



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DEL TAMAÑO DE GRANO DEL
COMPUESTO (Bi Pb) Sr Ca Cu O
FABRICADO POR SOL-GEL
MODIFICADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICA

PRESENTA:
FÁTIMA FLORES GALICIA

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ



2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Elizabeth Chavira, mi directora de tesis, por su disponibilidad para responder todas mis dudas y por todas sus enseñanzas.

A todos mis sinodales: Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán (ICN), Dr. José Ocotlán Flores Flores (CCADET), Dr. Omar Novelo Peralta (IIM) y Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra (FC), por su ayuda con la corrección de esta tesis.

A los técnicos del IIM-UNAM por su ayuda con la caracterización de las muestras; Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino (TGA), M. en C. Adriana Tejeda Cruz (XRD), Dr. Omar Novelo Peralta (SEM) e Ing. Carlos Flores (AFM y TEM).

Al Dr. Agustín Conde del CINVESTAV por su ayuda con las mediciones magnéticas y a la Dra. Herlinda Montiel del CCADET por su ayuda con la parte magnética teórica.

A la Dra. Guadalupe Zavala del Instituto de Biotecnología UNAM por su ayuda con HRTEM.

A la Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach por permitirme formar parte de su grupo de trabajo para la realización del servicio social.

Al laboratorio de Microcine de la Facultad de Ciencias UNAM, por el apoyo brindado para escanear algunos negativos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por facilitarme sus instalaciones para la realización de esta tesis.

A la Secretaría de Servicios a la Comunidad y a la DGOSE, que en conjunto, a través del Programa de Vinculación con los Exalumnos de la UNAM, me brindaron una beca para la titulación.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres y a mi hermano.

Agradezco a Dios, por todo lo que me ha dado y permitirme llegar a este punto de mi vida.

A mi papá, por compartirme su gusto por la ciencia e incitarme a ser mejor cada día.

A mi mamá, por apoyarme en los momentos difíciles, a lo largo de toda la carrera.

A mi hermano: Manuel, por todos sus consejos. Gracias por acompañarme y enseñarme siempre.

A todos mis amigos por brindarme su amistad y por compartir buenos momentos juntos.

A todas las personas que forman parte de mi vida y me han visto crecer.

Índice general

Resumen	VII
Objetivos	XI
1. Antecedentes	1
1.1. Superconductores	1
1.2. Sistemas Bi-Sr-Ca-Cu-O y (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O	2
1.3. Nanomateriales	3
1.4. Métodos para la síntesis de nanomateriales	4
1.4.1. Físico	4
1.4.2. Químico	4
2. Marco teórico	7
2.1. Superconductividad	7
2.1.1. Efecto Meissner-Oschenfeld	8
2.2. Magnetismo en materiales	9
2.2.1. Diamagnéticos	11
2.2.2. Paramagnéticos	12
2.2.3. Ferromagnéticos	12
2.2.4. Antiferromagnéticos	13
2.2.5. Ferrimagnéticos	13
2.3. Magnetización superconductores tipo I	14
2.4. Magnetización superconductores tipo II	14
3. Procedimiento experimental	17
3.1. Síntesis	17
3.2. Caracterización	18
3.3. Técnicas de caracterización	19
3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	19
3.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	20

3.3.3.	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	22
3.3.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
3.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	24
3.3.6.	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	25
4.	Resultados y discusión	27
4.1.	Análisis termogravimétrico	27
4.2.	Reactivos de partida	31
4.2.1.	Difracción de rayos X	31
4.3.	Gel deshidratado	35
4.3.1.	Difracción de rayos X	35
4.3.2.	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	36
4.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	40
4.3.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
4.4.	Xerogel a 200 °C	45
4.5.	Xerogel a 270 °C	46
4.5.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	47
4.6.	Xerogel a 370 °C	49
4.7.	Xerogel a 560 °C	50
4.8.	Xerogel lavado con alcohol etílico	52
4.9.	Xerogel a 860 °C	53
4.10.	Medición magnética	55
5.	Conclusiones	57
A.	Temperaturas de fusión	59
B.	Fórmulas moleculares	61
C.	Sistemas cristalinos	63
C.1.	Cálculo de los parámetros de red	64
D.	Distancias interplanares	65
E.	Micrografías del gel deshidratado en distintas regiones	69
F.	Presentaciones	75
	Bibliografía	75

Resumen

Desde el descubrimiento de la superconductividad, el estudio de materiales superconductores ha sido de gran importancia, ya que existen múltiples aplicaciones; entre ellas podemos encontrar: la fabricación de cables de transmisión de energía, la elaboración de componentes para circuitos electrónicos y la producción de grandes campos magnéticos [1].

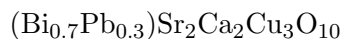
El uso de electroimanes superconductores ha permitido generar campos magnéticos intensos. En áreas como la biología, química y medicina, éstos se utilizan para acelerar el crecimiento de vegetales, modificar las reacciones químicas y arreglar arterias sin cirugía. Por otro lado, algunas propiedades físicas de los superconductores como su resistencia cero y la expulsión de campos magnéticos en su interior, se pueden aprovechar para reducir la disipación de calor y eliminar problemas de interferencia magnética [2].

Con el hallazgo de materiales superconductores cerámicos del tipo Y-Ba-Cu-O, fue posible obtener temperaturas críticas del orden de 100 K. Desde entonces, la posibilidad de tener superconductores de alta temperatura crítica ha sido de mucho interés. Actualmente se han alcanzado temperaturas de transición por arriba de 134 K, estables en condiciones ambientales, y se han desarrollado tecnologías que emplean materiales cerámicos superconductores para la elaboración de alambres.

Dentro de los superconductores cerámicos se encuentra el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, con estequiometría 2:2:0:1, 2:2:1:2 y 2:2:2:3, cuyas temperaturas críticas son aproximadamente: 20, 80 y 110 K, respectivamente [3]. En los trabajos para obtener la monofase 2:2:2:3 superconductora y optimizar su temperatura de transición, se encontró que a partir de la sustitución de Bi por Pb en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, se mejora la formación única de la fase de alta temperatura crítica [4].

El estudio de materiales nanométricos es de gran utilidad, ya que a esta escala se mejoran sus propiedades fisicoquímicas [5].

En este trabajo se partió de la síntesis del compuesto



mediante el método sol-gel modificado con acrilamida, aún no reportado en la literatura, con el objetivo de estudiar la estabilidad termodinámica y cinética de reacción, al variar la temperatura y el tiempo, de acuerdo a un análisis térmico previo.

Mediante un análisis termogravimétrico del gel deshidratado, se identificaron varias temperaturas: 56.3, 196.8, 212.2, 235.0, 270.0, 370.1, 420.1, 500.0 y 555.0 °C, las cuales indican la estabilidad térmica del material y permiten conocer la pérdida en peso, asociada a la reacción o descomposición de los compuestos.

Posteriormente, se realizó un análisis de los compuestos de partida (carbonato de estroncio, óxido de bismuto, nitrato de plomo (II), sulfato de calcio hidratado y acetato de cobre monohidratado), por difracción de rayos X, con la finalidad de verificar su pureza y estructura cristalina. Se identificaron compuestos puros, una reflexión de baja intensidad en el carbonato de estroncio e impurezas en el óxido de bismuto.

A partir de la información obtenida por el análisis termogravimétrico, se colocó el gel deshidratado a las temperaturas: 200, 270, 370, 560 y 860 °C respectivamente; por medio de difracción de rayos X, se identificaron los productos formados después de cada tratamiento térmico. Se encontraron compuestos binarios, ternarios y cuaternarios.

Para analizar la composición y morfología del gel deshidratado se utilizaron distintas técnicas como: microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Lo relevante fue que mediante el uso de microscopía de fuerza atómica, se observó que el gel deshidratado absorbió agua del medio ambiente; por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó que es un material poroso y está compuesto de fibras.

A partir de las micrografías, se midió el tamaño de grano del gel deshidratado, encontrando un valor promedio de 99.6 nm. A 270 °C se identificaron cristales con tamaño entre 30 - 33 nm, asociados a la fase superconductor 2:2:0:1 de baja temperatura del bismuto.

A 560 °C se formó el óxido de bismuto, plomo, estroncio y calcio ($\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) con estructura cristalina tetragonal, correspondiente a la fase 2:2:2:3.

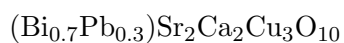
A 860 °C, haciendo una comparación con el PDF 42-0743, se encontró un corrimiento de las reflexiones correspondientes a la fase 2:2:2:3, asociadas a

las sustituciones catiónicas que se llevaron a cabo; también se identificaron algunos óxidos.

Finalmente, se realizaron mediciones magnéticas del xerogel, obteniendo un comportamiento antiferromagnético a 63 K, al calentar el material, y un comportamiento ferromagnético a 69 K, al enfriar el material. Esto indica que el material presenta una respuesta magnética, sin embargo, debido a que se tiene una mezcla de fases, existe una fase minoritaria superconductora y no hay un comportamiento diamagnético como se esperaba.

Objetivos

El objetivo general es estudiar el tamaño de grano del compuesto



sintetizado por reacción sol-gel vía acrilamida utilizando microondas, al incrementar la temperatura de reacción.

Objetivos particulares:

- Encontrar, mediante un análisis termogravimétrico, las temperaturas de estabilidad termodinámica del gel deshidratado, en aire.
- Identificar los compuestos intermedios formados después de cada tratamiento térmico del xerogel, hasta obtener una monofase superconductora o un producto final.
- Monitorear los cambios estructurales de los reactivos de partida hasta encontrar una monofase superconductora o un producto final.
- Realizar mediciones magnéticas del xerogel, después de obtener una monofase o un producto final.

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se presentan algunos hechos importantes acerca del desarrollo de la superconductividad. Se habla sobre algunos superconductores cerámicos, en particular del sistema (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O y métodos para la síntesis de nanomateriales.

1.1. Superconductores

La superconductividad fue observada por primera vez en 1911 por el físico Heike Kamerlingh Onnes en la Universidad de Leiden, Holanda. En 1913 obtuvo el premio Nobel de Física debido a “sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas”, lo que permitió obtener helio líquido. Onnes enfrió mercurio a una temperatura de 4.2 K (-269°C), y se dio cuenta que su resistencia desaparecía repentinamente, este hecho lo llevó al descubrimiento de la superconductividad.

Fue hasta 1957 cuando John Bardeen, Leon Cooper y John Schieffer desarrollaron la primera teoría aceptada para explicar la superconductividad en materiales convencionales, conocida como BCS por las iniciales del apellido de los autores. Actualmente, no existe una teoría que explique el fenómeno en superconductores cerámicos [6].

Un avance importante, después de la teoría BCS, fue en 1962 cuando Brian D. Josephson de la Universidad de Cambridge predice que la corriente eléctrica puede fluir entre dos materiales superconductores aún cuando están separados por un material no superconductor o un aislante (fenómeno de tunelamiento) [7].

En 1964 Bill Little de la Universidad de Stanford, sugirió la posibilidad de obtener un superconductor orgánico, sin embargo, fue hasta 1980 cuando

el investigador danés Klaus Bechgaard de la Universidad de Copenhagen y un equipo francés, lograron sintetizar exitosamente este superconductor [8].

En la década de los 80's Alex Müller y Georg Bedrnoz desarrollaron un material superconductor de alta temperatura crítica (30 K) utilizando lantano, bario, cobre y oxígeno (La-Ba-Cu-O) [9]. Por esta época también se descubrieron materiales superconductores como: el Y-Ba-Cu-O cuya temperatura crítica (T_c) es 90 K [10] y el Bi-Sr-Ca-Cu-O con T_c igual a 110 K [11].

Actualmente, existen materiales superconductores cerámicos de alta temperatura crítica que alcanzan temperaturas de transición por arriba de los 134 K [1].

El descubrimiento de este tipo de materiales ha permitido la fabricación de alambres y bobinas. Sin embargo, se están sintetizando superconductores con temperaturas críticas mayores y con campos magnéticos críticos más intensos.

1.2. Sistemas Bi-Sr-Ca-Cu-O y (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O

El sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O es complejo, pues presenta tres distintas fases superconductoras: Bi-2201, Bi-2212 y Bi-2223, con T_c : 20, 80 y 110 K respectivamente [3]. La formación de cada fase depende de las condiciones de preparación; entre éstas se encuentran: la temperatura de síntesis, tiempo de proceso térmico, los precursores utilizados y la sustitución con diferentes cationes y aniones.

Se ha comprobado que la formación de la fase Bi-2223 adquiere su equilibrio termodinámico como monofase, con la sustitución de Bi por Pb [4].

Por otro lado, el sistema (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O también consta de distintas fases superconductoras, éstas son isoestructurales a las fases del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. La estequiometría, temperatura y tiempo de síntesis son características importantes para su formación. En este sistema, la fase $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm z\leq 2}$, es una de las más interesantes por sus aplicaciones, considerando sus propiedades mecánicas y físicas [12].

La formación única de la fase (Bi,Pb)-2223 es difícil, ya que generalmente se produce con la fase (Bi,Pb)-2212. Esto está relacionado con la complejidad de la reacción y a las mínimas diferencias en sus estabilidades termodinámicas [3]. La Figura 1.1 muestra la estructura de las fases (Bi,Pb)-2212 y (Bi,Pb)-2223. Los planos CuO son los responsables de la superconductividad.

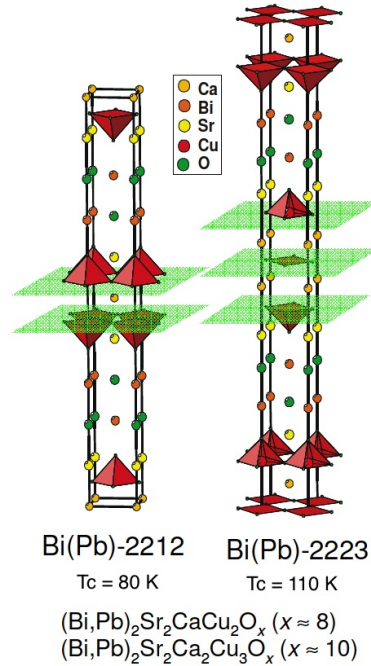


Figura 1.1: Estructura cristalográfica de los sistemas (Bi,Pb)-2212, a la izquierda y (Bi,Pb)-2223, a la derecha. (Figura tomada de [13])

1.3. Nanomateriales

La nanociencia estudia objetos con tamaño entre 1 – 100 nanómetros (nm). Un nanómetro equivale a 1×10^{-9} m. Para tener una idea, esta escala se usa para medir átomos y moléculas. Por ejemplo un átomo de hidrógeno tiene un diámetro de una décima parte de un nanómetro; seis átomos de carbono unidos tienen un tamaño de un nanómetro; y el cabello humano tiene un diámetro de 80 000 nanómetros [14].

A nanoescala, las propiedades físicas y químicas de los materiales, difieren significativamente de aquellas que se presentan a macroescala. Algunos efectos incluyen cambios estructurales, mecánicos, térmicos, eléctricos, electrónicos, magnéticos y químicos.

Los parámetros de longitud fundamentales de los superconductores están en la nanoescala, sus propiedades magnéticas y eléctricas también surgen de entidades nanométricas.

1.4. Métodos para la síntesis de nanomateriales

En la sección siguiente, se hablará de algunos métodos físicos y químicos, usados para la síntesis de nanomateriales.

1.4.1. Físico

Molienda mecánica

El proceso de la molienda mecánica, se realiza en molinos de bolas de alta energía. Los policristales que se depositan en su interior, se rompen y se reduce el tamaño del cristal.

En la molienda mecánica, los cristales son sometidos a impactos continuos de alta energía, por parte de los cuerpos moledores, causando repetidas microfijas (donde las bolas adhieren, unen y fracturan los cristales), para producir cristales de menor tamaño. El impacto entre cristales modifica su morfología, la energía transferida depende del tamaño y número de bolas y el tiempo de molienda [15].

Cuando los cristales del material están siendo aplastados, se forman uniones y se crean cristales nuevos por combinación de constituyentes iniciales. A medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de los cristales se reduce. Este método de síntesis es adecuado para producir cristales de aleación amorfa o nanocristalina, y polvos elementales o compuestos [16].

1.4.2. Químico

Precursores organometálicos

Un gran número de precursores se utilizan para la síntesis de nanomateriales, sin embargo los precursores organometálicos son los más prometedores [17].

Consisten en un átomo metálico unido directamente a uno de carbón. Estos difieren de los alcoxidos ya que se unen directamente a un átomo metálico, mientras que los alcoxidos necesitan de un átomo de oxígeno para que se unan. Los más simples son aquellos en que la parte orgánica consiste de un grupo alquilo y generalmente son compuestos puros. La unión metal-carbón se puede deshacer por medio de la hidrólisis, por lo que se pueden producir óxidos muy fácilmente [17].

Hidrotermal

El proceso hidrotermal es un método para obtener materiales inorgánicos nanocristalinos. Usa la solubilidad del agua de la mayoría de las sustancias

inorgánicas, a temperaturas y presiones elevadas, para la cristalización de los reactivos en un fluido (generalmente agua).

Consiste en reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. La temperatura, la presión del agua y el tiempo de reacción son los tres parámetros físicos importantes en este proceso.

Los reactivos previamente disueltos en agua se calientan dentro de un recipiente cerrado por encima de su punto de ebullición. Esto genera una presión superior a la atmosférica y bajo estas condiciones se aceleran las reacciones entre los sólidos [18].

Sol-gel

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido [19]. Por otro lado, un *gel* se puede definir como “una mezcla diluída de al menos dos componentes en el que ambos componentes forman una fase continua separada en todo el sistema” [20].

En términos generales, se puede decir que este método consiste en una transformación química de una disolución de precursores (*sol*) a un sólido inorgánico, por medio de reacciones de polimerización, inducidas por agua. Dentro de esta técnica se convierte una disolución homogénea formada por distintos precursores (Figura 1.2a) en un polímero tridimensional.

Los precursores utilizados para la preparación del coloide, consisten en elementos metálicos o metaloides rodeados de varios ligandos que no incluyen metales o metaloides. Los alcóxidos (grupo alquilo, óxido, metal) son una clase de precursores usados ampliamente en el proceso de sol-gel.

Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, de tal manera que se extiende por toda la disolución, se forma un gel (Figura 1.2c) . El punto de gelificación es el tiempo en que se forma el último enlace para completar una macromolécula. Al agregar acrilamida al proceso de sol-gel se acelera la reacción de polimerización.

El secado del gel por evaporación, bajo condiciones normales de temperatura (ambiente) da pie a tener presión de capilaridad y causa una contracción de la red del gel. Dando como resultado un gel desecado llamado *xerogel* (Figura 1.2e) . Por otro lado, si se seca mediante condiciones extremas, es decir altas temperaturas y presiones, no hay interfase entre líquido y vapor, y no hay presión de capilaridad por lo que no hay una contracción; este proceso se conoce como secado supercrítico y el producto se llama *aerogel* (Figura 1.2d).

A partir de un sol se pueden obtener películas delgadas y polvos (Figura 1.2 f y g).

Los *xerogeles* y *aerogeles* se utilizan para la elaboración de cerámicas (Figura 1.2h).

La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), aún cuando se secan, sin embargo cristalizan con el aumento de temperatura. [19].

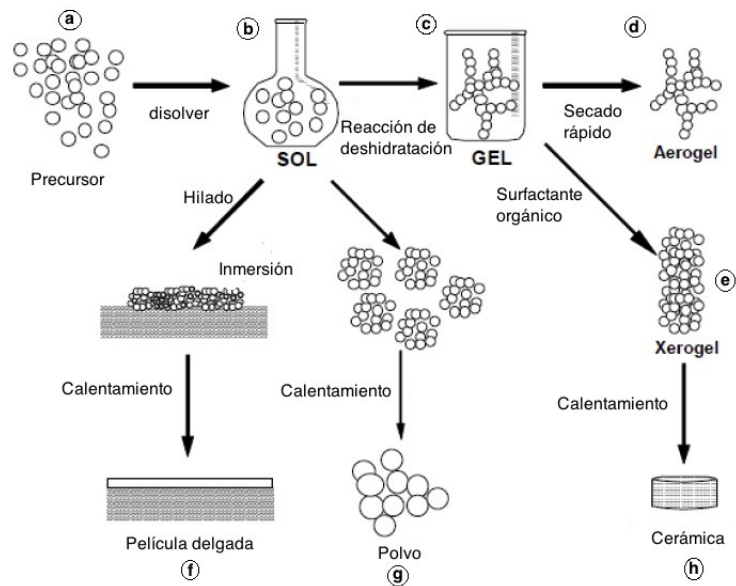


Figura 1.2: Proceso de sol-gel para la obtención de cerámicas (Figura tomada de [19])

Capítulo 2

Marco teórico

A lo largo de este capítulo se habla de los tipos de superconductores, se explica el efecto Meissner-Oschenfeld y se abordan algunas propiedades magnéticas de los materiales.

2.1. Superconductividad

En el siglo XX, época en la que surge la superconductividad, se pensaba que existían tres posibilidades sobre la resistencia eléctrica. La primera de ellas decía que la resistencia eléctrica era causada por la dispersión que sufrían los electrones debido a las vibraciones de la red atómica, la segunda se presentaba si las dispersiones de los electrones eran causadas por impurezas y la tercera se daba si los electrones libres de moverse por el material (de conducción) disminuían al bajar su temperatura [1].

Onnes decidió utilizar mercurio, debido a su pureza, para ver las variaciones de la resistividad con la temperatura. En principio observó que la resistividad eléctrica del mercurio a una temperatura inferior a 4.22 K era menor que su valor correspondiente a una temperatura un poco arriba de 4.22 K. Por ello pensó haber verificado la primera posibilidad. Posteriormente, otras investigaciones, mostraron que la resistividad no disminuía de manera continua, sino que desaparecía abruptamente a 4.15 K. A este estado se le llamó estado superconductor.

Se encontró que existe un valor de la densidad de corriente eléctrica, que pasa por el superconductor, para el cual el material regresa a un estado normal. A esta densidad se le conoce como densidad de corriente crítica. También se descubrió que existe un campo magnético crítico, para el cual el material pierde la superconductividad y depende de la temperatura.

Los superconductores se pueden clasificar en dos grupos [1], [2]:

- Los superconductores tipo I: aquellos metales con baja temperatura de fusión, son mecánicamente suaves y se pueden obtener con un alto grado de pureza. También son llamados suaves o ideales. Estos superconductores presentan pocas aplicaciones por su baja temperatura crítica.
- Los superconductores tipo II: aquellas aleaciones y metales cuyo comportamiento es complejo en presencia de un campo magnético. Si la superconductividad se conserva aún con campos magnéticos intensos se nombran duros o de campo intenso.

Hasta ahora para tener un estado superconductor es necesario tener temperaturas extremadamente bajas con respecto a la temperatura ambiente.

Dentro de los superconductores tipo II se encuentran los superconductores de alta temperatura crítica. Estos materiales son complicados en su estructura cristalina y propiedades, y aún no se entiende cómo ocurre la transición al estado superconductor. Se ha encontrado que el oxígeno y el cobre desarrollan un papel crucial para la aparición del estado superconductor [21].

2.1.1. Efecto Meissner-Oschenfeld

En 1933, W. Meissner y R. Oschenfeld encontraron experimentalmente que un superconductor nunca permite que exista un campo de inducción magnética en su interior, es decir, ningún campo magnético lo penetra y además el campo magnético siempre vale cero. Una consecuencia de esto es que el estado de magnetización del material sometido a una transición superconductor no depende de los pasos en los que se establezca el campo magnético.

Es importante resaltar la diferencia entre un conductor perfecto y un superconductor. Un conductor perfecto es un material cuya resistencia eléctrica es igual a cero y un superconductor, además de presentar resistencia cero, presenta también el efecto Meissner-Oschenfeld.

Considérese una muestra a una temperatura $T > T_c$ en ausencia de un campo magnético. Si se enfría la muestra a una temperatura $T < T_c$ y se aplica un campo magnético, por el efecto Meissner-Oschenfeld se inducirán corrientes superficiales de tal manera que el campo en el interior de la muestra sea cero. Si se suprime el campo magnético aplicado, las corrientes inducidas desaparecen y el campo interior del material es cero. Véase la Figura 2.1(1).

Por otro lado si se tiene un superconductor a una temperatura $T > T_c$ en presencia de un campo magnético y se enfría a una temperatura $T < T_c$, por el efecto Meissner-Oschenfeld se inducirán corrientes superficiales de tal manera que el campo en el interior de la muestra sea cero. En ausencia de campo magnético el campo en el interior del material será cero. Véase la Figura 2.1 (2).

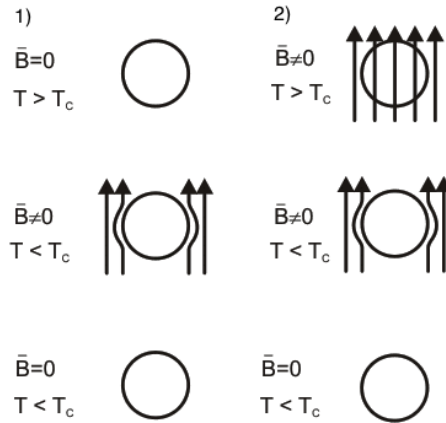


Figura 2.1: Efecto Meissner-Oschenfeld

El estado de magnetización de la muestra no depende de la manera que se llegue a un estado final. Hasta ahora los únicos conductores perfectos que se han encontrado son los superconductores.

2.2. Magnetismo en materiales

La magnetización ocurre cuando los dipolos magnéticos permanentes o inducidos se orientan por interacción entre el material magnético y el campo magnético externo [22].

El momento dipolar magnético asociado al electrón se llama magnetón de Bohr, y está dado como sigue.

$$\text{Magnetón de Bohr} = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1},$$

donde e es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m_e es la masa del electrón en reposo.

El momento magnético total del átomo es debido al momento orbital del electrón alrededor del núcleo y al espín del electrón alrededor de su propio

eje.

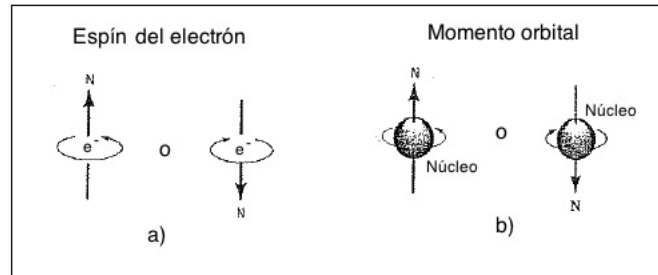


Figura 2.2: a) Espín del electrón b) Momento orbital del electrón

Por otro lado, cada núcleo atómico está formado por protones y neutrones. Ambos nucleones tienen momento angular orbital y momento angular de espín. La suma de todos los momentos da como resultado un momento angular nuclear total, llamado espín nuclear (I) [23].

Los espines de los protones y neutrones individuales, tienen un tratamiento paralelo al espín del electrón, tienen espín $1/2$.

El momento magnético nuclear se expresa en términos del espín nuclear y se introduce una nueva unidad llamada magnetón nuclear [24], está dado como sigue.

$$\text{Magnetón nuclear} = 5.050 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}.$$

El momento magnético nuclear es mucho menor que el momento magnético del electrón, de aquí que el magnetismo electrónico tenga más efectos que el magnetismo nuclear [24].

La magnetización M se define como el momento magnético por unidad de volumen. La susceptibilidad magnética por unidad de volumen se define como:

$$\chi = \frac{M}{H},$$

donde H es el campo magnético aplicado.

En una capa atómica llena, los electrones están apareados con electrones de espín opuesto, proporcionando un momento magnético neto nulo. Por esta razón los materiales compuestos de átomos que tienen sus orbitales o capas totalmente llenas, no son capaces de ser permanentemente magnetizados [22]. Aquí se incluyen los gases inertes, así como algunos materiales iónicos.

El comportamiento magnético de un material está determinado por su estructura electrónica. La interacción entre dipolos magnéticos determina el tipo de comportamiento magnético que se observa. Los momentos magnéticos fundamentales se pueden clasificar como: (1) diamagnéticos, aquellos en los que los dipolos magnéticos son inducidos y alineados por un campo magnético aplicado, (2) paramagnéticos, con momentos magnéticos permanentes que se alinean con un campo magnético aplicado y se acomodan de manera aleatoria al incrementar su temperatura, (3) magnetismo espontáneo en donde los momentos se alinean colinealmente (ferromagnéticos), antiparalelos (antiferromagnéticos) y el caso combinado del ferromagnetismo y antiferromagnetismo (ferrimagnéticos), en donde el momento magnético existe, sin la presencia de un campo magnético externo [25].

Existe otra clase de materiales magnéticos con propiedades magnéticas y eléctricas inusuales en donde se encuentran los superconductores.

2.2.1. Diamagnéticos

Todos los materiales tienen el potencial para ser diamagnéticos [25]. Cuando un campo magnético actúa sobre cualquier átomo, se induce un dipolo magnético, el cual modifica el momento magnético del átomo. Estos dipolos son opuestos al campo magnético aplicado y provocan una magnetización menor que cero. A éste comportamiento se le llama diamagnetismo.

Algunos materiales como el cobre, plata y oro son diamagnéticos a temperatura ambiente. Los superconductores son diamagnéticos y pierden su superconductividad cuando se presentan otros fenómenos magnéticos como el paramagnetismo y el campo magnético penetra el material [22].

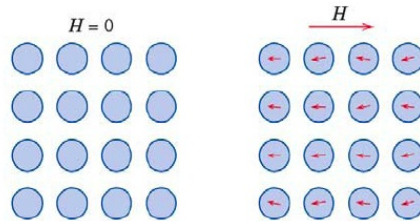


Figura 2.3: Configuración para los dipolos en ausencia y presencia de un campo magnético externo para un material diamagnético.

2.2.2. Paramagnéticos

En algunos materiales, los átomos tienen momentos magnéticos que resultan de estados electrónicos en donde los electrones están desapareados. De aquí un momento magnético neto relacionado con el spin, se asocia al átomo. Si se aplica un campo magnético, los dipolos se alinean con el campo, causando una magnetización positiva. Debido a que los dipolos no interactúan, se requieren grandes campos magnéticos para alinear los dipolos. Una vez que se anula el campo magnético los dipolos se desalinean. A este fenómeno se le llama paramagnetismo [22].

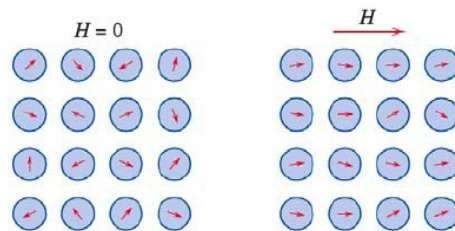


Figura 2.4: Configuración para los dipolos en ausencia y presencia de un campo magnético externo para un material paramagnético.

2.2.3. Ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos presentan un fenómeno de ordenamiento de largo alcance a nivel atómico, que hace que los espines de los electrones no apareados se alineen paralelamente entre sí, en una región del material llamada dominio.

El campo magnético dentro del dominio es intenso, pero en una muestra global el material generalmente no estará magnetizado, debido a que los muchos dominios que lo componen estarán orientados entre ellos de forma aleatoria.

Al aplicar un campo magnético externo, los dominios magnéticos se alinean entre sí y entonces el material se magnetiza. Se puede obtener una gran magnetización aún con campos magnéticos pequeños [22].

Los ferroimanes tienden a permanecer magnetizados en cierta medida después de ser sometidos a un campo magnético externo. Esta tendencia a recordar su historia magnética se llama histéresis. La temperatura máxima a la cual desaparecen las propiedades ferromagnéticas, como resultado de la agitación térmica, se denomina temperatura de Curie [26].

En general, un momento magnético permanente de gran valor, en ausencia de un campo externo y grandes valores de magnetización, son características propias de los materiales ferromagnéticos.

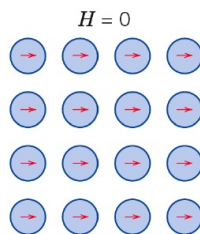


Figura 2.5: Alineación de los dipolos aún en ausencia de un campo magnético en un material ferromagnético.

2.2.4. Antiferromagnéticos

Al aplicar un campo magnético sobre un material antiferromagnético, los dipolos se alinean en oposición uno después del otro. En este caso la fuerza del dipolo es grande y se tiene una magnetización cero por debajo de la temperatura de Néel [27].

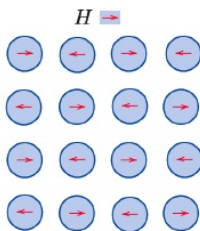


Figura 2.6: Alineación de los dipolos en presencia de un campo magnético en un material antiferromagnético.

2.2.5. Ferrimagnéticos

Algunos materiales cerámicos tienen un tipo de magnetización permanente denominada ferrimagnetismo. Las características macroscópicas de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares, sin embargo, la diferencia reside en los momentos magnéticos.

Los diferentes iones que componen el material tienen momentos magnéticos distintos. Dentro de un campo magnético, los dipolos con un cierto ión se alinean con el campo magnético, por otro lado los dipolos con distinto ión se alinean opuestos al campo magnético. Debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente, se tiene una magnetización distinta de cero [28].

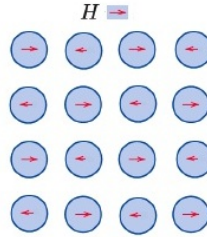


Figura 2.7: Alineación de los dipolos en presencia de un campo magnético en un material ferrimagnético.

2.3. Magnetización superconductores tipo I

En los superconductores tipo I siempre se presenta el efecto Meissner-Oschenfeld.

Un aumento en el campo magnético aplicado implica una disminución en la magnetización. En este caso la magnetización compensa el campo magnético de tal manera que la densidad de flujo en el interior del material sea cero.

Por encima del campo crítico H_c la muestra es un conductor normal y la magnetización es muy pequeña (Figura 2.8).

2.4. Magnetización superconductores tipo II

El comportamiento de estos materiales es distinto al de los superconductores tipo I. En este caso existen dos campos críticos H_{c1} y H_{c2} . Ambos marcan un límite de un cambio en el estado superconductor.

Cuando el campo magnético aplicado está por debajo de H_{c1} se presenta el efecto Meissner-Oschenfeld, es decir, el material está en un estado superconductor. Entre H_{c1} y H_{c2} el material está en un estado mixto, es decir, parte del flujo magnético entra en el interior del material y no hay un estado superconductor puro. Cuando el campo magnético externo alcanza H_{c2} , el

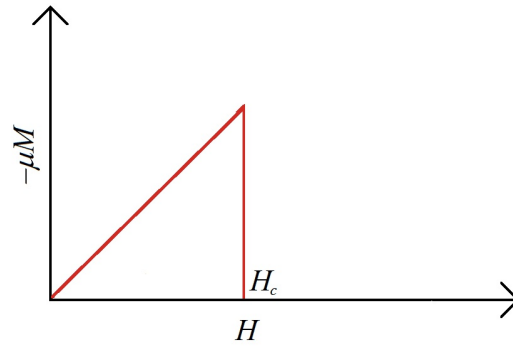


Figura 2.8: Magnetización en función del campo magnético aplicado para un superconductor tipo I.

flujo penetra todo el material y se llega al estado normal, en este caso se pierde la superconductividad (Figura 2.9).

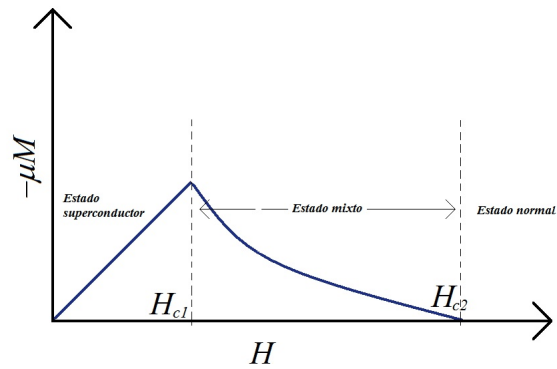


Figura 2.9: Magnetización en función del campo magnético aplicado para un superconductor tipo II.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

A continuación se describe el desarrollo experimental para la síntesis del gel deshidratado y se detallan los procesos de los tratamientos térmicos del xerogel.

Se habla de las diferentes técnicas de caracterización empleadas, como: análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y magnetómetro de muestra vibrante (VSM), todos los acrónimos entre paréntesis corresponden a las técnicas por sus siglas en inglés.

3.1. Síntesis

La síntesis del compuesto $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.29}$ se realizó mediante el método sol-gel, polimerizando con acrilamida y utilizando microondas. Ya que esto permite modificar la velocidad de la reacción y obtener un material homogéneo.

Se diluyeron los distintos compuestos (óxido de bismuto, carbonato de estroncio, acetato de cobre monohidratado, nitrato de plomo y sulfato de calcio) de manera separada, en 50 ml de agua. Posteriormente las disoluciones se mezclaron juntas a temperatura ambiente. Se agregó a la disolución el monómero acrilamida al 10 % en mol con agitación constante y a una temperatura de 80 °C y después el agente reticulador N, N-metilenbisacrilamida al 1 % en mol.

Una vez disuelto, se agregó a la disolución el iniciador químico α, α -azoisobutironitrilo al 1 % en mol con agitación constante y a temperatura de 80 °C, para la formación del hidrogel. Los detalles de la síntesis se encuentran

reportados en [29] y [30].

El hidrogel se separó en dos muestras. Una de ellas se desecó en un horno de microondas durante 30 minutos a 100 watts y la otra se desecó a temperatura ambiente, entre dos placas paralelas de vidrio, para obtener un gel deshidratado con una superficie plana y así facilitar su estudio por las diferentes técnicas de microscopía.

3.2. Caracterización

Una vez que se obtuvo el gel deshidratado, se hizo un análisis termogravimétrico. Este análisis proporciona la curva de descomposición térmica del material y se señalan sus temperaturas de equilibrio térmico.

Mediante la información recabada del termograma, se colocó la muestra a las siguientes temperaturas: 200, 270, 370, 560 y 860 °C.

Se usó una mufla marca Thermoline modelo 48000 con incertidumbre de ± 5 °C y un crisol de platino, como contenedor de la muestra, ya que éste resiste cambios bruscos de temperatura sin resquebrajarse y sin ser atacado por los productos de la combustión o por las sustancias que en él se someten al calor.

Durante cada tratamiento térmico se hizo una medición previa de la masa de la muestra, se calentó durante una semana aproximadamente y antes de aumentar la temperatura se llevó a cabo un enfriamiento rápido, para su análisis por difracción de rayos X.

El enfriamiento rápido consistió en poner la muestra dentro de un mortero con hielo (4 °C), inmediatamente después de sacarla de la mufla, de tal manera que ésta se enfriaba en unos segundos. Esto permitió detener la reacción del xerogel a una cierta temperatura.

Es importante mencionar que antes de colocar la muestra a una nueva temperatura, se molía en un mortero de ágata, por ser un material no poroso, para tener siempre un polvo de tamaño de grano homogéneo.

El incremento de la temperatura no se realizó a velocidad rápida, porque se podía perder el ión plomo antes de entrar a la estructura cristalina que se buscaba.

Por otro lado, también se estudió la pureza de los reactivos de partida, utilizando la difracción de rayos X.

Debido a que la cantidad de muestra era muy poca fue necesario preparar más de ella y juntarla con la que se tenía en ese momento, este hecho se relata de manera más amplia en la sección de resultados.

Se utilizaron SEM, AFM y TEM para estudiar la morfología y topografía del gel deshidratado. Además se usó TEM para visualizar los cristales formados a una temperatura de 270 °C.

Cuando se obtuvieron reflexiones características de la fase 2:2:2:3 a 560 °C, se llevó a cabo un lavado con alcohol etílico y tolueno para eliminar la parte orgánica restante y se hizo un análisis por difracción de rayos X.

Posteriormente, antes de colocar la muestra a 860 °C, nuevamente se realizaron 10 lavados con alcohol etílico. En este caso se pusieron algunas gotas de alcohol a la muestra, se utilizó un agitador Ultrasonic Cleaner Branson 2000 y se evaporó el alcohol mediante el calor externo de una mufla.

Finalmente, se hicieron mediciones magnéticas de la muestra final.

A continuación se describe de manera detallada cada técnica de caracterización usada.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente el peso de una muestra, dentro de una atmósfera controlada. El análisis se da en función de la temperatura de la muestra o del tiempo, generalmente de forma lineal.

Los instrumentos que se emplean para la termogravimetría son: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para tener una atmósfera inerte y una computadora para el control de instrumentos y adquisición de datos.

La Figura 3.1 muestra el esquema de una termobalanza. Si se modifica el peso de una muestra (B), hay un cambio en la posición del brazo (A), cerrando el paso de la luz entre la lámpara y los fotodiodos (D). El desequilibrio en la corriente de los fotodiodos se amplifica y alimenta la bobina (E) (situada entre un imán permanente(F)). El campo magnético generado por esta bobina pone el brazo en su posición original. Posteriormente, la corriente amplificada de los fotodiodos se recoge y se transforma en información relacionada con el peso. Los termogramas proporcionan información acerca de los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas y sus propiedades de estabilidad térmica [31].

Para el estudio de las propiedades de estabilidad térmica del gel deshidratado a temperatura ambiente, como se explica en la sección 4.1, se utilizó un analizador térmico SDT Q600 V8.3 Build 101 en aire en un intervalo de temperatura de 20 a 800 °C. El peso inicial de la muestra fue de

7.7220 mg, a una velocidad de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, establecido por el laboratorio de análisis térmicos para que el equipo tenga mayor vida media.

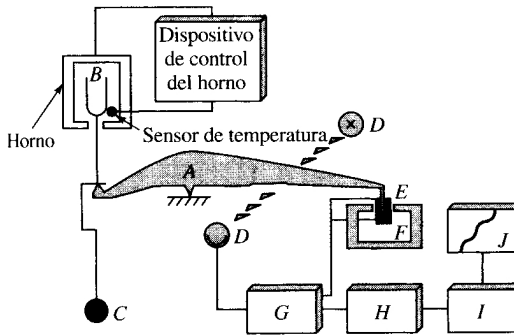


Figura 3.1: Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.

Existen otros análisis térmicos como el análisis térmico diferencial (DTA) que es la técnica en la que la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras la temperatura de la muestra cambia según un programa establecido, en una atmósfera específica. Esta técnica permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos.

3.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m). Se producen cuando partículas cargadas con mucha energía (electrones acelerados) chocan con un blanco, pierden energía al ser frenados y esta energía se convierte en radiación electromagnética.

Los rayos X también se producen cuando los electrones que inciden sobre un blanco, tienen suficiente energía para ionizar los electrones en el blanco y pasan de un estado de mayor a menor energía. Las transiciones de energía tienen valores fijos, dando como resultado un espectro característico asociado a los rayos X [32].

La difracción de rayos X es una herramienta muy importante y no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. En particular permite de-

terminar la estructura cristalina de una muestra.

Cuando los rayos X chocan con el cristal, éstos se difractan en varias direcciones específicas de acuerdo a la ley de Brägg [18]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde: λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X en el plano y n es un número entero.

Si se tienen dos rayos reflejados por un cristal, uno de ellos tendrá una diferencia de camino óptico mayor. Para que ambos rayos estén en fase, la diferencia de camino óptico, tendrá que ser un múltiplo de la longitud de onda del rayo incidente. En este caso se dice que hay interferencia constructiva. Si no ocurre esto, entonces los rayos están desfasados y se tiene interferencia destructiva. Véase Figura 3.2.

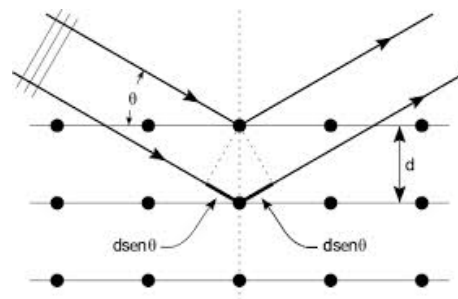


Figura 3.2: Ley de Brägg

Para la difracción de rayos X, se utilizó el método de polvos, para muestras policristalinas. Los rayos X (T) inciden sobre la muestra (C) a diferentes ángulos y el rayo difractado es detectado por un contador (D). A través de una computadora se va registrando una diferencia de voltaje y se registra la intensidad. La muestra gira con respecto al centro del difractómetro(O). Véase Figura 3.3.

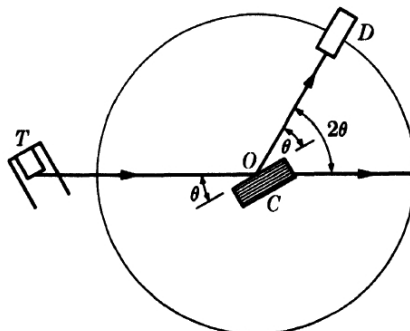


Figura 3.3: Difractómetro de Rayos X

Para el análisis del gel deshidratado se utilizó un difractómetro modelo Bruker D8 Advance y para el xerogel se utilizó un difractómetro modelo Siemens D500, ambos tienen una lámpara de Cu y se usó K_{α_1} con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

La estructura cristalina de un material determina su patrón de difracción. Específicamente la forma y el tamaño de la celda unitaria determina la posición angular de las líneas de difracción o reflexiones. El arreglo de átomos dentro de la celda unitaria determina la intensidad relativa de las líneas de difracción [32].

3.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica se utiliza para estudiar nanoestructuras. Proporciona imágenes tridimensionales de la muestra y permite obtener información acerca de sus propiedades físicas. El microscopio de fuerza atómica está formado de una punta, un escáner pizoeléctrico, un detector y un sistema óptico de detección. Véase la Figura 3.4.

La punta, localizada al final del voladizo, pasa por toda la superficie de la muestra, usando un escáner pizoeléctrico. Los cambios en la punta son monitoreados por un sistema óptico de detección, en donde un láser es reflejado por el voladizo y detectado por un fotodiodo. Así, se crea una imagen de la topografía de la muestra. Este microscopio monitorea la fuerza ejercida entre la superficie de la muestra y la punta.

El microscopio puede operar en un modo de distancia de contacto cercano o de no contacto. En el primero domina la fuerza repulsiva núcleo a núcleo con la superficie y en el segundo la fuerza relevante es un gradiente del potencial de Van der Waals.

Debido a que la corriente eléctrica no está involucrada, la muestra no tiene que ser metálica y puede ser escaneada en aire.

En el microscopio de fuerza atómica que se usó fue un JEOL-JSPM-4200. Se colocó una muestra del gel deshidratado y se hizo un barrido por contacto a lo largo de la superficie. Este microscopio mide $25 \mu\text{m}$ como tamaño mínimo, tiene una punta de $15 \mu\text{m}$ y una curvatura de $10 \mu\text{m}$. Debido a que el gel deshidratado es un material poroso se presentaron algunas dificultades para encontrar superficies planas. Si no se buscaba una superficie plana, entonces se corría el riesgo de que la punta del microscopio se rompiera al atorarse en una cavidad. Al final fue posible detectar una superficie plana.

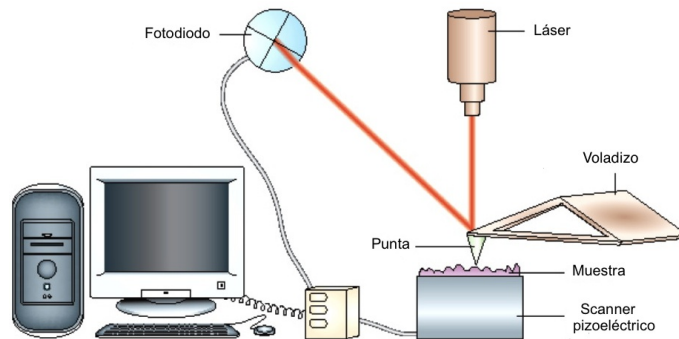


Figura 3.4: Microscopio de fuerza atómica

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido proporciona información estructural, punto a punto, sobre una determinada región de una muestra.

Los electrones acelerados en un microscopio electrónico de barrido tienen cantidades significativas de energía cinética. Esta energía es disipada como distintas señales cuando los electrones incidentes son desacelerados por la muestra. Entre las señales se pueden encontrar: electrones secundarios, fotones (rayos X característicos y continuos), luz visible y calor.

A partir de aquí, los electrones secundarios se utilizan para crear imágenes de la muestra. Incluyen la morfología y topografía del material de estudio. Véase la Figura 3.5.

En el microscopio electrónico de barrido (JEOL-JSM-7600F) se colocaron dos muestras, una del gel deshidratado sin moler y otra del gel deshidratado molido. Con la segunda muestra se estudió el tamaño de grano del material.

El microscopio que se utilizó es de emisión de camino térmico de alta resolución.

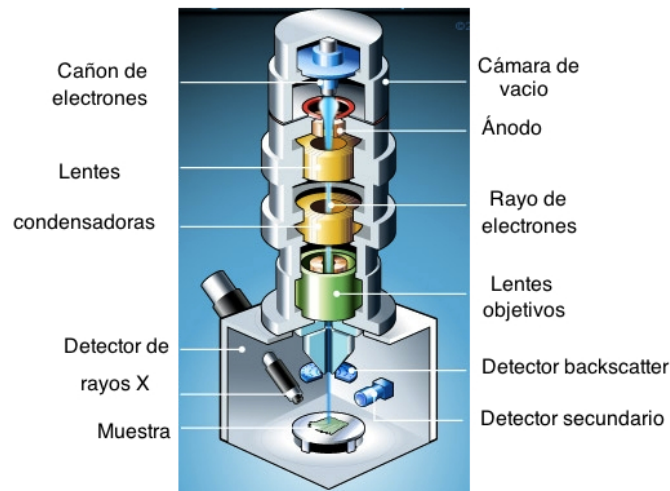


Figura 3.5: Microscopio electrónico de barrido

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta que proporciona información acerca de la morfología, cristalografía y composición elemental de un material.

Funciona con los mismos principios básicos de un microscopio de luz, pero usa electrones en lugar de luz.

En la parte superior del microscopio una fuente emite electrones por termoionización y estos viajan por la columna del microscopio. A diferencia de un microscopio de luz, las lentes utilizadas son lentes electromagnéticas que enfocan los electrones en un pequeño rayo.

El rayo de electrones viaja a través de la muestra de estudio. Dependiendo de la densidad del material, algunos electrones se desvían y se desenfocan. En la parte inferior del microscopio, los electrones que se logran enfocar, golpean una pantalla fluorescente que da una imagen de la muestra. El contraste de la imagen depende de la densidad de la muestra. Finalmente, la imagen se visualiza a través de una cámara. Véase la Figura 3.6.

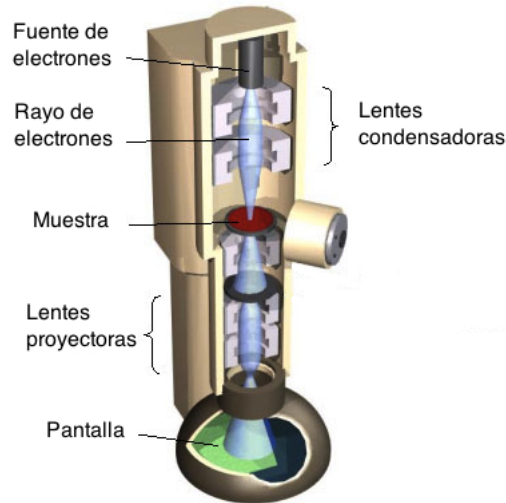


Figura 3.6: Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio que se usó para el análisis de las muestras fue el JEOL JEM-1200EX. Este microscopio utiliza rejillas circulares en donde se depositan cada una de las muestras. Para colocar el xerogel fue necesario molerlo finamente con un mortero de ágata. Una vez molido, se depositó en una jeringa; el extremo de la jeringa se tapó con el dedo, rápidamente se retiró el émbolo para que las partículas salieran disparadas. Sólo algunas de menor tamaño se quedaron dentro de la jeringa y se colocaron en la rejilla. Se analizó el gel deshidratado y el xerogel a 270 °C.

3.3.6. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento que mide las propiedades magnéticas de un material, como función de un campo magnético externo, la temperatura y el tiempo.

Se coloca una muestra dentro de un campo magnético uniforme, generado por un electroimán. La muestra se somete a una fuerza vibracional vertical. Esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior del electroimán. De acuerdo a la ley de inducción magnética de Faraday, se inducirá un voltaje en las bobinas de detección, proporcional a la magnetización de la muestra. Midiendo el campo magnético externo y la magnetización se obtiene una curva de histéresis del material.

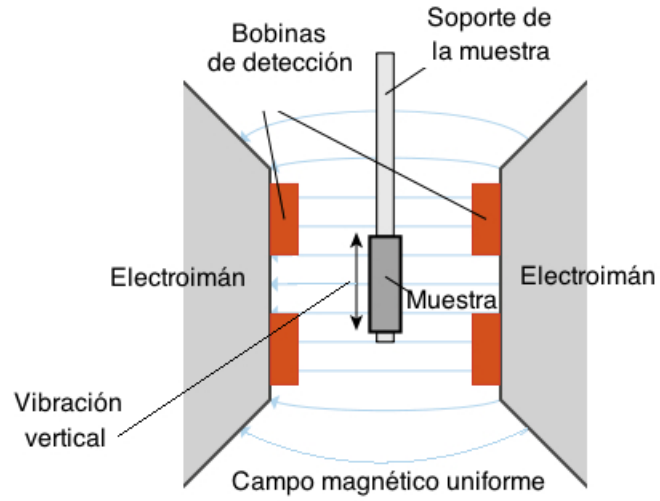


Figura 3.7: Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante que se utilizó fue un Quantum Design PPMS Dynacool.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados del procedimiento experimental del compuesto $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.29}$, como se indicó con anterioridad, fabricado por sol-gel gelificando con acrilamida.

Mediante TGA se obtienen las temperaturas de estabilidad termodinámica del gel deshidratado. Se hace un análisis detallado de los difractogramas de los compuestos de partida y de los compuestos intermedios formados en cada tratamiento térmico.

Se muestran los resultados de AFM, SEM y TEM. Estas técnicas permitieron estudiar la morfología de la superficie del gel deshidratado, medir el tamaño de grano y observar algunos cristales formados después de calentar el xerogel. A través de estas técnicas se pudieron hacer comparaciones con los resultados obtenidos por XRD.

4.1. Análisis termogravimétrico

A partir del análisis termogravimétrico del gel deshidratado se observaron varios cambios de peso. En este trabajo se consideraron cinco temperaturas en donde se presenta una pérdida importante de peso en la muestra; como se reporta en la literatura [22], estas temperaturas nos indican la estabilidad térmica del gel deshidratado, es decir, un material es más estable térmicamente si al aumentar la temperatura de la muestra, se presenta una mayor resistencia a la descomposición.

Existen distintas maneras para que un material pierda peso durante el calentamiento: a través de la descomposición y las reacciones químicas endotérmicas y exotérmicas. Estas últimas indican que el material ya no es térmicamente estable, a ciertas temperaturas.

De la Figura 4.1 se nota una pérdida de peso del gel deshidratado al aumentar la temperatura gradualmente. Esto se debe a que van ocurriendo diferentes procesos que a continuación se describirán con detalle en cada uno de los intervalos señalados por las temperaturas indicadas en la Figura 4.1.

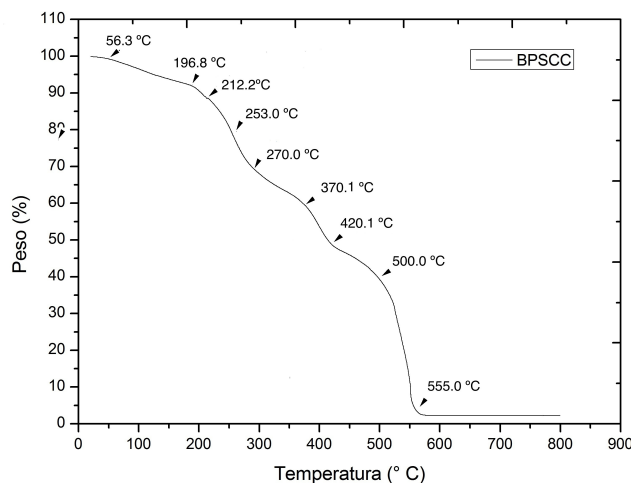


Figura 4.1: Termograma: Pérdida de peso del gel deshidratado en función del aumento de la temperatura.

Al principio (0 a 212 °C) hay tres cambios en la pendiente, que indican una pérdida de peso. A estas pendientes se les asocia una evaporación del agua en la superficie de la muestra, y más adelante se verifica por AFM, la formación de dos compuestos binarios con material orgánico que detectó XRD y el inicio en la descomposición de los acetatos, carbonatos y nitratos, algunos de los reactivos de partida. El agua en la superficie de la muestra es absorbida del medio ambiente y también hay agua intermolecular.

En el intervalo de 212 a 500 °C existen varios cambios en el peso de la muestra. Estos son asociados a la reacción del gel deshidratado debido al aumento de temperatura. Se forman algunos compuestos binarios, ternarios y cuaternarios (ésto se comprobó por XRD); asimismo continúa la pérdida de agua dentro de los cristales y la descomposición de la acrilamida.

A pesar de que la temperatura de descomposición de la acrilamida es de 175 - 300 °C, reportada en la literatura, se sabe que esta temperatura varía

porque se encuentra en una mezcla de diferentes cationes. También continúa la descomposición de los nitratos y carbonatos.

De 500 a 560 °C se observa una disminución muy marcada del peso de la muestra, asociada a la eliminación de gran parte del material orgánico, agua dentro de algunos cristales que se fueron formando durante la reacción y la formación de compuestos binarios, ternarios y cuaternario. La formación de nuevos compuestos al aumentar la temperatura fue verificada por XRD y se presenta en la sección 4.7.

A partir de 600 °C la muestra ya no sufre ningún cambio relacionado con su peso, esto indica que ya no hay una descomposición o la formación de los compuestos no se ve afectada y que es el límite de detección de esta técnica de caracterización. Esto indica que pueden seguir surgiendo reacciones en la muestra, pero que el cambio de peso no se puede detectar por esta técnica. También indica que el material no sufre cambio de peso al formarse otros compuestos binarios, ternarios o cuaternarios. Estos cambios serían posiblemente visibles, utilizando por ejemplo el análisis térmico diferencial y podría indicar los efectos endotérmicos o exotérmicos que sufra la muestra.

La Tabla 4.1 muestra el porcentaje de peso perdido al calentar el gel deshidratado a ciertas temperaturas.

Al calentar la muestra a 555 °C hay una pérdida del 95 % de su peso. Este cambio es grande, ya que hay una pérdida significativa del material orgánico. Más adelante se explica el uso de disolventes orgánicos para tratar de eliminar el material orgánico.

Aunque la temperatura sea muy alta para observar agua, será posible encontrar agua dentro de los cristales, ya que se usó la disolución de los reactivos en agua.

Cabe mencionar que no se utilizó ninguna técnica para cuantificar el contenido de agua en el material final. Porque la experiencia del grupo ha observado agua hasta temperaturas de 600 - 700 °C (detectada por infrarrojo y RAMAN) y CO₂ hasta temperaturas de 900 - 950 °C (detectado por XRD) cuando se trabaja con compuestos que contienen bismuto.

Se registraron las masas antes y después de cada tratamiento térmico a 100, 200, 270 y 370 °C (Tabla 4.2) para comprobar si la disminución del peso era debido a la materia orgánica, a alguno de los productos obtenidos o pérdida de alguno de los reactivos. Sin embargo, por las bajas temperaturas empleadas, estas pérdidas se le atribuyen mayormente a la parte orgánica, Es decir, la temperatura de descomposición de la acrilamida (material orgánico) es de 175 a 300 °C, por lo que esta temperatura es menor comparada con las temperaturas de fusión de los compuestos de partida. Véase Apéndice A. Asimismo se atribuyen a los procesos descritos anteriormente a cada

Temperatura (°C)	Peso (%)
56.39	98.99
196.87	91.02
212.25	88.69
253.05	79.75
270.02	73.94
370.10	60.36
420.15	48.83
500.07	39.26
555.06	05.33

Tabla 4.1: Pérdida de peso del gel deshidratado en función del tiempo

intervalo de temperatura.

En el procedimiento experimental se partió de una muestra de gel deshidratado con masa inicial de 0.343 g.

Temperatura (± 5 °C)	Masa final (± 0.001 g)	Masa perdida (± 0.001 g)	Porcentaje restante (%)
100	0.330	0.013	96.20
200	0.222	0.108	64.72
270	0.088	0.134	25.65
370	0.003	0.085	00.87

Tabla 4.2: Pérdida de masa del gel deshidratado en función de la temperatura.

Se observa que al llegar a 370 °C ya no se tenía suficiente muestra; entonces fue necesario utilizar todo el material sintetizado anteriormente como gel deshidratado, para hacer una segunda muestra. Esta última se sometió a los mismos tratamientos térmicos que la primera. La masa inicial de la segunda muestra fue de 0.251 g.

Es importante señalar que también hubo cierta cantidad de xerogel que se utilizó para su análisis en los distintos microscopios, por lo que no todo el material se empleó durante los tratamientos térmicos.

La Tabla 4.3 muestra la variación en la masa en función de la temperatura para la segunda muestra.

Después de tratar las dos muestras a la misma temperatura se molieron y pusieron juntas a un nuevo tratamiento térmico de 560 °C. La masa antes del calentamiento fue de 0.009 g.

Temperatura (± 5 °C)	Masa final (± 0.001 g)	Masa perdida (± 0.001 g)	Porcentaje restante (%)
100	0.239	0.012	95.21
200	0.177	0.062	70.51
270	0.080	0.097	31.87
370	0.030	0.050	11.95

Tabla 4.3: Pérdida de masa de la segunda muestra del xerogel en función de la temperatura.

Durante los procesos térmicos de 560 y 860 °C no se monitoreó la masa de la muestra ya que se tenía muy poca (0.009 g) y el TGA no mostró cambios en peso. Esto indicó que hubo pérdida de masa al ir caracterizando el compuesto $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ por las diferentes técnicas de microscopía. Por otro lado, la poca cantidad de muestra hizo difícil su monitoreo en SEM. Se tendría que diseñar un porta muestras adecuado para medir muestras con cantidades de masa pequeña ($\approx \pm 0.001 - 0.100$ g).

Cabe mencionar que sólo se empleo esta técnica de TGA ya que se especuló que con sólo tener las pérdidas de peso del gel deshidratado, se tendría una idea de las temperaturas de reacción del material en estudio. A la vez este estudio se complementaría con otras técnicas de caracterización para saber del material que se forma a una temperatura determinada.

4.2. Reactivos de partida

4.2.1. Difracción de rayos X

A continuación se presentan los difractogramas de los reactivos: carbonato de estroncio (SrCO_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), nitrato de plomo II ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y acetato de cobre monohidratado $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La Figura 4.2 muestra el patrón de difracción del compuesto SrCO_3 . Éste tiene reflexiones correspondientes al PDF (Powder Diffraction File) 71-2393, asociado al mismo compuesto, cuya estructura cristalina es ortorrómbica. Se nota que a 12.064 (señalada con X) de la escala 2θ se tiene una reflexión de baja intensidad que no corresponde al patrón de difracción del carbonato de estroncio, ésta se puede asociar a una reacción entre elementos o a una impureza. Sin embargo, no es posible determinar de que elemento o compuesto se trata, debido a que se tiene una única reflexión de baja intensidad.

A partir del patrón de difracción del compuesto Bi_2O_3 (Figura 4.3), se observan reflexiones características del PDF 72-0398, correspondientes al compuesto estudiado, con estructura cristalina monoclinica.

Se observa que hay una serie de reflexiones de baja intensidad (señaladas con *), identificadas como óxido de calcio, sodio y aluminio con PDF 83-1358. Este óxido tiene una estructura cristalina cúbica, cuyo parámetro de red es $a=15.24800 \text{ \AA}$. De aquí se puede decir que el reactivo contenía impurezas de este óxido.

Al estudiar el patrón de difracción del compuesto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 4.4) se obtuvieron reflexiones iguales a las que se presentan en el PDF 36-1462, asociadas al mismo compuesto, con estructura cristalina cúbica.

Posteriormente, al analizar el compuesto $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.5), se encontró que el patrón de difracción coincide con el PDF 33-0311, asociado al compuesto en estudio. Tiene una estructura cristalina monoclinica centrada en la base y $\beta = 114.09^\circ$.

El patrón de difracción del compuesto $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.6) se encuentra un poco desplazado a la derecha, comparado con el patrón reportado, debido a la hidratación; sin embargo, las reflexiones se identifican con el PDF 27-0145, asociadas a este compuesto, con una estructura cristalina monoclinica centrada en la base y $\beta = 117.02^\circ$.

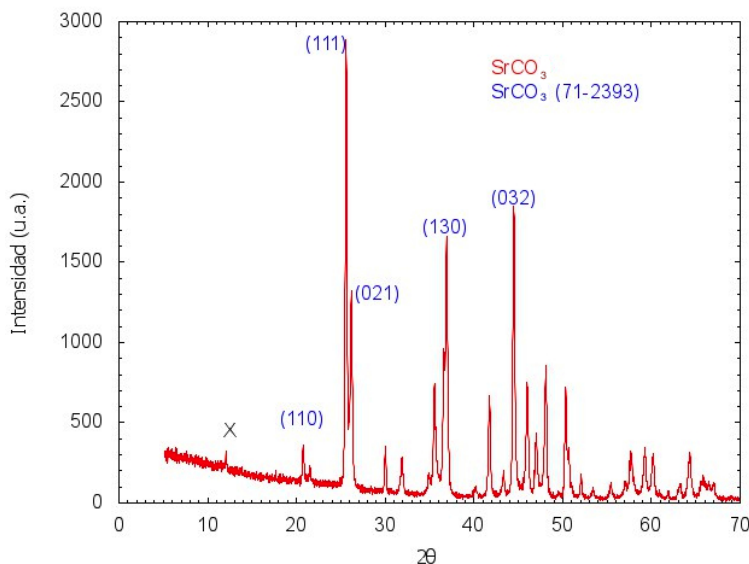
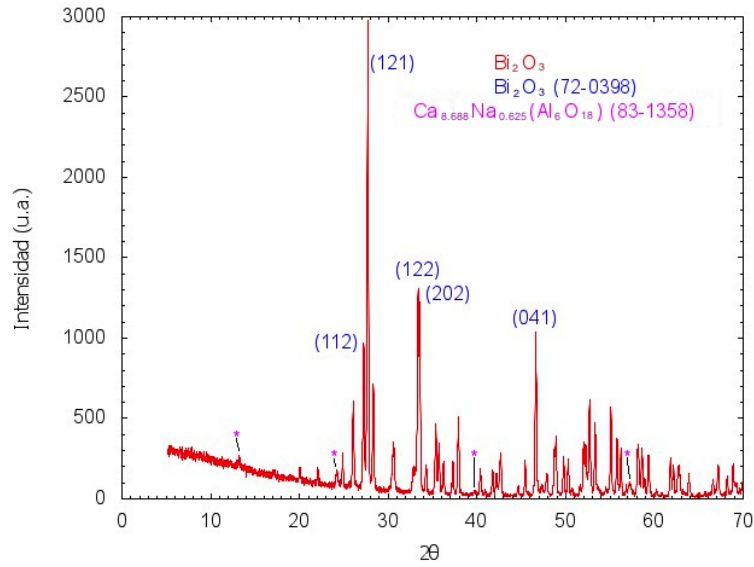
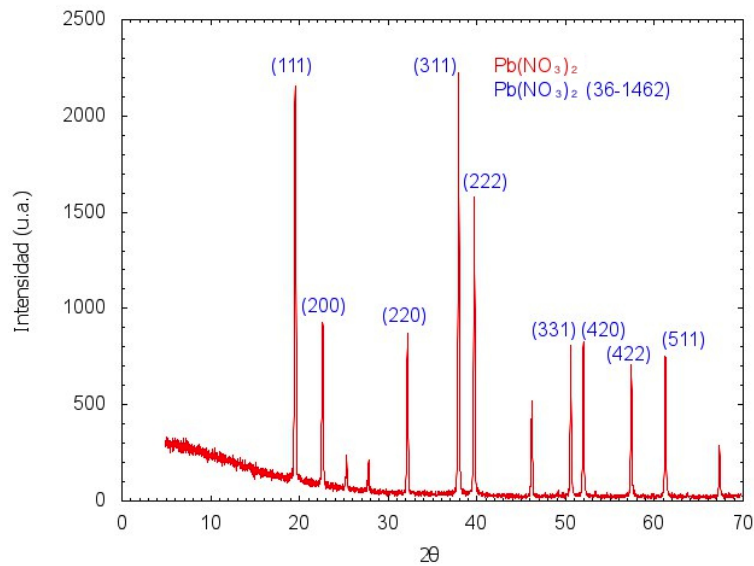
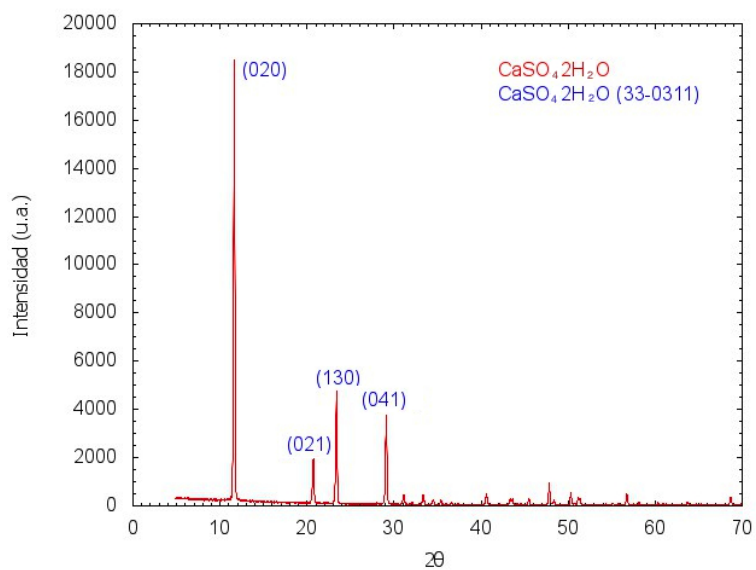
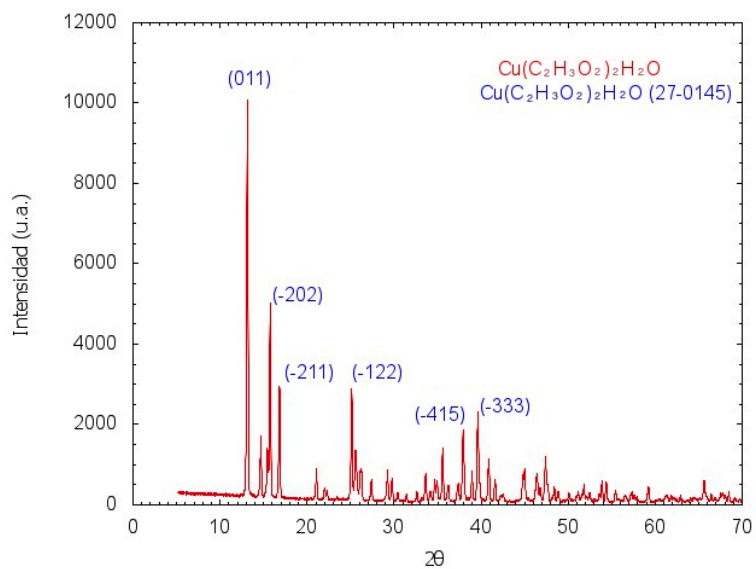


Figura 4.2: Difractograma: carbonato de estroncio (SrCO_3)

Figura 4.3: Difractograma: óxido de bismuto (Bi₂O₃)Figura 4.4: Difractograma: nitrato de plomo II (Pb(NO₃)₂)

Figura 4.5: Difractograma: sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)Figura 4.6: Difractograma: acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Los últimos tres reactivos utilizados para la síntesis del gel deshidratado son puros. Sin embargo, dentro de los compuestos Bi_2O_3 y SrCO_3 se identificaron impurezas.

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros de red de cada uno de los reactivos de partida, se incluyen los valores experimentales y reportados en los diferentes PDF's, anteriormente mencionados.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		a \pm 0.001	b \pm 0.001	c \pm 0.05	a	b	c
1	SrCO_3	5.047	8.410	5.95	5.090	8.358	5.997
2	Bi_2O_3	5.832	8.140	7.48	5.830	8.140	7.480
3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	7.853	7.853	7.85	7.859	7.859	7.859
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.283	15.197	5.67	6.284	15.207	5.677
5	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.860	8.550	13.17	13.863	8.558	13.171

Tabla 4.4: Parámetros de red de los reactivos de partida

Las distancias interplanares usadas para calcular los parámetros de red, de los compuestos de partida y de todos los compuestos identificados a lo largo del tratamiento térmico, se muestran en el Apéndice D.

4.3. Gel deshidratado

A continuación se presentan los resultados de XRD, AFM, SEM y TEM del gel deshidratado. Se analizan los compuestos intermedios, se mide el tamaño de las fibras y de grano, y se comparan algunos resultados obtenidos con las distintas técnicas de microscopía.

4.3.1. Difracción de rayos X

La Figura 4.7 muestra el patrón de difracción del gel deshidratado. Se observa un amorfo, es decir, se tiene una mezcla de varios reactivos y hay algunas reflexiones bien definidas, como era de esperarse. Sin embargo, se conocen los reactivos de partida usados para la síntesis del gel deshidratado y se asocian algunas reflexiones.

Se identificaron el óxido de calcio y bismuto con PDF 43-0213, estructura cristalina monoclinica y $\beta = 101.56^\circ$, y el óxido de cobre y bismuto con PDF 42-0334 y celda unitaria tetragonal. En ambos casos se consideraron las tres reflexiones de mayor intensidad.

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros de red de los distintos compuestos identificados a temperatura ambiente, reportados en los distintos

PDF's y experimentales. Se observa que los parámetros de red experimentales del óxido de calcio y bismuto, difieren entre 0.08 y 0.010 comparados con los parámetros de red reportados; esto se asocia a que las reflexiones características encontradas en el patrón de difracción se encuentran desplazadas. Por otro lado, la naturaleza amorfa del material, dificulta encontrar la posición exacta de las reflexiones.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		$a \pm 0.001$	$b \pm 0.001$	$c \pm 0.05$	a	b	c
Gel deshidratado	CaBi_2O_4	14.011	11.587	12.19	14.003	11.596	12.199
	CuBi_2O_4	8.494	8.494	5.81	8.499	8.499	5.817

Tabla 4.5: Parámetros de red de los compuestos identificados en el gel deshidratado.

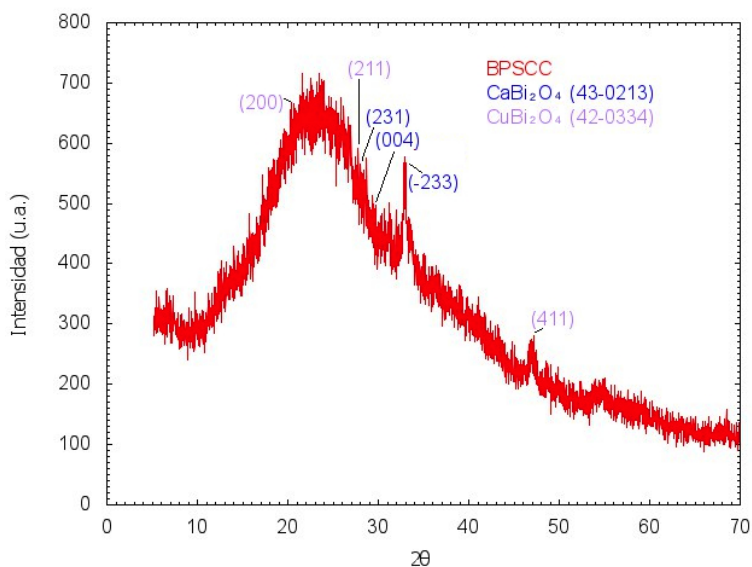
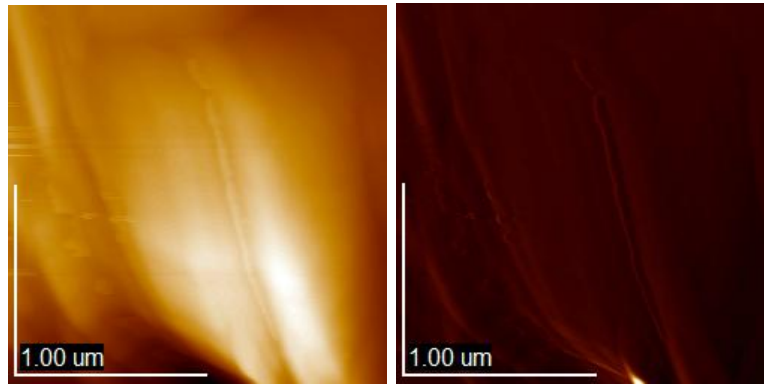


Figura 4.7: Difractograma del gel deshidratado en donde se observa la forma amorfa asociada a la mezcla de varios compuestos.

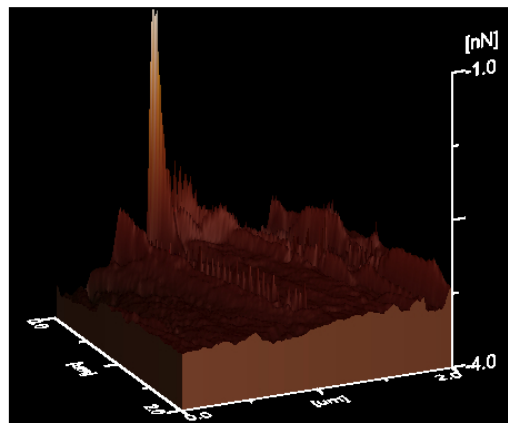
4.3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Utilizando esta técnica se estudió la topografía del gel deshidratado. La finalidad de observar la topografía de la muestra fue estudiar la porosidad y su grado de homogeneidad.



(a) Topografía de la muestra

(b) Modo fase



(c) 3D

Figura 4.8: Superficie del gel deshidratado

Algo interesante que se encontró fue que las condiciones del equipo de AFM permitieron observar agua sobre la superficie. Esto se atribuye a que el medio ambiente en el laboratorio es húmedo. Este resultado se verificó también por TGA y no afectó en las reacciones finales ya que no se encontró ningún compuesto hidratado.

A partir de las imágenes obtenidas por AFM, y posteriormente verificadas por TEM, se puede observar que el gel deshidratado está formado por fibras. La porosidad de la muestra hizo difícil la tarea de encontrar una región relativamente plana, no obstante, se muestran las imágenes más representativas.

En cada una de las figuras obtenidas por AFM se muestran dos imágenes.

La imagen de la izquierda corresponde a la topografía de la muestra y la imagen de la derecha corresponde al modo fase. La primera indica como está constituida la superficie de la muestra y la segunda proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.

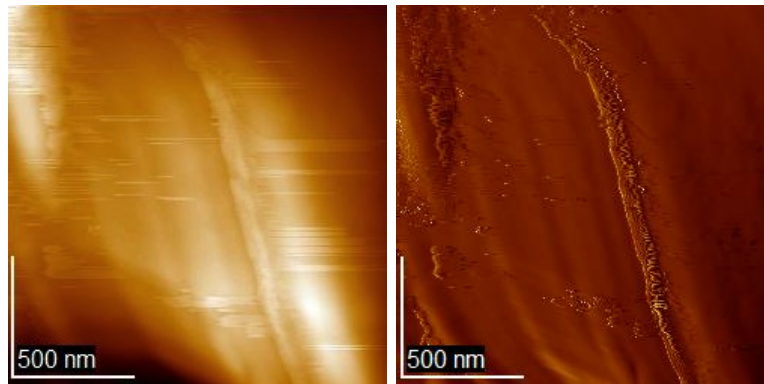
En la Figura 4.8 se presenta una región de $2 \times 2 \mu\text{m}$ de la superficie del gel deshidratado. En la imagen (b) se observa una pequeña región blanca en la parte inferior, la cual corresponde a un pico grande en la superficie de la muestra. La imagen (c), en tres dimensiones, proporciona una idea más clara de la irregularidad de la superficie y de la cantidad de picos que contiene. Las franjas que se aprecian en las imágenes (a) y (b) corresponden a bordes con más cantidad de picos.

Otra finalidad de utilizar esta técnica fue que en ocasiones se pueden observar cristales y esto permite estudiar su distribución a lo largo de la superficie del material, la cual afecta su rugosidad. Por otro lado si los cristales están en el interior del material no se observarán en la superficie, como se obtuvo en el gel deshidratado.

En la Figura 4.9 se muestra otra región de $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}$ de la superficie del gel deshidratado. En la imagen (a) se observan una serie de franjas que corresponden a varias fibras que se encuentran seguidas. En la imagen (b) se encuentran pequeñas gotas de agua, esto muestra que el gel deshidratado absorbe agua del medio ambiente. Nuevamente en la imagen (c) se muestra que existen ciertas regiones en donde hay una cantidad mayor de picos en la muestra.

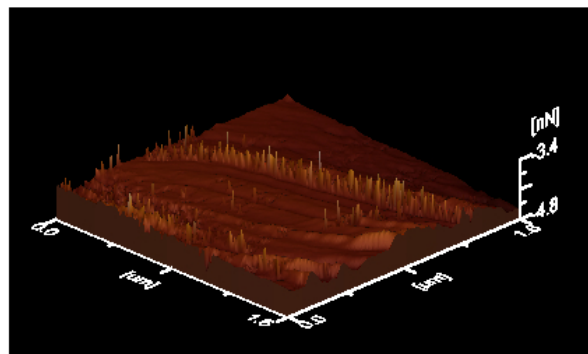
Los puntos más claros de la imágenes corresponden a picos en la superficie y los puntos más oscuros corresponden a los valles.

Algunas veces es posible observar mediante AFM, los granos y el acomodo de los dominios magnéticos, si algún cristal magnético queda atrapado en la superficie del material. Sin embargo en el gel deshidratado no fue posible observar este fenómeno.



(a) Topografía de la muestra

(b) Modo fase



(c) 3D

Figura 4.9: Región en la superficie del gel deshidratado

La Figura 4.10 muestra un acercamiento a una fibra en la superficie del gel deshidratado. A partir de ambas imágenes se midió su ancho, obteniendo un resultado de 85.00 nm en su sección transversal mayor y de 34.12 nm en su sección transversal menor. Se aprecia que la fibra tiene un contorno irregular, es decir, no tiene un ancho constante.

En la Figura 4.11 se observa el extremo de otra fibra. Se nota que tiene un extremo en punta y más adelante se encuentra un resultado igual por TEM. En la parte inferior de la imagen (b) se observa una región blanca correspondiente al pico. También se encuentran gotas pequeñas de agua.

La técnica de microscopía de fuerza atómica no proporciona información de la composición de la muestra, sin embargo, da mucha información de la topografía.

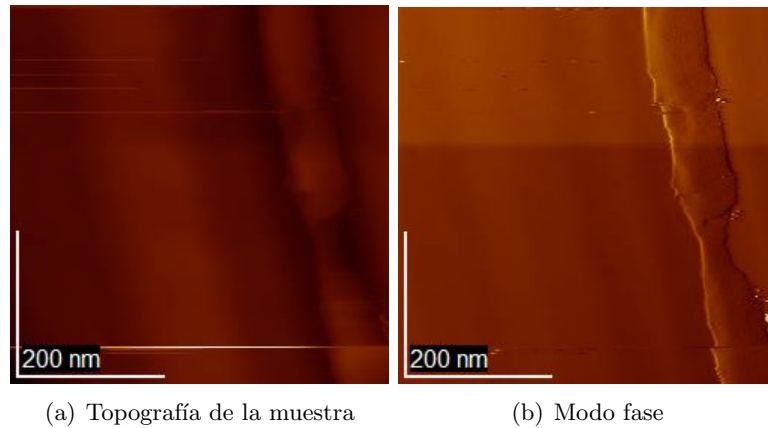


Figura 4.10: Fibra en la superficie del gel deshidratado.

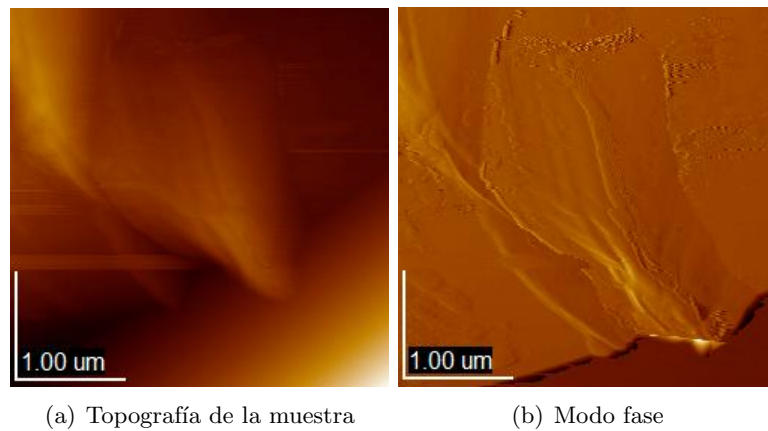


Figura 4.11: Extremo en punta de una fibra del gel deshidratado

4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Utilizando microscopía electrónica de transmisión se realizó un análisis del gel deshidratado para encontrar posibles estructuras asociadas a los materiales que forman la muestra.

La Figura 4.12 muestra una imagen de una porción del gel deshidratado. Se aprecia un extremo de una fibra, la cual termina en punta. Este hecho coincide con los resultados obtenidos por AFM. En la región superior derecha hay una sección más oscura que corresponde a un cristal asociado a cualquiera de los compuestos identificados por XRD.

Debido a la poca cantidad de muestra únicamente se tomó la imagen anterior.

Mediante el programa ImageJ se calcularon las distancias de distintas regiones. La distancia que hay entre la punta y el extremo circular es de 550.359 nm. El ancho de la fibra es de 481.297 nm. De aquí se nota que estas distancias son mayores a las obtenidas por AFM, esto tiene que ver con el tamaño de la muestra seleccionado.

Por otro lado no se puede identificar exactamente a que compuesto corresponde el cristal encontrado debido a que hay una mezcla de materiales.

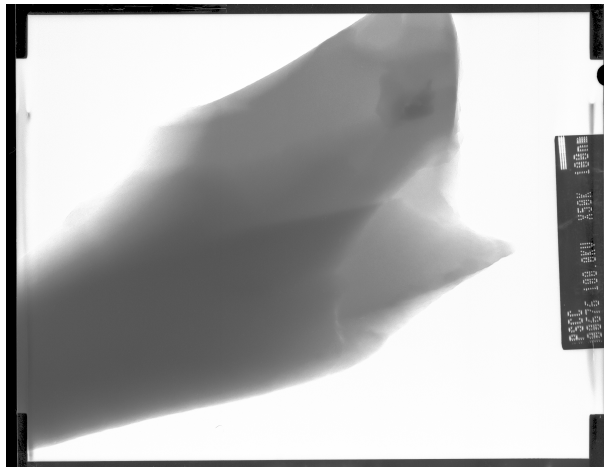


Figura 4.12: Imagen obtenida por TEM del gel deshidratado

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se analizaron dos muestras del gel deshidratado, la primera de ellas sin moler y la segunda molida en un mortero de ágata, para observar las diferencias de morfología.

En la primera micrografía (Figura 4.13) se observa la superficie del gel deshidratado sin moler. Se aprecia una región blanca la cual contiene un pico, como se esperaba, y que verifica nuevamente los resultados anteriores de AFM y TEM.

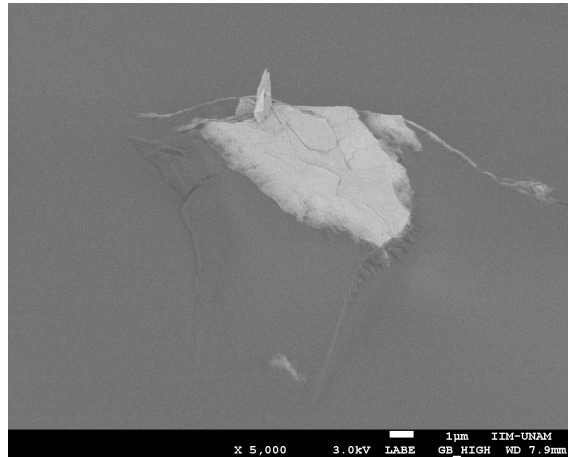


Figura 4.13: Micrografía con aumento de 5,000 de una región del gel deshidratado sin moler.

En la micrografía del gel molido (Figura 4.14), las secciones más blancas corresponden al material metálico y las secciones más oscuras es polímero, formado por el acrilamida.

A partir de esta micrografía y utilizando el programa ImageJ se midió el tamaño de grano. Es importante resaltar que se considera un grano a pesar de que se sabe que hay una combinación de fases.

Se encontró un tamaño de grano promedio de 99.6 nm.

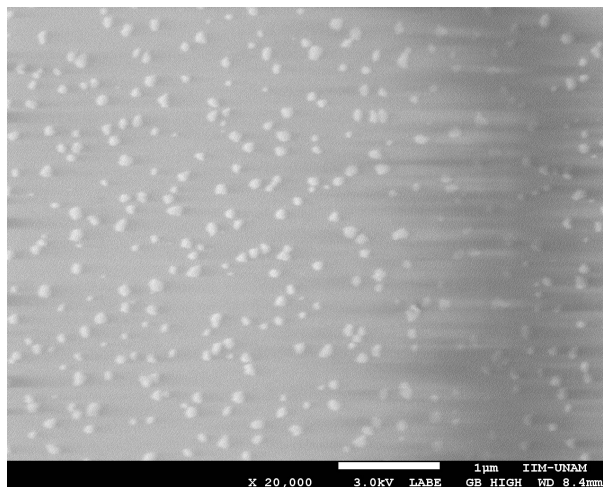
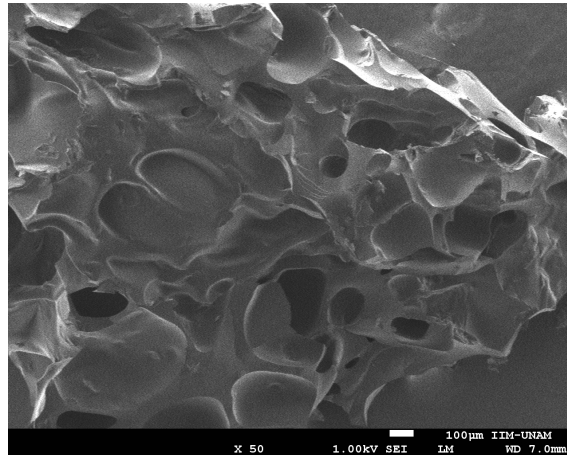
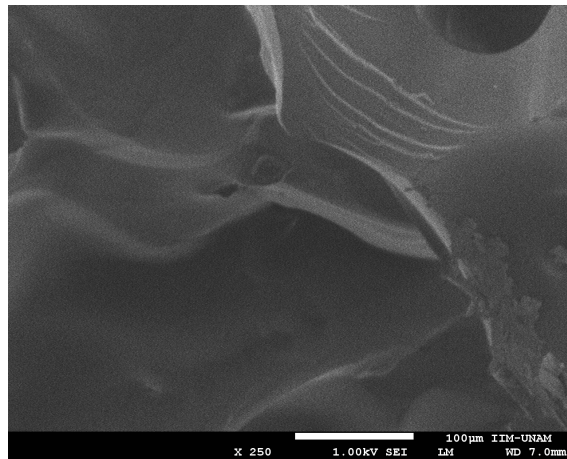


Figura 4.14: Micrografía del gel deshidratado molido con 20,000 aumentos

En la Figura 4.15 se observa que el gel deshidratado sin moler es un material poroso. La Figura 4.15b en la parte superior derecha corresponde a un poro en la superficie del material con 250 aumentos. A partir de la Figura 4.15a y utilizando el programa ImageJ, se midió el diámetro del poro encontrando un valor de $111.484 \mu\text{m}$.



(a) 50 aumentos



(b) 250 aumentos

Figura 4.15: Micrografía del gel deshidratado sin moler

Por otro lado, en la Figura 4.16 se presenta la muestra de gel deshidratado molido. En este caso ya no se observa la porosidad del material, como era de esperarse, y pareciera ser una muestra con tamaño de grano homogéneo.

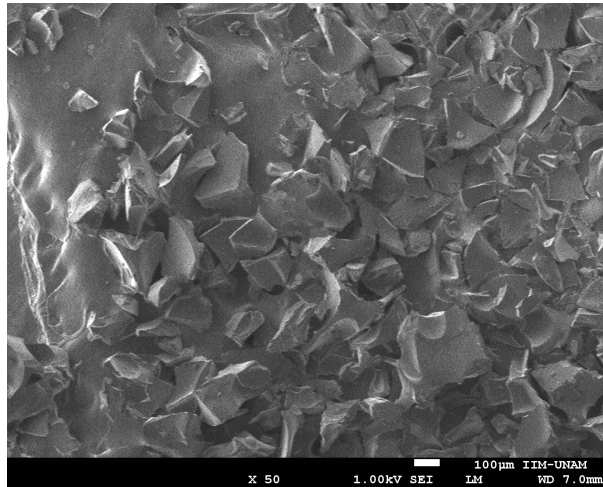


Figura 4.16: Micrografía del gel deshidratado molido con 50 aumentos

La Figura 4.17 corresponde a un acercamiento de 250 aumentos de la Figura 4.16. En este caso no se observan gotas de agua en la superficie del material, ya que esta técnica se realiza al vacío. Se observa una región blanca correspondiente a algún cristal. A través de XRD se sabe que puede identificarse como óxido de calcio y bismuto u óxido de cobre y bismuto.

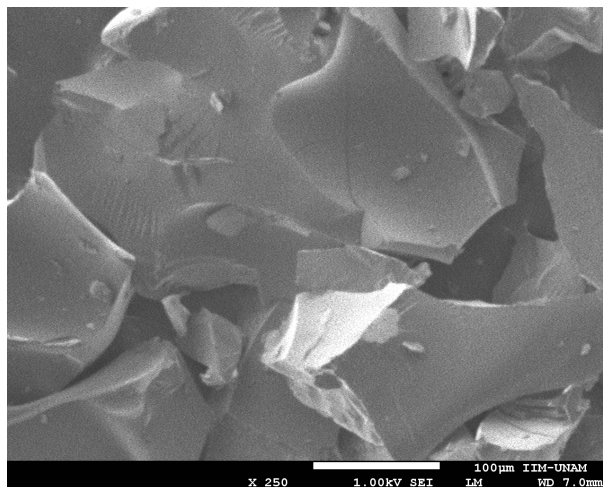


Figura 4.17: Micrografía del gel deshidratado molido con 250 aumentos

4.4. Xerogel a 200 °C

Después de someter el xerogel a una temperatura de 200 °C, se obtuvo el patrón de difracción (Figura 4.18). Se nota que la reflexión correspondiente a 33 ° en la escala de 2θ , se encuentra mejor definida en el pico, comparada con la reflexión que se obtuvo a temperatura ambiente. Ésto se debe al aumento de la temperatura. Hubo un cambio en el tamaño de grano y al mismo tiempo una deshidratación del material. Estos resultados coinciden con lo encontrado en TGA.

Por otro lado se presenta una nueva reflexión a 27 °, asociada también al aumento en la temperatura. A 10 ° se sigue conservando un mínimo en la intensidad.

Todavía se tiene una estructura amorfa, ya que hay un apantallamiento de las reflexiones de 10 ° a 30 °.

Como información adicional se nota que 200 °C es una temperatura baja para que los compuestos empiecen a reaccionar de manera significativa. A esta temperatura se evapora gran parte del agua en la superficie de la muestra e inicia la descomposición dentro del xerogel.

Los PDFs que se pueden aproximar al difractograma obtenido son: el 42-0334 correspondiente al óxido de cobre y bismuto encontrado a temperatura ambiente y sin cambio; el 48-1653 correspondiente al óxido de estroncio y cobre con estructura cristalina ortorrómbica; y el 71-2392 correspondiente al carbonato de calcio también con celda unitaria ortorrómbica. Estos dos últimos compuestos fueron encontrados por primera vez en este proceso térmico.

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros de red de los compuestos encontrados a esta temperatura, experimentales y reportados en los PDF's.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		a \pm 0.001	b \pm 0.001	c \pm 0.05	a	b	c
Xerogel - 200	CuBi ₂ O ₄	8.494	8.494	5.81	8.499	8.499	5.817
	Sr ₂ Cu ₂ O ₅	5.426	10.841	3.73	5.424	10.837	3.731
	Ca(CO ₃)	4.961	8.962	5.74	4.961	8.967	5.740

Tabla 4.6: Parámetros de red de los compuestos identificados en el xerogel a 200 °C.

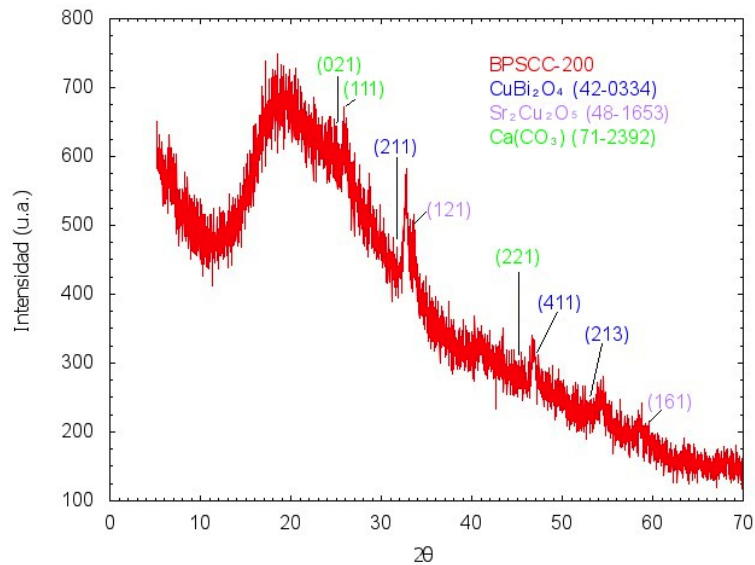


Figura 4.18: Difractograma del xerogel a 200 °C, en donde se sigue observando una región amorfa.

4.5. Xerogel a 270 °C

Al aumentar la temperatura del xerogel a 270 °C, se tienen reflexiones bien definidas en 32.538 ° y 33.423 ° de la escala de 2θ . Éstas corresponden a las que se obtuvieron a 200 °C, pero no estaban bien definidas. En la Figura 4.19 se sigue presentando un apantallamiento de las reflexiones, sin embargo se obtienen nuevas reflexiones a 25.942 ° y 46.633 °.

Dentro del difractograma se pueden observar reflexiones del óxido de bismuto, estroncio y cobre con PDF 79-2181 y cuya estructura cristalina es ortorrómbica centrada en la base. Las reflexiones en 25.942 ° y 33.423 °, mencionadas anteriormente, corresponden al patrón de difracción característico del óxido de bismuto, estroncio y cobre. Por otro lado las reflexiones en 32.538 ° y 46.633 ° corresponden al óxido de bismuto con PDF 47-1057 cuya celda unitaria es cúbica centrada en las caras. Hay dos reflexiones, señaladas con *, en 40.988 ° y 49.839 ° que no coinciden con ninguno de los óxidos antes mencionados; debido a su baja intensidad no es posible determinar de que compuesto se trata, sin embargo se piensa que corresponden a alguna de las fases superconductoras del compuesto de bismuto.

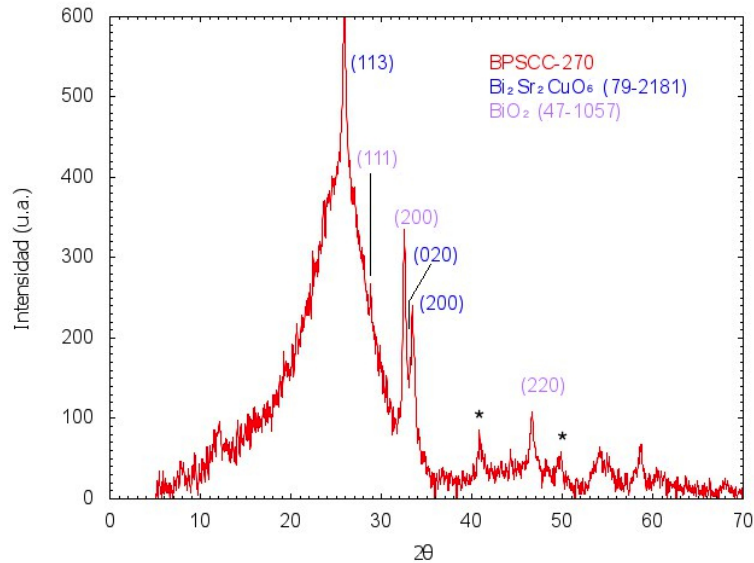


Figura 4.19: Difractograma del xerogel a 270 °C

A 270 °C se forma un compuesto binario BiO_2 y un compuesto cuaternario $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$. Este último corresponde al compuesto de bismuto superconductor de baja temperatura crítica a 20 K. Ambos se identifican por primera vez, a lo largo del proceso térmico.

El aumento en la temperatura permite una mejor definición de las reflexiones y esto se nota en los parámetros de red.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales			Parámetros de red reportados (Å)		
		$a \pm 0.001$	$b \pm 0.001$	$c \pm 0.05$	a	b	c
Xerogel - 270	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	5.362	5.373	24.62	5.362	5.374	24.622
	BiO_2	5.474	5.474	5.47	5.475	5.475	5.475

Tabla 4.7: Parámetros de red de los compuestos identificados en el xerogel a 270 °C.

4.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A 270 °C se hizo un análisis por microscopía electrónica de transmisión. Las Figuras 4.20 y 4.21 pertenecen al xerogel sometido a esta temperatura.

A diferencia de las imágenes obtenidas a temperatura ambiente, se nota que la estructura de fibras desaparece y se tiene un material homogéneo.

Ésto es lo que se esperaba, ya que la muestra, en proceso de reacción, se molió antes de los tratamientos térmicos. Se pueden ver regiones más oscuras en la parte superior derecha de la imagen. Estas estructuras corresponden a la formación de cristales de óxido de bismuto, estroncio y cobre y de óxido de bismuto, que se obtuvieron a partir del análisis por difracción de rayos X.

Se midió el tamaño de los cristales, mediante el programa ImageJ, encontrando un valor entre 30 - 33 nm.

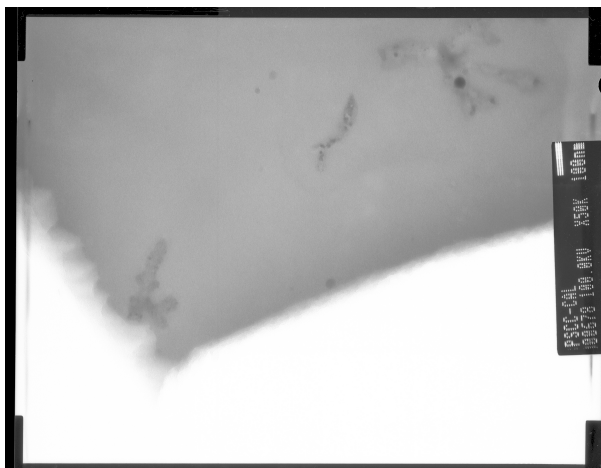


Figura 4.20: Primera imagen obtenida por TEM del xerogel a 270 °C

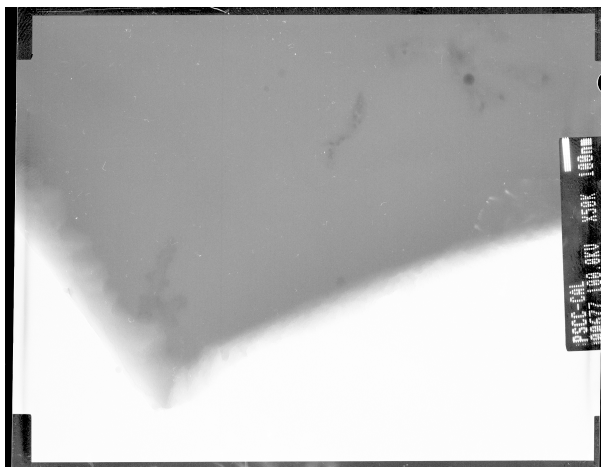


Figura 4.21: Segunda imagen obtenida por TEM del xerogel a 270 °C

Es importante señalar que en la Figura 4.21 aparecen imperfecciones blancas ya que el revelado estaba dañado y no corresponden a nuevas observaciones en el proceso térmico.

4.6. Xerogel a 370 °C

Al someter el xerogel a una temperatura de 370 °C (Figura 4.22), se observó que se presentan reflexiones completamente distintas a las obtenidas en las dos temperaturas anteriores. Dentro del difractograma se encuentran reflexiones características de cinco compuestos: dos binarios, dos ternarios y un cuaternario.

El compuesto cuaternario corresponde al óxido de estroncio, calcio y cobre, con PDF 89-1357 y una estructura cristalina ortorrómbica. Los compuestos ternarios corresponden al óxido de estroncio y cobre, con PDF 47-0486 y estructura cristalina ortorrómbica; y al óxido de plomo y bismuto cuyo PDF es 45-0657 con una celda unitaria tetragonal.

Los compuestos binarios son: el óxido de bismuto y el óxido de plomo. El primero con PDF 74-1999 y estructura cristalina tetragonal y el segundo con PDF 75-2414 y celda unitaria ortorrómbica.

Se observa que el óxido de bismuto se identifica nuevamente, sin embargo, cambia su estequiometría. Adicionalmente, sucede lo mismo con el óxido de estroncio y cobre, encontrado a 270 °C. Los demás compuestos se identifican únicamente a esta temperatura.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		a ± 0.001	b ± 0.001	c ± 0.05	a	b	c
Xerogel - 370	$\text{Sr}_{1.196}\text{Ca}_{0.726}\text{Cu}_2\text{O}_4$	3.453	16.117	3.86	3.453	16.110	3.868
	$\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$	7.750	7.750	5.63	7.750	7.750	5.630
	$\text{Pb}_{0.98}\text{O}_2$	4.983	5.946	5.46	4.989	5.947	5.465
	$\text{Sr}_{0.74}\text{CuO}_2$	6.818	3.716	11.02	6.818	3.711	11.020
	$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$	8.694	8.694	9.03	8.692	8.692	9.037

Tabla 4.8: Parámetros de red de los compuestos identificados en el xerogel a 370 °C.

A partir de los resultados obtenidos durante los tres tratamientos anteriores se puede ver que el xerogel va cambiando en su composición y estructura cristalina, sin embargo, aún se tiene un apantallamiento en la zona entre los 20 y 25 °C, lo cual no permite obtener reflexiones bien definidas. Por otro lado esto crea una dificultad para saber con exactitud que compuestos están presentes en esta fase.

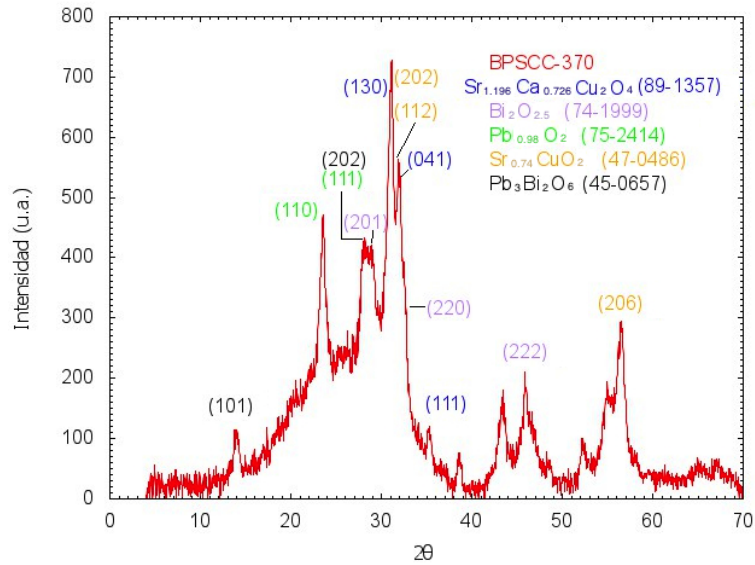


Figura 4.22: Difractograma del xerogel a 370 °C

4.7. Xerogel a 560 °C

Después de calentar el xerogel a 560 °C se identificaron cinco compuestos cristalinos. La Figura 4.23 muestra el patrón de difracción que se obtuvo.

El primer compuesto corresponde al óxido de bismuto y cobre con PDF 80-1906 y estructura cristalina tetragonal. Posteriormente, se identificaron el óxido de cobre y estroncio con PDF 48-0656 y estructura cristalina ortorrómbica, el óxido de calcio y plomo con PDF 48-1533 y celda unitaria ortorrómbica y el óxido de bismuto, plomo, estroncio, calcio y cobre con PDF 48-1018 y estructura cristalina tetragonal. El compuesto $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tiene una estequiometría correspondiente a la fase superconductora Bi-2223 que se busca.

Además se tiene un compuesto (cuyas reflexiones se indican con *), que se identificó isoestructural al óxido de cobre y praseodimio con fórmula CuPr_2O_4 , PDF 49-1891 y estructura cristalina tetragonal. Sin embargo, los átomos que se tienen en la composición de partida, no están involucrados con el compuesto identificado. De aquí únicamente se resalta la isoestructuralidad de la celda unitaria y no de los cationes que la componen.

Para identificar la posición de los átomos que se tienen, se sugiere realizar un refinamiento estructural. Ésto mediante una sustitución de los átomos

existentes, en la posición de los átomos en la estructura cristalina isoestructural. Usando esta información, se puede indicar la analogía de los sitios catiónicos ocupados entre los átomos que forman la estructura cristalina reportada.

En cuanto a los compuestos formados, se observa que el óxido de bismuto y cobre encontrado a temperatura ambiente y a 200 °C, se vuelve a identificar. El óxido de cobre y estroncio aparece a 200 °C, 370 °C y a 560 °C, cada uno con distinta estequiometría.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		a ± 0.001	b ± 0.001	c ± 0.05	a	b	c
Xerogel - 560	Bi ₂ CuO ₄	8.506	8.506	5.82	8.506	8.506	5.827
	Cu ₈ Sr ₆ O _z	3.784	8.025	12.49	3.789	8.027	12.496
	Ca ₂ PbO ₄	5.836	9.747	3.38	5.836	9.745	3.381
	Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	3.816	3.816	37.96	3.810	3.810	38.000

Tabla 4.9: Parámetros de red de los compuestos identificados en el xerogel a 560 °C.

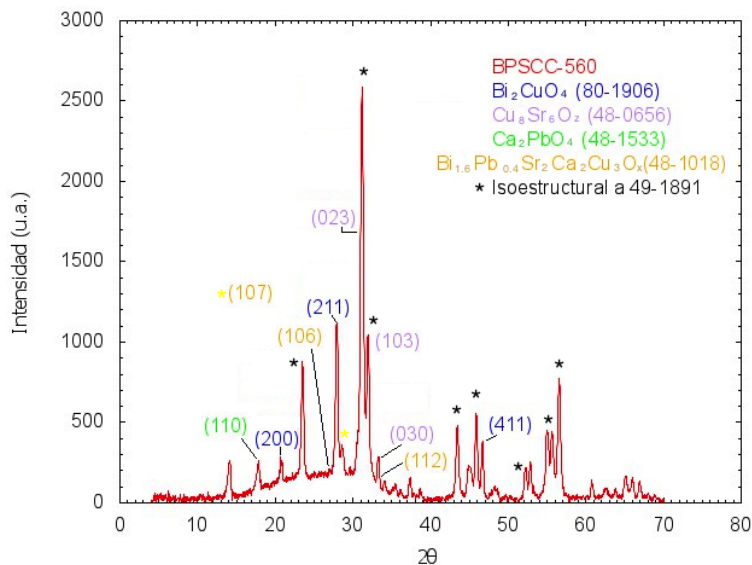


Figura 4.23: Difractograma del xerogel a 560 °C

Una vez identificado el compuesto correspondiente a la fase 2:2:2:3, se buscó refinar el patrón de difracción de rayos X mediante lavados con alcohol etílico para eliminar el material orgánico. Es importante mencionar que este

procedimiento no se realizó desde el principio ya que se corría el riesgo de perder el ión plomo antes de entrar a la estructura cristalina.

4.8. Xerogel lavado con alcohol etílico

Una vez que se tuvo el xerogel a 560 °C y presente el óxido de bismuto, plomo estroncio, calcio y cobre, se realizó un lavado utilizando alcohol etílico y tolueno para la evaporación de la parte orgánica. Siempre se tiene la duda, que a tan alta temperatura es difícil obtener materia orgánica. Al realizar esta prueba, se observó un cambio de coloración en la disolución. Estos cambios fueron variando al ir aumentando el número de disoluciones realizadas. Por lo que se deduce que la materia orgánica se llegó a “diluir”. Después de hacer un análisis por XRD, se observó que se tienen los mismos compuestos que para el caso anterior, el único cambio que se notó fue una mejor definición de las tres reflexiones de mayor intensidad del compuesto de $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, señaladas con * en la Figura 4.24 y correspondientes a la fase 2:2:2:3.

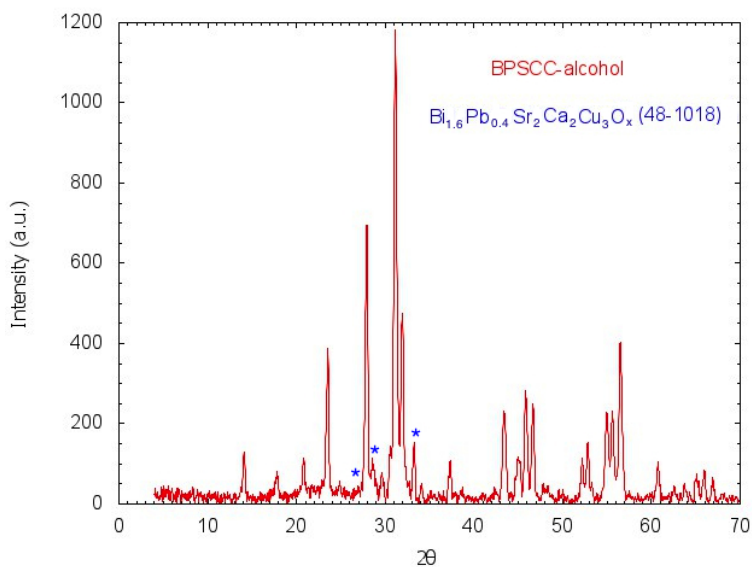


Figura 4.24: Difractograma del xerogel a 560 °C después de un lavado con alcohol etílico.

4.9. Xerogel a 860 °C

Finalmente se puso el xerogel a una temperatura de 860 °C. En principio, se esperaba que la parte orgánica del xerogel desapareciera y se obtuviera la monofase superconductora 2:2:2:3; sin embargo, a partir de XRD, se identificaron tres compuestos.

Del difractograma en la Figura 4.25 se encontraron el óxido de calcio y estroncio con PDF 48-1476 y estructura cristalina cúbica; el óxido de cobre y estroncio con PDF 47-1677 y celda unitaria ortorrómbica; y el óxido de plomo y bismuto con PDF 52-1497 y estructura cristalina triclinica.

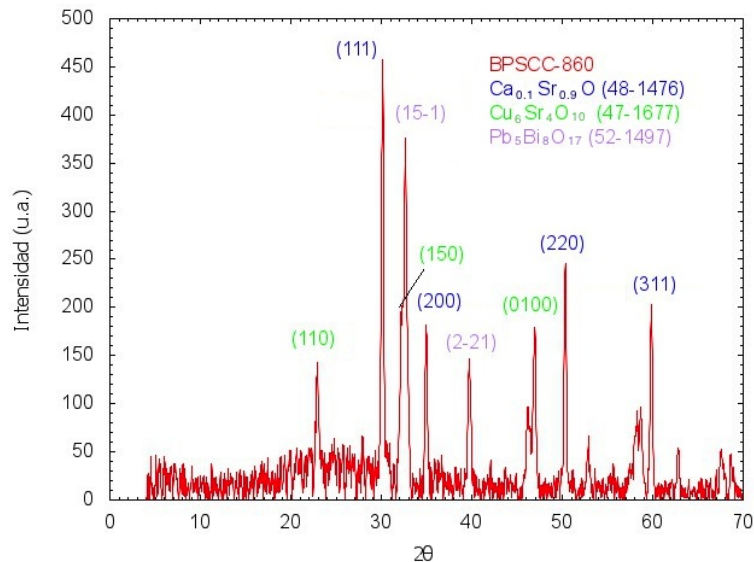


Figura 4.25: Difractograma del xerogel a 860 °C

En las dos temperaturas anteriores se identificó el óxido de calcio y estroncio con distinta estequiometría. Nuevamente se registra el óxido de plomo y bismuto encontrado a 370 °C, sin embargo hay un cambio en la estequiometría. El óxido de calcio y estroncio se identifica sólo a 860 °C.

En la Tabla 4.10 se muestran los parámetros de red de los compuestos identificados a esta temperatura, experimentales y reportados en los distintos PDF's.

Muestra	Compuesto	Parámetros de red experimentales (Å)			Parámetros de red reportados (Å)		
		a ± 0.001	b ± 0.001	c ± 0.05	a	b	c
Xerogel - 860	Ca _{0.1} Sr _{0.9} O	5.124	5.124	5.12	5.125	5.125	5.125
	Cu ₆ Sr ₄ O ₁₀	3.929	19.407	3.45	3.929	19.399	3.4588
	Pb ₅ Bi ₈ O ₁₇	7.458	14.195	7.21	7.458	14.190	7.215

Tabla 4.10: Parámetros de red de los compuestos identificados en el xerogel a 860 °C.

Si se compara el patrón de difracción obtenido a 860 °C con el patrón de difracción donde se hizo un lavado con alcohol etílico, se observa que las reflexiones que se conservaban a lo largo de todo el proceso térmico cambiaron en lo ancho.

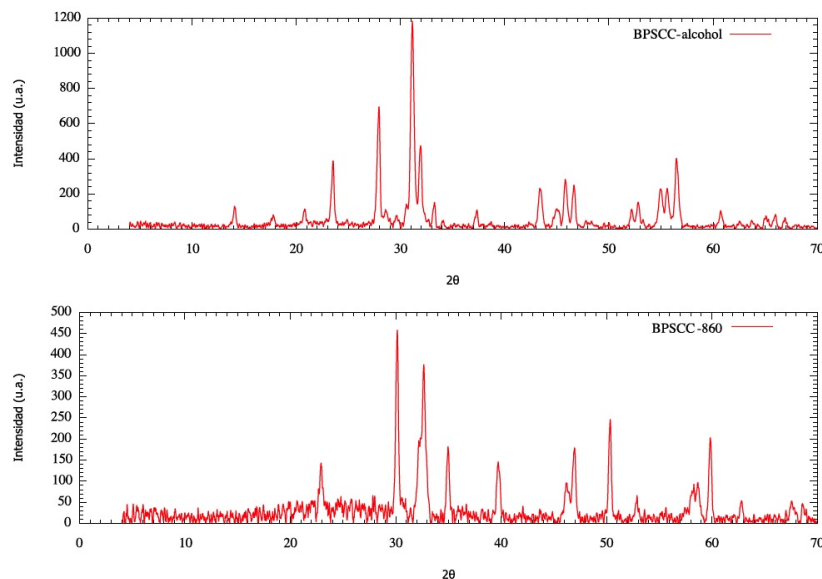


Figura 4.26: Difractogramas del xerogel lavado con alcohol etílico (arriba) y el xerogel a 860 °C (abajo).

También se realizó una comparación con los PDFs 42-0743 y 79-2183 correspondientes a las fases superconductoras 2:2:2:3 y 2:2:1:2 respectivamente.

Se encontró que algunas reflexiones coinciden, sin embargo otras están desplazadas aproximadamente 0.3 grados a la izquierda. Esto se asocia a las reacciones complejas que se llevan a cabo a esta temperatura. Las reacciones cambian el acomodo de los cationes y aniones presentes en el material afectando

tando la posición de las reflexiones. Por otro lado se observa una variación en la intensidad de las reflexiones debido a una orientación preferencial de los policristales.

Las Tablas 4.11 y 4.12 muestran las reflexiones asociadas a cada una de las fases superconductoras y su desplazamiento.

Fase 2:2:1:2	
2θ	
PDF 79-2183	Experimental
23.148	22.928
31.010	30.127
35.029	34.959
39.959	39.751
50.529	50.330
52.951	52.873

Tabla 4.11: Posiciones de las reflexiones en el xerogel a 860 °C comparadas con las de la fase 2:2:1:2.

Fase 2:2:2:3	
2θ	
PDF 42-0743	Experimental
27.739	27.856
32.996	32.646
35.061	34.959
46.499	46.229
47.100	46.910

Tabla 4.12: Posiciones de las reflexiones en el xerogel a 860 °C comparadas con las de la fase 2:2:2:3.

Estos resultados muestran que la presencia de algunos óxidos y la combinación de fases no ha permitido la formación de la monofase superconductor deseada.

4.10. Medición magnética

Después de realizar la medición magnética se obtuvo la curva de magnetización en función de la temperatura a un campo fijo de 100 Oersted (Figura 4.27).

Se observa que al aumentar la temperatura de la muestra, se presenta un comportamiento antiferromagnético a 63.212 K. Posteriormente si se disminuye gradualmente la temperatura entonces se tiene un comportamiento ferromagnético a 69.422 K.

Estos resultados indican que existe una fase minoritaria superconductor, ya que para ser un superconductor se tendría que haber obtenido un comportamiento diamagnético, es decir, si se aumenta la temperatura gradualmente se presentaría un comportamiento lineal con magnetización cero y posteriormente a 110 K, que es la temperatura crítica para la fase de mayor temperatura del bismuto, se tendría un aumento en la magnetización.

Por otro lado, por XRD se sabe que existen tres óxidos presentes, por lo que hay una combinación de fases y esto hace difícil saber cual material

proporciona la magnetización o que porcentaje se debe a la fase 2:2:2:3.

Para poder determinar el porcentaje de la fase superconductor que se tiene, se tendría que hacer un análisis de simulación teórico.

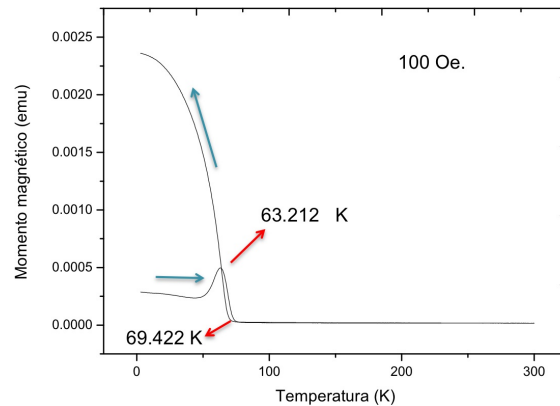


Figura 4.27: Gráfica de magnetización en función de la temperatura

Se realizó una búsqueda bibliográfica para saber la naturaleza magnética de los tres óxidos identificados (óxido de calcio y estroncio, óxido de plomo y bismuto y el óxido de cobre estroncio), sin embargo no se encontró mucha información al respecto debido a la estequiometría presente. De aquí, se puede decir que la magnetización presente se puede deber a cualquiera de los óxidos, siendo el óxido de cobre estroncio, el mayormente probable.

Otra posible explicación que se puede dar acerca de la magnetización del xerogel es que en los óxidos, muchas veces se presenta una disminución de los oxígenos, esto provoca que existan electrones libres, los cuales se pueden alinear de manera cantada al aplicar un campo magnético externo y dar como resultado una magnetización de baja intensidad.

Capítulo 5

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos con las distintas técnicas de caracterización se puede concluir lo siguiente:

- Utilizando la técnica de sol-gel modificado con acrilamida fue posible sintetizar el compuesto $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.29}$ con un tamaño de grano promedio de 99.6 nm, calculado mediante el programa ImageJ.
- Tres de los reactivos de partida utilizados para la síntesis del compuesto $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.29}$ son puros, uno de ellos tienen impurezas y otro tiene una reflexión de baja intensidad no identificada. Sin embargo, las impurezas encontradas no afectaron de manera significativa la formación de la fase superconductora 2:2:2:3.
- Mediante un análisis termogravimétrico se pudo estudiar la estabilidad termodinámica del gel deshidratado. Identificándose varias temperaturas, a las cuales, se tiene una pérdida importante de peso e indican la estabilidad térmica del material.
- A través de AFM, TEM y SEM se encontró que el gel deshidratado está formado por fibras, las cuales en su mayoría tienen extremos en punta y es un material poroso. Por AFM se encontró que el gel deshidratado absorbe agua del medio ambiente. El agua no afecta la propiedad superconductora del material ya que se evapora durante los tratamientos térmicos.
- El gel deshidratado es un material amorfo, sin embargo, si se somete a diferentes tratamientos térmicos, se definen mejor las reflexiones, ya que se modifica el tamaño de grano.

- A una temperatura de 270 °C se obtuvo la fase superconductora 2:2:0:1 del bismuto ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$) con temperatura crítica de 20 K. Asimismo mediante las micrografías de TEM se pudo medir el tamaño de los cristales obteniendo un valor entre 30 - 33 nm.
- A partir de 370 °C se identificaron más compuestos por XRD. Esto debido a que a esta temperatura se presentan más reacciones. Así mismo, esto se comprueba mediante TGA.
- Al calentar el xerogel a 560 °C se identificó el óxido de bismuto, plomo, estroncio, calcio y cobre ($(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) con estructura cristalina tetragonal (PDF 48-1018) cuya estequiometría corresponde a la fase superconductora 2:2:2:3.
- Al tratar térmicamente el xerogel a 860 °C se identificaron tres óxidos y una mezcla de fases. Esto afectó la obtención de la monofase superconductora 2:2:2:3.
- Mediante un análisis de las propiedades magnéticas del xerogel se encontró un comportamiento antiferromagnético a 63 K.

Apéndice A

Temperaturas de fusión

La siguiente tabla muestra las temperaturas de fusión de los compuestos de partida para la síntesis del gel deshidratado.

Compuesto	Temperatura de fusión (°C)
SrCO ₃	1497.0 ¹
Bi ₂ O ₃	825.0 ²
Pb(NO ₃) ₂	470.0 ³
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1450.0 ⁴
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·H ₂ O	115.0 ⁵
Acilamida	84.5 ⁶

Tabla A.1: Temperaturas de fusión.

¹Material safety data sheet. Cerac inc.

²Material safety data sheet. Cerac inc.

³Material safety data sheet. Mallinckrodt chemicals J.T. Baker

⁴Material safety data sheet. Beagle.

⁵Material safety data sheet. Columbus chemical industries inc.

⁶Material safety data sheet. Sigma-aldrich inc.

Apéndice B

Fórmulas moleculares

Compuesto	Fórmula molecular
N -N metilen bis acrilamida	$C_7H_{10}N_2O_2$
Acrilamida	C_3H_5NO
$\alpha - \alpha$ azo isobutironitrilo	$C_8H_{12}N_4$

Tabla B.1: Fórmulas moleculares de los compuestos usados para la síntesis del gel deshidratado.

Apéndice C

Sistemas cristalinos

Los cristales son arreglos tridimensionales de átomos; periódicos y de largo alcance. El arreglo se representa como la repetición de la celda unitaria. Dicha celda está descrita por tres aristas y tres ángulos, llamados parámetros de red. Las longitudes de celda se representan con a , b y c ; los ángulos se representan con α , β y γ .

Las formas posibles de estructuras cristalinas tridimensionales son descritas por siete sistemas cristalinos:

Sistema Cristalino	Forma de celda unitaria	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ y $< 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Tabla C.1: Sistemas cristalinos.

A partir de los parámetros de red se puede definir la celda unitaria. A su vez esta celda se puede ubicar espacialmente en un eje coordenado x , y , z .

Si un plano intersecta a dicha celda, se puede definir ese plano de acuerdo a sus intersecciones. Sin embargo, se puede presentar que un plano sea paralelo a cualquiera de los ejes y entonces lo intersecte en infinito. Debido a esto, se toman los recíprocos de las intersecciones, se toman los enteros y a estos valores se les conoce como índices de Miller. Éstos se representan

con h , k , l .

C.1. Cálculo de los parámetros de red

Para encontrar los parámetros de red de los distintos compuestos identificados, se calculó el valor de d a partir de la ley de Bragg. Luego usando las ecuaciones presentadas en la Tabla C.2, se encontraron los valores de a , b y c .

Estructura	Ecuación
Cúbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínica	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)$

Tabla C.2: Ecuaciones para encontrar a , b y c .

En el siguiente apéndice se presentan los valores encontrados de d y los índices de Miller de los diferentes reactivos, así como de los compuestos intermedios. Éstos se usaron para calcular los parámetros de red.

Apéndice D

Distancias interplanares

Compuestos	d	Indices de Miller
SrCO ₃	2.976	(002)
	2.523	(200)
	2.805	(012)
Bi ₂ O ₃	5.371	(100)
	5.371	(002)
	2.035	(040)
Pb(NO ₃) ₂	3.926	(200)
CaSO ₄ ·2H ₂ O	7.598	(020)
	4.279	(021)
	3.797	(130)
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·H ₂ O	6.173	(200)
	5.867	(002)
	6.594	(011)

Tabla D.1: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los reactivos de partida.

Compuestos	d	Indices de Miller
CaBi ₂ O ₄	3.431	(400)
	2.987	(004)
	2.133	(620)
CuBi ₂ O ₄	4.247	(200)
	2.908	(002)

Tabla D.2: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos en el gel deshidratado.

Compuestos	d	Indices de Miller
CuBi ₂ O ₄	4.247	(200)
	4.481	(002)
Sr ₂ Cu ₂ O ₅	2.713	(200)
	2.710	(040)
	1.867	(002)
Ca(CO ₃)	2.870	(002)
	2.480	(200)
	4.481	(020)

Tabla D.3: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos a 200 °C.

Compuestos	d	Indices de Miller
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	4.104	(006)
	2.686	(020)
	2.681	(200)
BiO ₂	2.737	(200)

Tabla D.4: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos a 270 °C.

Compuestos	d	Indices de Miller
$\text{Sr}_{1.196}\text{Ca}_{0.726}\text{Cu}_2\text{O}_4$	8.058	(020)
	1.933	(002)
	3.377	(110)
$\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$	3.875	(200)
	2.816	(002)
$\text{Pb}_{0.98}\text{O}_2$	2.973	(020)
	2.733	(002)
	3.819	(110)
$\text{Sr}_{0.74}\text{CuO}_2$	1.704	(400)
	2.755	(004)
	3.262	(110)
$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$	2.259	(004)
	2.173	(400)

Tabla D.5: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos a 370 °C.

Compuestos	d	Indices de Miller
Bi_2CuO_4	4.253	(200)
	2.914	(002)
$\text{Cu}_8\text{Sr}_6\text{O}_z$	6.246	(002)
	2.675	(030)
	2.800	(103)
Ca_2PbO_4	4.873	(020)
	2.918	(200)
	1.690	(002)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3.816	(100)
	2.711	(0014)

Tabla D.6: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos a 560 °C.

Compuestos	d	Indices de Miller
$\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}$	2.562	(200)
$\text{Cu}_6\text{Sr}_4\text{O}_{10}$	4.851	(040)
	3.459	(001)
	1.964	(200)

Tabla D.7: Distancias interplanares y valores para h,k y l, de los compuestos a 860 °C.

Apéndice E

Micrografías del gel deshidratado en distintas regiones

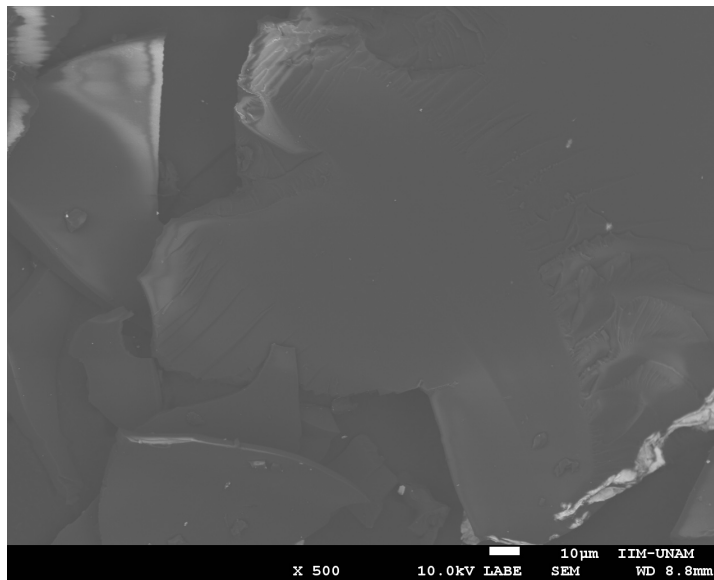
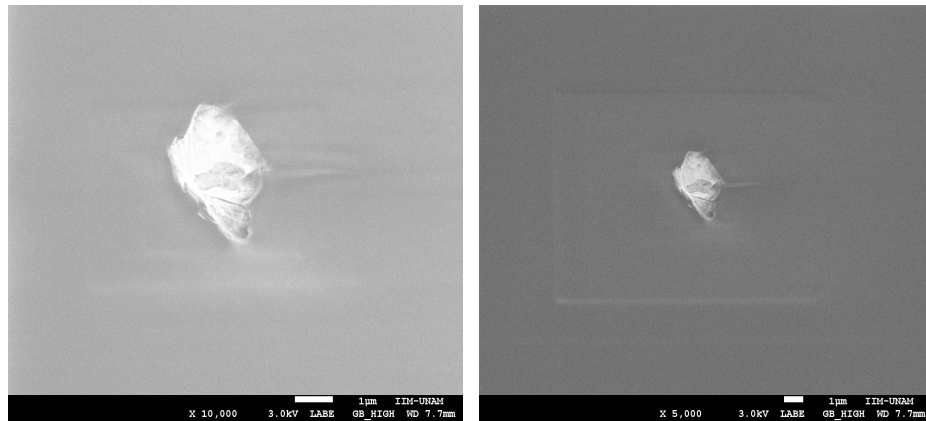
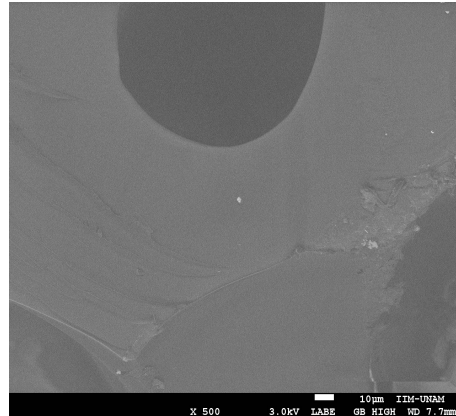


Figura E.6: Micrografía del gel deshidratado molido con 500 aumentos.



(a) 10,000 aumentos

(b) 5,000 aumentos



(c) 500 aumentos

Figura E.1: Micrografías del gel deshidratado sin moler.

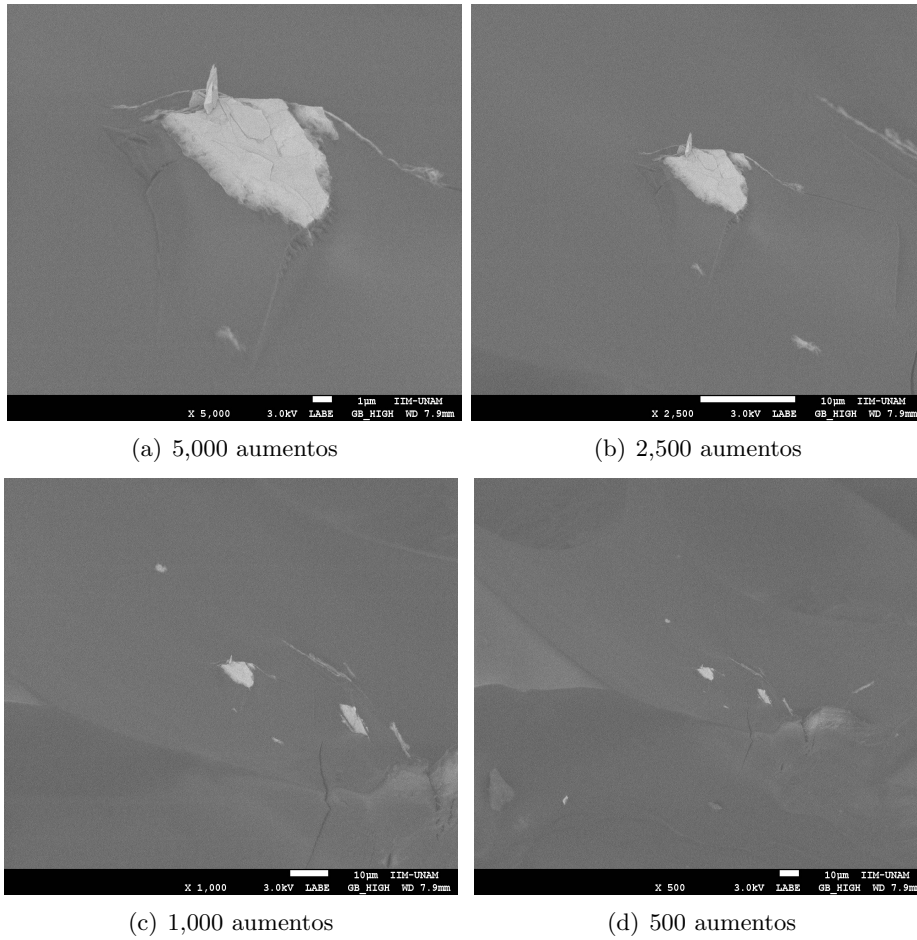
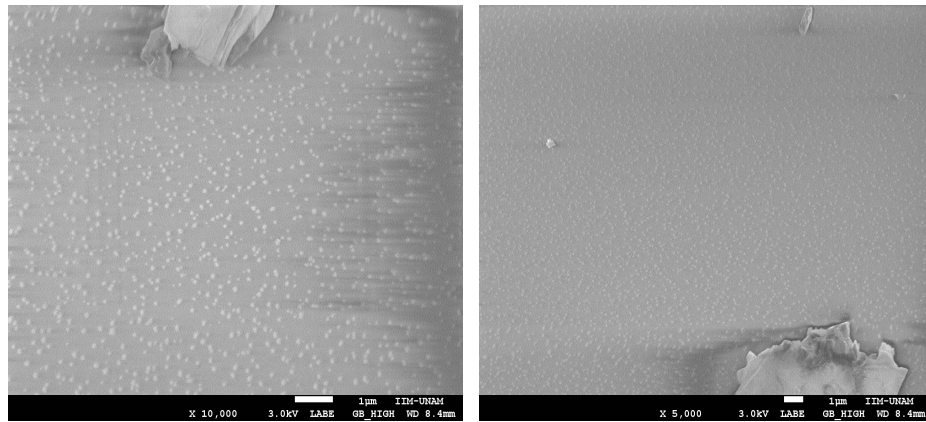


Figura E.2: Micrografías del gel deshidratado sin moler.



(a) 10,000 aumentos

(b) 5,000 aumentos

Figura E.3: Micrografías del gel deshidratado molido.

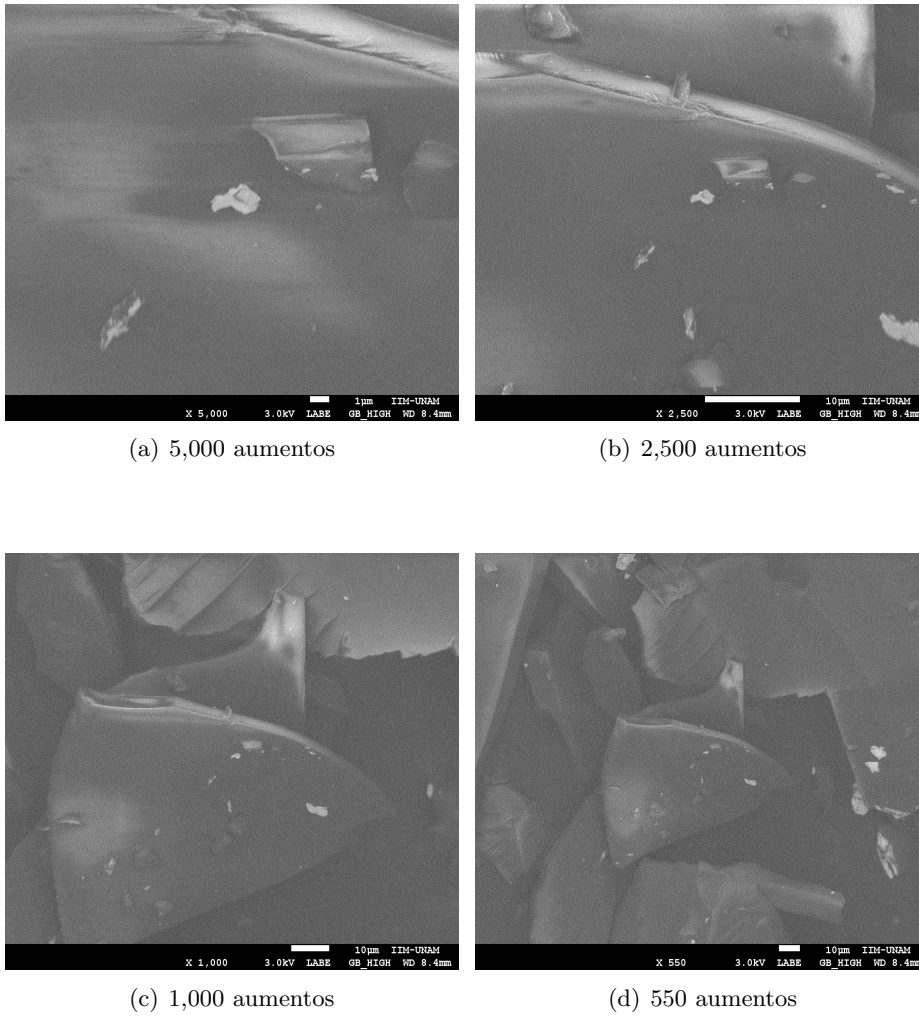


Figura E.4: Micrografías del gel deshidratado molido.

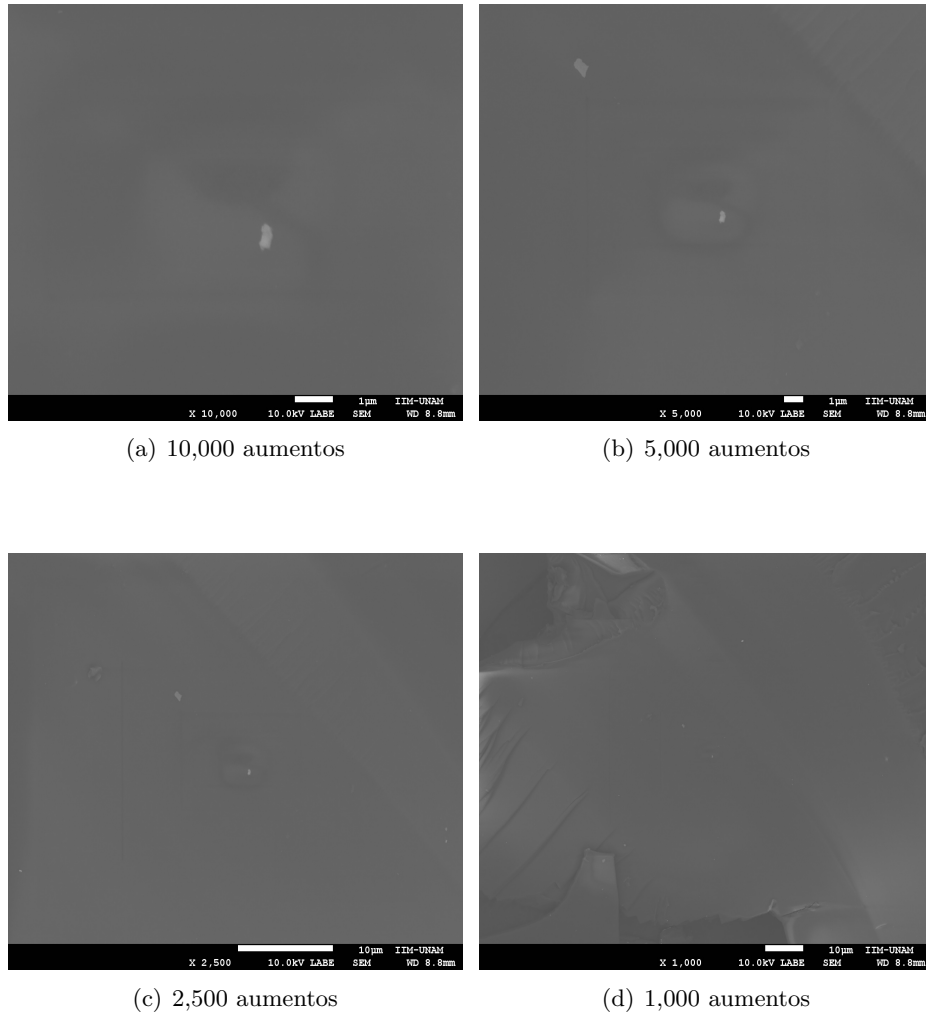


Figura E.5: Micrografías del gel deshidratado molido.

Apéndice F

Presentaciones

Una sección de este trabajo fue presentada bajo el título “ESTUDIO DEL TAMAÑO DE GRANO DEL COMPUESTO $(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ FABRICADO POR SOL-GEL MODIFICADO” en la modalidad oral, en el 2° Simposio de estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, del 30 de julio al 1 de agosto de 2014.

Bibliografía

- [1] Magaña Solis Luis Fernando. *Los superconductores*. Fondo de Cultura Económica, 2012.
- [2] C. Rillo. Aplicaciones de los materiales cerámicos superconductores de alta temperatura crítica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 30(5):407–413, 1991.
- [3] Nayera Hassan Mohammed, Ramadan Awad, Ali Ibrahim Abou-Aly, Ibrahim Hassan Ibrahim, and Mohammed Saied Hassan. Optimizing the preparation conditions of bi-2223 superconducting phase using pbo and pbo₂. *Materials Sciences and Applications*, 2012.
- [4] A. L. Crossley, Y. H. Li, A. D. Caplin, and J. L. M. Drisoll. The effect of low oxygen partial pressure and high pb-doping on bi-2212 phase formation and flux pinning. *Physica C*, 314(1-2):12–18, 1999.
- [5] Octavio Miramontes and Karen Volke. *Fronteras de la Física en el Siglo XXI*. CopIt-arXives, 2013.
- [6] Varios. Literature review. [urlhttp://pr.hec.gov.pk/Chapters/891S-1.pdf](http://pr.hec.gov.pk/Chapters/891S-1.pdf).
- [7] Brian D. Josephson. The discovery of tunnelling supercurrents. *Nobel Lecture*, 1973.
- [8] Karl-Heinz Bennemann and John B. Ketterson. *Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors*, volume 1. Springer-Verlag, 2008.
- [9] J.G. Bednorz and K.A. Muller. Possible high t_c superconductivity in the ba-la-cu-o system. *Zeitschrift fur Physik B: Condensed Matter*, 64:189–193, 1986.

-
- [10] K.M Wu, J.R. Ashburn, and C.J. Torng. Superconductivity a 93 k in a new mixed phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9):908, 1987.
- [11] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, and T. Asano. A new high- t_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(2):L209–L210, 1988.
- [12] V.Garnier, A. Ambrosini, and G. Desgardin. Secondary phase formation during the bi-2223 phase calcination process. *Journal of material science: materials in electronics*, 1(13), 2002.
- [13] Ruben Hühne. High temperature superconductors: Properties and applications. Technical report, Institute for Metallic Materials Superconducting Materials Group, IFW Dresden, 2010.
- [14] Vijay K. Varadan, A. Sivathanu, D. Mukherji, M. Dwivedi, and L Chen. *Nanoscience and Nanotechnology in Engineering*. World Scientific, 2010.
- [15] A. Alagarasi. *Introduction to nanomaterials*. Narosa Publishing House, 2009.
- [16] Beatriz Campos Vaquero. *Síntesis y caracterización de los sistemas Eu_2O_3 y Gd_2O_3 por molienda mecánica*. Tesis de licenciatura, 2011.
- [17] Alain C. Pierre. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [18] Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley and Sons, 1998.
- [19] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press INC., 1990.
- [20] J. L. Atwood and Jonathan W. Steed. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, volume 1. Advisory Board, 2004.
- [21] Bertram Barlogg. Physical properties of high t_c superconductors. *Physics Today*, pages 44–50, 1991.
- [22] Donald R. Askeland. *The science and engineering of materials*. PWS-Kent Publishing Co., 1996.

-
- [23] M. Olmo and R. Nave. Espín nuclear. [urlhttp://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/nuclear/nspin.html](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/nuclear/nspin.html).
- [24] Krane and Kenneth S. *Introductory Nuclear Physics*. Wiley, 1987.
- [25] Gerald F. Dionne. *Magnetic oxides*. Springer, 2009.
- [26] M. Olmo and R. Nave. Ferromagnetismo. [urlhttp://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/solids/ferro.html](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/solids/ferro.html).
- [27] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Editorial Reverté, 1995.
- [28] William D. Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, volume 2. Editorial Reverté, 2007.
- [29] Lizeth Almeida Ramón. Método de sol-gel polimerizando con acrilamida para producir (bi0.7pb0.3)sr2ca2cu3o13.65. Technical report, IIM-UNAM, 2012.
- [30] Gabriela Elvira Torres Pérez. Método de polimerización de acrilamida sol-gel (sgap). Technical report, IIM-UNAM, 2012.
- [31] D.A. Shoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill, 2001.
- [32] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison Wesley Publishing Company INC., 1956.