

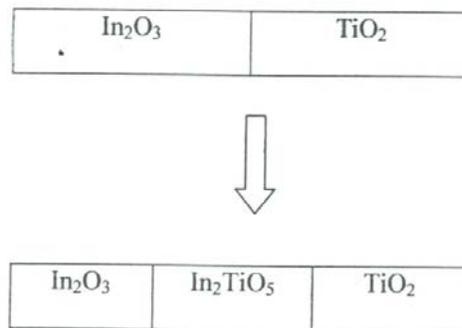
CAPÍTULO 1
MARCO TEÓRICO

En este capítulo se plantean los aspectos teóricos básicos considerados en este trabajo de tesis.

1.1 REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

Los sólidos cristalinos pueden tener varias formas: monocristal, tan puro y libre de defectos como sea posible; monocristal modificado con impurezas; polvos, es decir un gran número de cristales del mismo material; pieza sólida policristalina formada por un gran número de cristales en varias orientaciones y películas delgadas. Cada una de estas formas cristalinas tiene sus métodos de síntesis.

El método más antiguo y empleado para la síntesis de materiales en estado sólido es la reacción directa, que consiste en mezclar los reactivos sólidos y someterlos a altas temperaturas por tiempos prolongados. Un ejemplo de este método es la mezcla de In_2O_3 con TiO_2 para formar In_2TiO_5 . El contacto entre los dos óxidos a una temperatura inferior a sus estados de fusión y la lenta difusión de los componentes daría lugar a una composición variada desde In_2O_3 puro en un extremo hasta TiO_2 puro en el otro. En el siguiente dibujo se ilustra gráficamente este ejemplo. Es en la interfase donde se da la reacción.



Los factores que más influyen en la velocidad de reacción entre sólidos son:

- El área de contacto entre los reactivos. El área aumenta cuanto menor tamaño de partícula tenga el polvo. Para asegurar un mayor contacto, generalmente los polvos son sometidos a presión para formar una pastilla.
- Velocidad de nucleación y crecimiento. A partir de núcleos crece el producto en forma cristalina, esta velocidad aumenta si existe similitud estructural entre productos y al menos uno de los reactivos porque se reduce la reorganización estructural.
- La velocidad de difusión de los iones a través de las fases [13].

1.2 EQUILIBRIO QUÍMICO

La noción de equilibrio esta relacionada con la de proceso. Los procesos son cambios en la composición química o en el estado físico o en ambos y los materiales

que sufren estos cambios constituyen el sistema. Cuando hay equilibrio químico estos cambios deben ser:

1. Reversibles: el equilibrio se puede obtener desde, al menos, dos direcciones.
2. Sensibles a las condiciones externas: los cambios en temperatura, presión, etc, alteran el equilibrio.
3. Independientes del tiempo: una vez alcanzado el equilibrio, el material en cuestión permanecerá inalterado si no varían las condiciones.
4. Independientes de las masas: una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad de materia permanecerá constante.

Es importante señalar que la decisión de si un sistema esta en equilibrio o no con respecto a cierto proceso depende enteramente de una base experimental y para demostrar que se ha logrado el equilibrio, las condiciones experimentales se deben variar en sentido contrario [14].

1.3 SOLUCIONES SÓLIDAS

Es fácil concebir la idea de mezcla en gases o líquidos. Las estructuras irregulares de los gases sugieren su completa miscibilidad y en el caso de los líquidos su limitada regularidad estructural sugiere al menos miscibilidad parcial (especialmente entre líquidos polares o no polares). Ejemplos de mezclas de gases o líquidos abundan en la naturaleza. El caso de los sólidos es diferente. Las sustancias sólidas cristalinas puras tienen estructuras regulares y la mezcla de una sustancia sólida con otra requiere que uno de los componentes se incorpore a la estructura regular del otro. Si entre los sólidos hay similitudes en la estructura, en el tamaño de

celda unitaria y en la valencia de los iones que los forman, se espera que la incorporación de uno en otro sea más sencilla. Ejemplos de completa miscibilidad a altas temperaturas (superiores a 1000°C) en estado sólido son: Pt-Au, Cu-Mn, MgO-NiO, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$.

Definir el concepto de solución sólida no es sencillo; En general se dice que una solución sólida es una mezcla homogénea de moléculas, átomos o iones de dos o más sustancias diferentes. Difieren de otros tipos de mezclas en que sólo hay una fase presente y no hay separación de las partes. Una definición más precisa nos dice que una solución sólida es una fase con propiedades que cambian continuamente en función del cambio en las proporciones de los constituyentes. Una solución sólida es una fase cristalina que puede tener composición variable. Esta puede ser de tipo sustitucional o Intersticial.

En una solución sólida sustitucional el átomo o ion que se introduce (soluto) reemplaza directamente al átomo o ion de la misma carga en la estructura original. Para que esto ocurra se deben cumplir las siguientes condiciones: 1) El ion que reemplaza al original debe tener la misma carga que este. 2) Deben ser aproximadamente del mismo tamaño. En este tipo de solución sólida el parámetro de red y volumen de la celda cambia según las dimensiones del ion reemplazante. Por lo que puede aumentar o disminuir, dependiendo de su tamaño con respecto al original.

En una solución sólida intersticial la especie considerada como soluto ocupa un sitio vacío en la estructura cristalina. Átomos más pequeños pueden ocupar sitios intersticiales en la red original. En este caso las dimensiones de la celda aumentan [15].

1.4 LA REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases es una consecuencia de las condiciones en las que se logró el equilibrio en relación con el número de fases y los componentes del sistema. La regla de las fases nos dice que para un sistema en equilibrio el número máximo de fases presentes es:

$$P = c + 2 - f$$

Donde P es el número de fases, c es el número de componentes y f es el número de grados de libertad. Las fases son cuerpos de materia que difieren unas de otras en propiedades como composición química, densidad, índice de refracción, rotación óptica, estructura cristalina y estado físico. Los componentes son los constituyentes del sistema con capacidad para describir la composición de cada fase presente, el número de componentes puede ser menor que el número de fases presentes. Los grados de libertad son las condiciones que afectan el equilibrio del sistema: temperatura, presión y la composición de las fases.

Aplicando la regla de las fases a un sistema de tres componentes, encontramos que el número máximo de fases en equilibrio son cinco:

$$P = 3 + 2 - 0 = 5$$

En este trabajo se emplean temperaturas inferiores a las de fusión y de ebullición (la región subsólida) por lo que no se toman en cuenta las fases líquida y gaseosa, por lo que en los sistemas ternarios estudiados, el número máximo posible de fases sólidas en equilibrio es de 3 [16].

Definamos una translación definida por el vector \mathbf{d} como una operación geométrica lineal tal que a cada vector del espacio se le asigna ese vector más el vector de translación, es decir $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{d}$. Usando esta definición en los materiales cristalinos se cumple una condición conocida como invariancia traslacional, es decir que el sistema se comporta desde el punto de vista físico y químico igual en \mathbf{x} que en $\mathbf{x} + \mathbf{d}$, en este tipo de materiales tenemos un conjunto finito de componentes que se repite periódicamente según un conjunto de vectores de translación en las distintas direcciones del espacio. Si un sistema es invariante bajo translaciones continuas en todas las direcciones del espacio se dice que es homogéneo.

1.5 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA TERNARIO

El diagrama de fases es un gráfico que contiene información de los rangos de composición en los que las fases o mezcla de fases del sistema son estables bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Así, por medio de un diagrama de fases se puede deducir el efecto de la temperatura en los sólidos y las reacciones que pueden o no existir entre ellos. Un sistema ternario es aquel para el que tres constituyentes son necesarios y suficientes para describir la composición de todas las fases involucradas. Cuando se tienen condiciones isobáricas e isotérmicas, las relaciones de fases de un sistema ternario generalmente se muestran en un diagrama plano [13], como el triángulo equilátero (figura 1.1).

Sea la mezcla X representada por un círculo negro con una composición de 30 % de A, 60 % de B y 10 % de C o bien 3:6:1 (en relación molar). Para calcular estos porcentajes se trazan líneas paralelas a los lados del triángulo, se toma como

referencia uno de los lados (en este caso el AB) tomado como el 100% de la mezcla y se miden las longitudes de cada segmento. Se relaciona el porcentaje de la longitud del segmento con respecto al lado de referencia con la cantidad del compuesto correspondiente en la mezcla. Cada vértice del triángulo representa el 100% del compuesto. Un punto en la parte central del triángulo nos indica que se trata de una mezcla en relación molar 1:1:1 de A, B y C.

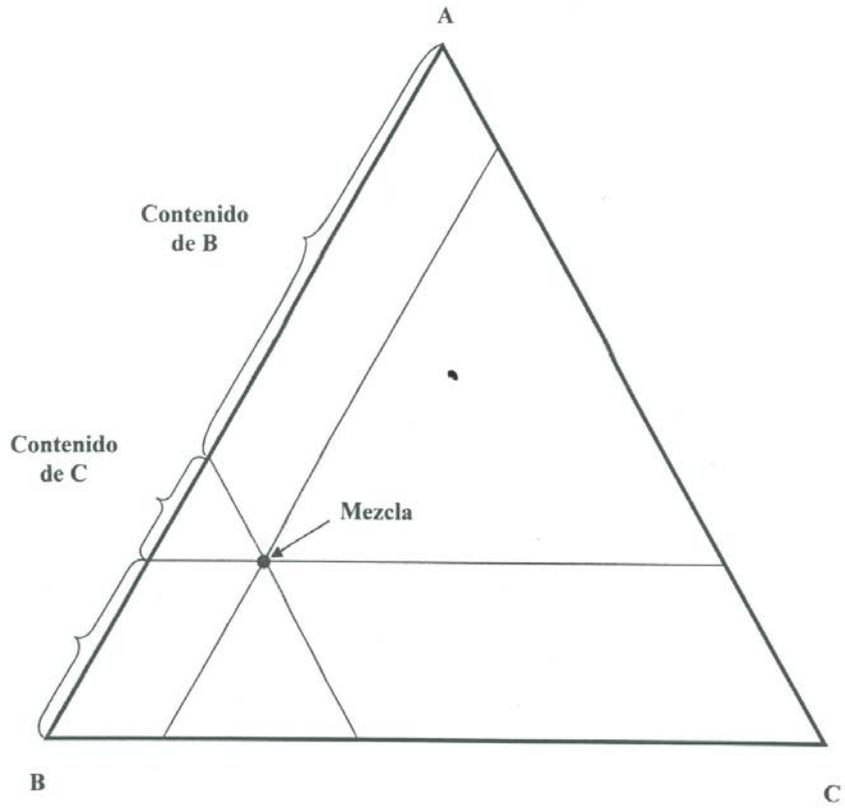


Figura 1.1 Diagrama de fases de un sistema ternario isotérmico e isobárico en el cual se muestra la manera de obtener la composición de la mezcla X.

1.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

Los productos obtenidos en reacciones de estado sólido son generalmente polvos y la técnica utilizada en su análisis es la difracción de rayos X de polvos. Con ese método podemos conocer las fases presentes de manera directa, ya que cada material cristalino tiene su patrón de difracción característico que sirve como huella digital para su identificación. Esto es de gran importancia ya que ha permitido la creación de una base de datos de difracción de rayos X de los diferentes compuestos.

También es posible establecer si se ha experimentado una reacción de estado sólido por comparación del patrón de rayos X de la muestra producto con el patrón de rayos X de los reactivos. Es importante hacer notar que los patrones en un difractograma de rayos X de polvos aparecerán los picos característicos de las fases presentes, sin que estas interfieran unas con otras. Si el producto es una nueva fase el patrón de rayos X no se encontrará en la base de datos.

Un cristal consiste en una disposición regular de planos de átomos o iones y se comporta como una rejilla de difracción para los rayos X dado que su longitud de onda es comparable al espaciamiento en el cristal. El patrón de difracción encontrado

Experimentalmente se conoce como patrón de Laue. Cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal es reflejado en cada plano de átomos, y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, el haz resultante aparece sólo en ciertos ángulos y produce el patrón de Laue. Esto se debe a que un plano de átomos tiene un enorme número de planos similares paralelos, estos planos interfieren de manera destructiva y no hay un haz emergente en la mayoría de las direcciones.

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre si y produzcan un punto se establece a continuación. La figura 1.2 muestra un conjunto de planos en un cristal con la distancia interplanar d . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es θ , conocido como ángulo de Bragg. El rayo R_1 es reflejado especularmente por el primer plano para dar R_1' . De manera similar, el rayo R_2 es reflejado especularmente para dar R_2' . Si queremos que los rayos R_1' y R_2' se refuercen mutuamente, deben tener la misma fase: esta condición se cumple si la distancia adicional recorrida R_2R_2' es igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación X. La distancia adicional es $2x$, así que $2x = n\lambda$ donde n es un entero. Pero de la geometría de la situación $x = d \sin\theta$. En consecuencia, en función del espaciamiento interplanar d , la condición para interferencia constructiva se convierte en:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1,2,3,\dots$$

Que es la ley fundamental de la cristalografía de rayos X, la condición de Bragg: "para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición". Esto explica el patrón de puntos de Laue, cada punto esta producido por cierto conjunto de planos que cumplen la condición. Como los conjuntos de planos similares están colocados dentro del cristal de acuerdo con la simetría de este, la distribución de los puntos en el patrón de Laue tiene en cierto grado, la simetría del cristal [17].

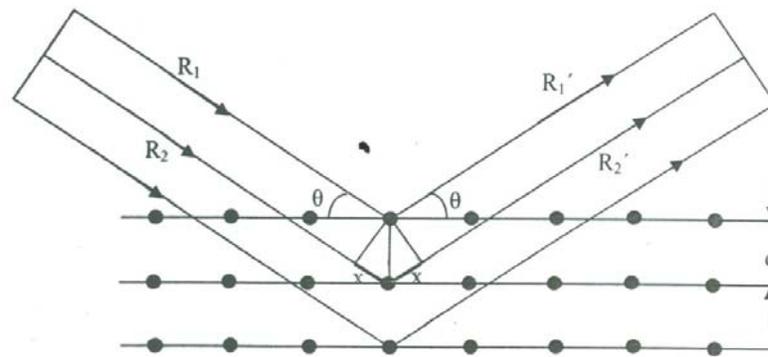


Figura 1.2 Condición de Bragg. $2d \sin \theta = n\lambda$.

El haz reflejado forma un ángulo de 2θ con la dirección del haz incidente. Para un conjunto de planos con valores específicos de h , k , l y un valor de θ fijado por la geometría del experimento, existen varias longitudes de onda (determinadas por la ley de Bragg) que se combinan constructivamente para producir los puntos del patrón de Laue.

El hecho de que algunos planos tienen una densidad de átomos mayor que otros produce la variación de intensidad de los haces difractados por distintos conjuntos de planos. Los planos de densidad de átomos alta dispersan mejor los rayos X y producen los haces más intensos. Si en el cristal hay más de un tipo de átomos, la especie que tenga el mayor número de electrones tendrá la mayor potencia de dispersión.

En el difractómetro de rayos X de Bragg, la radiación X del tubo T baña al cristal C, que está montado de manera que puede ser rotado; el ángulo de rotación se mide en la escala del instrumento. Rotando el cristal es posible enfocar el haz coherente de cada conjunto de planos a la cámara de detección D. La respuesta del detector en varios ángulos de rotación puede registrarse para obtener un patrón de picos para varios valores de θ . A partir de esta medición de θ , puede calcularse el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg [15].

1.7 MÉTODO DE DEBYE-SCHERRER (MÉTODO DE POLVOS)

El método más sencillo para obtener las distancias interplanares es el método de polvos. Se reduce a polvo una muestra del cristal y se coloca en un portamuestras de vidrio montado en el haz de rayos X. Como se encuentran muchos cristales, todos con orientación diferente, algunos cumplirán con la ley de Bragg para un conjunto de planos. Otro grupo estará orientado de tal manera que la ley de Bragg es satisfecha por otro conjunto de planos, etc. En el método de polvos se produce un cono de radiación reflejada debido a que todas las orientaciones de un conjunto de planos dado sobre el eje del haz están presentes en distintas partículas del polvo. Dado el ángulo de Bragg θ , se calculan las distancias interplanares d a partir de la ecuación de Bragg [15].

CAPÍTULO 2

El Sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ a 1200°C en Aire