



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TERMODINÁMICO EN
EL SISTEMA: ZnO-MgO.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO**

**PRESENTA
DANIEL IVÁN GUILLÉN CARRILLO**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2022



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

PRESIDENTE	Prof. Araceli Tovar Tovar
VOCAL	Prof. José Martín Enrique Carreto Cortés
SECRETARIO	Prof. Elizabeth Chavira Martínez
1er. SUPLENTE	Prof. Víctor Barrera Guzmán
2° SUPLENTE	Prof. Tania Ariadna García Medina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales.
Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad.
Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Elizabeth Chavira Martínez

SUSTENTANTE:

Daniel Iván Guillén Carrillo

AGRADECIMIENTOS

I. Karla Eriseth Reyes Morales (IIM-UNAM), por la elaboración de los análisis térmicos con interpretación, además del asesoramiento del software para obtener los termogramas.

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre (IF-UNAM), por el asesoramiento para la obtención de las mediciones magnéticas.

M. en C. Jorge Barreto Rentería, José Arturo Martínez Rodríguez (IF-UNAM), por la parte técnica en el análisis magnético de la muestra y la explicación detrás de cada uno de los diagramas obtenidos.

Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú (ICAT-UNAM), por la parte técnica en el análisis RAMAN de la muestra y el asesoramiento de los datos obtenidos.

Dr. Omar Novelo Peralta (IMM-UNAM) por el asesoramiento para la obtención de las micrografías.

I.Q.M. José Antonio Hurtado Delgado (IIM-UNAM) y al Q. Ricardo Ernesto Paniagua Martínez (IIM-UNAM), por su apoyo incondicional con la teoría y supervisión de este trabajo.

ÍNDICE.

LISTA DE ABREVIATURAS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	X
1. RESUMEN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
Objetivos generales.....	3
Objetivos particulares.....	3
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1 Antecedentes.....	4
3.2 Cristales.....	13
3.2.1 Cristales a escala nanométrica.....	15
3.3 Policristales: textura y propiedades.....	17
3.4. Métodos de fabricación de policristales y nanocristales.....	18
3.4.1 Tratamiento térmico.....	22
3.5 Propiedades fisicoquímicas.....	24
3.5.1 Magnetismo.....	24
3.5.1.1 Ferromagnetismo.....	26
3.5.1.2 Antiferromagnetismo.....	27
3.5.1.3 Paramagnetismo.....	29
3.5.1.4 Diamagnetismo.....	29
3.6. Materiales superconductores.....	31
3.7 Técnicas de caracterización.....	39
3.7.1 Termogravimetría.....	40
3.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Diferencial Scanning Calorimetry-DSC).....	44
3.7.3 Difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos.....	47
3.7.4 Espectroscopias.....	49
3.7.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	51
3.7.4.2 Microscopia microRAMAN.....	53

3.7.5 Mediciones magnéticas por SQUID (Superconducting quantum interference devices).....	55
4. METODOLOGÍA.....	57
4.1 Metodología general empleada.....	57
4.2 Tratamiento térmico.....	60
4.3 Reactivos, equipos e instrumentación.....	61
4.4 Fabricación de nanocristales.....	63
4.4.1 Método húmedo	63
4.4.2 Método seco	64
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
5.1 Análisis simultáneo (SDT): calorimétrico y termogravimétrico.....	66
5.2 Fabricación de nanocristales.....	70
5.3 Difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos.....	72
5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	81
5.5 Microscopía microRAMAN.....	90
5.6 Mediciones magnéticas SQUID (Superconducting quantum interference devices).....	92
6. CONCLUSIONES.....	94
7. REFERENCIAS.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS.

Å	Angstrom (1×10^{-10}) m
°C	Grados centígrados
λ	Longitud de onda
ΔE	Diferencia de energía
ΔH	Entalpía de transición
ΔT	Diferencia de temperatura entre estado final e inicial
β	Ancho (en radianes) de la intensidad del máximo medio
d	Distancia entre los planos cristográficos
θ	Ángulo de incidencia
cal	Caloría
cgs	Sistema Cegesimal basado en el centímetro, gramo y segundo
Cm	Capacidad calorífica molar
CT	Calor de transmisión
DRX	Difracción de rayos X
emu	Unidad eléctrica múltiple
g	Gramos
H	Campo magnético aplicado
h	Constante de Planck
(h k l)	Índices de Miller
HTSC	High Temperature Superconductivity
K	Grados Kelvin
$K\alpha$	Constante
KV	Kilovolts
Lin	Unidades arbitrarias
mA	Miliamperes
MEB	Microscopía electrónica de barrido
mg	Miligramos
min	Minutos
nm	Nanómetros
pT	Pico Tesla

LISTA DE ABREVIATURAS

Q	Calor
r	Radio iónico
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
SDT	Simultaneous differential calorimetric scanning and termogravimetric
SI	Sistema Internacional
SQUID	Superconducting quantum interference devices
TT	Temperatura de transición
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V_0	Frecuencia inicial
V	Frecuencia

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Tamaño de los átomos según su carga. [6].....9

Fig. 2. Dispersión de rayos X comparativa de sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos y gases monoatómicos. [10].....14

Fig. 3. San Miguel y ángeles que luchan el dragón, representa un vitral donde encontraron metales a nanoescala como plomo en Oxford, Reino Unido.....16

Fig. 4. Policristales de ZnO.....18

Fig. 5. Policristales de MgO.....18

Fig. 6. Policristales de ZnO observados por microscopía electrónica de barrido...19

Fig. 7. Métodos físicos y químicos en la fabricación de nano-cristales.....21

Fig. 8. Mecanismos de difusión básicos en materiales sólidos.....22

Fig. 9. Tratamiento térmico típico: recuperación, cristalización y crecimiento de grano en función del tiempo.....23

Fig. 10. Gráfica de propiedad magnética de los tipos de materiales.....25

Fig. 11. Ordenamiento ferromagnético de espín.....26

Fig. 12. Magnetización espontánea de un ferromagnético.....27

Fig. 13. Ordenamiento antiferromagnético de espín.....28

Fig. 14. Gráfica susceptibilidad magnética vs temperatura de un material antiferromagnético.....28

Fig. 15. Ordenamiento paramagnético y ferromagnético de un material antes y después de la inducción de un campo magnético.....29

Fig. 16. Diferentes tipos de comportamiento magnético. Las flechas rellenas indican el campo aplicado y las vacías la magnetización del material bajo el campo aplicado (lado izquierdo) o en ausencia del campo (lado derecho).....30

Fig. 17. (a) bandas de energía de un aislante, (b) un semiconductor intrínseco y (c) un conductor. Secciones rayadas indican presencia de electrones.....32

Fig. 18. Comportamiento de un superconductor tipo I (arriba) y tipo II (abajo) en presencia de un campo magnético (B) permanente.....34

Fig. 19. Comportamiento de los superconductores (tipo I y II) cuando se le induce magnetización.....35

Fig. 20. Ejemplo del efecto Meissner.....35

Fig. 21. Diagrama de ciclo de calentamiento de la prueba de magnetización para los compuestos de zinc y magnesio que muestran transiciones Meissner (de 115 K para ZnMgO ₂ , 132 K para Zn ₂ MgO ₃ y 152 K para Zn ₃ MgO ₄). [1].....	37
Fig. 22. Diagrama de fase binario en equilibrio termodinámico del sistema MgO-ZnO. [2].....	37
Fig. 23. Estructura del ZnO (würtzita hexagonal) y de MgO (cúbica).....	38
Fig. 24. Representación de la teoría de metales de valencia mixta, átomos azules son M ²⁺ y M ¹⁺ , átomos blancos son oxigenados parcialmente positivos.....	39
Fig. 25. Ejemplo de una curva termogravimétrica donde se observa la pérdida de masa (línea verde) y el flujo de calor (línea azul).....	42
Fig. 26. Principales tipos de curvas termogravimétricas.....	42
Fig. 27. Representación de varias direcciones cristalográficas en una calda unitaria.....	48
Fig. 28. Sistema alternativo de índices de Miller para red hexagonal y cúbica respectivamente.....	48
Fig. 29. Descomposición de la luz blanca y sus correspondientes longitudes de onda.....	49
Fig. 30. Modos de registro de imagen en modo altura constante (arriba) y de corriente constante (abajo) de un microscopio efecto túnel. [16].....	52
Fig. 31. Representación de la luz incidente y su dispersión donde sólo la dispersión Raman da información de la estructura.....	54
Fig. 32. Diagrama de calentamiento de la reacción de síntesis.....	59
Fig. 33. Diagrama de calentamiento para el tratamiento térmico.....	61
Fig. 34. Método de trituración en mojado (en metanol) a una velocidad de 480 rpm.....	64
Fig. 35. Método de trituración en seco (molino mecánico).....	65
Fig. 36. TGA de ZnO, MgO y la mezcla ZnO-MgO a 10°C/min en aire.....	67
Fig. 37. DSC de ZnO, MgO y la mezcla ZnO-MgO a 10°C/min en aire.....	67
Fig. 38. TGA de ZnO y MgO a 5°C/min en aire.....	68
Fig. 39. DSC de ZnO y MgO a 5°C/min en aire.....	68
Fig. 40. SDT del producto Zn ₃ MgO ₄ a 5°C/min en aire.....	69

Fig. 41. Gráfica de tamaño de cristal para las composiciones ZnMgO₂, Zn₂MgO₃ y Zn₃MgO₄ (policristal, triturado en seco TS y triturado en húmedo TM).....71

Fig. 42. Reactivo ZnO (celda unitaria hexagonal).....72

Fig. 43. Reactivo MgO (celda unitaria cúbico).....73

Fig. 44. Zn₃MgO₄ (celda unitaria hexagonal).....73

Fig. 45. ZnMgO₂ (celda unitaria hexagonal).....74

Fig. 46. Zn₂MgO₃ (celda unitaria hexagonal).....75

Fig. 47. Zn₃MgO₄, método agitación en mojado.....76

Fig. 48. Zn₃MgO₄, método trituración en seco.....76

Fig. 49. CIF O-Zn, parámetros de celda (3.249; 3.249; 5.207; 90; 90; 120), volumen de celda (47.601) y grupo espacial P63mc (186). **[18]**.....77

Fig. 50. Gráficos del plano a=b y c vs composición respectivamente (de arriba abajo).....80

Fig. 51. Gráfica volumen de celda vs composición.....81

Fig. 52. Imagen policristales de ZnMgO₂ a escala 100 XK, 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....82

Fig. 53. Imagen policristales de Zn₂MgO₃ a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....83

Fig. 54. Imagen policristales de Zn₃MgO₄ a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....84

Fig. 55. Imagen de ZnMgO₂ triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....85

Fig. 56. Imagen de ZnMgO₂ triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....86

Fig. 57. Imagen de Zn₂MgO₃ triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....87

Fig. 58. Imagen de Zn₂MgO₃ triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.....88

Fig. 59. Imagen de Zn₃MgO₄ triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK y 10 XK.....89

Fig. 60. Imagen de Zn_3MgO_4 triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK y 10 XK.....90

Fig. 61. Nano-películas de ZnO excitados a 488 nm. La tabla muestra las frecuencias Raman y las asignaciones de todos los picos. [19].....91

Fig. 62. RAMAN del producto Zn_3MgO_491

Fig. 63. Análisis SQUID del producto Zn_3MgO_492

Fig. 64. Estructura de MgB_2 , las esferas pequeñas y oscuras representan al ion B. Arriba, vista superior. Abajo vista lateral. [20].....93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades termodinámicas de los óxidos. [4].....	6
Tabla 2. Energías de enlace. [4].....	6
Tabla 3. Susceptibilidades magnéticas de los reactivos. [4].....	6
Tabla 4. Propiedades de los elementos. [4].....	7
Tabla 5. Propiedades de metales líquidos. [4].....	7
Tabla 6. Radios iónicos [Å] efectivos de cationes y aniones del sistema Zn-Mg-O. [7].....	9
Tabla 7. Iones de tamaño similar que pueden sustituirse unos a otros en estructuras cristalinas. [7].....	10
Tabla 8. Radio de Goldsmichdt [Å] de los elementos metálicos. [8].....	10
Tabla 9. Las solubilidades mutuas de los metales alcalinos sólidos en función del tamaño atómico. IM = inmiscible, CM= completamente miscible. [8].....	11
Tabla 10. Compuestos con estructuras cristalinas en forma de sal. [8].....	13
Tabla 11. Unidades en magnetismo.....	26
Tabla 12. Programa de la mufla para la reacción a 880 °C.....	59
Tabla 13. Adiciones de flujo de O ₂ al sistema durante la reacción.....	59
Tabla 14. Programa de la mufla para el proceso de tratamiento térmico a 500 °C.....	60
Tabla 15. Adiciones de flujo de O ₂ al sistema durante el tratamiento térmico.....	60
Tabla 16. Reactivos.....	61
Tabla 17. Equipos e instrumentación.....	61
Tabla 18. Tamaño de cristales para las composiciones ZnMgO ₂ , Zn ₂ MgO ₃ y Zn ₃ MgO ₄ (policristal, triturado en seco TS y triturado en húmedo TM).....	71
Tabla 19. Comparación de las distancias "d" del ZnO, ZnO+MgO y Zn ₃ MgO ₄	77
Tabla 20. Comparación de las distancias "d" del MgO, ZnO+MgO y Zn ₃ MgO ₄	78

ÍNDICE DE ECUACIONES

[1] Porcentaje de pérdida de agua	43
[2] Porcentaje de pérdida de reactivo por descomposición.....	43
[3] Capacidad calorífica molar.....	44
[4] Entalpía de transición.....	45
[5] Ecuación de Bragg (relaciona la difracción por el periodo del cristal).....	47
[6] Ecuación de Scherrer's (relaciona el tamaño del cristal/grano con el ancho de la línea de rayos-X).....	47
[7] Ecuación básica de la espectroscopia (diferencia de energía entre dos estados cuánticos).....	50
[8] Ecuación química para sintetizar la composición $ZnMgO_2$	57
[9] Ecuación química para sintetizar la composición Zn_2MgO_3	57
[10] Ecuación química para sintetizar la composición Zn_3MgO_4	57
[11] Espaciamientos de plano.....	79
[12] Volumen de celda.....	80

1. RESUMEN.

Nuestro interés es la formación del superconductor de alta temperatura (HTSC) de *Zn-Mg-O* que ha sido reportada en 2016 por E. Joeck [1]., basados en los diagramas de equilibrio termodinámico del sistema binario *ZnO-MgO* para la formación de la mezcla de soluciones sólidas (*zincita* y *periclasa*) en un intervalo que va de bajas temperaturas (aproximadamente 500 °C) hasta 2000 °C [2] y así poder determinar cómo varían las propiedades fisicoquímicas en la composición para establecer una posible relación con el tamaño del cristal una vez sustituidos los cationes en la celda unitaria.

Podemos esperar una estructura de würtzita hexagonal, obteniendo patrones de XRD con desplazamientos a ángulos más bajos debido a la formación de la solución sólida. Además, la nanoestructura puede presentar una dependencia de tamaño de celda unitaria con sus propiedades ópticas y eléctricas.

En este estudio la mezcla de reactivos se analizó mediante un análisis simultáneo SDT, Differential Scanning Calorimetry-Termogravimetry analysis (DSC-TGA), para conocer la información termodinámica previa de las composiciones $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 , Zn_3MgO_4 tales como la temperatura de formación de la mezcla de soluciones sólidas de zincita (*ZnO*) y periclasa (*MgO*), la temperatura de descomposición de reactivos y productos, la temperatura de formación del producto y si hay alguna pérdida o ganancia de masa en el proceso derivado de la inserción de oxígeno en la estructura.

A través de DRX y RAMAN, se observaron los desplazamientos de los planos en la estructura cristalina del *ZnO* por la sustitución de cationes Mg^{2+} , que provocan la formación de vacancias (defectos cristalinos) e inserción de oxígeno (siguiendo las reglas de Hume-Rothery). Los análisis revelan la preservación de la mezcla de soluciones sólidas (zincita-periclasa), factores que se reflejan en las variaciones en la matriz de *ZnO* generando fluctuaciones en la composición y anchuras máximas de las bandas características de los modos vibracionales del *ZnO* en los espectros Raman.

Analizar los resultados de estas técnicas de DRX y RAMAN será complicado, ya que las variaciones son mínimas debido a la cercanía de los radios iónicos de los cationes Zn^{2+} y Mg^{2+} .

A través de un barrido magnético con temperatura realizado a la composición con más contenido de oxígeno en la estructura cristalina se comprobaron las propiedades magnéticas, mostrando en los gráficos comportamiento diamagnético sin presentar saltos o rupturas típicos de los superconductores.

Una vez caracterizadas las composiciones (50-50)%, (66-33)% y (75-25)% se procede a triturar los policristales por dos vías: trituración en seco (molienda mecánica) y trituración en húmedo (metanol), con la finalidad de reducir la escala hasta tamaños nanométricos y así poder establecer si existe una relación, entre las propiedades fisicoquímicas y el tamaño de los cristales.

Finalmente, se obtuvieron las micrografías por microscopia electrónica de barrido MEB por los métodos de electrones dispersos y electrones retrodispersados de cada composición para comprobar la escala de los cristales (policristales y cristales triturados). Además, se realizó un análisis de composición EDS, para corroborar la preservación de la mezcla de las soluciones sólidas en $ZnO-MgO$, observando que hay semifusión de los cristales.

2. OBJETIVOS.

Objetivos generales:

- Obtener policristales por reacción en estado sólido, vía sustitución catiónica por mezcla de las soluciones sólidas (zincita-periclase).
- Elaborar nanocristales por la técnica de trituración: mecánica (en seco) y mojado (metanol).
- Analizar el tamaño de los cristales para determinar cómo varían las propiedades fisicoquímicas (magnéticas) de las composiciones obtenidas y establecer si existe una relación propiedad-tamaño de cristal.

Objetivos particulares:

- Obtener satisfactoriamente policristales de *Zn-Mg-O* por la técnica de reacción en estado sólido, en la mezcla de las soluciones sólidas (zincita-periclase): (50-50) %, (66% -33) % y (75-25) %.
- Procesar los policristales (zincita-periclase) para conseguir nanocristales, por trituración: en seco utilizando un molino mecánico y húmedo en alcohol (metanol).
- Caracterizar policristales y los cristales triturados para determinar el equilibrio termodinámico, la pureza, tipo de estructura cristalina, los modos vibracionales, la morfología y el tamaño de los cristales triturados por los siguientes métodos:
 - Análisis térmico SDT (DSC simultáneo con TGA).
 - Difracción de rayos-X, por el método de polvo.
 - Espectroscopía RAMAN.
 - SQUID.
 - MEB.

3. MARCO TEÓRICO.

3.1 Antecedentes.

En la actualidad se busca la máxima eficiencia de los materiales en relación con su tamaño, es decir, entre más pequeño y eficiente sea un material más aplicaciones tendrá. Por lo que diversas ramas en constante innovación como las comunicaciones se ha dado a la tarea de fabricar nuevos materiales para cambiar la forma de transferir datos. Un superconductor puede mantener el flujo eléctrico aun cuando se le retira del campo eléctrico y no presenta resistencia, por lo que no sufre pérdidas energéticas debido al calor producido por el roce de electrones (efecto Joule), debido a estas propiedades un superconductor sería el componente ideal.

El principal obstáculo radica en que solo presentan propiedades superconductoras a muy bajas temperaturas (aproximadamente en el intervalo de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) lo que limita sus aplicaciones. Es por esta limitación que se ha profundizado en los superconductores de alta temperatura (HTSC) en las últimas décadas, tratando de encontrar un superconductor que pueda ser funcional a temperaturas cercanas al ambiente.

Hay investigaciones en las cuales se demuestra que un superconductor puede ser dopado con otros cationes para así modificar sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas; tal es el caso de la investigación de Inbaraj, P. F. H., Prince, J. J. en la cual se dopo la estructura cristalina würtzita con cationes Mg^{2+} para modificar las propiedades ópticas en películas de óxido de zinc [3].

Se encuentran reportados muchas investigaciones sobre el dopaje en la estructura cristalina de óxido de zinc, una razón es el hecho de que es un material muy barato y de gran uso industrial. Una investigación del año 2016 de E. Joe Eck a través de superconductors.org reporta una familia de superconductores ternarios Zn-O-Mg y sus correspondientes temperaturas críticas, teniendo como base teórica la teoría de los metales extremos M^{+2} y M^{+1} de valencia mixta. [1]

Este hallazgo es importante, porque se tenía la idea que el zinc suprime la superconductividad de alta temperatura por alteraciones en la celda unitaria que interrumpen el mecanismo.

En este trabajo, apoyados con la investigación de E. Joe Eck, se estudiarán las propiedades fisicoquímicas de las tres composiciones reportadas y su relación con el tamaño del cristal. Por lo que se caracterizó a los policristales obtenidos para establecer el mecanismo de reacción, el cual proponemos como una sustitución de cationes en mezcla de soluciones sólidas.

Previo a la síntesis, se indagará sobre los reactivos involucrados como sus propiedades, orígenes y la forma más común de encontrarlos en la naturaleza.

Zinc (Ger. Zink, de origen oscuro).

El zinc metálico se produjo en el siglo XIII d. C. en la India al reducir la calamina con sustancias orgánicas, como la lana. El metal fue redescubierto en Europa por Marggraf en 1746, quien demostró que el metal podía obtenerse reduciendo la calamina con carbón. Los principales minerales de zinc son esfalerita o blenda (sulfuro), smithsonita (carbonato), calamina (silicato) y franklinita (zinc, manganeso, óxido de hierro). El zinc puede obtenerse tostando sus minerales para formar el óxido y reduciendo el óxido con carbón, con la posterior destilación del metal. Otros métodos de extracción son posibles.

El zinc es un metal lustroso, blanco azulado. Es quebradizo a temperaturas normales pero maleables a 100 °C a 150 °C. Es un buen conductor de electricidad y provoca quemaduras cuando hay evolución de nubes del óxido. El metal se emplea para formar numerosas aleaciones con otros metales: latón, níquel, plata, etc.

Tiene propiedades eléctricas, térmicas, ópticas inusuales que son objeto de estudio. No se considera que el zinc sea tóxico, pero cuando se inhala ZnO recién formado, se produce un trastorno conocido como los temblores de óxido o los escalofríos de zinc [4].

Magnesio (Magnesia, distrito en Tesalia).

Fue aislado por Humphry Davy en 1808 por electrolisis de una mezcla de periclasa, posteriormente Antoine Bussy en 1831 logró perfeccionar el método. El magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre. No se encuentra en la naturaleza como metal puro, pero se encuentra en grandes

depósitos en forma de magnesita, dolomita y otros minerales. El magnesio es un metal ligero, plateado y bastante resistente. El magnesio se enciende fácilmente al calentarse en el aire y se quema con una deslumbrante llama blanca. Se utiliza en fotografía con flash, bengalas y pirotecnia.

El magnesio en su forma de hidróxido (leche de magnesia), en cloruro, en sulfato de magnesio (sales de Epsom) y en citrato se usan en medicina. Los compuestos orgánicos de magnesio (reacción de Grignard) son importantes para reacciones de alargamiento de cadena. [4]

Tabla 1. *Propiedades termodinámicas de los óxidos.* [4]

Óxido	Fase	TT [K]	CT [Kcal/mol]	$\Delta S T$ [e.u.]	$\Delta S 298 K$ [e.u.]
MgO	Sólido	3075	18.5	5.8	6.4
ZnO	Sólido	dec.	---	---	10.4

En la tabla 1 se observa que las temperaturas de transición (T T) y el calor de transición (C T) para ambos óxidos son muy similares, lo cual se confirmaría con un análisis DSC para observar el comportamiento térmico de ambas especies.

Tabla 2. Energías de enlace. [4]

Molécula	Kcal/mol
O-Mg	79 ± 7
O-Zn	<66

La información de la tabla 2 es evidencia de que se favorece la sustitución catiónica de Zn^{2+} por iones Mg^{2+} en la estructura cristalina de würtzita, ya que es más estable, en términos termodinámicos, el enlace Mg-O que el enlace Zn-O.

Tabla 3. *Susceptibilidades magnéticas de los reactivos.* [4]

Sustancia	Fórmula	Temperatura [k]	Susceptibilidad (10^{-6} cgs)
Zinc, sólido, óxido.	ZnO	ord.	-46.0
Magnesio, sólido, óxido.	MgO	ord.	-10.2

El MgO tienen una mayor susceptibilidad magnética (tabla 3), por lo que una vez formado el sistema $Zn-Mg-O$ se podrían favorecer las propiedades tanto eléctricas y magnéticas cuando se alcancé temperaturas cercanas a la T_c .

Tabla 4. *Propiedades de los elementos.* [4]

PROPIEDAD	ZINC	MAGNESIO
Símbolo	Zn	Mg
Número atómico	30	13
Peso internacional	65.37	24.312
Densidad	7	1.74
Punto de fusión [°C]	419.5	650
Punto de ebullición [°C]	910	1090
Calor específico a 25°C	0.093	0.243
Conductividad térmica [watt/cm °C]	1.21	1.56

En la tabla 4 se encuentran las propiedades generales del zinc y magnesio en su estado elemental; aunque los reactivos empleados son sus respectivos óxidos, da una idea general de las propiedades.

Tabla 5. *Propiedades de metales líquidos.* [4]

Metal (Punto de fusión °F)	Temperatura		Densidad (g/cm ³)	Calor específico (cal/g°C)	Conductividad térmica		Viscosidad absoluta	
	°F	°C			BTU [hr ft °F]	Cal [sec cm °C]	lbm [ft sec]	Centipoises cPg (s cm) ⁻¹
Zinc (787)	600	316	6.97	0.123	35.4	0.146	-	-
	850	454	6.90	0.119	33.7	0.139	2.10x10 ⁻³	3.12
	1000	538	6.86	0.116	33.2	0.137	1.72x10 ⁻³	2.56
	1200	649	6.76	0.113	32.8	0.136	1.39x10 ⁻³	2.07
	1500	816	6.74	0.107	32.6	0.135	9.83x10 ⁻⁴	1.46

El óxido de zinc es catalogado como un metal líquido por lo que podría presentar varias transiciones derivadas de un reacomodo cristalino a diferentes temperaturas, tal como se muestra en la tabla 5.

La síntesis ocurre mediante la mezcla de las soluciones sólidas. Algunos materiales tienen una mayor tendencia a formar soluciones sólidas (principalmente

óxidos metálicos) que los compuestos de enlace iónicos o covalentes. Esto se debe a que el enlace metálico no está restringido por los requisitos de equilibrio de carga o por la necesidad de saturar de electrones al enlace compartido.

No existe una base teórica para predecir las solubilidades mutuas de los materiales metálicos, pero existen reglas empíricas que pueden ayudar. Han sido propuestas en varias formas por investigadores y generalmente toman en consideración los respectivos tamaños atómicos, electronegatividades y el número de electrones de valencia. Estas reglas están asociadas con el nombre de Hume-Rothery [5], y se enuncian a continuación:

- Diferencia entre las electronegatividades de los dos metales. Este es el factor más importante ya que al aumentar la electronegatividad disminuye la tendencia de que dos átomos formen soluciones líquidas o sólidas.
- Efectos del radio iónico que pueden definirse como las distancias más cercanas de aproximación de los átomos (longitud de enlace). Los átomos con tamaños similares tienden a ser mutuamente solubles. Generalmente no se cumple si los átomos tienen diferente estado de coordinación.

El magnesio y el zinc poseen un estado de oxidación Mg^{2+} y Zn^{2+} en el sistema $Zn-Mg-O$ además de encontrarse tetracoordinados por lo que la regla empírica del radio iónico se cumple.

El magnesio y el zinc puede alcanzar un número de coordinación más alto de hasta ocho ligantes como compuestos complejos.

Es una tendencia general de los metales alcalinotérreos tener un número de coordinación de seis (como en los óxidos) u ocho (como en los fluoruros), mientras que la estructura más común de zinc es la tetraédrica, que está claramente relacionada con el hecho de que se cumple la regla del octeto en estos casos. [6]

El número de coordinación de los cationes Zn^{2+} y Mg^{2+} como óxidos es 4; derivado de su número de coordinación los radios iónicos son 0.72 Å y 0.74 Å respectivamente, tal y como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. *Radio*s* iónicos [Å] efectivos de cationes y aniones del sistema Zn-Mg-O. [7]*

Radio para el número de coordinación [CN ⁻]					(Otro indicado con super índice).
Ion	[4]	[6]	[8]	[12]	
Mg ²⁺	0.72	0.86*	1.03	---	---
Zn ²⁺	0.74*	0.89*	1.04	---	---
O ²⁻	1.24	1.26	1.28	---	1.21 ^[2]

*Radios considerados particularmente confiables.

El valor del radio de un ion depende en primer lugar del signo de su carga (fig. 1), y si se compara su tamaño con el del átomo neutro del que procede los iones positivos (cationes) son siempre más pequeños debido a la contracción orbital producida por efecto del exceso de la carga positiva contenida en su núcleo, y cuando es más elevada su carga negativa (aniones) el ion tendera a crecer de tamaño.

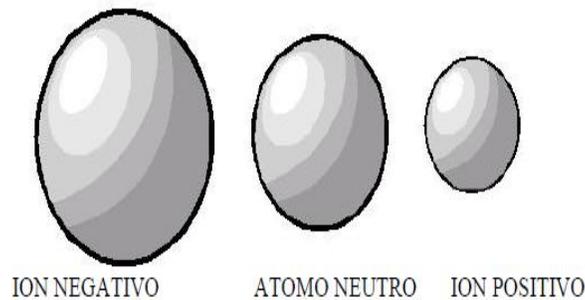


Fig. 1. *Tamaño de los átomos según su carga. [7]*

Sin embargo, tamaños atómicos similares no garantiza una solubilidad, aunque tamaños muy desiguales generalmente lo excluyen (tabla 7). Debe recordarse que el tamaño efectivo de un átomo en disolución es diferente de aquel en su estado elemental y depende de si los electrones de valencia se alejan de su núcleo o, por el contrario, son atraídos.

Es por esta razón que las reglas de Hume-Rothery, son una estimación que proporciona una mejor correlación con los hechos experimentales.

Tabla 7. Iones de tamaño similar que pueden sustituirse unos a otros en estructuras cristalinas. [7]

Valencia	Tamaño	Substituciones
+1	Grande	Na, K, Rb, Cs.
+2	Pequeño	Be, Zn.
+2	Mediano	Mg, Fe, Ni, Co.
+2	Grande	Ca, Ba, Sr, Pb.
+3	Pequeño	Al, B, Ga.
+3	Mediano	Al, Fe, Cr, Ti.
+3	Grande	Y, Tierras raras (La-Lu).
+4	Pequeño	Si, Ge.
+4	Mediano	Ti, Zr, V, W, Sn, Hf, Nb, Mo.
+4	Grande	Th, U.
+5	Medium	Ta, Nb, As, V, Sb.
-1	Grande	Cl, Br, I.
-2	Grande	O, S, Se.

Tabla 8. Radio de Goldsmichdt [\AA] de los elementos metálicos. [8]

I A	II A	IVA	VB	VI B	VII B	VIII B				IB	II A	III A	IVA	VA	VIA
Li 1.52 1.56	Be 1.12 1.12											Al 1.42 1.42			
Na 1.85 1.91	Mg 1.60 1.60	Sc 1.60 1.60	Ti 1.46 1.46	V 1.31 1.35	Cr 1.25 1.28	Mn 1.12 1.36	Fe 1.23 1.27	Co 1.25 1.25	Ni 1.24 1.24	Cu 1.28 1.28	Zn 1.33 1.37	Ga 1.21 1.35	Ge 1.22 1.39	As 1.25 ---	Se 1.16 ---
K 2.31 2.38	Ca 1.96 1.96	Y 1.81 1.81	Zr 1.60 1.60	Nb 1.43 1.47	Mo 1.36 1.40	Tc 1.35 1.35	Ru 1.33 1.33	Rh 1.34 1.34	Pd 1.37 1.37	Ag 1.44 1.44	Cd 1.48 1.52	In 1.62 1.67	Sn 1.40 1.58	Sb 1.45 1.61	Te 1.43 ---
Rb 2.46 2.53	Sr 2.15 2.15	La 1.87 1.87	Hf 1.58 1.58	Ta 1.43 1.47	W 1.37 1.41	Re 1.37 1.37	Os 1.35 1.35	Ir 1.35 1.35	Pt 1.38 1.38	Au 1.44 1.44	Hg 1.50 1.55	Tl 1.71 1.71	Pb 1.74 1.74	Bi 1.55 1.82	Po 1.68 ---
Cs 2.62 2.70	Ba 2.17 2.24														
Los elementos lantánidos.															
Ce 1.82 1.82	Pr 1.82 1.82	Nd 1.81 1.81	Pm --- ---	Sm --- ---	Eu 1.98 2.04	Gd 1.78 1.78	Tb 1.77 1.77	Dy 1.75 1.75	Ho 1.76 1.76	Er 1.73 1.73	Tm 1.74 1.74	Yb 1.93 1.93	Lu 1.73 1.73		
Los elementos actínidos.															
Th 1.80 1.80	Pa 1.60 1.63	U 1.38 1.54	Np 1.30 1.30	Pu 1.64 1.64	Am --- ---	Cm --- ---	Bk --- ---	Cf --- ---	E ---	Fm ---	Mv ---	No ---			

La tabla 8, enumera los radios iónicos del ion vecino más cercano para la estructura cristalina a temperatura ambiente. Estos valores son los mismos para las estructuras compactas.

Se debe considerar que estos valores de radio atómico son válidos para elementos metálicos sin tomar en cuenta la coordinación u estado de oxidación, por lo que sólo son una aproximación al valor real que se tiene en los correspondientes óxidos (*ZnO* y *MgO*).

Con los datos anteriores se confirma la importancia del número de coordinación y del radio iónico de los metales involucrados, por que juega un papel fundamental para la formación de la mezcla de soluciones sólidas. Por tal razón se consideran los datos del magnesio y zinc como iones divalentes y no en su estado elemental.

Tabla 9. Las solubilidades mutuas de los metales alcalinos sólidos en función del tamaño atómico. IM = inmiscible, CM= completamente miscible. [8]

Elemento	$\Delta r / r(\%)$	Solubilidad
<i>Li-Na</i>	20	IM
<i>Li-K</i>	42	IM
<i>Li-Rb</i>	47	IM
<i>Li-Cs</i>	54	IM
<i>Na-K</i>	22	IM
<i>Na-Rb</i>	28	IM
<i>Na-Cs</i>	34	IM
<i>K-Rb</i>	6.1	CM
<i>K-Cs</i>	17	CM
<i>Rb-Cs</i>	6.5	CM

La tabla 9 nos permite observar de manera empírica que los elementos cuyos radios iónicos diferían en más de 14 % casi siempre son insolubles, aunque hay excepciones. Sin embargo, los metales alcalinos que son químicamente muy similares revelan el efecto del tamaño sobre la solubilidad, donde la solubilidad mutua puede asegurarse.

Todas las soluciones sólidas completamente miscibles tienen radios que difieren en menos del 11%. Estas observaciones se basaron en los radios de Goldschmidt. El tamaño juega el papel decisivo en la capacidad de los elementos metálicos para formar soluciones sólidas. [5]

Los óxidos metálicos tienden a no seguir esta regla de miscibilidad; pero para el sistema *Zn-Mg-O* se observa que dicha regla de tamaños de iones similares si se cumple.

Entorno al factor estructural, existen tres grupos de compuestos que tienen las mismas estructuras base y estas pueden diferir en sus propiedades. Estas estructuras son fluorita, antifluorita y halita que son análogas al cloruro de sodio.

Los compuestos de análogos a *NaCl*, que se componen de elementos con electronegatividades muy diferentes, poseen las propiedades más similares (aislantes) por que los átomos se alternan en las tres direcciones del espacio, mientras que los miembros del grupo de antifluorita tienen propiedades diversas debido a que pueden existir varios tipos de coordinación en la estructura lo que permite la sustitución de átomos distintos en la estructura básica.

Las electronegatividades del grupo de fluorita son casi iguales y sus propiedades, en consecuencia, son más metálicas en relación con las estructuras cristalinas del grupo cloruro de sodio y antifluorita donde predomina el carácter iónico.

Muchos compuestos unidos iónicamente muestran un fuerte carácter metálico. Tales compuestos tienen alta conductividad eléctrica, pero debido a la unión iónica no comparten su ductilidad. Por tanto, el comportamiento metálico no depende de una clase restrictiva de estructuras cristalinas.

La tabla 10 ejemplifica el tipo de estructura cristalina a las cuales son análogos nuestros reactivos; siendo estructura de cloruro de sodio (estructura cúbica centrada en las caras) para el óxido de magnesio (*MgO*) y estructura de antifluorita (estructura hexagonal de würitzita) para el óxido de zinc (*ZnO*) donde el átomo más electronegativo serán los análogos al anión y la unión es de la forma catión-anión-catión.

Como se mencionó, el grupo análogo a *NaCl* son generalmente aislantes, mientras que para el grupo antifluorita las propiedades varían entre ellos debido a que pueden existir átomos con diferente número de coordinación. La sustitución viable para la obtención del superconductor se dará sobre la estructura antifluorita por cationes provenientes de la estructura cristalina análoga de *NaCl*.

Tabla 10. Compuestos con estructuras cristalinas en forma de sal. [8]

ESTRUCTURA		
Cloruro de sodio	Antifluorita	Fluorita
<p><i>MgSe</i> <i>CaSe</i> <i>MnSe</i> <i>PbSe</i> <i>CaTe</i> <i>SrTe</i> <i>SnTe</i> <i>PbTe</i></p>	<p><i>Mg₂Si</i> <i>Mg₂Sn</i> <i>Mg₂Pb</i> <i>Cu₂Se</i> <i>Ir₂P</i> <i>LiMgN</i> <i>LiZnN</i> <i>LiMgAs</i> <i>LiMgBi</i> <i>AgMgAs</i> <i>CuMgSb</i> <i>CuCdSb</i> <i>Li₃AlN₃</i> <i>Li₃GaN₂</i> <i>Li₃SiN₃</i> <i>Li₃TiN₃</i></p>	<p><i>PtSn₂</i> <i>Pt₂P</i> <i>PtIn₂</i> <i>AuAl₂</i></p>

3.2

Cristales.

Término que proviene del griego *crystallos*, nombre que dieron los griegos a una variedad del cuarzo, que hoy se llama cristal de roca. La mayoría de los cristales naturales se forman a partir de la cristalización de gases a presión en la pared interior de cavidades rocosas llamadas geodas.

Los cristales se distinguen de los sólidos amorfos, no solo por su geometría regular, sino también por la anisotropía de sus propiedades y por la existencia de elementos de simetría.

En un cristal, los átomos se encuentran organizados de forma simétrica en redes, que se repiten indefinidamente formando una estructura cristalina. Pueden ser átomos unidos por enlaces covalentes o iones unidos por electrovalencia.

Los sólidos poseen lo que se llama orden lejano a gran alcance, debido a la regularidad se puede extender a lo largo del cristal; en contraste, los materiales amorfos, como el vidrio, carecen de un orden de corto alcance, pero poseen el denominado orden cercano, donde el entorno local de cada átomo es similar al de otros átomos equivalentes, pero esta regularidad no persiste en distancias

apreciables. Los líquidos tienen un orden cercano, pero no lejano; los gases presentan ordenamiento cercano muy débil, ya que gases monoatómicos pueden ser observados por DRX (fig.2). [9] Un cristal es un sólido que presenta un patrón de difracción no difuso y bien definido. [10]

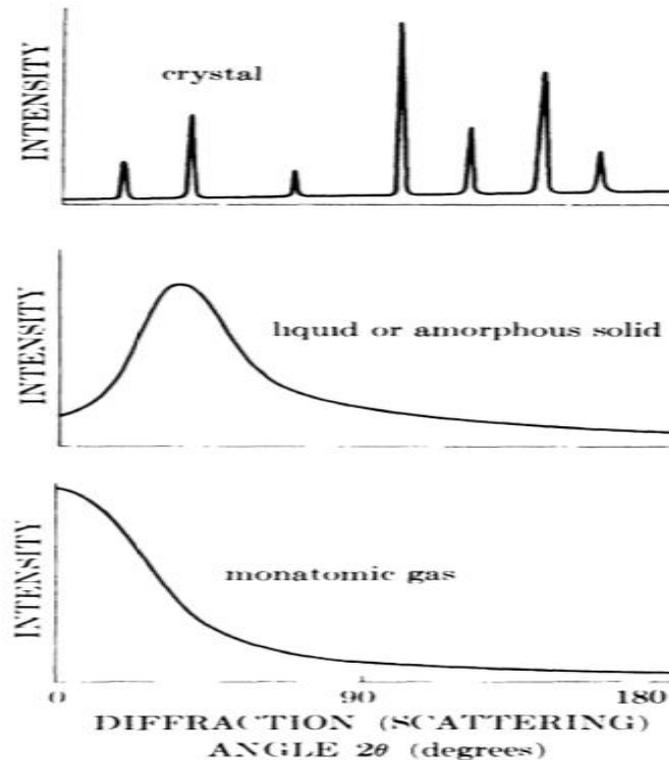


Fig. 2. *Dispersión de rayos X comparativa de sólidos cristalinos, sólidos amorfos, líquidos y gases monoatómicos.*[10]

Muchos materiales de origen tanto natural (minerales y metales) como sintético (aleaciones, cerámica, etcétera) son policristales, debido a la frontera de grano que impide daños por corrosión, pero sí permite el paso de corriente eléctrica y campos magnéticos.

En un policristal, no todos los granos tienen el mismo tamaño. Siempre hay una distribución de tamaños. Cuando en un material hay un sólo tipo de grano, se dice que es un monocristal; tal es el caso del diamante. Esto ocurre cuando el arreglo de átomos, en un sólido cristalino es perfecto o se extiende completamente a lo largo del sólido sin interrupción, por lo que todas las celdas unitarias están unidas de la misma manera y tienen la misma orientación. Esta orientación influye

en las propiedades de los materiales cristalinos se relacionan con su estructura cristalina.

En los monocristales, las propiedades cambian con la dirección (anisotrópica), mientras que en los policristales, las propiedades pueden o no variar con la dirección, ya que los granos están orientados al azar (isotrópicos); pero puede suceder que los granos de los policristales estén texturizados y posean propiedades anisotrópicas, esto se verá influenciado al tipo de celda unitaria que se tenga. [9]

Si las orientaciones de los policristales, presentan cierta distribución fuera de los extremos mencionados (direccionados), se dice que nos encontramos en un caso de orientación preferida o textura. La textura, es uno de los principales factores estructurales en la determinación de las propiedades de los policristales, así mismo es una consecuencia de la historia termo-mecánica de la muestra y es una variable para optimizar las propiedades del cristal. [9]

3.2.1. Cristales a escala nanométrica.

Un nanocristal tiene medidas en nanómetros [1×10^{-9} m]. Son de enorme interés tecnológico, puesto que muchas de sus propiedades eléctricas y magnéticas muestran una fuerte dependencia con el tamaño, además de que su crecimiento puede ser controlado por medios de fabricación cuidadosos. Por estas razones, resulta muy fácil modificar las propiedades de los materiales dependiendo de las aplicaciones tecnológicas para los que son diseñados. La nanotecnología, trata sobre las diferentes estructuras funcionales de dimensiones nanométricas; pese a que la ciencia de nanomateriales, se considera relativamente nueva, la existencia dispositivos y estructuras funcionales de dichas dimensiones han existido en la tierra desde el origen de la vida, por ejemplo, el molusco oreja de mar construye conchas muy fuertes mediante la organización del carbonato de calcio en forma de fuertes unidades nanoestructuradas, unidas entre sí por un pegamento hecho de la mezcla de carbohidrato y proteínas.

No queda claro un momento exacto en el que los humanos comenzaron a desarrollar nanotecnología, un ejemplo son los vidrieros romanos que fabricaban cristales que contenían metales nanométricos en el siglo IV (a.C.). Otro ejemplo es

la fotografía, la cual es una tecnología madura y avanzada que tuvo un gran desarrollo en los siglos XVIII y XIX. Depende totalmente de la producción de nanocristales de plata sensibles a la luz. La película fotográfica está formada por una emulsión, una fina capa de gelatina que contiene halogenuros de plata. La luz descompone los halogenuros de plata, produciendo nanocristales de plata, que son los pixeles de la imagen. [9]

En 1857, Michael Faraday publicó un artículo en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*, en el que trató de explicar cómo los nanocristales metálicos, influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias (fig. 3). Gustav Mie fue el primero que dio una explicación sobre como el color de los vidrios depende del tamaño y tipo de metal; su artículo apareció publicado en la revista alemana *Annalen der Physik* (Leipzig) en 1908. [9]



Fig. 3. San Miguel y ángeles que luchan el dragón, representa un vitral donde encontraron metales a nanoescala como plomo en Oxford, Reino Unido.

La revolución en las nanociencias surgió, como consecuencia del desarrollo simultaneo de varios avances tecnológicos, como el poder fabricar estructuras cada vez más pequeñas y con mayor precisión, todo dirigido a una mayor eficiencia, mayores capacidades de almacenamiento de información y la necesidad de transmitirla más rápido para el perfeccionamiento de sistemas de instrumentación viejos.

Para el estudio de los nanomateriales, el primer paso es conocer las propiedades físicas de los materiales, así como los métodos para producirlos, que permitan controlar el tamaño, tipo de nanoestructura y tipo de cristales que lo conforman.

Generalmente, los materiales utilizados para formar estas estructuras presentan macropropiedades (que a menudo son un valor promedio) que se pueden modificar, cuando su tamaño se reduce a escala nanométrica (principalmente propiedades mecánicas, ferroeléctricas y ferromagnéticas).

3.3 Policristales: textura y propiedades.

Los cristales proporcionan sabor y color a nuestro mundo cotidiano. Una parte importante de los colores que vemos a nuestro alrededor, se deben a las propiedades ópticas de los cristales, ya sea la absorción en el caso de los pigmentos, la difracción en el caso de los colores u otros fenómenos más complejos como en es el caso de las gemas.

Una parte importante de lo que comemos es sólido, y los sólidos tienden a cristalizar. Entre nuestros alimentos diarios, hay muchos cristales para los que la cristalografía aporta métodos que facilitan su producción o mejoran sus propiedades organolépticas o nutricionales. El tipo de estructura más frecuente en los materiales sólidos es el policristalino. Las propiedades de un material policristalino son las de sus componentes llamados cristalitos, moduladas por factores que dependen del estado de agrupación donde influye el tamaño de cristalito, la textura, la conectividad y los efectos de las fronteras entre granos. [9]

Una característica estructural importante de cualquier policristal es la distribución de orientaciones, en el conjunto de cristalitos de diferentes dimensiones que lo forman.

Si todos los cristalitos coinciden en su orientación espacial, entonces la microestructura y las propiedades físicas tienden a las de un monocristal. Si la distribución de orientaciones es aleatoria, el material se presenta prácticamente isotrópico. Finalmente, si las orientaciones presentan cierta distribución fuera de los extremos mencionados se dice que nos encontramos en un caso de orientación preferida o textura.

La textura, es uno de los principales factores estructurales en la determinación de las propiedades de los policristales, así mismo, es una consecuencia de la historia termomecánica de la muestra y es una variable para optimizar las propiedades del material. [9]

En las fig. 4 y 5 se observa la apariencia física de los reactivos óxido de zinc y óxido de magnesio (policristales) utilizados para la síntesis.



Fig. 4. Policristales de ZnO.



Fig. 5. Policristales de MgO.

3.4 Métodos de fabricación de policristales y nanocristales.

El principal método de síntesis de policristales es a través de sol-gel, donde se utilizan precursores previamente purificados a bajas temperaturas, donde se pueden controlar las condiciones de reacción como la cinética, al mismo tiempo que se controla la nucleación y crecimiento de los cristales (forma y tamaño). Se debe comprobar la función del disolvente, al variar proporciones estequiométricas ya que se debe evitar que se evapore con trazas de los precursores durante la síntesis del producto. Otro método de síntesis es por fusión de los precursores, (variando cantidades estequiométricas) evitando la evaporación del disolvente con trazas de reactivo, seguido del triturado del producto obtenido para su posterior caracterización.

Un método convencional y práctico es por reacción en estado sólido, la cual ocurre entre sustancias sólidas cristalinas, para producir otra sustancia sólida sin utilizar disolventes líquidos para solubilizar a los reactivos, por lo que también se conoce como reacción seca.

En las reacciones en estado sólido al eliminar la necesidad de solvente, el proceso de separación y purificación es mucho más simple, porque suelen tener un rendimiento químico mayor. Se debe someter a temperaturas elevadas, sin tener pérdida de algunos de los reactivos de partida, para que los sólidos interactúen, ya que no lo hacen a temperatura ambiente o al menos en periodos cortos de tiempo. Se detiene hasta alcanzar el equilibrio termodinámico del producto.

Otras técnicas comunes para la síntesis de policristales son: Pulverizado, Liofilizado, Reacciones de gas y Síntesis flux. [11]

En la fig. 6 se aprecia de manera representativa policristales de ZnO debido a que es la estructura donde se llevara a cabo la sustitución catiónica.



Fig. 6. *Policristales de ZnO observados por microscopía.*

Algunas técnicas de fabricación de nanomateriales se pueden dividir en físicas y químicas (fig. 7). El método físico consiste generalmente en modificar por calor, agitación, trituración, etc., el tamaño de los policristales a cristales de menor escala. Otros autores las dividen en técnicas secas o húmedas. Para el método húmedo se utiliza un disolvente y agitación constante, que altera la superficie de los policristales y la estabilidad electrónica consiguiendo la reducción de tamaño.

Existen muchos métodos de síntesis de nanocristales, el más común es la precipitación controlada, que es un método de agregación que parte de una dispersión molecular del sólido y se basa en el equilibrio entre fases.

Los otros dos métodos más utilizados son pulverización húmeda en molinos de perlas y homogeneización a alta presión, son métodos de fragmentación basados en la división mecánica de los cristales del sólido.

Aunque existe una diversidad de técnicas para obtener nanomateriales, algunos ejemplos son:

- Crecimiento de fase vapor y pirolisis de reacción láser, para síntesis de nano-cristales y depósito de película delgada (ALD).
- Crecimiento de fase líquido y proceso coloidal, para la formación de moléculas y nano-sustratos.
- Formación de fase sólida y segregación de fase, para hacer cristales metálicos en una matriz de vidrio.
- Crecimiento híbrido y vapor-líquido-sólido (VLS), para el crecimiento de nanoalambres.
- Proceso coloidal, combustión de flama y segregación de fase para la formación de moléculas.
- Crecimiento solución-líquido-sólido (SLS), y crecimiento anisotrópico espontáneo para la formación de nanotubos o nanoalambres.

Cada uno de los métodos de síntesis, se desarrollan de acuerdo con lo que se desea obtener. Los diversos métodos de síntesis se agrupan en dos categorías: aproximación de equilibrio termodinámico y aproximación cinética, la primera consiste en:

- 1) Generación de supersaturación.
- 2) Nucleación.
- 3) Crecimiento subsecuente.

En la aproximación cinética, la formación de materiales se lleva a cabo limitando la cantidad del precursor para el crecimiento, por lo que es importante tomar en cuenta el tamaño de todos los cristales (distribución uniforme), la morfología, la composición química, tipo de estructura y la dispersión individual o mono dispersada (no aglomerados).

Existen diferentes variables para obtener cristales pequeños, como el origen de los reactivos, la preparación del gel (método sol-gel), el tiempo de envejecimiento, la velocidad de agitación, la temperatura y la cinética de la reacción. [11]

En la actualidad hay una rápida evolución en este campo, por lo que, de forma permanente se están desarrollando nuevas e interesantes aproximaciones, en especial aquéllas que implican el uso de fluidos supercríticos.

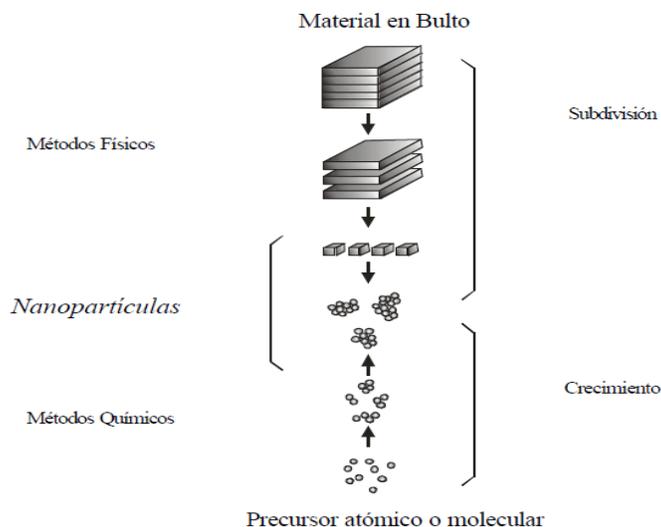


Fig. 7. Métodos físicos y químicos en la fabricación de nano-cristales.

Cuando los elementos metálicos son químicamente similares y, además, tienen un tamaño atómico casi igual (variando en aproximadamente 0.01 Å), la solubilidad mutua de los cationes se asegura para lograr una sustitución catiónica en la estructura cristalina, al mismo tiempo que se permite que el oxígeno pueda adentrarse y completar el par de electrones en la banda de Fermi.

Para los óxidos metálicos esta regla de tamaños similares (reglas de Humes-Rothery) no se cumple, por lo que debemos revisar los límites de solubilidad de ambos óxidos en su respectivo diagrama binario.

Las estequiometrias seleccionadas ($ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4) permitirán que la mezcla de soluciones sólidas (zincita-periclusa) se forme a bajas temperaturas (<880 °C aproximadamente) favoreciendo la miscibilidad.

El mecanismo de formación de la mezcla de soluciones sólidas de MgO y ZnO se llevará por vía sustitucional y no de manera intersticial (fig.8), debido a que los defectos cristalinos (agujeros) se generaran por la sustitución de cationes. Los agujeros se forman cuando el Mg^{2+} y el Zn^{2+} entran en resonancia con el ion O^{2-} y provoca compresiones periódicas en la red, posteriormente los agujeros llevan a una inserción de más oxígenos, manteniendo así el principio de electroneutralidad

de las estructuras cristalinas. La sustitución catiónica se ve favorecida por la cercanía de los radios iónicos y de las energías de enlace que evita deformaciones en la estructura cristalina.

Dentro de numerosos trabajos, se ha buscado sustituciones químicas que puedan estabilizar los compuestos basados en Zn , debido al hecho de que la sustitución de zinc por otro elemento con mayor o igual valencia incorpora átomos extras de oxígeno en el plano ZnO_d .

El ion de Zn^{2+} suprime la superconductividad en superconductores de alta temperatura, lo hace alterando la celda unitaria, interrumpiendo el mecanismo. Por lo tanto, si se pudiera encontrar una estructura simple que fuera superconductora que contenga Zn^{2+} , proporcionaría un respaldo para la teoría de los metales con valencia mixta M^{+2} y M^{+1} . [1]

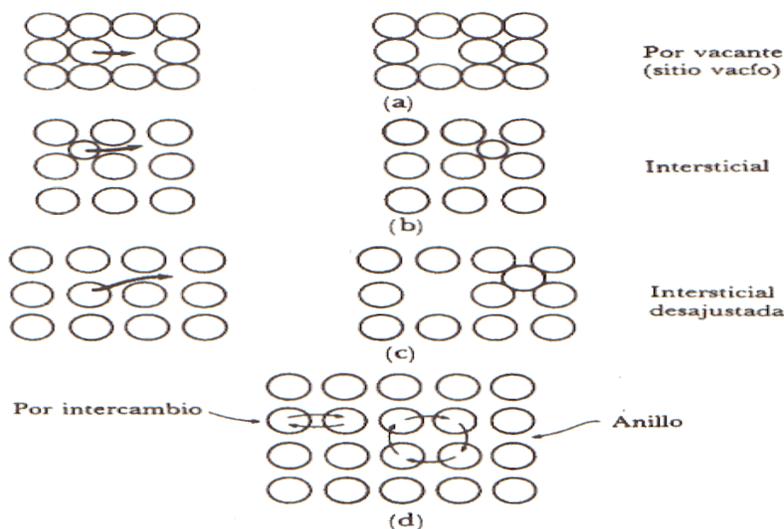


Fig. 8. Mecanismos de difusión básicos en materiales sólidos.

La mayoría de los compuestos superconductores presentan numerosos problemas al ser caracterizados, debido a la alta reactividad de los materiales precursores con H_2O y CO_2 del ambiente, lo cual podría afectar sus propiedades en función del tiempo.

3.4.1 Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico del material consiste en tres etapas (fig. 9):

1. Recuperación: La estructura original a bajas temperaturas está compuesta de granos que se encuentran deformados y que contienen un gran número de dislocaciones entrelazadas unas con otras. Cuando se calienta la energía térmica permite que las dislocaciones se muevan y formen los límites de una estructura subgranular; significa que, conforme el material se va calentando, las dislocaciones van desapareciendo y a su vez los granos toman mayor tamaño. Este tratamiento elimina los esfuerzos residuales debidos al trabajo en frío, y con frecuencia se le llama recocido de alivio de esfuerzos.
2. Recristalización: Recristalización es el proceso durante el cual se forman granos nuevos a través del tratamiento térmico a un material trabajado en frío, que elimina los esfuerzos residuales y produce la estructura de las dislocaciones.
3. Crecimiento de granos: Si la temperatura es lo bastante alta los granos comienzan a crecer, donde se favorece la eliminación de los más pequeños por medio de la reducción en el área de los límites de grano. En la mayoría de los materiales ocurrirá el crecimiento si se mantienen a una temperatura lo suficientemente alta.

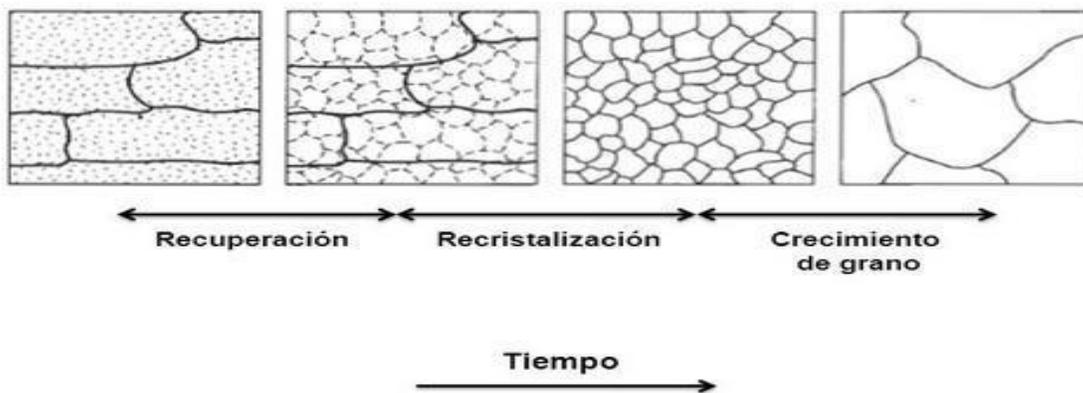


Fig. 9. Tratamiento térmico típico: recuperación, cristalización y crecimiento de grano en función del tiempo.

Al mismo tiempo, existen dos tipos de tratamiento térmico que son:

- 1) Tratamiento de homogeneización: Tiene como objetivo principal eliminar las heterogeneidades producidas durante la solidificación.

- 2) Tratamiento de regeneración: También llamado normalizado, tiene como función regenerar la estructura cristalina del material producido por temple o forja. Se aplica generalmente para finar y ordenar su estructura cristalina.

3.5 Propiedades fisicoquímicas.

En toda observación y experimentación, nos fijamos en aquellas propiedades que son susceptibles de comparación y que, por tanto, podemos medir. Estas propiedades se denominan magnitudes.

Medir una magnitud física, es asociar a la misma un valor dimensionado, en relación con la unidad que arbitrariamente se ha definido para medirla. La operación de medir, una magnitud supone que tal magnitud tiene un valor verdadero. No existen ni pueden existir, instrumentos que permitan medir sin error alguno una magnitud física. Estas mediciones se consideran a veces como analizadores de composición, porque, para mezclas binarias o pseudobinarias, la composición se difiere con frecuencia de la medición de las propiedades físicas.

Las propiedades fisicoquímicas, son las que nos informan sobre el comportamiento del material ante diferentes acciones externas, como el calentamiento, las deformaciones o el ataque de productos químicos. Estas propiedades son debidas a la estructura microscópica del material; es la configuración electrónica de un átomo, la que determina los tipos de enlace y son éstos los que contribuyen en las propiedades de cada material.

La medición de las propiedades magnéticas, así como la temperatura a la que ocurre el cambio en el material proporciona información como la temperatura crítica (T_c), si se presenta el fenómeno de levitación (efecto Meissner) y el valor de la resistencia en la T_c .

3.5.1 Magnetismo.

Las fuerzas magnéticas son producidas por el movimiento de partículas cargadas, como electrones, lo que indica la estrecha relación entre la electricidad y el magnetismo. El marco que une ambas fuerzas se denomina teoría electromagnética. La manifestación más conocida del magnetismo es la fuerza de atracción o repulsión que actúa entre los materiales magnéticos como el hierro.

Por lo tanto, el magnetismo es una propiedad de la carga en movimiento. La polaridad magnética de los átomos se basa, principalmente en el espín de los electrones y se debe sólo en parte a sus movimientos orbitales alrededor del núcleo.

Las propiedades magnéticas de los materiales se clasifican siguiendo distintos criterios; una de las clasificaciones de los materiales magnéticos se basa en la reacción del material ante un campo magnético. Los electrones presentan un momento magnético intrínseco, el espín; este momento magnético se alinea si está en presencia de un campo magnético. Este ordenamiento magnético es resultado de un comportamiento cooperativo fuerte entre los momentos magnéticos del material, resultando en ordenamientos de largo alcance a temperaturas menores de una temperatura característica, en este caso temperatura crítica (T_c). Existen diferentes estados magnéticos dependiendo del patrón según el cual se ordenen los espines. Los más habituales son el orden ferromagnético y el orden antiferromagnético.

Los materiales se pueden clasificar en grupos de acuerdo con su comportamiento magnético: paramagnético, diamagnético, ferromagnético y antiferromagnético (fig. 10).

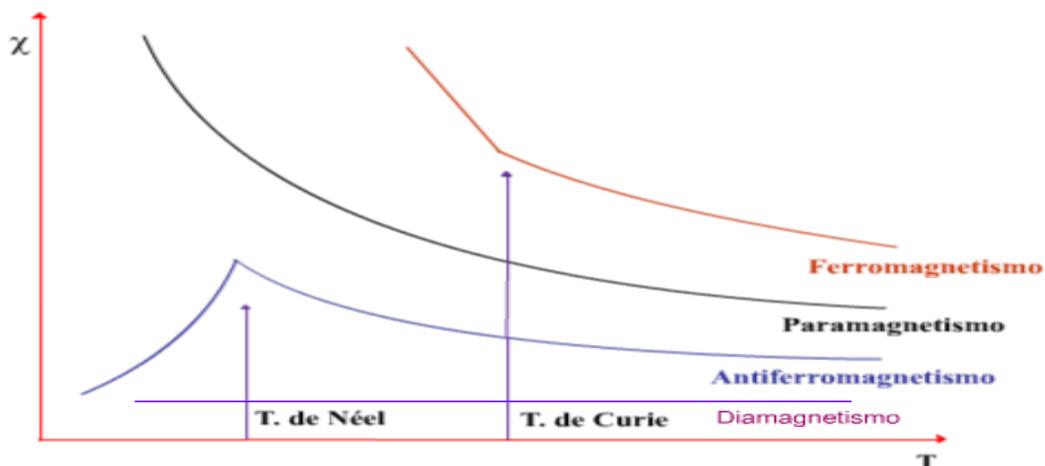


Fig. 10. Gráfica de propiedad magnética de los tipos de materiales.

Para medir las propiedades magnéticas de las composiciones: $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 , se utilizó una técnica de inducción conocida como Superconductor Quantum Interference Device (SQUID), el cual es la respuesta al

desplazamiento de un dipolo a lo largo del eje de las bobinas (donde se obtiene el momento de la muestra mediante ajuste de dipolo ideal), donde el intervalo de medida es de 10– 300 emu (unidad eléctrica múltiple) y sus equivalentes como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Unidades en magnetismo.

Magnitud	Unidad SI	Unidad cgs emu
Campo magnético	Am ⁻¹	Am ⁻¹
Inducción magnética	Tesla	Tesla
Susceptibilidad de volumen	Adimensional	Adimensional
Susceptibilidad gramo	m ³ kg ⁻¹	cm ³ g ⁻¹
Susceptibilidad molar	m ³ mol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹

3.5.1.1 Ferromagnetismo.

Los materiales ferromagnéticos son los que, como el hierro, mantienen un momento magnético incluso cuando el campo magnético externo se hace nulo.

Este efecto, se debe a una fuerte interacción entre los momentos magnéticos de los átomos o electrones individuales, que los hace alinearse de forma paralela entre sí y de forma equivalente a través de los sitios cristalográficos (fig.11). La energía empleada en la reorientación de los dominios desde el estado magnetizado hasta el estado desmagnetizado se manifiesta en un desfase de la respuesta al campo magnético aplicado, conocido como histéresis.

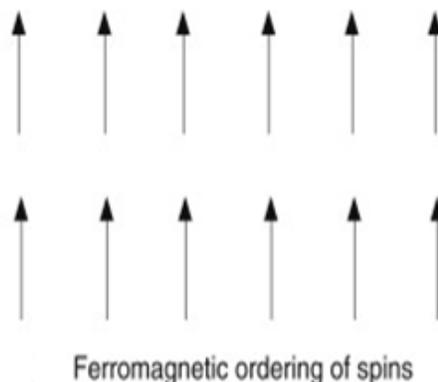


Fig. 11. Ordenamiento ferromagnético de espín.

Un material ferromagnético acaba perdiendo sus propiedades magnéticas, cuando se calienta y pasa a ser un material paramagnético. Esta pérdida es

completa, por encima de una temperatura conocida como punto de Curie, llamada así en honor del físico francés Pierre Curie, que descubrió el fenómeno en 1895.

Pero por debajo de la temperatura crítica (T_c) ocurre una magnetización espontánea, aún en ausencia de un campo magnético externo. La magnetización espontánea en este tipo de materiales se incrementa al disminuir la temperatura, debido al mayor ordenamiento estructural que es más frecuente que se genere a altas temperaturas, tal y como se muestra en la fig. 12.

En caso contrario, al aumentar la fuerza del campo magnético, la magnetización incrementa hasta llegar a una magnetización de saturación M_0 siempre y cuando este bajo la influencia de un campo magnético fuerte.

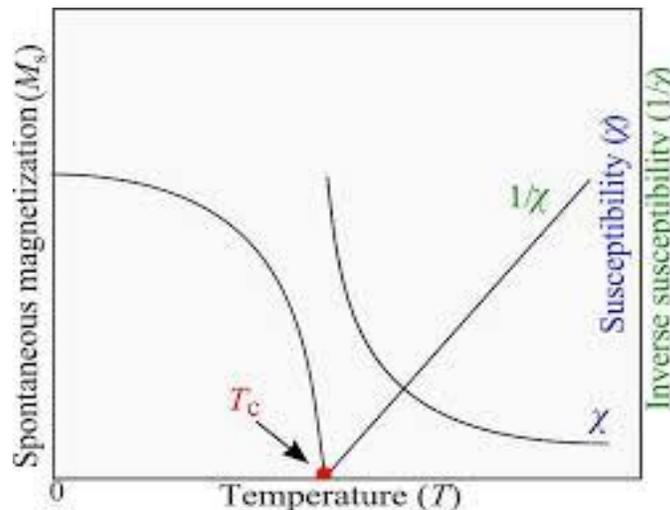


Fig. 12. Magnetización espontánea de un ferromagnético.

3.5.1.2. Antiferromagnetismo.

El modelo de Néel para un material antiferromagnético simple, propone dos subredes ferromagnéticas idénticas interpenetradas, con un acoplamiento antiparalelo de sus correspondientes momentos magnéticos. Por lo que el espín de un ion está en cierta dirección, mientras que el ion vecino apunta en la dirección contraria cancelándose así el momento magnético total, considerándose como un fenómeno cooperativo, como se muestra en la fig. 13.

La temperatura de Néel T_N , análoga a la temperatura de Curie de los materiales ferromagnéticos, es la temperatura en la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando a comportarse como

paramagnéticos. Se nombro así en honor a Louis Eugéne Félix Néel, quien fue el primero en identificar el fenómeno en 1948.

Por debajo de la T_N el comportamiento del material es antiferromagnético y a temperaturas superiores se comporta como material paramagnético.

Cuando de manera general se disminuye la temperatura la susceptibilidad decrece, debido al incremento en el ordenamiento de largo alcance en el ordenamiento estructural que ocurre (fig. 14).

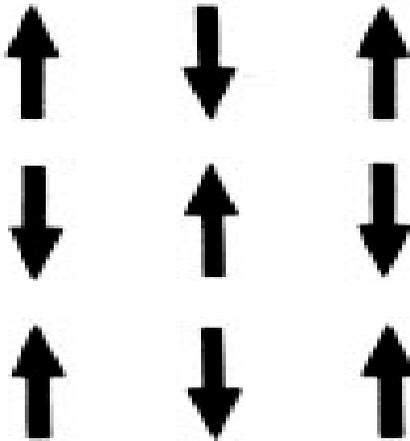


Fig. 13. Ordenamiento antiferromagnético de espín.

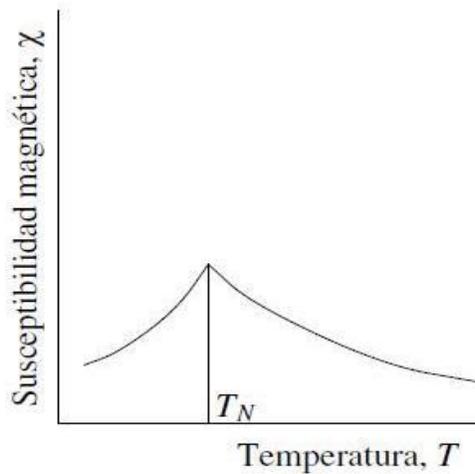


Fig. 14. Gráfica susceptibilidad magnética vs temperatura de un material antiferromagnético.

3.5.1.3 Paramagnetismo.

El comportamiento paramagnético se produce cuando el campo magnético aplicado alinea todos los momentos magnéticos existentes en los átomos o moléculas individuales que componen el material, por lo que corresponde a la inducción de una magnetización en el material, la cual se alinea paralelamente con el campo magnético que la generó, provocando un momento magnético global que se suma al campo magnético (fig. 15).

En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos apuntan en direcciones aleatorias, ya que la interacción entre espines vecinos es muy débil, por lo que el grado de alineamiento y magnetización dependerá de la fuerza del campo magnético aplicado.

El incremento de temperatura tenderá a forzar espines aleatorios, por lo que el paramagnetismo depende de la temperatura, por lo que, al ir aumentando la temperatura, resulta más difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético.

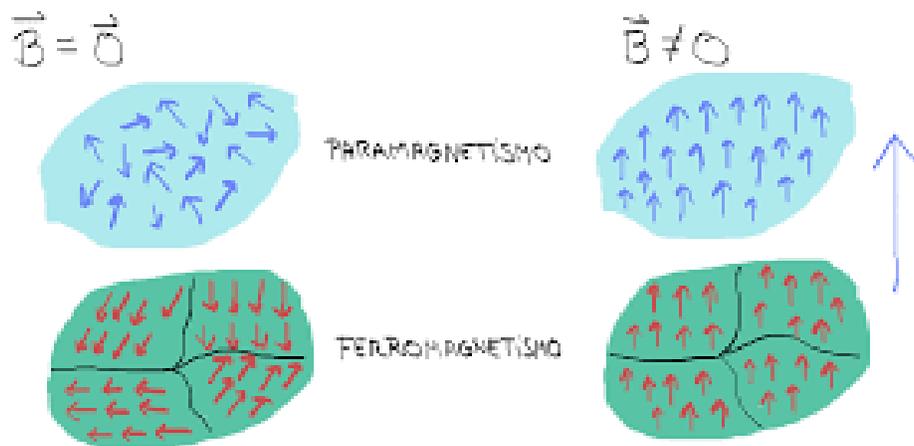


Fig. 15. Ordenamiento paramagnético y ferromagnético de un material antes y después de la inducción de un campo magnético.

3.5.1.4 Diamagnetismo.

Los materiales de manera general son diamagnéticos, puesto que todos los pares de electrones con espín opuesto contribuyen débilmente al diamagnetismo, y sólo en los casos en los que hay electrones no apareados existe una contribución paramagnética.

Por lo que el comportamiento diamagnético lo presentan sistemas que contengan todos sus electrones apareados y los iónicos que contengan orbitales completamente llenos. Es decir, los espines de los electrones del último nivel se encontrarán apareados (por tanto, el momento magnético de los espines es prácticamente nulo). Cuando se coloca un material diamagnético en un campo magnético, se induce en él un momento magnético de sentido opuesto al campo.

En general, el diamagnetismo es el comportamiento magnético residual de los materiales que no son ni paramagnéticos ni ferromagnéticos (fig. 16).

Existe un caso particular, de diamagnético con una susceptibilidad magnética bastante grande en módulo. Son los superconductores, a los que podemos considerar diamagnéticos perfectos, ya que estos materiales expulsan las líneas del campo magnético y consiguen un campo nulo en su interior, creando para ello corrientes superficiales que originan el campo que cancela el exterior.

Como consecuencia de estas corrientes aparecen fuerzas magnéticas que pueden conseguir la levitación de un superconductor.

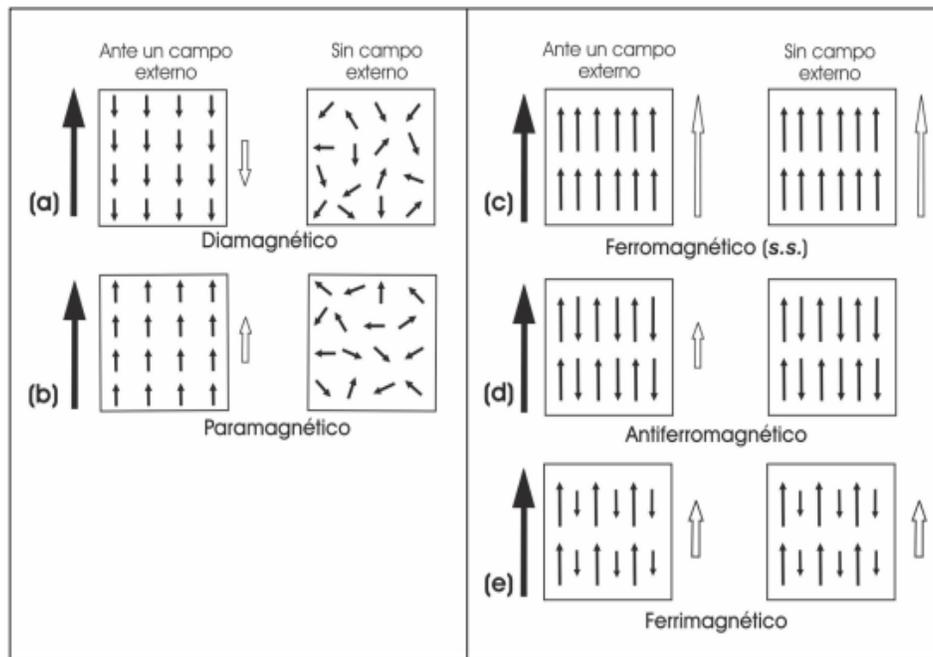


Fig. 16. Diferentes tipos de comportamiento magnético. Las flechas rellenas indican el campo aplicado y las vacías la magnetización del material bajo el campo aplicado (lado izquierdo) o en ausencia del campo (lado derecho).

3.6 Materiales superconductores.

Cuando un sólido se forma, los niveles de energía de los átomos se ensanchan y se forman bandas con brechas (agujeros) prohibidos entre ellos. Los electrones pueden tener valores de energía correspondientes a una de las bandas, pero no pueden poseer energías correspondientes a las brechas que hay entre las bandas.

Las bandas de menor energía son más estrechas y están llenas de electrones, por lo que no pueden contribuir a las propiedades electrónicas de un material. Los electrones externos o de valencia, que mantienen a los átomos del cristal enlazados entre sí, ocupan lo que se llama banda de valencia. En un material aislante, la banda de valencia está llena de electrones, que no se pueden mover por que se encuentran en posiciones del enlace químico, por lo que no presentan electrones deslocalizados que puedan conducir la corriente eléctrica.

El contenido calórico de un material a temperatura ambiente no es suficiente para elevar un número apreciable de electrones desde la banda de valencia hasta la banda conductora así que frecuentemente se desprecia este valor.

En el caso de un semiconductor, las brechas entre las bandas de conducción y de valencia es menor, de tal forma que el contenido calórico del material a temperatura ambiente puede promover la excitación térmica de algunos electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para conducir corriente. La densidad de electrones que alcanza la banda de conducción por este proceso de excitación térmica es relativamente baja, pero nada despreciable ya que la conducción eléctrica es baja, de ahí el término semiconductor.

Un semiconductor puede ser sustituido con átomos donantes de electrones a la banda de conducción donde puedan conducir la corriente. Del mismo modo puede ser sustituido con átomos aceptores, que obtienen electrones de la banda de valencia y dejan atrás cargas positivas, llamadas huecos, que también pueden conducir corriente.

Un conductor es un material con la banda de valencia llena y una banda de conducción parcialmente llena de electrones conductores deslocalizados, que son

eficientes para conducir corriente. Principalmente los iones metálicos cargados positivamente en los sitios de una red cristalina ceden sus electrones a la banda de conducción y forman la base de la carga positiva de los electrones deslocalizados.

En la fig. 17 se ejemplifican las bandas de conducción de un aislante, semiconductor y un conductor de manera general.

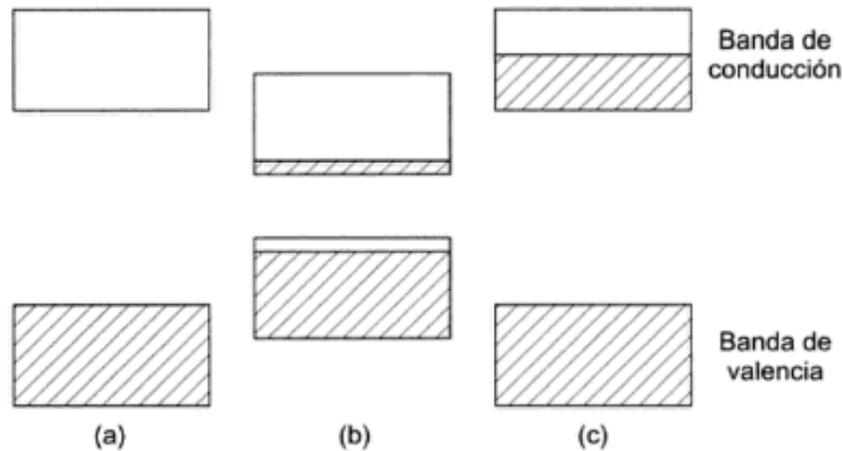


Fig. 17. (a) bandas de energía de un aislante, (b) un semiconductor intrínseco y (c) un conductor. Secciones rayadas indican presencia de electrones.

A muy bajas temperaturas, los electrones llenan las bandas de energía de los sólidos hasta una banda energética conocida como banda de Fermi. En la superficie conocida como banda de Fermi todos los estados de energía que quedan por debajo de esta banda están llenos, mientras que en estados por encima de la superficie están vacíos. La superficie de Fermi encierra todos los electrones de la banda de conducción, la cual conduce la corriente eléctrica.

Un electrón negativo común y un electrón cargado parcialmente positivo (positrón) interactúan para formar un positronio; el análogo en un sólido, tal como el semiconductor, es el estado de enlace de un par electrón-hueco, llamado excitón. Para un semiconductor, el electrón se encuentra en una banda de conducción y el hueco en la banda de valencia.

Un excitón se extiende sobre unos pocos átomos a lo largo de la red cristalina, un excitón posee las propiedades de una partícula, es móvil y capaz de desplazarse por toda la red exhibiendo espectros ópticos característicos. Al par

electrón-hueco débilmente enlazado es llamado excitón de Mon-Wannier. Un excitón fuerte o apretadamente enlazado, es llamado excitón de Frenkel.

La superconductividad es una propiedad de algunos materiales que, al ser enfriados a temperaturas muy bajas, dejan de ejercer resistencia al paso de corriente eléctrica, por lo tanto, a una cierta temperatura llamada temperatura crítica (T_c) y en condiciones específicas, el material se convierte en un conductor eléctrico perfecto que puede conducir la corriente sin que se produzca pérdida energética por efecto Joule (efecto derivado de la resistividad en los materiales).

La superconductividad es el resultado de la formación de un condensado cuántico de electrones emparejados (positronios), conocidos como pares de Cooper. [12]

Un superconductor se puede clasificar como un material compuesto por la combinación macroscópica y microscópica de dos o más materiales distintos y que consta principalmente de una interface reconocible, un material de refuerzo y de una matriz.

Son diseñados y fabricados por el hombre y obtenidos por la combinación de metales, cerámicos o polímeros físicamente distintos, inmiscibles entre sí por lo que pueden ser separados fácilmente. Las propiedades resultantes, son superiores en algún aspecto específico a la de los componentes por separados.

El científico Heike Kamerlingh Onnes descubrió en 1911, que los conductores metálicos pierden resistividad cuando disminuye la temperatura. Al descender por debajo de la temperatura crítica (T_c), la resistencia se anula por completo, provocando que la corriente eléctrica pueda fluir de forma indefinida a través del superconductor incluso sin una fuente de alimentación. Es importante establecer que los materiales superconductores se pueden clasificar por los materiales que lo conforman y de manera general hay cuatro grandes grupos: las cerámicas, las aleaciones, los que poseen estructuras de carbono, superconductores Tipo II y los elementos puros (a excepción de una aleación) superconductores Tipo I (fig. 18). [12]

Considerando su comportamiento físico al cambio magnético, se pueden clasificar en dos clases de superconductores (fig. 19):

- Tipo I, que tienen la particularidad de poder pasar del estado superconductor al normal de una forma muy rápida; además de ser generalmente conformado de materiales puros (sin aleaciones). Además, no permiten en absoluto que penetre un campo magnético externo (lo que conlleva a un esfuerzo energético alto, e implica la ruptura brusca del estado superconductor si se supera la temperatura crítica).
- Tipo II, tienen como principal característica dos campos magnéticos críticos, conformado generalmente de aleaciones. Por lo que son llamados *imperfectos*, en el sentido en que el campo realmente penetra a través de pequeñas canalizaciones denominadas vórtices de Abrikosov o fluxones.

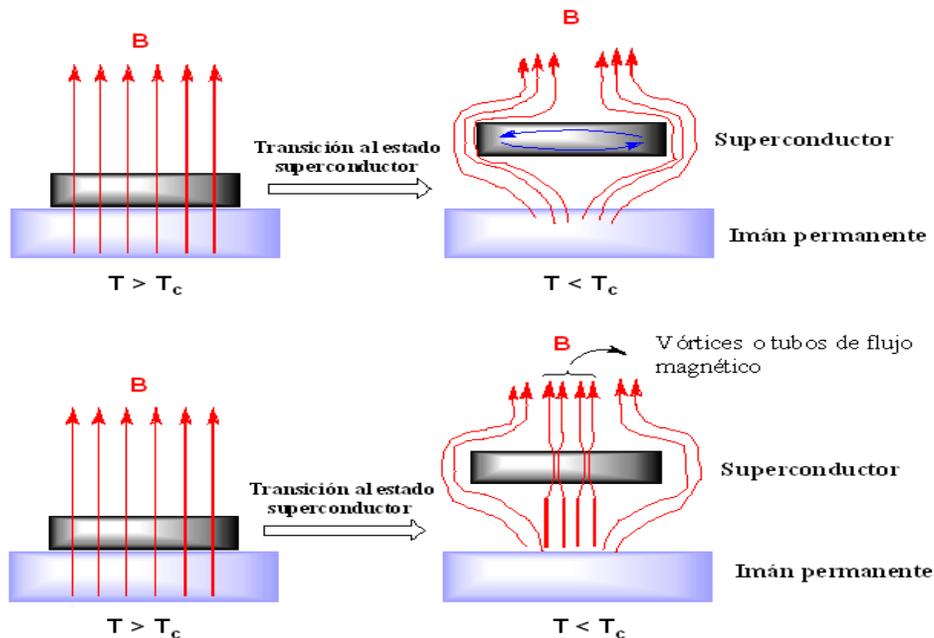


Fig. 18. Comportamiento de un superconductor tipo I (arriba) y tipo II (abajo) en presencia de un campo magnético (B) permanente.

Cuando los campos magnéticos se expulsan de ciertos materiales superconductores por un enfriamiento que este por debajo de su temperatura crítica característica, no se liberará calor, sonido o cualquier otra forma de energía del material. Además, los superconductores expulsan el campo magnético –efecto Meissner– lo que da lugar al fenómeno de levitación frente a imanes (fig. 20).

Actualmente el tamaño del superconductor y su relación con sus propiedades se han estudiado a fondo; se han variado condiciones de reacción y

síntesis para lograr la mayor eficiencia en la relación tamaño-propiedades hasta llevarlo a una escala nanométrica. [12]

El principal problema de los nanocristales superconductores es que generalmente tienden a formar racimos más grandes, perdiendo así sus propiedades.

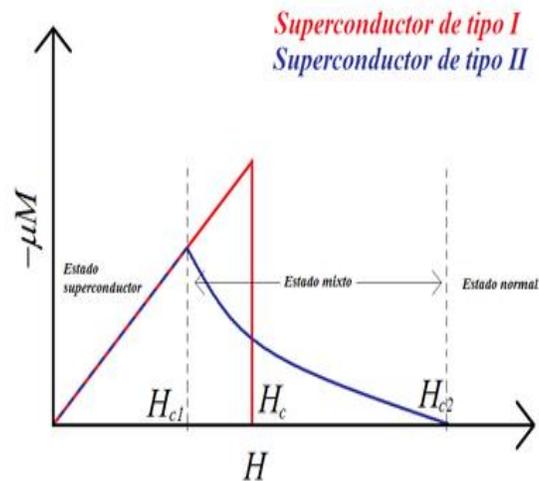


Fig. 19. Comportamiento de los superconductores (tipo I y II) cuando se le induce magnetización.

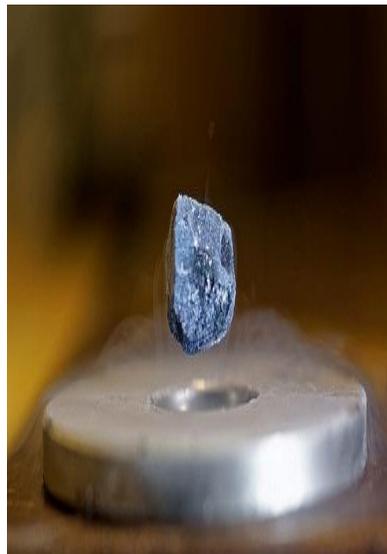


Fig. 20. Ejemplo del efecto Meissner.

En el caso de nuestro sistema Zn-O-Mg y sus posibles propiedades superconductoras, se investigó el impacto que se tiene en la estructura cristalina

cuando hay sustitución catiónica de iones Zn^{2+} por iones Mg^{2+} , un ejemplo es el método de deposición por baños químicos, ya que los iones Mg^{2+} crean estrés en las películas delgadas de ZnO que afectan sus propiedades estructurales y cristalinas; además se observa que los patrones de DRX de todas las películas delgadas obtenidas por este método, presentan una estructura cristalina de würtzita hexagonal policristalina, donde la posición de reflexión del plano cristalino cambia a un ángulo más bajo debido a la sustitución Zn^{2+} por Mg^{2+} . [13]

También se han reportado los efectos en el óxido de zinc cuando es sustituido con iones de Mg^{2+} por síntesis hidrotérmica; donde se demostró por análisis de DRX que todas las matrices exhiben la misma estructura cristalina de würtzita orientada preferiblemente, además de tener dependencia nanoestructural con sus propiedades de fotosensibilidad. [14]

Ambos trabajos, análogos al sistema en estudio, indican que podemos esperar una estructura de würtzita hexagonal, obteniendo patrones de DRX con desplazamientos a ángulos de reflexión más bajos debido a la formación de la solución sólida y la posterior sustitución catiónica sin deformar la red cristalina.

Además, la nanoestructura puede presentar una dependencia de tamaño de celda unitaria con sus propiedades ópticas y eléctricas.

Los compuestos de estequiometría $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 cuentan con registros previos de su estado superconductor. La estequiometría del zinc jugará un papel importante en el fenómeno de superconductividad, ya que a mayor cantidad de oxígeno en la estructura mayor T_c se aprecia en el material. [1]

Actualmente se ha estudiado a fondo la escala del superconductor y la relación con sus propiedades; variando condiciones de reacción y de síntesis para lograr la mayor eficiencia en la relación tamaño-propiedades para llevarlo a una escala nanométrica. [12]

Supercoductors.org reportó transiciones superconductoras cercanas a 115 K para $ZnMgO_2$, 132 K en Zn_2MgO_3 y 152 K para Zn_3MgO_4 . En los diagramas, se observan líneas a través del ruido que han sido dibujadas para una mejor aproximación entre los puntos y así determinar la T_c (fig. 21).

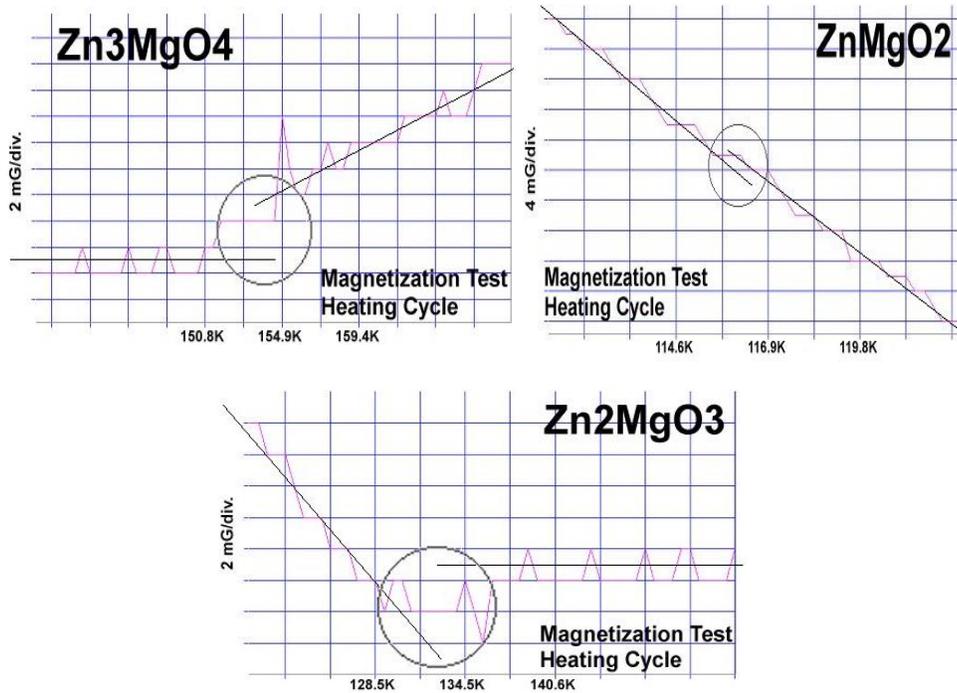


Fig.21. Diagrama de ciclo de calentamiento de la prueba de magnetización para los compuestos de zinc y magnesio que muestran transiciones Meissner (de 115 K para ZnMgO₂, 132 K para Zn₂MgO₃ y 152 K para Zn₃MgO₄). [1]

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos ZnMgO₂, Zn₂MgO₃ y Zn₃MgO₄, se debe tener en cuenta los límites de solubilidad de las soluciones solidas de cada óxido, por lo que se consultó el libro de diagrama de fases. [2]

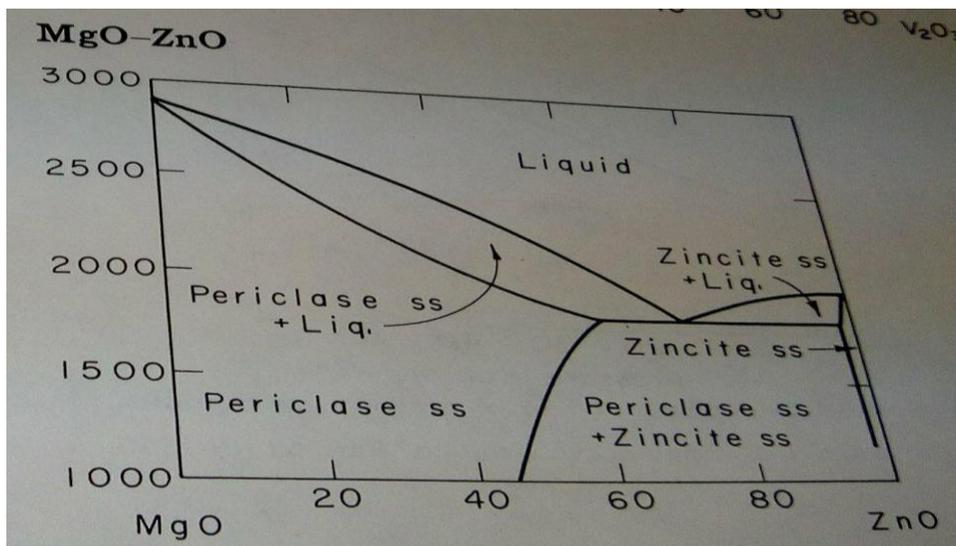


Fig. 22. Diagrama de fase binario en equilibrio termodinámico del sistema MgO-ZnO. [2]

El diagrama binario de equilibrio termodinámico (fig. 22) de $MgO-ZnO$ sirve de guía para conocer el límite de solubilidad de las soluciones sólidas de periclasa (MgO) y zincita (ZnO), donde la máxima solubilidad se encuentra en una proporción mayor a 50% de ZnO y a temperaturas menores de 1800 °C aproximadamente.

En ambas estructuras de ZnO y MgO los iones metálicos son divalentes y se encuentran coordinados tetraédricamente donde se alterna un oxígeno y un ion metálico, como se observa en la fig. 23.

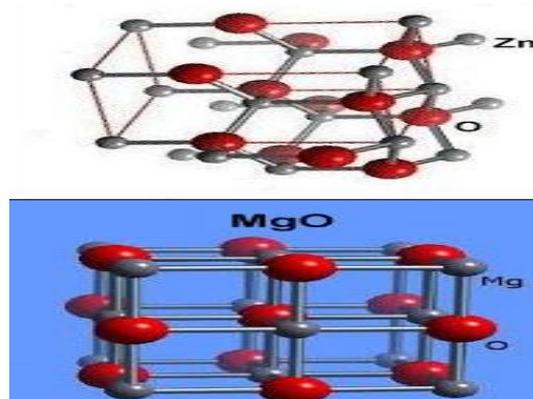


Fig. 23. Estructura del ZnO (würtzita hexagonal) y de MgO (cúbica).

Cuando el ZnO y MgO reaccionan, el oxígeno se sitúa entre los metales de distinto peso, lo que provoca el cambio en el estado de oxidación por la compresión en la energía de red logrando una valencia mixta M^{+2} y M^{+1} que originara huecos en la estructura, estos huecos se encuentran cargados positivamente y atraerán más oxígenos. Se piensa que esta es la disposición que facilita la superconductividad a alta temperatura y se le conoce como teoría de los metales de valencia mixta.

El anión de oxígeno situado entre los metales M^{+2} y M^{+1} , queda cargado parcialmente positivo debido a que se oxida y actúa como un mediador, provocando que los electrones se emparejen formando positronios, produciendo así un estado superconductor, como se muestra en la fig. 24.

Se ha comprobado que varios metales como el Cu , Mg , Sr y Ca siguen la tendencia de esta teoría.

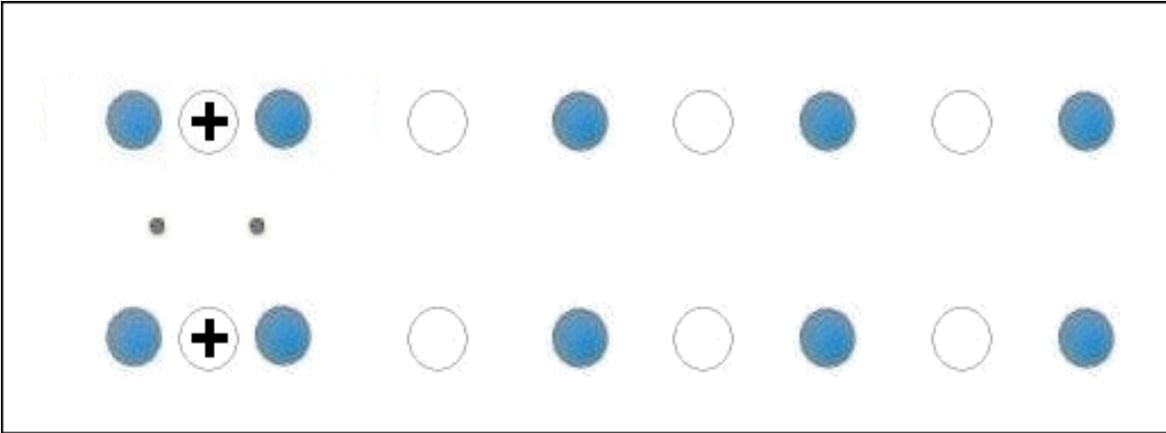


Fig. 24. Representación de la teoría de metales de valencia mixta, átomos azules son M^{2+} y M^{1+} , átomos blancos son oxígenos parcialmente positivos.

3.7 Técnicas de caracterización.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente la constitución del material tanto estructuralmente como en la superficie, además de las transformaciones que sufre como consecuencia de un tratamiento térmico.

La caracterización de un material nos proporciona diferentes tipos de información:

- Composición química y estructural (intersticial y superficial).
- Textura del material.
- Tamaño de los cristales obtenidos.
- Propiedades físicas como eléctricas y magnéticas del material.

La composición química y estructural, se refiere a la composición y proporciones de las fases individuales que pueden estar presentes, así como su naturaleza.

El análisis de textura trata de la forma y tamaño de las unidades del material, estructura cristalina o amorfa, distancias interplanares “ d ” entre los átomos y fases presentes en reactivos y productos.

Para analizar las posibles fases presentes, así como morfología y arreglo que pueden presentar las composiciones, las caracterizaciones por microscopía son muy útiles.

Para determinar el comportamiento fisicoquímico del producto, como el magnetismo, se caracteriza por un barrido magnético con temperatura por SQUID, donde las fases presentes pueden observarse, aunque estén como trazas minoritarias.

3.7.1 Termogravimetría.

Las propiedades de los policristales son fuertemente dependientes de su composición, tipo de estructura, de la superficie e interacciones intermoleculares. Por lo que se requiere el uso de diferentes métodos microscópicos y espectroscópicos.

El termoanálisis, incluye un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de un policristal que al ser calentado o enfriado sufre cambios en su estructura y composición química como:

- Fusión: paso del estado sólido al estado líquido.
- Sublimación: paso del estado sólido al estado gaseoso.
- Solidificación: paso del estado líquido al estado sólido.
- Cristalización: paso al estado sólido ordenado.
- Amorfización: paso al estado sólido desordenado.
- Transición: cambio en su estructura cristalina.
- Reacciones: de oxidación, sustitución, descomposición, etc.
- Expansión y compresiones en su volumen.
- Cambios texturales: sinterización, recristalización, etc.

Así, el termoanálisis agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado. Éste puede consistir en calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o bien, una combinación de ambas. Entre las técnicas de Análisis Térmico más comunes destacan:

- Termogravimetría (TG).
- Análisis Térmico Diferencial (ATD).

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés *Diferencial Scanning Calorimetry*).
- Análisis Termomecánico (ATM).
- Análisis Dinamomecánico (ADM).
- Termodifractometría (TDX) (ya tratada en el apartado dedicado a la DRXP).

El Análisis Térmico engloba un conjunto de técnicas analíticas aplicables a distintos campos, tales como polímeros, ciencia de los materiales, catálisis, industria farmacéutica, industria metalúrgica y mineralogía por mencionar algunos.

En concreto, se pueden citar algunas de las siguientes aplicaciones como estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudio de composición, determinación de pureza, contenido de humedad o materia volátil o cenizas de carbono, estudios de gasificación y estudios cinéticos.

La termogravimetría (TG), está basada en la variación de la masa de una muestra, cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser, una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios proporciona información, sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La termogravimetría puede utilizarse en conjunto con otras técnicas, como por ejemplo calorimetría diferencial de barrido (DSC) ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra como se muestra en la fig. 25.

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termobalanza. En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno, independientemente de los cambios de masa, su sensibilidad de pesada está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1 µg y finalmente la señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

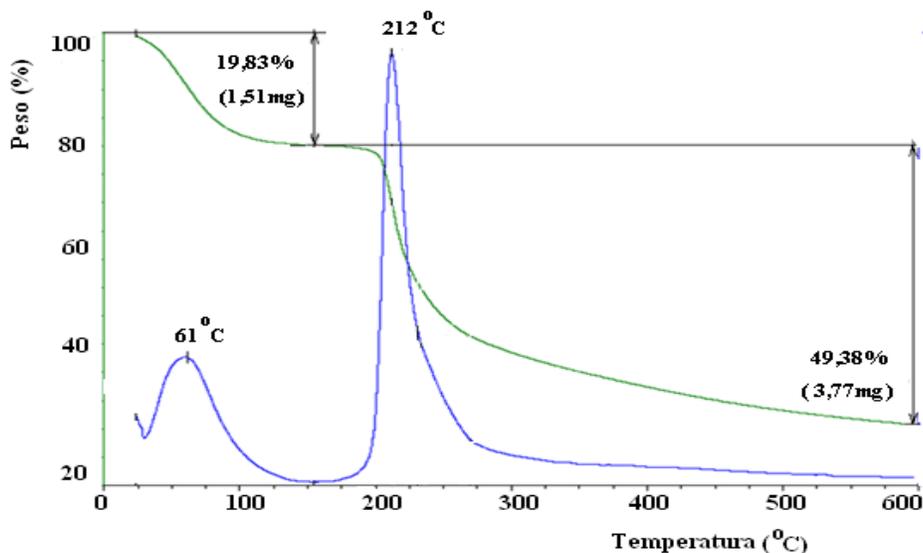


Fig. 25. Ejemplo de una curva termogravimétrica donde se observa la pérdida de masa (línea verde) y el flujo de calor (línea azul).

Al graficar el porcentaje de masa contra Temperatura, la curva termogravimétrica obtenida nos puede dar información de pérdida de masa significativa, tal como se muestra en la fig. 26.

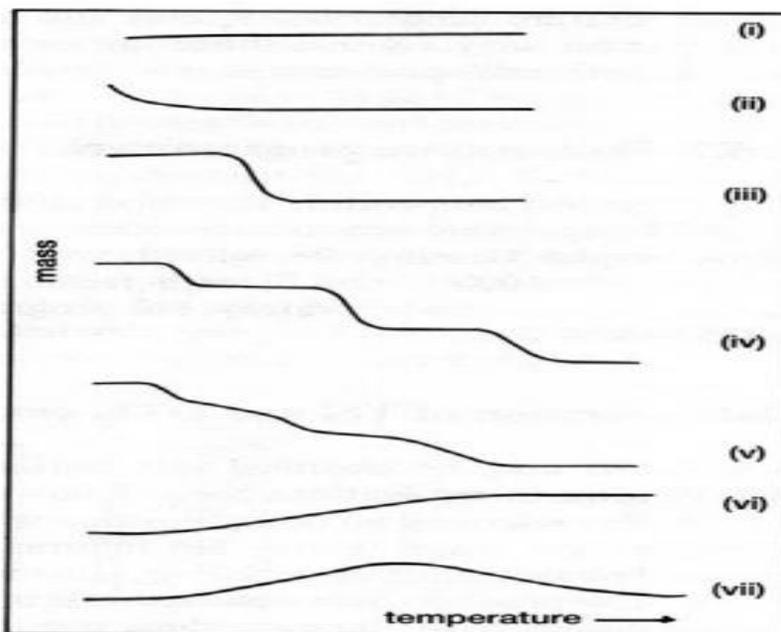


Fig. 26. Principales tipos de curvas termogravimétricas.

Tipo (I): La muestra, no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo (II): Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de secado.

Tipo (III): Esta curva representa la descomposición de la muestra, en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (IV): Se indica una descomposición multietapa, con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios y la estequiometría de reacción.

Tipo (V): También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (VI): Se observa una ganancia de masa, como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (VII): El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

La principal pérdida de un compuesto siempre es el agua y para calcular cual es el porcentaje en peso que le corresponde a la molécula de H_2O ($\% H_2O_{teórico}$) se utiliza la formula [1].

$$\%H_2O_{teórico} = (P_{mH_2O} / P_{mcompuesto}) * 100 \dots \dots \dots [1]$$

También podemos calcular la pérdida de reactivo por descomposición, por ejemplo, SeO_3 en forma de iones de Se y O_2 , tomando en cuenta la estequiometría de la reacción con la siguiente expresión:

$$\%pérdida_{teórico} = (P_{m_{subproductos}} / P_{mcompuesto}) * 100 \dots \dots \dots [2]$$

Analizar los reactivos por métodos termogravimétricos y calorimétricos se realizará para determinar información previa del compuesto como la temperatura de formación de las soluciones solidas (zincita para zinc y periclasa para magnesio), temperatura a la cual se pierde agua tanto superficial como intersticial

en el compuesto, temperatura de formación y de descomposición si el intervalo lo permite.

3.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (Diferencial Scanning Calorimetry-DSC).

El procedimiento se basa, en las reglas físicas de la conducción de calor y de su transporte en líquidos y gases. Un cuerpo con una temperatura más alta que su entorno, cede energía en forma de calor. La cantidad de energía cedida depende de la diferencia de temperatura y de flujo de masa.

Los procesos termodinámicos se pueden caracterizar, a partir de las variaciones de energía producidas en el proceso. Teniendo en cuenta que, en la mayoría de los casos, los procesos tienen lugar a presión constante, la función energética más adecuada para la medida experimental será la entalpía (H). En este sentido, la variación de entalpía de un proceso mide la cantidad de calor intercambiado entre el sistema y el entorno a presión constante. [15]

El intercambio de calor se manifiesta con una modificación de la temperatura en el sistema. Esta modificación, es función de la naturaleza de las materias que lo forman. Este hecho introduce una magnitud que permita cuantificar a cada sustancia en términos de capacidad para intercambiar calor a presión constante. En este sentido, se define la capacidad Calorífica Molar de una sustancia, como la cantidad de calor que habrá de suministrarse a un mol de sustancia, para incrementar en un grado su temperatura. La capacidad calorífica molar, es una propiedad intensiva con las unidades del sistema SI de $J mol^{-1}K^{-1}$.

En este caso, la transferencia de calor será:

$$Q=n \cdot \Delta T \cdot C_m \dots \dots \dots [3]$$

Dónde:

n = número de mol.

C_m = capacidad calorífica molar.

$\Delta T = T_f - T_i$ (temperatura final - temperatura inicial del sistema).

Si la unidad de masa es el gramo, la capacidad calorífica recibe el nombre de calor específico.

En un análisis térmico diferencial (DSC) se somete a una variación de temperatura, tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico.

El DSC mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar, en condiciones ambientales o bajo una atmosfera controlada.

En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento, es posible convertir el DSC en una técnica semicuantitativa, para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

El resultado es una curva de flujo calorífico contra temperatura o flujo calorífico contra tiempo.

Se representan los efectos térmicos de las reacciones exotérmicas o endotérmicas de la muestra pueden ser mostradas como curvas positivas o negativas dependiendo del tipo de instrumentación utilizadas en el experimento.

Los efectos sobre o bajo una curva de análisis calorimétrico de barrido pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza, integrando la curva correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA \dots \dots \dots [4]$$

Donde:

ΔH = Es la entalpía de la transición.

K = Es la constante calorimétrica.

A = Es el área bajo la curva.

La constante calorimétrica varía de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

Algunas de las características de la curva calorimétrica son:

Línea Base: Es la curva obtenida con el instrumento sin muestras. Puede ser realizada con o sin el canastillo porta muestra, o con el mismo tipo de muestra en ambos canastillos. Para transformaciones irreversibles esta línea base puede ser obtenida repitiendo la medición calorimétrica sobre una muestra, ya que, suponiendo cambios irreversibles, es de esperar que tras el primer análisis la muestra haya experimentado todos los cambios.

Pico: Aparece cuando el estado estacionario es interrumpido por una producción o un consumo de calor en la muestra. Generalmente los picos endotérmicos son graficados hacia arriba y los exotérmicos son graficados hacia abajo.

Otros resultados que pueden obtenerse de una curva calorimétrica son:

- Identificación del comportamiento de las distintas fases en función de la temperatura.
- Determinación del diagrama de fases.
- Determinación del grado de cristalinidad.
- Determinación de temperatura de transición vítrea.

Es por esto por lo que el método de análisis diferencial de barrido es un método cuantitativo, por lo que es de vital importancia la calibración del equipo.

El material de referencia debe de cumplir las siguientes características:

1. No exhibir fenómeno térmico en el intervalo de temperatura seleccionado.
2. No reaccionar con el porta muestras o termopar.
3. Presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra.
4. Materiales de referencia de tipo inorgánico: Al_2O_3 y SiC .
5. Materiales de referencia de tipo orgánico: ftalato de octilo y aceite de silicona.
6. Las referencias, se suelen usar en forma de polvo y el horno debe ser purgado con un gas inerte al mismo tiempo que se controla la atmósfera de trabajo.
7. Los principales puntos que es necesario controlar son: agitación, pérdidas por evaporación, reducción al mínimo las posibles pérdidas de calor por radiación y convección.

3.7.3. Difracción de rayos-X (DRX) por el método de polvos.

La difracción de rayos-X es utilizado, para caracterizar estructuras cristalinas de policristales y nanocristales, por que provee información cristalográfica de los materiales mediante el patrón de difracción generado por la interferencia constructiva de la dispersión de rayos-X. Este método utiliza la difracción de rayos-X sobre los policristales en forma de polvo, de ahí el nombre de la técnica.

La difracción de polvo se utilizó por primera vez en 1996 por Longford y Lover, la cual se basa en el principio de dispersión elástica de rayos-X. Cuando un haz de rayos-X cromático golpea sobre la muestra, el rayo la penetra y se obtiene difracción por el periodo de la estructura de un material cristalino, de acuerdo con la ecuación de Bragg, expresado por:

$$n\lambda=2d\sin\theta.....[5]$$

Donde:

n= el número de orden de la radiación y es un número entero.

λ = longitud de onda de los rayos-X.

d= espacio entre los planos cristográficos.

θ = ángulo de incidencia.

El ancho de las líneas observadas es usado para estimar el tamaño promedio de los policristales a partir de un simple pico de difracción. El tamaño de cristal/grano, D, es relacionado al ancho de línea de rayos-X por la fórmula de Scherrer's:

$$D=0.9\frac{\lambda}{\beta}\cos \theta.....[6]$$

Donde:

λ = longitud de onda.

θ = ángulo de difracción.

β = ancho de (en radianes) la intensidad del máximo medio.

Los índices de Miller, en cristalografía, son un juego de tres números que permiten identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l).

Son un trío de números asignados a un conjunto de planos cristalinos, los cuales son paralelos, equiespaciados e indistinguibles entre sí (fig. 27).

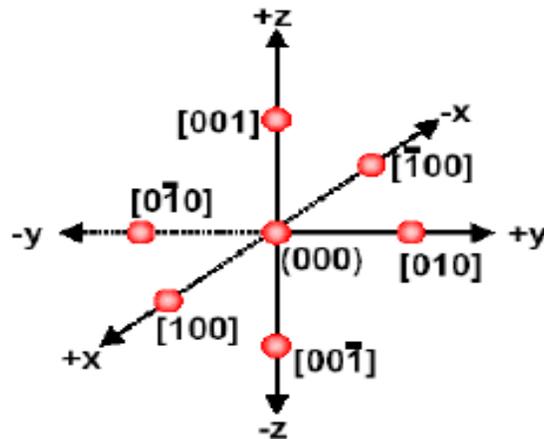


Fig. 27. Representación de varias direcciones cristalográficas en una celda unitaria.

Cualquier lugar en un cristal o en una red se puede describir por las coordenadas del punto correspondiente con respecto a los tres ejes ortogonales y en relación con las dimensiones de la celda unitaria. Para identificar que se trata de Índices de Miller de puntos se utiliza una barra vertical a cada lado de las coordenadas correspondientes para denotar que el índice es negativo (fig. 28).

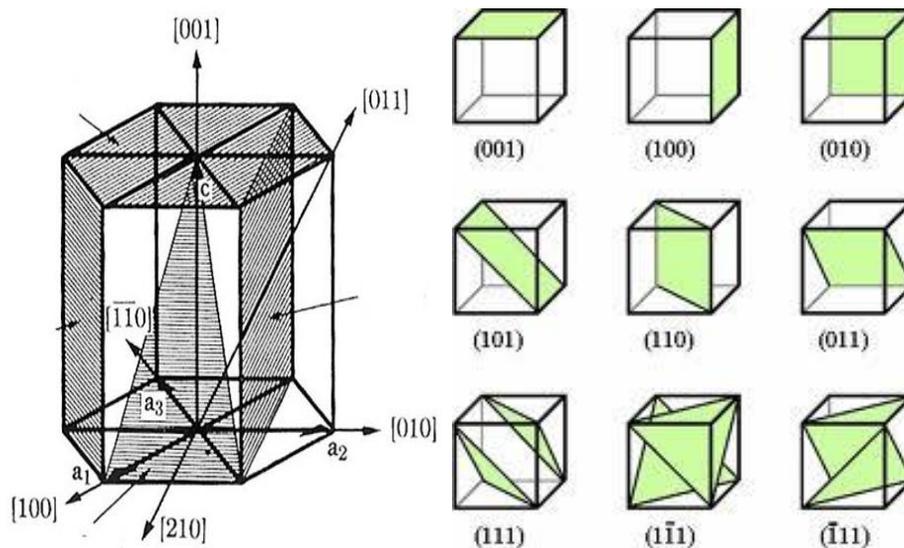


Fig. 28. Sistema alternativo de índices de Miller para red hexagonal y cúbica respectivamente.

3.7.4 Espectroscopías.

Desde la antigüedad, científicos y filósofos han especulado sobre la naturaleza de la luz. El estudio moderno de la luz comenzó con el experimento del prisma de Isaac Newton, con el que comprobó que cualquier haz incidente de luz blanca se descompone en el espectro del arco iris (del rojo al violeta). Newton tuvo contratiempos para demostrar, que los colores no eran por el prisma, sino que realmente eran los constituyentes de la luz blanca. Posteriormente, se comprobó que cada color correspondía a un único intervalo de frecuencias o longitudes de onda. Todo esto dio pie a nuevos experimentos, como al pasar la luz incandescente por una fina película de un elemento que estaba a temperatura menor. El espectro resultante tenía líneas oscuras, idénticas a las que aparecían en el espectro solar, precisamente en las frecuencias donde el elemento particular producía sus líneas brillantes cuando se calentaba. Por lo que se concluyó que cada elemento emite y absorbe luz a ciertas frecuencias características del mismo.

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía. Tiene aplicaciones en física, química y biología; cuyo objetivo es obtener información acerca de una prueba o de un cuerpo radiante. En general, se denomina espectro a la distribución de la intensidad en función de la frecuencia o de la longitud de onda (fig. 29).

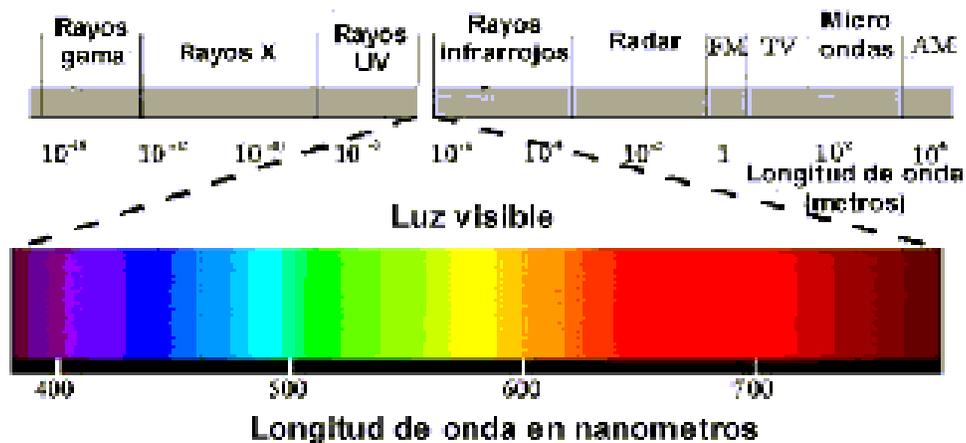


Fig. 29. Descomposición de la luz blanca y sus correspondientes longitudes de onda.

El análisis de un espectro se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, en relación con los niveles de energía implicados en una transición.

Existen tres casos de interacción con la materia:

- Choque elástico: existe sólo un cambio en el impulso de los fotones (por ejemplo, los rayos-X, la difracción de electrones y la difracción de neutrones);
- Choque inelástico: por ejemplo, la espectroscopia Raman.
- Absorción o emisión resonante de fotones.

La espectroscopia, se relaciona en la mayoría de los casos con la tercera interacción. La energía de un fotón (un cuanto de luz) de una onda electromagnética, equivale a la diferencia de energía entre dos estados (basal y excitado) del material:

$$\Delta E = h \cdot \nu \dots\dots\dots [7]$$

Dónde:

h = Constante de Planck,

ν = Frecuencia del haz de luz u onda electromagnética asociada a ese cuanto de luz.

ΔE = Diferencia de energía.

Esta ecuación es conocida también, como la ecuación básica de la espectroscopia. Las diferencias de energía entre estados cuánticos dependen, de la composición o de la geometría de la molécula, y por eso este método proporciona información importante.

La microscopia electrónica, surge como una herramienta muy poderosa para caracterizar el tamaño y morfología de materiales, incluso los nanoestructurados. Esta provee una imagen de los materiales en espacio directo, además la resolución de escala nanométrica provista por microscopia electrónica es altamente estable en imágenes.

El método más común es la microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual se basa en un escaneo mediante un haz de electrones, enfocado a través de la muestra.

3.7.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Una forma eficiente de obtener imágenes de la superficie de una muestra consiste en escanear la superficie con un haz de electrones en un patrón de rastreo, de forma similar a como un cañón de electrones barre la pantalla de un televisor, conocido como un barrido sistemático. También se puede obtener información sobre superficies, mediante una sonda de barrido, en la que la trayectoria del haz de electrones atraviesa las regiones de particular interés en la superficie.

El barrido con sonda también monitorea los electrones que atraviesan los túneles entre la superficie y la punta de la sonda, o bien, la fuerza ejercida entre la superficie y la punta de la sonda.

La deflexión de los electrones en la superficie se realiza por los campos magnéticos generados por la corriente eléctrica que pasa por las bobinas; este campo es proporcional al voltaje que se aplique. El campo producido por las bobinas ejerce una fuerza que deflacta el haz de electrones y barre repetidamente de izquierda a derecha la muestra en un patrón de rastreo, que eventualmente cubre toda el área del marco en la muestra.

El barrido por efecto túnel, utiliza un alambre con una punta muy fina, que se encuentra cargada positivamente y que actúa como sonda, cuando se baja a una distancia de 1 nm aproximadamente sobre la superficie de estudio. Los electrones en átomos superficiales individuales son atraídos por la carga positiva del alambre de la sonda y saltan (efecto túnel) hacia el mismo, y así crean una corriente eléctrica débil. La sonda puede barrer hacia adelante y hacia atrás, como un patrón de rastreo en un modo de altura o corriente constante. En el modo de corriente constante, un lazo de retroalimentación mantiene una altura constante sobre el perfil de la superficie de la muestra, y se registran las variaciones en las subidas y bajadas de la sonda, asumiendo una barrera de túnel constante en la superficie.

En el modo de altura constante, la distancia de la punta varía constantemente respecto a la superficie, y ello se refleja en variaciones en la corriente de efecto túnel registrada a medida que la sonda realiza el barrido.

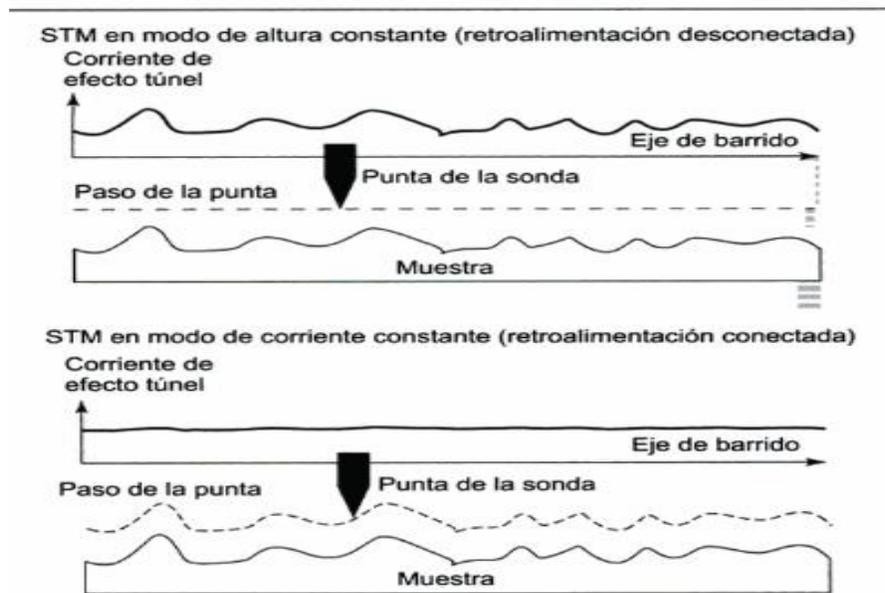


Fig. 30. Modos de registro de imagen en modo altura constante (arriba) y de corriente constante (abajo) de un microscopio efecto de túnel. [16]

La sonda de barrido ofrece un mapeo de la distribución de los átomos sobre la superficie (fig. 30).

Para obtener una buena imagen, es recomendable que las muestras sean estables al voltaje aplicado, limpias, secas, resistentes al alto vacío del instrumento y buenas conductoras eléctricas. Si se trata de observar un material no conductor, normalmente se recubren las muestras con una delgada capa metálica como oro, lo cual se logra en un ambiente de argón y vacío aplicando un alto voltaje para formar plasma en el cual a través de una placa de oro suspendida se desprenderán átomos que caerán sobre la muestra y formaran una capa fina que volverá conductora la muestra.

En algunos casos (como algunos óxidos), basta con deshidratar previamente las muestras no conductoras que tuviesen altos contenidos de vapor de agua. Por esta razón, las muestras a analizar fueron deshidratadas y almacenadas en desecadores para evitar interferentes al momento de la medición.

Cada muestra puede producir diferentes fenómenos cuando los electrones colisionan en ella; estas señales están relacionadas entre sí y dependen en su mayoría de la topografía del cristal y el número atómico pudiendo obtener así información morfológica y composición.

Por tanto, un factor que considerar es que los elementos pesados afectan la profundidad de penetración del haz dando imágenes no muy claras y genera un efecto de gota en la imagen ya que la energía es reabsorbida por la misma muestra; en las muestras analizadas no se apreció tal fenómeno.

3.7.4.2. Microscopía microRAMAN.

La espectroscopia Raman, es una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico. Los iones y átomos enlazados para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias determinadas en función de la masa de las moléculas. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula, le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa, en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático para conocer el valor de la energía molecular. Una pequeña porción de la luz es dispersada sobre el material, cuyas características moleculares se desean determinar, donde la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no con lleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, por lo que no es destructiva.

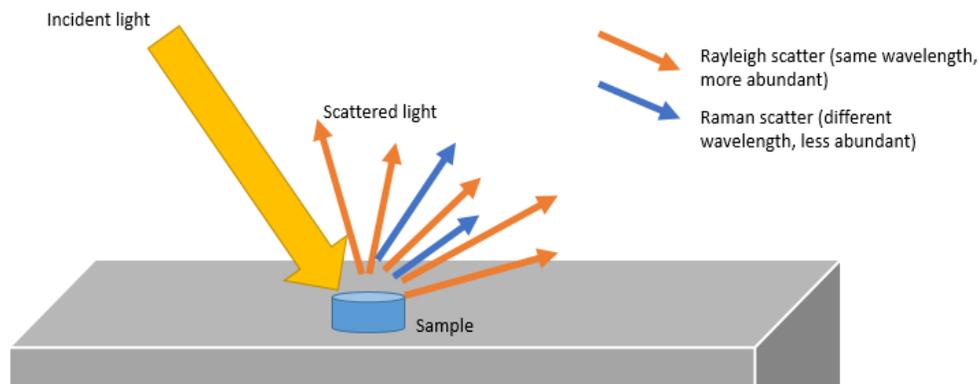


Fig. 31. Representación de la luz incidente y su dispersión donde solo la dispersión Raman da información de la estructura.

La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente, se conoce como dispersión Rayleigh, y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman (fig. 31).

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan, pero una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión provoca que el fotón incidente lleve a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

La microespectroscopía Raman es donde se usa un microespectrómetro, en lugar de uno estándar, el cual consiste en un espectrómetro Raman especialmente diseñado e integrado con un microscopio óptico. Esto permite al experimentador adquirir espectros Raman de muestras o áreas microscópicas. Las ventajas son, que se requieren muchas menos muestras y ciertos efectos también se pueden mejorar en regiones muy localizadas. Es esencial para

identificar contaminantes debido a su pequeño muestreo y además tiene la capacidad de identificar muchos componentes orgánicos.

Uno de los problemas a la adquisición de cualquier señal es el ruido presente. En el caso de la obtención de espectros Raman los ruidos más habituales pueden ser clasificados en cinco grupos diferentes:

- **Ruido shot:** Es el resultado de la naturaleza aleatoria de la luz. Es una fuente de ruido inevitable, en la medida de espectros Raman.
- **Ruido generado por la muestra:** el ruido generado por la muestra incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de la fluorescencia. Incluye también los cambios de intensidad de las bandas por que la posición puede variar en función de la temperatura de la muestra. La heterogeneidad de la muestra también puede crear ruido.
- **Ruido generado por la instrumentación:** depende del diseño específico de la instrumentación empleada en el análisis. Este tipo de ruido incluye, los ruidos introducidos por el detector como el ruido térmico, el ruido de lectura o la dependencia de la eficiencia cuántica del detector con la longitud de onda.
- **Ruido computacional:** este ruido se refiere, al introducido en el proceso de digitalización de la señal de salida del detector.
- **Ruido generado por fuentes externas:** este ruido es el generado externamente al equipo o la muestra, que se está analizando. Generalmente está causado por alguna fuente de luz externa, que contamina la señal en algún punto del equipo de medida.

3.7.5. Mediciones magnéticas por SQUID (Superconducting quantum interference devices).

Los SQUID se usan para medir campos magnéticos extremadamente pequeños; actualmente son los magnetómetros más sensibles conocidos

El microscopio de barrido con SQUID, que usa un SQUID inmerso en helio líquido como sonda.

El método consiste en la visualización y a las mediciones cuantitativas de campos magnéticos locales de dispersión de estructuras de película delgada superconductoras de alta temperatura, películas y microestructuras magnéticas.

La microscopía se caracteriza por una sensibilidad única y una acción inversa mínima sobre el objeto en estudio. Los microscopios SQUID pueden detectar campos magnéticos de menos de 100 pT. Se pueden aplicar en ciencia de materiales, nanotecnología, microelectrónica y crioelectrónica, así como en investigación básica en el campo de la física de la materia condensada.

La técnica fue desarrollada y fabricada en el Departamento de Física de la Universidad Estatal de Moscú en 1994 y es el único prototipo activo de un microscopio de escaneo SQUID en Rusia.

En un microscopio de exploración SQUID, el estándar se mueve en el plano XY en relación con el SQUID, mientras que SQUID determina el componente del campo magnético normal a la superficie del estándar. Durante el escaneo, la señal de salida SQUID se registra según las coordenadas actuales y se convierte utilizando una computadora en una imagen bidimensional o tridimensional de la distribución del campo magnético.

Se usó para estudiar los parámetros de películas delgadas y ultradelgadas superconductoras de alta temperatura.

4. METODOLOGÍA.

4.1 Metodología general empleada.

Para la síntesis de aproximadamente 2 g de los compuestos $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 , se usaron cantidades estequiométricas de los productos químicos que a continuación se presentan:

$ZnMgO_2$

- ZnO 99.9% (Strem chemicals) -----1.3 g
- MgO 99,95% (Strem chemicals)-----0.7 g

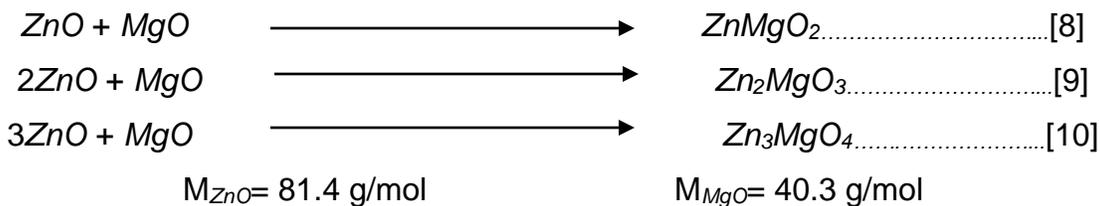
Zn_2MgO_3

- ZnO 99.9% (Strem chemicals) -----1.6 g
- MgO 99,95% (Strem chemicals)-----0.4 g

Zn_3MgO_4

- ZnO 99.9% (Strem chemicals) -----1.7 g
- MgO 99,95% (Strem chemicals)-----0.3 g

Las cantidades obtenidas se basaron en la estequiometria de la reacción:



$ZnMgO_2$:

$$\begin{aligned}
 M_{Zn_3MgO_4} &= 121.7 \text{ g/mol} \\
 P_{ZnO} &= \frac{(2g)(81.4 \frac{g}{mol})}{121.7 \frac{g}{mol}} = 1.3377 \text{ g} \\
 P_{MgO} &= \frac{(2g)(40.3 \frac{g}{mol})}{121.7 \frac{g}{mol}} = 0.6622 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Zn_2MgO_3 :

$$M_{Zn_3MgO_4} = 203.1 \text{ g/mol}$$

$$P_{ZnO} = \frac{(2g) 2 \left(\frac{81.4 \frac{g}{mol}}{mol} \right)}{203.1 \frac{g}{mol}} = 1.6031g$$

$$P_{MgO} = \frac{(2g) \left(\frac{40.3 \frac{g}{mol}}{mol} \right)}{203.1 \frac{g}{mol}} = 0.3968g$$



$$M_{Zn_3MgO_4} = 284.5 \text{ g/mol}$$

$$P_{ZnO} = \frac{(2g) 3 \left(\frac{81.4 \frac{g}{mol}}{mol} \right)}{284.5 \frac{g}{mol}} = 1.7166g$$

$$P_{MgO} = \frac{(2g) \left(\frac{40.3 \frac{g}{mol}}{mol} \right)}{284.5 \frac{g}{mol}} = 0.283$$

Los precursores químicos se granularon en un mortero de ágata y se deshidratan a 100 °C por 10 min, después se realizó la reacción durante 10 h a 880°C. Posteriormente se sometió a un tratamiento térmico durante 10 h a 500 °C.

Tanto la reacción como el tratamiento térmico se realizó bajo flujo de O₂, todo en la mufla modelo Thermolyn 48 000 con una incertidumbre reportada de ± 5 °C.

Posterior a la reacción, se consideró que el óxido formado podría ser fuertemente higroscópico, por lo que todas las pruebas se realizaron inmediatamente después del tratamiento térmico.

Para la síntesis, la mufla se programó para que alcanzará la temperatura deseada gradualmente (fig. 32) y así evitar desperfectos en el equipo como ruptura de resistencias como se muestra en la tabla 12.

En la tabla 13 se observa cómo se administró un flujo de O₂ al sistema durante la reacción en intervalos de tiempo para minimizar riesgos.

En la Figura 20 se muestra el diagrama de flujo para la determinación de polifenoles totales en gualumbos utilizada, mientras que, en la Figura 21 se muestra el diagrama de flujo para la determinación de la capacidad antioxidante.

Tabla 12. Programa de la mufla para la reacción a 880 °C.

Pn4	Hora de inicio: 14:35 h.		
Comando	Velocidad de calentamiento [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Pr1	10	200	30
Pr2	10	400	30
Pr3	10	600	30
Pr4	10	770	30
Pr5	10	800	30
Pr6	10	850	60
Pr7	10	880	600
Pr8	10	30	30

Tabla 13. Adiciones de flujo de O₂ al sistema durante la reacción.

P [O ₂]	
Fecha	Hora de adición
22/02/2018	14:40
22/02/2018	16:49
22/02/2018	18:24
23/02/2018	9:10

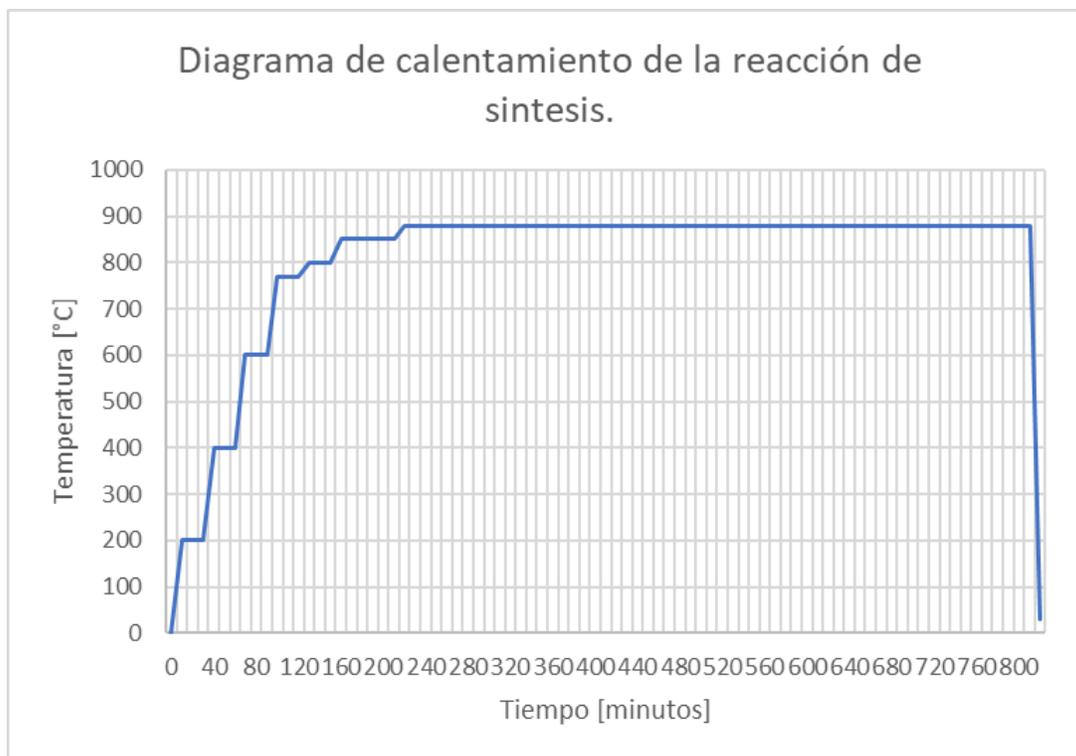


Fig. 32. Diagrama de calentamiento de la reacción de síntesis.

4.2 Tratamiento térmico.

A las tres composiciones obtenidas ($ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4) se le aplicó un tratamiento térmico bajo flujo de oxígeno para asegurar la inserción O^{2-} en la estructura.

Las condiciones fueron a 500 °C por 10 horas bajo atmosfera de oxígeno; la temperatura ideal para el tratamiento térmico se obtuvo del diagrama SDT de los reactivos y de la mezcla $ZnO-MgO$ donde no se observaron transiciones debido a la estabilidad del compuesto.

En el proceso de tratamiento térmico (fig. 33), se programó de nueva cuenta la mufla (tabla 14 y 15).

Tabla 14. Programa de la mufla para el proceso de tratamiento térmico a 500 °C.

Pn2	Hora de inicio: 15:27 h.		
Comando	Velocidad de calentamiento [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
Pr1	10	100	30
Pr2	10	200	30
Pr3	10	300	30
Pr4	10	350	30
Pr5	10	400	30
Pr6	10	450	60
Pr7	10	500	600
Pr8	10	30	30

Tabla 15. Adiciones de flujo de O_2 al sistema durante el tratamiento térmico.

P [O_2]	
Fecha	Hora de adición
23/02/2018	15:27
23/02/2018	14:00

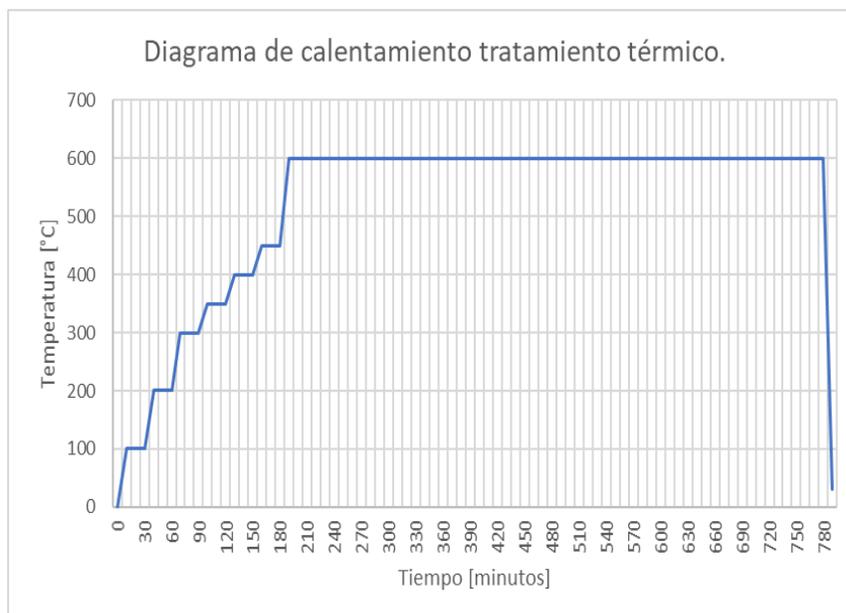


Fig. 33. Diagrama de calentamiento para el tratamiento térmico.

4.3 Reactivos, equipo e instrumentación.

Tabla 16. Reactivos.

Reactivo	Especificaciones.
ZnO	99.90 % (Strem chemicals).
MgO	99.95 % (Strem chemicals).

Tabla 17. Equipos e instrumentación.

Equipo.	Especificaciones.
Mufla Thermolyn® 48 000.	(± 5 °C).
STD. Q600, TA-Instruments®.	Crisol de alta alúmina. Velocidades: 10 y 5 °C/min. En aire.
DRX. Bruker® AXS D-8.	Cu Kα (λ = 1.5406 Å). 40 KV. 30 mA. Monocromador de grafito.
Raman. confocal Alpha300R, Witec®.	Dispersivo. λ = 532 nm. Potencia: 10 mW. Resolución: 4 cm ⁻¹ .
Magnetómetro. Honeywell SS94A1F	Sensores de efecto Hall con una sensibilidad en tándem de 50 mv/ Gauss.

Las mediciones SDT se realizaron en un analizador térmico (STD Q600, TA-Instruments) que funciona con un contenedor estándar de alúmina, a una velocidad de calentamiento de 10 y 5 °C/min en aire, a un intervalo de temperatura ambiente hasta 1100 °C para TGA y DSC. Se tomaron muestras de 13.2340 mg de ZnO, 4.4200 mg de MgO, 26.3880 mg de la mezcla ZnO- MgO sin reaccionar triturada mecánicamente y 18.0350 mg de Zn₃MgO₄.

El análisis de difracción de rayos-X por el método de polvos se realizó en un difractómetro de avance Bruker AXS D-8 trabajando con la longitud de onda de *Cu* y una K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 40 KV y 30 mA, equipado con el monocromador de haz difractado de grafito.

Los datos se analizaron a temperatura ambiente, en un intervalo angular de 2θ de 15 ° a 70 ° para *ZnO-ZnMgO₂*, *Zn₂MgO₃* y *Zn₃MgO₄* y de 30 ° a 70 ° a *MgO* con un tamaño de paso de 0.020 ° y un tiempo por paso de 2.4 s.

Se obtuvieron dos tipos de imágenes por MEB a través de dos métodos: electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Por electrones secundarios, la muestra emite electrones (secundarios) por la colisión con el haz incidente que se utiliza para generar las imágenes tridimensionales, la energía de estos electrones es muy baja (menor a 50 eV) por lo que se observa solo los primeros nanómetros de la superficie.

En electrones retrodispersados, algunos electrones son reflejados al interactuar con los átomos de la muestra, donde la intensidad de emisión de los átomos es proporcional al número atómico de la muestra, así los átomos más pesados producen mayores electrones reflejados o retrodispersados produciendo imágenes planas de composición y topografía.

Utilizando *imagej*, el cual es un programa que logra aproximar dimensiones basados en las imágenes generadas por microscopía mediante la conversión de la escala de referencia a un pixel.

Las mediciones se realizaron en un Raman confocal dispersivo Alpha300R, Witec®, a una longitud de onda de $\lambda = 532 \text{ nm}$, a una potencia de 10 mW y con una resolución de 4 μm^2 .

Las mediciones se llevaron a cabo en un Magnetómetro modelo Honeywell SS94A1F con sensores de efecto Hall con una sensibilidad en tándem de 50 mv/Gauss. La curva ZFC (SQUID) se realizó sin campo magnético de 2 K hasta 300 K. El ciclo de histéresis se comenzó a 300 K donde se le aplicó un campo de 100 Oersted y se disminuyó la temperatura hasta 2 K.

4.4 Fabricación de nanocristales.

Para la síntesis de los nanocristales, se utilizó el método de trituration por dos vías: el método de trituration en seco (trituration mecánica) y el método húmedo (trituration de los cristales solvatados en metanol).

4.4.1 Método húmedo.

Para el método húmedo se pesó aproximadamente 0.500 g de los productos $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 , y se utilizaron 5 mL de metanol y con agitación constante a una velocidad de 480 rpm.

Es común utilizar metanol u otro alcohol ya que en los materiales conductores ayuda mejorando la medición de las propiedades magnéticas y eléctricas.

El disolvente (metanol) se evapora en el proceso, entonces se debe procurar que la muestra no quede completamente seca, por lo que se trata de recuperar el volumen original (5 mL) como se muestra en la fig. 34.

Las composiciones fueron procesadas bajo las siguientes condiciones:

- $ZnMgO_2$:
 Tiempo: 86 h y 45 min.
 Temperatura: 27 °C - 32 °C.
 Humedad: 24% - 38%.
- Zn_2MgO_3 :
 Tiempo: 86 h.
 Temperatura: 27 °C - 33 °C.
 Humedad: 24% - 38%.
- Zn_3MgO_4 :
 Tiempo: 82 h y 40 min.

Temperatura: 29 °C - 32 °C.

Humedad: 24% - 38%.



Fig. 34. Método de trituración en mojado (en metanol) a una velocidad de 480 rpm.

4.4.2 Método seco.

Para la trituración en seco, se utilizó un mortero mecánico (modelo RM 100, marca Retsch de 1 200 RPM), en el cual se colocan los productos $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 para someterlo a la trituración, asegurando que la trituración sea homogénea, como se observa en la fig. 35.

- $ZnMgO_2$:
 Tiempo: 19 h y 20 min.
 Temperatura: 29 °C- 32 °C.
 Humedad: 26% - 35%.
- Zn_2MgO_3 :
 Tiempo: 21h y 40min.
 Temperatura: 28 °C - 32 °C.
 Humedad: 22% - 35%.
- Zn_3MgO_4 :
 Tiempo: 23 horas y 30 min.
 Temperatura: 29 °C- 32 °C.
 Humedad: 24% - 35%.

Durante las primeras tres horas de trituración en seco, se comenzó a apreciar que unas porciones de coloración cafecina/amarillenta aparecían en las composiciones. Posteriormente, al transcurrir aproximadamente 5 h de trituración, el compuesto se tornó completamente café/amarillo. El cambio de coloración distinta a la original (blanquecina), podría atribuirse a efectos en el spin de cada electrón derivando en posibles cambios en las propiedades ópticas, ya que se sabe que el ZnO tiene un gran campo de estudio de dicha propiedad.



Fig. 35. Método de trituración en seco (molino mecánico).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Análisis simultáneo SDT: calorimétrico y termogravimétrico.

Los reactivos se analizaron simultáneamente por análisis calorimétrico (DSC) y termogravimétrico (TGA) previo a la síntesis, para poder ajustar condiciones de reacción y obtener información de los compuestos, por separado y en mezcla como:

- La temperatura de formación de las soluciones sólidas (periclasa para MgO y zincita para ZnO).
- Temperatura a la cual se tiene una pérdida de masa por descomposición, o agua tanto superficial, intramolecular e intermolecular en los reactivos y compuestos.
- Formación de polimorfos, si es que existen.
- Temperatura a la cual, se forma la mezcla de soluciones sólidas.
- Temperatura de descomposición del compuesto.
- Temperatura de fusión de los reactivos (si el intervalo de temperatura permite observarlo).

Se marcaron reactivos y productos para su identificación:

- Óxido de zinc: ZnO
- Óxido de magnesio: MgO
- Mezcla del óxido de zinc y óxido de magnesio: ZMO
- Producto $ZnMgO_2$: ZMO_2
- Producto Zn_2MgO_3 : Z_2MO_3
- Producto Zn_3MgO_4 : Z_3MO_4

El primer barrido de temperatura por análisis SDT se realizó, en el intervalo de temperatura ambiente hasta los 1100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo condiciones de aire para ZnO , MgO y mezclas ZnO - MgO .

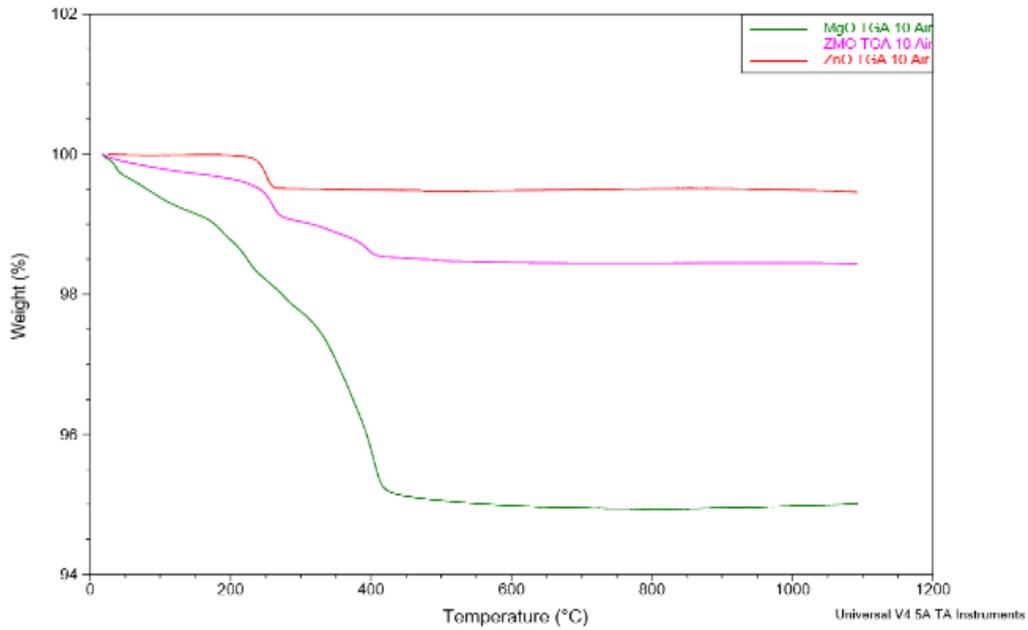


Fig. 36. TGA de ZnO, MgO y la mezcla ZnO-MgO a 10 °C/min en aire.

- Pérdida de masa por agua gradual hasta 200 °C para ZnO.
- Pérdida de agua a 180 °C y 237 °C para MgO.
- Pérdida de agua gradual de 196 °C hasta 258 °C para la mezcla ZnO-MgO.

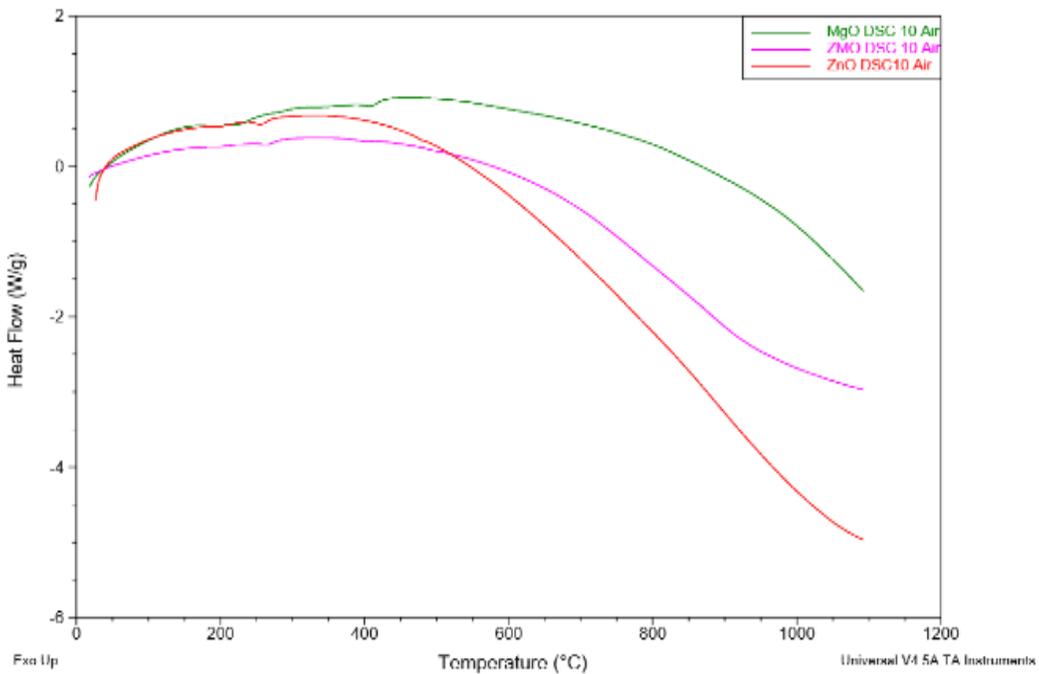


Fig. 37. DSC de ZnO, MgO y la mezcla ZnO-MgO a 10 °C/min en aire.

- Formación de solución sólida (zincita) a 475 °C para ZnO.
- Formación de la solución sólida (periclasa) a 398 °C para MgO.
- Formación de la mezcla de soluciones sólidas ZnO-MgO a 230 °C.

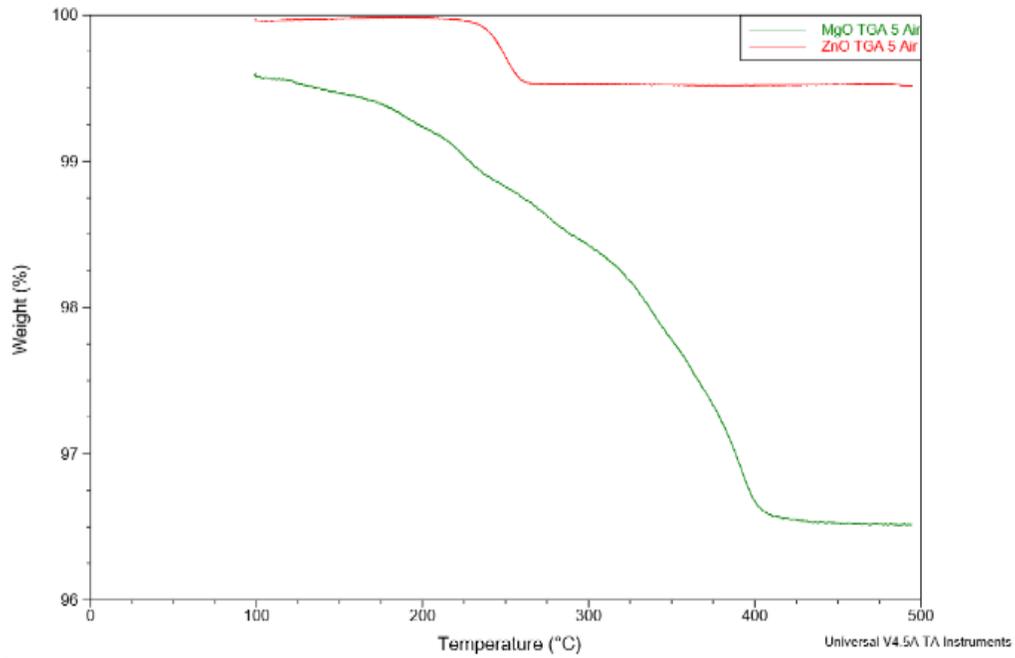


Fig. 38. TGA de ZnO y MgO a 5 °C/min en aire.

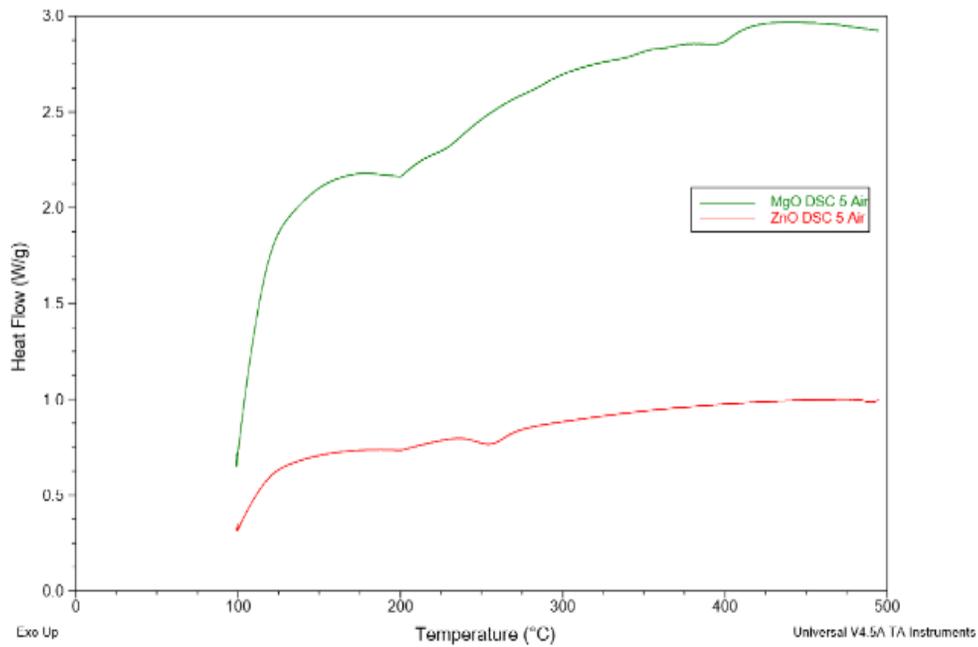


Fig. 39. DSC de ZnO y MgO a 5 °C/min en aire.

- El análisis a 5 °C/min revela una transición calorimétrica típica de los metales líquidos a 245 °C para ZnO .
- El análisis a una velocidad de calentamiento más lenta indica que la cinética no varía para MgO .
- No ocurren variaciones calorimétricas para la mezcla $ZnO-MgO$.

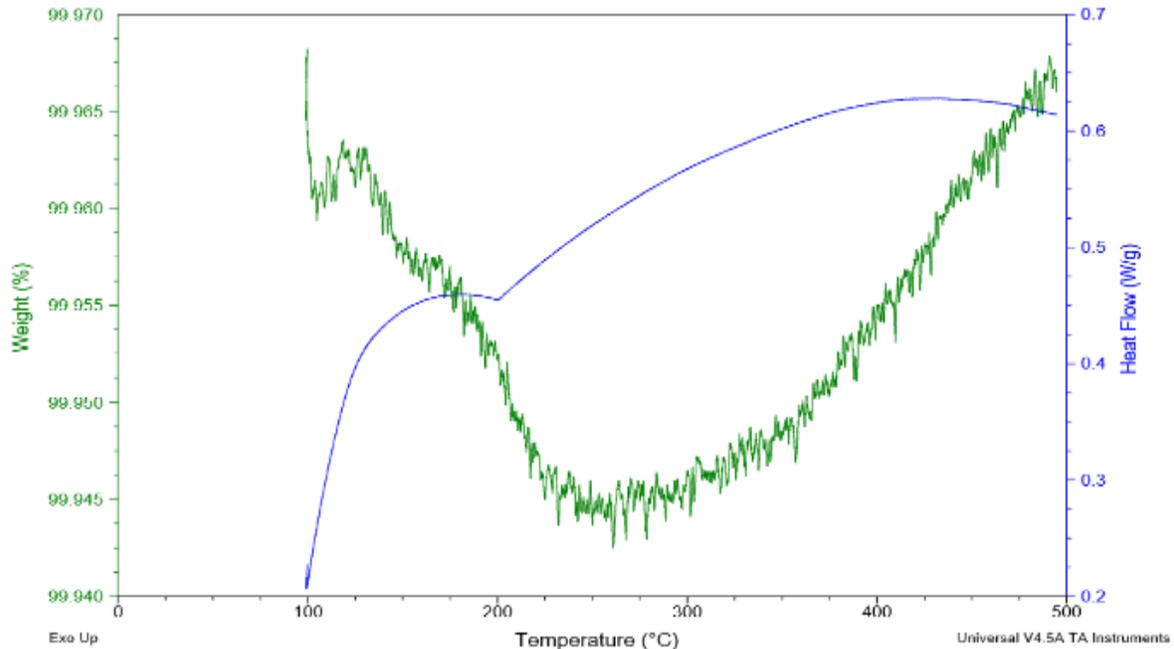


Fig. 40. SDT del producto Zn_3MgO_4 a 5 °C/min en aire.

- No hay pérdida significativa de masa por agua (solo el 0.03 %).
- La masa varía de manera que la línea base no está definida.
- Formación del producto comienza a 260 °C.
- No se observa descomposición del producto.
- Ganancia de masa claramente observable a 260 °C que se atribuye a la posible oxidación de los iones Mg^{2+} e inserción de oxígeno en la estructura cristalina.

Los termogramas (fig. 36-40), el intervalo de temperatura a la que se solicitó el análisis térmico no permite observar la fusión de los reactivos.

Para el óxido de zinc (fig. 36-39) reactivo, se observa una pérdida de masa por pérdida de agua y desde 475 °C señalamos la formación de la solución sólida

(zincita). El análisis a 5 °C/min revela una transición calorimétrica, típica de los metales líquidos a 245 °C, que no se observa en los difractogramas.

En el óxido de magnesio (fig. 36-39), se observaron dos transiciones: la primera asociada a la pérdida de agua intermolecular a 180 °C y 237 °C, mientras que a 398 °C comienza la formación de la solución sólida (periclusa). El análisis a una velocidad de calentamiento más lenta nos indica que la cinética no varía.

Para la mezcla de reactivos $ZnO-MgO$ (fig. 36 a 37), se observó a 196 °C y 258 °C pérdida de agua intramolecular y a 230 °C se inicia la formación de la mezcla de las soluciones sólidas. Es normal que exista una diferencia de temperatura de formación de las soluciones sólidas por ser una mezcla.

A temperaturas mayores de 230 °C, no ocurren variaciones calorimétricas.

El TGA del producto (fig. 40) revela que no hay pérdida significativa de masa por agua en la estructura (pérdida de 0.03%), se observa que la masa varía de manera que la línea base no está definida. Se aprecia que la temperatura de formación comienza a 260 °C y no se tiene descomposición del producto. Una ganancia de masa ocurre aproximadamente a esta temperatura de formación, la cual se atribuye a la inserción de oxígeno en la estructura cristalina. En los difractogramas se observa un corrimiento, sólo en ciertos planos ($h k l$), que apoya la formación del producto, como se discute en la sección de DRX.

En resumen, las velocidades de calentamiento nos permitieron observar la variación en la cinética de reacción en la mezcla de las soluciones sólidas.

5.2 Fabricación de nanocristales.

Los Utilizando imagej [17], el cual es un programa que logra aproximar dimensiones basados en las imágenes generadas por microscopía, se encontró una reducción de tamaño en los cristales significativa que va desde 333 nm a 59 nm para $ZnMgO_2$, 323 nm a 50 nm para Zn_2MgO_3 y 390 nm hasta 46 nm para Zn_3MgO_4 , cuando se trituro por ambos métodos como se muestra e la fig. 41. La composición Zn_3MgO_4 tiene mayor tamaño policristal debido a que se le dio un mayor tiempo de crecimiento de grano (basados en su SDT previamente realizado) para tratar de aumentar sus propiedades magnéticas.

En la tabla 18 se encuentran los tamaños promedio aproximados de los policristales y cristales triturados.

En resumen, se logró la reducción en tamaño de los policristales hasta alcanzar la escala nanométrica.

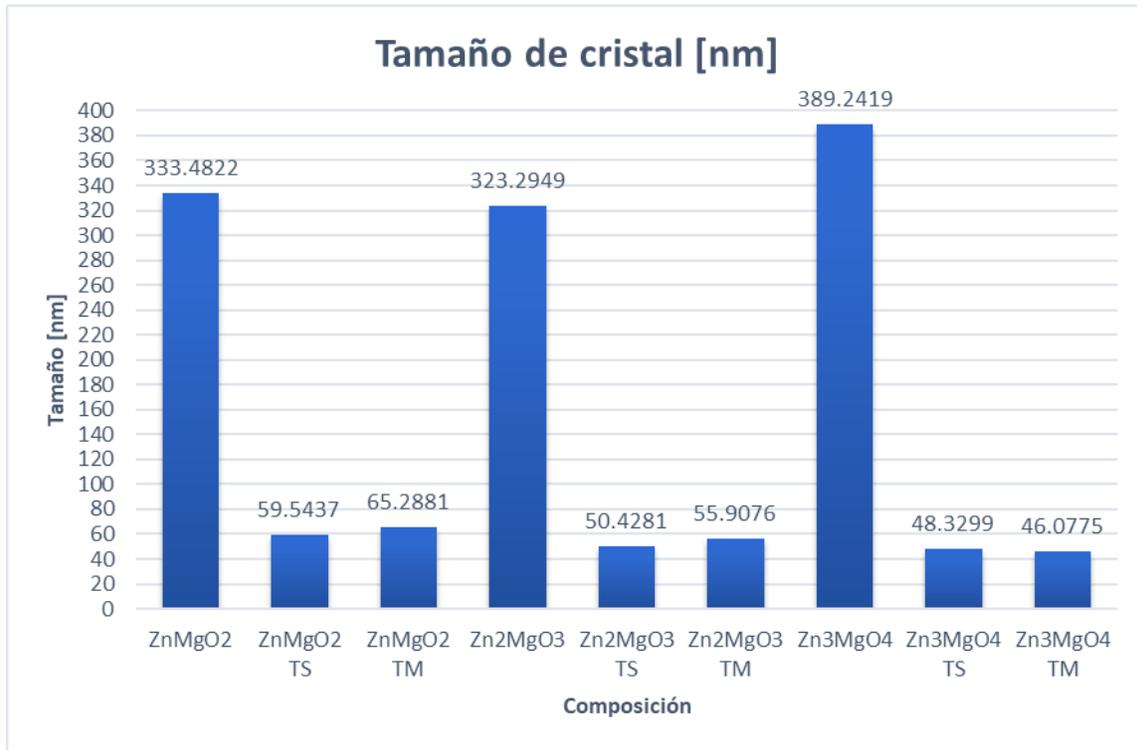


Fig. 41. Gráfica de tamaño de cristal para las composiciones $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 (policristal, triturado en seco TS y triturado en húmedo TM).

Tabla 18. Tamaño de cristales para las composiciones $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 (policristal, triturado en seco TS y triturado en húmedo TM).

Composición	Escala [nm]
$ZnMgO_2$	333.5
$ZnMgO_2$ TS	59.5
$ZnMgO_2$ TM	65.3
Zn_2MgO_3	323.3
Zn_2MgO_3 TS	50.4
Zn_2MgO_3 TM	55.9
Zn_3MgO_4	389.2
Zn_3MgO_4 TS	48.3
Zn_3MgO_4 TM	46.0

5.3. Difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos.

Otro Los tipos de información que podemos extraer de los difractogramas son:

- La geometría de la celda y sus dimensiones, determinadas a partir de la posición de las reflexiones.
- La distribución de los átomos dentro de la celda unitaria y la cantidad de compuestos en la mezcla.
- Analizar la geometría (anchura) de las reflexiones para determinar el tamaño de los cristales.
- Al hacer el análisis cualitativo podemos identificar los componentes de la mezcla (pureza).

Indexando los difractogramas, mediante los índices de Miller reportados en el PDF, se determinaron las posiciones de los átomos, esto nos ayudó a observar, si algún átomo cambio de posición por un mecanismo de sustitución vía soluciones sólidas.

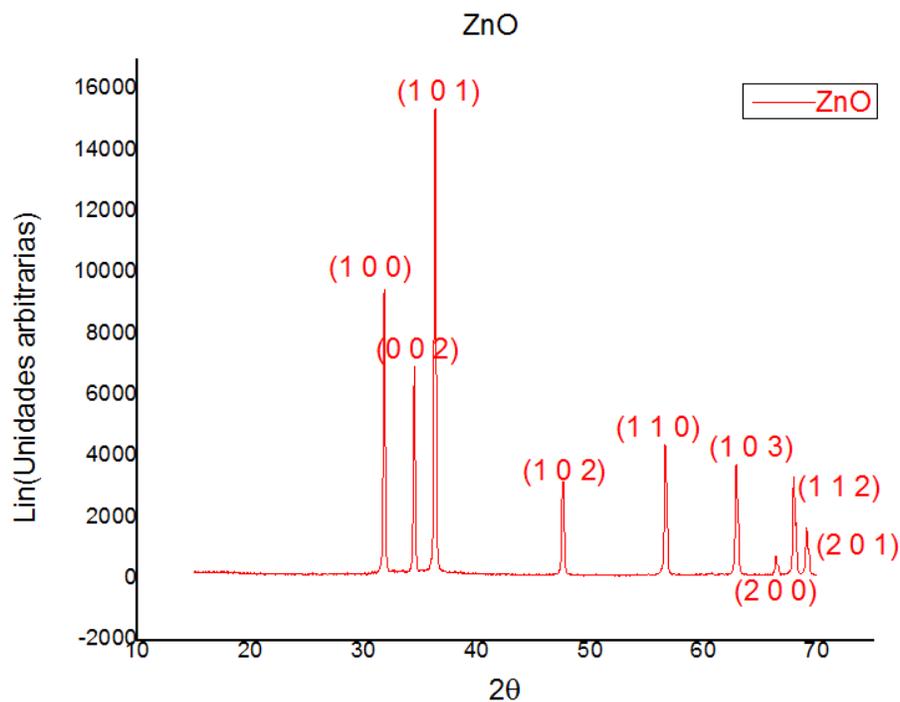


Fig. 42. Reactivo ZnO (celda unitaria hexagonal).

En la fig. 42 observamos el difractograma del reactivo ZnO. Se indexa a una celda unitaria hexagonal de acuerdo con el PDF 01-089-0610, $a = b = 3.2488 \text{ \AA}$ y

$c = 5.2054 \text{ \AA}$, del grupo espacial, SG, P63mc (186). Deducimos que el reactivo es puro.

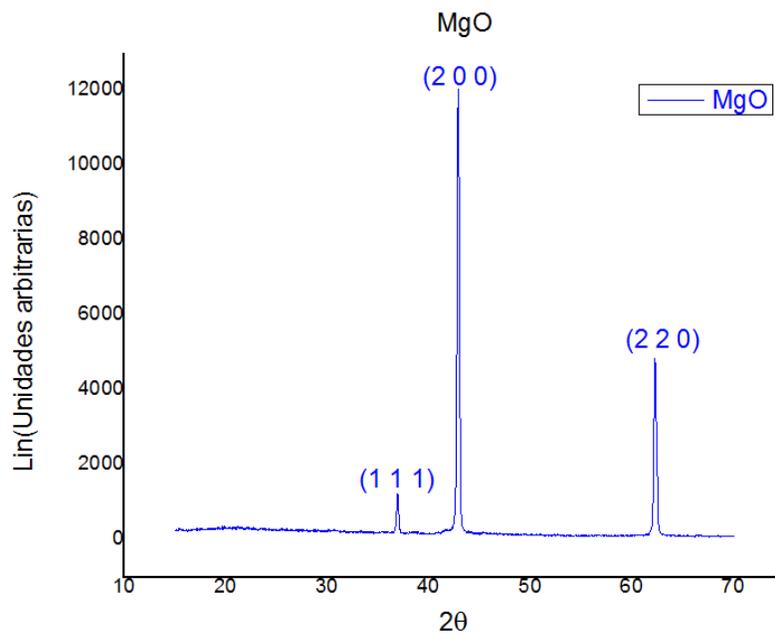


Fig. 43. Reactivo MgO (celda unitaria cúbico).

La fig. 43 corresponde al reactivo MgO utilizado la estructura cristalina cúbica análoga al NaCl según el PDF 00-045-0946, $a = b = c = 2.2112 \text{ \AA}$, SG Fm-3m (225). Indexado de acuerdo con el PDF. Indicando una monofase.

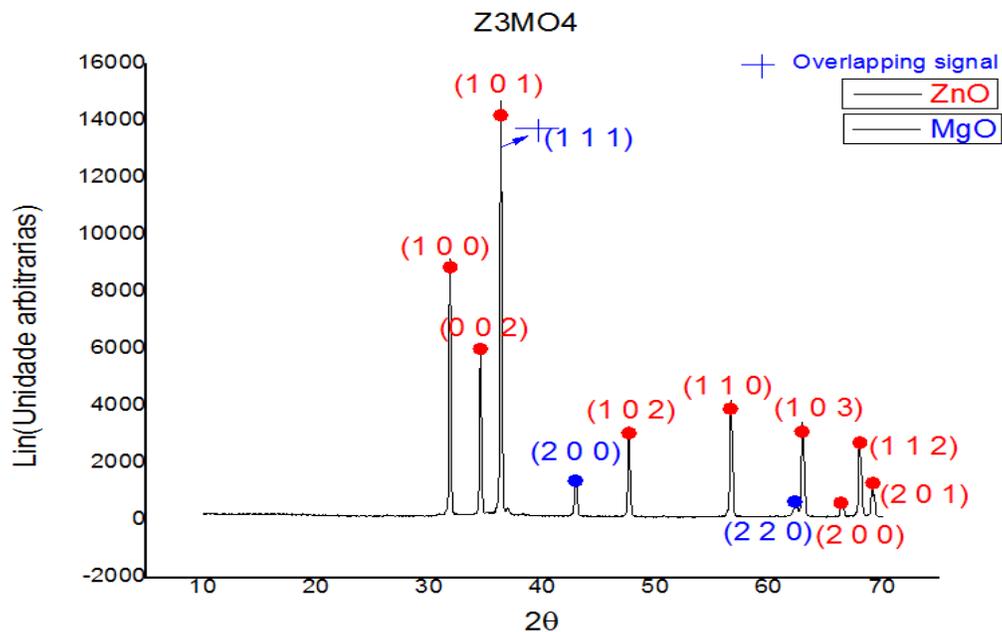


Fig. 44. Zn₃MgO₄ (celda unitaria hexagonal).

La fig. 44 se muestra la composición Zn_3MgO_4 con mayor contenido de oxígeno, siguiendo la estequiometría, en el que se observa un desplazamiento en algunos planos a índices de refracción más bajos, (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1) debido a la inserción de iones de Mg^{2+} dónde incluso se tiene un traslape de señales.

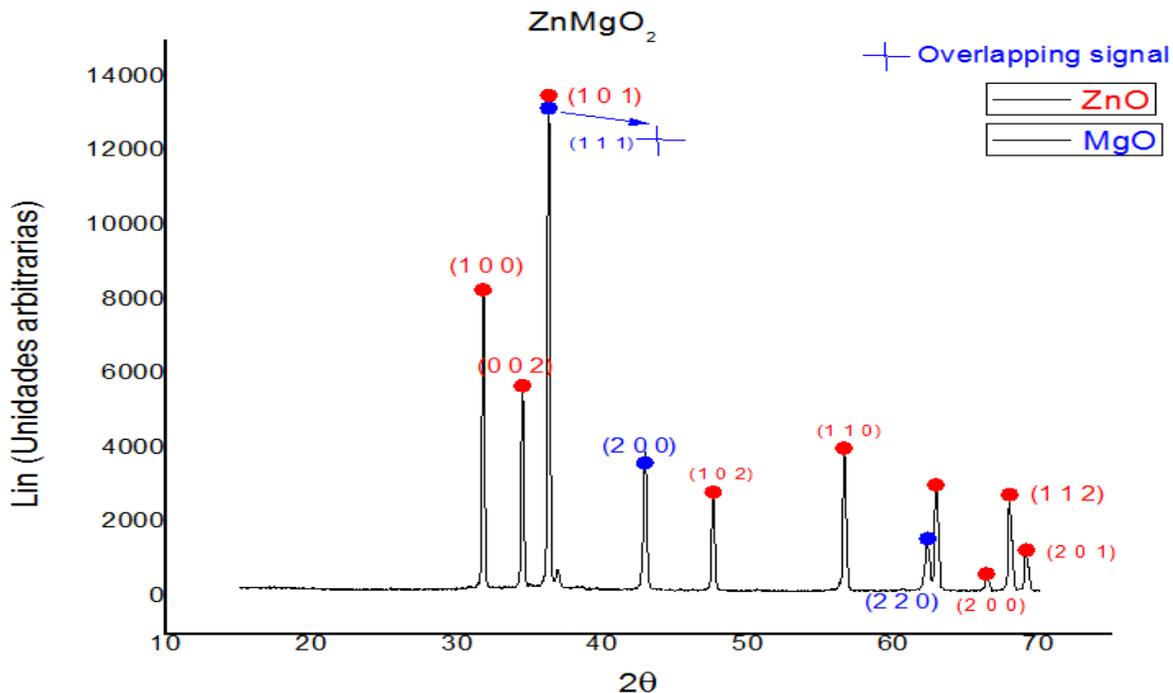


Fig. 45. $ZnMgO_2$ (celda unitaria hexagonal).

En la fig. 45 se tiene la composición $ZnMgO_2$ con menor cantidad de oxígeno; también se tiene un desplazamiento en el ángulo de reflexión (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1) a menores valores y la misma señal de traslape debido a los cationes de Mg^{2+} .

Finalmente, en la fig. 46 se tiene la composición Zn_2MgO_3 , cuyo contenido de oxígeno se encuentra entre las dos composiciones anteriores, como se esperaba, también hay un desplazamiento a ángulos de reflexión bajos (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1) y un traslape de señales debido a los cationes de Mg^{2+} , por lo que concluimos que por DRX por el método de polvos se observa un desplazamiento de valores d a ángulos más bajos, el cual es mayor conforme aumenta el contenido de oxígeno en la composición, además de un traslape de

señal en los tres difractogramas que indican la presencia de cationes Mg^{2+} . Estos cambios en las distancias d son mínimos, están contenidos dentro de la sensibilidad del aparato. Pero como sólo hay movimiento de algunos planos, no de todos, se considera la sustitución catiónica por vacancias de oxígeno u oxígeno que se sustituye.

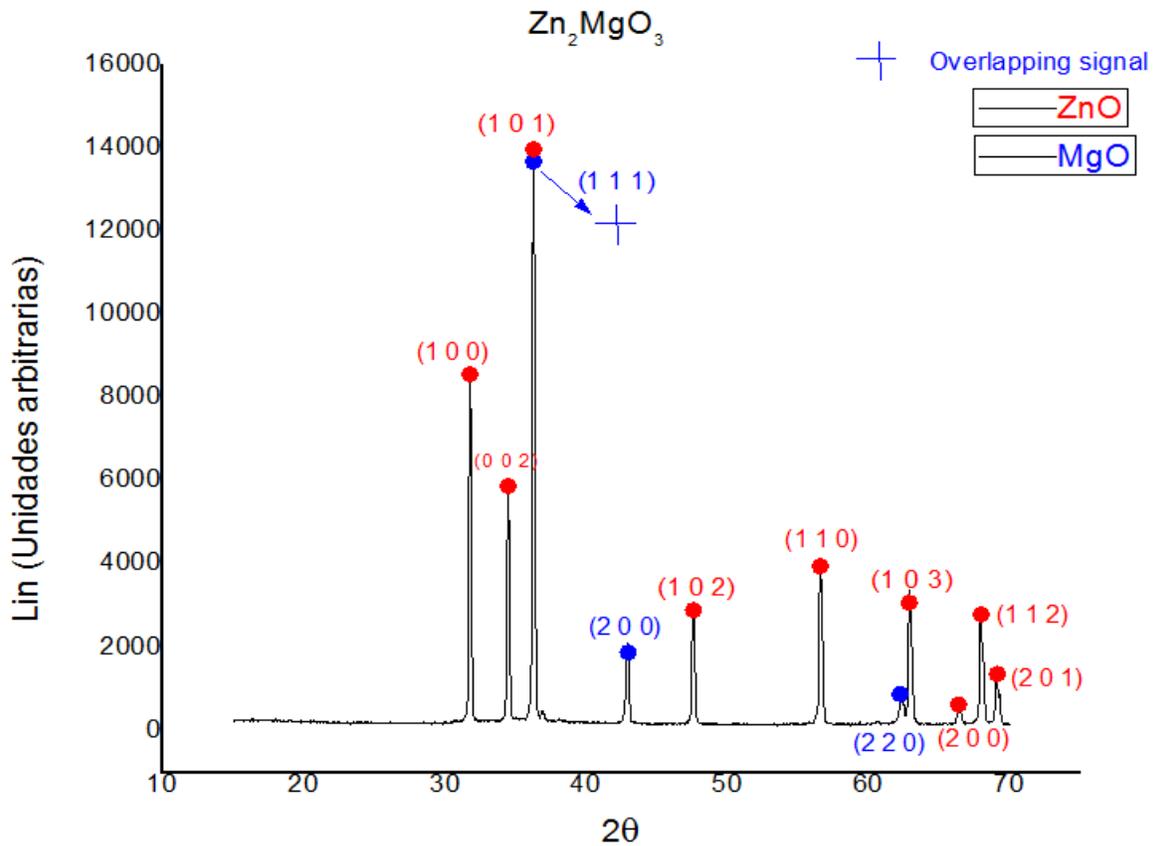


Fig. 46. Zn_2MgO_3 (celda unitaria hexagonal).

Mediante el análisis DRX por el método de polvos, se observó un cambio en el tamaño de los policristales (reducción) después de someter las muestras a trituration en húmedo (metanol) y seco respectivamente por ambos métodos (fig. 47 y 48), que se ve reflejado en la anchura de las reflexiones difractadas.

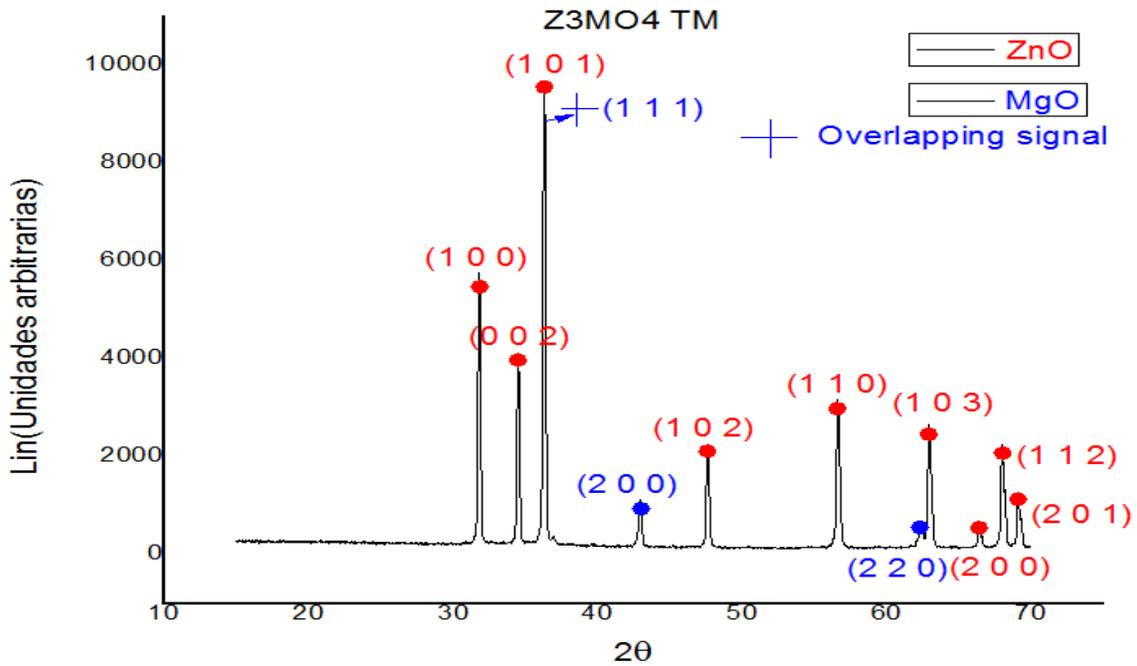


Fig. 47. Zn₃MgO₄, método agitación en mojado.

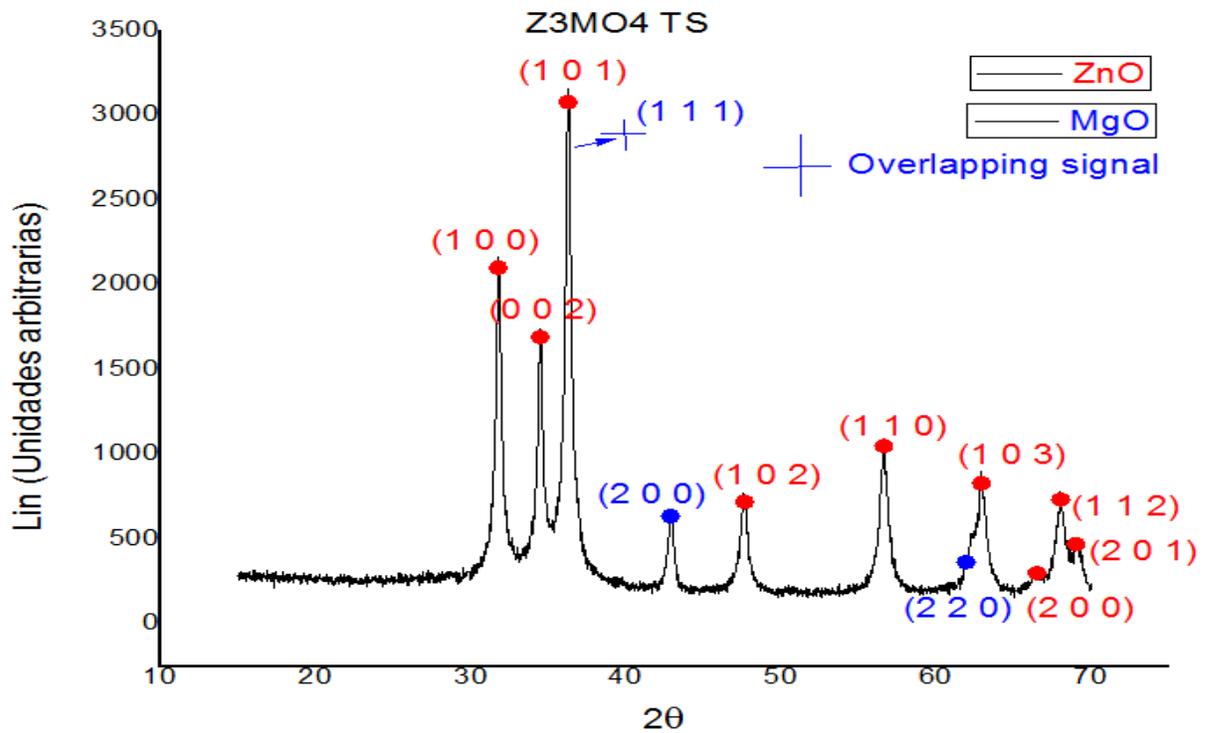


Fig. 48. Zn₃MgO₄, método trituración en seco.

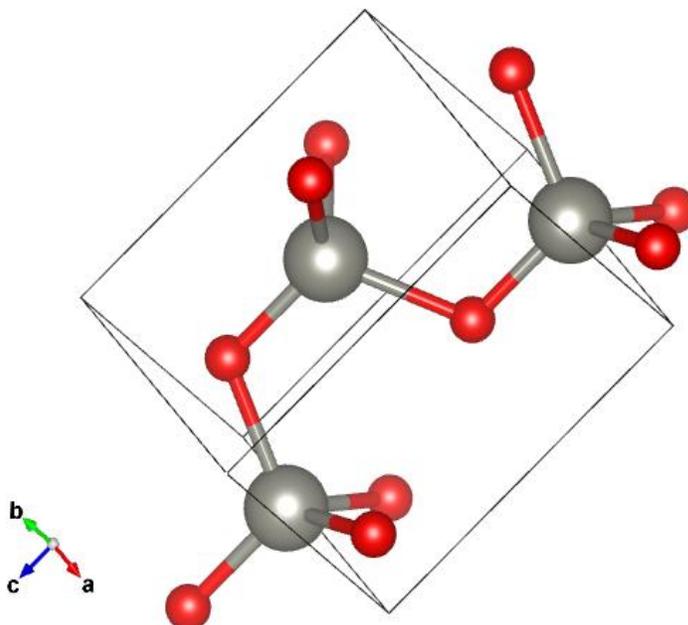


Fig. 49. CIF O-Zn, parámetros de celda (3.249; 3.249; 5.207; 90; 90; 120), volumen de celda (47.601) y grupo espacial P63mc (186). [18]

La fig. 49 nos muestra el crystallography information file (CIF) del compuesto del ZnO con grupo espacial P63mc (186), información obtenida gracias al difractograma del mismo reactivo PDF-01-089-0510, para poder comparar las posiciones tetraédricas de un catión Zn^{2+} antes y después de la reacción en estado sólido.

Tabla 19. Comparación de las distancias "d" del ZnO, ZnO+MgO y Zn_3MgO_4 .

ZnO		ZnO+MgO		Zn ₃ MgO ₄		Índices de Miller			Diferencia en d [Å]. Reactivo vs producto.	
Muestra	Teórico	Muestra	Muestra	Muestra	Muestra	h	k	l		
Ángulo [θ]	d [Å]	d [Å]	Ángulo [θ]	d [Å]	Ángulo [θ]	d [Å]				
31.775	2.81382	2.81354	31.790	2.81251	31.810	2.81078	1	0	0	0.00304
34.427	2.60289	2.60270	34.462	2.60030	34.509	2.59688	0	0	2	0.00601
36.266	2.47497	2.47513	36.285	2.47375	36.416	2.47171	1	0	1	0.00326
47.546	1.91084	1.91058	47.571	1.90988	47.614	1.90827	1	0	2	0.00257
56.604	1.62465	1.62440	56.632	1.62392	56.633	1.62390	1	1	0	0.00075
62.860	1.47716	1.47687	62.896	1.47641	62.956	1.47516	1	0	3	0.002
66.368	1.40733	1.40677	66.417	1.40642	66.395	1.40684	2	0	0	0.00049
67.953	1.37832	1.37803	67.974	1.37705	67.986	1.37773	1	1	2	0.00059
69.088	1.35842	1.35805	69.112	1.35801	69.119	1.35788	2	0	1	0.00054

Tabla 20. Comparación de las distancias "d" del MgO, ZnO+MgO y Zn₃MgO₄.

MgO		ZnO+MgO		Zn ₃ MgO ₄		Índices de Miller			Diferencia en d [Å]. Reactivo vs producto.	
Muestra	Teórico	Muestra	Muestra	Muestra	Muestra	h	k	l		
Ángulo [θ]	d [Å]	d [Å]	Ángulo [θ]	d [Å]	Ángulo [θ]	d [Å]				
36.923	2.43243	2.43163	36.939	2.43145	36.932	2.43189	1	1	1	0.00054
42.900	2.10636	2.10564	42.949	2.10408	42.942	2.10439	2	0	0	0.00197
62.310	1.48889	1.48905	62.353	1.48796	62.322	1.48863	2	2	0	0.00026

Como se puede observar en las tablas 19 y 20, las distancias *d* obtenidos de los difractogramas de las figuras 42 a 44 de las muestras de ZnO y MgO disminuyeron cuando se hizo reaccionar, lo cual es evidencia de la sustitución de cationes de Zn²⁺ por Mg²⁺, debido a que el radio del catión magnesio tetracoordinado es menor que el radio del catión zinc tetracoordinado (tabla 6), por lo que la estructura cristalina reduce su tamaño sin sufrir deformaciones. La reducción de la celda no es significativa, debido a la cercanía de los radios tetracoordinados de los cationes que solo difieren en 0,02 Å. Las sustituciones de cationes sólo se dan en los sitios tetraédricos de la estructura cristalina de acuerdo con los índices de Miller. Dicha sustitución se ve favorecida debido a que la fuerza de enlace para Mg-O es mayor que la fuerza de enlace Zn-O, tal y como se muestra en la tabla 2.

Se encontró que los reactivos eran puros y monofásicos, es decir, no presentaron un cambio en su grupo espacial al ser triturados y procesados térmicamente; tampoco ocurren oxidaciones ni reducciones. Un traslape de señales en las distancias "d" se observó en los planos (*h k l*) (1 0 1) para ZnO y (1 1 1) para MgO, observados en las figuras 44 a 46.

En los difractogramas de las fig. 47 y 48 del producto Zn₃MgO₄ triturado, por el método seco y húmedo, se observa un ensanchamiento en los picos máximos de reflexión, efecto directo de una reducción del tamaño en la dimensión de los policristales basados en la ecuación de Scherrer's, que relaciona el tamaño el cristal/grano con el ancho de la línea de rayos-X.

Posteriormente a través del CIF (crystallography information file) de la fig. 49 correspondiente a la matriz del ZnO, se detectó que en el plano (1 0 1), el cual

corresponde a un catión Zn^{2+} tetracoordinado y sus oxígenos, ocurre un desplazamiento una vez que se agregan los cationes Mg^{2+} debido a la formación de la mezcla de soluciones sólidas que provoca la sustitución catiónica, por lo que deducimos por analogía que en la multiplicidad del plano también ocurre dicha sustitución. [18]

Nos interesa observar el comportamiento de los parámetros de red en la celda unitaria, como los espaciamentos de plano a través del valor d , la distancia entre adyacentes que existe en el conjunto $(h k l)$, que se puede encontrar con la siguiente ecuación para estructuras hexagonales [10] ya que la matriz es ZnO (würtzita hexagonal):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \dots\dots\dots[11]$$

d = es igual a la distancia d .

$h k l$ = corresponde a los índices de Miller.

a y c = es igual a su correspondiente plano.

Se observa en la fig. 50 que al incrementar el intervalo del parámetro a , se aumenta la sustitución catiónica para la composición (50-50)% hasta (66-33)%, ya que en (75-25)% se tiene una disminución de sustituciones. Como consecuencia suponemos que, de las sustituciones catiónicas, se generan vacancias en la estructura cristalina, de las cuales algunas vacancias son ocupadas por iones de oxígenos, que aumentan conforme crece el valor de x en el sistema Zn_xMgO_x , $x= 0.0 - 1.0$.

En el plano c se observa que para la composición (50-50) % se presenta un aumento en las distancias d debido a las sustituciones catiónicas, al llegar a la composición (66-33) % se tiene el máximo de sustituciones catiónicas, y para mayor cantidad (75-25) % se mantiene constante siendo casi imperceptibles los cambios (fig. 50).

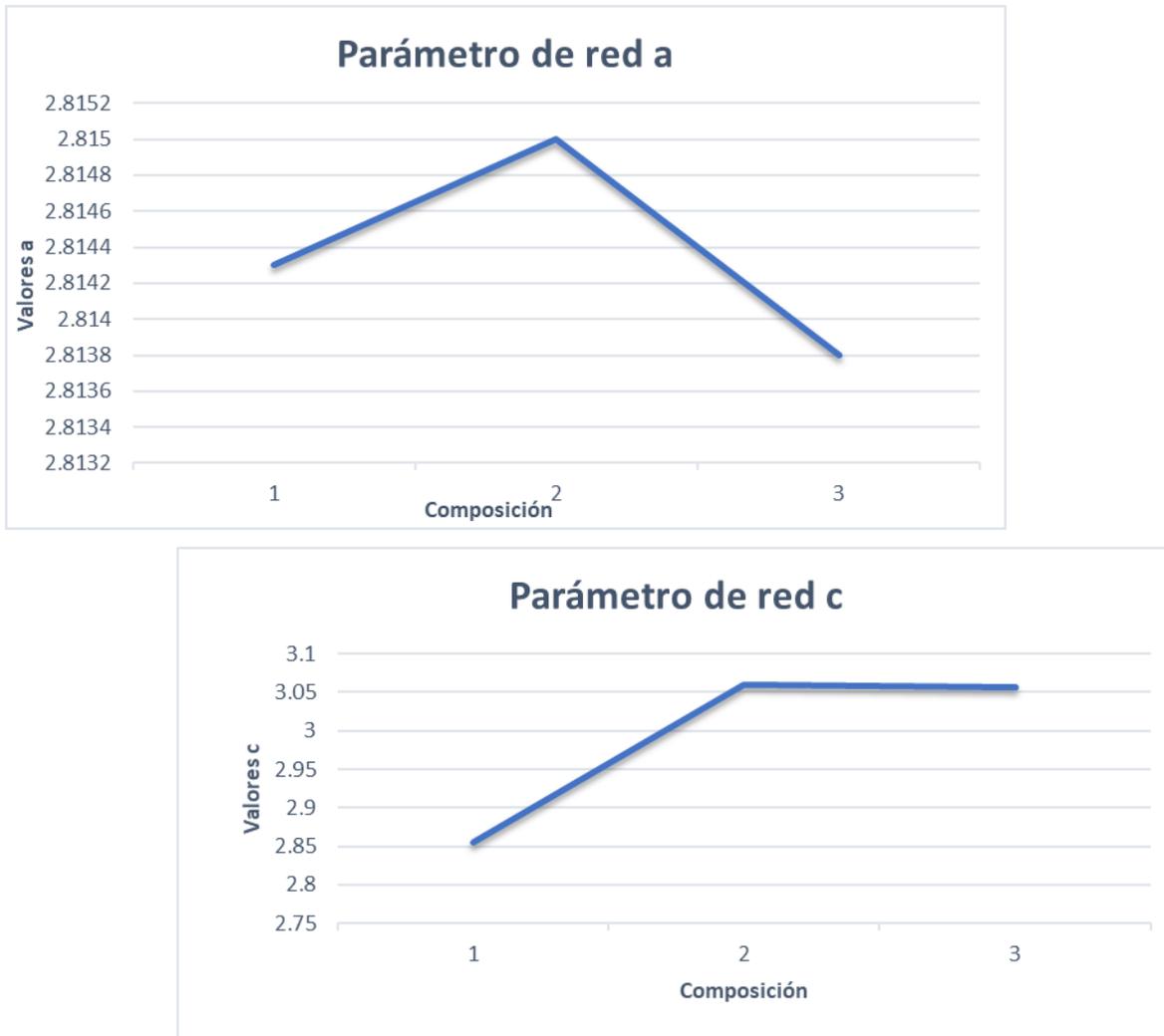


Fig. 50. Gráficos del plano $a=b$ y c vs composición respectivamente (de arriba a abajo).

Posterior, se calculó el volumen de celda unitaria utilizando la ecuación para estructuras hexagonales [10]:

Las condiciones para trabajar fue que el plano $a=b$ en las coordenadas (200) y su correspondiente distancia d ; mientras que para c se trabajó las coordenadas (002) de igual forma con su distancia d . Posteriormente se graficó el intervalo de a y c respectivamente para observar cómo variaban dichos planos conforme a la sustitución catiónica.

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} = 0.866 a^2 c \dots\dots\dots[12]$$



Fig. 51. Gráfica volumen de celda vs composición.

En el gráfico de volumen contra composición (fig. 51) obtenido se observa que al aumentar x del sistema Zn_xMgO_x $x= 0.0-1.0$ la sustitución alcanza su máximo, por lo que el volumen de la celda unitaria permanece casi constante.

5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se analizaron por microscopía electrónica de barrido los policristales y los cristales triturados por los métodos húmedo y seco, para poder comparar si hubo reducción en las dimensiones.

Se encontró dos compuestos presentes en la composición: Zn y Mg correspondientes a la mezcla de soluciones sólidas $ZnO-MgO$. También se pudo apreciar presencia de carbono, pero este es consecuencia de la cinta en la cual se colocaron las muestras y la proporción era muy baja casi despreciable.

En las fig. 52 a 60 se observan las composiciones de la familia de zinc: $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 desde policristal (fig. 52 a 54) y a escala reducida después de la trituración por método seco y húmedo (figuras 55 a 60); se encontró una reducción de tamaño que llegó incluso a escala nanométrica, por lo que ambos métodos fueron eficientes. Se manejaron tiempos de trituración similares en ambos métodos de trituración para homogenizar los cristales obtenidos. La morfología observada es elíptica, de bastones y de esferas. En las micrografías se

observa la semifusión de los reactivos que aparecen como pequeños cristales en “cuello de botella”, corroborando la presencia de dos fases y mezcla.

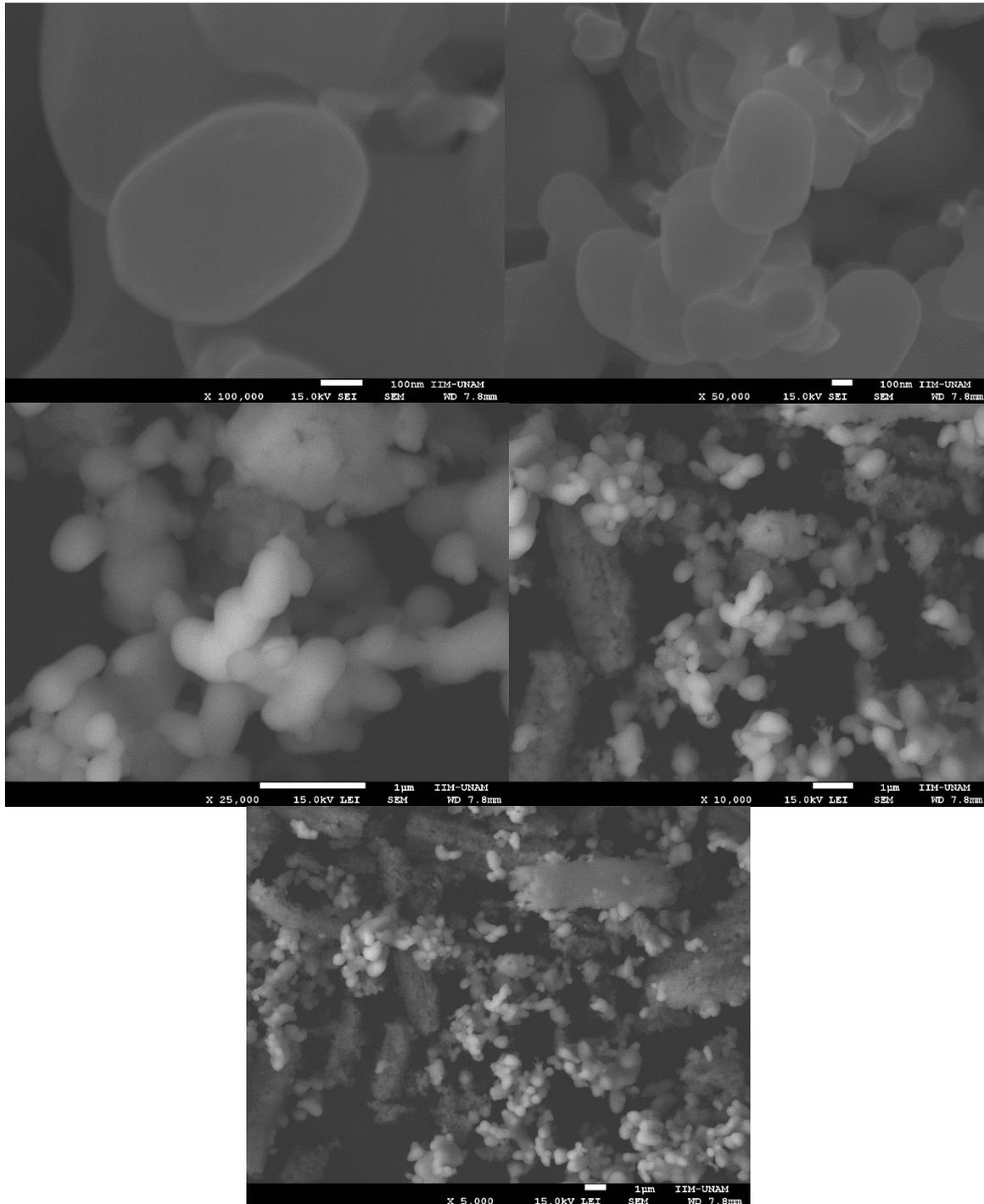


Fig. 52. Imagen policristales de ZnMgO₂ a escala 100 XK, 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

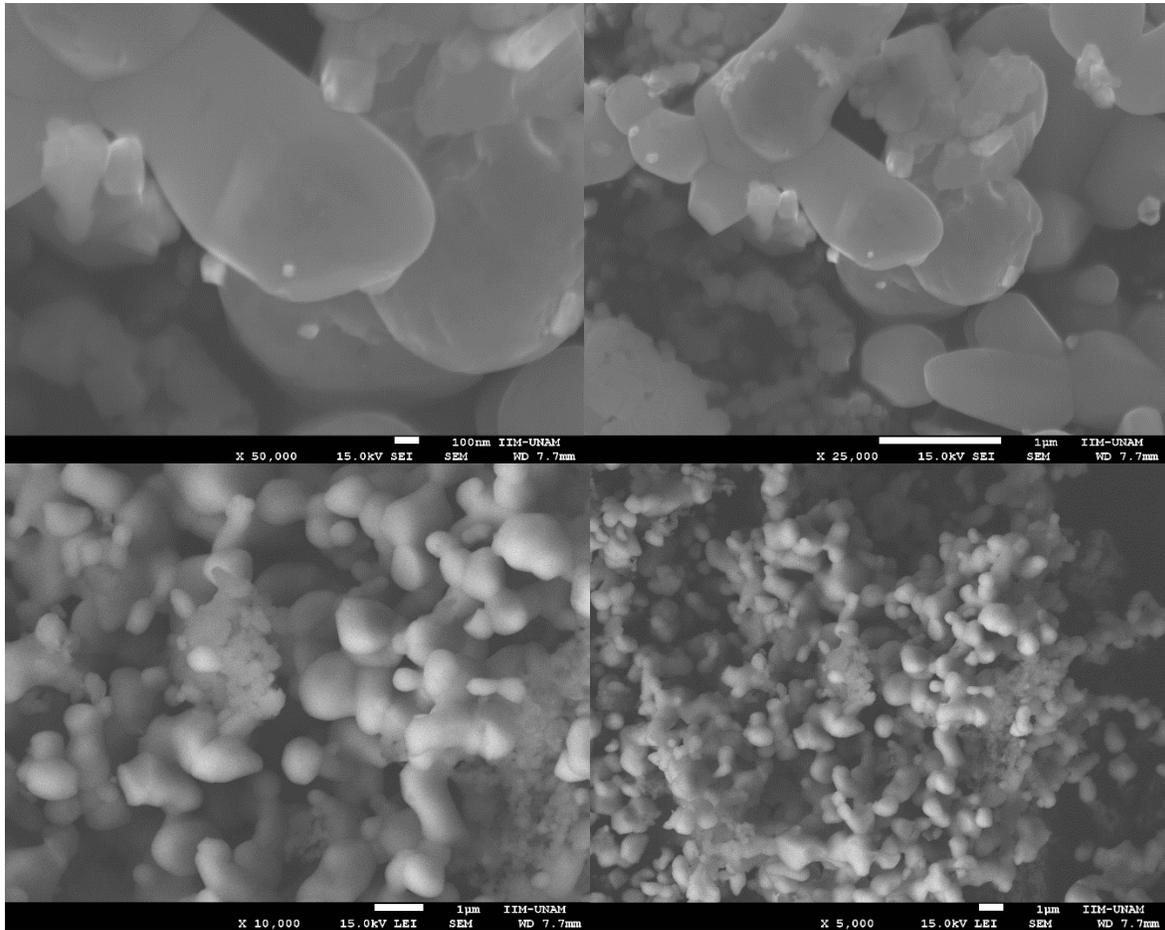


Fig. 53. Imagen policristales de Zn₂MgO₃ a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

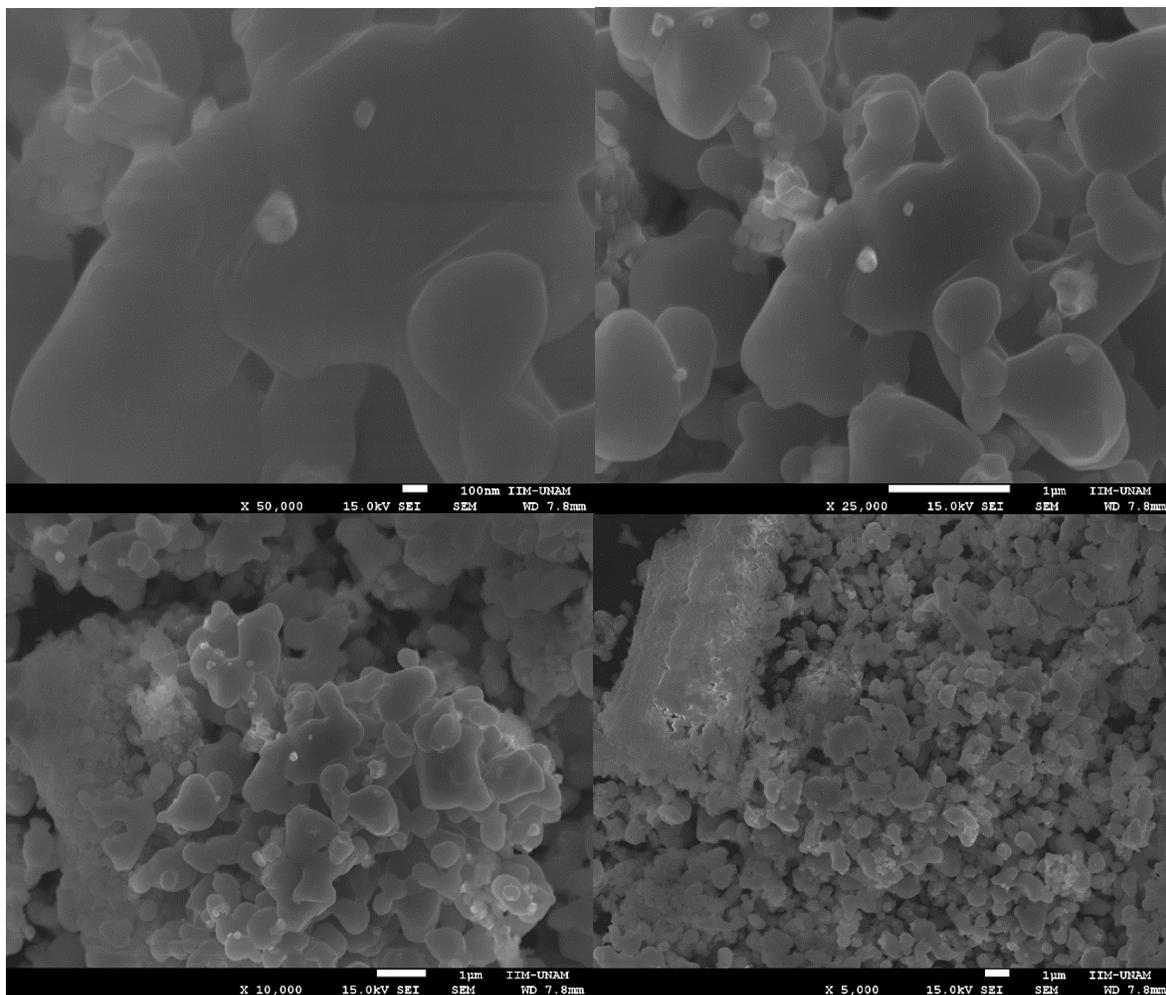


Fig. 54. Imagen policristales de Zn₃MgO₄ a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

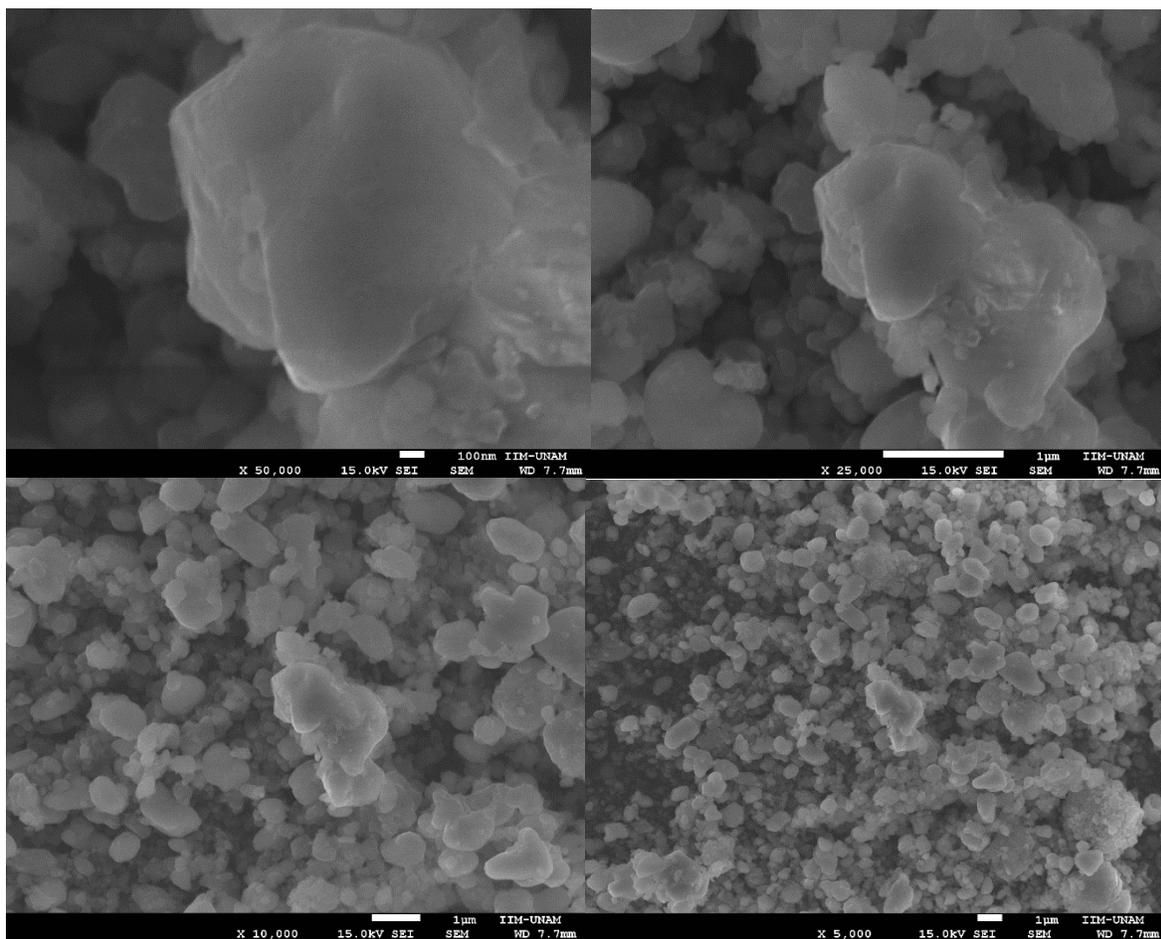


Fig. 55. Imagen de ZnMgO₂ triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

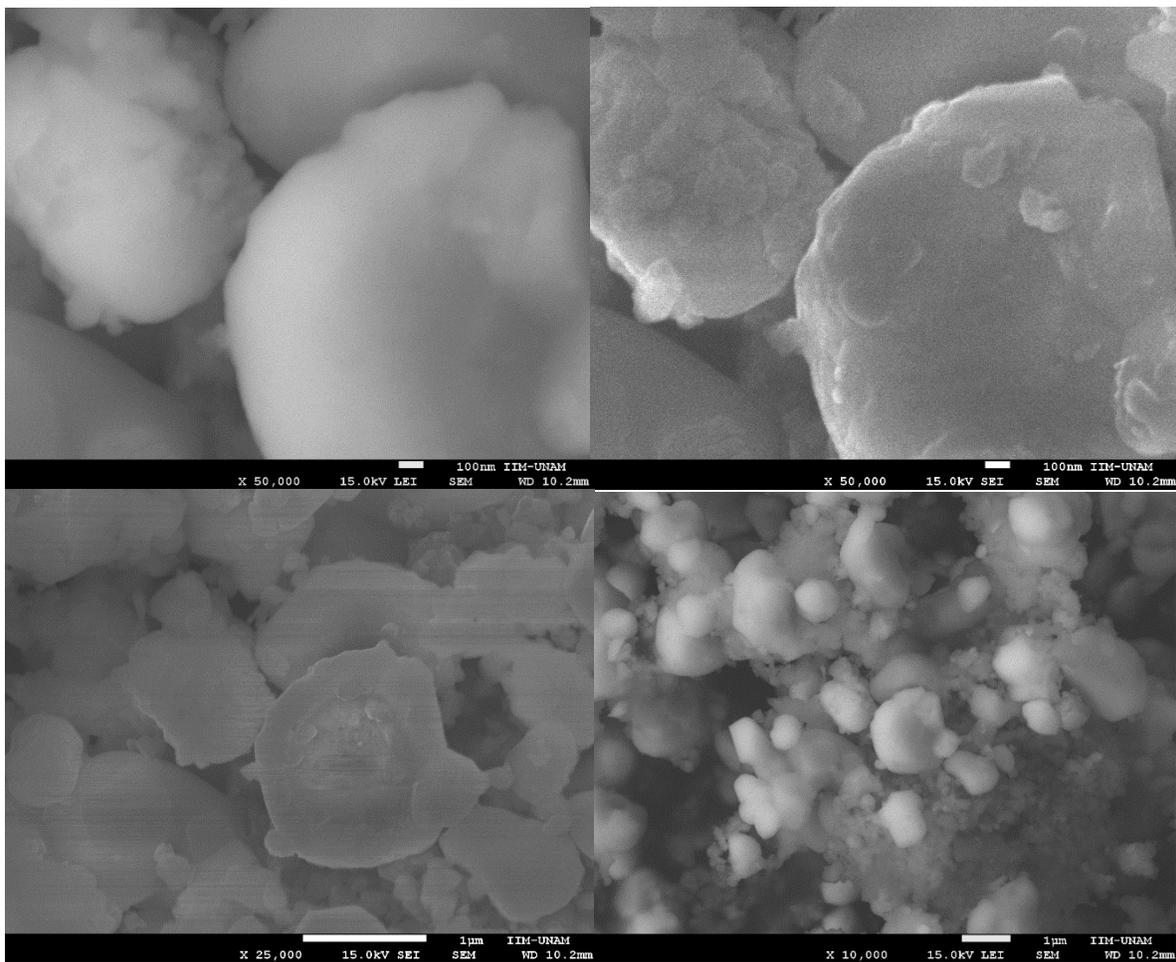


Fig. 56. Imagen de ZnMgO₂ triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

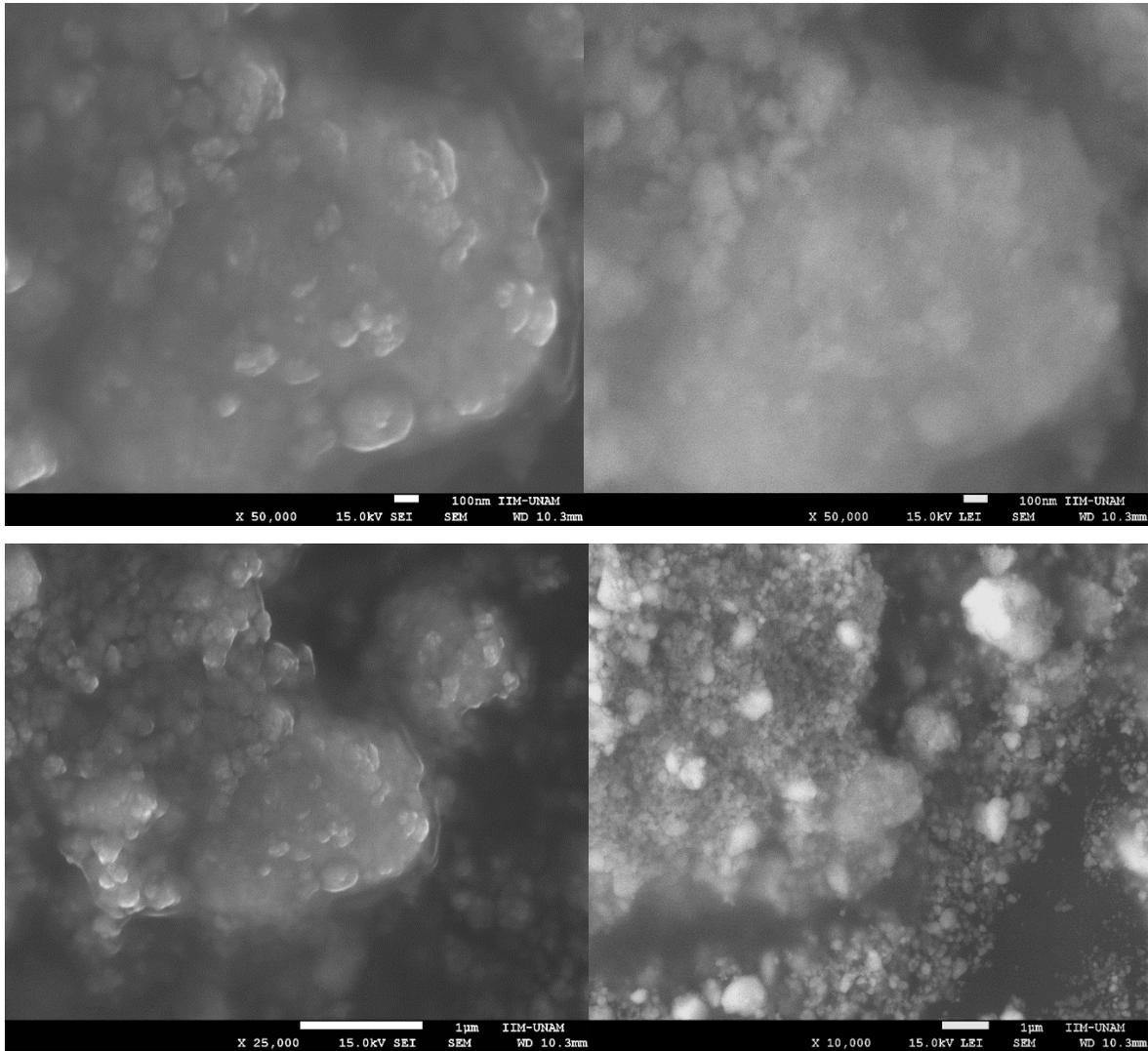


Fig. 57. Imagen de Zn_2MgO_3 triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK, 10 XK y 5 XK.

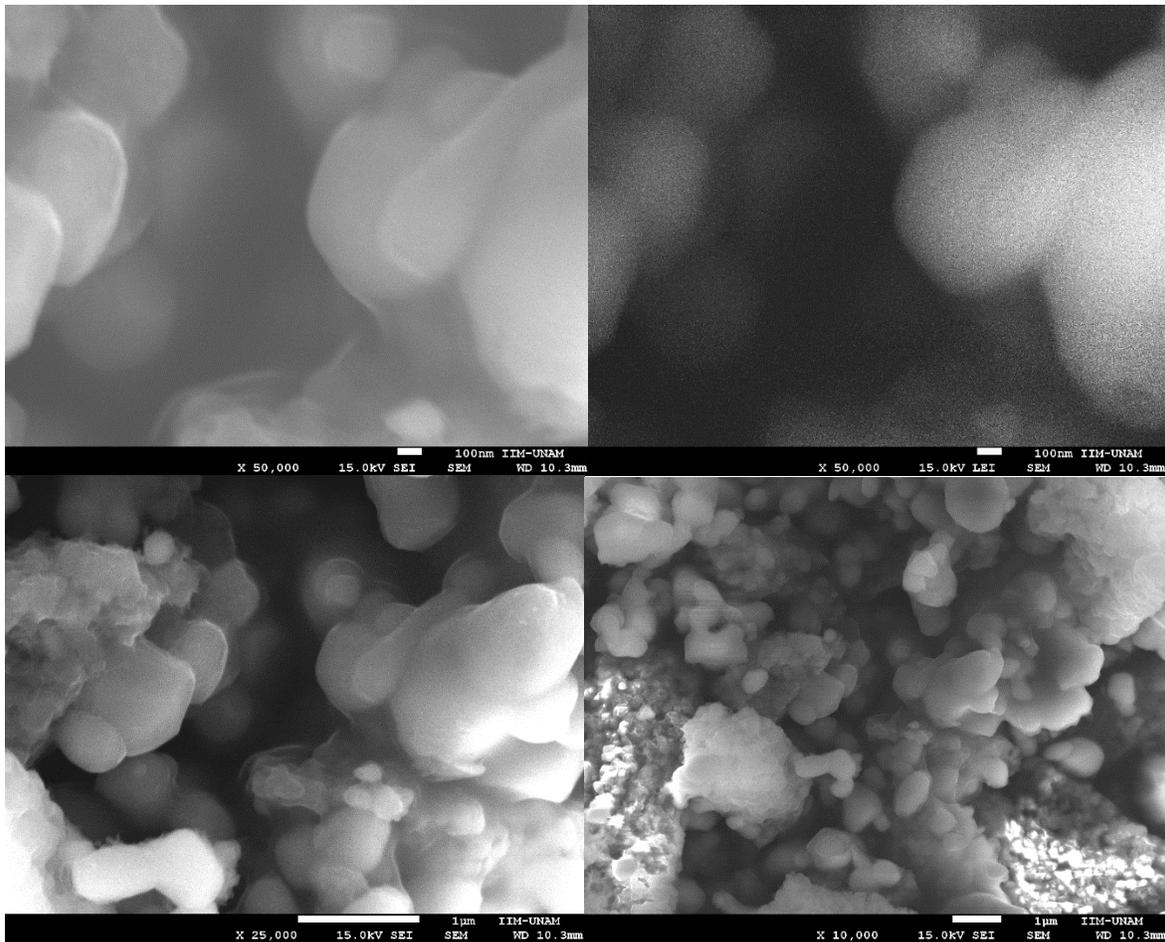


Fig. 58. Imagen de Zn_2MgO_3 triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK y 10 XK.

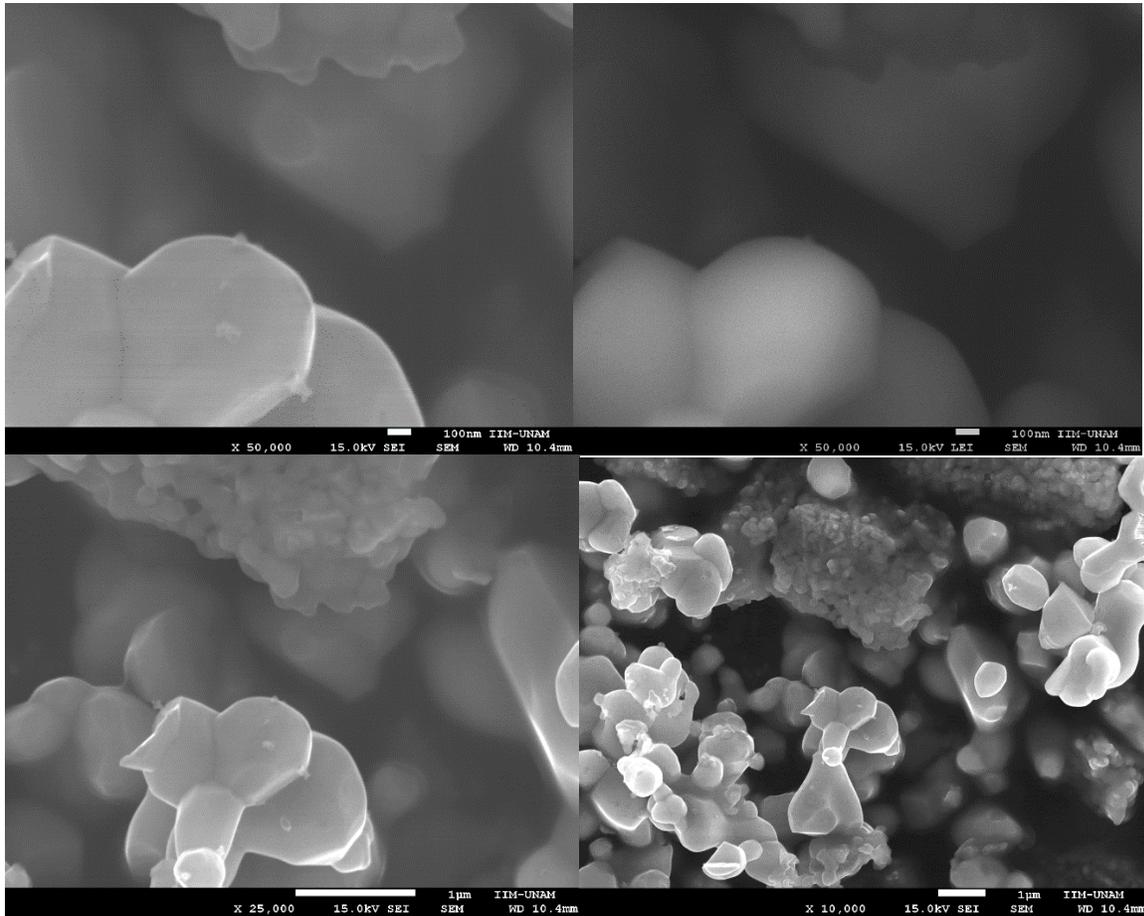


Fig. 59. Imagen de Zn_3MgO_4 triturado en seco a escala 50 XK, 25 XK y 10 XK.

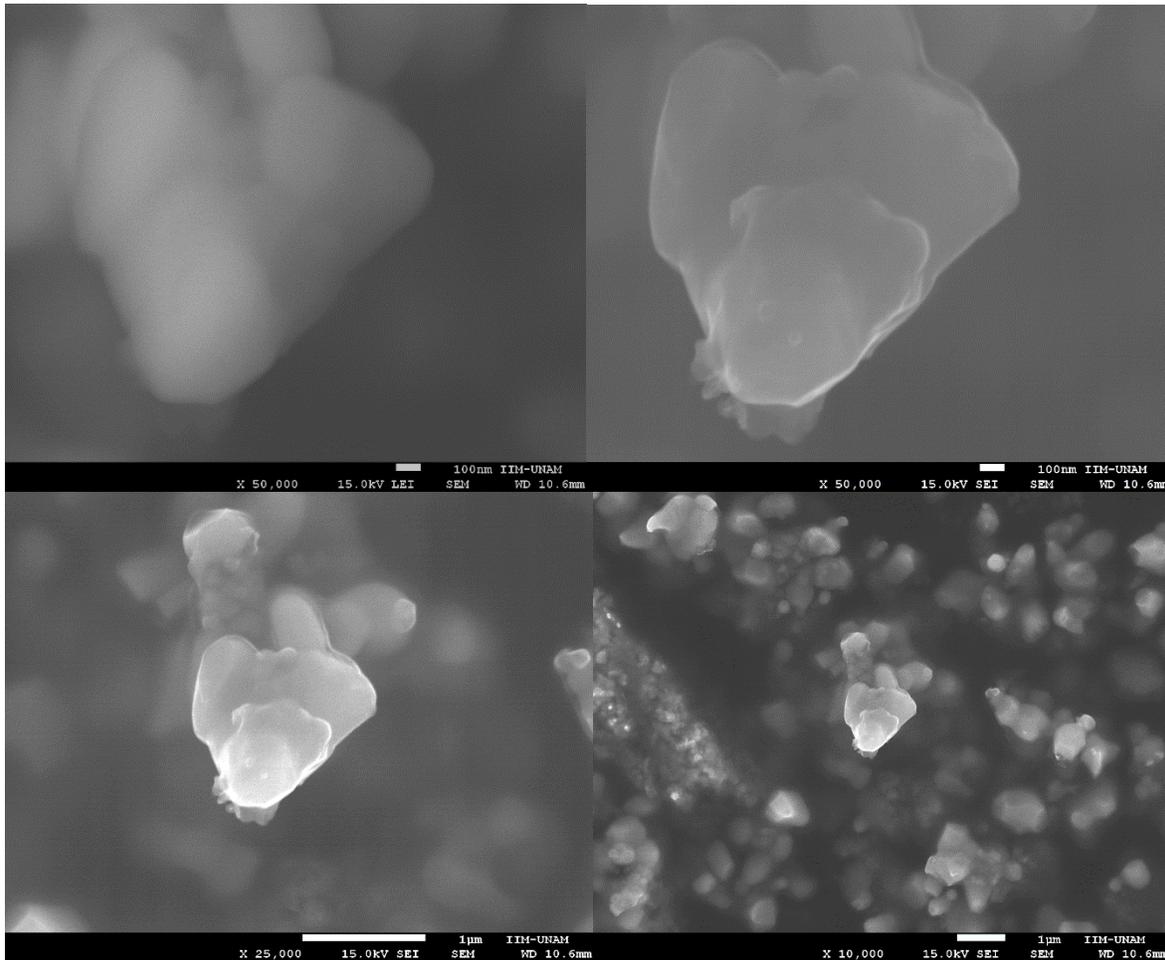


Fig. 60. Imagen de Zn₃MgO₄ triturado en húmedo a escala 50 XK, 25 XK y 10 XK

5.5 MicroRAMAN.

Por esta técnica, únicamente se analizó la composición Zn_3MgO_4 que es la de mayor temperatura crítica de las tres composiciones, en la cual se observó los modos vibracionales de la matriz ZnO (fig. 61 y 62) debido a que la variación de la señal por la sustitución de Zn^{2+} por Mg^{2+} es muy pequeña (se requiere un mayor estudio de composiciones con diferentes proporciones de Mg^{2+} en la estructura para detectar la variación) por lo que no se observa desplazamientos o ensanchamientos en los picos característicos del óxido de zinc, deduciendo que solo se tiene solución sólida de zinc. [19]

Para observar mejor como varía la señal de la matriz por la sustitución con cationes Mg^{2+} en las diferentes composiciones, se debe analizar como mínimo la

matriz ZnO y las composiciones $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 para poder asegurar por este método que efectivamente hay sustitución catiónica.

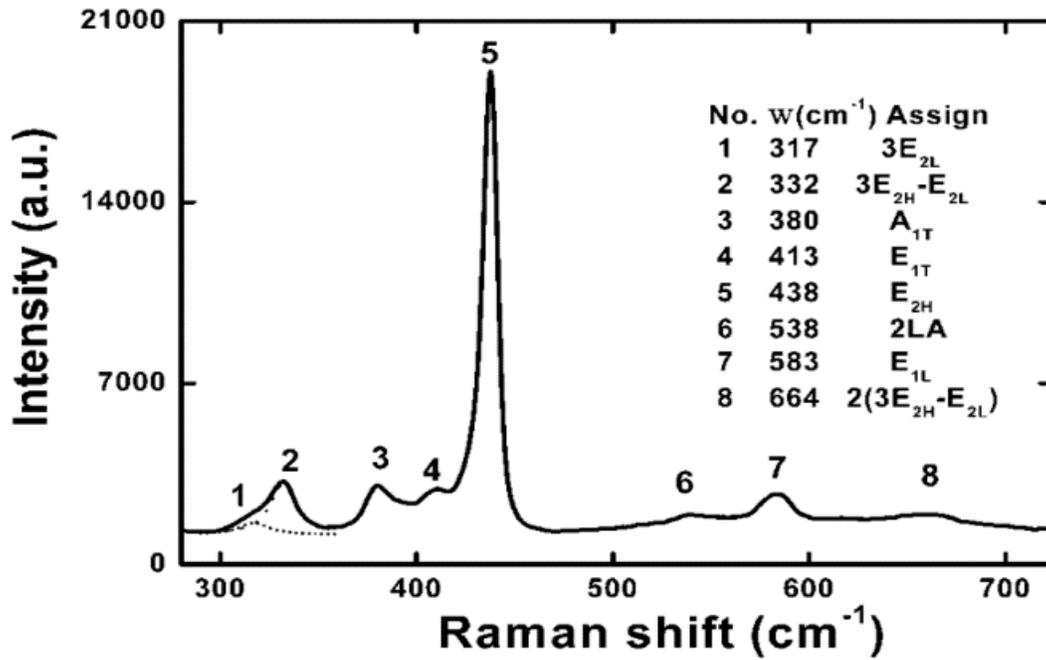


Fig. 61. Nano-películas de ZnO excitados a 488 nm. La tabla muestra las frecuencias Raman y las asignaciones de todos los picos. [19]

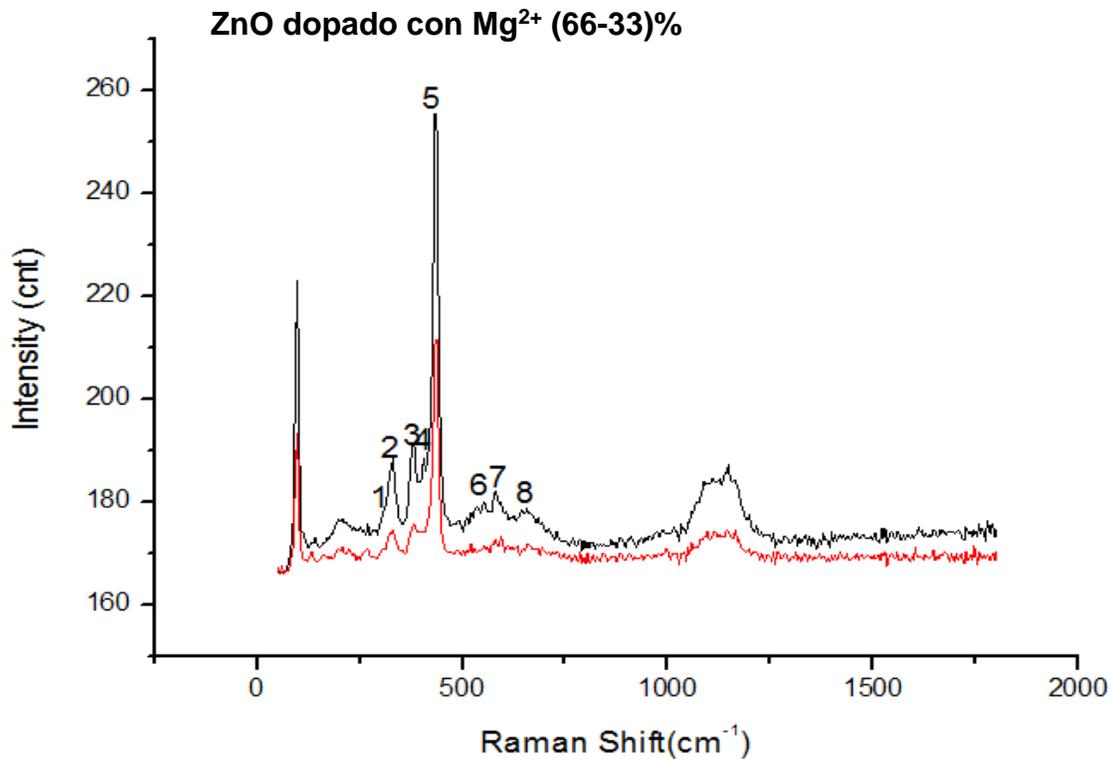


Fig. 62. RAMAN del producto Zn_3MgO_4 .

5.6 Mediciones magnéticas por SQUID (Superconducting quantum interference devices).

Se caracterizó la composición Zn_3MgO_4 la cual no presentó un estado superconductor a un T_c de 150 K y tampoco una transición a bajas temperaturas (aproximadamente 5 K) tal como se describe en la literatura; la principal razón es por la diferencia en los equipos en cuanto a sensibilidad. [1]

En ambas curvas no observamos una transición característica de los superconductores, y las pequeñas variaciones se atribuyen a la variación de temperatura, lo cual se presenta en la fig. 63.

No se encontró presencia de las dos composiciones de la familia de zinc terciaria $ZnMgO_2$ y Zn_2MgO_3 como trazas minoritarias, de las cuales se observaría la transición reportada de 115 K y 132 K respectivamente.

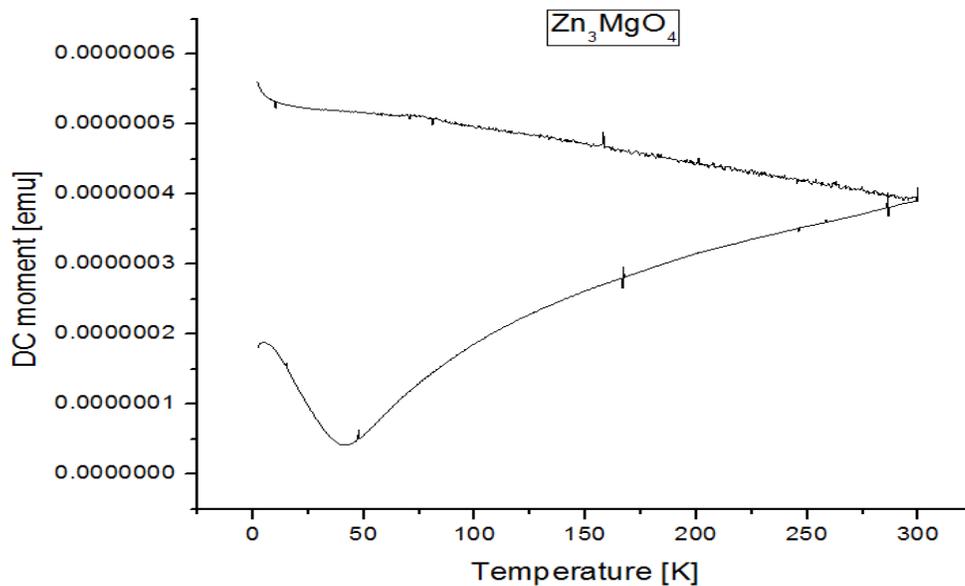


Fig. 63. Análisis SQUID del producto Zn_3MgO_4 .

Posteriormente se analizó de manera cualitativa, si el sistema presenta propiedades magnéticas a temperaturas bajas utilizando nitrógeno líquido (-195 °C aproximadamente), ya que el comportamiento superconductor del sistema de mayor T_c se reporta a una temperatura de 152 K (-121 °C aproximadamente).

El objetivo de enfriar el sistema fue apreciar las propiedades magnéticas por debajo de su temperatura crítica como levitación (efecto Meissner) cuando se

expongan a un campo magnético externo, tal como un imán. Lo que se observó, fue la aparición de un campo magnético en los cristales (policristales y cristales reducidos), por lo que suponemos que nuestro material pasó de ser aislante (matriz ZnO) a material ferromagnético ($Zn-Mg-O$) débil.

Debido a la sensibilidad del equipo (no alcanza mGauss) SQUID, no se observaron propiedades magnéticas en los cristales, por lo que se deduce diamagnetismo. Pero al enfriar por debajo de la T_c , se observan propiedades ferromagnéticas débiles. Este fenómeno fue observado tanto en los policristales y los cristales reducidos de tamaño por trituración en seco y húmedo, lo que nos lleva a suponer en una primera instancia es que la relación propiedades-tamaño de cristal no se ve afectada en lo referente a propiedades magnéticas.

Resumiendo, se necesita un equipo con mayor sensibilidad para medir las propiedades magnéticas y así posiblemente se podrá observar la parte superconductor como lo reportado. [1]

Las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema se pueden atribuir a los cationes Mg^{2+} que en diversos estudios se ha encontrado que ayudan a mejorar propiedades. Un ejemplo es el superconductor diboruro de magnesio (MgB_2), donde las propiedades se atribuyen al arreglo estructural laminar (fig. 64) y no a factores electrónicos, ya que se produce un efecto túnel. [20]

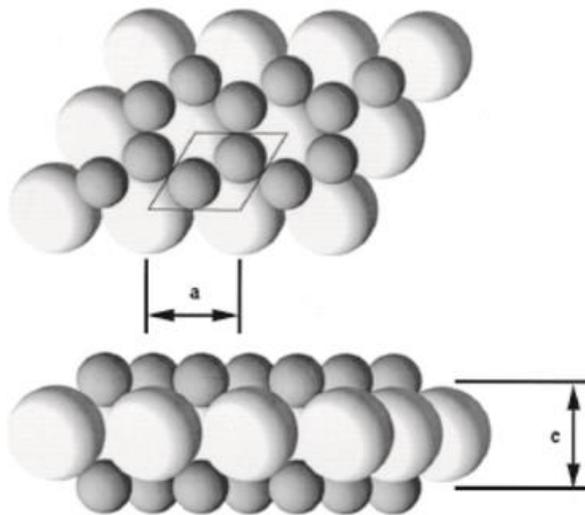


Fig. 64. Estructura de MgB_2 , las esferas pequeñas y oscuras representan al ion B. Arriba, vista superior. Abajo vista lateral. [20]

6. CONCLUSIONES.

Se obtuvo la mezcla de las soluciones sólidas zincita-periclusa de composiciones: (50-50)%, (66-33)% y (75-25)% a una temperatura de aproximadamente 230 °C, por reacción en estado sólido.

Mediante análisis SDT se obtuvieron los parámetros termodinámicos que nos ayudaron para determinar la temperatura de formación de nuestros productos a aproximadamente 260 °C, por lo que el tratamiento térmico es efectivo a partir de esta temperatura, donde se comienza a observar una ganancia de masa que indica la inserción de oxígeno en la estructura cristalina por la mezcla de la solución sólida *zincita-periclusa*.

Por DRX, se encontraron desplazamientos en los ángulos de incidencia a valores más bajos por la formación de la mezcla de soluciones sólidas, en todas las composiciones del sistema *Zn-Mg-O*. En los difractogramas de los cristales de $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 triturados por los métodos en seco y húmedo, se encontró una reducción en el tamaño del cristal, que se ve reflejado en el incremento en la anchura de las reflexiones de difracción de máxima intensidad.

Mediante el CIF de la estructura cristalina del *ZnO*, se determinó que en el plano (110) se llevó a cabo la sustitución catiónica de Zn^{2+} por Mg^{2+} , y por analogía deducimos que sucede también en la multiplicidad del plano.

Al realizar los gráficos de distancias interplanares d de los parámetros de red $a=b$ y c se encontró que conforme aumenta el valor de x en el sistema Zn_xMgO_x $x= 0.0- 1.0$ se generan vacancias en la estructura würtzita hexagonal que son ocupados por oxígenos hasta el punto de mantenerse constantes y no ser tan evidentes los cambios, lo que se confirmó al graficar el volumen de celda.

Por espectroscopía RAMAN no fueron detectados cambios aparentes en la matriz por la sustitución catiónica, debido a que se obtuvieron únicamente modos vibracionales correspondientes al *ZnO*, que es el compuesto en mayor proporción.

El producto Zn_3MgO_4 obtenido no presentó comportamiento superconductor ni trazas minoritarias de las demás composiciones de la familia ternaria de zinc, solo se tienen pequeñas variaciones derivados del cambio drástico de temperatura durante la medición por SQUID.

Al exponer los cristales (policristales y cristales triturados en seco y húmedo) a nitrógeno líquido (-195°C) y alcanzar temperaturas por debajo de su T_c correspondiente, se apreció la presencia de un campo magnético, por lo que deducimos que el compuesto paso de ser aislante a ser ferromagnético débil al introducir cationes Mg^{2+} en la estructura. Debido a la sensibilidad del equipo, la gráfica muestra un comportamiento diamagnético.

Se redujo de tamaño los policristales de $ZnMgO_2$, Zn_2MgO_3 y Zn_3MgO_4 por el método de trituración tanto en seco y húmedo (en metanol). En una primera instancia, por DRX observamos que los cristales triturados de Zn_3MgO_4 presentan un ensanchamiento de las reflexiones, por lo que indica que varió el tamaño de los policristales, lo cual se confirmó al realizar la microscopía electrónica de barrido por electrones secundarios y retrodispersados. En las micrografías obtenidas se observa una disminución en el policristal a escala nanométrica que van desde (46.0 a 65.3) nm; también se encontraron dos fases: zincita (solución sólida de ZnO) y periclase (solución sólida de MgO).

7. REFERENCIAS.

- [1] Eck, J. (2016). Surprising Zinc Superconductor Lends Support to +2, +1 Theory. 18 de julio del 2016, de Superconductors.ORG Sitio web: http://www.superconductors.org/zinc_hts.htm.
- [2] Segnit, E. and Holland, A. (1965). J. Am. Ceram. Soc., 48 [8] 412.
- [3] Inbaraj, Prince. (2017). Optical and structural properties of Mg doped ZnO thin films by chemical bath deposition method. Journal of materials Science: Materials un electronics, Artículos no publicados aún, pero disponibles en línea Artículo en prensa.
- [4] Lynch, C. (1975). HANDBOOK of MATERIALS SCIENCE. Volume II: Metals, composites, and Refractory Materials. Ohio, E.U.: CRC Press.
- [5] West, A. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. New York: John Wiley & Sons.
- [6] Sharpe, A. (1993). Química Inorgánica. University of Cambridge: Reverté, pp. 275-277.
- [7] Blanco. (2012). Materiales cerámicos. Estructura cristalina. 05/03/2018, de Uniovi Sitio web: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Materiales.CERAMICOS.Estructura.CRISTALINA.2011.2012.pdf> .
- [8] Evans, R. (1964). Crystal Chemistry, Cambridge University Press, p. 87.
- [9] Álvaro, A. (2012). Policristales y materiales compuestos. 30 de enero del 2018, de Prezi Sitio web: <https://prezi.com/hglnfkzrvwef/policristales/>
- [10] Cullity, B. university of Notre Dame. (1956). Elements of X-ray diffraction. Printed in the United states of America: Addison-Wesley publishing company, Inc, pp. 479-480.
- [11] Ruíz, S. (2008). Síntesis y caracterización de la conversión hacia arriba en nanocristales de ZnO: Er³⁺. CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A. C. Sitio web: <http://biblioteca.cio.mx/tesis/12739.pdf> (pág. 11-22).

- [12] Borg, R. y Dienes, G. (1992). Physical Chemistry of Solids. New York: ACADEMIC PRESS, INC.
- [13] Yuri, G. (2010). Superconductivity at nanoscale. 30 de enero del 2018, de Folk Sitio web:
http://folk.uio.no/yurig/Nanotechnology/Superconductivity/Superconductivity_nano.pdf .
- [14] Winkler, N., Edinger, S., Kautek, W. et al. (2018). J Mater Sci 53: 5159. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1959-8>.
- [15] Serguey, A., Maximov, G. (2008). ANÁLISIS CALORIMÉTRICO Y DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALEACIONES BASE COBRE, OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO. Santiago de Chile: Universidad de Chile. capítulo 12, p. 641, Nalwa, 2000.
- [16] Poole, C., Owens, F. (2007), Introducción a la nanotecnología, Reverté, pág. 1-10.
- [17] Wayne, R. (1997). Imagej (Versión 1.8.0). [software]. Obtenido de:
<https://imagej.nih.gov/ij/docs/intro.html>
- [18] Xu, Y.; Ching, W. (1993). Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. Physical Review B., 48, 4335-4351. Sitio web <http://www.crystallography.net>.
- [19] Shijian Chen, Yichun Liu, Changlu Shao, Richard Mu, Youming Lu, Jiying Zhang, Dezhen Shen y Xiwu Fan. (Marzo, 2004). Structural and optical properties of uniform ZnO nanosheets. advanced materials, 17 No. 5, 111-48.
- [20] Álvarez, L. (diciembre 2007). El diboruro de magnesio y sus propiedades. Momento, Revista de física No. 35, pág. 23-36.