



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.  
POSGRADO

## **Análisis del orden local de las vacancias en $\gamma$ -FeCrO<sub>3</sub> por medio de EXAFS**

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Maestría  
en Ciencias en Ciencia de Materiales presenta:

**Ing. Edgar Alonso Macías Ríos**

Directora de Tesis: Dra. María Elena Montero Cabrera  
Co-Director de Tesis: Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas

Chihuahua, Chih., Enero del 2013

**Análisis del orden local de las vacancias  
en  $\gamma$ -FeCrO<sub>3</sub> por medio de EXAFS**

Agradezco a Dios por la vida y las bendiciones recibidas, a mis padres por todos sus sacrificios para darme educación, a mi esposa Lucy y a mis hijos Edgar, Diego y mi Princesa por su amor y apoyo incondicional, al Doctor Luis Fuentes por los consejos y sus enseñanzas, y a mi asesora la Doctora María Elena Montero por brindarme la oportunidad, todo su apoyo y la motivación que me permitió elaborar el presente trabajo.

# ÍNDICE

- I. RESUMEN / SUMMARY
- II. INTRODUCCIÓN
  - 1. Justificación
  - 2. Estructura de la maguemita
  - 3. Modelo teórico sobre el orden local de la maguemita de Fe y Cr
  - 4. Breve historia de EXAFS
  - 5. Principios y conceptos físico-químicos
  - 6. El experimento de EXAFS
- III. HIPÓTESIS
- IV. OBJETIVOS
- V. MATERIALES Y MÉTODOS
  - 1. Software utilizado
  - 2. Procesamiento de espectros experimentales hasta obtener la función de EXAFS
- VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
  - 1. Transformación de la representación estructural
  - 2. Procesamiento de espectros
  - 3. Ajuste (fitting) de los modelos teóricos contra los espectros obtenidos de los datos experimentales de  $FeCrO_3$  estequiométrica
  - 4. Interpretación de los resultados
- VII. CONCLUSIONES
- VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## I. RESUMEN

En la presente tesis se muestra un análisis de la estructura atómica de la maguemita de hierro-cromo ( $\gamma\text{-FeCrO}_3$ ), haciendo uso de la técnica de EXAFS por medio del software *FEFF v8.4* y las interfaces gráficas de usuario (GUI) *ATHENA* y *ARTEMIS* de *IFEFFIT v1.2.11*. El problema a investigar consiste en verificar si la maguemita de *Fe-Cr* muestra orden local de las vacancias, sabiendo que en DRX (Difracción de rayos X) no se observan evidencias de superestructura u ordenamiento a largo alcance.

Tras procesar los datos generados del experimento de *EXAFS* realizado a varias muestras de  $\text{FeCrO}_3$  en el Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) como precedente a este tema de investigación, se refinaron mediante *ATHENA* los espectros experimentales y se obtuvieron los espectros promedio de los bordes de absorción *K* del *Fe* y del *Cr*. Posteriormente se propuso un modelo conceptual de la maguemita, asumiendo que la estructura espinela tiene ocupados los sitios octaédricos por iones de *Fe* y de *Cr*, mientras que los sitios tetraédricos solo son ocupados por *Fe*. También se propuso una estructura ordenada de las vacancias, correspondientes a ciertos sitios octaédricos. Después, mediante el código *ARTEMIS*, se crea un modelo basado en la estructura espinela de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), partiendo de la información de la estructura refinada por el método *Rietveld* de un estudio DRX realizado con anterioridad a estas mismas muestras. Se hicieron ajustes respecto de espectros estándar producidos por el programa *FEFF 8.4* para los diferentes modelos, desordenados y ordenado. El último ajuste se realizó para el modelo de vacancias ordenadas.

Como resultado final se demuestra que la subestructura de las vacancias tiende preferentemente a estar ordenada a nivel local, para el caso particular de la maguemita estequiométrica de hierro-cromo ( $\gamma\text{-FeCrO}_3$ ), semejante a la propuesta por la literatura científica para la maguemita de *Fe* puro.

## I. SUMMARY

In the present thesis it is shown an analysis of the atomic structure of the Iron-Chrome maghemite ( $\gamma\text{-FeCrO}_3$ ), using the EXAFS technique by means of the software *FEFF v8.4* and the graphic user interfaces (GUI) *ATHENA* and *ARTEMIS* of *IFEFFIT v1.2.11*. The problem to investigate consists in verifying if the *Fe-Cr* maghemite shows local order of the vacancies, knowing that in XRD (X-Ray diffraction) there is no evidence of superstructure or long range ordering.

After processing the data generated by the EXAFS experiment performed on several samples of  $\text{FeCrO}_3$  at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), as precedent to this research topic, the spectra were refined through *ATHENA* and the average spectra of the *K* absorption edge of iron and chrome were obtained. Subsequently it was proposed a conceptual model of the maghemite, assuming that the spinel structure has the octahedral sites occupied by iron and chrome ions, while the tetrahedral sites are occupied only by iron. It was also proposed an ordered structure of the vacancies, corresponding to certain octahedral sites. Afterwards, through the *ARTEMIS* code, it is created a model based on the spinel structure of the magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), starting from the information of the structure refined by the Rietveld method of a DRX study previously performed on this same samples. Some fitting were made from standard spectra, produced by *FEFF 8.4* application for the different models, disordered and ordered. The last fitting was done for the ordered vacancies model.

As final result it is demonstrated that the substructure of the vacancies tends preferably to be ordered at a local level, for the particular case of the iron-chrome stoichiometric maghemite ( $\gamma\text{-FeCrO}_3$ ), just like the proposed for the pure *Fe* maghemite by the scientific literature.

## II. INTRODUCCIÓN

Numerosos óxidos de fórmula  $XY_2O_4$ , donde  $X$  es un catión divalente y  $Y$  es un catión trivalente, cristalizan con la estructura espinela. Las espinelas cristalizan en el sistema cristalino cúbico (isométrico) con los aniones de oxígeno acomodados en una red cubica de empaquetamiento compacto y los cationes  $X$  y  $Y$  ocupando algunos, o todos, los sitios tetraédricos y octaédricos en la red.  $X$  y  $Y$  pueden ser cationes divalentes, trivalentes o tetravalentes. El grupo espacial es  $Fd-3m$  (#227 de las tablas internacionales) y el nombre le viene del mineral espinela, de fórmula  $MgAl_2O_4$ .

Una distribución catiónica en la que todos los cationes trivalentes llenan los sitios octaédricos ocupados, mientras los divalentes se colocan en los tetraédricos, da lugar a las espinelas normales. También existen las espinelas inversas en que la mitad de los cationes trivalentes ocupan sitios octaédricos y la otra mitad se coloca en los espacios tetraédricos, mientras que los cationes divalentes llenan los espacios octaédricos dejados libres. Se tienen por último espinelas con un grado de normalidad intermedio.

La magnetita estequiométrica  $Fe_3O_4$  es una espinela inversa, cuya celda unitaria contiene 8 unidades de fórmula  $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}Fe^{2+}]_{16}O_{32}$  donde ( ) y [ ] designan los sitios de coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente (Greaves, 1983). El cristal de maguemita tiene la misma estructura que la magnetita y puede ser considerada como una magnetita con deficiencia de  $Fe(II)$  con fórmula  $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}_{40/3}\square_{8/3}]O_{32}$  donde  $\square$  representa una vacancia. La estructura maguemita puede obtenerse creando  $8/3$  de vacancias a partir de los 24 sitios ocupados por  $Fe$  en la celda unitaria cubica de magnetita. Es sabido que estas vacancias se localizan en sitios de coordinación octaédrica.

La naturaleza y el grado de ordenamiento de las vacancias de *Fe* en los sitios octaédricos ha sido el tema de muchas investigaciones por algunas décadas. Si las vacancias catiónicas estuvieran distribuidas aleatoriamente en los sitios octaédricos, como se asumió en el principio, el grupo espacial sería *Fd3m* (Grau-Crespo, et al., 2010). Tal es el caso de la maguemita dopada con cromo *FeCrO<sub>3</sub>* donde la proporción de *Cr/Fe* es igual a 1 (50%*Fe* - 50%*Cr*) y de la cual se desea conocer el orden estructural de corto alcance de sus vacancias, esto es, si se encuentran completamente desordenadas o si se encuentran parcial o sistemáticamente ordenadas, con preferencia por sitios octaédricos o tetraédricos, lo cual se describe más adelante.

## II.1. Justificación

Los materiales del tipo maguemita ferromagnética conteniendo cationes de *Fe<sup>3+</sup>* y *Cr<sup>3+</sup>* en cantidades comparables han sido preparados por primera vez por el método de síntesis solución-combustión por investigadores del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid (García-Guaderrama, et al., 2008).

Una importante pregunta abierta es la distribución de *Fe*, *Cr* y las vacancias en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela. Respecto a las vacancias, para el caso de la maguemita  $\gamma$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, unos autores proponen que se encuentran localizadas en los sitios octaédricos *4b* del grupo espacial *P4<sub>3</sub>32* (Braun, 1952), mientras que otros sugieren que están distribuidas en los sitios tetraédricos y octaédricos del grupo espacial *Fd3m* (Grau-Crespo, et al., 2010).

A pesar de que el refinamiento por el método Rietveld de los datos obtenidos de la estructura de las mencionadas muestras se considera que tuvo muy buen resultado, las técnicas de XRD difícilmente aprecian las diferencias entre elementos de número atómico muy cercanos entre sí como lo son *Cr* y *Fe*. Aunado



a esto, la difracción es una técnica que proporciona información estructural de largo alcance mientras que XAFS (estructura fina de la absorción de rayos X, por sus siglas en inglés) es una técnica bien establecida que comprueba la estructura local de corto alcance, brindando información acerca de la geometría y estructura electrónica alrededor del átomo absorbente. De esta manera, los resultados obtenidos por la técnica de EXAFS soportan y complementan fuertemente los resultados de XRD, en el orden cercano.

Los datos de interés en este caso son las distancias interatómicas entre los átomos del compuesto, así como la varianza de esas distancias. La difracción de rayos X reporta las posiciones para el átomo promedio *Fe-Cr* y los oxígenos, mientras que el EXAFS brinda las distancias *Fe-O*, *Cr-O*, *Fe-Cr*, *Fe-Fe* y *Cr-Cr*, específicamente para cada absorbente. También nos brinda el número de coordinación de las distancias iguales, con lo que se puede modelar una estructura de vacancias.

El experimento que se elabora en esta investigación proporcionó los siguientes datos:

- Espectro de intensidades del borde de absorción *K* del *Fe*.
- Espectro de intensidades del borde de absorción *K* del *Cr*.

## II.2. Estructura de la Maguemitita

### Las espinelas

Las espinelas pertenecen a una clase de óxidos complejos que presentan las fórmulas químicas  $(X)[Y_2]O_4$  en las cuales los iones de *X* son generalmente cationes bivalentes que ocupan sitios tetraédricos representados por ( ) y los iones de *Y* son cationes trivalentes en sitios octaédricos representados por [ ]. El compuesto que da nombre a esta familia es el mineral espinela (óxido  $MgAl_2O_4$ ).

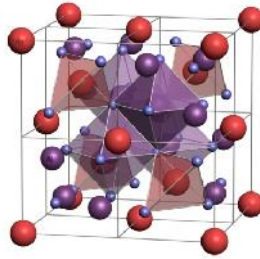


Figura 1. Representación de la estructura cristalina del mineral espinela (óxido  $MgAl_2O_4$ ).

La estructura de la espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos situados esencialmente en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (FCC) grupo espacial  $Fd-3m$ , con los iones  $Mg$  ocupando  $1/8$  de las posiciones tetraédricas y los iones  $Al$  en  $1/2$  de las posiciones octaédricas (Ejemplos de cationes bivalentes:  $Mg$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn$ ; cationes trivalentes:  $Fe^{3+}$ ,  $Al$ ,  $Cr^{3+}$ ).

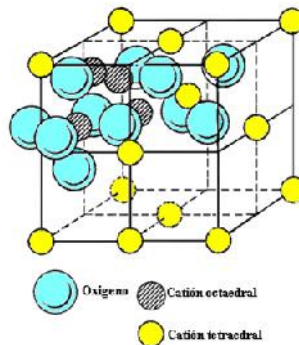


Figura 2. Representación general de una estructura espinela de la forma  $(X)[Y_2]O_4$ .

## Estructura y clasificación de las espinelas

En cada celda unidad hay el mismo número de sitios octaédricos como de iones de oxígeno, esto es, 32; y dos veces la cantidad de sitios tetraédricos, es decir, 64. Sin embargo, no todo ahí puede ser ocupado.

Los cationes de  $X^{2+}$  y de  $Y^{3+}$  se insertan en el arreglo en una forma permitida llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava de las posiciones tetraédricas disponibles. Esto significa que hay 8 sitios tetraédricos ocupados y 16 sitios octaédricos ocupados en una celda unidad.

Las espinelas se clasifican en tres tipos:

**Espinelas normales**  $(X)[Y_2]O_4$ , donde todos los cationes trivalentes ocupan sitios octaédricos. Esto es, que los 8 cationes  $X^{2+}$  se sitúen en los intersticios tetraédricos permitidos en la celda unitaria y los 16 cationes  $Y^{3+}$  se sitúen en los huecos octaédricos permitidos en la celda unitaria.

Ejemplos:  $MgAl_2O_4$ ;  $FeAl_2O_4$ ;  $MnAl_2O_4$ ;  $ZnAl_2O_4$ ;  $MgCr_2O_4$ ;  $FeCr_2O_4$ . Los iones divivalentes pueden corresponder al mismo elemento como en el caso de  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ .

**Espinelas Inversas**  $(Y)[XY]O_4$ , donde la mitad de los cationes trivalentes ocupan sitios octaédricos y la otra mitad ocupa sitios tetraédricos; los cationes divivalentes llenan los espacios octaédricos dejados libres. Esto es, que los 8 cationes  $X^{2+}$  se sitúan ocupando la mitad de los huecos octaédricos permitidos y la otra mitad es ocupada por 8 cationes  $Y^{3+}$  en la celda unitaria, el resto de los cationes  $Y^{3+}$  se sitúan en los intersticios tetraédricos permitidos en la celda unitaria.

Ejemplos:  $Fe_3O_4$ ;  $MgFe_2O_4$ ;  $NiFe_2O_4$ ;  $CuFe_2O_4$ .

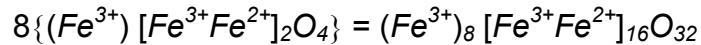
**Espinelas mixtas**  $(X_{1-u} Y_u)[X_u Y_{1-u} Y]O_4$ , donde se tiene un grado intermedio de normalidad. La realidad es que las espinelas rara vez tienen una estructura exacta de las espinelas normales y las espinelas inversas, para describirlas se utilizan aproximaciones usando el parámetro  $\lambda$ , denominado factor de inversión, para indicar la fracción de huecos tetraédricos ocupados por los cationes  $Y^{3+}$ . Aquí la distribución de los cationes dependerá de algunos parámetros como es la temperatura, y el factor de ocupación de los cationes  $Y^{3+}$ .

Ejemplo:  $MnFe_2O_4$ .

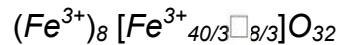
Son pocas las espinelas naturales, entre ellas están  $MgAl_2O_4$  (mineral espinela) y  $Fe_3O_4$  (magnetita); el resto son generalmente sintetizadas por el hombre, entre ellas, la mayoría del resto de las ferritas.

## De la magnetita a la maguemita

La magnetita ( $Fe_3O_4$ ) es una espinela inversa, cuya celda unitaria contiene 8 unidades de fórmula



El cristal de maguemita ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) tiene la misma estructura que la magnetita, solamente contiene cationes  $Fe^{3+}$  y puede ser considerada como una magnetita con deficiencia de  $Fe(II)$  con fórmula



donde  $\square$  representa las vacancias. Estas vacancias se localizan en sitios de coordinación octaédrica (Waychunas, 1991). La maguemita de fierro y cromo ( $FeCrO_3$ ) tiene solamente cationes en estado de oxidación 3+, y puede tener semejanzas con su análoga de  $Fe$  pura.

### II.3. Modelo teórico para el orden local de la maguemita de Fe y Cr

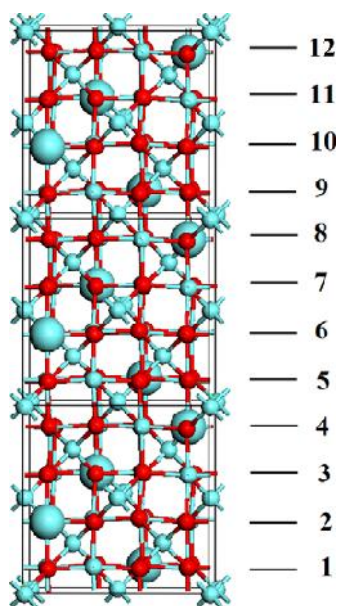
En esta sección se hace amplio uso de los contenidos del artículo "Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  (maghemite): a theoretical investigation" (Grau-Crespo, et al., 2010).

La maguemita se produce naturalmente en los suelos como un producto de la erosión de la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), a la cual se relaciona estructuralmente como se mencionó previamente. Ambas maguemita y magnetita exhiben una estructura cristalina espinela, pero mientras que la segunda contiene a ambos cationes  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , en la maguemita todos los cationes de  $Fe$  se encuentran en el estado trivalente, y la neutralidad de carga de la celda es garantizada por la presencia de vacancias catiónicas. La celda unitaria de la magnetita puede ser representada

como  $(Fe^{3+})_8[Fe^{2.5+}]_{16}O_{32}$ , donde los paréntesis ( ) y [ ] designan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, correspondiendo a las posiciones de Wyckoff *8a* y *16d* en el grupo espacial *Fd-3m*. La estructura de la maguemita se puede obtener creando 8/3 vacancias del total de los 24 sitios de *Fe* en la celda unitaria cubica de la magnetita. Estas vacancias es sabido que estarán localizadas en los sitios octaédricos y de ahí la estructura de la maguemita puede ser aproximada a una celda unitaria cubica con composición  $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}_{5/6}\square_{1/6}]_{16}O_{32}$ .

La primera indicación de partida basada en la simetría *Fd3m* fue reportada por (Haul y Schoon, 1939), quienes notaron reflexiones extra en el patrón de difracción de polvo de maguemita preparada por oxidación de magnetita. Braun (1952) después notó que la magnetita exhibe la misma superestructura que la ferrita de litio ( $LiFe_5O_8$ ), la cual es además una espinela con celda unitaria de composición  $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}_{3/4}Li^{1+}_{1/4}]_{16}O_{32}$ , y sugirió que esto se debía a ordenamiento similar en ambos compuestos. En el grupo espacial *P4<sub>3</sub>32* de la ferrita de *Li*, hay dos tipos de sitios octaédricos, uno con multiplicidad 12 en la celda unitaria, y uno con multiplicidad 4, que es el que está ocupado por *Li*. En la maguemita, la misma simetría existe si las vacancias de *Fe* están restringidas a estos sitios Wyckoff *4b*, en lugar de estar distribuidas en los 16 sitios octaédricos. Debe notarse, sin embargo, que persiste un nivel de desorden en esta estructura, dado que los sitios *4b* tienen ocupaciones de *Fe* fraccionarias (1/3). Van Oosterhout y Rooijmans (1958) sugirieron primero una superestructura tetragonal espinela con *c/a* = 3, donde los átomos de *Fe* están completamente ordenados. Un estudio de difracción de neutrones (Greaves, 1983) confirmó un grado de ordenamiento más alto que el implicado por la estructura cubica *P4<sub>3</sub>32*, y describió esta partida como una distorsión tetragonal. Las posiciones de las vacancias en la estructura maguemita completamente ordenada fueron obtenidos por (Shmakov, et al., 1995), usando DRX sincrotrónica. Esta estructura maguemita ordenada tiene el grupo espacial tetragonal *P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2* con *a* = 8.347Å y *c* = 25.042Å (celda cúbica espinela, triplicada a lo largo del eje *c*). Las coordenadas de los iones en la estructura

$P4_12_12$  fueron refinadas por (Jorgensen, et al., 2007), basado en datos de DRX de sincrotrón.



**Figura 3.** Posibles posiciones para las vacancias de Fe en la supercelda  $1 \times 1 \times 3$ . Las esferas más grandes representan los 12 sitios L, que deben ocuparse con cuatro átomos de Fe y 8 vacancias. La figura se obtuvo de (Grau-Crespo, et al., 2010).

Grau-Crespo, et al. (2010) demostraron que una estructura completamente ordenada con grupo espacial tetragonal  $P4_12_12$  es la configuración más estable de todos los arreglos iónicos posibles que son compatibles con la estructura  $P4_332$  parcialmente desordenada, y que esta estabilidad se debe a una contribución electrostática más favorable.

**Tabla 1.** Coordenadas de los sitios L en el cálculo de la supercelda. Estas posiciones corresponden a los sitios Wyckoff 4b del grupo espacial cúbico  $P4_332$ , expandido a una supercelda de  $1 \times 1 \times 3$ . Los datos se obtuvieron de (Grau-Crespo, et al., 2010).

Posición	Coordenadas		
	x	y	z
L1	7/8	3/8	1/24
L2	1/8	7/8	3/24
L3	5/8	5/8	5/24
L4	3/8	1/8	7/24
L5	7/8	3/8	9/24
L6	1/8	7/8	11/24
L7	5/8	5/8	13/24
L8	3/8	1/8	15/24
L9	7/8	3/8	17/24
L10	1/8	7/8	19/24
L11	5/8	5/8	21/24
L12	3/8	1/8	23/24

## Espectro configuracional

Primero se emplearon cálculos de potenciales interatómicos para investigar el ordenamiento de vacancias catiónicas en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . El punto de partida fue la estructura espinela cúbica parcialmente desordenada con grupo espacial  $P4_332$  inicialmente sugerida por (Braun, 1952), donde los iones de  $Fe$  y las vacancias están distribuidas en las posiciones octaédricas Wyckoff  $4b$ . Esta estructura es equivalente a la ferrita de litio  $LiFe_5O_8$ , donde las posiciones  $4b$  están ocupadas por los cationes de  $Li$ . Estas posiciones son llamadas sitios " $L$ " (por el  $Li$ ), aunque no se tenga  $Li$  en las estructuras investigadas en este trabajo. Una ocupación de  $Fe$  de  $1/3$  en los sitios  $L$  hace la estequiometría  $FeL_{1/3}Fe_5O_8$ . En la celda cúbica parcialmente desordenada de la maguemitita, las 2.667 (o bien  $8/3$  de) vacancias de  $Fe$  están aleatoriamente distribuidas sobre los cuatro sitios  $L$ , junto con 1.333 (o  $4/3$  de) cationes de  $Fe$ . Para tener ocupaciones enteras, se triplica la celda unitaria a lo largo de un eje (escogido a ser  $c$ , para ser consistente con la convención tradicional para sistemas tetragonales). Esta supercelda de  $1 \times 1 \times 3$  contiene así ocho vacancias, las cuales ahora están distribuidas, junto con cuatro cationes de  $Fe$ , sobre los 12 sitios  $L$ , y las coordenadas de estas posiciones para la supercelda de  $1 \times 1 \times 3$  están dadas en la tabla 1. Note que en la celda simulada (Figura 3) hay 12 capas, perpendiculares a la dirección 001, conteniendo sitios octaédricos con un único sitio tipo  $L$  en cada capa.

El número total de combinaciones de los cuatro iones de  $Fe$  en los sitios  $L$  de la supercelda es  $12! / (4! \times 8!) = 495$ , pero solo 29 de estos son inequivalentes. La tabla 2 lista las posiciones de los cationes en cada una de las configuraciones no equivalentes, junto con sus grupos espaciales, sus degeneraciones (cuántas veces se repiten en el espacio configuracional completo) y sus energías relativas, como se calculó con el modelo de potencial interatómico.

**Tabla 2.** Configuraciones inequivalentes completamente ordenadas en la supercelda 1 x 1 x 3. Siguiendo la convención dada en la tabla 1 las posiciones de fierro se encuentran en los sitios L. Las energías se dan con respecto de la configuración de menor energía. Los datos se obtuvieron de (Grau-Crespo, et al., 2010).

Posiciones de fierro	Degeneración	Grupo Espacial	$\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
L1, L4, L7, L10	3	$P4_12_12$	0
L1, L3, L7, L9	6	$C222_1$	32
L1, L3, L7, L10	24	$P1$	53
L1, L5, L6, L10	12	$P2_1$	77
L1, L5, L6, L8	12	$C2$	87
L1, L3, L7, L11	12	$C2$	106
L1, L2, L5, L9	24	$P1$	116
L1, L3, L7, L8	24	$P1$	136
L1, L2, L5, L8	24	$P1$	149
L1, L2, L7, L8	6	$P2_12_12_1$	167
L1, L3, L6, L8	12	$P2_1$	182
L1, L2, L5, L10	12	$P2_1$	213
L1, L3, L5, L10	12	$P1$	215
L1, L2, L6, L7	12	$C2$	235
L1, L3, L7, L12	24	$P1$	276
L1, L3, L6, L7	24	$P1$	280
L1, L4, L5, L6	24	$P1$	310
L1, L3, L5, L7	12	$C2$	343
L1, L3, L4, L10	24	$P1$	380
L1, L3, L4, L7	24	$P1$	413
L1, L2, L5, L6	12	$P2_1$	425
L1, L2, L3, L8	12	$C2$	470
L1, L2, L3, L7	24	$P1$	501
L1, L3, L5, L6	24	$P1$	560
L1, L2, L3, L6	24	$P1$	608
L1, L3, L4, L6	12	$P2_1$	640
L1, L2, L4, L5	12	$P1$	652
L1, L2, L3, L5	24	$P1$	722
L1, L2, L3, L4	12	$P2_1$	847

### La estructura maguemita completamente ordenada: origen de su estabilización

La característica distintiva de la configuración más estable ( $P4_12_12$ ) es la homogeneidad máxima posible de los cationes de Fe y las vacancias, sobre los sitios L. Esta configuración es la única en la que las vacancias nunca ocupan tres capas consecutivas; siempre hay dos capas que contienen vacancias separadas por una capa sin vacancias, que en cambio contiene cationes de  $Fe^{3+}$  en los sitios L (por ejemplo posiciones L1, L4, L7, L10) y la configuración  $P4_12_12$  es por lo tanto la que minimiza la repulsión electrostática entre esos cationes.



## II.4. Breve historia de EXAFS

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen fue el primero que observó la producción de radiación penetrante cuando los rayos catódicos eran detenidos sobre las paredes de un tubo de descarga. Röntgen fue la primera persona en descubrir radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda que hoy comúnmente llamamos rayos  $X$  y fue el primero en estudiarlos sistemáticamente. De hecho, él ya estaba trabajando sobre los efectos de los rayos catódicos antes de que descubriera los rayos  $X$ . Sus experimentos envolvían el paso de corriente eléctrica a través de gases a presiones extremadamente bajas. El 8 de noviembre de 1895 mientras estaba experimentando, observó que ciertos rayos eran emitidos cuando la corriente pasaba a través del tubo de descarga. Su experimento, que incluía trabajar en un cuarto totalmente oscuro con un tubo de descarga bien cubierto resultó en la emisión de rayos, los cuales iluminaron una pantalla de bario cubierta con platinocianuro. La pantalla se hizo fluorescente a pesar de que se colocó en la trayectoria de los rayos, a dos metros alejada del tubo de descarga. Röntgen continuó sus experimentos usando placas fotográficas para capturar la imagen de varios objetos de espesores aleatorios colocados en la trayectoria de los rayos. Él generó el primer "roentgenograma" al capturar la imagen de la mano de su esposa y analizar la transparencia variable que mostraron sus huesos, carne y el anillo de matrimonio (French y Taylor, 1982; Lytle, 1999).

Pasaron varios años antes de que los rayos  $X$  fuesen identificados como una forma de radiación electromagnética. La primera evidencia fueron unos ligeros efectos de difracción cuando se les hacía pasar a través de una ranura muy estrecha; la longitud de onda calculada fue del orden de  $1\text{Å}$ , pero estos resultados no fueron del todo convincentes. Sin embargo, en 1912, Max Von Laue supuso que si en realidad los rayos  $X$  eran ondas electromagnéticas de esta longitud de onda, sería posible observar su difracción en la estructura regular atómica de los

sólidos, los cuales, según hemos visto, tienen distancias interatómicas de unos pocos angstroms. Laue acudió a dos expertos, W. Friedrich y P. Knipping, para llevar a cabo la experiencia. El resultado fue una sorprendente confirmación de sus ideas, y el comienzo de un campo de investigación, que resolvió el carácter preciso de los rayos  $X$  y la estructura de las redes atómicas de los cristales (French y Taylor, 1982).

El análisis original de Von Laue trató el problema básicamente en función de la difusión de un haz incidente de rayos  $X$  por todos los átomos individuales de la red tridimensional que constituye el cristal. Esto era ya de por sí formidable, pero un poco después, en 1913, W. L. Bragg demostró que los resultados de este análisis son los mismos si se estudian los rayos  $X$  una vez reflejados en una serie de planos paralelos que incluyen muchos átomos. Consideremos, por ejemplo, una distribución atómica que tenga los átomos espaciados por distancias iguales  $a$  lo largo de la dirección  $x$  y distancias iguales  $b$  a lo largo de la dirección  $y$ . Además de estas direcciones principales  $x$  e  $y$ , existirán otros planos que son ricos en átomos. Bragg demostró que las reflexiones intensas de rayos  $X$  ocurrirán si, los rayos reflejados de los planos sucesivos poseen una diferencia de camino igual a un número entero de longitudes de onda. Si el espacio de los planos es  $d$ , tenemos la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n=1,2,3\dots) \quad (\text{II.1})$$

donde  $\theta$  es el ángulo formado entre los rayos incidentes o reflejados y la dirección de los planos en cuestión. Para rayos  $X$  de una longitud de onda determinada, esto define ángulos particulares  $\theta_n$  para los cuales ocurren reflexiones intensas en los planos elegidos. Basándose en el análisis anterior, W. L. Bragg y su padre (W. H. Bragg) construyeron un espectrómetro de cristal de rayos  $X$  donde el cristal y el detector estaban colocados en mesas giratorias separadas. El mecanismo hacía que el cristal girase siempre la mitad de lo que giraba el detector, de forma que siempre se mantenía la condición de reflexión. El detector era una cámara de

ionización que detectaba una corriente de ionización proporcional a la intensidad de los rayos  $X$  que entraban en él (French y Taylor, 1982).

En 1913, Maurice de Broglie midió el primer borde de absorción. Hizo girar un cristal sobre un eje vertical a razón de 2 grados por hora, al montarlo contra el mecanismo de reloj de un barómetro de grabación. Mediante esta rotación del cristal, la información de las energías de los rayos  $X$  fue grabada en una placa fotográfica para todos los ángulos entre el haz incidente y los planos de difracción. El espectro de línea de rayos  $X$  produjo así líneas y bandas nítidas y difusas. En particular, dos de las bandas de absorción probaron ser los bordes  $K$  de  $Ag$  y  $Br$  contenidos en la emulsión fotográfica (Lytle, 1999).

En 1920, Fricke observó estructura fina por encima de los bordes de absorción de rayos  $X$  trabajando con los bordes  $K$  de compuestos de  $Mg$ ,  $Fe$  y  $Cr$  (Lytle, 1999).

En los siguientes años surgieron varios intentos de explicación teórica, destacando el intento de Kronig con la teoría de orden de largo alcance (LRO) en 1931, basada en las brechas en energía en los límites de la zona de Brillouin. Kronig se vio forzado a confrontar observaciones de estructura fina en ambos cristallitos, que era decididamente largo alcance y de ahí acomodarlo a su teoría; y moléculas, que carecían significativamente de orden de largo alcance y así caían fuera de los límites de su teoría. Con esta deficiencia en la teoría de LRO, Kronig desarrollo en 1932 una teoría de orden de corto alcance (SRO), basada en ondas de dispersión de una fuente puntual. A pesar de los avances en experimentación, el conflicto continuó respecto de la precisión de estas teorías, hasta que en 1962, las mediciones hechas por Nelson, Siegel y Wagner confirmaron la precisión cualitativa de la teoría SRO. Ocho años después, en 1970, Sayers, Stern y Lytle publicaron una exhaustiva teoría de EXAFS de orden de corto alcance de dispersión puntual, seguida un año después por la aplicación exitosa de esa teoría a espectros de  $Fe$ ,  $Cu$  y  $Ge$ . Este fue el último clavo al ataúd de la teoría LRO, y simultáneamente, la transformación de EXAFS de ser una curiosidad científica a

ser una herramienta cuantitativa para determinación de la estructura a nivel atómico (Baker, 2007).

Desde 1970, los avances en tecnología relacionada a XAFS se han acelerado, llevando a investigadores a mejorar la recolección y análisis de datos, el alcance y enfoque de las técnicas experimentales, y en general la accesibilidad a la técnica misma. Con la creciente disponibilidad de fuentes de luz de sincrotrón (a partir de 1973, SSRL) las técnicas de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se desarrollaron como herramientas ampliamente usadas para la investigación de materiales para identificar la estructura local alrededor de los átomos de la muestra de un determinado tipo seleccionado. Ahora, con una tercera generación de fuentes de luz de sincrotrón (Ejemplo: apertura de ESRF [Grenoble] en 1994; Sincrotrón de 3ª generación), es aún más prometedor el avance en el campo, con nuevos descubrimientos justo a la vuelta de la esquina.

## **II.5. Principios y conceptos físico-químicos**

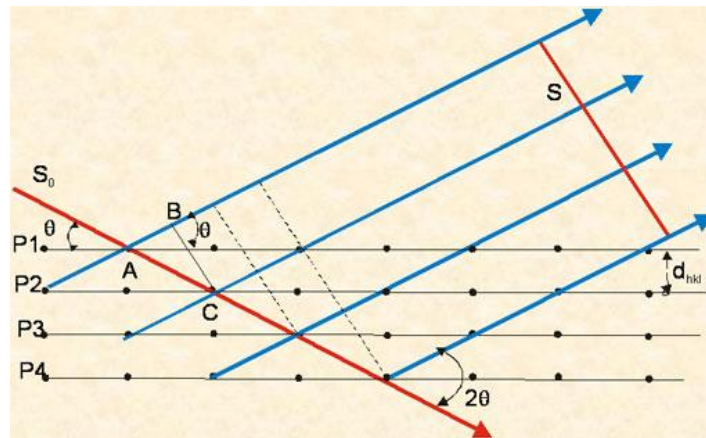
### **Interacción de los rayos X con la materia**

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda ( $\lambda$ ) que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton, con  $\lambda$  ligeramente mayor que la radiación incidente.
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura ( $T$ ) de la muestra. Además la energía de un fotón de rayos X puede arrancar un electrón de las capas

internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de rayos X con una  $\lambda$  característica de ese elemento: fluorescencia.

La Figura 4 muestra una sección en un cristal con sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos  $P1, P2, P3, P4...$  perpendicular al plano del dibujo y separados por una distancia  $d_{hkl}$ . Asumimos que un haz de rayos X perfectamente monocromáticos y paralelos de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre el cristal a un ángulo  $\theta$ , llamado ángulo de Bragg, donde  $\theta$  se mide entre el haz incidente y los planos del cristal considerados.

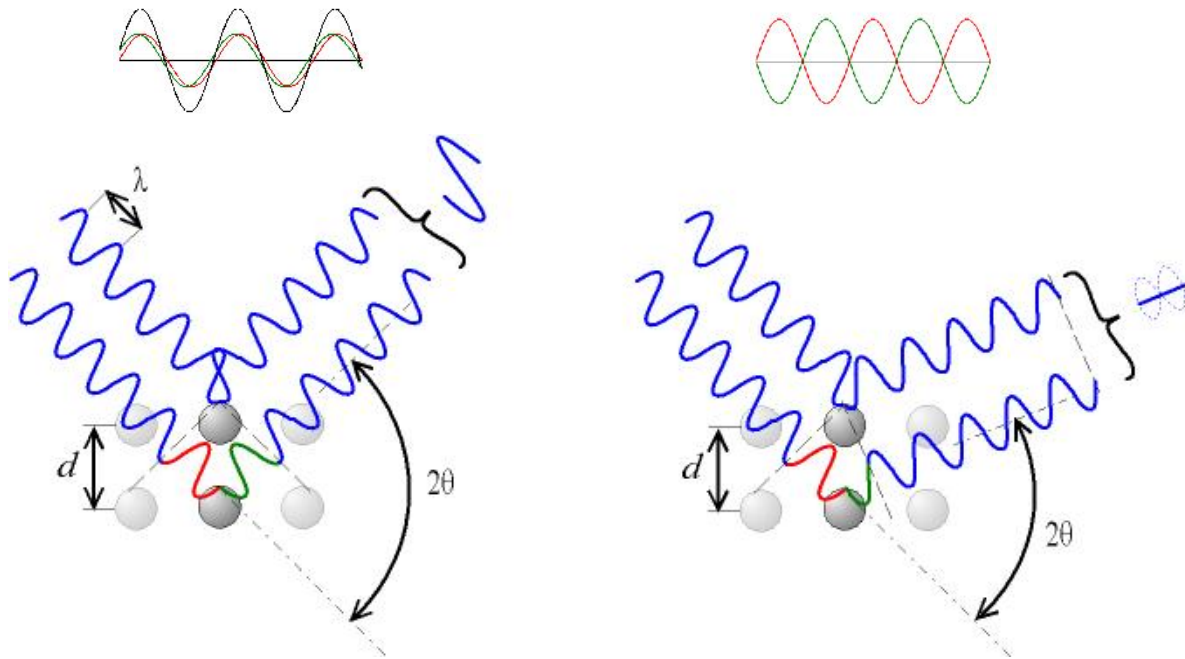


**Figura 4.** Esquema mostrando la dispersión de los rayos X a través de los nodos de una familia de planos paralelos.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la

amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.



**Figura 5.** Adición de ondas: cuando las ondas están desfasadas, se aniquilan mutuamente; cuando están en fase, se amplifican. Obtenida de [https://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Bragg](https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg).

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es  $2d\text{sen}\theta$  donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación  $2\theta$ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg, mencionada previamente,  $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ .

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos  $X$  por todos los planos del cristal a un ángulo  $\theta$  del haz incidente y separados entre sí por la distancia  $d$  que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan “reflexiones”. Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Es conveniente recordar dos hechos:

- a) el haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanarios.
- b) el ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ . Este se denomina ángulo de difracción y es éste el que habitualmente se mide experimentalmente.

La difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión, esto se puede deducir de la Ley de Bragg, puesto que  $\text{sen}\theta$  no puede ser mayor de 1:

$$n\lambda / 2d = \text{sen}\theta < 1 \quad (\text{II.2})$$

Por tanto  $n\lambda < 2d$ . El valor más pequeño para  $n$  es 1, por tanto  $\lambda < 2d$ . Para la mayoría de los cristales  $d$  es del orden de 3Å o menor. La Ley de Bragg puede reescribirse de la forma:

$$\lambda = 2(d/n)\text{sen}\theta \quad (\text{II.3})$$

Una reflexión de cualquier orden puede considerarse como una reflexión de primer orden con planos espaciados a una distancia  $d/n$  y por tanto la Ley de Bragg se expresa en la forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{II.4})$$

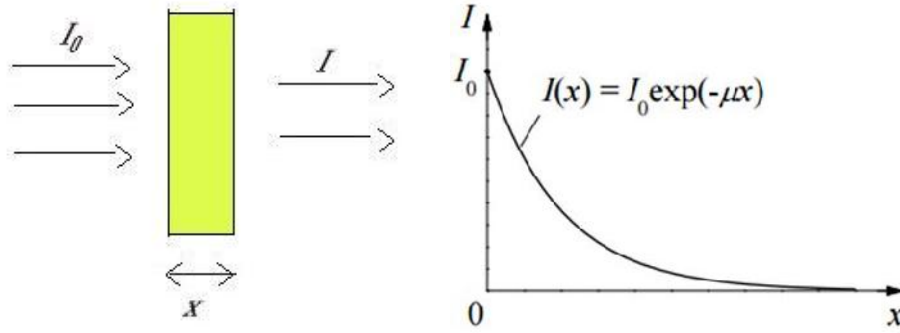
### **Absorción de los rayos X en los materiales**

El siguiente texto hace amplio uso de los contenidos traducidos del capítulo 7 del libro "Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials" (Montero-Cabrera, 2011).

A pesar de que los rayos X son radiación electromagnética, la longitud de onda  $\lambda$  de los mismos es muy corta y por lo tanto su frecuencia  $\nu = c/\lambda$  es muy grande. La energía de los rayos X,  $E_X = h\nu$ , es muy alta. La interacción de los rayos X que produce la difracción es coherente y se trata de forma ondulatoria. Debido a su alta energía, los mecanismos de absorción predominantes de los rayos X son corpusculares, en lugar de ondulatorios.

Si se hace incidir un haz de rayos X sobre un material, y se intenta medir la intensidad del haz después de atravesar ese medio, notaremos que su intensidad ha disminuido, pero nunca se hace cero. A este fenómeno se le llama *atenuación de los rayos X*.





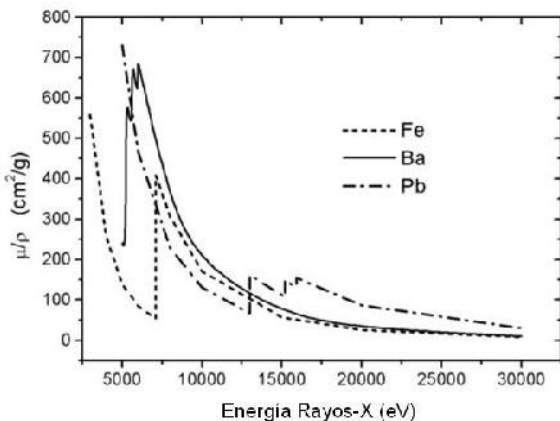
**Figura 6.**  $I_0$ : intensidad del haz incidente;  $I$ : intensidad del haz transmitido;  $x$ : espesor de material atravesado por el haz;  $\mu$ : coeficiente de absorción de rayos X.

Analizando un haz de rayos X paralelos y mono-energéticos que incide perpendicularmente sobre un material (Figura 6.), si llamamos  $I_0$  a la intensidad del haz incidente (en número de fotones por unidad de área),  $I$  a la intensidad del haz transmitido y  $x$  al espesor que se atraviesa, el cambio de intensidad del haz  $\Delta I = I - I_0$  en forma diferencial e integral se expresa según las expresiones:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (II.5)$$

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (II.6)$$

Donde  $dI$  es el cambio diferencial de intensidad del haz al atravesar el espesor diferencial  $dx$ , y la magnitud  $\mu(E)$  se llama *coeficiente de atenuación o de absorción*. El coeficiente de absorción es proporcional a la probabilidad de interacción de los rayos X por uno u otro mecanismo y a la densidad de los objetos que hacen el papel de blanco en esas interacciones, es decir, a la densidad de átomos o de electrones en el material.

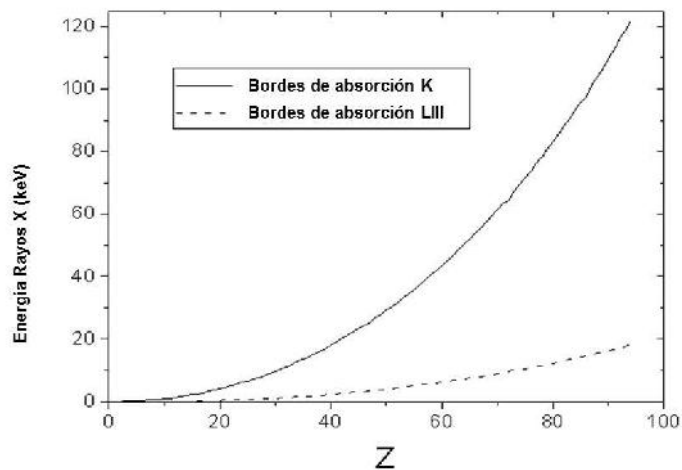


**Figura 7.** Coeficiente de atenuación.  $I_0$ : intensidad del haz incidente;  $I$ : intensidad del haz transmitido;  $x$ : espesor de material atravesado por el haz;  $\mu$ : coeficiente de absorción de rayos X.

El coeficiente de atenuación debido al foto efecto refleja la relación existente entre  $E_X$  y  $B_i$ .  $B_i$  es la energía del borde de absorción, la energía mínima necesaria para crear una vacancia en la capa interna correspondiente del átomo absorbente.

A medida que  $E_X$  va disminuyendo y acercándose a  $B_i$  la probabilidad de interacción aumenta, y  $\mu$  también. Cuando  $E_X = E_0 = B_i$ ,  $\mu$  alcanza su máximo. Para la energía  $E_X$  inmediatamente por debajo de la energía de enlace de cada capa, el coeficiente de atenuación  $\mu$  se hace mínimo, dando el aspecto característico de “diente de sierra”. Este tipo de comportamiento se llama *borde de absorción*, y se corresponde con cada capa electrónica del elemento en cuestión.

La forma que se presenta en la *Figura 7*, del coeficiente de absorción, es propia de átomos aislados. Cuando los átomos absorbentes están en sistemas enlazados el coeficiente de absorción en la zona cercana al borde de absorción presenta *estructura fina*. El valor de la energía de los bordes de absorción  $K$  es proporcional a  $Z^2$ , y es una expresión de la Ley de Moseley. Todos los elementos con número atómico  $Z$  a partir del potasio tienen un borde  $K$  o un borde  $LIII$  entre los 3 y los 35 keV, que son las energías que se pueden obtener en las fuentes de luz de sincrotrón. En la *Figura 8* se presenta la dependencia de la energía de los bordes de absorción  $K$  y  $LIII$  con el número atómico para todos los elementos químicos hasta  $Z=94$ .



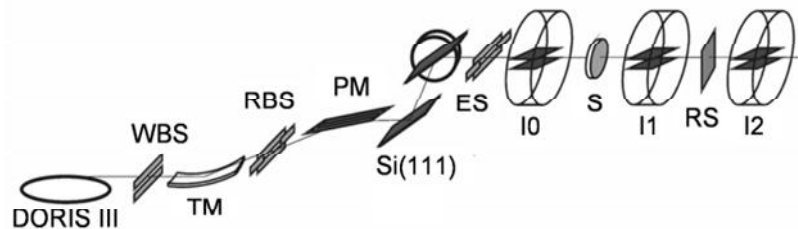
**Figura 8.** Energía de los bordes de absorción  $K$  y  $LIII$  en función del número atómico. Los datos se obtuvieron de (Donovan, 2000).

## II.6. El experimento de EXAFS

El siguiente texto hace amplio uso de los contenidos traducidos del capítulo 7 del libro "Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials" (Montero-Cabrera, 2011).

### Ideas básicas de EXAFS

En un experimento en luz de sincrotrón es necesario contar con un haz de energía controlable a través de un monocromador, que se hace incidir sobre la muestra de estudio. Debe conocerse la intensidad inicial  $I_0$ , la transmitida  $I_1$  y/o la fluorescente  $I_f$ . Es conveniente contar con una calibración de una muestra de referencia, con la intensidad correspondiente  $I_2$ . Un arreglo típico se presenta en la *Figura 9*, que representa un experimento de EXAFS en el sincrotrón DESY de Hamburgo (Welter, et al., 2008).



**Figura 9.** Línea de luz E4 del anillo de almacenamiento DORIS III. TM: Espejo toroidal; PM: espejo plano; WBS: rendija de haz blanco; RBS: rendija de haz reflejado; Si(111): monocromador de doble cristal con salida fija; ES: rendija de salida; I0: cámara de iones para intensidad de haz  $I_0$ ; S: muestra; I1: cámara de iones para determinación de transmisión a través de la muestra; RS: muestra de referencia; I2: cámara de iones para determinación de transmisión a través de la muestra de referencia.

El coeficiente de atenuación  $\mu(E)$  se puede determinar en el modo de transmisión (Kincaid y Eisenberger, 1975; Lytle, et al., 1975), donde de acuerdo con la expresión (II.6) se deduce de

$$A = \mu(E)x = \ln(I_0 / I_1) \quad (\text{II.7})$$

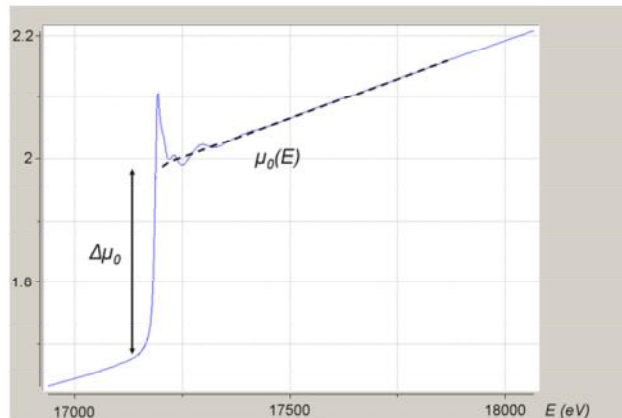
La magnitud  $A$  es conocida en espectrometría como *absorbancia*. El coeficiente  $\mu(E)$  también se determina en el modo de fluorescencia (Jaklevic, et al., 1977), donde la intensidad de haz fluorescente  $I_f$  cumple aproximadamente

$$\mu(E) \propto I_f / I_0 \quad (II.8)$$

Para enfocarse en las oscilaciones de  $\mu(E)$  dependientes de la energía se define la función de EXAFS (Stern, 1974; Koningsberger y Prins, 1988) a través de

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (II.9)$$

en donde se ha sustraído la función suave de *fondo del átomo desnudo*  $\mu_0(E)$  y dividido por la *altura del borde de absorción*  $\Delta\mu_0(E)$  para normalizar a 1 el evento de absorción. En la *Figura 10* se representa gráficamente el significado de ambos parámetros.

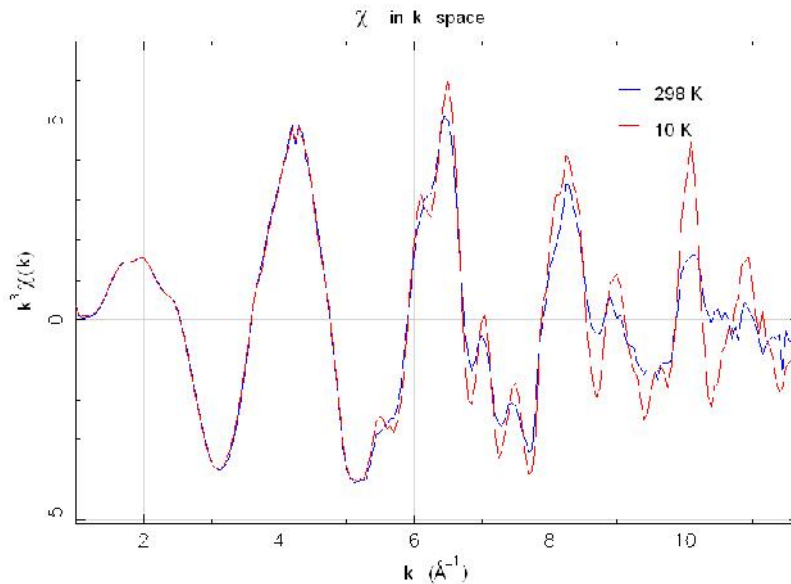


**Figura 10.** Espectro promedio sin procesar de fluorescencia de la absorción de rayos X de uranio electro-depositado en una placa de acero inoxidable. La curva discontinua corresponde al fondo suave  $\mu_0(E)$  de los átomos de uranio sin vecinos (calculado) y  $\Delta\mu_0$  es la altura del borde de absorción.

El fenómeno de EXAFS es consecuencia de una interferencia que depende de la naturaleza ondulatoria de fotoelectrón. Por ello se representa la función de EXAFS en términos del número de onda del fotoelectrón,  $k$ , en lugar de en la energía del rayo X:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (II.10)$$

y el espectro resultante se multiplica por  $k^2$  o  $k^3$  para amplificar las oscilaciones en la zona de  $k$  grandes (Eisenberger y Kincaid, 1978), como se presenta en la *Figura 11*:



**Figura 11.** Función de EXAFS  $\chi(k)$  del borde de absorción K del Fe en cerámicas de Aurivillius a 10 K y 298 K, multiplicado por  $k^3$ .

Para extraer información del espectro de EXAFS se utiliza la “*ecuación de EXAFS*” (Sayers, et al., 1971):

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j F_j(k) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)], \quad (\text{II.11})$$

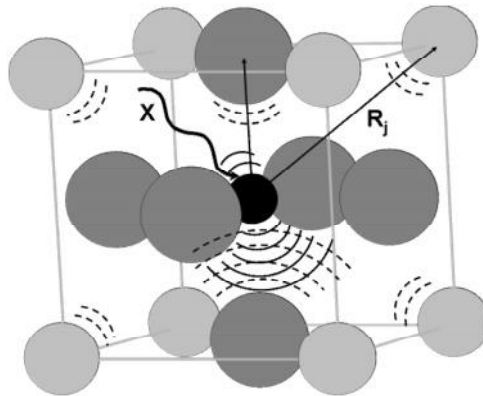
donde  $F_j(k)$  y  $\delta_j(k)$  son la *amplitud y corrimiento de fase* de la onda del fotoelectrón dispersado, que refleja propiedades de los átomos vecinos al dispersar el fotoelectrón. Si conocemos esas propiedades, se pueden determinar:

- $R_j$  – la distancia a los átomos vecinos,
- $N_j$  – el número de coordinación de los átomos vecinos y
- $\sigma_j$  – la desviación cuadrática media de la distancia a los vecinos.

Las propiedades  $F_j(k)$  y  $\delta_j(k)$  dependen del número atómico  $Z$ , así que se puede determinar la especie de los átomos vecinos. La ecuación de EXAFS se completa teniendo en cuenta los procesos de pérdidas por dispersión inelástica del fotoelectrón en su movimiento hasta el átomo vecino y de regreso. Se introduce

para ello el parámetro  $\lambda(k)$ , o recorrido libre medio del fotoelectrón. Y también se introduce un “término de reducción de la amplitud”  $S_0^2$ . Los parámetros  $\lambda(k)$  y  $R^{-2}$  son los que confieren el carácter local a EXAFS (hasta distancias del orden de los 0.8 nm). El carácter sinusoidal de la función nos permite hacer la transformada de Fourier (*FT*) del espectro experimental (Sayers, et al., 1971; Stern, et al., 1975), que da diferentes frecuencias correspondientes a las distancias de las esferas de coordinación.

Las oscilaciones de  $\mu(E)$  resultan de la interferencia de las ondas emergente y retrodispersadas del fotoelectrón. Una representación de esas ondas aparece en la *Figura 12*.



**Figura 12.** El átomo negro absorbe un rayo X y libera un fotoelectrón, el cual interactúa y se dispersa de  $N_j$  vecinos a una distancia  $R_j$ . Las ondas del fotoelectrón interfieren y producen las oscilaciones en el coeficiente de absorción de rayos X. También son posibles los efectos de dispersión múltiple.

El modelo para la descripción del fotoelectrón es el siguiente:

- Sale del átomo absorbente como una onda esférica
- Viaja una distancia  $R$  y se dispersa en el átomo vecino, obteniendo de éste una *amplitud de dispersión*  $F(k)$  y un *corrimiento de fase*  $\delta(k)$ ; y
- Regresa al átomo absorbente como una onda esférica, viajando nuevamente esa distancia  $R$ .

La función de EXAFS entonces adquiere las características de esa función de onda del fotoelectrón dispersado por los  $N$  átomos vecinos a la distancia de

coordinación  $R$ . Si tenemos en cuenta que pueden ser átomos de distinta especie y a diferentes distancias:

$$\chi(k) = \sum_j N_j \left[ F_j(k) e^{i\delta_j(k)} \right] \frac{e^{i2kR_j}}{kR_j^2} + \text{complejo conjugado} \quad (\text{II.12})$$

Los átomos tienen vibraciones alrededor de la posición de equilibrio y estas deben tomarse en cuenta. Ha sido señalado (Teo, 1986) que el fenómeno de EXAFS toma lugar en un tiempo más corto que el movimiento de los átomos, pero el experimento de EXAFS requiere un tiempo mucho mayor, y el espectro refleja el promedio sobre la configuración atómica. Tomando el promedio de los desplazamientos relativos instantáneos de los átomos desde la posición de equilibrio, solo necesita considerarse el componente que se encuentra en la dirección de enlace de equilibrio. Asumiendo oscilaciones armónicas, el término exponencial se convierte en

$$e^{i2kR_j} e^{-2k^2\sigma_j^2} \quad (\text{II.13})$$

donde  $\sigma^2$  es el llamado factor Debye-Waller ( $DW$ ).

Con palabras,  $\sigma^2$  de XAFS informa acerca del desorden en las distancias interatómicas mientras que  $u^2$  de XRD informa sobre el desorden en los sitios cristalinos. Con la inclusión del factor de  $DW$  de (II.13) y teniendo en cuenta el conjugado complejo de la ecuación anterior (II.12), para obtener una expresión real, la función  $\chi(k)$  queda

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (\text{II.14})$$

La dispersión múltiple consiste en la propagación de la onda del fotoelectrón de un átomo vecino a otro antes de regresar al átomo emisor. La dispersión múltiple es tomada en cuenta para cálculos precisos del coeficiente de absorción en materiales. En el caso particular cuando los átomos se encuentran en una

trayectoria lineal, la dispersión múltiple puede ser mayor en magnitud que las contribuciones de la retrodispersión (Lee y Pendry, 1975). Este caso es llamado *efecto enfocado*.

## Métodos experimentales en EXAFS

A continuación un breve resumen de los requerimientos de los experimentos para la aplicación de EXAFS en las muestras a estudiar.

Se busca obtener la señal XAS para medir la dependencia de energía del coeficiente de absorción  $\mu(E)$  en y por encima del borde de absorción de un elemento seleccionado. Recapitulando sobre las formas de obtener esas señales, se tiene la expresión

$$A = \mu(E)x = \ln(I_0 / I_1) \quad (\text{II.15})$$

para obtener el coeficiente de absorción de los rayos X en el modo de transmisión, y la expresión

$$\mu(E) \propto I_f / I_0 \quad (\text{II.16})$$

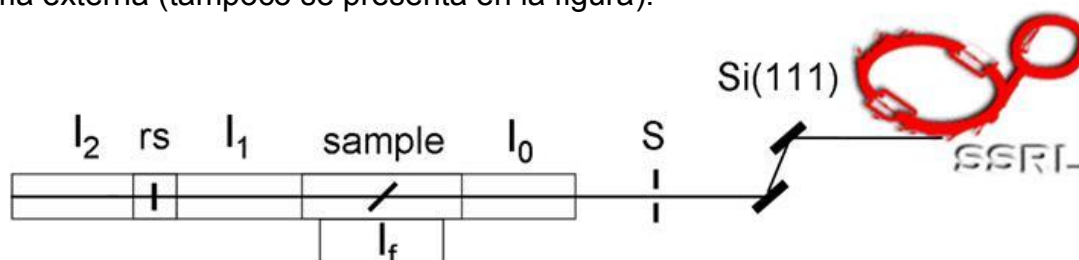
para obtenerlo en el modo de fluorescencia.

Se asume que los laboratorios de luz de sincrotrón disponen de haces suficientemente intensos, colimados y sintonizables para las necesidades de los experimentos con muestras sintéticas. En los experimentos de EXAFS se necesita variar la energía del haz incidente sobre la muestra mediante un monocromador con una resolución de 1 eV en la zona que va desde los 3 hasta los 40 keV. En general no siempre este intervalo tan amplio está accesible en el mismo canal, o un sincrotrón. La energía de los rayos X del sincrotrón depende de la energía de los electrones en los anillos de almacenamiento y de los campos magnéticos de los electroimanes curvos, wiglers y onduladores del haz en cuestión.



La amplitud del efecto de  $\chi(k)$  es  $\approx 10^{-2}$  o menor. Por lo tanto, la relación señal/ruido tiene que tener mejor calidad que esa relación, digamos, unas 10 veces. Esto implica que los haces deben ser intensos en la zona de energía de interés y que los detectores deben ser lineales.

Un experimento XAFS a temperatura ambiente es sorprendentemente “sencillo”. En la *Figura 13* se muestra un esquema de la instalación en la línea de luz 4-3 del SSRL. El haz que produce el sincrotrón se hace incidir sobre la muestra de estudio. Los detectores permiten determinar la intensidad inicial  $I_0$ , la transmitida  $I_1$  y/o la fluorescente  $I_f$ . La intensidad  $I_2$  informa sobre la muestra de referencia. Los ajustes de colimación y posición de la muestra frente al haz se obtienen modificando la posición relativa entre el monocromador y la rendija (no se muestran en el esquema). Si se requieren cambios de temperatura con un criostato se instala de forma externa (tampoco se presenta en la figura).



**Figura 13.** Esquema de la línea de luz 4-3 del Laboratorio de radiación de sincrotrón de Stanford (SSRL). El logotipo de SSRL representa el anillo de almacenamiento SPEAR3, Si(111)-monocromador, S-rendijas,  $I_0$ -cámara de ionización del haz incidente, sample- cámara para la muestra,  $I_f$ -detector de fluorescencia (Lytle),  $I_1$ -cámara de ionización de transmisión, rs - cámara para la muestra de referencia,  $I_2$ -cámara de ionización de referencia.

Los detectores más usados en XAFS son las cámaras de ionización, a las que se hace atravesar el haz de rayos X a lo largo, con el fin de obtener la mayor señal de ionización posible. Las cámaras de ionización son una forma de detección de la radiación en régimen de corriente. También se usan detectores de semiconductores para detectar la fluorescencia de rayos X.

Después de obtener las intensidades  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_f$  en función de la energía  $E$ , que generalmente se monitorea automáticamente en el programa del haz del sincrotrón, hay que procesar los datos.

### III. HIPÓTESIS

La maguemita de  $\gamma\text{-FeCrO}_3$  muestra orden cercano de las vacancias y éste se puede verificar mediante un experimento de estructura fina de la absorción de rayos X.

### IV. OBJETIVOS

#### IV.1. Objetivo General

Determinar, a través del análisis de la estructura fina de la absorción de rayos X, información acerca del orden local en la estructura cristalina del compuesto  $\gamma\text{-FeCrO}_3$  estequiométrico.

#### IV.2. Objetivos Específicos

- Elaborar un modelo de maguemita de *Fe-Cr* a partir del propuesto en la literatura para la maguemita de *Fe* puro.
- Procesar los espectros experimentales de la zona extendida de la estructura fina de la absorción de rayos X (EXAFS) de los bordes de absorción *K* del *Fe* y del *Cr* del compuesto  $\gamma\text{-FeCrO}_3$  mediante software apropiados.
- Comparar los resultados de los modelos desordenado y ordenado mediante los parámetros de ajuste *R* y chi cuadrado.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

### V.1. Software utilizado

*IFEFFIT*. Es un conjunto de programas interactivos para análisis de XAFS. Combina algoritmos de análisis de XAFS, de alta calidad y bien probados, herramientas para manipulación general de datos, y despliegado gráfico de datos. Existen varias interfaces gráficas de usuario que usan la librería de *IFEFFIT*, incluyendo a *ATHENA*, y *ARTEMIS*. *IFEFFIT* y estas “GUI’s” se encuentran en activo bajo desarrollo, pero han sido lo suficiente bien probadas y están listas para usarse (Newville, 2001).

*FEFF*. Es un programa automatizado para cálculos ab initio de dispersión múltiple de estructura fina de la zona extendida de la absorción de rayos X (EXAFS), de la zona cercana al borde de absorción de rayos X (XANES) y de otros varios espectros para grupos de átomos. El código produce amplitudes de dispersión y las fases utilizadas en muchos códigos modernos de análisis XAFS, así como otras propiedades. *FEFF8* mejora respecto a versiones anteriores de *FEFF* incluyendo cálculo auto-consistente del potencial para proporcionar transferencia de carga y una estimación más precisa del nivel de Fermi. También incluye cálculos de dispersión múltiple completos para mejorar los cálculos para XANES, donde las expansiones en serie de dispersión múltiple pueden dejar de converger. Las mejoras en *FEFF 8.4* simplifican los cálculos dependientes de la proyección del spin y puede incluir el tratamiento mejorado de los efectos de campo de la vacancia en el átomo absorbente y local. *FEFF8* ahora incluye *JFEFF*, una interfaz gráfica de usuario para *FEFF 8.4* (Ankudinov, et al., 2002).

*ATHENA*. es una interfaz gráfica de usuario para el procesamiento de datos de EXAFS. Maneja la mayoría de las funciones de interés para el manejo de datos,

incluyendo depuración de errores, alineación, fusión, remoción de fondo, transformadas de Fourier, entre otras cosas (Ravel y Newville, 2005).

*ARTEMIS*. Es una interfaz gráfica de usuario para ajuste de datos de EXAFS, que usa estándares teóricos a partir de *FEFF* y el modelado sofisticado de datos en conjunto con la visualización flexible de los datos y el análisis estadístico. *ARTEMIS* incluye interface con *ATOMS* y *FEFF* (Ravel y Newville, 2005).

*ATOMS*. Es un programa que provee funcionalidad cristalográfica para quienes realizan espectroscopia de absorción de rayos X. Su función primaria es generar archivos de entrada para el popular código teórico de XAFS, el *FEFF*, a partir de datos cristalográficos. Éste puede producir también otras listas útiles de coordenadas atómicas, hacer cálculos usando tablas de coeficientes de absorción, y algunas otras funciones de interés. *ATOMS* genera los archivos de entrada *FEFF.INP*, para materiales cristalinos (Ankudinov, et al., 2002).

## **V.2. Procesamiento de espectros experimentales hasta obtener la función de EXAFS**

El siguiente texto hace amplio uso de los contenidos traducidos del capítulo 7 del libro "Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials" (Montero-Cabrera, 2011).

Las técnicas de procesamiento de los espectros con la información de las intensidades  $I_0$ ,  $I_1$  así como  $I_f$  están reportadas desde hace más de 40 años (Sayers, et al., 1971) y se han refinado con el tiempo. Actualmente se puede acceder a información muy detallada a través de documentos y *tutoriales* en Internet, a través de la página web [xafs.org](http://xafs.org) (Newville, 2007), muy directamente relacionada con *The International X-ray Absorption Society* (IXAS). También las fuentes de radiación de sincrotrón suelen tener apartados dedicados a XAFS y a

su procesamiento. Tanto la IXAS, la International *Union of Crystallography* (IUCr) como los sincrotrones, organizan escuelas periódicas para explicar y hacer prácticas de XAFS asistidos por especialistas en la materia. Los textos de estas escuelas forman parte del acervo de [xafs.org](http://xafs.org).

Actualmente los espectros se elaboran mediante programas de computadora del tipo *GUI* (o interfaz gráfica de usuario), como la hemos llamado más arriba. Estos programas permiten aplicar algoritmos y criterios recomendados, dando opción al usuario de aceptar o modificar parámetros de procesamiento y de elaboración de gráficos, directorios de lectura y de grabado de información además de otras facilidades. En este sentido, estos programas hacen el papel de hojas de cálculo especializadas en el procesamiento de espectros para XAFS. En la citada página [xafs.org](http://xafs.org), a la fecha de realización de este trabajo, en la sección [xafs.org/software](http://xafs.org/software) había más de 30 programas registrados, entre ellos *ATHENA* (Ravel y Newville, 2005), para procesamiento en diferentes aspectos.

A continuación se resumen los pasos automatizados por los programas de procesamiento de datos de medición para obtener  $\mu(E)$  y después  $\chi(k)$ :

1. Lectura de las intensidades  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_f$  así como  $I_2$  para obtener el coeficiente de absorción de rayos X,  $\mu(E)$ . Estos datos se encuentran estructurados en los archivos de salida de aparatos de medición como los de los sincrotrones.
2. Corrección de posibles errores sistemáticos debidos a los monocromadores (*deglitching*).
3. Determinación de  $E_0$  mediante la primera derivada de  $\mu(E)$  o a partir de una referencia.
4. Promedio de las múltiples mediciones para obtener el espectro  $\mu(E)$  representativo (*merge*).
5. Corrección por auto-absorción o por tiempo muerto de los detectores de semiconductores, si es necesario, en el caso de espectros de fluorescencia.
6. Sustracción de una función suave de pre-borde, para remover fondo instrumental y absorción de otros bordes. Esto ayuda a localizar  $\Delta\mu_0(E_0)$ .

7. Normalización del  $\mu(E)$  obtenido para el intervalo 0 a 1, usando  $\mu_{norm}(E) = \mu(E)/\Delta\mu_0(E_0)$ .
8. Obtener el fondo post-borde (abstracción del átomo absorbente desnudo) usando una función “spline” y sustrayendo esta  $\mu_{norm}(E)$  para obtener  $\chi(E)$ .
9. Aislamiento de las oscilaciones de la estructura fina, transformando  $E$  en  $k$ , para producir  $\chi(E) \rightarrow \chi(k)$ , la función de EXAFS.
10. Las amplitudes de  $\chi(k)$  disminuyen rápidamente al aumentar  $k$ , pero los efectos están presentes en la función. Se multiplica  $\chi(k)$  por  $k^2$  o  $k^3$  para localizar mejor los efectos a grandes  $k$ .
11. Se hace la Transformada de Fourier (FT) de  $\chi(k) \rightarrow \chi(R)$ . Debe recordarse que la FT es una función compleja y que ambas partes, real e imaginaria, se usarán después en la elaboración de los resultados. La FT  $\chi(R)$  permite identificar, en general, las distancias a las esferas de coordinación alrededor del átomo absorbente. Éstas vienen dadas por las posiciones de los máximos, corregidas por el corrimiento de fase  $\delta$ . A la FT se le llama también función de distribución radial.
12. La  $\chi(k)$  de EXAFS es una suma de ondas sinusoidales discretas. Multiplicando la onda sinusoidal discreta por una función escalón o *ventana*  $\Omega(k)$  que gradualmente incrementa la amplitud de los datos se suaviza la FT de los datos (Sayers y Bunker, 1988) para obtener  $\chi(R)$ . La transformada de Fourier se vería como sigue:

$$\chi(R) = \text{FT}[\chi(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{i2kR} k^w \chi(k) \Omega(k) \quad (\text{V.1})$$

13. Una vez realizados todos estos pasos, se está listo para aplicar un modelo para la interpretación de los resultados del experimento, mediante métodos empíricos o la aplicación de programas que modelan la ecuación de EXAFS a partir de primeros principios (*ab initio*).

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1. Modelo de la maguemita $FeCrO_3$

Respecto al  $Fe$  y  $Cr$ , es razonable esperar que  $Cr^{3+}$ , como un catión  $t2g^3$ , debería ubicarse en las posiciones octaédricas, mientras el  $Fe^{3+}$ , un catión  $t2g^3 eg^2$  en una configuración de alto spin, pudiera estar tanto en posiciones octaédricas como tetraédricas. Este modelo está comprobado esencialmente mediante difracción de rayos X en el sincrotrón (García-Guaderrama, et al., 2015).

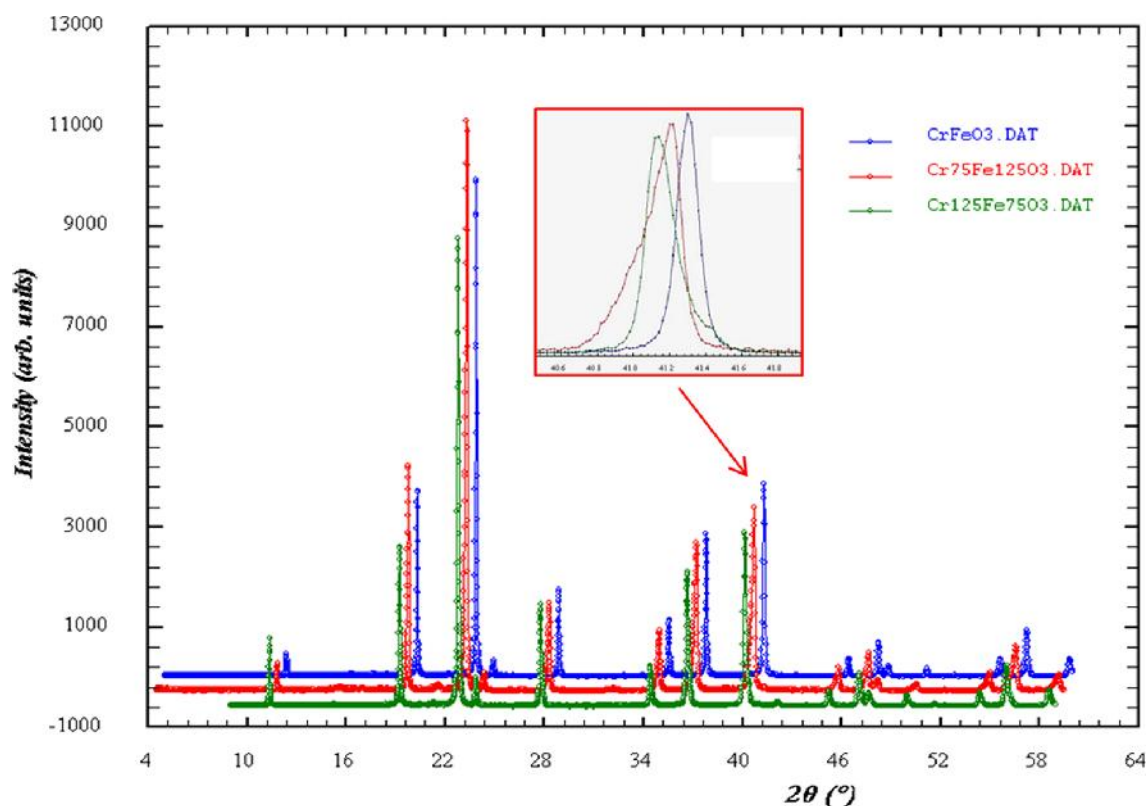


Figura 14. DRX de muestras de  $\gamma-Fe_{2-x}Cr_xO_3$  con ( $x = 0.75, 1.00, 1.25$ ). Tomado de (García-Guaderrama, et al., 2015).

## VI.2. Procesamiento de espectros

En las Figuras 15 a la 20 aparecen las secuencias de imágenes del procesamiento de espectros del experimento de EXAFS de la maguemita de fierro-cromo estequiométrica  $FeCrO_3$  estudiada en el canal 4-3 del SSRL. Se estudiaron los bordes de absorción  $K$  del  $Fe$  y del  $Cr$  a temperatura ambiente (Montero-Cabrera, et al., 2008). En las figuras aparece la secuencia de procesamiento de las intensidades  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_f$  en función de la energía  $E$  hasta la elaboración de los espectros de absorción del  $Fe$  y del  $Cr$  que utilizamos después en el modelo.

En resumen, los pasos realizados fueron los siguientes:

1. Lectura de las intensidades  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  y  $F_f$  (Lytle) que se encuentran dentro de ficheros de salida .DAT generados por el equipo del SSRL después de efectuar las mediciones correspondientes durante el experimento.

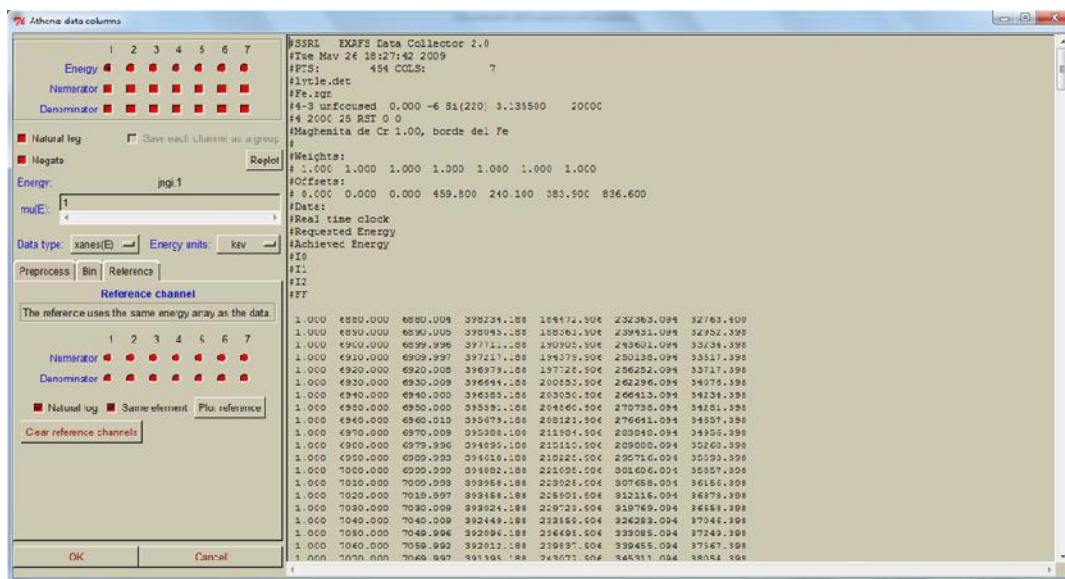


Figura 15. Introducción de datos experimentales de las muestras de  $FeCrO_3$  estudiadas en SSRL para pre-procesamiento de los espectros en ATHENA.



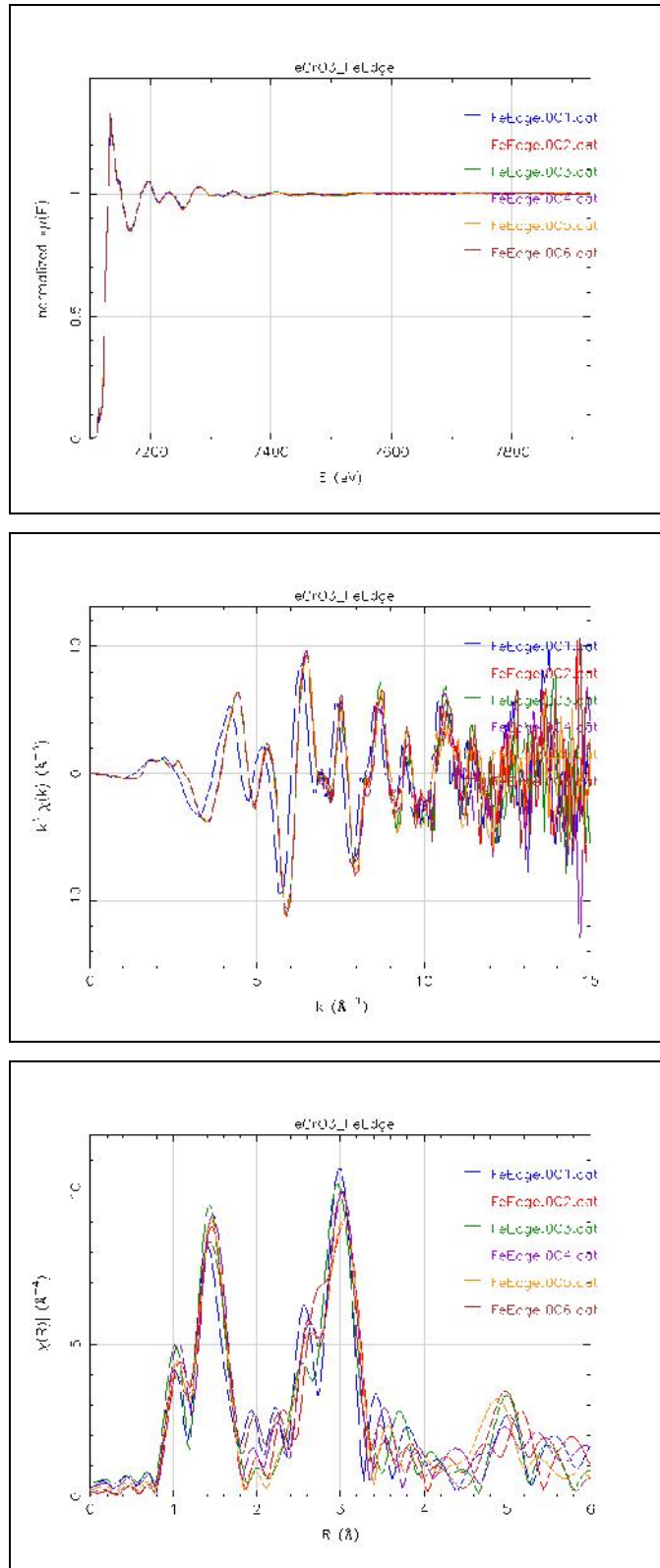


Figura 16. Espectros individuales de  $FeCrO_3$  de las mediciones efectuadas en SSRL.

2. Calibración de espectros de entrada.
3. Alineación de espectros y determinación de  $E_0$ .
4. Obtención del “merge”, espectro  $\mu(E)$  con el promedio de las múltiples mediciones.

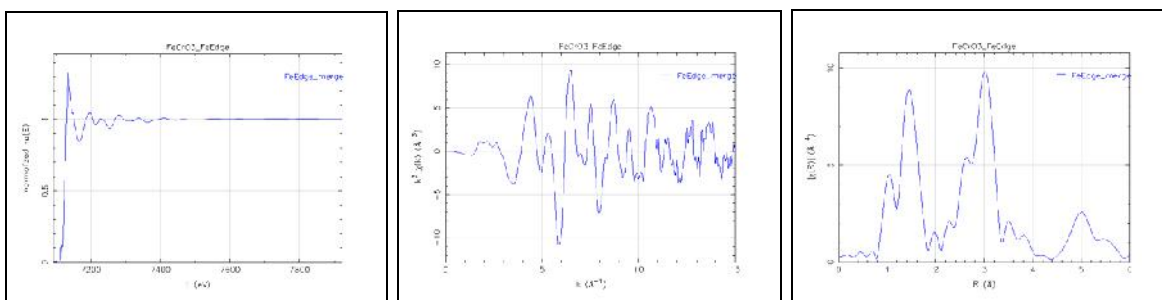
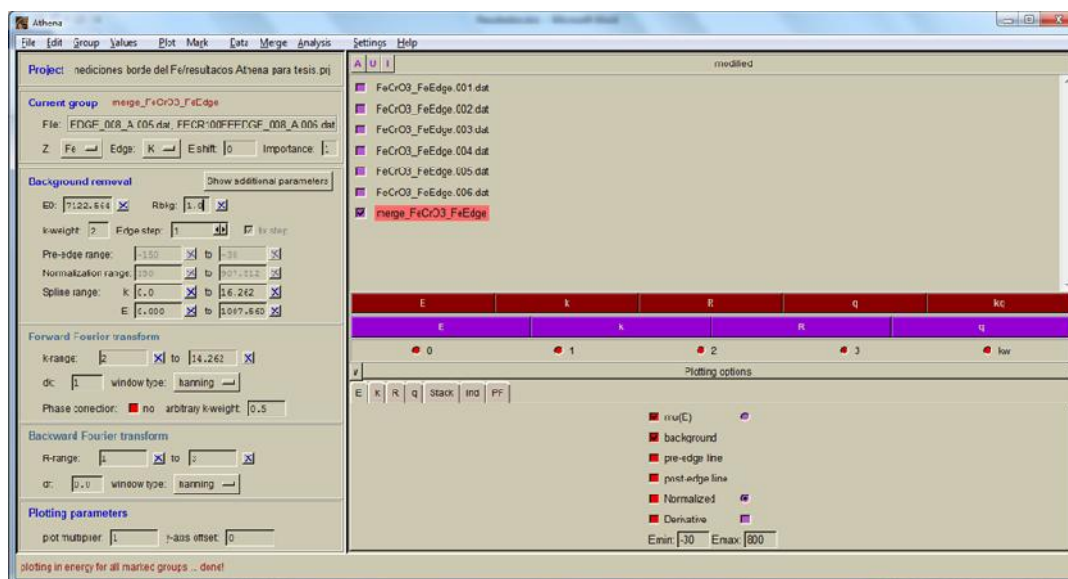


Figura 17. Obtención del espectro promedio de los datos experimentales en ATHENA.

5. Se ajustó el valor de  $r_{bkg}$  a un valor que determine mejor el fondo instrumental y el ruido en la zona del pre-borde, obteniendo una transición suave del espectro hacia la primera esfera de coordinación.
6. Se exportó el espectro con mejor ajuste (*Copy 1 of FeEdge\_merge*) con el fin de utilizarlo en el software ARTEMIS para un primer ajuste del modelo en la primera esfera de coordinación.

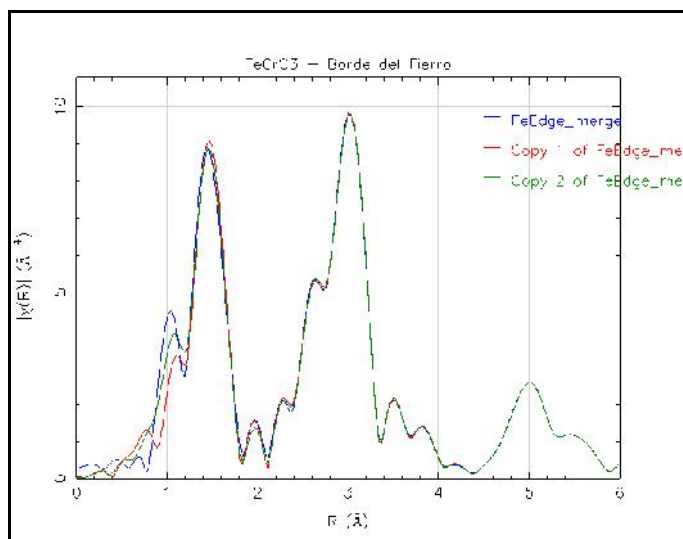


Figura 18. Comparación de espectros calculados respecto del experimental, borde del Fe.

- Se determinó que el valor de energía ( $E_0$ ) que proporciona el mejor ajuste respecto del estándar para el caso del Fe como átomo absorbente es 7130 eV. Este espectro se exportó como fichero .CHI para ser usado como archivo de entrada en el programa ARTEMIS como estándar de ajuste para el modelo teórico que se planteó como objetivo de la investigación.

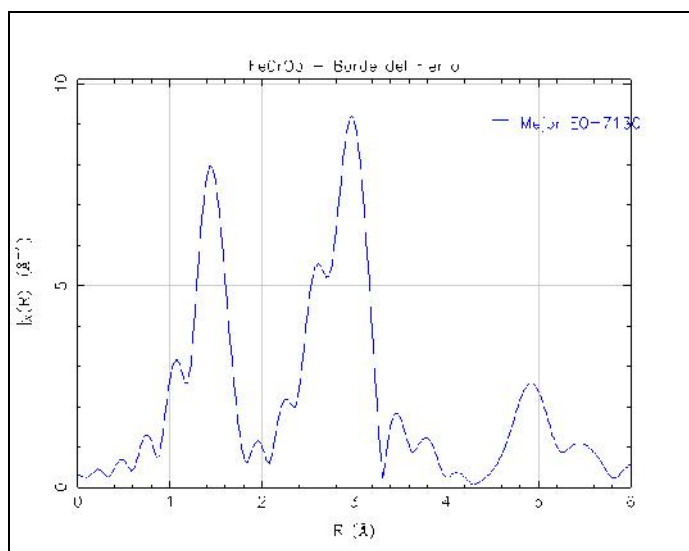


Figura 19. Espectro resultante con el mejor ajuste, borde del Fe.

8. Para el caso del *Cr* como átomo absorbente, se determinó que el valor de energía ( $E_0$ ) que proporciona el mejor ajuste respecto del estándar es 6003 eV.

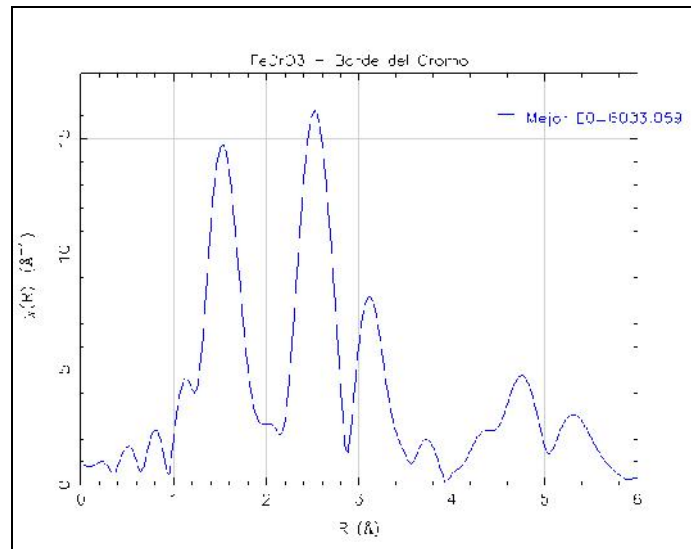
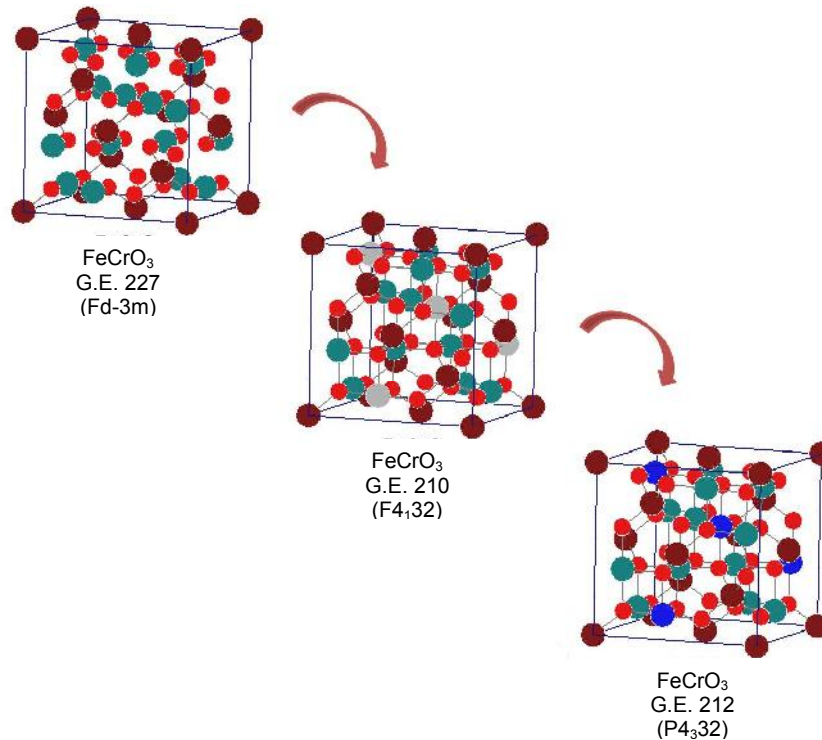


Figura 20. Espectro resultante con el mejor ajuste, borde del *Cr*.

### VI.3. Ajuste (fitting) de los modelos teóricos contra los espectros obtenidos de los datos experimentales de $\text{FeCrO}_3$ estequiométrica 50%-50%

A continuación se describe la secuencia del procesamiento de los modelos teóricos planteados para ajustarlos a los espectros de *Fe* y *Cr* obtenidos en la sección anterior a ésta. Se elaboraron 3 modelos diferentes en cuanto a la distribución de las vacancias dentro de la estructura espinela, siendo el primero un modelo semejante a la estructura de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), para tomarlo como punto de partida de este estudio. El este primer modelo no se definieron vacancias específicas sino vacancias promedio. De esta forma se considera un caso particular de una estructura con vacancias desordenadas. El segundo modelo planteado parte del mejor ajuste logrado en el primer modelo. Contempla el mismo concepto de distribución promedio de vacancias pero con tendencia preferencial a que las vacancias no ocupen los sitios *L1*, *L4*, *L7* y *L10*, definidos como los sitios que permanecen ocupados (no vacancias) para el modelo ordenado planteado por

(Grau-Crespo, et al., 2010). Por último se plantea un tercer modelo en cuya estructura se define una distribución ordenada de las posiciones de las vacancias, correspondiente con el modelo presentado por Grau-Crespo. Aquí las vacancias están ubicadas con certeza en los sitios  $4b$  de la estructura  $P4_332$ , con excepción de  $L1$ ,  $L4$ ,  $L7$  y  $L10$ , los cuales están ocupados por  $Fe$  en el caso citado, y en el nuestro, tanto por  $Cr$  como por  $Fe$ . Dicha distribución ordenada de vacancias representa la configuración de menor energía.



**Figura 21.** Modelos sucesivos para interpretación de EXAFS y la ocupación de las vacancias. A la derecha el modelo con Grupo Espacial  $P4_332$ . Los sitios octaédricos  $L1$ ,  $L4$ ,  $L7$  y  $L10$  correspondientes a los sitios Wyckoff  $4b$  (mostrados en azul) están siempre ocupados por  $Cr(3+)$  o  $Fe(3+)$ .

En resumen, el estudio consistió en lo siguiente:

1. Se introdujeron al proyecto de *ARTEMIS* los espectros experimentales de absorción de  $Fe$  y  $Cr$ , obtenidos en la fase anterior mediante *ATHENA*.
2. En la sección *ATOMS*, se introdujo la información estructural de la muestra de estudio para generar las posiciones atómicas. En nuestro caso se modeló la estructura espinela de la maguemitita de hierro-cromo  $FeCrO_3$ . La

información que se introdujo fue la unidad asimétrica, el parámetro reticular, el grupo espacial, el tamaño del “cluster” y se definieron cuáles de los átomos serían considerados como absorbentes o “core”. En primer lugar se consideró como absorbente al *Fe* ocupando un sitio tetraédrico (0.125, 0.125, 0.125).

3. *ARTEMIS* calcula entonces las posiciones atómicas y las define en el fichero *FEFF.INP*. Debido a que a la fecha de elaboración de esta tesis *ARTEMIS* y *FEFF* no tienen la capacidad de interpretar información atómica de ocupación dividida (parcial), fue necesario modificar manualmente las posiciones atómicas de sitios octaédricos ocupados potencialmente de manera compartida tanto por *Fe* como por *Cr* para mantener la estequiometría 50%-50% de *Fe* y *Cr*. De igual forma, *ATOMS* aún no tiene la capacidad de definir automáticamente sitios atómicos desocupados (llámese vacancias) por lo que fue necesario hacer modificaciones “a mano” de los ficheros *FEFF* con el propósito de crear huecos en la estructura del fichero, o dicho de otra forma, definir átomos “grises” que representaran dichas vacancias.
4. Se definieron dos ficheros *FEFF.INP* teóricos para ser ajustados respecto del espectro del *Fe*. En ambos *FEFF* el absorbente es un sitio ocupado por *Fe*, sin embargo, uno de ellos es un sitio de coordinación tetraédrica y el otro es un sitio de coordinación octaédrica. Para el espectro del *Cr*, se definió un solo fichero *FEFF* debido a que el modelo considera que el *Cr* solo ocupa sitios de coordinación octaédrica en la estructura atómica. De ahí la complejidad de este estudio para ajustar al mismo tiempo 2 elementos absorbentes en sitios de coordinación distinta (tetraédricos y octaédricos) respecto de dos espectros de absorción distintos (*Fe* y *Cr*) y con una estructura de vacancias por validar (ordenada o desordenada). Cabe mencionar que la información experimental de los bordes de absorción de *Cr* y *Fe* aporta más información de la realidad estructural, por

eso es apropiada la introducción de la mayor complejidad en el procesamiento.

5. Se ejecutó la función “*FEFF calculation*” para cada fichero *FEFF.INP*. Esta función genera los “*paths*” o trayectorias de dispersión desde el absorbente a los átomos alrededor de éste y entre los mismos átomos vecinos (dispersiones múltiples), calcula las distancias al absorbente y la contribución parcial al espectro, entre otras interacciones interatómicas. En este mismo paso, se selecciona la cantidad de *paths* a importar y considerar en el modelo. Se seleccionan tantos *paths* como se desee de acuerdo a la distancia máxima respecto del átomo absorbente sobre la cual se desarrolla el modelo, aunque se recomienda no exceder 6Å, ya que por encima de este valor los resultados no se consideran confiables debido al ruido del espectro experimental en la zona de  $k > 14 \text{ \AA}^{-1}$ . Esto se realiza por cada fichero *FEFF.INP* definido en el modelo.
6. Del total de *paths* generados, se descartaron todos los *paths* no representativos o de menor contribución a la amplitud de absorción. Se consideraron solo los “single scattering” y los “multiple scattering” con mayor grado de contribución a la amplitud y aquellos *paths* identificados como sitios *L*. Todos los *paths* con distancia efectiva mayor a 6Å fueron descartados automáticamente del análisis.
7. Para el primer modelo, el método utilizado para simular la existencia de vacancias en la estructura atómica a ajustar fue la creación de átomos “grises” mediante la modificación intencionada del número de coordinación “*N*”. Este *N* es calculado por *ARTEMIS* de manera sistemática al ejecutar la función “*FEFF calculation*”, e indica la cantidad de átomos con posiciones relativas equivalentes respecto del absorbente, representados por un mismo *path*. *ARTEMIS* no permite que *N* sea definido como una variable y por lo tanto no puede obtenerse un valor optimizado mediante un *fit*. Sin

embargo, sí permite a los usuarios modificarlo de manera manual. Se introdujeron las vacancias “promedio” restando unidades al número de coordinación  $N$  de los *paths* asociados a los sitios octaédricos  $4b$  de acuerdo con el modelo de Grau-Crespo.

8. Se definieron las variables a ser calculadas por el primer *fit*. Se empezó por analizar los *paths* que tenían mayor contribución sobre las primeras esferas de coordinación. Para cada *path* a considerar en el *fitting* del modelo se definieron 4 variables para determinar  $S_o^2$ ,  $\Delta E_o$ ,  $\Delta R$  y  $\sigma^2$ . Para cada variable se definió el tipo y el valor inicial de cada una y se establecieron reglas de correspondencia con otras variables de los tres distintos *FEFF*.
  
9. Se definieron los límites inferior y superior del intervalo a evaluar en el primer *fit*. Los usuarios más avanzados recomiendan que en el comienzo se realice el ajuste sobre las primeras 2 o 3 esferas de coordinación juntas, hasta una distancia aproximada alrededor de los 4 angstroms. Sin embargo, una técnica que es efectiva para varios modelos pudiera no ser tan efectiva para otro modelo. Por ello fue necesario hacer una serie de ajustes a las variables y parámetros a medida que se buscaba un resultado aceptable. Estos cambios, por mencionar algunos, incluyeron agregar *paths*, descartar *paths* temporal o definitivamente, fijar temporalmente los resultados obtenidos para unas variables y recalcular las variables con valores no satisfactorios, cambiar parámetros de correspondencia, acortar el intervalo del *fit*, establecer *restrains* (restricciones) para forzar una o más variables a mantenerse en un determinado intervalo. Para nuestro primer modelo el intervalo  $R$  utilizado para el primer *fit* fue de  $R_{min}=1\text{Å}$  a  $R_{max}=4.75\text{Å}$ .



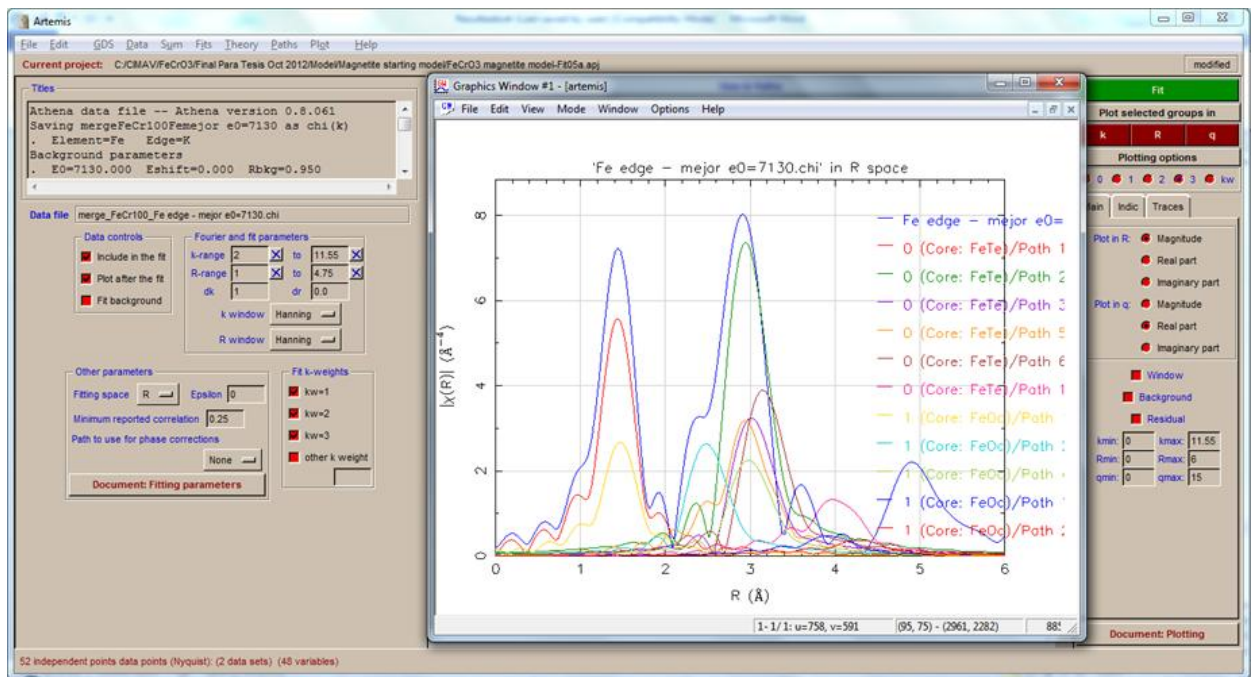
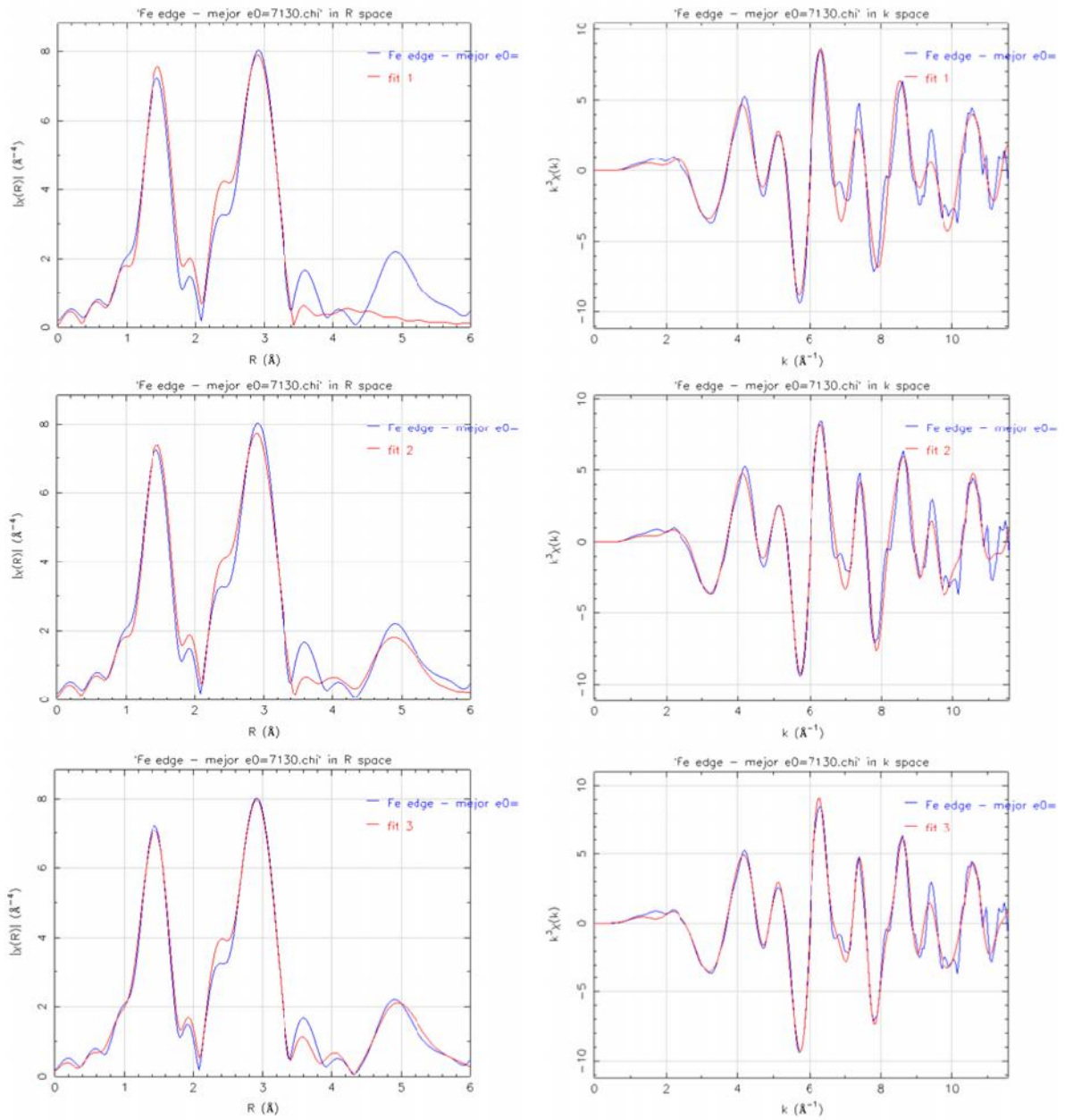
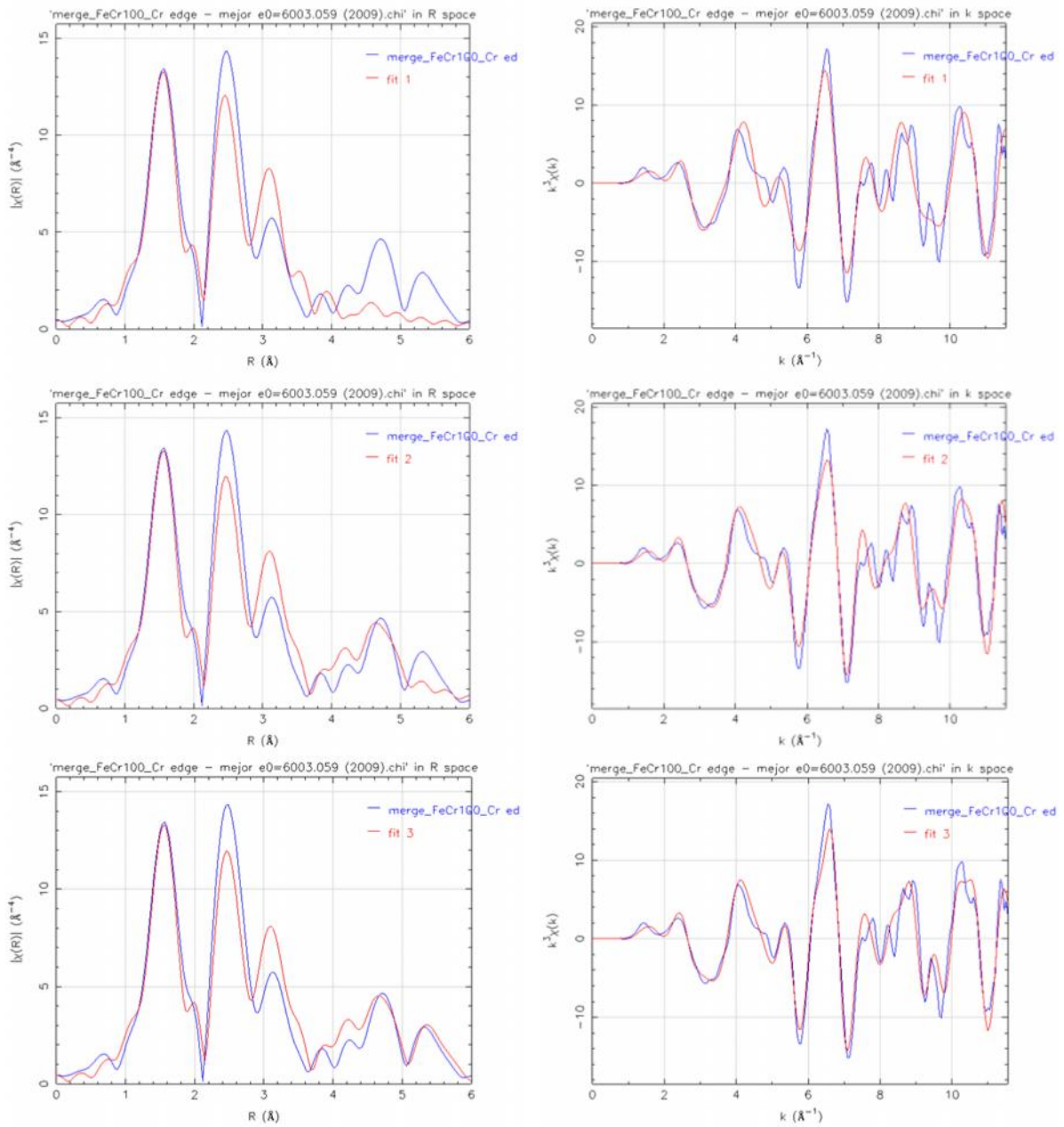


Figura 22. Primer fit, borde del Fe, sobre las primeras dos esferas de coordinación, con  $R_{max}$  inicial=4.75Å.

10. Después de haber obtenido un resultado del *fit 1* aceptable en lo general, se tomaron los valores calculados de cada variable y se establecieron como valores iniciales para realizar el siguiente *fit*. Esto se repitió para cada *fit* realizado. Para el *fit 2* se amplió el rango  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=5.40\text{Å}$ .
11. Para el *fit 3* se amplió el intervalo  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=6.00\text{Å}$ . A continuación se muestran los espectros ajustados, primero del borde de absorción del  $Fe$  y después el borde del  $Cr$ .

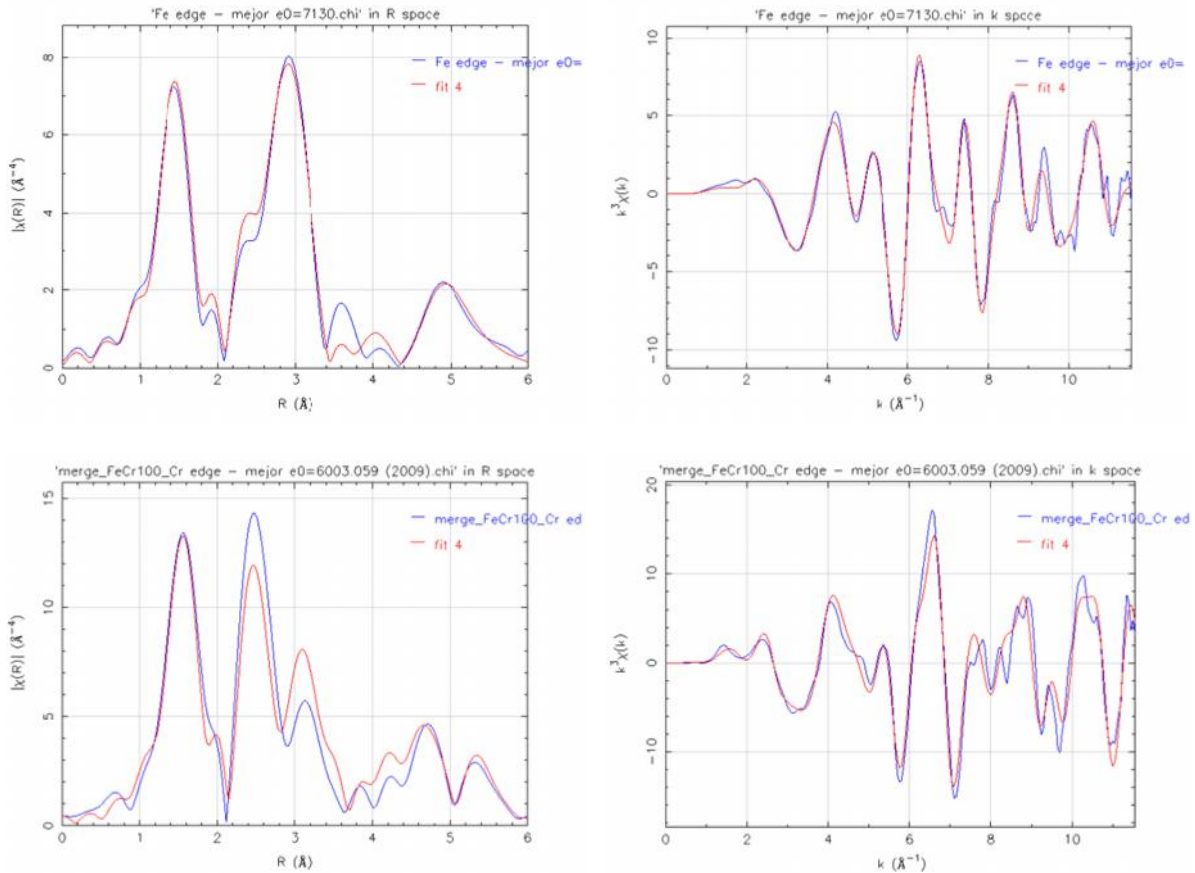


**Figura 23.** Primera aproximación de ajuste para el primer modelo (Fit 3), con intervalo completo ( $R_{\text{max}}=6.00\text{\AA}$  y  $k_{\text{max}}=12.00\text{\AA}^{-1}$ ), borde del Fe.



**Figura 24.** Primera aproximación de ajuste para el primer modelo (Fit 3), con intervalo completo ( $R_{\text{max}}=6.00\text{\AA}$  y  $k_{\text{max}}=12.00 \text{ \AA}^{-1}$ ), borde del Cr.

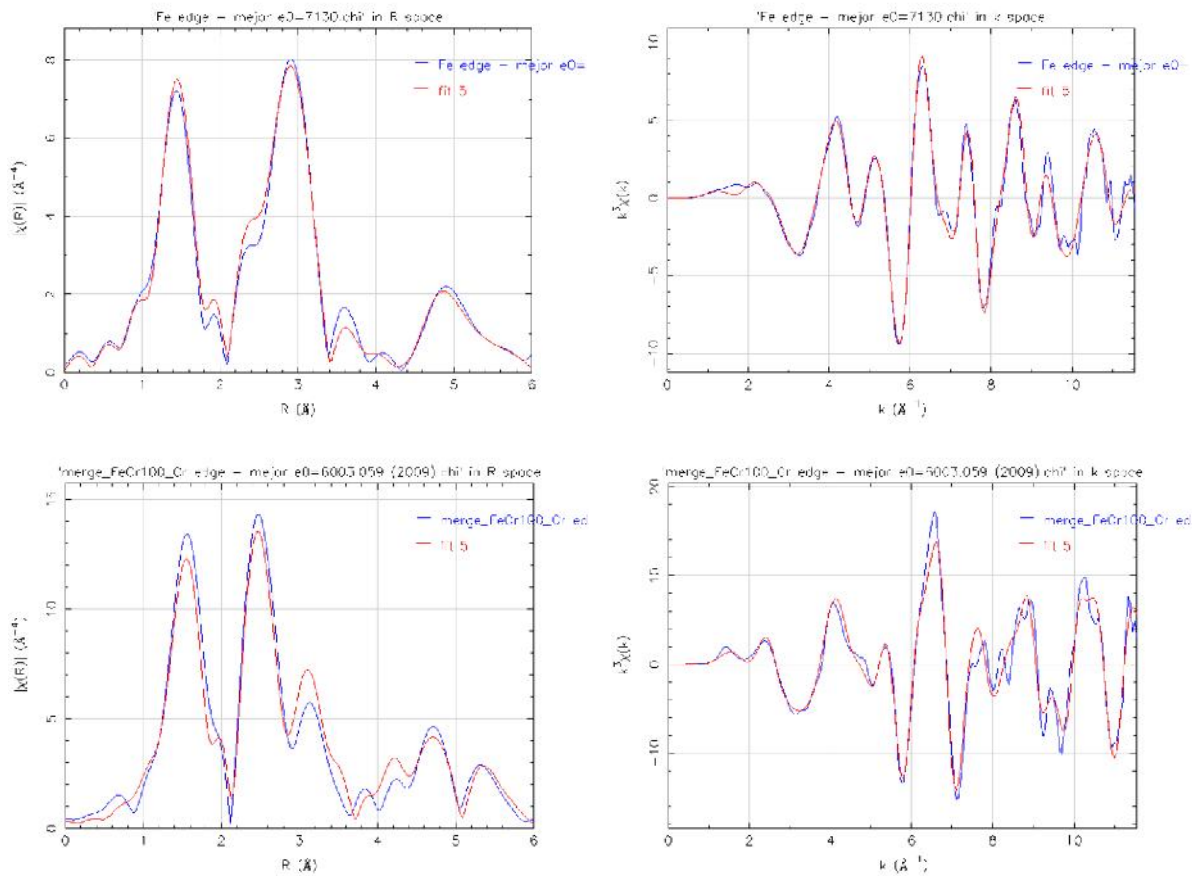
12. En el *fit 4* se recalcularon los valores de aquellas variables que mostraron inconsistencia, valores fuera de lo normal o sin sentido físico hasta obtener finalmente el resultado que se presenta a continuación. Los espectros tienen el mismo orden anterior, primero el *Fe* y después el *Cr*.



**Figura 25.** Primer modelo, representación gráfica resultante del ajuste hasta  $R_{max}=6.00\text{Å}$  y  $k_{max}=12.00\text{Å}^{-1}$  para bordes del *Fe* y *Cr*.

13. El segundo modelo a ajustar empieza a partir de los resultados obtenidos en el *fit 4* del primer modelo. También en este modelo se introdujeron las vacancias promedio como átomos “grises”, restando unidades al número de coordinación  $N$  de los *paths* asociados a los sitios octaédricos  $4b$  de acuerdo con el modelo de Grau-Crespo. Pero para este caso el número de coordinación de los *paths* asociados con los sitios  $L1$ ,  $L4$ ,  $L7$  y  $L10$  fue restablecido al valor original definido por *ARTEMIS*, forzando en cierta manera a *ARTEMIS* a mantener estos sitios ocupados. Sin embargo, con este método para simular vacancias no es posible distinguir un sitio  $L1$  de

un  $L12$ , por ejemplo, cuando ambos estén a la misma distancia del absorbente. El *fit 5* muestra los resultados obtenidos del ajuste del segundo modelo.



**Figura 26.** Segundo modelo, representación gráfica resultante del ajuste hasta  $R_{max}=6.00\text{Å}$  y  $k_{max}=12.00\text{Å}^{-1}$  para bordes del Fe y Cr.

14. El tercer modelo a ajustar contempla una forma diferente de introducir la estructura atómica y la forma en que se definen las vacancias dentro de ésta. Partimos de la modelación de la estructura de la maguemita de fierrocromo  $FeCrO_3$  en el programa *Powdercell*. Se introduce la información del grupo espacial, la unidad asimétrica y el parámetro reticular. De la estructura correspondiente al grupo espacial  $227 (Fd-3m)$ , mediante una transformación, representamos nuestra estructura en el subgrupo  $210$  set 1 ( $F4_132$ ) y de ahí con otra transformación llegamos al subgrupo  $212$  set 1 ( $P4_332$ ).

15. Del total de 56 posiciones atómicas generadas para la estructura  $P4_332$ , se identificaron las correspondientes con sitios  $4b$  y se renombraron como  $L1$ ,  $L2$ , etc., hasta  $L12$ . A partir de esta celda se creó una red de  $12 \times 12 \times 12$  celdas. Estas posiciones se compararon una a una respecto de las posiciones generadas por *ARTEMIS* para los modelos anteriores (ficheros *FEFF.INP*) con dos propósitos, primero, el de validar que las posiciones generadas manualmente (sin software especializado) fueran las mismas que *ARTEMIS* definió en los *FEFFs*, y segundo, que pudiéramos identificar las posiciones exactas de los sitios  $L$  para establecer correspondencias entre modelos.
16. Se calcularon las posiciones relativas de la estructura para cuando el absorbente es un sitio octaédrico ocupado por  $Fe$  y cuando el absorbente está ocupado por  $Cr$ . Estos datos se transcribieron a ficheros *FEFF.INP* editados manualmente para importarlos después en *ARTEMIS* en lugar de generarlos con el programa *ATOMS*. De esta manera se pudieron identificar con exactitud los sitios  $4b$  ( $L1$  a  $L12$ ) en los ficheros *FEFF* con el objetivo de modelar con mayor precisión el modelo de vacancias ordenadas propuesto por Grau-Crespo. También mediante la ayuda de una hoja de cálculo se pudo determinar la relación directa 1 a 1 entre posiciones atómicas relativas de un *FEFF* a otro para posteriormente eliminar (o simplemente comprender) las correlaciones entre variables.
17. El método utilizado en el tercer modelo para simular la existencia de vacancias en la estructura atómica a ajustar, fue la eliminación directa de las posiciones atómicas correspondientes a los sitios  $L$  en cada fichero *FEFF.INP*, con excepción de  $L1$ ,  $L4$ ,  $L7$  y  $L10$ , las cuales fueron definidas como ocupadas por  $Fe$  y  $Cr$ .



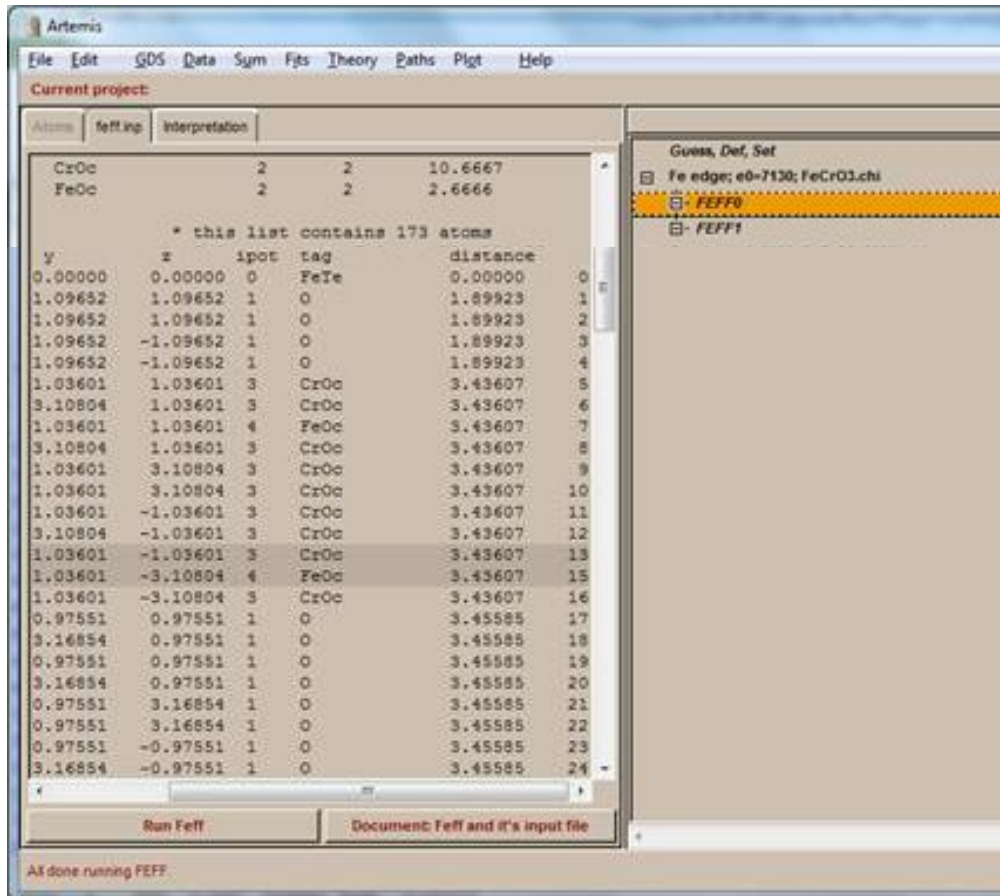


Figura 27. Se muestra que la posición etiquetada como 14, correspondiente a un sitio L no ocupado, fue eliminado del fichero FEFF.INP con la intención de simular una vacancia.

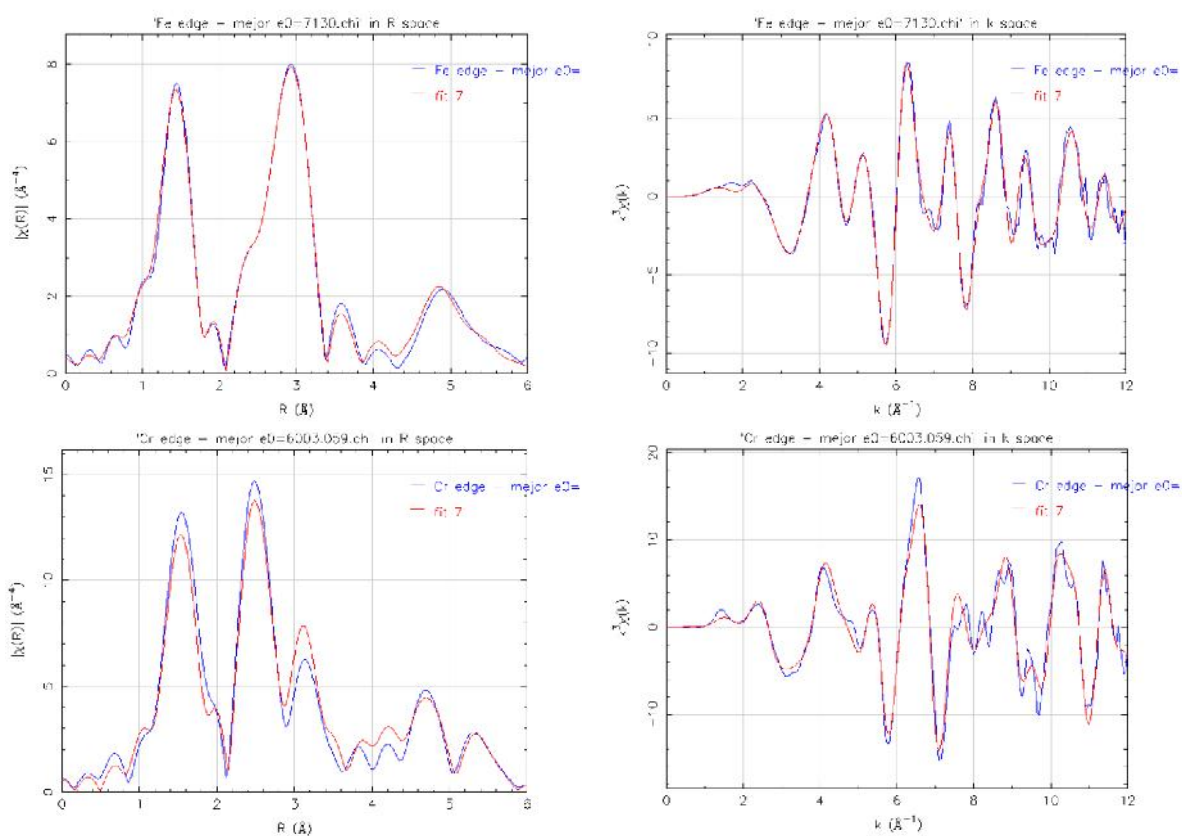
18. A partir de aquí, el procedimiento realizado para el ajuste del modelo es muy similar al del primer modelo. Se generaron los *paths* para cada *FEFF*, se descartan los no representativos, se definen las variables y los valores iniciales de cada una, se establecieron los límites inferior y superior del intervalo de ajuste del *fit* inicial, se establecieron correspondencias entre *paths* y variables de distintos *FEFFs*, se procedió con el primer *fit* y se realizaron ajustes y cambios hasta obtener un resultado aceptable. En este tercer modelo no se hicieron modificaciones a los números de coordinación *N* ya que al eliminar esas posiciones atómicas de los ficheros *FEFF*, *ARTEMIS* ya no los reconoce en la estructura y por lo tanto en su algoritmo ajusta *N* al valor correspondiente. El intervalo *R* utilizado para el primer *fit* fue de  $R_{min}=1\text{\AA}$  a  $R_{max}=2.05\text{\AA}$ .

19. Para el *fit 2* se amplió el rango  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=3.70\text{\AA}$ .

20. Para el *fit 3* se amplió el intervalo  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=4.75\text{\AA}$ .

21. Para el *fit 4* se amplió el intervalo  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=5.40\text{\AA}$ .

22. Para los *fits 5* al *7* se amplió el intervalo  $R$  de ajuste hasta  $R_{max}=6.00\text{\AA}$ .

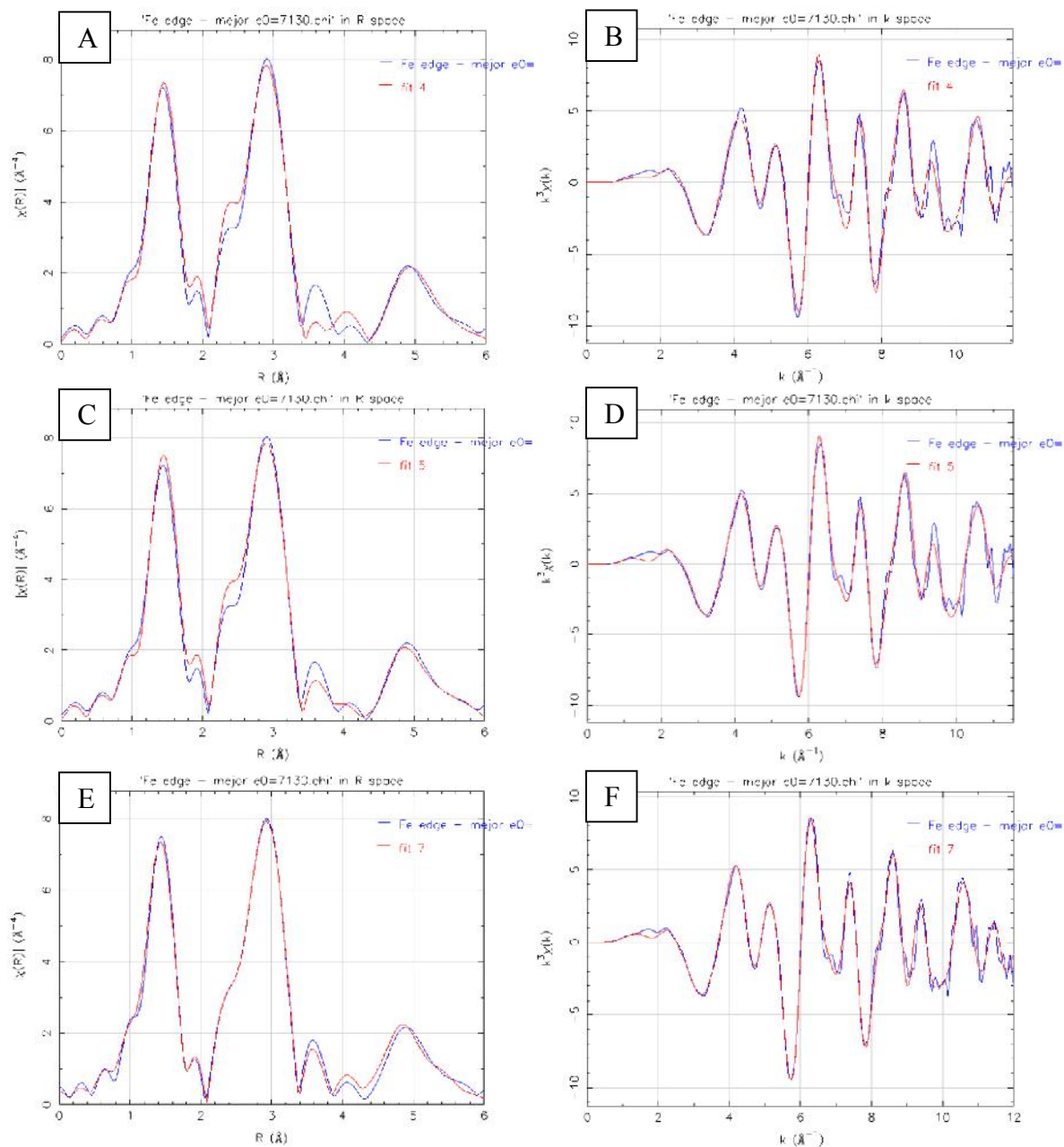


**Figura 28.** Tercer modelo, representación gráfica resultante del ajuste hasta  $R_{max}=6.00\text{\AA}$  y  $k_{max}=12.00\text{\AA}^{-1}$  para bordes del Fe y Cr.

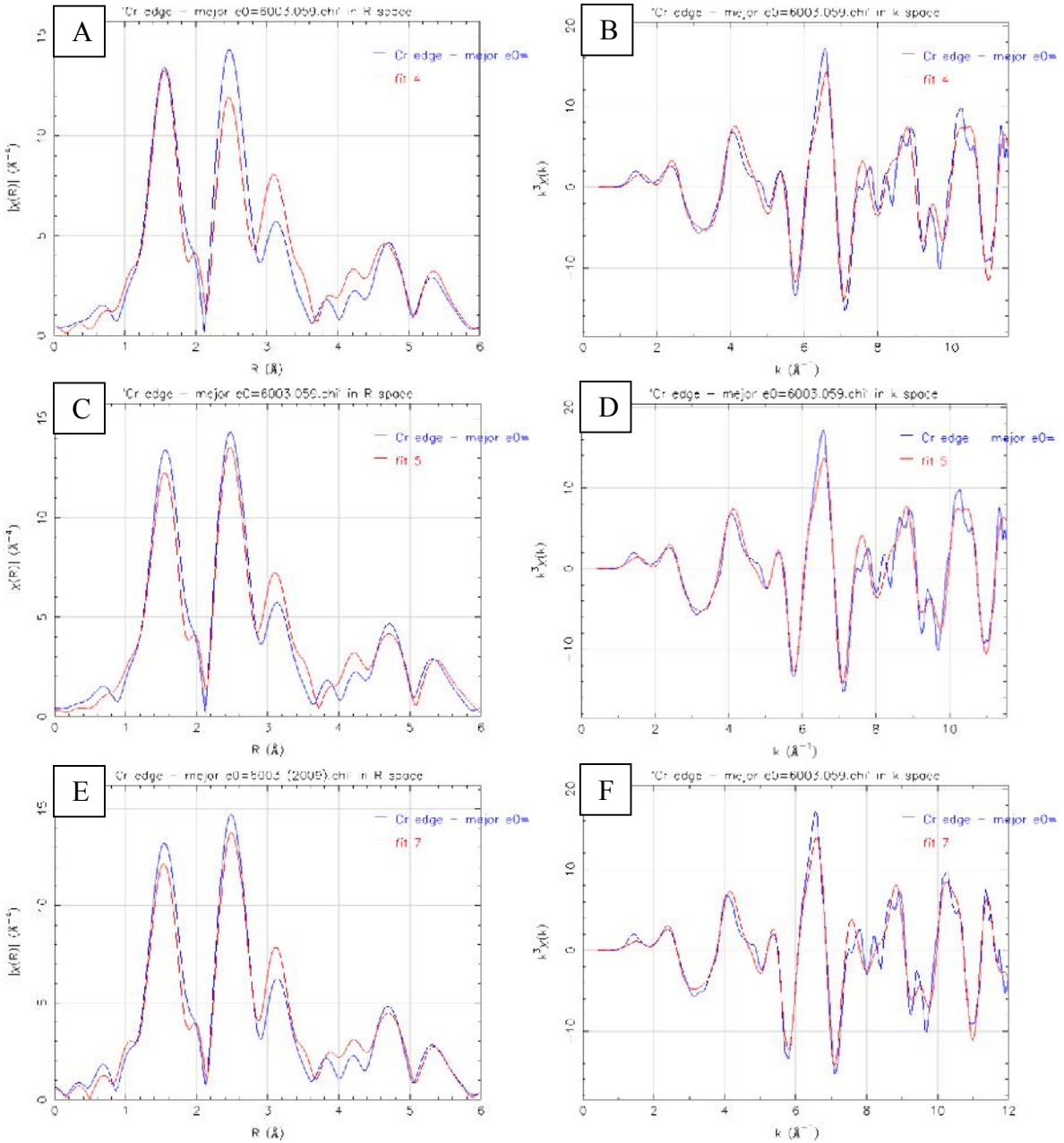


## VI.4. Interpretación de los resultados

A continuación se muestran los gráficos finales de ajuste de cada uno de los modelos planteados en la sección anterior respecto de los espectros experimentales de  $FeCrO_3$  (Figura 29 para el borde  $K$  del  $Fe$  y Figura 30 para el borde  $K$  del  $Cr$ ).



**Figura 29.** Gráficos de ajuste finales de los modelos propuestos de  $FeCrO_3$  respecto del espectro experimental, borde  $K$  del  $Fe$ .



**Figura 30.** Gráficos de ajuste finales de los modelos propuestos de  $FeCrO_3$  respecto del espectro experimental, borde K del Cr.

Para el primer modelo, donde se consideraron vacancias promedio con estructura desordenada (secciones A y B de la *Figura 29*) se aprecian pequeñas diferencias en lo general en cuanto al traslape entre curvas del ajuste (*Fit 4*) y la transformada de Fourier del espectro experimental y se hace notar una diferencia importante en el intervalo de 3.4 a 4.4Å.

Para el segundo modelo, donde se plantea una estructura similar al primer modelo, con vacancias promedio, pero con tendencia al ordenamiento (secciones *C* y *D* de la *Figura 29*) se observa un mejor traslape entre la curva de ajuste (*Fit 5*) y la transformada de Fourier del espectro experimental comparado con el primer modelo, lo cual nos da ya una señal de que las vacancias tienen tendencia al ordenamiento.

Para el tercer modelo, donde la posición atómica de cada una de las vacancias está perfectamente definida dentro de una estructura ordenada (secciones *E* y *F* de la *Figura 29*), se observa un traslape casi perfecto en el intervalo de 1 a 3.4Å y diferencias menores en el resto del espectro y refuerza la hipótesis de este trabajo.

En cuanto a los resultados obtenidos del ajuste respecto al borde del *Cr* (*Figura 30*) se puede observar que, aunque no existen grandes diferencias en cuanto al traslape de curvas entre los diferentes modelos (secciones *A*, *C* y *E*), sí es posible apreciar que las curvas de ajuste de los modelos que contemplan estructuras ordenadas de vacancias (secciones *C* y *E*), presentan un mejor traslape respecto de la transformada de Fourier del espectro experimental, que la curva de ajuste del modelo desordenado (sección *A*). Este resultado se refuerza al comparar los gráficos de salida  $\chi(k)$  (secciones *B*, *D* y *F* de la *Figura 30*) donde también se aprecia que los modelos ordenados tienen un mejor traslape de las funciones que el modelo desordenado.

Sin embargo, el hecho de obtener un gráfico con buen ajuste de funciones no es una condición determinante para afirmar que el ajuste en general es cualitativamente bueno y, debido a que el gráfico no muestra datos tangibles respecto del resultado del ajuste, es necesario sustentar la hipótesis con los cálculos y resultados obtenidos de los ajustes de cada modelo, los cuales se describen a continuación.

En la *Tabla 3* se muestran los valores de calidad de ajuste calculados por *ARTEMIS* durante el procesamiento de los modelos bajo estudio. Puede observarse que los valores de chi-cuadrada y chi-cuadrada reducida son aproximadamente 60% más pequeños en el segundo modelo respecto del primer modelo. Se observa también que los valores de chi-cuadrada y chi-cuadrada reducida son aún más pequeños para el tercer modelo. De esta manera se confirma la preferencia al ordenamiento de la subestructura de las vacancias en  $FeCrO_3$  a nivel local. Cabe destacar, que el pico ubicado en 3.6Å de la transformada de Fourier del espectro experimental del borde del *Fe* no se ajusta correctamente para el modelo de vacancias desordenadas (sección *A* de la *Figura 28*). Caso contrario, el tercer modelo es el que muestra el mejor ajuste en esta porción del espectro. Esto se debe a que ese pico se corresponde con una posición *L1* de la estructura de la maguemita, el cual es considerado como vacancia en el primer modelo y, ocupado por *Cr* en el tercer modelo. El segundo modelo le permite a *ARTEMIS* considerar esta posición como ocupada o bien como vacancia. Esta observación muestra consistencia con la literatura científica para la maguemita de *Fe* puro respecto de las posiciones específicas que ocupan las vacancias.

El factor *R* obtenido para los tres modelos demuestra una buena calidad de ajuste de los datos respecto de la teoría. Sin embargo, se puede observar una mejora del 50% en los modelos de estructura de vacancias ordenadas respecto del de vacancias desordenadas (primer modelo).

De los valores calculados para los parámetros  $S_o^2$ ,  $E$  y  $\sigma^2$ , se destaca la reducción en el error del tercer modelo respecto de los otros dos. Esto obedece a que el tercer modelo se ajusta mejor a los datos experimentales, consistente con el modelo propuesto en la literatura, reforzando los resultados mencionados anteriormente.

Tabla 3. Resultados de la modelación mediante FEFF-IFEFFIT.

Parámetro de red	DRX		EXAFS - Primer Modelo		EXAFS - Segundo Modelo		EXAFS - Tercer Modelo	
	Rietveld	a=b=c	Vacancias promedio	desorden	Vacancias promedio	orden	Vacancias Ordenadas	Graund
		8.2881	8.2881		8.2881		8.2881	8.2881
$\chi^2$	Fe_Te		0.401 (+/- 0.506)		0.414 (+/- 0.342)		0.245 (+/- 0.105)	
	Fe_Oc		0.148 (+/- 0.117)		0.144 (+/- 0.083)		0.273 (+/- 0.094)	
	Cr_Oc		0.677 (+/- 0.104)		0.649 (+/- 0.060)		0.620 (+/- 0.041)	
E	Fe_T abs		-1.472 (+/- 7.917)		-1.425 (+/- 4.053)		-7.035 (+/- 3.740)	
	Fe_O Abs		-2.899 (+/- 19.697)		-4.281 (+/- 11.487)		-1.884 (+/- 2.316)	
	Cr_O Abs		2.698 (+/- 1.602)		2.001 (+/- 0.878)		2.380 (+/- 0.647)	
$\delta$	All paths		0.002		0.002		0.001	
Chi cuadrada		N/A	30671.007		11419.317		9445.555	
Chi cuadrada Reducida		N/A	2758.881		942.406		498.056	
R-Factor		N/A	0.009		0.004		0.004	
Borde del Hierro								
Distorsión 1a esfera	O1	1.8992	1.8828	$\Delta r = -0.0164$	1.8853	$\Delta r = -0.0139$	1.8244	$\Delta r = -0.0748$
	O6	2.0133	1.9401	$\Delta r = -0.0732$	1.9287	$\Delta r = -0.0846$	1.9272	$\Delta r = -0.0861$
Distorsión 2a esfera	CrOc1	3.4361	3.4145	$\Delta r = -0.0216$	3.4002	$\Delta r = -0.0359$	3.3894	$\Delta r = -0.0467$
	FeOc1	3.4361	3.4380	$\Delta r = 0.0019$	3.4394	$\Delta r = 0.0033$	3.4230	$\Delta r = -0.0131$
	O2	3.4558	3.5170	$\Delta r = 0.0612$	3.4971	$\Delta r = 0.0413$	3.2649	$\Delta r = -0.1909$
	FeTe1	3.5889	3.5719	$\Delta r = -0.0170$	3.5756	$\Delta r = -0.0133$	3.5784	$\Delta r = -0.0105$
	CrOcB	2.9303	2.9442	$\Delta r = 0.0139$	2.9388	$\Delta r = 0.0085$	3.0444	$\Delta r = 0.1141$
	FeOcB	2.9303	N/A	N/A	N/A	N/A	2.8817	$\Delta r = -0.0486$
	FeTeB	3.4361	3.4174	$\Delta r = -0.0187$	3.4228	$\Delta r = -0.0133$	3.4734	$\Delta r = 0.0373$
	O3	4.4472	4.4634	$\Delta r = 0.0162$	4.5645	$\Delta r = 0.1173$	4.3237	$\Delta r = -0.1235$
	O9	4.6072	4.6277	$\Delta r = 0.0205$	4.4985	$\Delta r = -0.1087$	4.5009	$\Delta r = -0.1063$
	O10	4.7148	4.6284	$\Delta r = -0.0864$	4.8487	$\Delta r = 0.1339$	N/A	N/A
Borde del Cromo								
Distorsión 1a esfera	O11	2.0133	1.9764	$\Delta r = -0.0369$	1.9698	$\Delta r = -0.0435$	1.9713	$\Delta r = -0.0420$
	CrOc6	2.9303	2.9613	$\Delta r = 0.0310$	2.9598	$\Delta r = 0.0295$	2.9626	$\Delta r = 0.0323$
Distorsión 2a esfera	FeOc6	2.9303	2.9463	$\Delta r = 0.0160$	2.9434	$\Delta r = 0.0131$	2.9430	$\Delta r = 0.0127$
	FeTe6	3.4361	3.4472	$\Delta r = 0.0111$	3.4464	$\Delta r = 0.0103$	3.4430	$\Delta r = 0.0069$
	O12	3.4841	N/A	N/A	N/A	N/A	3.5811	$\Delta r = 0.0970$
	O13	3.6251	3.5842	$\Delta r = -0.0409$	3.5878	$\Delta r = -0.0373$	3.5773	$\Delta r = -0.0478$

## VII. CONCLUSIONES

Se elaboró un modelo de la maguemita de fierro-cromo  $Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$  basado en la estructura de espinela, semejante a la estructura de la maguemita pura de fierro ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), que permite simular el ordenamiento de las vacancias. En este modelo los iones de  $Cr^{+3}$  ocupan exclusivamente sitios octaédricos, y los iones de  $Fe^{+3}$  ocupan tanto sitios tetraédricos como octaédricos.

La elaboración de los espectros de EXAFS a través de la plataforma *IFEFFIT + FEFF*, junto a la aplicación del modelo elaborado en el presente trabajo, permitió examinar a nivel local el orden de los átomos de *Fe* y *Cr* dentro de la estructura espinela así como también el ordenamiento de las vacancias.

Los resultados del ajuste de los espectros experimentales con los estándares teóricos permitió demostrar que las vacancias tienden a ubicarse de manera ordenada dentro de la estructura de la maguemita de fierro-cromo ( $FeCrO_3$ ) en los sitios *L2*, *L3*, *L5*, *L6*, *L8*, *L9*, *L11* y *L12*, tal y como lo plantean Grau-Crespo, et al. (2010) para la maguemita de *Fe* pura.

Posteriormente al examen de grado, los resultados de la tesis fueron publicados en el artículo "Long- and Short-Range Structure of Ferrimagnetic Iron–Chromium Maghemites" (García-Guaderrama, et al., 2015).

## VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Artículos de investigación

Ankudinov, A., Ravel, B. y Rehr, J. 2002. FEFF8, the FEFF Project. *Department of Physics, University of Washington*.

Baker, D. A. 2007. EXAFS Studies of Ge-Sb-Te Alloys for Phase-Change Applications.

Braun, P. B. 1952. A Superstructure in Spinels. *Nature* 170(4339): 1123-1123.

Donovan, J. J. 2000. Table of Absorption Edge Energies. Berkeley, CA, Electron Probe Microanalysis Laboratory, University of California at Berkeley.

Eisenberger, P. y Kincaid, B. M. 1978. EXAFS: New Horizons in Structure Determinations. *Science* 200: 1441.

French, A. P. y Taylor, E. F. 1982. *Introducción a la física cuántica*, Reverté.

García-Guaderrama, M., Alario-Franco, M. A., Blanco, O. y Morán, E. 2008. Solution-Combustion Synthesis and Study of  $\gamma$ -Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0.75 \leq x \leq 1.25$ ) Maghemite-like Materials. *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials VII*. Boston, Massachusetts, USA, Cambridge University Press ( CUP ) / Materials Research Society ( MRS ). 1148: 137-142.

García-Guaderrama, M., Montero-Cabrera, M. E., Morán, E., Alario-Franco, M. A., Fuentes-Cobas, L. E., Macías-Ríos, E., Esparza-Ponce, H. E. y Fuentes-Montero, M. E. 2015. Long- and Short-Range Structure of Ferrimagnetic Iron–Chromium Maghemites. *Inorganic Chemistry* 54 11200–11208.

Grau-Crespo, R., Al-Baitai, A. Y., Saadoune, I. y De Leeuw, N. H. 2010. Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite): a theoretical investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22: 255401.

Greaves, C. 1983. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 49(3): 325-333.

Haul, R. y Schoon, T. 1939. Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen (III)-Oxyds  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Physik. Chem. B* 44: 216-226.

Jaklevic, J., Kirby, J. A., Klein, M. P., Robertson, A. S., Brown, G. S. y Eisenberger, P. 1977. Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films. *Solid State Communications* 23(9): 679-682.

Jorgensen, J.-E., Mosegaard, L., Thomsen, L. E., Jensen, T. R. y Hanson, J. C. 2007. Formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry* 180(1): 180-185.

Kincaid, B. M. y Eisenberger, P. 1975. Synchrotron Radiation Studies of the K-Edge Photoabsorption Spectra of Kr, Br<sub>2</sub>, and GeCl<sub>4</sub>: A Comparison of Theory and Experiment. *Physical Review Letters* 34(22): 1361.

Koningsberger, D. C. y Prins, R. e. 1988. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. New York, NY, United States, John Wiley and Sons.

Lee, P. A. y Pendry, J. B. 1975. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B* 11(8): 2795.



Lytle, F. W. 1999. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Synchrotron Radiation* 6(3): 123-134.

Lytle, F. W., Sayers, D. E. y Stern, E. A. 1975. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. *Physical Review B* 11(12): 4825-4835.

Newville, M. 2001. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation* 8(2): 322-324.

Newville, M. (2007). "XAFS, EXAFS, and XANES." 2008, from <http://xafs.org/>.

Ravel, B. y Newville, M. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12(4): 537-541.

Sayers, D. E. y Bunker, B. A. 1988. Data Analysis. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. D. C. Koningsberger and R. Prins. New York, NY, John Wiley and Sons.

Sayers, D. E., Stern, E. A. y Lytle, F. W. 1971. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters* 27(18): 1204-1207.

Shmakov, A. N., Kryukova, G. N., Tsybulya, S. V., Chuvilin, A. L. y Solovyeva, L. P. 1995. Vacancy Ordering in g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies. *Journal of Applied Crystallography* 28(2): 141-145.

Stern, E. A. 1974. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* 10(8): 3027-3037.

Stern, E. A., Sayers, D. E. y Lytle, F. W. 1975. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. *Physical Review B* 11(12): 4836-4846.

Teo, B. K. 1986. *EXAFS: Basics Principles and Data Analysis*. Berlin Heidelberg New York Tokyo, Springer-Verlag.

Van Oosterhout, G. y Rooijmans, C. 1958. A new superstructure in gamma-ferric oxide.

Waychunas, G. A. 1991. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 25(1): 11-68.

Welter, E., Zajac, D. A. y Herrmann, M. (2008). "DESY-Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, Beamline and Source parameters E4 (EXAFS II)." Retrieved Feb 8, 2008, from [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\_iii/beamlines/e4\\_exafs\\_ii/beamline\\_layout/index\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/e4_exafs_ii/beamline_layout/index_eng.html).

### **Capítulos de libros**

Montero-Cabrera, M. E. 2011. X-Ray Absorption Fine Structure Applied to Ferroelectrics. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*. L. Pardo and J. Ricote. Dordrecht, Springer. 140: 281-346.