



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DEL SISTEMA $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$,
 $x = 0.00 - 1.00$ Y $z = 4$ ó 5 .**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

Carolina Itzel Juárez Juárez



**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Octubre, 2015**

México, D.F.



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

Al finalizar con esta tesis una de mis más grandes etapas de aprendizaje quiero agradecer:

A mi mamá y a mis hermanos por ser un pilar fundamental en mi vida y en mi educación, apoyándome en cada momento, en los buenos y no tan buenos momentos, por su paciencia, dedicación, cariño y alegría.

A mi papá y abuelita Carmen que desde el cielo me cuidan, guían y llenan de fuerza.

A mi primo Roberto, RMJS, que compartió conmigo gran parte de esta etapa con alegría, entusiasmo, amor, permitiéndome ampliar mi visión de la vida, animando y llenado mi corazón más allá de la barrera de la muerte.

A mi asesora de tesis la Dra. Elizabeth Chavira Martínez por su apoyo, por compartir parte de su conocimiento conmigo y apoyarme en la culminación de este trabajo.

A los Doctores y técnicos que permitieron la culminación de este proyecto, los cuales son: Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino, M. en C. Adriana Tejeda Cruz, Dr. Omar Novelo Peralta, Dr. Valentín García Vázquez del Lab. de Superconductividad y Magnetismo, BUAP, Dr. José Trinidad Elizalde Galindo, Profesor Investigador y Coordinador del Programa de Posgrado en Ciencia de Materiales, UACJ.

Índice general

Resumen	II
Nomenclatura	1
1. Antecedentes	2
2. Marco teórico	6
2.1. Reacción de estado sólido	6
2.2. ¿Qué es el fenómeno de superconductividad?	8
2.3. Tipos de superconductores	11
2.4. Antecedentes del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ $x = 0.00 - 1.00$.	13
3. Desarrollo experimental	16
3.1. Descripción de los reactivos utilizados	16
3.2. Síntesis	19
3.3. Difracción de Rayos X	21
3.3.1. Ley de Brägg	21
3.3.2. Funcionamiento del difractómetro utilizado	23
3.3.3. Interpretación de resultados	25
3.3.4. Resumen de información técnica del Difractómetro uti- lizado	27
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido	27
3.4.1. Principios básicos	27
3.4.2. Poder de resolución de SEM	28
3.4.3. Interpretación de resultados	29
3.4.4. Preparación de la muestra	30
3.5. Análisis térmicos	30
3.5.1. Definición de Análisis Térmicos	30

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	I
3.5.2. Análisis Termogravimétricos	31
3.5.3. Instrumentación	31
3.5.4. Interpretación de curvas termogravimétricas	32
3.5.5. Datos del equipo y condiciones utilizados	33
4. Resultados y discusión	34
Conclusiones	88
Bibliografía	89
Trabajos presentados en congresos	92
Apéndice	93
i) Termogramas	93

Resumen

Nuestro interés en el estudio del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$ $x= 0.00$ - 1.00 fueron las propiedades superconductoras reportado en la literatura sin planos de Cu-O. Utilizamos la síntesis de reacción de estado sólido, lo cual es un método distinto a lo obtenido por el grupo de Gooch y colaboradores [1]. Los Análisis Termogravimétricos (TGA) en aire sirvieron para ver la descomposición de los compuestos y con eso determinamos las temperaturas de reacción. Recurrimos al enfriamiento lento en flujo de aire (reacción de oxidación) y al vacío con titanio metálico (reacción de reducción) para ver la variación del equilibrio termodinámico en cada muestra.

La difracción de Rayos X (DRX) para polvo nos ayudó para conocer la pureza y estructura cristalina de los reactivos iniciales, así como la estructura amorfa, además de los cambios en los números de oxidación de los cationes involucrados en el sistema en estudio en cada una de las muestras a las diferentes temperaturas de reacción dadas por TGA.

La Microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró las características de microestructura amorfa, la formación de compuestos secundarios y ternarios, fusión y semifusión de estos, los cuales se verificaron con los resultados obtenidos por DRX.

Un aporte de este trabajo son las condiciones de síntesis de la monofase, NaSbO_3 con Patrón de Difracción en Polvo (PDF, siglas en inglés de Powder Diffraction File) 42-0223 cuando $x = 1,00$ a $823 \text{ K}/ 62 \text{ h } 50 \text{ min}$. A 823 K se observa una fase amorfa que no se percibe a 973 K en DRX. Por SEM distinguimos que la fase amorfa continúa existiendo, pero por DRX no es perceptible, porque está en menor proporción a lo que se puede detectar por este método y muestra el crecimiento de granos en las muestras.

En las muestras sintetizadas en aire a 1073 K, que es la temperatura a la que alcanzaron su equilibrio termodinámico comprobado por DRX, se midió la resistencia eléctrica en 2 puntas en las pastillas, presentando valores muy elevados de la resistencia, lo cual indica que fueron materiales aislantes.

Nomenclatura

Siglas	Significado
TGA	Siglas en inglés Análisis Termogravimétrico
SEM	Siglas en inglés de Microscopio Electrónico de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
U.A.	Unidades arbitrarias
θ	Ángulo de difracción theta
T	Tesla
K	Grados kelvin
h	Horas
min	Minutos
ppm	Partes por millón
CDW	Siglas en inglés de Onda de Densidad de Carga
SDW	Siglas en inglés de Onda de Densidad de Espín
T_C	Temperatura crítica
XRPD	Siglas en inglés de Difracción de rayos X en Polvo
PDF	Singlas en inglés Powder Diffraction File
SP	Si presenta

Capítulo 1

Antecedentes

La superconductividad fue descubierta en Leiden por Kamerrlingh Onnes en 1911, después de haber licuefactado el helio por primera vez en el mismo laboratorio. Onnes encontró que en mercurio puro la resistencia eléctrica desaparece abruptamente debajo de cierta temperatura crítica, T_c , el mismo efecto fue encontrando después en estaño, plomo y otros metales. Para su sorpresa al aumentar deliberadamente la dispersión, haciendo el mercurio impuro, no afectó a la desaparición de la resistencia. Además en muestras homogéneas la pérdida de resistencia a T_c es remarcablemente abrupta y completa.

Ahora sabemos que el mismo fenómeno ocurre en cerca de la mitad de los metales de la tabla periódica. La temperatura crítica para los elementos son bajas, las más altas comienzan en el neodimio, a 9.25 K, lo cual explica porque el efecto no fue observado antes.

Antes de 1940, los trabajos se concentraron en metales suaves superconductores tales como estaño, plomo y otras aleaciones, pero fue subsecuentemente realizado para elementos de transición como el niobio y vanadio, los cuales tienen altas temperaturas de transición y son fácilmente hechos Tipo II por aleación, lo que les permitió llevarlos a altas corrientes en campos altos, por ejemplo, el alambre de NbTi es comúnmente usado para construir bobinas superconductoras que operan en campos de hasta aproximadamente 9 T.

Un gran número de compuestos se encontró que eran superconductores,

y durante los años de 1970 se descubrió que los metales compuestos con la estructura cúbica tipo A15 (aleación cuya celda unitaria está formada por 15 átomos) daban materiales Tipo II muy fuertes teniendo valores muy altos de T_c , haciendo posible magnetos trabajando hasta 20 T.

Tiempo después los trabajos teóricos sugerían que las moléculas orgánicas con niveles electrónicos medio llenos podrían convertirse en superconductores a altas temperaturas y esto llevo a una búsqueda de moléculas orgánicas superconductoras, la cual fue exitosa aunque no se encontraron materiales con T_c excepcionalmente altas.

En 1980 se desarrolló un gran interés en compuestos pesados de fermiones, tal como el UPt3 (Uranio y 3 moléculas de Platino), materiales con interacciones magnéticas fuertes que conducen a una gran renormalización de masa para los electrones, algunos de estos materiales resultaron convertirse en superconductores.

Sin embargo hasta 1986 se creía ampliamente que la superconducción del tipo usual no podía existir a temperaturas arriba de 30 K. Ese mismo año Bednorz y Müller descubrieron la superconductividad en un cuprato de Ba dopado de La a 36 K, y el siguiente año Wu y su equipo encontraron la superconductividad en un cuprato relacionado con YBa dopado a una temperatura de O a 93 K. Desde que la superconductividad fue encontrada en un gran número de cupratos similares las temperaturas se elevaron hasta 135 K [2].

Basado en el comportamiento intrínseco común con los superconductores de cuprato y oxipnictido de hierro, los óxidos de oxipnictido de titanio, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ (Pn = As, Sb), se han propuesto como posibles candidatos para nuevos superconductores. Estos compuestos metálicos son miembros de una familia más amplia de óxidos oxipnictidos de metales transición en capas, los cuales exhiben distintas transiciones de fases.

El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ ($x = 0.00 - 1.00$) estudiado en este trabajo es de nuestro interés ya que ha presentado propiedades superconductoras sin presentar planos de cobre (cupratos). Recordando que los cupratos hasta la fecha son los materiales superconductores de óxidos de mayor T_c que no se degradan a temperatura ambiente. Además como antecedente está reportado

el compuesto original sin sustituciones catiónicas $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, que presenta transición a fase superconductor a 54 K, mientras que la sustitución química en el sistema con Na se observa aumento sistemático de la T_c de 5,5 K. [1]

Del sistema estudiado $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ ($x = 0.00 - 1.00$) de trabajos anteriores [1] se ha encontrado que el límite de solubilidad está en $x = 0.33$ por lo que en este trabajo tomamos valores por debajo de ese límite ($x = 0.00$, $x = 0.15$, $x = 0.25$) para observar las modificaciones en las características estructurales, propiedades eléctricas y magnéticas y cuando el intercambio de Na por Ba es total ($x = 1.00$) para ver si existían cambios significativos entre variaciones por debajo del límite de solubilidad y el intercambio catiónico completo.

Basándonos en el trabajo de Gooch [1] en el cual sintetizaron el sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) a 900°C ($\approx 1173 \text{K}$) durante 3 días aplicando después enfriamiento rápido, donde la síntesis y manejo de muestras fue realizada en atmósfera de argón. Nuestra premisa fue variar las condiciones de síntesis, como el método por reacción de estado sólido y la atmósfera (oxidante [aire]/reductora [vacío con Ti metálico]), por ende se verá si las condiciones de atmósfera y método de síntesis, afectan las propiedades de la estructura cristalina. Para este sistema en estudio no se han presentado resultados de la síntesis en aire, por lo se hizo un análisis de TGA en aire para poder conocer su comportamiento en estas nuevas condiciones, para analizar los cambios de estructuras cristalinas en cada una de las temperaturas de reacción y conocer las características necesarias para que alcancen su equilibrio termodinámico (tiempo y temperatura).

Al variar el método de síntesis por el método de reacción de estado sólido se facilita la formación de los compuesto en estudio, ya que al utilizar carbonatos que al descomponerse liberan CO_2 , que es un gas, éste gas al encontrarse en la mezcla permite mayor movilidad de los policristales en la mezcla de reactivos, lo cual acelera la velocidad de reacción de las muestras.

El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ ($x = 0.00 - 1.00$) en estudio se sintetizó por reacción en estado sólido en aire y se analizó a diferentes temperaturas de reacción obtenidas por Análisis Termogravimétrico, TGA, a diferencia de lo reportado [1]. Para observar que ocurría en cada equilibrio termodinámico, se analizaron los cambios en sus estructuras cristalinas por DRX y SEM. La

variación en morfología y estructura cristalina de las fases amorfas y cristalinas fueron determinadas por SEM. Se midieron las propiedades magnéticas y eléctricas obteniendo resultados diferentes a lo reportado por Melissa Gooch y colaboradores [1].

Las partes de este trabajo se ordenaron por capítulos, el siguiente capítulo lo denominamos marco teórico para explicar el proceso de síntesis utilizado, reacción de estado sólido, el fenómeno de superconductividad, los tipos de superconductores (Tipo I y II) y describimos las propiedades de los reactivos utilizados. En el capítulo 3 escribimos en detalle el desarrollo experimental que consta de Síntesis, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Térmicos. En el capítulo 4 presentamos los resultados obtenidos y los discutimos. Continuamos con las conclusiones, bibliografía y apéndices, donde se muestran los datos sin procesar y los trabajos presentados en congresos.

Los objetivos de este trabajo son sintetizar el material en condiciones diferentes a lo reportado [1], con intercambio de Na por Ba en el sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ por debajo del límite de solubilidad de la solución sólida reportado como $x = 0.33$, es decir utilizamos $x = 0.00, 0.15$ y 0.25 y justo cuando se intercambia completamente Na por Ba ($x = 1.00$).

Conocer el comportamiento de equilibrio termodinámico en este material y el cambio de morfología debido al cambio de atmosfera oxidada a atmosfera reducida.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Reacción de estado sólido

El método de reacción de estado sólido posiblemente es el método de reacción directa más utilizado para preparación de sólidos policristalinos (polvos).

Una mezcla inicial de materiales sólidos normalmente no reaccionan juntos a temperatura ambiente en una escala normal de tiempo y es necesario calentarlos a altas temperaturas, por lo que ambos factores, termodinámicos y cinéticos, son importantes en la reacción de estado sólido; las consideraciones termodinámicas indican si una determinada reacción debe producirse teniendo en cuenta los cambios en la energía libre que están involucrados; los factores cinéticos determinan la velocidad a la que se produce la reacción.

En la reacción de estado sólido necesitamos conocer las condiciones de reacción, las cuales indican la temperatura a la cual nuestros reactivos reaccionan y el tiempo que necesitan para ello dependiendo de si su velocidad de reacción es rápida o lenta.

Una de las dificultades del método de síntesis por reacción de estado sólido, es que aunque dos cristales se encuentren en contacto por una de sus caras a altas temperatura, los cristales reaccionaran parcialmente para formar una interface del material justo en la zona de contacto, dejando los extremos del material sin reaccionar hasta que pase un tiempo usualmente largo.

Para explicar las dificultades con el método de reacción de estado sólido y la necesidad de utilizar altas temperaturas, podemos tener en cuenta la reacción de dos cristales de A y B que están en contacto a través de una cara compartida (Como se observa en la Figura 2,1 (a)).

Después de un tratamiento térmico adecuado, los cristales han reaccionado parcialmente para formar una capa de C en la interface, como se muestra en la Figura 2,1 (b). La primera etapa de la reacción es la formación de núcleos C, esta nucleación es difícil ya que existen diferencias estructurales entre los reactivos A y B y el producto C, además de la reorganización estructural que implica la formación del producto, los enlaces deben ser rotos y reformados y los átomos deben migrar a través de distancias considerables (a escala atómica).

Normalmente algunos iones son considerados como si estuvieran atrapados en sus sitios apropiados de la red y es difícil para ellos “saltar” en los sitios vacíos adyacentes. Sólo a altas temperaturas estos iones tienen suficiente energía térmica para que puedan de vez en cuando saltar de sus sitios normales de la red y difundirse a través de los cristales, entonces la nucleación C probablemente implica algún tipo de reorganización de los iones en el lugar del núcleo potencial junto con el intercambio de otros iones a través de la interface entre los cristales A y B.

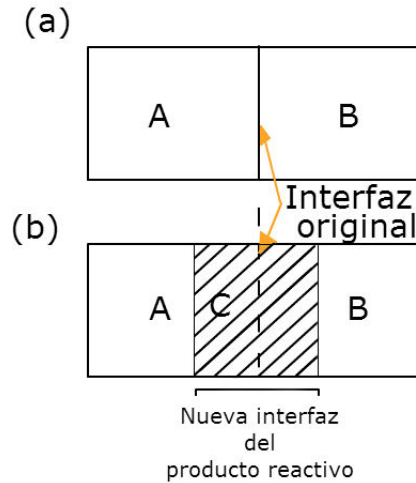


Figura 2.1: Se observa el proceso de nucleación en el método de reacción de estado sólido, por la cual utilizaremos temperaturas más altas para lograr que la difusión de A y B siga ocurriendo a medida que la capa de producto crece.

Aunque la nucleación es un proceso difícil, la siguiente etapa, que es el crecimiento de la capa de producto C puede ser aún más difícil. Ya que además de que la reacción pueda ocurrir y la capa C pueda aumentar su grosor, los iones del producto existente se tienen que difundir a través de la capa C (2,1 (b)) a las nuevas interfaces de reacción. En esta etapa, hay dos interfaces de reacción: la que existe entre A y C y la que existe entre C y B. Supongamos que la etapa limitante de velocidad para una reacción adicional, es la difusión de los iones de A y B hacia C y desde estas interfaces. Dado que las velocidades de difusión son lentas incluso a altas temperaturas de reacción, la reacción adicional se lleva a cabo lentamente y a una velocidad decreciente a medida que la capa del producto se hace más gruesa.

2.2. ¿Qué es el fenómeno de superconductividad?

La superconductividad es un fenómeno en el cual la resistividad eléctrica de metales o aleaciones cae repentinamente a cero, como se observa en la Figura 2,2 cuando la muestra se enfría a una temperatura relativamente baja, esta temperatura es conocida como temperatura crítica, T_c , y es exclusiva

de cada metal y aleación, este fenómeno fue observado por primera vez por Kamerlingh Onnes en 1911 tres años después de que se obtuviera el helio líquido, que permitió alcanzar estas temperaturas por primera vez (temperaturas cercanas a 0k).

En la Figura 2,2 se muestra la comparación en los comportamientos resistividad-temperatura entre un material superconductor y un no superconductor.

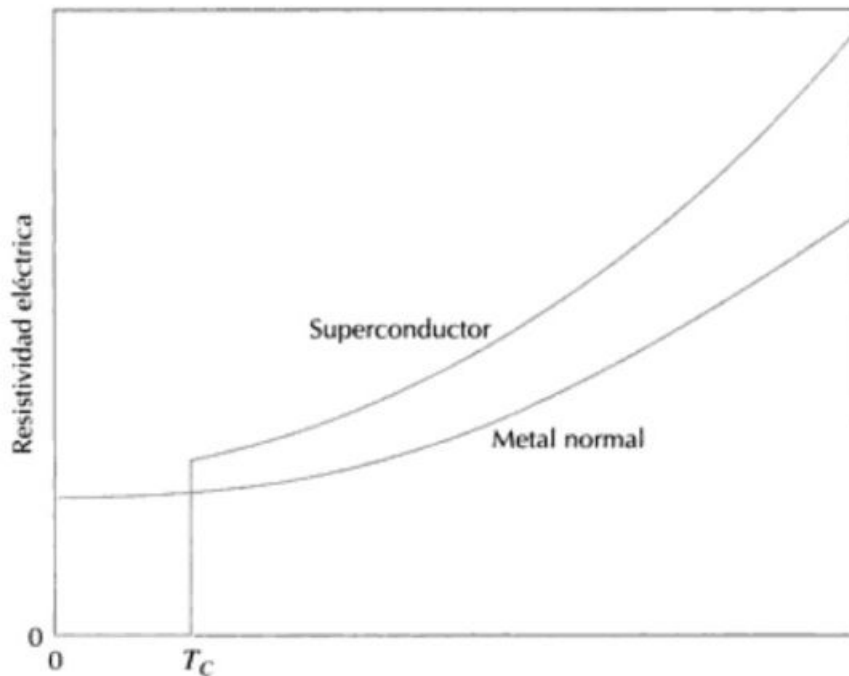


Figura 2.2: Dependencia de la resistividad eléctrica respecto de la temperatura para materiales normalmente conductores y superconductores en la proximidad de 0 K

Como ya se ha mencionado la Temperatura crítica, T_c , depende de cada compuesto, pero los óxidos metálicos presentan una T_c mayor a los metales puros.

A temperaturas menores a T_c , el estado superconductor es eliminado si se aplica un campo magnético lo suficientemente intenso, este campo es denomi-

nado campo crítico H_C . Este campo crítico disminuye cuando la temperatura aumenta, lo mismo ocurre con la densidad de corriente, es decir existe una densidad de corriente crítica J_C por debajo de la cual el material es superconductor.

La Figura 2,4 muestra un esquema de las fronteras en el espacio temperatura-campo magnético-densidad que separa los estados normal y superconductor, donde, la posición de estas fronteras dependerá del material.

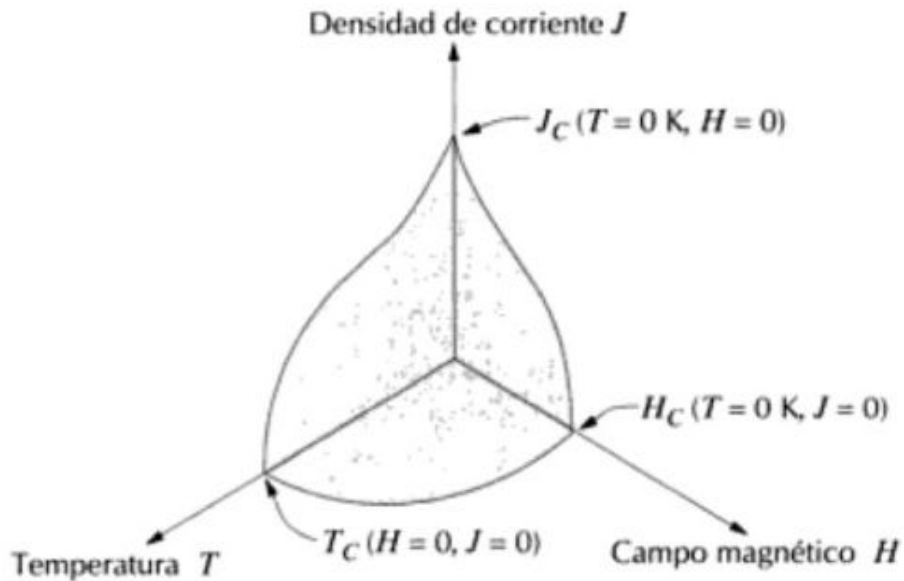


Figura 2.3: Temperatura crítica densidad de corriente y campo correspondiente a la frontera entre los estados superconductores normales y superconductores.

En el esquema anterior los valores de campo magnético, temperatura y densidad que se encuentran entre el origen y la frontera denotan un material superconductor, mientras que los que se ubican afuera de las fronteras son los que corresponden a un estado no superconductor con conducción normal.

2.3. Tipos de superconductores

En 1950 se entendió que los superconductores podían clasificarse en 2 Tipos en superconductores de tipo I y tipo II, como se observa en la Figura 2,4.

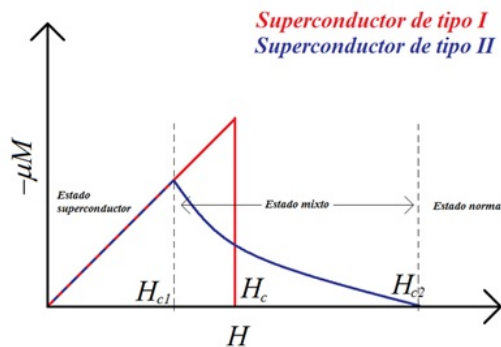


Figura 2.4: Diferencia entre las reacciones a un campo magnético externo de un superconductor de tipo I (en rojo) y un superconductor de tipo II (en azul). Para contrarrestar el campo externo, el superconductor adquiere una magnetización que cae bruscamente (si el superconductor es de tipo I) o gradualmente (si es de tipo II) antes de pasar al estado normal.

Al existir transiciones espaciales entre las fases normales y superconductoras, se forman paredes de interfaz que tienen energía superficial. Cuando se pasa a través de una pared de interfase desde un dominio normal a uno superconductor, el campo magnético varía de un valor infinito a cero, mientras que la densidad de superelectrones aumenta de cero a un valor fijo dado por el superconductor y la temperatura existente.

Los tipos de superconductor se pueden definir dependiendo de la señal de la energía superficial. Casi todos los superconductores elementales puros estudiados antes de 1940 demostraron ser de Tipo I, con una energía de interfase positiva, la cual se observa en la Figura 2,5 .

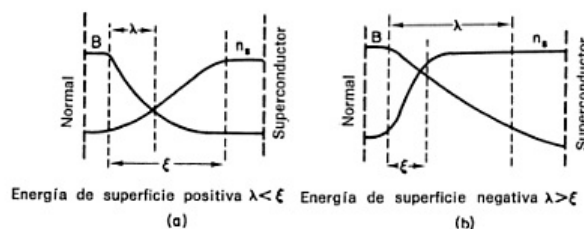


Figura 2.5: Muestra como se define una energía superficial positiva y negativa para clasificar a los superconductores, donde lamda es la longitud de penetración y epsilon la longitud de coherencia.

Donde la longitud de penetración (λ) es la distancia que puede penetrar un campo magnético en un superconductor y la longitud de coherencia es la distancia que ocupa un par de Cooper (ξ).

Los superconductores de Tipo I muestran una transición de fases de primer orden reversible, como se observa en la Figura 2,4 [4] cuando el campo magnético aplicado alcanza el valor crítico de campo magnético crítico, B_C , o su equivalente intensidad de campo magnético crítica, H_C [3]. Y en este campo magnético en particular relativamente grande, los dominios normales y superconductores que corren paralelas al campo pueden coexistir, en algo que se le conoce como estado intermedio. Esto es conocido desde 1930 en el que las aleaciones superconductoras muchas veces contienen un flujo magnético atrapado, mostrando una larga histéresis magnética y continúan siendo superconductores en campos mucho más grandes que el campo crítico B_C previsto de sus capacidades caloríficas. Por muchos años esto se atribuyó a los “efectos de la suciedad”, pero en 1951 una nueva e importante teoría fenomenológica fue propuesta por Ginzburg y Landau haciendo posible calcular el comportamiento de superconductores en el cual el parámetro de orden varía fuertemente de un punto a otro. Los superconductores de este tipo son conocidos como superconductores Tipo II y son aquellos materiales que en lugar de pasar bruscamente del estado superconductor al estado normal, van gradualmente de uno a otro [2].

El primer superconductor del tipo II fue descubierto en 1930 por Wander Johannes de Haas y J. Voogd, aunque no se pudo reconocer como tal hasta el descubrimiento del efecto Meissner.

2.4. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ $X = 0.00 - 1.0013$

Recordemos que el efecto Meissner, también denominado efecto Meissner-Ochsenfeld, consiste en la desaparición total del flujo del campo magnético en el interior de un material superconductor por debajo de su temperatura crítica, como se observa en la Figura 2.6.

Meissner y Ochsenfeld encontraron que el campo magnético se anula completamente en el interior del material superconductor y que las líneas de campo magnético son expulsadas del interior del material, por lo que este se comporta como un material diamagnético perfecto [4].

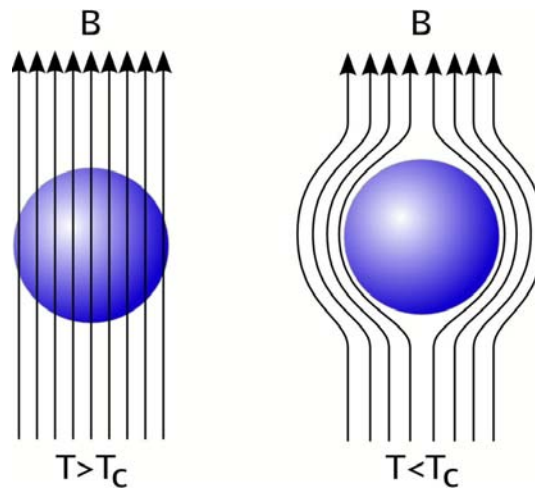


Figura 2.6: Expulsión del campo magnético

2.4. Antecedentes del sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ $x = 0.00 - 1.00$

Como antecedente de nuestro estudio, se reportó el estudio del sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ ($0.0 = x = 0.33$) [1], en el cual se reporta un nuevo superconductor de oxipnictido basado en capas de Ti, el cual mediante estudios de rayos X mostró que cristaliza en forma tetragonal isoestructural al compuesto $CeCr_2Si_2C$. Como ya mencionamos en los antecedentes, el sistema estudiado es de nuestro interés ya que el compuesto original no dopado $BaTi_2Sb_2O_z$, presenta una transición CDW/SDW a 54 K, mientras que el dopaje químico

del sistema con Na la transición CDW/SDW es sistemáticamente y surge la superconductividad con las temperaturas críticas, T_c , aumentando 5,5 K.

Basado en el comportamiento intrínseco común con los superconductores de cuprato y oxipnictido de hierro y titanio, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ (Pn = As, Sb), se han propuesto como posibles candidatos para nuevos superconductores.

Estos compuestos metálicos son miembros de una familia más amplia de transición por capas de oxipnictidos metálicos.

Como antecedentes tenemos reportada la síntesis de un oxipnictido de titanio en capas, $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, [1], que exhibe una transición CDW / SDW ($T_s = 54\text{K}$), aunque a una temperatura inferior. La sustitución parcial de Ba por Na, resulta en una fase superconductor, $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($0,05 \leq x \leq 0,33$), con la máxima T_c de 5,5 K. En el artículo [1] describe la síntesis del compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($0.0 = x = 0.33$) a las reacciones de los óxidos: BaO (99.5 %, STREAM); BaO_2 (95 %, Sigma Aldrich); Na_2O (80 % Na_2 y 20 % Na_2O_2 , Sigma Aldrich); además de Ti (99.99 %, Sigma Aldrich), Sb (piezas, 99.999 %, Alfa Aesar) en contenedores de Nb soldadas dentro de las chaquetas de cuarzo evacuados a 900°C ($\approx 1173\text{ K}$).

Las reacciones fueron realizadas a 900°C ($\approx 1173\text{ K}$) por 3 días y enfriado lentamente ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 200°C ($\approx 473\text{ K}$). Adicionalmente fue molido nuevamente y sintetizado a 900°C ($\approx 1173\text{ K}$) por otros 3 días para asegurar la homogeneidad de fase. Los productos policristalinos sensibles al aire y humedad tenían un color gris oscuro. Toda la manipulación experimental y mediciones físicas (transporte, magnéticas y de capacidad de calor) eran realizado en condiciones inertes dentro de una caja de guantes atmósfera de Ar_2 purificada, con niveles de H_2O y O_2 totales $< 0,1\text{ ppm}$.

La pureza de fase de las muestras policristalinas resultantes se investigó por difracción de polvo de rayos X. La fase pura de las muestras policristalinas fueron investigadas por difracción de rayos X en polvo. La información de difracción de rayos X por método de polvos de $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ($a = 4.1196(1)\text{ \AA}$; $c = 8.0951(2)\text{ \AA}$) y $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ fueron refinados para los modelos $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ y CeCrC (P4 / mmm) por el método de Rietveld, utilizando el programa Rietica. Los análisis de fase de Difracción de rayos X por método de polvo de $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ con $x = 0.00 - 0.38$ nos muestra que existe

2.4. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ $X = 0.00 - 1.0015$

un intervalo de homogeneidad arriba de los niveles de dopaje 30-35 % de Na, ocurriendo la formación de $Na_2Ti_2Sb_2O$ para $x > 0.30$.

El límite para la sustitución de Na es $x = 0.33$ en esta estequiometría.

La susceptibilidad magnética del $BaTi_2Sb_2O$ muestra una caída abrupta en $T_s = 54$ K indicando el inicio del orden magnético. Aunque la dependencia de la temperatura de la susceptibilidad es cualitativamente similar, la temperatura de transición magnética de $BaTi_2Sb_2O$ es notablemente inferior (25 % del valor reportado para $BaTi_2As_2O$).

El $BaTi_2Sb_2O$ se distingue de otros oxipnictidos por los T_S significativamente más bajos, y una magneto resistencia (MR) mucho más grande que supera el valor reportado para $BaTi_2As_2O$ en 50 kOe por un factor de 5.

La sustitución de Ba por Na en $BaTi_2Sb_2O$ corresponde a un “hueco” (tipo p) de las capas Ti_2Sb_2O .

El estado superconductor del $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O$ es confirmado por una señal diamagnética [1].

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Descripción de los reactivos utilizados

- Na_2CO_3

Reactivo utilizado: Na_2CO_3 (99.9 %, Cerac)

Color del reactivo: Blanco

El carbonato de sodio o carbonato sódico es una sal blanca y translúcida de fórmula química Na_2CO_3 .

La más común se encuentra como un cristal heptahidratado, el cual fácilmente presenta eflorescencia para formar un polvo blanco, monohidrato. El carbonato de sodio es un polvo inodoro higroscópico, que absorbe la humedad del medio ambiente (higroscópico), tiene un sabor alcalino, y forma una disolución de agua fuertemente alcalina. Se produce sintéticamente utilizando cloruro de sodio (sal común), amoníaco y carbonato de calcio (piedra caliza) por un método conocido como el proceso Solvay.

Presenta punto de fusión a 1124 K, además es estable siempre y cuando no ponga a reaccionar con metales alcalinotérreos, aluminio, compuestos orgánicos nitrogenados, óxidos no metálicos, ácido sulfúrico concentrado y óxidos del fósforo.[5], [6], [7]

- **BaCO₃**

Reactivo utilizado: BaCO₃ (99.999 %, Cerac)

Color del reactivo: Blanco

El carbonato de bario (BaCO₃), también conocido como Witherita, es un compuesto químico usado en veneno de ratas, ladrillos, esmaltes cerámicos y cemento.

La Witherita cristaliza en sistemas ortorrómbicos, donde los cristales vienen invariablemente juntos en grupos de tres, dando lugar a formas pseudo-hexagonal asemejando a cristales bipiramidales de cuarzo, las caras son generalmente ásperas y estriadas horizontalmente. Este reactivo se transforma en una fase hexagonal a 1083.15 K que se transforma en una fase cúbica a 1253.15 K.

La Witherita reacciona fácilmente con el sulfato de bario por la acción del contenido de agua en el sulfato de calcio en solución y cristales por lo tanto, están incrustados con frecuencia con baritas (Sulfatos de Bario) [8], [9].

- **TiO₂**

Reactivo utilizado: TiO₂ (99.9 %, Baker)

Color del reactivo: Blanco

El dióxido de titanio, también conocido como óxido de titanio (IV) o titania, este material se encuentra en la naturaleza y tiene la fórmula química TiO₂.

Los polimorfos del dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en minerales bien conocidos como rutilo, anatasa y brokita, y además

como dos formas en altas presiones, una forma como baddeleyite monocíclica y una forma como α -PbO₂ ortorrómbica.

Las fases anatasa metaestable y brookita se convierten de manera irreversible a la fase rutilo de equilibrio, al calentar por arriba de las temperaturas en el intervalo de 873.15 - 1073.15 K [10], [11].

■ **Sb₂O₃**

Reactivo utilizado: Sb₂O₃(99.9%,Cerac)

Color del reactivo: Blanco

El trióxido de antimonio es un compuesto inorgánico con la formula Sb₂O₃, este compuesto comercial es el más importante del antimonio encontrándose en la naturaleza como los minerales valentinita y senarromtita.

Entre sus propiedades se encuentra que el Sb₂O₃ se disuelve en soluciones acuosas sólo por hidrólisis como la mayoría de óxidos poliméricos, además el trióxido de antimonio es un óxido anfótero (una sustancia anfótera es aquella que puede reaccionar ya sea como un ácido o como una base), el cual se disuelve en solución acuosa de hidróxido de sodio para dar el meta-Antimoniato NaSbO₂.

Además cuando se calienta con carbono, el óxido se reduce a metal antimonio y que con otros agentes reductores tales como borohidruro de sodio o hidruro de litio y aluminio, además de produce gas estibino el cual es inestable y muy tóxico.

La estructura de nuestro reactivo Sb₂O₃ depende de la temperatura de la muestra, las cuales pueden ser como se observan en la Figura 3.1. El dímero Sb₄O₆ es gaseoso a altas temperaturas (1833.15 K). Las moléculas de Sb₄O₆ son cestas bicíclicas similar al trióxido de fósforo. La estructura de celdas unitarias se mantiene en un sólido que cristaliza con una red cristalina cúbica. La distancia Sb-O es 197.7 pm y el ángulo

O-Sb-O de 95.6° . Esta forma existe en la naturaleza como el mineral senarmontita. Por arriba de 879.12 K , la estructura cristalina más estable es la ortorrómbica, que consiste en cadenas de pares -Sb-O-Sb-O- que están unidas por puentes de óxido entre los centros del ión de Sb. Esta forma existe en la naturaleza como el mineral valentinita [12], [13].

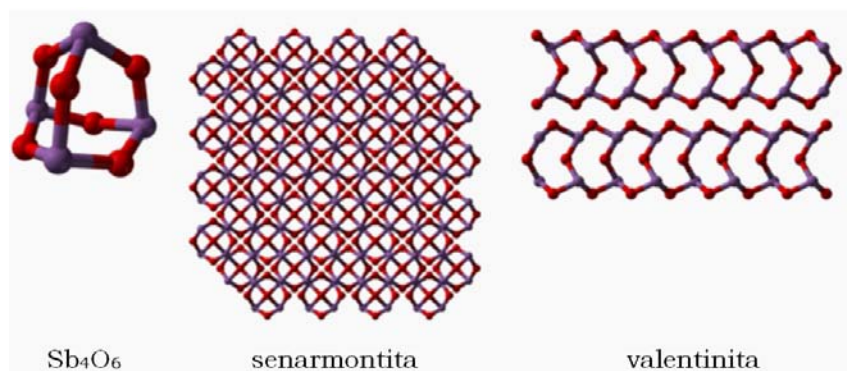


Figura 3.1: Estructuras de Sb_2O_3

3.2. Síntesis

El método de síntesis utilizado fue reacción en estado sólido, como se describió en la sección 2,1 donde la primera parte se realizó en atmósfera de aire a diferencia de trabajos anteriores [1] y la segunda parte en vacío con Ti metálico, para cerciorarnos que la atmósfera fuera reductora.

Para la síntesis, se pesaron estequiométricamente los reactivos $BaCO_3$ (99.999 %, Cerac), TiO_2 (99.9 %, Baker), Sb_2O_3 (99.9 %, Cerac), Na_2CO_3 (99.9 %, Cerac) para obtener 1 g de mezcla de reactivos en forma estequiométrica después de la descomposición de los carbonatos, la cual producirá una pérdida de peso debida a la liberación de CO_2 .

Los reactivos fueron mezclados, como se indicó anteriormente, y molidos en un mortero de ágata, por ser un material no poroso, después fueron colocados en contenedores (crisoles) de alta alúmina ó alúmina de alta pureza, material inerte a los reactivos utilizados, no sellados. Las temperaturas de reacción determinadas mediante TGA en aire fueron: 423 K , 823 K y 973 K

en cada temperatura el peso de las muestras fue monitorizado con la balanza analítica. Este proceso se realizó enfriando las muestras con enfriamiento lento en cada temperatura asignada por TGA. El tiempo de reacción se determinó cuando el peso de las muestras no mostró una variación de peso significativa, lo cual nos indicó que alcanzó su equilibrio termodinámico. La temperatura de 1023 K se utilizó para crecimiento de cristal y la temperatura de 1073 K se determinó como la temperatura final de reacción para permitir que los reactivos iniciales reaccionaran por completo. El primer calentamiento térmico utilizado de las muestras fue: 423 K por 62 h 50 min y enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente. El procedimiento de enfriamiento lento consistió en bajar la temperatura de la mufla desde la temperatura de reacción a temperatura ambiente (303 K), en un intervalo no mayor a 6 h. A continuación se calentaron las muestras a 823 K por 141 h 40 min para después enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, como se especificó anteriormente. El mismo procedimiento se realizó para la temperatura de 973 K por 762 h 15 min.

Para alcanzar las temperaturas antes mencionadas se utilizó una mufla Thermalayne 4800 con una incertidumbre de ± 5 K.

En cada una de las muestras se efectuaron enfriamientos lentos cada 12 a 62 h para realizar moliendas, lo cual aumentó el área superficial entre los cristales, favoreció la reacción y homogeneizó el tamaño de grano en las muestras. Se midieron las variaciones de peso, lo cual facilitó la determinación del tiempo de reacción.

Una vez obtenidas los equilibrios termodinámicos monitoreados por DRX utilizando las temperaturas de reacción proporcionadas por TGA se inició la reacción del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$ $x= 0.00- 1.00$ para obtener la monofase, por lo cual se continuó con el mismo procedimiento para la temperatura de 1023 K/902 h 27 min.

Para crecer los policristales obtenidos se elaboraron pastillas, con un dado de 13 mm de diámetro, a una presión de 0.5 Ton/cm^2 en una prensa (Marca Osyma) por muestra y se calentaron a una temperatura de 1073 K por 1464 h 52 min.

Para la segunda parte del proceso de reacción se puso a reaccionar al

sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ con $x = 0.00 - 1.00$ a 1073 K por 3 días en una mufla Thermolyne 600 con una incertidumbre de ± 5 K, con un enfriado lento posterior, en un tubo de cuarzo sellado al vacío donde en la parte central de este tubo se realizó una disminución del diámetro para mantener separados la muestra y el Titanio metálico (Ti), evitando la contaminación de la muestra, como se observa en la Figura 3,2, recordando que el titanio metálico se utilizó para estar seguros que el ambiente dentro del tubo de cuarzo fuera reductor y esté absorviera el oxígeno que hubiera dentro del tubo de cuarzo.

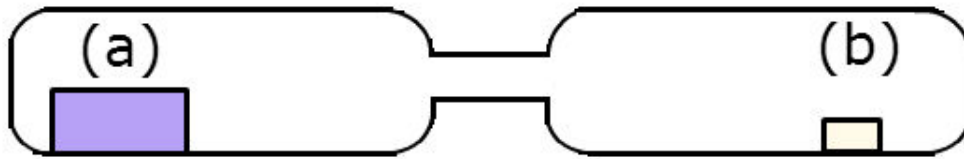


Figura 3.2: Dispositivo de cuarzo. En (a) se observa un pedazo de Ti metálico, mientras que en (b) se observa la muestra utilizada.

Las muestras de policristales sintetizadas en aire presentaron un color blanco, mientras que las muestras sintetizadas en vacío con Ti metálico presentaron un color negro y características higroscópicas, además de una fácil descomposición fuera de la atmósfera reducida, por lo que se utilizó un globo el cual fue llenado de gas Argón para su transporte.

Después de estos tratamientos se analizaron las muestras obtenidas tanto en atmósfera oxidada (aire) y reducida (vacío con Ti metálico) utilizando DRX, como se detalla a continuación.

3.3. Difracción de Rayos X

3.3.1. Ley de Brägg

La mayor parte de nuestro conocimiento acerca de arreglos atómicos y moleculares en los sólidos ha sido resultado de investigaciones mediante rayos-X.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, tal que son (1) capaces de dispersar la onda, y (2) que los espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda. [14].

W.L. Bragg dio una explicación sencilla para los haces difractados de un cristal.

La fórmula de Bragg es sencilla y convincente ya que reproduce resultados correctos. Supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos de cristal, de forma que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratase de un espejo ligeramente plateado. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, como se observa en la Figura 3.3. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente.

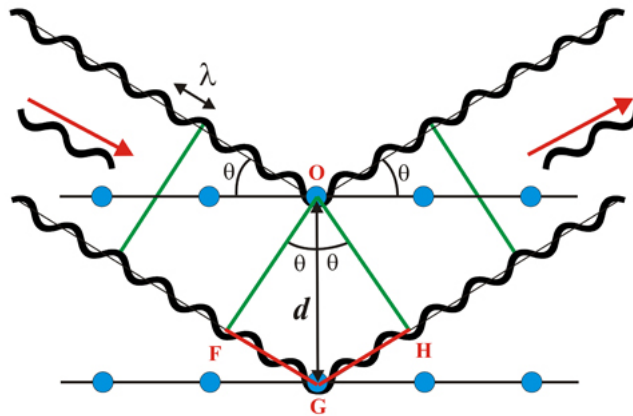


Figura 3.3: Dedución de la ley de Bragg.

Considerando la dispersión elástica, en la que no varía la energía de los rayos X en la reflexión, los planos de la red distantes entre sí una distancia d y la radiación incidente contenida en el plano que conforma el papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin \theta$, midiéndose θ a partir del plano. Se produce la interferencia cons-

tructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de longitud de onda λ , de modo que:

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

Esta es la ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Por esta razón no podemos utilizar luz visible [15].

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red, observese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. No obstante, la composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos órdenes de difracción (designados con la letra n en la expresión anterior) procedentes de un conjunto determinado de planos paralelos.

3.3.2. Funcionamiento del difractómetro utilizado

El equipo utilizado para las mediciones realizadas fue el Bruker D8 Advance, el cual se muestra en la Figura 3,4



Figura 3.4: Se muestra el equipo Bruker D8 Advance utilizado para obtener DRX.

Los aspectos esenciales de un difractómetro se observan en la Figura 3,5,

una muestra cristalina sólida o en polvo en polvo C, se monta sobre una mesa H, que puede girar alrededor de un eje O perpendicular al plano del dibujo. La fuente de rayos X es S y el blanco del tubo de rayos X es T. Los rayos X divergen desde la fuente y son difractados por la muestra para formar un haz difractado convergente que focaliza en la rendija F y luego ingresa al contador G. A y B son rendijas especiales que definen y coliman a los haces incidente y difractado.

La rendija receptora F y el contador se soportan en un carril E que puede girar alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ puede ser leída sobre la escala graduada K. Los soportes E y H están acoplados mecánicamente de tal forma que una rotación del contador a través de $2x$ grados es acompañada por la rotación de la muestra a través de x grados. Un motor produce el movimiento del contador a velocidad angular constante.

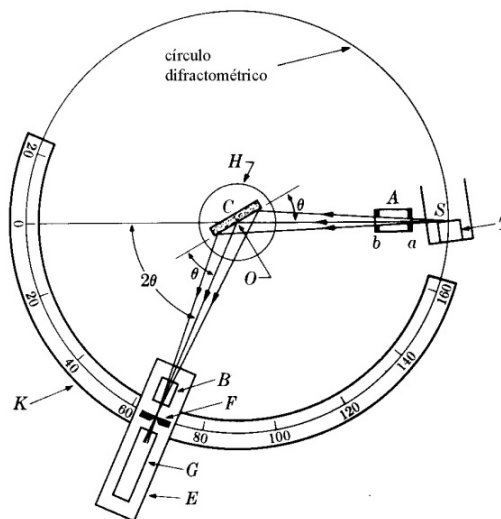


Figura 3.5: Se muestra un diagrama del difractómetro utilizado.

El funcionamiento de un difractómetro de rayos X está basado en el Principio de focalización de Bragg-bretano, este principio establece que para cualquier posición del sistema de detección de rayos X, el diafragma receptor F del sistema de detección y el diafragma de entrada S (o el foco del tubo de rayos X), están siempre localizados sobre un círculo denominado círculo di-

fractométrico.

3.3.3. Interpretación de resultados

Cada material presenta su espectro característico, por lo que utilizando DRX podemos definir la composición de una mezcla.

Por ejemplo dado un reactivo puro después del análisis de DRX obtendremos una imagen como la que se observa en la Figura 3,6

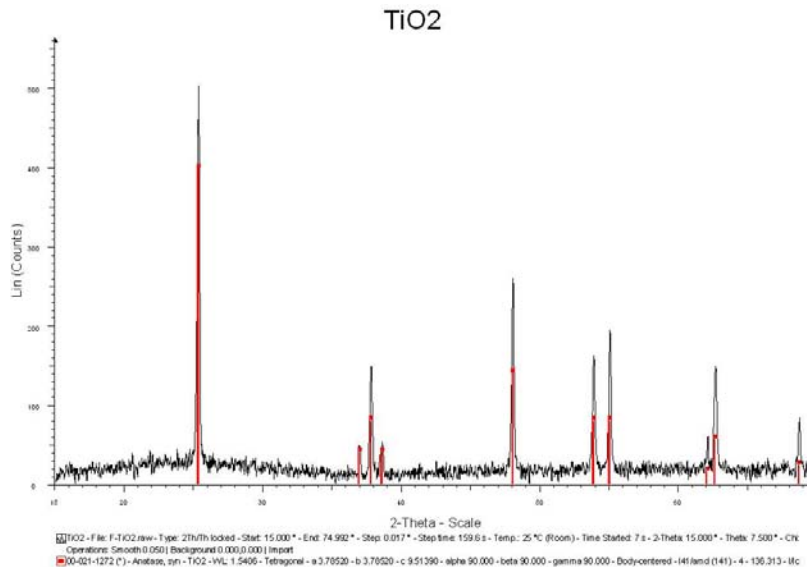


Figura 3.6: Difractograma de reactivo puro.

Del difractograma obtenemos el archivo en .tex para graficarlo utilizando ORIGIN, esto es para observar el comportamiento del reactivo y poder observar si en la imagen presentada se hizo un ajuste de la línea base o no. Cuando se presenta una parte exponencial en la primera parte de la grafica de los datos nos indica la presencia de una parte amorfa en la muestra.

La información que podemos obtener por DRX es el:

- Composición de la muestra.

- Estructura cristalina.
- Ficha PDF para obtener los planos relacionados con cada difracción.
- Parámetros de red de cada compuesto.
- Variaciones en tamaño de grano.
- Presencia de fase amorfa.
- Presencia de intercambio aniónico o catiónico

Ahora, ¿Cómo es que podemos ver la variación de tamaño de grano en un difractograma? Observando las difracciones, como se muestra en la Figura 3,7

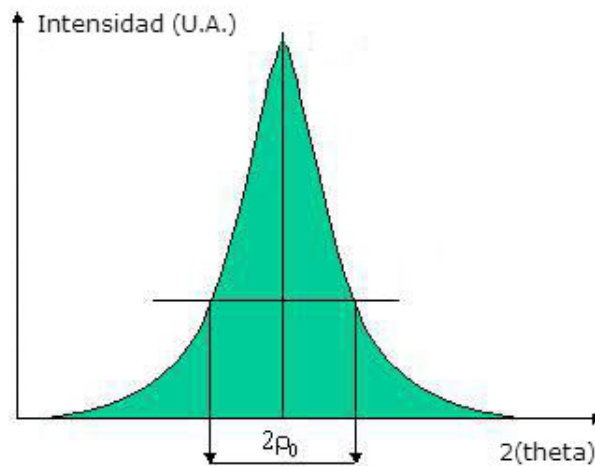


Figura 3.7: Muestra la base de una difracción, cuyo ancho es inversamente proporcional al tamaño de grano.

El $2p_0$ indica el ancho de la base de la difracción, el cual es inversamente proporcional al tamaño de grano, es decir a mayor amplitud en la base de la difracción menor el tamaño de grano y viceversa.

3.3.4. Resumen de información técnica del Difractómetro utilizado

Equipo utilizado: Bruker D8 Advance

Principio de su funcionamiento: Principio de focalización de BRÄGG-BRENTANO

Generación de rayos X: Método de Cátodo Caliente.

Rayos X utilizados experimentalmente: $\text{CuK}^{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Monocromador de grafito. Intervalo utilizado en 2θ : De 10° a 70°

Una vez obtenidos los resultados de las muestras utilizando DRX se procedió a analizar los cambios en la morfología recurriendo a Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

3.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Debido a que esperamos partículas del orden de micrómetros ($1\mu\text{m}=10^{-6}$ m) y más específicamente nanómetros ($1 \text{ nm} =10^{-9}$ m), utilizamos un Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (por sus siglas en inglés), ya que permite el análisis 3D de la morfología de las muestras y además, actualmente SEM también puede proporcionar información de las propiedades del espécimen como: elementos químicos que lo conforman, potencial eléctrico, campos magnéticos y cristalografía.

3.4.1. Principios básicos

El principio básico del SEM consiste en que una muy fina “sonda” de electrones con energías desde unos pocos cientos de eV hasta decenas de keV, son enfocados hacia la superficie del espécimen escaneada a través de ella en una “trama.” un patrón de líneas paralelas [18].

Un número de fenómenos ocurren bajo la superficie donde impacta el electrón, y una señal debida a electrones o radiación puede ser colectada para varias posiciones de la sonda de electrones. Esta señal es amplificada y utilizada para variar el brillo de la traza del tubo de rayos catódicos siendo barrido en sincronismo con la prueba. Existe, por lo tanto, un positional directo correspondiente entre el haz de electrones, barriendo a través de la

muestra, y la imagen fluorescente en el tubo de rayos catódicos.

La amplificación producida por el microscopio de barrido es en proporción a las dimensiones de la proyección final de la imagen y el campo barrido de la muestra. Por ejemplo, si la sonda de electrones barre un área de 1 mm cuadrado en la muestra y la salida es mostrada en una pantalla de 100 mm cuadrados, entonces la amplificación lineal es de 100 veces.

Los cambios en la amplificación son provocados por la alteración de la medida de barrido en la muestra, manteniendo el tamaño de la visualización constante. En la práctica, el control de amplificación en el microscopio actual varía el ángulo a través del cual el haz es desviado y la extensión lineal del barrido depende de la distancia de trabajo de la muestra desde el lente final.

3.4.2. Poder de resolución de SEM

En el SEM los detalles del objeto se muestrea punto por punto y el poder de resolución del instrumento es determinado directamente por el área más pequeña que se puede tomar en una muestra, es decir, por el diámetro de la sonda del electrón [19].

Podemos concluir que el principio del Microscopio de Barrido Electrónico, es que una sucesión de lentes produce un punto de electrones finamente focalizados en la muestra, como se muestra en la Figura 3,8. Una corriente de los electrones emitidos es recolectada, amplificada y utilizada para modular la luminosidad del tubo de rayos catódicos. El punto de electrones y el punto del tubo de rayo catódico son escaneados en sincronismo a través de la muestra y una cara del tubo respectivamente.

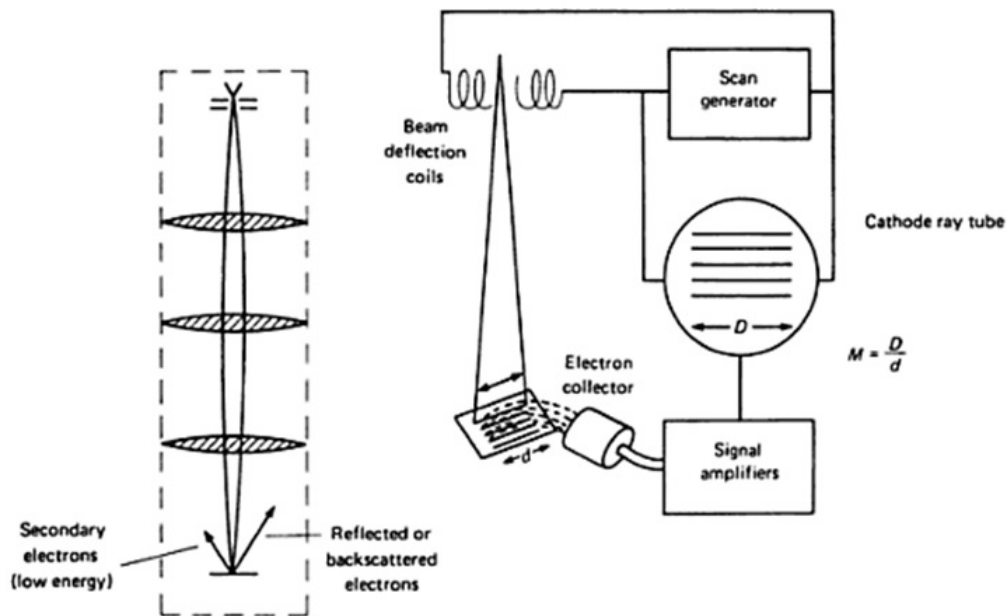


Figura 3.8: En esta Figura la descripción de los principios básicos de SEM.

Una de las consideraciones que tenemos que tener es que cuando la muestra no es buena conductora, se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada y así la información no se vea modificada, pues de lo contrario, los electrones se quedan atrapados en la muestra.

3.4.3. Interpretación de resultados

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la

sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Existen microscopios que disponen de varios sistemas de detección con los que es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados; con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

3.4.4. Preparación de la muestra

Cuando la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada y así la información no se vea modificada, pues de lo contrario los electrones se quedan atrapados en la muestra.

3.5. Análisis térmicos

3.5.1. Definición de Análisis Térmicos

Análisis térmicos se refiere a un grupo de métodos en el cual, algunas propiedades físicas de la muestra son continuamente medidas como una función de la temperatura, mientras que la muestra es sujeta a un cambio controlado de temperatura.

3.5.2. Análisis Termogravimétricos

Es una técnica en la cual el peso de una muestra es medido como una función de la temperatura, mientras que ésta es sujeta a un programa de calentamiento controlado. TG proporciona información cuantitativa en procesos de cambio de peso y permite que la estequiometría de una reacción sea seguida directamente.

3.5.3. Instrumentación

El instrumento utilizado en termogravimetría (TG) es llamado termo balanza. Básicamente ésta consiste en una balanza de precisión, una mufia controlada por un programador de temperatura y un registrador (o algún otro medio de adquisición de datos). En la figura 3,9 se representa el acomodo de estas 4 cosas en un diagrama de bloques. Note la localización del contenedor de la muestra dentro de la mufia y suspendido directamente de la balanza.

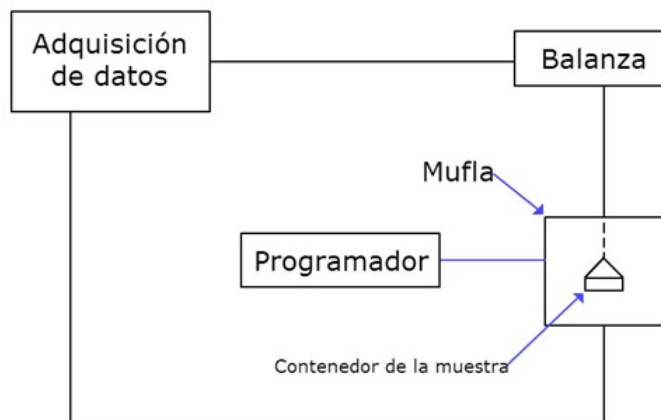


Figura 3.9: En esta Figura un esquema sencillo de la instrumentación para análisis termogravimétricos.

3.5.4. Interpretación de curvas termogravimétricas

Como ya se mencionó, TGA permite información cuantitativa en procesos de cambio de peso. Las pérdidas de peso se pueden asociar a:

- Descomposición.
- Evaporación.
- Desorción.
- Reducción.

Mientras que las ganancias de masa se pueden asociar a:

- Adsorción.
- Oxidación.

Las cuales se asocian a las curvas termogravimétricas principales como se muestra en la Figura 3,10:

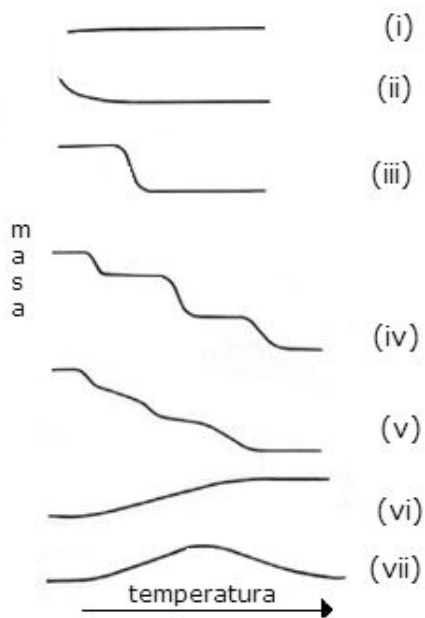


Figura 3.10: Principales tipos de curvas termogravimétricas

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

Tipo(ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

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

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

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

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

Tipo(vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas [20]

3.5.5. Datos del equipo y condiciones utilizados

Equipo: SDT Q600
Modulo: DSC-TGA
Atmósfera: Aire
Tasa de calentamiento 10°C / min

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para el sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$, con $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 , sintetizado por el método de reacción de estado sólido, explicada en la sección 2,1.

Antes de llevar a cabo la mezcla y la reacción de estado sólido, los carbonatos se colocaron en la estufa (marca Felisa, ± 10 K) de 10 a 15 min para deshidratarlos en forma superficial, por lo que se explicó anteriormente y se analizaron los reactivos iniciales mediante DRX para comprobar su pureza y estructura cristalina, de este análisis se obtuvieron los siguientes resultados:

El reactivo inicial TiO_2 presenta una sola fase TiO_2 Anatasa con PDF (Siglas en inglés para Power Diffraction File) 21- 1272 de estructura cristalina tetragonal, como se muestra en la Figura 4,1.

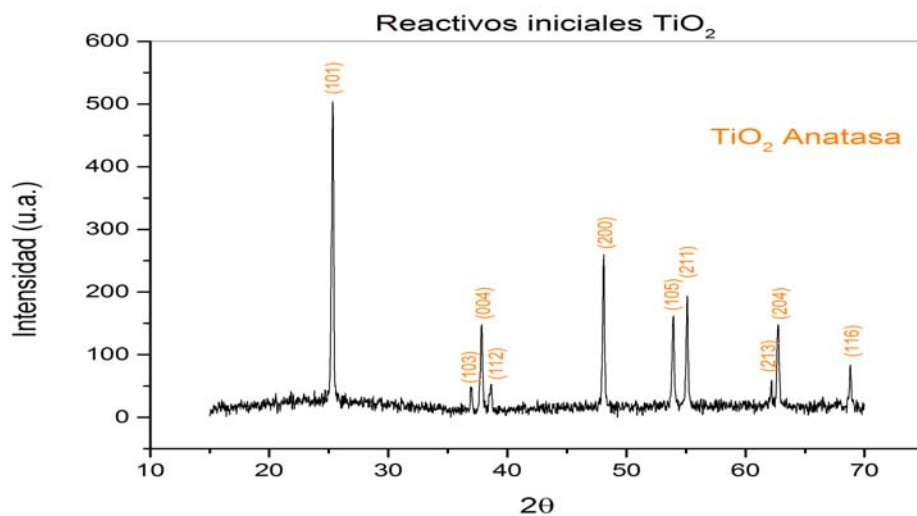


Figura 4.1: La fase identificada fue TiO₂ anatasa

El reactivo inicial Sb₂O₃ presenta una sola fase Sb₂O₃ con PDF 71- 0365 y estructura cristalina cúbica.

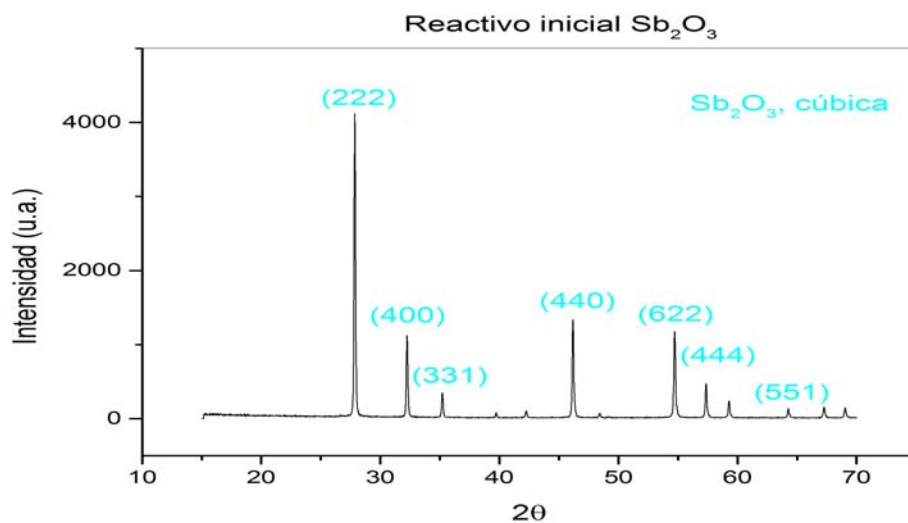


Figura 4.2: La fase identificada fue Sb₂O₃ cúbica, Senarmonita.

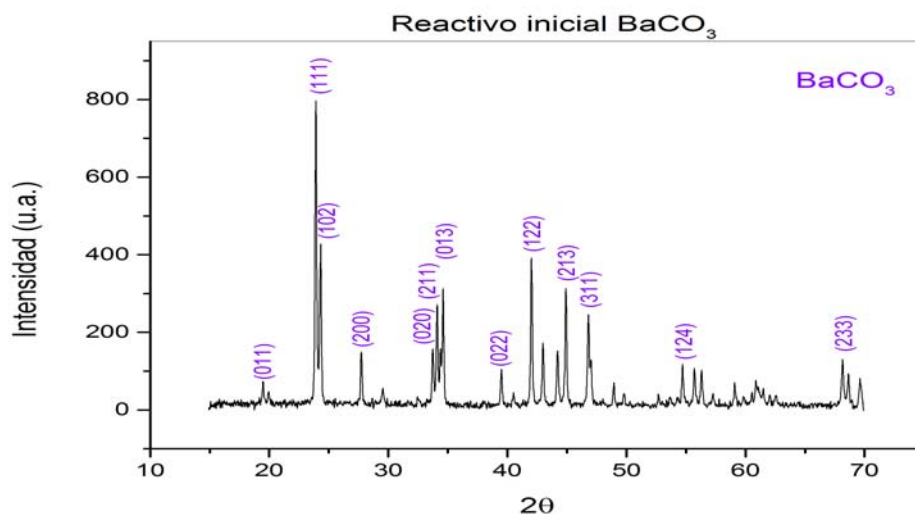


Figura 4.3: Muestra los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X para el reactivo inicial BaCO_3

El reactivo inicial BaCO_3 presenta una sola fase BaCO_3 con PDF 45-1471 y estructura cristalina ortorrómbica.

En los resultados anteriores obtuvimos los datos esperados donde teníamos los reactivos iniciales en una sola fase y el único reactivo inicial con cambios se presenta en la Figura 4,4.

En esta muestra (Figura 4,4) además del reactivo inicial Na_2CO_3 con PDF 37-0451 y estructura monocíclica, observamos $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$ con PDF 8-0448 y estructura ortorrómbica y $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ con PDF 78-1064 y estructura monocíclica, esto nos indica que este reactivo es higroscópico, es decir, absorbe el agua presente en el ambiente por lo cual podría afectar la estequiometría buscada, lo cual evitaremos calentando el compuesto en la estufa por 10 a 15 minutos a 373 K e inmediatamente procedemos a pesarlo y mezclarlo en las proporciones estequiométricas adecuadas, buscando minimizar la exposición con el medio ambiente y con ello la hidratación de este compuesto.

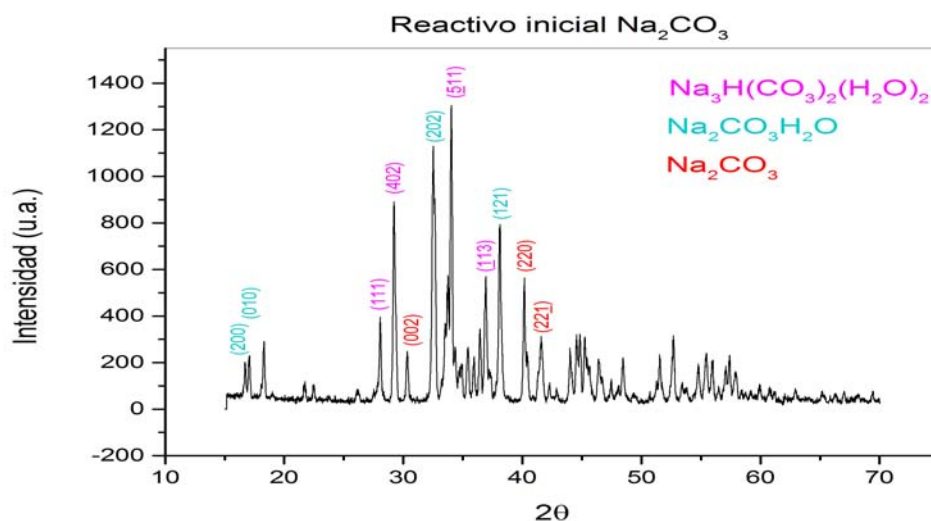


Figura 4.4: Muestra los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X para el reactivo inicial Na_2CO_3

Las estequiometrías utilizadas se calcularon de la siguiente manera:

x	Estequiometría utilizada
0.00	$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_8$
0.15	$\text{Ba}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,925}$
0.25	$\text{Ba}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,875}$
1.00	$\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,5}$

Cuadro 4.1: Muestra la estequiometría utilizadas

Una vez pesados los reactivos en las cantidades estequimétricas, mezclados y molidos para obtener un tamaño de grano homogéneo, se realizó análisis termogravimétricos (TGA) en aire a estas mezclas, cuyos resultados se muestran en la Figura 4,5. Se utilizó aire porque fue el medio en que se trabajarían las mezclas.

$Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$				
Cantidades para 1 gramo				
Compuesto	x= 0.00	x= 0.15	x= 0.25	x= 1.00
$BaCO_3$	0.326	0.285	0.258	—
Na_2CO_3	—	0.011	0.023	0.11
TiO_2	0.264	0.272	0.278	0.331
Sb_2O_3	0.482	0.496	0.508	0.605
Perdida de CO_2	0.073	0.064	0.067	0.046
Peso Total	1.073	1.064	1.067	1.046

Cuadro 4.2: Muestras las cantidades utilizadas en cada estequiometría

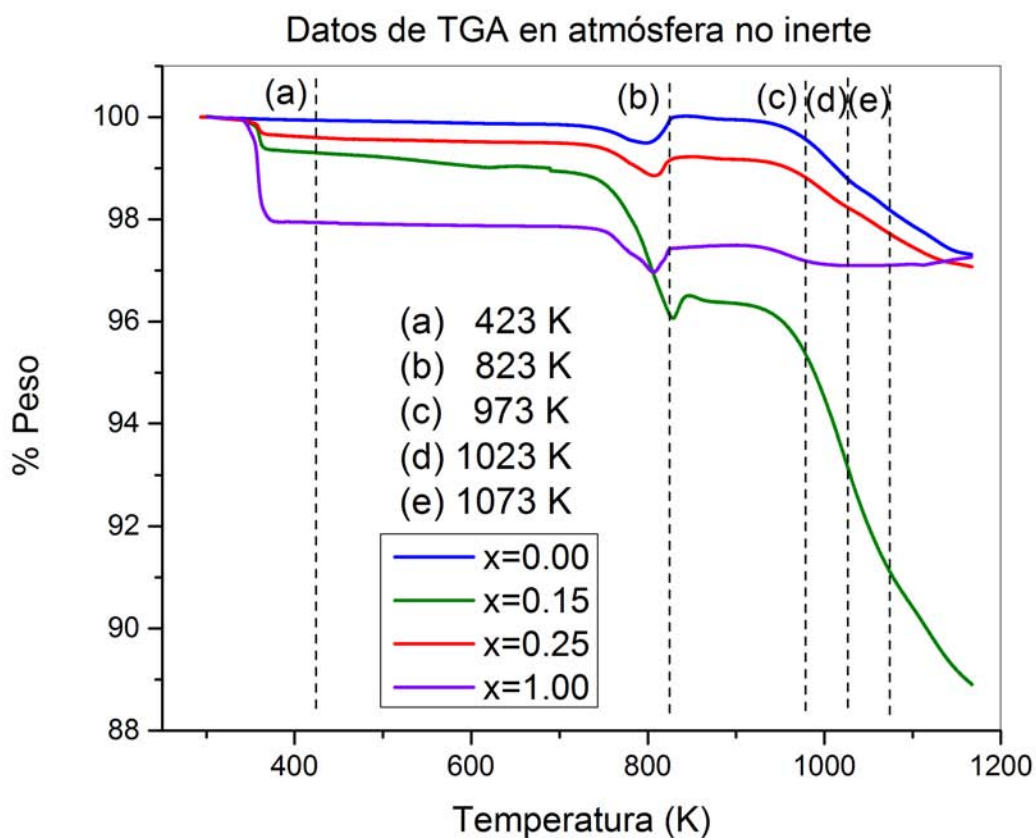


Figura 4.5: Muestra las temperaturas de reacción determinadas a partir de los análisis termogravimétricos (TGA) en aire.

Las temperaturas de reacción para las cuatro muestras fueron tomadas en la meseta como se muestra en la Figura 4,5 (a), en la caída de pérdida de peso para $x = 0.15$ como se muestra en la Figura 4,5 (b) además (c), (d) y (e) se utilizaron para estudiar las variaciones de peso significativas en $x = 0.00 - 1.00$ antes de llegar a 1173 K para poder comparar los resultados con lo revisado en [1].

Las temperaturas de reacción obtenidas son: (a) 423 K / 62 h 50 min, (b) 823 K / 141 h 40 min, (c) 973 K / 762 h 15 min, mientras que las temperaturas (d) 1023 K / 902 h 27 min, y (e) 1073 K / 1464 h 52 min se tomaron para la obtener la monofase que corresponde al equilibrio termodinámico de cada una de las fases observadas por difracción de rayos X, como veremos más adelante.

De acuerdo con los antecedentes [1] el límite de solubilidad de la solución sólida de este sistema se encuentra alrededor de $x = 0.33$, este límite se corroboró en este trabajo utilizando DRX.

Considerando la Figura 4,5 a la primera temperatura de 423 K / 62 h 50 min la pérdida de peso es debido a la evaporación de agua superficial por lo que se observa que la muestra con $x = 1.00$ permitió la evaporación de agua superficial de mejor manera logrando una pérdida de peso mayor. En la temperatura de 823 K / 141 h 40 min. se tiene una pérdida de agua intersticial y la descomposición de carbonatos, la cual se ve favorecida para $x = 0.15$, ver Figura 4,5 (b), las temperaturas (c), (d) y (e) nos permiten estudiar el cambio de peso de las muestras sin llegar al punto de fusión de la mezcla de los reactivos como ya se había mencionado.

A continuación se muestran los resultados adquiridos en cada una de las temperaturas de reacción.

Temperatura 423 K

En la tabla 4.3 se muestran los datos obtenidos por DRX a 423 K / 62 h 50 min, donde se observan los reactivos de partida (BaCO_3 , TiO_2) y una variación en los números de oxidación del óxido de antimonio.

423 K / 62 h 50 min					
Elemento	Estructura	Variación en X			
		0.00	0.15	0.25	1.00
Sb_4O_6	Cúbica	SP	SP	SP	—
BaCO_3	Ortorrómica	SP	SP	SP	SP
TiO_2	Tetragonal	SP	SP	SP	SP

Cuadro 4.3: Muestra los elementos presentes en el sistema a 423 K / 62 h 50 min

Al existir una variación en los números de oxidación del óxido de antimonio, Sb_4O_6 con PDF 76-1717, indica que existe un intercambio aniónico, además de que el tiempo transcurrido para que la muestra llegara a un peso estable, sin variaciones notorias medibles, de 62 h 50 min. muestra que la cinética de reacción es lenta.

En la Figura 4.6 se presenta el difractograma de las muestras a 423 K.

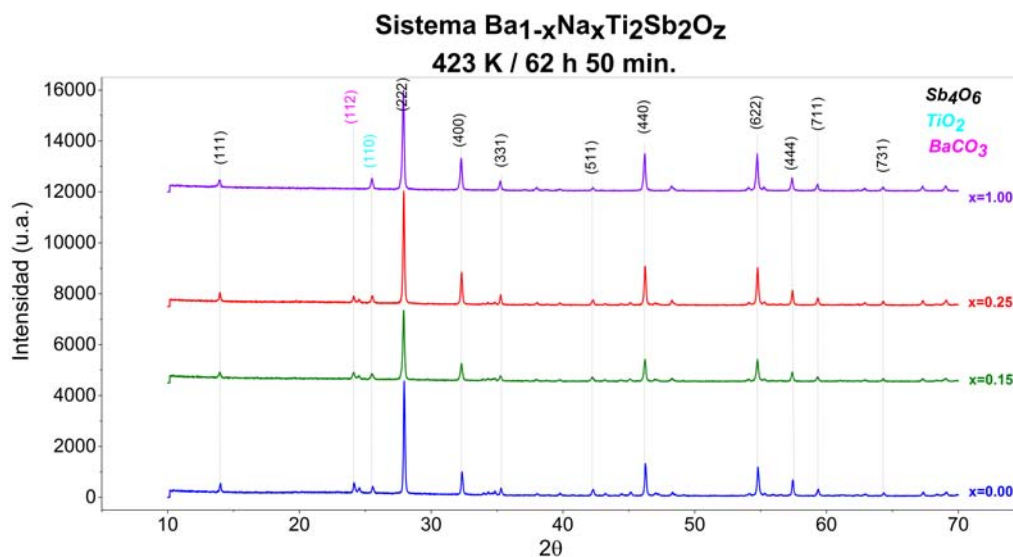


Figura 4.6: Muestra los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X a 423 K / 62 h 50 min.

Donde el plano (111) del compuesto de Sb_4O_6 con PDF 76-1717 presenta un desplazamiento a la derecha para $x=0.00$, $x=0.15$ y $x=0.25$, como se muestra en la Figura (ingresar la grafica de plano (111) graficado de 10 a 20 2θ) mientras que en las muestras con $x=1.00$ el desplazamiento se presenta a la izquierda. El plano (400) para $x=1.00$ presenta un desplazamiento a la izquierda, así como el (331). En el plano (444) presenta un desplazamiento en todas las muestras a la derecha.

Lo que nos indica que el mecanismo de formación de la solución sólida es compleja [21] ya que existe un intercambio aniónico y catiónico los cuales no se pueden identificar completamente ya que se tienen ambos en las muestras, el aniónico debido al cambio de número de oxidación y el catiónico por la variación de Na y Ba en la que basamos esta estequiometría.

De acuerdo a lo observado en la Figura 4,5 y 4,6 podemos inferir que la primera pérdida de peso se debe a la deshidratación superficial, así como al cambio de estructura de la celda unitaria en el caso del compuesto de Sb_4O_6 con PDF 76-1717, el cual se observa en la Figura 4,7.

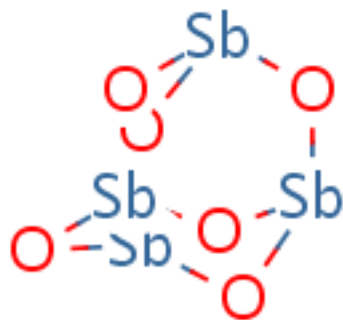


Figura 4.7: Muestra el cambio de estructura del Sb_4O_6

Temperatura de reacción 823 K.

La temperatura de reacción determinada recurriendo al TGA en aire (Figura 4,5) es de 823 K / 141 h 40 min.

En la Figura 4,8 se muestran los resultados obtenidos por DRX para $x=0.00-1.00$.

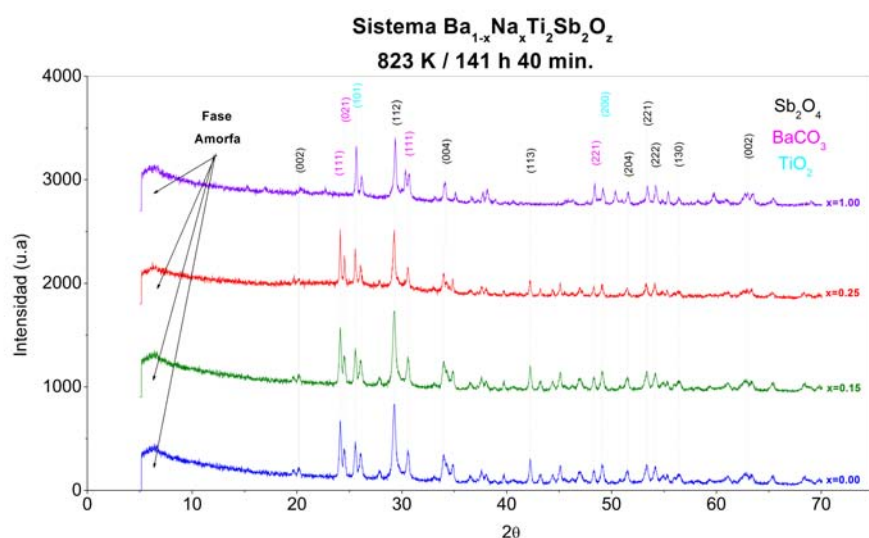


Figura 4.8: Muestra los resultados obtenidos en aire para 823 K

En los primeros 20 grados se presenta una curva pronunciada la cual puede ser atribuida a una medición del portamuestras, vidrio, o a una fase amorfa, para saber la naturaleza de esta fase se tomaron micrografías de cada muestra utilizando SEM, las cuales se mostrarán más adelante.

En los difractogramas del Sb_2O_4 con PDF 3-0575, se observan desplazamientos en el plano (400) a la derecha, diferente a lo observado en la muestra obtenida a 423 K / 62 h 50 min, discutido posteriormente. En el plano (204) las muestras con $x=0.00$, $x=0.15$ y $x=0.25$ presentan un desplazamiento a la izquierda, mientras que la muestra con $x=1.00$ presenta un desplazamiento a la derecha, el plano (221) en las cuatro muestras presenta un desplazamiento

a la izquierda y en el plano (130) en todos los caso se muestra un desplazamiento a la izquierda. Como era de esperarse para el BaCO_3 observamos, que el plano (221) no aparece en la estequiometría con intercambio total de Na. Estos desplazamientos nos indican un intercambio que puede ser catiónico o aniónico, el cual no se puede definido ya que ambos intercambios están presentes, el catiónico debido al intercambio de Na por Ba y el aniónico debido a la variación en el número de oxidación de antimonio.

Los elementos presentes en cada muestra obtenidos por DRX se enlistan en la tabla 4.4.

823 K / 141 h 40 min.					
Elemento	Estructura	Variación en X			
		0.00	0.15	0.25	1.00
BaCO_3	Ortorrónica	SP	SP	SP	—
Sb_2O_4	Ortorrónica	SP	SP	SP	SP
Sb_6O_{13}	Cúbica	SP	SP	SP	SP
NaSbO_3	Ejes Rombohedrales	—	—	—	SP
TiO_2	Tetragonal	SP	SP	SP	SP

Cuadro 4.4: Muestra los elementos presentes en el sistema a 823 K / 140 h 40 min.

De la tabla 4.4 se observa que se formaron los compuestos Sb_2O_4 y Sb_6O_{13} , del análisis termogravimétrico, Figura 4,5, y del difractograma, Figura 4,8, observamos que antes de los 823 K hay un proceso endotérmico o caída de peso que nos indica la deshidratación intermolecular y un cambio estructural en el caso de Sb_2O_4 , como se muestra en la Figura 4,9, este cambio estructural permite que se llevé a cabo un proceso exotérmico observado en un aumento de peso en las muestras, el cual puede ser debido a la variación en el número de coordinación del catión antimonio e hidratación de las muestras.

De la tabla 4.4 también podemos observar la formación del compuesto NaSbO_3 con estructura de ejes rombohedrales y que se siguen conservando de la temperatura de 423 K / 62 h 50 min los compuestos BaCO_3 y TiO_2 con las mismas estructuras.

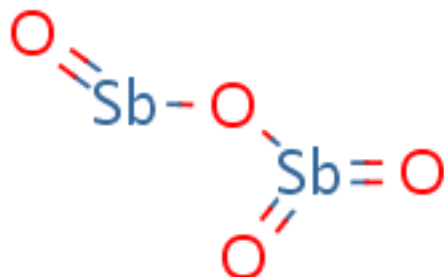


Figura 4.9: Muestra los resultados obtenidos en aire para 823 K

Con respecto a la fase amorfa mostrada en la Figura 4,8, se presentan los resultados obtenidos en SEM donde se distinguen las siguientes características para cada una de las muestras.

Muestra con $x = 0.00$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

Por las imágenes mostradas en la Figura 4,10, se determinó que en la estequiometría con $x=0.00$, hubo fusión como se observa en (A) y semifusión en (B), aparte de de aglomeraciones en (C) que corresponderían a la fase amorfa observada en DRX (Figura 4,8), además, en la Figura 4.4 se muestran 3 distintos contrastes de los cristales en la micrografía etiquetados como α, β y γ , los cuales indican la presencia de 3 fases principales. Como podemos notar en la tabla 4.4 los compuestos presentes determinados por DRX en esta muestra son 4: Sb_2O_4 , Sb_6O_{13} , NaSbO_3 , TiO_2 , pero dos de estos compuestos, Sb_2O_4 , Sb_6O_{13} , tienen los mismos elementos y solo presentan una variación en el número de oxidación. Este cambio de contraste en los cristales es mínimo y por lo tanto no es perceptible, por lo que las 3 fases observables corresponden a lo obtenido por DRX.

De acuerdo a la literatura [21] los procesos endotérmicos en TGA están relacionados con la fusión del material, por lo que al observar en las micrografías de la muestra a 823 K / 140 h 40 min, fusión y semifusión que indican un proceso endotérmico.

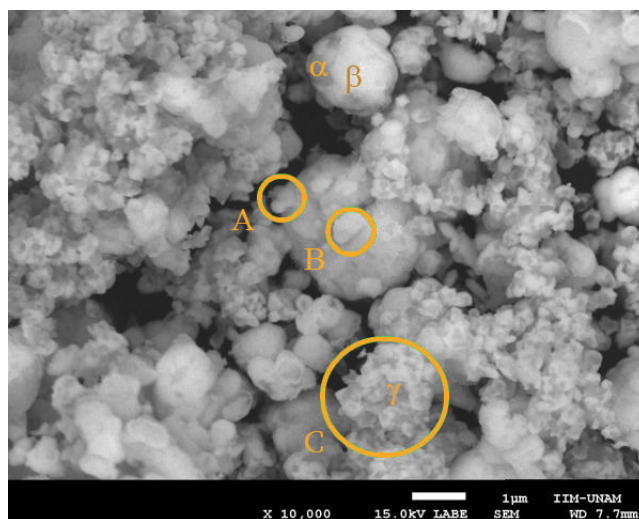


Figura 4.10: Micrografía obtenida de 10,000 X, donde se muestra fusión en (A), semifusión en (B) y aglomeraciones en (C), además de 3 diferentes contrastes en α, β y γ que corroboran los compuestos obtenidos por DRX

Muestra con $x = 0.15$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

Para la composición $\text{Ba}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ con variación de Na, se observan en la Figura 4,11 aglomeraciones en (A), fusión en (B) y semifusión en (C), además de 3 contrastes distintas en los cristales que indican 3 fases principales distintas las cuales corresponden con los compuestos obtenidos por DRX (Figura 4,8), como se mostró en la tabla 4.4.

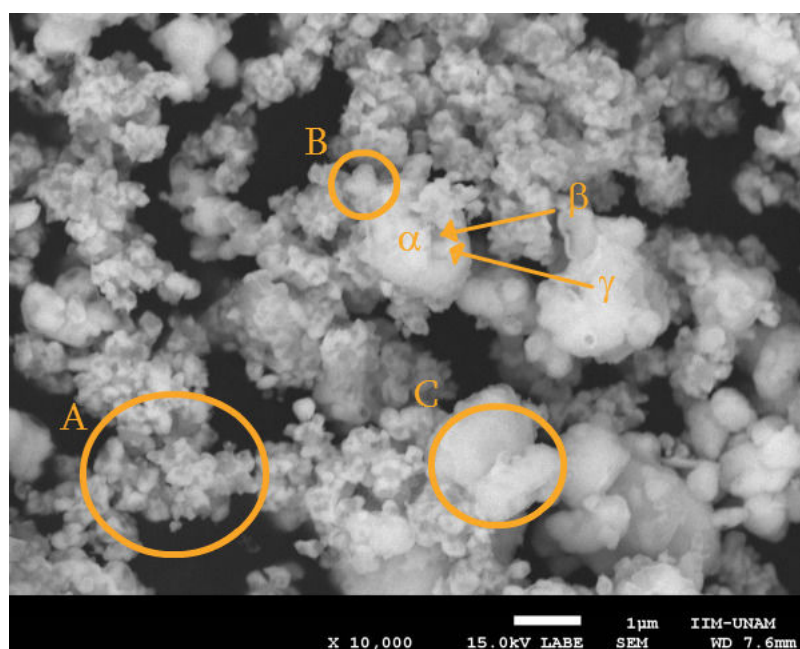


Figura 4.11: Micrografía obtenida de 10,000 X, donde se muestran aglomeraciones en (A), fusión en (B) y semifusión en (C), además de 3 diferentes contrastes en α , β y γ que corroboran las 3 fases principales observadas por DRX

Muestra con $x = 0.25$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$

En la Figura 4.12 la composición $Ba_{0.75}Na_{0.25}Ti_2Sb_2O_z$ con variación de Sodio, Na, se observa semifusión en los cristales como se nota en (A), aglomeraciones de los cristales en (C) y cambio de morfología que identificamos como barras en (B). Esto se podría asociar de acuerdo a los análisis obtenidos por DRX (Figura 4.8), como reactivos que todavía no han reaccionado por completo, también observamos 3 contrastes en los cristales etiquetadas como α , β y γ que concuerdan con los resultados obtenidos en DRX.

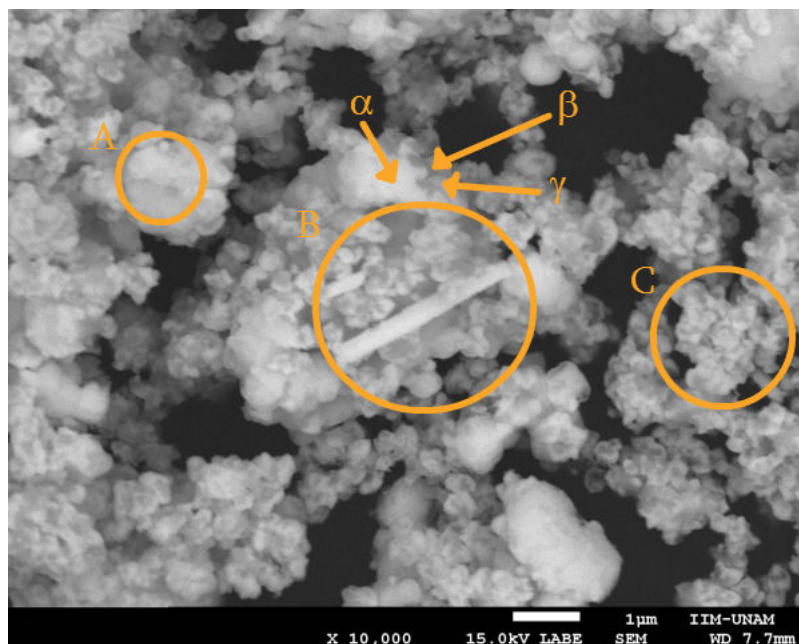


Figura 4.12: Micrografía obtenida de 10,000 X, donde se muestra semifusión en (A), barras en (B) y aglomeraciones en (C), además de 3 diferentes contrastes en α , β y γ que corroboran las fases obtenidas por DRX

Muestra con $x = 1.00$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la Figura 4,13, la composición $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,5}$ con variación de Na, presenta fusión en (A), cristales de menor tamaño en (B). Aunque la mayoría de los cristales se ve de tamaño homogéneo y fusionados, también se observan 3 fases principales en α, β y γ lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX (Figura 4,8).

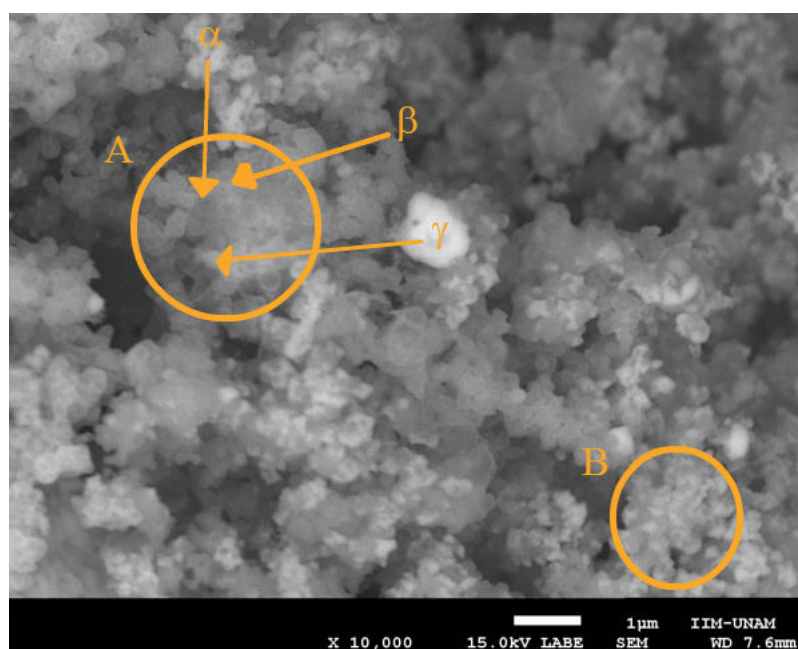
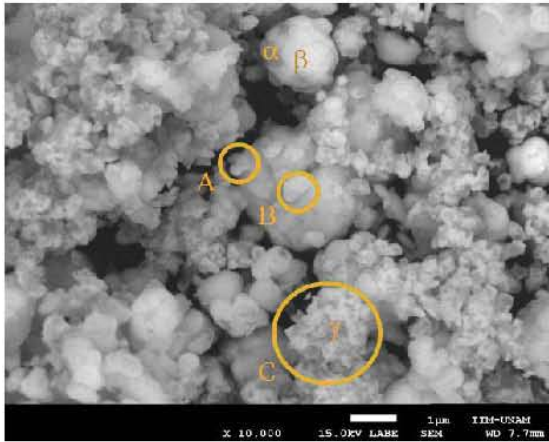


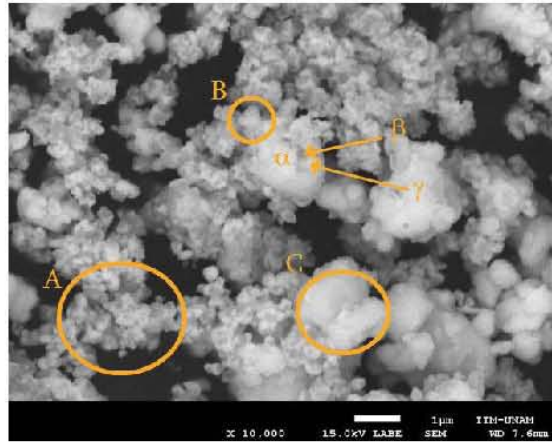
Figura 4.13: Micrografía obtenida de 10,000 X, donde se muestra semifusión en (A), barras en (B) y aglomeraciones en (C), además de 3 diferentes contrastes en α, β y γ que corroboran las fases obtenidas por DRX

Con Na observamos una disminución significativa en el tamaño de los cristales haciendo la comparación de las micrografías con la misma amplificación.

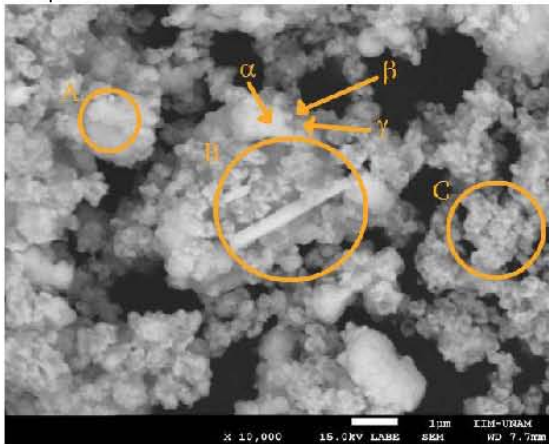
Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$, $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 Y $z = 4$ ó 5 .
 832 K/ 141 h 40 min.



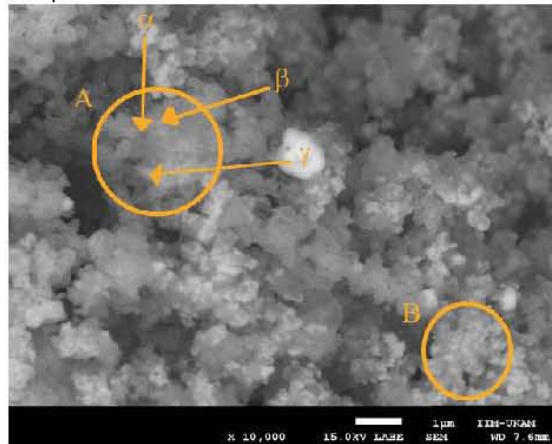
(a) Muestra con $x = 0.00$,
 estequiometría $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(b) Muestra con $x = 0.15$,
 estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(c) Muestra con $x = 0.25$,
 estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(d) Muestra con $x = 1.00$,
 estequiometría $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

El aumento de peso observado en los resultados de TGA , Figura 4,5, indican oxidación y la perdida de peso que le sigue observado en los resultados de TGA, Figura 4,5, indican descomposición de las muestras a esta temperatura, lo que queda demostrado por DRX al pasar del compuesto Sb_4O_6 al compuesto Sb_2O_4 y al compuesto Sb_6O_{13} .

Para estas condiciones de síntesis en todas las muestras se observa fusión y semifusión lo cual indica que se está llevando a cabo un proceso endotérmico [21].

Además en DRX se muestra una fase amorfa corroborada por SEM, donde el tamaño de grano pareciera disminuir conforme aumenta la cantidad de Na en las estequiometrías.

Temperatura de reacción 973 K

La siguiente temperatura de reacción determinada utilizando TGA en aire (Figura 4,5) es de 973 K / 762 h 15 min.

En el difractograma presentado en la Figura 4,14 se observa lo siguiente:

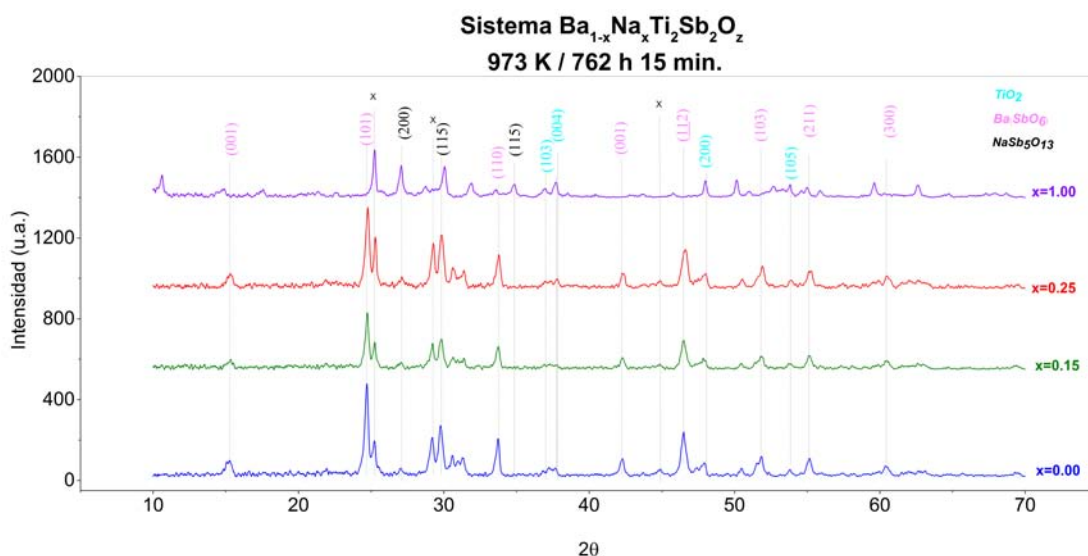


Figura 4.14: Muestra los resultados obtenidos por DRX para 973 K / 762 h 15 min.

A diferencia de la temperatura de reacción anterior (823 K), observamos que en los primeros 20° ya no se muestra la curva “exponencial” relacionada con la fase amorfa por lo que se estudiaron las muestras utilizando SEM para obtener las micrografías, las cuales se presentaran más adelante, para ver si la fase amorfa había disminuido o si se debía a que en la temperatura anterior había interferido el portamuestras en el estudio de DRX.

Las difracciones del compuesto $Ba(SbO_6)$ se observan solamente en las muestras que se hicieron con Ba, como era de esperarse. Para el compuesto $Ba(SbO_6)$, los desplazamientos observados en los planos (001), (101) y (110) son a la izquierda, en el plano (001) para el intercambio de $x = 0.00$, sin Na, un desplazamiento es a la izquierda, mientras que para $x=0.15$ y $x=0.25$ el

desplazamiento es a la derecha, el plano (112) presenta un desplazamiento va aumentando a la derecha conforme aumenta la variación de Na, para el plano (103) los desplazamientos son a la izquierda y los planos (211) y (300) los desplazamientos son a la derecha, el que los desplazamientos no tengan una tendencia de variación común, es decir que no todos se comporten igual en todos los planos o inclusive en el mismo plano como en el caso de los planos (001) y (112) nos indican que no podemos saber si está ocurriendo un intercambio catiónico o aniónico y que hay un mecanismo complejo presente para el cual se necesitarían más estudios que determinen el tipo de intercambio.

En la tabla 4.3 se muestran los datos obtenidos a 973 K / 762 h 15 min utilizando DRX.

973 K / 762 h 15 min.					
Elemento	Estructura	Variación en X			
		0.00	0.15	0.25	1.00
Ba(SbO ₆)	Hexagonal	SP	SP	SP	—
Ba ₅ Sb ₃	Hexagonal	SP	SP	SP	—
BaTi ₂ O ₅	Monoclínica	SP	SP	SP	—
NaSb ₅ O ₁₃	Ortorrónica	—	SP	SP	SP
Sb ₆ O ₁₃	Cúbica	—	—	—	SP
TiO ₂	Tetragonal	SP	SP	SP	SP

Cuadro 4.5: Muestra los elementos presentes en el sistema 973 K / 762 h 15 min. obtenidos por DRX.

Las micrografías obtenidas del sistema Ba_{1-x}Na_xTi₂Sb₂O_Z para x=0.00, 0.15, 0.25 y 1.00 se mostraran a continuación.

Muestra con $x = 0.00$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$

Para la composición $BaTi_2Sb_2O_Z$, la micrografía obtenida, Figura 4,15 muestra con lo que respecta a la morfología dos tamaños de cristal principalmente, uno grande etiquetado como (A) que se encuentra en el intervalo de $3.762 \mu m$ a $6.489 \mu m$ y otros cristales de tamaño chico etiquetados como (B) en el intervalo de $1.878 \mu m$ a $3.029 \mu m$, los cuales se pueden ver más a detalle en el apéndice, además de semifusión en los cristales como se nota en (C). Marcadas como α , β , γ y δ vemos 4 contrastes que corresponden a las 4 fases obtenidas para este compuesto en DRX (Figura 4,14) que son: $Ba(SbO_6)$, Ba_5Sb_3 , $BaTi_2O_5$ y TiO_2 , a pesar de que 3 de estos compuestos comparten Ba, el cual en algunas ocasiones no permite notar diferencias claras en contraste ya que apantalla el efecto de los demás elementos presentes.

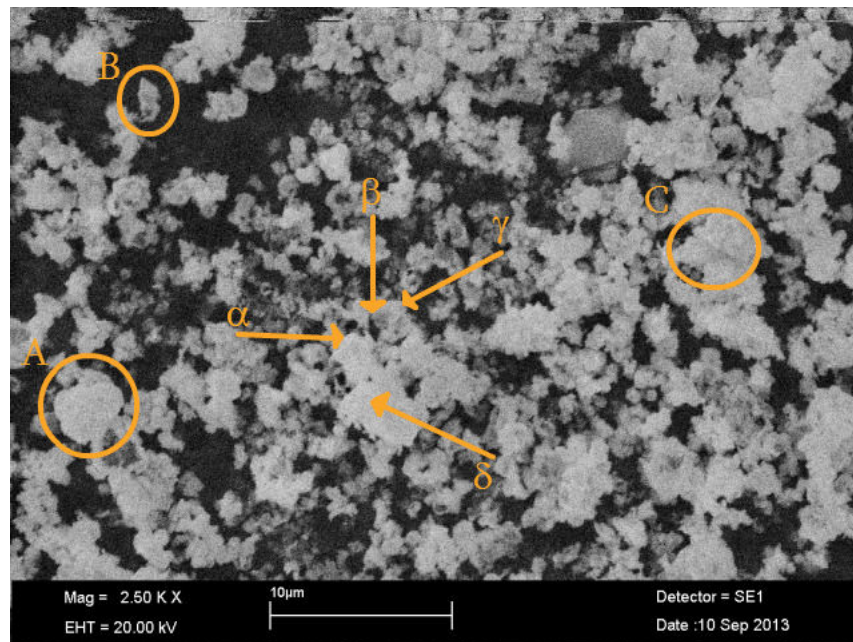


Figura 4.15: Micrografía obtenida a 2.5 KX donde α , β , γ y δ son los contrastes que corresponden a las 4 fases obtenidas por DRX, en A se muestra un tamaño de cristal pequeño, en B un tamaño de cristal grande y en C observamos semifusión en los cristales de la muestra.

Muestra con $x = 0.15$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la composición $\text{Ba}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ con variación de Na, como se muestra en la Figura 4,16 se observa semifusión en los cristales como se nota en (A), además de 3 contrastes en los cristales etiquetadas como α , β y γ a diferencia de los 5 compuestos obtenidos utilizando difracción de rayos X, DRX (Figura 4,14).

De la tabla 4.2 sabemos que nuestra muestra tiene: $\text{Ba}(\text{SbO}_6)$, Ba_5Sb_3 , BaTi_2O_5 , $\text{NaSb}_5\text{O}_{13}$ y TiO_2 , de estos compuestos notamos que tres comparten el elemento Ba, que como ya habíamos comentado anteriormente al tener un número atómico muy grande puede apantallar el efecto del Sb y Ti, por lo que estos tres compuestos pueden presentar diferencias de contraste no muy notorias y quizás más perceptibles por el cambio de morfología en zonas con el mismo contraste que en contrastes, por lo que se entiende que si se tienen 3 contrastes una puede corresponder a los 3 compuestos que contienen Ba, otro al $\text{NaSb}_5\text{O}_{13}$ y otro al TiO_2 , por lo que los datos de la micrografía corresponden a los datos obtenidos utilizando DRX.

En la micrografía mostrada en la Figura 4,16, también podemos ver que sigue existiendo una fase amorfa en el lado derecho de la micrografía y un crecimiento de cristal del lado izquierdo, pero la fase amorfa está disminuyendo a comparación de la temperatura de reacción anterior por lo que queda dentro del intervalo de incertidumbre del estudio de DRX, que es de 1 a 3% [21]. La fase amorfa se la atribuimos a la presencia de los iones Na y Sb, porque modifican los puntos de fusión de los otros metales de en la mezcla.

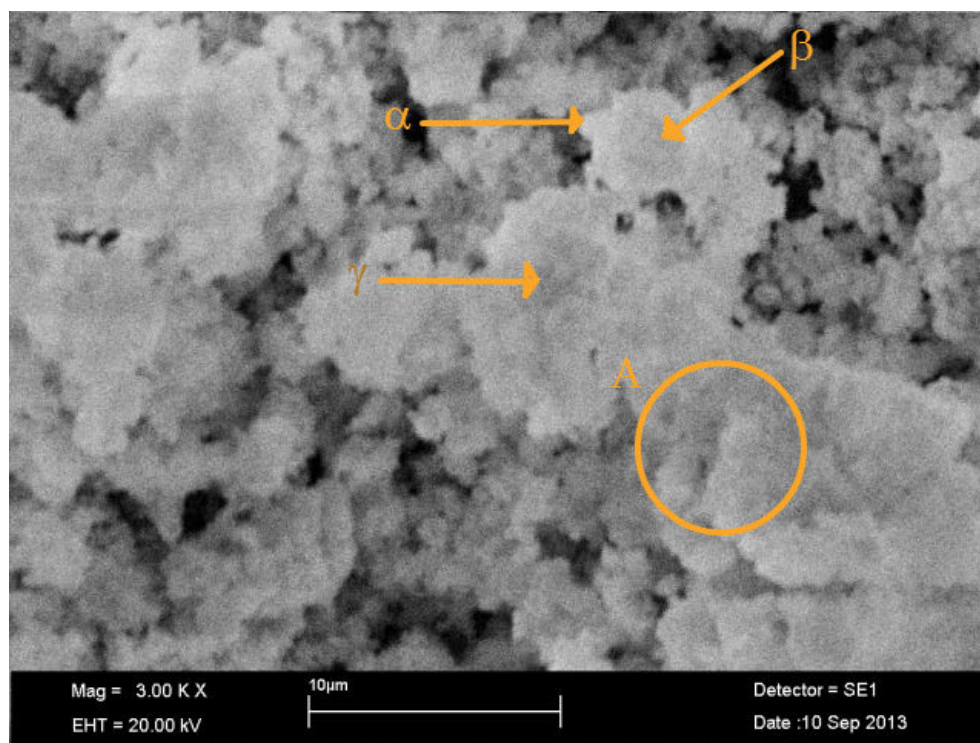


Figura 4.16: Micrografía obtenida a 3.0 KX donde α , β y γ son los contrastes que corresponden a las fases obtenidas por DRX con diferentes estequiometrías, además en A se muestra semifusión en los cristales de la muestra.

Muestra con $x = 0.25$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la estequiometría $\text{Ba}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ (4,17) se observa fusión en (A) y semifusión en (B), además podemos ver un aumento en el tamaño de grano en la parte izquierda de la micrografías, mientras que en la derecha sigue existiendo fase amorfa pero ya en menor cantidad por lo que no es apreciable en DRX y ya no aparece la parte exponencial en los primeros 20 grados de los resultados de DRX (Figura 4,14).

Además en un mismo plano de referencia, se aprecian 3 contrastes que corresponden: una a los tres compuestos que contienen Ba, los cuales debido a las pequeñas variaciones que contienen las coloraciones no son apreciables, otra al $\text{NaSb}_5\text{O}_{13}$ y la última al TiO_2

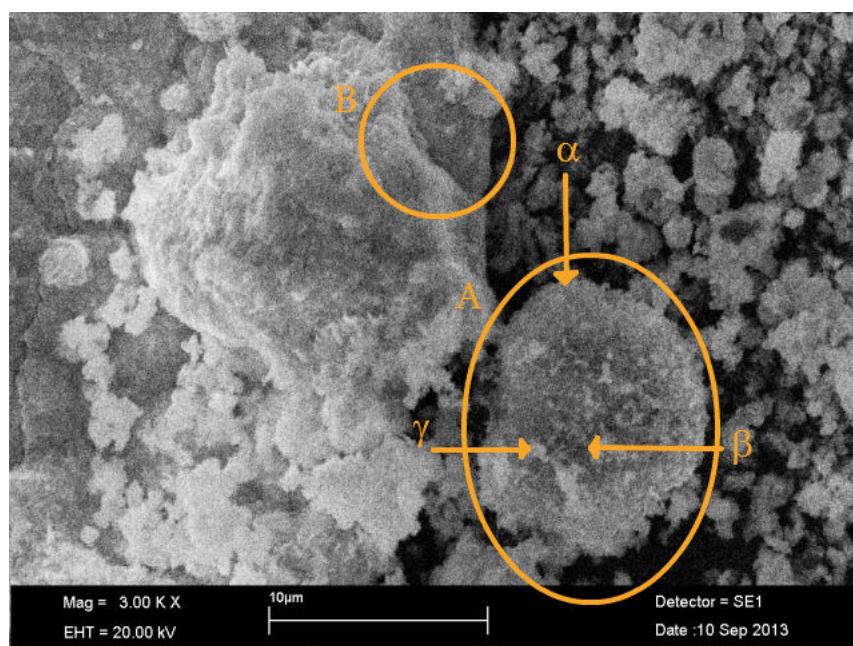


Figura 4.17: Micrografía obtenida a 3.0 KX donde α , β y γ son los contrastes que corresponden a las fases obtenidas por DRX con diferentes estequiometrías, además en A se muestra fusión y en B semifusión en los cristales de la muestra.

$x = 1.00$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

En la estequiometría $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7.5}$ se observan aglomeraciones como en (A), mientras que en (B) observamos la formación de tubos o agujas que no fueron observados en las muestras con $x=0.00$, 0.15 y 0.25 a esta temperatura de reacción. Para elucidar si son tubos o agujas, necesitamos realizar otro tipo de análisis como microscopia de transmisión de alta resolución, la cual no estuvo a nuestra disposición al realizar este trabajo.

Además observamos 3 contrastes etiquetados como α , β y γ , las cuales corresponden a los resultados obtenidos por DRX (Figura 4,14).

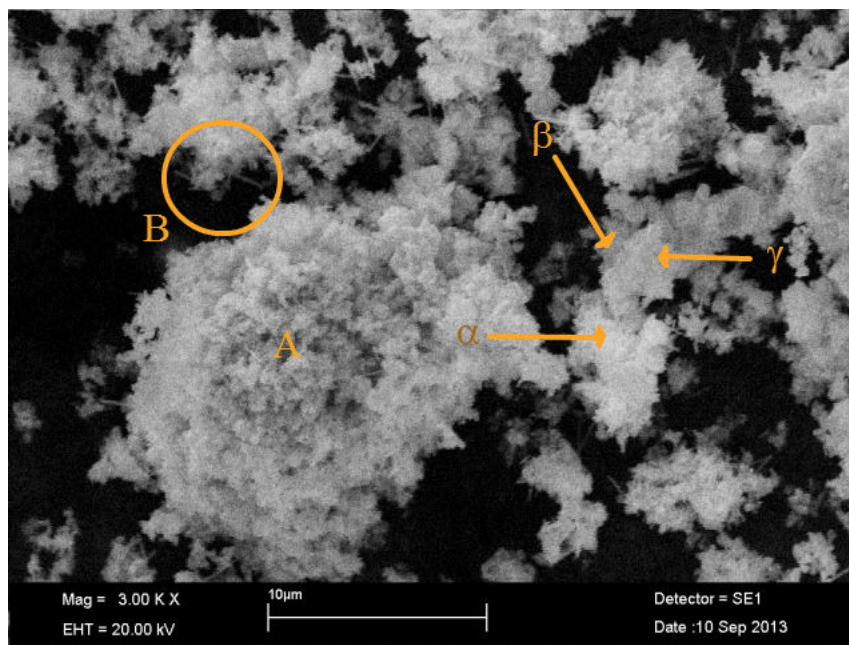
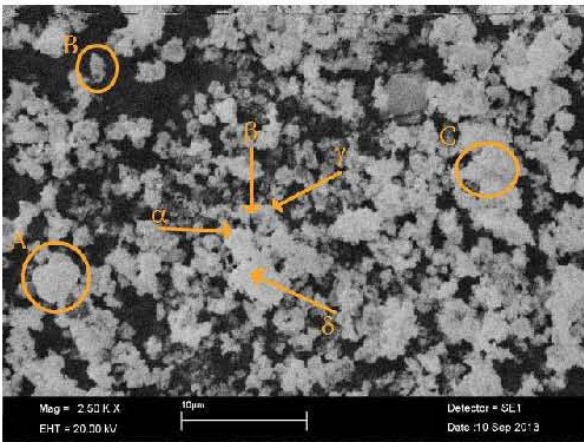
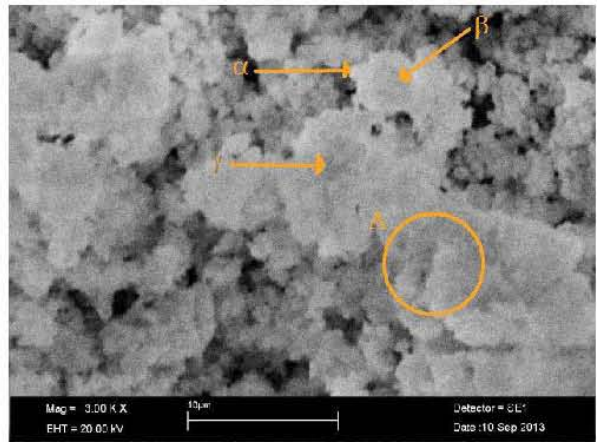


Figura 4.18: Micrografía obtenida a 3.00 KX donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX, mientras que en A se observan aglomeraciones, mientras que en B se observan tubos o agujas que no se han observado en las muestras con $x=0.00$, 0.15 y 0.25 en estas condiciones de temperatura y tiempo de reacción.

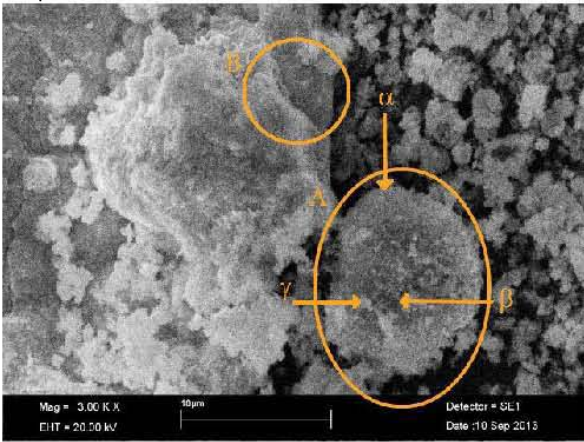
Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$, $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 Y $z = 4$ ó 5 .
 973 K / 762 h 15 min.



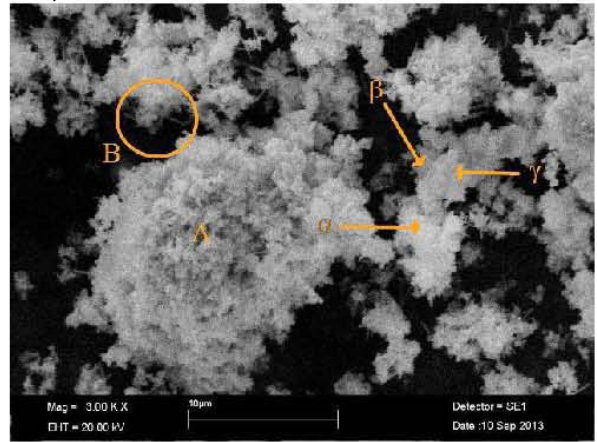
(a) Muestra con $x = 0.00$,
 estequiometria $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(b) Muestra con $x = 0.15$,
 estequiometria $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(c) Muestra con $x = 0.25$,
 estequiometria $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(d) Muestra con $x = 1.00$,
 estequiometria $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

En todas las muestras sigue estando presente fusión y semifusión lo que indica un proceso endotérmico [21].

En las micrográficas se observa que en las zonas estudiadas aumenta el tamaño de grano conforme aumenta la cantidad de Na en las estequiometrías, hasta que el Na llega por debajo del límite de solubilidad como $x = 0.33$, para la muestra con intercambio total de Ba por Na se observa la formación de agujas o tubos de origen desconocido.

Temperatura 1023 K

La siguiente temperatura de reacción determinada utilizando TGA en aire (Figura 4,5) es de 1023 K / 902 h 27 min.

En el difractograma presentado en la Figura 4,19 muestra los resultados obtenidos:

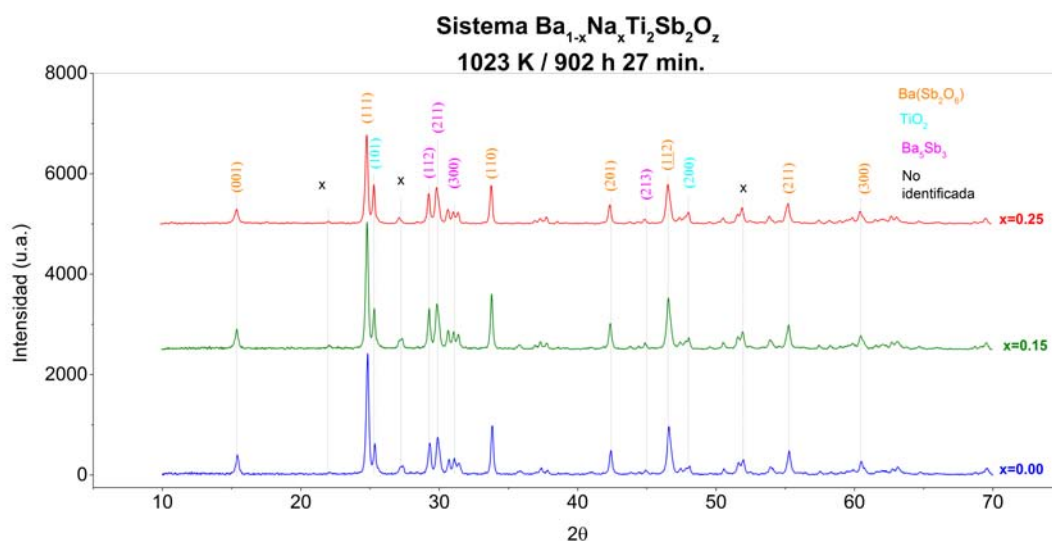


Figura 4.19: Muestra los resultados obtenidos en aire para 1023 K

En el difractograma anterior (Figura 4,19) los elementos presentes se enlistan en la Tabla 4,6

Donde podemos observar que los elementos presentes en la temperatura anterior de 973 K / 762 h 15 min. son los mismos en el caso del TiO_2 tetragonal y el $BaTi_2O_5$ tanto en composición como en estructura cristalina, en el caso del Ba_5Sb_3 este compuesto es solo una estructura isomorfa ya que no se observo el brillo metálico asociado a esta composición y se observa un desplazamiento en las reflexiones (112), (300) y (213), además podemos observar un cambio en el número de oxidación en el compuesto $Ba(Sb_2O_6)$ manteniendo la misma estructura presentada en la temperatura anterior.

1023 K / 902 h 27 min.				
Elemento	Estructura	Variación en X		
		0.00	0.15	0.25
Ba(Sb ₂ O ₆)	Hexagonal	SP	SP	SP
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	SP	SP	SP
Ba ₅ Sb ₃	Hexagonal	SP	SP	SP
BaTi ₂ O ₅	Monociclica	SP	SP	SP

Cuadro 4.6: Muestra los elementos encontrados en el sistema a 1023 K /902 h 27 min. utilizando DRX.

Muestra con $x = 0.00$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$

En la composición BaTi₂Sb₂O₈ sin Na, se obtienen las micrografías mostradas en las Figuras 4,20, 4,21 y 4,22

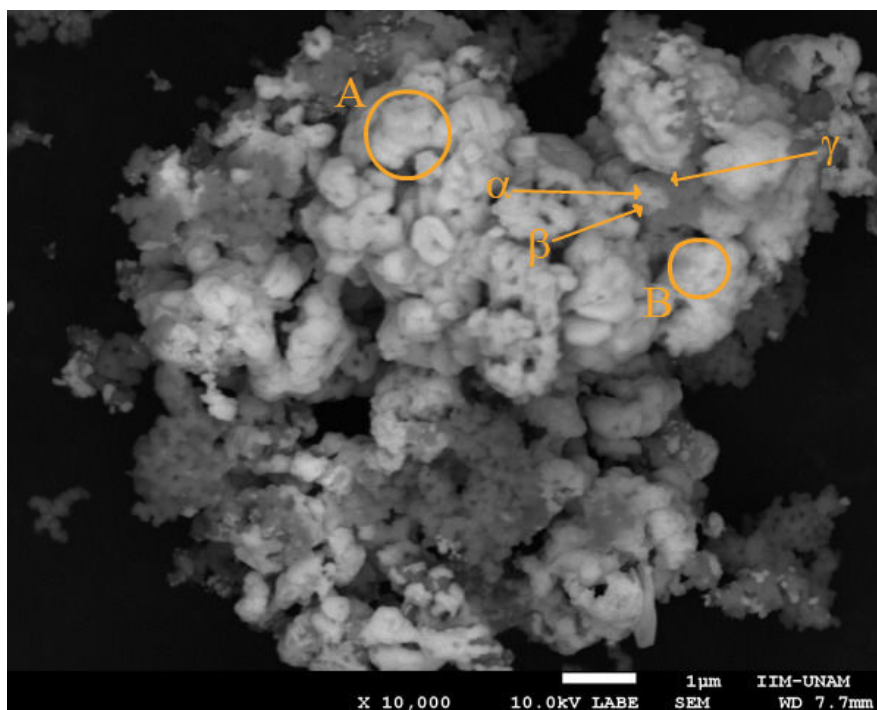


Figura 4.20: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ son los contrastes que corresponden a las fases obtenidas por DRX, además se observa semifusión en A y fusión en B.

En la Figura 4,20 se observan 3 contrastes a diferencia de lo observado en la Tabla 4,6, esto es debido a que tenemos dos componentes que contienen los mismos elementos, el $\text{Ba}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$ y el Ba_5Sb_3 ambos con estructura hexagonal los cuales no es posible distinguirlos por contraste ya que si existiese diferencia, esta sería mínima, además como ya habíamos mencionado anteriormente el compuesto Ba_5Sb_3 corresponde a un compuesto metálico y como no se observa el brillo metálico en las muestras podemos inferir que se trata de un isomorfismo, por lo cual las 3 contrastes observadas en α , β y γ confirman los datos obtenidos en el estudio de DRX (Figura 4,19).

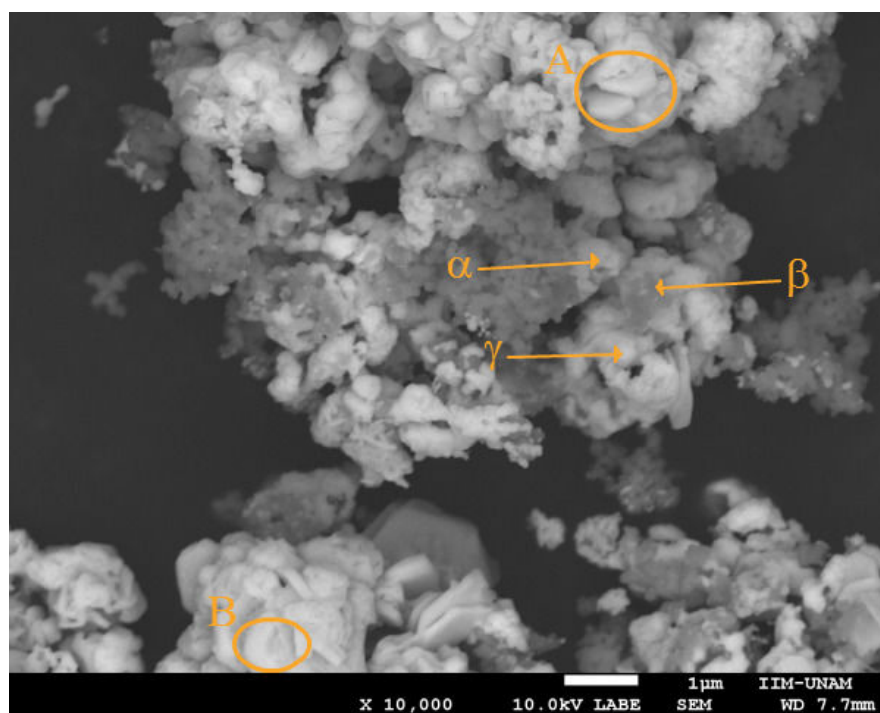


Figura 4.21: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ son los contrastes que corresponden a las fases obtenidas por DRX, además se observa semifusión en A y fusión en B.

En la Figura 4,21 también observamos las 3 diferentes contrastes marcadas como α , β y γ los cuales comprueban los datos obtenidos mediante DRX (Figura 4,19), además también podemos observar fusión y semifusión en A y B, la fusión también se puede observar en el cúmulo ya que es lo que lo

mantiene unido.

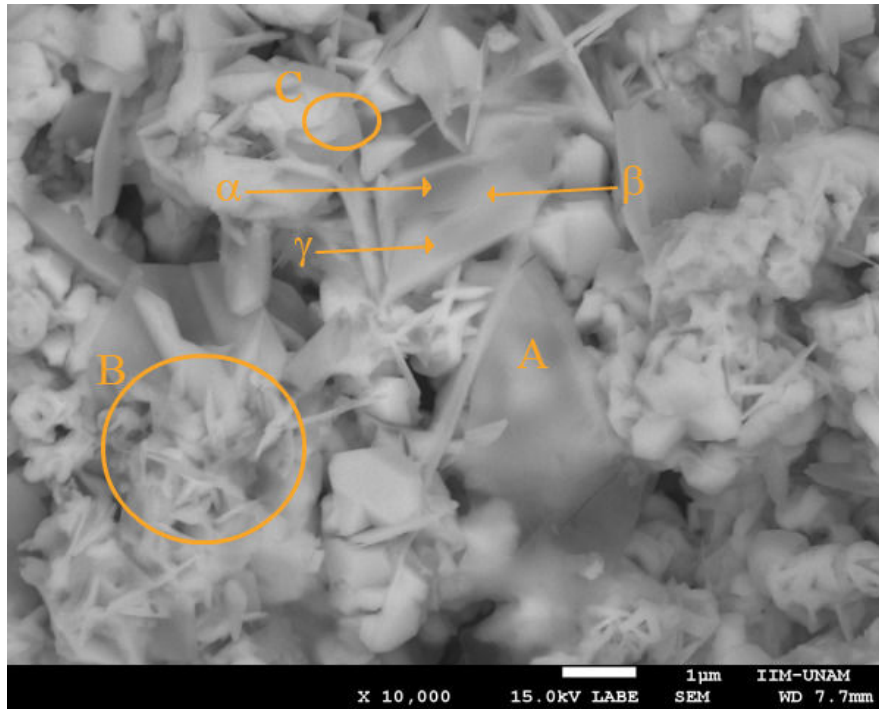


Figura 4.22: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX, además de observar fusión en A en forma de laminas y semifusión en C, también tenemos presencia de agujas como lo vemos en B.

En la Figura 4,22 se observa otra zona de la misma muestra, en donde se observan las tres diferentes contrastes α , β y γ corroborando la existencia de los compuestos encontrados mediante DRX (Figura 4,19), en esta zona además de observar fusión en A en forma de laminas y semifusión en C, también tenemos presencia de agujas como lo vemos en B.

Muestra con $x = 0.15$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la composición $\text{Ba}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$ con variación de Na, obtuvimos los resultados mostrados en las Figuras 4,23 y 4,24.

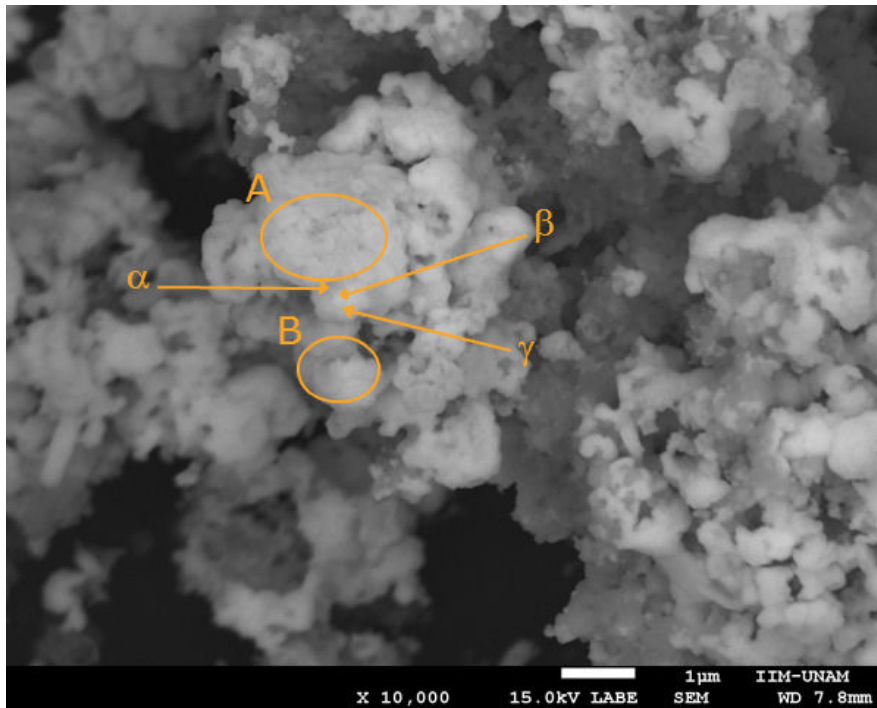


Figura 4.23: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX, además de observar fusión en A en forma de laminas y semifusión en C, también tenemos presencia de agujas como lo vemos en B.

En la Figura 4,23 observamos 3 contrastes α , β y γ distintas lo cual nos indica la presencia de 3 compuestos distintos, donde como se había mencionado anteriormente no se observa Ba_5Sb_3 ya que no se aprecia el brillo metálico asociado a este elemento, con lo cual se comprueban los resultados obtenidos mediante DRX (Tabla 4.6, Figura 4,19), además observamos fusión en A y semifusión en B, lo cual indica que hay un proceso endotérmico [21].

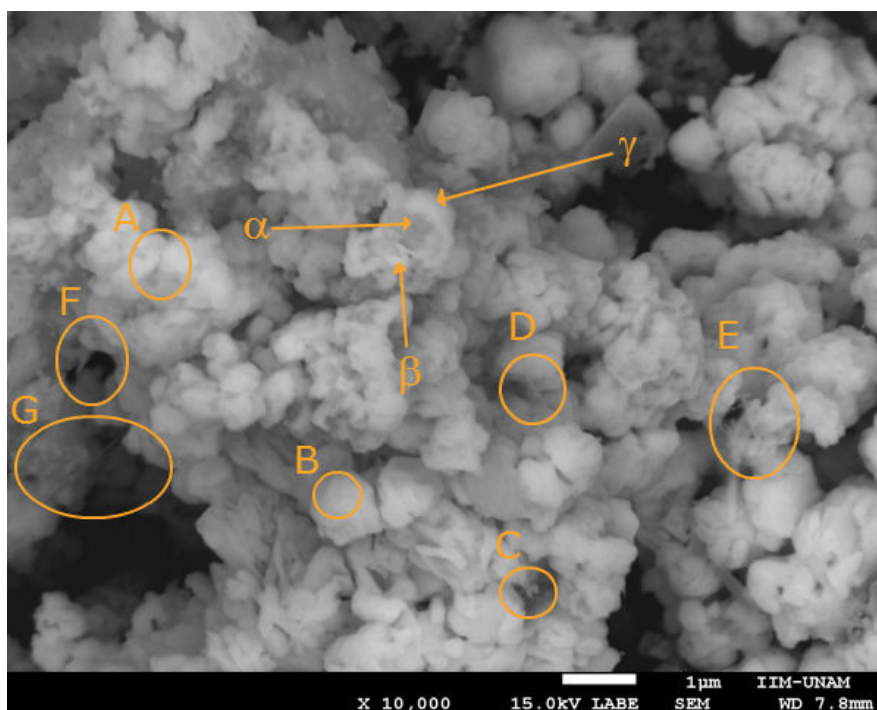


Figura 4.24: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX, también se observa fusión en A y semifusión en B, además de la presencia de agujas como lo vemos en C, D, E, F y G.

En la Figura 4,24 observamos otra zona de esta muestra, donde también están presentes 3 contrastes α , β y γ distintas lo cual nos indica la presencia de 3 compuestos distintos lo cual se comprueban los resultados obtenidos mediante DRX (Figura 4,19) y la ausencia del compuesto Ba_5Sb_3 ya se ha discutido anteriormente para resultados a esta misma temperatura. También podemos ver fusión en A y semifusión en B, además de la presencia de agujas en C, D, E, F y G.

Muestra con $x = 0.25$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la composición $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$, obtuvimos los resultados mostrados en las Figuras 4,25 y 4,26

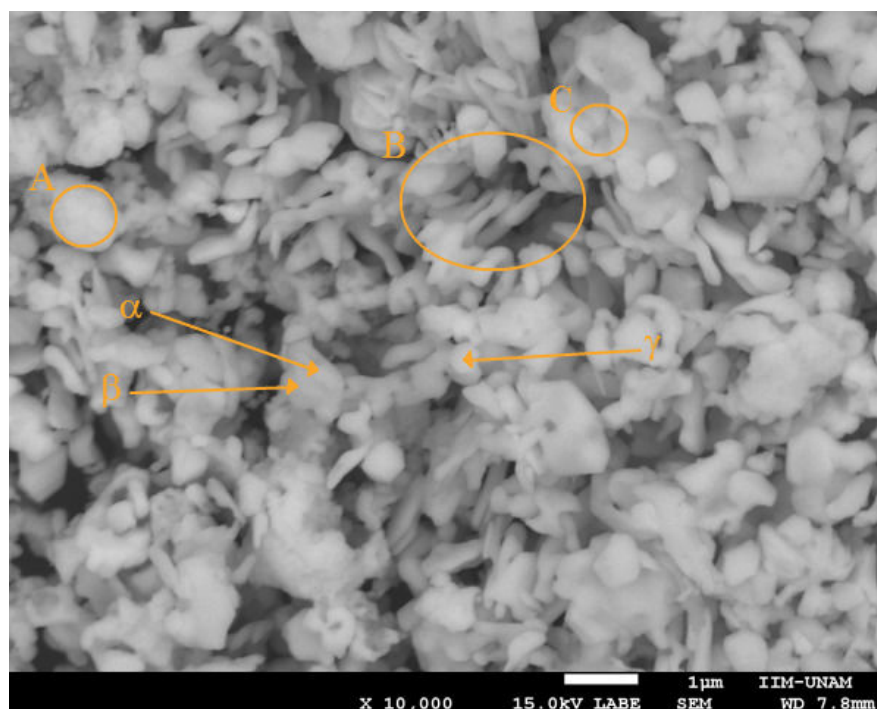


Figura 4.25: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX (Figura 4,19), además observamos fusión en A, la presencia de barras en B y semifusión en C.

En la Figura 4,25 observamos 3 contrastes distintas α , β y γ , lo cual corrobora la presencia de 3 compuestos distintos, con lo cual se comprueban los resultados obtenidos mediante DRX (Figura 4,19), la ausencia del compuesto Ba_5Sb_3 ya se ha discutido anteriormente para resultados a esta misma temperatura.

Además observamos fusión en A, la presencia de barras en B y semifusión en C. Las barras nos indica la presencia de planos preferenciales explicando las variaciones de intensidad observadas en las reflexiones correspondientes al compuesto $\text{Ba}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$ hexagonal.

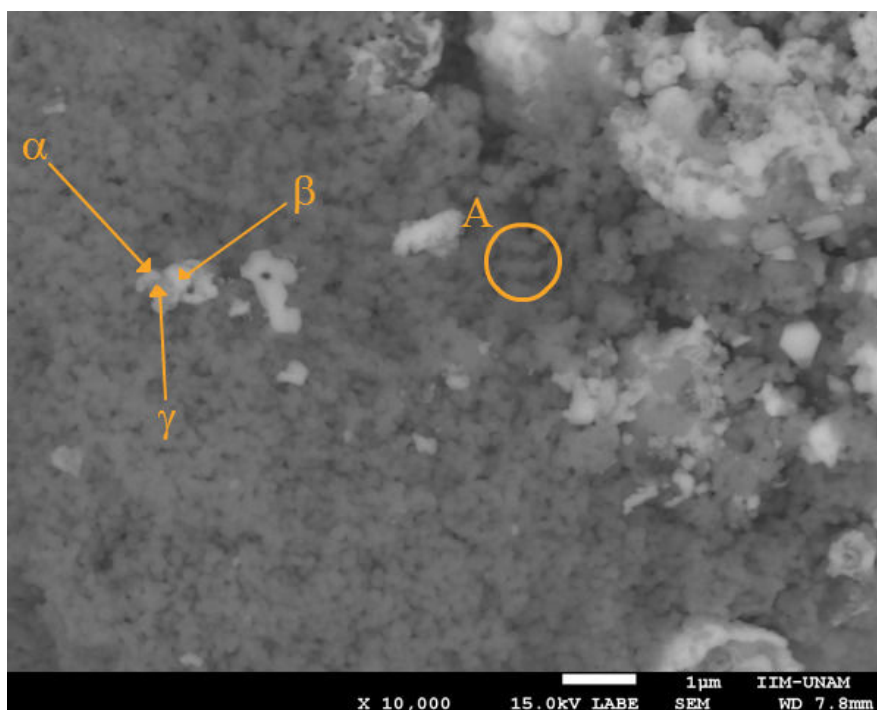
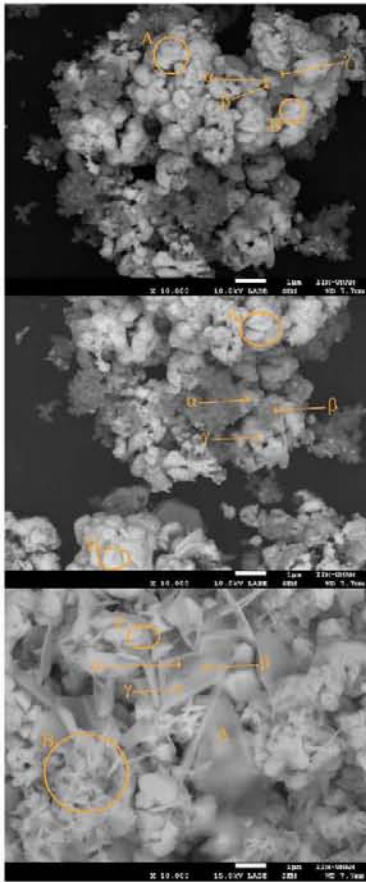


Figura 4.26: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β y γ corresponde a los resultados obtenidos por DRX, también se observa fusión y semifusión, además de la presencia de barras etiquetadas como A.

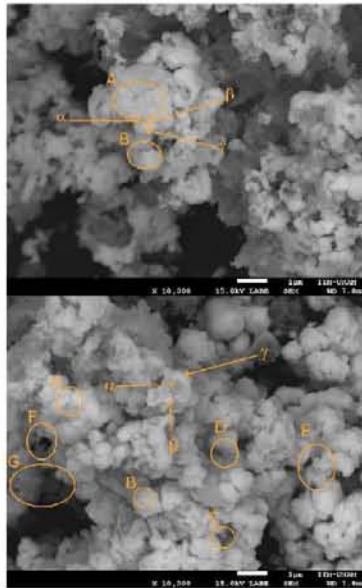
En la Figura 4,26 observamos otra zona de esta muestra, donde también están presentes 3 contrastes distintas α , β y γ lo cual se comprueban los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X (Figura 4,19), la ausencia del compuesto Ba_5Sb_3 ya se ha discutido anteriormente de resultados a esta misma temperatura.

En esta zona se observa principalmente fusión y semifusión, además de mostrar en A la presencia de barras, como en la Figura 4,25 solo que fusio-nadas.

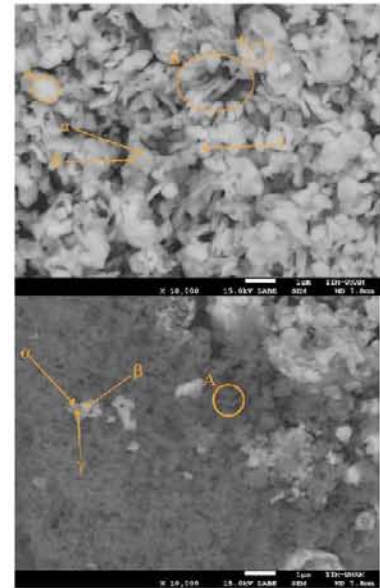
Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$, $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 Y $z = 4$ ó 5 .
1023 K / 902 h 27 min.



(a) Muestra con $x = 0.00$,
estequiometria $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(b) Muestra con $x = 0.15$,
estequiometria $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(c) Muestra con $x = 0.25$,
estequiometria $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

En las muestras a la temperatura de 1023 K/ 902 h 27 min. se observa fusión y semifusión en todos los casos lo cual nos indica la presencia de un proceso endotérmico en los termogramas [21].

En las muestras a diferencia de la última zona mostrada para $x = 0.00$ donde se ven fusión en laminas y agujas agudas, se observa que las barras van aumentando en definición y cantidad conforme la cantidad de Na aumenta.

Temperatura 1073 K

La siguiente temperatura de reacción determinada utilizando TGA en aire, Figura 4,5, es de 1073 K / 1464 h 52 min.

En el difractograma presentado en la Figura 4,27 se muestran los resultados obtenidos:

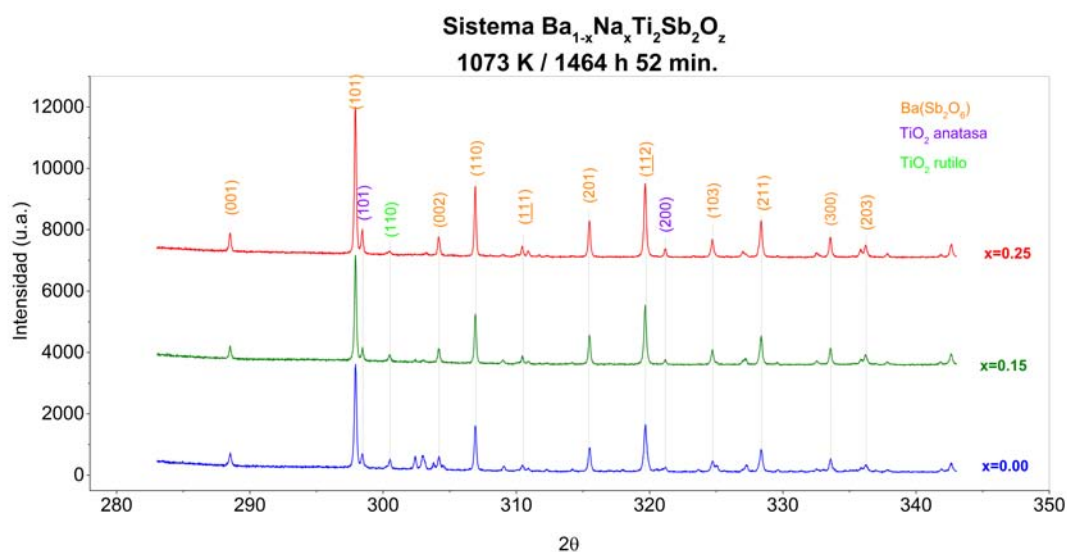


Figura 4.27: Muestra los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X a 1073 K / 1464 h 52 min.

En los difractogramas no se aprecia un desplazamiento significativo en ninguna de las reflexiones como en temperaturas anteriores, pero si un aumento en la intensidad de las reflexiones para los compuestos TiO_2 Anatasa y $Ba(Sb_2O_6)$ mientras aumenta x hasta $x = 0.25$, mientras que para el compuesto TiO_2 Rutilo la intensidad disminuye conforme x aumenta hasta $x = 0.25$, por lo que esperamos la formación de una estructura que permita visualizar orientaciones preferenciales.

En la tabla 4,7 se muestran los datos obtenidos a 1073 K / 1464 h 52 min, donde se observan reactivos presentes en la temperatura anterior (1023 K / 902 h 27 min.) , los cuales son: $Ba(Sb_2O_6)$ Hexagonal, TiO_2 Anatasa y

Ba₅ Hexagonal sin variación alguna en composición o estructura cristalina.

Mientras que en el compuesto de TiO₂ con respecto a la temperatura anterior (1023 K /902 h 27 min.) se observa la formación de otro compuesto TiO₂ tetragonal además de seguirse observando el reactivo TiO₂ Anatasa.

El compuesto Ba₅Sb₃ que se muestra en la Tabla 4,7 es isoestructural ya que no se observa el brillo metálico característico de este tipo de aleación.

1073 K / 1464 h 52 min.				
Elementos	Estructura	Variación en X		
		x = 0.00	x = 0.15	x = 0.25
Ba(Sb ₂ O ₆)	Hexagonal	SP	SP	SP
Ba ₅ Sb ₃	Hexagonal	SP	SP	—
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	SP	SP	SP
TiO ₂	Tetragonal	SP	SP	—
SbO ₃	Ortorrómica	—	—	SP
Na ₂ CO ₃	Monoclínica	—	—	SP

Cuadro 4.7: En la tabla se muestran los compuestos obtenidos por Difracción de Rayos X para el sistema $x = 0.00$, $x = 0.15$ y $x = 0.25$ a 1073 K / 1464 h 52 min.

Muestra con $x = 0.00$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la composición sin Na $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_8$ se obtienen las micrografías mostradas en las Figuras 4,28 y 4,29.

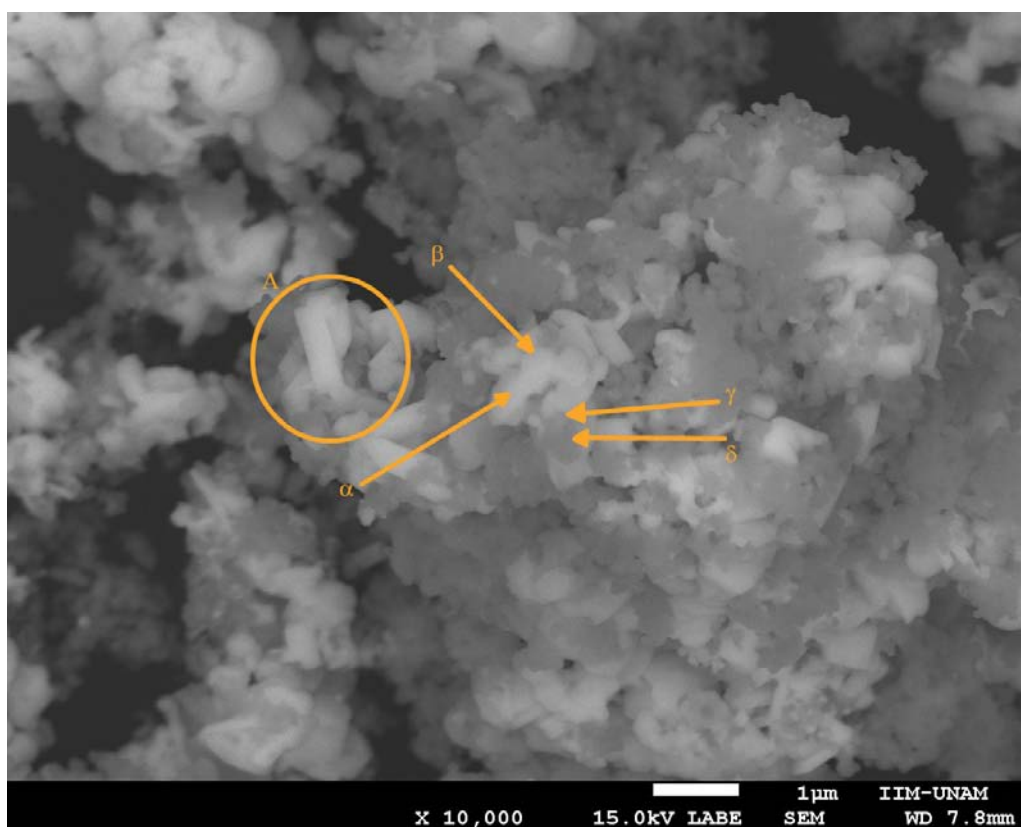


Figura 4.28: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β , γ y δ son los contrastes que corresponden a las 4 fases obtenidas por DRX, en A se observan barras que indican la presencia de planos preferenciales.

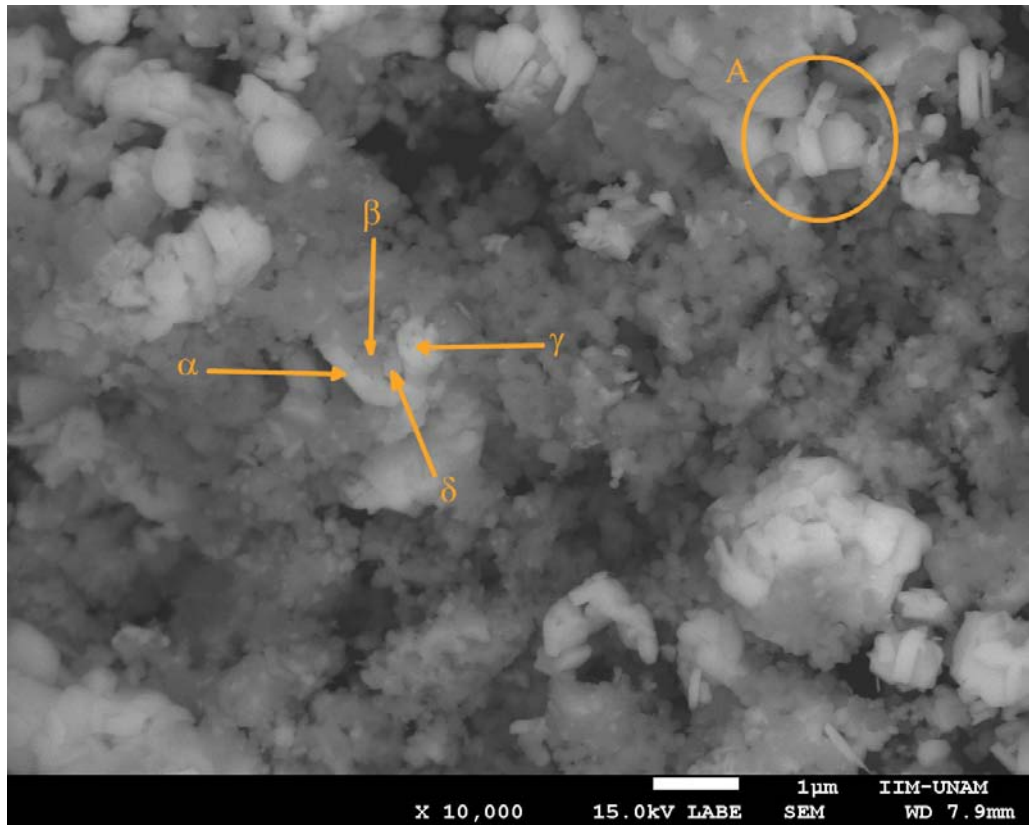


Figura 4.29: Micrografía obtenida a 10,000 X donde α , β , γ y δ son los contrastes que corresponden a las 4 fases obtenidas por DRX, en A se observan barras que indican la presencia de planos preferenciales.

En las cuales podemos observar 4 contrastes etiquetadas como α , β , γ y δ las cuales corresponden al número de compuestos encontrados utilizando DRX (Figura 4,27), aunque como ya habíamos mencionado el compuesto Ba_5Sb_3 es isoestructural por lo que tenemos otro compuesto que no puede ser identificado plenamente quizás porque se encuentre en una proporción menor a la incertidumbre del Difractómetro utilizado.

También se observa fusión en ambas Figuras (Figuras 4,28 y 4,29) , además de mostrar barras etiquetadas como A, las cuales nos indican orientaciones preferenciales que explican el cambio de intensidades observadas en la Figura 4,27.

Muestra con $x = 0.15$ en $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_Z$

En la composición $\text{Ba}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,925}$, se obtuvo la micrografía mostrada en la Figura 4,30.

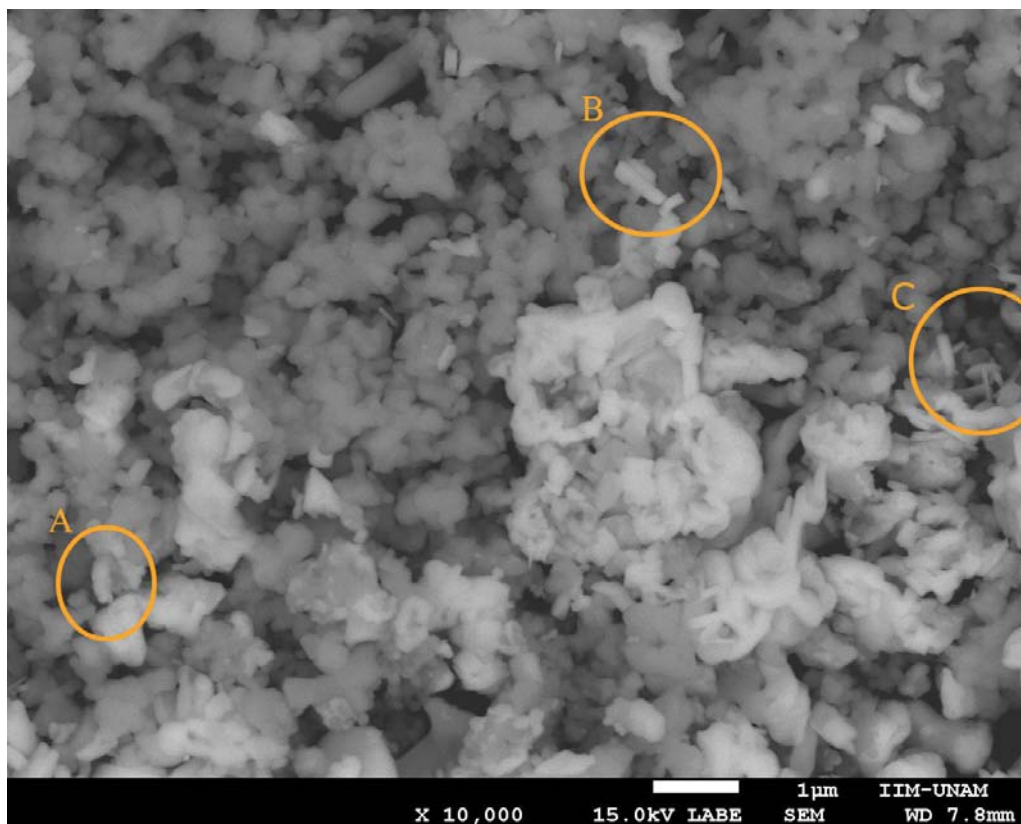


Figura 4.30: Micrografía obtenida a 10,000 X en donde se observan 4 contrastes que corresponden a las fases obtenidas por DRX (Figura 4,27), en A, B y C se observan barras que indican la presencia de planos preferenciales.

En la cual podemos observar 4 contrastes, dos contrastes del blanco y dos contrastes del gris, lo cual corrobora los resultados de DRX, cuyos resumen se muestra en la Figura 4,27, con el mismo análisis de las Figuras 4,28 y 4,29.

También podemos ver la formación de barras etiquetadas como A, B y C.

Muestra con $x = 0.25$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$

En la composición $Ba_{0.75}Na_{0.25}Ti_2Sb_2O_{7.825}$, se obtuvo la micrografía mostrada en la Figura 4,31.

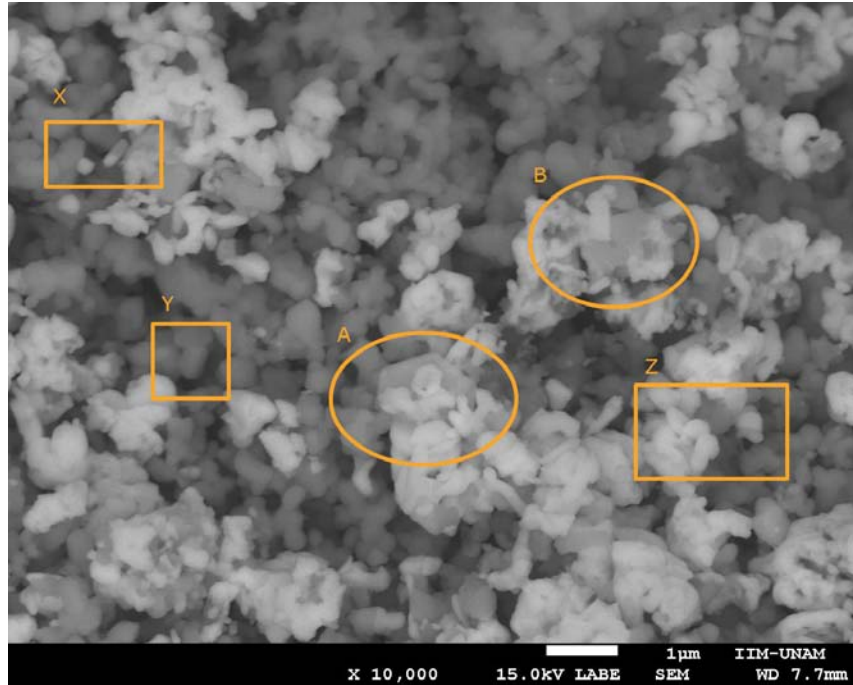
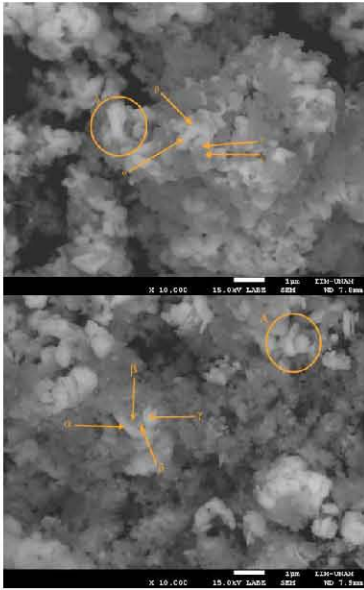


Figura 4.31: Micrografía obtenida a 10,000 X donde los contrastes λ corresponden a las fases obtenidas por DRX, en X, Y y Z se observan barras que indican la presencia de planos preferenciales, además de mostrar formación de estructuras laminares en A y B.

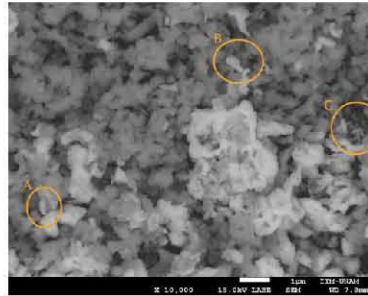
En las cuales podemos observar 4 contrastes lo cual confirma los datos obtenidos en DRX (Figura 4,27), además de mostrar barras en X, Y y Z, donde se observan barras más pequeñas que en la Figura 4,28 y van aumentando su diámetro en comparación con lo observado en la Figura 4,30, por lo cual tenemos una fase más homogénea en barras con una mayor orientación preferencial.

Mientras que en las elipses A y B se muestra la formación de estructuras laminares, los cuales también tienen orientación preferencial.

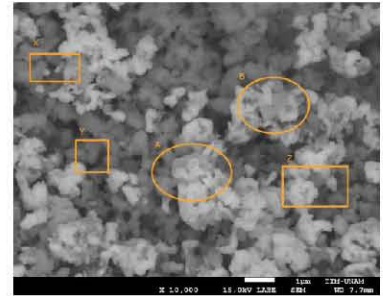
**Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$, $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 Y $z = 4$ ó 5 .
 $1073 \text{ K} / 1464 \text{ h } 52 \text{ min.}$**



(a) Muestra con $x = 0.00$,
estequiometría $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(b) Muestra con $x = 0.15$,
estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(c) Muestra con $x = 0.25$,
estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

En todas las muestras se observa fusión y semifusión.

Además en todas las muestras se presentan barras las cuales indican la presencia de planos preferenciales, la micrografía con menor cantidad de barras es la que solo contiene Ba ($x = 0.00$) además observamos la formación de estructuras laminares cuando el intercambio de Na por Ba es de $x = 0.25$.

Propiedades eléctricas

Para conocer las propiedades eléctricas utilizamos la técnica de 2 puntas que consiste en colocar directamente sobre las muestras 2 puntas del multímetro (Steren), teniendo cuidado de no dañar las muestras, ni de contaminarlas, de tal manera que se obtengan valores menores de resistencia (a 2 puntas), entre 1 y 500 Ω , para poder medir la resistencia eléctrica utilizando técnica de 4 puntas y a bajas temperaturas. Pero si la resistencia en las muestras medimos valores arriba de 1000 Ω (por ejemplo 50000, 1000000 Ω o mayores), entonces el equipo utilizado no puede medirlas.

En el caso de aislantes, la resistencia (a 2 puntas) es infinita (y se indica como .^over Load.^o simplemente O.L.), como en el caso de las 3 muestras blancas sintetizadas en aire [22] donde el intervalo de medición fue entre 1 m Ω a 100 K Ω , mostrando una resistencia mayor a este intervalo.

Para la segunda parte del proceso de reacción en flujo de un gas reductor, como se explicó en la sección , obtuvimos los siguientes resultados [22].

Sistema atmósfera reducida 1073 K / 3 d

En el difractograma presentado en la Figura 4,32 se muestran los resultados obtenidos para las muestras con $x = 0.15$ y $x = 0.25$ utilizando DRX

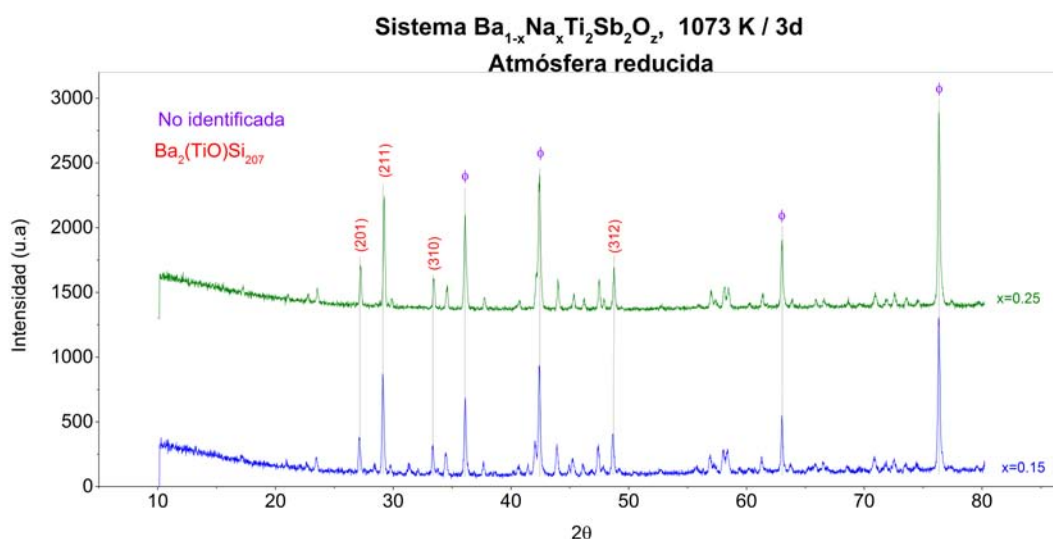


Figura 4.32: Muestra el difractograma de rayos X que se obtuvo para aire para 1073 K / 1464 h 52 min, el cual muestra una fase cúbica no identificada en las difracciones marcadas como ϕ .

En este difractograma, Figura 4,32, se observa una fase no identificada y un compuesto que contiene Silicio, este aunque no se añadió en un inicio se debe al calentamiento del tubo de cuarzo donde se redujo la atmósfera (ver Figura 3,2), además esta fase no identificada por la distribución de las reflexiones nos indica una posible presencia de una fase cúbica.

Muestra con $x = 1.00$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ en atmósfera reducida

Para la estequiometría $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7,5}$ se obtuvieron las micrográficas mostradas en las Figuras 4,33 y 4,34.

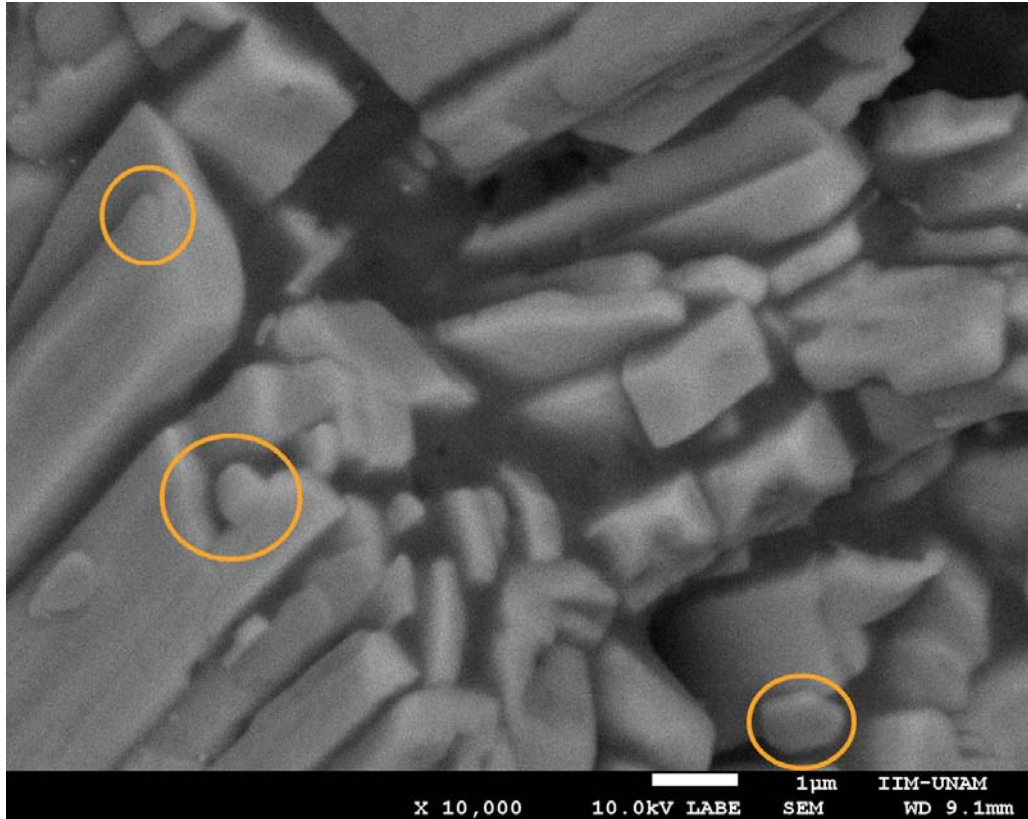


Figura 4.33: Micrografía a 10,000 X en esta se muestra una estructura laminar en matriz fundida con pequeños granos marcados con círculos.

En la Figura 4,33 observamos una estructura laminar en una matriz fundida que presenta pequeños granos los cuales marcamos en círculos, estos granos son de diferente composición ya que podemos observar diferentes contrastes entre ellos.

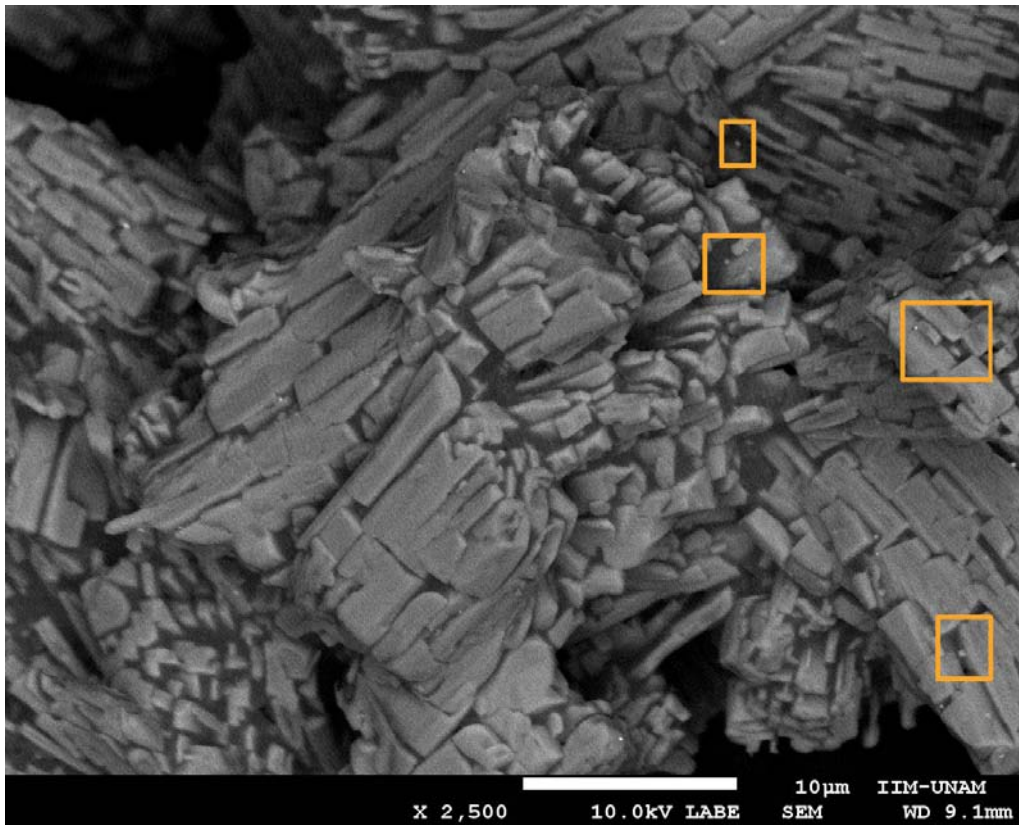


Figura 4.34: Micrografía a 10,000 X en esta se muestra una estructura laminar en matriz fundida con pequeños granos marcados en cuadros.

En la Figura 4,34 con menor amplificación, se aprecia de mejor manera la matriz fundida y la estructura laminar externa la cual presenta orientaciones preferenciales, además de observar los pequeños granos como puntos de diferente contraste.

Muestra con $x = 0.25$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$ en atmósfera reducida

Para la estequiometría $Ba_{0.75}Na_{0.25}Sb_2O_Z$ se obtuvo la micrografía mostrada en la Figura 4,35.

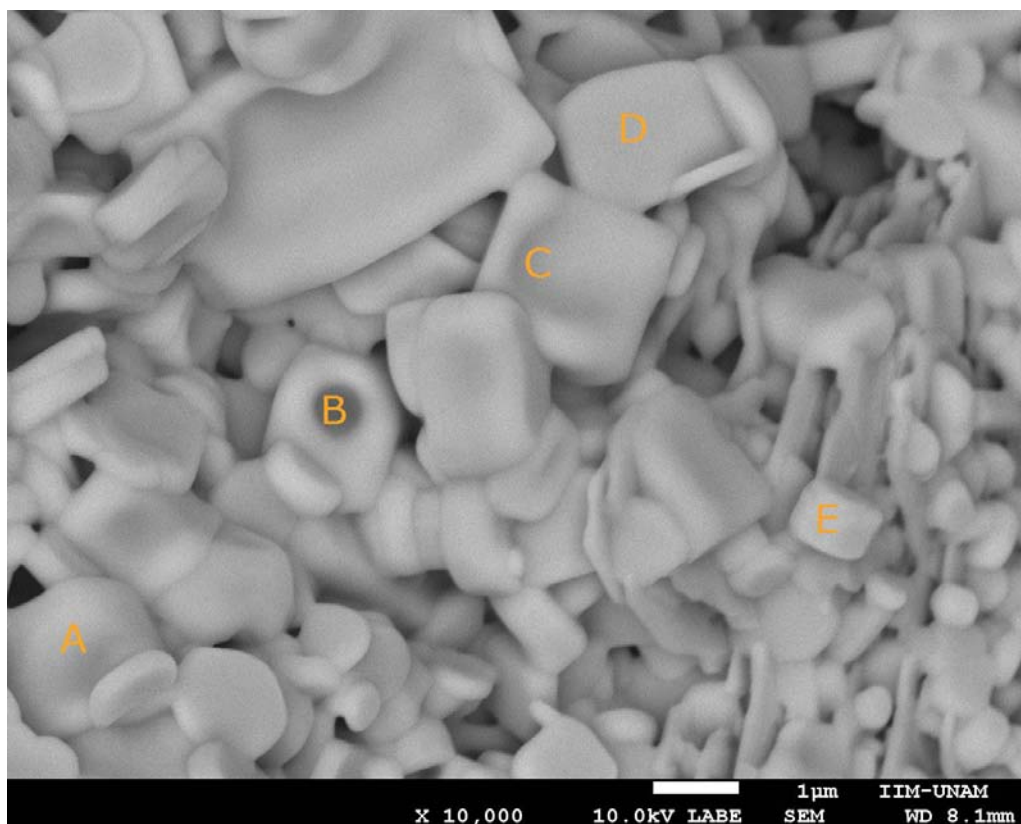


Figura 4.35: Micrografía obtenida a 10,000 X donde se observan estructuras cúbicas con defectos etiquetadas como A, B, C, D y E.

En la Figura 4,35 se observan estructuras con forma cúbica etiquetadas como A, B, C, D y E, que a pesar de mostrar defectos comprueba lo observado en DRX (Figura 4,32).

Muestra con $x = 0.15$ en $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_z$ en atmósfera reducida

Para la estequiometría $Ba_{0.85}Na_{0.15}Sb_2O_z$ se obtuvieron las micrografías mostradas en las Figuras 4,36, 4,37 y 4,38.

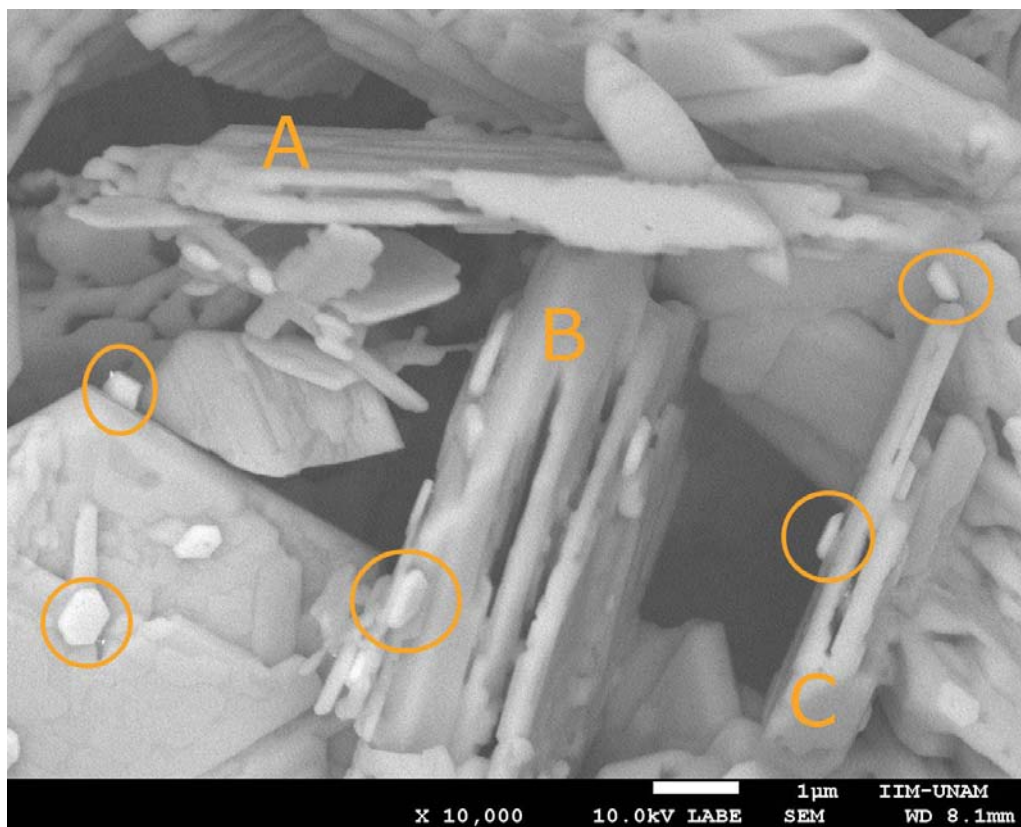


Figura 4.36: Micrografía obtenida a 10,000 X donde se observa la formación de estructuras laminares marcadas como A, B y C, con pequeños granos fundidos algunos de los cuales son señalados dentro de los círculos.

En la Figura 4,36, la zona observada muestra la formación de estructuras laminares etiquetadas como A, B y C con pequeños granos fundidos, algunos de los cuales se marcaron para una mejor identificación, estos granos presentan diferentes contrastes lo cual nos indica que son de distintas composiciones.

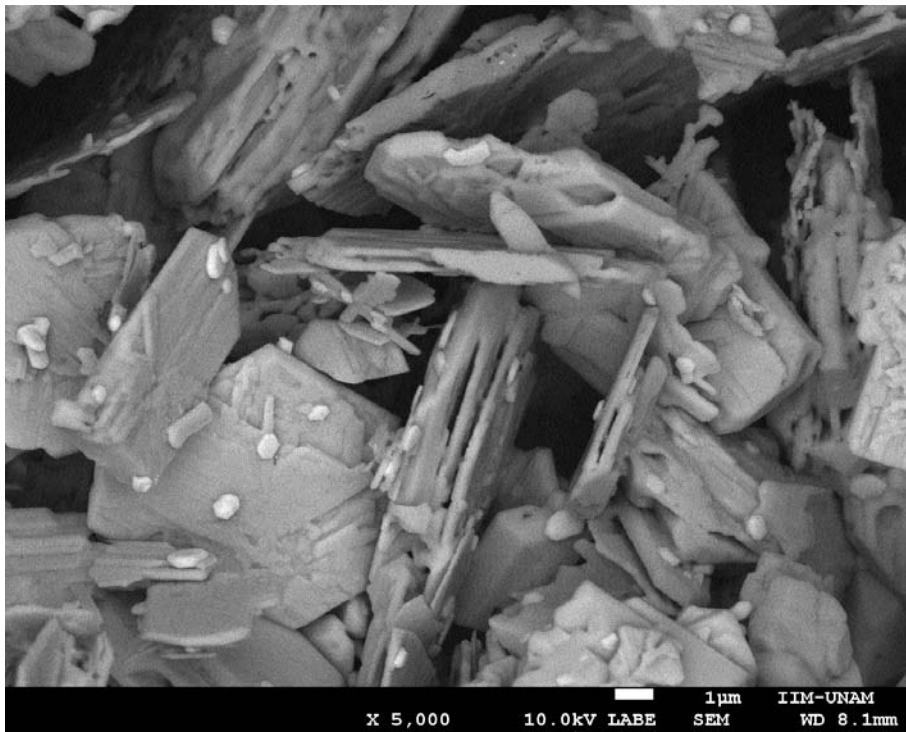


Figura 4.37: Micrografía de la zona anterior obtenida a 5,000 X.

La Figura 4,37, se observa un alejamiento de la zona donde se ve una formación de estructuras laminares pero sin tener una matriz fundida como lo obtenido para $x = 1.00$, Figura 4,34.

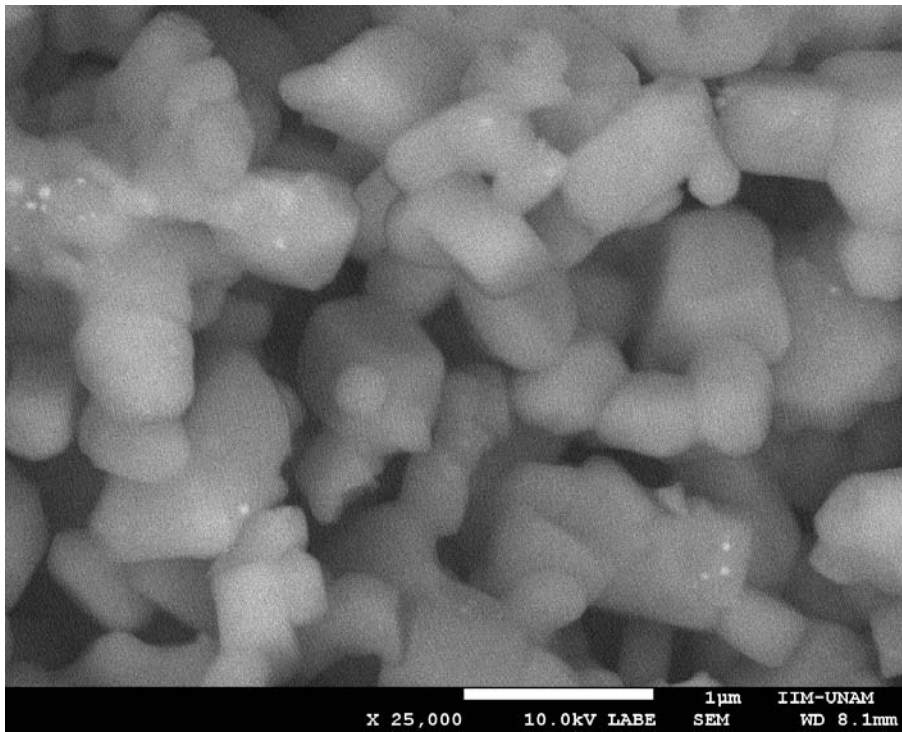
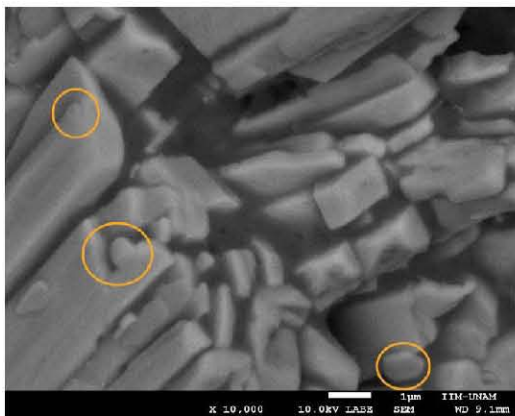


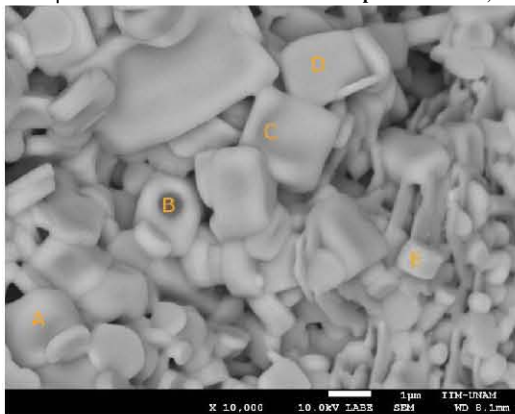
Figura 4.38: Muestra los resultados obtenidos Ti metálico para 1073 K / 1464 h 52 min.

La Figura 4,38 muestra otra zona de la muestra con $x = 0.15$ en la cual se observan formaciones cúbicas las cuales corroboran la hipótesis de DRX (Figura 4,32), donde suponíamos que la fase desconocida está ligada a una fase cúbica.

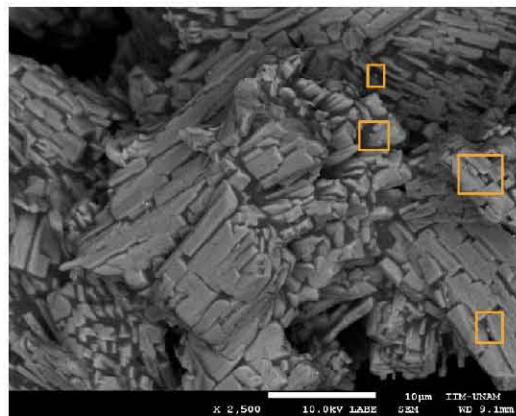
**Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$, $x = 0.00, 0.15, 0.25$ y 1.00 Y $z = 4$ ó 5 .
1073 K / 3 d**



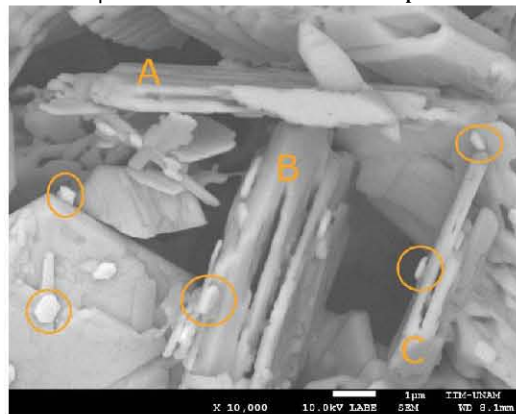
(a) Muestra con $x = 1.00$,
estequiometría $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$ con amplificación X 10,000



(c) Muestra con $x = 0.25$,
estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$



(b) Muestra con $x = 1.00$,
estequiometría $\text{NaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$ con amplificación X 2,500



(d) Muestra con $x = 0.15$,
estequiometría $\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}_z$

En las micrografías se puede observar la formación de estructuras laminares con granos de otra composición y en $x = 0.25$ se puede observar la estructura cúbica anteriormente prevista.

Conclusiones

Se sintetizó el sistema $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$ con $x = 0.00-1.00$ utilizando el método de reacción en estado sólido en aire y atmósfera reductora a diferencia de lo reportado por el grupo de Gooch y colaboradores. Esta diferencia consiste en determinar mediante TGA en aire las temperaturas de reacción de: 423 K, 823 K y 973 K, donde el sistema alcanzó su equilibrio termodinámico, utilizamos la temperatura de 1023 K para crecimiento de cristal y la temperatura de 1073 K como temperatura de reacción final.

Las muestras sintetizadas en aire tienen un comportamiento eléctrico aislante, mientras que lo reportado por Gooch y colaboradores muestra esta composición con $x = 0.00 \leq 0.33$ como superconductor. Esto es debido a la variación de la estructura de x para cada valor de $x = 0.00 - 1.00$ en cada una de las temperaturas de reacción.

Algo notorio observado por SEM en las micrografías fue la morfología de la muestra con $x=1.00$ a 973 K en aire, que presenta agujas o barras de composición y celda unitaria desconocida.

Se obtuvo la monofase del compuesto $NaSb_5O_{13}$ con PDF 76-1230 de celda unitaria ortorrómbica con $x=1.00$ a 973 K en aire, mientras que las muestras a estas mismas condiciones no las presentaron.

Todas las muestras sintetizadas en atmósfera reductora (vacío/Ti metálico) con enfriamiento lento, presentaron planos preferenciales ligados a una celda unitaria cúbica, por DRX y SEM, sin determinar las posiciones atómicas de los iones que lo conforman.

Bibliografía

- [1] Gooch et al., Melissa. *"Ba_{1-x}Na_xTi₂SbO (0.0 = x= 0.33): A Layered Titanium-based Pnictide Oxide Superconductor.*
Journal of the American Chemical Society, 10/2012.
- [2] Waldram, J R. *"Superconductivity of metals and cuprates.*
Institute physic publishing, 1996
- [3] Gooch Nave, Rod *"Superconductivity Transition Temperatures and Critical Fields*
. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/hframe.html>,
Consulta 22/04/15.
- [4] Gooch Nave, Rod *"Superconducting Transition Width in Pure Gallium Single Crystals*
Phys. Rev. 165, 556, Published 10 January 1968
- [5] Harper, J.P. *Crystal Structure of Sodium Carbonate Monohydrate, Na₂CO₃. H₂O*
. <http://www.degruyter.com/view/j/zkri.1936.95.issue-1-6/zkri.1936.95.1.266/zkri.1936.95.1.266.xml>
- [6] <http://www.crystallography.net/cod/1011295.html>

- [7] Dusek, Michal et al. "*Sodium carbonate revisited*" , 2003. Acta Crystallographica Section, International Union of Crystallography.
http://infoscience.epfl.ch/record/82110/files/publ_03_dusek_a.pdf
- [8] Withering, William; *Experiments and Observations on Terra Poderosa* . Philosophical Transactions; Royal Society; London 1774.
<https://books.google.de/books?id=Dk9FAAAAcAAJ&pg=PA293#v=onepage&q&f=false>
- [9] "<http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=377>"
- [10] Nowotny, J. *Titanium Dioxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. serie Green Chemistry and Chemical Engineering, Taylor & Francis, 2011.
- [11] *Carbon-doped titanium dioxide is an effective photocatalyst*. Advanced Ceramics Report. International Newsletters. 2003. HighBeam Research. 29 Sep. 2015.
- [12] Greenwood, N. N. et al *Chemistry of the Elements, 2nd Edn*. Oxford: Butterworth-Heinemann , 1997
- [13] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Chapter 15: The group 15 elements* Inorganic Chemistry (3rd ed.). Pearson, 2008
- [14] Barceinas Sánchez et al *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES* CAPITULO 3: ORDENAMIENTO ATÓMICO DE LOS SÓLIDOS
- [15] Kittel, Charles *Introducción a la física del estado sólido* Reverte, 1995
- [16] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. "*Solid State Physics* . Harcourt: New York, 1976

- [17] Robert F. Pierret. *"Semiconductor Device Fundamentals"*.
Massachusetts, 1996
- [18] Egerton, Ray F. *"Physical principles of electron microscopy, An introduction to TEM, SEM and AEM"*
Springer, 2005.
- [19] Ian M. Watt. *"The Principles and Practice of Electron Microscopy"*
Cambridge University, 1997.
- [20] Sanchez Luis. *"Tema 6. Análisis térmico: TG y DTA, Departamento de química inorgánica e ingeniería química"*
Universidad de Cordoba, España, 2008.
- [21] Anthony R. West. *"Solid state chemistry and its applications."*
John wiley & jonhson, 1998
- [22] Dr. Valentín García Vázquez Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo *"BUAP"*

Trabajos presentados en congresos

- PRELIMINARY SURVEY OF THE KINETIC AND THERMODYNAMIC BEHAVIOR IN THE $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$, $x= 0.00, 0.15, 0.25$ AND 1.00 SYSTEM.
Caro I. Juárez Juárez, E. Chavira, A. Tejeda, D. Cabrero.
International Materials Research Congress IMRC XXI.
Cancún, Q. Roo, México, Agosto 11- 15, 2013. Póster.
- ANÁLISIS DE LA FASE AMORFA EN EL SISTEMA $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$, $X= 0.00, 0.15, 0.25, 1.00$.
C. I. Juárez, E. Chavira, A. Tejeda, D. Cabrero, G. González.
XII Reunión Mexicana de Física Teórica 2013.
Queretaro, Qro. MÉXICO. Octubre 13- 16, 2013. Póster.
- SYNTHESIS OF THE $Ba_{1-x}Na_xTi_2Sb_2O_Z$ SYSTEM WITH $X= 0.00, 0.15, 0.25$ AND 1.00, BY SOLID-STATE REACTION METHOD.
Carolina Juárez, E. Chavira, A. Tejeda, D. Cabrero, V. García-Vázquez, J. T. Elizalde Galindo.
APS March 2014. Denver, Col. USA. Marzo 3-7, 2014. Plática.

Apéndice

i) Termogramas

Los termogramas presentados en este trabajo fueron graficados directamente de los datos proporcionados por los archivos en txt de TGA.

Por lo que en esta sección se muestran los datos iniciales del documento txt para corroborar las condiciones de TGA.

```
CLOSED
Version 2.0
Language English
Run 1
RunSerial 290
Instrument SDT Q600 V8.3 Build 101
Module DSC-TGA Standard
InstSerial 0600-0428
Operator D. Cabrero
Sample BNTS15 SDT 10 Aire 06MAY13
Size 5.69700 mg
ProcName Ramp
Method Ramp
Comment Segunda muestra
Xcomment Pan: Alumina
Xcomment Gas1: Nitrogen 0.0 ml/min
Xcomment Gas2: Nitrogen 100.0 ml/min
Text
Exotherm Up
Kcell 0.956000
```

InstCalDate Weight: 2012-04-17 Time: 06:49:23 TempRange 200.03 to 1290.85 °C

CALIBRACION 2012 TGA SIN PESO N2 10C-min 50a1200(12-04-2012).001

InstCalDate Heat Flow: 2012-11-06 Time: 17:37:40 TempRange 200.03 to 1300.03 °C

InstCalDate DTA Baseline: 2012-04-17 Time: 15:05:41 TempRange 49.77 to 1291.46 °C

TempCal 1 pts 418.82 419.53

Controls Gas 2 Event OFF Sampling 0.5 sec/pt

AutoAnalysis Off

MacroFile

Nsig 7

Sig1 Time (min)

Sig2 Temperature (°C)

Sig3 Weight (mg)

Sig4 Heat Flow (mW)

Sig5 Temperature Difference (°C)

Sig6 Temperature Difference (μ V)

Sig7 Sample Purge Flow (mL/min)

Date 2013-05-06

Time 15:14:34

OrgMethod 1: Select gas 2

OrgMethod 2: Mass flow 100.00 mL/min

OrgMethod 3: Ramp 10.00 ° C/min to 900.00 °C