

00572

3
2E-

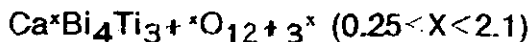


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS Y ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL SISTEMA CON ESTRUCTURA DE CAPAS



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA - CERAMICA)

P R E S E N T A

I.Q. SALOME MARIBEL DE LA PARRA ARCINIEGA

ASESOR: DR. ALFONSO HUANOSTA TIRA

MEXICO, D. F.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

273069

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA

PRESIDENTE : Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás
VOCAL : Dra. María de Lourdes Chávez García
SECRETARIO : Dr. José Manuel Saniger Blesa
1er. SUPLENTE : Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
2o. SUPLENTE : Dra. Elizabeth Chavira Martínez

**TEMA DESARROLLADO EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES DE LA U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA :

Dr. Alfonso Huanosta Tera

SUSTENTANTE :

I.Q. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Parte de los resultados de esta tesis se han utilizado para la publicación del siguiente artículo científico.

S. de la Parra, A. Huanosta, E. Chavira, L. Baños, J. Guzmán y M. Portilla.
"SUSTITUCION DE CALCIO EN EL SISTEMA PEROVSKITA DEL TITANATO DE BISMUTO".
Revista Mexicana de Física 45 Suplemento 1 122-124.

Parte de los resultados de este trabajo han sido presentados en los siguientes foros:

NACIONALES:

Presentación oral:

1. "RESULTADOS PRELIMINARES DE LA SÍNTESIS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE COMPUESTOS $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$, ($A=\text{Ca}$) $0.25 < x < 0.90$ ".
Simposio de Posgrado de Química Inorgánica Cerámica, realizado el 30 de Noviembre de 1996 en la Facultad de Química de la U.N.A.M.
2. "RESULTADOS PRELIMINARES DE LA SÍNTESIS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE COMPUESTOS $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$, $0 < x < 0.90$ ".
1er. Congreso de Estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. efectuado del 25 al 27 de Junio de 1997.
3. "SUSTITUCIÓN DE Ca EN EL SISTEMA $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ".
Simposio de Posgrado de Química Inorgánica Cerámica, realizado el 8 de Diciembre de 1997 en la Facultad de Química de la UNAM.
4. "CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DEL SISTEMA $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$, ($1.0 < x < 2.10$) POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN".
2do. Congreso de Estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. efectuado del 24 al 26 de Junio de 1998.

INTERNACIONALES:

Presentación oral:

S. de la Parra, E. Chavira, I. Puente y A. Huanosta.
"MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$, ($1.0 < x < 2.10$)".
International Materials Reseach Congress efectuado del 30 de Agosto al 4 de Septiembre de 1998 en el Marriot Casa Magna, Cancún, México.

Presentación en forma de cartel:

1. S. de la Parra, A. Huanosta, E. Chavira, L. Baños,
"CALCIUM SUBSTITUTION IN $\text{BiTi}_3\text{O}_{12+3x}$ SYSTEM".
Quinto Congreso de América del Norte, realizado del 11 al 15 de Noviembre de 1997 en
Cancún Quintana Roo, México.
2. S. de la Parra, A. Huanosta, E. Chavira, L. Baños, J. Guzmán y M. Portilla.
"CALCIUM-DOPED IN BISMUTH TITANATE PEROVSKITE SYSTEM".
Reunión de Invierno del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M.,
celebrado del 27 al 30 de Enero de 1998 en Juriquilla Queretaro, México.

DEDICATORIA

Con mucho cariño a mi mamá Dra. María Francisca Arciniega Fernández, ejemplo de trabajo y constancia.

A mi esposo Víctor Camacho Granados por el gran amor, apoyo y comprensión que siempre me da.

A mi traviesa Sarita.

A mis suegros Sr. Víctor Camacho Torres y Sra. Estéfana Granados por el inmenso apoyo brindado, cuidar de mi hijita.

A todos mis amigos y en especial a mis amigas Pilar Carreón, Diana Hernández y Julieta Torres.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera por el apoyo y dirección brindados en la realización de este trabajo.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez por sus enseñanzas y colaboración para la preparación de las muestras.

A todos los miembros del jurado, por sus valiosos comentarios sobre esta Tesis.

I.Q. Leticia Baños por capacitación y asistencia técnica en DRX.

Q. Margarita Portilla y Q. Carmen Vazquez por asistencia técnica en el análisis térmico.

Un agradecimiento especial al Dr. José Manuel Saniger y al M. en C. José Ocotlán Flores., por la capacitación y asistencia técnica en el análisis térmico.

M. en C. José Guzmán en la asistencia técnica en MEB.

Al siguiente personal del Instituto de Física de la U.N.A.M. por su amistad y asesoría técnica :

Técnicos de Microscopia Electrónica: Pedro Mexia Hernández y Carlos Flores Morales.

I.Q. Iván Puente Lee de la USAI del Depto. de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química

Lic. Sara Jiménez por el apoyo en la localización de material bibliográfico en el I.I.M.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades brindadas para utilizar los equipos y el material para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

SÍNTESIS Y ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DEL SISTEMA CON ESTRUCTURA DE CAPAS $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($0.25 < x < 2.1$)

RESUMEN

En este trabajo se presenta, por primera vez, la síntesis y caracterización cristalina del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ en el intervalo ($0.25 < x < 2.1$). Esta familia de compuestos cristaliza en estructura de capas y pertenece a las llamadas fases de Aurivillius, cuya fórmula característica es $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, donde la posición A la ocupan cationes como Bi^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , etc, el sitio B lo pueden ocupar cationes más pequeños como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , etc, y n corresponde al número de capas de octaedros que comparten vértices formando las capas tipo perovskita.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo por la técnica de reacción en estado sólido. La caracterización se realizó a través de difracción de rayos-X, método de polvos a temperatura ambiente. Con un tratamiento térmico a 889°C en atmósfera de aire por un periodo de 5-7 días y llevando a cabo el enfriamiento rápido en mercurio, se obtuvo una nueva solución sólida en el intervalo ($1.0 < x < 2.1$), que es isoestructural al compuesto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (fase de Aurivillius, $n=4$), cuya estructura es ortorrómbica. Se estableció el diagrama de equilibrio y se determinaron los parámetros de celda de la estructura. Abajo de este intervalo ($0.25 < x < 0.9$) se obtuvo mezcla de fases: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n=3$). Por microscopía electrónica de barrido (MEB) se comprobó que los compuestos están libres de contaminantes y que los granos están bien constituidos. La microscopía electrónica de alta resolución realizada en los compuestos de la solución sólida ($1.0 < x < 2.1$), revelan un crecimiento de tipo laminar, tanto homogéneo ($n=4$ y $n=5$), como anómalo, es decir, ocurren intercrecimientos de $n=3$ y $n=4$, ó $n=4$ junto con $n=5$. El orden de aparición de las capas se examinó con respecto a la composición. Las imágenes correspondientes a este intercrecimiento se observan como una estructura de bandas oscuras (capas cristalinas del óxido de bismuto) y bandas claras (capas tipo perovskita). Los patrones de difracción de electrones exhiben características que corresponden al contraste de bandas de las imágenes.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
II. 1.1 El Estado Sólido	6
I.2 Red Cristalina	6
I.3. La Celda Unitaria y los Planos de Red	7
I.4. Direcciones, Zona y Eje de Zona	8
I.5. Interacción de Electrones con la Materia	9
II. TÉCNICAS DE ANÁLISIS	
II.1. Métodos de Difracción Producción de Rayos-X	12
II.1.1. Ley de Bragg	13
II.1.2. Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos	14
II.1.3. Características del Difractómetro de Polvos	14
II.2. Microscopía Electrónica	15
II.2.1. Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)	16
II.2.1.1. Diseño Instrumental	17
II.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	18
II.2.2.1. Diseño Instrumental	18
II.3. Análisis Térmico	19
II.3.1. Análisis Termogravimétrico (TG)	20
II.3.1.1. Diseño Instrumental	20
II.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)	20
II.3.2.1. Diseño Instrumental	21

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
III.1. Síntesis, Procedimiento General	23
III.2. Caracterización de Productos	23
III.2.1. Difracción de Rayos-X	23
III.2.2. Análisis Térmico	24
III.2.3. Preparación de Muestra para Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	25
III.2.4. Preparación de Muestra para Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	25
III.2.4.1. Caracterización por MET	25
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
IV.1. Compendio de Compuestos Obtenidos	27
IV.2. Condiciones de Obtención	29
IV.3. Comportamiento de los Parámetros de Celda en Función de la Composición en la Solución Sólida	36
IV.4. Morfología de los Cristales	38
IV.5. Determinación de la Temperatura de Fusión	41
IV.6. Morfología de los Productos Finales de Reacción	42
IV.7. Microscopía Electrónica de Transmisión	43
IV.7.1. Microscopía Electrónica Convencional de la Solución Sólida (1.0<x<2.1)	43
IV.7.2. Microscopía Electrónica de Alta Resolución	47
CONCLUSIONES	52
PROSPECTIVAS	54
BIBLIOGRAFÍA	55

APÉNDICE A

(Análisis Térmico)

57

APÉNDICE B

(Publicación)

62

INTRODUCCIÓN

Existen diversas áreas de interés en las ciencias del estado sólido. Entre ellas se encuentra la química del estado sólido concerniente a la síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales sólidos.

De entre los materiales existentes, en la cerámica se han desarrollado y estudiado en los últimos años una gran variedad de nuevos materiales cerámicos a partir de diferentes óxidos, carburos, nitruros, etc. La variedad y complejidad de los tipos de estructura que muestran es un reto esencial para evaluar nuevos sistemas.

En este estudio se describe la síntesis y caracterización cristalina del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$ ($0.25 < x < 2.1$). La familia de compuestos que se obtuvo pertenece a las llamadas fases de Aurivillius [1]. Esta familia de compuestos de bismuto, en general, puede ser descrita por la fórmula $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n-1})$. A y B representan cationes con valencia y radio iónico apropiado. Esta formulación indica que la constitución de la estructura debe darse a través del apilamiento de capas que incluyen al bloque $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n-1})^{2-}$, el cual posee carga neta negativa. Es decir, su estructura cristalina está formada por capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ alternadas con capas de tipo perovskita $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n-1})^{2-}$, donde A tiene coordinación dodecaédrica y pueden ser cationes como Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , etc, mientras que B es un catión más pequeño que A, ocupa los sitios octaédricos y pueden ser los cationes Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , etc. El espesor de la estructura de capas consta de $(n-1)$ celdas unitarias y, por lo tanto, contiene n capas que contienen el catión B. De aquí que n corresponda al número de capas de octaedros que comparten esquinas formando las capas tipo perovskita [1]. La importancia de los compuestos de Aurivillius es que la mayoría de ellos son ferroeléctricos a temperatura ambiente. En general tienen punto de fusión elevado ($>1100^\circ\text{C}$) y su temperatura de Curie puede estar en el intervalo $300-700^\circ\text{C}$. Esto convierte a estos compuestos en buenos candidatos para aplicaciones en dispositivos que operen desde temperatura ambiente hasta temperaturas relativamente elevadas.

Para ilustrar como está formada la estructura de los compuestos de Aurivillius, se presentan en la Figura 1 la mitad de las celdas unitarias de $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n = 2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ($n = 3$) y $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$). En los primeros estudios realizados en estos compuestos, la simetría se

consideraba pseudo-tetragonal, actualmente la mayoría de los estudios sobre estas estructuras la presentan como ortorrómbica [2]. En estas figuras (Z) denota capas delgadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, (Y) una unidad imaginaria de la estructura de perovskita (ABO_3) y el bloque (X) describe la capa $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2+}$.

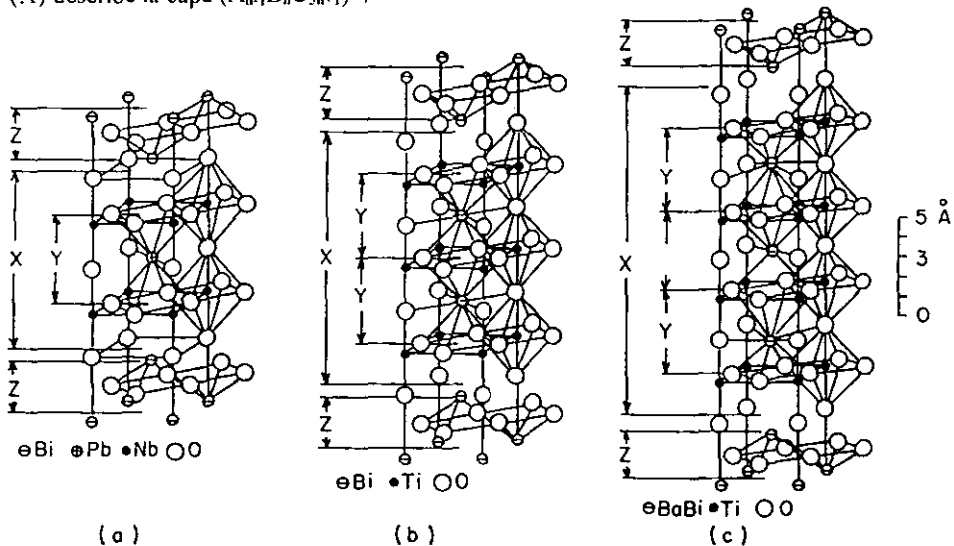


Figura 1. En esta representación esquemática se muestra la mitad de una celda unitaria en los casos de (a) $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, (b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, y (c) $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Z indica las capas de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, y las unidades Y la estructura hipotética de perovskita PbNbO_3 en (a), BiTiO_3 en (b), y $(\text{BaBi})\text{TiO}_3$ en (c). X indica la capa tipo perovskita $\text{PbNb}_2\text{O}_7^{2-}$ en (a), $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$ en (b), y $\text{BaBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}^{2-}$ en (c).

En la Figura 2 se muestra un dibujo en perspectiva de las figuras idealizadas de dos miembros de esta familia ($n=2$ y 3). Sus ejes a y b caen a lo largo de $[110]_p$ (donde el sufijo p denota la subcelda cúbica de perovskita), así que $a \approx b \approx \sqrt{2} a_p \approx 5.4 \text{ \AA}$. Sus ejes c son inherentemente largos: $c/2 \approx (n+1) 4.13 \text{ \AA}$, n es el número de capas descrito antes.

En el estudio del $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, realizado por Aurivillius [3] no se describe una única localización del Ba, más bien se sugiere una distribución al azar de los iones Ba y Bi en los tres tipos de sitios metálicos (Figura 1(c)). El trabajo de Subbarao [2], indica que una distribución más lógica de los iones A en las soluciones sólidas tipo $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y en $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ es una distribución al azar de iones A y Bi^{3+} sólo en los sitios catiónicos grandes de las unidades tipo perovskita, con iones Bi^{3+} presentes únicamente en las capas de (Bi_2O_2) .

Por lo tanto, parece apropiado escribir la fórmula general para esta familia de compuestos como $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, más que $(\text{A}'_2\text{O}_2)^{2-}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ como fue originalmente sugerido por Aurivillius.

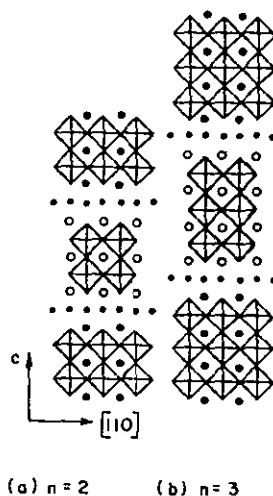


Figura 2. Estructuras idealizadas de (a) $n=2$ y (b) $n=3$. Proyectadas a lo largo de $[110]_p$.

En la bibliografía [4] se menciona que la gran estabilidad de las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ puede explicarse por el predominante carácter covalente de los enlaces Bi—O (cerca del 55%).

Ahora, entre los principales problemas que presentan los compuestos de Aurivillius están los que competen a la química cristalográfica, que favorece la formación de compuestos de bismuto, con estructura de capas, en cambio impone restricciones para la selección de los iones A y B de las unidades tipo perovskita.

El requerimiento geométrico (tamaño) para la estructura de perovskita se expresa en términos del factor de tolerancia de Goldschmidt [5]

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de A, B y el ion óxido respectivamente. Para la estructura ideal $t=1$, pero la estructura de perovskita se presenta en un intervalo de t con un límite más bajo de ~ 0.7 . La estructura de perovskita también requiere que los iones A y B

sean estables en coordinación 12 y 6 (octaedral) respectivamente. En óxidos, esto limita el radio de los iones A y B a $r_A > 0.9$ y $r_B > 0.51$ Å. Para valores menores de t , la estructura cúbica se distorsiona para optimizar las longitudes de enlace A—O. Cuando $0.75 < t < 0.90$, los octaedros BO_6 se inclinan cooperativamente para dar una celda ortorrómbica alargada (Figura 3). En general las distorsiones de la estructura ideal se pueden observar en el desplazamiento catiónico, en la inclinación del octaedro BO_6 , o una combinación de ambos.

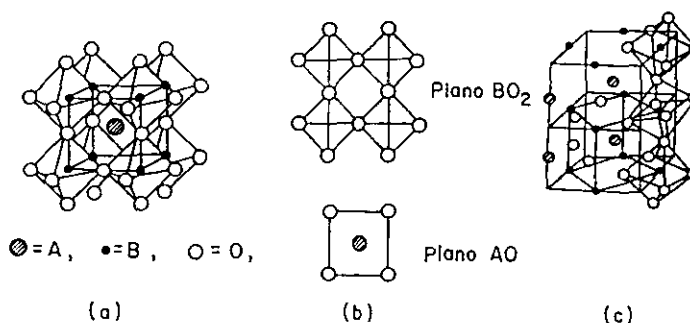


Figura 3. (a) Estructura de perovskita ideal; (b) Estructura de perovskita en capas secuenciales y (c) Estructura de perovskita con los octaedros inclinados.

Para el sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, aquí estudiado, el factor de tolerancia para la unidad de perovskita es $t = 0.85$, el cual se calculó a partir de los radios iónicos presentados en la tabla I.

Tabla I

Radios iónicos de los iones del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$.

Ion	radio iónico (Å)
O^{2-}	1.40 ^a
Ca^{2+}	0.99 ^a
Ti^{4+}	0.68 ^a
Bi^{3+}	1.15 ^b

a: radio iónico de Pauling-Ahrens [6].

b: radio iónico [6].

Basándose en esta tabla, con el valor del factor de tolerancia calculado se esperan compuestos para este sistema con $n=4$, y cuando $x=2$ se pueden esperar compuestos con

$n=5$ [2]. Subbarao también menciona [2] que a pesar de que el factor de tolerancia es un concepto útil, sólo es de aplicación limitada en la formación de unidades tipo perovskita. Este autor encontró que algunos compuestos no se pudieron preparar porque la configuración electrónica o polarización de los cationes no permitió la formación estructural adecuada, esto hace notar que estos factores juegan un papel importante en la obtención de las fases de Aurivillius.

Las fases de Aurivillius, obtenidas en este estudio, han sido investigadas por microscopía de alta resolución para averiguar la estructura local en los cristales. Las imágenes de red muestran claramente las bandas debidas a las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, las cuales aparecen en las fotografías en contraste oscuro, con capas de tipo perovskita, en contraste claro, entre ellas. Sobre estos óxidos también se ha obtenido información acerca de la secuencia de apilamiento, la regularidad y el ordenamiento de la estructura en capas, la existencia de nuevas fases intercrecientes, superestructuras y defectos [7, 8].

En este trabajo la síntesis de los compuestos $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ en el intervalo de composiciones ($0.25 < x < 2.1$) se logró vía reacción de estado sólido. El control cristalográfico se realizó por difracción de rayos-X, método de polvos. Se llevó a cabo un control minucioso de los reactivos empleados en la síntesis de los compuestos estudiados. Para este fin se utilizaron técnicas de análisis térmico diferencial (ATD), calorimetría diferencial de barrido (CDB) y termogravimetría (TG). Para investigar los fenómenos térmicos que se llevan a cabo en las mezclas de reacción se realizó análisis térmico diferencial (ATD) para algunas de las composiciones en el intervalo $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$). A los compuestos preparados de la solución sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$) se les caracterizó también por microscopía electrónica de barrido (MEB). También se describirá aquí un estudio preliminar de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) (del inglés High Resolution Electron Microscopy). Esta parte será descrita en términos de difracción de electrones y formación de imagen en el microscopio electrónico de transmisión (MET).

OBJETIVO

Determinar las condiciones de síntesis del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{13-x}\text{O}_{12+3x}$ ($0.25 < x < 2.1$), por reacción en estado sólido, haciendo uso de las técnicas de difracción de rayos-X, método de polvos y análisis térmico.

Realizar estudios de la microestructura de la nueva solución sólida por técnicas de difracción de electrones e imágenes de microscopía electrónica.

I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I.1. El Estado Sólido

Desde el punto de vista general, el término sólido se aplica a sustancias elásticas rígidas, es decir, a sustancias que tienen un comportamiento elástico no solo cuando se les somete a fuerzas hidrostáticas, sino también a esfuerzos de tensión y cortantes. Existen algunos materiales cuyo comportamiento es tanto elástico como plástico o viscoso, por lo que existe un tipo de sustancias que, al mismo tiempo, se comporta como sólido y como fluido.

Los materiales que se pueden considerar como sólidos de acuerdo con esta definición, se dividen en dos categorías: los amorfos y los cristalinos. En las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante fuerza entre sí; pero poseen poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica en la forma en que los átomos están dispuestos o acomodados en el espacio.

Por otro lado, las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad perfecta en su estructura atómica. Esta podría identificarse como una definición de cristal. Un punto importante es que la distribución atómica perfecta, que define a un cristal ideal, no se cumple más allá de unos cuantos amstrongs en cristales reales. Sin embargo, esta circunstancia con frecuencia favorece muchas propiedades físicas que convierten en materiales útiles a muchos cristales que de otra forma no lo serían. En algunas ocasiones, la presencia de un número relativamente pequeño de imperfecciones tales como átomos de impurezas, sitios vacíos en la red o dislocaciones, puede producir cambios notables en el comportamiento mecánico, eléctrico, óptico, etc. del material [9].

I.2. Red Cristalina

Aún cuando ya hemos definido que entendemos por cristal, en este apartado lo definiremos formalmente en términos del concepto de red espacial. Una red es una abstracción matemática que puede cobrar forma si la pensamos como un sistema de paralelepípedos iguales apilados compactamente en el espacio, sin dejar intersticios, en donde los vértices o cualquier conjunto de puntos que ocupe un lugar equivalente en cada uno de los paralelepípedos representa la red espacial. Cada punto o nodo de una red no necesariamente está ocupado por un átomo del cristal, aunque con frecuencia se facilita la descripción de redes cristalinas cuando asociamos puntos de la

red con posiciones atómicas. Una estructura cristalina se forma cuando asociamos a cada punto de la red, una base de átomos, así que la asociación **red + base de átomos** define formalmente a una red cristalina. La base de átomos puede ser uno o un conjunto de ellos en una distribución definida e invariante.

1.3. La Celda Unitaria y los Planos de la Red

Es fácil definir un patrón de construcción de la estructura periódica, eligiendo una base de vectores no coplanares a , b , c y un paralelepipedo cuya repetición espacial reproduzca la estructura. Este paralelepipedo puede contener más de un punto de la red, y se le conoce como celda unitaria (Figura 1.1). Es práctico definir otra unidad de construcción que contenga un sólo punto de la red y a este nuevo paralelepipedo se le llama celda primitiva.

No es difícil describir conjuntos de átomos en una red cristalina como distribuidos sobre planos imaginarios. Si referimos estos planos al espacio vectorial definido por a , b y c será fácil describir su orientación y cuantificar las distancias que los separen.

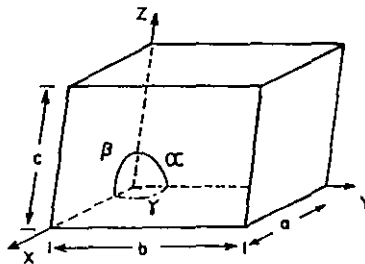


Figura 1.1. Definición de los ejes, las dimensiones y los ángulos para una celda unitaria genérica.

Los *planos de la red* se pueden entender en términos de un ejemplo bidimensional. Un conjunto de planos de red debe ser paralelo e igualmente espaciado, y cada punto de red debe caer en algún miembro del conjunto de planos. Los planos cortan a los ejes de la celda unitaria en fracciones:

$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots, \frac{1}{n}$, o en infinito (Figura 1.2). Los recíprocos de las intersecciones se definen como

índices de Miller. Así en tres dimensiones cada plano queda identificado por tres números enteros

h, k, l , es decir, los índices de Miller del plano. El espaciamiento entre los miembros adyacentes de los planos hkl , está designado como d_{hkl} . La Figura 1.3 muestra un ejemplo [10].

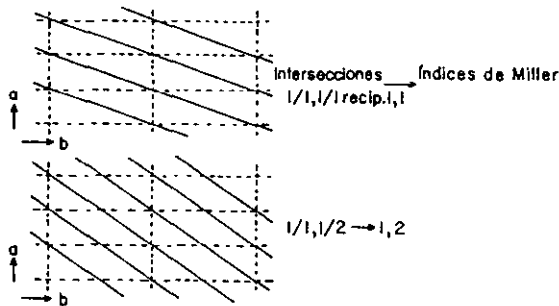


Figura 1.2. Índices de Miller para una red bidimensional.

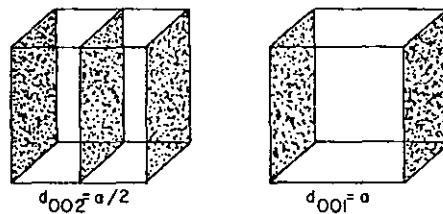


Figura 1.3. Índices de Miller para una red tridimensional.

1.4. Direcciones, Zona y Eje de Zona

Las direcciones en una red cristalina quedan convenientemente especificadas mediante un vector, OP , trazado desde el origen de coordenadas a un punto de coordenadas u, v, w (Figura 1.4):

$$OP = ua + vb + wc.$$

La dirección implícita a dicho vector se representa por el símbolo $[uvw]$.

Se dice que un conjunto de planos pertenecen a una misma zona cuando sus intersecciones son paralelas entre sí, o, dicho de otra forma, una zona la constituye el conjunto de planos cristalográficos que son paralelos a una dirección común; a esta dirección se le denomina *eje de zona* [11].

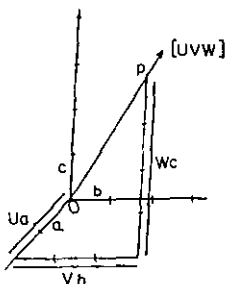


Figura 1.4. La dirección $[uvw] = ua + vb + wc$.

1.5. Interacción de Electrones con la Materia

La investigación científica en la química del estado sólido hace uso de una gran diversidad de técnicas, especialmente cuando se desea caracterizar microestructuralmente el producto de una síntesis. Para este fin, destacan las técnicas de difracción (de rayos-X, de electrones y de neutrones), por el extraordinario beneficio que han proporcionado en el conocimiento de la estructura atómica de la materia.

En términos generales, la difracción es esencialmente un proceso de dispersión que ocurre en el interior de los materiales, cuando se les bombardea con radiación electromagnética de alta energía. Los átomos que forman la materia sirven como centros dispersores y la radiación que emerge del material lleva la información, que a través de un análisis adecuado, puede darnos respuestas de cómo es la estructura interna del material.

Los electrones, que poseen el atributo de comportarse como partículas cargadas, pueden ser generados, por ejemplo en un microscopio electrónico, por emisión termoiónica de un filamento catódico (con frecuencia tungsteno) y monocromado por aceleración a través de un potencial E. Para un voltaje de aceleración de 100 keV, la longitud de onda es 0.037 Å. Un electrón será capaz de penetrar la materia y en consecuencia tendremos toda una serie de fenómenos asociados (ver Figura 1.5). Se considerarán ahora las posibilidades de interacción de un electrón incidiendo sobre un material.

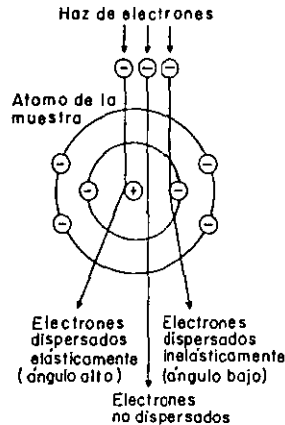


Figura 1.5. La interacción de un haz de electrones con una muestra.

1. Que el electrón pase a través del material sin perturbarlo
2. Dependiendo de la velocidad, ó energía cinética de la partícula y de que tan cerca pase del núcleo, el electrón será más o menos desviado de su trayectoria original. Aunque lo normal será que la desviación ocurra por un ángulo pequeño. En este tipo de interacción el electrón prácticamente no pierde energía. Esta es una interacción elástica
3. Que el electrón interactue repulsivamente, por interacción de Coulomb, con un electrón orbital o ligado. El electrón incidente perderá alguna cantidad de su energía inicial cediéndola al electrón ligado y cambiando de dirección. Esto puede provocar que el electrón ligado se desprenda de su átomo. Ambos electrones se alejarán del átomo dejándolo cargado positivamente, es decir, con posibilidades de aceptar un electrón en su capa electrónica externa. Esta es una interacción inelástica. En este caso es conveniente señalar que.
 - 3.1. El cambio de dirección generalmente involucra solo ángulos pequeños, aunque podrían ocurrir ángulos grandes.
 - 3.2. Si un electrón sufre más de un choque inelástico eventualmente podría llegar a detenerse dentro del material, en este caso se dice que el electrón fue absorbido. Naturalmente, la probabilidad de que esto ocurra depende del espesor de la muestra.

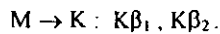
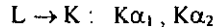
4. El electrón podría seguir una trayectoria en zig-zag, dentro del material, lo cual podría provocar que un cierto número de átomos perdiera uno de sus electrones orbitales. Así, un conjunto de átomos quedaría ionizado o excitado. La forma como los átomos pueden regresar a su estado base puede ocurrir y aprovecharse de diferentes maneras, por ejemplo para cierto tipo de análisis o en la producción de rayos-X. Es decir, la dispersión inelástica transfiere suficiente energía hacia el material dispersor como para provocar fenómenos de radiación secundaria, tales como electrones secundarios, rayos-X característicos, etc. [12].

II. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

II.1. Método de Difracción de Rayos-X

En 1912 Max Von Laue descubrió que los rayos-X eran difractados por los materiales sólidos cristalinos, de forma muy semejante a como la luz visible es difractada por una rejilla de difracción.

Los rayos-X se producen normalmente por el bombardeo a un blanco metálico de cobre o molibdeno, con un haz de electrones emitido por un filamento calentado, de tungsteno normalmente (Figura 2.1). El espectro típico de longitudes de onda se muestra en la Figura 2.2. El haz incidente de electrones ioniza electrones de la capa K (1s) de los átomos del blanco, y los rayos-X son emitidos cuando los sitios vacantes resultantes son llenados por electrones provenientes de los niveles L (2p) o M (3p), la radiación emitida por los átomos, que vuelven a sus estados normales de energía, se manifiestan como líneas intensas en el espectro de emisión, $K\alpha$ y $K\beta$:



La longitud de onda para el cobre $K\alpha$ es 1.54178 Å y para el molibdeno la $K\alpha$ es 0.71069 Å.

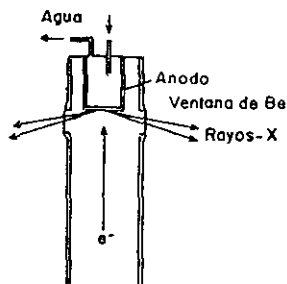


Figura 2.1. Tubo de producción de rayos-X.

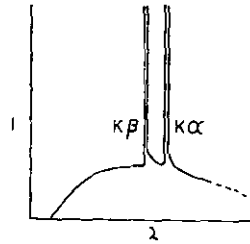


Figura 2.2. Espectro de emisión de rayos-X, mostrando las líneas características $K\alpha$ y $K\beta$.

Se puede seleccionar una longitud de onda de $K\alpha$, refractando el haz de rayos-X a través de un cristal monocromador. El empleo de un filtro absorberá la emisión $K\beta$. Para emisiones de rayos-X de cobre se utiliza un filtro de níquel [10, 13].

Los rayos-X son radiación electromagnética capaz de penetrar la materia, de manera que desde hace décadas se les utiliza en la investigación en ciencia de materiales.

II.1.1. Ley de Bragg

En 1912 W. L. Bragg estableció la ley que lleva su nombre, él considero la reflexión de planos contiguos atómicos de una red cristalina, y estableció las condiciones bajo las cuales haces vecinos reflejados interactúan constructivamente.

La Figura 2.3 ilustra la ley de Bragg para la reflexión de rayos-X hecha por un cristal. El arreglo de los puntos negros en el diagrama representa una sección a través de un cristal y las líneas uniendo los puntos marcados de un conjunto de planos paralelos con índices de Miller y distancia interplanar d_{hkl} . Un haz paralelo de rayos-X monocromático ADI (línea continua) es incidente a los planos en un ángulo θ_{hkl} . El rayo A es dispersado por el átomo B y el rayo D es dispersado por el átomo F. Para que los haces reflejados emerjan como un único haz de intensidad razonable, se deben reforzar, o llegar en fase con otro. Esto se conoce como interferencia constructiva, y para que una interferencia constructiva se lleve a cabo, las longitudes de las trayectorias de los haces interferentes deben diferir por un número entero de longitudes de onda. Si consideramos los haces ABC y DFH de la Figura 2.3, entonces, la diferencia en la longitud de la trayectoria es:

diferencia en la longitud de la trayectoria = $(DF - FH) - (AB + BC)$

pero $AB = DE$ y $BC = GH$, entonces la diferencia en la longitud de la trayectoria es $EF + FG$.

De la Figura 2.3 se ve que $EF = FG = d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$

así que

la diferencia en la longitud de la trayectoria = $2d_{hkl} \sin \theta$.

Para una interferencia constructiva, $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

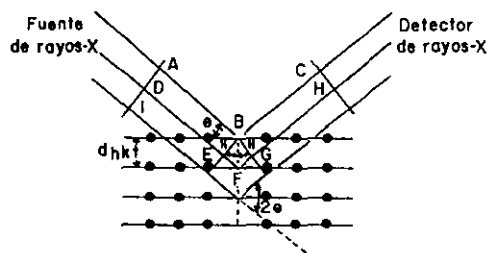


Figura 2.3. Reflexión de Bragg de los planos de un cristal con espaciamiento d_{hkl} .

La dispersión a partir de planos con $n > 1$ son indistinguibles de la dispersión de primer orden ($n=1$) y por lo tanto:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

está es la ecuación de Bragg y representa la condición para que se lleve a cabo la difracción [13].

II.1.2. Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos

La técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos es útil en la síntesis por vía reacción en estado sólido porque permite identificar cualitativamente la formación de fases cristalinas puras, mezcla de fases, material que no ha reaccionado y formación de fases cristalinas no reportadas.

II.1.3. Características del Difractómetro de Polvos

La muestra previamente pulverizada en un mortero de ágata, se coloca en un portamuestras de vidrio, se fija a éste por presión con otro vidrio, cuidando por una parte, que no se haga mucha fricción para evitar así dentro de lo posible la orientación preferencial y por otra parte, para lograr

que la muestra quede distribuida homogéneamente y dentro del mismo plano del portamuestras. La muestra así preparada se coloca dentro del difractómetro (Figura 2.4) en el paso del haz monocromático de rayos-X, el cual interactúa con el polvo, que en teoría presenta cristales distribuidos al azar en diferentes orientaciones posibles. Esta distribución azarosa permite que la probabilidad de que diversos planos cristalinos que satisfagan la condición de Bragg sea elevada. Los rayos difractados se detectan en un contador y se transforman en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente. Con estos datos y la ayuda de una computadora se obtienen gráficas de intensidad relativa en función de 2θ , conocidas como difractogramas.

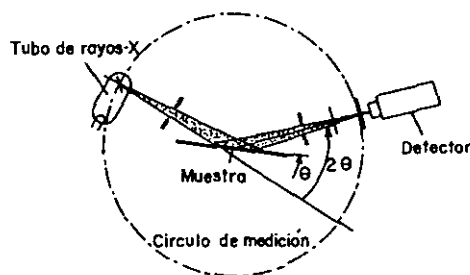


Figura 2.4. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X.

Una vez obtenido el patrón de difracción de polvos (difractograma) de la muestra es posible calcular tanto los espaciamientos d_{hkl} como la intensidad de las líneas registradas. Esto puede hacerse una vez que los patrones se comparan con patrones de compuestos conocidos, registrados en un enorme archivo de patrones de difracción de polvos que está regularmente al día y que es conocido como los archivos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) [13]. Este proceso permite asociar un sistema cristalino conocido al nuevo sistema estudiado. Evidentemente este es un camino cómodo y rápido para identificar compuestos cristalinos.

II.2. Microscopía Electrónica

De la misma forma que la luz natural sirve como vehículo para que el hombre perciba la presencia de objetos, a través de sus ojos, de esa misma forma podría ser utilizado otro tipo de iluminación, capaz de penetrar la materia, para tener un panorama visual de la estructura atómica de las cosas.

La utilización de haces de electrones, acelerados por una diferencia de potencial elevada, puede proporcionar el camino para obtener información a escala atómica.

La diferencia de potencial que utilizan los microscopios electrónicos modernos, es muy variada pero siempre está en el orden de kilo electrón volt (keV).

Existen varios tipos de diseño para un microscopio electrónico, que dependen de la información que se quiera extraer de la muestra observada. Es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan, determinan diferentes modos de análisis y por lo tanto diferentes instrumentos detectores.

Los dos tipos básicos de microscopio electrónico son el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). En la tabla II se comparan características selectas de estos dos microscopios.

Tabla II

Comparación de las Características Selectas de Microscopios Electrónicos. [14]

Rasgo	Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)
Uso general	Secciones (50-150nm) de partículas pequeñas sobre membranas delgadas	Morfología de la superficie
Resolución	0.2nm	3 - 6nm
Intervalo de amplificación	500 - 500,000x	20 - 150,000x
Profundidad de campo	0.004 - 0.006mm	0.003 - 1mm
Tipo de lentes	Electromagnéticas	Electromagnéticas
Formación de imagen	Sobre una placa fluorescente por lentes	Sobre un tubo catódico por un aditamento de barrido

11.2.1. Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)

La condición necesaria para que un material pueda ser estudiado por microscopía electrónica de transmisión es que un haz de electrones pase a través de la muestra. En seguida se espera obtener información via fenómeno de difracción de las ondas de electrones que interactúan, como se explicó en 1.5, con los átomos del material. El tipo de interacción más importante en la microscopía de transmisión es la elástica. En principio se puede conocer el tipo de arreglos atómicos o defectos que contenga una red cristalina a través del análisis de patrones de difracción y de imágenes de microscopía electrónica.

II.2.1.1. Diseño Instrumental

El diseño básico de un microscopio electrónico es semejante a un microscopio óptico, la diferencia es que utiliza lentes electromagnéticas, las cuales son bobinas que producen campos eléctricos o magnéticos que desvían las trayectorias de los electrones. Los electrones al pasar por un campo magnético se difractan en la misma forma que un haz de luz lo hace al pasar por una lente de vidrio en un microscopio óptico. La Figura 2.5 muestra esquemáticamente la comparación entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico. Los electrones son emitidos por el cañón electrónico que consiste en un filamento de tungsteno o LaB_6 , el cual emite electrones al ser calentado cuando se le aplica una corriente eléctrica elevada. Los electrones son acelerados por la diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo. Del total de electrones emitidos por el filamento sólo son útiles aquellos que se mueven en la parte central de la columna del MET. Sus trayectorias están determinadas por los campos de las lentes.

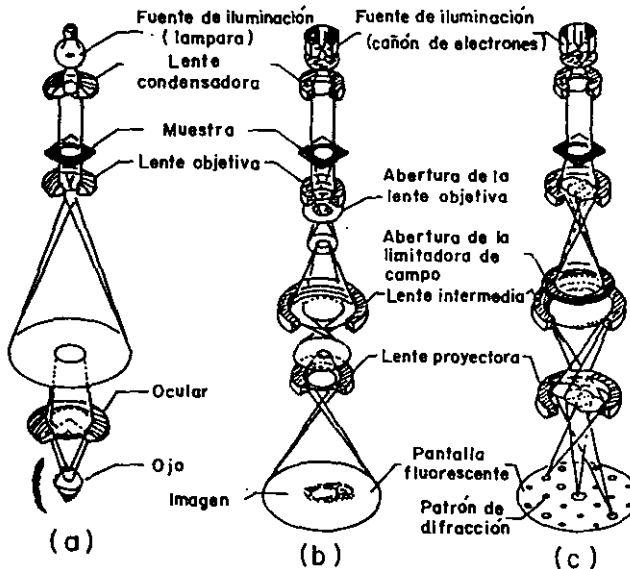


Figura 2.5. (a) Microscopio óptico; (b) Trayectoria que siguen los electrones en el microscopio electrónico de transmisión en el modo de imagen; (c) Formación del patrón de difracción de electrones.

El sistema formador de imagen está normalmente compuesto de tres lentes: una lente objetiva, una lente intermedia y una lente proyectora. En el sistema de la lente de amplificación alta, una imagen primaria se forma por la lente objetiva, localizada inmediatamente abajo de la muestra. La imagen se agranda más adelante por la lente intermedia, la imagen final se forma sobre una pantalla fluorescente, o una película sensible al haz de electrones por la lente proyectora de amplificación.

La mejor manera de registrar las imágenes de microscopía electrónica es tomando directamente fotografías con una película de alta resolución.

II.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido se utiliza para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de muestras que van desde unos milímetros hasta varios centímetros de área. La principal fuente de información proviene, en este caso, de electrones secundarios producidos por la interacción del haz incidente y átomos del material vecinos a la superficie.

II.2.2.1. Diseño Instrumental

El diagrama básico de un MEB se muestra en la Figura 2.6. El cañón de electrones produce un haz que es atraído a través del ánodo y condensado por la lente condensadora y luego concentrado como un punto muy fino sobre la muestra por la lente objetiva. Un conjunto de pequeñas bobinas, llamadas de barrido, están localizadas dentro de la lente objetiva. Las bobinas están energizadas por una variación de voltaje producido por el generador de barrido y crea un campo magnético que desvía el haz de electrones de una parte a otra en un patrón controlado llamado rastreador. Este es muy similar a un rastreador en un receptor de televisión.

La variación de voltaje del generador de barrido también se aplica a un conjunto de bobinas deflectoras alrededor del cuello de un tubo de rayos catódicos (TRC). El campo magnético de esta bobina causa la desviación de un punto de una parte a otra sobre la superficie del TRC. El patrón de desvío del haz de electrones sobre la muestra es exactamente el mismo que el patrón de desvío del punto de luz sobre el TRC.

Cuando el haz de electrones choca con la muestra, ocurren una serie de interacciones complejas, dando como resultado la producción de electrones secundarios de la muestra, que son colectados

por el detector, convertidos a un voltaje, y amplificados. El voltaje amplificado luego se aplica a la rejilla del TRC y modula o cambia la intensidad del punto de luz sobre la superficie. Por ejemplo, si en un instante dado el haz está sobre una proyección en la superficie, un gran número de electrones secundarios serán detectados, causando un voltaje grande en el detector que resulta en un punto brillante sobre la superficie del TRC. Si el haz de electrones se mueve a una depresión sobre la muestra, pocos electrones serán detectados y un voltaje menor se desarrollará en el detector, resultando un punto oscuro sobre la superficie del TRC. La imagen del MEB consiste de miles de puntos de intensidad variable sobre la superficie de un TRC que corresponde a la topografía de la muestra.

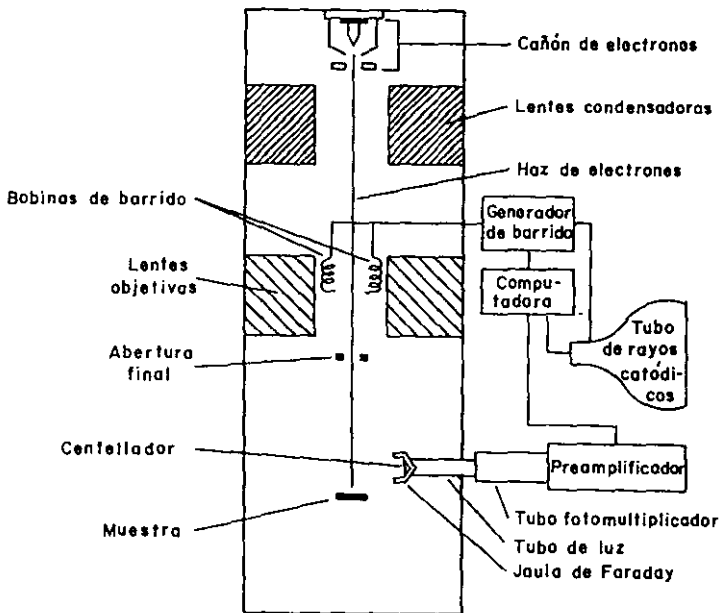


Figura 2.6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

11.3. Análisis Térmico

El análisis térmico se define como la medición de propiedades físicas y químicas de materiales como una función de la temperatura. Los usos del análisis térmico en la ciencia del estado sólido son muchas y variadas e incluye el estudio de reacciones en estado sólido, descomposición térmica, transiciones de fase y la determinación de diagramas de fase [15].

II.3.1. Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico es una técnica para medir el cambio en peso de una sustancia como una función de la temperatura o del tiempo. La muestra son unos cuantos miligramos de peso que se calientan a una rapidez constante, típicamente de 1 a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Nos puede dar información de la estabilidad térmica de los materiales, del contenido de humedad y volatilidad entre otros. La información generalmente se obtiene en términos de gráficas de pérdida o ganancia de peso en función de la temperatura.

II.3.1.1. Diseño Instrumental

Un diseño típico de TG se muestra en la Figura 2.7. La muestra en polvo se pone en un contenedor refractario (con frecuencia de porcelana o platino). El contenedor, en la zona caliente del horno, está suspendido de una balanza de alta precisión. Un termopar está cerca en la proximidad de la muestra pero no en contacto, así que no interfiere con la flotación libre de la balanza. Las balanzas están electrónicamente compensadas así que el recipiente de la muestra no se mueve cuando gana o pierde peso.

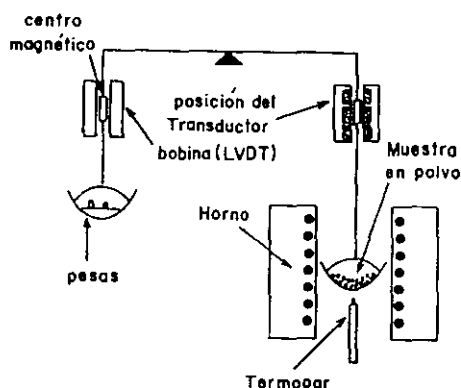


Figura 2.7. Ejemplo del diseño de un TG.

II.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

La celda de análisis térmico diferencial está diseñada primeramente para estudiar el efecto de temperaturas por arriba del intervalo de las celdas de CDB ($>500^{\circ}\text{C}$), es decir, 1100°C y 1600°C .

Se emplea para determinar las temperaturas de transición y para cuantificar los eventos endotérmicos y exotérmicos.

II.3.2.1. Diseño Instrumental

La Figura 2.8 es un esquema del diseño de un analizador térmico diferencial (ATD).

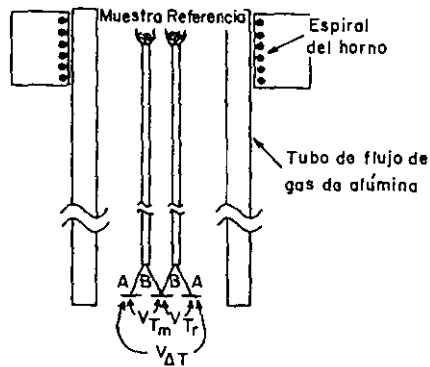


Figura 2.8. Esquema de un analizador térmico diferencial.

Los aditamentos miden la diferencia de temperatura entre una muestra y la referencia ya que están expuestos al mismo calentamiento y que están colocados simétricamente con respecto al horno. El material de referencia es cualquier sustancia, con la misma masa térmica que la muestra, que no sufre transformación en el intervalo de temperatura de interés. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se mide por un termopar "diferencial" cuya unión está en contacto con el interior del crisol de referencia. La temperatura de la muestra se mide via el voltaje (V) que atraviesa la terminal apropiada (VT) y similarmente para la temperatura de referencia (VT_r); generalmente se registran uno u otro.

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) mide las temperaturas y los flujos de calor asociados con las transiciones en materiales como función del tiempo o la temperatura. Estas mediciones dan información cuantitativa y cualitativa de cambios físicos y químicos que involucran procesos endotérmicos y exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica.

La celda de CDB estándar (para una muestra) mide la diferencia de flujo de calor entre una muestra y una referencia inerte a presión atmosférica. La muestra y la referencia, colocadas en la

celda sobre un disco de alta conductividad, están sujetos a un calentamiento o enfriamiento controlado en una atmósfera controlada. El flujo de calor resultante se mide por un termopar de área extremadamente sensible y registra determinando temperaturas de transición y calores de reacción (Figura 2.9).

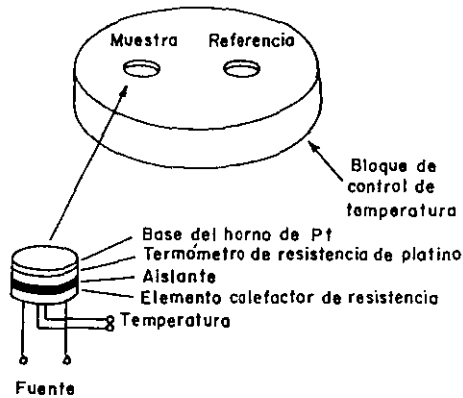


Figura 2.9. Esquema de un compensador de poder en un calorímetro diferencial de barrido.

Generalmente estas dos técnicas producen gráficas que muestran los intercambios de calor como cambios bruscos (picos) en las curvas correspondientes.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1. Síntesis, Procedimiento General

Las muestras estudiadas en este trabajo se prepararon por reacción en estado sólido a partir de los óxidos CaCO_3 (Cerac, 99.95%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99.998%) y TiO_2 (rutilo, Strem Chemicals, 99.99%). Debido a que el CaCO_3 tiene gran tendencia a la absorción de humedad se tuvo cuidado en desecarlo, previo a las reacciones de síntesis. Los reactivos se mezclaron y molieron en un mortero de ágata añadiendo acetona como medio para lograr una homogenización. Después de que se evaporó la acetona se utilizaron crisoles de platino como contenedores, y se colocaron en una mufla (marca Lindberg) calentando en aire a 830°C por 24h para realizar la descomposición del carbonato *in-situ*, desprendiéndose CO_2 . Para determinar las temperaturas y tiempos de reacción se realizaron numerosos ensayos de prueba y error. Es decir, después de permanecer las muestras a temperatura constante, se enfriaban, se molían y se analizaban por difracción de rayos-X, método de polvos, a través de esta información se concluyó que a una temperatura de 860°C empieza la reacción en estado sólido. La calidad de los productos, es decir la pureza de las fases depende de la composición, del tiempo de tratamiento térmico y de la velocidad de enfriamiento. Esto es, para un tratamiento térmico de cierto tiempo (ver en IV. Resultados y Discusión, tabla III) a temperaturas en el intervalo $860 - 960^\circ\text{C}$, enfriando las muestras hasta temperatura ambiente (enfriamiento lento) se observan varias fases, mientras que para un tratamiento de 5-7 días a 889°C enfriando rápidamente en mercurio se obtiene una sola fase.

III.2. Caracterización de Productos

III.2.1. Difracción de Rayos-X

Por difracción de rayos-X, método de polvos (DRX) se determinó el progreso de la reacción, identificando cualitativamente las fases o compuestos obtenidos en cada etapa del trabajo de síntesis.

Para la preparación de la muestra, se molió la mezcla en la proporción molar adecuada en un mortero de ágata y se espolvoreó en el área correspondiente de un portamuestras de vidrio, después se presionó con otro vidrio para compactar el polvo y también así quitar el

remanente del área de muestra, de tal forma que al inclinar el portamuestras no ocurra desprendimiento de la muestra.

Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con monocromador secundario de grafito. La radiación empleada fue $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente y calibrado con estándar de silicio. Los experimentos de rayos X se hicieron entre los valores de 2θ de 2 a 70° con incrementos en 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 0.3 s por paso.

Los perfiles de difracción de rayos-X se analizaron por un procedimiento de ajuste de patrones empleando el programa de difracción DIFFRAC-AT V 3.2 de Socabim, con la base de datos PDF-1 del JCPDS-ICDD (sección inorgánica).

La comparación de los patrones de rayos-X con los existentes en la base de datos nos condujo a concluir que el producto ya estaba formado por una sola fase ($1.0 < x < 2.1$) y que esta es isoestructural a un compuesto conocido. En seguida se asignaron los índices de Miller a los picos correspondientes de los patrones de difracción, realizando las correcciones en las distancias interplanares d_{hkl} , para ello se adicionó a cada composición NaCl (Aldrich, 99.999%) (desechado por un día). En este caso NaCl resultó ser el patrón interno óptimo, tomando como referencia el valor reportado en la tarjeta 5-628 del JCPDS, el intervalo de 2θ fue de 32 a 50° con incrementos en 2θ de 0.005° y un tiempo de conteo de 1.2 s por paso. Posteriormente, se procedió a calcular los parámetros de celda de acuerdo al sistema cristalino correspondiente.

III.2.2. Análisis Térmico

Los reactivos se valoraron por análisis térmico diferencial (ATD), calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (TG) comprobando su comportamiento térmico (ver Apéndice A). El equipo empleado fue un termoanalizador de Dupont Instruments Sistema 2000 al que se le acopla un módulo de ATD, CDB y TG modelo 951.

A partir de muestras seleccionadas se obtuvieron datos de análisis térmico diferencial (ATD) empleando un TA Instruments modelo 1600, para establecer el intervalo de temperatura en el que se evaluaron las diferentes mezclas de reacción en cuanto a posibles transiciones de fase, descomposición y formación de compuestos, y con esto ayudar así a optimizar las condiciones de síntesis. También se determinó la temperatura de fusión del compuesto. Las

muestras se corrieron en atmósfera de aire en el intervalo de temperatura ambiente hasta 1100°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, el peso de la muestra fue de 30mg, se emplearon copas de alúmina sinterizada como crisol y alúmina en polvo de alta pureza como material de referencia.

III.2.3. Preparación de Muestra para Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Utilizando un portamuestra metálico de ≈10 mm de diámetro, con película de carbón adherente, se depositó una pequeña cantidad de polvo de cada muestra. En seguida se recubrió con oro, para evitar acumulación de carga, utilizando un Fine Coat Ion Sputter JFC-1100 de JEOL.

La microestructura se evaluó en un microscopio (MEB) Leica Cambridge Stereoscan 440, que cuenta con un sistema de análisis de dispersión de energía (EDS) Oxford que consta de un detector de rayos-X Pentatel con una resolución de 70eV. Las muestras se trabajaron con voltaje de 5 y 20 keV variando la corriente desde 130 hasta 800pA.

III.2.4. Preparación de Muestra para Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Para realizar el trabajo de microscopía electrónica de transmisión, los cristales de cada uno de los compuestos de la solución sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{13-x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$), se molieron finamente en un mortero de ágata, agregando n-butanol, los fragmentos más finos se depositaron sobre una rejilla de cobre de 300 mallas sobre la cual estaba adherido un soporte con hoyos recubierto con carbón, esto es con el objeto de que los cristales queden atrapados en los hoyos, lo que permite observar la muestra sin la interferencia que pudiera causar el soporte. Los reactivos empleados para preparar el soporte fueron: Butvar-B-98 (Termopolímero de polivinil butil, alcohol polivinil y acetato polivinil), cloroformo y etilenglicol.

III.2.4.1. Caracterización por MET

Se utilizó un microscopio electrónico JEOL JEM 2010 de 200keV, en donde se obtuvieron imágenes de alta resolución en ampliaciones de 500-600kX y patrones de difracción de área selecta, empleando un portamuestras de doble inclinación. También se obtuvieron

patrones de difracción de área selecta de las muestras en un microscopio electrónico JEOL JEM-1200EX a 100 y 120keV, el portamuestras empleado fue de rotación-inclinación.

Mediante la técnica de difracción de área selecta, se obtuvieron series de patrones de difracción, cuyas distancias y ángulos interplanares se midieron con auxilio del programa Adobe Photoshop 4.0 [16]. La asignación de los índices de Miller y el correspondiente eje zonal se realizó con el programa CaRIne Crystallographic 3.0/3.1 [17].

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Compendio de Compuestos Obtenidos

En la narración de resultados también se mencionarán algunos detalles particularmente importantes del proceso de síntesis, por ser un sistema no reportado en la literatura.

Comenzaremos describiendo brevemente los compuestos $x=0.25$ y 0.5 . Estas dos muestras del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, se hicieron reaccionar por un día a 830°C para descomponer el CaCO_3 , después de enfriar a temperatura ambiente se molieron y se sometieron a tratamiento térmico. A partir de este punto se fue aumentando la temperatura de reacción 10°C cada día, dejando enfriar hasta temperatura ambiente y moliendo la muestra para repetir el tratamiento a la temperatura consecutiva. Los productos obtenidos del tratamiento a 870°C se analizaron por DRX, donde se observaron las fases $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (isoestructural) [JCPDS no. 33-741], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [JCPDS no. 35-795] y $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{O}_{27}$ (isoestructural) [JCPDS no. 32-1044]. A los productos de los tratamientos térmicos a 910°C y a 980°C se les realizó DRX y se obtuvieron las mismas fases que antes. En todos los casos las muestras se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente.

Para los siguientes compuestos $x=0.6$ y 0.7 , después de dejar reaccionar por un día a 830°C , se trataron térmicamente por un día a 880°C , se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente y después se molieron, se analizaron por DRX y las fases presentes fueron $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (isoestructural) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se volvieron a dejar reaccionar a 960°C por tres días, se enfriaron, se molieron, el análisis por DRX dio como resultado las mismas fases que a la temperatura previa.

Finalmente, los compuestos $x = 0.8$ y 0.9 , se dejaron a 830°C por un día, se enfriaron, molieron y se dejaron en tratamiento térmico a 880°C por dos días. Las fases identificadas por DRX fueron $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (isoestructural) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Figura 4.1). Bajo condiciones similares, se prepararon los compuestos ($1.0 < x < 2.1$), obteniendo siempre las dos fases en equilibrio termodinámico. En la tabla III se describen completamente las fases y las condiciones de obtención utilizadas en cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo.

Tabla III

Condiciones de preparación e identificación de fases en $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$ ($0.25 < x < 2.1$).

x	CaO-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ (Proporción molar)	Enfriamiento lento			Enfriamiento rápido		
		t(días)	T (°C)	Fase*	t(días)	T(°C)	Fase*
0.25	4.5 : 36.4 : 59.1	5	980	A+A'+B	7	889	A+A'
0.5	8.3 : 33.3 : 58.3	5	980	A+A'+B	7	889	A+A'
0.6	9.7 : 32.3 : 58	3	880	A+A'	7	889	A+A'
0.7	11 : 31 : 58	3	880	A+A'	7	889	A+A'
0.8	12.1 : 30.3 : 57.6	2	880	A+A'	7	889	A+A'
0.9	13.3 : 29.4 : 57.3	2	880	A+A'	7	889	A+A'
1.0	14.3 : 28.6 : 57	1	880	A+A'	5	889	A'
1.1	15.3 : 27.7 : 57	1	880	A+A'	7	889	A'
1.3	17.1 : 26.3 : 56.6	1	880	A+A'	5	889	A'
1.4	18 : 25.6 : 56.6	1	880	A+A'	5	889	A'
1.5	18.8 : 25 : 56.2	1	880	A+A'	7	889	A'
1.5	15 : 26 : 59	1	880	A+Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁ +Bi ₂ Ti ₂ O ₇			
		3	960	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃ +Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁			
		1	994	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃ +Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁			
		1	1163	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃			
		2	1163	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃			Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃ +TiO ₂
1.6	19.5 : 24.4 : 56.1	1	880		5	889	A'
1.7	20.2 : 23.8 : 56	1	880		5	889	A'
1.7	17 : 28 : 55	1	880	CaTiO ₃ +Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +Bi ₄ (TiO ₄) ₃ +Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁			
		3	960	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃			
		1	994	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃ +TiO ₂			
		1	1163	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃			
		1	1163	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃		1163	Bi ₂ Ti ₂ O ₇ +CaTiO ₃
1.8	21 : 23.2 : 55.8	1	880	A+A'	7	889	A'
2.1	22.8 : 21.7 : 55.4	1	880	A+A'	7	889	A'

*A: Fase de Aurivillius, n=3, Bi₄Ti₃O₁₂; A': Fase de Aurivillius, n=4, SrBi₄Ti₄O₁₅;B: Estructura periódica formada de dos fases de Aurivillius, n=3 y 4, Na_{0.5}Bi_{3.5}Ti₇O₂₇ [18].

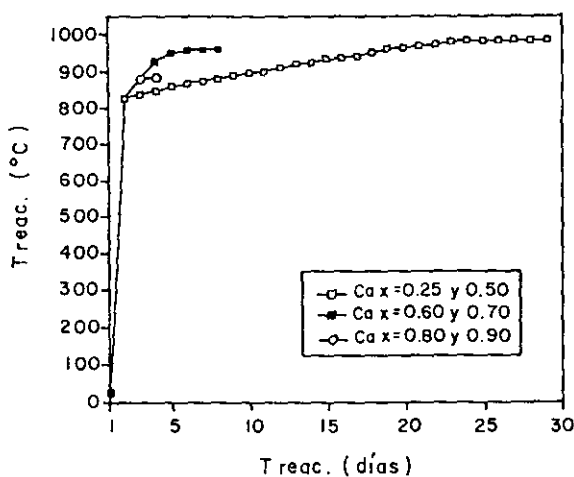


Figura 4.1. Perfil de temperatura contra tiempo de reacción en el intervalo $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($0.25 < x < 0.9$).

IV.2. Condiciones de Obtención

Una de las etapas más difíciles de resolver fue la de encontrar las condiciones de obtención de cada compuesto. En la tabla III se observa que estas condiciones no son iguales para cada compuesto. En este caso el principal auxiliar fue la técnica de análisis térmico ATD.

Debido a que no se obtuvo una fase en el intervalo de composiciones ($0.25 < x < 2.1$) (tabla III), enfriando lentamente desde temperaturas en el intervalo $880\text{-}1163^\circ\text{C}$, fue necesario efectuar estudios de análisis térmico diferencial (ATD) en las mezclas de reacción de las composiciones $x=1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9$ y 2.1 . Las condiciones de análisis fueron: someter a calentamiento hasta 1100°C , a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, en atmósfera de aire. Esta temperatura está debajo de la temperatura de fusión, como se hará ver en el apartado IV.5. Se utilizaron copas de alúmina. El peso de la muestra fue de aproximadamente 30mg , se empleó alúmina como material de referencia. Los resultados se muestran en la Figura 4.2, estos indican los fenómenos entálpicos que ocurrieron.

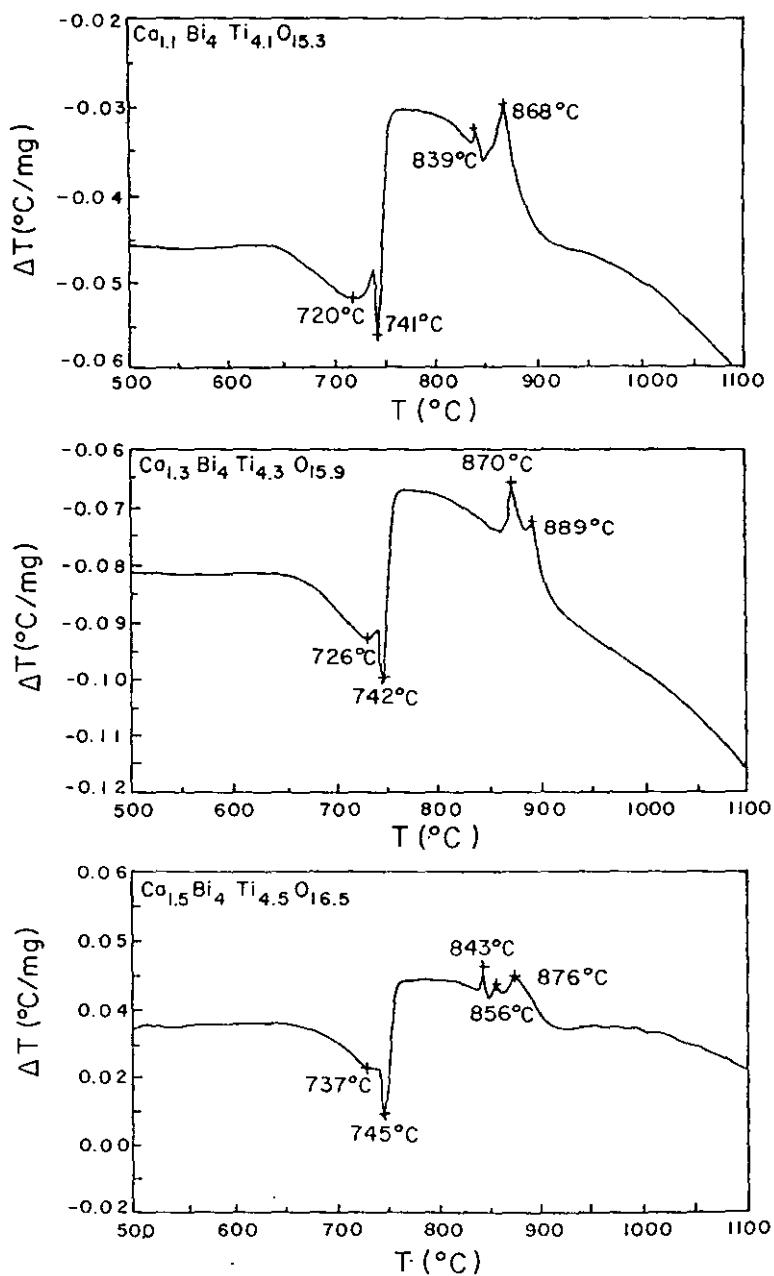


Figura 4.2. Curvas de ATD de las mezclas de reacción del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.3x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.1 < x < 2.1$), realizadas en atmósfera de aire y a una rapidez de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

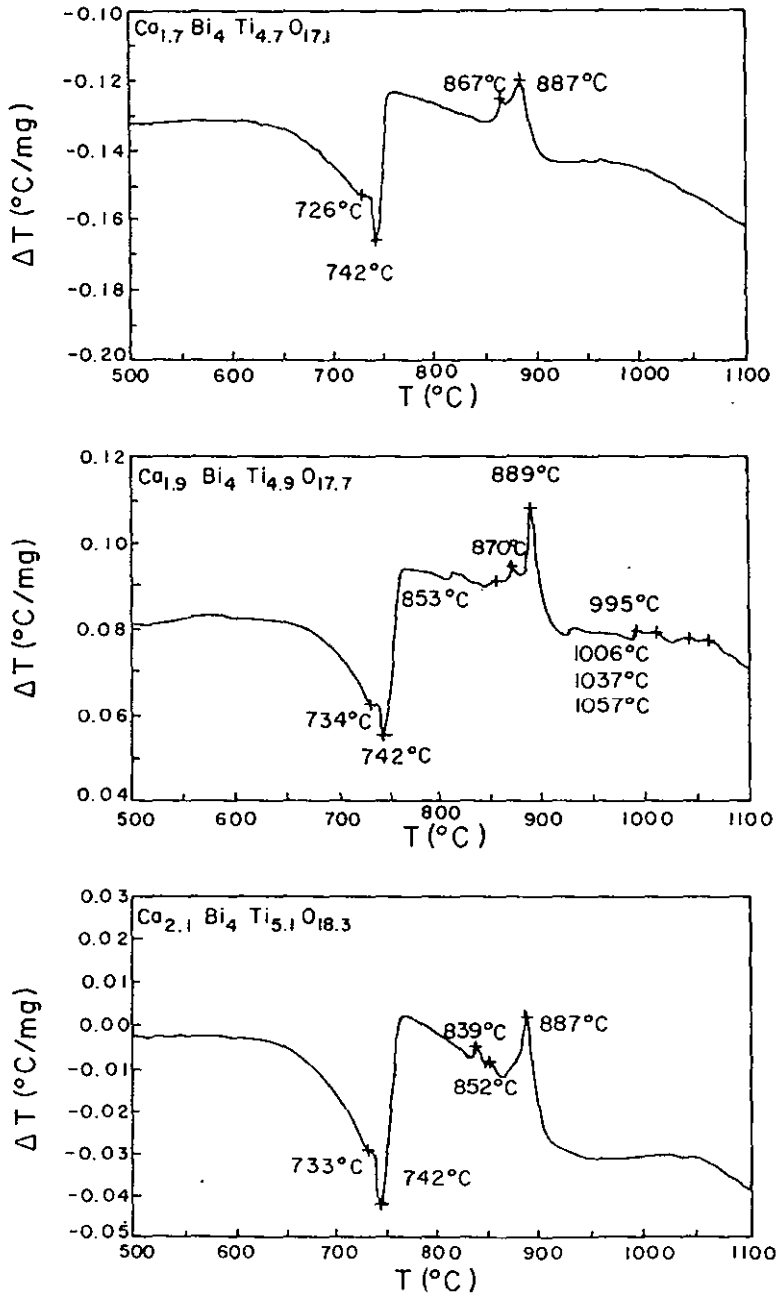


Figura 4.2. Curvas de ATD de las mezclas de reacción del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.1 < x < 2.1$), realizadas en atmósfera de aire y a una rapidez de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Los diagramas obtenidos se analizaron, identificando las temperaturas donde ocurrieron fenómenos endotérmicos y exotérmicos. Se elaboró una tabla de composición con las temperaturas correspondientes (Tabla IV).

Tabla IV

Temperatura donde ocurren cambios exo ó endotérmicos en el sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.1 < x < 2.1$), por análisis de ATD.

Composición	Temperatura (°C)					
	Endo	Endo	Exo	Exo	Exo	Exo
$\text{Ca}_{1.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.1}\text{O}_{15.3}$	720	741	839		868	
$\text{Ca}_{1.3}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.3}\text{O}_{15.9}$	726	742			870	889
$\text{Ca}_{1.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{16.5}$	737	745	843	856		876
$\text{Ca}_{1.7}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.7}\text{O}_{17.1}$	726	742			867	887
$\text{Ca}_{1.9}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{17.7}$	734	742	853		870	889
$\text{Ca}_{2.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_{5.1}\text{O}_{18.3}$	733	742	839	852		887

Una de las mezclas de reacción, $\text{Ca}_{1.3}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.3}\text{O}_{15.9}$, se seleccionó y se trató térmicamente (24h) a cada una de las temperaturas, a las que ocurrió un cambio exo o endotérmico, se tomó muestra cada vez y se evaluó por DRX. Los resultados se presentan en la Tabla V.

Tabla V

Caracterización por DRX de la composición $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$; $x=1.3$ tratada térmicamente a cada temperatura donde ocurrió cambio exo ó endotérmica por ATD.

Composición	Temperatura (°C)	Enfriamiento	DRX
$\text{Ca}_{1.3}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.3}\text{O}_{15.9}$	T ambiente*		Bi_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2
	726	Lento	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, CaTiO_3
	742	Lento	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$
	765	Lento	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $\text{Bi}_2\text{TiO}_{11}$
	869	Rápido	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ *, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
	889	Rápido	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ *

* Sin tratamiento térmico

* Isoestructural

El enfriamiento rápido se realizó en hielo.

Analizando la Tabla V, vemos que en las primeras tres temperaturas de tratamiento (726, 742 y 765°C) se forman compuestos por la reacción de dos óxidos. A 869°C se forma la solución sólida y una fase secundaria y a 889°C se tiene una fase isoestructural al compuesto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [JCPDS

no. 33-741] (Figura 4.3), cuya estructura es ortorrómbica con el grupo espacial $Bb2_1m$ (C_{2v}^{12})[19].

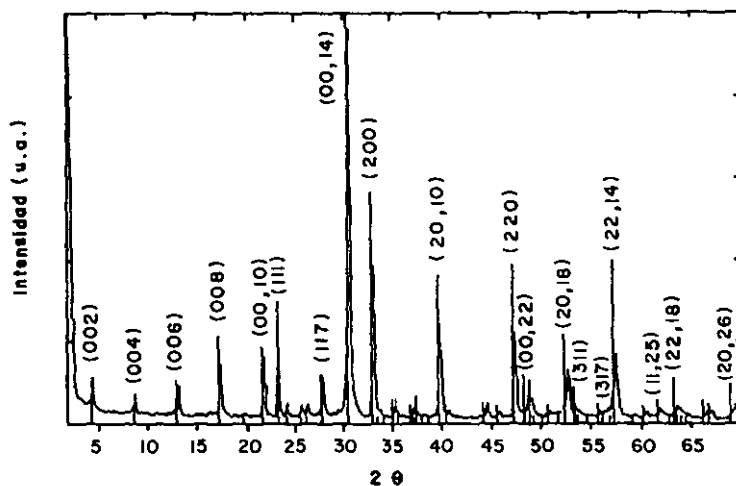


Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra $Ca_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$: $x=1.3$.

De los compuestos ya preparados a 880°C , la muestra de $x=1.3$, se trató a 889°C por 24h, se molió y se evaluó por DRX, repitiendo este procedimiento varios días, y también probando diferentes condiciones de enfriamiento se encontró que con 5 días de tratamiento térmico y enfriando en mercurio se obtiene una sola fase. Se procedió entonces a tratar de esta forma a todos los compuestos preparados de este sistema, a través de la cual resulta la obtención de la solución sólida en el intervalo de $(1.0 < x < 2.1)$, en la Figura 4.4 se presentan los patrones obtenidos por DRX. Las condiciones precisas son: tiempo de tratamiento térmico a 889°C , requerido para la obtención de una sola fase, de 5-7 días, llevando a cabo el enfriamiento rápido en mercurio. Para $(0.25 < x < 0.9)$ prevalece como segunda fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ [JCPDS no. 35-795].

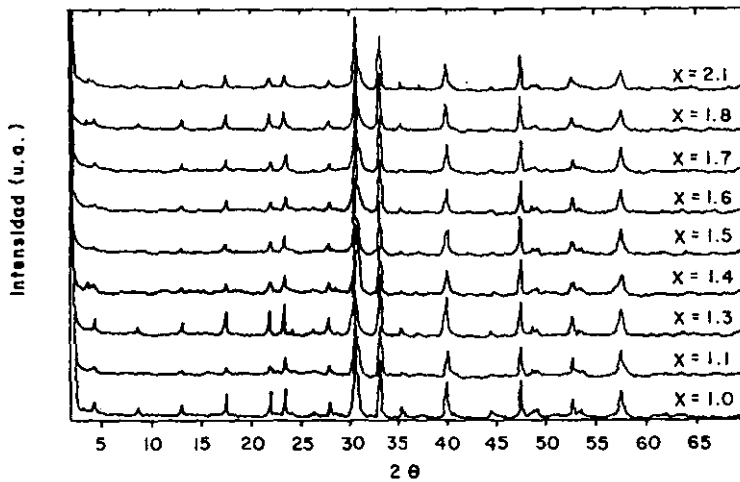


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos-X de la solución sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.1 < x < 2.1$).

En la Figura 4.5 se presenta el diagrama de fases ternario $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 = \text{C} - \text{B} - \text{T}$, donde se marca la región estudiada aquí, para facilitar su manejo se simplifican con literales los compuestos reportados en el archivo del JCPDS, su equivalencia se da en la tabla VI. También se muestran los diagramas pseudobinarios del subsolidus cuando se realiza enfriamiento lento y enfriamiento rápido de los compuestos (Figura 4.6).

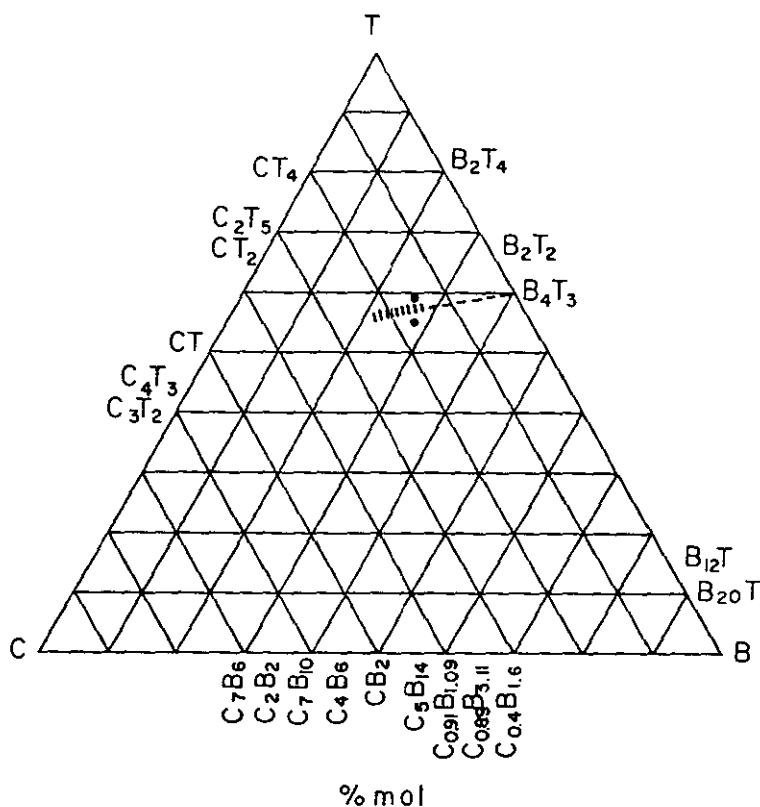


Figura 4.5. Sección trabajada en el sistema ternario $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 = \text{C} - \text{B} - \text{T}$

Tabla VI

Compuestos reportados de los binarios C - B, C - T y B - T.

Binario C-B = $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$	Binario C-T = $\text{CaO} - \text{TiO}_2$	Binario B-T = $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$
$\text{C}_7\text{B}_6 = \text{Ca}_7\text{Bi}_6\text{O}_{16}$	$\text{CT}_4 = \text{CaTi}_4\text{O}_9$	$\text{B}_2\text{T}_4 = \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$
$\text{C}_2\text{B}_2 = \text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\text{C}_2\text{T}_5 = \text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{B}_{12}\text{T} = \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
$\text{C}_7\text{B}_{10} = \text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$	$\text{CT}_2 = \text{CaTi}_2\text{O}_5$	$\text{B}_2\text{T}_2 = \text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$\text{C}_4\text{B}_6 = \text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$	$\text{CT} = \text{CaTiO}_3$	$\text{B}_4\text{T}_3 = \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
$\text{CB}_2 = \text{CaBi}_2\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{T}_3 = \text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{B}_{20}\text{T} = \text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$
$\text{C}_5\text{B}_{14} = \text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$	$\text{C}_3\text{T}_2 = \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	
$\text{C}_{0.91}\text{B}_{1.09} = \text{Ca}_{0.91}\text{Bi}_{1.09}\text{O}_{2.55}$		
$\text{C}_{0.89}\text{B}_{3.11} = \text{Ca}_{0.89}\text{Bi}_{3.11}\text{O}_{5.56}$		
$\text{C}_{0.4}\text{B}_{1.6} = \text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{2.8}$		

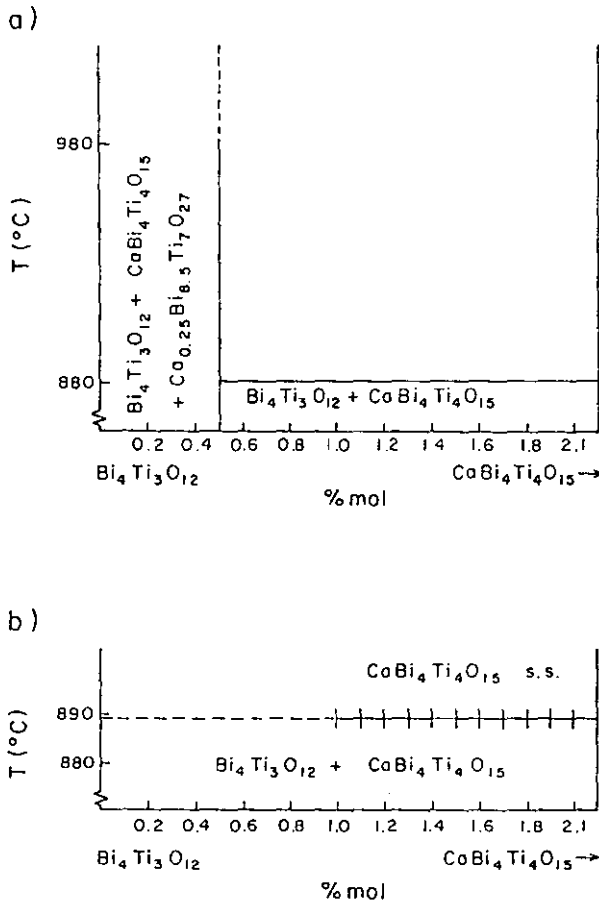


Figura 4.6. Diagrama de fases pseudobinario $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$:
(a) enfriamiento lento y (b) enfriamiento rápido.

IV.3. Comportamiento de los Parámetros de Celda en Función de la Composición de la Solución Sólida

Para el intervalo de solución sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$) la evolución de los parámetros de la celda unitaria y su composición (x) se presentan en la tabla VII. La tendencia observada es que las variaciones en las magnitudes de los parámetros son casi insignificantes en función de la composición. A riesgo de ser repetitivo presentamos estos resultados en forma gráfica en la Figura 4 7, que describe el comportamiento de los parámetros a , b y c , así como el volumen de la

celda unitaria versus el grado de sustitución x . Este podría considerarse un resultado inesperado de acuerdo a la ley de Vegard, los parámetros deben cambiar linealmente con la composición, debido a que este fenómeno está gobernado por el tamaño relativo de los iones que son "activos" en el mecanismo de la solución sólida. No obstante se sabe que esta ley sufre desviaciones [20] en soluciones sólidas metálicas. Cuando ocurre desviación en soluciones sólidas no metálicas (no muy comúnmente) las desviaciones se atribuyen a la ocurrencia, incipiente, de inmiscibilidad en una solución sólida aparentemente homogénea. Recientemente [21] se ha probado la posibilidad de que en compuestos del tipo $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ los cationes A no solamente puedan ocupar los sitios B como se había visto [3] sino que es posible que estos cationes ocupen lugares que corresponderían al Bi. En este estudio, realizado con el compuesto $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$, también se demuestra que el catión Ca^{2+} tiene número de coordinación ocho y es susceptible de cambiar este valor cuando el tamaño del catión A cambia. Esto implica que los octaedros de la perovskita pueden rotar e inclinarse modificando ligeramente la simetría ortorrómbica.

En nuestro caso no hemos cambiado el catión A, pero si ocurre ocupación de sitios correspondientes al Bi por iones Ca^{2+} , cuyos radios iónicos están en la relación $r_{\text{Bi}} > r_{\text{Ca}}$, entonces podrían ocurrir pequeñas variaciones en los parámetros de red. Esta podría ser una explicación del comportamiento de las gráficas en la Figura 4 7.

Tabla VII

Constantes de celda para el sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1.0	5.409(6)	5.427(2)	41.137(8)	1207.7(6)
1.1	5.420(8)	5.417(1)	41.131(2)	1207.8(1)
1.3	5.417(8)	5.420(7)	41.142(2)	1208.2(7)
1.4	5.414(6)	5.420(5)	41.140(0)	1207.4(5)
1.5	5.414(2)	5.422(0)	41.151(0)	1208.0(2)
1.6	5.414(2)	5.423(7)	41.144(4)	1208.2(0)
1.7	5.415(8)	5.421(6)	41.133(4)	1207.7(7)
1.8	5.413(4)	5.422(3)	41.140(0)	1207.5(8)
2.1	5.412(2)	5.421(8)	41.126(8)	1206.8(1)

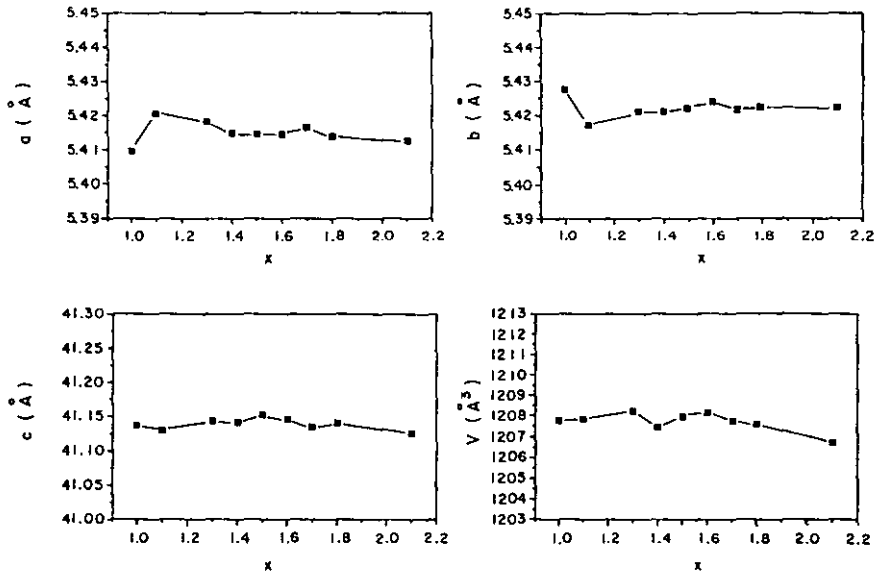


Figura 4.7. Evolución de los parámetros de celda a , b y c y el volumen de celda unitario V vs x , para el sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$.

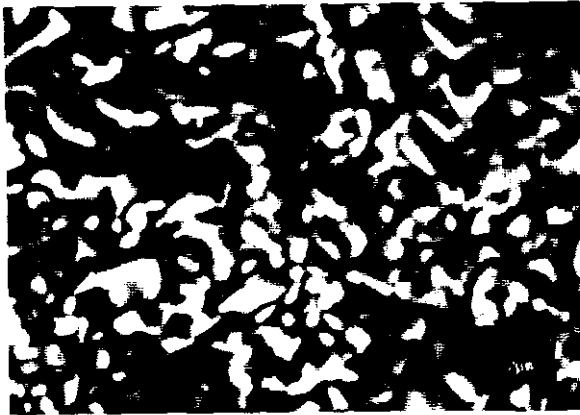
IV.4. Morfología de los Cristales

En el curso del trabajo de síntesis se utilizó la MEB para hacer un seguimiento de la morfología de los microcristales, aquí se presentan resultados para tres composiciones $x=1.0$, 1.4 y 2.0 . Estas fueron obtenidas a 880°C y enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente, se trataron térmicamente por diferente lapso de tiempo y temperatura, el análisis por difracción de rayos-X muestra la presencia de dos fases, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ (isoestructural) [JCPDS no. 33-741] principalmente y en poca cantidad $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (isoestructural) [JCPDS no. 14-276].

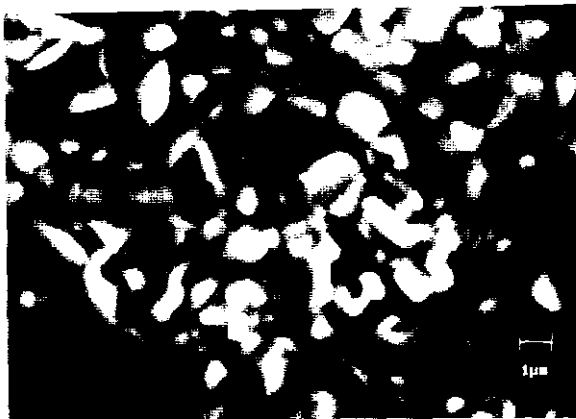
Las imágenes se obtuvieron con electrones retrodispersados. La apariencia y el tamaño de grano de estas composiciones se reporta para cada micrografía en la Figura 4.8. Es evidente la tendencia de los granos a crecer alargados y con aristas redondeadas. En general, el tamaño promedio de los granos está entre $1\text{-}2\mu\text{m}$. La microestructura exhibe una tendencia a incrementar el tamaño de grano si el tiempo o la temperatura de tratamiento se incrementa.

La observación de las muestras por microscopía electrónica de barrido también sirvió para realizar análisis químico elemental de los microcristales, en la Figura 4.9 se muestra un espectro de rayos-

X para el caso de $x=1.0$. El análisis elemental reveló sólo la presencia de los elementos Ca, Bi, Ti y O, lo cual significa que no hay contaminación por otras especies, es decir, elementos ajenos al sistema.

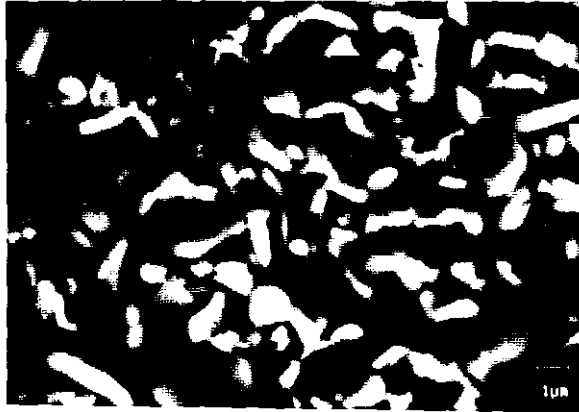


(a) Compuesto $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, Tratamiento térmico $T = 900^\circ\text{C}$ por 48 horas, tamaño de grano promedio: $(0.6-1.6)\mu\text{m}$. Contraste de grano: homogéneo.



(b) Compuesto $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, Tratamiento térmico $T = 960^\circ\text{C}$ por 7 días, tamaño de grano promedio: $(0.9-1.8)\mu\text{m}$. Contraste de grano: homogéneo.

Figura 4.8. Micrografías de MEB del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=1.0, 1.4$ y 2.0 .



(c) Compuesto $\text{Ca}_{1.4}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.4}\text{O}_{16.2}$, Tratamiento térmico $T = 900^\circ\text{C}$ por 48 horas, tamaño de grano promedio: $(1-1.6)\mu\text{m}$. Contraste de grano: homogéneo.



(d) Compuesto $\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, Tratamiento térmico $T = 960^\circ\text{C}$ por 7 días, tamaño de grano promedio: $(0.8-2)\mu\text{m}$. Contraste de grano: homogéneo.

Figura 4.8. Micrografías de MEB del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$: $x=1.0, 1.4$ y 2.0 .

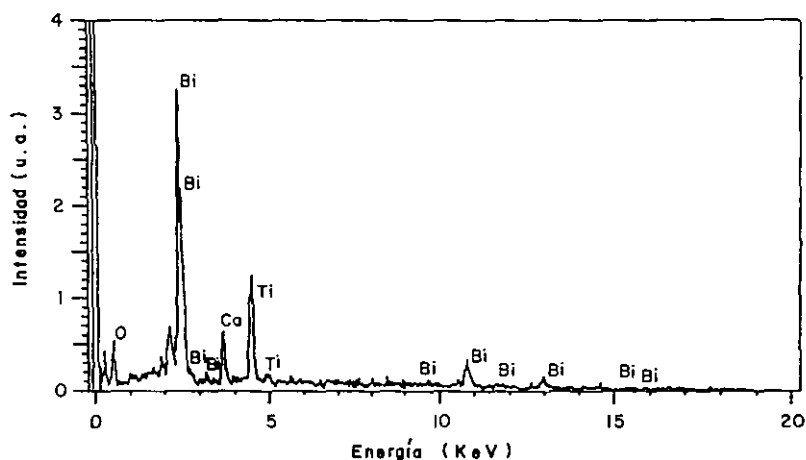


Figura 4.9. Espectro de rayos-X característicos por MEB del compuesto $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=1.0$.

IV.5. Determinación de la Temperatura de Fusión

Durante la preparación de las primeras muestras, se seleccionó el compuesto $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=0.25$ para conocer la temperatura de fusión, para lo cual la muestra se analizó por ATD. El calentamiento fue desde temperatura ambiente hasta 1600°C , en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. De acuerdo a la curva presentada en la Figura 4.10, la temperatura de fusión es 1132°C . La temperatura de 1278°C indica una fusión no congruente.

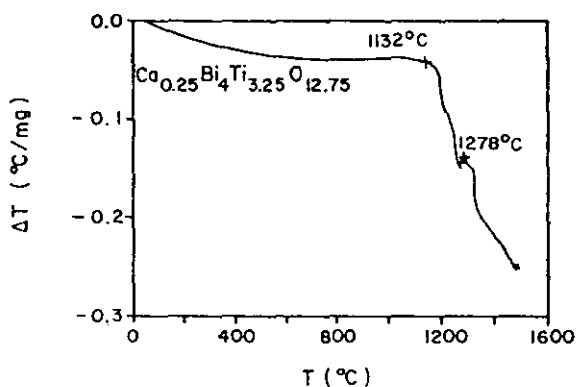


Figura 4.10. Curva de ATD de la composición $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=0.25$ mostrando intervalo de fusión.

IV.6. Morfología de los Productos Finales

Las micrografías representativas de la solución sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$), sintetizadas a 889°C y tratadas de 5-7 días, se presentan en la Figura 4.11. En todos los casos se exhiben granos alargados bien constituidos, su superficie no muestra caras regulares. Tampoco se detectó la presencia de material no reaccionado. Se aprecia un crecimiento de granos bastante homogéneo.

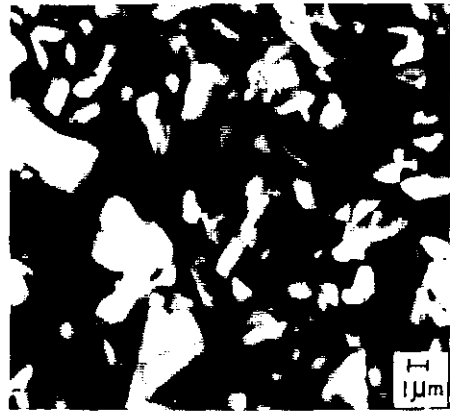
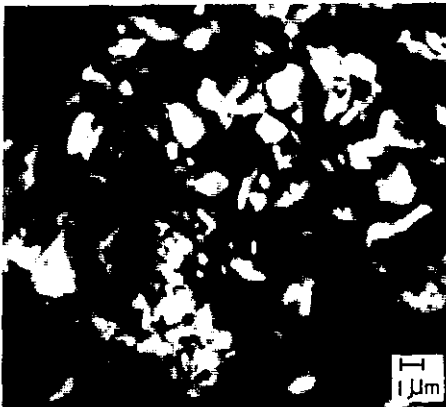
(a) $x=1.1$ (b) $x=1.4$ (c) $x=1.7$ (d) $x=2.1$

Figura 4.11. Micrografías de SEM representativas de la solución sólida del sistema $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$).

IV.7. Microscopía Electrónica de Transmisión

IV.7.1. Microscopía Electrónica Convencional de la Solución Sólida $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$)

En esta última sección se presentan resultados preliminares de análisis microestructural empleando técnicas de microscopía electrónica de transmisión. De cada composición se obtuvieron patrones de difracción en diversas orientaciones cristalográficas. A los patrones de difracción de área selecta, obtenidos de los diferentes compuestos, se les asignaron los índices de Miller auxiliándose con el programa CaRIne [17], para lo cual se consideró que los cristales poseen estructura ortorrómbica con grupo espacial C_{2v}^{12} .

Los resultados de difracción de electrones concuerdan, en general, con los obtenidos por difracción de rayos-X. Sin embargo haremos notar que existe una pequeña discrepancia en el cálculo de los parámetros de red obtenido por las diferentes técnicas. En la Figura 4.12 se muestra un patrón de difracción para $x=1.5$ con eje zonal [001], a 100 keV.

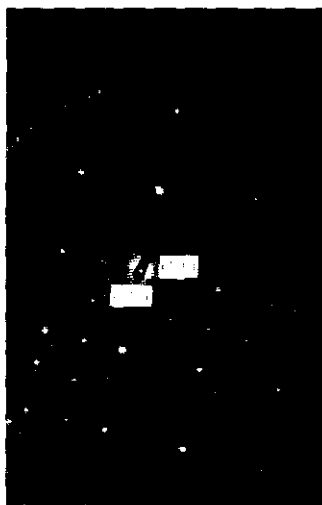


Figura 4.12. Patrón de difracción de área selecta de $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$: $x=1.5$, eje zonal [0 0 1].

El cálculo de los parámetros a y b es inmediato y se hizo en la forma clásica, como se indica en el diagrama que a continuación se presenta en la Figura 4.13:

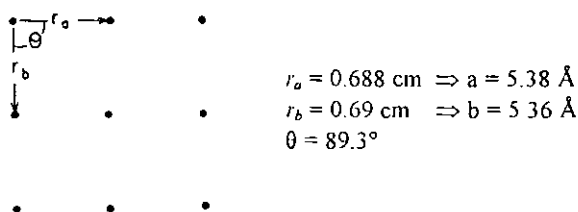


Figura 4.13. Diagrama que muestra como se eligieron las distancias y ángulo, sobre el patrón de difracción de la Figura 4.12.

Para garantizar un cálculo con el menor error posible se utilizó oro como patrón interno en el patrón de difracción. Los anillos de difracción del oro pueden apreciarse en la Figura 4.12, con los diámetros de estos anillos se calculó la constante de cámara del MET. Los resultados obtenidos vía rayos-X en la tabla VII, para $x=1.5$, indican que una pequeña desviación, del orden de 2.6%, está presente en comparación con los valores de a y b calculados por difracción de electrones. También se detectó una pequeña desviación de unos décimos de grado en el ángulo θ , entre a y b . Esta pequeña discrepancia se presentó para todos los compuestos preparados.

Una explicación de esta discrepancia puede ser; que un pico de difracción de rayos-X es en realidad un promedio de una gran cantidad de reflexiones debidas a cristales orientados en un eje zonal dado, en tanto que un punto de difracción de electrones proviene de un sólo microcristal orientado en el eje zonal dado.

Las imágenes de microcristales de las muestras $x=1.0$ y 1.4 que se presentan en la Figura 4.14, muestran contraste de fase en ambos casos. A la derecha de cada imagen se encuentra el patrón de difracción de electrones correspondiente. Para $x=1.0$ (Figura 4.14.a) la imagen no es muy buena, no es posible distinguir detalles de la microestructura, aunque el patrón de difracción, en la dirección $[110]$, indica que debe haber un apilamiento de planos, sin embargo el contraste característico no se distingue. Desde luego la razón es que se trata de microscopía convencional, no de alta resolución.

El cálculo del parámetro de celda en la dirección c puede hacerse directamente del patrón de difracción en la Figura 4.14.a. El resultado es 20.56 \AA . Por DRX el valor de c se determinó alrededor de 41.13 \AA .

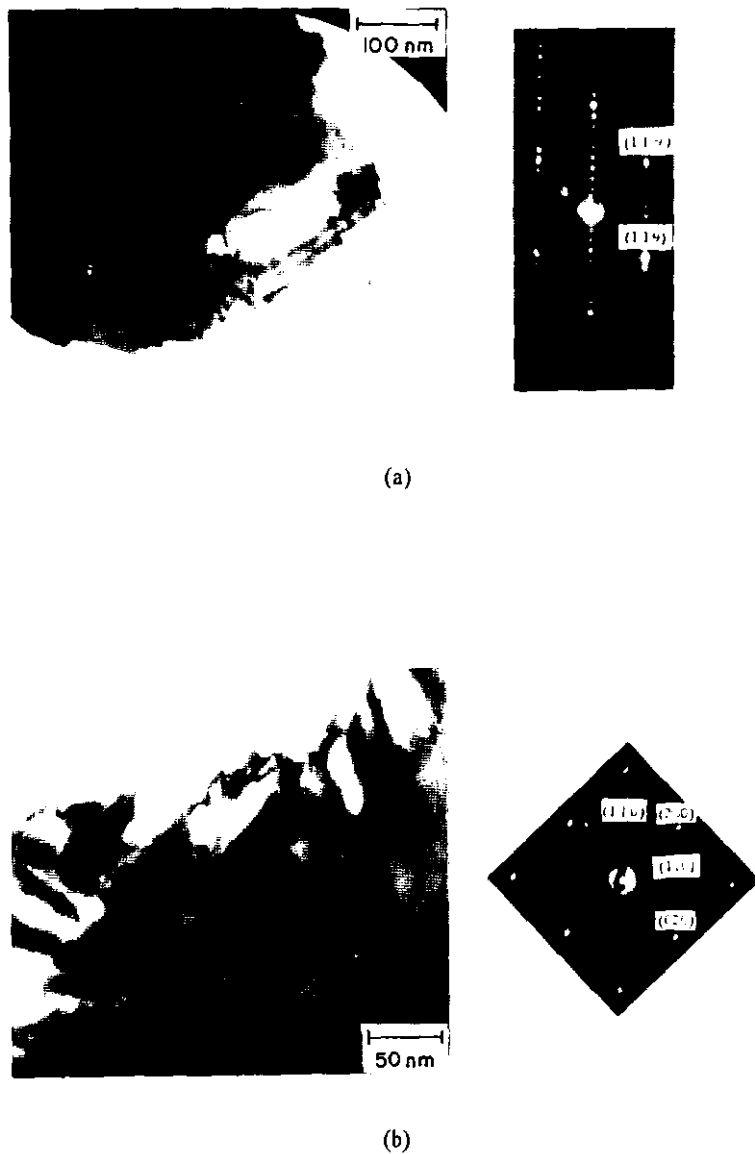


Figura 4.14. Imágenes de TEM de $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$: (a) $x=1.0$ y (b) $x=1.4$.

Evidentemente el cálculo en el patrón de difracción es la mitad del calculado por DRX. Significa que el patrón de difracción contiene una anomalía consistente en la ausencia de un punto de difracción que debería estar colocado a la mitad entre punto y punto. Aunque también existe la posibilidad de que la intensidad del punto sea tan débil que no quedó registrado en el patrón de difracción.

De la otra composición seleccionada, $x=1.4$ (Figura 4.14.b), se exhibe una micrografía en donde se observan límites de grano, el eje zonal del cristal es [001]. En el patrón de difracción se puede medir que $\frac{d_1}{d_2} \approx \sqrt{2}a_p \approx 5.4 \text{ \AA}$, (el sufijo p denota la subcelda cúbica de perovskita), como se aprecia en el diagrama de la Figura 4.15.

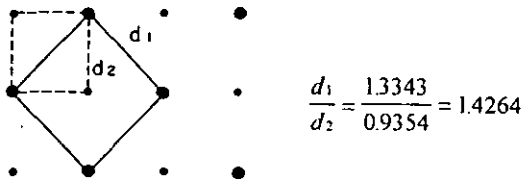


Figura 4.15. Diagrama que muestra la relación de distancias $\frac{d_1}{d_2} \approx \sqrt{2}$ sobre el patrón de difracción de la Figura 4.14.b.

A manera de explicación esquemática, en la Figura 4.16 se muestra como se presentan los ejes de la subcelda cúbica de perovskita, a_p y b_p , y su correspondencia en los espacios real y recíproco (patrón de difracción).

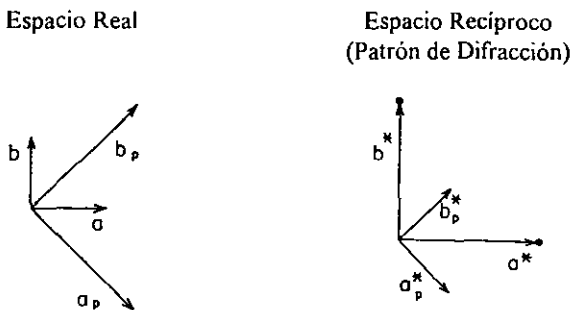


Figura 4.16. Representación en el espacio real y en el espacio recíproco de la magnitud de los ejes normales a y b y los de la subcelda cúbica de perovskita (con sufijo p).

IV.7.2. Microscopía Electrónica de Alta Resolución

La estructura de capas de los compuestos $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12+3x}$ ($1.0 < x < 2.1$) puede estudiarse de manera detallada únicamente utilizando microscopía de alta resolución. Como se mencionó antes aquí solo presentamos resultados preliminares mediante esta técnica. También en este caso se han elegido sólo algunas composiciones de la solución sólida para presentarse aquí.

Una observación importante es que, para una composición dada, es decir un valor de n elegido, no necesariamente conlleva a la aparición de igual número de capas de perovskita, como se podría esperar teóricamente. Esta degeneración es un hecho reportado frecuentemente en la literatura especializada [1, 5, 8] y puede ser originado porque ciertas capas no han acomodado el número de átomos que les correspondería en el apilamiento normal.

Las micrografías se realizaron en campo claro y el número de capas cristalinas correspondientes a la perovskita (contraste claro), o al Bi_2O_2 , (contraste oscuro) pueden contarse directamente de las imágenes de microscopía.

El análisis de cada uno de los compuestos preparados se hizo con material policristalino eligiendo, al azar, pequeños microcristalitos. En general, todos los compuestos mostraron estabilidad frente a la incidencia del haz de electrones. Sin embargo, cuando los cristales están expuestos al haz de electrones se generan pequeñas partículas del orden de 6nm, unas amorfas y otras cristalinas que están activas durante la observación, esto es, se fusionan unas con otras. Las imágenes de las partículas cristalinas presentaron franjas alternantes en contraste oscuro y claro, con espaciamiento interplanar de 3.2-3.3Å, que es semejante al que presenta el carbón parcialmente grafitizado (3.4Å) [22]. Estas partículas provocan una interferencia indeseable aunque el contraste de franjas de los cristales de nuestro interés, puede ser observado con claridad.

Las imágenes de red encontradas muestran las bandas en contraste oscuro correspondientes a las capas de Bi_2O_2 (5.3Å) y entre estas están comprendidas las capas de perovskita de los cationes del sitio A (Bi y Ca) en contraste claro (5.05Å en promedio). La Figura 4.17 muestra la imagen de alta resolución de $x=1.3$ con un apilamiento de subunidades similares de $n=4$ que tienen una altura en dirección al eje c , de 20.83 Å.

En la introducción se mencionó que $c \approx (n+1)4.13\text{Å}$, de manera que para $n=4$ $c/2 \approx 20.65\text{Å}$. Hay una pequeña diferencia entre el cálculo experimental y el valor teórico.

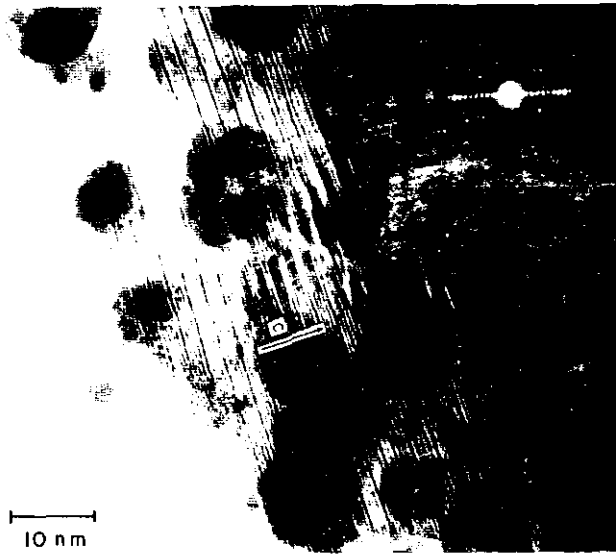


Figura 4.17. Imagen de red de $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=1.3$ mostrando un crecimiento ordenado de $n=4$.

En la Figura 4.18 puede observarse un tipo de contraste que puede asociarse con límites de dominio ferroeléctrico [8] estas micografías corresponden a las composiciones $x=1.0$ y 1.5 . El crecimiento laminar es de tipo $n=4$. En este trabajo no se ha hecho intento alguno para determinar si las fases obtenidas son ferroeléctricas. Sin embargo hay evidencias, como la de la Figura 4.18, de que si lo son.

El patrón de difracción de electrones de área selecta de la composición $x=1.5$ muestra que la lámina tiene una extensión de (20.08Å) , en la dirección $[110]$.

La imagen de la Figura 4.19 correspondiente a $x=1.7$ muestra un intercrecimiento de capas $n=3$ (16.7Å) y $n=4$. Este cristal presenta fallas en las capas de Bi_2O_2 cuya dirección continua es interrumpida en tramos por la introducción de una capa de perovskita que se acomoda con una mínima tensión y claramente se observan regiones comprimidas y otras dilatadas.



(a)



(b)

Figura 4.18. Imágenes de alta de alta resolución $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$: (a) $x=1.0$ y (b) $x=1.5$, ambas con apilamiento de capas $n=4$ y mostrando límite de dominio.

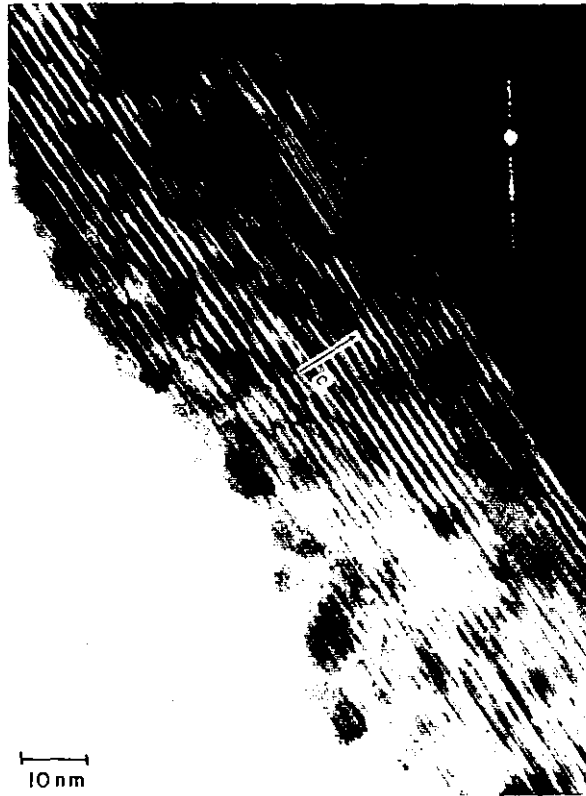


Figura 4.19. Falla en $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=1.7$ ($n=3$ y $n=4$), con la introducción de una banda de perovskita en una capa de Bi_2O_2 .

La Figura 4.20 son las imágenes de red de dos cristales de $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=2.1$. La primera (Figura 4.20.a) muestra un apilamiento de capas $n=5$, de 23.3 \AA de extensión en dirección al eje c , también se puede observar una falla de apilamiento. La imagen del segundo cristal (Figura 4.20.b) presenta una secuencia de apilamiento de $n=4$ pero ocurren regiones con $n=5$. El mecanismo que se observa es que se introduce una capa de perovskita de menor ancho que comprime de igual forma a su primer vecina, las demás conservan su ancho, de tal manera que no se aprecia cambio de dirección o desvío en las capas de Bi_2O_2 que las comprenden. Para esta imagen el patrón de difracción muestra la extensión de una lámina de 21.36 \AA en la dirección $[110]$. El alargamiento de los puntos de difracción en dirección perpendicular al eje c puede estar asociado a una pequeña rotación de capas vecinas, sin otra consecuencia importante.



(a)



(b)

Figura 4.20. Imágenes de red $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$; $x=2.1$ (a) cristal con apilamiento $n=5$, se observa en el extremo izquierdo falla de apilamiento, (b) cristal con crecimiento $n=4$, presenta regiones en una misma dirección con $n=5$.

CONCLUSIONES

Por el método de reacción en estado sólido, se sintetizaron los compuestos $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12-3x}$ ($0.25 < x < 2.1$), con la formación de la solución sólida para ($1.0 < x < 2.1$), no reportada en la literatura. Esta serie de compuestos pertenece a las llamadas fases de Aurivillius que se caracterizan porque cristalizan en capas, lo cual es de gran importancia técnica, ya que otros compuestos de estas fases presentan buenas propiedades físicas como la ferroelectricidad [1].

El análisis cristalográfico por difracción de rayos-X, método de polvos, permitió determinar que en este sistema se formó la solución sólida en el intervalo ($1.0 < x < 2.1$). Esta sola fase es isoestructural al compuesto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ cuya simetría es ortorrómbica [19]. Aquí se ha determinado que la fase encontrada es cinéticamente estable porque la energía que tiene el sistema es la adecuada para formar una sola fase. Pero termodinámicamente es metaestable porque no tiene la energía libre más baja, sólo se pudo obtener por enfriamiento rápido, esto es, previo tratamiento térmico, de 5-7 días en horno bajo atmósfera de aire estático a 889°C . Son de suma importancia los diagramas de fases en la química de estado sólido, ya que sintetizan de forma gráfica el intervalo de temperatura y composición, como es en este caso, donde ciertas fases o mezclas de fases existen bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Aquí se presentaron los diagramas de fases pseudobinarios $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. El primer diagrama ilustra los compuestos que se obtuvieron llevando a cabo un enfriamiento lento, donde las muestras $x=0.25$ y 0.5 tratadas a 980°C presentaron la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con $n=3$ (n =número de capas), la fase isoestructural a $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ con $n=4$ y también la fase que es isoestructural a $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ con $n=3$ y 4 . Para el intervalo ($0.6 < x < 2.1$), el enfriamiento se realizó desde 880°C , presentando las fases $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (isoestructural) y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Para el segundo diagrama, utilizando la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD), se pudo hacer un análisis más minucioso, en este caso los registros térmicos de las muestras investigadas revelaron que la temperatura de reacción era de 889°C . Por lo tanto, las muestras obtenidas a 880°C se trataron a 889°C . Además, se tuvieron que probar diferentes tiempos de tratamiento térmico y formas de enfriamiento, evaluando cada vez por la técnica de Difracción de Rayos-X, hasta que se logró obtener una sola fase, dando lugar a

la formación de la solución sólida ($1.0 < x < 2.1$) metaestable, bajo las condiciones anteriormente mencionadas. En el intervalo ($0.25 < x < 0.9$), los productos finales se caracterizaron por la presencia de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y la fase isoestructral a $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

La evolución de los parámetros y el volumen de la celda unitaria mostraron que las variaciones en las magnitudes son casi insignificantes, esto podría considerarse un resultado inesperado, pero en este caso, el calcio no sólo está ocupando los sitios del titanio sino que puede ocurrir que se sustituya por bismuto, esperándose una distorsión de los octaedros que conforman las capas de tipo perovskita [3].

Solo por microscopía electrónica de alta resolución se observaron imágenes de estructura de capas para $n=3$, 4 y 5. Se detectaron anomalías en la sucesión de apilamiento de capas de tipo perovskita y en un mismo grano se observaron apilamientos tipo $n=3$ y 4 ó $n=4$ y 5, coexistiendo. Este efecto es atribuible al enfriamiento rápido en mercurio.

Se trabajó hasta el compuesto $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12+3x}$ ($x=2.1$), porque teóricamente para una composición mayor, tomando en cuenta el factor de tolerancia geométrico de Goldschmidt para la estabilidad del compuesto, no se formaría el apilamiento de un mayor número de capas por la restricción en el tamaño de los iones calcio y titanio. Por otro lado, se ha reportado en la literatura sobre microscopía de alta resolución, que sólo se han observado compuestos con hasta cinco capas, para otros compuestos con $n > 5$, lo que se observa son intercrecimientos con mezclas $n=4$ y $n=5$ de compuestos de las fases de Aurivillius.

PROSPECTIVAS

- Con el fin de obtener información cristalográfica más precisa, se propone realizar un estudio detallado de este sistema por los métodos de monocristales ó difracción de neutrones ó refinamiento por el método de Rietveld.
- Es necesario utilizar exhaustivamente la microscopía electrónica de alta resolución para determinar completamente las características microestructurales de las fases encontradas.
- Es importante realizar experimentos que determinen si los compuestos son ferroeléctricos y, en ese caso, encontrar las correspondientes temperaturas de transición ferroeléctrica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Frit and J. P. Mercurio, *J. of Alloys and Compounds*, **188** (1992) 27-35.
- [2] E. C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962) 166.
- [3] B. Aurivillius, *Arkiv Kemi.*, **2** (1950) 519.
- [4] B. Wachsmuth, E. Zschech, N. W. Thomas, *Phys. Stat. Sol.*, **135** (1993) 59.
- [5] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan and K. Vidyasagar, *Indian J. Chem.*, **23A** (1984) 265-284.
- [6] A. Donald Bloss, *Crystallography and Crystal Chemistry an introduction*, Holy, Rinehart and Winston, Inc., USA (1974).
- [7] G. N. Subbanna, L. Ganapathi and C. N. R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **22** (1987) 205-209
- [8] J. L. Hutchinson, J. S. Anderson and C. N. R. Rao, *Proc. R. Soc. London A.*, **335** (1977) 301.
- [9] J. P. Mckelvey, *Física del estado Sólido y de Semiconductores*, Editorial Limusa, México (1996).
- [10] A. K. Cheetham and P. Day, *Solid State Chemistry Techniques*. Oxford University Press, Great Britain (1987).
- [11] I. M. Albella, T. Miranda y J. M. Serratos, *Introducción a la Ciencia de Materiales (Técnicas de Preparación y Caracterización)*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1993). Notas Alfonso.
- [12] Alfonso Huanosta-Tera, *El abc de la Formación de Imágenes en un Microscopio Electrónico*. *Revista Mexicana de Física*, (aceptado).
- [13] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry, An Introduction*, Second Edition, Chapman & Hall, Great Britain (1995).
- [14] Stanley L. Flegler, J. W. Heckman, Jr; K. L. Klomparens, *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, W. H. Freeman and Co., USA (1993).
- [15] Robert F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, Inc. USA (1994)
- [16] Adobe Photoshop 4.0 USA 1989-1996. Adobe Systems.
- [17] CaRIne Cristallographie 3.0/3.1 pour Windows 3.1, 95 et NT. Copyright (c) 1989-1998 C. BOUDIAS & D>MONCEAU Février 1998.

- [18] Kenji Huchida and Takeshi Kikuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, No. 1-2 (1978) 5-8.
- [19] Guo, C.-L., Wu, *Acta Phys. Sinica; Wuli Xuebao*, **29** (1980) 1490.
- [20] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, India (1984).
- [21] Susan M. Balke, Mark J. Falconer, Mark McCreedy and Philip Lightfoot, *J. Mater. Chem.*, **7** No. 8, (1997) 1609-1613.
- [22] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science. 1 Monograph One* The operation and calibration of the electron microscope, Philips Technical Library, Scotland (1974).
- [23] *Perry's Chemical Engineering Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill International Editions, Malasya (1984).
- [24] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, **4 y 23**, John Wiley & Sons, USA (1992).
- [25] R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, Vols. I y II, Academic Press Inc., Great Britain (1972).

APÉNDICE A

A.1. Análisis de los Reactivos por Difracción de Rayos-X, Método de Polvos (DRX)

El CaCO_3 ajusto con el patrón de la tarjeta JCPDS no. 5-586 cuya forma es la calcita, el Bi_2O_3 es la bismita [JCPDS no. 41-1449] y el TiO_2 es el rutilo [JCPDS no. 21-1276].

A.2. Propiedades Físicas de los Reactivos

Las temperaturas de los puntos de fusión y de transición se presentan en la Tabla AI.

Tabla AI

Temperaturas de transición y de fusión de los reactivos empleados en el sistema
 $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$. [23, 24]

Reactivo	T de fusión(°C)	T de transición (°C)
CaCO_3	1282	830-940 descomposición $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
Bi_2O_3	824	729 ($\alpha \rightarrow \beta$)
TiO_2	1825	700 los polimorfos anatasa y brukita se transforman a rutilo (forma estable del TiO_2).

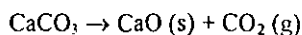
A.3. Análisis Térmico

Los reactivos se valoraron por análisis térmico diferencial (ATD), calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (TG) comprobando su comportamiento térmico. El equipo empleado fue un termoanalizador Dupont Instruments Sistema 2000 al que se le acopla un módulo de ATD, un CDB y un TG modelo 951.

A.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis de ATD de los reactivos se llevó a cabo en atmósfera de aire con un flujo promedio de 150ml min^{-1} , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Las curvas se presentan en la Figura A-1.

El CaCO_3 presenta un pico endotérmico. En 712°C comienza la descomposición del reactivo hasta ser completa a 822°C [25].



El Bi_2O_3 presenta dos picos endotérmicos, uno a 745°C y otro a 841°C .

La forma normal de este óxido es α - Bi_2O_3 cuya simetría es monoclinica, y se transforma a la forma δ cúbica a 729°C , la cual es estable hasta el punto de fusión 824°C [24].

En el comportamiento del TiO_2 no se aprecia ningún cambio exo o endotérmico, y esto era de esperar ya que se trata de la forma polimórfica rutilo.

A.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

Este análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, (ver resultados en la Figura A-2).

El CaCO_3 no presenta ningún cambio.

En el Bi_2O_3 se observa un pico endotérmico a 439°C , este efecto puede estar asociado con impurezas [25].

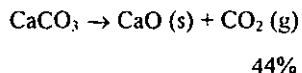
En el TiO_2 sólo se observa un fenómeno exotérmico a 440°C . Por referencia [25] el TiO_2 tiene efectos exotérmicos a 430°C ya que el rutilo se puede asociar con impurezas.

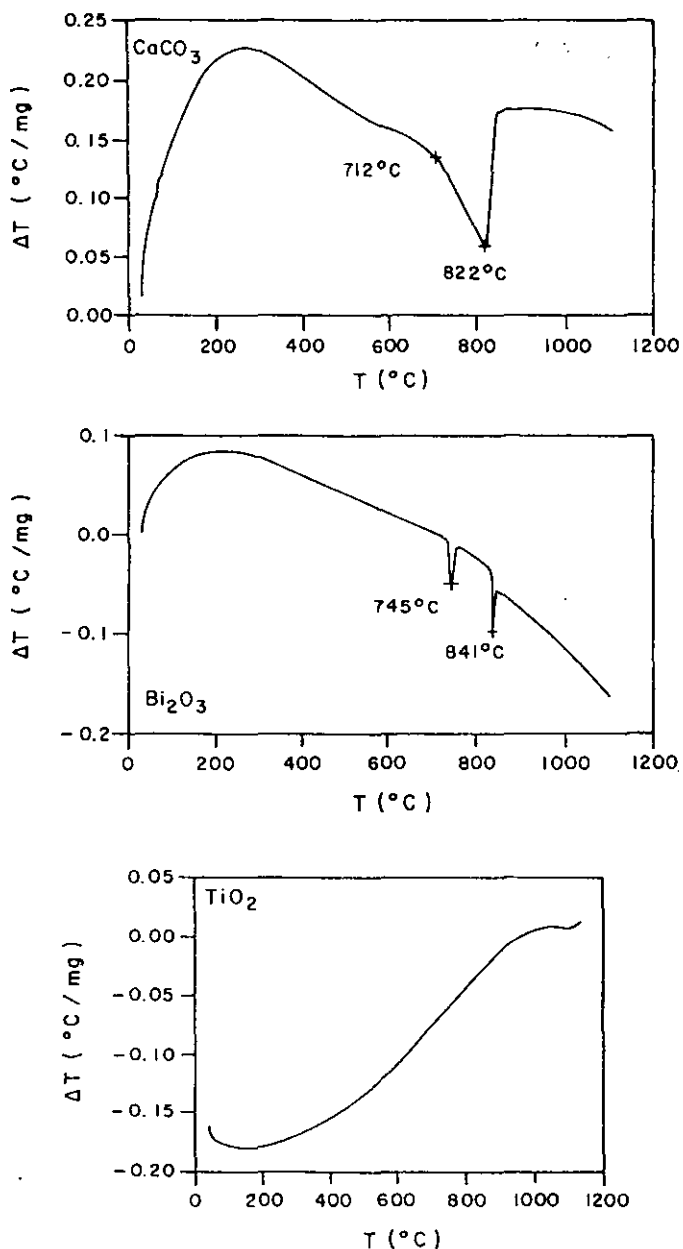
A.6. Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis de TG se realizó en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Este análisis solo se realizó para el CaCO_3 , la curva se presenta en la Figura A-3.

CaCO_3

A 565°C se presenta una caída en la curva o un cambio de pendiente hasta llegar a un valle a 844°C con un remanente en peso del 56.53%. Esto representa la reacción de descomposición:





ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Figura A-1 Curvas de ATD de los reactivos (a) CaCO₃; (b) Bi₂O₃; y (c) TiO₂; evaluados en atmósfera de aire con un flujo de 150 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

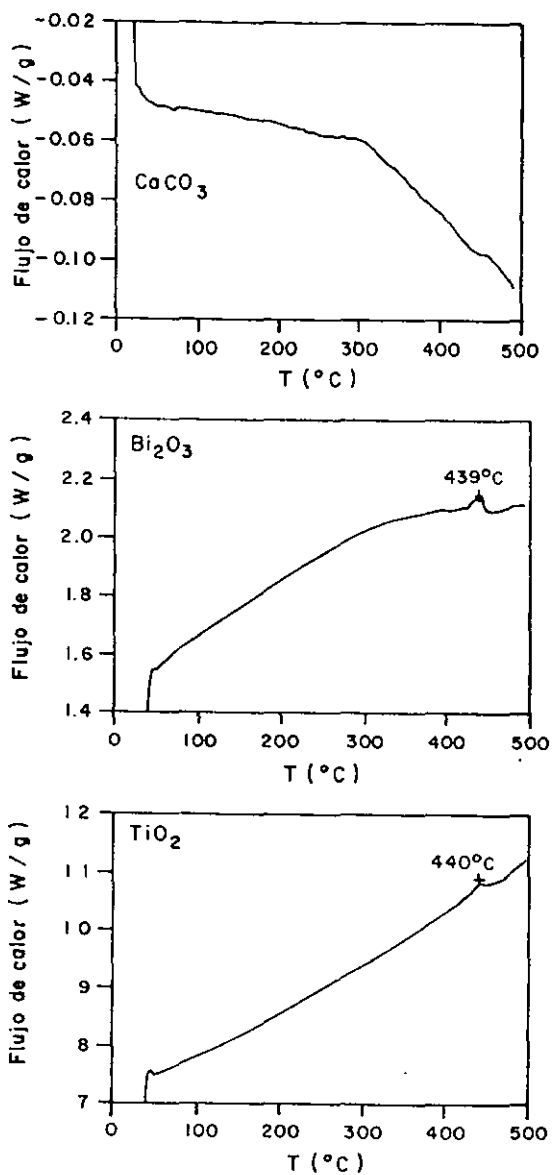


Figura A-2 Curvas de CDB de los reactivos (a) CaCO₃; (b) Bi₂O₃; y (c) TiO₂; evaluados en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

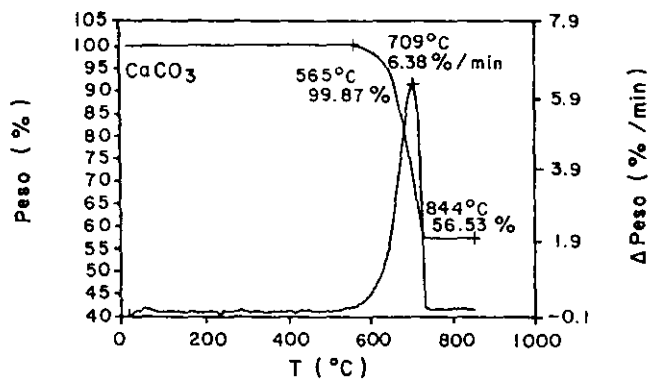


Figura A-3 Curva de TG para el CaCO_3 , evaluado en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

APÉNDICE B

Sustitución de calcio en el sistema de perovskita del titanato de bismuto

S. De La Parra, A. Huanosta, E. Chavira, L. Baños y J. Guzmán

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 70-360, 04510 México, D.F., México

M. Portilla

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 20-360, 01000 México, D.F., México

Recibido el 29 de abril de 1998, aceptado el 2 de septiembre de 1998

En este trabajo se presentan resultados preliminares del estudio del sistema cerámico con fórmula general propuesta: $\text{Ca}_n\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$, donde $0.25 < n < 2.10$. Se sintetizó esta serie de composiciones por el método de reacción en estado sólido. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron DTA, DSC, TG, difracción de rayos X, método de polvos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se encontró que la temperatura de reacción es de 889°C . Hasta ahora se ha obtenido una sola fase en el intervalo $1.00 < n < 2.10$, la estructura observada por DRX es isoestructural al compuesto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ cuya simetría es ortorrómbica [1]. Por microscopía electrónica de barrido se ha comprobado que el compuesto está formado por granos bien constituidos.

Descriptores: Síntesis, DTA; DSC; TG; DRX; SEM

In this work we present preliminary results on the study of the ceramic system, described here by the proposed formula $\text{Ca}_n\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$, where $0.25 < n < 2.10$. We synthesised this series of compounds by solid state reaction method. The technique used for characterisation were DTA, DSC, TG, X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that reaction temperature of these compounds is 889°C . We obtained a single phase in the range of $1.00 < n < 2.10$, the identified structure by XRD is isostructural to $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ compound, which has an orthorhombic structure [1]. Well formed grained structure is exhibited by electron microscope photographs.

Keywords: Synthesis, DTA; DSC; TG; DRX; SEM

PACS: 61.66.F; 61.10; 61.16.B

1. Introducción

La investigación en ciencia de materiales juega un papel protagónico, especialmente cuando está encaminada a buscar nuevos compuestos que puedan ser utilizados en la industria, la ciencia o la tecnología. En este estudio se describirá la síntesis y caracterización de varias composiciones del sistema $\text{Ca}_n\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+n}\text{O}_{12+3n}$ perteneciente a las fases de Aurivillius [2], familia de compuestos de bismuto que en general tiene fórmula $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ esquematizada en la Fig. 1. Su estructura cristalina está formada por capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas en capas tipo perovskita $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, donde A ocupa los sitios cubo-octaédricos y pueden ser cationes de Bi, Ba, Sr, K, Ca, Na, Pb; mientras que B es un catión más pequeño que A, y va en los sitios octaédricos ocupados por cationes de Ti, Nb, Mo, Ta, Fe, Ga, y Cr, y n es un número entero [3].

2. Procedimiento experimental

Los compuestos se prepararon por reacción en estado sólido a temperatura ambiente, partiendo de reactivos de grado analítico CaCO_3 (99.98% de Cerac, secado previamente a 100°C por 1 h), Bi_2O_3 (99.998% de Aldrich) y TiO_2 (99.99% de

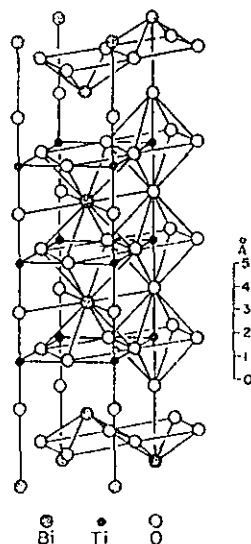


FIGURA 1. Estructura prototipo del titanato de bismuto, mostrando capas alternantes de perovskita y óxido de bismuto (después Aurivillius) [3].

Strem Chemicals). Estos reactivos se valoraron por análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TG) comprobando su comportamiento térmico [4]. El equipo empleado fue un termoanalizador de Dupont Instruments Sistema 2000 al que se le acopla un módulo de DTA, un DSC y un TG modelo 951.

Una vez caracterizados los reactivos, se pesaron en proporciones estequiométricas, se mezclaron y se molieron en un mortero de ágata añadiendo acetona como medio para aumentar la homogenización. Después de que se evaporó la acetona se depositaron en crisoles de platino y se colocaron en una mufla (marca Lindberg) calentando en aire directamente a 830°C por un día para la descomposición del carbonato *in-situ*, en donde se desprende CO₂.

Para determinar las temperaturas y tiempos de reacción se realizaron numerosos ensayos de prueba y error, en donde determinamos que a una temperatura de 860°C empieza la reacción en estado sólido. Observamos que la estabilidad termodinámica de las fases presentes dependen del tiempo y tipo de enfriamiento utilizado, es decir, de un tratamiento de varios días con temperaturas desde 860°C a 960°C, enfriando las muestras hasta temperatura ambiente (enfriamiento lento) se observan varias fases, y de un tratamiento de 5-7 días a 889°C enfriando rápidamente en mercurio se obtiene una sola fase isoestructural a SrBi₄Ti₄O₁₅ [1]. Los productos se caracterizaron por difracción de rayos X, método de polvos (DRX), a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro Siemens D5000 (radiación CuK_{α1}) calibrado con estándar de silicio. Las muestras se midieron entre los valores de 2θ de 2 y 70° con incrementos en 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 0.3 s por paso. Para determinar los parámetros de red se empleó como patrón interno NaCl (99.999% de Aldrich), tomando como referencia el valor reportado en la tarjeta 5-628 del JCPDS, el intervalo de 2θ fue de 32 a 50° con incrementos en 2θ de 0.005° y un tiempo de conteo 1.2 s por paso. La microestructura se observó empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Leica Cambridge Stereoscan 440.

3. Resultados y discusión

Durante el estudio del sistema Ca_nBi₄Ti_{3+4n}O_{12+3n}, se prepararon las composiciones 0.25 < n < 2.10 con incrementos de 0.10, se observó que al enfriar lentamente se obtienen dos fases en equilibrio termodinámico, Bi₄Ti₃O₁₂ [5] y SrBi₄Ti₄O₁₅ [1] (isoestructural), a excepción de n = 0.25 y 0.50 donde además aparece la fase Na_{0.5}Bi_{8.5}Ti₇O₂₇ [6] (isoestructural). En cambio, en el enfriamiento rápido, cuando n = 1.00, 1.10, 1.30, 1.40, 1.50, 1.60, 1.70, 1.80 y 2.10, en los difractogramas sólo se obtiene una sola fase en equilibrio termodinámico. De estos difractogramas presentamos en la Fig. 2 el patrón de DRX cuando n = 1.30. En este patrón se observa solo una fase isoestructural al compuesto SrBi₄Ti₄O₁₅ [1] y, para n = 0.25-0.90, 1.20, 1.90 y 2.00 pre-

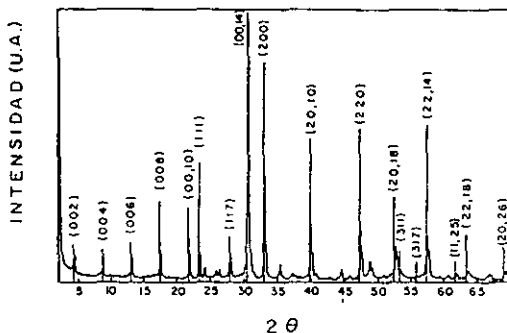


FIGURA 2. Patrón de difracción de rayos X, método de polvos, de la composición Ca_{1.30}Bi₄Ti_{4.30}O_{15±Δ}, al cual se sobrepone el difractograma del compuesto reportado SrBi₄Ti₄O₁₅ [1] con sus índices de Miller.

valece como segunda fase Bi₄Ti₃O₁₂ [5], por lo que se tienen que realizar más experimentos para determinar el equilibrio termodinámico de una sola fase en esas composiciones.

Al analizar los parámetros de red correspondientes a las composiciones donde se obtuvo una sola fase, notamos que los ejes *a* y *b* casi no cambian y el eje *c* se incrementa, por lo que creemos que el catión Ca (radio 114 pm) [7] se está introduciendo a la estructura cristalina, es decir, los parámetros de red para la estructura reportada SrBi₄Ti₄O₁₅ [1] son: *a* = 5.428 Å, *b* = 5.438 Å, *c* = 40.94 Å y para la composición CaBi₄Ti₄O_{15±Δ} son: *a* = 5.4096 ± 0.0002 Å, *b* = 5.4272 ± 0.0004 Å, *c* = 41.1378 ± 0.002 Å. Falta probar, si el ión Ca de coordinación octaédrica (radio 114 pm) ocupa los sitios del ión Ti (radio 74.5 pm) o si entra en los sitios del ión Bi (radio 117 pm).

Los estudios realizados por microscopía de electrones en las composiciones n = 1.00 y 1.10 mantenidas bajo un tratamiento térmico semejante, a una temperatura de 900°C por dos días, revelan una morfología de granos alargados (Fig. 3). La microestructura exhibe una aparente tendencia a incrementar el tamaño de grano a medida que el contenido de calcio aumenta en el sistema.

4. Conclusiones

El análisis cristalográfico por difracción de rayos X, de una serie de compuestos del sistema Ca_nBi₄Ti_{3+4n}O_{12+3n}, permitió determinar que estos forman solución sólida para (1.00 < n < 2.10). Esta solución sólida consta de una sola fase, la cual es isoestructural al compuesto SrBi₄Ti₄O₁₅ cuya simetría es ortorrómbica [1]. Aquí se ha determinado que la fase encontrada es metaestable porque solo puede obtenerse por enfriamiento rápido, esto es, previo tratamiento térmico, de 5-7 días en horno de atmósfera libre a 889°C.

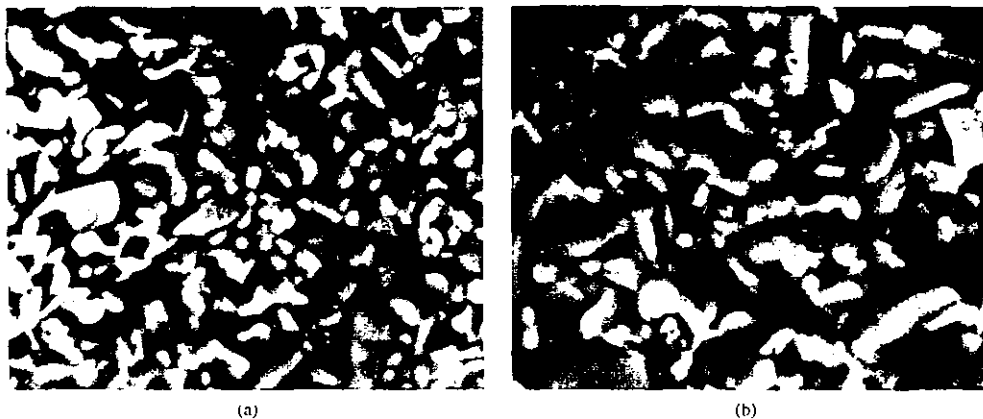


FIGURA 3. Micrografías por SEM de las composiciones (a) $n = 1.00$ y (b) $n = 1.40$ tratadas térmicamente a $T = 900^{\circ}\text{C}$ por 2 días. (a) Composición: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15\pm\Delta}$; amplificación: 11 800; tamaño promedio de grano: $(1.0-1.5) \mu\text{m}$; contraste de grano: homogéneo. (b) Composición: $\text{Ca}_{1.40}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4.40}\text{O}_{16\pm\Delta}$; amplificación: 11 000; tamaño promedio de grano: $(1.4-2.1) \mu\text{m}$; contraste de grano: homogéneo.

-
1. C.-L. Guo and Wu, *Acta Phys. Sinica; Wuli Xuebao* 29 (1980) 1490.
 2. Aurivillius, *Arki Kemi*, 1 (1949) 463.
 3. R.E. Newnham *et al.*, *Mat. Res. Bull.* 6 (1971) 1029.
 4. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Vol. 4, (John Wiley & Sons USA 1992) p. 23.
 5. JCPDS tarjeta no. 35-0795.
 6. JCPDS tarjeta no. 32-1044.
 7. A. Humeey, *Inorganic Chemistry, Principals of Structure and Reactivity*, (Ed. Harper, 1978) p. 71.