



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

00347

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO

2
29

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO DE LA FLUORACION DIRECTA DE LA FASE
 $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A:
JOSE OCOTLAN FLORES FLORES

ASESOR
DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA

MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo no habría sido posible realizarlo sin la valiosa colaboración de las siguientes personas, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa, por su valiosa dirección, apoyo, confianza y paciencia en la realización del presente trabajo.

A la M. en C. Leticia Baños López, por su valiosa colaboración en la obtención e interpretación de los patrones de difracción de rayos X.

A los M. en C. Edgar Alonso Flores y Pascual Bartolo Pérez por su valiosa colaboración en la toma de los espectros ESCA.

Al personal del Centro de Instrumentos en sus áreas de Biblioteca, Dibujo, Secretariado y Taller Mecánico.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque me ha dado un lugar digno para trabajar y superarme, y sobre todo por el honor de pertenecer a su Honorable Comunidad.

**Gracias a Dios
por todo lo que me ha dado
y sostenerme en todo momento.**

**Con todo mi amor para
María del Rosario y Laura Judith,
mi familia, gracias.**

INTRODUCCION

Desde los primeros momentos del descubrimiento de los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica y el consiguiente auge en su estudio, se presentaron indicios de que la fluoración de estos materiales alteraba de alguna manera sus propiedades eléctricas. Sin embargo algunos resultados espectaculares que se presentaron entonces, como fuertes incrementos en la temperatura de transición¹⁻³, no fueron reproducibles⁴ y el tema fue perdiendo interés dada la celeridad con la que se sucedían los nuevos resultados en otras direcciones. Eventualmente, el tema recobró algo de fuerza con el descubrimiento de los superconductores basados en los cupratos de neodimio, dado que el dopado con flúor era una de las maneras de obtener fases superconductoras en estos compuestos⁵, consiguiéndose resultados similares a los obtenidos al dopar con Ce o Th⁶. No obstante, la mayor dificultad experimental que implicaba la sustitución aniónica O-F frente a la sustitución catiónica Nd-Ce o Nd-Th, hizo que éstas últimas fueran las más empleadas. Con el descubrimiento reciente de las fases de planos infinitos con vacancias en posiciones aniónicas a lo largo del eje c, surgió nuevamente la posibilidad de adicionar especies aniónicas en estos sitios, con el fin de forzar el cambio del estado de oxidación formal del cobre y lograr así nuevas fases superconductoras. Se pensó entonces, de nueva cuenta, en la introducción de flúor en estas estructuras.

En este trabajo se presenta la fluoración de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, que tiene la particularidad de ser la fase más simple, con planos cobre-oxígeno separados entre sí por planos de átomos más voluminosos, tales como el calcio o estroncio. Es importante resaltar desde este momento, que en nuestro caso, nos interesa más indagar sobre el mecanismo de la fluoración, dilucidar las diferentes formas posibles de introducción de flúor en la estructura (posiciones intersticiales o sustitucionales) que el hecho mismo de obtener materiales superconductores. Es por ello que este trabajo, se centra en estudiar los cambios estructurales, y deducir así los posibles mecanismos de fluoración, que en el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de las nuevas fases obtenidas, lo cual será tema de un trabajo posterior.

El presente trabajo consta básicamente de cuatro capítulos. El capítulo I se refiere a los antecedentes que han dando lugar al interés de la investigación de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, así como algunas metodologías de síntesis y caracterización de esta fase. El capítulo II, corresponde a la metodología experimental seguida para la síntesis, fluoración y caracterización de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$. Para la caracterización de los materiales obtenidos se emplearon las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos-X en polvos (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA). Por otro lado, en el capítulo III se discuten los resultados experimentales obtenidos para cada técnica y se presenta, al final de cada una de ellas, un breve análisis preliminar de resultados. Para finalizar, en el capítulo IV se proponen una serie de conclusiones generales, sobre la manera en que el flúor interactúa con esta fase.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 ANTECEDENTES

La fase $\text{Ca}(\text{Sr})\text{CuO}_2$ posee una estructura formada de capas infinitas cobre-oxígeno separadas por capas atómicas de calcio, estroncio y fue preparada por primera vez en el contexto de una tesis doctoral por Kuhn (1956)⁷ y estudiada de nuevo en una revisión general de cristalografía de los óxidos ternarios de cobre por Arjomand y Machin en 1974⁸. Esta fase hubiera pasado desapercibida de no ser por el descubrimiento de los óxidos mixtos de cobre, y de las fases relacionadas con ellos, los cuales, presentan propiedades eléctricas muy importantes, entre las que se pueden destacar su carácter semiconductor y/o superconductor que les confiere, además de su interés científico, un gran potencial tecnológico en áreas tan diversas como electrónica digital, almacenamiento de energía, detectores de infrarrojo y radiofrecuencia, etc. De este modo, los trabajos sobre caracterización estructural y estudio de propiedades de esta fase fueron escasos, hasta que en 1988, un grupo de investigadores de los laboratorios ATT Bell y del NBS (National Bureau of Standards) prepararon monocristales y determinaron su estructura poniendo especial énfasis en mostrar las estrechas relaciones entre esta fase y los óxidos superconductores de cobre ya conocidos.

El crecimiento de cristales se llevó a cabo por enfriamiento lento de una mezcla fundida a temperaturas elevadas (1150 °C)⁹. En este mismo trabajo se señalaba la necesidad de introducir una cierta cantidad de estroncio para estabilizar la estructura (0.15 átomos por fórmula). Otros autores insistieron en la necesidad de utilizar un estrecho margen de temperatura para su síntesis¹⁰⁻¹². De este modo, se obtuvo el compuesto $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, el cual tiene la estructura teórica esperada para la fase CaCuO_2 , que es considerada el caso límite de los compuestos superconductores de alta temperatura crítica (HTc) obtenidos a la fecha a base de óxido de cobre.

No obstante, a pesar de los estudios realizados por rayos X, quedaron sin aclarar algunos aspectos estructurales, en particular si los arreglos CuO_2 son completamente planos o ligeramente alabeados, como sucede en la mayoría de los cupratos superconductores, así como la posible existencia de sitios intersticiales de oxígeno¹⁰.

La estructura de esta fase (figura 1) de fórmula ABO_2 , se describe como una perovskita simple deficiente en oxígeno, con las vacantes oxígeno ordenadas a lo largo del eje *c* de la estructura (compárese con la perovskita ideal ABO_3 , figura 2). La estructura está formada por planos cobre-oxígeno, con una estequiometría CuO_2 ⁹⁻¹¹ a los que en lo sucesivo nos referiremos como planos (Cu-O). Esta estructura teórica que puede describirse como una fase tetragonal, presenta planos $(\text{Cu-O})_\infty$ separados entre sí por átomos de calcio ó estroncio. En la fase en cuestión, las posiciones A están ocupadas por calcio o estroncio, distribuidos al azar, con un número de coordinación de 8; mientras que en las posiciones B, se encuentran los átomos de cobre, con un número de coordinación de 4.

En cuanto a la celda unidad, es tetragonal, con un grupo de simetría $P4/mmm$, con un parámetro de red a análogo al de la perovskita ideal (3.8611 \AA) mientras que el parámetro de red c , es sensiblemente más corto (3.1995 \AA) debido precisamente a las vacantes de oxígeno en esa dirección^{9,10}.

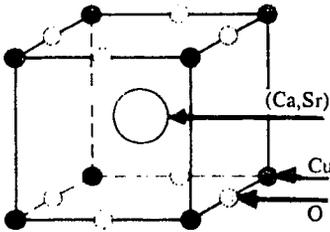


Figura 1. Estructura de la Fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

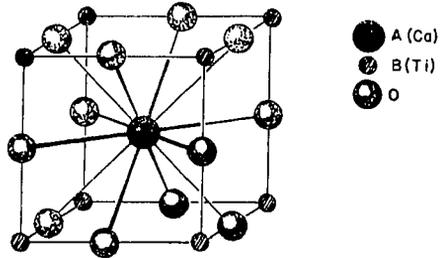


Figura 2. Perovskita ideal CaTiO_3

En el sistema de soluciones sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, se pueden reconocer tres diferentes fases, sin descartar toda la gama adicional de posibles composiciones intermedias¹³. La primera, cuando $x=1$, SrCuO_2 , corresponde a una estructura formada por cadenas dobles infinitas de $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_\infty$ de grupos planares cuadrados unidos compartiendo sus lados. La segunda fase, con $x=0$, corresponde al CaCuO_2 que puede estabilizarse únicamente con calcio subestequiométrico¹⁴, y tiene una estructura muy diferente, cercana al NaCuO_2 ¹⁵, figura 3. Finalmente, la tercera fase corresponde al compuesto en estudio, $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$.

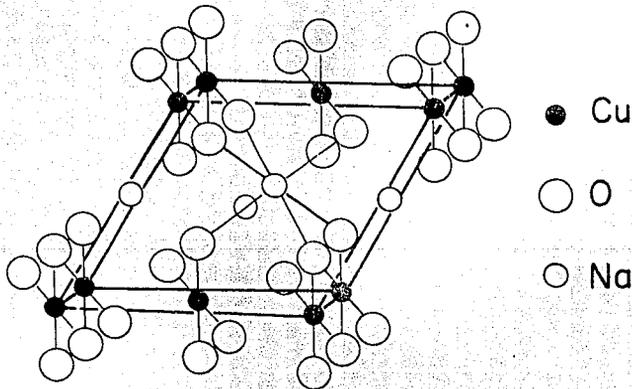


Figura 3. Estructura del CaCuO_2 semejante a la NaCuO_2

En esta fase, el cobre formalmente tiene carga 2+, la distancia Cu-O de 1.931 Å es semejante a las distancias encontradas en otros cupratos con planos $(\text{Cu-O})_{\infty}$ ¹⁶⁻¹⁹ alternadas con iones metálicos, donde el átomo central tiene número de coordinación ocho. Es precisamente este material el que sirve de base de partida para el trabajo que se presenta, teniendo como objetivo estudiar los cambios estructurales inducidos por la fluoración directa del mismo en presencia de flúor gaseoso, variando las condiciones de presión y temperatura.

1.2 PUBLICACIONES SOBRE LA PREPARACION DE LA FASE $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

En cuanto a la preparación de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, a continuación se mencionan algunos de los métodos publicados para su síntesis.

La fase puede ser preparada utilizando el método de reacción en fase sólida. Tal es el caso del método de síntesis empleado por T. Siegrist⁹, que parte de cantidades estequiométricas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y CuO (0.85Ca, 0.15Sr, Cu) calentadas a 1150 °C, temperatura a la que las muestras se funden y dan origen al crecimiento de pequeñas plaquetas, las cuales muestran un lustre metálico, son frágiles y usualmente tienen pocas micras de espesor.

Otro método de preparación es el propuesto por Bin Okai²⁰, el cual parte de los materiales CaCO_3 , SrCO_3 y CuO mezclados en proporciones estequiométricas. Las muestras se tratan térmicamente en forma de pastillas a 820 °C durante 15 horas. Posteriormente, se muelen y empastillan y se sinterizan nuevamente a 1000 °C, durante 24 horas en flujo de oxígeno. De esta manera, para valores de $0.08 \leq x \leq 0.18$, se obtiene una perovskita como fase única.

Por su parte, M. T. Gambardella et al²¹, proponen que la fase puede ser preparada utilizando como reactivos CaO , SrCuO_2 y CuO_2 . Las sustancias se muelen y mezclan lo más uniformemente posible y se empastillan, colocándose dentro de tubos de sílica que son evacuados y sellados. Se sinteriza entre 800 y 900 °C por varias horas, obteniéndose los mejores resultados para temperaturas entre 850 y 880 °C. Además el producto se somete a un proceso de aireación a 1000 °C durante una hora para eliminar residuos de SrCO_3 . Adicionalmente a esta ruta, M.T. Gambardella et al. probó otro método para mejorar la cristalinidad del compuesto, siguiendo la ruta sintética por la reacción directa del óxido de cobre con carbonatos de calcio y estroncio en navetas de alúmina a 850 °C, en aire, con molidos frecuentes, para completar la reacción, fue necesario aerear la muestra a temperaturas de 1000 °C.

Adicionalmente, un método que resulta muy importante es la obtención de esta fase por medio de ablación por láser²². Con él, se han logrado obtener películas delgadas de unas cuantas capas atómicas, utilizando como blancos discos metálicos de calcio, estroncio y cobre en una atmósfera que contiene NO_2 a una presión de 10^{-5} bar. La fase obtenida por este método tiene una gran pureza, sin embargo lo costoso del equipo y la cantidad de muestra que se puede obtener, hacen que por ahora este método no sea ampliamente utilizado.

Finalmente, otro método ensayado es la síntesis a alta presión^{17,23}, la cual se lleva a cabo a 6 GPa, usando un aparato tipo Link. Los materiales iniciales son encapsulados y sellados en tubos de oro y tratados con calentamiento bajo presión, el tiempo de reacción es de 20 min. La síntesis a alta presión no puede eliminar pequeñas cantidades de otras fases presentes, aunque la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, se encuentra en mayor proporción. Los estudios a alta presión de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, tienen como objetivo introducir oxígeno en la red. Puesto que esta fase es una perovskita deficiente en oxígeno, es factible que pueda prepararse bajo presión una forma estructural de alta densidad, además de que la introducción de oxígeno en el eje *c*, puede cambiar esta estructura de tetragonal a ortorrómbica y, desde luego, modificar sus propiedades eléctricas.

1.3 ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA FASE $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

La fase en cuestión ha sido objeto de múltiples estudios, entre los que destacan la difracción de rayos X de monocristales. Por su importancia se mencionan los trabajos publicados por T. Siegrist⁹, y Roth et al,^{11,24}, quienes estudiaron por difracción de rayos X (DRX) esta fase, y otras relacionadas con ella, con diferente concentración de estroncio.

Para esta fase en particular, se realizó la caracterización de un mono cristal del material, en un difractómetro de cristal simple ENRAD-NONIUS CAD4. Los parámetros de red fueron determinados por medidas absolutas de valores de 2θ de 32 reflexiones en un intervalo de 50° a 65° , realizando los cálculos en una computadora NRCVAX. Los resultados obtenidos muestran que la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, presenta una celda tetragonal con un grupo espacial $P4/mmm$, $a=3.8611(2)\text{\AA}$, $c=3.1995(2)\text{\AA}$, con una distancia Cu-O de 1.931\AA y Ca(Sr)-O de 2.507\AA .

Por otro lado, se ha utilizado la técnica de espectroscopia infrarroja²⁵⁻³⁰, para caracterizar esta fase. Con ella, se ha encontrado que existen tres modos de vibración activos en el infrarrojo. El primero es un modo de estiramiento entre el cobre y el oxígeno (enlace Cu-O) a 580 cm^{-1} , el segundo es un modo de flexión entre Cu-O observado entre 350 cm^{-1} y 360 cm^{-1} . Finalmente, un tercer modo de vibración se asocia a un modo de movimiento traslacional de los átomos de Ca(Sr) contra la unidad CuO_2 , que se aprecia a 410 cm^{-1} .

Por su importancia destaca la técnica de reflexión de difracción de electrones de alta energía (RHEED)²², utilizada en el estudio de películas delgadas. Las observaciones de las oscilaciones de intensidad de RHEED, muestran un crecimiento de la capa $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$, en dos dimensiones, lo cual es de esperar en las capas cristalinas de este material. Por otro lado, esta técnica también muestra que la fase puede obtenerse en un intervalo relativamente amplio de concentraciones de Sr, desde $x=0$, hasta $x=0.5$. Sin embargo hay pequeñas diferencias estructurales con la variación de la concentración de estroncio. Además, la cristalinidad y la distribución de la película mejora con el incremento de la concentración de estroncio hasta un cierto límite, lo que se confirmó con los patrones de difracción de rayos X, que muestran que las películas con un alto contenido de estroncio presentan fases impuras. La alta concentración de estroncio, promueve la inclusión de átomos de oxígeno a

un sitio normalmente deficiente de oxígeno, debido al mayor tamaño del ion estroncio. El ion estroncio ocupa un sitio catiónico semejante al calcio, pero ahora, coordinado con doce átomos de oxígeno. Después el exceso de oxígeno, rompe el balance de carga y la alta concentración de estroncio conduce a la inestabilidad del sistema para formar otras fases. En este caso, la concentración apropiada de estroncio, viene determinada por el equilibrio del balance de carga dentro de la celda. Bajo estas condiciones experimentales, la concentración de estroncio óptimo cubre los intervalos de 10 a 20 %, esto es $x=0.1$ a $x=0.2$ en la fase $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$.

Finalmente, en ninguno de los libros, revistas o artículos consultados se encontró alguna publicación referente a la caracterización de las muestras fluoradas de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica para análisis químico, ESCA. Es de resaltar que por esta técnica se puede conocer los entornos electrónicos de los átomos, siendo de gran utilidad en estudios donde la sustitución o adición de otro tipo de átomo a la fase puede alterar los ambientes electrónicos de los átomos componentes de la fase original.

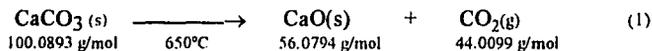
CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE SINTESIS Y CARACTERIZACION

II.1 SINTESIS DE LA FASE $Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO_2$

En este trabajo, la fase $Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO_2$ se preparó por reacción en fase sólida a alta temperatura a partir de la mezcla en proporciones estequiométricas de los compuestos carbonato de calcio, $CaCO_3$, carbonato de estroncio, $SrCO_3$, y óxido de cobre (II), CuO . La pureza de los compuestos fue de 99.950, 99.00 y 99.700% respectivamente. Los dos carbonatos son de la marca Strem Chemical Inc., mientras que el óxido es de la marca Aldrich. Las tres sustancias fueron sometidas a un análisis termogravimétrico, con un flujo de argón de 50 ml/min, con la finalidad de conocer su contenido de humedad, evaluar la temperatura óptima de secado y así, con las sustancias secas realizar las mezclas estequiométricas para obtener la fase desecada.

La figura 5 muestra dichos análisis, en ellos puede observarse que la pérdida de peso entre temperatura ambiente y 500 °C para las tres sustancias es prácticamente despreciable, por lo que su contenido de humedad o agua de cristalización no afecta de manera importante los cálculos. La descomposición química que sufre el carbonato de calcio, $CaCO_3$, al transformarse a óxido de calcio, CaO , se plantea mediante la reacción (1), mientras que el % de pérdida de peso teórico en dicho proceso se calcula según la ecuación 2.



$$\% \Delta P_{TEORICO} CaCO_3 - CaO = \frac{44.001 - 100.0893}{100.0893} * 100 = -56.03\% \quad (2)$$

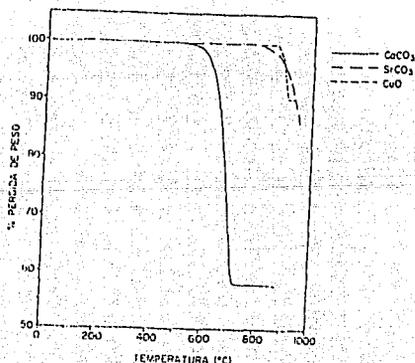
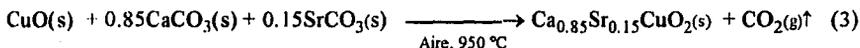


FIGURA 4 Análisis termogravimétrico de $CaCO_3$, $SrCO_3$ y CuO

Una descomposición similar le ocurre a el carbonato de estrocio, SrCO_3 , pero la pérdida de peso al transformarse en óxido es de $\Delta P=29.81\%$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Para la obtención de la fase, se tomaron 18.6766g de mezcla física, la cual consta de 2.2144g de SrCO_3 , 8.5076g de CaCO_3 y 7.954g de CuO , que corresponden a la décima parte de cada una de las sustancias para preparar 0.1 unidades formulars de esta fase. Como sabemos, de las tres sustancias presentes, los dos carbonatos se descomponen durante el tratamiento térmico de síntesis a $950\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, desprendiendo CO_2 , esta descomposición se representa por la reacción 3, la cual, representa la síntesis en aire del $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ a alta temperatura.



Para la reacción en fase sólida, 0.5g de la mezcla inicial se empastillaron a una presión de 1.5 ton/cm^2 y se sometieron a dos tratamientos térmicos de $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, con enfriamiento lento, moliendo, tamizando y reempastillando entre cada tratamiento. La presión de reempastillado fue de 2.4 ton/cm^2 . El color de la mezcla física era gris claro y la del producto final fue negro-grisáceo.

De los cálculos estequiométricos de la ecuación (3) se deduce que la pérdida de masa teórica al formarse el $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, a partir de nuestra mezcla física inicial, es de 23.56%. La tabla 1 muestra el % de pérdida de peso real (% Δ) que presentaron 8 pastillas durante los dos tratamientos térmicos a $950\text{ }^\circ\text{C}$, moliendo, tamizando y reempastillando entre cada tratamiento.

Tabla 1

% DE PERDIDA DE PESO (% Δ) DE LAS MUESTRAS DESPUES DE CADA TRATAMIENTO TERMICO

PASTILLA	P1 % Δ	P2 % Δ	P3 % Δ	P4 % Δ	P5 % Δ	P6 % Δ	P7 % Δ	P8 % Δ
1ER. TRAT. 950 °C	-24.20	-24.45	-24.28	-24.74	-24.24	-24.34	-24.30	-24.52
2DO. TRAT. 950 °C	-0.30	-0.41	-0.39	-0.16	-0.17	-0.30	-0.16	-0.38
PERDIDA TOTAL	-24.50	-24.86	-24.67	-24.90	-24.41	-24.64	-24.46	-24.90

El % de pérdida de peso real (% Δ) es ligeramente mayor que el teórico, esto se debe básicamente a las pequeñas pérdidas de masa que inevitablemente ocurren en las distintas etapas del procesamiento de las pastillas.

Después de los dos tratamientos térmicos, las muestras se analizaron por el método de difracción de rayos X en polvos para comprobar que se formó únicamente la fase deseada, el difractograma de la fase se presenta en el capítulo *III.3*.

II.2 FLUORACION DE LAS MUESTRAS

Las condiciones de fluoración a las que se sometieron las muestras, tanto en polvo como en pastillas, se resumen en la tabla 2. En ella, las presiones que aparecen son las presiones iniciales a 20 °C que se necesitan para alcanzar la presión de 1, 2, 3 y 4 bar a las temperaturas de experimentación. El cálculo se ha realizado suponiendo un comportamiento ideal del gas y aplicando la ley de Charles. Para todas las muestras el tiempo de reacción fue de 24 horas.

Tabla 2
CONDICIONES DE EXPERIMENTACION

TEMPERATURA PRESION	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
1 bar	0.785 bar	0.692 bar	0.619 bar	0.560 bar	0.511 bar
2 bar	1.571 bar	1.385 bar	1.239 bar	1.120 bar	1.022 bar
3 bar	2.357 bar	2.078 bar	1.858 bar	1.680 bar	1.534 bar
4 bar	3.142 bar	2.771 bar	2.477 bar	2.241 bar	2.045 bar

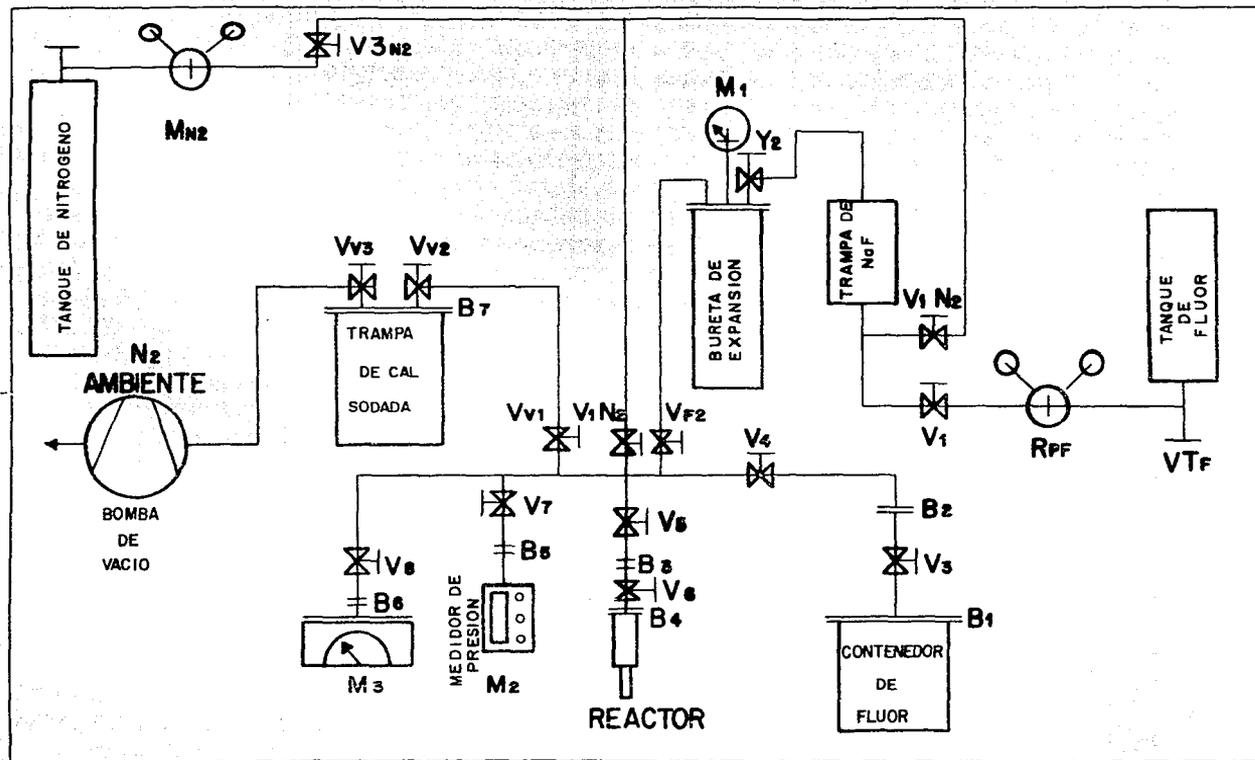
II.2.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA DE FLUORACION

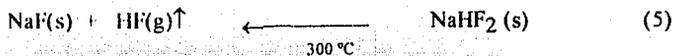
La figura 5 muestra el esquema del sistema de fluoración. Puesto que es peligroso trabajar con flúor, es necesario describir las partes de que consta el sistema, así como, su modo de operación.

Tubería: La tubería de que consta el sistema es de acero inoxidable con 15 válvulas de fuelle con cuerpo de monel y sellos metal-metal, las válvulas están soldadas a la línea, con soldadura de arco en atmósfera de argón.

Tanque de flúor: El tanque de flúor tiene una masa de flúor de 2.2 Kg a una presión de 28.14 Kg/cm² a 21 °C, con un volumen específico de 0.63619 Kg/m³ a la misma temperatura³¹. Cuenta además con una válvula y un regulador de presión que permite transvasar la cantidad necesaria de flúor. Tanto el tanque de flúor como el equipo que se menciona a continuación están contenidos en una campana de extracción.

Trampa de NaF: El flúor del tanque se hace pasar a través de una trampa de fluoruro de sodio, NaF, con la finalidad de eliminar el ácido fluorhídrico, HF, que el tanque tiene como impureza, producido por la hidrólisis del propio flúor en el proceso de llenado de los tanques. La reacción para la purificación del flúor a temperatura ambiente es la mostrada por la reacción 4, mientras que la reacción inversa para regenerar la trampa ocurre a 300°C, reacción 5.





Bureta de Expansión: Una vez que el flúor pasa por la trampa de NaF, se almacena en un contenedor llamado bureta de expansión. Finalmente, la bureta de expansión contiene flúor a baja presión y permite trabajar de una manera más segura en la zona de reacción.

Bridas: Representadas por dos pequeñas líneas perpendiculares a la tubería. Todas las bridas que tiene el sistema utilizan sellos de aluminio recocido y reblandecido por un tratamiento térmico a 450 °C, y son apretadas por medio de tornillos y tuercas.

Contenedor de flúor: Es un recipiente que se utiliza como reserva de flúor, cuando los experimentos requieren de una cantidad considerable del mismo.

Reactor: Es un recipiente de monel de 0.240 L con válvula y bridas. En la figura 7 se muestra un esquema de éste, así como del montaje de la muestra.

Manómetros: M₁, M₂ y M₃. La tabla 3 presenta la presión máxima de operación de cada manómetro en bars.

Tabla 3
UNIDADES DE PRESION

MANOMETRO	UNIDADES
M2	1.100 bar
M1 y M3	2.067 bar

Trampa de cal sodada: Es un recipiente de acero inoxidable que contiene una mezcla de óxido de calcio e hidróxido de sodio, CaO y NaOH, su función es atrapar el flúor remanente después de cada experimento de fluoración.

Tanque de nitrógeno: Es un tanque de nitrógeno seco y de alta pureza con un manómetro de válvula de aguja, MN₂, y una válvula de monel, que se utiliza para arrastrar el flúor remanente en el sistema después de cada operación a la trampa de cal sodada.

Bomba de vacío: Es una bomba mecánica de vacío, diseñada y construida especialmente para la operación con gases fluorados.

II.2.2 FLUORACION DE LA FASE $Cu_{0,85}Sr_{0,15}CuO_2$

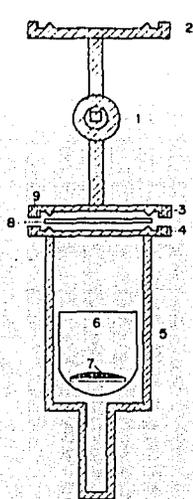
Una vez que se ha probado la hermeticidad en el sistema, se puede proceder a fluorar las muestras a las diferentes condiciones de presión y temperatura señaladas en la tabla 2. En el sistema sólo se introduce flúor a temperatura ambiente.

Como se señala en la tabla 2, la presión de flúor necesaria para cada condición experimental se introduce a la zona de reacción cuidadosa y gradualmente. Finalmente, una vez que se ha alcanzado la presión en el reactor, éste se aísla cerrando la válvula del mismo y se evacúa el flúor remanente del resto de la línea.

Para asegurarse que el flúor sea retirado de la línea del sistema, se procede a lavar la línea con nitrógeno seco de alta pureza, hasta una presión cercana a 1bar, y posteriormente evacuarlo. La operación se repite al menos tres veces. Finalmente, se cierra la válvula de vacío y se introduce nitrógeno a la línea hasta una presión de 0.8 bar.

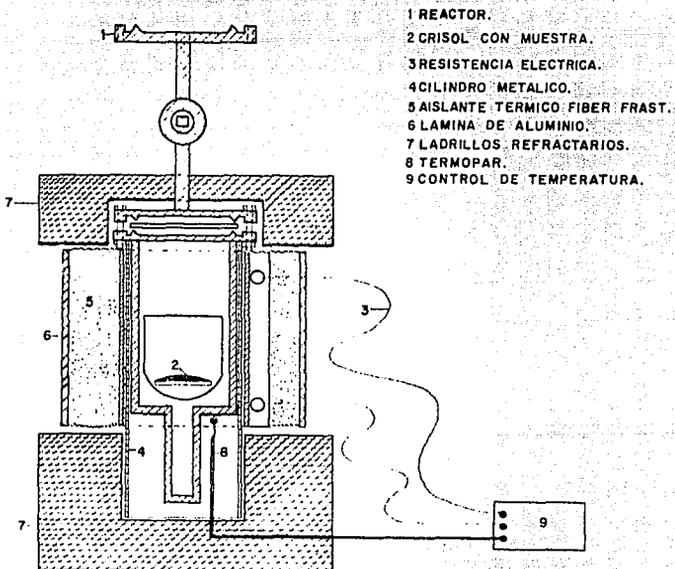
Una vez terminado el lavado de la línea, el reactor se somete a los distintos tratamientos térmicos de experimentación durante 24 horas. La figura 8 muestra el arreglo del reactor en dicho proceso. Al terminar, el reactor se deja enfriar hasta temperatura ambiente para poder evacuar el flúor remanente.

Concluido el tiempo de reacción y una vez frío el reactor, se procede a evacuar el nitrógeno de la línea de fluoración, abriendo la válvula de vacío. Una vez que la línea se encuentra en vacío, se cierra la válvula y se procede a abrir la válvula del reactor para determinar la presión remanente de flúor. Esta presión que se toma en el sistema, y que obviamente es menor que la que originalmente se encuentra en el reactor, se multiplica por un factor de expansión, determinado previamente con nitrógeno y con estos se consigue saber la presión real del reactor al final del experimento. La diferencia de presión antes y después de cada experimento nos da una primera información de la cantidad de flúor incorporado a la muestra. Finalmente, se procede a evacuar el flúor del sistema.



- 1 VALVULA.
- 2,3 y 4 BRIDAS.
- 5 CUERPO DEL REACTOR.
- 6 CRISOL DE PLATINO.
- 7 MUESTRA
- 8 SELLO DE ALUMINIO RECOCIDO.
- 9 ORIFICIO DE APRIETE.

Figura 6. Reactor y montaje de la muestra



- 1 REACTOR.
- 2 CRISOL CON MUESTRA.
- 3 RESISTENCIA ELECTRICA.
- 4 CILINDRO METALICO.
- 5 AISLANTE TERMICO FIBER FRAST.
- 6 LAMINA DE ALUMINIO.
- 7 LADRILLOS REFRACTARIOS.
- 8 TERMOPAR.
- 9 CONTROL DE TEMPERATURA.

Figura 7. Arreglo del reactor durante el tratamiento térmico.

II.3 METODOS DE CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS FLUORADAS.

II.3.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO, (ATG)³².

Como parte del proceso de caracterización, las muestras fluoradas se sometieron a un análisis termogravimétrico, (ATG). El tratamiento térmico se realizó entre temperatura ambiente y 1000 °C, con un flujo de argón de 50 ml/min. y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, registrándose los cambios de peso de las muestras en función de la temperatura. El equipo utilizado fue una termobalanza Dupont modelo 951.

Para su estudio sistemático los termogramas se agruparon por familias, fijando la temperatura de fluoración y cambiando la presión, (figuras 13-15). Adicionalmente, se presenta otra familia de termogramas (figura 16), que muestra el efecto de la temperatura a una presión de fluoración constante de 3000 mbar. En todos los casos, junto a cada familia de termogramas, se incluye el de la muestra original con fines comparativos. La discusión amplia sobre esta técnica se presenta en el capítulo **III.2**.

II.3.2 DIFRACCION DE RAYOS X, (DRX) POR EL METODO DE POLVOS^{11,24,33}.

La técnica empleada para la caracterización estructural de las muestras, fue la difracción de rayos X por el método de polvos. Para el análisis se utilizó un difractómetro SIEMENS D500, operándose con un voltaje de 30 kV y 20 mA de corriente, usando la radiación $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), con una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$. Los espectros obtenidos se analizaron utilizando el programa SOCABIM V.2. La desviación estándar del equipo es $\pm 0.002\text{\AA}$.

Los análisis de los patrones de difracción de rayos X se enfocaron básicamente en tres aspectos. El primero consistió en estudiar el efecto de las variables experimentales (presión y temperatura de fluoración) sobre la muestra; el segundo incluyó al cálculo de los parámetros de red de la fase fluorada, mientras que el tercero se refirió al estudio de las muestras fluoradas después de someterlas a tratamientos térmicos de 300, 600 y 1000 °C. Las figuras 17-28, presentan los patrones de difracción de rayos X, mientras que una discusión amplia sobre cada uno se da en el capítulo **III.3**.

II.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA, (IR)²⁵⁻³⁰.

Las muestras original y fluoradas a las distintas condiciones experimentales, fueron sometidas a un análisis por espectroscopia infrarroja, en un espectrómetro Nicolet modelo 55X FTIR, las muestras se tomaron en polvo montadas sobre ventanas de KBr, entre 300 y 1500 cm^{-1} , los datos obtenidos fueron analizados en una estación de trabajo 680 con el programa SX FTIR, V. 5.01.

Para comparar los espectros obtenidos a una temperatura fija variando la presión de fluoración, las muestras se han agrupado en familias en donde se ha fijando la temperatura

de fluoración y se ha variado presión de fluoración. En el capítulo *III.4* se presenta la discusión de los resultados obtenidos por esta técnica, mientras que en las figuras 29-33 se presenta el resumen de dichos resultados.

II.3.4 ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA PARA ANALISIS QUIMICO, (ESCA)³⁴⁻⁴⁶.

Las muestras se analizaron en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer, con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. Para su análisis las muestras se colocaron sobre soportes a 60° con respecto a la vertical. A todas las muestras se les aplicó una erosión superficial durante 10 minutos, utilizando un haz de iones de argón, Ar⁺, con 4kV, con una presión parcial de Ar de 10 mPa. La región erosionada fue de 5X5 mm². Posteriormente, las muestras se analizaron con la radiación X K α 1 de Mg (1253.6 eV). Los análisis fueron realizados en un vacío de 10⁻⁹ Torr.

Para la deconvolución de picos se utilizó el programa Peakfit™, versión 3, 1990, de Jandel Scientific.

El análisis detallado de los resultados obtenidos por esta técnica se presentan en el capítulo *III.5*, mientras que en las figuras 34-42 se presentan las gráficas para comparar el análisis espectral de cada elemento por deconvolución, fijando la temperatura de fluoración en 150 °C y variando la presión.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.1 CALCULO DE LA MASA DE FLUOR INCORPORADO EN LAS MUESTRAS

La masa de flúor que reacciona con las muestras a las diferentes condiciones de presión y temperatura, se estimó por tres métodos diferentes. El primero, al que llamamos *método de caída de presión*, está basado en la medición de la presión del reactor antes y después de cada experimento. La cantidad de flúor consumido en el proceso se calcula, mediante la ecuación general de gas ideal, a partir del valor absoluto del cambio de presión.

El segundo método indicado como *método gravimétrico*, consiste en pesar las muestras antes y después de cada experimento, atribuyendo la ganancia de peso de las mismas a la incorporación de flúor.

Finalmente, un tercer método consiste en realizar un análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras fluoradas. Con él se obtiene la pérdida de masa como resultado del tratamiento térmico de la muestra. Para poder comprender las ventajas o desventajas que ofrece cada método, discutiremos a continuación cada uno de ellos.

Método de caída de presión. La caída de presión en el reactor durante el proceso de fluoración debería ser en principio proporcional a la cantidad de flúor incorporado a la muestra, sin embargo, debe tenerse en cuenta que la interacción del flúor con la misma es compleja. Durante el proceso de fluoración, el flúor puede sustituir átomos de oxígeno en la red del compuesto, penetrar hacia sitios intersticiales, reaccionar con ciertas especies químicas superficiales de las muestras (grupos OH^- o agua) o bien quedar fisisorbido o quimisorbido en el material. Como resultado de estas interacciones pueden formarse especies volátiles tales como O_2 , HF, OF_2 etc., que producirían un incremento en la presión de la fase gaseosa. Por lo tanto, la presión del reactor al final del experimento, representa el efecto total de al menos estos procesos opuestos entre sí, uno de consumo de flúor que tiende a reducir la presión y otro de producción de volátiles que tienden a aumentarla. Consecuentemente, suponer que la presión del reactor al final del experimento representa fielmente la presión residual del flúor, es una suposición que puede aceptarse sólo como una aproximación, aunque tiene un fuerte valor indicativo del grado de incorporación del flúor

Método gravimétrico. Los argumentos anteriores también son válidos para las determinaciones gravimétricas. En este caso, la diferencia de peso entre la muestra original y fluorada no representa el peso del flúor incorporado, sino la diferencia entre éste y el peso de los volátiles producidos. Por lo anterior, tampoco es estrictamente correcto el asignar el cambio de peso de la muestra al flúor incorporado y esta suposición debe tomarse con las mismas precauciones que en el caso anterior. Sin embargo, la ventaja que brinda este método es la facilidad con la cual se puede realizar la medición del cambio de peso al final de cada experimento.

Método termogravimétrico. Finalmente, un tercer método consiste en realizar un análisis termogravimétrico, TGA, de las muestras fluoradas. Con él se obtiene la pérdida de masa como resultado del tratamiento térmico de la muestra, entre temperatura ambiente y 700 °C. y el cambio de masa se atribuye a la pérdida parcial del flúor incorporado. Es por tanto un método que no proporciona información del flúor total incorporado, sino solamente de la fracción que sale por efecto térmico. Por esta razón, los valores obtenidos son siempre significativamente menores con respecto a los otros métodos. La utilidad de estos datos se relaciona con la posibilidad de cuantificar el valor del flúor incorporado a la red, por la diferencia entre la masa de flúor incorporado según los datos gravimétricos y la masa de flúor desprendido por efecto del tratamiento térmico de las muestras fluoradas.

Considerando las limitaciones que sobre los métodos de cuantificación de flúor se han comentado y a fin de poder comparar los resultados obtenidos por ellos, se han graficado los miligramos de flúor absorbidos por gramo de muestra, fijando la temperatura y variando la presión de fluoración, para cada uno de los métodos. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

En la tabla 4 y figura 8, se presentan los resultados obtenidos para las muestras fluoradas a 150 °C; entre 1000 y 4000 mbar; puede apreciarse que a medida que la presión aumenta, la masa del flúor incorporado tiende también a aumentar, especialmente en el ensayo a 4000 mbar.

TABLA 4
EFECTO DE LA PRESION A 150°C

	TEMP. (°C)	PRES. (mbar)	TGA	GRAV.	PRESION
			INC. PESO mgF	INC. PESO mgF	INC. PESO mgF
SR15B21F	150	1000	0.596	4.115	6.596
E19	150	2000	17.800	7.53	7.49
B9F4	150	4000	29.00	28.87	44.21

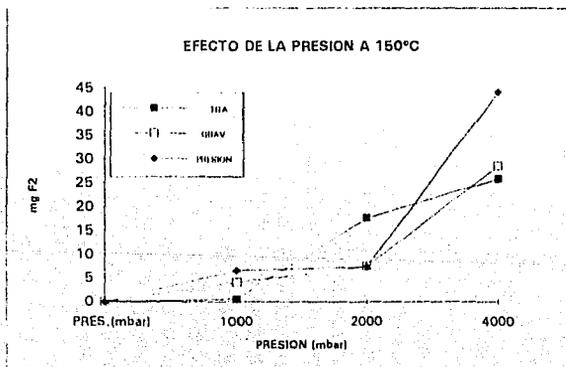


FIGURA 8 Efecto de la presión de fluoración a 150 °C.

En la tabla 5 y figura 9, se resumen los miligramos de flúor para las muestras fluoradas a 200 °C entre 1000 y 4000 mbar. El aumento de 50 °C de temperatura en este caso, si parece tener un gran efecto sobre la cantidad del flúor incorporado a las muestras, independientemente de qué método se utilice para evaluarlo. Se observa claramente que la cantidad de flúor determinada por termogravimetría siempre es la menor, mientras que los otros dos métodos presentan una mayor cantidad de flúor incorporado.

TABLA 5

EFFECTO DE LA PRESION A 200°C

	TEMP. (°C)	PRES. (mbar)	TGA	GRAV.	PRESION
			INC. PESO mgF	INC. PESO mgF	INC. PESO mgF
B10F1	200	1000	32.499	73.425	52.44
B10F2	200	2000	33.300	125.97	109.02
E4	200	4000	75.37	177.595	142.475

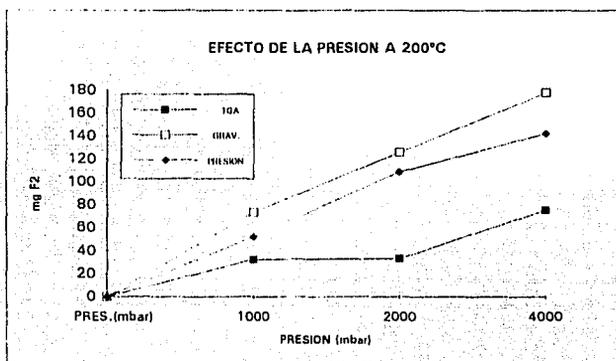


FIGURA 9 Efecto de la presión de fluoración a 200 °C.

En la tabla 6 y figura 10, se presentan los resultados para las muestras fluoradas a 250 °C entre 1000 y 4000 mbar. En este caso se observa igualmente un aumento de la masa de fluor incorporado aunque no tan notable como al pasar de 150 a 200 °C. La comparación de los valores relativos obtenidos por cada método es similar al caso anterior.

TABLA 6

EFFECTO DE LA PRESION A 250°C

	TEMP. (°C)	PRES. (mbar)	TGA	GRAV.	PRESION
			INC. PESO mgF	INC. PESO mgF	INC. PESO mgF
E1	250	1000	24.400	58.63	54.1
E2	250	2000	39.500	141.77	122.17
E5	250	4000	127.82	344.185	240.96

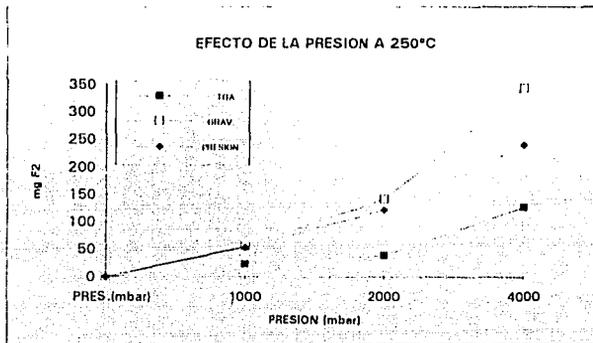


FIGURA 10 Efecto de la presión de fluoración a 250 °C.

Con los resultados obtenidos para todas las muestras fluoradas entre 1000 y 4000 mbar de presión de flúor y temperaturas de 150 hasta 250 °C, puede apreciarse a nivel global que cuando la temperatura y presión de fluoración aumentan se da un incremento importante en la cantidad de flúor incorporado en las muestras. Por otro lado, es evidente que la masa de flúor determinada por cada uno de los métodos varía sustancialmente para las mismas condiciones experimentales. Dado que para cada una de las condiciones de fluoración estudiadas se hizo un solo ensayo, no es posible hacer una estimación de error experimental de estas estimaciones. Sin embargo, si es posible mejorar la confiabilidad de los resultados si para cada condición experimental se hace un promedio de las masas de flúor incorporadas por los métodos gravimétrico y caída de presión y además se consideran las sensibilidad en la medición para cada método. Los resultados se presentan en la tabla 7 y figura 11. Como lo muestra la gráfica, por éste método, se puede intuir la tendencia que tienen las muestras a fijar una mayor cantidad de flúor a medida la temperatura y presión aumentan, este efecto se hace más evidente al combinarse altos valores de temperatura y presión. Por otro lado, también muestra un intervalo más amplio del flúor incorporado a las muestras.

TABLA 7
PROMEDIO DE LAS MASAS DE FLUOR INCORPORADO POR LOS METODOS GRAVIMETRICO Y CAIDA DE PRESION

PRES.(mbar)	PROM. 150°C	PROM.200°C	PROM.250°C
1000	5.37	62.93	65.38
2000	7.51	117.5	131.97
4000	36.44	160	292.56

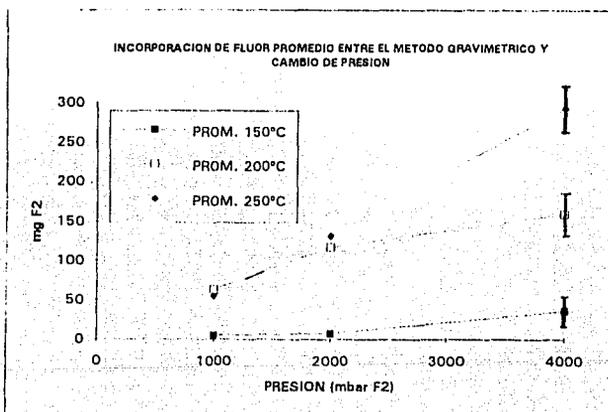


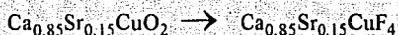
FIGURA 11 Miligramos de flúor promedio entre los métodos de caída por presión y gravimétrico.

Para profundizar en el estudio de los resultados anteriores, se presenta a continuación un análisis de los resultados con el fin de tener una aproximación de la estequiometría de los productos obtenidos. Para esto, se presenta en la tabla 8 la masa de flúor obtenida promediando los métodos gravimétrico (MG) y caída de presión (MCP) a las diferentes condiciones experimentales, así como el cálculo del flúor incorporado por ambos métodos. La exactitud de las estequiometrías de los compuestos fluorados obtenidos, es aproximada, debido a las consideraciones que sobre la determinación de masa de flúor por cada método se han comentado.

Si suponemos que la masa de flúor determinada por el promedio del método gravimétrico y por caída de presión representa el flúor total incorporado y que el determinado por TGA corresponde al flúor superficial o menos amarrado a la red, entonces la diferencia entre ambos valores representaría al flúor fijado a la red. Esta diferencia de valores se representa en la tabla 8 como moles de flúor incorporado por unidad formular de la fase.

Para calcular las estequiometrías de las fases fluoradas se supone que, a causa de la neutralidad eléctrica que debe mantenerse en el proceso de sustitución oxígeno-flúor, cada átomo de oxígeno sustituido implica la adición de dos átomos de flúor.

Finalmente, el porcentaje de sustitución se deduce a partir de la estequiometría obtenida para cada fase fluorada, teniendo en cuenta que en una hipotética sustitución total del oxígeno, la composición de la fase experimental sería el siguiente cambio:



Del análisis de la tabla 8 se hace evidente que no existe siempre una clara correlación entre las condiciones experimentales y el porcentaje de sustitución obtenido; sin embargo, sí parece existir una tendencia en esa dirección. Los resultados que quedan fuera de esta tendencia expresan la dificultad de obtener condiciones repetitivas en el intervalo experimental en el que se trabajó. Los datos de difracción de rayos X, que se presentan más adelante, indican que las muestras fluoradas a 250 °C y 3000-4000 mbar sufren una clara pérdida de cristalinidad, mientras que en las condiciones más suaves (150 °C y 1000-4000 mbar de F₂) la cristalinidad de las muestras se mantiene sin cambios apreciables. Combinando dichos resultados con los del porcentaje de sustitución, podemos decir que el valor límite para la sustitución oxígeno-flúor es cercano al 20%. El sobrepasar este valor tendría como consecuencia la formación de nuevas fases fluoradas distintas de la original.

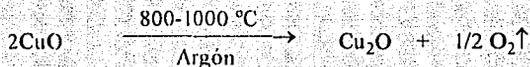
En las muestras fluoradas a 200 °C entre 2000 y 4000 mbar, parece existir un efecto de saturación, el cual aparentemente se ve superado cuando la temperatura aumenta hasta 250 °C. De existir este efecto, podría esperarse que las muestras fluoradas a estas condiciones presentarían inhomogeneidades, como se verá más adelante al analizar los patrones de difracción de rayos X, las muestras presentan otras fases a medida que las condiciones de presión y temperatura aumentan.

TABLA 8
INCORPORACION DE FLUOR Y GRADO DE SUSTITUCION O-F

Condiciones experimentales	mgF/g muestr. $\Delta P = (MG + MCI) / 2$	mgF/g muestr. (ATG)	molF/ formula ΔP molar	molF/formula (ATG)	molF/formula (ΔP molar - ATG)	% sustitucion	estequiometria
150°C/1000mbar	4.115	0.596	0.031	0.0044	0.027	0.675	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.980}F_{0.027}$
150°C/2000mbar	7.53	17.8	0.0566	0.1340	- 0.0774	-----	-----
150°C/3000mbar	5.88	13.18	0.0442	0.0990	- 0.0548	-----	-----
150°C/4000mbar	28.67	26.00	0.2115	0.1953	0.0162	0.405	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.9919}F_{0.016}$
200°C/1000mbar	73.43	32.499	0.552	0.244	0.308	7.70	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.846}F_{0.0308}$
200°C/2000mbar	125.97	33.3	0.946	0.250	0.696	17.4	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.652}F_{0.696}$
200°C/3000mbar	71.62	56.81	0.538	0.427	0.111	2.77	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.944}F_{0.111}$
200°C/4000mbar	177.60	75.37	1.334	0.566	0.768	19.2	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.616}F_{0.768}$
250°C/1000mbar	24.4	56.63	0.18332	0.4255	- 0.2422	-----	-----
250°C/2000mbar	141.77	39.5	1.065	0.297	0.768	19.2	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.616}F_{0.768}$
250°C/3000mbar	230.22	87.11	1.730	0.654	1.076	26.90	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.462}F_{1.076}$
250°C/4000mbar	344.17	127.82	2.586	0.960	1.626	40.65	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}O_{1.187}F_{1.626}$

III.2 RESULTADO DE LOS ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS (TGA)

La figura 12, presenta el termograma de la muestra original y los análisis termogravimétricos de las muestras fluoradas a 150 °C, con presiones desde 1000 hasta 4000 mbar de flúor. Como puede apreciarse entre temperatura ambiente y aproximadamente 600 °C hay un comportamiento claramente diferenciado entre la muestra original y las fluoradas. En la muestra original no se observa ninguna pérdida de masa en este intervalo, mientras que las muestras fluoradas sí experimentan una pérdida que es tanto mayor cuanto más alta es la presión de fluoración, alcanzándose un valor máximo de 4% de pérdida de peso para la muestra fluorada a 4000 mbar. La diferencia en el comportamiento puede atribuirse a la pérdida de flúor de las muestras fluoradas por efecto del tratamiento térmico, según se mencionó en el apartado anterior. Las mismas muestras entre 700 y 1000 °C presentan en todos los casos una pérdida de peso próxima al 5%. Esta caída corresponde a una transformación $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ en un medio inerte como lo es la atmósfera de argón. En este caso, el cobre presenta la propiedad de dismutarse en presencia de argón, la descomposición del óxido de cobre a alta temperatura, se representa mediante la siguiente ecuación:



Mientras que la reacción opuesta ocurre, si a alta temperatura, la atmósfera es rica en oxígeno.

Por otro lado, la figura 13, presenta a las muestras fluoradas a 200 °C, en condiciones de presión semejantes a las anteriores. En esta familia de termogramas se pueden distinguir diferentes comportamientos según los intervalos de temperatura. Entre temperatura ambiente y aproximadamente 500 °C, se observa una pérdida continua de masa, atribuible como en el caso anterior a la pérdida de flúor, pero ahora con dos pendientes distintas que nos indican la posible presencia de dos procesos de pérdida de flúor térmicamente diferenciables, lo que a su vez nos indicaría la existencia de al menos dos tipos de flúor con grados diferentes de unión a la estructura original. El primero de ellos podría ser un flúor adsorbido superficialmente, dada la baja temperatura de desorción (ambiente-180 °C), mientras que el segundo podría considerarse como flúor intersticial con un mayor grado de unión a la estructura (desorción entre 180 y 400 °C). El máximo acumulado de pérdida de masa en esta etapa es cercano al 5%. Se observa con mayor claridad dos etapas de pérdida de masa abajo de 500 °C. Entre 500 y 800 °C las muestras parecen estabilizarse, siendo la pérdida de masa en esta zona muy pequeña respecto a la anterior. Finalmente, en la última zona comprendida entre 700 y 1000 °C, el comportamiento es más complejo que el descrito para las fluoraciones a 150 °C.

En la tabla 9 se presenta en forma resumida los intervalos de descomposición de las muestras fluoradas a 150 y 200 °C. En términos generales se observa que las temperaturas de inicio y término de la transformación tienden a incrementarse, especialmente en las condiciones intermedias de presión y temperatura de fluoración (150°C/3000-4000 mbar y 200°C/1000-2000 mbar), lo que nos habla de una mayor estabilidad térmica de las muestras dentro de un intervalo medio de incorporación de flúor.

TABLA 9.
INTERVALO DE TEMPERATURA PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE MUESTRAS
FLUORADAS A DIFERENTES CONDICIONES DE PRESION

CONDICIONES DE FLUORACIÓN mbar/ °C	INTERVALO DE DESCOMPOSICION °C
ORIGINAL	819-900
1000/150	822-896
2000/150	809-890
3000/150	857-946
4000/150	889-935
1000/200	884-933
2000/200	861-924
3000/200	869-923
4000/200	846-907

La figura 14, presenta los termogramas obtenidos a 250 °C y a las presiones señaladas anteriormente. En esta familia, nuevamente se distinguen varias zonas de transición, pero los límites de temperatura entre ellas no están tan claramente definidos, lo que hace mas difícil visualizar cada zona. En una primera aproximación se distingue una zona entre temperatura ambiente y 250 °C, otra entre 250 y 500 °C, la tercera entre 500 y 800 °C y, finalmente, la cuarta entre 800 y 1000 °C. La caída máxima acumulada hasta los 700 °C es de aproximadamente 12%. La complejidad de estos últimos análisis termogravimétricos, es un reflejo de la complejidad creciente del proceso de fluoración en las condiciones experimentales más severas. En efecto, el termograma de la muestra fluorada a 250 °C y 4000 mbar muestra múltiples descomposiciones, que confirma lo anterior. Como se verá más adelante, al presentar los patrones de difracción de rayos-X, las condiciones severas de fluoración llegan a desestabilizar la fase original dando lugar a fases amorfas y nuevas fases cristalinas de fluoruros metálicos binarios.

Por último, la figura 15, muestra los termogramas de las muestras fluoradas a una presión constante de 3000 mbar de flúor y a diferentes temperaturas. Como puede verse, las muestras fluoradas entre 150 y 200 °C aunque con ligeras diferencias, presentan una caída de peso casi continua desde temperatura ambiente hasta 700 °C, donde parecen estabilizarse hasta la zona de descomposición térmica entre 800 y 1000 °C. Sin embargo, la muestra fluorada a 250 °C, presenta un comportamiento térmico distinto, especialmente en la zona considerada como de pérdida del flúor intersticial (200-500 °C), lo que podría indicar que el incremento de temperatura favorece la incorporación de flúor a nivel intersticial en relación con el flúor superficial.

En términos generales puede interpretarse de estos estudios termogravimétricos lo siguiente:

- a) El incremento en la temperatura y la presión de fluoración aumentan proporcionalmente la cantidad de flúor incorporado a las muestras.
- b) El flúor incorporado en las muestras parece tener tres diferentes grados de interacción con la estructura: *i)* flúor superficial o débilmente ligado (que se elimina entre temperatura ambiente y 180 °C); *ii)* flúor de tipo intersticial o medianamente ligado (se elimina entre 200 y 500 °C), es proporcionalmente más abundante al aumentar la temperatura y presión de fluoración; *iii)* flúor sustitucional, ocupando los sitios del oxígeno, cuya presencia se infiere de los cambios observados en las temperaturas de dismutación del cobre (reducción $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$) y se demuestra más adelante al estudiar los patrones de difracción de rayos X de las muestras fluoradas tratadas térmicamente analizando la naturaleza de los productos de descomposición. En general el aumento de la temperatura y de la presión de fluoración parecen aumentar la cantidad relativa de flúor más fuertemente ligado a la estructura.
- c) Dentro de un cierto intervalo de incorporación de flúor a la red, se observa un aumento de la estabilidad térmica de la fase.

Figura 12

Análisis termogravimétrico de las muestras $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ fluoradas a 150 °C con presiones variables de 1000 a 4000 mbar.

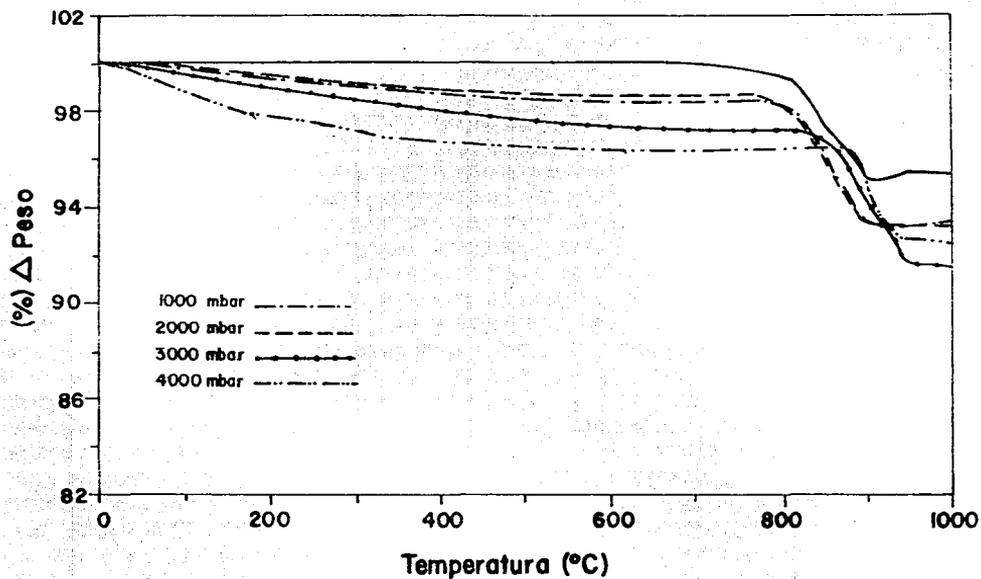


Figura 13

Análisis termogravimétrico de las muestras $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ fluoradas a 200 °C con presiones variables de 1000 a 4000 mbar.

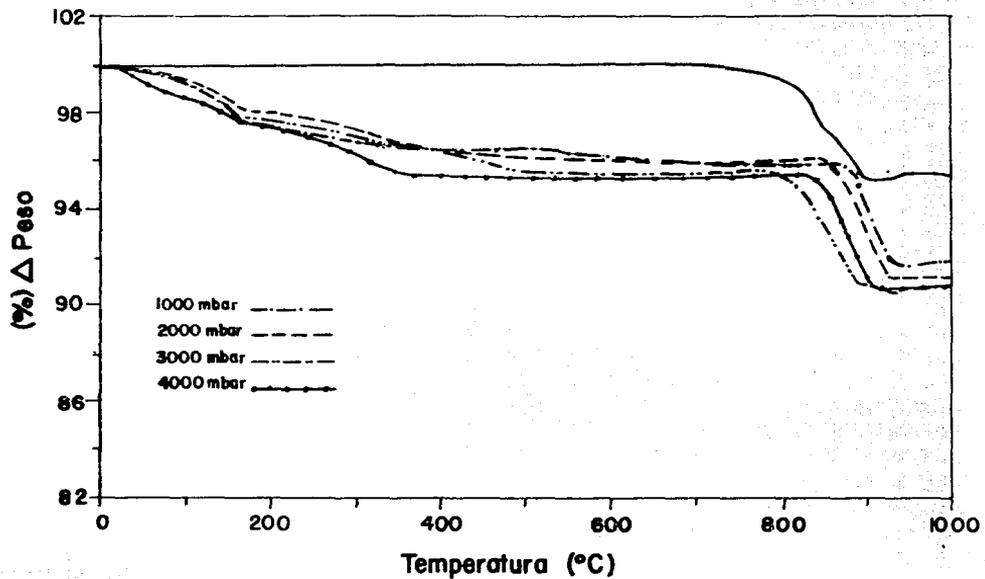


Figura 14

Análisis termogravimétrico de las muestras $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ fluoradas a 250 °C con presiones variables de 1000 a 4000 mbar.

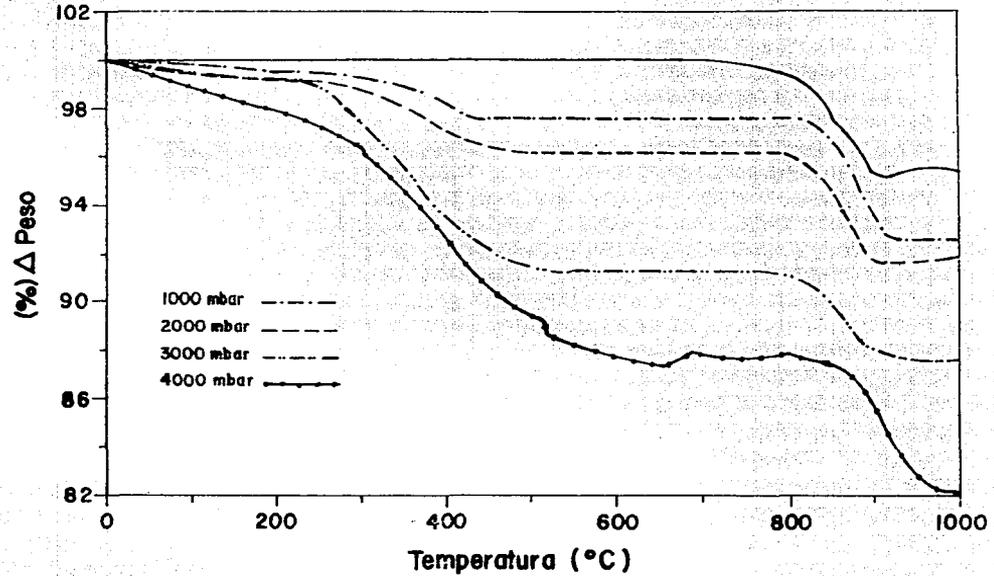
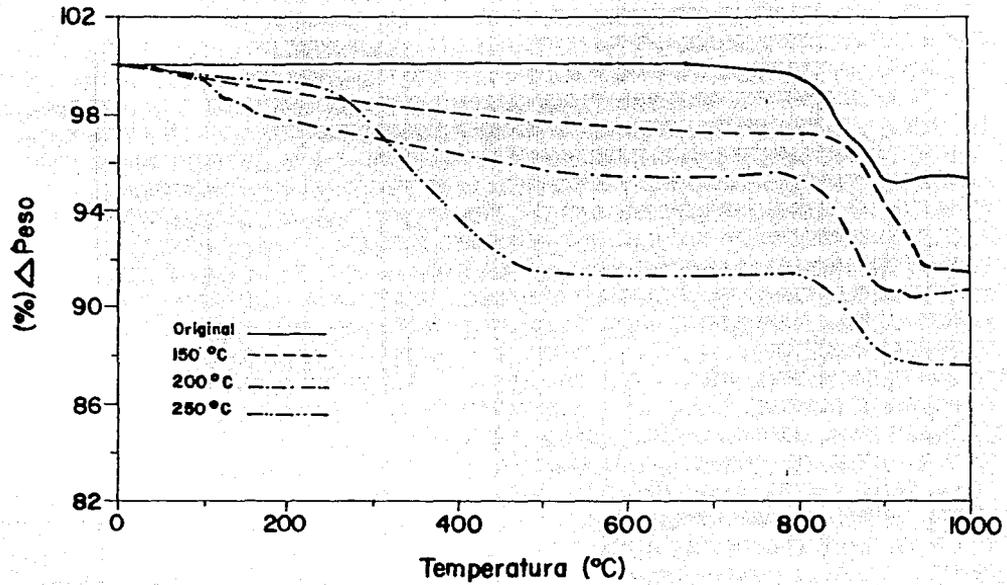


Figura 15

Análisis termogravimétrico de las muestras $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ fluoradas a 3000 mbar de F_2 a temperaturas variables de 150, 200 y 250 °C.



III.3 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX) POR EL METODO DE POLVOS.

III.3. ANALISIS DE LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS FLUORADAS

Roth et al²⁴, estudiaron la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ posee una celda tetragonal con un grupo espacial P4/mmm cuyos parámetros de red son $a= 3.87611 \text{ \AA}$ y $c=3.1995 \text{ \AA}$. Siegrist et al⁹, reportan una fase muy similar cuya fórmula es $\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_2$, la cual posee el mismo tipo de arreglo estructural, pero los parámetros en este caso son $a= 3.8611(2) \text{ \AA}$ y $c= 3.1995 \text{ \AA}$. Los valores para ambos casos fueron calculados y refinados a partir de los datos de difracción de un monocristal. La figura 16 muestra el espectro de difracción de rayos X por el método de polvos de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ indexado, obtenido en este trabajo.

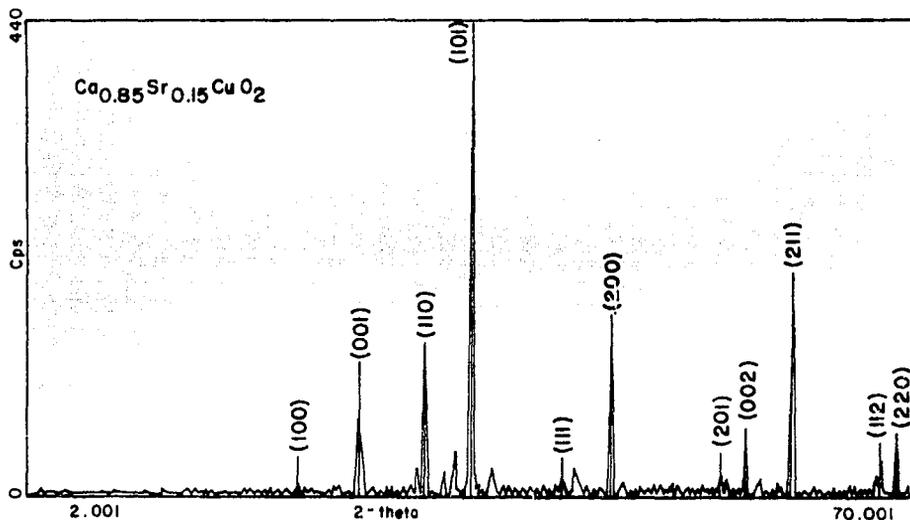


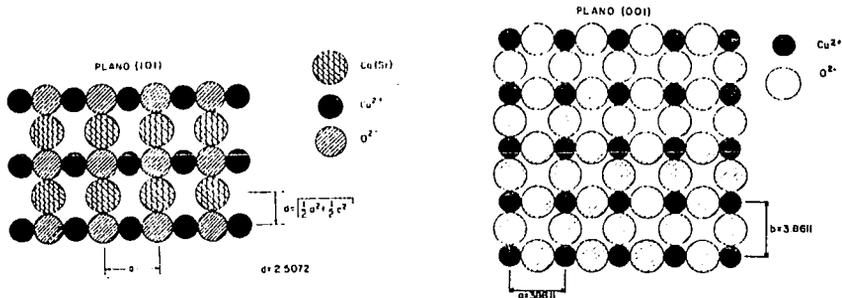
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X por el método de polvos de la fase $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$.

En la tabla 10, se encuentran algunas de las distancias e intensidades correspondientes a los máximos de difracción de la muestra obtenida. Las distancias han sido corregidas por el estándar interno. También se presentan los valores reportados experimental y teóricamente para esta fase^{47, 11}, así como los planos correspondientes asignados a los máximos de difracción.

TABLA 10
DISTANCIAS E INTENSIDADES DE PATRONES DE DIFRACCION OBSERVADOS
Y OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA LA FASE $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$

d experim. este trab.	d observ. ref. 47	d teórico ref. 11	I/I ₀ experim. este trab.	I/I ₀ observ. ref 47	h k l ref. 11
3.8754	3.8814	3.8640	3	8	(1 0 0)
3.2196	3.2230	3.2163	17	28	(0 0 1)
2.7367	2.7328	2.7323	32	22	(1 1 0)
2.4730	2.4703	2.4720	100	100	(1 0 1)
2.0860	2.0823	2.0823	4	8	(1 1 1)
1.9327	1.9309	1.9320	39	35	(2 0 0)
1.6536	1.6553	1.6562	4	9	(2 0 1)
1.6068	1.6084	1.6081	15	13	(0 0 2)
1.5218	1.5225	1.5222	48	23	(2 1 1)
1.3847	1.3854	1.3859	8	11	(1 1 2)
1.3659	1.3663	1.3661	13	13	(2 2 0)

El análisis comparativo de los datos en la tabla anterior, nos permite concluir que la muestra sintetizada corresponde a la fase reportada, y por lo tanto, todos los cambios que sufra la muestra durante los tratamientos de fluoración, podrán atribuirse al efecto del flúor sobre la misma. Las figuras 17 y 18 muestran la distribución espacial de los diferentes átomos en los planos (101) y (001). En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los patrones de difracción obtenidos para cada muestra junto con el silicio, Si, utilizado como estándar interno.



Figuras 17 y 18. Distribución espacial de los diferentes átomos en los planos (101) y (001)

En la figura 19, se muestra el conjunto de patrones de difracción obtenidos para muestras fluoradas a 150 °C con presiones de 1000 hasta 4000 mbar de flúor. Los valores de las intensidades relativas de los máximos de difracción indexados para estas muestras se presentan en la tabla 11. Como puede verse, en todos los casos el máximo de difracción corresponde al plano (101), el cual, según se aprecia en la figura 18, corresponde al plano de máxima densidad planar en la estructura. También es claro que a medida que la presión de fluoración aumenta, la intensidad en el máximo de difracción del plano (001), que corresponden al planos (CuO)₀₀, y el plano (002), que corresponde al plano Ca(Sr), presentan la tendencia a disminuir, esta disminución se da prácticamente desde el inicio a la presión más baja y se mantiene en un valor bajo, aún cuando se aumente la presión, mientras que en los otros planos la intensidad parece mantenerse. Lo anterior indica que el flúor afecta preferencialmente a estos planos. Finalmente, en la parte inferior de cada columna se presenta la suma de las intensidades de los máximos, los cuales, nos dan información acerca del grado de cristalinidad de las muestras, los resultados reflejan que a estas condiciones de fluoración, la cristalinidad de las muestras se mantiene.

TABLA 11
Intensidad relativa de las muestras fluoradas (150 °C, 1000-4000 mbar de F₂)

PLANO	ORIGINAL	1000/150	2000/150	3000/150	4000/150
(100)	1.55	0.00	1.79	1.96	1.45
(001)	33.99	57.11	14.47	22.52	12.35
(110)	26.43	29.31	25.15	25.51	30.80
(101)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(111)	1.46	2.65	1.45	1.65	1.78
(200)	38.61	35.63	35.26	32.13	39.15
(201)	3.25	4.46	4.16	3.49	3.38
(002)	27.00	11.74	12.00	18.00	11.40
(211)	30.37	36.76	33.78	30.41	37.00
(112)	8.04	7.14	7.72	6.84	7.50
(220)	8.50	10.98	9.12	9.38	11.65
SUMA %I	279.0	295.8	246.9	251.9	256.5

En la figura 20, se presentan los patrones de difracción correspondientes a 200 °C a las mismas presiones. Como puede verse, el efecto de la presión es similar al caso anterior, la intensidad en los máximos de difracción en los planos (001) y (002) disminuye nuevamente independientemente de la presión. La cristalinidad en las muestras parece mantenerse, sin embargo, hay indicios de amorfización con un ligero inicio de formación de otras fases, las cuales son apenas apreciables. La tabla 12 presenta la intensidad de los máximos de difracción de las muestras fluoradas a estas condiciones así como la suma de las intensidades de los máximos de difracción. La muestra fluorada a 4000 mbar de presión presenta un

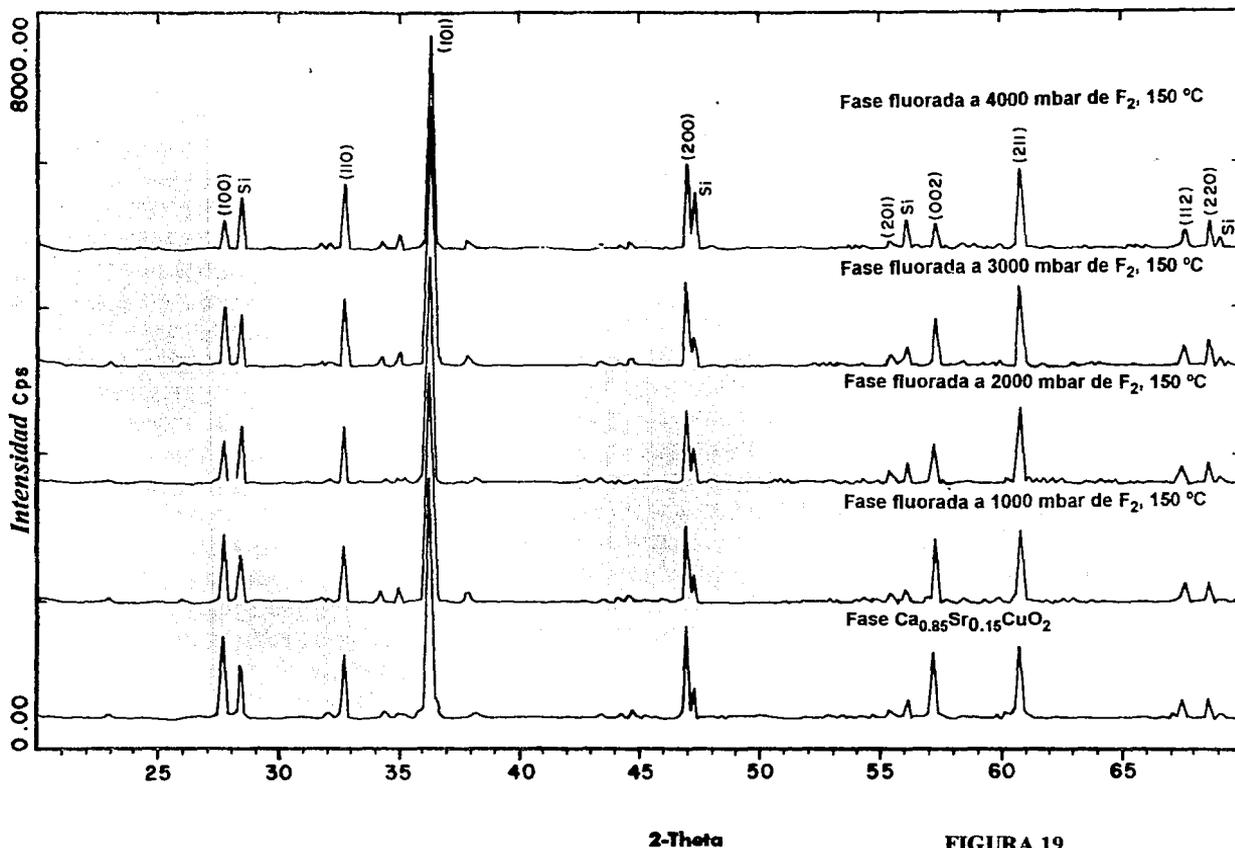


FIGURA 19

Muestras fluoradas a 150 °C, 1000 - 4000 mbar de F_2

SR15SI .RAW SRO.15CAO .85CUO2 + Si
 B8F1SI .RAW SR15CA85CU2 1000/150/24 + Si
 B9F1SI .RAW SR15CA85CU2 2000/150/24 + Si
 WB5F4SI .RAW SR15CA85CU2 3000/150/24H+Si
 WB5F5SI .RAW SR15CA85CU2 4000/150/24H+Si

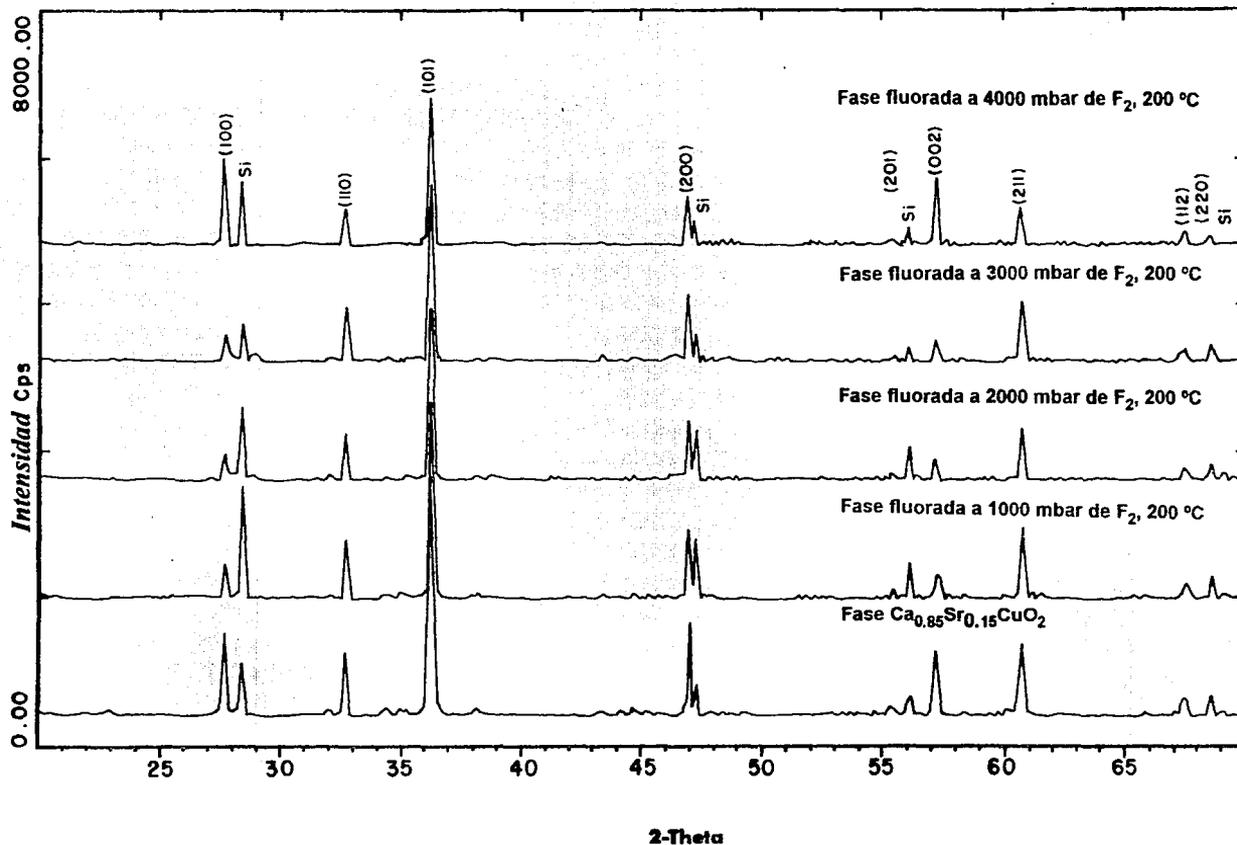


FIGURA 20

Muestras fluoradas a 200 °C, 1000 - 4000 mbar de F_2

SR15SI .RAW SRO.15CAO .85CUO2 + SI
 WB10F1SI .RAW SR15CA85CU2 1000/200/24H+SI
 WB10F2SI .RAW SR15CA85CU2 2000/200/24H+SI
 WB10F3SI .RAW SR15CA85CU2 3000/200/24H+SI
 E18SI .RAW SR15CA85CU2 4000/200/24H+SI

comportamiento anómalo respecto de las otras muestras, este problema podría deberse a alguna falla en las condiciones experimentales, o a una peculiaridad de esta combinación de temperatura y presión, lo que deberá comprobarse en pruebas posteriores.

TABLA 12
Intensidad relativa de las muestras fluoradas (200 °C, 1000-4000 mbar de F₂)

PLANO	ORIGINAL	1000/200	2000/200	3000/200	4000/200
(100)	1.55	0.00	1.79	0.00	0.00
(001)	33.99	17.22	14.47	14.92	56.90
(110)	26.43	29.31	27.15	30.89	23.59
(101)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(111)	1.46	2.65	1.45	3.18	1.77
(200)	38.61	35.63	35.26	37.78	31.17
(201)	3.25	4.46	4.16	3.12	2.96
(002)	27.00	11.74	12.04	11.10	45.04
(211)	30.37	36.76	30.83	34.36	25.38
(112)	8.04	7.14	7.28	8.20	8.42
(220)	8.50	10.98	9.25	9.12	5.42
SUMA %I	279.0	255.9	243.7	252.7	300.7

Finalmente, en la figura 21, se representan los patrones de difracción a 250 °C a las mismas presiones. En estas condiciones se aprecia el mismo efecto sobre la intensidad de los máximos de difracción en los planos (001) y (002) junto con la amorfización de las muestras y la aparición de trazas de otras fases, éstas últimas son tan pequeñas que apenas sobrepasan el nivel de fondo del patrón de difracción, y aunque aparecen en el mismo, no están señaladas pero se hacen más evidentes a medida que la temperatura y presión de fluoración aumentan. La nueva fase formada fue identificada como CaCuF₄⁴⁸, presentando pequeños corrimientos en sus ángulos, lo que se interpreta como un cambio en sus parámetros de red presumiblemente debido a la presencia del estroncio como impureza dentro de esta fase, con lo cual, es posible que se esté formando Ca(Sr)CuF₄. La amorfización de la muestra, refuerza el hecho del ataque severo del flúor cuando la temperatura y presión aumentan. Así mismo, se presenta con fines comparativos la tabla 13, a fin de poder comparar los cambios en las intensidades de los máximos de difracción y en el grado de cristalinidad. El cambio notable en el plano (101) el cual deja de ser el más intenso a partir de 250 °C y 3000 mbar de flúor, nos muestra que éste es el límite de las condiciones de fluoración de esta fase.

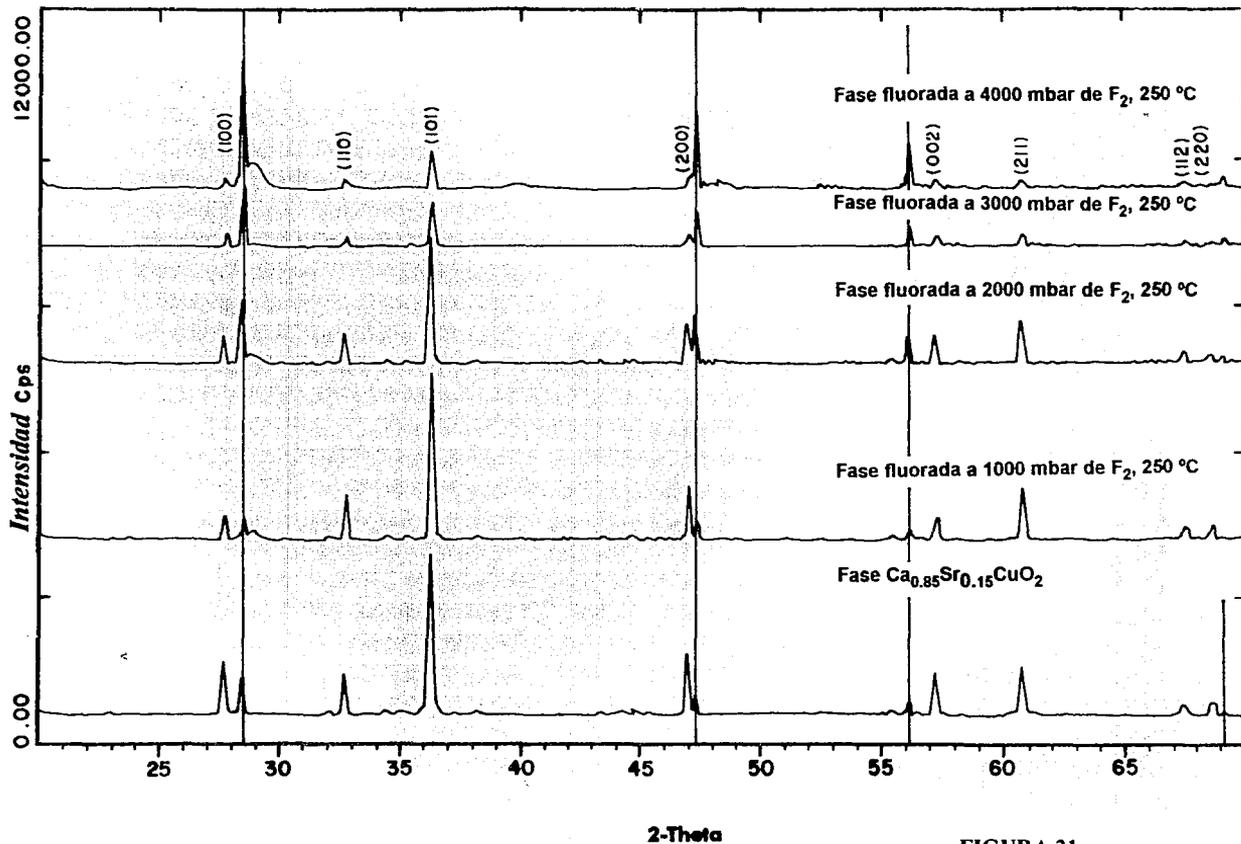


FIGURA 21

Muestras fluoradas a 250 °C, 1000 - 4000 mbar de F₂

SR15SI .RAW SRO.15CAO .85CUO2 + SI
 E1SI .RAW SR15CA85CU2 1000/250/24H+SI
 E2SI .RAW SR15CA85CU2 2000/250/24H+SI
 E3SI .RAW SR15CA85CU2 3000/250/24H+SI
 E5SI .RAW SR15CA85CU2 4000/250/24H+SI
 27-1402 * Si Silicon, syn NR

TABLA 13

Intensidad relativa de las muestras fluoradas (250 °C, 1000-4000 mbar de F₂)

PLANO	ORIGINAL	1000/250	2000/250	3000/250	4000/250
(100)	1.55	1.57	1.36	0.00	0.00
(001)	33.99	14.37	21.55	22.21	7.13
(110)	26.43	26.95	24.34	16.78	6.35
(101)	100.00	100.00	100.00	75.28	28.64
(111)	1.46	1.76	1.30	0.00	0.00
(200)	38.61	33.23	30.36	19.52	9.95
(201)	3.25	2.92	3.76	4.09	0.00
(002)	27.00	12.89	22.01	18.68	5.46
(211)	30.37	31.80	33.25	21.87	6.72
(112)	8.04	7.68	9.00	7.02	3.37
(220)	8.50	9.49	7.38	5.09	1.70
SUMA %I	279.0	242.66	254.31	190.54	69.32

III.3.2 ESTUDIO DE LOS PARAMETROS DE RED

El estudio de los parámetros de red de las muestras fluoradas, tiene por objeto calcular de una manera directa, los cambios estructurales que pudiera sufrir la fase, por efecto del flúor incorporado. De este modo, se puede saber cual o cuales parámetros se ven afectados. Para esta celda tetragonal, con $a=b \neq c$, se calcularon cada uno de los parámetros de red para detectar cualquier posible cambio. Como se mencionó, las distancias interplanares se ajustaron utilizando silicio ($a=5.43088 \text{ \AA}$) de alta pureza como estándar interno. Para el cálculo de los parámetros de red a , b y c se utilizaron los planos (200), (220) y (002) respectivamente.

La tabla 14 muestra los parámetros de red reportados y obtenidos experimentalmente, mientras que la tabla 15, muestra las condiciones experimentales de fluoración de las muestras y los parámetros de red obtenidos para cada ensayo de fluoración. La indexación de la muestra original se tomó de la bibliografía⁴⁷.

TABLA 14
PARAMETROS DE RED OBTENIDOS Y REPORTADOS

ORIGINAL	(a = b) Å	c (Å)
(en este trabajo)	3.8645	3.2175
Ca _{0.85} Sr _{0.15} CuO ₇ ^(24,47)	3.87611	3.1995
Ca _{0.84} Sr _{0.16} CuO ₇ ⁽⁹⁾	3.8611(2)	3.1995

TABLE 15
PARAMETROS DE RED DE LAS MUESTRAS FLUORADAS

CONDICIONES DE FLUORACION, PRESION/TEMP.	a = b (Å)	c (Å)
1000 mbar/150 °C	3.8665	3.2119
2000 mbar/150 °C	3.8616	3.2102
3000 mbar/150 °C	3.8627	3.2115
4000 mbar/150 °C	3.8615	3.2115
1000 mbar/200 °C	3.8622	3.2155
2000 mbar/200 °C	3.8654	3.2183
3000 mbar/200 °C	3.8685	3.2180
4000 mbar/200 °C	3.8629	3.2180
1000 mbar/250 °C	3.8649	3.2180
2000 mbar/250 °C	3.8650	3.2171
3000 mbar/250 °C	3.8626	3.2165
4000 mbar/250 °C	3.8634	3.2180

Si se comparan los valores de los parámetros de red obtenidos para la muestra original contra los reportados en la bibliografía, podemos asumir que los parámetros de red de la fase sintetizada se corresponden razonablemente bien con los reportados, con una diferencia de +0.018Å en el parámetro *c*.

El significado de los resultados obtenidos en relación con el posible cambio de los parámetros de red de las muestras fluoradas debe de discutirse cuidadosamente. La razón de ello es que para su cálculo se trabajó directamente sobre los patrones de difracción de las muestras de polvos, sin realizar ningún tipo de refinamiento de los resultados obtenidos, corrigiendo únicamente las posiciones de los máximos por el estándar interno de silicio. Adicionalmente, tampoco fue posible realizar un estudio estadístico que permitiera evaluar los errores experimentales asociados con la determinación de tales parámetros, por lo que el análisis que sigue únicamente puede tener un carácter cualitativo. Los cambios obtenidos en el parámetro *a*, (columna *a-b* de la tabla 15) aunque algunas muestras llegan a tener un valor de hasta 4 milésimas, no presentan ninguna tendencia definida en relación con las diferentes condiciones experimentales, ni en cuanto a la magnitud del cambio, ni en cuanto al signo del mismo, por lo que en las condiciones señaladas no puede concluirse nada de estos resultados. Por lo tanto, la única afirmación plausible es que no se obtuvieron evidencias de cambio.

Dado que los parámetros de la celda no presentan cambios aparentes, pero existe la evidencia de la existencia del flúor en la red, puede pensarse que el flúor que pudiera incorporarse a la red lo haga en posiciones donde sustituya al oxígeno en las posiciones que

ocupa éste en la red, o bien en posiciones intersticiales. Los cambios en los parámetros de red son tan pequeños que podrían atribuirse al tamaño tan parecido que presentan los aniones óxido y fluoruro. El hecho de que el flúor sustituya al oxígeno en la red debe conducir necesariamente a un cambio en la neutralidad eléctrica de la red, y esto obligadamente tiene que influir en el estado de oxidación de los cationes presentes (como el cobre) para compensar esta deficiencia de carga. Puede entonces pensarse que el cobre pueda cambiar a un estado de oxidación $1+$ o bien, que dos átomos de flúor penetren en la celda, uno sustituyendo al oxígeno y otro ocupando una posición intersticial, mantengan la valencia del cobre como $2+$. El parámetro de red c prácticamente no se ve afectado, lo que significaría que el flúor ocupa preferencialmente los sitios intersticiales o las posiciones ocupadas por el oxígeno en vez de acomodarse sobre el eje c . Lo anterior podría explicar en parte el por qué no se dan cambios evidentes en los parámetros de red si se tienen evidencias de la existencia del flúor en la red.

Por otro lado, los resultados obtenidos para el parámetro c , sí parecen tener alguna significación, a pesar de las salvedades señaladas al principio de esta discusión. En efecto, en todas las muestras fluoradas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, independientemente de la presión, se observa un decremento del parámetro alrededor de las 6 milésimas de Å , lo que es ya una disminución significativa, sobre todo si se da de una manera sistemática, como es el caso. Dado que el parámetro c en esta fase representa la separación entre los planos Cu-O , esta disminución implicaría un acercamiento entre planos y podría significar la entrada de flúor en posición intersticial, (probablemente en las zonas de menor densidad electrónica) de manera que disminuyera la repulsión entre ellos. Este proceso, sin embargo, no se observa cuando se realizan la fluoraciones a mayores temperaturas.

III.3.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X, DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS MUESTRAS FLUORADAS TRATADAS TERMICAMENTE EN ATMOSFERA DE ARGON.

Para llevar a cabo este estudio, la muestra original y algunas muestras fluoradas a diferentes condiciones de presión y temperatura, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de argón. El criterio seguido para seleccionar estas muestras se basó en el grado de incorporación de flúor en las muestras en función de la presión y temperatura de fluoración, además, éstas muestras son representativas de todo el bloque experimental. La tabla 16 muestra las condiciones de fluoración de las muestras analizadas y las temperaturas de los tratamientos térmicos a las que se sometieron las mismas. Los resultados obtenidos pueden compararse contra los productos de descomposición térmica de la muestra original tratada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, pues como se recordará de los análisis termogravimétricos en atmósfera de argón, ésta no sufre descomposición a temperaturas menores a $820\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación se describen los resultados de estos ensayos.

Como primer ensayo, la muestra original tratada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de argón, figura 22, fué analizada por difracción de rayos X, y los productos de descomposición fueron identificados como Cu_2O , cuprita, CaO óxido de calcio y algunas trazas de los compuestos Ca_2CuO_3 , y Sr_2CuO_3 (trazas son tan pequeñas que tienen intensidades ligeramente mayores

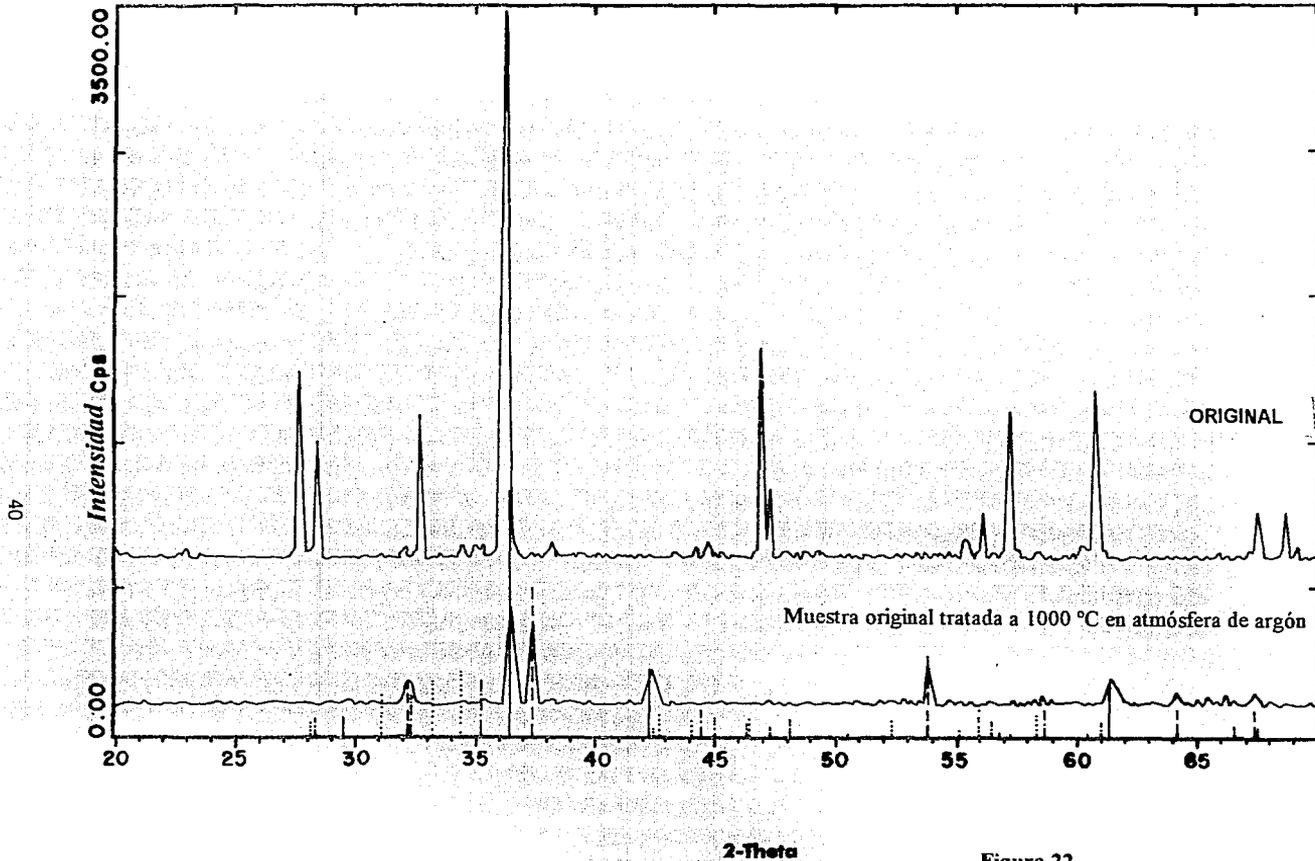


Figura 22

Muestra original y tratada a 1000 °C en atmósfera de argón

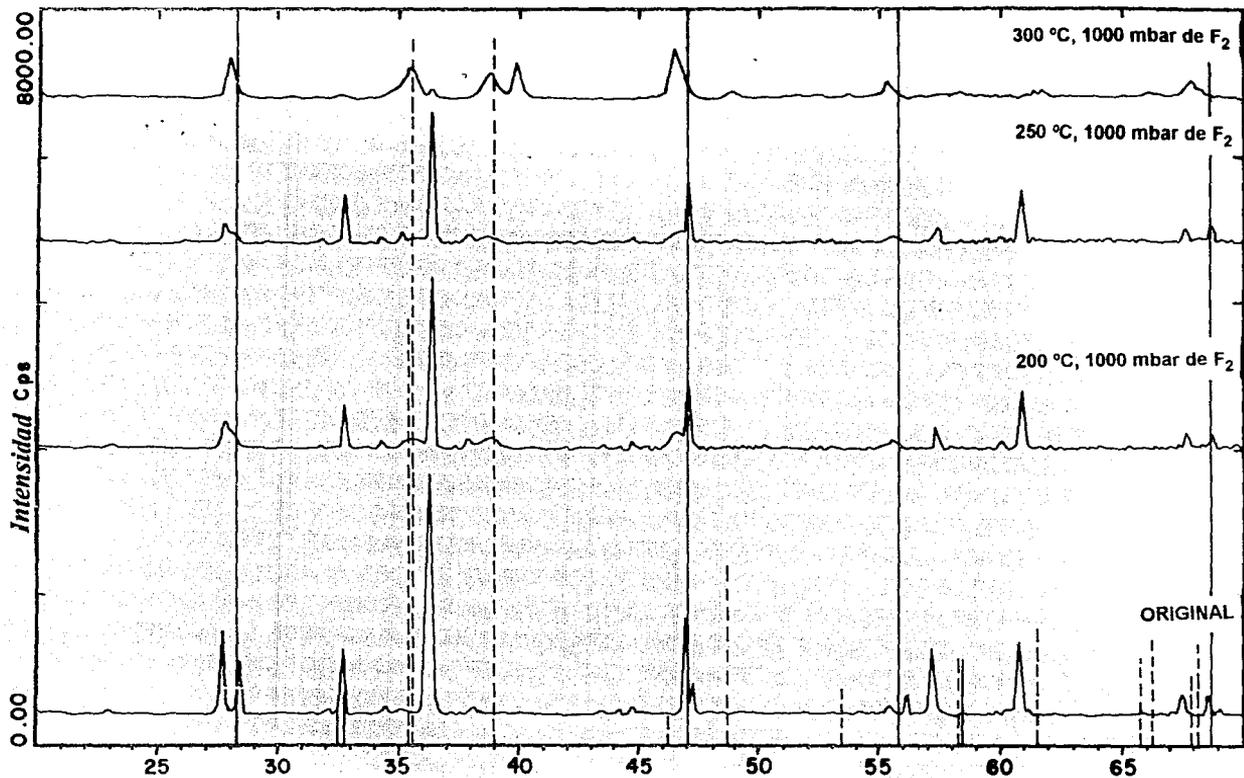
SR15SI .RAW SR0.15CA0.85CUO2 + SI
 WSR15ORI .RAW SR15 ORIGINAL 1000°C
 5-0667 * Cu2O Cuprite, syn —————
 37-1497 * CaO Lime, syn - - - - -
 34-0282 * Ca2CuO3 Calcium Copper Oxide
 34-0263 * Sr2CuO3 Copper Strontium Oxide

al ruido del equipo) y sólo se pueden apreciar cuando los espectros obtenidos se amplifican. Aunque otra manera de poder observar estas especies sería tomando la muestra con más lentitud en el barrido, éste último procedimiento no se realizó.

A continuación se tomaron muestras fluoradas a 1000 mbar con temperaturas de 200, 250 y 300 °C y se les sometió a un tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de argón. Los resultados se muestran en la figura 23. Las muestras fluoradas a 200 y 250 °C presentan, después de este tratamiento una fase semejante a la original junto con trazas de óxido de cobre (II) CuO, mientras que en las fluoradas a 300 °C este compuesto se convierte en el producto principal con trazas de óxido de cobre (I), Cu₂O. Adicionalmente, en las tres muestras también aparece como producto de descomposición el CaF₂, pero en las muestras fluoradas a 200 y 250 °C, esta fase no presenta corrimiento de los máximos de difracción, mientras que en la fluorada a 300 °C sí, además de una clara amorfización de la muestra. Los corrimientos en los máximos de difracción de CaF₂, nos indican que existen cambios en sus parámetros de red, que pueden atribuirse a la formación de una fase fluorita con impurezas de estroncio, y que vendría representada por (Ca,Sr)F₂. Lo anterior nos confirma que para una presión fija de fluoración, la cantidad de flúor incorporado en la fase depende de la temperatura, como ya se había demostrado en los análisis termogravimétricos.

Cuando estas muestras se sometieron a un tratamiento térmico de 1000 °C en atmósfera de argón, figura 24, el análisis de los productos residuales mostró la formación de cuprita, Cu₂O y trazas de óxido de cobre (II), CuO, junto con CaO y CaF₂. La proporción relativa de las fases CaO y CaF₂, dependen del grado de incorporación de flúor a la fase original. En el caso extremo, en la fluoración a 300 °C, se forma CaF₂ además de cuprita, Cu₂O, con trazas de óxido de cobre (II), CuO, y ya no se forma CaO. Esta última observación nos muestra una interacción preferencial del flúor con el calcio en los productos de descomposición térmica de las fases fluoradas, sin que esto signifique necesariamente que esa interacción preferencial preexista en la fase fluorada antes de la descomposición térmica. También puede apreciarse un grado de amorfización de las muestras fluoradas a 300 °C.

A la muestra fluorada a 300 °C y 1000 mbar de flúor, se le realizó un tratamiento térmico adicional a 300 °C, la figura 25 muestra los patrones de difracción obtenidos de los tres tratamientos térmicos junto con la muestra sin tratar, los productos identificados al final de cada tratamiento muestran que la fase fluorita (CaF₂) con corrimientos de parámetros de red, se forma en esta muestra desde los 300 °C, mientras que la tenorita (CuO) parece desaparecer a medida que la temperatura aumenta para dar paso a la formación de cuprita (Cu₂O) con amorfización de la muestra. Como se recordará de los análisis termogravimétricos, la muestra fluorada a 300 °C y 1000 mbar de presión, es la que presenta mayor incorporación de flúor, esta cantidad de flúor es suficiente para impedir que se forme el óxido de calcio como es el caso de muestras fluoradas a temperaturas más bajas. Por otro lado, este alto contenido de flúor en las muestras sería el responsable de la amorfización de las mismas al someterlas a tratamientos térmicos relativamente suaves.

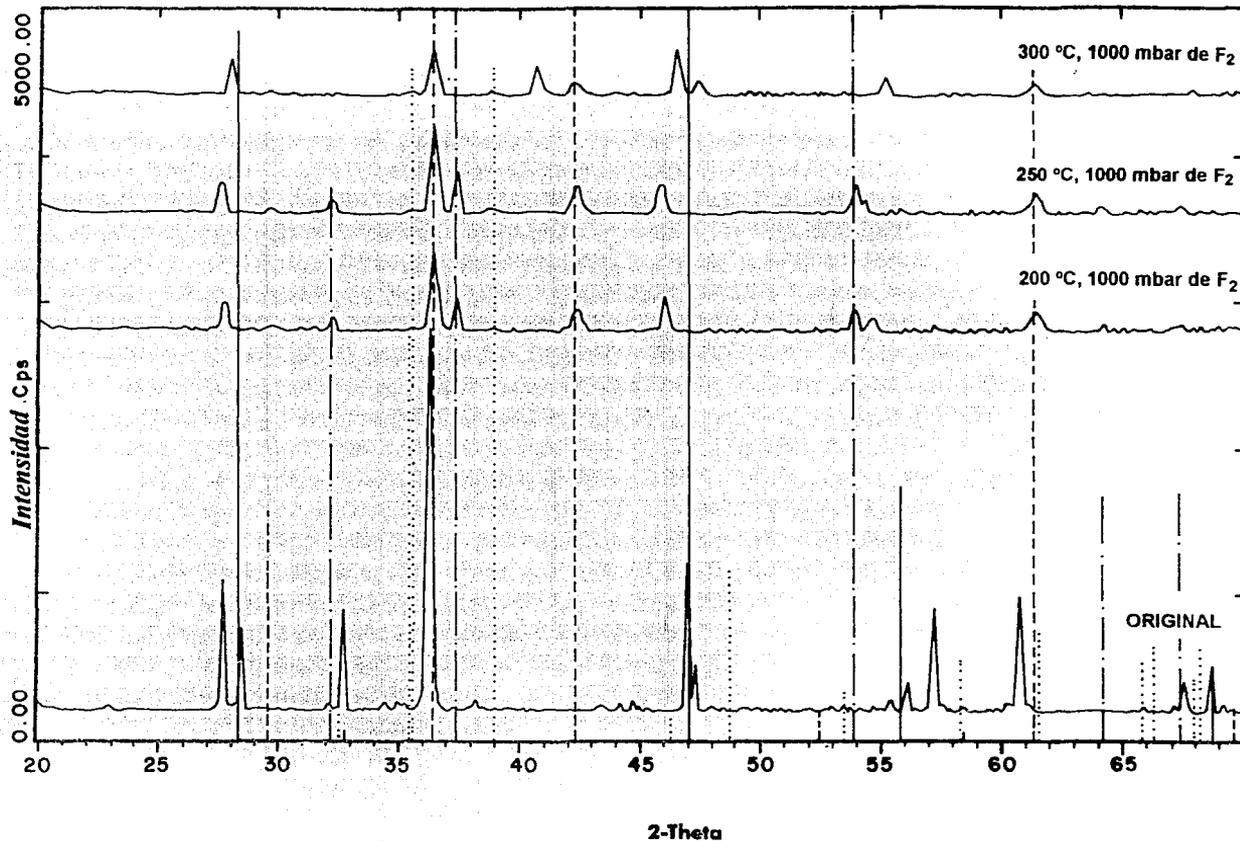


2-Theta

Figura 23

SR15S1.RAW SRC.15CAO.85CU02 + S1
 W22F650 .RAW SR15B22F 600°C (200/1000)
 W5F1650 .RAW SR15S5F1 600°C (250/1000)
 W5F2650 .RAW SR15S5F2 600°C (300/1000)
 35-0916 * CuF_2 Fluorite, syn ———
 41-0254 * CuO Tenorite, syn - - - - -

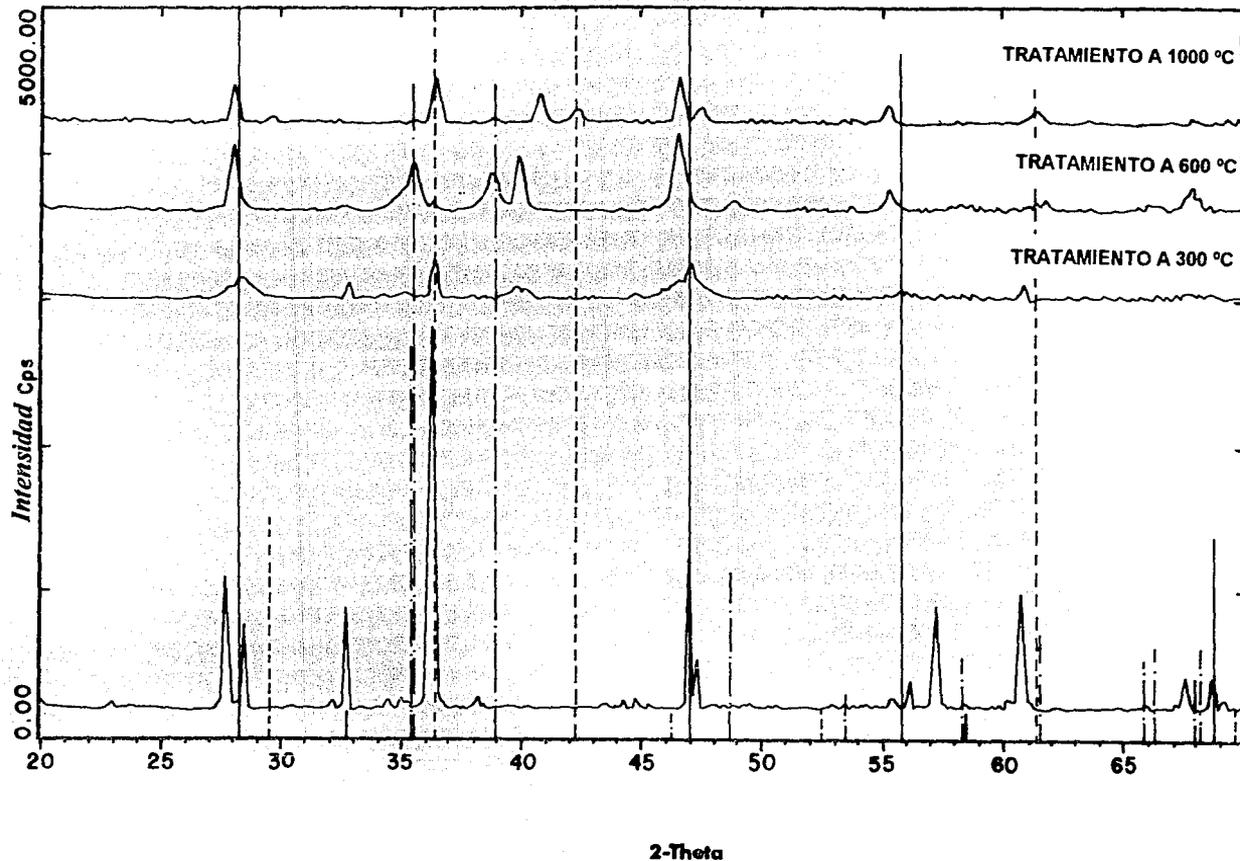
Muestra original y fluoradas a 1000 mbar de F_2 con temperaturas variables de 200, 250 y 300 °C, tratadas a 600 °C en atmósfera de argón



SR1551.RAW SRO.15CAO .85CUO2 + SI
 W22F1100 .RAW SR15B22F 1000°C (200/1000)
 W5F11100 .RAW SR15B5F1 1000°C (250/1000)
 W5F21100 .RAW SR15B5F2 1000°C (300/1000)
 35-0816 * CaF2 Fluorite, syn ————
 5-0547 * Cu2O Cuprite, syn - - - - -
 37-1497 * CaO Lime, syn - - - - -
 41-0254 * CuO Tenorite, syn

Figura 24

Muestra original y fluoradas a 1000 mbar de F₂ con temperaturas variables de 200, 250 y 300 °C, tratadas a 1000 °C en atmósfera de argón



2-Theta

Figura 25

SR1551 .RAW SR0.15CA0,85CUO2 ÷ SI
 W5F2300 .RAW SR15B5F2 300°C (300/1000)
 W5F2650 .RAW SR15B5F2 600°C (300/1000)
 W5F21100 .RAW SR15B5F2 1000°C (300/1000)
 35-0816 * CaF2 Fluorite, syn ————
 5-0667 * Cu2O Cuprite, syr - - - - -
 41-0254 * CuO Tenorite, syn ————

Muestra original y fluorada a 1000 mbar de F₂ y 300 °C, tratadas a 300, 600 y 1000 °C en atmósfera de argón

Para comparar el efecto por presión en las muestras, se tomaron las muestras fluorada a 150 °C con presiones de 2000 y 4000 mbar de flúor y se trataron térmicamente a 1000 °C, figura 26. Los productos de descomposición formados para la muestra a 2000 mbar fueron identificados como fluoruro de calcio distorsionado, óxido de calcio y óxido de cobre (I) ó cuprita. Respecto a la muestra fluorada a 4000 mbar los productos obtenidos del tratamiento térmico a 1000 °C, muestran que, la fase original se destruye y da lugar a la formación de óxido de cobre (I), Cu_2O , y aparece la fase CaF_2 distorsionada ya mencionada, además de que en este caso, no se formó el óxido de calcio.

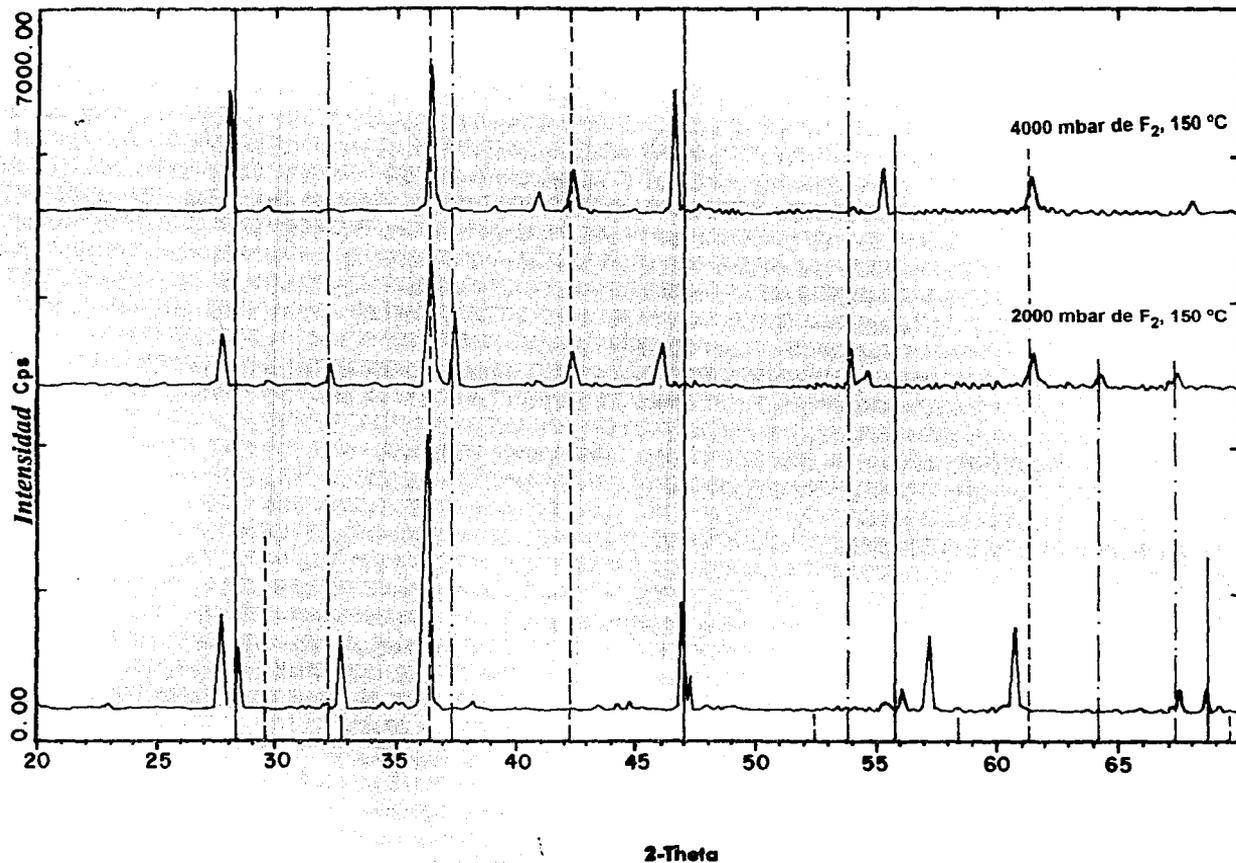
Finalmente, se tomó la muestra fluorada a 4000 mbar de flúor y 150 °C, y se trató a 600 y 1000 °C, figura 27. Esta muestra que presenta aparentemente poco flúor se tomó con el fin de confirmar que la formación de diferentes compuestos depende del tratamiento térmico. A la temperatura de 600 °C, se formó la fase fluorita con corrimientos de sus parámetros de red y tenorita, CuO . Sin embargo, cuando la temperatura se eleva a 1000 °C, la fase fluorita se mantiene pero la tenorita cambia a la fase cuprita, Cu_2O .

En la tabla 16, se muestra un resumen de los productos de descomposición obtenidos con los diferentes tratamientos térmicos.

TABLA 16
PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION TERMICA EN ATMOSFERA DE ARGON DE LAS MUESTRAS FLUORADAS.

TRAT. TERM. MUESTRA	300 °C	600 °C	1000 °C
ORIGINAL		Fase original	$\text{CaO}, \text{Cu}_2\text{O}$, (trazas Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3)
2000/150			$\text{CaO}, \text{CaF}_2^*$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ Cu_2O (trazas de CuO)
4000 /150		CaF_2^* , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ CuO	CaF_2^* , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ Cu_2O (trazas de CuO)
1000/200		$\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, CaF_2 (trazas CuO)	$\text{CaO}, \text{CaF}_2^*$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ Cu_2O (trazas de CuO)
1000/250		$\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, CaF_2 (trazas CuO)	$\text{CaO}, \text{CaF}_2^*$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ Cu_2O (trazas de CuO)
1000/300	CaF_2^* , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ CuO , (trazas Cu_2O) amorfización	CaF_2^* , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$, Cu_2O (trazas CuO) amorfización	CaF_2^* , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ Cu_2O , (trazas CuO) amorfización

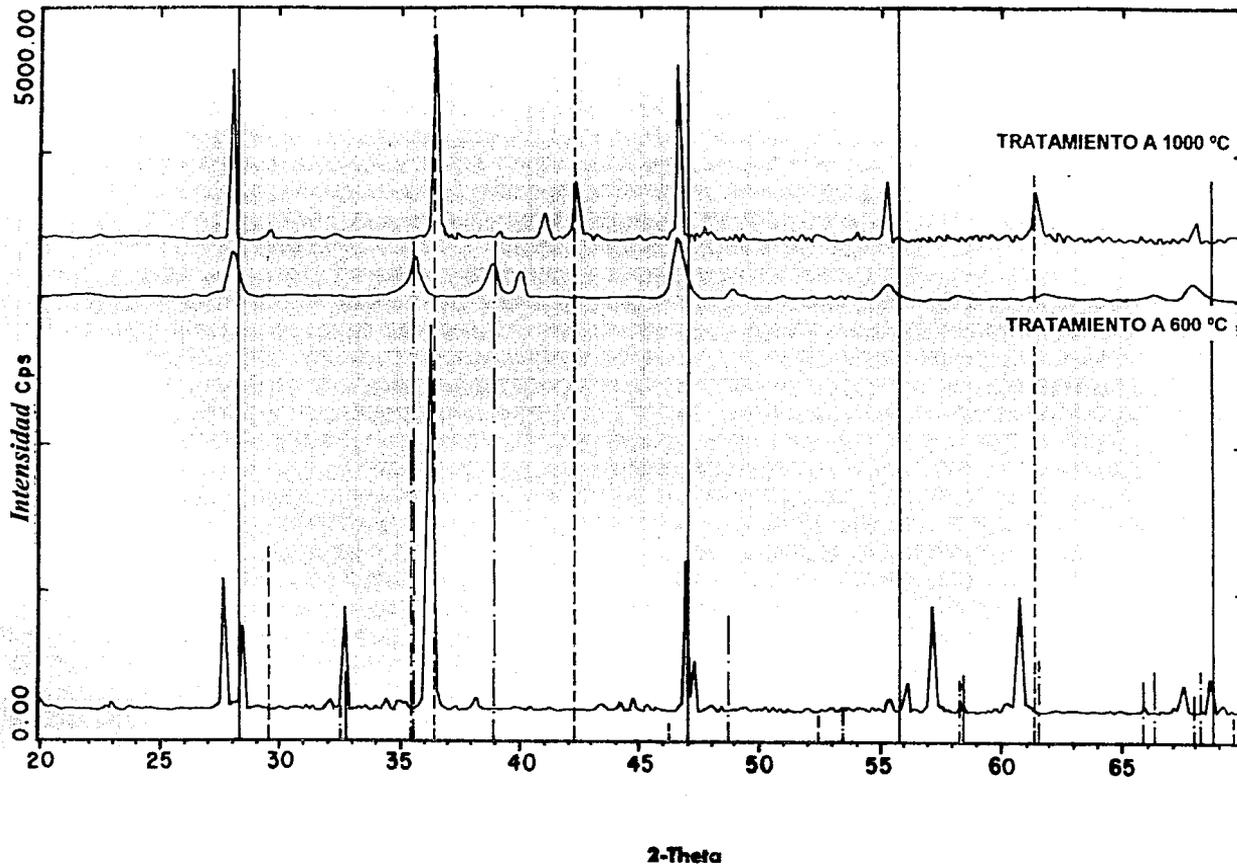
La fase indicada como CaF_2^* , representa a la fase de fluorita distorsionada probablemente por la presencia de estroncio en algunos sitios de calcio $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$.



SR15SI .RAW SRO.15CAO,85CUO2 + SI
 W5F41100 .RAW SR15B6F4 1000°C
 W5F31100 .RAW SR15B6F3 1000°C
 35-0916 ° CaF2 Fluorite, syn ————
 5-0667 ° Cu2O Cuprite, syn - - - - -
 37-1497 ° CaO Lime, syn -

FIGURA 26

Muestra original y fluoradas a 150 °C con presiones variables de 2000 y 4000 mbar de F_2 tratadas a 1000 °C en atmósfera de argón



SR1551 .RAW SRO.15CAO,85CUO2 + SI

W6F3600 .RAW SR15E6F3 600°C

W6F31100 .RAW SR15B5F3 1000°C

35-0816 * CaF₂ Fluorite, syn

5-0667 * Cu₂O Cuprite, syn

41-0254 * CuO Tenorite, syn

Muestra original y fluorada a 4000 mbar de F₂ y 150 °C, tratada a 600 y 1000 °C en atmósfera de argón

FIGURA 27

Los resultados de la tabla anterior son congruentes con lo dicho en el apartado del análisis termogravimétrico, reforzando la idea de que la cantidad de flúor incorporado aumenta con la temperatura y presión de fluoración. La naturaleza de los productos de descomposición es claramente indicativa de que aún después del tratamiento térmico en argón (hasta inmediatamente antes de la temperatura de descomposición) hay flúor en las muestras, ya que éste aparece formando parte de los productos de descomposición. La incorporación de flúor parece no afectar a la formación de Cu_2O como producto de descomposición, pero sí a la formación de $\text{CaO}(\text{SrO})$ que va siendo paulatinamente sustituido por el CaF_2 (SrF_2). Lo anterior es indicativo de que existe una preferencia del flúor para formar el fluoruro de calcio(estroncio) en vez del fluoruro de cobre como producto de descomposición, lo cual está de acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos, (HSAB), introducida por Pearson⁴⁹ en la que se establece de manera cualitativa que los ácidos duros se asocian de manera preferencial con las bases duras, mientras que los ácidos blandos se asocian preferencialmente con las bases blandas; y en la que el F^- se comporta como base más fuerte que el O^{2-} y el Ca^{2+} es un ácido notablemente más fuerte que el Cu^+ . Para justificar esta tendencia en términos cuantitativos, se compararon los valores de las entalpías de formación y las energías de red⁵⁰ de los diferentes compuestos de descomposición de las muestras, que se muestran en la tabla 16B

Tabla 16B

ENTALPIAS DE FORMACION Y ENERGIAS DE RED DE LOS COMPUESTOS PRESENTES EN LAS MUESTRAS ORIGINAL Y FLUORADA.

COMPUESTO	ΔH de formación kcal/mol	Energía de red kJ/mol
CuO	-37.6	4135
CaO	-151.8	3414
SrO	-141.5	3217
CuF_2	-129.7	3046
CaF_2	-291.5	2609
SrF_2	-290.7	2476

De la comparación de estas propiedades termodinámicas, puede decirse que los fluoruros de calcio (estroncio), al tener entalpías de formación mayores que el fluoruro de cobre y los óxidos respectivos de los cationes presentes, deben ser termodinámicamente más estables, por lo que en el proceso de fluoración, debe favorecerse su formación. Esto mismo puede concluirse de los valores de energías de red, ya que éstas representan la energía potencial del compuesto. Por lo tanto, los productos de descomposición térmica obtenidos experimentalmente, son predecibles por las dos maneras antes mencionadas y refuerza el hecho de que a temperaturas elevadas el flúor se encuentre químicamente ligado a la fase sustituyendo oxígeno.

Podemos probar numéricamente lo anterior si se toman los valores de $\Delta H_{(f)}$ presentados en la tabla anterior y calculando el valor de las entalpías de formación de los fluoruros de los cationes presentes en esta fase a partir de los óxidos correspondientes.



Como puede verse, con estos resultados, la factibilidad de formación de los tres fluoruros existe, sin embargo, los valores obtenidos indican que en un sistema donde se encuentren presentes estos tres óxidos, el flúor reaccionará preferentemente con los cationes calcio, estroncio antes que con el cobre.

III. 4 RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la figura 28 se presenta el espectro de la muestra original, $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$, en el que se incluyen la asignación de las bandas características de este compuesto. La banda principal a más alta frecuencia, 584 cm^{-1} , corresponde a la vibración de estiramiento (ν) del plano CuO, (modo E_u), de los átomos de oxígeno contra los átomos de cobre²⁵⁻²⁹. La banda observada a 384 cm^{-1} , se asigna a la vibración de flexión del enlace Cu-O (δ) (modo A_{2u})²⁵⁻³⁰, mientras que la banda que aparece a 415 cm^{-1} , se asigna a la vibración de los átomos de metal Ca y Cu, vibrando unos contra otros a lo largo del eje "c", (modo A_{2u})^{25,26}. Finalmente, a 690 y 830 cm^{-1} , se localizan vibraciones correspondientes a Ca y O.

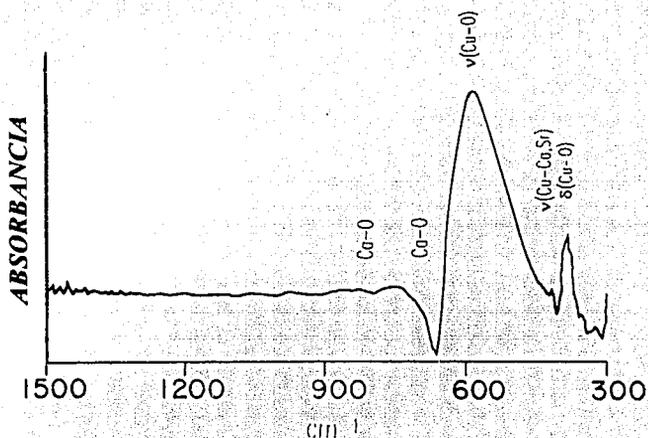


Figura 28. Espectro infrarrojo de la muestra original

En la figura 29 se presentan los espectros obtenidos para las muestras fluoradas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con presiones de 1,2,3 y 4 bar; adicionalmente, se presenta el espectro de la muestra original con fines comparativos. Como puede observarse los espectros de la muestras conservan sus bandas originales, a la vez que la presión aumenta, hay indicios de la aparición de nuevas bandas en dos intervalos de frecuencias, el primero entre 400 y 500 cm^{-1} , y el segundo entre 600 y 1000 cm^{-1} . Las nuevas bandas que se forman en ambos intervalos se asignan a la interacción Cu-F, Ca-F y Sr-F²⁸. Así mismo, se observa que a medida que la presión aumenta, la banda correspondiente al Ca-O desaparece paulatinamente para dar paso a las bandas correspondientes a Cu-F, Ca-F y Sr-F en la muestra.

Espectros IR obtenidos de las muestras fluoradas a 150 °C con presiones de 1,2,3 y 4 bar

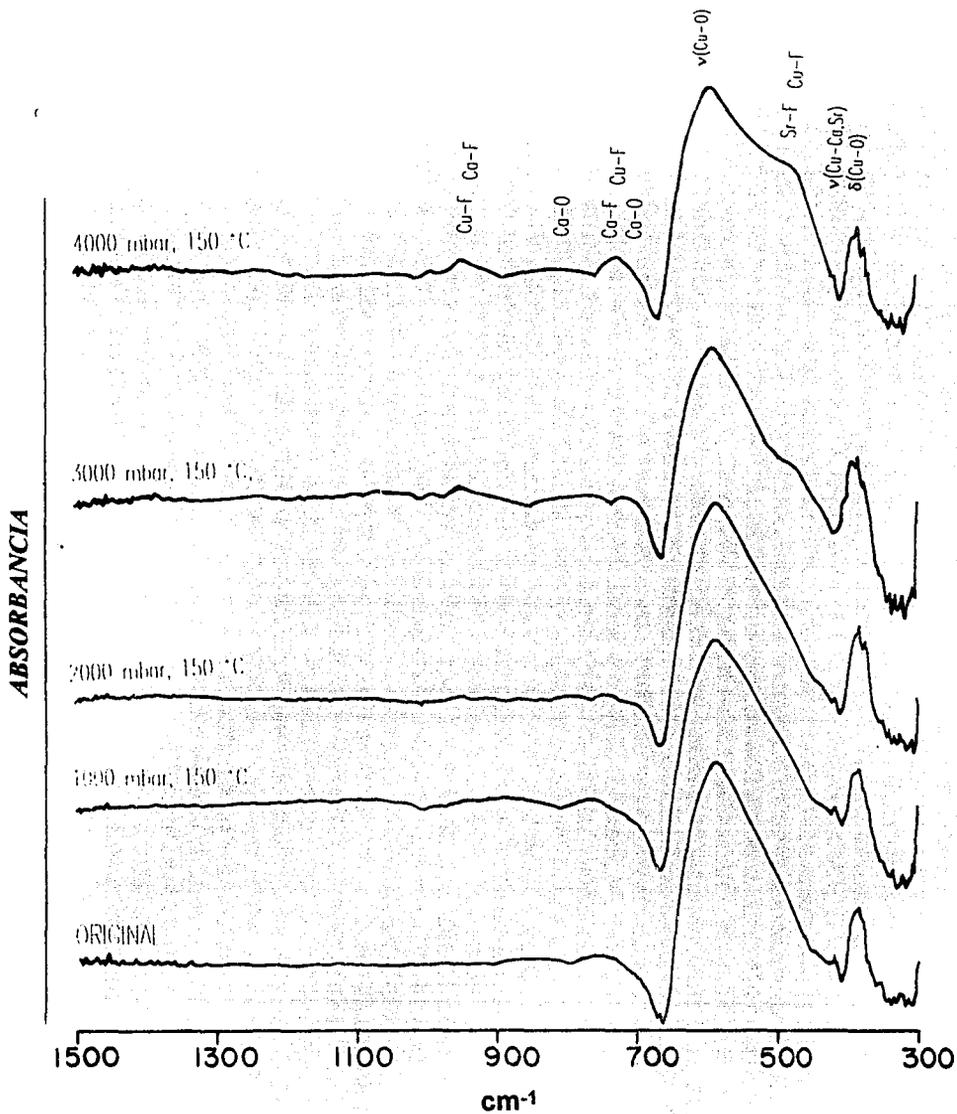


FIGURA 29

Las figuras 30 y 31, presentan ensayos de fluoración a temperaturas de 200 y 250 °C a las mismas presiones. Puede observarse la desaparición de las bandas correspondientes a la flexión y estiramiento entre el Cu y O, del espectro de la muestra original, en conjunción con la aparición, de otras bandas, Cu-F, Ca-F y Sr-F, de intensidad creciente, a medida que la presión y temperatura de fluoración aumentan, lo que demuestra que cada vez hay interacciones más fuertes entre los cationes presentes en esta fase y el flúor.

El efecto de la temperatura de fluoración puede apreciarse claramente en la figura 32, donde se presentan los ensayos de fluoración a 3 bar con temperaturas variables de 150, 200 y 250 °C. La asignación de bandas se ha comentado con anterioridad, aunque en esta figura puede verse con claridad la formación de una nueva banda centrada a 490 cm^{-1} , que se asigna a la combinación de las interacciones Cu-F (470 cm^{-1}) y Sr-F (490 cm^{-1})³⁰, lo cual está correlacionado con la desaparición paulatina de las dos bandas principales de la muestra original. Adicionalmente, van apareciendo más bandas de vibración, todas relacionadas con la interacción catión-flúor.

El análisis de los espectros presentados permite ver que las muestras fluoradas a temperaturas mayores a 150 °C, presentan bandas diferentes a las de la muestra original, lo cual significa que se están formando otro tipo de enlaces. De entre las bandas que se parecen afectarse más, se localizan las correspondientes al estiramiento y flexión entre Cu y O. Considerando de un modo cualitativo las nuevas bandas formadas, estos espectros pueden ayudarnos a establecer las condiciones de fluoración de las muestras. Además, éstos resultados, son congruentes con los observados por DRX, donde como se recordará, los límites en las condiciones de experimentación, ya que, las condiciones drásticas de fluoración, conducen a una destrucción total de la fase original.

Espectros IR obtenidos de las muestras fluoradas a 200 °C con presiones de 1,2,3 y 4 bar

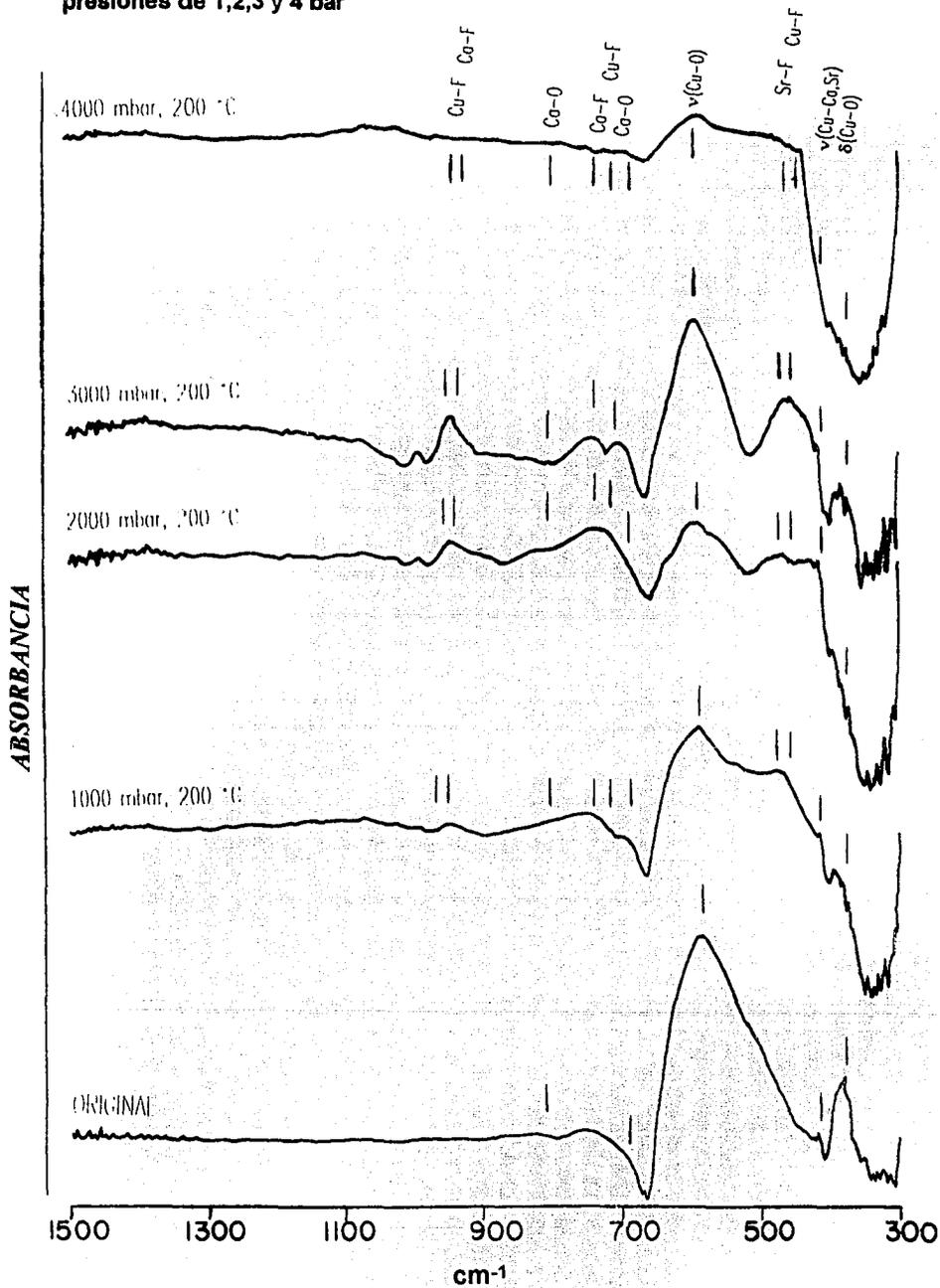


FIGURA 30

Espectros IR obtenidos de las muestras fluoradas a 250 °C con presiones de 1,2,3 y 4 bar

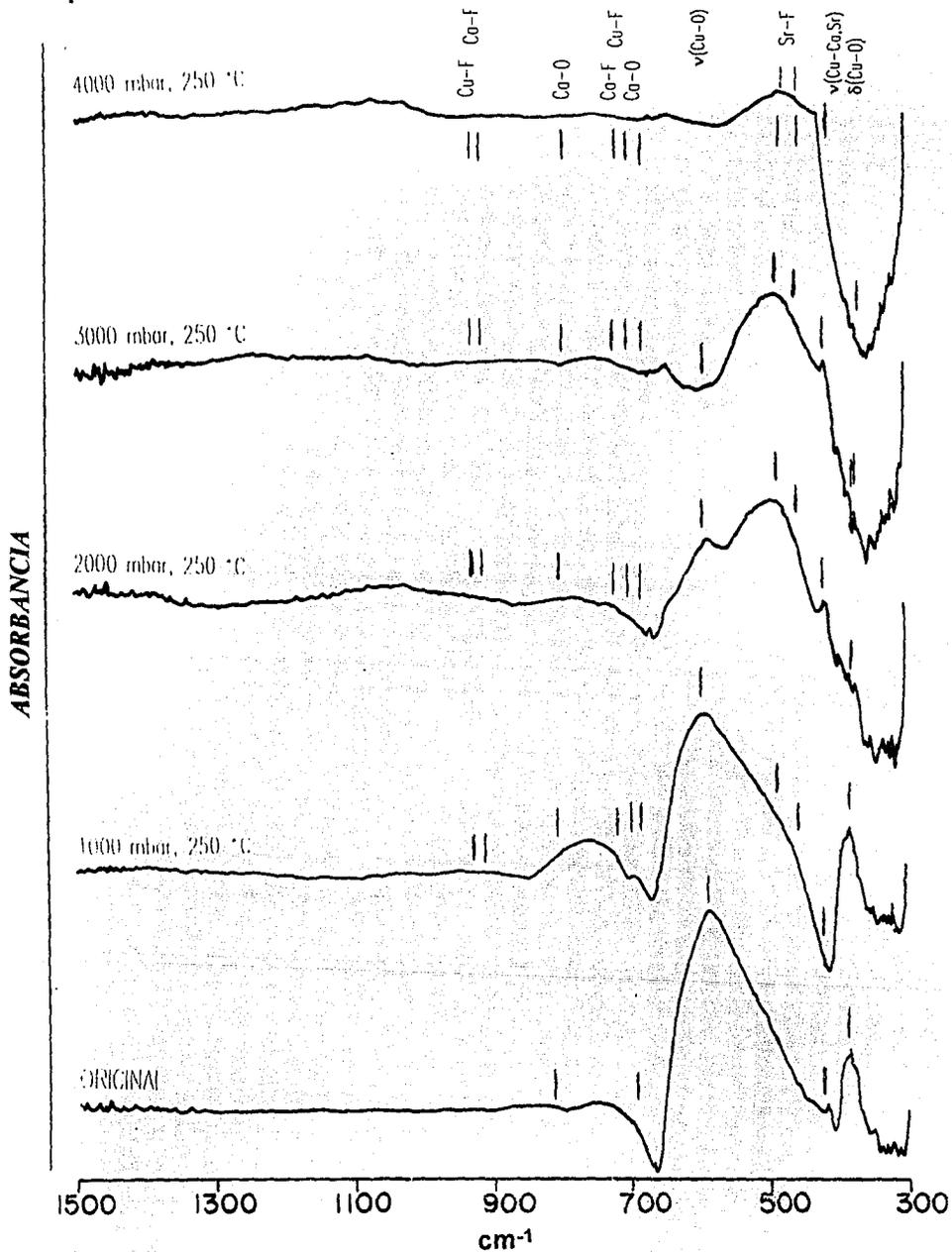


FIGURA 31

Espectros IR obtenidos de las muestras fluoradaa a 3000 mbar con temperaturas variables de 150, 200 y 250 °C.

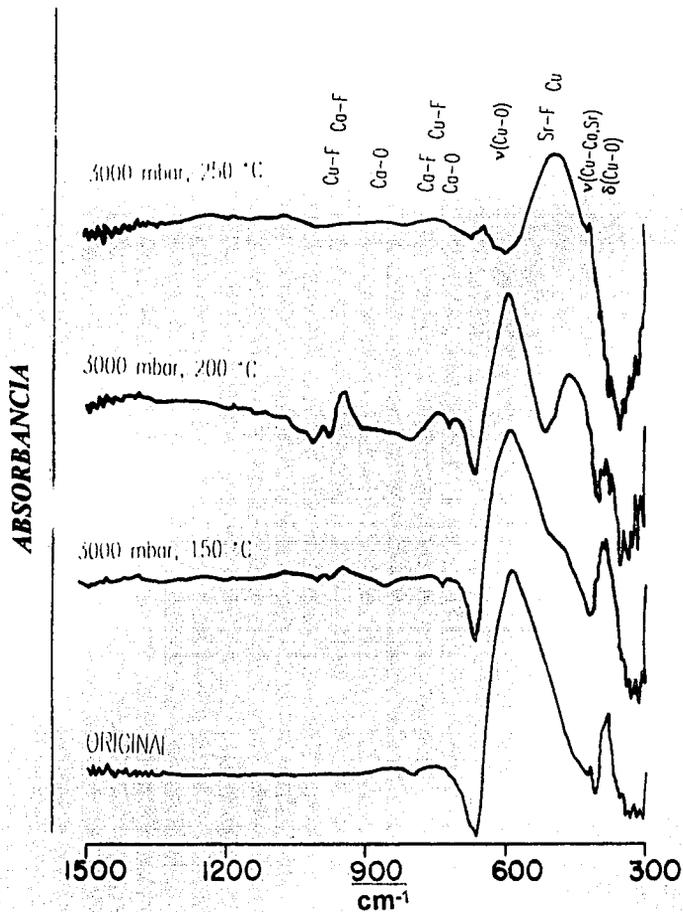


FIGURA 32

III.5 ESPECTROS ESCA

III.5.1 ANALISIS GENERAL DE LOS ESPECTROS ESCA

El análisis de los espectros ESCA, se realizó de dos maneras. La primera consistió en un análisis general de todo el espectro, midiendo las intensidades respectivas para cada elemento y calculando las relaciones Cu/O, Cu/F, y O/F existentes entre ellos, tal como lo muestra la tabla 17. La segunda consistió en hacer un estudio por deconvolución de los picos mas representativos para cada elemento tal como se enumera en la tabla 18.

La técnica se aplicó únicamente a las muestras que mantienen su estructura después del proceso de fluoración, que como se recordará de los estudios por DRX, corresponden a las muestras fluoradas a 150 °C, entre 1000 y 4000 mbar de flúor. El análisis general de los espectros de las muestras pone de manifiesto cambios relevantes respecto a las intensidades relativas de cada elemento. En la figura 33 se presentan los espectros ESCA de las muestras original y fluoradas, en ella se observan cambios en las intensidades relativas de F y O con la presión de fluoración. En la tabla 17 se presentan los valores de estas intensidades para cada elemento y cada muestra analizada.

TABLA 17
INTENSIDAD Y RELACIONES DE LOS ELEMENTOS EN LOS ESPECTROS ESCA

CONDICIONES DE FLUORACION, mbar/°C	I(Cu)	I(Ca)	I(O)	I(F)	R(Cu/O)	R(Cu/F)	R(O/F)
MUESTRA ORIGINAL	5.40	1.40	2.10	-	2.570	-	-
1000/150	3.50	1.10	2.15	3.1	1.628	1.129	0.694
2000/150	1.45	0.60	0.45	1.95	3.22	0.744	0.225
3000/150	1.65	0.60	0.45	2.00	3.66	0.825	0.225
4000/150	1.85	1.05	0.50	2.25	3.70	0.822	0.222

En la figura 34, se muestran gráficamente las relaciones presentadas en la tabla 17. Como puede verse, la relación Cu/O aumenta, tendiendo hacia un valor límite máximo, conforme aumenta la presión de fluoración. Dado que la cantidad de cobre en la muestra permanece constante durante el proceso de fluoración, el cambio en la relación Cu/O se interpreta como una disminución del contenido de oxígeno, lo que es una fuerte indicación de que se está dando una sustitución O-F en las muestras fluoradas. Paralelamente a este hecho, el valor de la relación Cu/F tiende hacia un valor límite mínimo, lo que por las mismas consideraciones anteriores nos muestra que cada vez hay más flúor en la muestra. Finalmente, la relación O/F tiende también a un valor límite mínimo, lo que corrobora la interpretación anterior. Es de destacar que existe un valor límite para la sustitución de oxígeno-flúor en estas condiciones experimentales.

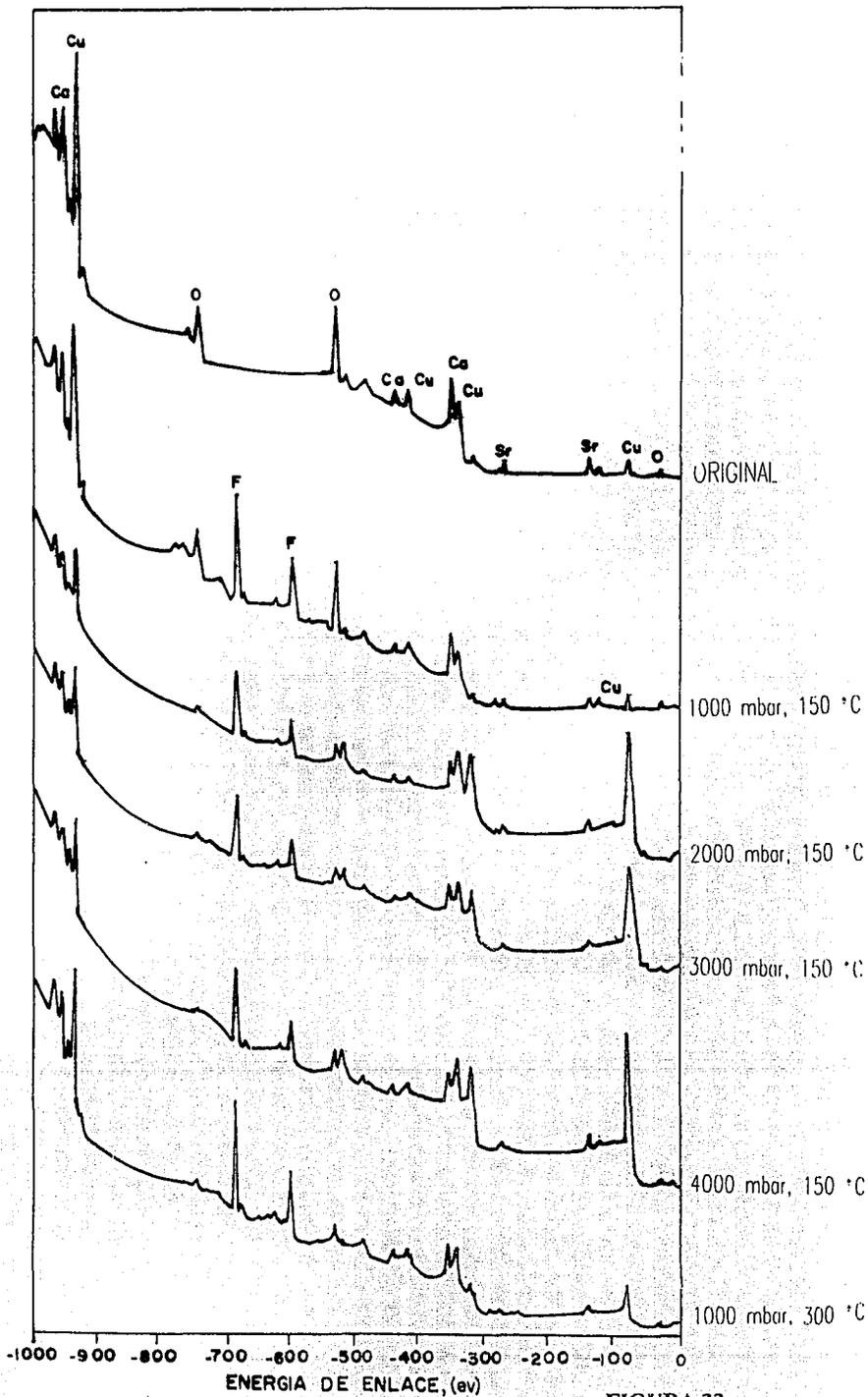


FIGURA 33

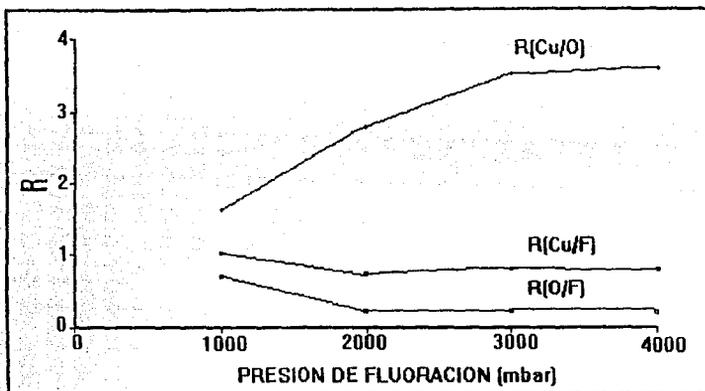


FIGURA 34 Relaciones Cu/O, Cu/F y O/F, obtenidos experimentalmente

III.5.2 ANALISIS DE PICOS ESPECTRALES PARA CADA ELEMENTO

Los valores de energías de enlace correspondientes a los picos Cu_2O , CuO , CaO , SrO , CuF_2 , CaF_2 y SrF_2 tomados de la bibliografía³⁴⁻⁴¹, se presentan en la tabla 18. En base a estos valores, a continuación se analizarán los espectros característicos de cada elemento.

TABLA 18

Energías de enlace para los fotones en los óxidos y fluoruros de Ca, Cu, y Sr

ELEMENTO	1 s eV	2p3/2 eV	2p1/2 eV	3d5/2 eV	3d3/2 eV
SrO	-	-	-	-134.0	-136.0
SrF	-	-	-	-133.6	-135.8
CuO (Cu^{2+})	-	-933.8	-953.7	-	-
Cu_2O (Cu^{1+})	-	-932.4	-952.3	-	-
CuF_2	-	-936.1	-956.0	-	-
CaF_2	-	-347.9	-351.4	-	-
CaO	-	-346.5	-350.0	-	-
F-Cu	-684.1	-	-	-	-
F-Ca	-684.6	-	-	-	-
F-Sr	-684.9	-	-	-	-
O-Cu (Cu^{2+})	-531.0	-	-	-	-
O-Cu (Cu^{1+})	-530.4	-	-	-	-

En la discusión que sigue, primeramente se estudiarán las principales características de cada familia de picos espectrales, y a continuación se dará una posible interpretación de su significado.

COBRE 2p_{3/2}

La figura 35 presenta la familia de picos espectrales 2p_{3/2} para el cobre entre -925 y -950 eV. En ella se presenta con fines comparativos los espectros de la muestra original y de las muestras fluoradas en las condiciones experimentales señaladas en la tabla 17. El espectro de la muestra original presenta un pico principal a -932.7 eV, que es consistente con un enlace Cu-O en planos infinitos³⁴. En las muestras fluoradas se observa un corrimiento del máximo de este pico, aproximadamente 1.5 eV, hacia energías más bajas (-931 eV). A la vez, se observa un ensanchamiento apreciable del espectro, hacia la zona de mayor energía. El ensanchamiento en esta zona, se resuelve mediante dos nuevos picos, uno alrededor de -933.5 y otro cercano a -936 eV. En las muestras con mayor presión de fluoración el pico de -936 eV se define claramente. A la vez, el conjunto de picos satélites (-940, -950 eV) va aumentando en intensidad conforme aumenta el grado de fluoración de las muestras.

En términos generales se hace evidente que en las muestras fluoradas el cobre, originalmente con una carga formal 2+, pasa a una situación más compleja. El corrimiento a energías más bajas del máximo pudiera deberse a una disminución de la carga formal de una fracción de los átomos de Cu que estarían pasando a un estado de oxidación (2-δ)+. Por otro lado, el nuevo pico que va emergiendo en la zona de energías más altas (-933.5 eV) puede interpretarse de manera contraria, es decir, por la paulatina aparición de otra fracción de átomos de cobre con un estado de oxidación (2+δ)+. Finalmente, el pico a -936 eV coincide con la energía de amarre de la unión Cu-F, por lo que se interpreta como una evidencia de la presencia de otra fracción de átomos de cobre ligados al flúor.

La presencia simultánea de los distintos tipos de cobre que se acaban de mencionar puede explicarse de la siguiente manera. Los Cu^{(2-δ)+} se producirían por la sustitución parcial de oxígeno por flúor en ciertos sitios de los planos (Cu-O)_∞, lo que induciría una disminución del estado de oxidación de los cobres alrededor de estos sitios. Los Cu^{(2+δ)+} se explicarían por la adición del flúor en posiciones intersticiales, probablemente situados entre los iones Cu y Ca, en el plano (110), lo que aumentaría la densidad de carga negativa sobre los cobres vecinos e induciría al cobre a presentar un estado de oxidación (2+δ)+. El incremento en los picos satélites sería coherente con la presencia creciente de estados de oxidación (2+δ)+. Finalmente, la unión Cu-F, podría explicarse por una quimisorción del flúor sobre átomos superficiales de cobre.

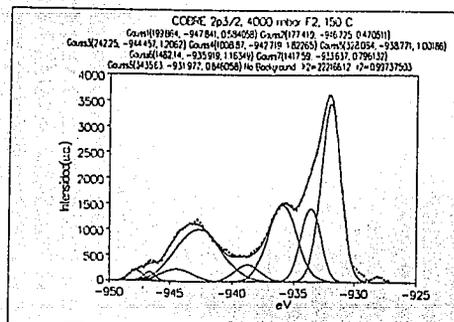
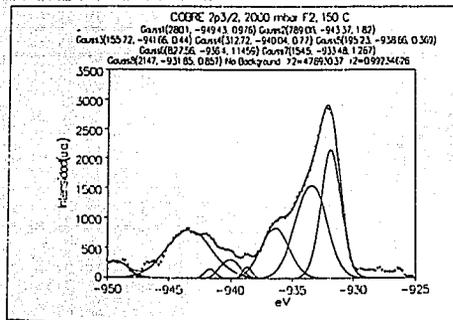
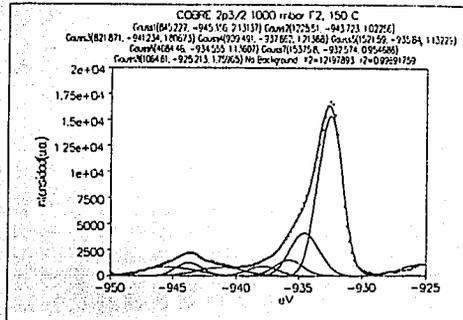
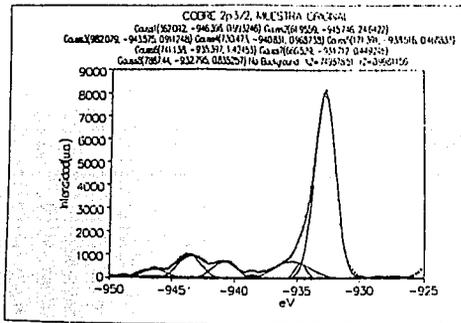


FIGURA 35
 Deconvolución y comparación en función de la presión del pico espectral 2p3/2 del cobre.

CALCIO 2p_{3/2} y 2p_{1/2}

La figura 36 representa a la familia de picos 2p_{3/2} y 2p_{1/2} para calcio. En ella se presenta con fines comparativos la muestra original y los espectros de las muestras fluoradas en las condiciones experimentales señaladas en la tabla 17. El espectro de la muestra original presenta dos picos principales (Ca 2p_{3/2} y el Ca 2p_{1/2}) que corresponden a los valores -349.6 y -345.9 eV respectivamente. Ambos valores son consistentes con un enlace Ca-O³⁴. Se observa que al fluorar las muestras, los máximos del espectro global se corren aproximadamente 1.5 eV hacia energías más altas. Al hacer el análisis por deconvolución de los nuevos espectros se observa como la señal de los dos picos Ca-O disminuye notablemente y aparecen dos nuevos picos desplazados respecto de los primeros hacia energías más altas. La intensidad de los dos nuevos picos aumenta conforme aumenta la presión de fluoración. Finalmente, parece formarse un tercer pico a energías aún más altas.

La disminución en la intensidad de los dos picos correspondientes a un enlace Ca-O, conjuntamente con la aparición de los dos nuevos picos a -351 y -347.5 eV, los cuales son consistentes con una unión Ca-F, es una indicación clara de la incorporación de flúor en la muestra a posiciones cercanas al catión Ca²⁺. A medida que la presión aumenta, la interacción Ca-O se debilita, mientras que la interacción Ca-F se hace más fuerte, tal como lo representan las áreas relativas de estos picos. Esto podría explicarse de modo semejante al caso del cobre, visto con anterioridad, en el que a medida que la presión aumentaba, el flúor tendía a ocupar las posiciones del oxígeno y penetrar hacia sitios intersticiales de esta fase. En la figura 37, se presentan estos posibles sitios. Por otro lado, la interacción del flúor con el calcio parece ser preferencial respecto al cobre, lo que estaría de acuerdo con el carácter de ácido y base duros del Ca²⁺ y el F⁻ respectivamente, mientras que el catión cobre se comporta como una especie ácida menos dura.

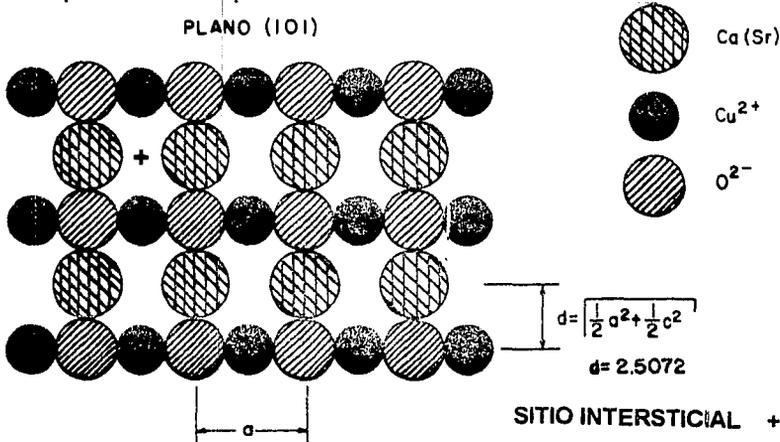


Figura 37. Sitios intersticiales en la fase Ca(Sr)CuO₂

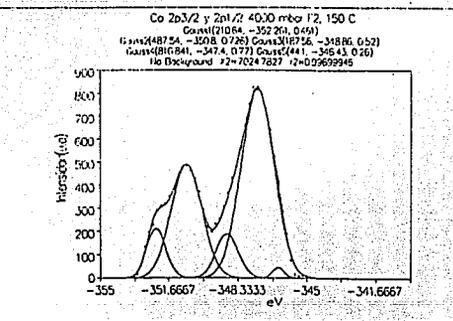
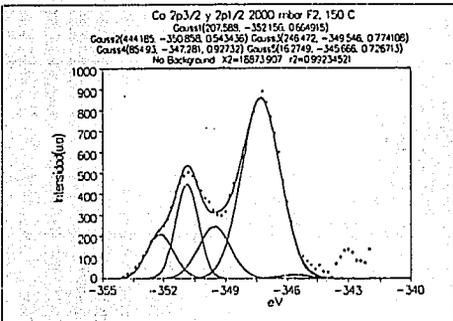
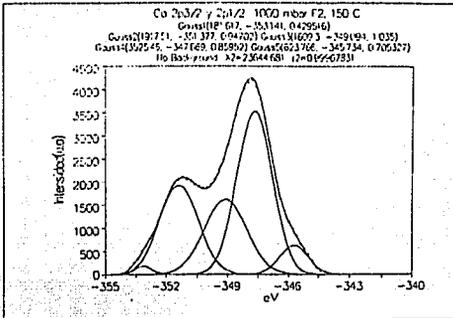
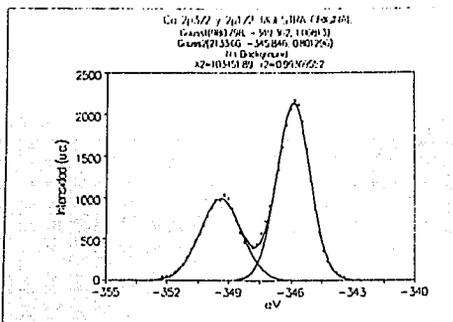


FIGURA 36

Deconvolución y comparación en función de la presión de los picos espectrales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del calcio.

ESTRONCIO 3d3/2 y 3d5/2

La figura 38 presenta a la familia de picos correspondiente al estroncio. La familia de picos espectrales correspondiente a este átomo se complica bastante al aparecer varias componentes de interpretación incierta, razón por la cual, sólo se asignan los picos reportados. La muestra original tiene 2 picos (-134 y -136 eV), asociados a la union Sr-O mientras que la muestra fluorada presenta al menos dos picos adicionales (-133.6 y -135.8 eV) los cuales se asocian a enlaces Sr-F.

Los dos picos que presenta la muestra original corresponden a los fotoelectrones 3d3/2 y 3d5/2 de un enlace Sr-O, como puede observarse, estos picos parecen correrse ligeramente hacia energías más altas en la muestra fluorada. Adicionalmente, al menos dos nuevos picos se forman a energías superiores, los cuales se corresponden con los fotoelectrones 3d3/2 y 3d5/2 de un enlace estroncio-fluor. Al menos en este caso, el espectro del estroncio se asemeja bastante al calcio, por lo que, los argumentos expresados para él, pueden adoptarse de modo conservador para el estroncio, mientras que las otras bandas que aparecen son de difícil asignación.

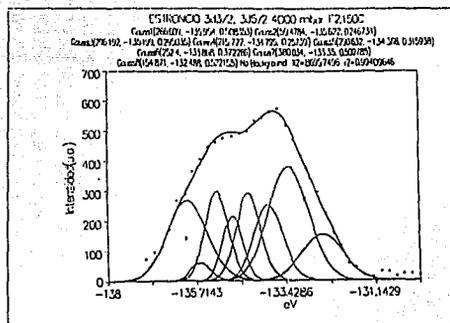
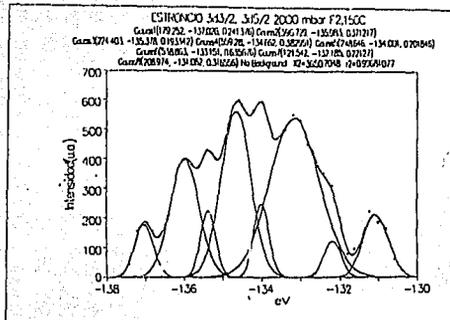
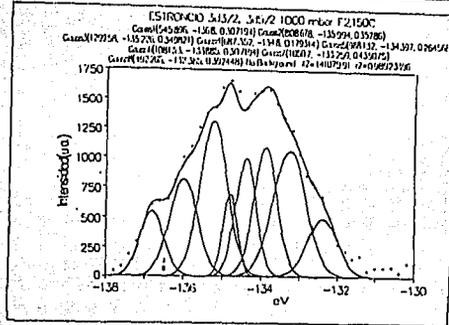
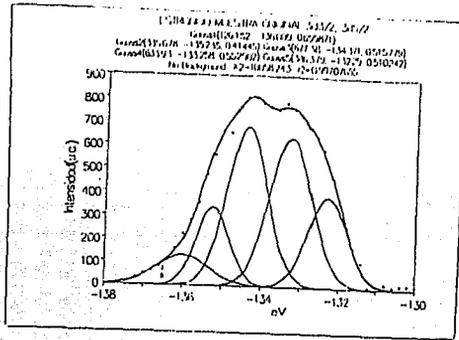


FIGURA 38
 Deconvolución y comparación en función de la presión de los picos
 espectrales 3d3/2 y 3d5/2 del estroncio. 64

FLUOR 1s

La figura 39 presenta la familia de los picos 1s del flúor separados en sus componentes. Como se puede notar, el pico global de aproximadamente 5 eV de anchura, se puede subdividir en al menos cuatro componentes, con las energías de enlace características³⁴⁻³⁷ de diversos compuestos y especies de flúor. En la tabla V se presentan los valores para dichas especies. En ella se observa que los intervalos de energía para los enlaces metal-flúor, están fuertemente traslapados y por esta razón es difícil asignar cada uno de los picos a un enlace específico. Es por esto que los dos componentes intensos que aparecen a las energías más bajas se asocian, en principio, de manera indiscriminada a enlaces M-F.

En general, al pasar de 1000 a 2000 mbar de presión de fluoración, se observa un corrimiento en el máximo del pico principal hacia valores de energía más bajos, manteniéndose después prácticamente constante. Por otro lado, este pico se va definiendo mejor conforme aumenta la presión de fluoración, disminuyendo su anchura y diferenciándose más claramente los componentes a mayor energía debidos a especies adsorbidas y enlaces C-F y H-F.

TABLA 19
INTERVALOS DE LAS ENERGIAS DE UNION PARA LOS
ENLACES M-F Y ESPECIES ABSORBIDAS.

ENLACE	Δ (eV)
CuF ₂	-683.8, -684.8
CaF ₂	-684.4, -684.9
SrF ₂	-684.5, -685.1
HF ₂ ⁻ *	-686
F ₂ ⁻ *	-687
C-F *	-689

* Especies adsorbidas

Las dos primeras componentes (entre -683.5 y -686 eV) corresponden a enlaces de flúor con los cationes. Se observa en ellas una inversión en sus intensidades relativas conforme crece la presión de fluoración, lo que origina el corrimiento del máximo del pico global hacia energías menores. Dado que en las interpretaciones anteriores se propuso que el flúor se asocia conforme aumenta la presión preferencialmente al Ca(Sr), podría asignarse la componente alrededor de -684.5, -684.8 al enlace Cu-F, mientras que la componente entre -683.8 y -684.1 se asignaría al enlace Ca(Sr)-F.

La tercera componente (entre -686 y -688 eV) indicaría la presencia de flúor adsorbido en la superficie³⁶, el cual, se puede encontrar como especie neutra (F₂) o cargada negativamente (HF₂⁻ o F₂⁻). La última componente (-689 eV) es característica de un enlace covalente C-F. (La presencia del carbono en superficie se debe en general a contaminación

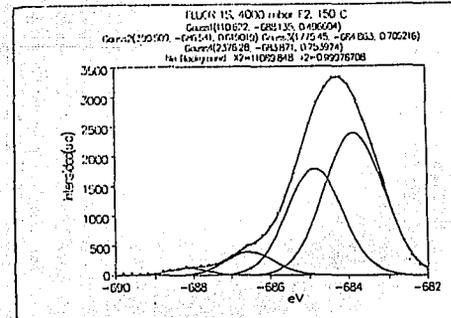
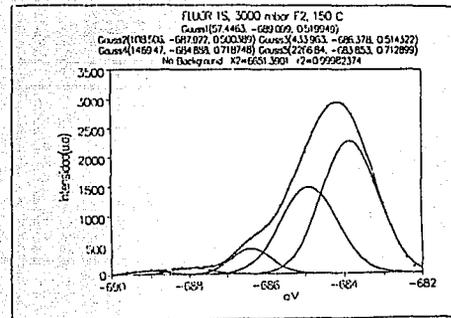
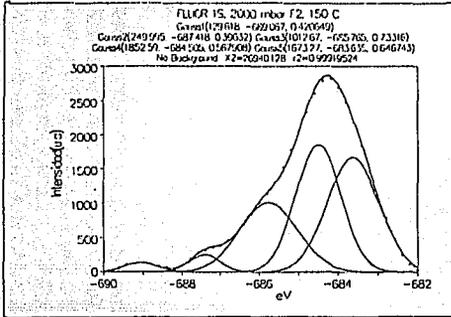
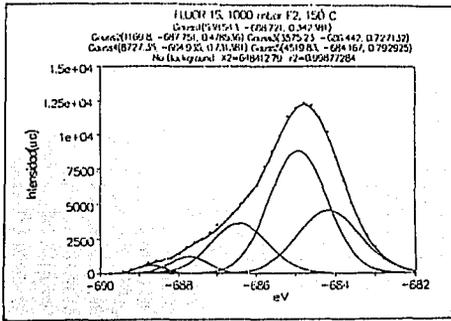


FIGURA 39
 Deconvolución y comparación en función de la presión del pico espectral 1s
 del fluor.

de la misma por adsorción de CO o CO₂ ambientales). En general se observa que ambas componentes disminuyen su intensidad al aumentar la presión de fluoración, lo que parece indicar que dicho aumento favorece la penetración del flúor en la estructura.

OXIGENO, 1s

La figura 40 presenta la familia de picos 1s del oxígeno. La muestra original presenta cuatro componentes, el primero situado a más baja energía (-528.6 eV), corresponde a los enlaces de Ca(Sr)-O³⁸, el segundo situado a -529.2 eV se corresponde con un enlace CuO en estructuras que presentan planos infinitos CuO₂. La tercera y cuarta componente son debidas a la inevitable contaminación de la muestra con el ambiente. La primera de ellas, ubicada a (-531.2 eV) corresponde a uniones OH-, mientras que la última, (-532.7 eV), corresponde a un enlace C=O. Las muestras fluoradas presentan una composición similar, pero con una componente adicional bien definida a -530.6 eV.

La muestra fluorada a 1000 mbar de flúor, presenta un alto índice de contaminación superficial como se aprecia en su espectro, donde los picos más intensos corresponden a la componente de OH- y de C=O. Esto puede deberse al manejo de la muestra después de la fluoración o bien al hecho de que la menor presión de fluoración favorezca la presencia de flúor superficial, quedando la muestra más sensible a las condiciones ambientales. El pico adicional que se forma en esta etapa corresponde a un enlace O-Cu(1+), lo que sería congruente con el hecho de la sustitución O-F en los planos CuO₂, que como ya se indicó traería como consecuencia el paso del Cu(2+) a Cu(1+). A medida que la presión aumenta, los picos correspondientes a los enlaces O-M (M=Cu(1+), Cu(2+), Ca, Sr) se definen de manera más clara.

Los espectros analizados por esta técnica permiten concluir de manera general que el flúor se incorpora a la fase en estudio de manera compleja mediante diversos procesos. Aparentemente a presiones menores el flúor sustituye de manera preferencial al oxígeno en los planos CuO₂, dando origen a una disminución del estado de oxidación del cobre mientras que al incrementar la presión tiende a ocupar mayoritariamente posiciones intersticiales cercanas al calcio lo que va favoreciendo el incremento del estado de oxidación del cobre. Nuevamente se infiere de estos estudios que la interacción de flúor con la fase es compleja dando lugar a heterogeneidades estructurales y composicionales en las muestras fluoradas. Es probable que un posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte de las muestras fluoradas proporcione fases de mayor homogeneidad.

FALLA DE ORIGEN

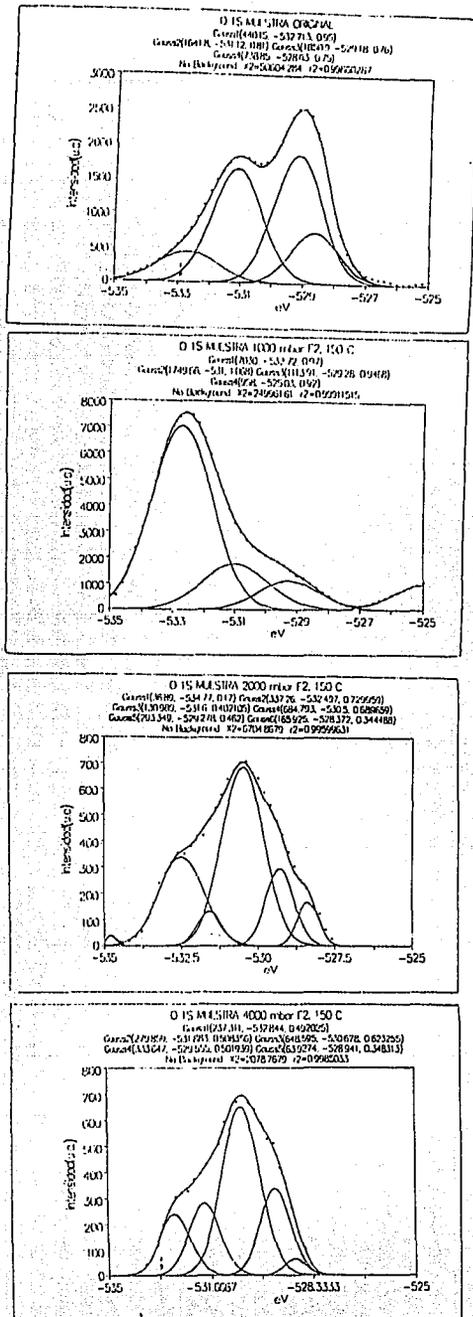


FIGURA 40

Deconvolución y comparación en función de la presión del pico espectral 1s del oxígeno.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

IV.1 Incorporación de flúor en la muestra.

En relación con la cantidad global de flúor incorporado a las muestras, podemos mencionar que ésta depende de las condiciones experimentales, de manera que al incrementarse la presión y temperatura de fluoración aumenta la cantidad de flúor en las muestras, según se presentó en el punto II.1 Sin embargo, los métodos utilizados en la cuantificación de este flúor presentan incertidumbres de consideración, razón por la cual, es muy importante que se busquen otras alternativas experimentales. Entre las técnicas que se pudieran ensayar para determinar el flúor incorporado, estarían la de análisis por activación neutrónica, potenciometría por electrodo ión selectivo, RMN-¹⁹F.

IV.2 Interacción del flúor con la estructura.

Respecto a la interacción del flúor con la muestra, ésta parece darse a tres niveles claramente diferenciados. Un primer nivel corresponde al flúor que se encuentra en la superficie de las muestras, unido débilmente, probablemente mediante una fisisorción y/o quimisorción. La existencia de este tipo de flúor se comprueba por los análisis termogravimétricos, en los cuales, a temperaturas menores de 200 °C, se observa una pérdida de masa, relacionada con la desorción de flúor. Un segundo tipo de flúor es el que se desprende entre aproximadamente 300 y 500 °C. El hecho de que este flúor se separe a temperaturas más altas, demuestra que se encuentra más unido a la red, por lo cual es posible pensar que se trate de un flúor intersticial. El tercer tipo de flúor, es el que presenta un mayor grado de unión a la estructura, y el cual se correspondería con el flúor sustitucional; su existencia se comprueba al analizar los productos de descomposición de la muestras tratadas térmicamente hasta 1000 °C (formación de fluoruro de calcio-estroncio).

IV.3 Efectos estructurales de la fluoración.

El efecto de la adición de flúor sobre esta fase repercute directamente en la cristalinidad y está en función de la temperatura y presión de fluoración. La adición de flúor afecta de manera más importante a medida que las condiciones se hacen más drásticas, obteniéndose toda una gama de productos y composiciones que van desde fases cristalinas hasta fases amorfas. En términos semicuantitativos puede afirmarse que para niveles de incorporación de flúor cercanos al 20% de oxígeno sustituido, la fase se mantiene con un nivel aceptable de cristalinidad. Por encima de dicho nivel se observa una pérdida importante de cristalinidad.

La comparación de la relación Cu/O en la muestra original y las fluoradas obtenidas con ESCA, puso de manifiesto que parte del flúor incorporado a la fase, lo hace a través de un mecanismo de sustitución oxígeno-flúor. Dado que con esta misma técnica no se observó una disminución evidente de la valencia del cobre en función del flúor incorporado, puede concluirse que debe existir un mecanismo adicional de incorporación de F intersticial, necesario para conservar la neutralidad eléctrica de la fase a lo largo del proceso de

sustitución O-F, sin que se dé una reducción evidente de la valencia del Cu. Ambos tipos de interacción flúor-muestra están en concordancia con las conclusiones derivadas de los análisis termogravimétricos y expuestas en el párrafo anterior.

IV.4 Trabajos a futuro

Como estudio complementario al presente trabajo, sería recomendable profundizar en los cambios estructurales de las muestras fluoradas, mediante la fluoración de monocristales y la resolución de sus estructuras por DRX, para ello sería conveniente usar métodos computacionales tanto para el refinamiento de estructuras como para comparar los difractogramas de estructuras propuestas con los de las muestras reales.

Adicionalmente, resulta necesario para culminar este trabajo, investigar las propiedades eléctricas y magnéticas de las fases fluoradas, así como sus posibles aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. de Maggio and G.A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Letters*, **58**, 2579, 1987.
- 2 R.N. Bhargava, S.P. Herko and W.N. Osborne, *Phys. Rev. B*, **59**, 1458, 1987.
- 3 Men Xian Ren et al. *Solid State Comm.*, **64**, 325, 1987.
- 4 B.M. Tissue, K.M. Cirilo, J.C. Wright, M. Dacumling and D.C. Larbalestier, *Solid State Commun.* **65**, 51, 1988.
- 5 L.F. Mattheiss, E.M. Gyorg and D.W. Johnson Jr., *Phys. Rev.* **B37**, 3745, 1988.
- 6 A.C. W.P. James, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, *Nature* **338**, 240, 1989.
- 7 K.D. Khun, tesis doctoral, Karlsruhe, 1956.
- 8 M. Arjomad and D.J. Machin, *J.C.S., Dalton Trans*, 1061, 1974.
- 9 T. Siegrist, S.M. Zamurak, D.W. Murphy and R.S. Roth, *Nature* **334**, 231, 1988.
- 10 U. Amador, E. Morán, M.A. Franco, *Anales de Química*, **8**, No. 8, 1046, 1991.
- 11 R.S. Roth, C.J. Rawn, J.J. Ritter and B.P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1545, 1989.
- 12 D. Vaknin, E. Caignol, P.K. Davies, J.E. Fisher, D.C. Johnston and D.P. Goshorn, *Phys. Rev. B*, **39**, 9122, 1989.
- 13 M.T. Gambardella, B. Domenegees and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 629, 1992.
- 14 T. Siegrist, *Chemistry of Materials* **2**, 192, 1990.
- 15 N.E. Brese, M.O. Keeffe, R.B. Von Dreele and V.G. Young, Jr., *J. Solid State Chem.* **83**, 1, 1989.
- 16 U. Amador, E. Morán, M.A. Franco, *Anales de Química*, **8**, No. 8, 1046, 1991.
- 17 C.C. Torardi, et. al. *Science*, **240**, 632, 1988.
- 18 H.K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **89**, 704, 1977.
- 19 Y. Le Page et. al., *Phys. Rev.* **B36**, 3617, 1987.
- 20 B. Okai, *Japanese Journal of Applied physics*, **28**, No. 12, L2251, 1989.
- 21 M.T. Gambardella, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 629, 1992.
- 22 Xiaomin Li, Tomoji Kawai and Schichio Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, parte 2, No. 7B, 1992.
- 23 C.C. Torardi, et. al. *Science*, **240**, 632, 1988.
- 24 R.S. Roth, *Am. Phys. Soc. Meeting*, New Orleans, 1988.
- 25 G. Burns, M.K. Crawford, F.H. Dacol, E.M. McCarron III, T.M. Shaw, *Physical Review B*, **40**, No. 10, 6717, 1989.
- 26 S. Tajima, S. Uchida, S. Isibashi, T. Ido, H. Takagi, T. Arima and Y. Tokura, *Physica C*, **168**, 117, 1990.
- 27 S. Tajima, S. Isibashi, T. Ido, T. Itoh, H. Eisaki, Y. Mizuo, H. Takagi, T. Arima and Y. Tokura, S. Uchida, *Physical Review B*, **43**, No. 13, 10496, 1991.
- 28 C. Thomsen, M. Cardona, W. Kress, R. Liu, L. Genzel, M. Bauer E. Schonherr and U. Schoder, *Solid State Communications*, **65**, No. 10, 1139, 1988.
- 29 Seinosuke Onari, Toshihico Hinoaki, Ken-ichi Ohshima Hiroya Honma and Toshihiro Arai, *Solid State Communications*, **66**, No. 3, 303, 1988.
- 30 Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, M.T. Weller and D.R. Lines, *J. Solid State Chem.*, **82**, 21, 1989.
- 31 *Catalogo Air Products and Chemicals, Inc.* pag 25, november 1976.
- 32 Bernhard Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, Inc. 1990.

- 33 B.J. Reardon, C.R. Hubbard, *Powder diffraction*, 7, No.3, september 1992.
- 34 Jhon F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Co. 1992.
- 35 C.D. Wagner, W.M. Rings, L.E. Davis, and J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co, december 1978.
- 36 D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, second edition, Ed. Wiley, 1990.
- 37 A. Tressaud, B. Chevalier, B. Lepine, K. Amine, L. Lozano, E. Marquestaut and J. Etourneau, *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, december 1989.
- 38 T. Hashemi and A.W. Brinkman, *J. Mater. Res.* 7, No. 5, 1278, 1992.
- 39 Y. Focuda, T. Susuki, M. Nagoshi, Y. Syono, K. Oh-ishi and M. Tachiki, *Solid State Communications*, 72, No. 12, 1183, 1989.
- 40 A. Fujimori, Y. Tcura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and E. Takayama- Muromachi, *Physical review B*, 42, No. 1, 325, 1990.
- 41 S.W. Gaarenstroom and N. Winograd, *Journal Chemical Physics*, 67, No. 8, 3500, 1977.
- 42 H.M. Mayer III, J.H. Weaver, *J. Appl. Phys.* 67, No. 4, 1995, 1990.
- 43 H.M. Mayer III, D.M. Hill, Steven G. Anderson and J.H. Weaver, *Appl. Phys. Lett*, 52, No.21, 1750, 1987.
- 44 D. Chadwick and T. hashemi, *Surface Science*, 89, 649, 1979.
- 45 M.D. Giardina, R. Feduzi, A. Manara, J.C. Spirlet, M. Zocchi, L.E. Depero, and S. Mobilio, *J. Mater. Res.*, 6, No. 9, 1838, 1991.
- 46 A. Tressaud, K. Amine, J.P. Chaminade and J. Etourneau, *J. Appl. Phys.* february 1990.
- 47 M.M. Bech Alonso, *Memoria CaCuO₂: Estabilidad e inserción de litio*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España, julio de 1991.
- 48 Manual de Difracción de rayos X, *Hanawalt*, ficha 32-0160
- 49 *Catalysis Today*, 5, Elsevier Science publisher B.V., Amsterdam, Netherlands, 1, 1989.
- 50 David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 71 st edition*, edited by Ph. D. CRC, Press Boston, 1990.

INDICE

<i>INTRODUCCION</i>	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	
<i>I.1 ANTECEDENTES</i>	2
<i>I.2 PUBLICACIONES SOBRE LA PREPARACION DE LA FASE $Ca_{0,85}Sr_{0,15}CuO_2$</i>	4
<i>I.3 ESTUDIOS DE CARACTERIZACION DE LA FASE $Ca_{0,85}Sr_{0,15}CuO_2$</i>	5
CAPITULO II	
METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE SINTESIS Y CARACTERIZACION	
<i>II.1 SINTESIS DE LA FASE $Ca_{0,85}Sr_{0,15}CuO_2$</i>	7
<i>II.2 FLUORACION DE LAS MUESTRAS</i>	9
<i>II.2.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA DE FLUORACION</i>	9
<i>II.2.2 FLUORACION DE LA FASE $Ca_{0,85}Sr_{0,15}CuO_2$</i>	12
<i>II.3 METODOS DE CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS FLUORADAS.</i>	14
<i>II.3.1 ANALISIS TERMOTERMIGRAVIMETRICO, (ATG)</i>	14
<i>II.3.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX) POR EL METODO DE POLVOS</i>	14
<i>II.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)</i>	14
<i>II.3.4 ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA PARA ANALISIS QUIMICO, (ESCA)</i>	15
CAPITULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	
<i>III.1 CALCULO DE LA MASA DE FLUOR INCORPORADO EN LAS MUESTRAS</i>	16
<i>III.2 RESULTADO DE LOS ANALISIS TERMOTERMIGRAVIMETRICOS (TGA)</i>	23
<i>III.3 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX) POR EL METODO DE POLVOS.</i>	30
<i>III.3.1 ANALISIS DE LOS PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS FLUORADAS</i>	30
<i>III.3.2 ESTUDIO DE LOS PARAMETROS DE RED</i>	37
<i>III.3.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X, DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS MUESTRAS FLUORADAS TRATADAS TERMICAMENTE EN ATMOSFERA DE ARGON</i>	39
<i>III.4 ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)</i>	50
<i>III.5 ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA PARA ANALISIS QUIMICO (ESCA)</i>	56
<i>III.5.1 ANALISIS GENERAL DE LOS ESPECTROS ESCA</i>	56
<i>III.5.2 ANALISIS PARTICULAR DE PICOS ESPECTRALES PARA CADA ELEMENTO PRESENTE EN LA MUESTRA</i>	58
CAPITULO IV	
<i>CONCLUSIONES</i>	69
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	71
<i>INDICE</i>	73