

INTRODUCCIÓN

La ciencia del estado sólido estudia la síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales sólidos. Estos materiales son en su mayoría inorgánicos y su estructura esta determinada por la forma en que los átomos o iones se empaquetan en tres dimensiones, la que a su vez establece sus propiedades físicas. Existen varios métodos de síntesis de materiales como la reacción en estado sólido, reacción en fase gaseosa, métodos electroquímicos y precipitación para producir materiales en forma de monocristal, sólido policristalino, película delgada o sólido amorfo.

Los métodos más utilizados para estudiar estructuralmente a los sólidos se basan en fenómenos de difracción, siendo el método de difracción de rayos X el más empleado. Esta técnica también nos permite identificar sustancias, conocer su estructura cristalina, sus transiciones de fase, polimorfismo, rango de solución sólida y parámetros de celda unitaria. También es de suma importancia para la determinación de diagramas de fases.

Los materiales sólidos poseen una gran diversidad de propiedades y sus aplicaciones podemos encontrarlas en artículos tecnológicos que van desde objetos de uso cotidiano hasta dispositivos especiales utilizados en medicina y comunicaciones.

El proceso de búsqueda de nuevos y mejores materiales que satisfagan las demandas del desarrollo tecnológico, hace que la ciencia del estado sólido sea dinámica. Un área de investigación muy activa dentro de esta ciencia es la de sistemas de óxidos mixtos. Estos sistemas son de gran interés debido a su estabilidad y a la diversidad de propiedades que pueden obtenerse por sustitución de óxidos [1].

Además del método de síntesis, los factores principales que definen las estructuras cristalinas de los sólidos son los radios iónicos y los números de coordinación de los cationes constituyentes. También la valencia es determinante en el control de las propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, es importante seleccionar cationes apropiados en la elección de óxidos que tengan estructuras y propiedades que se requieran para los materiales a desarrollar.

Actualmente, muchos dispositivos que requieren propiedades de transparencia y conductividad como son las celdas de conversión de energía solar, las pantallas de cristal líquido, los cristales inteligentes, etc., utilizan como componente principal al óxido de indio dopado con estaño (ITO, por sus siglas en inglés). Este compuesto tiene una conductividad de 1000-5000 S/cm y una transparencia de 85-90 % en el rango de la luz visible [2]. En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones relacionadas con la síntesis de nuevos compuestos que superen tanto en términos prácticos como económicos las propiedades del ITO. En muchas de estas investigaciones se tiene al sesquióxido de indio (In_2O_3) como constituyente principal.

El In_2O_3 es un óxido de mucho interés por sus propiedades químicas de cristal. Tiene una estructura cúbica tipo C a presión normal ($a = 10.011 \text{ \AA}$) con grupo espacial $Ia\bar{3}$, igual que la que presentan el óxido de lutecio (Lu_2O_3) y el óxido de escandio (Sc_2O_3); pero a altas presiones; In_2O_3 presenta una estructura hexagonal tipo corindón, a diferencia de Lu_2O_3 y Sc_2O_3 que a alta presión tienen estructura monoclinica tipo B, todo ello a pesar de que el radio iónico de In(III) (0.923 \AA) se encuentra entre el de Lu(III) (0.977 \AA) y Sc(III) (0.870 \AA). Otra de las características del In(III) es que en compuestos óxidos presenta números de coordinación 4, 5, 6 y 8.

Estas propiedades, únicas de In(III), son la razón de que forme compuestos óxidos con diversas estructuras cristalinas y por ende propiedades físicas muy variadas [3, 4, 5, 6].

En la década de 1990 en el DIPM de la Universidad de Sonora se inició una línea de investigación consistente en la búsqueda sistemática de nuevos materiales que tuvieran como constituyente principal al In_2O_3 y con mejores propiedades que al ITO. El grupo de investigación de esta línea reportó en 1999 el diagrama de fases del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-FeO}_3$ a 1100°C en aire y una nueva fase ternaria, denominada Unison- X_1 de fórmula $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$, que esta localizada en la línea de unión de “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” e “ InFeO_3 ” (entrecomillados por ser inestables a estas condiciones) y la línea de unión entre In_2TiO_5 y Fe_2TiO_5 . Este compuesto presenta un rango de solución sólida continua que va desde una composición molar de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{:4:1}$ hasta 0.384:0.464:0.152 en relación molar, $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.60 \leq x \leq 0.75$) a 1100°C . La estructura cristalina de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ presenta dependencia tanto de la composición como de la temperatura: en la región rica en “ InFeO_3 ” se tiene una fase ortorrómbica, mientras que en la región rica en “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” una fase monoclinica. A elevadas temperaturas, la fase ortorrómbica es estable, mientras que la monoclinica lo es a bajas temperaturas [7].

Tanto la estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico como monoclinico consta de capas apiladas de manera alternada a lo largo del eje c de octaedros de InO_6 y de capas de cationes (Ti/Fe) con coordinación 5 bipiramidal de oxígeno, con una sutil diferencia. Las dos fases son muy similares a la estructura cúbica tipo pirocloro. La estructura cristalina de estos compuestos se puede ver en las figuras 0.1 y 0.2, respectivamente. En dichas figuras los iones In, O, Fe y Ti están

representados por círculos y se acomodan en capas de la siguiente manera: en la parte superior de la figura se puede observar un hexágono en donde se indican los sitios generados en un empaquetamiento compacto. En la estructura ortorrómbica de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$: In (III) posee número de coordinación (NC) = 6, mientras que el ion Fe (III) tiene un NC = 5-6. Esto último debido a que una considerable cantidad del ion Fe (III) es sustituida por Ti (IV), un exceso de iones oxígeno se introduce dentro del plano trigonal Fe-O para mantener la electroneutralidad del cristal. Así, el arreglo de iones oxígeno en éste plano resulta en una red en forma de panal parcialmente lleno. La estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ortorrómbico esta formada por el apilamiento alternado de dos capas a lo largo del eje c: una de ellas consiste de octaedros de InO_6 unidos entre sí mediante sus lados y la otra capa de bipirámides trigonales de $(\text{Ti-Fe})\text{O}_{5+\delta}$ [8,9]. Es importante notar que el apilamiento de los iones In(III) es ABABAB....

En la figura 0.2 se puede observar la estructura de $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ monoclinico. Al igual que la ortorrómbica también está constituida por el apilamiento alternado de dos capas, una capa de octaedros de InO_6 unidos entre sí mediante sus lados y la otra capa de bipirámides trigonales de $(\text{Ti-Fe})\text{O}_{5+a}$, sin embargo, el ion In(III) muestra un apilamiento ABCABC....

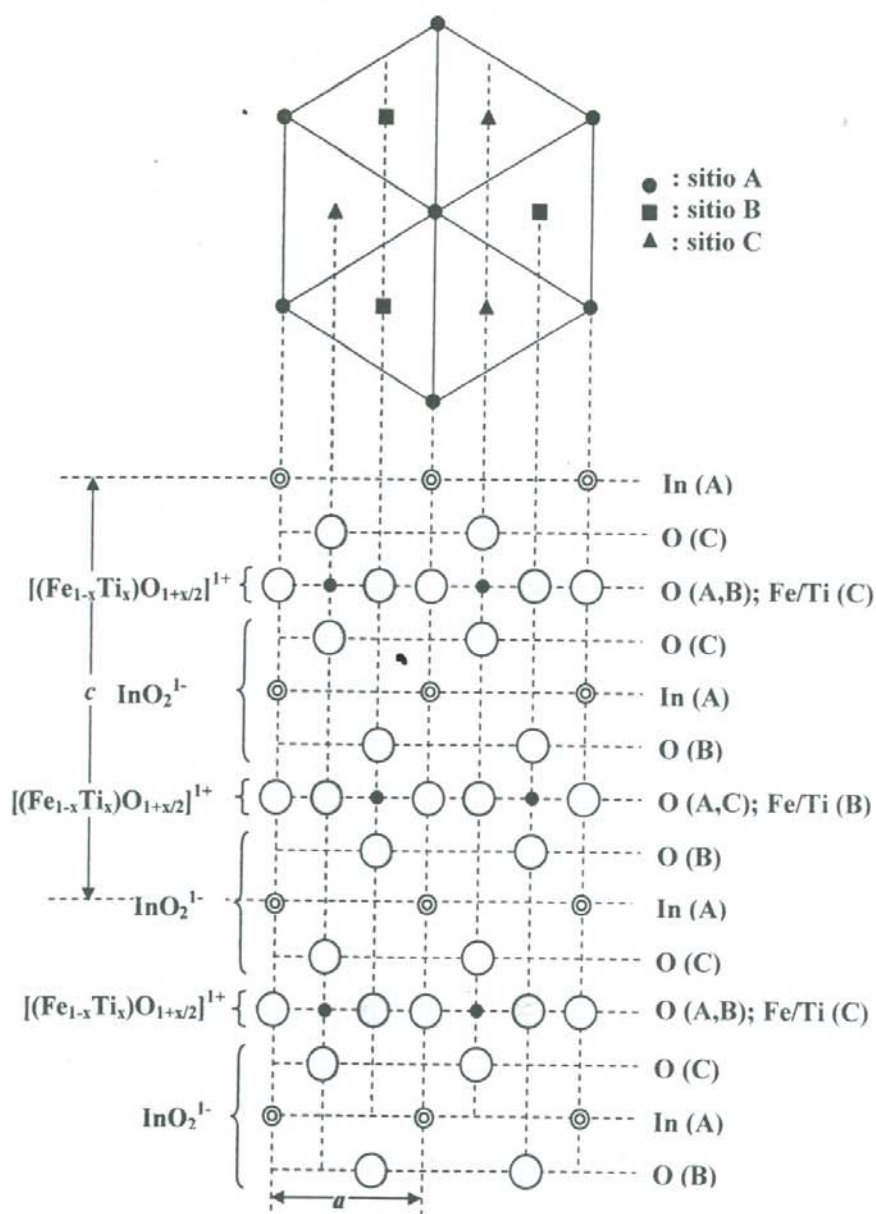


Figura 0.1 Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_{10/3}$ ortorrómbico.

⊙ : In ● : Fe/Ti ○ : O ○ : exceso de O

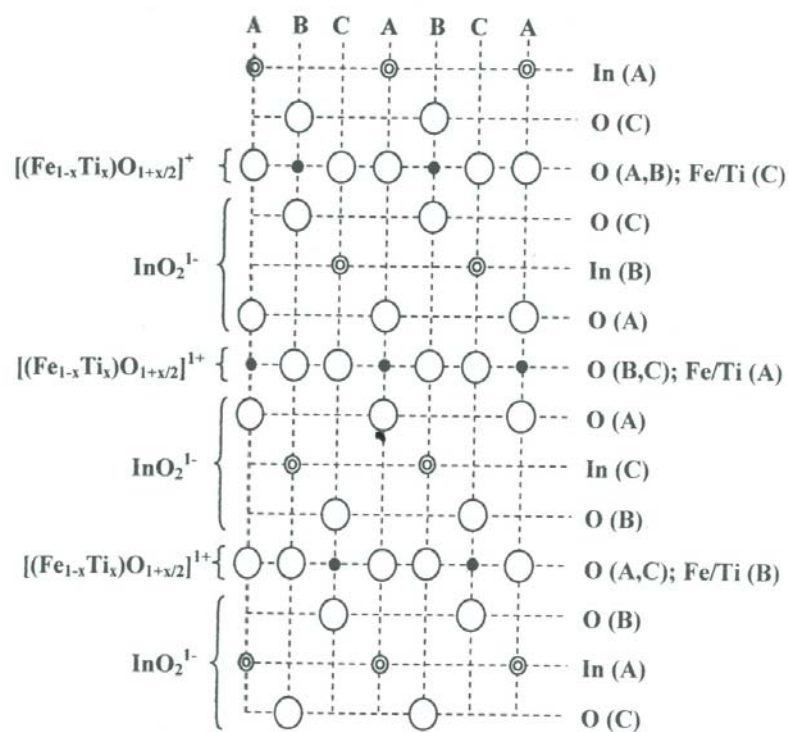


Figura I.2 Estructura promedio de $\text{In}(\text{Fe}_{1/4}\text{Ti}_{3/4})\text{O}_{27/8}$ monoclinico.

⊙ : In ● : Fe/Ti ○ : O ○ : exceso de O

Este grupo también reportó [11] el diagrama de fases del sistema ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350° C en aire. A 1350° C existe una solución sólida de $\text{In}_{2X}\text{Mg}_{2X}\text{Ti}_{1-X}\text{O}_4$ ($0 \leq X \leq 1$) con estructura cúbica tipo espinela y una fase ternaria isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_{3+X/2}$ monoclinico, la cual presenta una solución sólida en el rango de $\text{In}_{12/13}\text{Mg}_{62/13}\text{Ti}_{12/13}\text{O}_{44/13}$ hasta $\text{In}_{20}\text{Ti}_{17}\text{Mg}_3\text{O}_{67}$ ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:MgO} = 3\text{:6:1}$ hasta $\text{In}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:MgO} = 10\text{:17:3}$ en relación molar).

El grupo del DIPM también publicó [12] las condiciones de síntesis y propiedades de estructura cristalina de una serie de compuestos de fórmula $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_3$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ e $\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{A}_2\text{BO}_{42}$ (A=Al, Cr, Fe o Ga; B:Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn). Todos estos compuestos mostraron una estructura cristalina isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_{3+X/2}$ monoclinico y/o ortorrómbico, únicamente el compuesto $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{CuO}_{22}$ presentó tanto la estructura $\text{In}(\text{Fe}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_{3+X/2}$ ortorrómbica como monoclinica. Los compuestos $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ (B: Mg, Mn, Co, Ni, o Zn) sólo mostraron la estructura $\text{In}(\text{Fe}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_{3+X/2}$ monoclinica a 1200° C en aire. Sin embargo, uno de los pendientes fue la existencia o no de solución sólida de los compuestos $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ (B: Mg, Mn, Co, Ni, o Zn) así como las relaciones de fase de los sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{BO}$ (B: Mg, Mn, Co, Ni, o Zn) a elevadas temperaturas. La investigación acerca de las relaciones de fase ha sido motivo de esta tesis.

En el presente trabajo se establecen las relaciones de fase de los sistemas ternarios $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CoO}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ a 1200° C en aire. Como hipótesis de trabajo, partimos de la posibilidad de que en estos sistemas exista un compuesto isoestructural a $\text{In}(\text{Fe}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_{3+X/2}$ ortorrómbico en una composición diferente a $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{BO} = 3\text{:6:1}$. Los resultados muestran posibilidad o existencia