



BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

**Síntesis y caracterización del nano-compuesto $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})$
 $(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{4.55}$ mediante la ruta sol-gel vía acrilamida**

Tesis presentada al
Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de
Maestría en Ciencias

presentada por
Ing. Mario Alberto Domínguez Rovira

asesorado por:

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Puebla, Pue.
Diciembre 2013

Título: Síntesis y caracterización del nano-compuesto $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{4.55}$ mediante la ruta sol-gel vía acrilamida

Estudiante: Mario Alberto Domínguez Rovira

COMITÉ

Dr. Flores Desirena Benito
Presidente

Dr. Rubio Rosas Efraín
Secretario

Dr. Hernández Cocoltzi Gregorio
Vocal

Dr. Espinosa Rosales J. Eduardo
Suplente

Dr. Palomino Merino M. Rodolfo
Asesor

Dra. Chavira Martínez Elizabeth
Co-asesor

Resumen

Se usó el método sol-gel vía acrilamida para la síntesis de la nanocomposición estequiométrica $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{4.55}$. El comportamiento termodinámico de la nanocomposición fue determinado por un análisis DSC (sigla en inglés, Calorimetría Diferencial de Barrido), mediante el cual utilizamos las temperaturas a las cuales el material presente cambios termodinámicos (650 y 1000 °C).

Con estos análisis térmicos nos ayudamos para establecer las temperaturas del proceso de descomposición del material y esto fue comprobado mediante XRD (siglas en inglés, Difracción de Rayos X) y SEM (siglas en inglés, Microscopía Electrónica de Barrido).

Mediante al análisis de DRX, encontramos una mezcla de compuestos con diferentes fases cristalinas entre sí, y con las imágenes obtenidas del SEM, pudimos determinar el intervalo de tamaño de grano y varias morfologías.

Índice General

Resumen	1
Tabla de Figuras.....	3
Registro de Tablas	4
CAPITULO 1 - INTRODUCCIÓN.....	5
CAPITULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 Superconductividad.....	6
2.1.1 Propiedades elementales de los superconductores	6
2.1.2 El efecto Meissner	9
2.1.3 Óxidos YBCO	10
2.2 Técnicas de caracterización.....	11
2.2.1 Termogravimetría.....	11
2.2.1.1 Instrumentación	11
2.2.1.2 Preparación de la muestra.....	12
2.2.1.3 Interpretación de curvas	13
2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	14
2.2.2.1 Instrumentación	15
2.2.2.2 Preparación de la muestra.....	16
2.2.2.3 Interpretación de curvas	17
2.2.3 Absorbancia.....	17
2.2.3.1 Proceso para medir absorbancia	18
2.2.4 Difracción de Rayos X	19
2.2.4.1 Ley de Brägg	20
2.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido.....	21
CAPITULO 3 - SÍNTESIS	24
3.1 Reactivos y formulación química.....	24
3.2 Medición de reactivos	24
3.3 Disoluciones y proceso de gelación	25
3.4 Tratamiento térmico	26
CAPITULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	28
4.1 - Termogravimetría	28
4.2 Calorimetría diferencial de barrido	29
4.2.1 Asociación de fenómenos termodinámicos entre el TG y DSC.....	30
4.3 Absorbancia.....	31
4.4 Difracción de Rayos X	35
4.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	38
4.5.1 Espectrometría de Dispersión de Energía	40
4.6 Momento Magnético	44
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46

Anexo 1 – Artículo enviado al MRS13	47
Anexo 2 – Indexación de difractogramas para cada compuesto de las muestras tratadas a 650 °C/24h, 1000 °C/24h y 650 °C/120d.....	56

Tabla de Figuras

Figura 1 Gráfica de temperatura vs. resistencia en un material superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).....	8
Figura 2 Gráfica de corriente crítica de un material superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).....	8
Figura 3 Gráfica de la relación entre la temperatura y el campo magnético de un material superconductor tipo II.....	9
Figura 4 Comparación entre el estado normal y superconductor de un material.....	9
Figura 5 Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.....	12
Figura 6 Principales tipos de curvas termogravimétricas.....	13
Figura 7 Transiciones de fase de un termograma de DSC.....	17
Figura 8 Difracción de rayos X producida por un cristal.....	20
Figura 9 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	22
Figura 10 Gráfica de la pérdida de masa contra la temperatura.....	28
Figura 11 Gráfica del flujo calórico vs. temperatura.....	29
Figura 12 Comparación entre las transiciones de fase del análisis DSC y la pérdida de masa del análisis TG en función de la temperatura. Las líneas punteadas marcan los inicios de la transición de fase.....	31
Figura 13 Gráfica de absorbancia de 2 muestras y línea base.....	31
Figura 14 Conversión de longitud de onda.....	32
Figura 15 Conversión de longitud de onda.....	33
Figura 16 Conversión de longitud de onda.....	33
Figura 17 Absorbancia de muestra a 650 °C contra longitud de onda y electronvolts.....	34
Figura 18 Absorbancia de muestra a 1000 °C contra longitud de onda y electronvolts.....	34
Figura 19 DRX de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.....	35
Figura 20 DRX de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.....	36
Figura 21 DRX de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	36
Figura 22 Micrografía a 5,000x de muestra a 650 °C por 24 h.....	38
Figura 23 Micrografía a 10,000x de muestra a 650 °C por 24 h.....	38
Figura 24 Micrografía a 20,000x de muestra a 650 °C por 24 h.....	39
Figura 25 Micrografía a 2,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	39
Figura 26 Micrografía a 5,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	39
Figura 27 Micrografía a 10,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	39
Figura 28 Micrografía a 10,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	39
Figura 29 Micrografía a 15,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	39
Figura 30 Micrografía a 20,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.....	40
Figura 31 Micrografía a 10,000x de muestra a 650 °C por 120 d.....	40
Figura 32 Micrografía a 15,000x de muestra a 650 °C por 120 d.....	40
Figura 33 Micrografía a 20,000x de muestra a 650 °C por 120 d.....	40
Figura 34 Espectro de los elementos contenidos en la muestra a 650 °C por 24 h.....	41
Figura 35 Porcentaje de peso de cada elemento en la muestra a 650 °C por 24 h.....	41

Figura 36 Espectro de los elementos contenidos en la muestra a 1000 °C por 24 h.	42
Figura 37 Porcentaje de peso de cada elemento en la muestra a 1000 °C por 24 h.....	42
Figura 38 Espectro de los elementos contenidos en la muestra a 650 °C por 120 d.	43
Figura 39 Porcentaje de peso de cada elemento en la muestra a 650 °C por 120 d.....	43
Figura 40 Gráfica de momento magnético en unidades EMU.....	44
Figura 41 Indexación del compuesto BaCuO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.	56
Figura 42 Indexación del compuesto BaSO ₄ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.....	56
Figura 43 Indexación del compuesto Er ₂ O ₃ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.	57
Figura 44 Indexación del compuesto In ₂ CuO ₄ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.....	57
Figura 45 Indexación del compuesto Nd ₂ O ₃ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.	58
Figura 46 Indexación del compuesto PbO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.	58
Figura 47 Indexación del compuesto SnO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.	59
Figura 48 Indexación del compuesto BaCuO ₂ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.	59
Figura 49 Indexación del compuesto BaSO ₄ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.....	60
Figura 50 Indexación del compuesto Er ₂ O ₃ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.	60
Figura 51 Indexación del compuesto In ₂ Cu ₂ O ₅ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.....	61
Figura 52 Indexación del compuesto In ₂ CuO ₄ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.....	61
Figura 53 Indexación del compuesto PbO ₂ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.	62
Figura 54 Indexación del compuesto SnO ₂ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.	62
Figura 55 Indexación del compuesto BaCuO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	63
Figura 56 Indexación del compuesto BaSO ₄ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	63
Figura 57 Indexación del compuesto Er ₂ O ₃ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	64
Figura 58 Indexación del compuesto In ₂ Cu ₂ O ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	64
Figura 59 Indexación del compuesto In ₂ CuO ₄ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	65
Figura 60 Indexación del compuesto In ₂ O ₃ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	65
Figura 61 Indexación del compuesto Nd ₂ O ₃ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	66
Figura 62 Indexación del compuesto Nd ₆ O ₁₁ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	66
Figura 63 Indexación del compuesto NdCu ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.....	67
Figura 64 Indexación del compuesto PbO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	67
Figura 65 Indexación del compuesto SnO ₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.	68

Registro de Tablas

Tabla 1 Comportamiento de las curvas características de un termograma.....	14
Tabla 2 Pesos moleculares de sales metálicas.	25
Tabla 3 Cantidad de reactivos en gramos.	25
Tabla 4 Disoluciones.....	26
Tabla 5 Agentes geladores.....	26
Tabla 6 Transiciones de fase del material.....	30
Tabla 7 Descripción de los compuestos hallados en DRX.	37

CAPITULO 1 - INTRODUCCIÓN

Por superconductividad entendemos una propiedad de determinados materiales que por debajo de una temperatura crítica no ofrecen resistencia a la corriente eléctrica. En estas condiciones son capaces de transportar la energía eléctrica sin pérdidas o generar campos magnéticos inmensos.

El descubrimiento de la superconductividad es atribuido a Kammerlingh-Onnes en 1911, al notar que la resistencia eléctrica del mercurio sólido caía a un valor extremadamente pequeño cuando este se enfriaba por debajo de cierta temperatura, 4 K, a la que llamó temperatura crítica, lo cual le valió un premio Nobel.

En 1933, Meissner y Ochsenfeld descubrieron que cuando un material superconductor se enfría por debajo de su temperatura crítica en presencia de un campo magnético, este material expulsa todo el flujo magnético de su interior y se comporta como un diamagnético perfecto, a lo que se le llama Efecto Meissner. En 1987, se logró sintetizar un superconductor con base en un óxido complejo, conocido después por el sobrenombre de 1:2:3 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), el cual obtuvo la mayor temperatura crítica hasta entonces (92 K), creando un punto de partida para la siguiente generación de superconductores con base en un sistema de óxidos metálicos.

Las composiciones de tipo 1:2:3 (también conocidas como YBCO) cuentan con 2 fases, una superconductora y una magnética, la primera fase se logra al tener una estequiometría del tipo REBCO cuando RE (del inglés Rare Earth) se compone de Erbio, y la segunda fase se puede formar si la tierra rara es Neodimio, de igual manera el Indio, Estaño y Plomo ayudan en la fase magnética. La búsqueda de superconductores con cada vez más altas temperaturas críticas, generó la necesidad de usar nuevos métodos de síntesis que permitieran la distribución homogénea a escala nanométrica. Uno de estos métodos es el de síntesis por sol-gel, el cual aporta una calidad muy buena en la síntesis de óxidos metálicos debido a la pureza de los precursores usados.

La contribución de este trabajo es la síntesis de un óxido por reacción de sol-gel gelando con acrilamida para la obtención de cristales a escala nanométrica utilizando una mezcla de 8 elementos en relación estequiométrica con la composición propuesta. El proceso de síntesis por la ruta sol-gel vía acrilamida, es un método químico de fabricación para nanomateriales partiendo de las disoluciones de una mezcla de reactivos de la composición deseada. La adición de acrilamida acelerando la reacción de gelación para formar cadenas de polímeros a partir de este material en agua. Con el objeto de sintetizar un material con propiedades superconductoras y/o magnéticas, y/o ópticas. Posteriormente caracterizar el comportamiento termodinámico de la mezcla, con la finalidad de conocer las temperaturas de cambio de fase y poder realizar un tratamiento térmico, a las temperaturas indicadas en los termogramas y así finalmente analizar la estructura cristalina, impurezas, las propiedades superconductoras y/o magnéticas.

A continuación se describirán los Fundamentos teóricos en el Capítulo 2. El siguiente capítulo, el 3, detalla la síntesis del material en estudio. En el capítulo 4 se exponen los resultados y se discuten, para en el último capítulo, el 5, dar las conclusiones obtenidas en esta tesis.

CAPITULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Superconductividad

El fenómeno de superconductividad se descubrió en 1911 por Kammerlingh-Onnes y su alumno Gilles Holst. Encontraron que la resistencia eléctrica del mercurio sólido caía a un valor inconmensurablemente pequeño cuando se enfriaba por debajo de cierta temperatura, llamada temperatura crítica T_c . Kammerlingh-Onnes recibió un premio Nobel de física por esta descubierta en 1913.

Desde este año numerosos científicos intentaron descubrir el misterio de este fenómeno, que desafía los principios de la física. Durante el siglo XX se ha encontrado que muchos otros elementos y muchos compuestos se hacen superconductores con temperaturas críticas tan altas como 23°K , pero todos los materiales se hacen superconductores.

En 1933, Meissner y Oschnfeld encontraron que cuando se enfría una sustancia superconductora por debajo de su temperatura crítica en presencia de un campo magnético aplicado, expulsa todo el flujo magnético de su interior lo que significaba que un superconductor actúa como un material diamagnético perfecto.

Sin ninguna teoría, los investigadores debieron experimentar, casi al azar, diferentes aleaciones a base de titanio, de estroncio, de germanio, y de niobio. La pregunta de los orígenes de la superconductividad atormentaba a los científicos. En 1935, los hermanos London y en 1950, V. Ginzburg y L. Landau propusieron teorías incompletas pero poderosas. En 1957, apareció la teoría B.C.S. (de los nombres de sus investigadores: John Bardeen, Leon Cooper y John Schieffer) que describía, en partida, el principio fundamental de la superconductividad. El año 1986 fue muy importante en la historia de la superconductividad debido a la descubierta por ingenieros de IBM Zúrich (Suiza) de superconductores con temperaturas críticas muy altas, del orden de 34°K a 92°K . Estos descubiertos cuestionan sobre la legitimidad de la teoría B.C.S.

2.1.1 Propiedades elementales de los superconductores

Un material superconductor se caracteriza por su resistividad eléctrica cero, aplicarse corriente continua. La misma está queda definida por la Ley de Ohm como:

$$R = \frac{V}{I}$$

De esta ecuación se puede observar que el valor de la impedancia R y del Voltaje V son directamente proporcionales. Para hallar su valor, es posible realizar un circuito simple que consta de una fuente de corriente I en serie con un voltímetro y el material en cuestión. Si la medición del voltímetro es nula, significa que la resistencia es cero y la muestra está en el estado de superconductividad.

Sin embargo, un material puede ser superconductor debido a determinadas condiciones externas en las que se lo analice. Para entender cómo se logra llegar a esa “fase superconductiva”, es necesario analizar las distintas interacciones que se producen a nivel subatómico.

Al aplicarse una diferencia de potencial sobre un metal (que tienen cargas eléctricas libres), se produce un movimiento de portadores de cargas, conformando la corriente eléctrica. Al desplazarse por el material los electrones moviéndose a través un pesado entramado iónico van colisionando con impurezas de la red cristalina o con iones que se encuentran vibrando fuera de su posición de equilibrio, disipando energía en forma de calor absorbido por la malla. Como justamente la temperatura corresponde a una medida de las vibraciones mencionadas. Resulta natural esperar que al incrementar la temperatura tengamos un aumento de la resistencia eléctrica como consecuencia de una mayor cantidad de choques, favorecidos por el incremento de las vibraciones de los iones y por lo tanto de las imperfecciones de la red cristalina.

La situación es diferente en un superconductor. En un superconductor convencional, el fluido electrónico no puede ser resultado por electrones individuales. Así que consiste en un par de límites de electrones conocidos como los pares de Cooper. Estos pares son causados por una fuerza atractiva entre electrones desde el intercambio de fotones. Debido a la mecánica cuántica, el espectro de energías del fluido del par de Cooper se apodera de una energía de gap, significando una mínima energía ΔE que debe ser suministrada a fin de excitar el fluido. Es por eso, que si ΔE es mayor a la energía térmica del entramado, dado por kT donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, el fluido no será aislado por la malla. El par Cooper de fluidos es entonces un superfluido, que puede fluir sin disipar energía.

Analizando la dependencia de la temperatura y la resistencia, podemos concluir que al disminuir la temperatura, se reducirá la resistencia eléctrica. Según el modelo de Sommerfeld, el comportamiento del metal es similar al de los gases de electrones. Se esperaba entonces que al enfriar un material conductor, sus electrones tuvieran comportamientos similares a los observados para los gases, por lo que se esperaba que pudiera existir una temperatura por debajo de la cual se iban a condensar, formando un líquido de electrones y hasta eventualmente un sólido.

De esta manera, los electrones perderían movilidad y esto debería manifestarse como un fuerte incremento en la resistencia eléctrica por debajo de alguna temperatura crítica. Desde entonces se fueron utilizando distintos gases que en estado líquido podrían enfriar a la muestra a temperaturas cercanas a los 0 K. El holandés Kamerlingh Onnes logró comprobar la reducción de la resistividad a medida que disminuía la temperatura. En 1911, utilizando helio líquido como refrigerante, notó que a temperaturas cercanas a los 4 K la resistencia eléctrica de la muestra de mercurio (Hg), se hizo abruptamente cero.

Este fenómeno no ocurre en todos los metales. Por ejemplo, en determinados conductores como el cobre y la plata, las impurezas y otros defectos producen en las condiciones expuestas anteriormente, resistividad no nula.

De esta observación, es posible diseñar espirales de superconductores a las cuales puedan mantener corriente eléctrica sin voltaje aplicado. Experimentos han demostrado que corrientes en espirales superconductoras pueden persistir por años sin ninguna degradación medible.

Evidencia experimental, señala un tiempo de vida de la corriente de por lo menos 100,000 años. Estas supercorrientes de electrones que no disipan energía, no obedecen el “efecto Joule” de pérdida de energía por disipación de calor; creando también un potente campo magnético.

Debido a que la cantidad de electrones superconductores es finita, la cantidad de corriente que puede soportar el material es limitada. Por tanto, existe una corriente crítica a partir de la cual el material deja de ser superconductor y comienza a disipar energía. Un material vuelve superconductor cuando su temperatura es menor a una temperatura crítica T_c , que varía según el material.

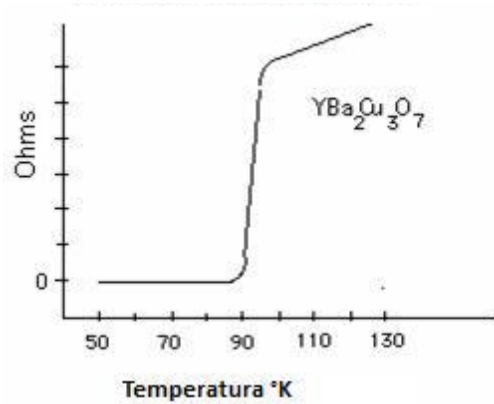


Figura 1 Gráfica de temperatura vs. resistencia en un material superconductor (YBa₂Cu₃O₇).

De la misma manera, si demasiado corriente atraviesa el superconductor, el material volverá al estado normal aunque está bajo de su temperatura crítica. El corriente crítica I_c es función de la temperatura: más el superconductor es frío, más podrá conducir grandes corrientes.

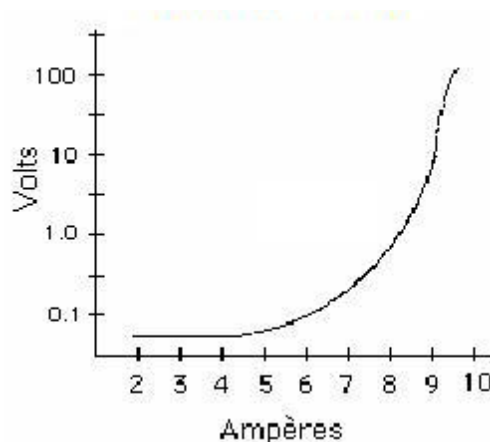


Figura 2 Gráfica de corriente crítica de un material superconductor (YBa₂Cu₃O₇).

Una corriente eléctrica atravesando un cable crea un campo magnético alrededor de ese. La fuerza del campo magnético aumenta a medida que el corriente en el cable aumenta. Como los superconductores pueden conducir fuertes corrientes sin pérdida de energía, son muy adaptados para crear fuertes campos magnéticos. Pero si el campo magnético H aumenta hasta un valor dado, el superconductor vuelve a su estado normal de conductividad. Este valor se llama el campo magnético H_c . Para cada superconductor, existe una zona de temperatura y de campo magnético para el cual el material es superconductor. El próximo esquema muestra la relación entre la temperatura y el campo magnético.

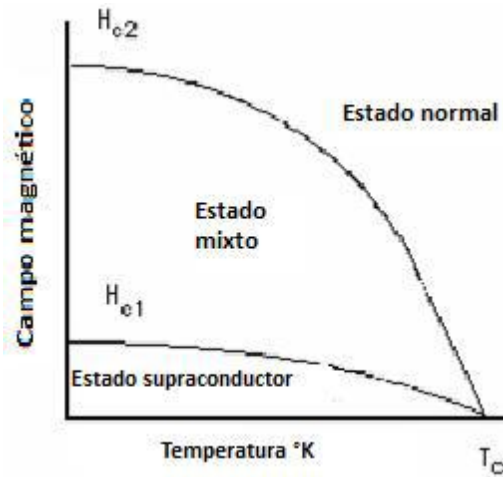


Figura 3 Gráfica de la relación entre la temperatura y el campo magnético de un material superconductor tipo II.

2.1.2 El efecto Meissner

En un material superconductor al ser expuesto a un campo magnético externo, el mismo penetra únicamente una pequeña distancia λ , llamada la penetración profunda London, decayendo exponencialmente a cero dentro de la masa del material. Esto es llamado el efecto Meissner y es una característica definida del superconductor.

A diferencia de un conductor, debido al efecto Meissner, un superconductor repele todo campo magnético y no los que están cambiando. Cuando el material es enfriado por debajo de la temperatura crítica, observaríamos la repulsión abrupta del campo magnético interno, el cual no se esperaría basándose en la Ley de Lenz's.

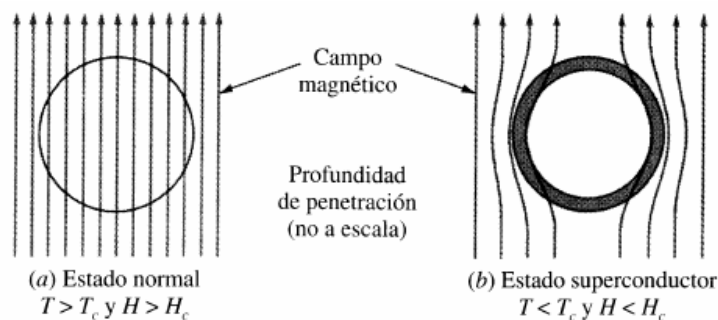


Figura 4 Comparación entre el estado normal y superconductor de un material.

Analíticamente, el campo magnético decae exponencialmente desde cualquier valor de la superficie según la siguiente ecuación explicada por los hermanos Fritz y Heinz London, quienes mostraron que la energía libre electromagnética provista en un superconductor es minimizada por: donde H es el campo magnético y λ es la penetración London.

Sin embargo, al igual que fue estudiado anteriormente con el campo eléctrico, el efecto desaparece cuando es aplicado un campo magnético grande. Es debido a esta falla, que los superconductores son clasificados en dos grupos. Cabe destacar que los distintos efectos que se producen, depende de la geometría del material. Si la superconductividad es abruptamente destruida cuando el campo aplicado supera un valor crítico H_c , pertenece al grupo denominado Tipo I de superconductores; mientras que si se obtiene una región intermedia en la cual el efecto Meissner no se cumple, pero tampoco desaparece abruptamente, el material pertenece al grupo denominado Tipo II de superconductores. En este grupo, es posible identificar dos valores críticos: H_{c1} y H_{c2} . Al aumentar el campo magnético se distingues tres regiones. La primera que es cuando el campo es menor a H_{c1} (en donde el comportamiento es el explicado anteriormente debido al efecto Meissner), cuando el campo es mayor que H_{c2} (en donde desaparece todo efecto superconductorivo) y por último, cuando el campo está entre los valores críticos H_{c1} y H_{c2} . En esta región, el comportamiento diamagnético no es uniformes en todo el material, por lo que éste tendrá algunos sectores superconductores y otros que no lo serán. Suele llamarse a ésta fase como “zona de vórtices” debido a que al penetrar líneas de campo y atravesar el material por sectores normales (no superconductores), se inducirán alrededor de éstos “loops” o vórtices de corrientes superconductoras.

Cuando dos líneas de campo atraviesen el material, las correspondientes zonas no superconductoras se van a repeler, debido a fuerzas de Lorentz, hasta que en el caso ideal se agrupen en un esquema de red, configurándose en general en arreglos triangulares, energéticamente más estables. [18]

2.1.3 Óxidos YBCO

En abril de 1986 (setenta y cinco años después del descubrimiento de la superconductividad en 1911), Georg Bednorz y Karl Müller, que trabaja en IBM en Zurich, descubrieron que ciertos óxidos semiconductores se convirtieron en superconductor a una temperatura relativamente alta. En particular, el óxido de lantano bario y cobre que se convierte en superconductor a 35 K. Se trata de un material de perovskita deficiente en oxígeno relacionada con el que resultó prometedor. En 1987, Bednorz y Müller recibieron conjuntamente el Premio Nobel de Física por su trabajo.

M.K. Wu y sus estudiantes graduados, Ashburn y Torng [19] de la Universidad de Alabama en Huntsville en 1987, y Paul Chu y sus estudiantes en la Universidad de Houston en 1987, descubrieron que el oxido de la forma YBCO tiene una T_c de 93 K. Las primeras muestras tuvieron una estequiometría $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$. Su trabajo dio lugar a una rápida sucesión de nuevos materiales superconductores de alta temperatura crítica, marcando el comienzo de una nueva era en la ciencia de los materiales y la química.

YBCO fue el primer material en un ser superconductor por encima de 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno líquido. Todos los materiales desarrollados antes de 1986 se hicieron sólo superconductores a temperaturas cercanas a los puntos de ebullición del helio líquido ($T_b = 4,2$ K) o hidrógeno líquido ($T_b = 20,28$ K), siendo el más alto el Nb₃Ge a 23 K. La importancia del descubrimiento de YBCO es la disminución del costo del refrigerante utilizado para enfriar el material por debajo de la temperatura crítica.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Termogravimetría

En un análisis termogravimétrico (TG) se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. En el caso dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada, normalmente de forma lineal con el tiempo, y en el caso isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente.

2.2.1.1 Instrumentación

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Las termobalanzas usadas son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. El comportamiento de la balanza se muestra en la Figura 5.

Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

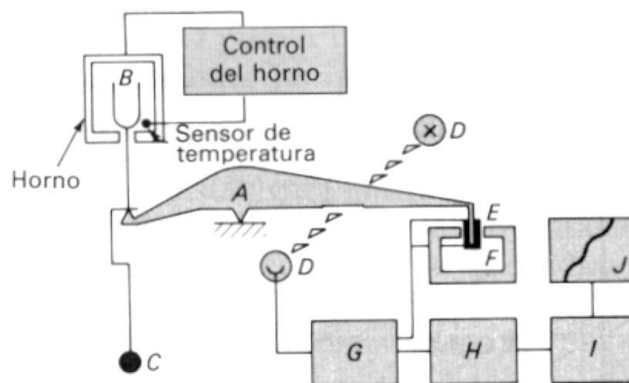


Figura 5 Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis.

2.2.1.2 Preparación de la muestra

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y errores de pesada que provienen de las terminaciones del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra.

Las termobalanzas modernas utilizan normalmente un ordenador para el control de la temperatura, el cual es capaz de comparar automáticamente el potencial de salida del termopar con una tabla que relaciona potenciales con temperaturas que se almacena en la memoria ROM.

El microordenador utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada para ajustar el potencial del calentador.

Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperaturas y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad típica de un programa concreto es de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ en todo el intervalo de operación del instrumento.

2.2.1.3 Interpretación de curvas

A partir de las curvas características de un termograma, se puede conocer el tipo de descomposición que sufre la muestra en función de la temperatura o el tiempo. La Figura 6 muestra las curvas que pueden ser halladas normalmente en un termograma.

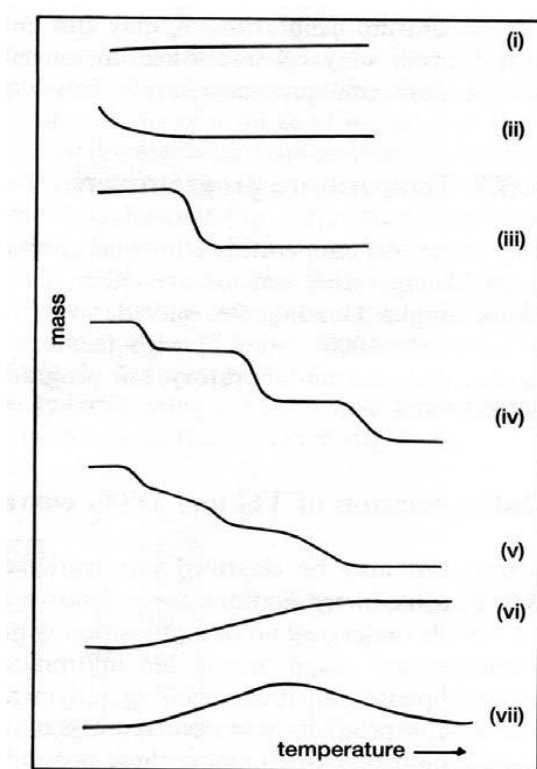


Figura 6 Principales tipos de curvas termogravimétricas.

La Tabla 1 señala las interpretaciones que se obtiene de cada comportamiento mostrado en la figura anterior.

Tipo de curva	Comportamiento
Tipo (i)	La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango 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.

Tabla 1 Comportamiento de las curvas características de un termograma

2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 650 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales y es por lo que, de aquí en adelante, nos centraremos fundamentalmente en transiciones térmicas en polímeros estudiadas por DSC.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

Cualquier reacción polimérica acompañada por un cambio entálpico puede ser seguida por DSC. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de polimerizaciones, especialmente en sistemas basados en resinas epoxi y monómeros acrílicos. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de calor de polimerización.

La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización. La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura.

Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

2.2.2.1 Instrumentación

Un calorímetro diferencial de barrido convencional consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC: i) DSC de potencia compensada y ii) DSC de flujo de calor. En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente.

En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, sólo nos centraremos en el primero por ser de uso más común.

El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p .

Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p)$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_p)$$

Donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas.

En DSC las temperaturas que se miden son las de las propias células metálicas donde se introducen ambas muestras. Esto hace que sea necesario un calibrado previo, que generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Aunque los principios básicos en los que se basa esta técnica son muy sencillos, sin embargo, existen muchas variables que deben tenerse siempre muy presentes y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se muestran a continuación:

- i. De tipo instrumental
 - Velocidad de calentamiento (enfriamiento)
 - Geometría de las células
 - Tipo de sensor de temperatura
 - Tipo de registro del termograma
- ii. De la muestra
 - Tamaño de la muestra
 - Grado de división de la muestra
 - Empaquetamiento
 - Control atmósfera ambiente
 - Tratamiento previo

2.2.2.2 Preparación de la muestra

Las muestras se cargan en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad entre 10 – 50 μ l. Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo. Existen casos en los que las cápsulas de aluminio no se sellan o bien se utilizan tapas especiales de cuarzo o de oro y platino en aquellos casos en que se detecten interacciones no deseables entre la sustancia problema y la superficie de la cápsula de aluminio.

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma. No obstante, la cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida. En muchos casos, debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Para mejorar la conductividad térmica de la muestra se emplean tapas de platino sobre los pocillos. En el pocillo de referencia se suele colocar una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar. [17]

2.2.2.3 Interpretación de curvas

A partir de las curvas presentadas en el termograma, se puede conocer el tipo de comportamiento que presenta el material. La Figura 7 muestra las transiciones de fase que puede presentar un termograma de DSC.

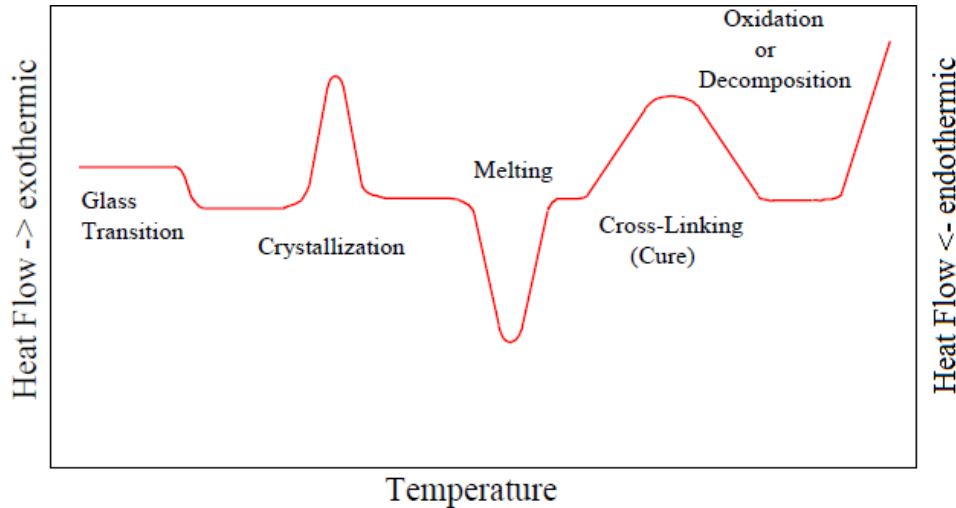


Figura 7 Transiciones de fase de un termograma de DSC.

2.2.3 Absorbancia

El método más simple para probar la estructura de bandas en un material es con la medición del espectro de absorbancia. En este proceso, un fotón con una energía conocida, excita a un electrón de un nivel de menor energía a uno mayor. En sí, el proceso de absorbancia de un material, es una relación logarítmica entre la radiación absorbida por el material contra la transmitida a través de él.

La absorbancia esta expresada en términos del coeficiente $\alpha(h\nu)$, el cual está definido como la relación del decremento de la intensidad de la luz $L(h\nu)$ a través de su vía de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}$$

donde $\alpha(h\nu)$ es un coeficiente definido como la tasa de decremento de la intensidad de luz y $L(h\nu)$ el medio a través del cual viaja la luz. También se puede expresar la absorbancia como:

$$A_\lambda = \log_{10}(I_0/I_1)$$

siendo A_λ es la absorbancia a cierta longitud de onda (λ), I_1 es la intensidad de la radiación que pasa a través del material y I_0 es la intensidad de la radiación antes de que esta pase por el material.

En términos generales, la absorción se refiere a un proceso físico de absorción de la luz, mientras que la absorbancia se refiere a una cantidad matemática.

La cantidad de luz transmitida a través del material disminuye exponencialmente conforme avanza por el material, y puesto que la absorbancia es medida en base logarítmica, es directamente proporcional al grosor del material y a la concentración del material. [15]

Para medir el espectro de absorción de un material, es necesario usar un monocromador, que selecciona un ancho de banda $\Delta\lambda$ de longitudes de onda de una fuente de radiación. Es importante recalcar que un monocromador y un espectrómetro son la misma herramienta, pero usada de manera diferente; si se coloca el instrumento entre la muestra y el detector se le conoce como espectrómetro, pero si se coloca entre la fuente de radiación y la muestra, es un monocromador.

En un monocromador, la longitud de onda deseada se selecciona en base a la posición de la rendija de salida con respecto al espectro dispersado. Para medidas de absorción lo mejor es colocar la muestra en la rendija de salida del instrumento para evitar la excitación simultánea de procesos que ocurren a diferentes longitudes de onda de las de interés. Por ejemplo, con un espectro amplio de iluminación se pueden formar pares de huecos electrónicos en los niveles de energía más altos y recombinar los fotones emitidos en niveles más bajos de energía, enmascarando el proceso de absorción.

Dependiendo de la resolución deseada y la región espectral de interés, puede ser necesario el uso de un prisma, una rejilla, 2 primas en serie, 2 rejillas en serie, o una combinación de prismas y rejillas. De igual forma, la fuente de radiación debe ser seleccionada dependiendo el rango espectral deseado; para el espectro infrarrojo es necesario un globo incandescente (del inglés “glowbar”, que es un barra de carburo de silicio calentada eléctricamente de 1000 a 1650 °C, y que al ser colocado con un filtro de interferencia variable descendiente emite radiación de una longitud de onda desde 4 a 15 μm); para la región del visible, una lámpara de filamento de tungsteno; para el rango del ultravioleta se usa una lámpara de descarga (dispositivo de iluminación que consiste en un recipiente transparente dentro del cual se energiza un gas por una tensión aplicada que lo hace brillar), y para rangos mayores al ultravioleta, es necesario encerrar todo el sistema y someterlo a vacío para prevenir la absorción de UV por causa del aire.

Una vez posicionada la celda, se puede tomar la medición de la absorbancia del material, lo cual arroja una gráfica de la absorbancia contra la longitud de onda en nanómetros, la cual representa la absorción del material a diferentes longitudes de onda en el rango del visible. [15]

2.2.3.1 Proceso para medir absorbancia

El primer paso es preparar las muestras a medir, puesto que son polvos, se debe considerar que se encuentren perfectamente molidas para asegurar un tamaño de grano constante. Mientras se hace esto, es recomendable calibrar la medición tomando la línea base con una película delgada de TiO_2 , siendo este el material más blanco que se conoce.

La muestra a medir debe colocarse en una celda especial para medir polvos, compactándola firmemente contra el fondo, para así no dejar espacios sin material que puedan modificar el resultado. Una vez hecho eso, se coloca la celda en la rendija de la esfera de integración, que es un componente óptico consistente en un cascaron hueco cuyo interior está recubierto con una película blanca reflectora, con pequeños orificios como puertos de entrada y salida, uno para la entrada del haz de luz y el otro para colocar un fotodetector; su propiedad más importante es su propiedad dispersora, haciendo que los rayos de luz que inciden sobre cualquier punto de la esfera sean distribuidos uniformemente a todos los puntos, de este modo se puede medir la absorbancia del material sin la falta de precisión causada por las características direccionales de la fuente.

2.2.4 Difracción de Rayos X

La difracción de RX es la técnica más poderosa actualmente disponible para estudiar la estructura de grandes moléculas. Como es de esperar, una técnica que puede proporcionar tantos detalles estructurales, debe ser relativamente compleja. Dado a esto, los átomos son tratados como si fueran estáticos, es decir, sin movimiento, aunque en el cristal haya un movimiento apreciable a temperaturas finitas. Los cristales son tratados como ordenamientos perfectos, incluso sabiendo que el orden solo alcanza dominios locales. La radiación X es tratada como monocromática, aunque en la práctica se usa una distribución de longitudes de onda.

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

La mayor limitación de este método es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos in vivo, a sistemas amorfos o a gases. En algunos casos, los rayos X pueden romper los enlaces químicos que mantienen la integridad estructural, lo que resulta en un modelo distorsionado de la molécula estudiada. Este problema afecta especialmente a los materiales de interés biológico.

La difracción se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante. Cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de miles de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen

lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

2.2.4.1 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa del átomo de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa del átomo donde, de nuevo, una fracción es dispersada pasa, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 8).

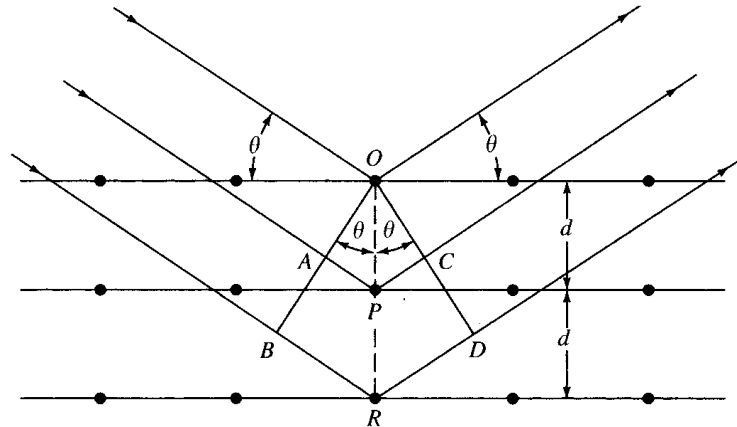


Figura 8 Difracción de rayos X producida por un cristal.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 8. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin \theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son

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

A la ecuación anterior se le llama *ecuación de Bragg* y es de vital importancia. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}.$$

Para todo los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. [17]

2.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido

En un microscopio electrónico de barrido (SEM) se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas esas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: 1) electrones dispersados y secundarios, en los que se fundamenta el SEM y 2) la emisión de rayos X, que se utiliza para el análisis con microsonda de electrones.

En la figura 9, se muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido en conjunto con una microsonda electrónica de barrido. Se puede observar que se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda usa un detector de rayos X.

Como se muestra en la Figura 9, los sistemas de lentes de condensado magnético y objetivo magnético, sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que pueden constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivos y estas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. Una lente particular característica es cilíndrica y simétrica con una altura entre 10 y 15 cm.

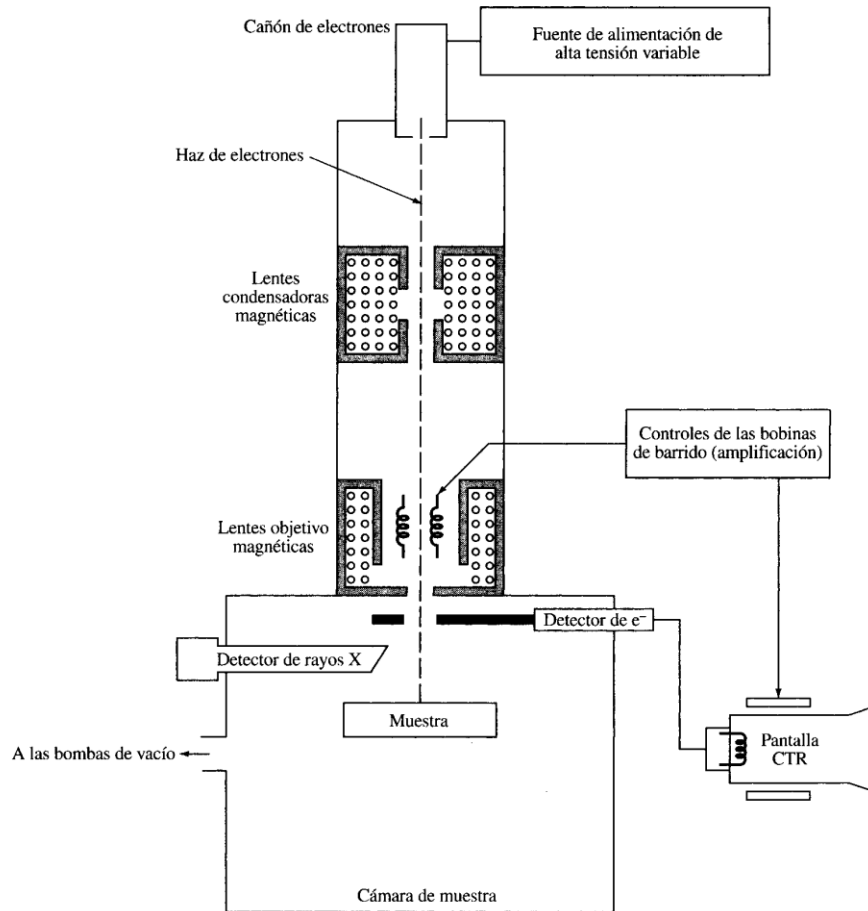


Figura 9 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y . El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas, el haz de electrones se mueve describiendo una línea recta a lo largo de la muestra y entonces regresa a su posición inicial.

Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas x . Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. Las señales que llegan a las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una localización muy reproducibles del haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada en forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones x e y del haz. Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones x e y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite

controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida en una posición particular n la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT. El aumento (M) alcanzado en la imagen SEM viene dado por:

$$M = W/w$$

donde W es la anchura de la pantalla CRT y w es la anchura de una única línea de barrido a lo largo de la muestra. Puesto que W es constante, el aumento crece al disminuir w . La relación inversa entre el aumento y la anchura del barrido en la muestra implica que si un haz de electrones fuera focalizado en un punto infinitamente pequeño podría proporcionar un aumento prácticamente infinito.

Un tercer efecto del bombardeo de electrones sobre un sólido es la obtención de fotones de rayos X. Tanto los espectros de líneas característicos como el espectro continuo de rayos X son producidos y emitidos desde la superficie de la muestra. Esta radiación constituye el fundamento de la microsonda de electrones.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopia de electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

CAPITULO 3 - SÍNTESIS

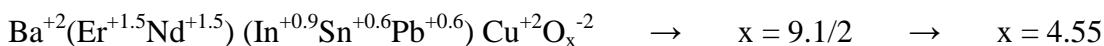
En esta sección se describe a detalle el procedimiento por el cual se realizó la síntesis de la composición Ba (Er_{0.5}Nd_{0.5}) (In_{0.3}Sn_{0.3}Pb_{0.3}) CuO_{4.55} utilizando la técnica de sol-gel usando acrilamida como agente gelador.

3.1 Reactivos y formulación química

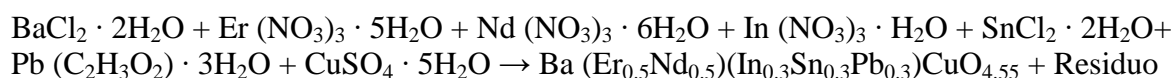
Los reactivos utilizados para la síntesis se muestran a continuación:

- Cloruro de Bario Dihidratado (BaCl₂ · 2H₂O) (Aldrich, 99%)
- Nitrato de Erblio (III) Pentahidratado (Er(NO₃)₃ · 5H₂O) (Aldrich, 99.9%)
- Nitrato de Neodimio (III) Hexahidratado (Nd(NO₃)₃ · 6H₂O) (Aldrich, 99.9%)
- Nitrato de Indio (III) Hidratado (In(NO₃)₃ · H₂O) (Aldrich, 99.99%)
- Cloruro de Estaño (II) Dihidratado (SnCl₂ · 2H₂O) (Aldrich, 98%)
- Acetato de Plomo (II) Trihidratado (Pb(C₂H₃O₂)₂ · 3H₂O) (J. T. Barker, 99.5%)
- Sulfato de Cobre (II) Pentahidratado (CuSO₄ · 5H₂O) (J. T. Barker, 98%)

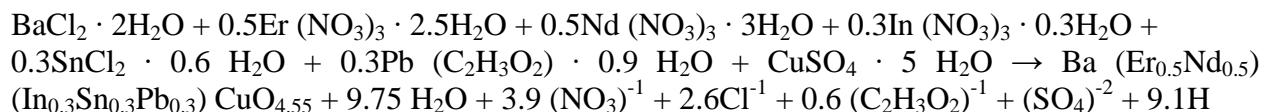
Para facilitar la formación de los soles, en la reacción química se utilizaron sales solubles en agua, por lo cual es necesario realizar un balance de átomos de Oxígeno:



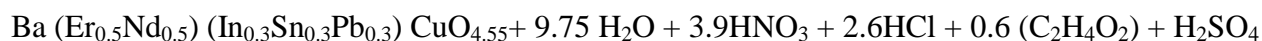
Ahora se realiza la reacción estequiométrica:



Partiendo de la composición que se espera obtener, añadimos los coeficientes para equilibrar la ecuación:

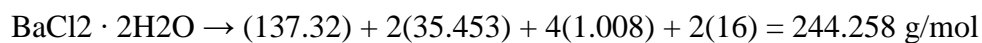


Entonces la fórmula química resultante es:



3.2 Medición de reactivos

Se obtienen los pesos moleculares de los reactivos y de la composición química propuesta de la siguiente manera:



$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244.258 g/mol
$0.5[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	221.68 g/mol
$0.5[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	219.178 g/mol
$0.3[\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	95.65623 g/mol
$0.3[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	67.6944 g/mol
$0.3[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	113.8 g/mol
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.691 g/mol
ΣP_M	1211.959 g/mol

Tabla 2 Pesos moleculares de sales metálicas.

Una vez obtenidos los pesos moleculares, se obtuvieron las cantidades estequiométricas de reactivo necesarias para realizar la reacción. En nuestro caso, se propuso obtener 2 g de material total, puesto que gracias a la acrilamida aumenta en gran medida el volumen. Para realizar lo anterior, se usa la siguiente relación:

$$\text{Cantidad de reactivo} = (2\text{g}) * (P_M \text{ Reactivo}) / (P_M \text{ Formula})$$

$$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = (2\text{g}) * (244.258 \text{ g/mol}) / (1211.959 \text{ g/mol}) = 0.4030 \text{ g}$$

$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.4030 g
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.36582 g
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36.169 g
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.15785 g
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.11171 g
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.18779 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.412045 g
ΣP_M	2 g

Tabla 3 Cantidad de reactivos en gramos.

3.3 Disoluciones y proceso de gelación

Después de ser pesados todos los reactivos conforme a la tabla anterior, se procedió a disolverlos en agua, puesto que todos son solubles en este disolvente. Durante el proceso de disolución, se comenzó con un volumen arbitrario de 30 mL, agregando más solvente según fuera necesario. Las disoluciones se llevaron a cabo en vasos de precipitado sobre una parrilla de agitación.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1110 mL	385 °C	1000 rpm
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 mL	T amb.	Manual
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 mL	T amb.	Manual
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30 mL	T amb.	Manual
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 mL	385 °C	1000 rpm

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80 mL	385 °C	1000 rpm
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	90 mL	385 °C	1000 rpm

Tabla 4 Disoluciones.

Al haber realizado todas las disoluciones por separado, estas se mezclaron en un vaso de precipitado con capacidad de 2 L. El volumen final de la mezcla de las disoluciones es de 450 mL con un pH de 4. El vaso de precipitado se coloca sobre una parrilla de agitación a 400 °C y 1100 rpm, al cual, posteriormente se le adiciona la acrilamida para comenzar el proceso de gelación. A continuación se muestra una tabla de los agentes geladores que se adicionaron a la disolución.

Reactivo	Formula	Cantidad
Acrylamide	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$	45 g
N,N'-Methylenebis (acrylamide)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	4.5 g
α,α' -Azodiisobutyramidine dihydrochloride	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$	4.5 g

Tabla 5 Agentes geladores.

En primera instancia se agrega la acrilamida (la cual creará las cadenas de polímeros) en pequeñas cantidades a ritmo constante. Una vez terminado de introducir a la disolución la acrilamida, se procede a adicionar la N,N' de la misma manera que la acrilamida (el cual es un agente entre-cruzante, que es quien se encarga de crear una estructura reticulada en el gel). Para analizar se agrega el α,α' , que es el reactivo que acelera el proceso de formación del gel.

A pocos segundos de agregar el último reactivo, 2 a 3 segundos, la disolución tiene una reacción violenta de crecimiento, y una vez completa esa reacción, se procede a retirar el vaso de precipitado de la parrilla de agitación y se deja enfriar.

3.4 Tratamiento térmico

Una vez que la composición estuvo complementemente gelada, se procedió a realizar el tratamiento térmico en un horno modelo 62700 Furnace, de la marca Thermolyne (± 10 °C).

En primera instancia, se depositaron aproximadamente 30 mL de gel en vasos de precipitados de Pyrex, los cuales fungieron como crisoles para el tratamiento térmico a temperaturas menores de 650 °C.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rampa de temperatura (°C/min)
200	1	1
300	1	1
400	1	1
650	6	1
650	24	1
1000	24	1

Tabla 5. Datos del tratamiento térmico.

Las temperaturas usadas fueron tomadas en cuenta a partir del análisis termogravimétrico, el cual muestra un cambio de fase en las temperaturas cercanas a 400, 650 y 1100 °C, sin embargo, por las capacidades del horno, no fue posible llegar a una temperatura mayor a 1000 °C. Se usó un tiempo de una hora a bajas temperaturas para poder observar los cambios termodinámicos que sufría el material en las primeras etapas de la descomposición, para posteriormente usar tiempos más amplios (6 y 24 h) en las temperaturas que consideramos críticas (650 y 1000 °C), para poder observar los cambios en la estructura cristalina y fases del material, así como también buscar la descomposición total de los reactivos iniciales, sin la evaporación de alguno de los reactivos utilizados para el proceso de reacción.

Posteriormente se continuó el tratamiento térmico de la muestra de 650 °C por 24 h, esto debido a que se noto que en la muestra tratada a 1000 °C por 24 h hubo una pérdida de material a través de filtración en el crisol, lo cual impide una identificación correcta de todas las fases que pudieran existir en el material. Debido a la cinética lenta de reacción de algunos compuestos en el material, se propuso una temperatura de 650 °C, pues en esta no hubo perdida de material, y también se planteo un tiempo considerablemente más elevado para aumentar la posibilidad de que se evaporen los reactivos iniciales restantes, así como también dar más tiempo a que se formen óxidos más complejos.

CAPITULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 - Termogravimetría

El análisis termogravimétrico nos brinda una gráfica donde esta tabulada la información de la pérdida del porcentaje de masa en función de la temperatura, como se puede apreciar en la Figura 10.

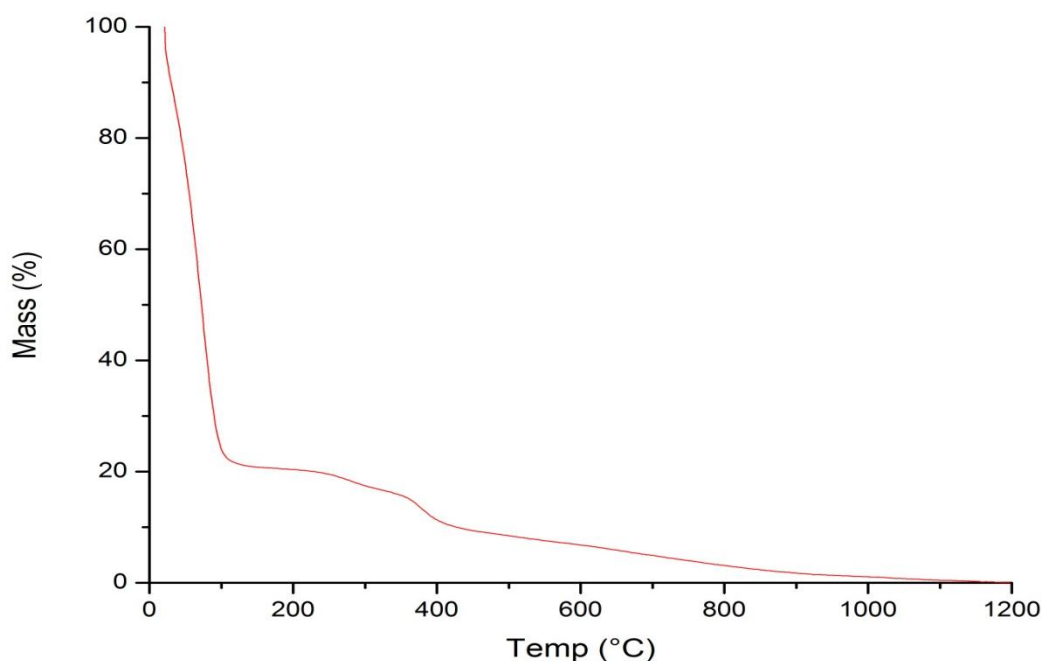


Figura 10 Gráfica de la pérdida de masa contra la temperatura.

Comparando el termograma de la figura anterior, con las curvas características mostradas en la Figura 6, se puede analizar el comportamiento presentado por la muestra, en base a las interpretaciones de la Tabla 1.

Se puede notar que la curva del termograma presenta una rápida pérdida de masa inicial, aproximadamente hasta los 100 °C, donde se puede suponer que se pierde el agua superficial y los ácidos que forman parte de los residuos (Tipo ii). Se puede notar que en la mayoría de los ácidos, es posible que el radical hidroxilo se libere debido a la reacción de descomposición, dejando óxidos como residuo.

A partir de los 200 °C hasta cerca de los 400 °C, se presenta una descomposición de reactivos multietapa con intermedios relativamente estables (Tipo v). En esta etapa se puede suponer que los óxidos formados a partir de la descomposición de los ácidos, comienzan a descomponerse también, dejando solo los reactivos que forman parte de la fórmula deseada.

A partir de los 400 °C, se nota una disminución casi uniforme de la masa, lo cual indica que los reactivos restantes comienzan a reestructurarse a medida que se funden, formando la composición deseada, evaporando el resto de los residuos, lo cual se ve corroborado por XRD.

4.2 Calorimetría diferencial de barrido

El análisis DSC nos brinda una gráfica de la variación de la entalpía, tabulando la información del flujo calórico contra la temperatura, como se puede observar en la Figura 11.

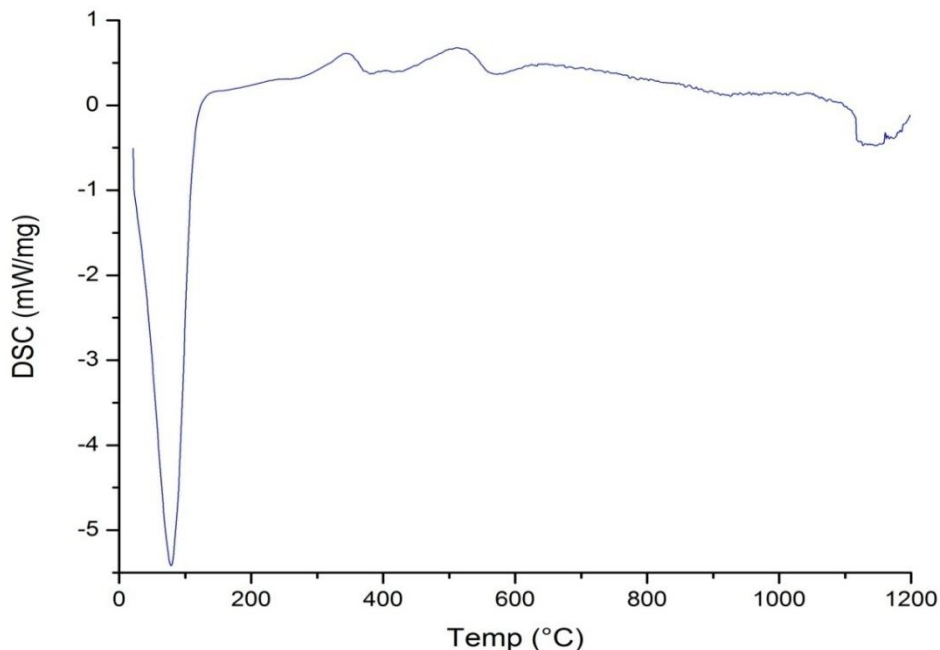


Figura 11 Gráfica del flujo calórico vs. temperatura.

Comparando las curvas del termograma vs. las transiciones de fase de la Figura 7, podemos observar que hay varias transiciones en el material. Las curvas negativas indican que tiene lugar una reacción endotérmica, en la cual hay un proceso de absorción de energía o un aumento de la entalpía, mientras que las curvas positivas indican que se lleva a cabo una reacción exotérmica, el cual es un proceso de liberación de energía en forma de luz o de calor. Este es un comportamiento característico de algunos ácidos o bases que se forman en las reacciones, así como la descomposición del material orgánico.

Cerca de los 80 °C, hay una curva negativa bastante significativa, la cual indica que tiene lugar un proceso de evaporación que requiere una gran cantidad de energía para llevarse a cabo, (5.42 mW/mg).

La siguiente transición de fase tiene lugar cerca de 350 °C, en la cual hay un proceso de reticulación o formación de nuevas estructuras, en el cual se lleva a cabo la formación de una red tridimensional formada por la unión de las diferentes cadenas poliméricas homogéneas. Una reacción similar se lleva a cabo alrededor de los 400, 510 y 620 °C.

A partir de 800 °C, comienza un proceso de descomposición y formación de diferentes estructuras cristalina, lo cual continúa hasta cerca de 920 °C, donde comienza a estabilizarse. Esta estabilidad permanece semiconstante cerca de los 1100 °C, donde las mediciones se tornan erráticas, mostrando una nueva transición de fase de descomposición, sin embargo, comparando

con los resultados obtenidos del termogravimétrico, podemos observar que a esa temperatura, la cantidad de material restante es ínfima con respecto al resto de la medición, por lo que podemos suponer que esa nueva transición de fase, es debida a errores de medición por falta de material.

En la Tabla 6, podemos observar las temperaturas a las que ocurrieron las transiciones de fase, así como el tipo de reacción que se lleva a cabo durante estas y el flujo calórico necesario para realizarlas.

Temperatura	Proceso	Tipo de reacción	Flujo calórico
78 °C	Evaporación	Endotérmica	5.42 mW/mg
346 °C	Reticulación	Exotérmica	0.61 mW/mg
400 °C	Reticulación	Exotérmica	0.41 mW/mg
510 °C	Reticulación	Exotérmica	0.68 mW/mg
620 °C	Reticulación	Exotérmica	0.46 mW/mg
800 °C	Descomposición	Endotérmica	0.30 mW/mg

Tabla 6 Transiciones de fase del material.

4.2.1 Asociación de fenómenos termodinámicos entre el TG y DSC.

Del análisis TG podemos notar que la mayor pérdida de masa se dio cerca de los 100 °C, lo cual se puede constatar con el resultado del análisis DSC, donde a 78 °C se lleva a cabo un proceso endotérmico, lo cual indica que se requiere una gran cantidad de trabajo para llevar hasta el punto de ebullición los primeros compuestos que serán evaporados.

Después de realizar este proceso, el sistema comienza a absorber energía del medio para realizar los procesos de descomposición por etapas mostrados en el análisis TG. Una vez finalizado esto, se llevan a cabo una serie de reticulaciones en el material, donde hay expulsiones y absorciones de energía calórica, lo que conlleva una disminución constante de la masa del material.

Esto indica que se está llevando a cabo una reestructuración de la red cristalina en el material debido a la fusión de compuestos (aquí se llevan a cabo las liberaciones de energía) y la evaporación de los elementos que han alcanzado su punto de ebullición (óxidos derivados de los ácidos).

Al estabilizarse la energía del sistema, se puede notar que la pérdida de masa se vuelve muy tenue, hasta que se llega a la descomposición total del material, lo cual está constatado en la última transición de fase del análisis DSC.

La Figura 12 muestra las comparaciones hechas entre las transiciones de fase y la pérdida de masa del material. Las líneas punteadas separan las transiciones de fase para realizar la comparación entre ambos análisis.

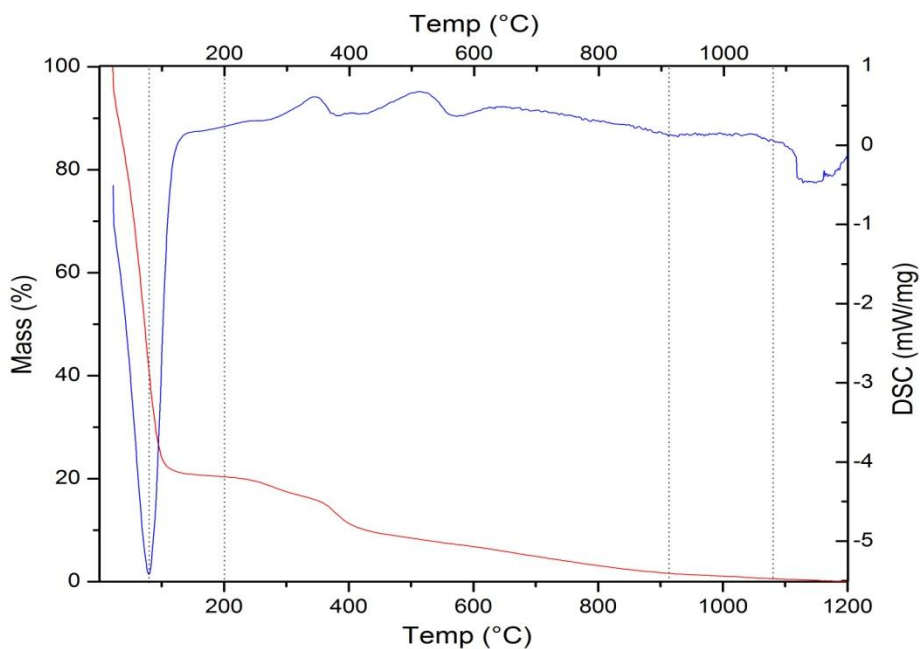


Figura 12 Comparación entre las transiciones de fase del análisis DSC y la pérdida de masa del análisis TG en función de la temperatura. Las líneas punteadas marcan los inicios de la transición de fase.

4.3 Absorbancia

Se tomaron 10 mediciones de cada muestra para asegurar la veracidad de la medición, y se midieron 2 muestras (650 y 1000 °C). A continuación se muestra la gráfica de los resultados de la absorbancia (Figura 13).

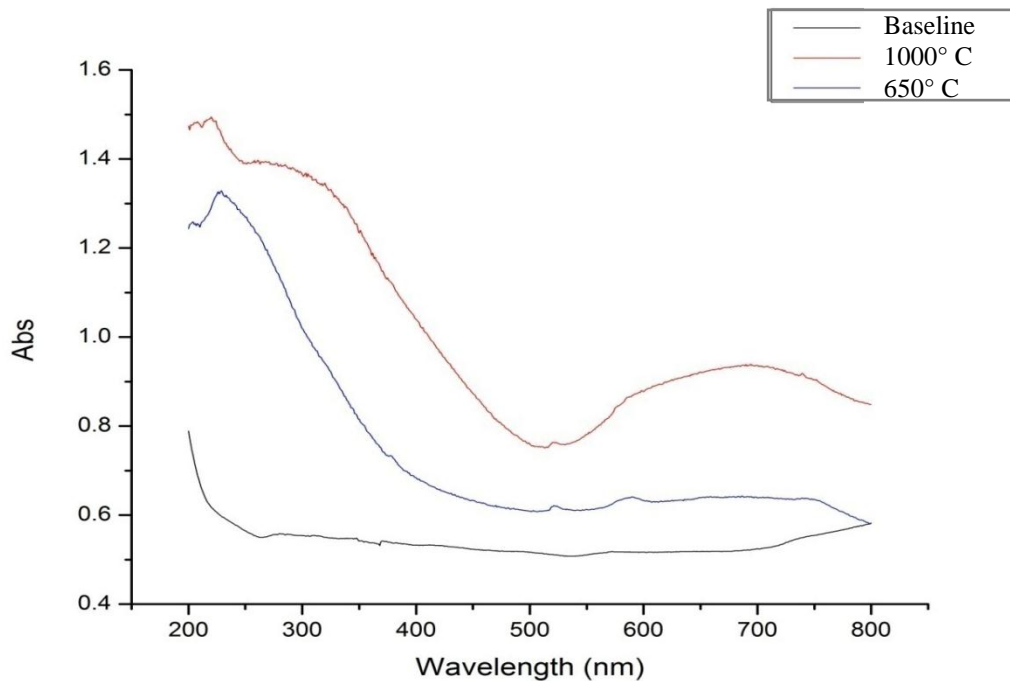


Figura 13 Gráfica de absorbancia de 2 muestras y línea base.

Una vez que se tienen los datos de la absorbancia, se procede a obtener la absorción de banda directa e indirecta de las muestras para conocer su Band gap o Ancho de Banda Prohibido, el cual es un intervalo de energía en un sólido donde no pueden existir estados electrónicos. Generalmente se refiere a una energía hallada entre la banda de valencia (nivel orbital del cual los electrones pueden ser liberados) y la banda de conducción (siguiente nivel orbital al cual brinca el electrón libre) en semiconductores y aislantes. Esta energía es la necesaria para liberar a un electrón del último nivel orbital, convirtiéndolo en una carga libre y permitiéndole moverse libre a través del sólido, y cuando un grupo de electrones circulan en el mismo sentido, dan como resultado la conductividad eléctrica en el material. Entre más pequeño el band gap, mejor conducción eléctrica presenta.

Se le conoce como absorción de banda directa cuando el momento de los electrones y los hoyos es el mismo tanto en la banda de valencia como en la de conducción, de este modo un electrón puede emitir directamente un fotón. Por el contrario, en la banda indirecta, el fotón no puede ser emitido puesto que el electrón debe pasar a un estado intermedio y transferir el momento a la red cristalina.

Para obtener la banda directa e indirecta, haremos uso del software de análisis de datos “OriginPro 8”, en el cual ingresamos los datos obtenidos del monocromador para poder manipularlos y obtener las bandas. Lo primero que se requiere hacer es convertir la longitud de onda de nanómetros a electronvolts como se muestra en la Figura 14.

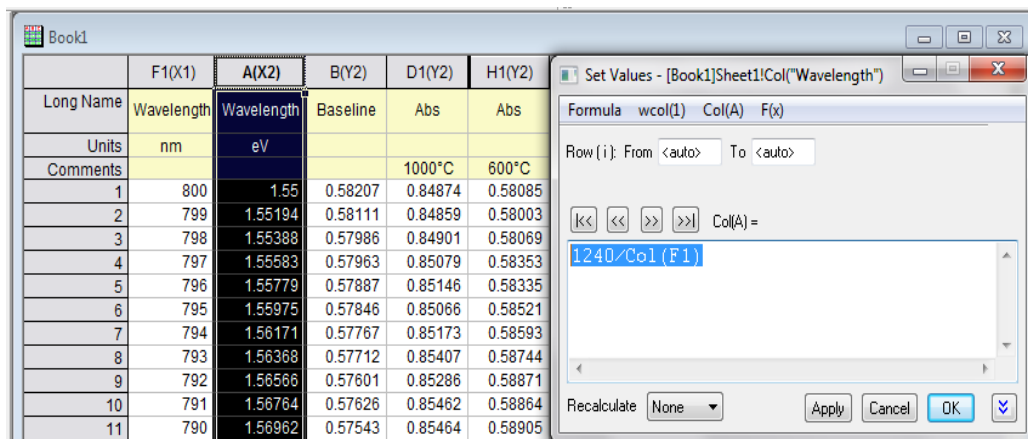


Figura 14 Conversión de longitud de onda.

Para obtener la absorción de banda directa, es necesario elevar al cuadrado los valores de absorbancia obtenidos del monocromador (Figura 15). Mientras que para la absorción de banda indirecta se debe sacar la raíz cuadrada (Figura 16).

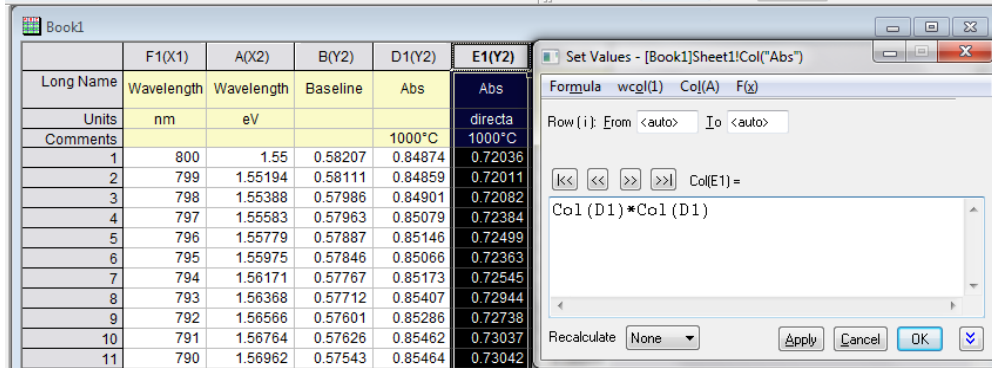


Figura 15 Conversión de longitud de onda.

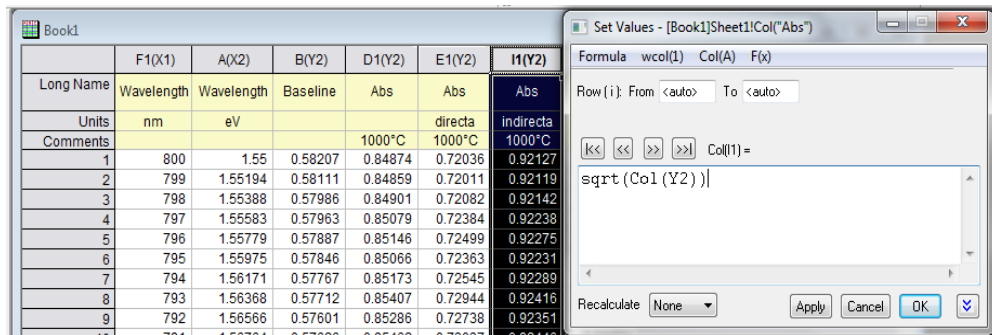


Figura 16 Conversión de longitud de onda.

Se realizan las mismas operaciones para la otra muestra y se grafican en base a la longitud de onda en electronvolts contra la banda directa o indirecta según sea el caso. Se realiza un análisis de ajuste lineal a cada una de las gráficas, realizándolo en la parte más recta de la curva, siendo esa la pendiente que dará origen al band gap.

El análisis arrojará 2 valores importantes, siendo estos la pendiente y la intercepción. Mediante la ecuación de la recta podemos obtener el valor del gap haciendo $y = 0$, permitiendo así conocer la intercepción con el eje X, que nos dará a conocer el valor del band gap. A continuación se muestra el desarrollo:

$$Y = a + bx, \quad \text{si } Y = 0 \rightarrow a + bx = 0 \rightarrow x = -\frac{a}{b}$$

En las Figuras 17 y 18, se observan las gráficas de la muestras tratadas a 650 y 1000 °C con banda directa, a las cuales se les aplicó el análisis de ajuste lineal para obtener los datos de la intercepción y la pendiente, para posteriormente calcular el Gap en electronvolts y nanómetros (en la sección GAP del recuadro de información de la gráfica). Para la muestra a 650 °C, se observa un GAP de 2.86 eV, y para la muestra a 1000 °C, un GAP de 2 eV. Por lo anterior, se puede decir que el material tratado a 1000 °C tiene mejores propiedades conductoras que el tratado a 650 °C.

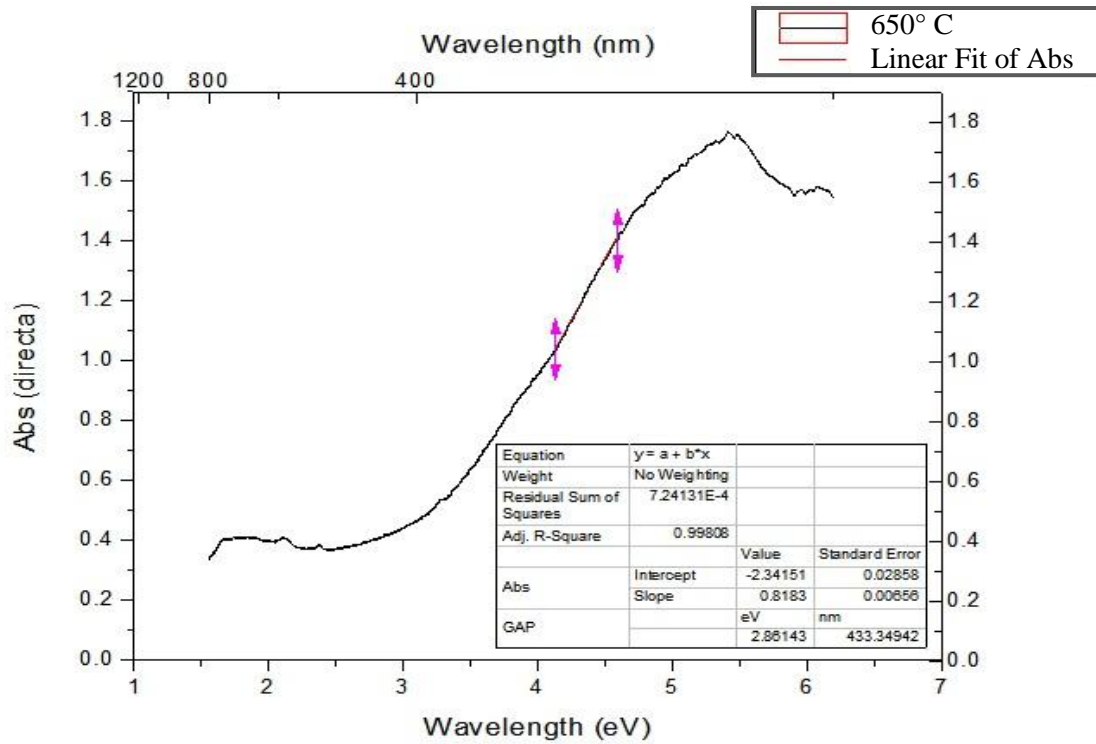


Figura 17 Absorbancia de muestra a 650 °C contra longitud de onda y electronvolts.

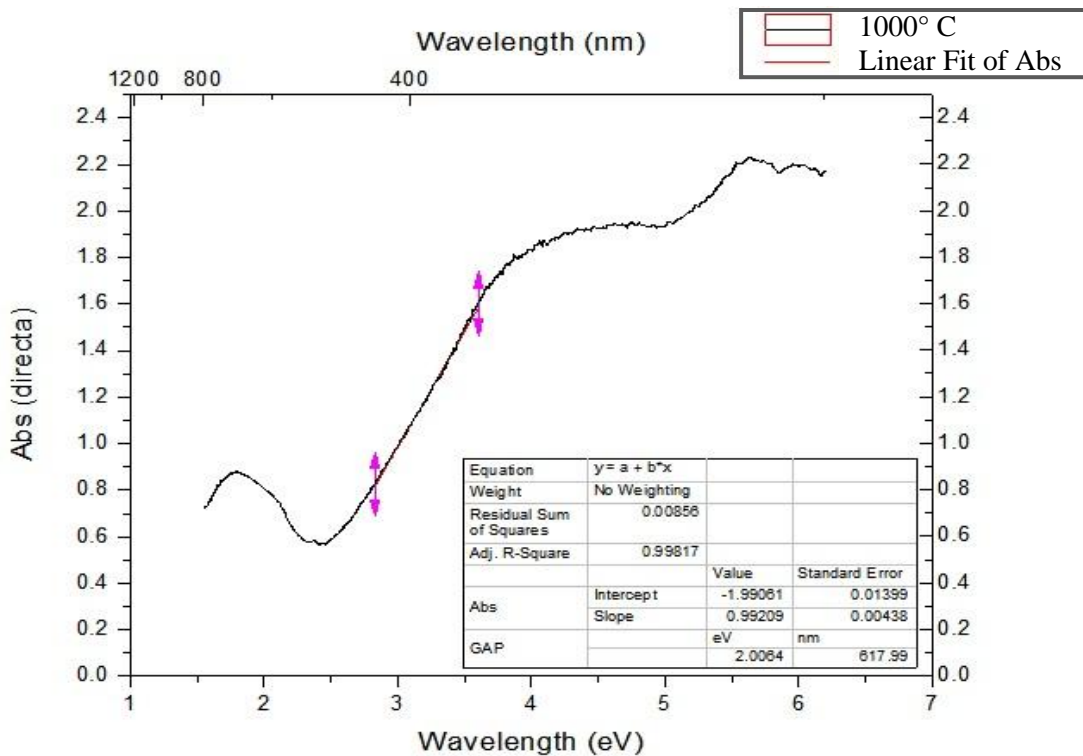


Figura 18 Absorbancia de muestra a 1000 °C contra longitud de onda y electronvolts.

4.4 Difracción de Rayos X

Este análisis fue realizado en un difractor de rayos x marca Bruker D8 Discover usando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5406 Å).

En la Figura 19, se tiene el difractograma de la muestra tratada a 650 °C por un periodo de 24 h, en donde se observa un sistema de varias fases cristalinas. En él se puede observar una gran intensidad en las reflexiones correspondientes al BaSO_4 , quien tiene una presencia muy grande en el material, opacando a los demás compuestos.

Observando el difractograma, se puede notar que hay una pequeña cantidad de reflexiones significativas en contraste con el número de elementos contenidos en la composición, lo cual puede indicar que aún pueden existir otras fases cristalinas formadas a mayor temperatura o mayor tiempo con tratamiento térmico.

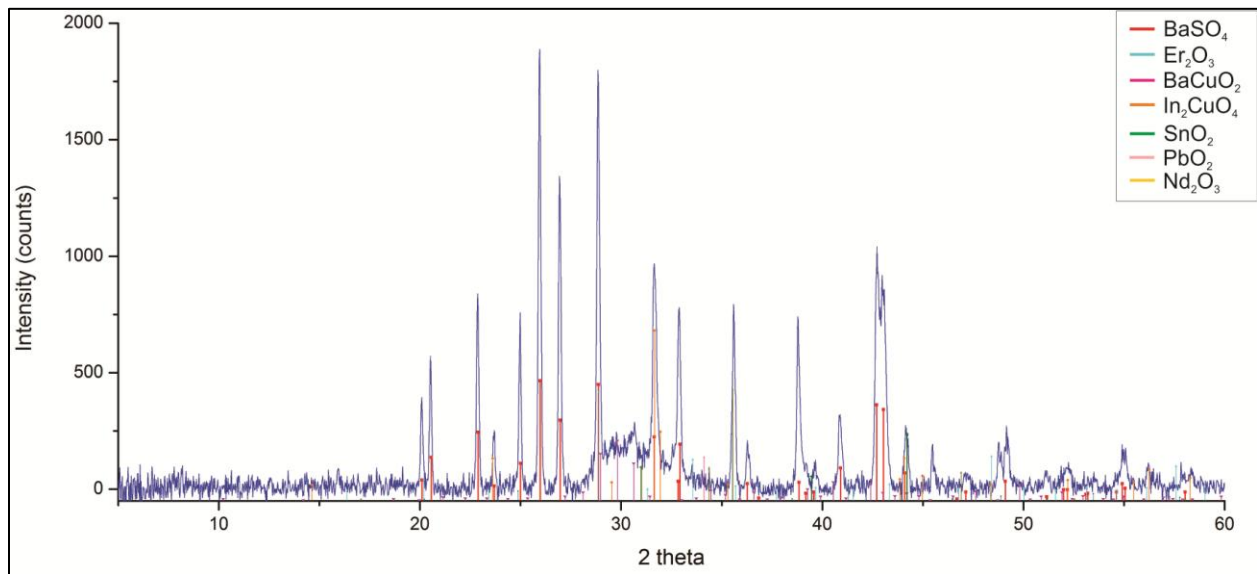


Figura 19 DRX de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.

La Figura 20, muestra el difractograma de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h. Se puede notar que aún existe una presencia importante de BaSO_4 , quien presenta una mayor cantidad de reflexiones de alta intensidad. El compuesto Er_2O_3 también tiene una presencia significativa en la intensidad de sus picos y la cantidad de ellos.

En este difractograma se observan reflexiones más definidas y una menor cantidad de ruido en la gráfica, lo cual indica que el aumento de la temperatura fue propicio para la definición de las reflexiones y la semifusión del material como se puede apreciar por SEM.

También es importante notar que se perdió la fase Nd_2O_3 durante el tratamiento térmico, lo cual puede indicar que reaccionó con algún otro compuesto (posiblemente con el Cobre, formando NdCu_2) o hubo una filtración en el crisol, haciendo notar que la temperatura debe ser menor pero es necesario aumentar el tiempo que se trata la muestra.

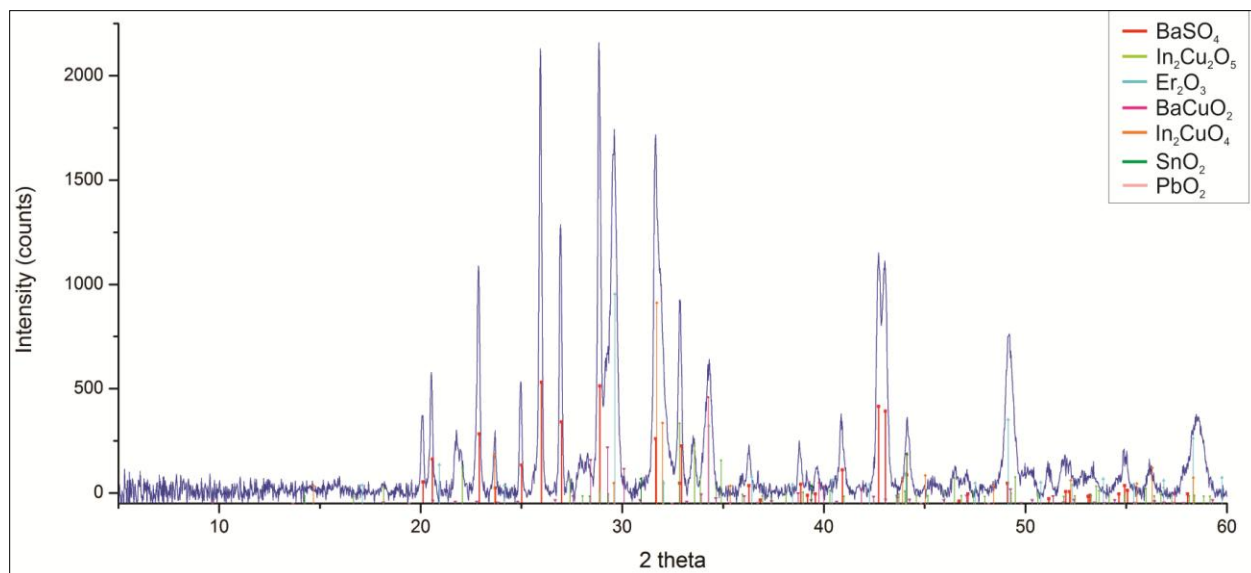


Figura 20 DRX de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

Como se mencionó en el capítulo 3, se continuó el tratamiento térmico de la muestra a 650 °C por 120 d. En la Figura 21 se muestra el difractograma de dicha muestra, en el cual se observa un incremento en las fases cristalinas del material, identificando 11 fases en total, las cuales se describen en la Tabla 7.

Se puede observar que el indio cuenta con 3 fases cristalinas diferentes: ortorrómbica, tetragonal y cúbica; lo cual se puede deber al gran tiempo que tuvo el material para ordenar su estructura, siendo la tetragonal la que más intensidad tiene en sus reflexiones. De igual manera, el neodimio presenta 3 fases (ortorrómbica, trigonal y cúbica), que a diferencia de las muestras anteriores, solo presentaban 1 fase o ninguna. Las estructuras trigonal y ortorrómbica son las que más presencia tiene en la muestra con reflexiones más definidos. El bario presenta 2 fases significativas, ortorrómbica y cubica, siendo la primera la predominante.

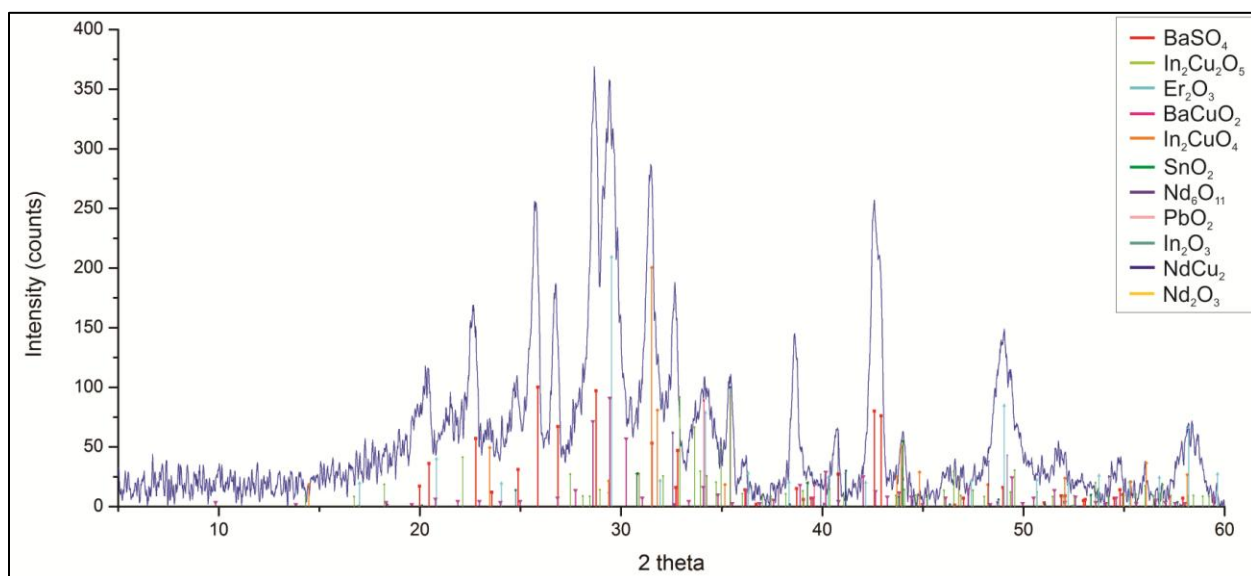


Figura 21 DRX de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

El Anexo 2 muestra la indexación de cada una de las fases cristalinas de los difractogramas mostrados anteriormente.

La Tabla 7 muestra los compuestos identificados en los difractogramas de las distintas muestras, así como su estructura cristalina (con su notación Pearson), el grupo espacial al que pertenecen, la clase de estructura cristalina que presenta, y además un ejemplo que representa el tipo de estructura cristalina característica. La estructura cristalina muestra la forma geométrica que presentan los cristales de cada compuesto, siendo el símbolo de Pearson una forma de describir dicha estructura basándose en 2 letras, que indican la clase de cristal que presenta (letra minúscula) y el tipo de red (letra mayúscula).

Compuesto	Estructura cristalina		Clase	Planos Cristalinos
BaSO ₄	Ortorrómica primitiva	oP	Bipiramidal	(200),(011),(111),(201),(002),(210),(102),(211),(112),(202),(212),(220),(103),(302),(221),(401),(312),(410),(321),(303),(004),(031),(104),(131),(501),(230),(421),(114),(502)
In ₂ Cu ₂ O ₅	Ortorrómica primitiva	oP	Piramidal	(200),(020),(120),(220),(320),(101),(211),(121),(420),(040),(301),(311),(240),(031),(131),(321),(520),(411),(331),(600),(440),(501),(241),(620),(431),(521),(341),(540),(051),(060),(611),(260),(720),(002),(360),(202),(022),(631)
NdCu ₂	Ortorrómica centrada en el cuerpo	oI	Bipiramidal	(112),(121),(022),(013),(200),(103)
Er ₂ O ₃	Cúbica centrada en el cuerpo	cI	Diploidal	(200),(211),(220),(222),(400),(411),(420),(332),(422),(134),(125),(440),(433),(600),(611),(026),(622),(136)
BaCuO ₂	Cúbica centrada en el cuerpo	cI	Hexoctahedral	(330),(420),(332),(440),(530),(600),(611),(620),(444),(721),(651),(811),(660),(750),(840),(921),(770),(950),(1031),(961),(1121),(1141)
Nd ₆ O ₁₁	Cúbica centrada en el cuerpo	cI	Diploidal	(202),(400),(431),(440),(600)
PbO ₂	Cúbica primitiva	cP	Diploidal	(111),(200)
In ₂ O ₃	Cúbica centrada en el cuerpo	cI	Diploidal	(211),(222),(400),(411),(420),(332),(422),(431),(521)
In ₂ CuO ₄	Tetragonal centrada en el cuerpo	tI	Dipiramidal-ditetragonal	(002),(101),(103),(110),(112),(105),(114),(006),(202),(211),(204),(116),(107)
SnO ₂	Tetragonal primitiva	tP	Dipiramidal-ditetragonal	(110),(101),(200)
Nd ₂ O ₃	Trigonal primitiva	hP	Escalenoédrico hexagonal	(100),(002),(011),(012),(003)

Tabla 7 Descripción de los compuestos hallados en DRX.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta prueba fue realizada en un microscopio Jeol JSM-6610LV. En las muestras de 650 y 1000 °C por 24 h, se puede observar que no hay una morfología definida, lo cual impide determinar su morfología, así como también hay una variación notable en el tamaño de las policristales; sin embargo, en la muestra tratada a 650 °C por 120 d, son fácilmente apreciables las diversas morfologías presentes en el material, así como también es posible también visualizar nano-cristales, sin embargo, no se le pueden atribuir a algún compuesto en particular.

En las micrografías mostradas en las Figuras 22, 23 y 24, fueron tomadas a la muestra de 650 °C por 24 h, en ellas se puede observar un tamaño de grano de 1-3 μm y sin una morfología definida.

Las micrografías de las Figuras 25, 26 y 27, tomadas a la muestra de 1000 °C por 24 h, muestran un tamaño de grano de 2-3 μm , con algunas nano-cristales en forma de prismas, y aun sin una morfología definida. Sin embargo otras micrografías tomadas a la misma muestra en un punto distinto, mostradas en las Figuras 28, 29 y 30, mantienen el mismo tamaño de grano pero ya comienzan a formarse estructuras de tipo tetragonal.

Por último, las micrografías de la muestra de 650 °C por 120 d, mostradas en las Figuras 31, 32 y 33, con un tamaño de grano de 1-3 μm , presentando algunos conglomerados de cristales y estructuras monolíticas muy grandes, lo cual se debe a la temperatura. En esta muestra ya es posible observar estructuras cristalinas claramente, como son las hexagonales, tetragonales, cúbicas y ortorrómbicas. Cada una de esas estructuras corresponde a las fases cristalinas encontrados mediante DRX y descritas en mayor detalle en la Tabla 7.

El único compuesto que podría identificarse correctamente sería el Nd_2O_3 , puesto que es el único con estructura cristalina trigonal (escalenóédrica hexagonal), por lo que se puede suponer que las estructuras hexagonales pertenecen a este compuesto; mientras que las estructuras, al tener varios compuestos asociados, es complicado hacer una suposición acertada de a que compuesto pertenece cada una de los cristales.

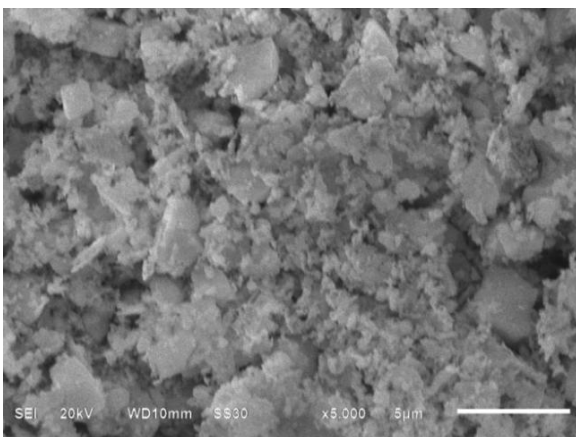


Figura 22 Micrografía a 5,000x de muestra a 650 °C por 24 h.

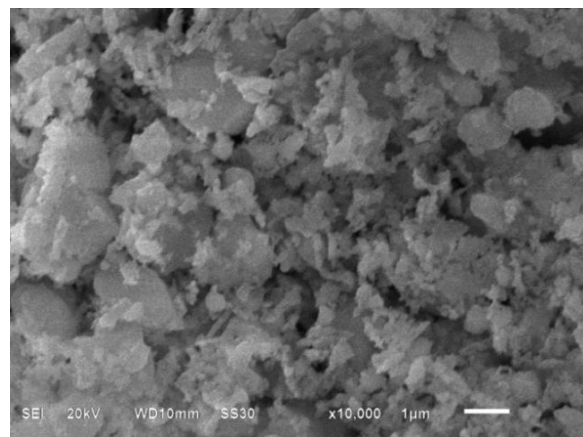


Figura 23 Micrografía a 10,000x de muestra a 650 °C por 24 h.

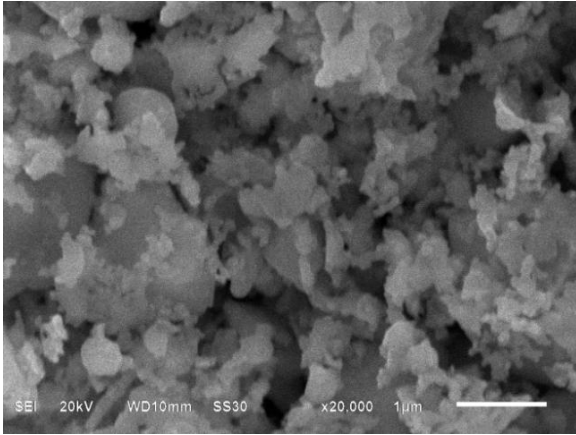


Figura 24 Micrografía a 20,000x de muestra a 650 °C por 24 h.

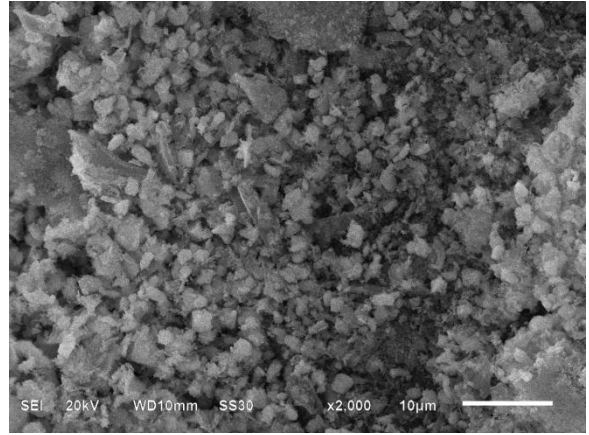


Figura 25 Micrografía a 2,000x de muestra a 1000 °C por 24 h..

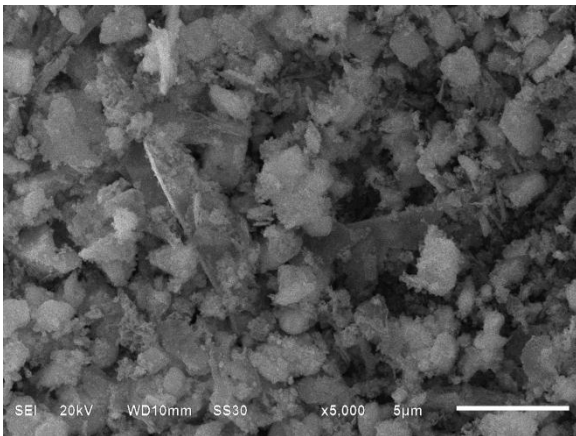


Figura 26 Micrografía a 5,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.

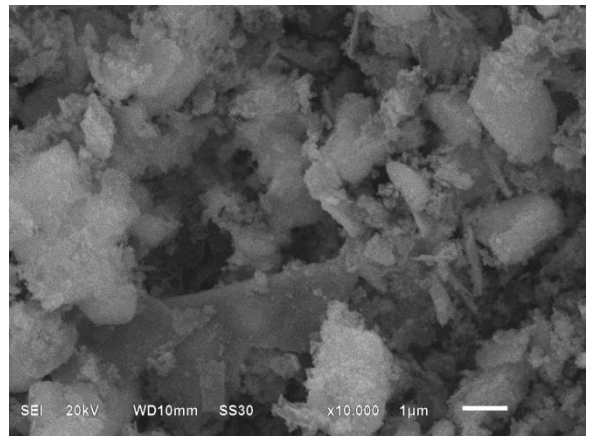


Figura 27 Micrografía a 10,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.

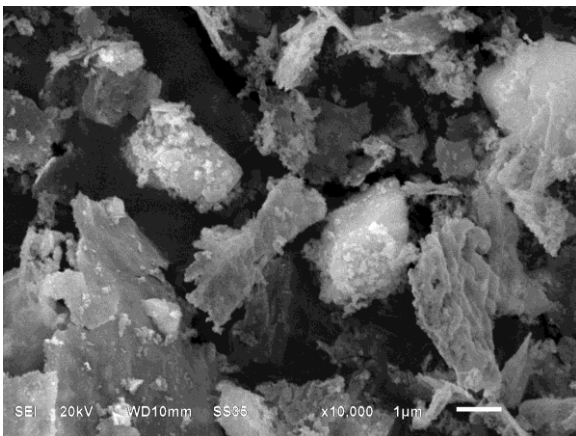


Figura 28 Micrografía a 10,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.

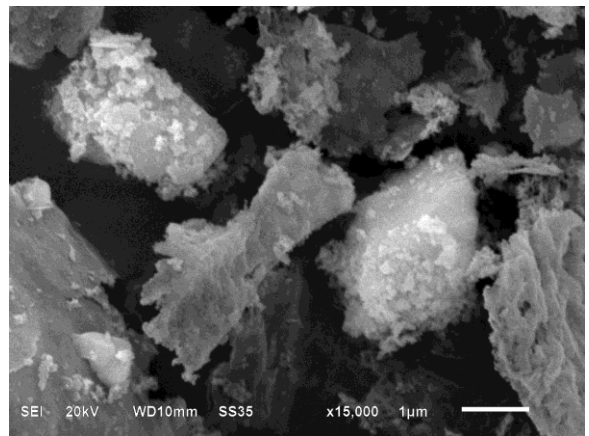


Figura 29 Micrografía a 15,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.

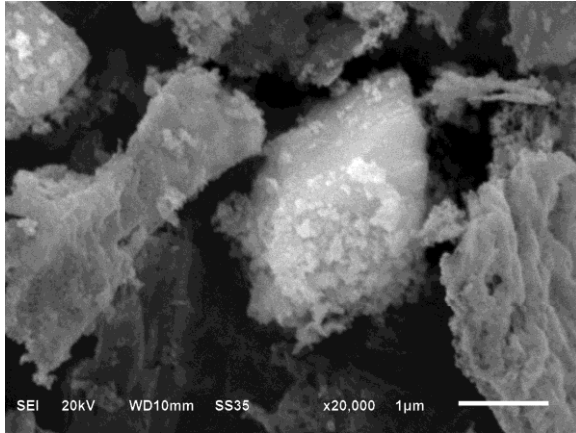


Figura 30 Micrografía a 20,000x de muestra a 1000 °C por 24 h.

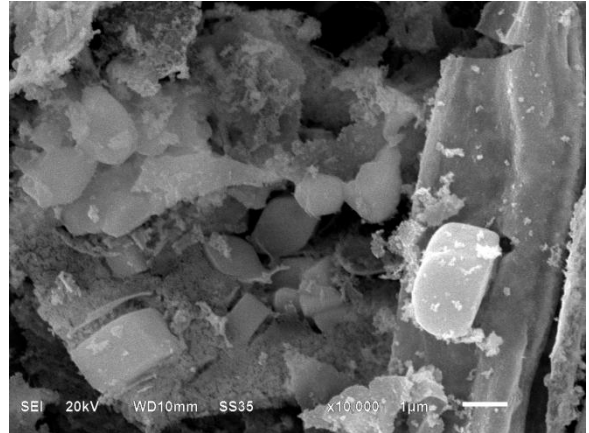


Figura 31 Micrografía a 10,000x de muestra a 650 °C por 120 d.

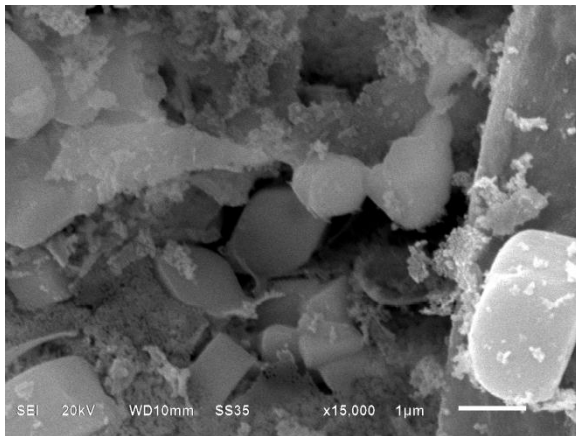


Figura 32 Micrografía a 15,000x de muestra a 650 °C por 120 d.

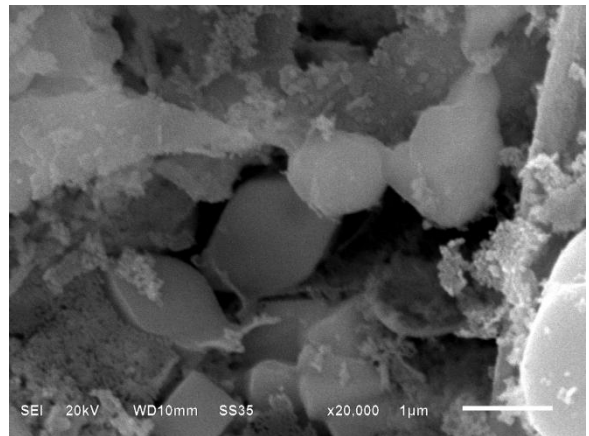


Figura 33 Micrografía a 20,000x de muestra a 650 °C por 120 d.

4.5.1 Espectrometría de Dispersión de Energía

El análisis EDS fue realizado en un Detector SDD x-act de OXFORD Instruments. Se realizó este análisis en las muestras de 650 y 1000 °C por 24 h.

Para la muestra de 650 °C por 24 h, se puede observar que se presentan todos los elementos que forman parte de la formula, además de algunas impurezas, como son Mg, Si, S, Ca, Cl y Au. La presencia de S y Cl se deben a que son unos de los reactivos iniciales, el Au se debe al recubrimiento que se le hizo a la muestra para obtener una mejor resolución en el SEM, mientras que el Mg, Si y Ca son una contaminación proveniente de los crisoles y vidrio pyrex usados para el tratamiento térmico. La Figura 34 muestra los picos de los elementos hallados en la muestra a 650 °C.

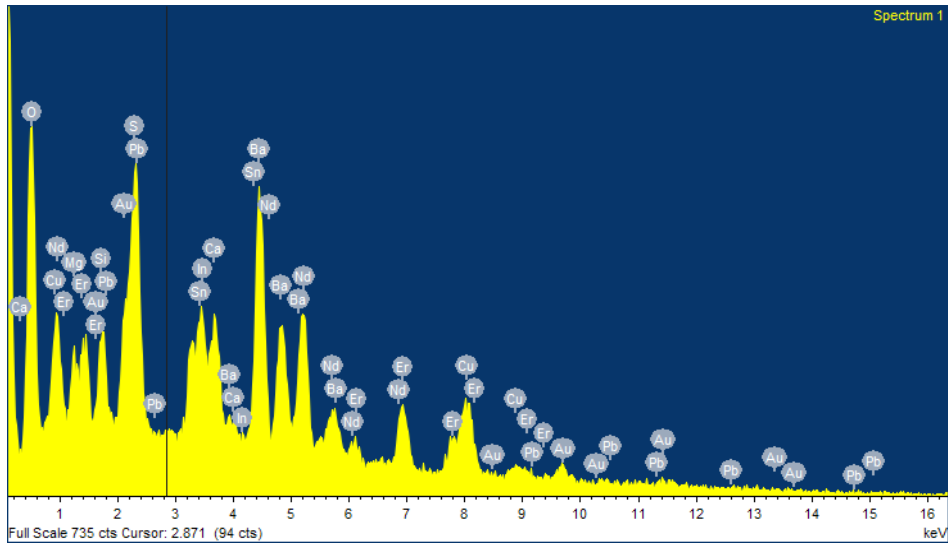


Figura 34 Espectro de los elementos contenidos en la muestra a 650 °C por 24 h.

La Figura 35, muestra el porcentaje de peso de cada elemento contenido en la muestra, así como una representación gráfica de ello. Es importante decir que el detector tiene un margen de error del 6%, por lo que se pueden despreciar los elementos considerados impurezas al tener una presencia poco significativa, y el Au se puede despreciar, pues este se adicionó como una película sobre el material para mejorar la resolución de las micrografías.

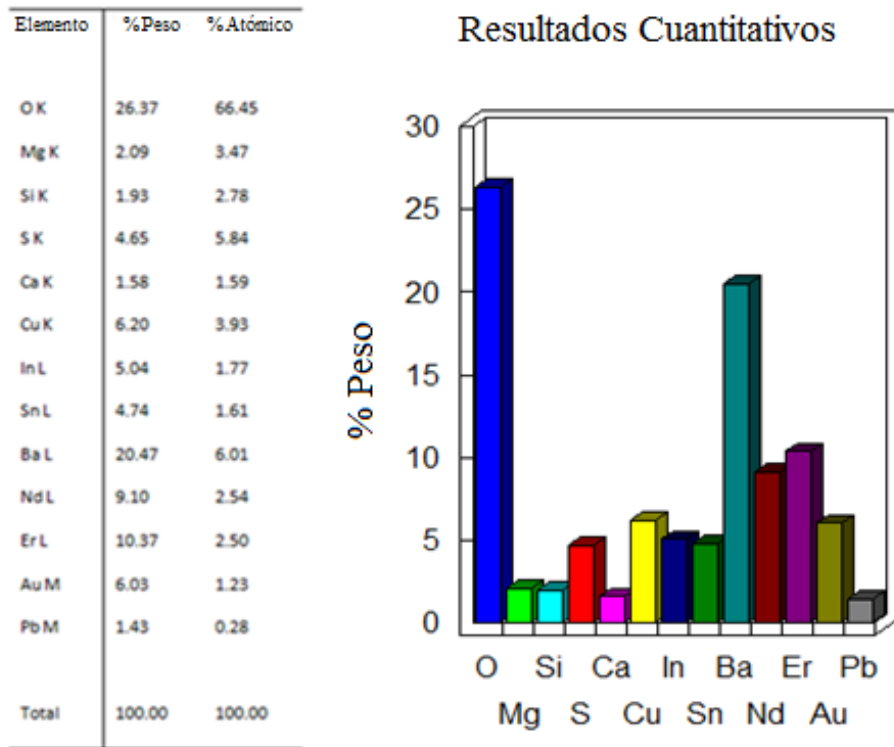


Figura 35 Porcentaje de peso de cada elemento en la muestra a 650 °C por 24 h.

En la Figura 38 se muestra el espectro de los picos de la muestra a 650 °C por 120 d.

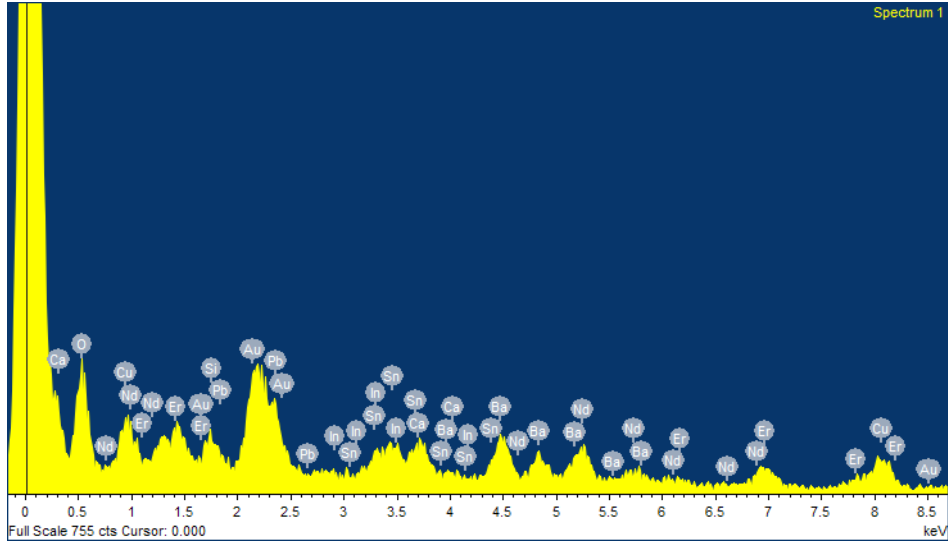


Figura 38 Espectro de los elementos contenidos en la muestra a 650 °C por 120 d.

Como se puede observar en la Figura 39, en contraste con las 2 muestras anteriores, tiene una menor cantidad de materiales que no ha reaccionado o provenientes del tratamiento térmico, mostrando más claramente que se obtuvo una composición con los elementos deseados.

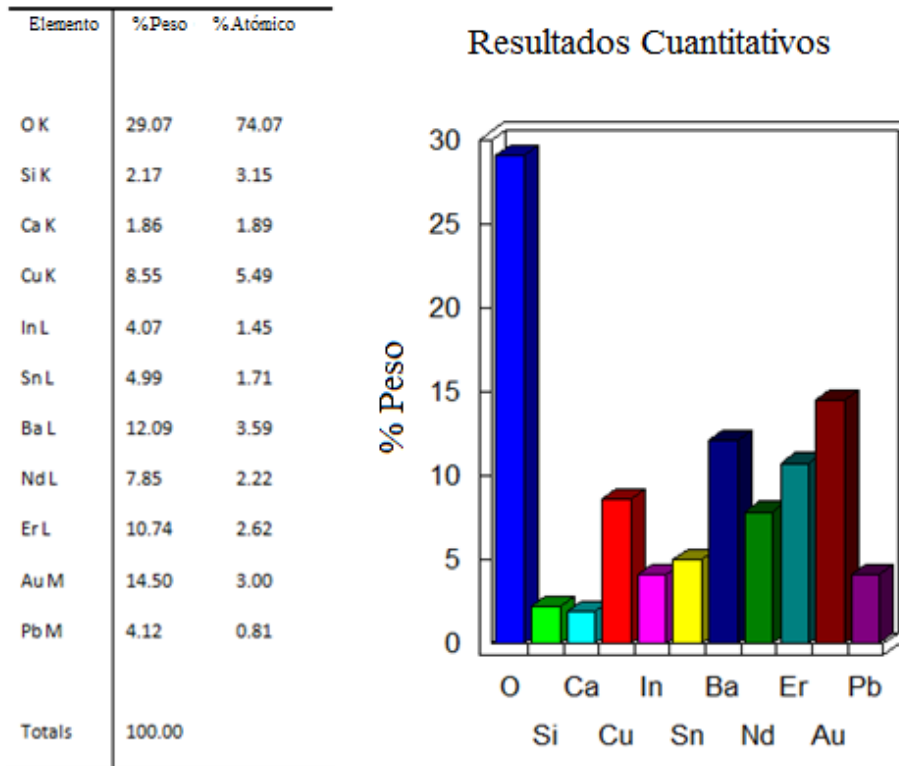


Figura 39 Porcentaje de peso de cada elemento en la muestra a 650 °C por 120 d.

Se puede notar que en las 2 muestras se obtuvieron todos los elementos esperados que formaban parte de la formula, así como algunas impurezas y reactivos iniciales que no fueron descompuestos, ya sea debido a la temperatura o al tiempo que fue expuesto al tratamiento térmico.

4.6 Momento Magnético

En la Figura 40 se observa una gráfica del comportamiento magnético de la muestra a 1000 °C por 24 h. La curva que se genera es la forma en que el material se magnetiza a medida que cambia la temperatura, la cual se asemeja al comportamiento de un material ferromagnético.

Un material ferromagnético está dividido en dominios magnéticos, separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. Al someterlo a un campo magnético intenso, los dominios tienden a alinearse con éste, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo magnético inductor aumentan su tamaño, avanzando en dirección a los dominios cuya dirección de los dipolos no coincide, dando lugar a un monodominio.

Es necesario indicar que la gráfica muestra tanto el aumento como la disminución de la temperatura, lo cual deja ver que no hay una presencia notable de histéresis. Esto significa que hay un gran ordenamiento de todos los momentos magnéticos de la muestra, en la misma dirección y sentido, que a su vez, deja ver que hay una baja concentración de contaminantes, pues entre menos impurezas se encuentren mejor ordenados se hallarán los momentos magnéticos del material, lo cual se puede confirmar con el análisis EDS realizado a la muestra, donde indica una pequeña cantidad despreciable de impurezas. De igual modo, de los compuestos hallados mediante XRD, solamente el NdCu_2 cuenta con un ordenamiento magnético reportado [20], sin embargo, no es posible determinar aún si este comportamiento de tipo ferromagnético presentado en la muestra es debido solamente al NdCu_2 , o si algún otro compuesto, o conjunto de estos, intervienen en este fenómeno.

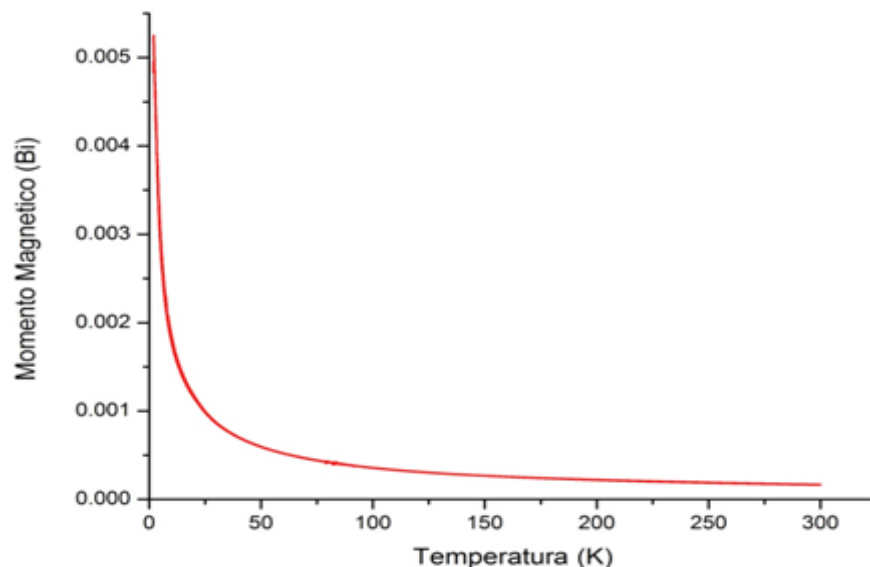


Figura 40 Gráfica de momento magnético en unidades EMU.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES

Al aumentar el tiempo del tratamiento térmico, podemos concluir que se disminuye la presencia de los reactivos iniciales, como por ejemplo el BaSO_4 , permitiendo de esta manera, notar de una manera más clara los demás compuestos hallados en los difractogramas.

De los resultados obtenidos por los análisis térmicos (TG y DSC), se determinó que hay temperaturas en las cuales se alcanza un equilibrio termodinámico que fomenta la formación de diversas fases cristalinas. También es importante hacer notar que la gran cantidad de tiempo en la cual se trató la muestra (120 d) fue la que fomentó la formación de dichas estructuras cristalinas.

Del análisis de difracción de rayos x, podemos concluir que existe una diversidad de compuestos diferentes (11 en total en la última muestra) con 4 diferentes estructuras cristalinas (ortorrómbica, cubica, trigonal y tetragonal). Es posible notar que en las muestras tratadas con un menor tiempo presentan una menor cantidad de fases cristalinas identificadas, así como también una menor intensidad en sus reflexiones, con lo cual se puede justificar el aumento en el tiempo del tratamiento térmico.

De las micrografías obtenidas por medio del SEM, se pudo observar que las muestras a menor tiempo de reacción mantenían mayormente una estructura amorfa, en comparación a la muestra con más tiempo de reacción, con lo cual se puede concluir que el tiempo de tratamiento térmico es el que fomenta la formación de cristales con morfología definida. También fue posible notar que no hay un cambio significativo en el tamaño de grano, pero si en la presencia de nanopartículas, siendo la tratada a mayor tiempo la que contiene estas en mayor medida.

Del análisis EDS pudimos observar que en efecto, poseemos en el material todo los elementos deseados de la composición, sin embargo, también fue posible determinar que existen ciertos reactivos considerados contaminantes o impurezas, derivados del tratamiento térmico, siendo que estos existen en mayor medida en la muestra a mayor temperatura, en la cual se observo una pérdida de material por filtrado en el crisol, lo cual pudo favorecer la contaminación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lisa C. Klein; Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes; 1ra edición; Noyes Publications (1989).
2. Charles Kittel; Introduction to Solid State Physics; 8va edición; John & Sons, Inc. (2005).
3. David Segal; Chemical synthesis of advanced ceramics materials; Cambridge (1989).
4. C. Jeffrey Brinker; Sol-gel Science. The physics and chemistry of Sol-gel processing; Academic Press (1990).
5. J. M. Estrada, E. Chavira, I. Rosales, O. Novelo, E. Fregoso; Non-cuprate superconductor with cubic structure and $T_c=85K$; March 11 Meeting, Dallas, USA, Marzo 20- 25, 2011. Ponencia.
6. K Iida, T Kono, T Kaneko, K Katagiri, N Sakai, M Murakami and N Koshizuka; Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) S46–S50.
7. K Sauv, M Nicolas, C Nguyen van Huong, A Dubon, P Legeay and L Kandel; Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 327336.
8. T Matsushita, H Nagamizu, K Tanabe, M Kiuchi, E S Otabe, H Tobita, M Yoshizumi, T Izumi, Y Shiohara, D Yokoe, T Kato and T Hirayama; Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 125003 (9pp).
9. X Obradors, T Puig, S Ricart, M Coll, J Gazquez, A Palau and X Granados; Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 123001 (32pp).
10. V Selvamanickam, Y Yao, Y Chen, T Shi, Y Liu, N D Khatri, J Liu, C Lei, E Galstyan and G Majkic; Supercond. Sci. Technol. 25 (2012) 125013 (7pp).
11. V. H. Ortiz-Iturbide, A. Ibarra-Palos, E. Chavira; Materiales Avanzados Año 7 (2010), 41-44.
12. Giedrė Nenartavičienė, Darius Jasaitis, and Aivaras Kareiva; Acta Chimica Slovenica 51 (2004), 661-674.
13. M Farbod, M Tayeb Taher and I Kazeminezhad; Iranian Journal of Physics Research, Vol. 10, No. 2 (2010), 39.
14. Sánchez, Luis (2010). Técnicas de Caracterización de Materiales. Análisis térmico: TG y DSC. [WebSite]. World Wide Web [Consultado el 1 de Enero de 2013]. <http://ww.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>
15. Pankove, Jacques; Optical processes in semiconductors; New Jersey; Prentice-Hall (1975). p. 34, 96-102.
16. B. D. Cullity; Elements of X-Ray Diffraction; 1ra edition; Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).
17. D.A. Skoog; Principios de Análisis Instrumental; 5ta edición; McGraw-Hill (2001). p. 297-308, 592-596, 864-874
18. Diego Gladstein, (2009). Superconductividad. [En línea]. World Wide Web [Consultado el 15 de Junio de 2012]. <http://materias.fi.uba.ar/6210/Superconductores.pdf>
19. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu (1987). "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure". Physical Review Letters 58 (9): 908–910.
20. E Gratz *et al* 1991 J. Phys.: Condens. Matter 3 9297

Anexo 1 – Artículo enviado al MRS13

Several studies on $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{5-x}$ by sol-gel method using acrylamide.

M. A. Domínguez¹, R. Palomino¹, E. Chavira², E. Rubio³.

¹Benemerita Universidad Autónoma de Puebla,
Puebla, Pue. 72570, MÉXICO,

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales,
A. P. 70-360, México D. F. 04510, MÉXICO.

³Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología,
Puebla, Pue. 72570, México.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{5-x}$ composition was studied. This composition has been prepared by sol-gel method, with acrylamide as gelating agent. The reagent mixture was analyzed by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetric (DSC), to determine the reaction temperatures. The powder obtained after heat treatments at two different temperatures were characterized by X-ray powder diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDS) and magnetic moment.

From the XRD analysis we observed some reactants still in the sample but in lower quantity, as well as new ternary oxides from Barium and Indium, which presumably are isostructurals to Lead and Tin. We also make a comparison between XRD analysis, the one made on the sample treated firstly and the one from the newly treated sample, was made, this to determine the changes in the crystalline planes of the binary and ternary compounds in the sample.

From the SEM micrographs we could observe different morphologies due to the different structures found by the XRD. The EDS analysis show us the presence of the elements of which we start from in the mixture.

Keywords: Sol-gel, x-ray diffraction (XRD), magnetic properties.

INTRODUCTION

The study of $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{4.55}$ composition was made in order to achieve a material with superconductor or magnetic properties based on the stoichiometry of YBCO oxides, based on the superconductor $\text{Ba}_4\text{Tm}_6(\text{Sn}_{1.0}\text{Pb}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{Cu}_8\text{O}_{22+}$, with a critical temperature near 195 k, synthesized by the solid state reaction method, where stoichiometric

amounts of the precursors were mixed and initially pressed to 200 psi per layer. Then the entire pellet was pressed at 70,000 psi and sintered for 36 h at 830 °C.

YBCO oxides are known to present either of those phases according to which rare earth is used in the composition: commonly is archived a superconductor phase when erbium is added, on the other hand, when neodymium is used, generally a magnetic phase is acquired.

The mixture of 8 elements in stoichiometric relation was made using sol-gel method, which is a chemical method of nanomaterials fabrication based on a solution of a mixture of the desired reagents, adding acrylamide to fasten the gelation process.

EXPERIMENTATION

The $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{5-x}$ sample with $x=0.45$ was prepared by sol-gel method using acrylamide to accelerate the gel formation. For the preparation of the starting material, stoichiometric amounts of metallic salts such as $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Barker, 99.5%) and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Barker, 98%), were used. In the preparation of the sol, all the metallic salts were dissolved in a fixed amount of water (50 – 100 mL) some were at ambient temperature and some at the temperature around 80 °C.

In the next step, the sol was obtained by mixing all the solutions in a breaker, which was continuously stirred with a stirring heating plate, while the acrylamide was added at 80 °C. The addition sequence of acrylamide was as follows, first 45 g of acrylamide ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) to promote the formation of tridimensional lattices, next 4.5 g of *N,N'*-Methylenebis acrylamide ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) to form a cross linked structure at 80 °C, and at last, 4.5 g of α,α' -Azodiisobutyramidinedihydrochloride ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$). While the acrylamides were being added, the solution was stirred for a few minutes at 80°C. Under continuous stirring, a transparent light blue gel was formed in a very short time (2 or 3 s).

The thermal properties of the gel were analyzed with TG and DSC. For these data, the dehydration, decomposition of the reagents and the formation of binary and ternary compounds can be determined. The gel was decomposed in a Thermolyne 62700 Furnace (± 15 °C) for 24 h at 650 and 1000 °C and these products were reground in an agate mortar.

The synthesized sample was subjected to X-ray powder diffraction analysis, performed with a Bruker D8 Discovery diffractometer, using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. A Jeol JSM-6610LV SEM was used to study the morphology and grain size of the samples.

Due to the presence of some reactants derived from the initial mixture, the sample was treated at 650 °C for 120 days. This was made with the assumption that the sample needed more time in heat treatment because we did not obtain a thermodynamic equilibrium due to the slow kinetic reaction of the remaining reactants (such as BaSO_4 and some other with minor presence),

which we thought would have been evaporated from the composition, leaving just the compounds we needed.

DISCUSSION

The results of TG and DSC analysis (Fig. 1) can be used to predict the dehydration of gel sample. The TG curve shows a rapid decrease of the mass of the sample at about 100°C, then a gradual loss of weight between 100°C and 800°C, at the end only 1% of the starting weight remain. The loss of weight at 100°C is due to the vaporization of surface water and the loss of weight below 300°C is due to the dehydration of some of the reagents. Above 200°C it can be seen a clear decomposition of most of the reagent compounds (like nitrates, chlorides, sulphates, acetates and water) in the sample. The DSC analysis shows that the material undergoes phase changes at 650 and 1000°C.

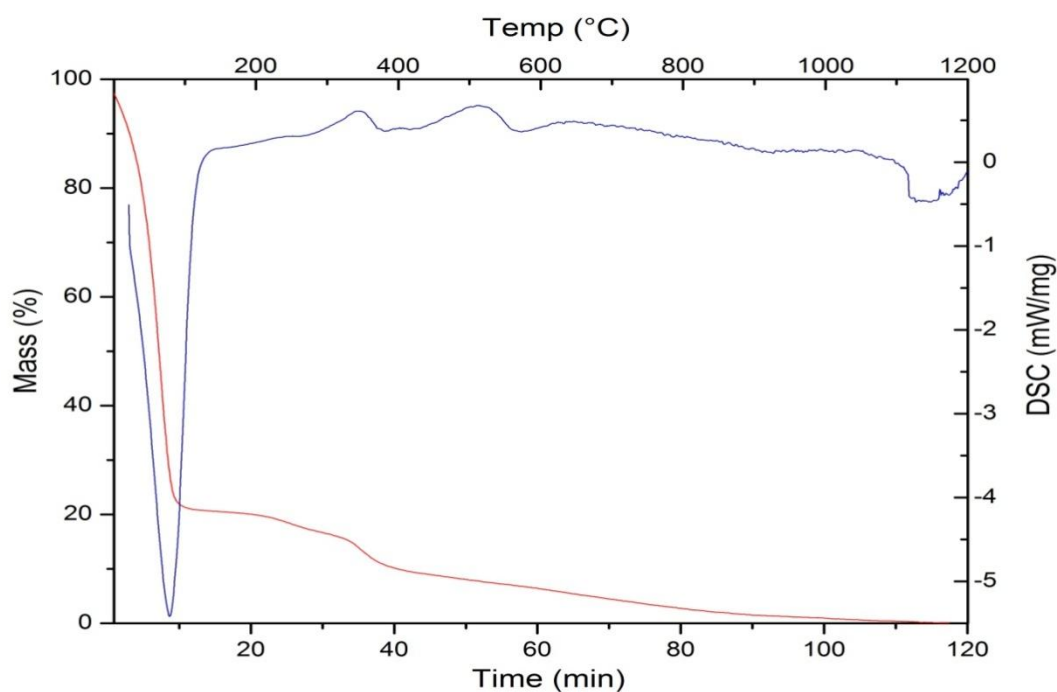


Fig. 1 TG and DSC analysis.

The XRD diffraction patterns of the obtained $\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})(\text{In}_{0.3}\text{Sn}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})\text{CuO}_{5-x}$ composition are shown in Fig. 2. From the XRD analysis, it can be observed that peaks of BaSO_4 , ErO_2 and $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, which probably is an isostructural compound, do appear. Comparing the XRD pattern, it can be noted that the BaSO_4 is present to a greater extent in the sample, while $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ is in a least amount.

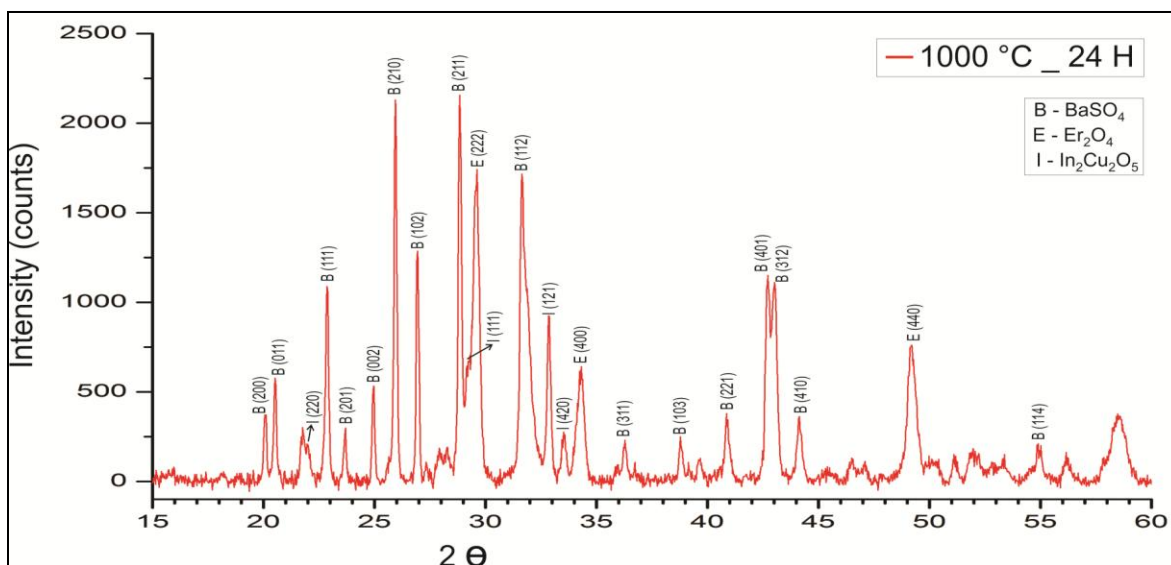


Fig. 2 Indexed XRD of sample at 1000 °C for 24 h.

The micrographs presented in Figs. 1-8, were taken from the first sample, with magnifications of 5,000, 10,000, 20,000 and 50,000 times. In these micrographs, it can be seen in a clearer way, that there is no homogeneous morphology in the grains neither a specific size. With these results we cannot determine yet the lattice type of the composition or each compound on this composition. In the sample treated at 650 °C, we can observe particles with a range from 0.5 to 3 μm with no polyhedral morphology. However, from the sample treated at 1000 °C we can see some irregular and polyhedral particles from 1-3 μm and some others that resemble laminar structures from 8-10 μm.

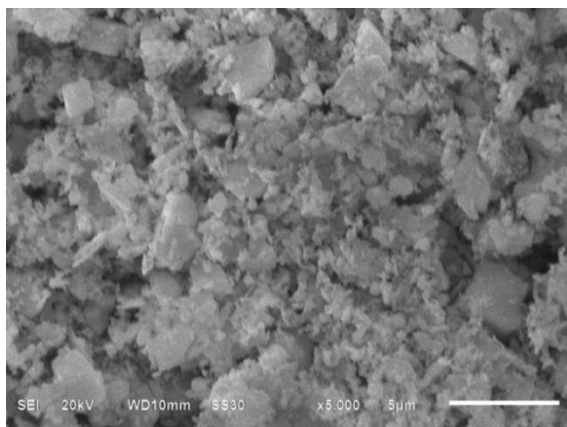


Fig. 3 SEM of sample at 650 °C at 5,000x.

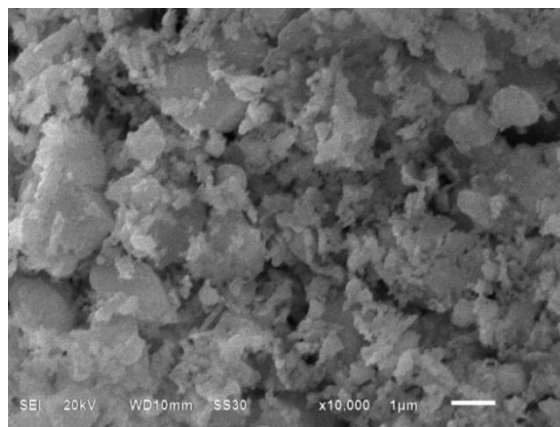


Fig. 4 SEM of sample at 650 °C at 10,000x

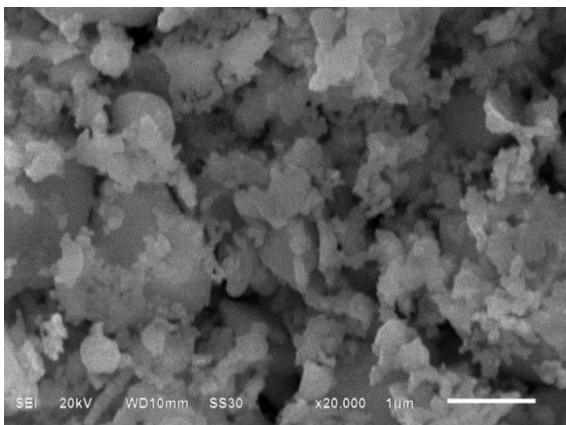


Fig. 5 SEM of sample at 650 °C at 20,000x.

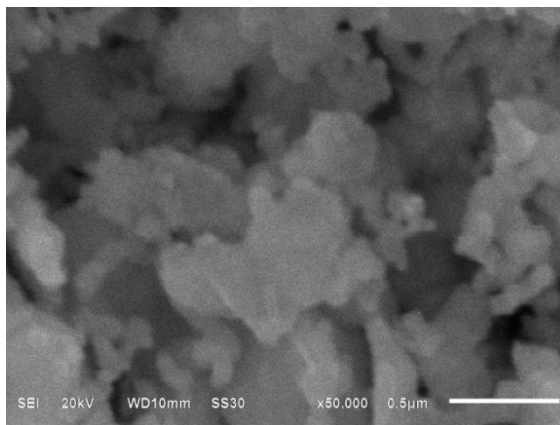


Fig. 6 SEM of sample at 650 °C at 50,000x

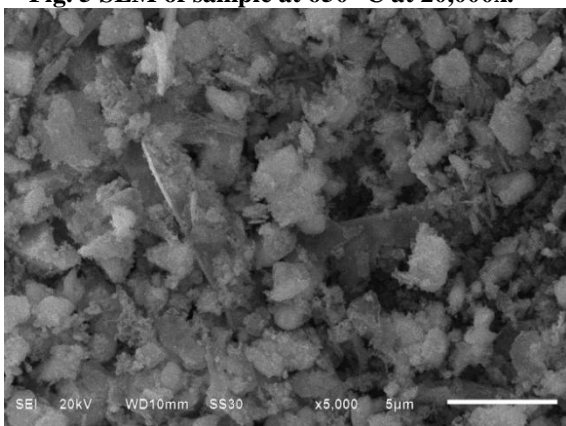


Fig. 7 SEM of sample at 1000 °C at 5,000x.

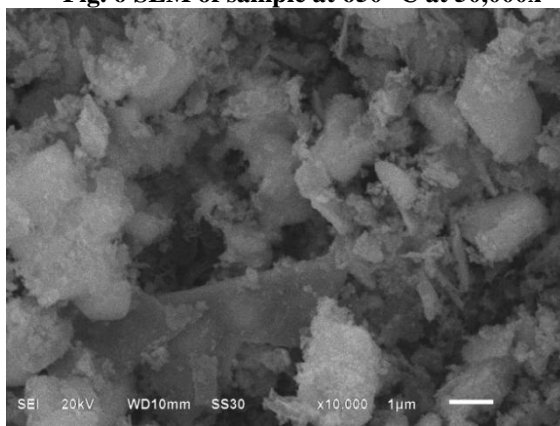


Fig. 8 SEM of sample at 1000 °C at 10,000x

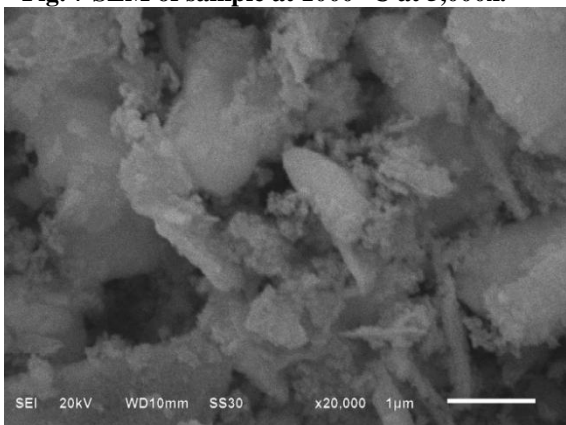


Fig. 9 SEM of sample at 1000 °C at 20,000x.

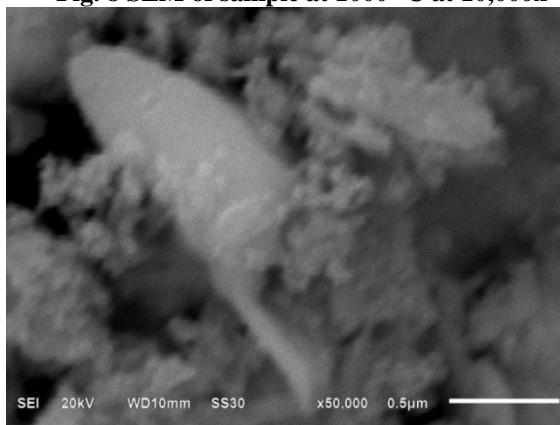


Fig. 10 SEM of sample at 1000 °C at 50,000x

From the EDS analysis, we could determine that all the elements of the proposed composition were present in the sample. We also saw a small presence of impurities in the sample, which are Mg, Si, S, Ca, K, Cl and Au; of which S and Cl are by-products of the initial compounds; Au is present due to the layer set to improved the quality of the SEM micrographs, and the rest of the elements considered contaminants are derived from the pyrex glass and the crucibles used in the heat treatment. The detector used in the EDS analysis had a 6% error margin, and because of that we can despise all the contaminants founded in the sample.

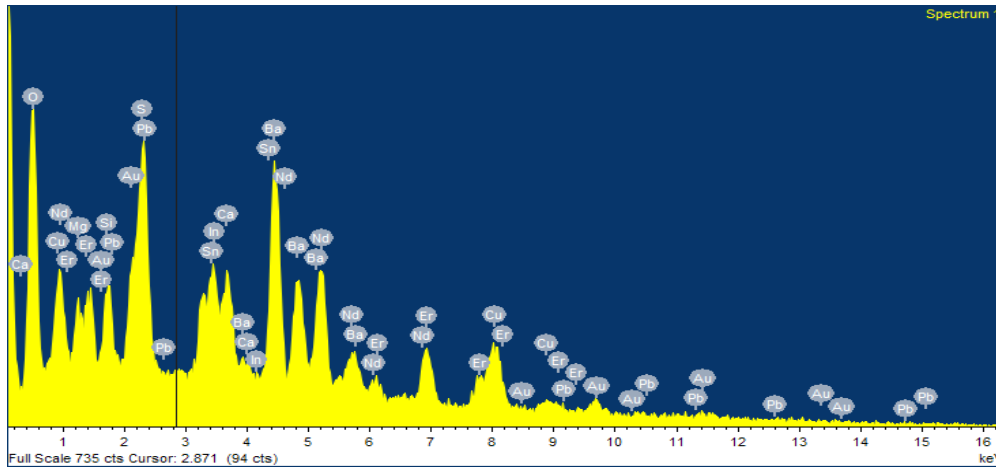


Fig. 11 Diffractogram of the elements present in the 650 °C treated sample.

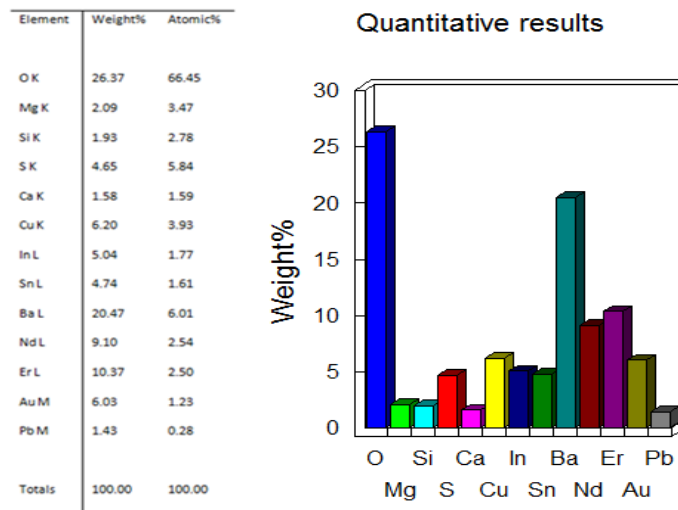


Fig. 12 Weight percentage of each element found in the 650 °C treated sample

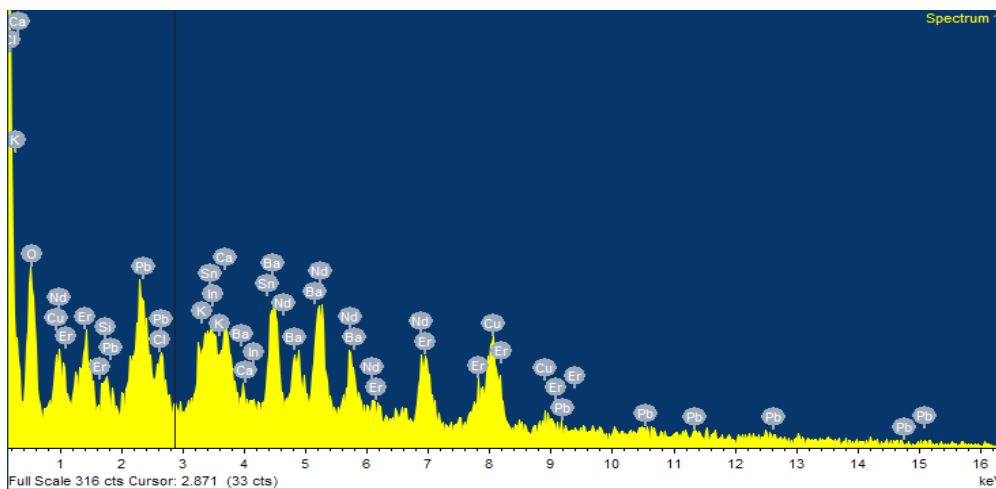


Fig. 13 Diffractogram of the elements present in the 1000 °C treated sample.

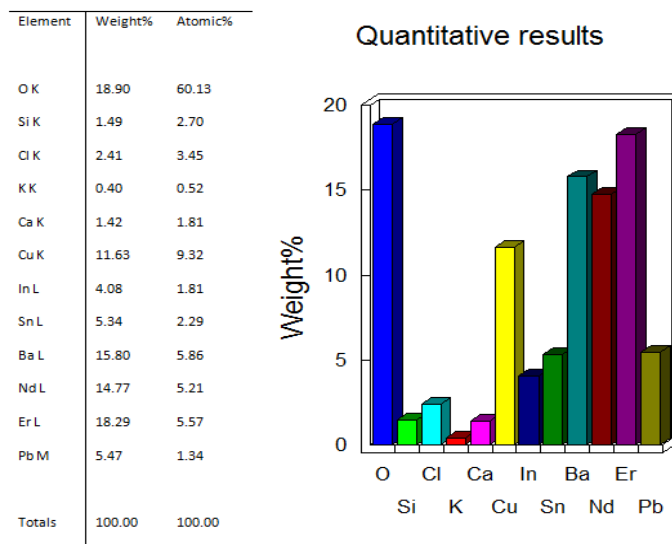


Fig. 14 Weight percentage of each element found in the 1000 °C treated sample

The magnetic moment of the sample treated at 1000 °C for 24 h was measured and we obtained a characteristic curve with ferromagnetic behavior. As indicated before, the sample is a mixture of compounds and reagents, which none of them have a magnetic behavior, therefore is necessary to separate the binary compounds to see if under these conditions by sol-gel method, it is possible to obtain the ferromagnetic behavior, or if this is due to the mixture of 2 binary compounds.

Due to the reactants yet present in the sample, it was decided to continue the heat treatment of the sample treated at 650 °C for 24 h, we used this sample because we noted that the one treated at 1000 °C leak some compound through the crucible that let to loss of material, which can be noted by the change of color of the crucible. This sample was left in the furnace for 120 days, this with the assumption that because of the slow kinetic reaction of some of this compounds, it was needed a greater amount of time to achieve the monophase we were looking for. Having done that, we made a XRD analysis to compare both diffractograms and see how the sample behaves. The results from the first diffractogram are described in.

Watching the diffractogram from the Fig. 13, we can clearly notice that there is still a certain amount of reactants in the sample, but in a fewer quantity, also is important to mention that there is a stoichiometric relation, but due the bigger reaction time, there are slight changes in the material, this can be noted by the appearance and disappearance of some of the peaks associated to those compounds, meaning that some of the compounds we had in the sample lose or gain some of their crystalline planes.

The Fig. 14 shows the indexed diffractogram of the sample treated for 120 days at 650 °C, in which we can observe a bigger quantity of crystalline planes from the $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (such as 120, 400, 040, 140, 301, 311, 131, 520, 421, 600, 241, 620, 521, 341, 441, 621, and 002). It can also be noted a decrement of the intensity of all the peaks that belongs to the BaSO_4 . Some crystalline planes from BaSO_4 disappear (201, 311, 103, and 410).

A qualitative comparison was made between both diffractograms, from which we could observe a little diphas, of approximately 0.08 degrees (θ) due to the calibration of the equipment. We could also observe a shift in some of the reflections, indicating ions substitutions in the crystalline structure of the isostructural compounds.

We presume that Lead and Tin have a similar stoichiometry to the $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (simple orthorhombic), In_2CuO_4 (Body-centered tetragonal) and BaCuO_2 (body-centered cubic), which we assume are isostructural compounds. Although we couldn't determine yet to which structure they belong, we could guess that the ion substitution is carried out in the outer atoms of the lattice.

The reflections in which we can observe a shift belong to In_2CuO_4 and BaCuO_2 . The planes for the BaCuO_2 are 330, 420, 600 and 651; and the ones for the In_2CuO_4 are 101, 103, 114 and 116.

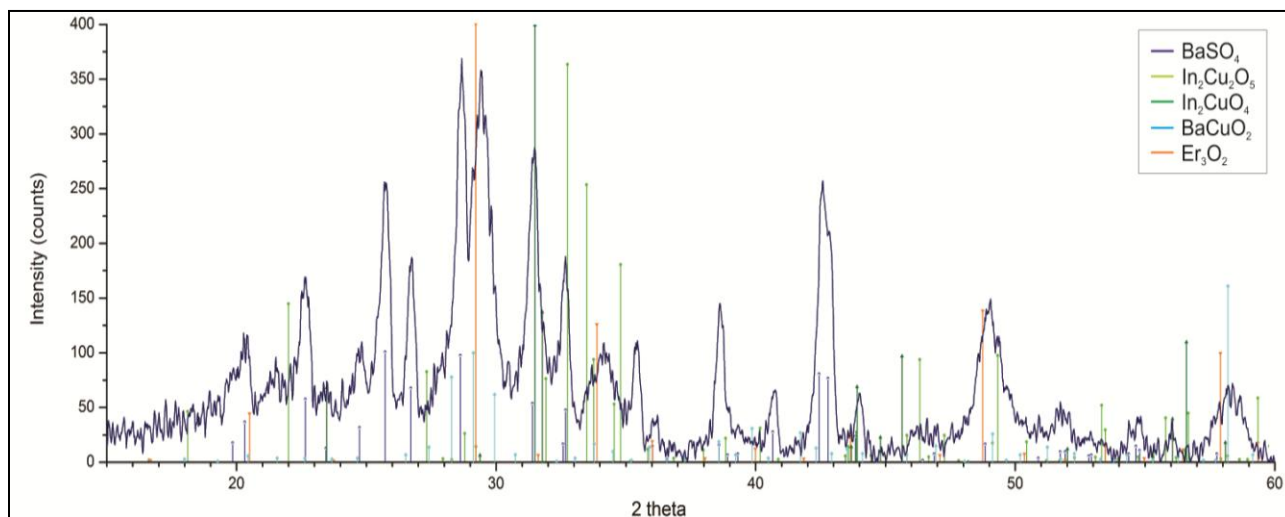


Fig. 15 XRD of the sample treated at 650 °C for 120 days.

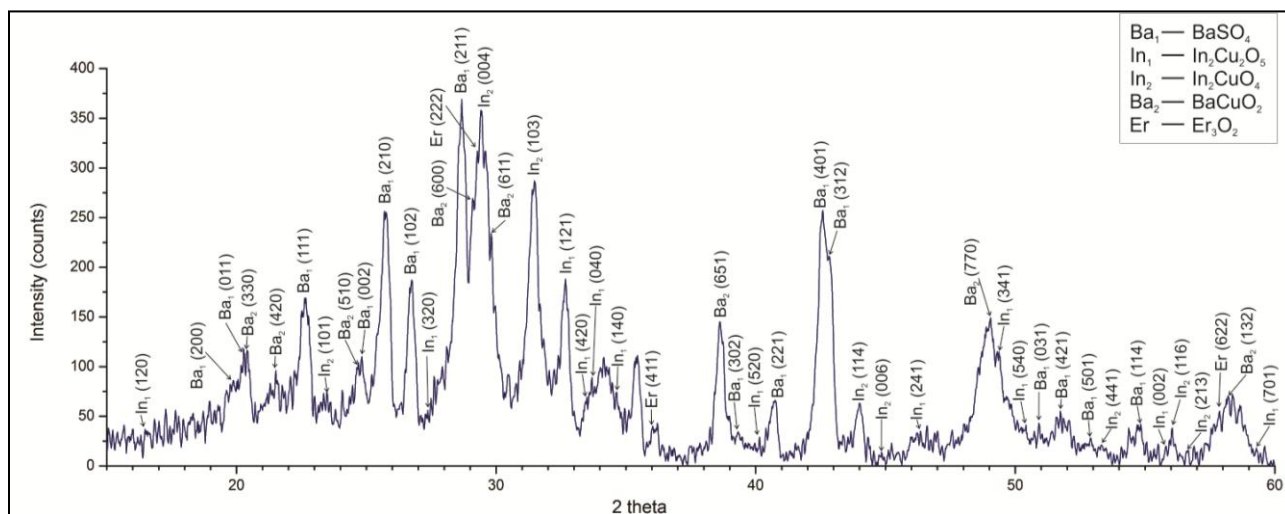


Fig. 16 Indexed XRD of the sample treated at 650 °C for 120 days.

CONCLUSIONS

By rising the time the sample was treated, we conclude that in fact we diminish the presence of the reactants used on the mixture, such as BaSO₄, and with this we could notice more clearly the compounds we seek.

It is necessary to point out that we still consider that the ternary compounds found are isostructurals, meaning that there is an exchange of ions in the structure of the binary oxides (BaCuO₂ and In₂CuO₄).

From the XRD's, we can tell that although not all of the reactants were decomposed, they were clearly diminished due to the kinetic of the material, but if we realize this reaction at higher temperatures and time, we risk to loss a few of the metals with lower boiling point. We can also see an increment of the crystalline planes from the ternary oxides.

Due to the high number of compounds involved in the material, it is also needed to change the stoichiometry of the sample to isolate the compound which we can point as the prime contributor of the magnetic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the support of the technicians of the CUVyTT, Ricardo Serrano and Eric Reyes. It is also recognized the work of the M.C. Adriana Tejada Cruz from the IMM.

REFERENCES

- [1]. J. M. Estrada, E. Chavira, I. Rosales, O. Novelo, E. Fregoso; Non-cuprate superconductor with cubic structure and T_c=85K; March11 Meeting, Dallas, USA, March 20- 25, 2011.
- [2]. V. H. Ortiz-Iturbide, A. Ibarra-Palos, E. Chavira; *Materiales Avanzados Año 7* (2010), 41-44.
- [3]. V. H. Ortiz-Iturbide, A. Ibarra-Palos, E. Chavira; *Materiales Avanzados Año 7* (2010), 41-44.
- [4]. K Sauv, M Nicolas, C Nguyen van Huong, A Dubon, P Legeay, L Kandel; *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 327-336.
- [5]. Giedrė Nenartavičienė, Darius Jasaitis, Aivaras Kareiva; *Acta Chimica Slovenica* 51 (2004), 661-674.
- [6]. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu (1987). "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure". *Physical Review Letters* 58 (9): 908–910.
- [7]. T Matsushita, H Nagamizu, K Tanabe, M Kiuchi, E S Otabe, H Tobita, M Yoshizumi, T Izumi, Y Shiohara, D Yokoe, T Kato and T Hirayama; *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 125003 (9pp).
- [8]. K Iida, T Kono, T Kaneko, K Katagiri, N Sakai, M Murakami and N Koshizuka; *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) S46–S50.
- [9]. X Obradors, T Puig, S Ricart, M Coll, J Gazquez, A Palau and X Granados; *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 123001 (32pp).
- [10]. V Selvamanickam, Y Yao, Y Chen, T Shi, Y Liu, N D Khatri, J Liu, C Lei, E Galstyan and G Majkic; *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 125013 (7pp).

Anexo 2 – Indexación de difractogramas para cada compuesto de las muestras tratadas a 650 °C/24h, 1000 °C/24h y 650 °C/120d

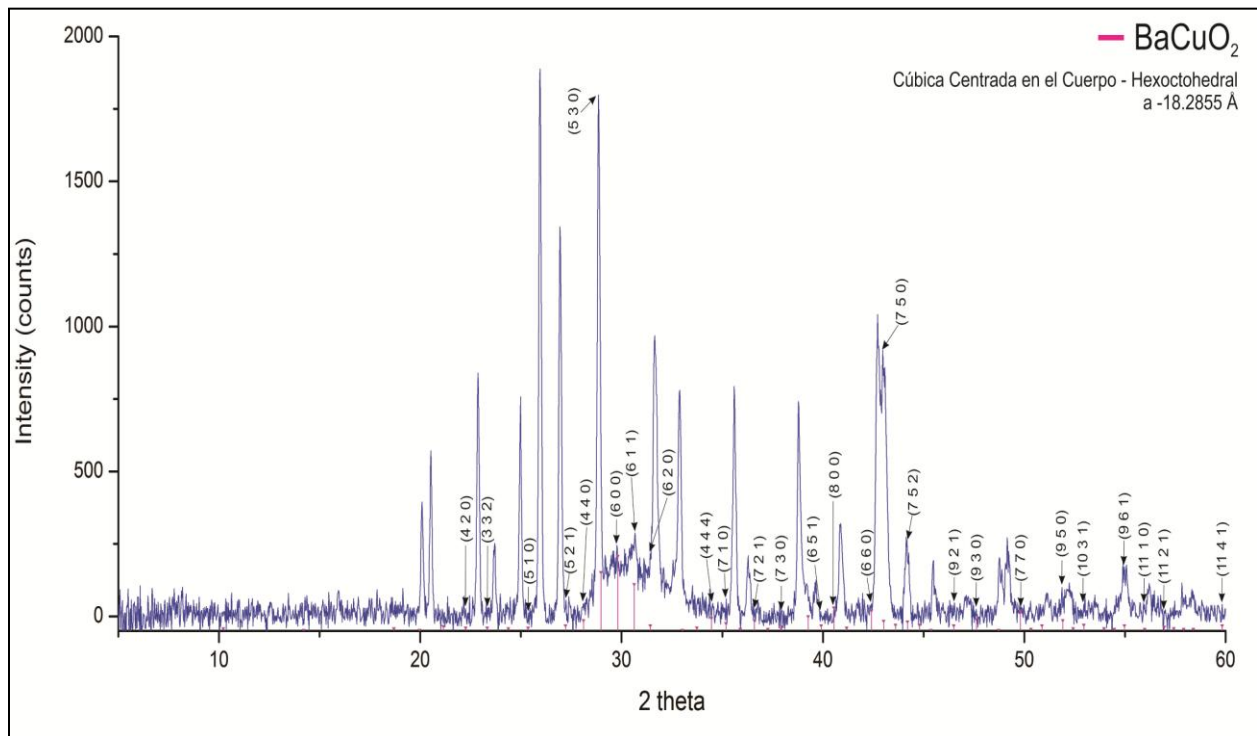


Figura 41 Indexación del compuesto BaCuO_2 de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.

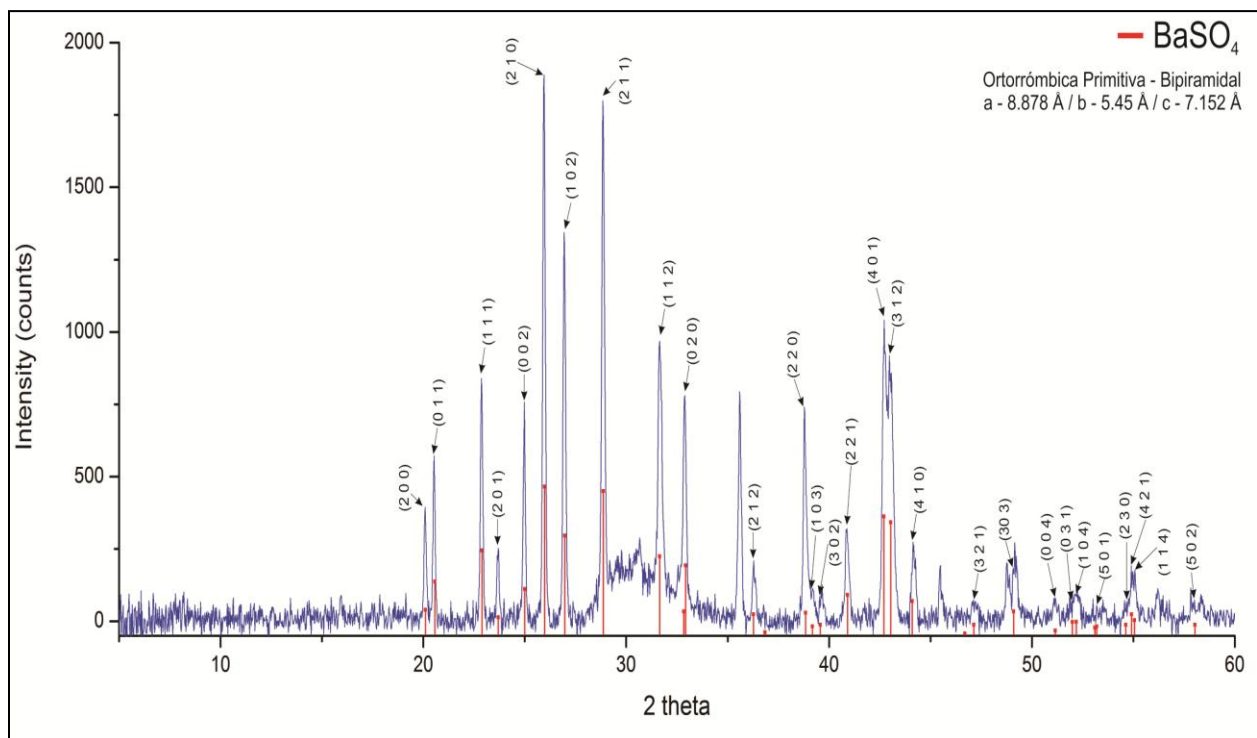


Figura 42 Indexación del compuesto BaSO_4 de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.

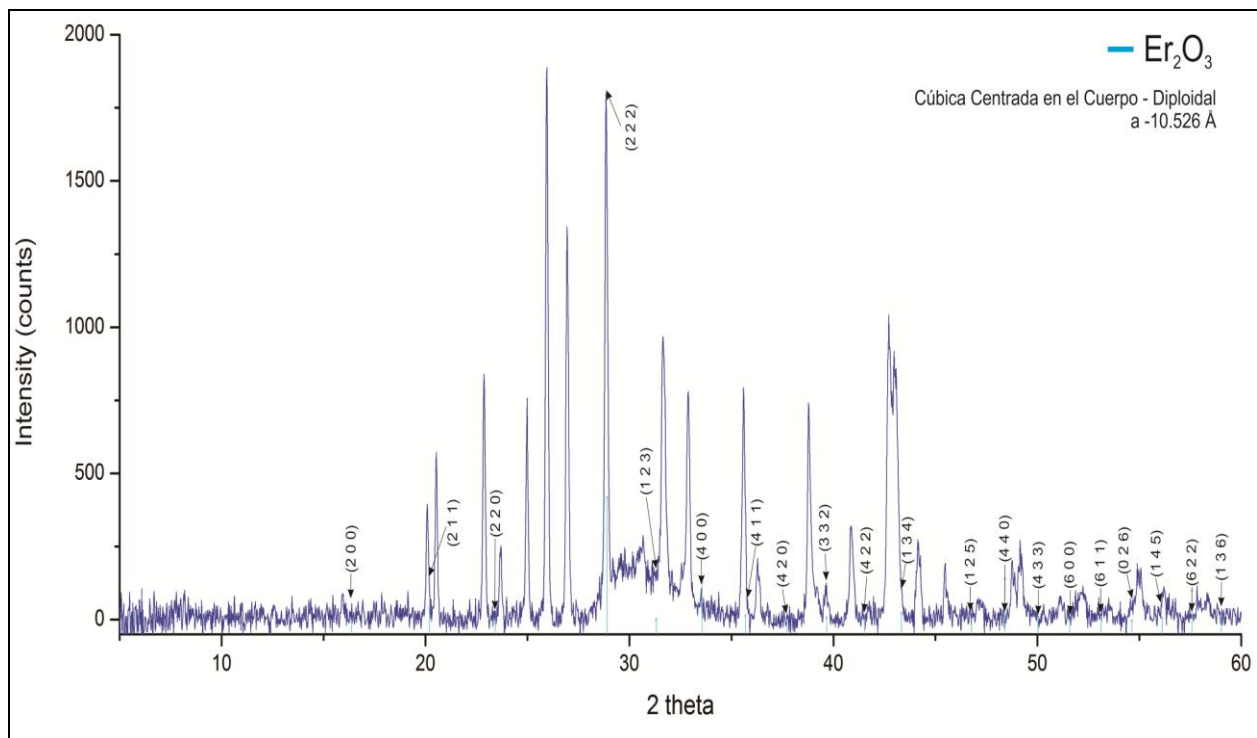


Figura 43 Indexación del compuesto Er_2O_3 de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

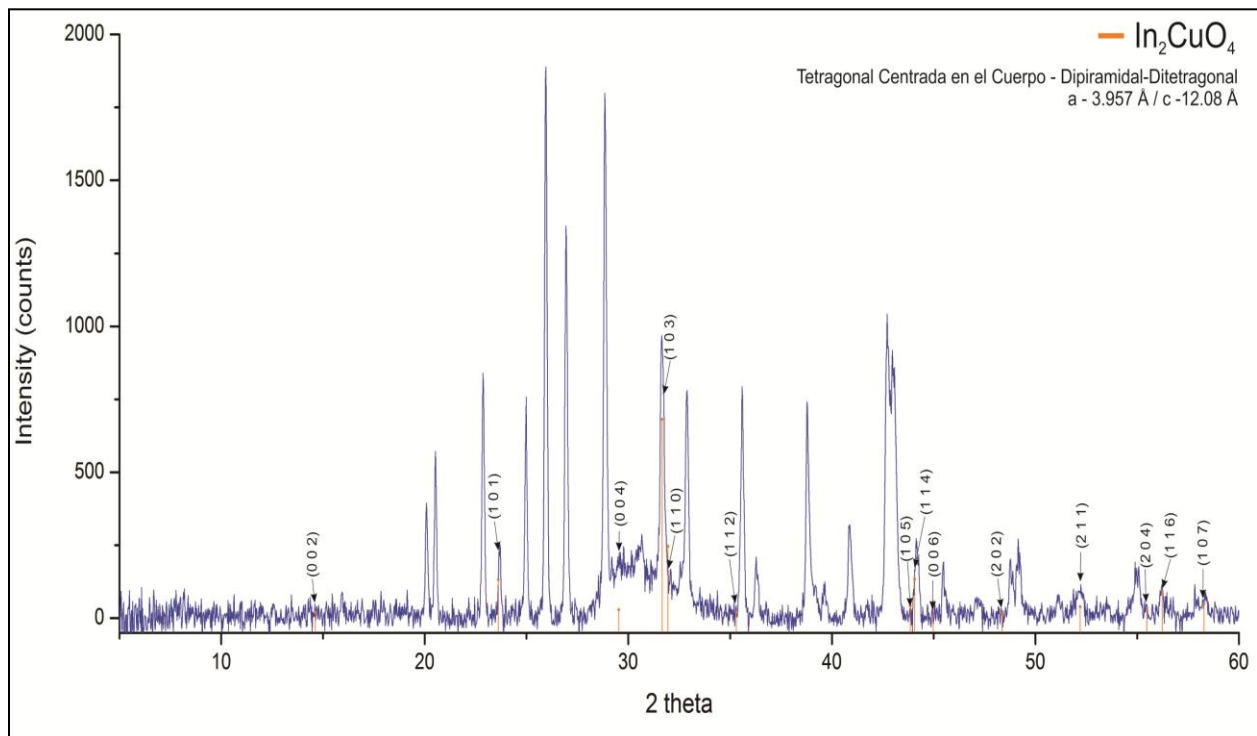


Figura 44 Indexación del compuesto In_2CuO_4 de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

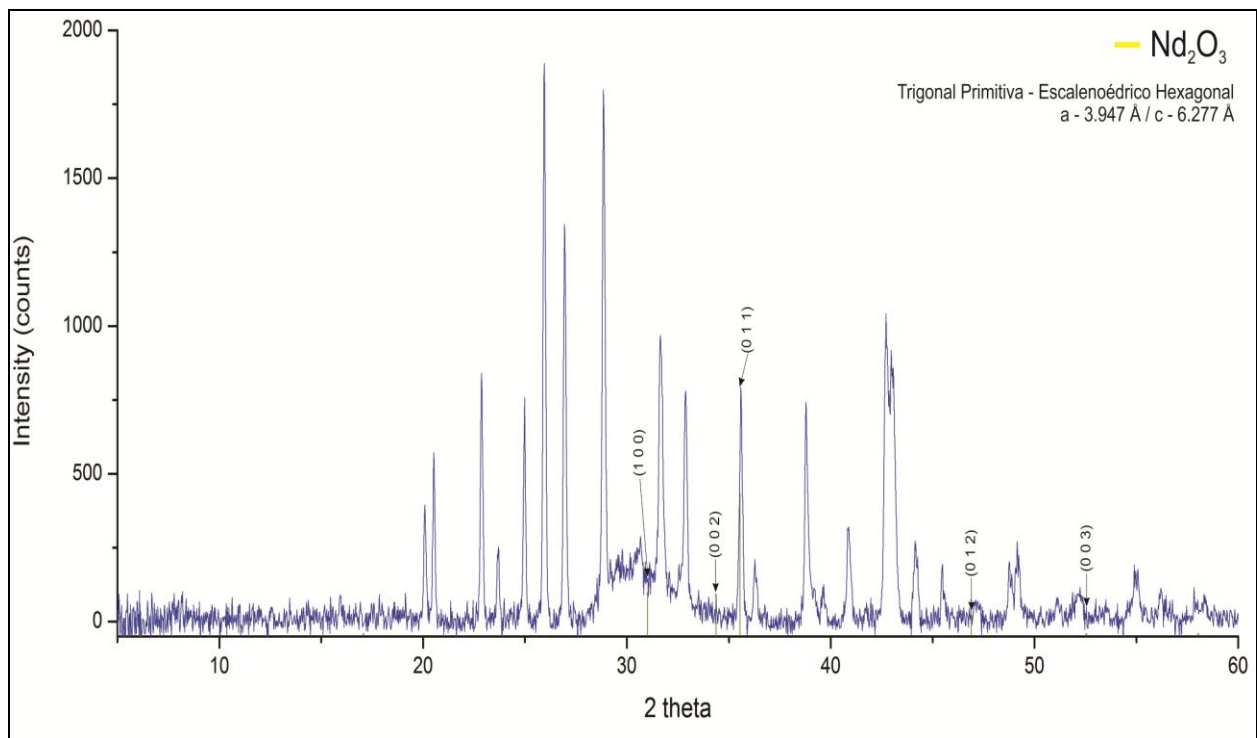


Figura 45 Indexación del compuesto Nd_2O_3 de la muestra tratada a 650°C por 24 h.

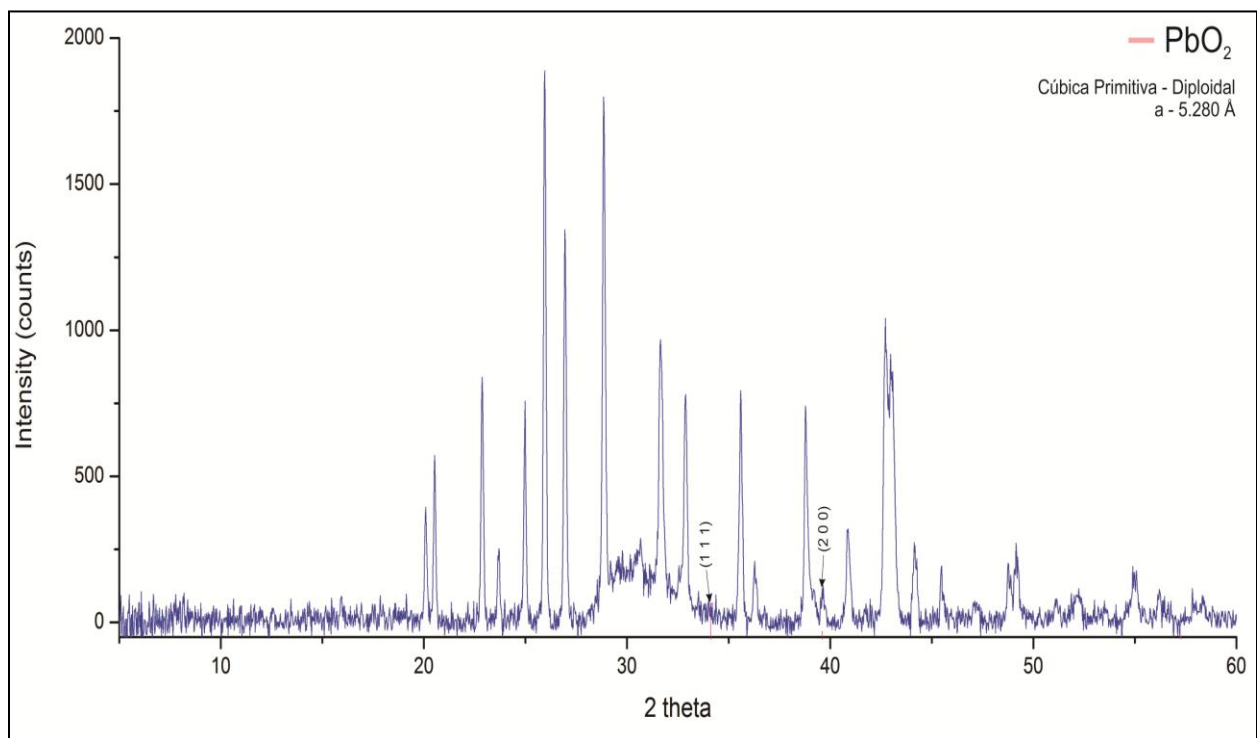


Figura 46 Indexación del compuesto PbO_2 de la muestra tratada a 650°C por 24 h.

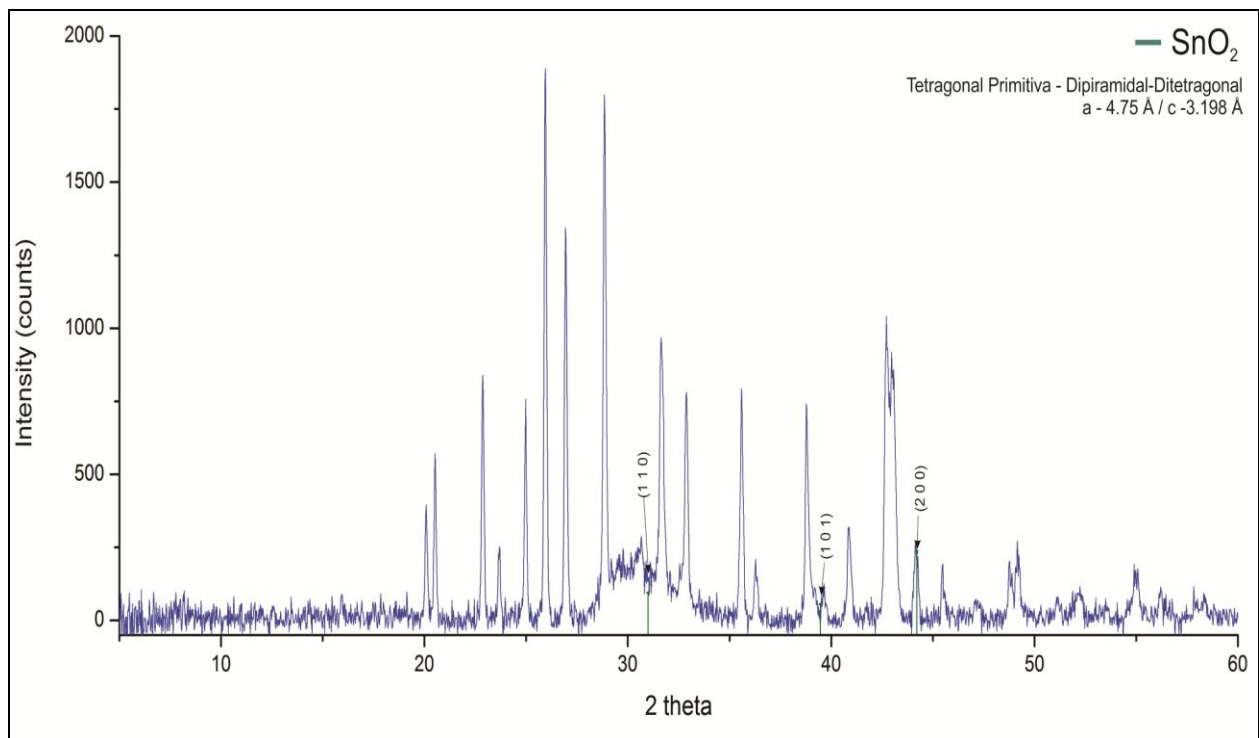


Figura 47 Indexación del compuesto SnO₂ de la muestra tratada a 650 °C por 24 h.

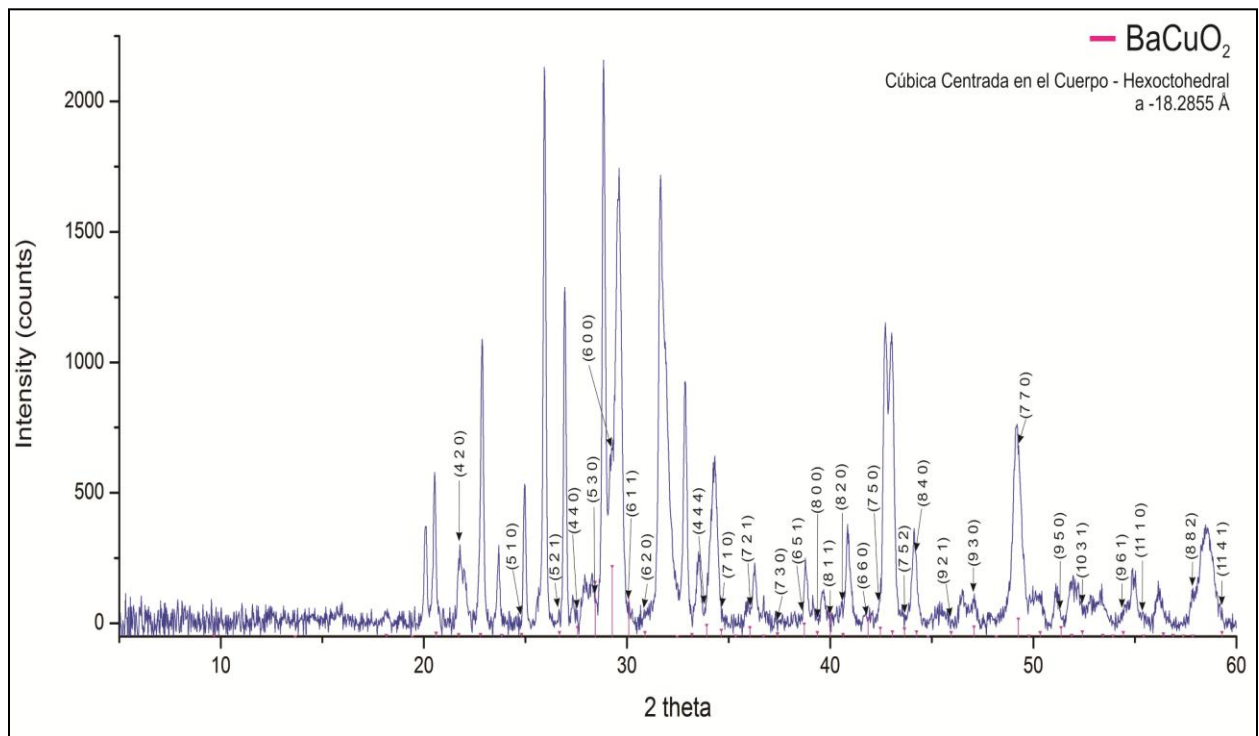


Figura 48 Indexación del compuesto BaCuO₂ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

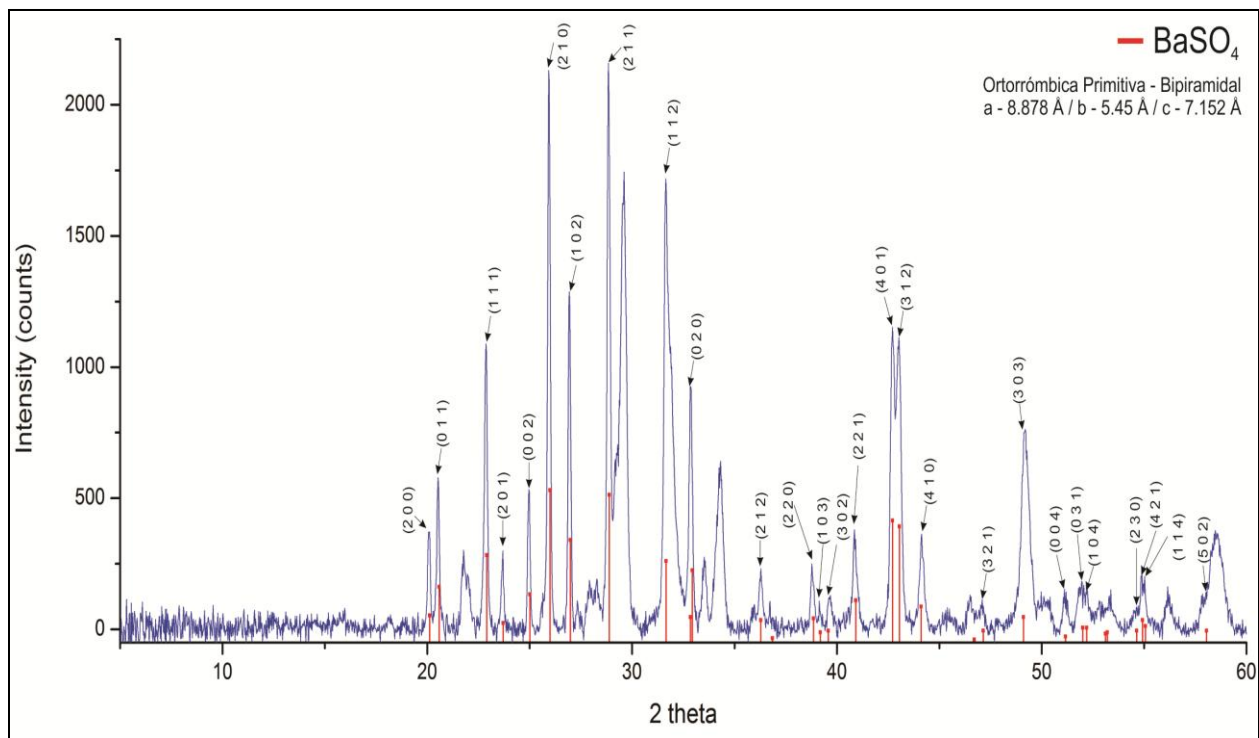


Figura 49 Indexación del compuesto BaSO₄ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

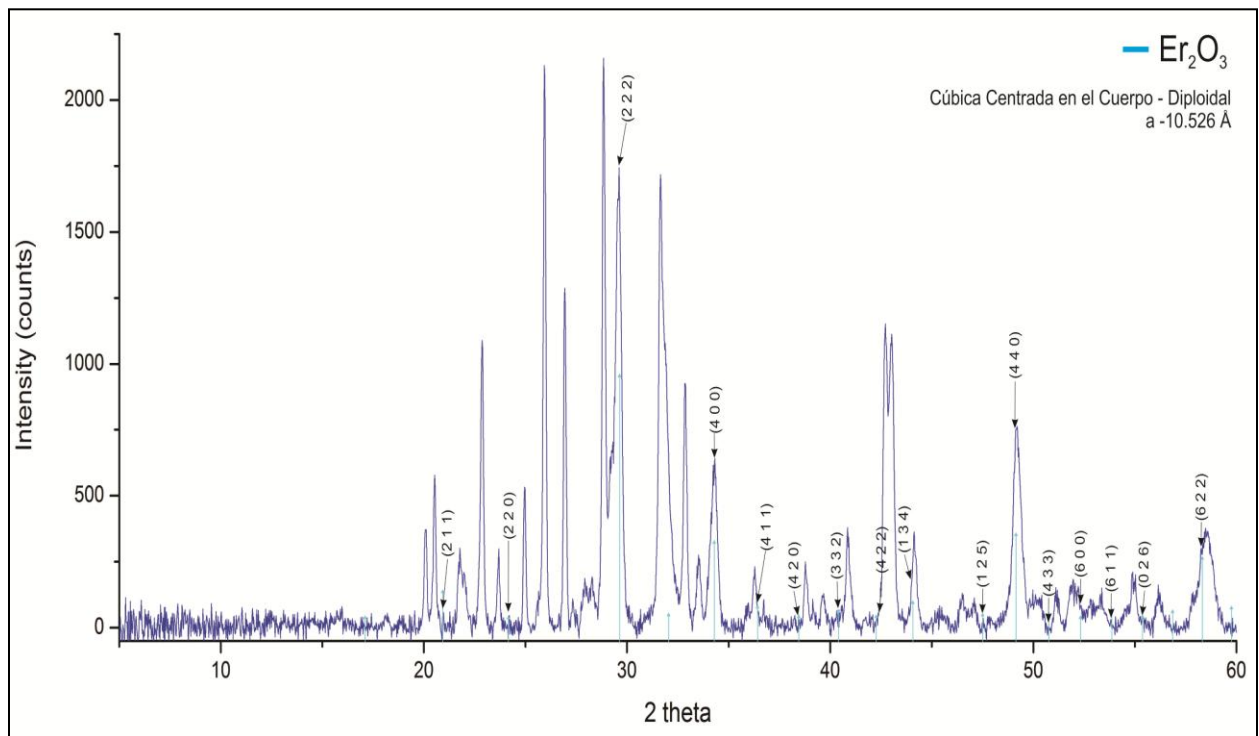


Figura 50 Indexación del compuesto Er₂O₃ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

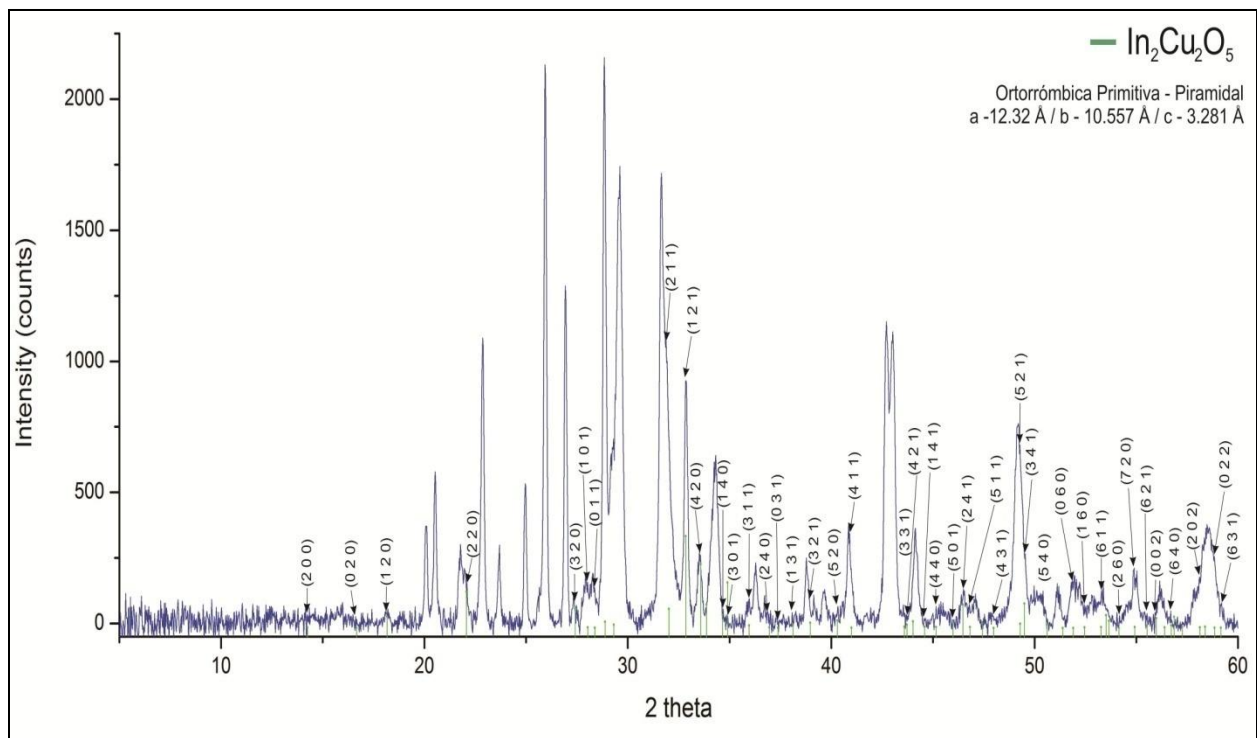


Figura 51 Indexación del compuesto $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

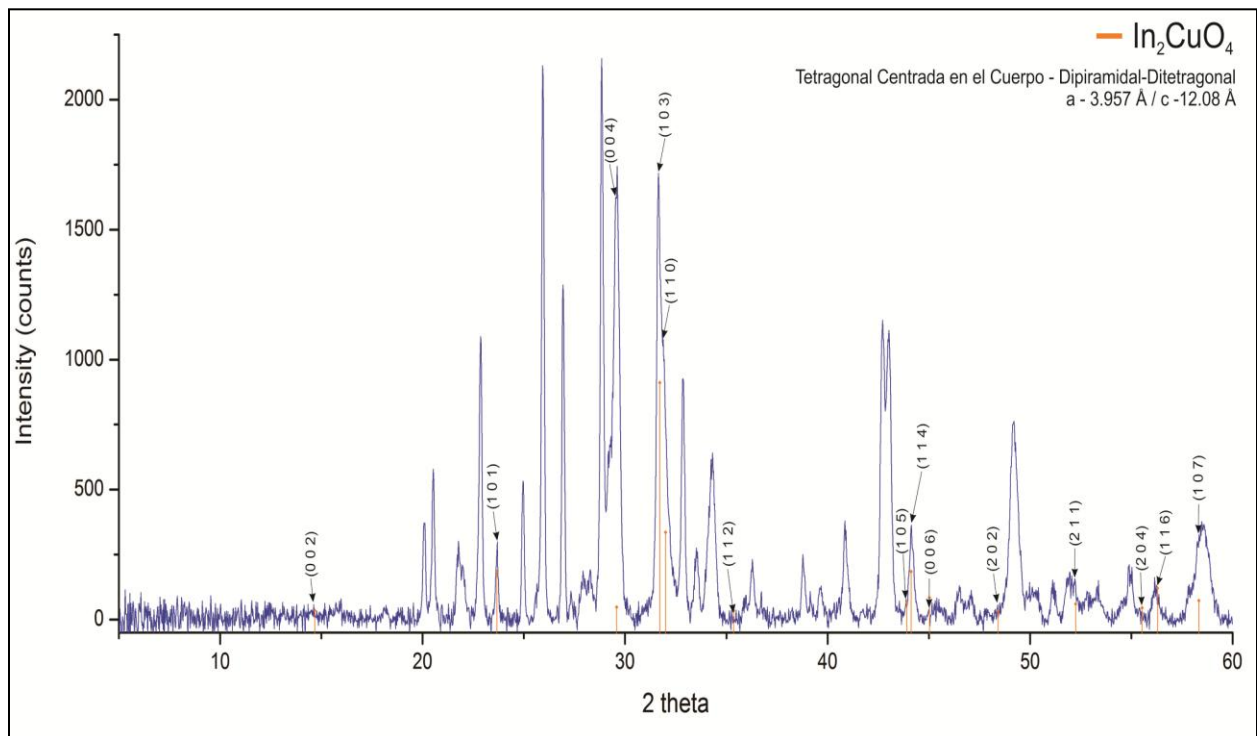


Figura 52 Indexación del compuesto In_2CuO_4 de la muestra tratada a 1000 °C por 24 h.

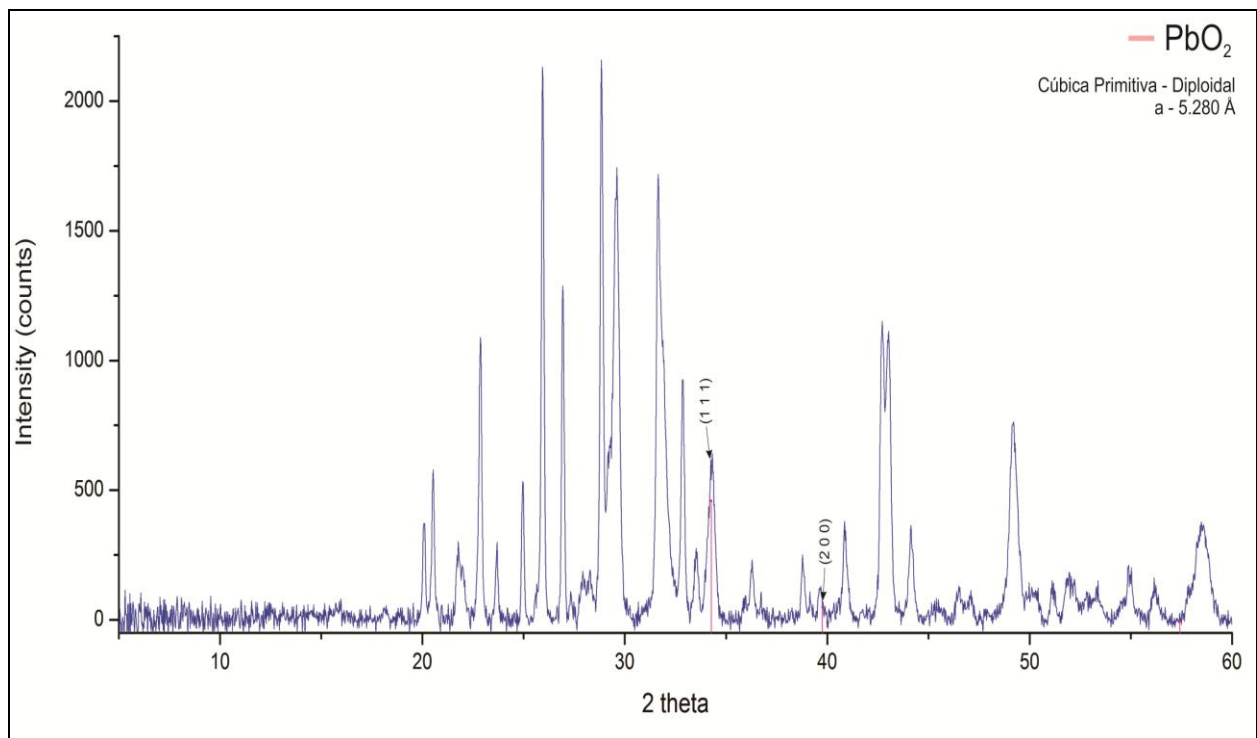


Figura 53 Indexación del compuesto PbO_2 de la muestra tratada a 1000°C por 24 h.

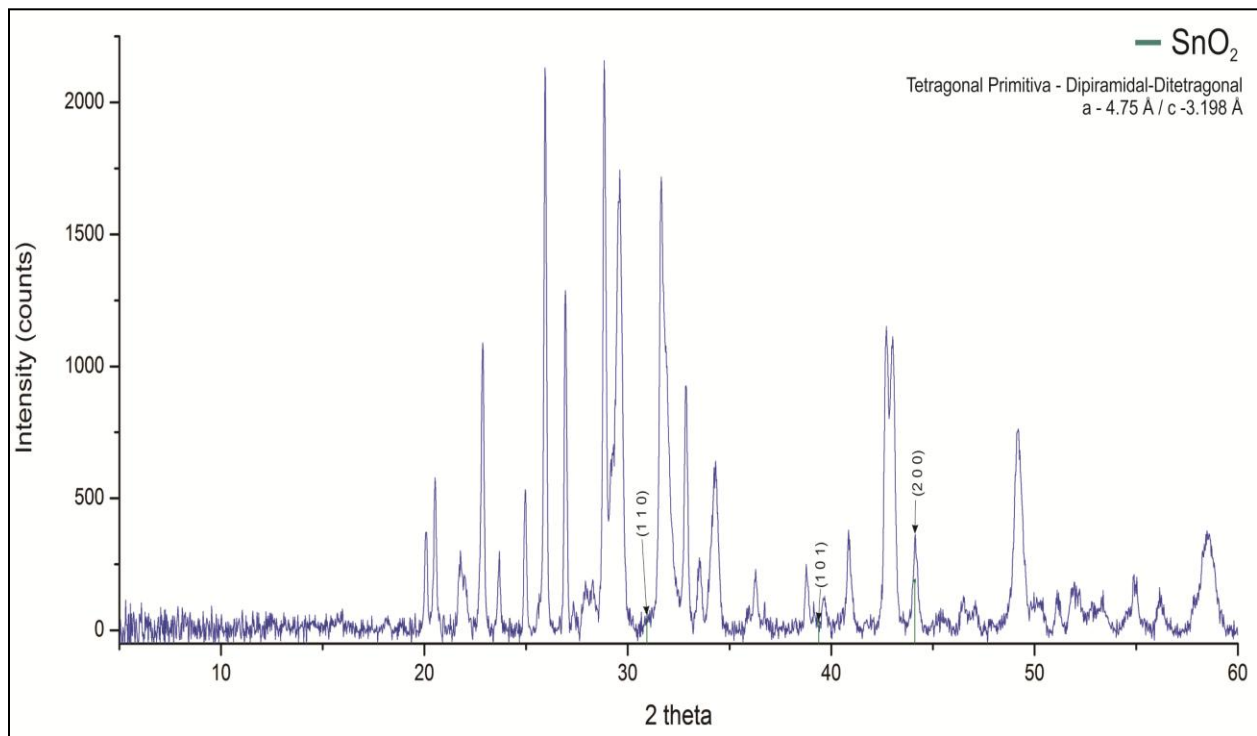


Figura 54 Indexación del compuesto SnO_2 de la muestra tratada a 1000°C por 24 h.

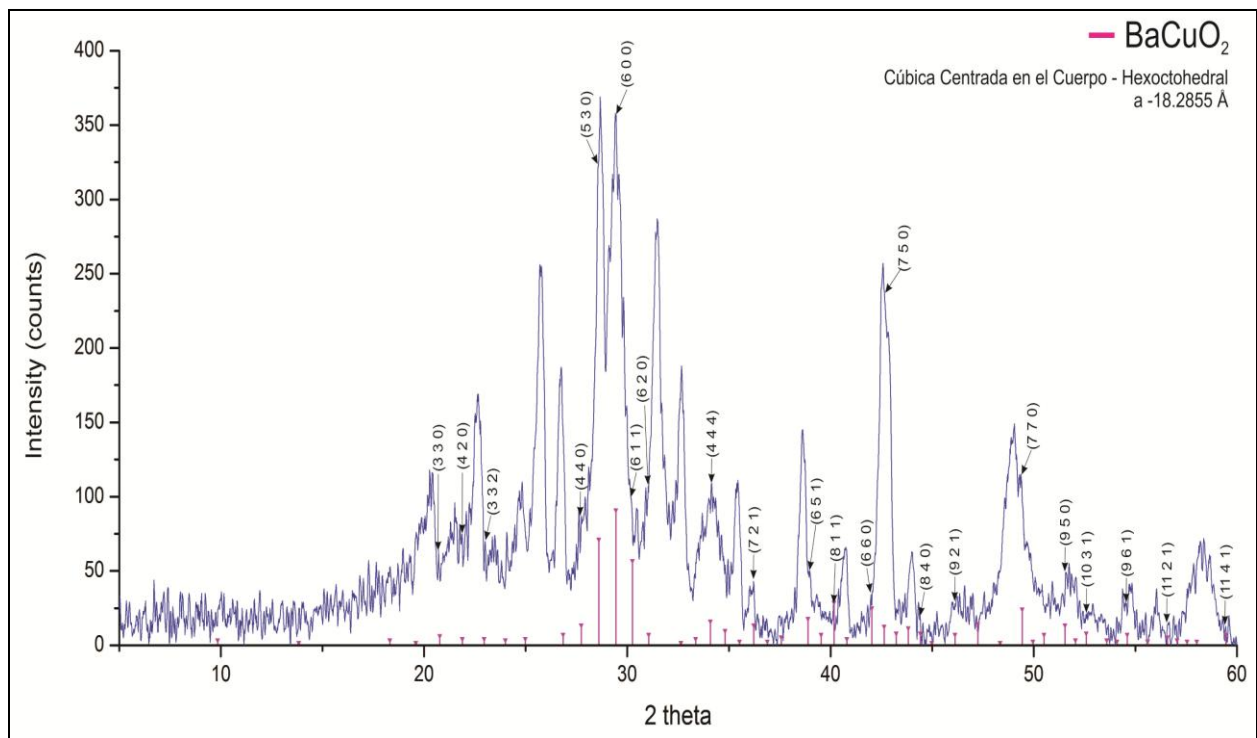


Figura 55 Indexación del compuesto BaCuO_2 de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

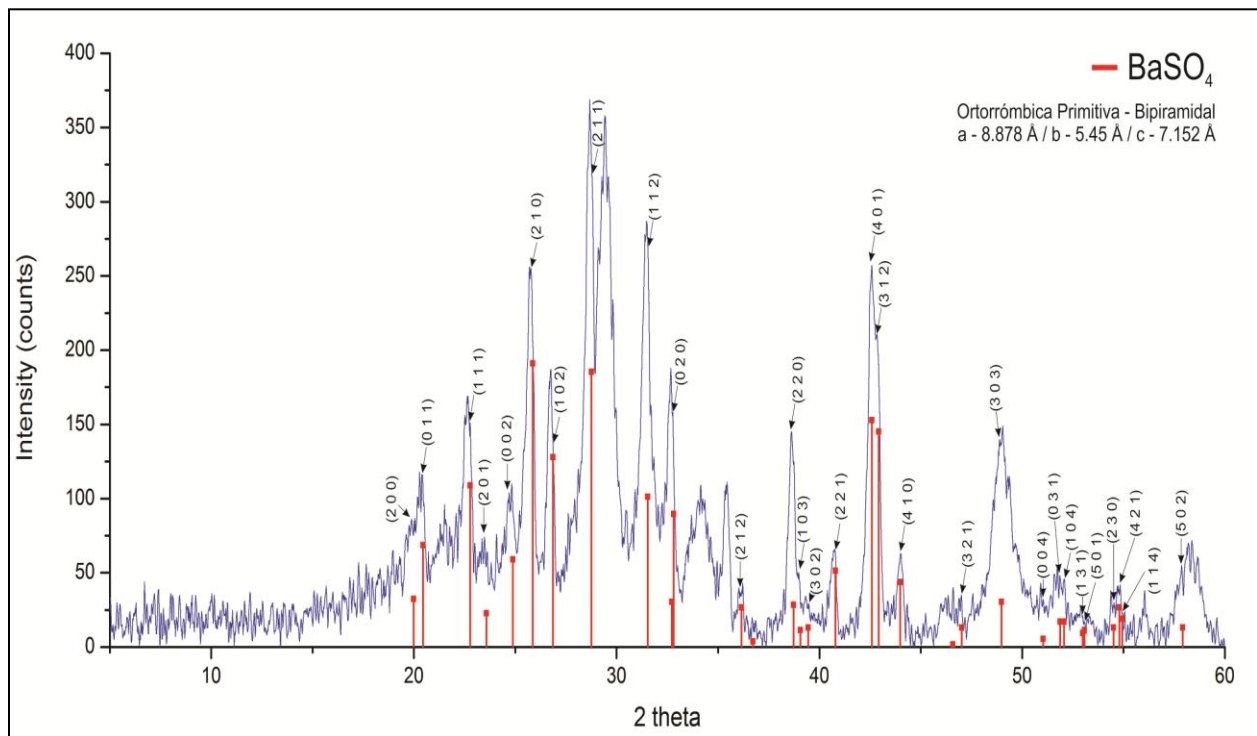


Figura 56 Indexación del compuesto BaSO_4 de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

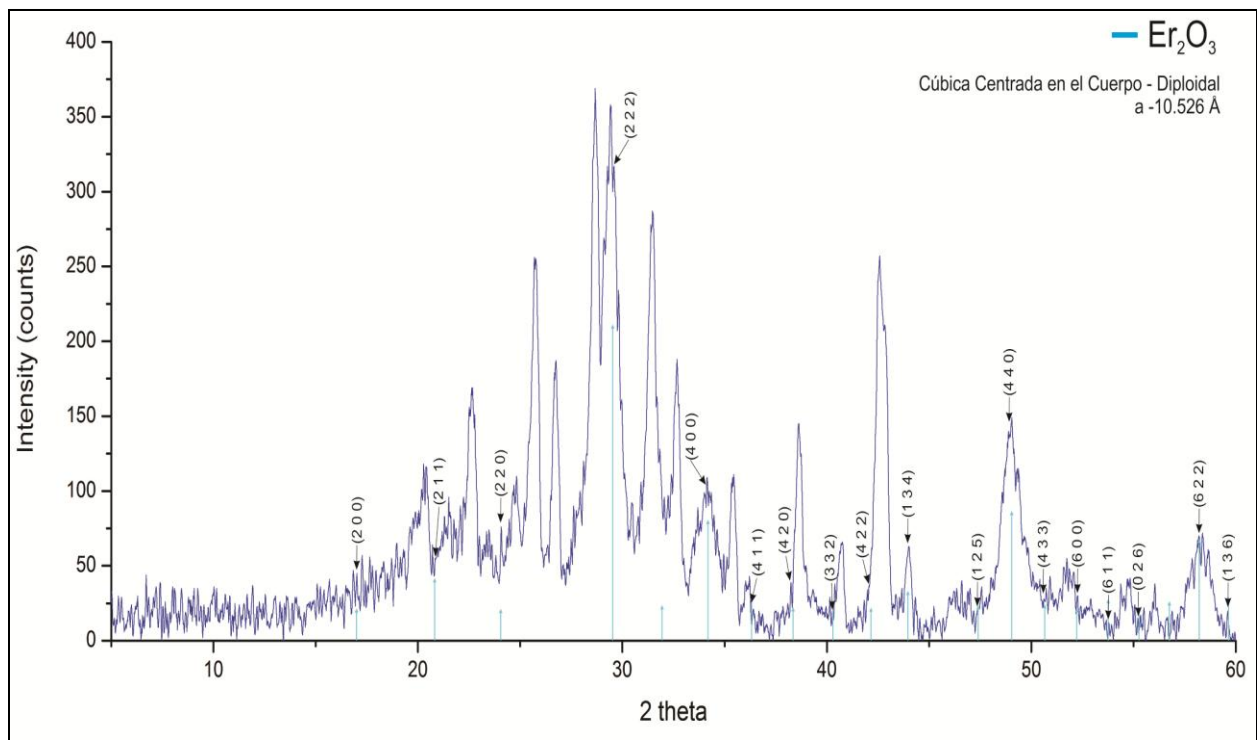


Figura 57 Indexación del compuesto Er_2O_3 de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

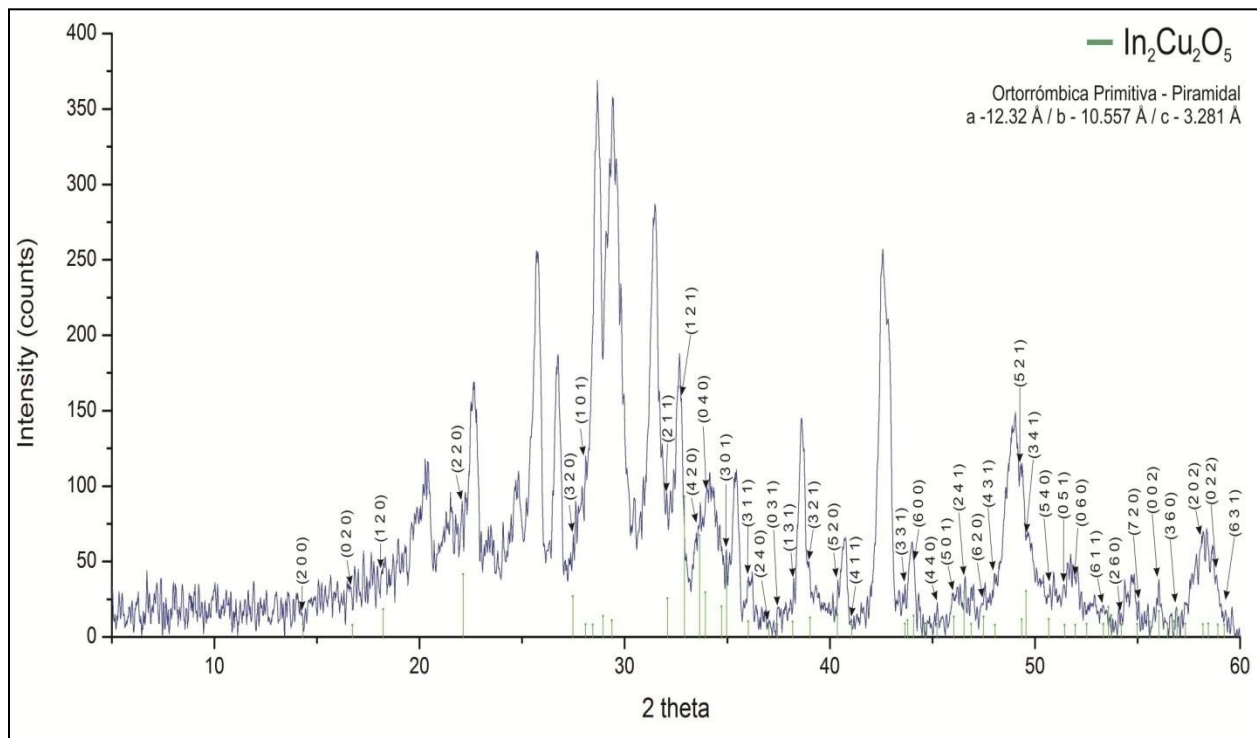


Figura 58 Indexación del compuesto $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

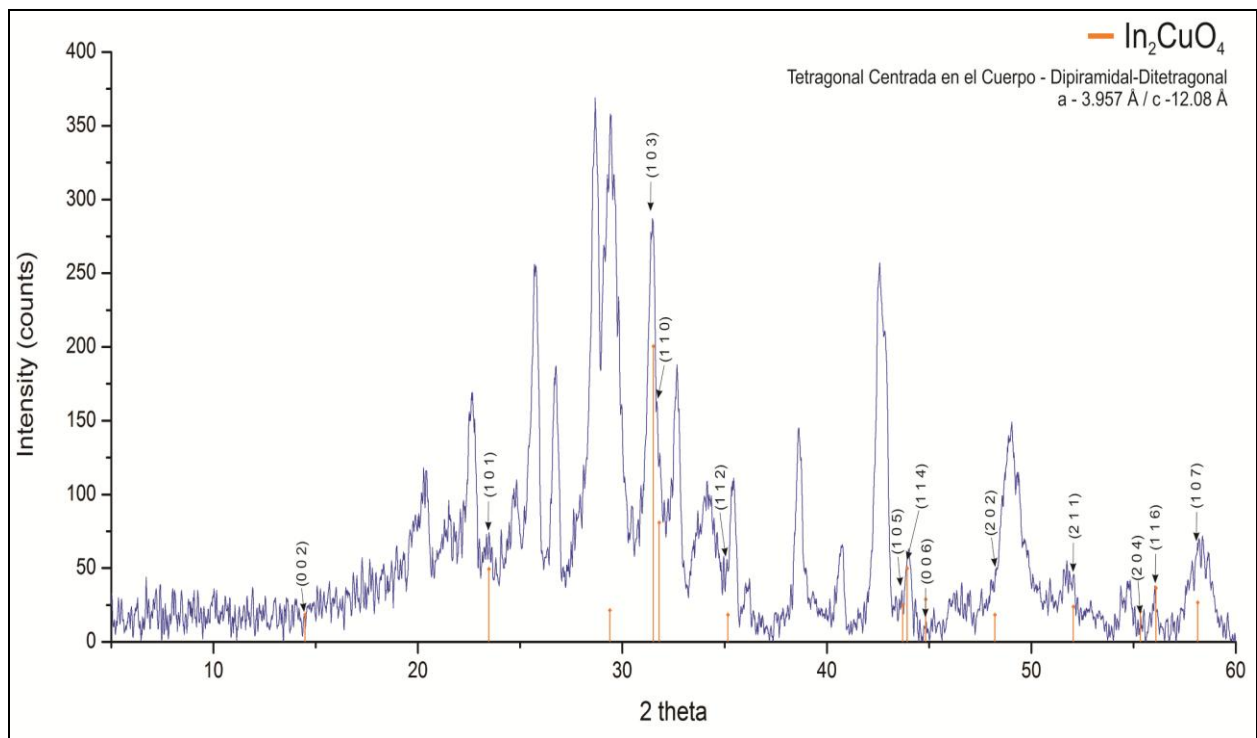


Figura 59 Indexación del compuesto In_2CuO_4 de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 d.

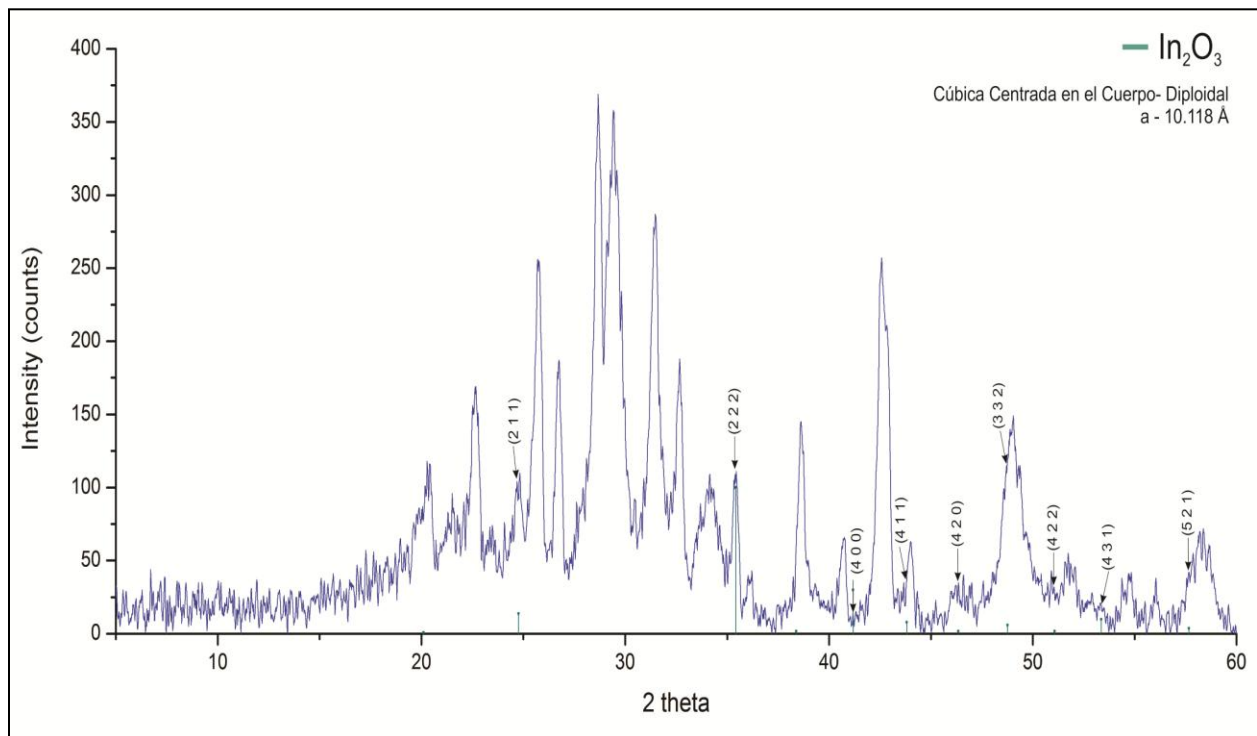


Figura 60 Indexación del compuesto In_2O_3 de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 d.

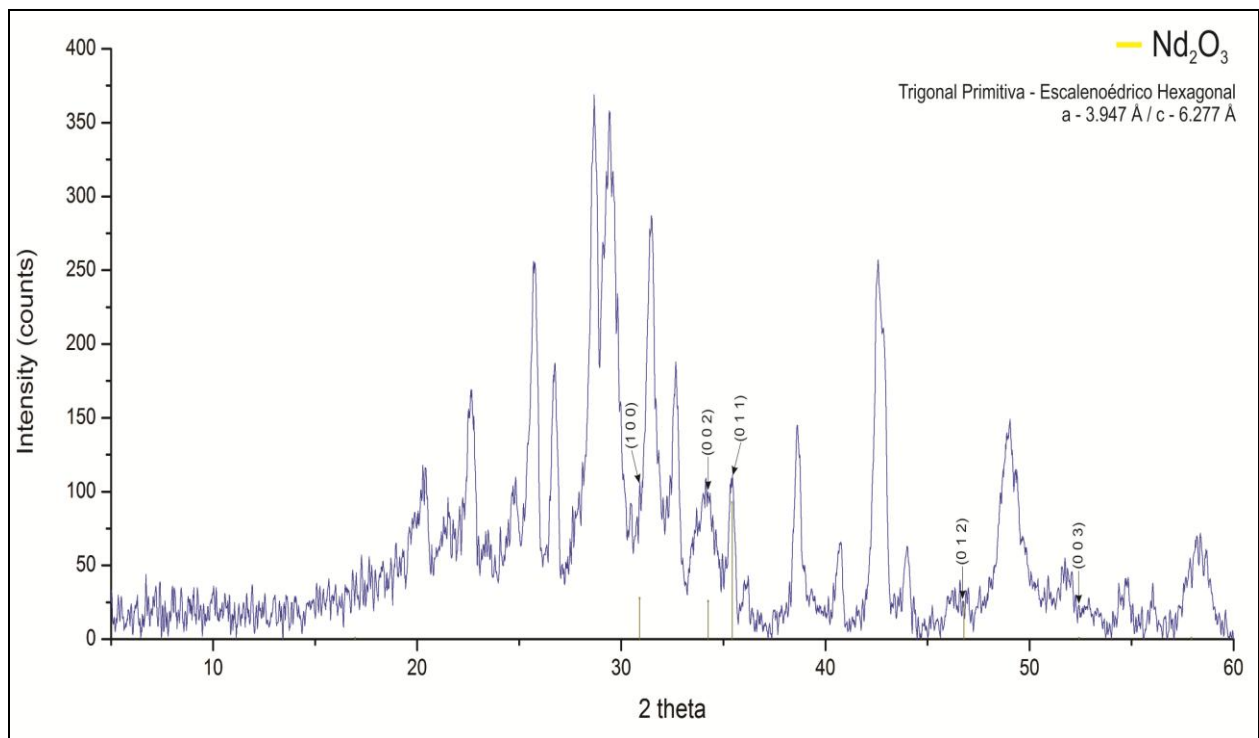


Figura 61 Indexación del compuesto Nd_2O_3 de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 d.

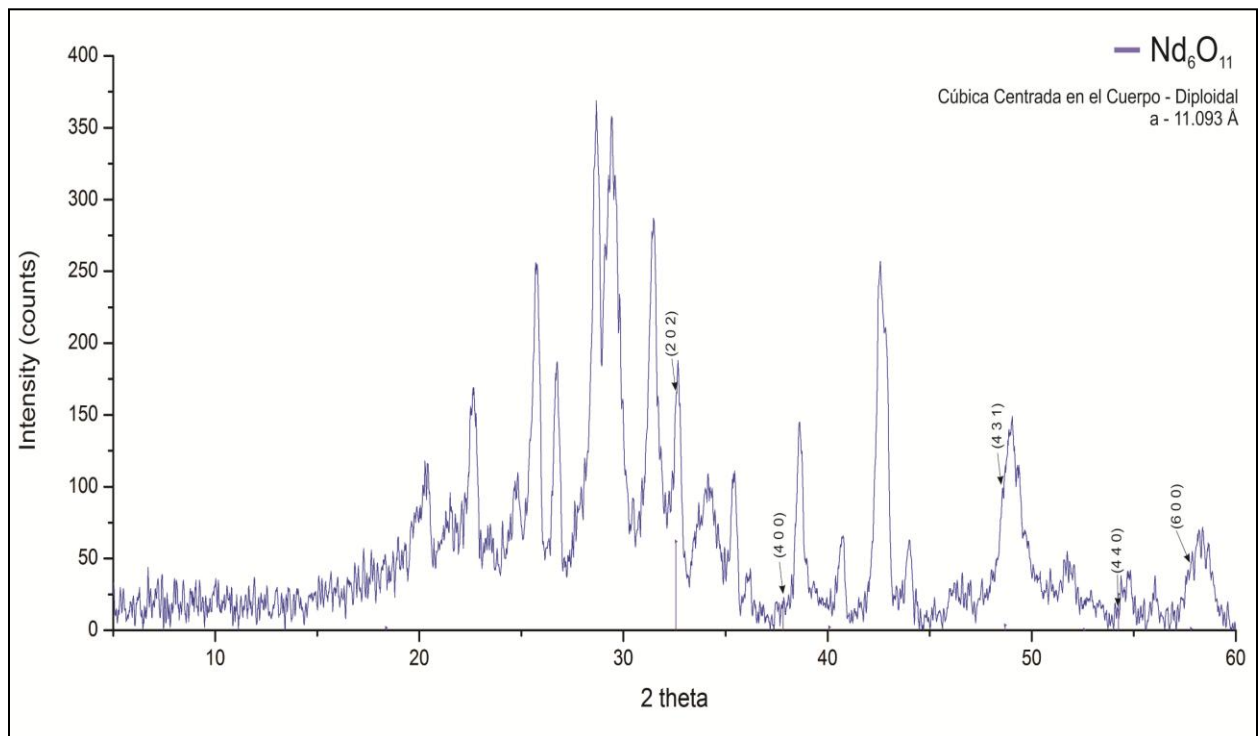


Figura 62 Indexación del compuesto Nd_6O_{11} de la muestra tratada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 d.

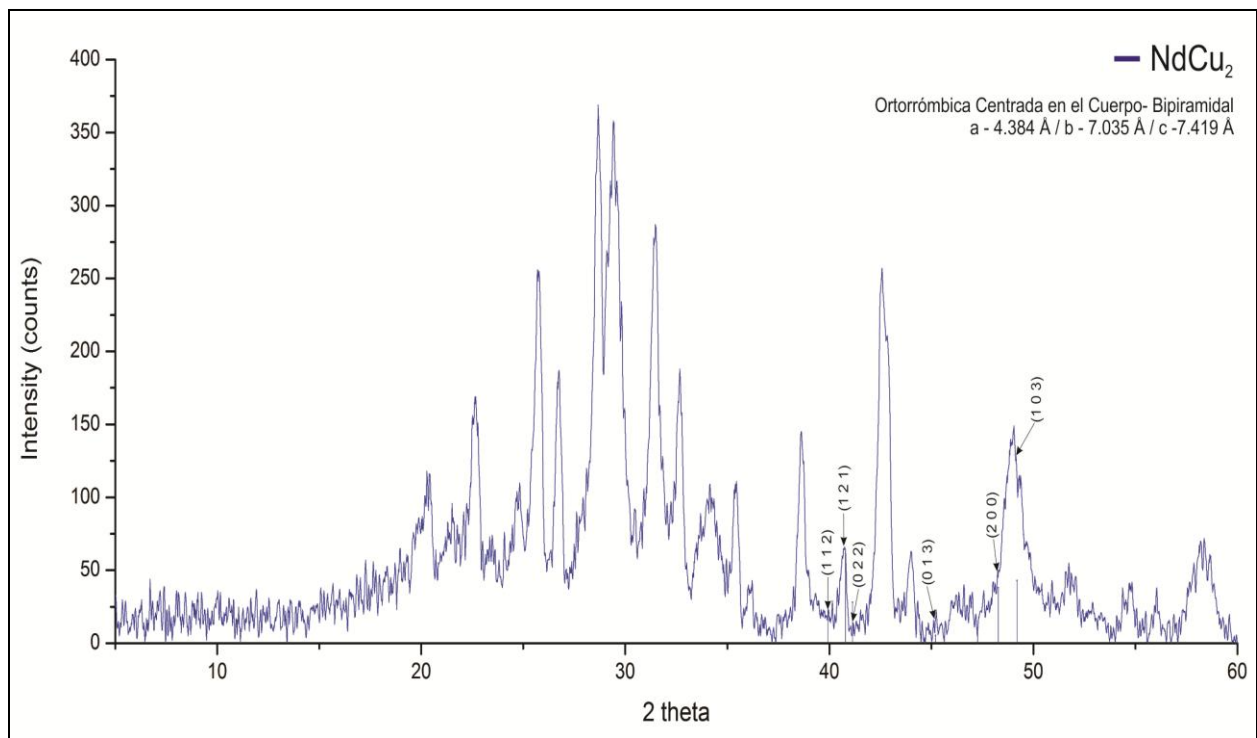


Figura 63 Indexación del compuesto NdCu_2 de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

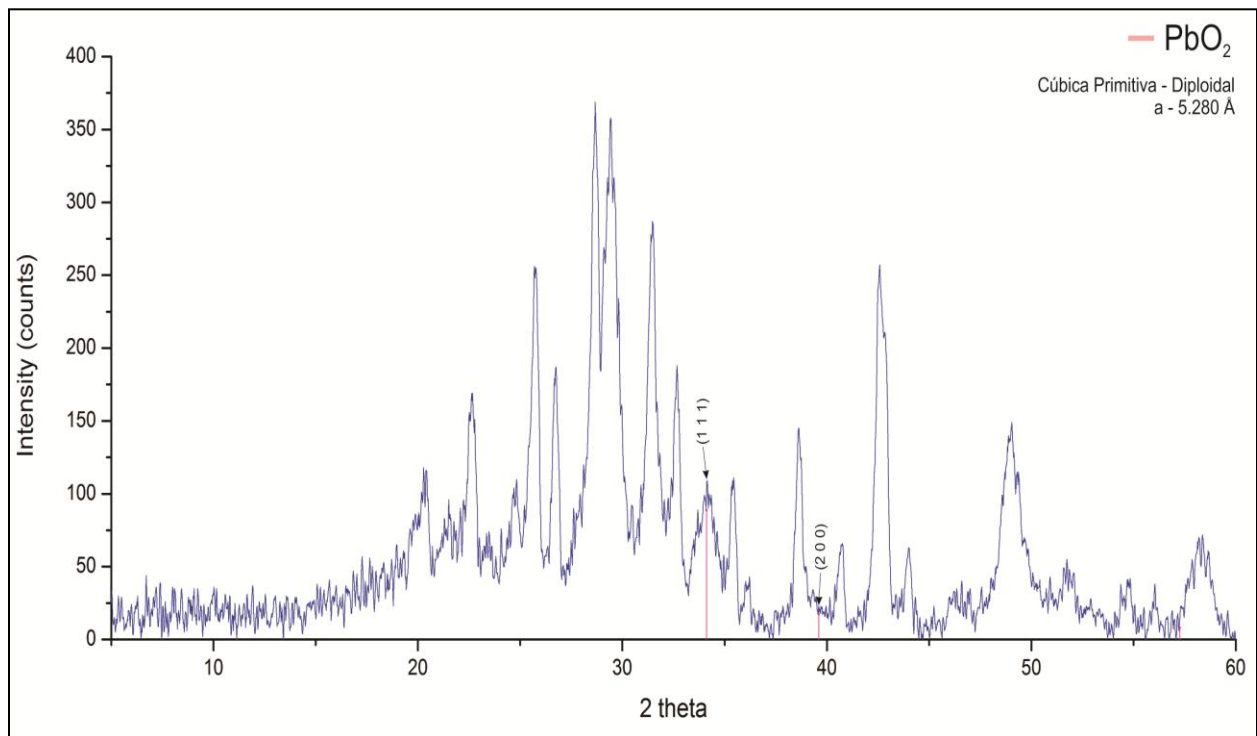


Figura 64 Indexación del compuesto PbO_2 de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.

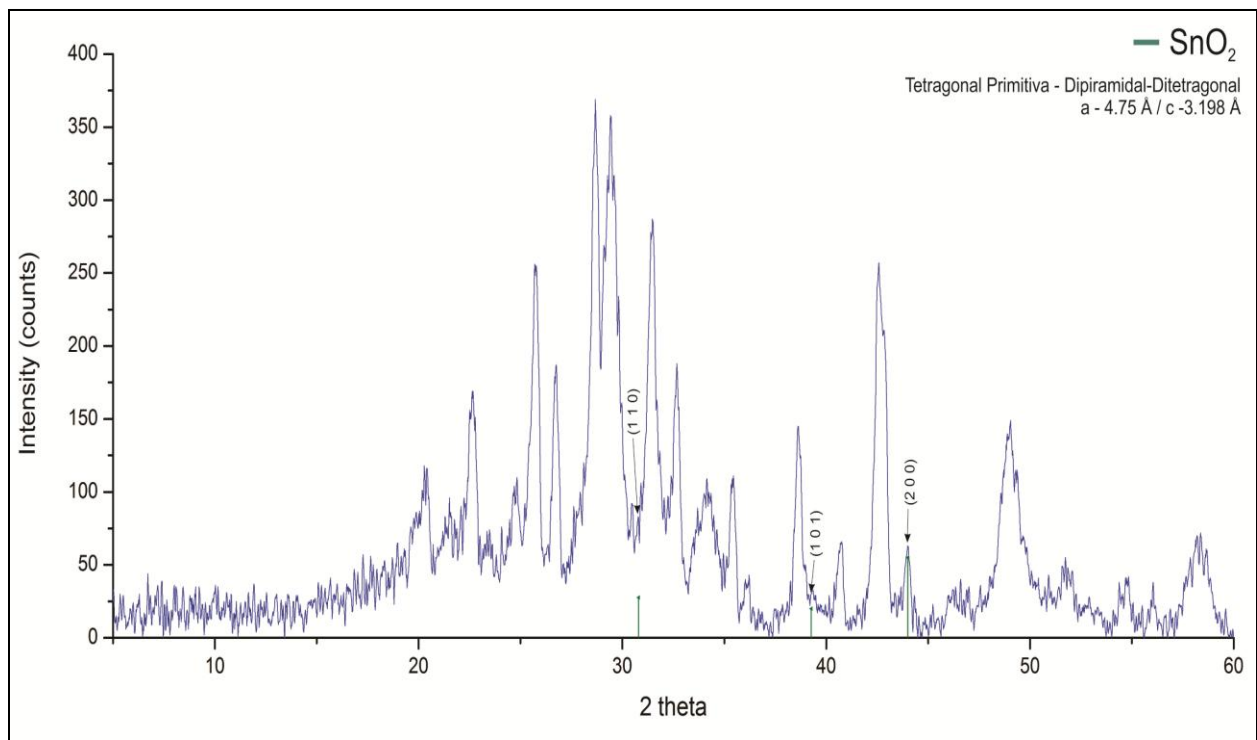


Figura 65 Indexación del compuesto SnO₂ de la muestra tratada a 650 °C por 120 d.