no todas las fotografías mostraron la misma distribución de puntos satélites alrededor de los nodos de la red romboédrica. Desde este punto de vista pueden distinguirse claramente dos tipos de espectros de difracción que caracterizan dos regímenes distintos según la zona de concentración a la que pertenezca cada compuesto. En la Figura 5.5 se muestra la distribución de los puntos satélites alrededor de un nodo  $(hk.0)$  para las distintas concentraciones investigadas. En la zona de baja concentración ( $x \leq 0.30$ , Figura 5.5a), que de aquí en más llamaremos "zona A", se encontró la misma distribución de puntos satélites en todos los individuos estudiados pertenecientes a ese rango de composición. Esta distribución está de acuerdo con la obtenida por Conflant y colaboradores [70], pudiendo indexarse el diagrama de difracción correspondiente a un individuo, en la hipótesis de que se trata de un cristal maclado, con el conjunto de vectores

$$\begin{aligned} \mathbf{a}'^* &= \frac{1}{7}(2\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*) \\ \mathbf{b}'^* &= \frac{1}{7}(-\mathbf{a}^* + 3\mathbf{b}^*) \\ \mathbf{c}'^* &= \mathbf{c}^* \end{aligned} \quad (5.1)$$

(donde  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  y  $\mathbf{c}^*$  son los vectores recíprocos definidos por el conjunto de reflexiones intensas). Los vectores de la base del segundo individuo se obtienen a partir de (5.1) aplicando la operación  $m$ . Es de hacer notar que la existencia de la macla sólo

puede determinarse por la existencia de las reflexiones satélites, cuyos vectores  $k_1$  y  $k_1'$  subtienen un ángulo  $\delta$  a partir de un nodo (ver Figura 5.5), dado que las reflexiones principales de los dos individuos se superponen.

Un comportamiento distinto se observa en la zona de alto contenido de SrO ( $x \geq 0.325$ , que llamaremos zona B). Las Figuras 5.5b a 5.5e muestran el mismo entorno de una reflexión principal para las restantes concentraciones estudiadas. Una simple inspección de esas figuras permite apreciar que el ángulo  $\delta$  entre los dos individuos de la macla cambia al variar la concentración, desde el valor de conmensuración  $\delta = 21.8^\circ$  correspondiente a la zona A, hasta alcanzar un máximo de  $\delta = 60^\circ$  para  $x \approx 0.4$  (Figura 5.6a). En ese punto sólo seis satélites se observan alrededor de los nodos, lo cual haría pensar en la desaparición de la estructura de maclas. Sin embargo, este hecho debe considerarse como una superposición fortuita de reflexiones distintas, es decir, no vinculadas por el plano de maclas, lo cual indica que se trata simplemente de un "cruce" de los dos individuos, no habiendo razones para suponer que la estructura de maclas desaparece.

En consonancia con la variación de  $\delta$  con la concentración también varía el módulo  $k$  de los vectores de modulación  $k_i$  (Figura 5.6b). La variación tanto de la dirección como del módulo de los vectores de modulación son índices claros de que la zona B debe considerarse como inconmensurada, en contraposición con las observaciones realizadas por Conflant y colaboradores [70]. Por lo tanto el sistema completo debe describirse como una fase modulada bidimensional, inconmensurada en la zona B y conmensurada en la A, con vectores de modulación contenidos en el plano recíproco ( $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ ), y no paralelos a los vectores de la base. Para su descripción, el diagrama de difracción debe ajustarse con cinco índices, siendo los vectores de difracción de la forma:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m_1\mathbf{k}_1 + m_2\mathbf{k}_2 \quad (5.2)$$

con  $h, k, l, m_1$  y  $m_2$  números enteros.

Los vectores de modulación  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) son funciones de  $\delta$  (y, por lo tanto, de la concentración), definidos por

$$\mathbf{k}_1 = k\left[\mathbf{a}^*\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\delta/2 + \sin\delta/2\right) + \mathbf{b}^*\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\delta/2 - \sin\delta/2\right)\right]$$

$$\mathbf{k}_2 = k\left[-\mathbf{a}^*\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\delta/2 - \sin\delta/2\right) + \mathbf{b}^*\frac{2}{\sqrt{3}}\cos\delta/2\right] \quad (5.3)$$

$$(5.4)$$

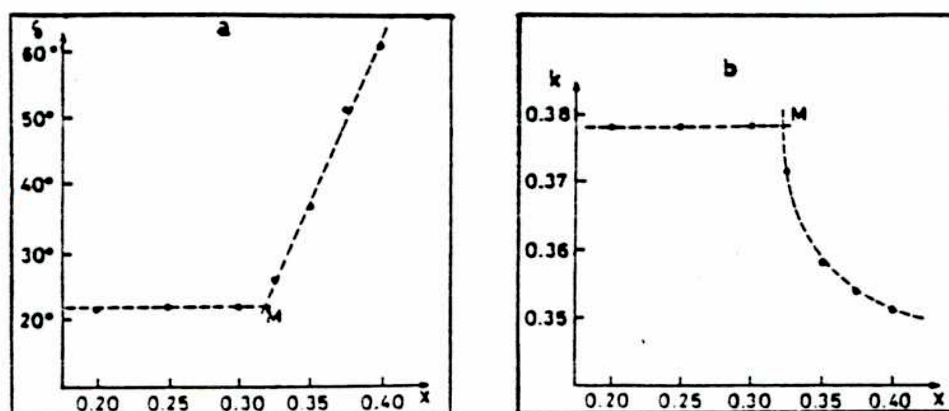


Figura 5.6: a) Variación del ángulo  $\delta$  con la composición. b) Variación del módulo de los vectores de modulación.

Como comentario merece destacarse que sólo las reflexiones satélites de primer orden tienen intensidades apreciables (ver Figura 5.4), sólo unas pocas y débiles reflexiones fuera de este conjunto fueron observadas.

### Estudio del comportamiento térmico

La siguiente fase del trabajo experimental consistió en el estudio del comportamiento térmico del sistema, buscando determinar básicamente dos aspectos: el comportamiento de los vectores de modulación con la temperatura y estimar la temperatura de transición de la fase modulada a la prototipo. A este fin se emplearon dos métodos: difracción de rayos x y análisis térmico diferencial.

Para la difracción de rayos x a alta temperatura se construyó un horno especial para la cámara de precesión, con la temperatura controlada por una termocupla sobre la cual se montaba el cristal. El horno permitía alcanzar temperaturas del orden de los 700 °C. Sin embargo, la precariedad de la disposición experimental impidió poder estabilizar la temperatura mejor que  $\pm 10^\circ\text{C}$ , por lo que las mediciones realizadas con este método deben considerarse como cualitativas. Debido a los efectos térmicos en el cristal y al apantallamiento producido por el horno, las fotografías con  $\mu = 10^\circ$  tomaban un tiempo entre 4hs. y 6hs., lo cual incrementaba los errores provenientes de la disposición experimental. Los resultados obtenidos de estas mediciones pueden sintetizarse de la siguiente manera:

i) Las reflexiones satélites se observaban en todo el rango de temperaturas hasta  $T \approx$

650°C.

ii) No se logró fotografiar el diagrama de difracción de la estructura base solamente; al alcanzar temperaturas superiores a la mencionada el material dejaba de difractar como cristal, observándose sólo anillos difusos. Este comportamiento es típico de un material que pasa por una transición de fase de primer orden, con pérdida del carácter cristalino.

iii) No se observaron cambios apreciables en los vectores de modulación en todo el rango de temperaturas investigado.

El análisis de estos resultados indica que, dada la proximidad de la temperatura hasta la cual se observaron reflexiones satélites con la de transición  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ , esta transición y la "modulada  $\rightarrow$  base" ocurrirían a la misma temperatura. Además, el hecho que  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  sea de primer orden explicaría la "pérdida" del cristal al pasar por la transición. Respecto del comportamiento de los vectores de modulación con la temperatura se puede afirmar que estos son constantes en un amplio intervalo de temperaturas; las variaciones, de existir, se producirían en una zona muy próxima a la transición a la fase de alta temperatura, y no son detectables experimentalmente con nuestras técnicas.

Las mediciones de Análisis Térmico Diferencial (D.T.A.) fueron realizadas por D. Quattrini en el Centro Atómico Bariloche. Las muestras analizadas fueron las de  $x=0.25, 0.30, 0.325$  y  $0.35$ , habiendo sido previamente tomado su diagrama de difracción a fin de poder asegurar en todos ellos la existencia de la modulación. En la Figura 5.7 se muestran los diagramas obtenidos en el proceso de bajada de la temperatura (los efectos observados en este caso son más visibles, dado que al haber pasado la fusión el material, inicialmente polvo, se homogeneiza). En todos los casos puede observarse un pico endotérmico correspondiente a una transición de fase de primer orden a temperaturas altas correspondiente a la fusión del material. Por debajo de esa temperatura, alrededor de los  $700^\circ\text{C}$ , se observa otro pico que correspondería a la transición  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ . En las muestras con  $x \geq 0.32$  no se observa ningún otro pico que correspondiera a una transición de fase, lo que corrobora la idea de que las transiciones  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  y la *modulada  $\rightarrow$  base* ocurren a la misma temperatura. En los diagramas correspondientes a  $x = 0.25$  y  $0.30$  puede observarse un pico adicional a  $T \approx 560^\circ\text{C}$  (menos notable en el último caso). Dado que en ese rango de concentraciones la fase estable a baja temperatura es la *conmensurada*, puede especularse con la existencia de una transición *inconmensurada  $\rightarrow$  conmensurada*.

En conclusión, el análisis térmico diferencial confirma la hipótesis realizada sobre la unicidad de las transiciones  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  y *modulada  $\rightarrow$  base* y abre la posibilidad

de la existencia de una transición de fase de la commensurada a la incommensurada a temperaturas próximas a  $560^{\circ}\text{C}$ .

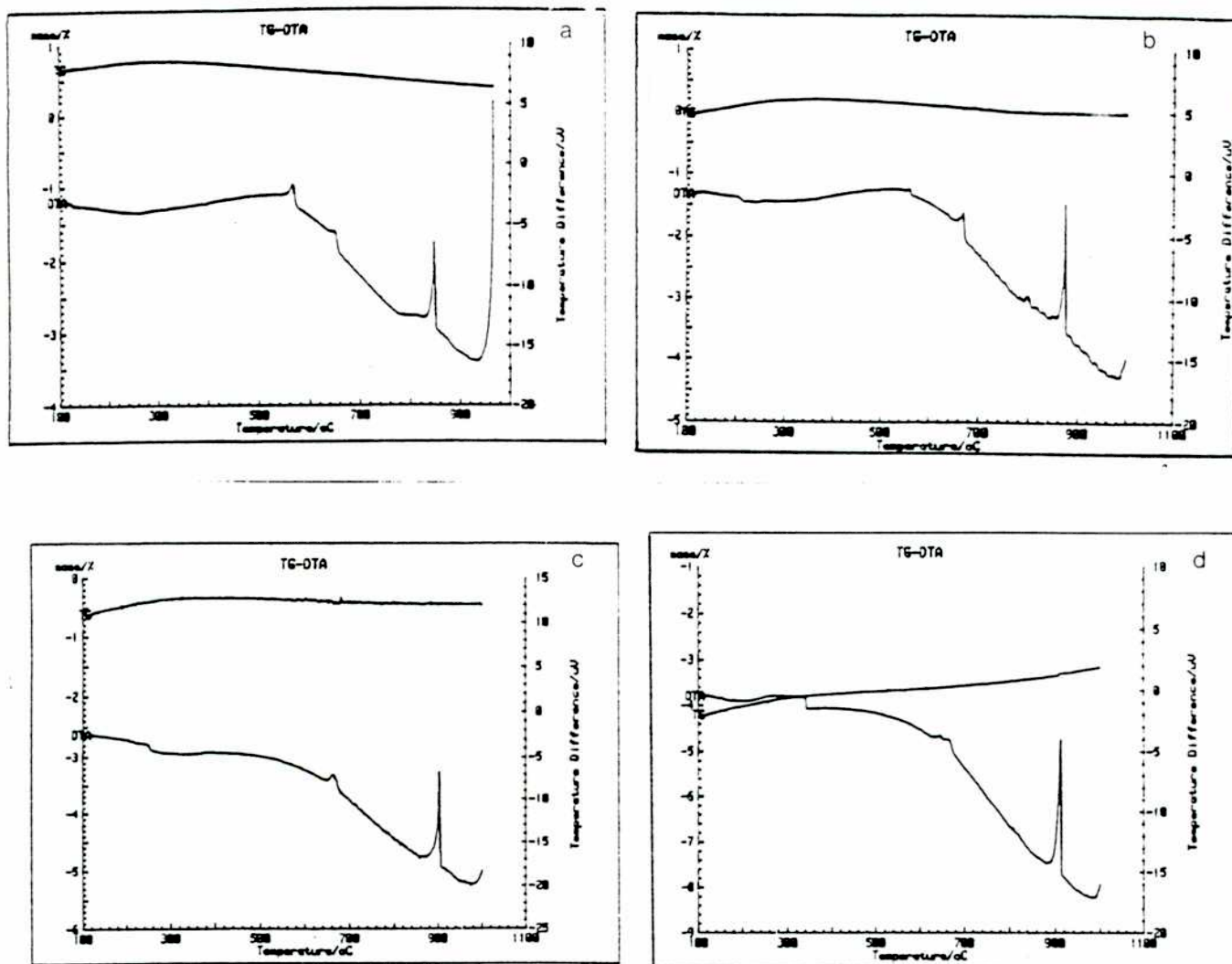


Figura 5.7: Diagramas de D.T.A. de las muestras estudiadas. a)  $x=0.25$ ; b)  $x=0.30$ ; c)  $x=0.325$ ; d)  $x=0.35$ .



## 5.2 Descripción Superespacial

Como fue mencionado en el Capítulo 2, el grupo superespacial de simetría puede construirse a partir del grupo puntual  $K$  del diagrama de difracción completo. La estructura base fue resuelta considerando una simetría puntual  $\bar{3}m$  [69]. En el diagrama de difracción de las estructuras moduladas esta simetría corresponde al conjunto completo de reflexiones (ver Figura 5.4), esto es, el diagrama de difracción producido por los dos individuos que conforman la macla. Si tomamos solamente cada individuo por separado la simetría puntual se reduce a  $\bar{3}$ . Dado que la regla de extinción general  $-h + k + l = 3n$  se cumple para reflexiones  $h, k, l, m_1, m_2$ , puede determinarse de las tablas de de Wolff, Janssen y Janner [8], que dan las clases de Bravais para un espacio de dimensión cinco, que el sistema pertenece a la clase  $P_{p6}^{R\bar{3}m}$ . Dado que no hay presente ninguna otra regla de extinción se deduce que el grupo superespacial es el  $P_{p6}^{R\bar{3}m}$ . Los elementos de simetría generadores del grupo puntual superespacial son:

$$(E, E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\bar{3}, 6) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Si se agregan los elementos de simetría traslacional obtenemos los generadores del grupo superespacial  $(R_E, R_I | \mathbf{v}_E, \mathbf{v}_I)$ :

$$\begin{aligned} (E, E | n_1, n_2, n_3, n_4, n_5), \quad (E, E | \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, 0) \\ (\bar{3}, 6 | 0, 0, 0, \alpha, \beta) \end{aligned} \quad (5.5)$$

con  $n_i$  enteros ( $i=1, \dots, 5$ ) y  $\alpha$  y  $\beta$  las componentes de las traslaciones internas de los elementos de simetría descriptos. Obviamente, estas fases sólo tienen sentido físico en la descripción de la fase conmensurada, pudiéndose tomarlas como cero en la fase inconmensurada.

De los operadores (5.5) se obtienen todos los elementos del grupo superespacial, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Elementos del grupo superespacial  $P\overline{R}^3_m$ .

Elemento Sperespacial	Componente Traslacional	Elemento del Grupo Espacial 3-D
(E, E)	$(\mathbf{r}_n, m, p)$	E
$(\overline{3}, 6)$	$(0,0,0,\alpha, \beta)$	$\overline{3}$
(3,3)	$(0,0,0,2\beta - \alpha, \beta - 2\alpha)$	3
(3,3)	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 2\beta - \alpha, \beta - 2\alpha)$	$3_1$
(3,3)	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 2\beta - \alpha, \beta - 2\alpha)$	$3_2$
(i,i)	$(0,0,0,2\beta, 2(\beta - \alpha))$	i

con  $m$  y  $p$  enteros, y

$$\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} + \mu\left(\frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c}\right) + \nu\left(\frac{1}{3}\mathbf{a} + \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{2}{3}\mathbf{c}\right) \quad (5.6)$$

donde los  $n_i$  son enteros y  $\mu$  y  $\nu$  valen 0 o 1.

Como se explicó en el Capítulo 3, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  determinan el grupo espacial de simetría de la estructura conmensurada descrita por los vectores de modulación  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{a}^*$  y  $\mathbf{q}_2 = \mathbf{b}^*$  definidos en (5.1). La condición para que un operador del grupo superespacial sea un elemento del grupo espacial de la sección  $t_1 = 0$ ,  $t_2 = 0$  es, de acuerdo con 3.22:

$$(\mathbf{q}_1(\mathbf{v}_E + \mathbf{r}_n), \mathbf{q}_2(\mathbf{v}_E + \mathbf{r}_n)) = \mathbf{v}_I \quad (5.7)$$

De esta ecuación, y usando la definición de  $\mathbf{q}_i$  dada en (5.1) es fácil de ver que las restricciones a imponer sobre las traslaciones puras para que sean parte de un grupo espacial son:

$$\mu = \nu = 0, \quad n_1 = 3n_4 - n_5, \quad n_2 = n_4 + 2n_5, \quad n_3 \text{ arbitrario}$$

Esto implica que existe una supercelda que septuplica la celda base con un grupo espacial tridimensional. La celda resultante se muestra en la Figura 5.8.

En forma similar se encuentran las condiciones para que los elementos dados en la Tabla 5.2 sean parte del grupo espacial de la superestructura. En la Tabla 5.3 se da una lista de todos los grupos espaciales posibles, y algunos de los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  correspondientes.

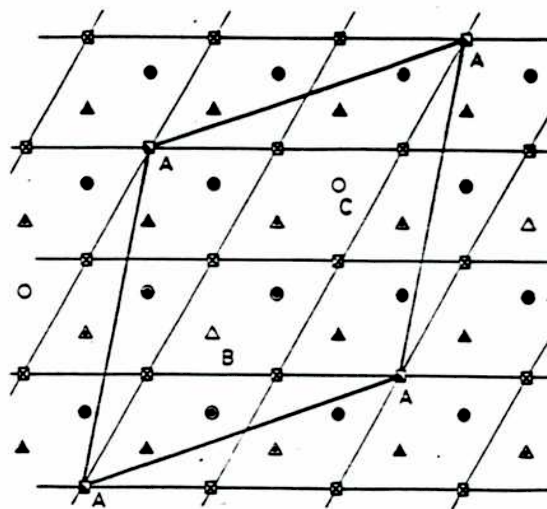


Figura 5.8: Relación entre la supercelda y la celda base en la fase conmensurada del sistema. Los cuadrados corresponden a los nodos de la red rombohédrica sobre el plano hexagonal  $z = 0$ , los círculos a  $z = \frac{1}{3}$  y los triángulos a  $z = \frac{2}{3}$ . Las diferencias entre esos símbolos indican distintas ocupaciones de los sitios Bi/Sr.

Tabla 5.3: Grupos espaciales de la superestructura derivados de  $P\bar{R}3m_{p6}$ .

$\frac{\alpha}{2\pi}$	$\frac{\beta}{2\pi}$	Grupo Espacial 3-D
0	0	$P\bar{3}$
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$P3$
0	$\frac{1}{3}$	$P3_1$
$\frac{2}{3}$	0	$P3_2$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$P\bar{1}$
valores arbitrarios		$P1$

### 5.2.1 Análisis de la fase modulada

Como fue mencionado, la existencia de superestructuras en los sistemas  $(1-x)Bi_2O_3 - xMO$ , con  $M$  un catión divalente, fue establecida hace algunos años [71,70]. El fenómeno fue explicado, sobre la base de la estructura determinada por Conflant y colaboradores [69], como debido al ordenamiento de cationes en los planos definidos por  $z = 0$ ,  $z = \frac{1}{3}$  y  $z = \frac{2}{3}$ , donde los átomos de  $Bi$  y  $M$  coexisten, si bien esta hipótesis no estaba sostenida ni por resultados experimentales ni por argumentos teóricos. La alternativa lógica que uno puede plantearse es que la modulación sea causada por el

ordenamiento de vacancias de oxígeno, como ocurre en otros sistemas. La hipótesis de una modulación substitucional, ya sea de cationes, de vacancias de oxígeno o, más probablemente, de ambas, está sustentada por el rango de estabilidad extremadamente alto de la fase modulada descrito anteriormente, en contraposición con lo observado en los compuestos con modulación de desplazamiento. De acuerdo con esta hipótesis, la estructura observada a temperatura ambiente corresponde al estado de equilibrio a alguna temperatura  $T_a$ , a la cual las vacancias y/o cationes tienen una movilidad apenas distinta de cero. Por debajo de esa temperatura la estructura queda "congelada", explicando esto el hecho de que no aparezcan reflexiones satélites de intensidad apreciable de mayor orden que el primero, que los vectores de modulación no cambien, al menos apreciablemente, en un rango importante de temperaturas, y que no aparezca una fase conmensurada a baja temperatura en la zona inconmensurada del diagrama de fases, como ocurre normalmente en las estructuras moduladas de desplazamiento.

Resolver la cuestión respecto de si el origen de la fase modulada se debe al ordenamiento de cationes o de aniones es bastante complicado para nosotros desde el punto de vista experimental. Algo de luz sobre este aspecto pueden echar los estudios en otros materiales relacionados de alguna manera con el nuestro. Es conocida la existencia de superestructuras en varios sistemas  $Bi_2O_3 - RE_2O_3$  ( $RE = Y, Er, Yb$ ) [72], así como en  $Bi_2O_3 - Nb_2O_5$  [73] y  $Bi_2O_3 - Ta_2O_5$  [74]. Los estudios por dispersión de neutrones realizados en el sistema  $Bi_2O_3 - RE_2O_3$  sugirieron que la formación de microdominios ordenados dentro de la fase cúbica podían describirse como microdominios de la fase rombohédrica [72]. En ese trabajo se muestra la existencia de orden de cationes en el sistema  $RE = Yb$ . Sin embargo, la técnica empleada era ineficaz para analizar la posibilidad de orden catiónico en los sistemas con  $RE = Er$  e  $Y$ . En el sistema  $Bi_2O_3 - Ta_2O_5$  se demostró, usando microscopía electrónica, que existe ordenamiento en la red de cationes [74]. Más recientemente, Kuan Zong Fung y colaboradores [75] realizaron un estudio completo de la cinética de la transformación de fase y del ordenamiento en el sistema  $Bi_2O_3 - RE_2O_3$  mostrando, entre otros, dos resultados de interés para nosotros: en primer lugar, encontraron que la cinética de las transformaciones observadas estaba gobernada por la difusión de cationes. En segundo lugar, a partir del cálculo de las intensidades de un grupo de reflexiones, empleando distintos modelos de orden, concluyeron que el origen de la superestructura en estos sistemas se debía al ordenamiento de cationes. Las temperaturas a las cuales ocurrían las transformaciones de fase eran superiores a los 600 °C. Es por lo tanto factible (aunque debería ser demostrado rigurosamente) que el origen de la fase modulada en el sistema  $(1-x)Bi_2O_3 - xSrO$  se deba principalmente al ordenamiento de cationes, si bien no puede despreciarse el efecto cascada que este orden produciría en las vacancias de oxígeno.

Asumiendo como válido el modelo de orden sustitucional, la ocupación media  $\rho$  en cada sitio de la red  $\mathbf{r}$  donde ocurre esta sustitución puede escribirse como:

$$\rho(x_4, x_5) = \rho_0 + \sum_{n,m} \rho_{n,m} e^{2\pi i(m x_4 + n x_5)} + c.c. \quad (5.8)$$

donde  $x_4 = \mathbf{k}_1 \mathbf{r}$  y  $x_5 = \mathbf{k}_2 \mathbf{r}$ .

Dado que en la estructura base todos los átomos están ubicados en posiciones especiales (ver Tabla 5.1), la función de modulación (5.8) está restringida por el elemento superespacial correspondiente [10].

$$\rho(x_4, x_5) = \rho(R_I(x_4, x_5) + (\tau_4, \tau_5)) \quad (5.9)$$

Esto da la siguiente función de modulación para los sitios de Bi/Sr (simetría:  $\bar{3}$ ):

$$P(x_4, x_5) = P_0 + P_1 [\cos(x_4 - \beta) + \cos(x_5 + \alpha - \beta) + \cos(x_6 - \alpha)] \quad (5.10)$$

donde  $x_6 = x_4 - x_5$  y  $P_0$  está relacionado con la concentración  $x$  de SrO por  $P_0 = \frac{3x}{2-x}$ . En la ecuación (5.10) sólo se han incluido los armónicos de primer orden debido a que, como ya fue mencionado, los satélites de segundo orden son débiles o no observados. Como un ejemplo, en la Figura 5.8 se muestra esquematizado el resultado de aplicar (5.10) para el caso conmensurado con  $\alpha = \beta = 0$ .

Sumado a esta modulación ocupacional habrá seguramente una equivalente de desplazamiento, que provocará un corrimiento de los átomos de su posición promedio en la estructura base. La existencia de esta modulación se advierte claramente en los diagramas de difracción (ver Figura 5.5); las diferencias observadas en las intensidades de las reflexiones satélites alrededor de un nodo sólo se explican con la presencia de una modulación de desplazamiento con componente no nula en el plano basal de la estructura romboédrica. Haciendo un procedimiento análogo al realizado para la modulación ocupacional se obtiene, para la proyección sobre el plano ( $\mathbf{ab}$ ) de la función de modulación de desplazamiento de los sitios de Bi/Sr, la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(x_4, x_5) = & u_1 \{ \mathbf{a} [\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_6 - \alpha)] + \mathbf{b} [\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_5 + \alpha - \beta)] \} \\ & + u_2 \{ \mathbf{a} [\sin(x_5 + \alpha - \beta) - \sin(x_6 - \alpha)] + \mathbf{b} [\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_6 - \alpha)] \} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Ecuaciones como las (5.10) y (5.11) son las que gobiernan la ley de ocupación y desplazamiento de los átomos de Bi y Sr en la estructura, dependiendo de los vectores  $\mathbf{k}_i$ . En la zona B estos vectores varían continuamente con la composición al cambiar la concentración de SrO, un comportamiento similar al observado en otro tipo de

materiales sustitucionales (ver, por ejemplo, referencias [36] y [76]). Sin embargo, cuando la concentración es tal que los vectores  $k_i$  cumplen la relación (5.1) el sistema entra en el régimen conmensurado (zona A), el cual aparece como un estado de alta estabilidad, dado que se observa en un amplio rango de composición. En este sentido el comportamiento es muy similar al observado en los compuestos con modulación de desplazamiento, en los cuales la secuencia de fases Inconmensurada-Conmensurada se obtiene al bajar la temperatura del compuesto. Por analogía con este caso, uno puede decir que el sistema  $Bi_2O_3 - SrO$  sufre una "transición de fase lock-in" inducida por el cambio en la composición. Este comportamiento particular es de sumo interés para el análisis teórico del mismo, trabajo que presentamos en el próximo capítulo.

## Capítulo 6

# Descripción Teórica del Sistema

## $Bi_2O_3 - SrO$

En este capítulo presentamos el estudio de un modelo semi-microscópico para la descripción de la fase modulada del sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ . El objetivo es entender el origen de las principales características del sistema presentadas en el capítulo anterior, es decir, la existencia de una fase modulada en el sistema, la variación de los vectores de modulación con la composición y el pasaje del régimen incommensurado al commensurado cuando se disminuye la concentración de óxido de estroncio. Prácticamente nada nuevo podría decirse de un sistema con estas particularidades si cambiáramos la palabra “concentración” por “temperatura”. La gran mayoría de los compuestos con fases moduladas presentan esas características en función de la temperatura, y sus causas han sido estudiadas y comprendidas ampliamente. Es entonces la condición particular de este sistema la que motiva, más que cualquier otra, el estudio teórico que vamos a presentar.

Si suponemos válida la hipótesis planteada en el capítulo anterior respecto de que la modulación observada en el sistema está originada principalmente en el ordenamiento coherente de cationes (Bi/Sr) en la estructura, un modelo que pretenda explicar las observaciones experimentales realizadas deberá incluir en primer término el estudio de la distribución de átomos en el material. Así planteado, el problema tiene la ventaja de que se disponen de expresiones para la energía libre configuracional, que describen en forma más o menos realista los sistemas sustitucionales; el más simple y conocido de todos es probablemente el modelo de Bragg-Williams, que describimos a continuación.

## 6.1 Modelo para la Energía Libre

Obtener una fórmula conveniente para la energía libre es el problema central de la teoría de soluciones sólidas. Formalmente, la energía libre de Helmholtz  $F$  se obtiene tomando el logaritmo de la función de partición apropiada: sin embargo, aún en el caso sencillo del modelo de Ising para una solución binaria equiatómica en una red cúbica simple con interacciones a primeros vecinos, no se dispone de una solución estricta. En la práctica se emplean modelos con diferentes grados de aproximación, y varios de los métodos disponibles dan resultados muy realistas, por ejemplo, para los exponentes críticos de una transición. En el tipo de problema que intentamos tratar aquí no nos interesa encontrar el comportamiento correcto de los índices críticos, sino predecir la existencia de estructuras ordenadas y estudiar el diagrama de fase. Es por lo tanto preferible usar funciones aproximadas para la energía libre que sean analíticas en las variables de configuración, pagando el costo de producir, generalmente, exponentes críticos incorrectos. Una exposición bastante completa de este tipo de modelos de energía libre puede encontrarse en un trabajo de recopilación de D. de Fontaine [79]. En lo que sigue expondremos brevemente los principales aspectos en el desarrollo de estos modelos.

Sea  $n$  el número de átomos de distinto tipo  $A_1, \dots, A_n$  constituyentes de una solución sólida  $A_{c_1}, \dots, A_{c_n}$ . Se define una red promedio de forma tal que cada átomo puede ser asociado en forma única a un punto de la red. Un vector de esa red será notado como:

$$\mathbf{r}(p) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \quad (6.1)$$

donde  $\mathbf{a}_{\alpha}$  son los vectores básicos de traslación y  $p_{\alpha}$  son enteros en el caso de una celda de Bravais primitiva. La ocupación de cada sitio se define por:

$$\sigma_i(p) = \begin{cases} 1 & \text{si el átomo } A_i \text{ está en el sitio } p. \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (6.2)$$

con  $i = 1, \dots, n$ .

El promedio sobre todo el cristal de  $\sigma_i$  es la concentración media de átomos  $A_i$  definida como:

$$c_i = \frac{1}{N} \sum_p \sigma_i(p) \quad (6.3)$$

donde la suma es sobre los  $N$  puntos  $p$  del cristal considerado. La desviación en la



ocupación de cada sitio respecto de la ocupación media está dada por:

$$\gamma_i(p) = \sigma_i(p) - c_i = \begin{cases} 1 - c_i \\ -c_i \end{cases} \quad (6.4)$$

con las siguientes reglas de conservación:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \sigma_i(p) &= \sum_{i=1}^n c_i = 1 \\ \sum_{i=1}^n \gamma_i(p) &= \sum_p \gamma_i(p) = 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Por lo tanto, hay  $n - 1$  concentraciones independientes.

### Orden de Largo Alcance

El problema que queremos resolver involucra orden de largo alcance, por lo tanto nos concentraremos en esa descripción. Consideremos un racimo de  $m$ -puntos descritos por las coordenadas  $(p_1, p_2, \dots, p_m)$  asociados a un sitio  $p$  de la red. El estado de orden de una solución puede caracterizarse especificando un conjunto de variables de configuración (...) que denotan la probabilidad de encontrar, en un ensamble de  $M$  sistemas, un racimo con átomos  $A_i$  en  $(p + p_1)$ ,  $A_j$  en  $(p + p_2)$ , ...,  $A_l$  en  $(p + p_m)$ . Para el valor de expectación de ese arreglo particular tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i(p + p_1) \sigma_j(p + p_2) \dots \sigma_l(p + p_m) \rangle = \\ \sum_{\text{estados}} \sigma_i(p + p_1) \sigma_j(p + p_2) \dots \sigma_l(p + p_m) P(\text{estado}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde  $P$  es la probabilidad de encontrar al sistema en el estado considerado. Por ejemplo, si se usa el ensamble canónico (que implica que cada sistema debe tener la misma concentración  $c_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) dada por la ecuación 6.3) se obtiene:

$$P(\text{estado}) = Z^{-1} \exp(-E(\text{estado})/\kappa T) \quad (6.7)$$

La Figura 6.1 muestra un ensamble de sistemas, cada uno de los cuales contiene  $N_1 \times N_2 \times N_3$  celdas unidad. Supongamos que inicialmente cada sistema tiene distribuciones idénticas de  $\sigma_i(p)$ , y luego permitamos el intercambio de átomos dentro de cada sistema, conservando la energía interna  $E_0$ . Este procedimiento automáticamente

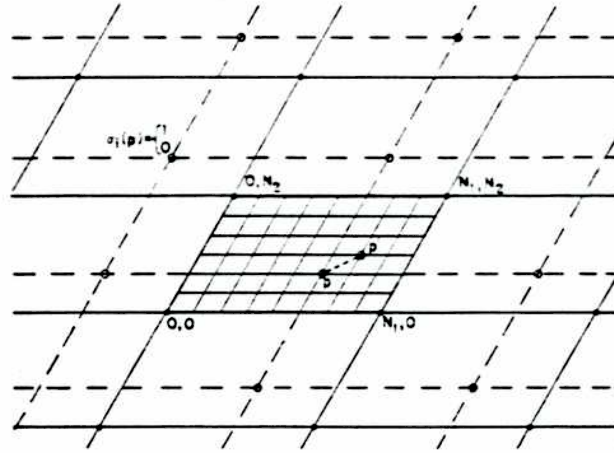


Figura 6.1: Ensamblado de superceldas, cada una conteniendo  $N_1 \times N_2 \times N_3$  celdas bases. La super-red a partir de  $p$  se indica por líneas quebradas

asegura que habrá correlaciones de largo alcance entre sistemas, por lo que el promedio en el ensamblado microcanónico da:

$$c_i(p) \equiv \langle \sigma_i(p) \rangle_0 = \frac{1}{M} \sum_{\text{sist.}} \sigma_i(p) \quad (6.8)$$

Ahora puede definirse un cristal promedio ficticio como el representado en la Figura 6.1, donde cada punto de la red es un microsistema caracterizado por concentraciones que varían en forma continua ( $0 \leq c_i(p) \leq 1$ ). El cristal promedio o supercelda tiene necesariamente condiciones periódicas de contorno. En general, los parámetros de orden de largo alcance (OLA) se definen como combinación lineal de las concentraciones medias (en el microcanónico)  $c_i(p)$ . El número de estos parámetros debe ser  $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ , donde los  $N_i$  se eligen lo suficientemente grandes como para describir las principales características de la distribución de sitio que se quiere representar. Por lo tanto, el concepto de orden de largo alcance está íntimamente relacionado con el procedimiento artificial de definir subredes y, como se verá más adelante, con el uso de la aproximación de orden cero

$$\langle \sigma_i(p) \sigma_j(p') \rangle \rightarrow \langle \sigma_i(p) \sigma_j(p') \rangle = c_i(p) c_j(p') \quad (6.9)$$

Más específicamente, los parámetros de OLA se introducen habitualmente en conjunción con transformaciones de fase del tipo orden-desorden. En esos casos los pará-

metro de orden son definidos como un promedio en la subcelda que es cero por encima de la transición y distinto de cero por debajo.

Asumiendo que los niveles de energía vibracionales son independientes de la ocupación de los sitios de la red la función de partición configuracional puede escribirse como:

$$Z = \sum_{est.} e^{-E(est)/\kappa T} = \sum_{\{\sigma\}} g\{\sigma\} e^{-E\{\sigma\}/\kappa T} \quad (6.10)$$

donde  $g\{\sigma\}$  es el peso estadístico de la configuración definida por el conjunto  $\{\sigma\}$  de las variables de ocupación  $\sigma_i(p)$ . La ecuación (6.10) puede escribirse como:

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-F\{\sigma\}/\kappa T} \quad (6.11)$$

con la energía libre de no-equilibrio  $F$  definida por:

$$F\{\sigma\} = E\{\sigma\} - TS\{\sigma\} \quad (6.12)$$

donde la entropía configuracional se define como

$$S\{\sigma\} = \kappa \ln g\{\sigma\} \quad (6.13)$$

La energía libre de Helmholtz de equilibrio es:

$$F_{eq} = -\kappa T \ln Z \quad (6.14)$$

En este punto se introduce una simplificación importante: la suma en la función de partición (6.11) se reemplaza por su término máximo. De esta forma las fluctuaciones alrededor del estado más probable son despreciadas. La energía libre se obtiene aproximadamente minimizando la energía libre de no-equilibrio (6.12).

$$F_{eq} \cong \min_{\{\sigma\}} F\{\sigma\} \quad (6.15)$$

Dado que no se puede disponer del conjunto completo de valores de  $\{\sigma\}$ , las variables de configuración de las cuales depende  $F$  serán las probabilidades de racimo definidas por la ecuación (6.6). La minimización de (6.15) deberá hacerse, por lo tanto, con respecto a estas probabilidades de racimo, esta es la base del método de variación de racimos (CVM) desarrollado por Kikuchi [80]. En general, cuanto más grande sea el racimo considerado, más precisa será la descripción del estado de orden, y más confiable será la función energía libre.

El racimo más bajo en la jerarquía es el de un solo punto. Cuando sólo éste es considerado, en la aproximación de campo medio, se obtiene el conocido modelo de Bragg-Williams. Consideremos el ensamble mostrado en la Figura 6.1. y una grilla de  $M$  puntos alrededor del punto  $p$  del cristal muestra. El número  $g_M$  de formas de distribuir  $M_i(p) = c_i(p)M$  átomos del tipo  $A_i$  en los  $M$  sitios de la subred de forma tal que estos átomos tengan la distribución fraccional correcta  $c_i(p)$  es:

$$g_M(p) = M! / \prod_{i=1}^n [c_i(p)M_i]! \quad (6.16)$$

El factor de peso total por sistema del ensamble  $g$  está dado por la raíz  $M$ -ésima del producto sobre los  $N$  puntos de la red:

$$g = [\prod_p g_M(p)]^{1/M} \quad (6.17)$$

Consistentemente, la energía interna dependerá también del promedio sobre sitios simples  $c_i(p)$ , es decir, de las desviaciones en la concentración de cada sitio  $\gamma_i^0(p) = c_i(p) - \bar{c}_i$ , donde el símbolo  $^0$  significa promedio microcanónico. Por lo tanto, el valor esperado de la energía interna está dado por:

$$\langle E \rangle_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p,p'} v_{ij}(p,p') \langle \sigma_i(p) \sigma_j(p') \rangle_0 \quad (6.18)$$

donde  $v_{ij}(p,p')$  es la energía de interacción entre átomos  $A_i$  y  $A_j$  ubicados en los sitios  $p$  y  $p'$ . Introduciendo la ecuación (6.17) en (6.15) la energía libre por sitio toma la forma:

$$F = \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p,p'} v_{ij}(p,p') c_i(p) c_j(p) + \kappa T \sum_{i=1}^n \sum_p c_i(p) \ln c_i(p) \right\} \quad (6.19)$$

en la cual se empleó la aproximación de Stirling para el factorial.

En el caso de una aleación binaria  $A_{P_0} B_{(1-P_0)}$ , donde  $P_0$  es la concentración media de la especie atómica  $A$ , la energía libre configuracional depende sólo de las concentraciones de sitio  $c_A(\mathbf{r}) = P_0 + \gamma_A(\mathbf{r})$ , siendo  $c_B(\mathbf{r}) = 1 - P_0 + \gamma_B(\mathbf{r}) = 1 - c_A(\mathbf{r})$ . En este caso la ecuación general (6.19) toma su forma más sencilla:

$$F = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \frac{1}{2} [v_{BB} + V_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (c_A(\mathbf{r}) + c_A(\mathbf{r}')) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_A(\mathbf{r}) c_A(\mathbf{r}')] \right. \\ \left. + \kappa T \sum_{\mathbf{r}} c_A(\mathbf{r}) \ln c_A(\mathbf{r}) + (1 - c_A(\mathbf{r})) \ln(1 - c_A(\mathbf{r})) \right\} \quad (6.20)$$

donde  $V_2(\mathbf{r}) = v_{AA}(\mathbf{r}) + v_{BB}(\mathbf{r}) - 2v_{AB}(\mathbf{r})$  es la energía de mezcla y  $V_1(\mathbf{r}) = v_{AB}(\mathbf{r}) - v_{BB}(\mathbf{r})$ .  $N$  es el número de sitios en la celda base de la estructura ordenada considerada. Escrita en términos de los  $\gamma_A(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r})$  la ecuación (6.20) queda:

$$\begin{aligned}
 F &= V_0 + \frac{1}{N} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} [P_0 V_2(\Delta r) + V_1(\Delta r) (\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r}')) + V_2(\Delta r) \gamma(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}')] \\
 &+ P_0 \ln P_0 + (1 - P_0) \ln(1 - P_0) \\
 &+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n(n-1)!} \left[ \left( \frac{1}{1-P_0} \right)^{n-1} - \left( \frac{-1}{P_0} \right)^{n-1} \right] \gamma^n(\mathbf{r}) = E - TS \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

donde  $V_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} P_0^2 V_2(\mathbf{r}) + 2P_0 V_1(\mathbf{r}) + v_{BB}(\mathbf{r})$  y  $\Delta r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ .

El problema de hallar la configuración de equilibrio consiste entonces en minimizar la función  $F$  con respecto a las  $N-1$  variables independientes  $\gamma$ , con la condición de normalización  $\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}) = 0$ . Esta tarea la llevaremos a cabo en la siguiente sección para el problema que nos ocupa.

## 6.2 Aplicación al Sistema $Bi_2O_3 - SrO$

La aplicación de expresiones para la energía libre como las (6.20) o (6.21) a nuestro caso particular requiere de algunas consideraciones previas. Existen varios inconvenientes inherentes al problema para poder hacer un tratamiento riguroso del mismo. Entre los principales podemos mencionar la bidimensionalidad de la modulación, el hecho de que los vectores de modulación no sean paralelos a los de la celda base, el aporte del resto de los átomos de la estructura y la simetría romboédrica de la red base, por mencionar sólo los más determinantes. Por ese motivo estudiaremos un problema que, si bien relacionado, es más sencillo de tratar en el marco de la teoría descripta. En esta primera parte consideraremos un cristal formado solamente por átomos  $A$  ( $Sr$ ) y  $B$  ( $Bi$ ), de concentración media  $\bar{c}_A = P_0$ , ubicados en los nodos de una red formada por celdas unitarias romboédricas, y buscaremos las condiciones bajo las cuales la configuración de mínima energía de la fase ordenada corresponda a una fase con orden de largo alcance, con la distribución media de átomos en cada sitio descriptible como una modulación de la estructura base considerada. Es conveniente recordar aquí que la concentración media de  $Sr$  en los planos de  $Bi/Sr$  y la concentración molar  $x$  están relacionadas por  $P_0 = \frac{3x}{2-x}$ . En término de  $P_0$  la fase romboédrica ocurre entre  $0.3 \leq P_0 \leq 0.75$ .

El problema es hallar el conjunto de  $\gamma(\mathbf{r})$  que minimizan la energía libre: para esta tarea pueden emplearse dos métodos:

a) Haciendo los cálculos en el espacio directo, introduciendo multiplicadores de Lagrange. En esta forma, y empleando el lenguaje del modelo de Ising, se introduce un "campo magnético virtual" que se acopla con la "magnetización" media, es decir, la concentración de  $A$ . Esta forma de minimizar es bastante complicada de manejar en casos complejos.

b) Haciendo los cálculos en el espacio recíproco, tomando para  $\gamma(\mathbf{r})$  funciones que ya cumplan la condición de normalización, sin perder generalidad. Esta forma de atacar el problema, que evita tener que introducir parámetros tales como el potencial químico, está naturalmente vinculada con el problema de modulación y, como veremos más adelante, presenta la ventaja adicional de no tener que definir a priori la supercelda sobre la cual se buscará el orden (los  $N$  sitios). Por estas razones es el más apropiado para nuestro caso, y será la forma que adoptaremos. Con esta metodología, la expresión más general para los  $\gamma(\mathbf{r})$ , en la hipótesis de que las variaciones de concentración se dan en el plano  $ab$ , se escribe como:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} P_{nm} e^{2\pi i(nk_1 r + mk_2 r)} + c.c. \quad (6.22)$$

donde  $\mathbf{k}_j$  son los vectores de modulación, que supondremos en el plano recíproco ( $\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*$ ), y los  $P_{nm}$  son amplitudes complejas. Este método es conocido como "método de ondas de concentración" (CWM) [81].

La función de modulación (6.22) está restringida por la condición (5.9) debido a la simetría del sitio que ocupan los átomos  $A$  y  $B$  (Sim.  $\bar{3}$ ); luego de aplicarla se obtiene:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_s P_s \sum_{n,m} \exp [2\pi i(n_s(k_1 r - \beta) + m_s(k_2 r + \alpha - \beta))] \quad (6.23)$$

donde  $P_s$  es la amplitud real de las ondas de concentración correspondientes a vectores de modulación  $n_s \mathbf{k}_1 + m_s \mathbf{k}_2$  pertenecientes a la misma estrella  $s$ .

Con esta expresión para  $\gamma(\mathbf{r})$  podemos calcular la función de correlación de dos sitios  $\sum_r \gamma(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r}')$  y los términos  $\sum_r \gamma(\mathbf{r})^n$  que aparecen en la ecuación (6.21), en función de los  $P_s$ . Es importante notar que en el cálculo de estos términos aparecerán expresiones del tipo

$$\sum_r e^{2\pi i(jk_1 r + lk_2 r)} \quad (l, j \text{ enteros}) \quad (6.24)$$

que serán distintas de cero sólo cuando se cumpla la condición

$$jk_1 + lk_2 = \mathbf{G} \quad (6.25)$$

donde  $\mathbf{G}$  es un vector de la celda recíproca de la estructura rombohédrica. Para vectores  $\mathbf{k}$ , estrictamente inconmensurados el acoplamiento entre ellos sólo puede ser a  $\mathbf{G}=\mathbf{0}$ , por definición. Para vectores conmensurados, el acoplamiento puede hacerse a un vector  $\mathbf{G}$  distinto de cero, apareciendo términos denominados umklapp en la expansión de la energía libre. Estos términos son los determinantes de la aparición de las fases conmensuradas, y su orden y peso serán debidamente considerados.

### 6.2.1 Cálculos de Energía Libre

En esta parte vamos a realizar el análisis de la energía libre (6.21) para temperaturas cercanas a la transición orden-desorden. En esa zona de temperaturas la ocupación de cada sitio estará bastante bien representada por la expresión (5.10), es decir, tomando para  $\gamma(\mathbf{r})$  la contribución de los armónicos correspondientes a  $s = 1$ .

$$\gamma(\mathbf{r}) = P_1[\cos(x_4 - \beta) + \cos(x_5 - \beta + \alpha) + \cos(x_4 - x_5 - \alpha)] \quad (6.26)$$

donde  $x_{3+j} = \mathbf{k}_j \mathbf{r}$ , con  $j=1,2$ . Cuando los vectores  $\mathbf{k}_j$  son estrictamente inconmensurados la sumatoria sobre  $\mathbf{r}$  en (6.21) debe extenderse sobre todo el cristal ( $N \rightarrow \infty$ ), en ese caso las variables  $x_{3+j}$  pueden considerarse continuas en el intervalo  $[0, 2\pi] \text{ mod}(2\pi)$ , pudiendo hacerse la transformación  $\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \rightarrow \int \int dx_4 dx_5$ . En el caso de que los vectores de modulación sean conmensurados (en nuestro caso nos interesan los  $\mathbf{q}_i$  definidos en (5.1)) la energía libre se calculará sumando sobre los 21 sitios mostrados en la Figura 5.8. Luego de este procedimiento obtenemos la expresión de la energía libre en función de  $P_1$  y de los vectores de modulación para los casos en que estos últimos sean inconmensurados ( $\mathbf{k}_i$ ) o conmensurados. En el caso conmensurado la energía libre dependerá además de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$F_{inc} - F_0 = \left(\frac{1}{4}V(k) + \frac{3}{4}\kappa T C_2\right)P_1^2 + \kappa T \sum_{n=3} a_n C_n P^n \quad (6.27)$$

$$F_{con} - F_0 = \left(\frac{1}{4}V(q) + \frac{3}{4}\kappa T C_2\right)P_1^2 + \kappa T \sum_{n=3} b_n C_n P^n \quad (6.28)$$

donde  $F_0$  es la energía libre de la fase desordenada,  $C_n = -\left(\frac{-1}{P_0}\right)^{n-1} + \left(\frac{1}{1-P_0}\right)^{n-1}$  y  $V(K)$  es la energía de interacción para un conjunto dado de vectores  $\mathbf{K}_1$  y  $\mathbf{K}_2$

$$V(K) = \sum_{\mathbf{r}} V_2(\mathbf{r})[\cos(\mathbf{K}_1 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{K}_2 \mathbf{r}) + \cos((\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) \mathbf{r})] \quad (6.29)$$

Las expresiones (6.27) y (6.28) difieren en los valores de  $V(K)$  y en los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$ . Los coeficientes  $a_n$  que aparecen en la energía libre de la fase inconmensurada

no dependen ni de las fases ni de los vectores de la onda de modulación. Estos últimos sólo aparecen explícitamente en  $V(K)$ , siendo la expresión de la entropía de estas fases independiente de  $K$  (un hecho razonable, dado que en una fase incommensurada los estados de ocupación forman un continuo, independientemente del vector o vectores de modulación que la definan). Este hecho será usado más adelante a la hora de realizar los cálculos específicos.

En cambio, los coeficientes  $b_n$  dependen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  para aquellos valores de  $n$  que posibiliten la formación de términos umklapp. El orden  $n$  del primer término umklapp que aparecerá en (6.28) dependerá de los vectores de modulación  $\mathbf{q}_i$  y de la geometría de la estructura base. Dada la celda unidad romboédrica de la misma, los vectores  $\mathbf{G}$  en (6.25) deben pertenecer a la red recíproca romboédrica. Esto excluye de los términos umklapp los acopiamientos que se hagan, por ejemplo, a  $\mathbf{G} = \mathbf{a}^*$ , (con  $\mathbf{a}^*$  vector base de la celda recíproca hexagonal), dado que éste no es un vector de la red recíproca romboédrica. Manteniendo esa simetría, los primeros vectores  $\mathbf{G}$  para los cuales aparecerán términos umklapp en la energía serán de la forma  $\mathbf{G} = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$ , y sus equivalentes por simetría. Esto implica que el orden  $n$  al cual aparece el primer término umklapp es  $n=5$ , un valor relativamente alto. Términos umklapp de orden inferior aparecerán si se incluyen armónicos superiores en la onda de modulación. Una forma equivalente a ésta es considerar que, dado que en la estructura real los planos  $z = 0$ ,  $z = \frac{1}{3}$  y  $z = \frac{2}{3}$  están lo suficientemente separados entre sí ( $\approx 10\text{\AA}$ ) como para que la interacción entre ellos pueda considerarse como no determinante de las características gruesas del sistema (ver Figura 5.4), puede suponerse que la reconfiguración de átomos en cada plano es independiente de sus planos vecinos, y, por lo tanto, que en el equilibrio todos ellos tendrán la misma distribución. Esto es equivalente a decir que la simetría de la fase commensurada es  $P3_1$  o  $P3_2$ , simetrías estas compatibles con el diagrama de difracción obtenido, en el cual las reflexiones del tipo  $(0,0,l)$  sólo se observan con  $l = 3n$ . Esta suposición se traduce, a los efectos prácticos, en que el problema efectivo a considerar es el arreglo de átomos en una red triangular bidimensional. En ese caso la red recíproca (bidimensional) tiene simetría hexagonal, y el término umklapp más bajo en la energía es el de orden 3. Con la introducción de esta modificación las fases  $\alpha$  y  $\beta$  son ahora parámetros a determinar que no guardan relación con la simetría tridimensional de la fase commensurada.

Las expansiones de las energías libres (6.27) y (6.28) en función del parámetro de orden  $P_1$  tienen la forma general propuesta por Landau para la descripción de transiciones de fase. Estas transiciones son posibles si el coeficiente que acompaña al término  $P_1^2$  cambia de signo para alguna temperatura  $T_c$  (no necesariamente la temperatura de transición). Para que esto suceda, la primera condición que se debe



cumplir es que  $V(K)$  sea menor que cero para algún conjunto de vectores  $K$ . Es posible suponer, en principio, que si esa condición se cumple el mínimo de  $V(K)$  ocurrirá para un conjunto de vectores  $k = (k_1, k_2)$  inconmensurados (esta afirmación no es de carácter general, y su validez será discutida más adelante en este capítulo), por lo que la fase inconmensurada se verá favorecida respecto de la conmensurada por ese término. Por otro lado, la fase conmensurada se verá favorecida por los términos unklapp de orden superior a dos en (6.28). Resulta interesante estudiar entonces la conformación del diagrama de fases en función de la diferencia de energías de interacción  $W = (V(q) - V(K)) / (V(q) + V(K))$ , en la hipótesis de que la fase ordenada corresponde a una modulada. Para realizar estos cálculos no son convenientes las expresiones (6.27) y (6.28): debido a que la expresión de la entropía en la energía libre (6.20) contiene logaritmos la convergencia de la serie es mala cuando la amplitud de modulación es tal que hay sitios con ocupaciones que se acercan a 0 o 1. Dado que el problema está en la entropía, para su cálculo se empleó la definición original, sumando sobre los 7 sitios independientes en la celda de la fase conmensurada, y definiendo una celda relativamente grande ( $20 \times 20$ , a fin de evitar la aparición de términos unklapp de bajo orden) para calcular la entropía de la fase inconmensurada, aprovechando el hecho de que la misma no depende de los vectores de modulación. En la Figura 6.2 se muestra el diagrama de fases  $W - T^*$  ( $T^* = \kappa T / |V(q)|$ ) para distintos valores de  $P_0$ . En la misma puede observarse que la fase estable por debajo de la temperatura de transición orden-desorden puede ser la inconmensurada o la conmensurada, dependiendo del valor de  $W$  y de  $T^*$ . De esta figura surge claramente la importancia de los términos unklapp de tercer orden en la estabilización de la fase conmensurada. Para concentraciones alejadas de  $P_0 = \frac{1}{2}$  el valor del coeficiente  $C_3$  es grande, eso provoca que la fase conmensurada se estabilice respecto de la inconmensurada aún para valores de  $W$  relativamente altos. Al acercarse  $P_0$  a 0.5, los coeficientes  $C_n$  con  $n$  impar tienden a cero, y el término unklapp de orden 3 pierde influencia. Esto se traduce en que el dominio de la fase conmensurada va decreciendo a medida que  $P_0$  se aproxima a  $\frac{1}{2}$ . En este esquema tendríamos que la fase conmensurada sería la más probable en los bordes del diagrama de fases  $T - P_0$ , y la inconmensurada se impondría en el centro del mismo, todo esto, claro está, para algún valor de  $W$  razonable.

Hasta aquí hemos mostrado solamente que si asumimos que la fase de baja temperatura es modulada la misma puede ser conmensurada o inconmensurada dependiendo del valor de  $W$ . Sin embargo el estado del modelo es aún bastante embrionario si se pretende dar cuenta de las observaciones experimentales, dado que el mismo no contempla dos aspectos importantes: en primer lugar, las expresiones para la energía libre (6.27) y (6.28) son simétricas alrededor de  $P_0 = \frac{1}{2}$ , lo cual está en franco desacuerdo con la evidencia experimental. En segundo término, la expresión de  $V(K)$  dada por

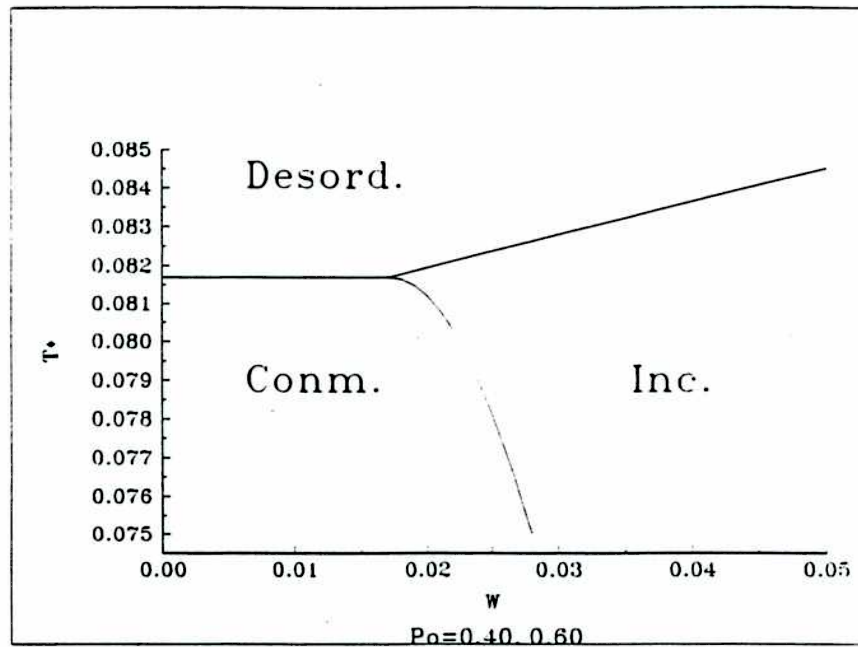
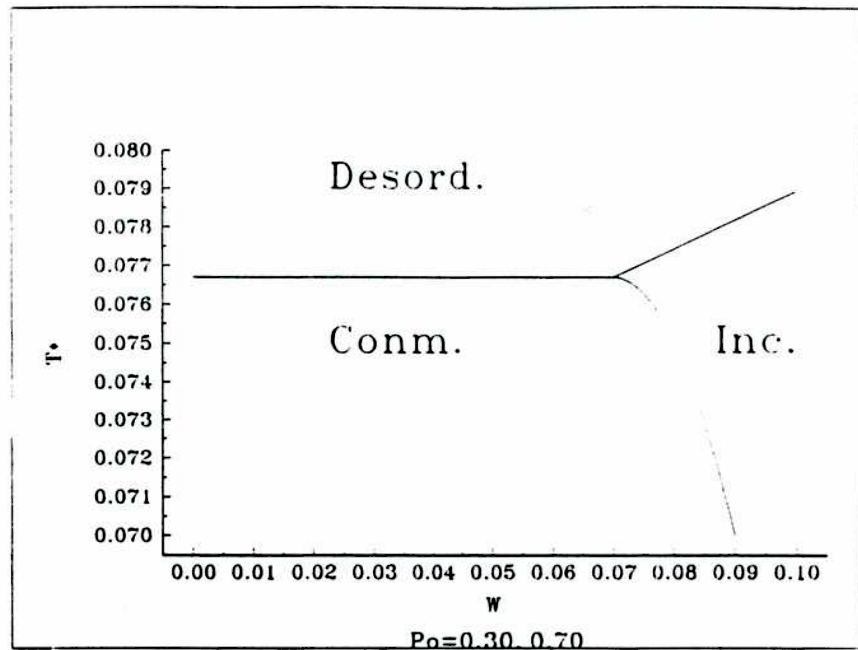


Figura 6.2: Diagrama de fase  $W - T^*$  para  $P_0 = 0.30-0.70$  y  $P_0 = 0.40-0.60$

(6.29) no depende de la concentración media  $P_0$ , por lo que el modelo no predice la variación de los vectores de modulación con la composición. Además, faltan encontrar aún las condiciones bajo las cuales la fase ordenada es realmente modulada.

En primer lugar vamos a considerar el problema de la dependencia de  $V(K)$  con la concentración. Varios autores han tratado este tema en casos de transiciones orden-desorden en aleaciones binarias no moduladas. Una forma de incorporar la concentración media en los potenciales de interacción consiste en introducir interacciones multi-sitios superiores a las de dos cuerpos en la energía media [82], agregando términos del tipo

$$\phi \gamma(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r}')\gamma(\mathbf{r}'') \quad (6.30)$$

donde  $\phi$  es un parámetro que representa la energía de interacción efectiva entre los sitios  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  y  $\mathbf{r}''$ . En nuestro caso de orden modulado esto produciría como efecto inmediato en  $V(K)$  la redefinición de los potenciales  $V_2(\mathbf{r}) \rightarrow V_2(\mathbf{r}) + P_0\phi$ , y la consecuente dependencia de los vectores de modulación con  $P_0$ . Además, esta formulación rompe la simetría de la función adoptada para la energía libre alrededor de  $P_0 = \frac{1}{2}$ , con lo que, en principio, solucionaríamos los dos problemas mencionados arriba.

Una alternativa similar a la anterior pero con bases físicas más sólidas es admitir que la aproximación de orden cero que estamos empleando es insuficiente para describir con propiedad las características del sistema que nos ocupa. En este caso deberíamos adoptar una formulación con un grado mayor de precisión, como el ya mencionado método de variación de racimos (CVM) [80]. Esta formulación es compleja y sólo manejable en casos simples, que no es, a todas luces, el nuestro.

Recientemente, Padlewski y colaboradores [78] propusieron, para un problema con características similares al que estamos tratando aquí como lo es el de la nullita, que la variación de los vectores de modulación con la composición se podía explicar si se consideraban armónicos de orden superior en el desarrollo de la función de modulación. De este modo obtenían una dependencia implícita de  $V(K)$  con  $P_0$  a través de la dependencia relativa de las amplitudes de los distintos armónicos de la onda de modulación con la concentración. El inconveniente mayor en adoptar esta formulación no radica en que los efectos calculados de la concentración sobre los vectores de modulación son relativamente bajos, sino en que no se rompe la simetría de la función energía libre alrededor de  $P_0 = \frac{1}{2}$ . Por lo tanto, luego de haber introducido una mayor complejidad en la descripción aún nos quedaría ese problema por resolver.

La característica común de estas formulaciones es que todas consideran la ocupación media de cada sitio como el único hecho físico relevante. Sin embargo, tal como

se mencionó en el capítulo anterior, la evidencia experimental indica que existe una importante modulación en las posiciones de los átomos en la red. Es dable suponer que esta modulación tendrá un efecto no despreciable sobre el sistema, especialmente teniendo en cuenta que en las redes triangulares como la que estamos considerando los efectos de frustración en la ocupación de los sitios de la red son más importantes que en cualquier otra, y la deformación de la red puede ser un buen mecanismo para relajar las tensiones producidas por esa frustración.

El problema del acoplamiento entre modos de ocupación y desplazamiento fue considerado por DeSimone y colaboradores [83] en una red de espines empleando el modelo de Ising. El modelo, en su forma más simplificada de una red unidimensional de constante de red  $a$  con interacciones a primeros vecinos de magnitud  $J$  y un campo magnético aplicado constante y uniforme  $h$ , consiste en asignar una variable de deformación continua  $\phi_j$  a cada sitio  $j$  de la red. Esto lleva a considerar el siguiente Hamiltoniano modelo:

$$H = \sum_j [k\phi_j^2 + J(1 - \alpha(\phi_{j+1} - \phi_j + a))\mu_j\mu_{j+1} - h\mu_j] \quad (6.31)$$

donde  $\mu$  es la variable de espín (0 o 1),  $k$  es la constante elástica armónica asociada con cada sitio y  $\alpha$  es la constante de acoplamiento entre los espines y la red. Con este Hamiltoniano modelo los autores mostraron que era posible obtener fases moduladas aún en el caso de tomar sólo interacciones a primeros vecinos.

Recordemos ahora la expresión de la energía interna que estamos considerando en nuestro problema:

$$E = V_0 + \frac{1}{N} \frac{1}{2} \sum_{r,r'} [(P_0 V_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))(\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r}')) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\gamma(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r}')] \quad (6.32)$$

donde  $V_2(\mathbf{r}) = v_{AA}(\mathbf{r}) + v_{BB}(\mathbf{r}) - 2v_{AB}(\mathbf{r})$ ,  $V_1(\mathbf{r}) = v_{AB}(\mathbf{r}) - v_{BB}(\mathbf{r})$  y  $V_0 = \sum_r P_0^2 V(\mathbf{r}) + 2P_0 W(\mathbf{r}) + v_{BB}(\mathbf{r})$ . Falta incluir, a fin de acercar el modelo a la realidad, los efectos del resto del cristal sobre los átomos considerados, lo que equivale a adicionar un término  $V_{crl}$  a  $V_0$ . Este término, que no es relevante (como tampoco lo es  $V_0$ ) en la conformación del orden modulado, sí interesa desde el punto de vista de la estabilidad de la estructura completa, la cual no puede ser estabilizada tomando sólo los átomos de  $Bi$  y  $Sr$ .

Vamos a incluir ahora la posibilidad de que la red se deforme, esto es, asumir la existencia de una modulación de desplazamiento que afecte la posición media de los átomos en la red base. De acuerdo con lo planteado en el capítulo anterior, la modulación de desplazamiento en el plano de la red triangular, debido a la simetría de

los sitios  $Bi/Sr$ , tiene la expresión dada por (5.11)

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(x_4, x_5) = & u_1 \{ \mathbf{a}[\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_6 - \alpha)] + \mathbf{b}[\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_5 + \alpha - \beta)] \} \\ & + u_2 \{ \mathbf{a}[\sin(x_5 + \alpha - \beta) - \sin(x_6 - \alpha)] + \mathbf{b}[\sin(x_4 - \beta) + \sin(x_6 - \alpha)] \} \end{aligned} \quad (6.33)$$

por lo tanto los potenciales de interacción entre sitios dependerán de la deformación de la red, debiendo cambiarse  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  por  $V(\mathbf{r} + \mathbf{u} - (\mathbf{r}' + \mathbf{u}'))$ . La deformación definida por (6.33) contiene dos parámetros independientes,  $u_1$  y  $u_2$ . Si hacemos la simplificación de que sólo uno de ellos es relevante (por ejemplo, tomamos  $u_2 = 0$ ), la distancia  $R'$  entre dos sitios separados originalmente una distancia  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  está dada por:

$$R' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}' + u_1(\Delta \mathbf{a} + \delta \mathbf{b})| \quad (6.34)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta &= \sin(x_4 - \beta) + \sin(x_6 - \alpha) - [\sin(x_4 - \beta + \mathbf{K}_1 \mathbf{R}) + \sin(x_6 - \alpha + \mathbf{K}_3 \mathbf{R})] \\ \delta &= \sin(x_4 - \beta) + \sin(x_5 + \alpha - \beta) - [\sin(x_4 - \beta + \mathbf{K}_1 \mathbf{R}) + \sin(x_5 + \alpha - \beta + \mathbf{K}_2 \mathbf{R})] \end{aligned}$$

Los potenciales de interacción pueden desarrollarse en función del parámetro  $u_1$  en la forma:

$$V(R') = V(R) + \sum_{n=1} \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n V}{\partial u_1^n} \right)_{u_1=0} u_1^n \quad (6.35)$$

Si en el desarrollo (6.35) retenemos sólo hasta potencias de orden 2 en  $u_1$ , el efecto de su inclusión en (6.32) es el siguiente:

- Aparecerá un término en  $u_1^2$  proveniente del movimiento de los átomos de  $Bi$  y  $Sr$  en el campo cristalino de la estructura completa. Es dable suponer que el coeficiente que acompaña a este término estará dominado principalmente por el efecto del resto de los átomos de la estructura (relacionado entonces con  $V_{ext}$ ), por lo que será el único de este tipo considerado.
- Un término de acoplamiento lineal entre el parámetro de orden ocupacional  $P_1$  y el de desplazamiento  $u_1$ , a través de la derivada primera del potencial  $P_0 V_2 + V_1$ . El coeficiente que acompaña a este término dependerá de los vectores de modulación, y dado que el acoplamiento es lineal no incluirá términos umklapp en el caso conmensurado.
- Un término de acoplamiento entre  $u_1$  y  $P_1^2$ , a través de la derivada primera del potencial  $V_2$ . Por ser de orden 3, este término dependerá fuertemente de la fase para el cual se lo evalúe.

Por otra parte, es razonable suponer que los efectos de acoplamiento entre la ocupación y la deformación serán más importantes entre sitios primeros vecinos, y sólo

incluiremos esos términos. Con estas consideraciones, la energía  $E_{def}$  debida a la inclusión de la deformación de la red queda definida, para el caso incommensurado (*inc*) y commensurado (*con*), como:

$$E_{def}^{inc} = \frac{1}{4}[(P_0 V_2^{(1)} + V_1^{(1)})f(k)P_1 u_1 + \frac{1}{6}g(k)V_2^{(1)}P_1^2 u_1 + V_{cr}^{(2)} u_1^2] \quad (6.36)$$

$$E_{def}^{con} = \frac{1}{4}[(P_0 V_2^{(1)} + V_1^{(1)})f(q)P_1 u_1 + \frac{1}{6}(g(q) + Um(\alpha, \beta))V_2^{(1)}P_1^2 u_1 + V_{crit}^{(2)} u_1^2] \quad (6.37)$$

donde se ha introducido la notación general  $V^{(n)} = (\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R})^n V(R)$ .  $f(K)$  y  $g(K)$  son funciones de los vectores de modulación

$$f(K) = \sin(K_x) + \sin(K_y) + 2\sin(K_x + K_y) \quad (6.38)$$

$$g(K) = \sin(K_x)(\cos(K_y) - 2\cos(K_x + K_y)) + \sin(K_y)(\cos(K_x) - 2\cos(K_x + K_y)) - 2\sin(K_x + K_y)(\cos(K_x) + \cos(K_y)) + f(K). \quad (6.39)$$

El coeficiente  $Um(\alpha, \beta)$  que aparece en  $E_{def}^{con}$  proviene del término unklapp en el acoplamiento  $u_1 P_1^2$ . La determinación de este coeficiente en función de  $\alpha$  y  $\beta$  es bastante engorrosa y tediosa, y su expresión un tanto extensa. En el apéndice al final de este capítulo mostramos la forma de encontrarlo y su expresión, junto con la de los otros términos de acoplamiento ocupación-desplazamiento.

Es interesante analizar ahora el efecto que las modificaciones introducidas producen sobre la energía libre total del sistema. En primer lugar, la presencia del término de acoplamiento lineal  $P_1 u_1$  asegura que la energía libre tendrá un mínimo para un valor de  $u_1$  distinto de cero [62]. La condición que debe cumplirse, de acuerdo con (6.36) y (6.37) es que  $P_1 u_1$  tenga distinto signo que el coeficiente que los acompaña. El coeficiente de este acoplamiento depende de los vectores de modulación y de la concentración media, lo que introduce la dependencia de los vectores de modulación con  $P_0$ . Además, dado que es poco probable que el coeficiente  $P_0 V_2^{(1)} + V_1^{(1)}$  sea simétrico con respecto a  $P_0 = \frac{1}{2}$ , el problema de la simetría del diagrama de fases también se evita. Sin embargo, no es en este término donde radica la principal causa de la rotura de simetría de la energía libre, sino en el acoplamiento  $u_1 P_1^2$ . En la descripción original (sin deformación de la red) el parámetro de orden  $P_1$  resultaba positivo para concentraciones menores que 0.5 y negativo para  $P_0$  mayor que 0.5, debido al cambio de signo de los coeficientes  $C_n$  con  $n$  impar al pasar por  $P_0 = \frac{1}{2}$ . Dado el comportamiento mencionado del parámetro  $u_1$  respecto a  $P_1$ , vemos que el término cúbico de

acoplamiento favorecerá la formación de la modulación de desplazamiento sólo cuando  $u_1$  tenga un signo determinado: oponiéndose en el otro caso (es decir, cuando  $P_1$  cambie de signo). Por lo tanto, este término será, más que ningún otro, el responsable de la rotura de la simetría del diagrama de fases. Es de hacer notar que este término no puede considerarse despreciable en ningún caso: su peso relativo en la energía libre total será importante al menos en la zona del diagrama de fases próxima a  $P_0 = 0.5$ , donde los términos impares de la energía libre configuracional se hacen pequeños.

La minimización de (6.36) con respecto al parámetro  $u_1$  produce, en el caso incommensurado

$$u_1 = -\frac{1}{2V_{crit}^{(2)}}[(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})f(K)P_1 + \frac{1}{6}g(K)V_2^{(1)}P_1^2] \quad (6.40)$$

Para el caso commensurado la forma funcional de  $u_1$  es la misma, reemplazando  $K$  por  $q$  y  $g(K)$  por  $g(q) + Um(\alpha, \beta)$ . Con esta salvedad el procedimiento que sigue se aplica indistintamente a las dos fases, por lo que sólo expondremos el correspondiente a la fase incommensurada.

Introduciendo (6.40) en (6.36) y ésta a su vez en la energía total obtenemos:

$$E_{inc} = E_0 + \frac{1}{4}[V_{eff}(k)P_1^2 - \frac{1}{4V_{crit}^{(2)}}[\frac{1}{3}(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})V_2^{(1)}f(k)g(k)P_1^3 - \frac{1}{36}g(k)^2V_2^{(1)2}P_1^4]] \quad (6.41)$$

donde  $E_0$  es la energía de la fase desordenada y  $V_{eff}(k)$  está definido por:

$$V_{eff}(k) = V(k) - \frac{1}{4V_{crit}^{(2)}}[(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})^2f(K)^2] \quad (6.42)$$

Ahora los vectores de modulación estarán determinados por el mínimo de la función  $V_{eff}(k)$ . Por lo tanto, con la inclusión de la energía de deformación de la red hemos conseguido una forma de incluir la concentración media en la definición de los vectores de modulación y de romper la simetría de la energía libre configuracional. El paso siguiente es estudiar las características de  $V_{eff}(k)$  en relación con sus mínimos.

### 6.2.2 Análisis de $V_{eff}(k)$ .

La posibilidad de obtener una fase modulada incommensurada depende ahora de que  $V_{eff}(k)$  definido por (6.42) tenga un mínimo para vectores de onda incommensurados.

Hay dos tipos de mínimos para una función arbitraria  $V(K)$  con la simetría de la red desordenada: mínimos de simetría y mínimos accidentales [81]. En los puntos del espacio recíproco donde se intersectan dos o más elementos de simetría la condición  $\partial V(K)/\partial K$  se cumple automáticamente, dando lugar a extremos de simetría. Estos puntos de simetría son llamados *puntos de Lifshitz* en el espacio recíproco, y son característicos de la geometría de la red de la fase desordenada. Los mínimos accidentales están asociados con la forma matemática específica del potencial de interacción, y pueden o no estar presentes. Para buscar los mínimos de la función sería necesario conocer la dependencia con la distancia de los potenciales de interacción para los átomos de *Bi* y *Sr*. Dado que esta información no es conocida (al menos para nosotros) vamos a tomar los potenciales entre sitios como parámetros, tratando de mantener la coherencia con el problema real que intentamos describir. La primera condición física a imponer es que  $\sum V_2(\mathbf{r})$  sea mayor que cero, a fin de evitar que el sistema segregue. Puede suponerse entonces que los potenciales de mezcla son positivos para todo  $\mathbf{r}$ : si bien es cierto que en su definición aparece diferencia de potenciales, es plausible que los mismos decaen aproximadamente con la misma ley. Por otra parte, es probable que la interacción entre átomos esté determinada principalmente por términos del tipo carga-carga; dado que se trata de cationes las interacciones resultantes serán repulsivas.

Suponiendo que en la función  $V(k)$  son relevantes las interacciones hasta terceros vecinos,  $V_{eff}(k)$  se escribe explícitamente en función de las componentes  $k_x$  y  $k_y$  de uno de los vectores de modulación como:

$$\begin{aligned}
 V_{eff}(k_x, k_y) = & V_2(1)[\cos(k_x) + \cos(k_y) + \cos(k_x + k_y)] \\
 & + V_2(2)[\cos(k_x - k_y) + \cos(2k_x - k_y) + \cos(k_x - 2k_y)] \\
 & + V_2(3)[\cos(2k_x) + \cos(2k_y) + \cos(2k_x + 2k_y)] \\
 & - \frac{1}{4V_{crit}^{(2)}}[(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})^2(\sin(K_x) + \sin(K_y) + 2\sin(K_x + K_y))]^2
 \end{aligned} \tag{6.13}$$

donde  $V_2(j)$  indica el valor de la interacción media con el  $j$ -ésimo vecino.

La dependencia de  $V_{eff}(k_x, k_y)$  con  $P_0$  aparece explícitamente en el término de acoplamiento ocupación-desplazamiento (el último en (6.44)). Este término tiene un máximo en  $k_x = k_y = 0.149$  (en unidades de  $2\pi$ ). Es posible imaginar un esquema en el cual el coeficiente que acompaña al término de acoplamiento crezca al disminuir la concentración; partiendo entonces de zona de alta concentración donde la modulación esté definida por  $k_y \approx 0$ , el término de acoplamiento puede hacer que los vectores de modulación se "muevan" decreciendo  $k_x$  y aumentando  $k_y$  al disminuir  $P_0$ . Por lo tanto, las características fundamentales de  $V_{eff}(k_x, k_y)$  en relación con la variación de



los vectores de modulación están en el coeficiente  $\frac{1}{4V_{crit}^{(2)}}(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})^2$ , que pasaremos a analizar en detalle. En primer lugar, con la suposición de que la interacción entre átomos es repulsiva,  $V_2^{(1)}$  resulta negativo. Además, si la interacción está dominada por el término carga-carga, es natural suponer que  $v_{BiBi}$  será mayor que  $v_{SrBi}$  si, como sucede por ejemplo en el superconductor de alta temperatura  $Bi_{2-x}Sr_xCuO_6$  [84], el estado de carga efectiva de cada átomo está relacionado con su valencia (+3 para  $Bi$ , +2 para  $Sr$ ). Esto significa que podemos asumir  $V_1^{(1)} \geq 0$ . Siguiendo esta línea argumental en la cual la interacción repulsiva más importante se produce entre átomos de bismuto puede llegarse a la conclusión que  $|V_2^{(1)}| \leq |V_1^{(1)}|$ . Luego el coeficiente del término de acoplamiento puede reducirse a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{4V_{crit}^{(2)}}[(P_0V_2^{(1)} + V_1^{(1)})] = \frac{1}{4}W_2(W_1 - P_0) \quad (6.44)$$

donde  $W_2$  y  $W_1$  son parámetros positivos,  $W_1 \geq 1$ , y su definición surge clara de la ecuación (6.44). Este análisis, basado en argumentos físicos atendibles, nos lleva a que el coeficiente de acoplamiento es una función decreciente de la concentración.

Con este estado del modelo tenemos 5 parámetros que determinan  $V_{eff}(k_x, k_y)$ . A fin de analizar la aplicación concreta de la formulación propuesta vamos a realizar una elección conveniente de los mismos, respetando las consideraciones físicas expuestas. En la Tabla 6.1 se presenta el conjunto de parámetros adoptados para la descripción de  $V_{eff}(k_x, k_y)$ .

Tabla 6.1: Parámetros de interacción, definición y valores escogidos.

Nomenclatura	Definición	Valor Escogido (unid. arb.)
$V_2(1)$	Interacción media a primeros vecinos	0.35
$V_2(2)$	Interacción media a segundos vecinos	0.22
$V_2(3)$	Interacción media a terceros vecinos	0.075
$W_1$	$ \frac{V_1^{(1)}}{\sqrt{V_{crit}^{(2)}}} $	0.25
$W_2$	$ \frac{V_1^{(1)}}{V_2^{(1)}} $	1.65

Con estos parámetros se procedió a minimizar  $V_{eff}(k_x, k_y)$  en función de la concentración  $P_0$ . Los resultados de esta tarea se muestran en la Figura 6.3, donde se grafican las componentes  $k_x$  y  $k_y$  del vector de modulación  $\mathbf{k}_1$ , junto con los valores obtenidos experimentalmente en el sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ , en función de la concentración

media. Puede observarse que la dependencia de esas componentes con la concentración, en el modelo que hemos adoptado, reproducen cualitativamente los resultados experimentales en el sistema estudiado.

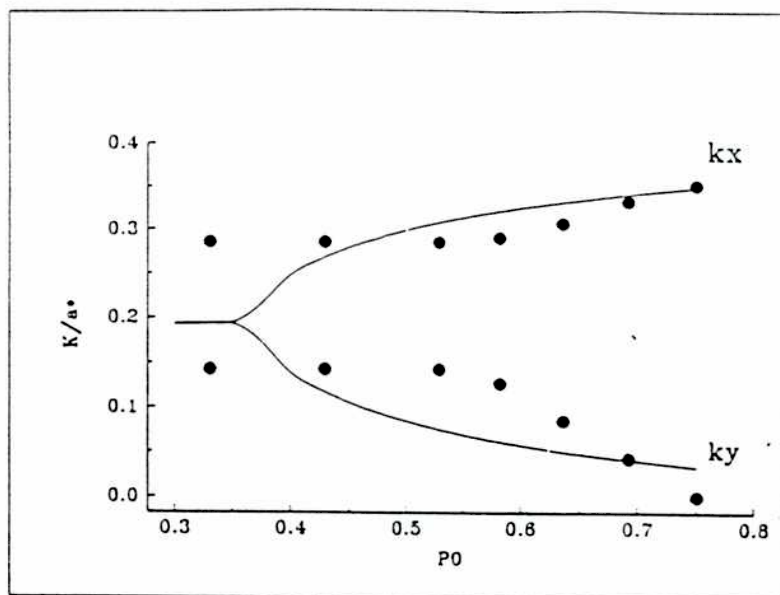


Figura 6.3: Componentes del vector de modulación  $k_1$  en función de  $P_0$ . Las líneas llenas corresponden a los valores calculados, los círculos a los valores experimentales.

De los resultados expuestos queda claro que los mínimos de la función  $V_{eff}(K)$  ocurren para puntos arbitrarios del espacio recíproco. Queda por comparar la energía de la fase conmensurada que estamos considerando con la correspondiente a la que definiría un mínimo de simetría. Este mínimo se produce en el punto del espacio recíproco  $\mathbf{g} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  y sus transformados por simetría. Las energías de interacción configuracionales (sin incluir acoplamiento de modos) para estas dos fases quedan definidas como:

$$V(q) = -\frac{1}{2}(V_2(1) + V_2(2) + V_2(3)); \quad V(g) = -(V_2(1) + V_2(2) - 3V_2(3)) \quad (6.45)$$

Con los parámetros definidos en la Tabla 6.1 resulta  $V(g)$  menor que  $V(q)$ . Sin embargo, por tratarse  $g$  de un punto de simetría el acoplamiento de modos distintos será nulo en ese punto [85], como puede comprobarse fácilmente en (6.44). Por lo tanto, para la elección de parámetros que hemos realizado, el acoplamiento de modos es también relevante a la hora de decidir cuál será la fase conmensurada de equilibrio.

La Figura 6.4 muestra las energías medias  $V_{eff}$  calculadas en función de  $P_0$  para

las dos fases, y su diferencia relativa  $W$ . El módulo de cada una de ellas es decreciente con la concentración, debido al efecto del término de acoplamiento. Por otra parte no se observa una variación importante de  $W$  con la concentración. Esto induciría a pensar, siguiendo los esquemas de la Figura 6.2, que en el diagrama de fases se verá favorecida la fase conmensurada en los extremos del mismo y la inconmensurada en el centro. Esta conclusión es prematura, dado que no se ha analizado aún la influencia del término de acoplamiento de grado 3 en la energía media. Esta tarea la haremos en la siguiente sección, donde mostraremos la conformación final del diagrama de fases de acuerdo con el modelo planteado.

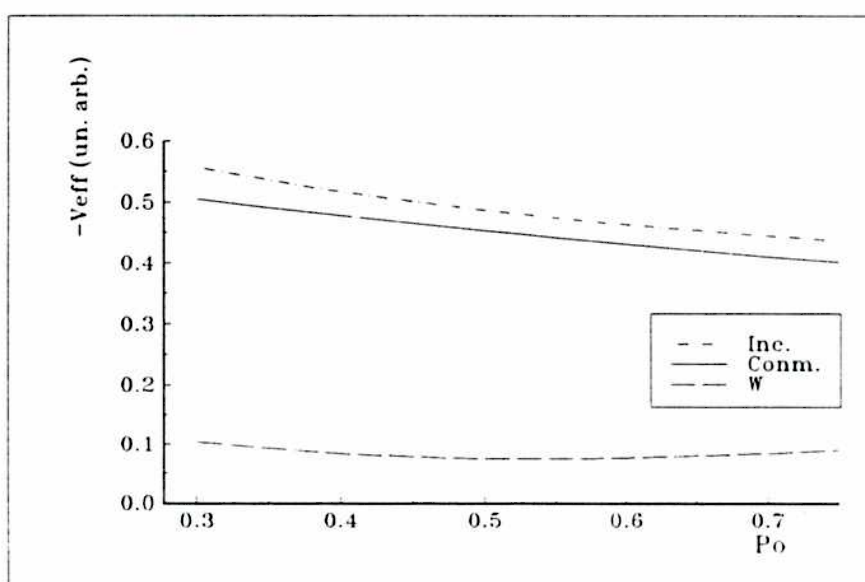


Figura 6.4:  $V_{eff}$  para las dos fases analizadas, y  $W$ , en función de la concentración de acuerdo con los parámetros de la Tabla 6.1

### 6.2.3 El Diagrama de Fases.

Luego de haber hallado una expresión para la energía media del sistema estamos en condiciones de obtener el diagrama de fases  $T$ - $P_0$  correspondiente al conjunto de parámetros dados en la Tabla 6.1. Pero antes de pasar a los cálculos es conveniente analizar la influencia del término de orden tres que proviene de la energía de acoplamiento ocupación-desplazamiento. Como dijimos antes, en nuestro modelo este término es el responsable principal de la rotura de la simetría original de la expresión de la energía libre, y su influencia será decisiva a la hora de evaluar cuál es la fase de mínima energía libre.

La expresión de este término, de acuerdo con (6.41) y con la convención de parámetros discutida en la sección anterior, es la siguiente:

$$V_{cub}^{inc} = \frac{1}{12} W_2^2 (W_1 - P_0) f(k) g(k) P_1^3 \quad (6.46)$$

$$V_{cub}^{con} = \frac{1}{12} W_2^2 (W_1 - P_0) f(q) (g(q) + Um(\alpha, \beta)) P_1^3 \quad (6.47)$$

para las fases incommensurada y commensurada respectivamente.

En la fase incommensurada, dado que  $f(k)$  y  $g(k)$  son positivos para todos los vectores de onda calculados en la sección anterior, y que  $W_1 \geq 1$ , el coeficiente que acompaña a  $P_1^3$  en (6.46) es positivo. Esto crea una situación de compromiso en el sistema para concentraciones por debajo de 0.5. En ese rango la parte entrópica de la energía libre actúa en el sentido de poner  $P_1$  positivo, mientras la energía de interacción se opone a ese comportamiento. Lo contrario ocurre en la zona de mayor concentración, donde todos los términos aportan en la dirección de  $P_1$  negativo.

Algo similar ocurre con la fase commensurada, sólo que en este caso el término  $Um(\alpha, \beta)$  puede modificar el comportamiento mencionado para la fase incommensurada. La restricción ahora está en la relación directa entre los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  y el signo de  $P_1$ , no se puede cambiar  $\alpha$ ,  $\beta$  en forma arbitraria sin afectar el valor de  $P_1$ . En ese sentido el comportamiento para la fase commensurada será similar al de la incommensurada, siendo favorecida por el término cúbico en alguna zona del diagrama de fases, y desfavorecida en otra. Los coeficientes globales (incluyendo energía y entropía) de los términos de orden tres para las dos fases, a temperatura fija, se muestran en la Figura 6.5 para las dos fases, donde resulta evidente la competitividad mencionada en la zona de baja concentración y la capacidad de la fase commensurada para acomodarse mejor a esa circunstancia.

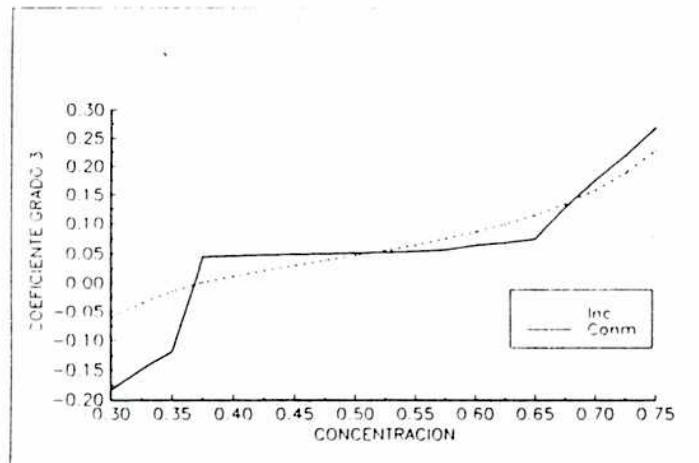


Figura 6.5: Evolución de los coeficientes de orden tres en las dos fases.

Finalmente debe mencionarse que, a partir de considerar el acoplamiento de modos, aparece un término adicional de orden cuatro, el cual fue incluido en los cálculos pero cuya influencia no es determinante, debido al peso que tiene el término de ese orden proveniente de la entropía.

Hecho este análisis sólo resta pasar a los cálculos concretos. Para ello se empleó el mismo método con el que se calcularon los diagramas de la Figura 6.2. En la Figura 6.6 se muestra el diagrama de fases que predice el modelo adoptado. Los parámetros utilizados fueron normalizados a fin de que la temperatura de transición máxima fuera de aproximadamente  $700^{\circ}\text{C}$ . En ese diagrama aparecen delimitadas las tres fases involucradas en el modelo: la desordenada, la inconmensurada y la commensurada. Al bajar la temperatura partiendo de la fase desordenada se pasa en casi todo el rango de composición a la fase inconmensurada, a través de una transición de primer orden. Por debajo de la temperatura orden-desorden el diagrama de fases muestra que la zona de baja concentración aparece dominada por la fase commensurada, mientras la inconmensurada prevalece en un rango que va aproximadamente de 0.60 a 0.70. Para el rango de concentraciones que va desde  $P_0 \approx 0.35$  hasta 0.60 el modelo predice una transición de fase commensurada-inconmensurada al subir la temperatura. Este hecho podría estar de acuerdo con la evidencia experimental proveniente de los diagramas de D.T.A. presentados en el capítulo anterior.

Cualitativamente, el diagrama de fases calculado presenta similitudes evidentes con el problema experimental concreto en el cual nos basamos para la formulación del modelo. Las diferencias a mencionar son:

a) la fase commensurada vuelve a ser estable para concentraciones mayores que 0.70;

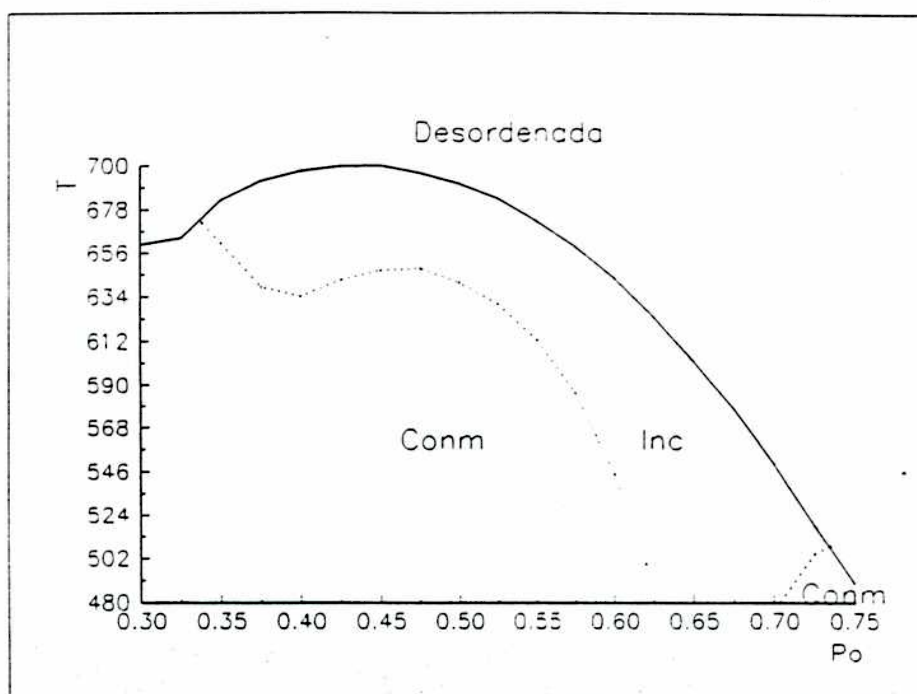


Figura 6.6: Diagrama de fases  $T - P_0$  calculado con el modelo descrito

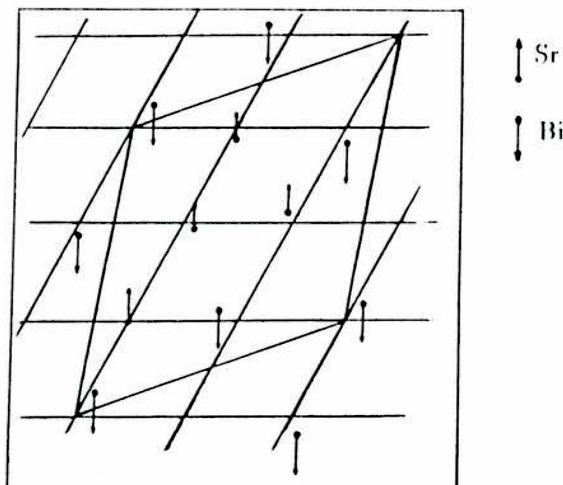


Figura 6.7: Distribución y posiciones de los átomos en la estructura commensurada para  $P_0=0.5$ . La magnitud de las flechas indica el grado de ocupación de cada sitio con el átomo correspondiente

esto se debe principalmente a que el término cúbico en la entropía es el más relevante para concentraciones alejadas de 0.5.

b) La curva divisoria entre las fases desordenada y ordenada, si bien tiene una forma similar a la mostrada en el diagrama de fases experimental de la Figura 5.1, está bastante deformada respecto de ésta, y abarca un rango de temperaturas muy superior al encontrado experimentalmente. Este hecho puede atribuirse a la simplicidad del modelo, y principalmente a la no inclusión en el mismo de los átomos de oxígenos, quienes tienen una participación importante en la transición  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  (hay evidencia experimental de la deslocalización de los oxígenos  $O_2$ , que son los que aportan a la conductividad iónica).

Finalmente, la Figura 6.7 muestra esquematizada la distribución de átomos y los desplazamientos en la fase commensurada, de acuerdo con los resultados del modelo presentado, para  $P_0 = 0.5$ . Puede observarse que la distribución de átomos se realiza en forma tal de disminuir la energía electrostática (cada átomo de bismuto está rodeado principalmente por cuatro estroncios y dos bismutos) y que la deformación de la red es en el sentido de alejar los átomos de bismuto entre sí.

Con el esquema presentado en la Figura 6.7 podemos calcular el diagrama de difracción que produciría esa estructura hipotética. Para ello adoptamos la ya mencionada suposición de que la reconfiguración de átomos en cada plano es independiente de lo que ocurre en los planos vecinos, y que todos tienen, en el equilibrio, la misma configuración. Eso, habíamos dicho, equivalía a tomar la simetría de la fase commensurada como

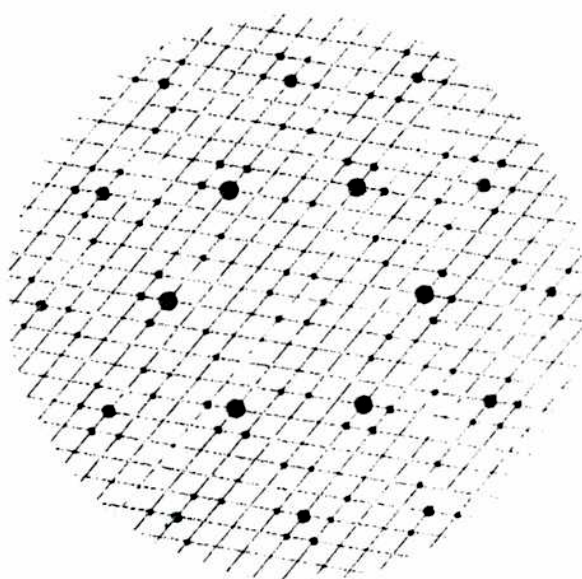


Figura 6.8: Diagrama equivalente a una fotografía de precesión del nivel ( $hk0$ ) calculado a partir del modelo de estructura propuesto para  $P_0 = 0.5$ .

como  $P3_1$  o  $P3_2$ . Adoptando el primero de ellos las posiciones y ocupaciones de todos los átomos en la estructura fueron generadas a partir de los correspondientes a la Figura 6.7, y los factores de estructura calculados con el programa de refinamiento de estructuras convencionales SHELX76 [87]. El diagrama equivalente a una fotografía de precesión del nivel ( $hk0$ ) se muestra en la Figura 6.8. No es nuestra intención comparar este "diagrama de difracción" con el que produce la estructura real mostrado en la Figura 5.4, simplemente porque no se trata de las mismas estructuras, pero sí cabe mencionar que, cualitativamente, responde al patrón esperado.

Es probable que a esta altura uno pudiera darse por satisfecho con las similitudes obtenidas, con un modelo tan simplificado como el que hemos propuesto, con la evidencia experimental encontrada en el sistema en estudio. La variación de los vectores de modulación con la concentración que resulta del modelo es cualitativamente la correcta, y el diagrama de fases presenta una gran similitud con el que sugieren los resultados experimentales. Sin embargo, hay aún un punto en el desarrollo del modelo que predice un comportamiento que entra en serio conflicto con la evidencia experimental. De acuerdo con lo que hemos planteado hasta ahora, la estabilidad de la fase inconmensurada depende fuertemente de que exista una diferencia importante entre las energías medias de las dos fases (el parámetro  $W$ ). Por lo tanto, los vectores de modulación inconmensurados tienen que diferir de los conmensurados lo suficiente como para poder diferenciar claramente las energías de interacción. La pregunta obvia surge ahora: ¿cómo explicar que los vectores de modulación inconmensurados tienden



suavemente a los conmensurados en el sistema real? Es claro que este problema es de fondo, y no tiene que ver con el grado de ajuste entre los vectores de modulación calculados y los observados que se mostraron en la Figura 6.3. Sencillamente, el modelo presentado tal como está hasta el momento sólo predice cambios bruscos en los vectores de modulación al pasar de la fase inconmensurada a la conmensurada, y esto indica a las claras que, al menos, no puede considerarse como completo.

La respuesta a la cuestión plantada está contenida en la siguiente figura.

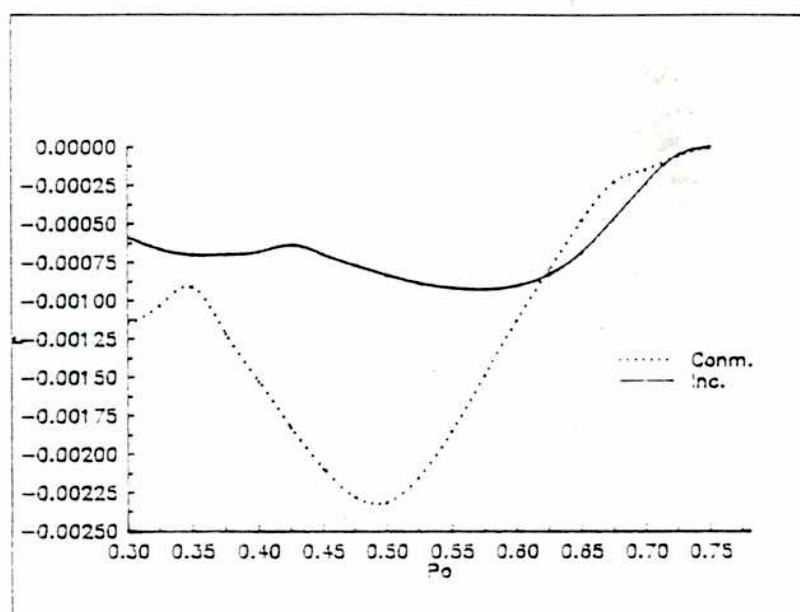


Figura 6.9: Energías libres de cada fase a temperatura constante en función de la concentración media, referidas a la fase desordenada.

En la Figura 6.9 se grafican las energías libres de las dos fases en cuestión para temperatura fija. Un simple análisis de la misma muestra que el punto donde se cruzan las curvas de energía libre de las dos fases (en  $P_0 \approx 0.62$ ) puede no corresponder a un punto real de "transición" si se permite que el sistema forme dominios de distinta concentración. Si consideramos este mecanismo, el compuesto que se encuentra justo en el punto de transición podrá, en principio, bajar su energía libre formando dominios, unos con mayor contenido medio de bismuto (es decir, moviéndose hacia la zona de menor concentración por la curva correspondiente a la fase conmensurada) y otros con mayor contenido de estroncio (es decir, yendo por la curva de la fase inconmensurada). Si estos dominios son de tamaño microscópico (es decir de algunos cientos de celdas)

y aparecen intercrecidos unos con otros, el diagrama de difracción de este compuesto corresponderá al de uno incommensurado, y los vectores de modulación estarán definidos por el promedio, pesado por la fracción de cada fase, de los vectores de cada individuo. Este esquema sencillo es de alguna manera equivalente al que aparece en las cercanías de la transición "lock-in" en cristales cuyas transiciones son conducidas por la temperatura. En estos casos, en la zona próxima a la transición de fase el cristal está caracterizado por la presencia de dominios correspondientes a la fase commensurada, separados por estrechas regiones de transición llamadas discommensuraciones [86].

En el párrafo anterior hemos dicho que la posibilidad de formación de dominios era "sólo en principio", de acuerdo a lo que sugería la Figura 6.9. En un análisis más profundo hay que incluir la parte de la energía que corresponde a la fase desordenada, que también depende de la concentración media y puede variar el comportamiento descrito. A fin de poner esta descripción en forma cuantitativa vamos a considerar que la fase modulada de un cristal de concentración media  $P_0$  está conformada por una fracción  $\alpha$  de dominios de concentración  $P_- = P_0 - \delta$ , y una fracción  $(1 - \alpha)$  de concentración  $P_+ = P_0 + \delta$ . A fin de mantener la concentración media del cristal, el parámetro  $\delta'$  está definido por:

$$\delta' = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \delta \quad (6.48)$$

La diferencia entre las energías libres correspondientes a la fase desordenada del compuesto con y sin segregación se expresa, en la hipótesis de que sólo varía la energía de configuración correspondiente a la aleación, como:

$$\begin{aligned} \Delta F_0 &= \alpha F_0(P_-) + (1 - \alpha) F_0(P_+) - F_0(P_0) = V_2(\text{tot}) \frac{\alpha}{1 - \alpha} \delta^2 \\ &+ kT[\alpha(P_- \log P_- + (1 - P_-) \log(1 - P_-)) \\ &+ (1 - \alpha)(P_+ \log P_+ + (1 - P_+) \log(1 - P_+)) \\ &- (P_0 \log P_0 + (1 - P_0) \log(1 - P_0))] \end{aligned} \quad (6.49)$$

donde  $V_2(\text{tot}) = \sum_r V_2(\mathbf{r})$ . Del análisis de (6.49) surge que esta parte de la energía tiende a impedir la segregación de fases.

Finalmente, la energía libre del sistema cuando se considera segregación de fases, respecto de la correspondiente a la fase desordenada homogénea, se expresa de la siguiente forma:

$$F = \Delta F_0 + \alpha F^{\text{con}} + (1 - \alpha) F^{\text{inc}} \quad (6.50)$$

donde  $F^{\text{con}}$  y  $F^{\text{inc}}$  son el exceso de energía libre correspondientes a las fases commensurada e incommensurada calculados previamente. Minimizando la expresión (6.50)

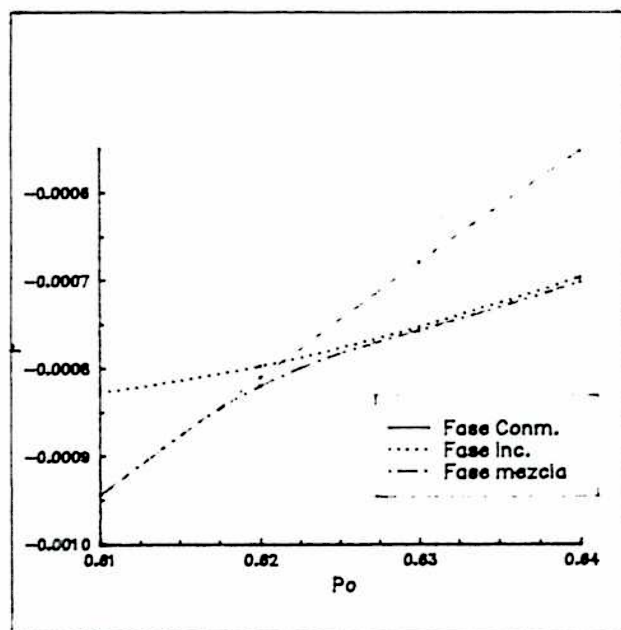


Figura 6.10: Energía libre vs. concentración para las fases commensurada (línea llena) e incommensurada (línea de puntos) sin incluir segregación, y considerando segregación (punto y raya).

respecto de los parámetros  $\alpha$  y  $\delta$  en la zona de interés (entre  $P_0 = 0.60$  y  $P_0 = 0.65$ ) se obtiene el gráfico de la Figura 6.10. Como puede observarse en esa figura, las correcciones introducidas en el cálculo de la energía libre hacen que el punto de "transición" commensurada-incommensurada se mueva ligeramente hacia concentraciones menores. En la zona mostrada en esa figura, el efecto de la formación de dominios sobre los vectores de modulación es importante. Si recalculamos en la forma propuesta estos vectores, a partir de lo mostrado en la Figura 6.3, la evolución final calculada de los vectores de modulación con la concentración, tomando en cuenta además la fase estable a la temperatura considerada (correspondiente a  $520^\circ\text{C}$  en la Figura 6.6) es la que se muestra en la Figura 6.11.

De lo expuesto podemos concluir finalmente que la existencia de la fase modulada en el sistema se explica con un modelo que parta de la base de considerar al ordenamiento de cationes como la causa principal de la modulación. Dentro de este esquema cobra vital importancia la contribución de la deformación de la red, tanto a la hora de introducir una dependencia explícita de los vectores de modulación con la concentración como de determinar la fase de mayor estabilidad. Del análisis físico realizado surge que la fase commensurada es la más efectiva a la hora de relajar tensiones en la zona de baja concentración, la cual es la más rica en contenido de bismuto y, por lo tanto,

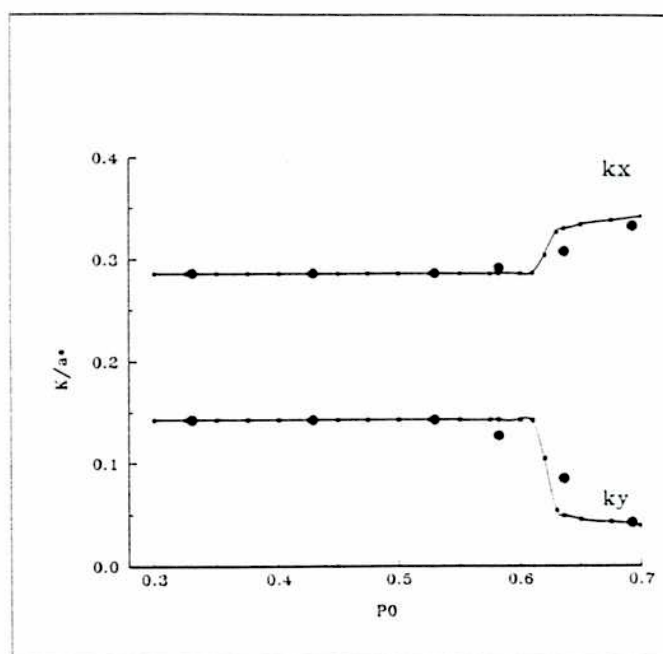


Figura 6.11: Vectores de modulación en función de la concentración, luego de tomar en cuenta la segregación de fases.

dado el esquema de interacciones que hemos propuesto, la que presenta mayores efectos de frustración en la ocupación de sitios vecinos. Por otra parte la fase incommensurada prevalece en la zona de mayor concentración, donde los efectos de frustración son menores.

En la zona próxima a la "transición" commensurada-incommensurada el sistema estaría caracterizado por la existencia de microdominios commensurados de menor concentración de  $Sr$ , intercrecidos con otros incommensurados de mayor concentración, formando un patrón de discommensuraciones. En este sentido, incluir la posibilidad de que haya segregación parcial es prácticamente equivalente a tomar armónicos de orden mayor en el desarrollo de la función de modulación. Es de hacer notar que los cálculos realizados en este sentido pretenden dar una visión muy cualitativa, no siendo en forma alguna estrictos. Por ejemplo, un análisis más profundo requeriría tomar en cuenta la energía de interacción entre dominios, hecho que no se ha considerado aquí. No obstante este tipo de deficiencias que puedan encontrarse en la construcción del modelo, muchas de ellas derivadas de la necesidad de simplificación, creemos que la información cualitativa que de él se deriva es valiosa, y brinda además un punto de partida para la comprensión de sistemas con propiedades y características similares al estudiado en el capítulo precedente.

## Apéndice A

En este apéndice vamos a mostrar someramente el procedimiento para calcular la energía de acoplamiento entre la onda de ocupación y la de desplazamiento. En esta energía hemos considerado dos términos: uno de acoplamiento lineal  $u_1 P_1$ , y otro de orden tres  $u_1 P_1^2$ . El primero de ellos proviene de la expresión

$$V(u_1 P_1) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \frac{\partial (P_0 V_2(\mathbf{R}') + V_1(\mathbf{R}'))}{\partial u_1} (\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r}')) \quad (.51)$$

donde  $\mathbf{R}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}' + u_1(\Delta \mathbf{a} + \delta \mathbf{b})$ , con  $\Delta$  y  $\delta$  definidos en la sección 6.2.1. Si nos restringimos a considerar sólo el acoplamiento entre sitios primeros vecinos,  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' = (m, n)$  puede tomar los valores  $\mp(1, 0)$ ,  $\mp(0, 1)$ ,  $\mp(1, 1)$ .

Luego de derivar respecto de  $u_1$  en la ecuación (.51) se obtiene:

$$V(u_1 P_1) = -\frac{1}{2N} (P_0 V_2^{(1)}(\mathbf{R}) + V_1^{(1)}(\mathbf{R})) \sum_{x_4, x_5} \sum_{m, n} [(m - \frac{n}{2})\Delta + (n - \frac{m}{2})\delta] u_1 \times (\gamma(x_4, x_5) + \gamma(x_4 + \mathbf{k}_1 \mathbf{R}, x_5 + \mathbf{k}_2 \mathbf{R})) \quad (.52)$$

Debido a que este acoplamiento es lineal, la suma sobre las variables  $X_4$  y  $X_5$  puede reemplazarse por integrales, luego de realizarlas obtenemos la expresión ya conocida:

$$V(u_1 P_1) = \frac{1}{4} [(P_0 V_2^{(1)} + V_1^{(1)}) f(k) P_1 u_1 \quad (.53)$$

El acoplamiento de orden 3 proviene de proviene del término

$$V(u_1 P_1^2) = \frac{1}{4N} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \frac{\partial V_2(\mathbf{R}')}{\partial u_1} u_1 \gamma(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}') \quad (.54)$$

Con las mismas consideraciones que antes, este término se escribe

$$V(u_1 P_1^2) = -\frac{1}{4N} V_2^{(1)}(\mathbf{R}) \sum_{x_4, x_5} \sum_{m, n} [(m - \frac{n}{2})\Delta + (n - \frac{m}{2})\delta] u_1 \times (\gamma(x_4, x_5) \gamma(x_4 + \mathbf{k}_1 \mathbf{R}, x_5 + \mathbf{k}_2 \mathbf{R})) \quad (.55)$$

Por ser de orden tres, en esta expresión aparecerán términos umklapp, por lo que debemos especificar las diferencias entre el caso conmensurado y el inconmensurado. Los vectores de modulación conmensurados, recordemos, estaban definidos de la siguiente

manera:

$$\mathbf{q}_1 = \left(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}\right), \quad \mathbf{q}_2 = \left(\frac{-1}{7}, \frac{3}{7}\right), \quad \mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 = \left(\frac{3}{7}, \frac{-2}{7}\right) \quad (56)$$

Los términos en los cuales el acoplamiento de tres de estos vectores se haga a cero tendrán una expresión común en las dos fases. Una combinación de este tipo es  $\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3$ . De considerar estos términos se obtiene la expresión

$$V_{mc}(u_1 P_1^2) = \frac{1}{4} g(k) V_2^{(1)} P_1^2 u_1 \quad (57)$$

Los términos umklapp se generan cuando hay una combinación de tres de los vectores de modulación conmensurados que genera un vector no nulo de la red recíproca hexagonal. Las combinaciones de este tipo son las siguientes:

$$2\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3, \quad 2\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_1, \quad 2\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_2 \quad (58)$$

El término que resulte de esta combinación dependerá del valor de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Valuando la ecuación (55) para estas combinaciones se obtiene la expresión de  $Um(\alpha, \beta)$

$$\begin{aligned} Um(\alpha, \beta) = & \frac{1}{2} f(q) [(\sin(2\beta) \sin(\alpha) - \sin(2\beta) \sin(\beta - \alpha)) \\ & + \sin(2(\beta - \alpha)) \sin(\beta) + \cos(\alpha) \sin^2(\beta) + \cos(\beta) \sin^2(\beta - \alpha) + \cos(\beta - \alpha) \sin^2(\alpha) \\ & - a[\cos(\alpha - \beta) \cos(2\beta - \alpha) + \cos(\beta) \cos(\beta + \alpha) + \cos(\alpha) \cos(\beta - 2\alpha)] \\ & + b[\cos(\alpha) \cos(2\beta) + \cos(\beta) \cos(2(\beta - \alpha)) + \cos(\beta - \alpha) \cos(2\alpha)]] \end{aligned} \quad (59)$$

donde  $a = 0.40047702$  y  $b = -0.255654698$ .

# Conclusiones

En lo que antecede se han estudiado y presentado dos problemas distintos dentro de una temática común como lo es la de las estructuras moduladas.

La primer parte del trabajo la dedicamos al estudio de la simetría superespacial de las fases moduladas commensuradas, y la consiguiente definición de un factor de estructura acorde con esa descripción. Constituye un aporte teórico que deriva en aplicaciones prácticas concretas. El problema de la descripción de estructuras moduladas commensuradas con el formalismo superespacial no es, como podría pensarse haciendo una evaluación ligera, un problema menor dentro de la teoría de superespacios, y su complejidad se hace evidente en la existencia de trabajos con errores conceptuales en su utilización, y la consiguiente pérdida de confiabilidad en los resultados que se muestran. El trabajo contenido en el Capítulo 3 pretende contribuir al esclarecimiento de las propiedades de los grupos superespaciales en relación con la simetría real tridimensional de la superestructura que se pretende describir.

Imaginar la simetría de cristales de dimensión mayor que tres requiere de un cierto esfuerzo, y desde ese punto de vista el formalismo de los grupos superespaciales puede parecer un tanto oscuro. Sin embargo, la idea subyacente en la formulación aquí desarrollada es bastante simple: en la descripción de una estructura modulada commensurada con el grupo superespacial de baja simetría existe sólo una sección tridimensional independiente en el supercristal con la simetría de la superestructura, y toda la información necesaria está contenida en ella. En la descripción de alta simetría existen dos de estas secciones independientes, pudiéndose construir la imagen de que cada una de ellas contiene la mitad de la estructura tridimensional. El cristal real se construye entonces como la mezcla adecuada de estas secciones. De este tratamiento surge la

generalización inmediata y necesaria de la fórmula para el cálculo de los factores de estructura. Debido al aporte que realiza al tratamiento específico del tema, y a sus implicancias prácticas concretas, el trabajo contenido en el Capítulo 3 es, por mucho, el más relevante de los aquí descriptos.

La estructura de la fase conmensurada del compuesto  $Rb_2ZnCl_4$  que se presenta en el Capítulo 4 nos permitió ejemplificar algunas de las ventajas de adoptar la formulación propuesta en el capítulo anterior. Por un lado aparecen ventajas comparativas respecto de la descripción de baja simetría en la etapa del refinamiento, simplemente porque permite jerarquizar los parámetros estructurales que delinen la distorsión de acuerdo con su peso relativo en las ondas de modulación. Por otro permite describir en forma unificada un compuesto que, como el que tratamos aquí, presenta la secuencia de fases normal-inconmensurada-conmensurada, posibilitando asignar a ambas fases moduladas el mismo grupo superespacial, y por ende estableciendo una relación biunívoca entre los parámetros estructurales que determinan las respectivas distorsiones. El origen de estas conveniencias se encuentra sin duda en que la formulación presentada pone en relieve la íntima relación existente entre los grupos superespaciales de dimensión  $(3+1)$  y la Teoría de Representaciones Irreducibles.

La segunda parte de este trabajo estuvo dedicada al estudio del sistema  $Bi_2O_3 - SrO$ . Originalmente proyectado como una investigación experimental, el mismo devino finalmente en una descripción teórica. El trabajo experimental se vio plagado de las dificultades propias y comunes a los laboratorios que han quedado al margen de la evolución tecnológica. Es en este punto donde quizás se encuentre la deuda principal de este trabajo: la (no) resolución de la estructura modulada de alguno de los compuestos de esta familia. Por fortuna, las falencias en el equipamiento fueron generosamente substituidas por el sistema en sí mismo, que presenta un diagrama de fases extremadamente rico, al menos desde la óptica de alguien dedicado a la descripción de estructuras moduladas. En ese sentido, el estudio teórico presentado en el Capítulo 6 surgió como una genuina intención de comprender y explicar la conformación de ese diagrama de fases. El modelo allí empleado es extremadamente simple, siendo sin duda la simplificación más drástica introducida el haber considerado al sistema como una aleación binaria simple. En ese camino hemos dejado de lado fundamentalmente la contribución de los átomos de oxígeno en la conformación del orden modulado. La inclusión de estos últimos podría hacerse conociendo la forma funcional de los potenciales de interacción de todos los átomos intervinientes; en esa dirección debería apuntarse para mejorar cuantitativamente los resultados expuestos. Otro punto que probablemente no esté cerrado aún en lo que a la parte cuantitativa se refiere es el de la segregación de fases en forma de microdominios, especialmente porque falta incluir la interacción



entre los mismos. Creemos sin embargo que, cualitativamente, esa descripción es correcta a la hora de explicar la variación continua de los vectores de modulación con la composición, en la fase incommensurada, hasta alcanzar la fase commensurada. Más allá de estas consideraciones que permitirían mejorar la descripción desarrollada, quisiera rescatar un par de ideas en el desarrollo del modelo. La primera es el empleo del formalismo superespacial para la definición de las funciones de modulación involucradas, que permite una importante simplificación del problema con un sólido sustento teórico. La segunda es la inclusión del acoplamiento entre los modos de ocupación y desplazamiento, un tema poco tratado en la literatura, y que de acuerdo con nuestro modelo es la causa fundamental que explica la conformación del diagrama de fases y la variación de los vectores de modulación con la composición.

Para finalizar, la conclusión más importante que queda de la tarea desarrollada probablemente no esté contenida en ella sino en sus potencialidades futuras. Hoy por hoy podemos decir que contamos con los conocimientos básicos para refinar estructuras moduladas, y que podemos intentar entender las causas que conducen a dichas fases. En ese sentido este trabajo es sólo un punto de partida en un tema que era absolutamente desconocido para nosotros hasta no hace mucho. Que este embrión llegue a convertirse en una línea de trabajo dependerá de diversos factores, en especial de la concreción de una necesaria interacción con otros grupos de la región que tengan la posibilidad de realizar las mediciones difractivas en este tipo de compuestos.

## Referencias

- [1] P. M. de Wolff (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 777
- [2] A. Janner and T. Janssen (1977). *Phys. Rev.* **B15**, 643.
- [3] A. Janner and T. Janssen (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 399.
- [4] P. M. de Wolff (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 493.
- [5] A. Janner and T. Janssen (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 399.
- [6] P. M. de Wolff, A. Janner and T. Janssen (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 625.
- [7] A. Janner, T. Janssen and P. M. de Wolff (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 658.
- [8] A. Janner, T. Janssen and P. M. de Wolff (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 667.
- [9] A. Janner, T. Janssen and P. M. de Wolff (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 678.
- [10] A. Yamamoto (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 87.
- [11] H. Z. Cummins (1990). *Physics Reports* **185** nros. 5 y 6.
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz (1969). *Statistical Physics*. Pergamon Press, New York.
- [13] U. Z. Dehlinger (1929). *Annalen der Physik* **5**, 749.
- [14] M. S. Haque and J. R. Hardy (1980). *Phys. Rev.* **B21**, 245.
- [15] I. Extebarria, J. M. Pérez-Mato and G. Madariaga (1992). *Phys. Rev.* **B46**, 2764.
- [16] K. D. Ehrhardt and K. H. Michel (1981). *Z. Phys. B* **41**, 329.

- [17] J. Nauts (1983). *J. Phys. C* **16**, 3457.
- [18] V. Massidda (1988). *Physica B* **151**, 483.
- [19] A. P. Levanyuk (1986). *Incommensurate Phases in Dielectrics* **1**, 3. Editado por R. Blinc y A. Levanyuk.
- [20] . G. Sanikov (1986). *Incommensurate Phases in Dielectrics* **1**, 43. Editado por R. Blinc y A. Levanyuk.
- [21] A. D. Bruce and R. A. Cowley (1978). *J. Phys. C* **11**, 3609.
- [22] G. C. Dubbeldam and P. M. de Wolff (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2665
- [23] P. M. de Wolff (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S111.
- [24] A Janner (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S111.
- [25] W. van Aalst, J. den Hollander, W. J. A. Peterse and P. M. de Wolff (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 47.
- [26] P. M. de Wolff (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 493.
- [27] A. Janner and T. Janssen (1979). *Physica A* **99**, 47.
- [28] A. Janner and T. Janssen (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 408.
- [29] T. Janssen (1986). *Acta Cryst.* **A42**, 261.
- [30] A. Janner and T. Janssen (1987). *Advances in Physica* **36**, 5, 519.
- [31] A. Yamamoto (1982). Programa REMOS para el refinamiento de estructuras moduladas. *National Institute for Research in Inorganic Materials, Niihari-gun, Ibaraki, Japan*
- [32] V Petriceck, P. Coppens and P. Becker(1985). *Acta Cryst.* **A41**, 478.
- [33] *International Tables for x-ray Crystallograpy* (1974)
- [34] A. Yamamoto and H. Nakasawa (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 79.
- [35] A. Yamamoto (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1446.
- [36] A. Yamamoto (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1451.
- [37] A. C. R. Hogervorst and R. B. Helmholtz (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 120.

- [38] A. Budkowski, A. Prodan, V. Marinkovic, D. Kucharczyk, I. Uszynski and F. W. Boswell (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 529.
- [39] Ph. Sciau and D. Grebille (1989). *Phys. Rev.* **B39**, 11982.
- [40] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud and G. Godefroy (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 370.
- [41] A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 418.
- [42] S. van Smaalen (1985). *Acta Cryst.* **A43**, 202.
- [43] J. M. Pérez-Mato, G. Madariaga, F. J. Zúñiga and A. García Arribas (1987). *Acta Cryst.* **A38**, 216.
- [44] J. M. Pérez-Mato (1991). *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*. Editado por J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga y G. Madariaga. World Scientific, 117.
- [45] J. Lapasset, Ph. Sciau, J. Moret and N. Gross (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 258.
- [46] F. Parisi (1994) *Acta Cryst.* **A** (en prensa)
- [47] V. Katkanant, P.J. Edwardson, J.R. Hardy and L.L.Boyer (1986). *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2033.
- [48] V. Katkanant, J.R. Hardy and F. J. Ullman (1986). *Ferroelectrics* **82**, 185.
- [49] P.J. Edwardson, V. Katkanant, J.R. Hardy and L.L.Boyer (1987). *Phys. Rev.* **B35**, 8470.
- [50] S. Sawada, A. Yamamoto, M. Takashige and M. Matsuo (1977). *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **43**, 2099.
- [51] K. Gesi and M. Iizumi (1979). *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **46**, 697.
- [52] M. Quilichini and J. Pannetier (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 657.
- [53] K. Itho, A. Hinasada, H. Matsunga and E. Nakamura (1983). *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 664.
- [54] K. Itho, A. Hinasada, M. Daiki, A. Ando and E. Nakamura (1986). *Ferroelectrics* **66**, 287.
- [55] H. Mashiyama and S. Tanisaki (1981). *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **50**, 1413.

- [56] G. Madariaga, F. J. Zuñiga, J. M. Pérez-Mato and M. J. Tello (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 356.
- [57] J. M. Pérez-Mato, F. Gaztelua, G. Madariaga, and M. J. Tello (1986). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 1923.
- [58] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema and S. Hirotsu (1980). *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2021.
- [59] H. M. Lu and J. R. Hardy (1992). *Phys. Rev. B* **45**, 7609.
- [60] J. L. Mañes, M. J. Tello and J. M. Pérez-Mato (1982). *Phys. Rev. B* **26**, 250.
- [61] T. Tankahashi and H. Iwahara (1978). *Matter. res. Bull* **13**,1447.
- [62] E. K. H. Salje (1992). *Physics Reports* **215**(2), 50.
- [63] L. G. Sillén and B. Aurivillius (1939). *Z. Kristallogr.* **101**, 483.
- [64] B. Aurivillius and L. G. Sillén (1945). *Nature* **155**, 305.
- [65] E. M. Levin and R. S. Roth (1964). *Res. Nat. Bureau Standards Sect. A* **68**, 167.
- [66] R. Guillermo, P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas (1978). *Rev. Chim. Min.* **15**, 153.
- [67] N. M. Hwang, R. S. Roth and C. J. Rawn (1990). *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(8), 2531.
- [68] P. Conflant, M. Drache, J. P. Wignacourt and J. C. Boivin (1991). *Mat. Res. Bull.* **26**, 1291.
- [69] P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas (1980). *J. Sol. State. Chem.* **35**, 192.
- [70] P. Conflant, J. C. Boivin G. Nowogrocky and D. Thomas (1985). *Proc. Risoe. Int. Symp. Metall. Mater Sci. VI*, 285.
- [71] R. J. D. Tilley (1982). *J. Sol. State. Chem.* **41**, 233.
- [72] P. D. Battle, C. R. Catlow and L. M. Moroney (1987). *J. Sol. State. Chem.* **67**, 42.
- [73] W. Zhou, D. A. Jefferson and J. M. Thomas (1986). *Proc. R. Soc. London Ser. A* **406**, 173.

- [74] W. Zhou (1992). *J. Sol. State. Chem.* **101**, 1.
- [75] Kuan Zong Fung, Jong Chen and A. V. Virkar (1993). *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**[10], 2403.
- [76] W. E. Cameron (1977). *Am. Mineral.* **62**, 747.
- [77] P. Upton and J. Yeomans (1988). *Europhys. Lett.* **5**, 575.
- [78] S. Padlewski, V. Heine and G. D. Price (1993). *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3417.
- [79] D. de Fontaine (1979). *Solid State Physics* **34**, 73. Academic Press. Editado por Ehrenreich, Steitz and Turnbull.
- [80] R. Kikuchi (1951). *Phys. Rev.* **81**, 988.
- [81] A. G. Kachaturyan (1973). *Phys. Status Solidi* **B60**, 9.
- [82] A. G. Carlsson (1990). *Solid State Phys.* **43**, 1.
- [83] T. DeSimone, R. M. Stratt and J. Tobochnik (1985) *Phys. Rev.* **B32**, 1594.
- [84] A. D. Kulkarni, F. W. de Wette, J. Prade, U. Schroder and W. Kress (1990) *Phys. Rev.* **B41**, 6409.
- [85] V. Heine and J. D. C. McConnell (1984), *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 4199.
- [86] W. L. McMillan (1976) *Phys. Rev.* **B12**, 1187.
- [87] Sheldrick, G. M. (1976) *SHELX Programa para el refinamiento de estructuras cristalinas*. Universidad de Cambridge, Inglaterra.