


Síntesis y análisis estructural de la ludwigita Co_2InBO_5

 Augurio Zavala ^{*1}, Justiniano Quispe¹ y Dalber Sánchez²

¹ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

² Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Campus da Praia Vermelha, Brazil

Recibido 31 Ago 2023 – Aceptado 22 Nov 2023 – Publicado 03 Dic 2023

Resumen

Se reporta el estudio sobre la síntesis de la ludwigita de cobalto dopado con indio (Co_2InBO_5). El programa Match, aplicado al patrón DRX en polvo, determinó que el compuesto constó de dos fases: la fase I, ludwigita Co_2InBO_5 y fase II, la impureza óxido de indio In_2O_3 . El refinamiento Rietveld aplicado al patrón de DRX en polvo determinó que el porcentaje en peso de la fase I fue de 98.18 % y el porcentaje en peso de la fase II fue de 1.82 %. La proporción atómica entre Co e In correspondió a $\text{Co}/\text{In}=2/1$, para una bondad de ajuste $s = 1.64$ y $\chi^2 \cong 2.70$. Con estos valores, el contenido químico del compuesto experimental se ajustó a su contenido estequiométrico químico teórico. En la celda unitaria, los diferentes tipos de átomos ocuparon las posiciones de Wyckoff 2b, 2c, 4g y 4h. Átomos de igual tipo o de diferente tipo pueden ocupar la misma posición de Wyckoff, pero un grupo de ellos ocupan posiciones equivalentes formando una órbita cristalográfica. La posición refinada de cada tipo de átomos, en la celda unitaria, mostró que los iones B, Co e In, forman enlaces con oxígenos generando unidades estructurales en forma de triángulos (BO_3) y en forma de octaedros (CoO_6 , InO_6). Estas unidades estructurales forman subestructuras de baja dimensión tipo escaleras de tres patas (3LL) 313, 424 y planos en forma de zigzag. Las escaleras de tres patas (3LL) y los planos en forma de zigzag están formados por los octaedros $(\text{Co}/\text{In})\text{O}_6$, y se extienden a lo largo del eje cristalográfico c. Estas subestructuras son los responsables de sus extraordinarias propiedades físicas.

Palabras clave: Ludwigita, refinamiento Rietveld, difracción de rayos X en polvo, reacción de estado sólido, celda unitaria.

Synthesis and structural analysis of ludwigite Co_2InBO_5

Abstract

We report the study on the synthesis of indium-doped cobalt ludwigite (Co_2InBO_5). The Match program, applied to the XRD powder standard, determined that the compound consists of two phases: phase I, ludwigite Co_2InBO_5 and phase II, the indium oxide In_2O_3 impurity. The Rietveld refinement applied to the XRD powder standard determined that the percentage by weight of phase I was 98.18 % and the percentage by weight of phase II was 1.82 %. The atomic ratio between Co and In corresponded to $\text{Co}/\text{In}=2/1$, for a goodness of fit $s = 1.64$ and $\chi^2 \cong 2.70$. With these values, the chemical content of the experimental compound was adjusted to its theoretical chemical stoichiometric content. In the unit cell, the different types of atoms occupied the Wyckoff positions 2b, 2c, 4g, and 4h. Atoms of the same or different types can occupy the same Wyckoff position, but a group of them occupy equivalent positions forming a crystallographic orbit. The refined position of each type of atoms, in the unit cell, showed that the B ions, Co and In, form bonds with oxygen generating structural units in the form of triangles (BO_3) and in the form of octahedrons (CoO_6 , InO_6). These structural units form low-dimensional substructures such as three leg ladders (3LL) 313, 424 and zigzag-shaped planes. The three leg ladders (3LL) and the zigzag-shaped planes are formed by the $(\text{Co}/\text{In})\text{O}_6$ octahedrons, and extend along the crystallographic axis c. These substructures are responsible for their extraordinary physical properties.

Keywords: Ludwigite, Rietveld refinement, X ray powder diffraction, solid state reaction, unit cell.

* azavalat@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



1. Introducción

La ludwigita es una de las familias de los boratos anhidros, es decir, que no contienen agua y por ello son denominados oxiboratos. Contienen unidades estructurales planares en forma de triángulos (BO_3) y en forma de octaedros (CoO_6 , InO_6), tal como se ilustran en la Figura 1. Las características muy peculiares de este tipo de compuestos, que lo diferencian de otros tipos de oxiboratos, son sus elementos de baja dimensión [1–3, 10]. Estos elementos están constituidos por los arreglos de los octaedros CoO_6 e InO_6 . Por un lado, tenemos las triadas de octaedros en forma de escalera de tres patas (3LL) en los sitios 313 y 424, tal como se ilustran en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Según reporta Kazak, N. V. y colaboradores [4], estas triadas de octaedros son estructural, magnética y electrónicamente únicos.

De otro lado tenemos los planos en forma de zigzag [2, 10] y se ilustran en la Figura 1. Tanto las estructuras en forma de escaleras de tres patas (3LL) y los planos en forma de zigzag se extienden a lo largo del eje cristalográfico c , tal como se ilustran en las Figuras 1, 2 y 3. Estas características estructurales únicas, en este tipo de materiales, son los que le confieren sus extraordinarias propiedades físicas. Entre estas propiedades podemos citar: magnetismo de baja dimensión [10], ordenamiento de carga [1, 3, 5, 6, 10], orden magnético de largo alcance [10], coexistencia de orden magnético y paramagnetismo [6, 10], orden estructural [2, 10], efecto magnetocalórico [10], magnetismo dinámico con existencia de orden magnético parcial [10], ordenamiento tipo vidrio spin [2, 3, 10], efecto magnetodieléctrico [5], entre otras. Su fórmula química se expresa como, $\text{M}_2^{+2}\text{M}'^{+3}\text{BO}_5$, donde M y M' son metales de transición 3d [5, 6], con estados de oxidación $+2$ y $+3$ [5]. Si $\text{M} = \text{M}'$, se dice que el compuesto es homometálico y si $\text{M} \neq \text{M}'$, el compuesto es heterometálico. En el segundo caso la suma de los iones metálicos en la fórmula química siempre debe ser tres [9].

Según señala Contreras en su tesis doctoral [6], los iones metálicos de transición 3d, M y M' , le dan al compuesto interesantes propiedades físicas, tales como: densidad de carga y ondas de spin, cadenas magnéticas desordenadas, coexistencia de paramagnetismo y orden magnético, ordenamiento de carga, magnetismo no convencional, entre otros. Asimismo, señala que si el ion metal de transición 3d (M'), es reemplazado por otro ion no magnético (Ti, Mg, Ga), genera una reducción o hasta la desaparición del orden magnético. También, indica, que si el ion metal de transición 3d (M'), es reemplazado por el ion no magnético Sn, el orden magnético se eleva drásticamente alcanzando los 82°K , cuya temperatura T_N es el más alto alcanzado en ludwigitas.

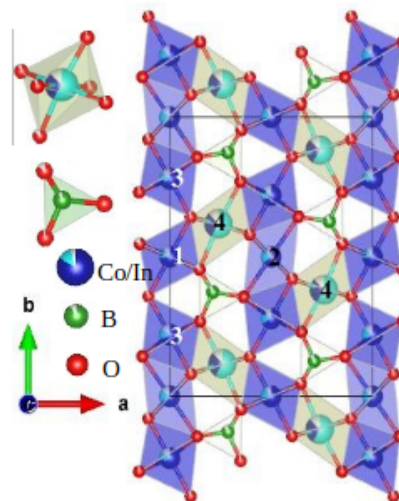


Figura 1: Estructura cristalina de la ludwigita Co_2InBO_5 , visto desde el eje cristalográfico c . Unidades estructurales en forma de triángulos y octaedros. Subestructuras de bajas dimensiones en forma de escaleras de tres patas (3LL) 313, 424 y los planos en forma de zigzag. Graficados con Vesta [8].

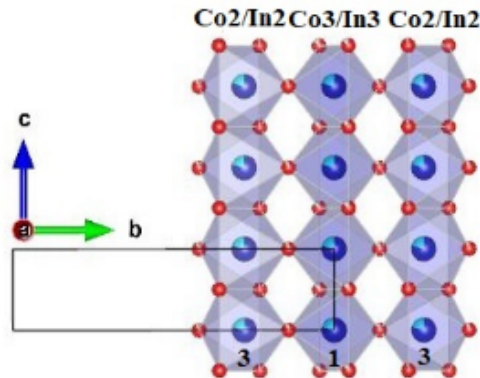


Figura 2: Subestructura de baja dimensión en forma de escaleras de tres patas (3LL) 313 extendiéndose a lo largo del eje cristalográfico c . Graficados con Vesta [8].

Estructuralmente estos materiales son isoestructurales y el número total de átomos que contienen por celda unitaria es 36. Cada compuesto posee una distribución característica de sus átomos dando como resultado que su patrón de difracción en polvo sea único, no existiendo dos compuestos que posean exactamente el mismo patrón [7]. Conforme se van sintetizando nuevos compuestos, se van descubriendo nuevas propiedades, tales como la temperatura más alta de 140°K exhibida en la ludwigita Ni_2CrBO_5 en la transición magnética de largo alcance [2], efectos magnetodieléctricos (Co_2AlBO_5) [5] y magnetocalóricos [5, 10], entre otros. A pesar de que se está investigando intensamente, hay preguntas sin resol-

ver, tales como, ¿cuál es el origen de las propiedades magnéticas y de los momentos magnéticos en Co_3BO_5 [4]?, ¿Por qué hay dos subsistemas magnéticos dispuestos a diferentes temperaturas en direcciones perpendiculares en Fe_3BO_5 [3]?, Si el ion no magnético Ti reemplaza a Sn en la ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$, ¿por qué conduce a un cambio fundamental en las propiedades magnéticas [3]? En este contexto, uno de los objetivos del presente trabajo fue sintetizar la ludwigita Co_2InBO_5 en una sola fase.

Como parte del análisis estructural, se encontró la convergencia de los resultados del refinamiento Rietveld con las propiedades físicas y químicas del compuesto sintetizado. Asimismo, con las coordenadas fraccionarias de la Tabla 2 y con el programa de gráficos Vesta, se determinaron visualmente las subestructuras de bajas dimensiones y la celda unitaria experimental. Análogamente, se visualizaron posiciones equivalentes que generaron las órbitas cristalográficas de los distintos tipos de átomos para la posición de Wyckoff 4h [12, 13].

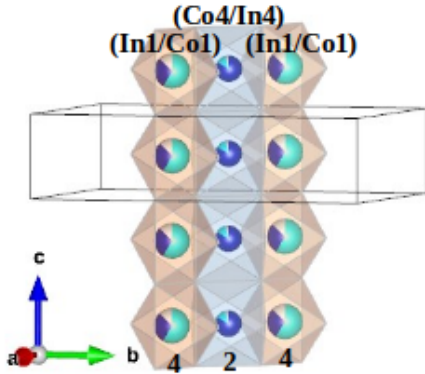


Figura 3: Subestructura de baja dimensión en forma de escalera de tres patas (3LL) 424 que se extiende a lo largo del eje cristalográfico c. Graficado con Vesta [8].

2. Parte experimental

2.1. Síntesis

El compuesto fue sintetizado por el método de reacción de estado sólido. Los compuestos precursores empleados, fabricados por la empresa Sigma Aldrich, fueron los óxidos en polvo: CoO , In_2O_3 y B_2O_3 , con purezas del 99.9%. La cantidad de reactivos empleados durante la síntesis se calcularon a partir de la siguiente ecuación química balanceada:

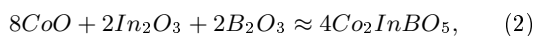
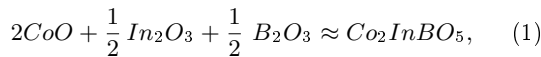


Tabla 1: Masas molares de la fórmula química de la ludwigita (teórica) y de los óxidos precursores balanceados expresados en gramos por milimol (g/mmol).

$4[\text{Co}_2\text{InBO}_5]$	$8[\text{CoO}]$	$2[\text{In}_2\text{O}_3]$	$2[\text{B}_2\text{O}_3]$
1.294	0.6	0.555	0.139

Las unidades empleadas fueron gramos por milimol (g/mmol) de sustancia, tal como se muestra en la Tabla 1. La masa molar de cuatro moléculas del compuesto del segundo miembro de la ecuación química resultó 1.294 g/mmol. Esta masa se tomó referencialmente para la síntesis. Debido a esto, las masas de los óxidos precursores de la ecuación química balanceada se multiplicaron por 4 obteniendo las masas molares que se muestran en la Tabla 1. Estas masas se midieron en una balanza analítica y luego se las depositó en un mortero. La mezcla fue molida durante 1 h 30 minutos con la finalidad de obtener una mezcla homogénea. Terminado la molienda, la mezcla se colocó en un empastillador cilíndrico metálico y activando manualmente el brazo del prensador hasta que la lectura de la presión registró 6.5 T, obteniendo una pequeña pastilla de forma cilíndrica.

2.2. Reacción de estado sólido

Es el método más antiguo, el más simple y el más ampliamente utilizado [14] y consiste en someter a la mezcla homogénea presurizada a un tratamiento térmico a alta temperatura durante un tiempo determinado para obtener el producto deseado. Uno de los ejemplos más antiguos de síntesis por calentamiento se remonta a la civilización maya en relación con la síntesis del azul maya. El azul maya fue el pigmento azul que utilizó la civilización maya y que aún está presente en pinturas murales, esculturas y otros objetos de Chichén Itzá y Yucatán (México) [15]. La alta temperatura permite la interdifusión de los cationes. Específicamente, la reacción química se produce por difusión en estado sólido de los iones, en donde la cinética de la reacción depende de la temperatura. Así también, otros factores que afectan la cinética de la reacción de estado sólido son las propiedades estructurales de los precursores, el área superficial de los cristallitos, su reactividad y el cambio termodinámico de energía libre de Gibbs asociado con la reacción. Durante la reacción en estado sólido, no se puede violar la condición de electroneutralidad [15].

Para el tratamiento térmico, la pastilla del compuesto se colocó en un crisol de platino y se llevó al horno para su tratamiento térmico a la presión atmosférica. El horno fue programado para que siga el proceso mostrado en la Figura 4. La temperatura del horno se elevó $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de 1050°C . A esta temperatura de reacción de estado sólido, la muestra fue expuesta por

un tiempo de 36 h. Luego el horno fue programado para que su temperatura descienda a la presión del medio ambiente usando una rampa de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (apagado del horno). Posterior al tratamiento térmico la muestra se pulverizó, en un mortero, para luego realizar los análisis por DRX en polvo. Este análisis se realizó empleando un difractómetro de rayos X, Bruker D8, usando una fuente de cobalto de longitud de onda $\lambda = 1.78919 \text{ \AA}$.

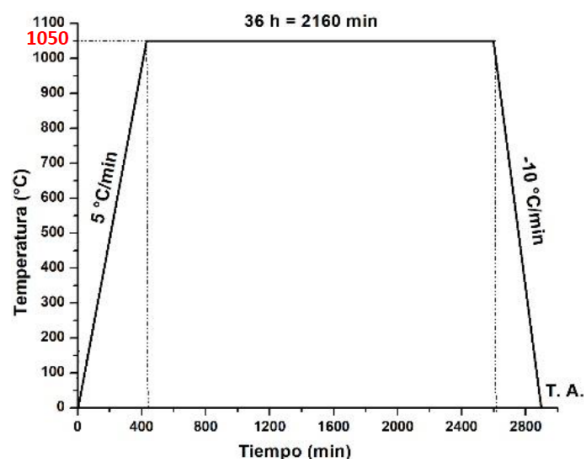


Figura 4: Programación del horno para el tratamiento térmico del compuesto a la temperatura de 1050°C por 36 h.

3. Resultados y discusión

3.1. Resultados

La síntesis del compuesto se aproximó al objetivo (una sola fase) con un pequeño porcentaje de impureza. El programa Match Impact 3 [11], aplicado a los datos del patrón de DRX en polvo determinó que el compuesto constó de dos fases: la fase I, la ludwigita Co_2InBO_5 y la fase II, la impureza In_2O_3 . El refinamiento Rietveld aplicado a los datos de la DRX en polvo determinó que el porcentaje de la fase I fue de 98.18 % y el porcentaje de la fase II de 1.82 %. Esta ludwigita de cobalto Co dopado con indio In resultó con cuatro moléculas en su celda unitaria, tal como se puede deducir de la Tabla 2 [9] y por fórmula, según Giacovazzo [16] [pág. 313].

La información estructural del compuesto estudiado fue obtenida a partir del análisis realizado a los datos del patrón de difracción en polvo, cuyo difractograma se observa en la Figura 5. Específicamente, se realizó el refinamiento estructural empleando el método Rietveld mediante el programa Fullprof. Este método permitió obtener la información sobre los parámetros cristalográficos de la celda unitaria, posiciones atómicas refinadas, los factores de ocupación de los sitios (SOF) y los factores de ocupación normalizados (OCC).

Tabla 2: Coordenadas fraccionarias, factor de ocupación normalizado teórico (OCC), factor de ocupación de sitio experimental (SOF), factor de ocupación normalizado experimental (OCC) y número de átomos por sitio cristalográfico.

Sitio	x/a	y/c	z/c	OCC (Teórico)	SOF (Exp.)	OCC (Exp)	Número de átomos
Co14h	0.25993	0.11791	0.5	0.38	0.15768	0.288	1.26144
In1 4h	0.25993	0.11791	0.5	0.62	0.32245	0.588	2.57960
Co2 4g	0.49947	0.27917	0	0.754	0.39868	0.797	3.18944
In2 4g	0.49947	0.27917	0	0.246	0.08825	0.161	0.70600
Co3 2c	0.5	0	0	0.896	0.20106	0.734	1.60848
In3 2c	0.5	0	0	0.104	0.04832	0.176	0.38656
Co4 2b	0	0	0.5	0.836	0.22540	0.822	1.80320
In4 2b	0	0	0.5	0.164	0.03492	0.127	0.27936
B1 4h	0.21222	0.37150	0.5	1	0.50441	0.920	4.03528 \cong 4
O1 4h	0.36623	0.35666	0.5	1	0.54812	1.000	4.38496 \cong 4
O2 4h	0.35220	-0.04606	0.5	1	0.46330	0.845	3.70640 \cong 4
O3 4h	0.15015	0.26831	0.5	1	0.53068	0.968	4.24544 \cong 4
O4 4g	0.10565	0.07986	0	1	0.50411	0.920	4.03288 \cong 4
O5 4g	0.39600	0.14143	0	1	0.50799	0.927	4.06392 \cong 4

Los resultados del análisis mostraron que la ludwigita sintetizada posee una red de Bravais ortorrómbica con grupo espacial $P b a m$ (55) y grupo puntual mmm . Los parámetros refinados de su celda unitaria fueron: $a = 9.52 \text{ \AA}$, $b = 12.52 \text{ \AA}$ y $c = 3.16 \text{ \AA}$, con ángulos entre los ejes cristalográficos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La densidad calculada del compuesto fue $\rho = 5.174 \text{ g/cm}^3$, considerando un volumen por celda unitaria $V = 376.995 \text{ \AA}^3$. Cabe resaltar que los factores de ocupación en los sitios cristalográficos de Wyckoff 4h, 4g, 2b y 2c, son compartidos por los átomos de cobalto e indio, con factores de ocupación de sitio normalizado OCC experimental dados en la Tabla 2. Otros datos estructurales obtenidos a partir de la DRX en polvo mediante el refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 2.

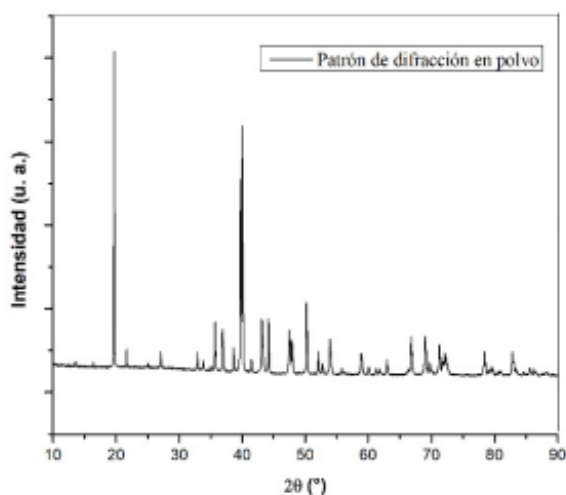


Figura 5: Difractograma del patrón de difracción en polvo generado por la DRX.

En los datos mostrados en esta tabla, el número de átomos por sitio cristalográfico se calculó multiplicando el factor de ocupación de sitio (SOF)x8 [6, 9], resultando 8 átomos de cobalto, 4 átomos de indio, 4 átomos de boro y 20 átomos de oxígeno. El total de átomos en la celda unitaria fue de 36 correspondiendo a 4 moléculas del compuesto. En la celda unitaria de la Figura 6 se puede observar 20 átomos (Co/In) ubicados en las aristas de la celda unitaria, 2 átomos sobre la superficie superior de la celda, dos sobre la superficie inferior y 5 átomos dentro de la celda unitaria. Los 4 átomos de boro (B) están dentro de la celda unitaria. Tenemos 8 átomos de oxígeno (O) sobre la superficie superior de la celda, 8 átomos sobre la superficie inferior y además hay 10 átomos de oxígeno dentro de la celda unitaria. El número de átomos por cada tipo diferente de átomo se ajustó a su fórmula estequiométrica química, tal como se puede deducir de la Tabla 2, cumpliéndose que para dos átomos de cobalto hay un átomo de indio. Para la visualización

de los átomos, en la celda unitaria, se generó un archivo CIF (Crystallographic Information Framework) empleando los datos del refinamiento estructural.

La representación gráfica de los átomos en la celda unitaria se realizó empleando el programa Vesta [9], tal como se ilustran en las Figuras 1, 2, 3, 6, 7 y 10. Los átomos de color celeste son átomos de indio, los de color azul son átomos de cobalto, los de color verde son átomos de boro y los de color rojo son átomos de oxígeno. En la Figura 1, se puede apreciar la estructura del cristal vista desde el eje cristalográfico c , donde se puede observar las unidades estructurales en forma de triángulos con el boro en su interior y un átomo de oxígeno en cada uno de sus vértices (BO_3); octaedros con iones en su centro y un átomo de oxígeno en cada uno de sus vértices (CoO_6 , InO_6). Asimismo, se pueden apreciar los elementos de baja dimensión: trío de iones en forma de escalera 313 (Figura 2), ubicados en diferentes planos (zigzag) (Figura 1), el trío de iones en forma de escalera 424 (Figura 3), ubicados en el mismo plano (zigzag) (Figura 1) y los planos en forma de zigzag, tal como se ilustran en las Figura 1. El sitio cristalográfico 3 es Co_2/In_2 perteneciente a la posición de Wyckoff 4g y el sitio cristalográfico 1 es Co_3/In_3 perteneciente a la posición de Wyckoff 2c. La distancia entre los sitios 3 y 1 es de 3.495 \AA y es la máxima distancia entre los iones. Estos iones se ubican en planos perpendiculares al eje cristalográfico c , tal como se ilustra en las Figuras 2 y 7. La otra escalera de tres patas es el designado como 424, donde el sitio 4 corresponde a los iones In_1/Co_1 , ubicados en la posición de Wyckoff 4h y el sitio 2 es Co_4/In_4 , ubicado en la posición de Wyckoff 2b. La distancia entre los sitios 4 y 2 es 2.88 \AA y es la distancia más corta entre los iones y este trío de iones (In/Co) se encuentran a la mitad de la distancia entre los planos superior e inferior mostrados en la Figura 7. Las principales propiedades físicas de este tipo de materiales se atribuyen a estas distancias cortas [1, 3, 7, 10]. El volumen del octaedro en el sitio 3, es $V_3 = 13.2282 \text{ \AA}^3$, en el sitio 1, es $V_1 = 12.9233 \text{ \AA}^3$, en el sitio 2, es $V_2 = 13.0114 \text{ \AA}^3$ y el volumen del sitio 4, es $V_4 = 13.0066 \text{ \AA}^3$.

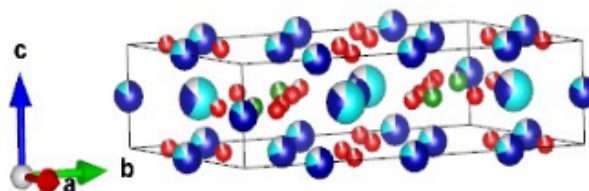


Figura 6: Celda unitaria del compuesto Co_2InBO_5 mostrando los 36 átomos que contiene. Graficado con Vesta [8].

La Figura 8 muestra el refinamiento de la primera fase del compuesto, donde da la impresión que la muestra sintetizada es casi pura y además se visualiza los planos

de reflexión de los picos de difracción de la fase I que se superponen con los picos de difracción de la fase II. La Figura 9 muestra el refinamiento de la segunda fase donde se puede apreciar los planos de reflexión de los picos de difracción de la fase II que se superponen con los picos de difracción de la fase I.

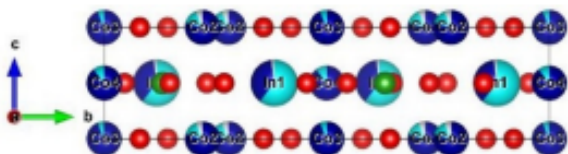


Figura 7: Los Co2, Co3, que generan la tríada 313 se ubican en planos paralelos y estos planos son perpendiculares al eje c y los Co1, Co4, que generan la tríada 424, se ubican entre los planos superior e inferior. Graficado con Vesta [8].

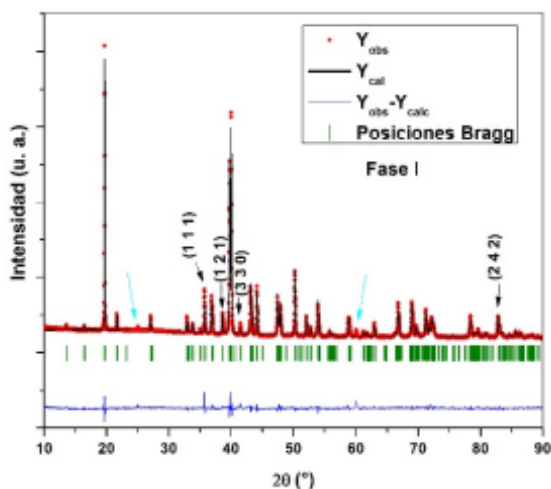


Figura 8: Se muestran dos pequeños picos de la impureza y los planos de reflexión de los picos de la fase I que se superponen con los picos de la fase II.

3.2. Discusión

La Figura 8 muestra dos pequeños picos de la impureza In_2O_3 indicado con flechas de color celeste y los planos de reflexión de los picos de difracción de la fase I que se superponen con los de la impureza. El programa Fullprof reportó que I_{obs} de la fase I con plano de reflexión (111) fue de 394.6 u. a., y el I_{obs} de la fase II con plano de reflexión (222) fue de 338.4 u.a. La intensidad I_{obs} de la fase impureza correspondiente al plano (222) es el de máxima intensidad [17], por lo tanto, el de mayor incidencia en la contribución al porcentaje de impureza de la fase II.

Los factores R de la calidad de ajuste que mejor se ajustaron a la estequiometría química del compuesto fue-

ron; R_p : 14.2, R_{wp} : 10.1, R_{exp} : 6.14, bondad del ajuste s: 1.64 y χ^2 : 2.70. Para valores del $\chi^2 > 2.72$ y $\chi^2 < 2.70$, el contenido químico de la celda unitaria no se ajustó a su estequiometría química teórica. El refinamiento Rietveld mostró que para $\chi^2 > 2.72$, el número de cobaltos en la celda unitaria era mayor a 8 y el de indio menor a 4, mientras que para $\chi^2 < 2.70$, el número de cobaltos en la celda unitaria tendía a ser menor a ocho y el de indio tendía a ser mayor a 4. El número de iones de indio, en la celda unitaria, variaba de manera que en todos los casos la suma de los átomos de cobalto e indio se ajustaba a doce en total. Según, Cai, G. M. y colaboradores [18], la fórmula química se ajusta a la fórmula $\text{Co}_{3-x}\text{In}_x\text{BO}_5$. Sintetizaron por primera vez este compuesto por la técnica de reacción de estado sólido y obtuvieron la estequiometría química del compuesto para una bondad del ajuste s: 1.64. Su fase impureza fue el CoO con un porcentaje de fase de 8.08 %.

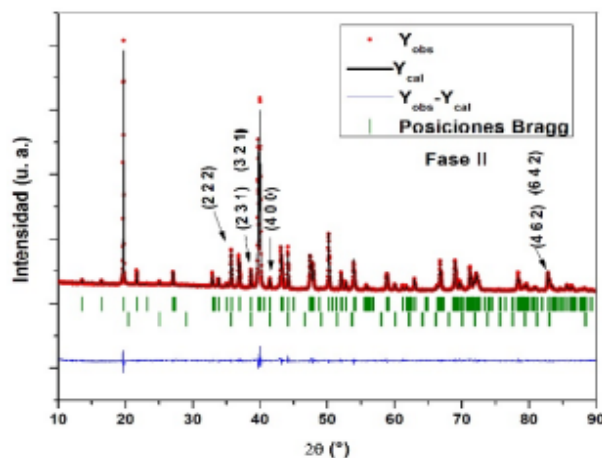


Figura 9: Se muestran los planos de reflexión de los picos de difracción la fase II que se superponen con los picos de difracción de la fase I.

El patrón de difracción de los rayos X en polvo contiene la información cuantitativa de los porcentajes en peso de todas las fases del compuesto y de su estructura cristalográfica. Tal como señala Young, R. A. [19], la estructura cristalina de un compuesto cristalino ha sido resuelto por la técnica de DRX en polvo, aplicando el refinamiento Rietveld. También refiere que es a través del método Rietveld que se extrae información detallada del patrón de difracción en polvo. Entre la información que contiene el patrón de difracción en polvo tenemos la cuantificación de las fases, parámetros de la celda unitaria, posición fraccionaria refinada de las posiciones atómicas en la celda unitaria, entre otros. De los resultados del número de átomos dados en la Tabla 2, se deduce que el número de moléculas en la celda unitaria de la ludwigita es 4. Esto se deduce de la multiplicidad experimental por sitio cristalográfico y que debe concordar con

la multiplicidad teórica por sitio cristalográfico dando en total 36 átomos. En una molécula hay en total 9 átomos ($2\text{Co}+1\text{In}+1\text{B}+5\text{O}$).

Si utilizamos el número de Avogadro, peso molecular del compuesto sintetizado (g/mol), volumen refinado de la celda unitaria del compuesto (Å^3) y densidad de masa refinada (g/cm^3); utilizando la fórmula dada en el libro de Giacovazzo [16] [pág. 313], obtenemos también 4 moléculas en la celda unitaria de la ludwigita. Esto muestra que el refinamiento no es ajeno a las propiedades físicas y químicas del compuesto.

Las Tablas Internacionales de Cristalografía V-A: Space-groups symmetry, editado por Th. Hahn [12] y V-A1: Symmetry relations between space groups, editado por H. Wondratschek y U. Müller [13], definen una órbita cristalográfica como un conjunto de puntos equivalentes obtenidos aplicando operaciones de simetría de su grupo espacial (Pbam (55)) a partir de un punto denominado generador. Las posiciones de las diferentes órbitas pueden tener uno o hasta dos coordenadas iguales. La Figura 10 muestra las órbitas cristalográficas generados por las coordenadas de los puntos generadores de (Co1/In1), B1, O1, O2 y O3. Las coordenadas de estos puntos tienen la forma (x, y, 0.5), tal como se puede ver en la Tabla 2. En total tenemos 5 órbitas cristalográficas, cuya posición de Wyckoff es el 4h. También tenemos otro conjunto de órbitas cristalográficas para la posición de Wyckoff 4g. Cada órbita tiene la multiplicidad de sitio de su posición de Wyckoff correspondiente. En la Figura 10 todos los átomos están dentro de la celda unitaria y podemos contar que hay 4 átomos por cada órbita que concuerda con la multiplicidad del sitio 4h.

4. Conclusiones

La pureza del compuesto sintetizado Co_2InBO_5 fue de 98.18%, resultado que se aproximó al objetivo y el porcentaje de fase de la impureza In_2O_3 fue de 1.82%. Toda la información estructural del compuesto se encontró en el patrón de difracción en polvo.

El refinamiento Rietveld fue una herramienta muy potente y que aplicado al patrón de difracción en polvo permitió extraer datos relevantes de la estructura cristalina del compuesto, tales como las dimensiones de los parámetros de la celda unitaria, fracción de ocupación por sitio cristalográfico (SOF), ocupancia de sitio normalizado (OCC), cuantificación de los porcentajes de las fases, planos de reflexión de los picos de difracción, entre otros.

Mediante el programa de gráficos Vesta se visualizó las subestructuras de bajas dimensiones, la celda unitaria mostrando los 36 átomos. Para este fin se tuvo que generar su CIF correspondiente después de concluido el refinamiento Rietveld. Aplicando los conceptos dados en las Tablas Internacionales de Cristalografía [12, 13]; se determinó que las posiciones de Wyckoff 4h y 4g forman diferentes órbitas cristalográficas. Todas las posiciones de una órbita cristalográfica son equivalentes. El número de moléculas en la celda unitaria fue 4.

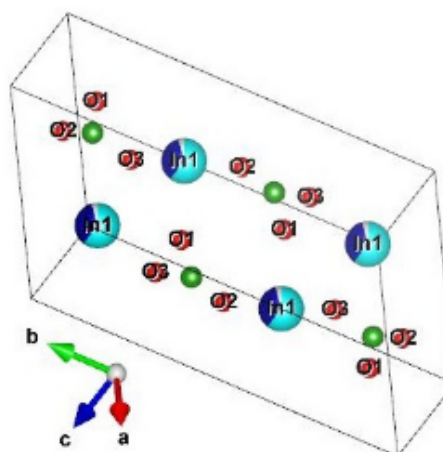


Figura 10: Órbitas cristalográficas de los átomos B1, O1, O2, O3 y (Co1/In1) correspondiente a la posición de Wyckoff 4h. Graficado con Vesta [8].

Referencias

- [1] J. A. Larrea. Estudos Mossbauer da ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Tese de mestrado, CBPF-Brasil] (2000).
- [2] D. L. Mariano. Propriedades Estruturais e Magnéticas dos oxiboratos $\text{M}_5\text{M}'\text{BO}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{In}$) [Tese de doutorado: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física] (2020).
- [3] S. Sofronova e I. Nazarenko. Ludwigites: From natural mineral to modern solid solutions. Crystal Research & Technology. Volume 52, Issue 4 (2017) 1600338
- [4] N.V. Kazak, Platunov, M.S. Knyazev, V. Yu, M.S. Molochev, M.V. Gorev, S.G. Ovchinnikov. Spin state crossover in Co_3BO_5 . Phys. Rev. B 103 (2021) 094445.
- [5] D. J. Mukkattukavil, Investigation of Novel Properties in Ludwigites. Thesis BS-MS. Indian Institute of Science Education and Research, (2016).
- [6] C. P. Contreras. Study of magnetic oxiborates with

- ludwigite and hulsite structures [Tese doutoral, Universidade Federal Fluminense] (2017).
- [7] F. Cruz, G. Cabañas, M. Ortega. Aplicaciones de la Difracción de Rayos X a Materiales Policristalinos. Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. Instituto de Física, UNAM (2005).
- [8] K. Moma, and F. Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, (2011) 1272-1276.
- [9] D. C. Silva de Freitas. Estudos estruturais e magnéticos de oxiboratos anidros de cobalto dos tipos ludwigita e hulsita. [Tese de doutorado: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física] (2011).
- [10] M. A. V. Heringer, D. C. Freitas, D. L. Mariano, E. Baggio-Saitovitch, M. A. Continentino, and D. R. Sánchez. Structural and magnetic Properties of the $\text{Ni}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ludwigite. *Phys. Rev. Materials* 3, (2019) 094402.
- [11] H. Putz & K. Brandenburg GbR. Match: Phase Analysis using Powder Diffraction, Versión 3 Crystal Impact. Kreuzherrenstr. 103, (2021). 532227, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>
- [12] T. Hahn. International Tables for Crystallography-Volume A. Published for The International Union of Crystallography by Springer (2016).
- [13] H. Wondratschek, and U. Müller. International Tables for Crystallography Volume A1: Symmetry relations between space groups. Published for The International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers (2004).
- [14] A. R. West. Solid State Chemistry. Published by John Wiley & Sons, Ltd. Second Edition. United Kingdom. (2014).
- [15] A. K. Tyagi, R. S. Ningthoujam, Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials. Volume-I: Techniques and Fundamentals. Indian Institute of Metals Series. Springer Nature Singapore Pte Ltd (2021).
- [16] C. Giacovazzo. Fundamentals of Crystallography. IUCr, Oxford Science Publications (1991).
- [17] A. Almonstasser y A. Parveen. Synthesis and characterization of indium oxide nanoparticles. AIP Conf. Proc. 2220, 020191 (2020).
- [18] G.M. Cai et al. *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 809–816.
- [19] R. A. Young. The Rietveld Method. IUCr, Oxford, University Press (2002).