

T.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Física

12 OCT 1995



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FÍSICA

Sobre el óxido intermedio del sistema Sn-O

TESIS DOCTORAL

Mario Sergio Jesús Moreno

1992

A Cecilia, a mi madre
y a la memoria de mi padre...
Pablo Moreno.

*"Quería tan sólo intentar vivir
aquello que tendía a brotar
espontáneamente de mí..."*

(Demian, H.Hesse)

AGRADECIMIENTOS

Todo comenzó en una forma que casi no recuerdo. A lo largo de este camino se suceden las imágenes de muchas personas, que en distinto grado han contribuido a que esta instancia sea. Deseo plasmar aquí mi permanente reconocimiento:

- A los Dres. E.Baran, R.Buitrago, M.C.Caracoche, B.Rivero y F.Sánchez, por su predisposición para leerla en muy poco tiempo y sus numerosas y oportunas sugerencias.
- Al Dr. R.C.Mercader, codirector de este trabajo, quien me orientó, enseñó e infundió entusiasmo en los momentos difíciles...
- A los Dres. G.Punte, G.Rigotti y B.Rivero, del Laboratorio de Cristalografía, por la paciencia que me tuvieron y su contribución a mi formación.
- Al Dr. F.Sánchez por las innumerables charlas y por permitirme el acceso a EXAFS.
- Al Dr. A.Bibiloni, mi director, por haberme brindado un lugar de trabajo. Con quien di mis primeros pasos en la investigación científica.
- A los Dres. E.Peltzer y Blancá, O.Cappanini y C.Rodríguez del IFLYSIB, por la actitud receptiva frente al problema propuesto. A ellos y a los Dres. Axel Svane y Niels Christensen de la Universidad de Aarhus, Dinamarca, por las distintas contribuciones a los cálculos del Capítulo IV.
- Al Dr. E.Baran por atender mis permanentes consultas. A él y a la Dra. L.Botto por facilitarme el contacto con la microscopía electrónica de alta resolución.
- Al Dr. Carlos Otero, de la Universidad Complutense de Madrid, por todo el trabajo de alta resolución iniciado.

- Al Dr. Zhengquan Tan del National Synchrotron Light Source (NSLS) por las medidas EXAFS en la estación X-11A y su interpretación. La estación X-11A y el NSLS están financiados por el U.S.Department of Energy, bajo contrato No. DE-A005-80-ER742 y No. DE-AC02-76CH00016.

- A la Dra. Judith Desimoni, mi compañera de boliche, por el año y medio compartido. Por el apoyo brindado en los momentos difíciles.

- Al Lic. Edgardo Cabanillas por soportarme y acceder a mis pedidos de bibliografía, lo que me permitió estar bien informado.

- A Raúl Viña, de YPF, por la asistencia con las medidas de difracción de rayos X en polvo y las observaciones SEM en YPF.

- A la Lic. M.Taylor, por su ayuda en la compaginación e impresión de esta tesis, sin la cual no hubiera podido terminarla justo en término.

Finalmente decirle a Cecilia que gracias a su enorme apoyo, comprensión y esfuerzo esto no se hubiera concretado...

SOBRE EL OXIDO INTERMEDIO DEL SISTEMA Sn-O

Introducción	1
CAPITULO I: El sistema Sn-O	
Introducción	5
i) Fases conocidas	
i ₁) Características estructurales y electrónicas	6
i ₂) Comportamiento en función de la presión	9
ii) La química del Sn divalente	
ii ₁) Implicancias estructurales de la configuración ns ²	10
ii ₂) Estructuras de compuestos de Sn ²⁺	11
iii) Descomposición térmica de calcogenuros de Sn ²⁺	
iii ₁) Conocimiento previo sobre el óxido intermedio	13
iii ₂) Descomposición del SnO y de otros calcogenuros	15
iv) Analogías con el sistema Pb-O	17
iv ₁) Fases estables y de alta presión	18
iv ₂) Comportamiento térmico del PbO	19
Referencias	23

CAPITULO II: Reactividad en estado sólido

i) Aspectos que caracterizan las transformaciones en estado sólido	25
ii) Transformaciones topotácticas	28
iii) Mecanismos de descomposición de óxidos	29
iv) La estructura real de los defectos	30
Referencias	32

CAPITULO III: Observación de la formación del óxido intermedio por descomposición del SnO

i) Experimental	
i ₁) Facilidades utilizadas	33
i ₂) Caracterización del material utilizado	34
i ₃) Condiciones de los tratamientos	37
Descomposición térmica del SnO	38
ii ₁) Difracción de rayos X	38
ii ₂) Indexado de la celda unidad	43
iii) Caracterización del óxido intermedio	43
iv) EXAFS	46
v) Espectroscopía Mössbauer	51
v ₁) En función de la temperatura	53
v ₂) Temperatura de estudio	57
v ₃) En función de la atmósfera y tiempo de tratamiento	57
vi) Microscopía Electrónica de barrido	58
Referencias	61

CAPITULO IV: Cálculos de Energías de red

Introducción	62
i) Teoría de la Funcional Densidad. Resolución de las Ecuaciones de K-S por LMTO-FP	63
ii) Cálculos de energías totales	67
iii) Propiedades estructurales estáticas	68
iv) Estabilidad cristalina	68
v) Transformación de fase inducida por presión	70
Referencias	72

CAPITULO V: Discusión

i) Identidad del óxido intermedio	74
ii) Sobre la estructura del óxido intermedio	77
iii) Propiedades del óxido intermedio	78
iv) Sobre el curso de la reacción	79
Referencias	81

CAPITULO VI: Conclusiones 82

Apéndice: Espectroscopía Mössbauer

Información contenida en los parámetros Mössbauer	84
a) Corrimiento isomérico	84
b) Desdoblamiento cuadrupolar	85
c) Factor f o fracción libre de retroceso	85
d) Espesor efectivo	88
Referencias	88

INTRODUCCION

La importancia del sistema Sn-O se debe a que las propiedades ópticas y eléctricas de su dióxido, tanto en forma masiva como de película delgada, posibilitan una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se lo usa muy frecuentemente en electrodos transparentes, revestimientos ópticamente selectivos y sensores gaseosos. En cada uno de esos usos deben satisfacerse exigencias dispares. Nótese que esa gama de aplicaciones requiere de características cristalinas y electrónicas muy particulares. Es decir, la ocurrencia simultánea de alta transparencia óptica en la región visible y alta conductividad eléctrica. Estas propiedades no pueden reunirse simultáneamente en un material intrínseco. No obstante, con la introducción de defectos puede lograrse transparencia parcial y bastante buena conductividad. Por otro lado, su utilización como sensor gaseoso requiere de películas que posean además de fase única, como las anteriores aplicaciones, un tamaño de grano adecuado.

Por estos motivos, el mayor esfuerzo en los trabajos ha estado orientado a la obtención de películas monofásicas de SnO₂ que reúnan las condiciones requeridas. A pesar del conocimiento adquirido en el desarrollo de estas aplicaciones han quedado sin dilucidar aspectos básicos vinculados a las mismas. Por ejemplo, se acepta que es intrínsecamente no estequiométrico, presentando defectos puntuales en concentraciones relativamente bajas. Sin embargo, las etapas que conducen al mismo sea por oxidación del metal o a partir del SnO no han sido descriptas satisfactoriamente. En el caso del SnO se desconoce sus defectos nativos y en ambos sistemas no se ha estudiado el comportamiento a altas concentraciones de defectos. En síntesis, se desconoce el comportamiento del sistema Sn-O en la reducción.

Nuestro estudio comenzó con la producción de películas por evaporación reactiva de Sn en atmósfera de O₂. Como otras, nuestra técnica de preparación conduce a la presencia inicial de más de una fase, usualmente amorfa. Inicialmente encontramos SnO₂

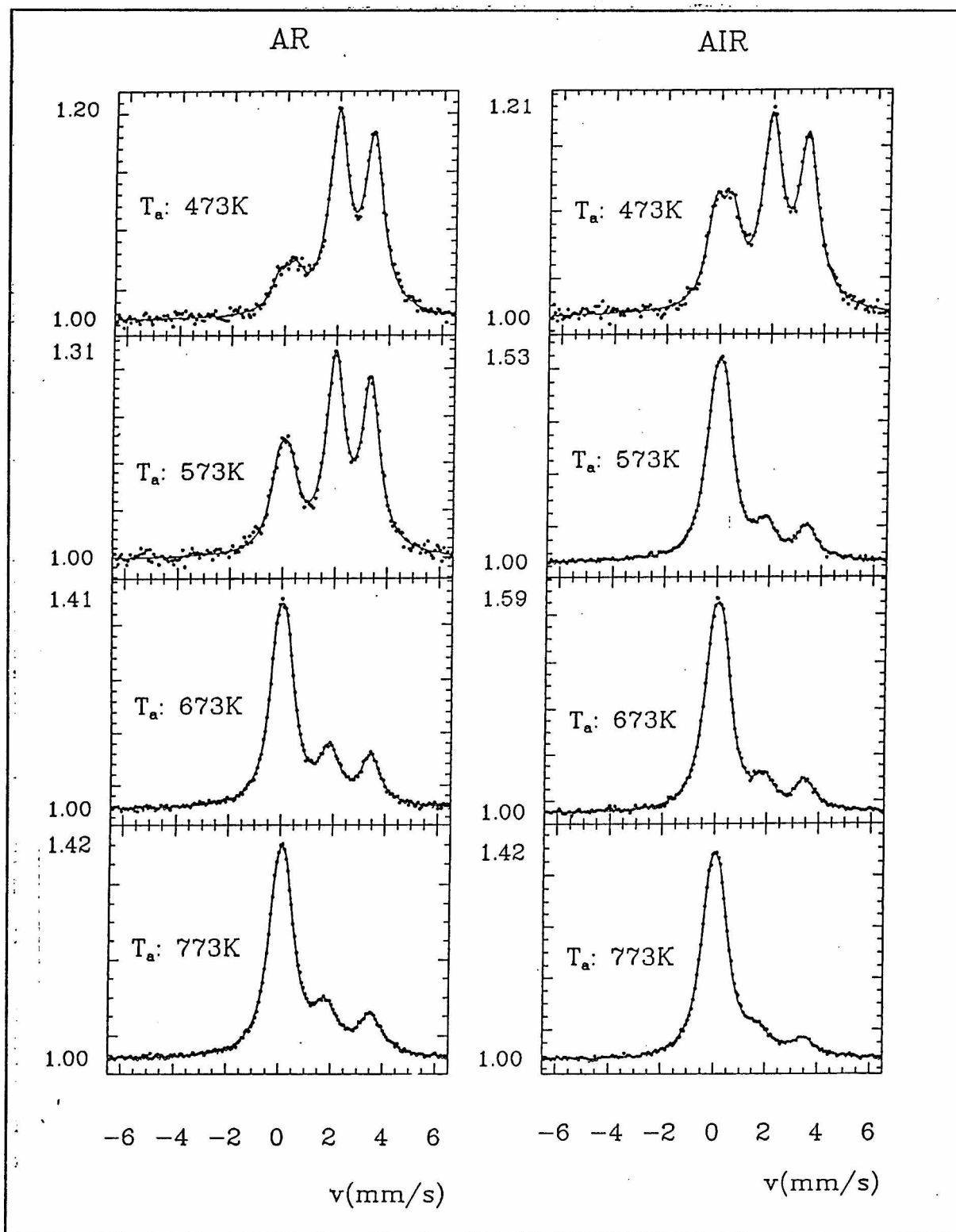


Fig.1.

y SnO amorfos, que con tratamientos térmicos a temperaturas crecientes mostraron la cristalización del SnO y su disminución en la película (Fig.1). Además se observaron cambios importantes

en sus parámetros hiperfinos (Fig.2) que no pudieron ser comprendidos en término de modelos simples (Moreno, 1990; Moreno,1991).

Surgió por lo tanto la necesidad de alcanzar una comprensión detallada de los procesos que operan en la transformación $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$, como forma de entender en qué grado y de qué manera se afectan las propiedades ópticas, electrónicas y vibracionales de estas películas. Esto permitiría comprender en profundidad al sistema Sn-O y eventualmente controlar las propiedades ópticas y electrónicas del SnO_2 . Esta

transición ha sido muy poco estudiada, como surge del estudio bibliográfico, lo que evidencia el desconocimiento del comportamiento del sistema Sn-O también en la oxidación. En dicha transición se forma un óxido intermedio de composición desconocida.

En este trabajo de tesis se emplearon distintas técnicas con el propósito de establecer las condiciones en que tiene lugar la descomposición térmica del SnO y las fases presentes, y estudiar el óxido intermedio producto de la misma y sus propiedades físicas.

Para ello se combinó difracción de rayos X, EXAFS y microscopía electrónica de barrido con objeto de lograr información acerca del óxido intermedio en relación a aspectos como su estructura y eventuales cambios de sus parámetros de red por variaciones en la estequiometría. Se empleó una técnica hiperfina, espectroscopía Mössbauer, para estudiar sus propiedades electrónicas y vibracionales. Se utilizaron cálculos

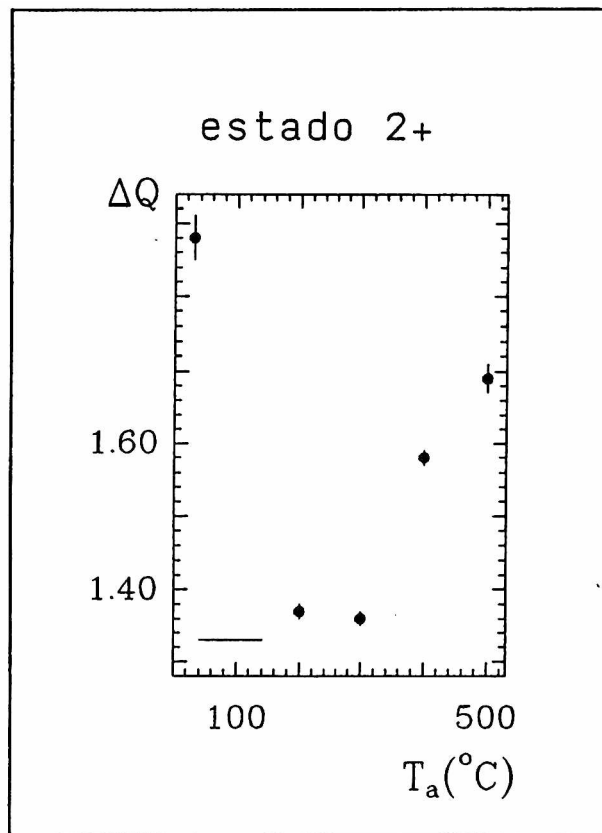


Fig.2.

teóricos de energías de red como forma independiente de comprensión de la reacción de descomposición.

Los resultados indican que la descomposición del SnO ya ocurre lentamente a 573 K, que ocurre en cualquier atmósfera, que siempre entre sus productos se encuentra SnO₂, β-Sn y un óxido intermedio de composición Sn₂O₃. Este se comporta como un sólido armónico y en el sitio del Sn²⁺ no presenta anisotropía vibracional. Corresponde a una fase bien definida en composición. La información combinada de las técnicas utilizadas permite suponer que éste óxido sería uno del tipo C de tierras raras, con una estructura distorsionada. La utilización de microscopía electrónica de alta resolución evidencia la presencia de defectos en dos direcciones, presumiblemente sobre la estructura del SnO.

Referencias

- Moreno M.S., Desimoni J., Requejo F.G., Rentería M., Bibiloni A.G. y Freitag K., *Hyp. Int.* 62 (1990) 353
- Moreno M.S., Desimoni J., Bibiloni A.G., Rentería M., Massolo C.P. y Freitag K., *Phys. Rev. B* 43 (1991) 10086
- Moreno M.S., Desimoni J., Mercader R.C. y Bibiloni A.G., *Hyp. Int.* 67 (1991) 657

CAPITULO I: El sistema Sn-O

Introducción

El estaño es un elemento con características electrónicas particulares, pues pierde sus electrones $5p$ con relativa facilidad al formar compuestos y frecuentemente puede hibridizar sus dos electrones $5s$, por lo que tiene tendencia a presentar diferentes entornos, usualmente distorsionados. Esto lleva a que algunos haluros de Sn^{2+} presenten estructuras notablemente complejas, potenciándose esto al formar complejos; por lo que en algunos casos resulta sumamente difícil la asignación de un número de coordinación.

Durante los doscientos años transcurridos desde las primeras comunicaciones sobre la preparación de los óxidos estagnoso (Pelletier, 1792) y estánico (Proust, 1798), en numerosas oportunidades se ha demostrado la existencia de otros óxidos de Sn, con composición intermedia entre aquéllos. Sin embargo, no se dispone de información fidedigna ni con respecto a la estructura cristalina ni a la composición de esos óxidos intermedios. Quizás en esta situación no resuelta se encuentre la razón por la cual aún se desconoce el diagrama de fases del sistema Sn-O.

Este sistema presenta numerosos aspectos de interés, muy en particular los vinculados a la transición $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$. En efecto, con respecto a su óxido intermedio existen aspectos absolutamente no explorados, destacándose el desconocimiento de su estructura, sus propiedades electrónicas y su comportamiento a bajas temperaturas. La trascendencia que el estudio de estos aspectos puede tener sobre el entendimiento y utilización de un sistema de la importancia tecnológica descrita en la Introducción ha motivado los trabajos emprendidos.

Con objeto de contextualizar las investigaciones desarrolladas con respecto al óxido intermedio, en este capítulo se revisan las propiedades de los compuestos estables del sistema

Sn-O y de otros calcogenuros de Sn^{2+} , su estabilidad termodinámica, las consecuencias estereoquímicas de la configuración electrónica del ion Sn^{2+} y finalmente se analiza la estrecha analogía entre este sistema y el Pb-O.

i) Fases conocidas

i₁) Características estructurales y electrónicas

El óxido superior, SnO_2 , presenta una sola fase cristalina a presiones y temperaturas ordinarias. Debido al radio iónico del Sn esta forma, SnO_2 -I, adopta una estructura tipo rutilo (casiterita), con celda unidad tetragonal. En este arreglo los O presentan un empaquetamiento aproximadamente h.c.p., con los Sn ocupando la mitad de los huecos octaédricos. Así, estos están coordinados con seis O y puede visualizarse la estructura como cadenas de octaedros, paralelas al eje c, unidas a cadenas adyacentes compartiendo vértices. La celda del SnO_2 se muestra en la Fig.1.

Los datos cristalográficos para este tipo de SnO_2 son (Hazen, 1981):

Grupo espacial	: $P4_1/mnm$
Constantes de celda	: $a = 4,7373$ (1) Å
	: $c = 3,1862$ (1) Å
Densidad	: $6,95$ gr/cm ³
Moléculas por celda	: $Z = 2$
Volumen de la celda	: $V = 71,5$ Å ³

Esta fase presenta un comportamiento semiconductor, con un gap directo de ≈ 4 eV (Summitt, 1964) y con un carácter s de su banda de conducción. Libre de impurezas dopantes el carácter de su conductividad es de tipo n. Si bien se acepta ampliamente que tanto el SnO_2 como el SnO son sistemas intrínsecamente no estequiométricos, no existe estudio alguno acerca del rango de

composición que originan. La naturaleza de los defectos intrínsecos del SnO_2 , no está completamente dilucidada aún. Debido al tipo de conductividad que presenta se han propuesto, como defectos posibles, tanto vacancias de oxígeno doblemente ionizadas como átomos de Sn intersticiales, aunque generalmente se acepta que los defectos nativos son las vacancias de oxígeno.

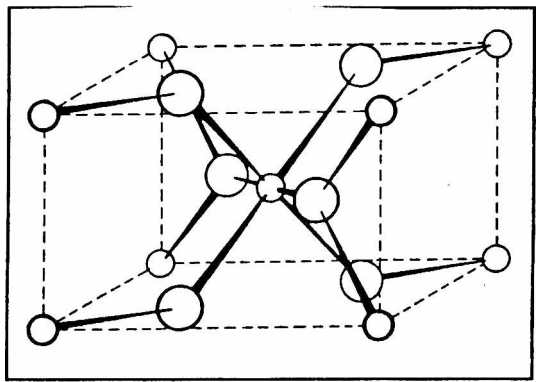


Fig.1: estructura de SnO_2

Por su parte, el SnO puede ser dimórfico a temperatura ambiente: una forma azul-negrizca (tetragonal o $\alpha\text{-SnO}$) (Pannetier, 1980) y una roja (ortorrómbica) (Donaldson, 1961). La primera es la variedad estable en condiciones ordinarias de presión y temperatura. La segunda es estable en aire hasta $\approx 270^\circ\text{C}$, posiblemente debido a una delgada capa protectora de SnO_2 , pero se transforma a la fase tetragonal simplemente por presión mecánica a temperatura ambiente. La fase roja también se transforma a la tetragonal por contacto con aquélla, por lo cual estas variedades presentarían estructuras estrechamente relacionadas. Estos procesos evidencian la alta metaestabilidad de la forma ortorrómbica.

La modificación azul-negrizca pertenece a una clase de compuestos MX que tienen estructura tetragonal, en la que dos átomos de un tipo (el Sn en nuestro caso) ocupan las posiciones $(1/2 \ 0 \ u)$ y $(0 \ 1/2 \ -u)$ y los otros dos átomos (oxígeno) están en $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ y $(0 \ 0 \ 0)$. La naturaleza de la estructura depende de los valores de c/a y u . Para $c/a = \sqrt{2}$ y $u = 1/4$ los átomos de Sn conformarían un arreglo f.c.c. con los O situados en los huecos tetraédricos, mientras que si $c/a = 1$ y $u = 1/4$ dicho empaquetamiento sería b.c.c.. Para el SnO $c/a = 1,27$ y $u = 0,23$; con lo que su estructura deviene intermedia entre aquellas dos. El arreglo resultante es una estructura en capas, en la cual el Sn se halla en el ápice de una pirámide tetragonal, con los O situados en los vértices de la base. Esta estructura puede

pensarse como una fluorita a la cual se le quitaron capas alternadas de aniones.

Como puede observarse en la Fig.2, la separación entre las capas resultantes (en la dirección c) es de aproximadamente $c/2$. Los Sn se

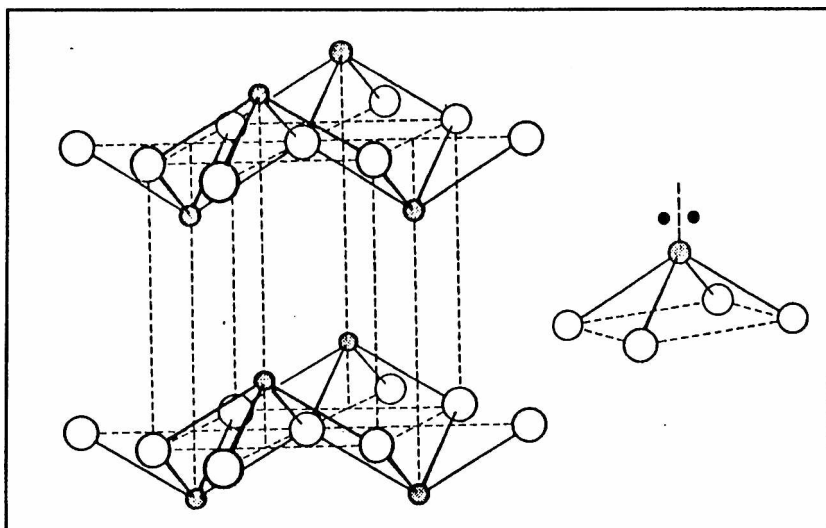


Fig.2.

encuentran a distancias próximas a las que mantienen al conformar el β -Sn, por lo cual no puede descartarse que interacciones Sn-Sn entre capas, muy débiles, sean responsables de la estabilidad de la red. Otra característica de esta estructura, quizás la más saliente, son los ángulos O-Sn-O: la coordinación del Sn^{2+} usualmente se describe como derivada de un octaedro distorsionado por el par libre (Brown, 1974) lo que conduce, para la coordinación cuatro, a dos conjuntos de ángulos de alrededor de 80° y 140° . Los ángulos de $117,3^\circ$ observados en esta estructura indican un fuerte apartamiento de las direcciones usuales de enlace, lo que podría dar lugar a la baja estabilidad térmica y alta reactividad del material.

Esta estructura está caracterizada por los siguientes datos cristalográficos (Pannetier, 1980):

Grupo espacial : $P4_1/nmm$
 Constantes de celda : $a = 3,8029 (5) \text{ \AA}$
 (a temp. ambiente) $c = 4,8382 (8) \text{ \AA}$
 Densidad : $6,446 \text{ gr/cm}^3$
 Moléculas por celda : $Z = 2$
 Volumen de la celda : $V = 70 \text{ \AA}^3$

A diferencia de su óxido superior, el SnO

prácticamente no ha sido explorado en muchas de sus propiedades físicas. Este material se comporta como un semiconductor, con un *gap* de ≈ 3 eV, pero se desconoce el carácter de su semiconductividad (tipo p ó n) y, como se mencionó antes, el tipo de defectos naturales y rangos de composición posibles.

i₂) Comportamiento en función de la presión

Los dióxidos de elementos del grupo IV tienen una variedad de estructuras cristalinas en un rango amplio de temperatura y presión. El SnO₂-I presenta una transición polimórfica a una forma más densa, el SnO₂-II de estructura tipo columbita, a una presión $P(\text{kbar}) = 140,0 + 0,022 T$ (°C) (Suito, 1975). La misma es acompañada por una reducción de volumen de aproximadamente 1,8%. Transiciones similares ocurren a presiones más bajas a medida que se pasa de Si a Pb (Syono, 1968).

Para el SnO₂-II, los datos cristalográficos son:

Grupo espacial : *Pbcn*
Constantes de celda : $a = 4,714$ (1) Å
 $b = 5,727$ (1) Å
 $c = 5,214$ (1) Å
Volumen de la celda : $140,8$ (1) Å³
Moléculas por celda : $Z = 4$

La formación de esta fase ha sido observada también en películas delgadas (Prodan, 1987). En esas condiciones sus constantes de celda son: $a = 4,67$ Å, $b = 5,67$ Å y $c = 5,22$ Å.

También en forma de película delgada, se ha comunicado (Peneva, 1984) la formación de una forma más densa aún: una estructura tipo fluorita, la SnO₂-III. La constante de celda es $a = 5,42$ (11) Å. Al eliminarse la influencia del sustrato no pudo observarse esta fase, cristalizando las películas en la estructura casiterita del SnO₂.

Por su parte, el SnO ha sido estudiado por Espectroscopía Mössbauer hasta 41 kbar (Kapitanov, 1979), bajo

presiones hidrostáticas, observándose un comportamiento suave de los parámetros hiperfinos, lo que muestra ausencia de transiciones de fase en ese rango de presiones.

ii) La química del Sn divalente

ii,) Consecuencias estructurales de la configuración ns^2

El primer y segundo potencial de ionización del Sn, cuya configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, son de 7,342 y 14,628 eV respectivamente (Cotton y Wilkinson, 1974), significando que puede perder sus dos electrones $5p$ bastante fácilmente, pudiendo en consecuencia formar un ion de configuración $5s^2$. Así, este ion no posee la configuración de capa cerrada asociada normalmente con iones esféricos en cristales puramente iónicos. Debido a esto al coordinarse y en consecuencia constituir el sólido, el par de electrones $5s$ resultará en una distribución de carga asimétrica en torno al metal y esto redundará a su vez en una disminución de la simetría de coordinación de los aniones.

Orgel (1959) mostró que la ocupación de niveles de energía disponibles del ion estannoso conduce a un entorno distorsionado para el ion. En efecto, el primer nivel excitado del Sn^{2+} tiene la configuración $5s^15p^1$ y está separado del estado fundamental por 6,64 eV. En esas circunstancias es posible que la red alcance un mínimo más profundo de energía libre simplemente logrando una hibridización $s-p$ de sus dos electrones s . Esto resulta en una distorsión, por efecto del campo cristalino, de coordinaciones iónicas altamente simétricas. La diferencia entre este mínimo y el de la red sin distorsionar es lo que se denomina energía de estabilización del campo cristalino del cristal. Debido a la forma de los orbitales p , la distorsión inducida debe ser asimétrica, con lo que en principio se pierde la simetría de inversión en el sitio del Sn. Una distorsión simétrica tendría

lugar sólo por hibridización de sus electrones $5s$ con otros electrones s o con orbitales d , pero esos son estados altamente excitados, con lo que el mezclado $s-s$ y $s-d$ es poco probable. Por su tamaño el Sn debería tener un entorno octaédrico en materiales que contienen aniones O y F. Pero si la energía de estabilización ganada por el mezclado $s-p$ es mayor que la de las interacciones que producen el octaedro regular, deberá tener lugar la distorsión mencionada. La energía ganada con la distorsión disminuye rápidamente con distancias crecientes Sn-anión y esto significa que la distorsión inducida por el campo cristalino será máxima en materiales que contienen aniones pequeños.

Los argumentos empleados por Orgel son generales y se aplican a todos los iones que posean una configuración electrónica externa ns^2 .

El plomo y el germanio, elementos del mismo grupo al que pertenece el Sn, también forman compuestos en el estado $2+$. En este estado de oxidación estos tres elementos tienen configuración electrónica ns^2 , por lo que deberían existir ciertas similitudes entre sus compuestos divalentes. Otros elementos forman compuestos, en estados de oxidación más bajos, con la configuración ns^2 . Sin embargo, esos compuestos no necesariamente deben ser idénticos a los derivados del Sn^{2+} debido a que el número de electrones de valencia es diferente, pero de todos modos ellos presentan entornos distorsionados, predichos por su configuración ns^2 . En el caso de los compuestos análogos de Sn y de Pb los enlaces son más iónicos en los segundos. Esto se debe a que la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado del Pb es mayor que la del Sn. En consecuencia podría alcanzar una hibridización y así una energía de estabilización del campo cristalino menores, motivo por el que la conformación de mínima energía libre no necesariamente se daría a través de entornos distorsionados.

ii,) Estructuras de compuestos de Sn^{2+}

El resultado principal de la sección precedente es la predicción de entornos distorsionados para el átomo de Sn por efecto del campo cristalino. Esta discusión se basó en un punto de vista electrostático y aunque los enlaces tendrán un carácter intermedio entre iónico y covalente, aquel resultado sigue siendo válido cualitativamente.

Para ejemplificar esto a continuación se revisan y resumen los datos de las estructuras de compuestos de Sn^{2+} . Estos arreglos corresponden a estructuras iónicas distorsionadas y/o con defectos, en concordancia con lo mencionado en ii₁) (Donaldson, 1967). En la Tabla I se listan las distancias a los primeros vecinos y en la Figura 3 se esquematizan los entornos del Sn^{2+} en los compuestos mencionados en la Tabla. En la Fig.3 corresponde: a) a la coordinación piramidal cuadrada del SnO, b) a la octaédrica distorsionada como la de SnS, SnSe y SnF_2 , y c) al octaedro regular como en SnSe y SnTe. En la misma Tabla se han agregado los valores del desdoblamiento cuadrupolar (ver Apéndice), los que cuando son distintos de cero evidencian la ausencia de simetría de inversión en el sitio del átomo de Sn.

Monóxidos de Sn: Las dos formas, tetragonal y ortorrómbica, ya han sido descritas en la sección i₁) de este capítulo.

Sulfuro estannoso: corresponde a una red tipo cloruro de sodio altamente distorsionada. El material tiene una estructura en capas, en la cual cada átomo de Sn está en el centro de un octaedro distorsionado de átomos S. Los ángulos S-Sn-S para la pirámide que contiene a los primeros vecinos son 88, 88 y 96°.

Seleniuro de Sn^{2+} : la modificación ortorrómbica es isoestructural con la del SnS. Los ángulos son 89, 89 y 96°. La forma cúbica es metaestable y tiene una estructura tipo cloruro de sodio.

Telururos de Sn^{2+} : la variedad normal del SnTe es cúbica con una red cloruro de sodio con defectos de Sn. Se ha comunicado una forma ortorrómbica de alta presión, análoga a las formas del SnS y SnSe.

Fluoruros de Sn: El SnF_2 monoclinico tiene una estructura compleja, en la cual los átomos de Sn tienen tres entornos posibles, todos ellos distorsionados. La forma ortorrómbica tiene una estructura en capa, con los átomos de Sn dentro de un entorno

piramidal típico y tres átomos de F distantes completando la coordinación octaédrica.

Tabla I

Compuesto	Long. de enlace			ΔQ (mm/s)	IS(mm/s)
	NN	NNN			
SnO(tetrag.)	2,21	2,21;2,21;2,21		1,33	0,7
SnO(Ortorr.)	~2,13	--	-- --	2,20	0,6
SnS	2,62	2,68;2,68;3,27		.9-1.0	1,80-2,05
SnSe(Ortorr.)	2,77	2,82;2,82;3,35		0,6	1,30
SnF ₂ (monoc.)	2,19	--	-- --	1,6-1,8	1,45-1,6
SnF ₂ (Ortorr.)	2,15	2,15;2,45;2,85		2,20	1,20

donde NN indica primeros vecinos y NNN siguientes vecinos. Los corrimientos isoméricos están referidos a α -Sn.

iii) Descomposición térmica de calcogenuros de Sn²⁺

iii₁) Conocimiento previo del óxido intermedio

La formación de otro óxido en el sistema Sn-O, con composición intermedia, siempre ha sido mencionada como resultante de la descomposición térmica del SnO. Por *descomposición* se significa ruptura de uno o más constituyentes del reactante en otras agrupaciones. Por *descomposición térmica* se entiende que la misma ocurre debido a un aumento de temperatura.

En la primer comunicación sobre el óxido intermedio (Ditte, 1882) se aludió al mismo como Sn₃O₄. Sin embargo, también se lo ha descrito como Sn₂O₃ (Klushin, 1958) y como Sn₅O₆ (Decroly, 1965).

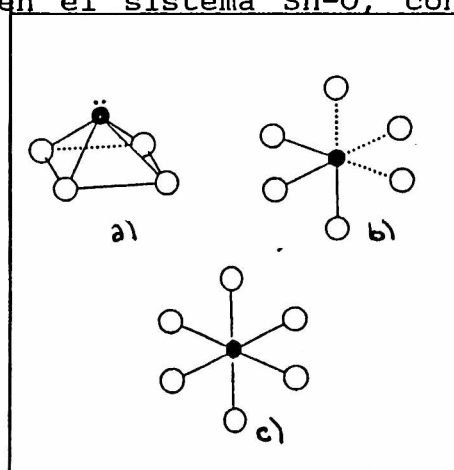


Fig.3.

Con respecto a la descomposición en la que se origina, se ha mencionado la aparición simultánea de β -Sn, SnO_2 y el óxido intermedio. La misma ha sido estudiada muy parcialmente, motivo por el cual existe ambigüedad en la composición del óxido en cuestión y desconocimiento de su estructura y propiedades físicas.

En dos oportunidades (Murken, 1973; Lawson, 1967) se indexó el patrón de líneas de rayos X del óxido intermedio. En ambos casos se pudieron realizar los indexados con celdas triclinicas, aunque inequivalentes entre sí. Sin embargo, esos indexados fueron atribuidos a composiciones distintas. Lawson mencionó una composición (sin haberla determinado) Sn_3O_4 , mientras que Murken, con una determinación analítica, la asignó a Sn_2O_3 . La composición dada por Murken para el óxido intermedio coincide con la de Klushin, quien mencionó por primera vez la posibilidad de que el intermedio fuera un sesquióxido.

Si bien aun en los trabajos más recientemente aparecidos en la literatura (Madhusudhana Reddy, 1989) se suele hacer referencia a los resultados de Lawson, el análisis de los registros de *Powder Diffraction Files* con indexación indica que posiblemente Lawson haya indexado líneas del SnO , β -Sn y SnO_2 como pertenecientes al óxido intermedio. De manera que en principio la única composición correctamente fundamentada parece ser la asignada por Klushin y por Murken.

De todos modos, subsisten dudas en relación al trabajo de Murken. La información que extracta sobre el intermedio, composición y patrón de líneas de rayos X, lo hace a partir de muestras en las que se eliminó el Sn, conteniendo sólo $\text{SnO}_2 + \text{Sn}_2\text{O}_3$. El tratamiento químico dejaba Fe como impureza, cuya concentración no fué estimada, y el secado de la muestra se realizó a $\approx 600\text{ K}$ en vacío, por lo que podrían haberse generado variaciones en la estequiometría del compuesto.

La relación O/Sn, determinada por electrólisis del intermedio, de 4 muestras varió entre 1,44 y 1,50. El valor promedio fué $1,47 \pm 0,03$, indicando que el sistema sería un Sn_2O_3 .

Este autor caracterizó al óxido intermedio (Hasselbach, 1973) también por Espectroscopía Mössbauer. La interacción

correspondiente al estado de oxidación 2+ es diferente de las observadas en otros compuestos de Sn^{2+} , evidenciando un entorno distinto para el Sn. La correspondiente al estado 4+ no puede distinguirse de la del dióxido. Sin embargo, el aspecto más llamativo son los grandes valores de los anchos de línea (ver apéndice). Para el estado 2+ es $\Gamma=1,13$ mm/s, para el estado 4+ tiene $\Gamma=1.57$ mm/s. Estos valores son extremadamente grandes y podrían deberse a razones instrumentales (fuente envejecida) o a distribuciones de sitios originadas en: i) el pretratamiento de la muestra, ii) que el óxido intermedio sea una fase con un rango de composición.

Así, quedan dudas sobre aspectos tales como el eventual rango de composición que podría presentar este óxido y tipo de defectos.

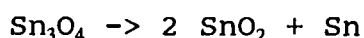
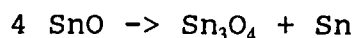
iii,) Descomposición del SnO y de otros calcogenuros

A lo largo del capítulo presente se ha mencionado que el SnO es un sistema con una baja estabilidad térmica y que ésta conduce a su descomposición, a temperaturas de ≈ 673 K, dando lugar a la formación de un óxido intermedio, presumiblemente de composición Sn_2O_3 . Existen dudas acerca del eventual rango de composiciones que presenta. Estos dos aspectos, composición y posibles variaciones en ella tienen una importancia fundamental para la comprensión del curso de la transformación $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$.

Algunos aspectos característicos de la reacción de desproporcionación del SnO son gobernados por la pureza del producto inicial. Esta puede verse modificada por el método de preparación empleado. Así, la temperatura a la cual el SnO comienza a ser termodinámicamente inestable disminuye a medida que, por ejemplo, aumenta la cantidad de SnO_2 inicial (Alen'kina, 1977); para un 1% se desestabiliza arriba de los 573 K, mientras que un 30% baja aquella a alrededor de los 393 K.

Lawson mencionó que medidas de análisis térmico diferencial (DTA) demostraban que la reacción de

desproporcionación se produce en dos etapas, siendo ambas irreversibles. Lamentablemente no precisó la naturaleza (exo o endotérmica) de las transiciones observadas y temperaturas de las mismas. De esa manera propuso dos reacciones consecutivas para el curso de la descomposición, a saber:



Para las mismas sólo dió una estimación de las velocidades, sugiriendo que la primera ocurría rápidamente mientras la segunda sería una reacción lenta. Murken precisó que sus experiencias DTA en flujo de N_2 mostraban dos efectos anchos y exotérmicos a temperaturas que variaban según la forma de preparación de la muestra y que estaban en el rango 600-850 K. Así, adoptó la proposición anterior para la reacción, adaptada a su Sn_2O_3 , aunque sin mencionar o estimar las velocidades de cada reacción.

Si la cinética de la descomposición fuese de acuerdo a esta propuesta, la misma podría resultar sumamente compleja debido a esta simultaneidad. El mayor avance con respecto a la cinética lo constituye la mención de Lawson en referencia a la morfología de los granos del óxido intermedio. Estos serían placas de aproximadamente 1000 Å de lado y 50 Å de alto, tamaño por el cual se haría imposible su separación por métodos mecánicos de los glóbulos de $\beta\text{-Sn}$ y de los cristallitos de SnO_2 .

No obstante, todo este análisis se halla vinculado a una fase con composición entre la del SnO y el SnO_2 .

Por otro lado, se ha utilizado microscopía electrónica de alta resolución (HREM) para seguir *in situ* el proceso de cristalización de películas delgadas Sn-O inicialmente amorfas. Ese proceso fué inducido por irradiación, con el haz de electrones del microscopio, con corrientes crecientes (Kaito, 1983 y 1986). Esto permitió observar la formación de cristales de SnO , que para un incremento en la energía de irradiación devinieron más grandes y de aproximadamente 1000 Å. Las imágenes correspondientes a los cristales más grandes fueron interpretadas como incluyendo dos estructuras CS (Crystallographic Shear). Estas son estructuras de defectos extendidos y una descripción de

este tipo de defectos será abordada en el próximo capítulo. Aquí la cuestión crucial está en que la presencia de estos defectos en una estructura incrementa la relación catión/anión. Así, esas dos estructuras propuestas corresponderían a fases con composición Sn_3O_4 y Sn_4O_3 ; es decir, corresponderían a fases con composición entre la del $\beta\text{-Sn}$ y el SnO !

Los puntos de difracción de los experimentos de Kaito no son limpios pero resultan valiosos por el hecho de ser *in situ*. Si bien los autores no han vinculado estos defectos con el óxido intermedio aludido antes, los dos picos exotérmicos observados por DTA y la proposición de dos estructuras CS en el proceso de cristalización en vacío podrían estar asociados.

El comportamiento térmico de otros calcogenuros de Sn^{2+} no presenta una tendencia única. Las experiencias Mössbauer muestran que con tratamientos en vacío tanto el SnS como el SnSe se descomponen en $\beta\text{-Sn}$ y SnS_2 o SnSe_2 , respectivamente, mientras que el SnTe no se descompone. Esta diferencia de tendencias también se observa en la oxidación, pues en el caso del SnS y SnSe al tratar a temperaturas en el rango 673-873 K, además de la segregación de $\beta\text{-Sn}$ se observan óxidos intermedios (SnOS y $\text{Sn}_5\text{O}_6\text{Se}_4$) que pueden eliminarse a temperaturas mayores que 873 K. El SnTe en cambio se oxida formando SnO_2 directamente (Vasil'ev, 1977).

iv) Analogías con el sistema Pb-O

De lo desarrollado en los incisos de la sección ii) surge la similitud entre los sistemas Sn-O y Pb-O. Esta similitud ha servido para guiar las investigaciones desarrolladas en esta tesis, motivo por el que se repasan las propiedades estructurales de este sistema, su comportamiento en función de la presión y el comportamiento termodinámico del PbO en la oxidación.

iv₁) Fases estables y de alta presión

Tanto el PbO como el PbO₂ presentan las mismas fases estables a presiones y temperaturas ordinarias que sus análogos del sistema Sn-O. Para cada composición las fases de cada sistema son isoestructurales entre sí, es decir, adoptan el mismo arreglo cristalino.

Como es natural, debido al mayor radio iónico del Pb, las constantes de celda son mayores que las de los compuestos similares Sn-O. En el caso del PbO₂ (Wyckoff, 1965) son:

$$a = 4,946 \text{ \AA}$$

$$c = 3,379 \text{ \AA}$$

Esta fase PbO₂-I del sistema Pb-O presenta dos transiciones de fase en función de la presión. La primera es a una forma ortorrómbica PbO₂-II la cual sería isoestructural con el SnO₂-II y ocurre a presiones de alrededor de los 10 kbar (White, 1961). Esta tiene lugar con un ligero incremento de la densidad del material. Las constantes de red son $a = 4,988 (1) \text{ \AA}$, $b = 5,958 (1) \text{ \AA}$ y $c = 5,465 (1) \text{ \AA}$; con un volumen $V = 162,4 (1) \text{ \AA}^3$. Se ha detectado una transición de fase posterior, a una forma tipo fluorita o PbO₂-III. La frontera entre las formas PbO₂-II y PbO₂-III está dada por la expresión: $P(\text{kbar}) = 52,5 + 0,03 T$ (°C) (Syono, 1968). Su parámetro de red es $a = 5,3492 (4) \text{ \AA}$ y $V = 153,06 (3) \text{ \AA}^3$. Así, la transición PbO₂-I \rightarrow PbO₂-II ocurre con una disminución de volumen de 2,5%, mientras el pasaje PbO₂-II \rightarrow PbO₂-III se da con una reducción adicional del 5,8%. Comparada con la densidad del rutilo, la de la fase fluorita es mayor en un 8,2%.

Análogamente al SnO, el PbO puede ser dimórfico, presentando una forma estable a temperatura ambiente y una variedad de alta temperatura. La primera, α -PbO o roja, es tetragonal con constantes de celda (Wyckoff, 1965):

$$a = 3,975 \text{ \AA}$$

$$c = 5,023 \text{ \AA}$$

lo cual da $c/a = 1,26$ y como $u_{\text{PbO}} = u_{\text{SnO}}$ los arreglos serán de la misma naturaleza.

La modificación de alta temperatura, amarilla, es ortorrómbica. Esta variedad es estable por encima de los 760 K. Si bien a temperatura ambiente es metaestable, puede persistir en esas condiciones por años (Schoonover, 1989). El último refinamiento de su estructura (Hill, 1985) ha dado los siguientes parámetros:

Grupo espacial : *Pbcm*
Constantes de celda : a = 5,8931 (1) Å
 b = 5,4904 (1) Å
 c = 4,7528 (1) Å
Densidad : 9,640 gr/cm³
Volumen de la celda : V = 157,78 (1) Å³
Moléculas por celda : Z = 4

Esta estructura es similar a la tetragonal, pues presenta capas de 2,71 Å de espesor separadas por 3,19 Å en la dirección a y corrugadas paralelamente al eje c.

La transición PbO (tetragonal) → PbO (ortorrómbica) es reversible y topotáctica (véase Cap.II). Esa reacción es reconstructiva e interfacialmente controlada. Este comportamiento cinético tiene importancia en relación al estudio del óxido intermedio Sn_xO_y, pues la forma roja del SnO muy posiblemente sea isoestructural con la variedad amarilla.

Las propiedades físicas del PbO quedan determinadas mayormente por su desviación de la composición estequiométrica. Este es un semiconductor con amplio uso en tecnología que en sus dos modificaciones presenta conductividad de tipo p.

iv₂) Comportamiento térmico del PbO

El comportamiento térmico del PbO es muy distinto al del SnO. La diferencia esencial es que aquél no se desproporciona al tratarlo térmicamente, con lo que muestra una estabilidad mayor, y tal vez en esto se encuentre el motivo por el cual no existe segregación de metal durante tratamientos en aire. Quizás en el entendimiento de estas diferencias existan respuestas a

otras que hasta el presente no han tenido discusión, como por ejemplo, la razón por la cual, en iguales condiciones de presión y temperatura, existe el PbO ortorrómbico y no el SnO rojo.

El PbO simplemente se oxida, dando lugar a otras fases bien definidas del sistema Pb-O, a saber: Pb_3O_4 y Pb_2O_3 . Dado que estos son óxidos de valencia mixta y con composición intermedia entre la del PbO y el PbO_2 , serán discutidos en esta sección, pues podrían ser una referencia útil para la situación planteada en el Sn-O.

El Pb_3O_4 tiene simetría tetragonal, con $a = 8,82 \text{ \AA}$ y $c = 6,59 \text{ \AA}$ y es tetramolecular. El grupo espacial es $P4_2/mbc$ (Fayek, 1965). La misma puede considerarse como cadenas de octaedros, paralelas al eje c , que comparten aristas del plano basal. Está claro que estos son los entornos de los átomos de Pb en estado 4+. Estas cadenas se encuentran interconectadas por los átomos de Pb^{2+} , que son cristalográficamente equivalentes entre sí, los que se encuentran ligados a O situados a $2,13 \text{ \AA}$, $2,18 \text{ \AA}$ y $2,18 \text{ \AA}$. El cuarto O se encuentra a $3,01 \text{ \AA}$, con lo que se

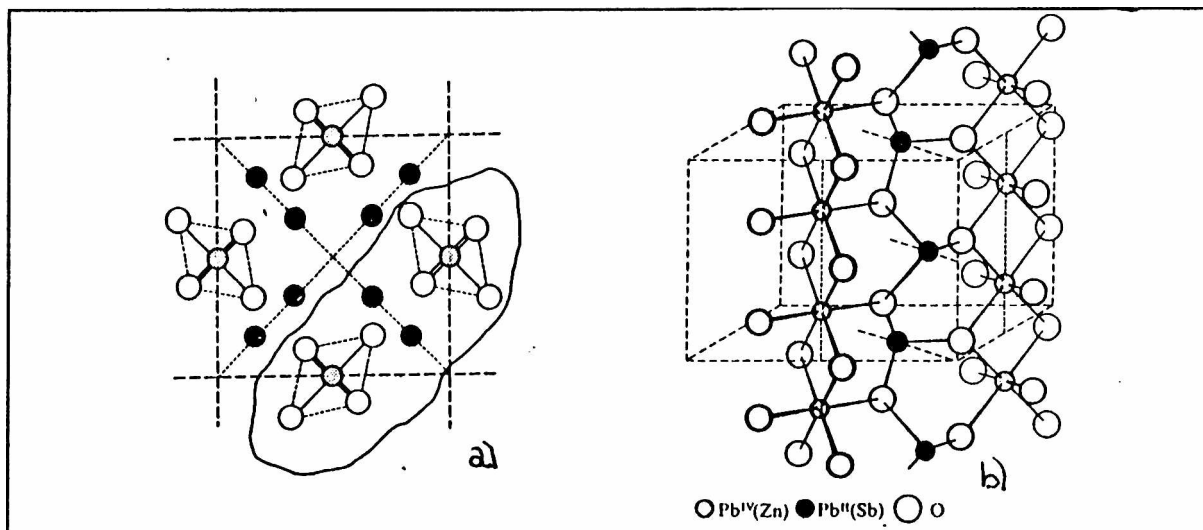


Fig. 4.

distingue una pirámide altamente distorsionada. Tres átomos de O pertenecen al mismo octaedro, el cuarto a uno vecino. La proyección de la estructura según el eje c se muestra en la Fig. 4b y la forma en que interconectan en la 4a.

El Pb_2O_3 presenta una estructura monoclinica con grupo

espacial $P2_1/a$ (Bouvaist, 1970). Las dimensiones de la celda unidad son:

- $a = 7,814 \text{ \AA}$
- $b = 5,625 \text{ \AA}$
- $c = 8,466 \text{ \AA}$
- $\beta = 124^\circ 48' (5)$
- $Z = 4$

Los iones Pb^{4+} están rodeados por seis átomos de O formando un octaedro distorsionado, con una distancia promedio Pb-O de $2,18 \text{ \AA}$. Esos octaedros comparten vértices y aristas, formando un entramado bidimensional paralelo a (001), como puede

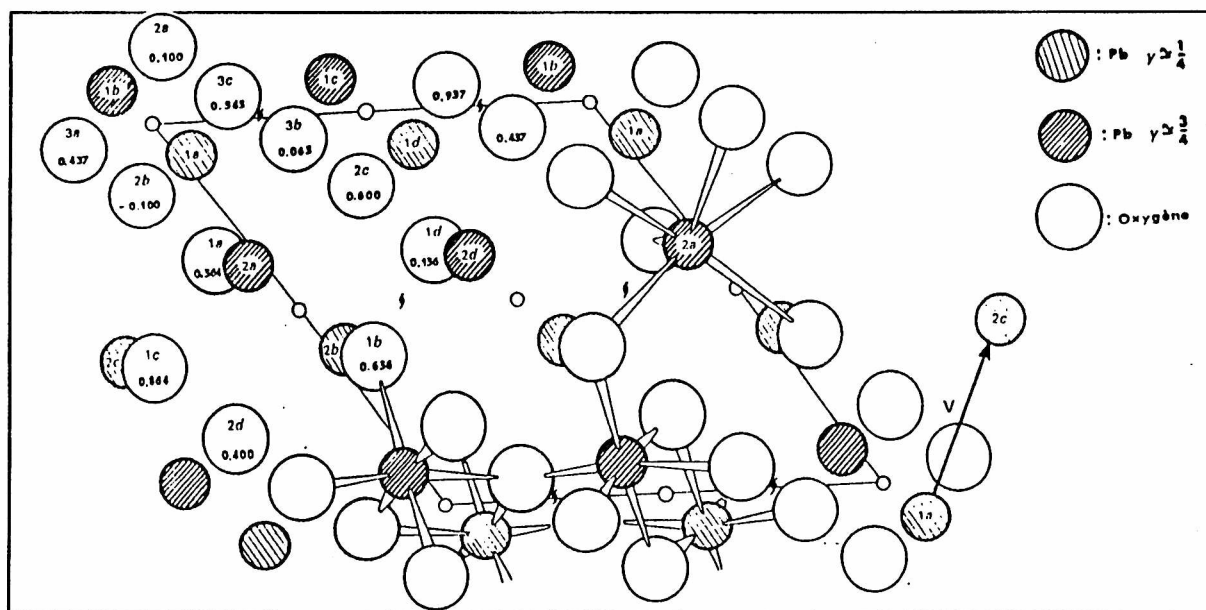


Fig.5.

verse en la Fig. 5. Esas capas están interconectadas por iones Pb^{2+} , estos también están coordinados con seis O, pero con distancias que varían entre $2,30$ a $3,00 \text{ \AA}$. Las tres distancias más cortas $Pb^{2+}-O$ dan lugar a una coordinación reminiscente de la coordinación tres del Pb^{2+} en el Pb_3O_4 . Con objeto de visualizar mejor esta compleja estructura en la Fig. 6 se muestran los entornos de cada ion Pb.

En la oxidación del PbO se forman otras dos fases, no estequiométricas, representadas por $Pb_{12}O_{19}$ y $Pb_{12}O_{17}$. La

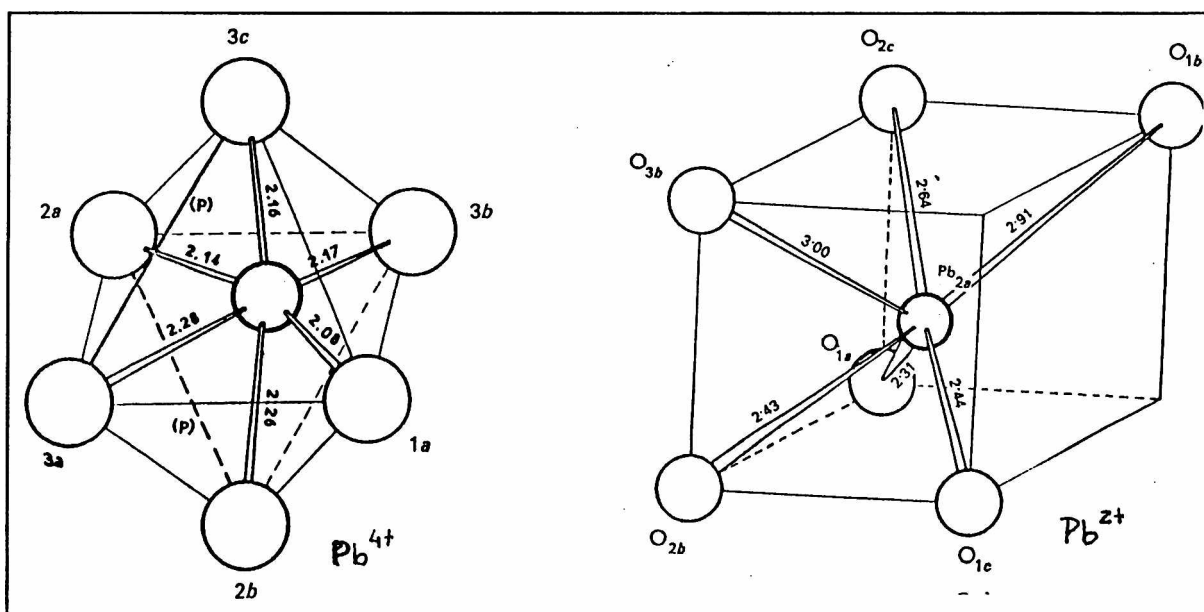


Fig. 6.

concentración de vacancias de oxígeno en estas fases parece variar dentro del límite aproximado por estas fórmulas. Así, el sistema Pb-O presenta un comportamiento bivariante en la oxidación, es decir, el potencial químico de cada fase $\mu_i = \mu_i(T, x)$, donde x es la composición de la misma. Para un sistema de dos componentes como un óxido binario, la regla de las fases de Gibbs predice un comportamiento bivariante para una monofase y así, una fase no estequiométrica puede considerarse como una monofase con un rango de composición.

A lo largo de este capítulo se han presentado los distintos aspectos vinculados al óxido intermedio del sistema Sn-O. A partir de esta revisión y proposiciones surgen diferentes interrogantes. Tanto los trabajos desarrollados en esta tesis, como el análisis minucioso del sistema Sn-O pretenden acercar posibles respuestas a algunas de las siguientes cuestiones:

- 1- En que condiciones se forma el óxido intermedio.
- 2- ¿ Es más estable que el SnO o se forma por razones cinéticas?
- 3- ¿ Su composición es Sn₂O₃?
- 4- ¿ Es estable el sistema o presenta envejecimiento por degradación atmosférica?
- 5- ¿ Presenta algún rango de estequiometría?

- 6- ¿ Por qué motivo se segrega Sn metálico?.
- 7- ¿Cuál es su estructura?.
- 8- ¿ Se mantiene la isoestructuralidad con el sistema Pb-O?.
- 9- ¿ Es bivariante el sistema Sn-O en la descomposición del SnO?

Referencias

- Alen'kina K.V., Varnek V.A. y Filatkina V.S., *Inorg. Matter. (USA)* 13 (1977) 1474
- Bouvaist J. y Weigel D., *Acta Cryst. A* 26 (1970) 501
- Brown I.D., *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 214
- Cotton A.F. y Wilkinson G., en *Química Inorgánica Avanzada* p. 483, Ed. Limusa 1974.
- Decroly C. y Ghodsi M., *C. R. hébd. Séances Acad. Sci.* 261 (1965) 2659
- Ditte A., *Ann. Chimie Physique* 27 (1882) 145
- Donaldson J.D., Moser W. y Simpson W.B., *J. Chem. Soc.* 839 (1961)
- Donaldson J.D., *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 287
- Fayek M.K. y Leciejewicz J., *Z.anorg.allg.Chem* 336 (1965) 104
- Hazen R.M. y Finger L.W., *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 143
- Hasselbach K., Murken G. y Trömel M., *Z.anorg.allg.Chem* 397 (1973) 127
- Hill R.J., *Acta Cryst. C* 41 (1985) 1281
- Kaito C., Harada T. y Miyano T., *Japan. J. Appl. Phys.* 22 (1983) L394
- Kaito C. y Saito Y., *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 403
- Kapitanov E.V. y Yakovlev E.N., *Phys.Stat.Sol. (a)* 51 (1979) 4
- Klushin D.N., Nadinskaya O.V. y Bogatina K.G., *J.Appl.Chem. UdSSR* 32 (1958) 284
- Lawson F., *Nature* 215 (1967) 955
- Madhusudhana Reddy M.H., Jawalekar S.R. y Chandorkar A.N., *Thin Solid Films* 169 (1989) 117
- Murken G. y Trömel M., *Z.anorg.allg.Chem* 397 (1973) 117

- 6- ¿ Por qué motivo se segrega Sn metálico?.
- 7- ¿Cuál es su estructura?.
- 8- ¿ Se mantiene la isoestructuralidad con el sistema Pb-O?.
- 9- ¿ Es bivariante el sistema Sn-O en la descomposición del SnO?

Referencias

- Alen'kina K.V., Varnek V.A. y Filatkina V.S., *Inorg. Matter. (USA)* 13 (1977) 1474
- Bouvaist J. y Weigel D., *Acta Cryst. A* 26 (1970) 501
- Brown I.D., *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 214
- Cotton A.F. y Wilkinson G., en *Química Inorgánica Avanzada* p. 483, Ed. Limusa 1974.
- Decroly C. y Ghodsi M., *C. R. hébd. Séances Acad. Sci.* 261 (1965) 2659
- Ditte A., *Ann. Chimie Physique* 27 (1882) 145
- Donaldson J.D., Moser W. y Simpson W.B., *J. Chem. Soc.* 839 (1961)
- Donaldson J.D., *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 287
- Fayek M.K. y Leciejewicz J., *Z.anorg.allg.Chem* 336 (1965) 104
- Hazen R.M. y Finger L.W., *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 143
- Hasselbach K., Murken G. y Trömel M., *Z.anorg.allg.Chem* 397 (1973) 127
- Hill R.J., *Acta Cryst. C* 41 (1985) 1281
- Kaito C., Harada T. y Miyano T., *Japan. J. Appl. Phys.* 22 (1983) L394
- Kaito C. y Saito Y., *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 403
- Kapitanov E.V. y Yakovlev E.N., *Phys.Stat.Sol. (a)* 51 (1979) 6
- Klushin D.N., Nadinskaya O.V. y Bogatina K.G., *J.Appl.Chem. UdSSR* 32 (1958) 284
- Lawson F., *Nature* 215 (1967) 955
- Madhusudhana Reddy M.H., Jawalekar S.R. y Chandorkar A.N., *Thin Solid Films* 169 (1989) 117
- Murken G. y Trömel M., *Z.anorg.allg.Chem* 397 (1973) 117

- Orgel L.E., *J. Chem. Soc.* (1959) 3815
- Pannetier J. y Denes G., *Acta Cryst. B* 36 (1980) 2763
- Pelletier P.J., *Ann. de Chim.* 12 (1792) 225
- Peneva S.K., Rudarska R.K., Nihtianova D.D. y Avramov I., *Thin Solid Films* 112 (1984) 247
- Proust J.L., *Ann. de Chim.* 28 (1798) 213
- Schoonover J.R., Groy T.L. y Lin S.H., *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 207
- Summitt R., Marley J.A. y Borrelli N.F., *J. Phys. Chem. Solids* 25 (1964) 1465
- Suito K., Kawai N. y Masuda Y., *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 677
- Syono Y. y Akimoto S., *Mat. Res. Bull.* 3 (1968) 3
- Vasil'ev N.L., Makkeva K.V., Kryl'nikov Yu.V. y Seregina L.N., *Inorg. Matter. (USA)* 13 (1977) 1414
- White W.B., Dachille F. y Roy R., *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 170
- Wyckoff R.W.G., en *Crystal Structures Vol. 1*, págs. 134 y 251. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1965.

CAPITULO II:

Se entiende por cinética al estudio y caracterización de la evolución temporal de un sólido, sea o no con presencia de transformaciones de fase. En principio, la descripción de dicha evolución temporal requiere el conocimiento en todo instante de la composición y estructura de las fases presentes, como también de la morfología de los granos que las constituyen y sus interfaces.

El estudio de la cinética de la descomposición del SnO, con objeto de conocer el mecanismo responsable de la misma nos permitiría alcanzar una comprensión profunda de la naturaleza y estructura de ese compuesto. En el capítulo anterior se mencionó que se desconoce la forma en que este sistema se desestabiliza térmicamente. Se mencionó también que como productos de la transformación se tienen tres fases: una de ella desconocida (Sn_xO_y), otra fluida (Sn) y la tercera en estado sólido (SnO_2). Para situar en contexto, en forma más acabada, a una reacción de esta complejidad, en este capítulo se revisan algunas generalidades de las transformaciones en estado sólido.

Aspectos que caracterizan las transformaciones en estado sólido

Algunos aspectos inherentes a las transformaciones en estado sólido (o transformaciones heterogéneas), que los distinguen de las transformaciones en fases homogéneas fluidas son:

- La reactividad y las propiedades químicas de un sólido están muy influenciadas por la inmovilidad de los constituyentes (iones o moléculas) de la red, ya sean de las fases reactantes y/o de los productos. Como consecuencia de ello, las transformaciones más probables son aquéllas que preservan el máximo número de enlaces previos, ocurriendo con un reacomodamiento mínimo de la

red. Esto da lugar a relaciones estructurales entre las fases reactante y producto. Este tipo de transformaciones se denominan *topotácticas* y serán consideradas luego.

- Otro aspecto importante es la posible formación de barreras superficiales, producto de la liberación de gases y reacción de éstos con una fase fluida, que retrase el avance de la reacción.
- Si bien la presencia de defectos es lo que torna termodinámicamente estable a un sólido, localmente afecta la probabilidad de reacción. La importancia de este aspecto lo constituye el hecho de que todo cristal presenta imperfecciones de distinta naturaleza. Se ha verificado que las transformaciones en estado sólido usualmente se originan en estos puntos discretos de la fase original.

Esa etapa inicial de la reacción en un sólido se denomina *nucleación*, la cual resulta en la transformación en pequeños aglomerados de la fase producto. Estos podrán estar en la superficie del sólido o embebidos en el mismo. Los puntos del sólido donde es más favorable el comienzo de la reacción se denominan sitios potenciales de nucleación o núcleos germinales. La superficie del sólido es un lugar propicio para el inicio de cualquier transformación, pues esta superficie representa una perturbación a la periodicidad del potencial cristalino. Los sitios de nucleación generalmente se asocian a defectos locales como defectos puntuales (de Schottky, de Frenkel, vacancias, etc.), impurezas, desviaciones de la estequiometría, defectos extendidos (dislocaciones, defectos superficiales, bordes, esquinas), imperfecciones predominantemente electrónicas (fonones y excitones), etc. A partir de estas observaciones generalmente se acepta que la reactividad de un material está íntimamente ligada a la presencia y estructura de defectos en el mismo.

- Una reacción puede progresar con el crecimiento y formación de nuevos núcleos. El crecimiento de éstos se da preferencialmente en la interfaz reactante-producto. Esta puede considerarse como una imperfección cristalina sumamente compleja, pues en ella se encuentran dos sólidos de estructuras muy distintas, que se encuentra en un estado de alta reactividad debido a las tensiones, redistribución de enlaces, etc. producidas en esa

zona. Con el crecimiento de los núcleos aumenta del área de la interfaz, lo que conduce a que la reacción presente un período de aceleración típico, hasta que comiencen las colisiones entre los núcleos, porque disminuye el área de la interfaz y en consecuencia de la velocidad de la reacción.

- Si la transformación comprende más de un reactante o de un producto de reacción, como es el caso de las transformaciones con liberación de gases, la misma constará en general de dos pasos: i) transporte de los participantes de la reacción desde ó hacia la zona en que ésta se realiza (difusión) y ii) ruptura o redistribución de enlaces químicos. Esto ocurre generalmente en la interfaz de reacción (interfaz de separación de las fases reactante-producto). El paso más lento será el determinante de la velocidad global del proceso. Así, en condiciones favorables, puede llegar a distinguirse reacciones controladas por difusión de aquéllas controladas por reacción química. Un ejemplo de esto es la oxidación interna de impurezas en metales nobles.

Puede incluso llegar a ocurrir que la evolución temporal de ambos procesos (difusión y reacción química) sea diferente, con lo cual cambiaría la cinética del proceso global. Por esto, la descripción del curso de una transformación requiere describir al menos tanto cuali como cuantitativamente los cambios en la interfaz de reacción, los que a menudo son muy complejos. Debe considerarse también la influencia que los distintos productos pueden tener sobre la reacción, por ejemplo catalizándola.

Usualmente todo estudio cinético sigue la evolución temporal (a temperatura constante) de una cantidad medible (α) y definida en forma no ambigua. El análisis involucra el ajuste a los datos de expresiones teóricas basadas en consideraciones geométricas. Las conclusiones deben estar soportadas por observaciones complementarias. La etapa siguiente del análisis de los datos es, como se mencionó en el párrafo anterior, la más difícil, por la dificultad en la caracterización de los procesos que ocurren en la interfaz de reacción. Así, una curva α - t de tipo sigmoide no necesariamente es indicativa de una reacción controlada por un simple mecanismo de nucleación y crecimiento.

El mecanismo puede ser más complicado.

Por lo desarrollado más arriba, se evidencia la importancia que otros factores pueden tener (y controlar) en las características cinéticas. Por ejemplo:

Variación del tamaño de partícula dentro del reactante: la forma y tamaño de los cristales influyen significativamente sobre la forma de las curvas α -t. Esto se debe a variaciones en la geometría de la producción superficial de núcleos y el subsiguiente avance de la interfase.

Pretratamiento del reactante: cualquier manipuleo previo de la muestra, como por ejemplo a través de tratamientos térmicos o la presencia de impurezas (naturales o por adición controlada), afectará las concentraciones y distribución de las imperfecciones de red. En consecuencia diferentes muestras del mismo reactante pueden presentar comportamientos disímiles. Resulta claro por qué la molienda influye, pues modifica la forma y tamaño de los granos.

Inhomogeneidades térmicas dentro del reactante: la ocurrencia de reacciones que involucren grandes cambios de entalpía dará lugar a modificaciones apreciables de la temperatura, y su distribución prevaeciente localmente dentro del reactante, con respecto al valor medido. Tales efectos influyen sobre α y $d\alpha/dt$, siendo mayor su influencia cuanto mayor es la masa del reactante.

Transformaciones topotácticas

Se mencionó que una clase importante de transformaciones en estado sólido son las llamadas topotácticas. El término topotáctico está definido estrictamente de una manera fenomenológica, basado en la observación experimental de determinadas relaciones entre las orientaciones cristalográficas entre las fases producto y reactante. Frecuentemente dichas relaciones de orientación están determinadas por otras entre las estructuras cristalinas de las fases original y producto, aunque la existencia de estas últimas relaciones no es un prerequisite.

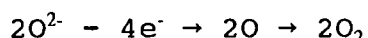
Una clasificación de los procesos topotácticos los divide en dos grandes grupos: i) los que tienen unidades estructurales en común, o ii) aquéllos en los que sólo aparecen similitudes de dimensión en ciertos planos cristalinos. En el caso i) puede subdividírseles según la dimensionalidad espacial de dichas unidades en: tridimensionales (arreglos de átomos, iones o redes), bidimensionales (placas o capas) y unidimensionales (cadenas de átomos). Dentro del grupo ii) las similitudes de dimensión en ciertos planos de red favorecen la nucleación *epitáctica* del producto en orientaciones específicas.

Aún existiendo este tipo de relación cristalográfica, para decidir acerca de la presencia e interpretación de la topotaxis, se requiere de información complementaria proveniente de otras técnicas y de la determinación completa de la estructura cristalina de las fases involucradas. Por este motivo, en relación al óxido intermedio y su estructura, es muy importante la visualización o no de una interfase, pues la ausencia de la misma indicaría que no existen relaciones entre su estructura y la del SnO, mientras que por lo expuesto anteriormente la detección de una interfaz no permitiría avanzar *a priori* hipótesis alguna.

Mecanismos de descomposición térmica de óxidos

Los mecanismos a través de los cuales un óxido se descompone pueden ser muy variados y extremadamente complejos. En forma general puede decirse que la difusión de iones O^{2-} va a controlar el proceso, aunque estará muy condicionada por las estructuras de defectos que se originen.

El mecanismo de disociación de un óxido en general puede ser considerado como un proceso en dos etapas, que involucra transferencia de electrones y dimerización:



Los pasos no necesariamente proceden de una manera tan simple, pues pueden comprender la formación de intermedios de reacción

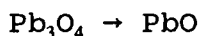
adicionales, como O^- , O^{2-} , etc. adsorbidos y/o generación y migración de defectos a la superficie, interfaz o en el volumen.

La etapa de dimerización no necesariamente precede a la desorción. Malinin (1975) usó este criterio para distinguir dos mecanismos alternativos:

i) Reacciones con liberación sólo de O molecular, en las que la dimerización ocurre antes que la desorción. Son ejemplos

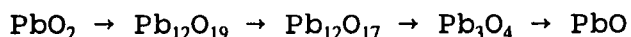


ii) Reacciones que dan *ambos*, O atómico y molecular, como:



Existen evidencias (Malinin, 1975) que en las reacciones de tipo i) la dimerización ocurre debido a la existencia de interacciones entre los O que conforman el reactante. Las determinaciones cinéticas sugieren que tales reacciones son irreversibles.

En el caso de los óxidos de Pb, cuyos compuestos estables son isoestructurales con los correspondientes de Sn, se ha propuesto que el curso de la pérdida de O estaría controlado por la estructura de defectos del reactante. La secuencia de intermedios formados en la descomposición varía con la preparación de la muestra de partida y podría proceder a través de todas o algunas de estas etapas



En resumen, las descomposiciones de los óxidos parecen no ocurrir realmente como un proceso de una única etapa, lo que sugiere que los mecanismos de la transformación son muy complicados.

En el caso de la descomposición del SnO, la descomposición del óxido intermedio en SnO₂ y Sn es uno de los pasos globales que ocurren.

La estructura real de los defectos

En el capítulo I se mencionó que el PbO en la oxidación

podía formar fases que presentan un rango de composición, es decir, el sistema presenta un comportamiento bivariante en la oxidación.

En tales casos cualquier análisis, en el equilibrio termodinámico, de propiedades de transporte y difusión, electrónicas, vibracionales, etc. necesita estar basado en el entendimiento del rol jugado por los defectos del orden cristalino perfecto.

Así, para entender la estructura, termodinámica y química de estado sólido de estas fases no estequiométricas se necesita información a distintos niveles de definición o profundidad:

i) *Estructura promedio del cristal*: como la que se obtiene de métodos cristalográficos usuales.

ii) *Estructura promedio de los defectos presentes*. Para lo cual difracción de neutrones es una herramienta útil.

iii) *Estructura local de los cristales con defectos*. En este aspecto es necesario determinar la microestructura de los defectos, pues una estructura de defectos promediada da una descripción incompleta y puede enmascarar fluctuaciones locales en la estructura y composición. Una técnica capaz de detectar e identificar la estructura local y grado de orden dentro de pequeñas regiones es la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). Esta técnica ha aportado evidencia muy directa, en algunos compuestos, sobre fluctuaciones de orden y estructura que permiten tratar a los problemas como uni o bidimensionales (Hyde, 1974; Bursill, 1972).

Dos efectos fundamentales conducen a la presencia de estas estructuras de defectos: el *ordenamiento* y la *reorganización* de la estructura para formar una nueva entidad estructural, la cual puede arreglarse en forma ordenada o desordenada.

Un tipo de defectos bidimensionales son las *estructuras CS* (crystallographic shear). En el Cap.I se mencionó la comunicación de la formación de dos estructuras de esta naturaleza en la estructura del SnO (Kaito, 1983; Kaito, 1986). La generación de estos planos de cizalladura cristalográfica

ocurre por acumulación de vacancias de oxígeno en algunos planos y posterior colapso de la red. El plano CS puede representarse esquemáticamente como una red plana crecida dentro del cristal, en la cual cada ion constituyente está coordinado en una forma diferente a la que estaba en el compuesto estequiométrico. Tales planos CS pueden considerarse alternativamente como un arreglo de defectos o una red bidimensional de un óxido más bajo intercrecida coherentemente con la estructura de origen.

Se desconoce de que manera influyen estas estructuras de defectos en el comportamiento cinético. Sin embargo no hay duda que lo tendrán sobre el progreso las interfaces de reacción.

Referencias

- Hyde B.G., Bagshaw A.N., Andersson y O'Keefe M., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **4** (1974) 43
- Bursill L.A. y Hyde B.G., *Progr. Solid State Chem.* **7** (1972) 177
- Malinin G.V. y Tolmachev Yu.M., *Russ. Chem. Rev.* **44** (1975) 392
- Kaito C., Harada T. y Miyano T., *Japan. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L394
- Kaito C. y Saito Y., *J. Cryst. Growth* **79** (1986) 403

CAPITULO III: Observación de la formación del óxido intermedio por descomposición del SnO

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en relación a la descomposición del SnO y al óxido intermedio formado. Debido a que de este último sólo se conocía la celda unidad orientamos nuestras investigaciones hacia distintos aspectos de este sistema y de la reacción en la que se forma. Así, se utilizó difracción de rayos X y EXAFS con objeto de lograr información acerca de la estructura, eventuales cambios de sus parámetros de red por cambios en la estequiometría, cambios de las fases presentes en la descomposición, etc. Se empleó una técnica hiperfina, espectroscopía Mössbauer, que permita estudiar sus propiedades electrónicas y vibracionales; y se complementaron estos trabajos con microscopía electrónica de barrido, para examinar las muestras producto de la descomposición térmica del SnO.

Facilidades utilizadas

En las experiencias de DRX se utilizaron los difractómetros del Departamento de Catálisis de YPF y del Laboratorio de Cristalografía de este Departamento de Física. Ambos son Philips modelo PW1710, con un paso angular mínimo de 0.005° . En las observaciones de microscopía electrónica de barrido se empleó el microscopio disponible en el Departamento de Catálisis de YPF. El modelo es SEM515 de Philips. Este tiene la facilidad para microanálisis EDAX 9900.

Los resultados EXAFS fueron obtenidos con el Sincrotrón del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brookhaven, EE.UU.

Caracterización del material utilizado

En las experiencias en que se partió de SnO se utilizó material comercial, procedente de Aldrich. Su pureza fué 99+ %. El análisis con microsonda mostró la presencia de pequeñas cantidades de Si como impureza. Fué caracterizado por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Mössbauer y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), no dando señales de otras fases.

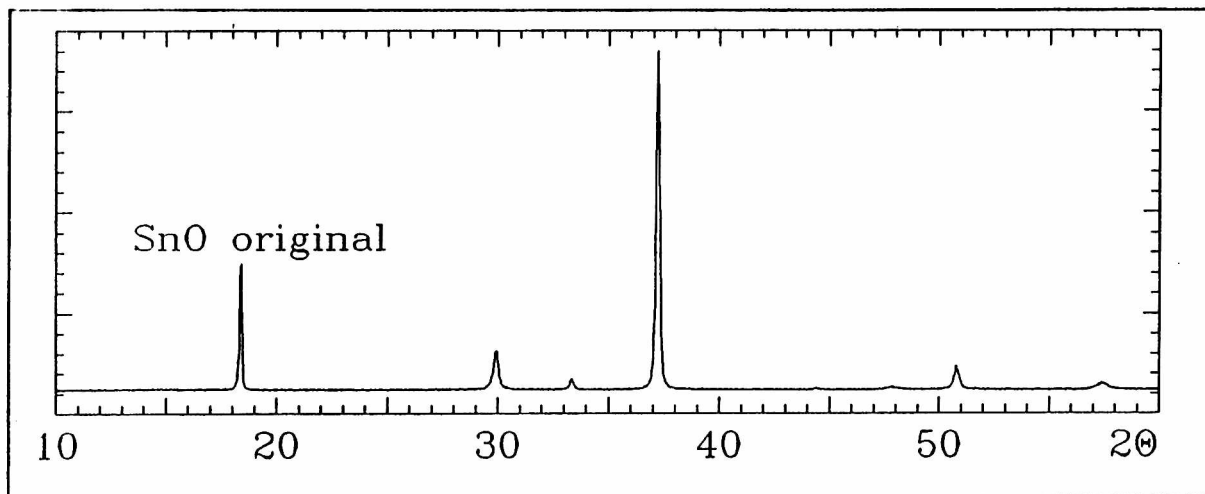


Fig.1.

En la Fig.1 se muestra un difractograma del SnO original, tomado en el rango $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. En este intervalo se observan las líneas comunicadas para el SnO. Los espaciados corresponden a los de la tarjeta ASTM respectiva (Swanson, 1953) mientras que las intensidades no concuerdan con las de ésta. Esto puede deberse a: i) problemas de cristalinidad, ii) orientación preferencial en la muestra. Si la causa hubiera sido i) debería haberse observado, además, un ensanchamiento de las líneas. Dado que no se observaron ensanchamientos descartamos la primer posibilidad, concluyendo en consecuencia que en la muestra hay una fuerte textura.

A los efectos de lograr una caracterización con una sensibilidad mayor a la aportada por rayos X, cuyo límite de detección está aproximadamente en el 5%, se utilizó una técnica hiperfina como la Espectroscopía Mössbauer cuya sensibilidad para detectar otras fases de Sn se puede estimar en un 1%. En los

espectros Mössbauer se evidencia la existencia de un único entorno para el Sn^{2+} . En efecto, el espectro de la Fig. 2, correspondiente a SnO original, muestra sólo una interacción hiperfina cuyos parámetros coinciden con los establecidos para este sistema, es

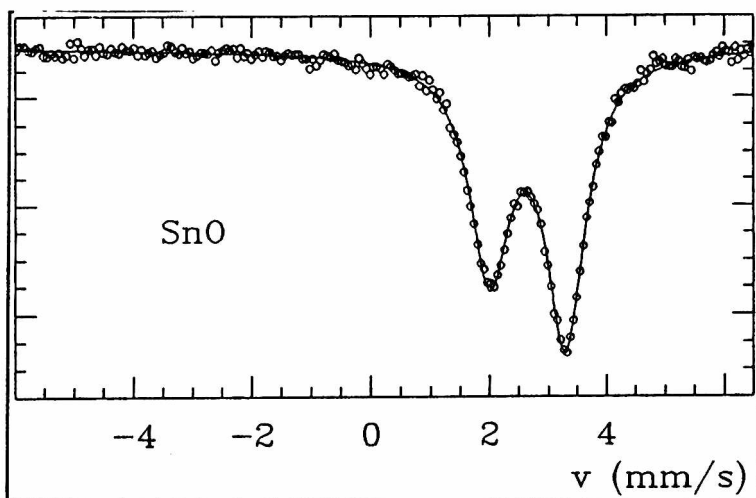


Fig.2.

decir $\delta IS = 2,66$ y $\Delta Q = 1,33$ (Herber, 1983). La relación de alturas de las líneas, o más propiamente la relación de áreas, es muy distinta de uno. Este hecho comunmente observado en muestras con textura, se ve además confirmado al observar que al disminuir el espesor de la muestra la relación de áreas disminuye de 0,85 a 0,76, indicando un aumento de la textura debido posiblemente a la mayor proporción de cristalitos en contacto con la superficie del portamuestra. El otro origen posible de este efecto podría haber sido una anisotropía de la intensidad de los enlaces del Sn (efecto Goldanskii-Karyagin), pero esta causa ya ha sido descartada en estudios previos (Herber, 1983). Combinando con los resultados de DRX pueden atribuirse, sin dudas, estas alteraciones observadas a la presencia de una gran textura en el polvo, posiblemente originada en la morfología tipo placa de los granos (ver más abajo).

Se utilizó SEM para caracterizar la morfología de los granos de SnO. La Fig.3 muestra que los mismos tienen aspecto de placas, con geometría muy definida, observándose cuadrados y cruces, ambos de sección hexagonal.

La caracterización del material mediante estas técnicas nos indica que la única fase presente en el material de origen es SnO tetragonal.

Debido a la forma y dispersión en el tamaño de los granos y con el propósito de facilitar estudios cuantitativos

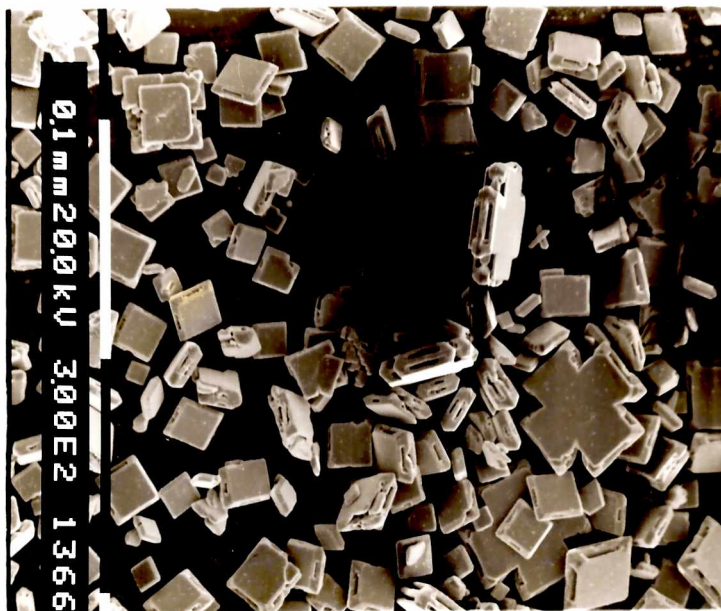


Fig.3.

posteriores sobre muestras reactadas, se intentó evitar la orientación preferencial mediante una molienda manual suave, en un mortero de ágata. El difractograma del producto mostró la subsistencia de la textura y una atenuación importante en la intensidad de las líneas ($\leq 50\%$ del original para la más intensa), produciendo un pequeño ensanchamiento de las mismas, el cual es más notorio a altos ángulos. Con la molienda, las observaciones SEM muestran que los granos perdieron completamente su aspecto geométrico, conformando en algunos casos aglomerados. Estos tratamientos modifican la concentración y estructura de defectos presentes en el material original, afectando por esto la reactividad del material (Boldyrev, 1971). Por este motivo las experiencias fueron realizadas sobre SnO en polvo sin pretratamiento.

Condiciones de los tratamientos

Los tratamientos térmicos mediante los que se indujo la descomposición del SnO se realizaron en aire, atmósfera de Ar y vacío. Los realizados en aire se efectuaron a presión atmosférica, es decir a tubo abierto. El tratamiento en vacío consistió en evacuar hasta $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ Torr y luego se cerró el tubo. En cambio los denominados "en Ar" consistieron en realizar una secuencia de cinco lavajes, los cuales se efectuaban evacuando el volumen del tubo hasta $4-6 \cdot 10^{-2}$ Torr y llenado con Ar hasta alcanzar 10 Torr de presión. El vacío para estos últimos tratamientos se realizó con una bomba mecánica. La estabilidad de la temperatura de tratamiento (en el punto de sensado) fué ± 1 K.

Dado que una serie de factores influyen en la evolución térmica de un material, como se mencionó en el Cap.II, se intentó controlar la mayor cantidad de parámetros posibles. Así:

1) Con objeto de retener la situación de alta temperatura, todos los tratamientos concluyeron con el enfriamiento de la muestra a $T \approx 253$ K, la cual corresponde a una mezcla frigorífica de H₂O+hielo+ClNa. Se evitó la utilización de N₂ líquido porque el aire adsorbido en la pared exterior del tubo podría retardar el enfriado.

2) Se utilizó siempre SnO sin pretratamiento

3) Con objeto de reducir las inhomogeneidades térmicas en la muestra (y las diferencias entre las distintas muestras) durante el tratamiento y el enfriado, se utilizó siempre el mismo tubo de cuarzo cristalino.

4) Con el mismo fin se empleó siempre el mismo horno.

Todas estas precauciones se debieron tomar debido a la imposibilidad de realización de un estudio *in situ*. Con éstas se buscó retener la situación de alta temperatura en forma confiable.

Descomposición térmica del SnO

III.1) Difracción de Rayos X

En el Cap.I y en la introducción de éste se mencionó, que el SnO se descompone térmicamente y que uno de los productos de la misma es un óxido intermedio. Podría esperarse que la velocidad de reacción y eventuales productos de descomposición pudieran modificarse según las condiciones de presión y temperatura en que la misma ocurre. Por esto, en relación al óxido intermedio, se exploró su formación bajo tratamientos térmicos realizados en distintas condiciones de temperatura y atmósfera.

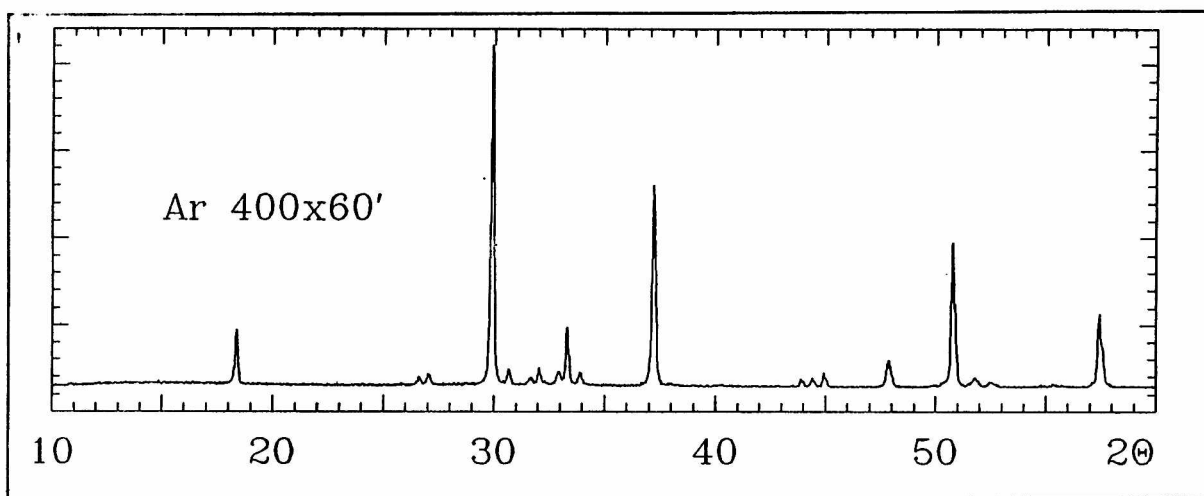


Fig.4.

En la Fig.4 se muestra el difractograma de una muestra tratada a 673 K durante 1h en atmósfera de Ar. Puede notarse la formación de β -Sn, SnO₂, y la presencia de líneas adicionales correspondientes a algunas de las líneas del óxido intermedio. La baja cristalinidad evidenciada por las líneas de estas fases y el área pequeña de cada una de ellas, indica un porcentaje bajo de productos de descomposición, significando que en estas condiciones la velocidad global de la reacción de descomposición es baja.

Tratamientos realizados a temperaturas más altas (723

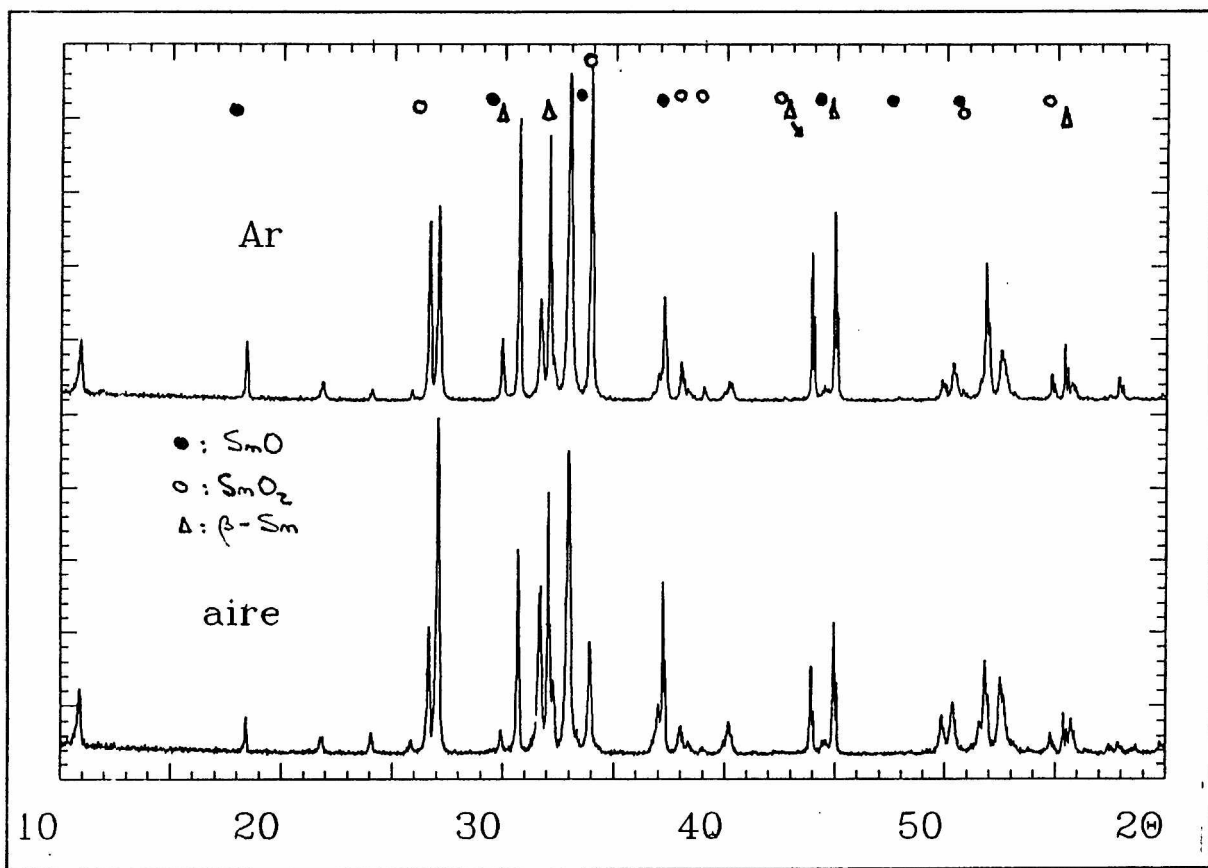


Fig.5.

K durante 30') muestran un progreso de la descomposición. En la Fig.5 se muestran los difractogramas de muestras tratadas en aire y Ar. En ambos espectros se observan las fases estables del sistema Sn-O y se nota, en ambos, que al conjunto de líneas extras se le suman algunas de baja intensidad, completando el patrón de líneas comunicado por Murken. También para una muestra tratada en vacío ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$ Torr) se encuentran idénticos productos de descomposición. En todos, la relación de intensidad entre las líneas del β -Sn se corresponden aproximadamente con las de la tarjeta (Swanson, 1951). Esto no ocurre con las del SnO₂, el cual también se encuentra texturado.

Con respecto al conjunto de reflexiones adicionales mencionado, de acuerdo a la literatura podría corresponder a Sn₂O₃, Sn₃O₄ o Sn₅O₆. Como se mencionó en el capítulo I, sólo se tienen tarjetas indexadas para supuestas composiciones Sn₂O₃ (Murken, 1973) y Sn₃O₄ (Lawson, 1967). La última se extiende hasta $2\theta = 33.89^\circ$. Del conjunto atribuido por Lawson al intermedio, una

podría ser de SnO, otra de SnO₂ y dos de β-Sn. El resto coincide con las asignadas por Murken, aunque no son todas las dadas por éste. Con otras tarjetas, sin indexado, para el Sn₃O₄ o la del Sn₅O₆ no puede hacerse una correspondencia completa en el rango 2θ observado. Nuestro conjunto de líneas se corresponde con las de Murken, con la excepción de la línea de más alto espaciado (8,11-8,12 Å frente a 8,2 Å de Murken), pero no observamos todas las líneas comunicadas por él.

Dado el desconocimiento de la velocidad de la reacción y el cambio observado al pasar de 673 K a 723 K (Fig.4 y 5 respectivamente) se realizaron experimentos con muestras tratadas en Ar a 773 K. El objetivo de las mismas fué explorar el grado de avance de la descomposición del óxido intermedio. La Fig.6 corresponde a una muestra tratada durante 30'. Pueden observarse las mismas líneas que a 723 K aunque con intensidades diferentes.

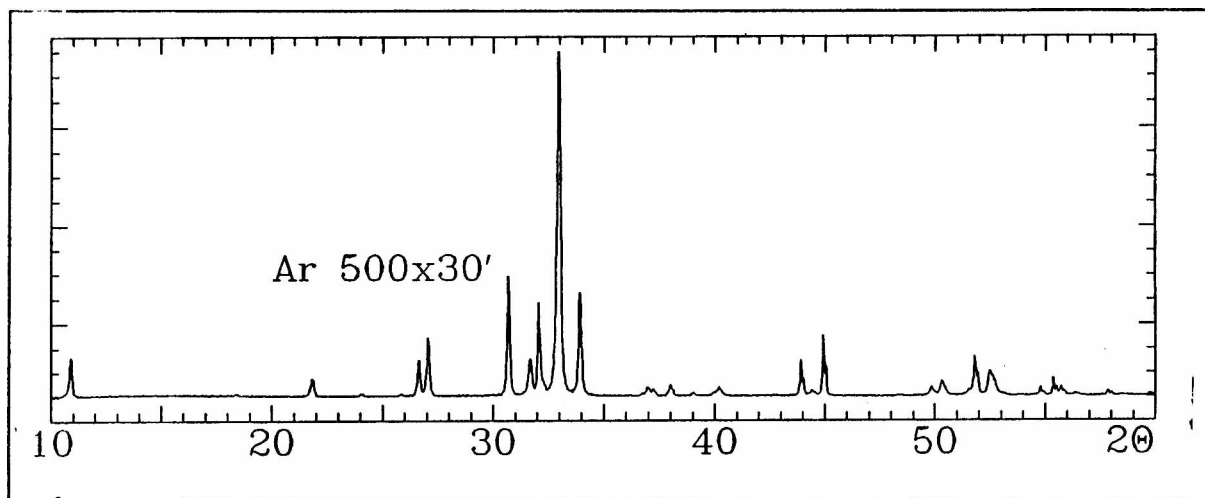


Fig.6.

Cambio que podría deberse sólo a las texturas observadas.

En las muestras examinadas pudo verificarse que los anchos de línea del óxido intermedio eran iguales o mayores que los de las fases estables. Esto puede atribuirse a problemas de cristalinidad.

En relación al óxido intermedio, su composición e intervalo posible de la misma, ya puede inferirse lo siguiente: dado que los espaciados (dentro de los errores experimentales) no

cambiaron con el tiempo y temperatura de tratamiento y que el nivel de fondo observado se mantuvo siempre bajo, el óxido intermedio no sería una fase groseramente no estequiométrica, es decir, una fase que presente un rango de composición amplio.

Además, esta fase no presenta signos de degradación por

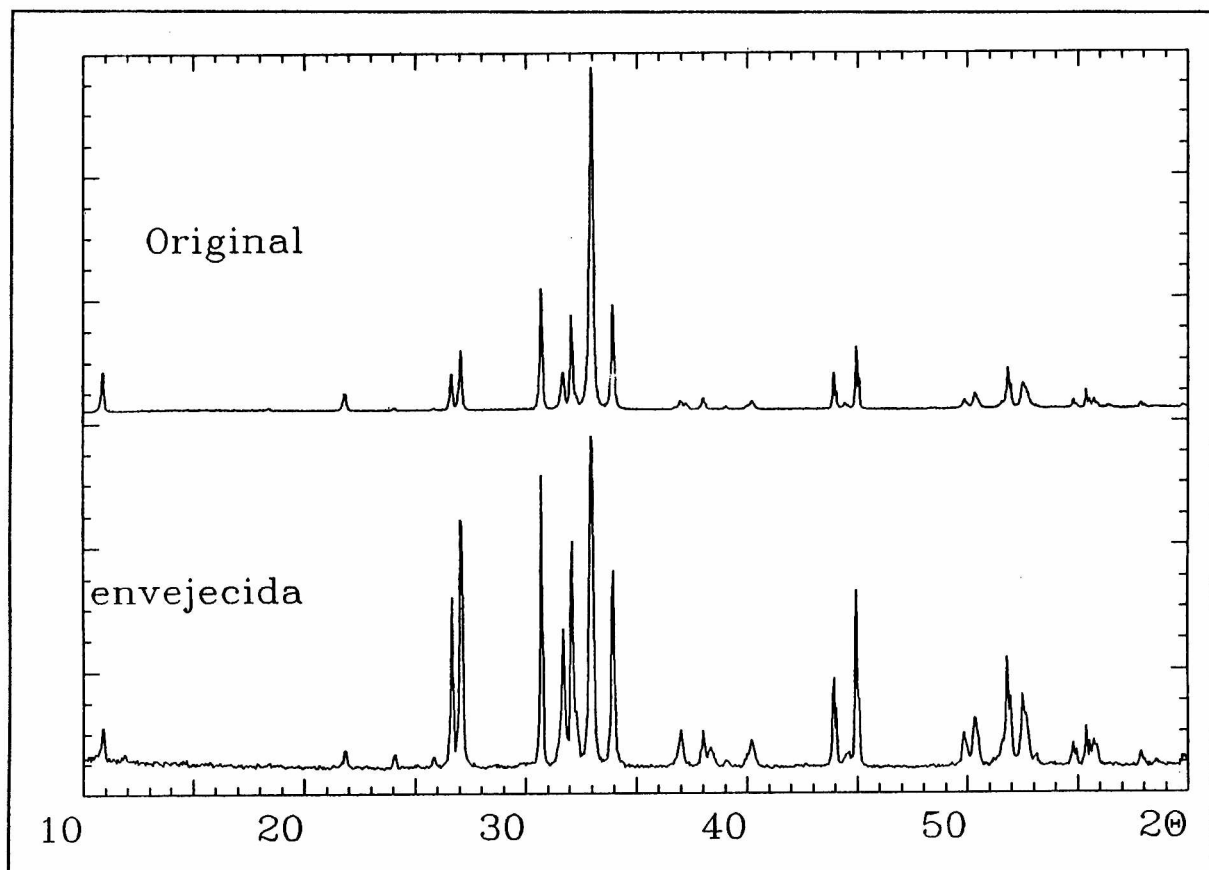


Fig.7

exposición a la atmósfera, como puede concluirse de la Fig.7. Ambos espectros corresponden a la misma muestra, y el segundo fué tomado 6 meses después del tratamiento térmico. Por esto puede considerarse que las muestras medidas se encuentran en un estado de equilibrio metaestable a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Lamentablemente, con esta técnica, no puede efectuarse un análisis cuantitativo de las fases presentes. Esto se debe a dos razones:

i) La existencia de la gran textura no permite realizar ni

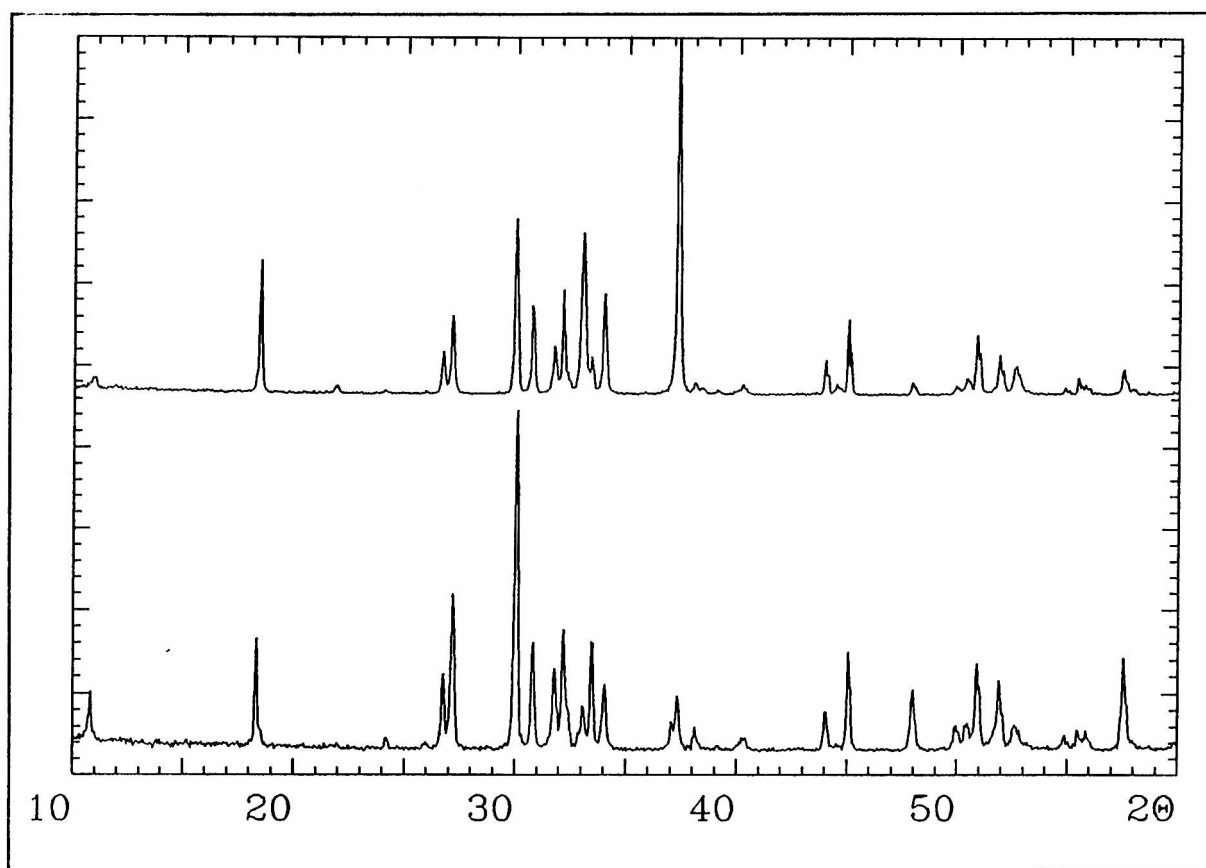


Fig.8.

siquiera un análisis aproximado para muestras con buena cristalinidad basado en las intensidades absolutas (altura de las líneas). La Fig.8 resulta evidencia lo importante que es la orientación preferencial en estas mezclas de fases, pues corresponde a espectros de la misma muestra tomados en distintas oportunidades. Esta textura también impide cualquier intento de determinación cuantitativa mediante la introducción de un standard interno.

ii) en consecuencia, por la baja cristalinidad de las muestras debería realizarse un análisis en base a las intensidades integradas (área bajo la línea). La forma en que se determinan éstas es mediante un refinamiento de las estructuras de las fases presentes. En nuestro caso la dificultad está en el desconocimiento de la estructura del intermedio. Los programas más usuales sólo refinan estructuras y no la determinan y, a priori, el refinamiento de una estructura a partir de datos de polvo es posible si la simetría de la red no es baja, pues el

conjunto de intensidades observado podría reproducirse con más de un arreglo cristalino. Además, en caso de ser posible la determinación de la estructura, es necesario proponer como entrada para el programa de refinamiento una configuración que esté lo más cercana posible a la final.

Indexado de la celda unidad

Arriba se mencionó que para el refinamiento de una estructura se necesitan: i) la celda unidad del cristal y ii) un arreglo espacial aproximado (posiciones atómicas) con su grupo espacial respectivo. La primera se obtiene de indexar el patrón de líneas. La dificultad mayor está en ii).

Para indexar las líneas del intermedio se utilizó el programa TREOR (Werner, 1964; Werner, 1969). Como test de funcionamiento del programa se determinó la celda unidad del SnO y SnO₂, con los datos de las tarjetas y de los difractogramas que se dispone. La indexación dió las celdas conocidas para estos compuestos y coincidieron entre ambos conjuntos de datos. En cambio, el conjunto de líneas de Murken no pudo ser indexado con su celda. Nuestros datos pudieron indexarse con una celda unidad monoclinica para el intermedio. Los valores de los parámetros son:

$$a = 9,168 \text{ \AA} \quad \alpha = 90,00^\circ$$

$$b = 8,128 \text{ \AA} \quad \beta = 102,14^\circ$$

$$c = 8,348 \text{ \AA} \quad \gamma = 90,00^\circ$$

$$\text{Volumen} = 608,1 \text{ \AA}^3$$

una celda con este volumen contendría 8 moléculas. Dado que el Pb₂O₃ es tetramolecular podrían esperarse diferencias, no necesariamente importantes, entre las estructuras respectivas.

III.2) Caracterización del óxido intermedio

Hasta aquí se dispone de una caracterización por DRX del óxido intermedio. Este, fuese cual fuese su composición, sería un óxido de valencia mixta, es decir, debe tener Sn en los estados de oxidación 4+ y 2+. Murken caracterizó al estado 2+ del intermedio mediante espectroscopía Mössbauer. Algunas ventajas importantes de la utilización de ésta son que se estudia al sistema con mayor resolución que en rayos X y desde un constituyente del mismo, además de observar aspectos complementarios. Los anchos de línea comunicados en el trabajo de Hasselbach (Hasselbach, 1973) eran muy grandes ($\Gamma \geq 1,1$ mm/s para el estado 2+ y 1,5 mm/s para el 4+) y no se mencionó un origen posible para esto.

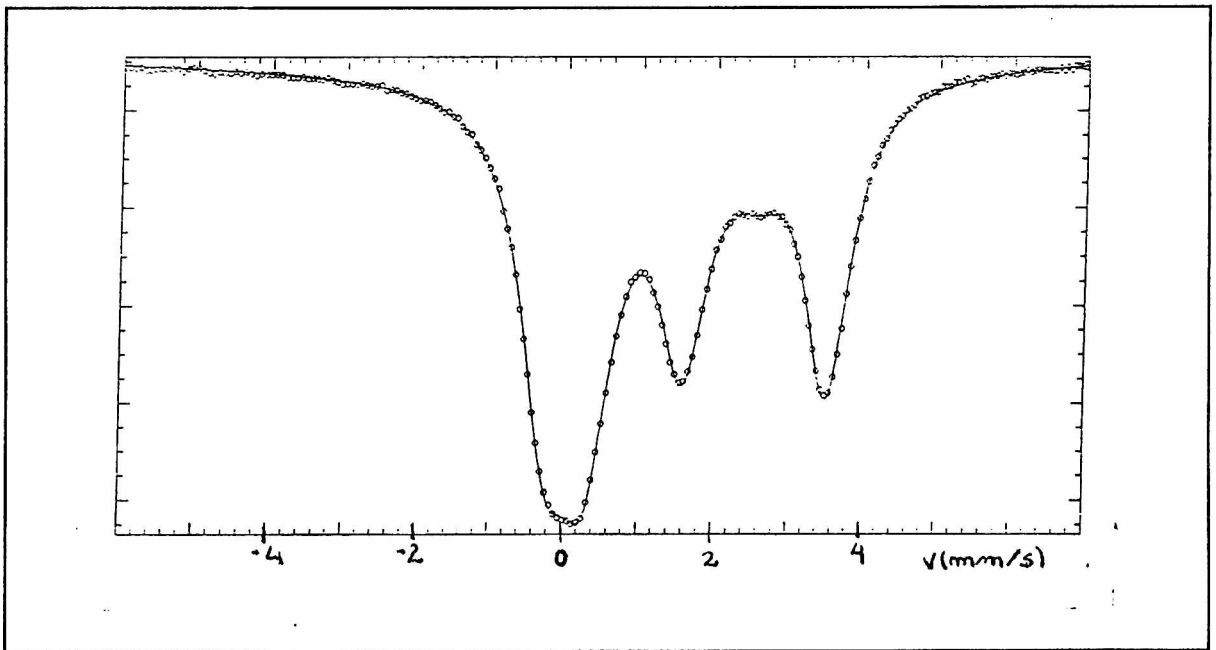


Fig.9

El espectro de la Fig.9 corresponde al tomado, a temperatura ambiente, de una muestra descompuesta en Ar a 723 K durante 30'. DRX muestra la presencia de β -Sn, SnO_2 y el intermedio. Esto se corresponde con la detección de los estados de oxidación '0' (el del β -Sn), 2+ y 4+. En la Tabla I se muestran los parámetros hiperfinos para cada interacción e incluyen los resultados de Hasselbach para el Sn_2O_3 como referencia. Puede notarse que los parámetros del estado de oxidación 2+, a excepción del ancho de línea, prácticamente

coinciden con los de Hasselbach. La interacción del estado 2+ se ajustó también con dos líneas de forma lorentziana y se observó que los anchos de línea de cada componente son iguales dentro de los errores experimentales.

Tabla I.

4+			2+				0	
ΔQ	IS	Γ	ΔQ	IS	L2/L1	Γ	IS	Γ
a 0,53 ₁	0,03 ₁	0,88 ₁	1,94 ₁	2,54 ₁	0,83 ₁	0,77 ₁	2,54 ₁	0,96 ₅
b 0,54 ₄	0,02 ₂	1,54 ₂	1,96 ₄	2,59 ₂	0,82 ₂	1,09 ₂	--	--

a) Nuestra caracterización

b) Resultados de Hasselbach

Así, puede reconocerse un nuevo entorno para el Sn^{2+} , claramente evidenciado en los parámetros hiperfinos de esa interacción. Ese corresponde únicamente al nuevo óxido formado. Siendo el valor del $\Delta Q = 1,95$ mm/s uno de los más grandes entre los compuestos de Sn^{2+} , indica que en este compuesto su entorno se encuentra fuertemente distorsionado, sin simetría puntual de inversión, lo que concuerda con la tendencia del Sn^{2+} a presentar entornos distorsionados (Donaldson, 1967). Esto se refleja también en el corrimiento isomérico (IS), pues distintos entornos se corresponden con distintas hibridizaciones. Nótese que el valor del IS del estado 2+ del intermedio está más próximo al del $\beta\text{-Sn}$ que al del SnO .

También puede observarse que la relación de áreas del estado 2+ es igual o más baja que la del SnO . Es muy probable que esto se origine en textura debida a la morfología de los granos, como en aquel caso, hecho consistente con los resultados de DRX para una mezcla de fases como ésta.

En relación al estado 4+, la línea presenta una ligera asimetría, pero su ancho es superior al natural. Los valores de los parámetros ajustados permiten asegurar que esa interacción corresponde a átomos de Sn coordinados con seis O. La ausencia de indicios concretos sobre la existencia de dos interacciones, correspondientes a átomos de Sn con el mismo estado de oxidación y pertenecientes a distintas fases, permite pensar que esos

entornos no serían muy diferentes entre sí. Los resultados EXAFS (ver sección siguiente) confirman esta suposición. Que no puedan resolverse estas interacciones del estado 4+ nos impide confirmar ya la estequiometría del sistema, pues se desconoce el factor f de esta mezcla de fases, imposibilitando una estimación de la relación de concentraciones $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

De todos modos, la forma de línea del estado 2+ y los anchos de línea de cada estado de oxidación indica que el óxido intermedio es fase bien definida en composición.

Es oportuno señalar que el Sn en el estado de oxidación 4+ da lugar a la aparición de interacciones no resueltas debido a su baja resolución. Esta se debe al bajo momento cuadrupolar de este nucleído, a su ancho de línea y a que en este estado de oxidación presenta configuración de capa cerrada. La diferencia con el estado 2+ radica en que la existencia del par libre produce gradientes lo suficientemente importantes como para ser observados.

Otro punto también muy particular del Sn es la gran diferencia que existe en sus factores libres de retroceso de un compuesto a otro. Es ilustrativo comparar, por ejemplo a temperatura ambiente, los correspondientes al SnO_2 , el cual vale 0,475 y el del $\beta\text{-Sn}$ que es 0,045. Dentro de este orden de magnitud caen los de los compuestos de Sn^{2+} , los que presentan una dispersión importante en sus valores.

III.3) EXAFS

En la sección anterior se mencionó que el desconocimiento de los factores f impedía avanzar en la determinación de la composición del óxido intermedio. Como se verá luego, la determinación de estas cantidades no resuelven completamente el problema. Por este motivo se utilizó EXAFS, pues esta técnica ha mostrado sobradamente su capacidad para determinar con confiabilidad distancias y estimar razonablemente el número de coordinación de un átomo dado. Considerando los

óxidos intermedios del sistema Pb-O, la información dada por esta técnica permitiría eliminar una composición u otra en nuestras consideraciones. En lo que sigue se da una descripción muy elemental de la técnica y sus fundamentos y se presentan los resultados preliminares de este estudio.

La estructura fina extendida de absorción de rayos X (EXAFS) se refiere a la variación oscilatoria de la absorción de rayos X como función de la energía del fotón para energías ligeramente mayores que la del codo de absorción. La absorción, que normalmente se expresa en término del coeficiente de absorción μ , puede determinarse midiendo la atenuación de los rayos X al pasar por un material. Cuando se selecciona la energía de los fotones al valor de la energía de ligadura de algún nivel de carozo de un átomo en el material, el coeficiente de absorción crece abruptamente, y este crecimiento se conoce como borde de absorción. La variación del coeficiente de absorción para energías un poco mayores que la del codo de absorción, éste muestra una estructura fina denominada EXAFS.

La función EXAFS está dada por,

$$\chi(k) = k^{-1} \sum_i \frac{N_i f_i(k)}{R_i^2} \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \text{sen}[2kR_i + \delta_i(k)]$$

donde R_i es la distancia entre átomos, N_i el número de primeros vecinos, λ el camino libre medio de los electrones, σ_i la dispersión cuadrática media y $\delta_i(k)$ es el corrimiento de fase el cual depende del tipo de vecinos. Vemos que la señal EXAFS es proporcional al número de vecinos N_i situados a R_i e inversamente proporcional a R_i^2 . Cada esfera de coordinación contribuye con un término, tipo seno, de período $2kR_i$. El término de la forma (tipo Debye-Waller) $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ incluye desorden estático y dinámico. Este término es el responsable de la atenuación de la señal.

La determinación de R_i está fundamentalmente limitada por la seguridad con la que se conocen los corrimientos de fase $\delta_i(k)$. Un concepto importante es que estos corrimientos son lo suficientemente insensibles al entorno químico como para ser "transferidos" de un sistema a otro. Esto se conoce como transferibilidad química y significa que los $\delta_i(k)$ pueden

determinarse para un material cuyas distancias se conocen y luego se usan para determinar las distancias interatómicas en otro compuesto que contiene los mismos átomos, situados en un entorno químico distinto. Así, se nota por qué motivo se compara con materiales de referencia. Una buena determinación de los $\delta_i(k)$ permite determinar R_i con una resolución de 0.01 Å y un error de alrededor del 10 % para N_i .

Las medidas se realizaron a 80 K con objeto de preservar la muestra de descomposición inducida por el haz. La muestra corresponde a SnO tratado en Ar a 723 K durante 30'. En la Fig.10 se muestra la transformada de Fourier de los datos EXAFS, pueden verse las características más gruesas correspondientes a la mezcla de fases en estudio. Estos se ven atenuados, comparando con los del SnO₂, SnO y Sn en polvo. También puede observarse que en el gráfico los valores de las distancias no se corresponden con los reales. Esto se debe a una diferencia de fase en $2kR$, lo que se corrige para estimar la distancia entre vecinos. Claramente puede verse que el intermedio difiere del SnO

en casi todas las posiciones de los picos correspondientes a primeros vecinos. En la región correspondiente a $R > 4\text{Å}$ se observa muy baja intensidad, a diferencia de lo que se observa en SnO₂ y Sn cristalino. Esto induce a pensar que se tiene un orden de muy corto rango o que la mezcla de fases está constituida por partículas muy pequeñas.

En la Fig.11 se muestra la antitransformada del espectro. Puede verse que:

i) En la parte inferior se muestra el ajuste de la región 1,3-2,0 Å con el SnO₂ como referencia. El acuerdo es realmente muy bueno. El ajuste da: $N = 6,4 \pm 1,0$ y $R = 2,066 \text{Å}$, es decir, un enlace promedio 0,016 Å más largo que el del SnO₂.

ii) La parte superior corresponde al ajuste de la región 2,4-4,0 Å con una combinación de SnO₂ y Sn, variando sólo la fracción relativa y el parámetro de desorden. El ajuste corresponde a 45% de SnO₂ y 55% de Sn.

Estos valores son sólo ilustrativos, pues en ninguna muestra observamos un porcentaje tan alto de Sn, por lo que no

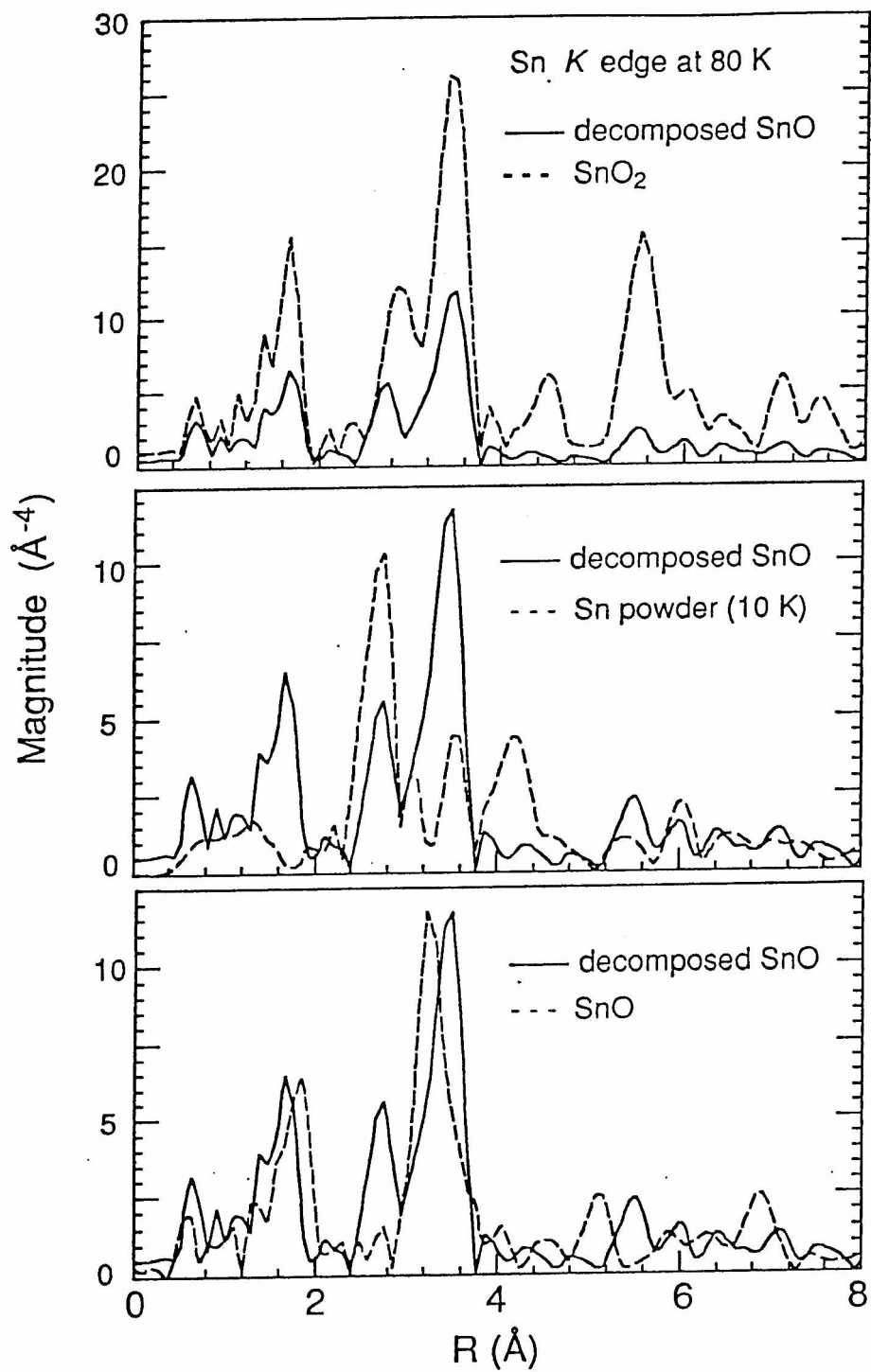


Fig.10.

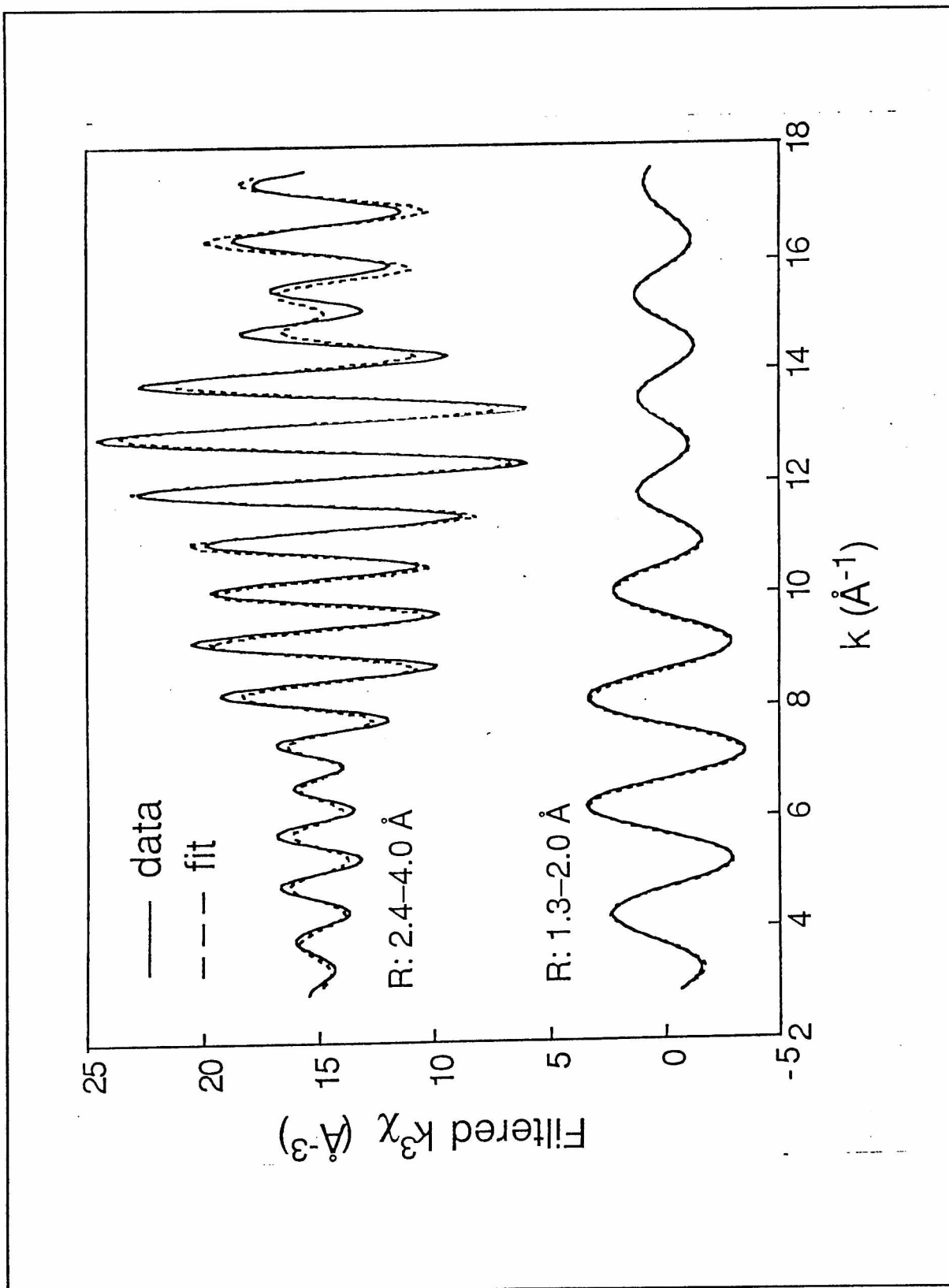


Fig.11

debe ser considerado en sentido estricto.

En relación a los espectros, puede notarse que la diferencia en las distancias frente a los valores conocidos es $\approx 0,4\text{\AA}$, así el rango $1,3-2,0\text{\AA}$ ajustado podría corresponder a distancias que se extenderían hasta $2,3\text{\AA}$. Es importante que el número de coordinación sea ≈ 6 . En el Pb_3O_4 las distancias $\text{Pb}^{4+}-\text{O}$ y $\text{Pb}^{2+}-\text{O}$ son prácticamente iguales, esto da un número de coordinación de Sn con oxígenos primeros vecinos < 6 , pues además se tienen dos Pb^{2+} por cada Pb^{4+} . Situación que no ocurre con la estequiometría "2-3". Por estos motivos, éstas serían la primer evidencia concreta sobre la estequiometría del óxido intermedio.

III.4) Espectroscopía Mössbauer

Los resultados de la sección III.1 muestran que, al nivel de resolución de DRX, el óxido intermedio se forma tanto en aire como Ar y vacío. Con tratamientos a 673 K durante 1h se observa que la reacción a procedido en un grado bajo.

Con objeto de explorar el comportamiento térmico del SnO (procedencia Baker) se realizaron dos series de tratamientos térmicos acumulativos, una en aire y la otra en Ar, durante 1h. En la Fig.12 se muestran los espectros tomados a temperatura ambiente luego de cada tratamiento y se indica la temperatura de los mismos.

Se observa que además del estado de oxidación 2+, correspondiente al doblete centrado en ≈ 2.6 mm/s, a partir de 573 K aparece el estado 4+ (la línea no resuelta centrada en ≈ 0.0 mm/s). Esta evolución es más evidente en la serie de tratamientos en Ar. A temperaturas más altas (773 K) puede notarse la aparición de una línea no desdoblada (en ≈ 2.5 mm/s), la cual corresponde a β -Sn. En ambas series puede notarse un cambio drástico entre 673 y 773 K. En el caso de la serie en aire, a 773 K puede observarse la presencia de SnO.

Después del tratamiento a 873 K, en aire se evidencia la desaparición de las interacciones correspondientes al SnO y β -Sn, mientras que para la muestra tratada en Ar es evidente la

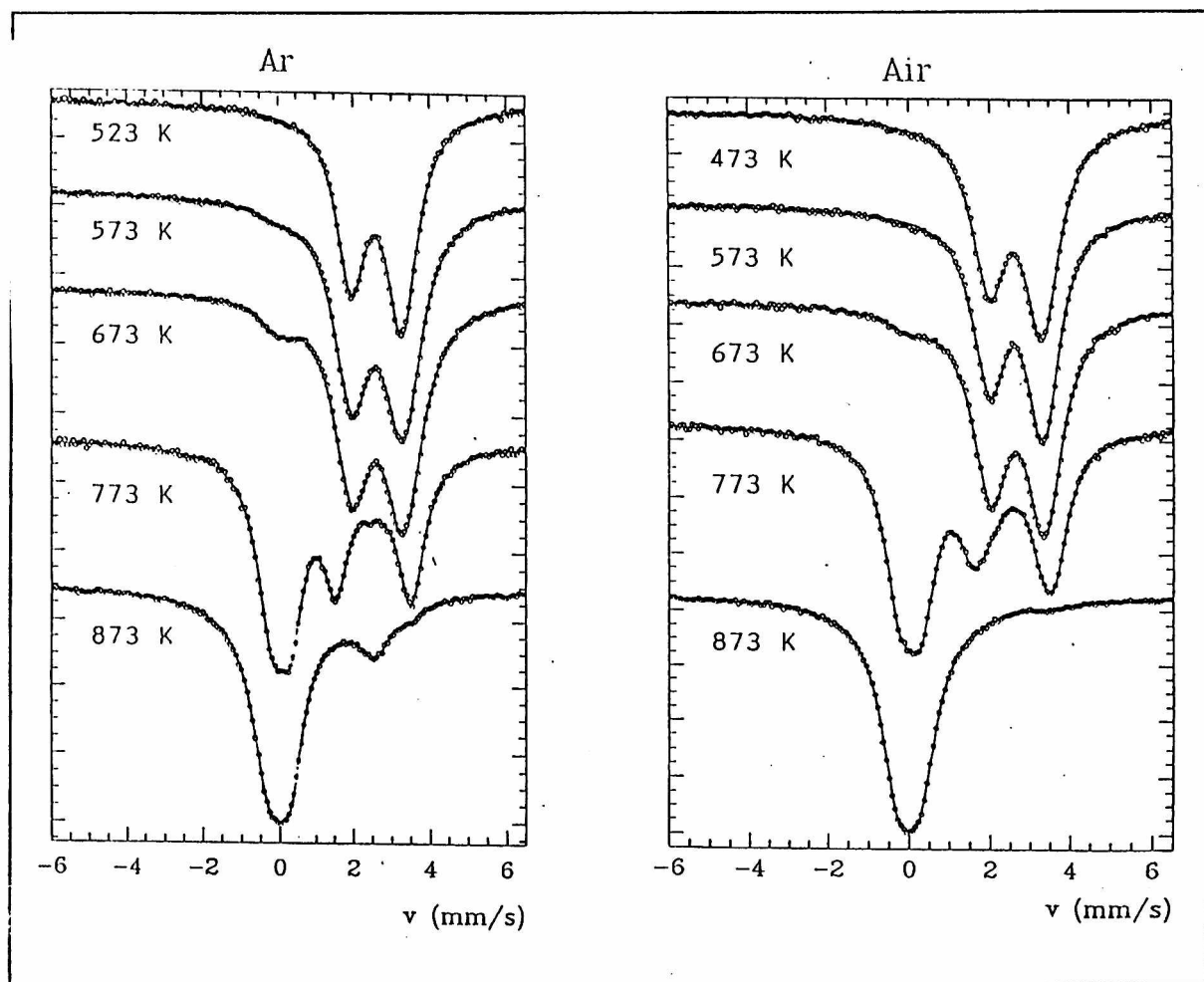


Fig.12

presencia de β -Sn y de una pequeña fracción del óxido intermedio.

Para tratamientos a $T \geq 973$ K en Ar sólo se observan las señales del estado 4+ y la del β -Sn. Dado que no se observa el estado 2+ parece haber tenido lugar una descomposición.

Así, a partir de estos resultados puede concluirse (Moreno, 1992) que la reacción comienza lentamente a $T \geq 573$ K, presentando su mayor velocidad en el rango 673-773 K. Los resultados parecen evidenciar una dependencia de la misma con la atmósfera de tratamiento. Si la etapa temprana de la reacción ocurre con liberación de O_2 , esta dependencia con la atmósfera es compatible con un aumento en la concentración de defectos, favoreciendo la nucleación de la nueva fase. Los resultados sólo permiten un avance cualitativo en el entendimiento de la reacción de descomposición. No puede establecerse si la diferencia observada entre ambas series se debe a una dependencia con la

presión total de la atmósfera o con la presión parcial de O_2 .

En función de la temperatura

De las medidas efectuadas a temperatura ambiente pudimos establecer la existencia de dos estados de oxidación para el óxido intermedio, uno muy distorsionado y otro similar al del SnO_2 . También señalamos que esta es una fase bien definida en composición, pudiendo presentar un rango estrecho.

Para avanzar en la determinación cuantitativa de la estequiometría (relación de sitios $2+$ a $4+$) es necesario determinar los factores f de cada especie presente.

En la literatura se ha comunicado la determinación de factores f a partir de medidas en función de la temperatura.

Se utilizó como muestra, una tratada en Ar a 723 K durante 30'. DRX mostró sólo líneas de SnO_2 , β -Sn y del óxido intermedio. El rango

de temperaturas fué entre 80 K y temperatura ambiente ($\approx 295K$). La estabilidad de la temperatura en cada medida fué ± 0.1 K. El portamuestra fué envuelto en papel de Al y entre dos medidas se dejó homogeneizar la temperatura durante 1h. La calibración del espectrómetro se hizo a temperatura ambiente usando como

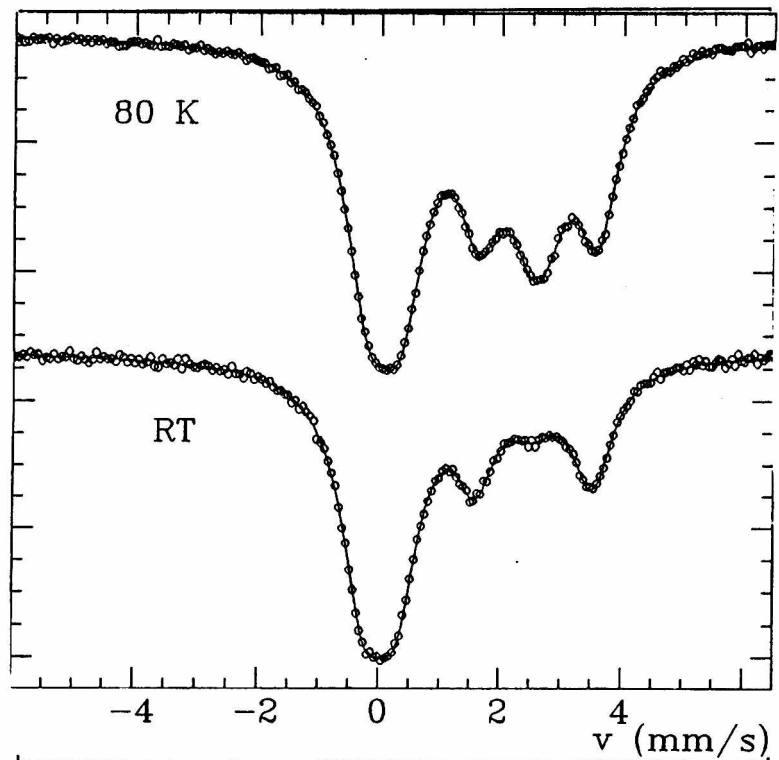


Fig.13

absorbente CaSnO_3 . Los corrimientos isoméricos están referidos a éste.

Los parámetros relevantes extractados de estos experimentos están en la Tabla II. En la Fig.13 se muestran los espectros correspondientes a 80 K y temperatura ambiente.

Tabla II.

Estado de oxidación	4+	2+	0
$dI[\Delta(T)/\Delta(80)]/dT$	$1,181 \times 10^{-3}$	$-2,412 \times 10^{-3}$	-7,378
$d\delta IS/dT$	2×10^4	$1,7 \times 10^4$	10^4
$f(300K)$	0,46 ₃	0,322 ₃	0,067 ₃
Γ	0,93 ₃	0,78 ₃	1,08 ₄

Los anchos de línea de las líneas de los estados 2+ y 4+ permanecieron *constantes* en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto indica que la aproximación de absorbente delgado tiene validez, lo que justifica el tratamiento de datos posterior. El valor medio del ancho de línea del estado 2+ fué 0.784 ± 23 . Este es un 25% mayor que el ancho natural, y dado que la aproximación delgada está justificada suponemos que esta pequeña diferencia se debe fundamentalmente a efectos de la fuente, por lo que no serán considerados en lo que sigue. El valor promedio del ancho de línea del estado 4+ fué 0.927 ± 42 . Si bien es significativamente mayor que el natural, al menos dos causas lo originan: una es el ensanchamiento mencionado por motivo de la fuente, el otro es el hecho que la línea del estado 4+ corresponde a dos interacciones no resueltas. Quizás esta última sea la causa más importante. La constancia de los anchos de línea, el valor de éste para el estado 2+ y la ausencia de líneas adicionales a bajas temperaturas indica que sólo las fases inicialmente consideradas están presentes en la muestra, no teniendo lugar la formación de otras especies.

La dependencia con la temperatura del corrimiento isomérico de todos los estados de oxidación se muestra en la Fig.14. Puede verse que es razonablemente ajustada por una relación lineal. Lo mismo ocurre con las dependencias del desdoblamiento cuadrupolar de ambos estados de oxidación. El

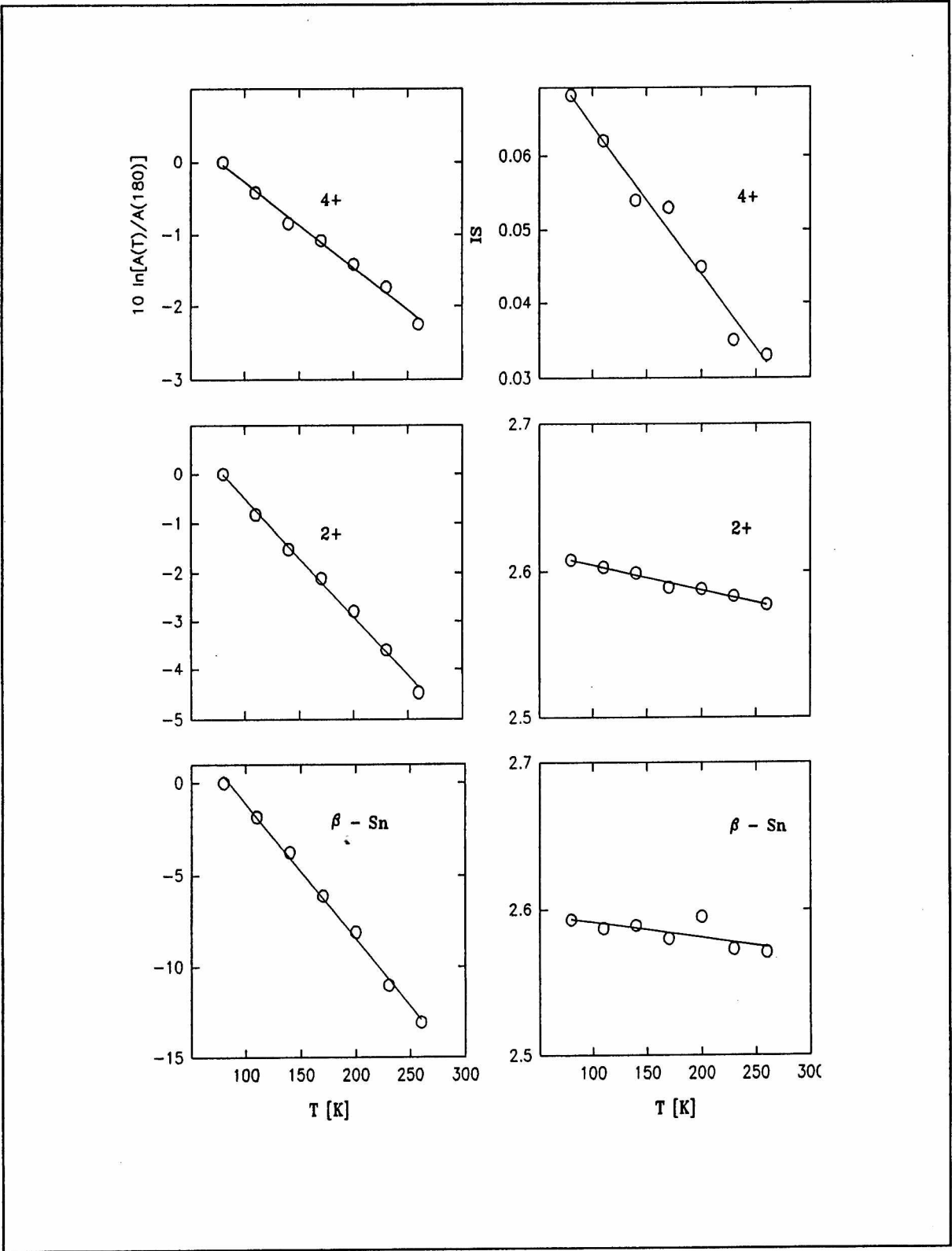


Fig.15

Fig14

porcentaje de variación, entre las temperaturas extremas, para este último es $\leq 2\%$, variación que puede deberse a la expansión

térmica de la red entre 80 y 295 K. Estas dependencias de ambos parámetros permiten pensar que no ocurrieron cambios de fase del óxido intermedio en este rango de temperaturas.

En el apéndice se señaló que para un absorbente delgado puede aproximarse la dependencia con la temperatura de la fracción libre de retroceso por la dependencia del área de la línea resonante. En la

Fig.16 se muestra esta dependencia, normalizada a 80 K. Debido a alteraciones de la geometría de medida en la correspondiente a temperatura ambiente, se omite este punto. Puede verse que la dependencia es lineal con T, como lo predice el límite de alta temperatura de la aproximación armónica.

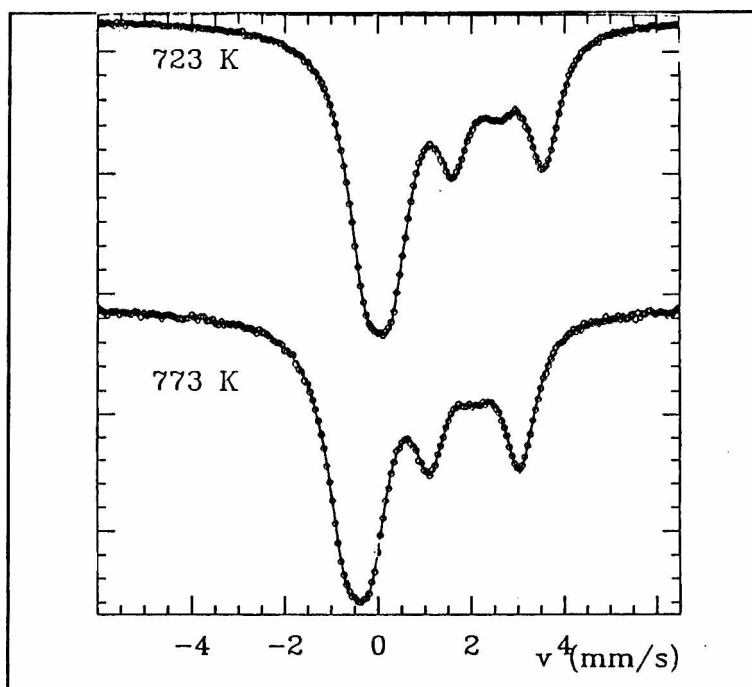


Fig.16

Usualmente se aproxima una dependencia así

mediante un sólido de Debye y se extracta el factor f directamente del valor ajustado, como por ejemplo se hizo para el SnO (Herber, 1983). Un procedimiento de este tipo nos conduce a $f = 0,72$ para el SnO₂ a temperatura ambiente. Es muy conocido que un valor adecuado para este sistema es $\approx 0,5$ a esta temperatura, como puede inferirse también de los datos de Handbook (ver Tabla). Si se utiliza la aproximación de Debye para el estado 2+ del óxido intermedio da $f = 0,52$, sin embargo la variación del área entre 80 y 295 K no es comparable a la del SnO₂. La causa radica en que la observación de una variación lineal del logaritmo del área no significa que el sólido pueda aproximarse por un modelo de Debye. Esto resulta claro al comparar los valores encontrados por nosotros de esta manera y los encontrados en Handbook of

Spectroscopy Vol.III. La forma segura de evaluar esta cantidad es determinando el área bajo una línea resonante en función del espesor efectivo de la muestra. Para ello es necesario conocer la densidad del sistema bajo estudio. Los valores resumidos en el Handbook se obtuvieron de esta forma, por lo cual puede considerárseles muy confiables. En nuestro caso no puede variarse el espesor en forma controlada porque se tiene una mezcla de fases con densidad desconocida.

Temperatura de estudio

La elección de la temperatura de estudio de la reacción puede comprenderse a partir de la Fig.16. En ésta se encuentran los espectros correspondientes a muestras tratadas a 723 y 773 K en Ar, durante 30'. La cantidad de Sn^{2+} en las mismas es 24,8_{6,1}% y 19,4_{5,1}% respectivamente. Dado que a 623 K se encuentra mayor proporción de óxido intermedio, se escogió a esta como temperatura de tratamiento.

En función de la atmósfera y tiempo de tratamiento

En la sección III.1 se mencionó que los difractogramas correspondientes a muestras tratadas a 723 K en Ar, aire o vacío mostraban el mismo conjunto de líneas para el óxido intermedio. En la Fig.17 se muestran los espectros Mössbauer respectivos. Las interacciones presentes en éstos son siempre las mismas.

En la Fig.18 se encuentran los espectros Mössbauer de correspondientes a muestras de SnO tratadas en Ar a 723 K a diferentes tiempos. Nótese que al tratar durante 15' queda SnO remanente, el cual desaparece ya con tratamientos de 30' de duración.

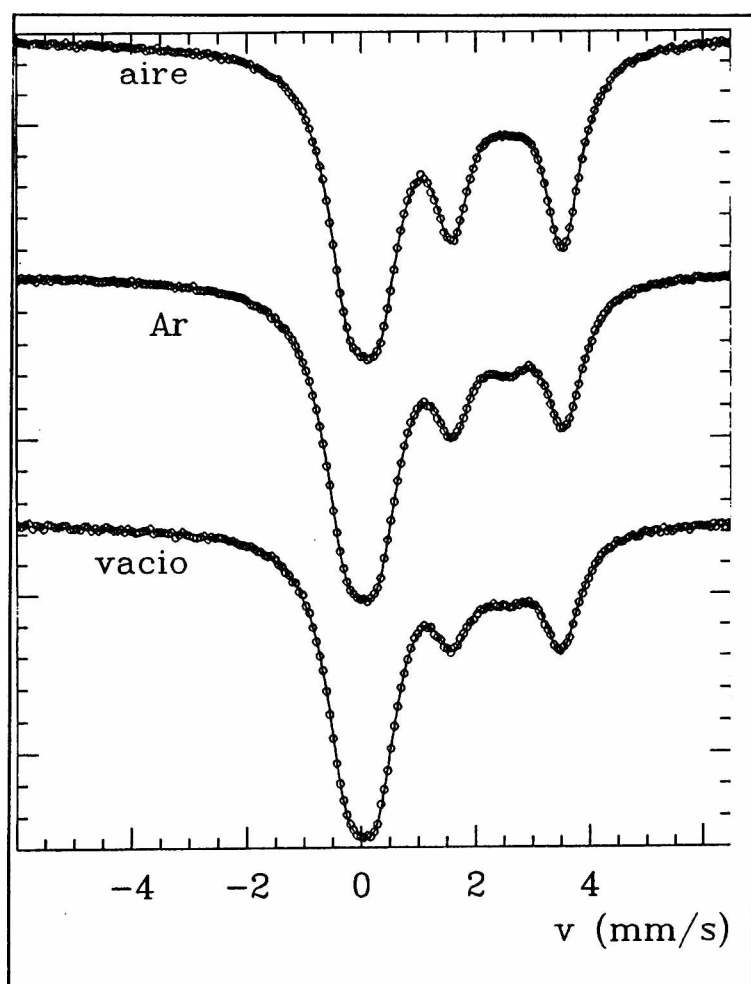


Fig.17

Microscopía Electrónica de Barrido

En el capítulo II se mencionó la importancia de las observaciones complementarias para el estudio del curso de una reacción. Se utilizó SEM para observar algunas muestras reactadas.

La Fig.19 corresponde a una muestra de SnO_2 original. La procedencia fué Aldrich y su pureza 99.995 %. La caracterización por DRX y Espectroscopía Mössbauer mostró sólo esta fase, aunque texturada. Pueden establecerse diferencias con

respecto al SnO. El dióxido no presenta un aspecto geométrico definido. Los tamaños de sus granos están más distribuidos que en el SnO. Algunos son muy porosos y otros presentan un aspecto compacto.

La Fig.20 corresponde a una muestra parcialmente reaccionada. Puede observarse la presencia de nuevas estructuras y la segregación de Sn metálico evidenciado por la morfología esférica de la partícula visualizable a la derecha de la Figura. Un estudio EDAX cualitativo en ésta y otras muestras indica mayor contenido

relativo de Sn en esa partícula que en los cristales de SnO y que en las nuevas morfologías. Por ello atribuimos aquélla partícula a β -Sn. Puede notarse que los lugares de ataque de los cristales de SnO no están definidos, pudiendo atacarse por esquinas, bordes o caras. En la Figura no puede observarse la presencia de alguna interfaz, hecho de mucha importancia pues significa que la transformación no es topotáctica. Esto indica que no existen relaciones estructurales entre el SnO y el intermedio.

La Fig.21 corresponde a una muestra tratada a 773 K, en Ar durante 30'. Puede observarse que los núcleos están dispuestos

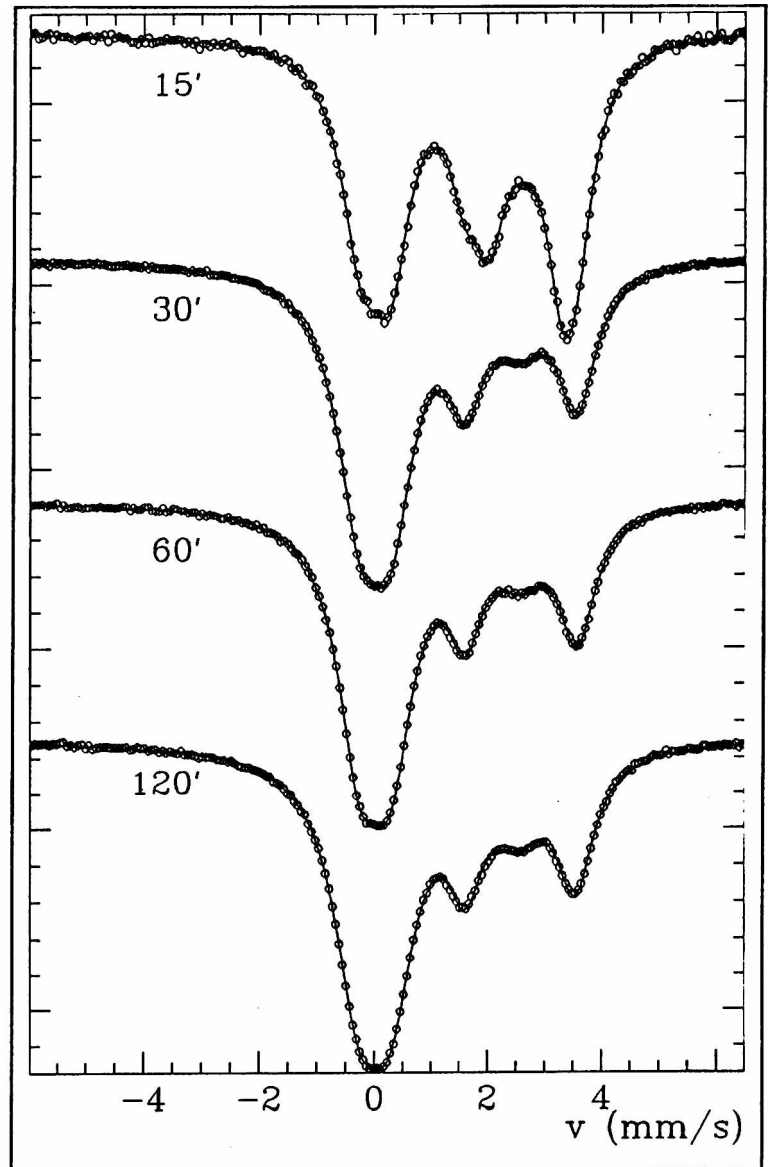


Fig.18

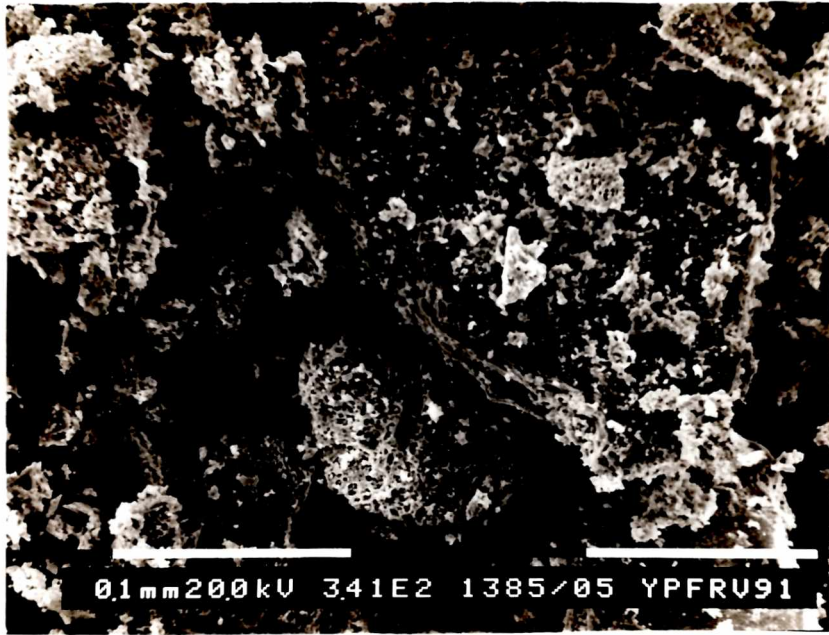


Fig.19

homogéneamente sobre toda la cara.

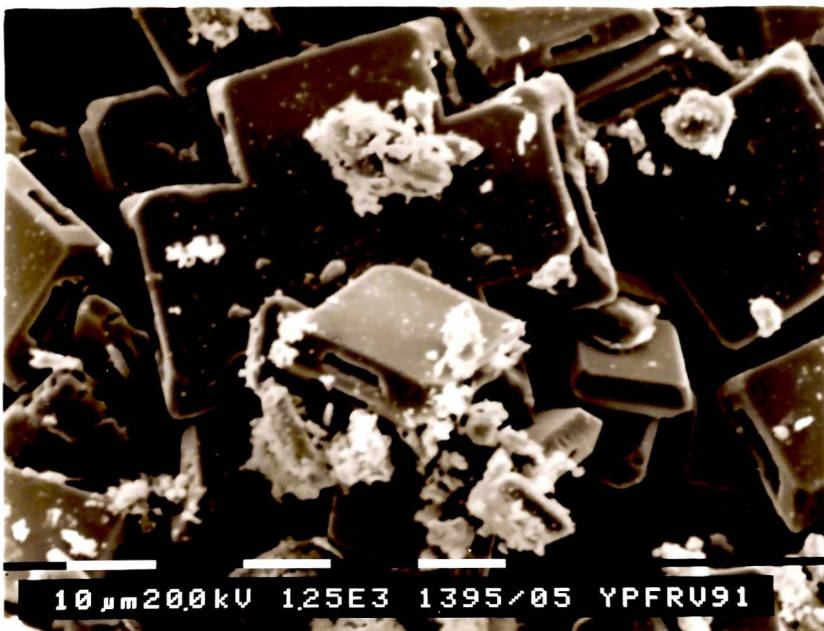


Fig.20

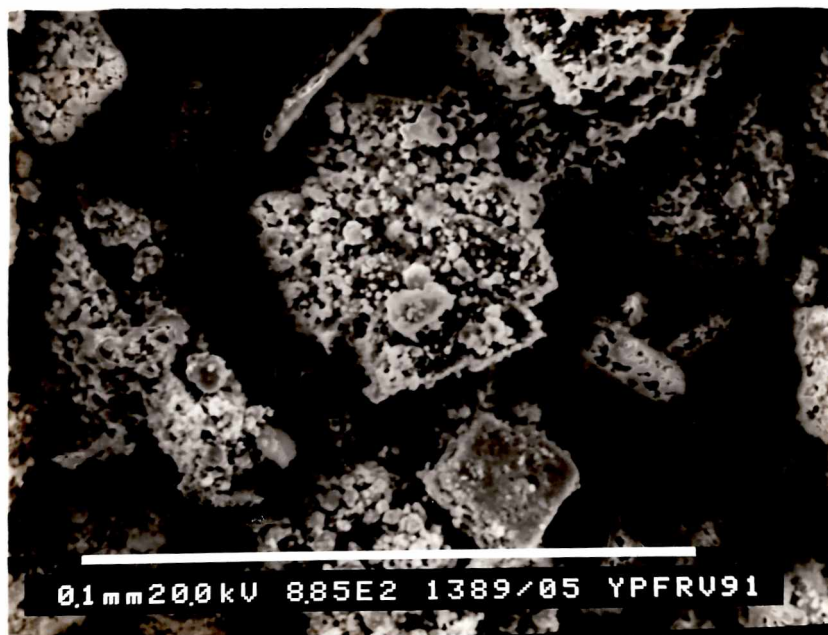


Fig.21

Referencias

- Boldyrev V.V. y Avvakunov E.G., *Russ. Chem. Rev.* 8 (1967) 287
Donaldson J.D., *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 287
Herber R.H., *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4013
Hasselbach K., Murken G. y Trömel M., *Z.anorg.allg.Chem* 397 (1973) 127
Moreno M.S., Mercader R.C. y Bibiloni A.G., *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 351
Swanson et al., *NBS Circular 539 IV p.28* (1953). Tarjeta 6-0395
Swanson y Tatge, *JC Fel. Reports, NBS* (1951)
Werner P-E, *Z. Krist.* 120 (1964) 375
Werner P-E, *Arkiv. Kemi* 31 (1969) 513

CAPITULO IV: Cálculos de Energías de red

En el capítulo anterior se mencionó que la descomposición del SnO ocurre también en aire y en atmósfera de O₂. De esto surgen preguntas como: i) ¿ el óxido intermedio es más estable que el SnO o es una fase más inestable y se forma por razones cinéticas?, ii) ¿ por qué no incorpora O₂, "oxidándose" directamente?. Si ocurriese ii) la fase que se formaría sería un SnO₂ con estructura tipo fluorita. Esta fase ha sido observada en forma de película delgada debido a la influencia del sustrato. Aún de esta manera no se la ha obtenido como fase única, pues coexisten islas de SnO₂-I y SnO₂-III. Se desconoce si la alta metaestabilidad de esta fase se debe a una menor energía de red o a otros motivos. Para comenzar a responder a estos interrogantes se utilizaron cálculos de energías de red a partir de primeros principios.

Este tipo de cálculos constituye una forma de estudio, desde un punto de vista microscópico, del comportamiento de sólidos cristalinos. A partir de ellos se ha podido obtener excelentes resultados con muy poca información previa. Para la realización de estos cálculos sólo es necesario conocer el número atómico del o de los constituyentes del sólido bajo estudio y puede determinarse propiedades físicas con muy alta precisión, como surge de la comparación con los resultados experimentales. Quizás el mayor acierto de este tipo de cálculo esté basado en su capacidad de predicción. Pues se han predicho la existencia de nuevos compuestos o nuevas fases de otros ya conocidos. Predicciones que luego han sido validadas experimentalmente.

A partir de estos cálculos puede obtenerse la estructura electrónica del sólido en forma confiable. Por estructura electrónica se entiende la distribución de electrones en el espacio, su cantidad de movimiento y su energía. A partir de ésta se pueden calcular la energía total y sus derivadas primeras con respecto a cambios en las posiciones atómicas; obteniéndose fuerzas, tensiones y presiones. Así pueden

describirse propiedades estructurales estáticas como volumen de equilibrio, relación entre los parámetros de red (c/a por ejemplo) e inversa del módulo de compresibilidad. También propiedades dinámicas como espectro de fonones, parámetros de Grüneisen, etc.. Otros aspectos en los que estos cálculos han demostrado su aplicabilidad son: estabilidad de fases, transformaciones de fase inducidas por presión, reconstrucción de superficies, etc..

El cálculo de cualquiera de las propiedades anteriormente mencionadas está vinculado a un problema básico de la Física del Estado Sólido: la comprensión y tratamiento del comportamiento cooperativo de un conjunto elevado de núcleos (del orden de 10^{24}) y electrones fuertemente interactuantes; es decir, atacar el problema de muchos cuerpos. La manera en que se reformula el problema conduce a resolver la Ecuación de Schrödinger de un electrón en forma autoconsistente. Esto será explicado en la sección siguiente.

Para el cálculo de la energía total en función de algún parámetro es necesario estimar todas las contribuciones a ésta con mucha precisión. A estos efectos, un esquema de cálculo adecuado es el LMTO-FP (Linear Muffin Tin Orbital - Full Potential) (Skriver, 1988; Methfessel, 1988; Andersen, 1975), utilizado en el marco del formalismo de la funcional densidad en su aproximación local como forma aproximada de tratar el intercambio y correlación entre electrones.

En lo que sigue se da una descripción muy elemental de la teoría de la funcional densidad, y a partir de cálculos de energías totales se analiza luego la estabilidad cristalina de compuestos conocidos de estaño. Finalmente se estudia la transición $\text{SnO}_2\text{-I} \rightarrow \text{SnO}_2\text{-III}$ en función de la presión, prediciéndose para esta última su parámetro de red de equilibrio.

Teoría de la Funcional Densidad. Resolución de las Ecuaciones de Kohn y Sham por LMTO-FP

La teoría de la funcional densidad describe un sistema

de electrones interactuantes. Tiene su justificación formal en el teorema de Hohenberg y Kohn (Hohenberg, 1964), que puede resumirse como:

- i) El estado fundamental de un sistema electrónico es una funcional única de la densidad de electrones.
- ii) Esta funcional toma su valor mínimo para el estado fundamental cuando se consideran variaciones de la densidad que conservan el número de partículas.

En base a este teorema la energía total correspondiente a un sistema de iones fijos y electrones como funcional de la densidad puede escribirse como:

$$E[n] = \int v_{ext}(r) n(r) d^3r + F[n]$$

donde $F[n]$ es una funcional que incluye los términos de energía cinética y de interacción entre electrones, dependiendo en consecuencia sólo de la densidad electrónica y no del potencial externo v_{ext} . La minimización variacional de la ec. (1) conduce a:

$$\int \delta n(r) \left[v_{ext}(r) + \frac{\delta F}{\delta n(r)} \right] d^3r = 0$$

$$\int \delta n(r) d^3r = 0$$

si reescribimos la ec 2 en la forma:

$$\int \delta n(r) \left[v_{ext}(r) + \frac{\delta G}{\delta n(r)} + \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} \right] d^3r = 0 \quad G[n] = F[n] - T_s[n]$$

$$\int \delta n(r) d^3r = 0$$

Kohn y Sham (Kohn, 1965) mostraron que la solución del problema es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{eff}(n) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad i=1, \dots, N$$

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$$

con $v_{eff}[n] = v_{ext}(r) + \delta G/\delta n$ donde es conveniente hacer la separación:

$$G[n] = E_{xc}[n] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$$

$$= E_H[n] + E_{xc}[n]$$

Este procedimiento traslada el desconocimiento de la funcional $F[n]$ a $E_{xc}[n]$. La importancia radica en que el problema de hallar las propiedades del estado fundamental de muchos electrones se redujo a resolver el sistema de ecuaciones (2) correspondiente a una partícula en un potencial efectivo $v_{\text{eff}}(n)$, que representa al problema *all-electron exactamente*, el cual debe ser resuelto en forma autoconsistente.

La funcional $E_{xc}[n]$ es un término de corto alcance que corresponde a la energía de interacción e intercambio que no incluye $E_H[n]$ y es funcional de la densidad $n(r)$. Debido a la imposibilidad de resolver el problema de un gran número de electrones en forma exacta, sólo se conocen expresiones aproximadas para $E_{xc}[n]$. Una aproximación, denominada *aproximación de la densidad local*, consiste en expresar al término de correlación e intercambio como una función local de la densidad de carga $n(r)$:

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}[n(r)] n(r) d^3r$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas de electrones libres de densidad uniforme n . Suponer que $\epsilon_{xc}(n(r))$ depende de la densidad en el punto r solamente, es válido para sistemas en los que la densidad sea constante y la aproximación puede ser considerada aceptable en aquellos sistemas de electrones cuya $n(r)$ permanezca casi constante o varíe muy suavemente.

Con esta aproximación en metales se han obtenido muy buenos resultados. En cambio la aproximación no está justificada formalmente en sistemas tales como semiconductores pues presentan importantes gradientes en su densidad de carga. En efecto, los valores de los gaps calculados extrapolados a $T=0$ no concuerdan con los obtenidos experimentalmente. En general la aproximación de la densidad local *subestima* el valor del gap, dando

correctamente variaciones del mismo con la presión, por ejemplo. Puede utilizarse aproximaciones más sofisticadas que la local para evaluar mejor los gaps. Estas tienen en cuenta la parte de la correlación entre el electrón y sus electrones vecinos (consideración del problema de la autoenergía del electrón). Esta descripción ha brindado resultados muy satisfactorios. No obstante, en sistemas "extremos" como el Si o Ge, es decir sistemas con grandes variaciones en su $n(r)$, la utilización de la aproximación local para el cálculo de otras propiedades como: presión de transición, energía de red e inversa del módulo de compresibilidad; ha dado resultados que concuerdan bien con la experiencia. Esto permite pensar que este esquema de cálculo puede dar resultados más que aceptables cuando se lo aplique a sistemas con menores variaciones en $n(r)$, como el SnO_2 , por ejemplo. Los resultados obtenidos para este sistema, que se presentan en este capítulo, avalan esta hipótesis.

Un esquema de cálculo utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham es el LMTO-ASA (*atomic sphere approximation*). Este esquema utiliza potenciales de la forma muffin-tin y aproxima la estructura cristalina mediante esferas centradas en los átomos. El radio de éstas es tal que entre sí se solapan ligeramente, pues de esta manera se intenta cubrir el mayor porcentaje del volumen de la celda. En cada esfera se resuelve la ecuación de Schrödinger y luego se empalman las soluciones en forma autoconsistente. Para estructuras abiertas, el volumen llenado se mejora incluyendo esferas huecas en la región intersticial, es decir, esferas que no se hallan centradas en algún átomo y en consecuencia con carga eléctrica cero. Está claro que esta aproximación ASA no permite calcular diferencias de energía asociadas con desplazamientos que disminuyen la simetría de la red (fonones).

Una forma de corregir esas dificultades es mediante el esquema LMTO-FP, el cual expresa al potencial y la densidad de carga como desarrollos en armónicos esféricos dentro de esferas **que no se superponen**. En la región intersticial, en las esferas huecas, se resuelve la ec. de Schrödinger sólo con el potencial de

intercambio y correlación como energía potencial. En esta región se utilizan funciones de Hankel centradas en las posiciones atómicas para lograr una interpolación suave de los valores y pendientes de las funciones sobre las superficies de las esferas. Igual que en la aproximación ASA, este proceso se efectúa en forma autoconsistente. Este consiste en ajustar las funciones de onda en la superficie de las esferas, tomando como punto de partida orbitales atómicos, hasta que no existen diferencias entre una iteración y la siguiente.

Otra aproximación utilizada en este método es que supone a los núcleos y electrones más internos conformando una unidad que se mantiene independiente de los cambios producidos en su entorno (aproximación de *frozen core*). Esto significa que este tipo de cálculos focaliza su estudio en el comportamiento de los electrones de valencia, permitiendo un reajuste en forma autoconsistente, pues son los responsables de las propiedades físicas y químicas más importantes de los sólidos, sin dar la descripción de los electrones de carozo. Así, la energía de las interacciones dentro del carozo no son tenidas en cuenta; de manera que la "energía total" calculada es en realidad la diferencia entre la energía total real del cristal y la energía de los carozos aislados. Esta aproximación se justifica porque las interacciones despreciadas no tienen consecuencias físicas directas en lo que se pretende estudiar.

Conviene recordar que en la teoría de la funcional densidad se determinan las propiedades del estado fundamental de un sólido, es decir, para temperatura cero.

Cálculos de Energías totales

Las propiedades estructurales de sólidos se estudian primeramente mediante comparaciones de las Energías totales de los sistemas en consideración. En el estudio presente se ha calculado la Energía total, en función del volumen, para el α -SnO, el SnO₂-I (tipo rutilo) y el SnO₂-III (tipo fluorita). De estas fases la última no ha sido encontrada aún en bulk.

Para cada fase se calculó la energía total por molécula para diferentes valores del volumen, comprendidos entre 0.70 y 1.15 aproximadamente del valor de equilibrio del SnO₂-I. Para cada volumen la ecuación de Schrödinger de un electrón se resuelve en forma autoconsistente.

Resultados

Propiedades estructurales estáticas

Propiedades estructurales estáticas tales como constante de red, energía de cohesión e inversa del módulo de compresibilidad pueden obtenerse para una estructura cristalina observada a partir de cálculos de la energía total en función del volumen. Los valores obtenidos son ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan,

$$E_{tot}(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0 V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] + const$$

donde B_0 y B_0' son las inversas de los módulos de compresibilidad y de su derivada con respecto a la presión en el volumen de equilibrio V_0 . Del ajuste se obtienen la Energía total (E_{min}), la constante de red de equilibrio y la inversa módulo de compresibilidad. En la Tabla I se comparan los valores calculados con los experimentales de las fases conocidas, en aquellos casos en que están determinados. Puede notarse que el acuerdo es muy

Estabilidad Cristalina

Como fué descripto al comienzo de esta sección, fueron calculadas las energías totales del SnO, SnO₂-I y el SnO₂-III. Las curvas de energía total ajustadas se muestran en la Fig. 1. bueno.

Tabla I: Inversa del módulo de compresibilidad y constantes de red

	B [Mbar]		c [Å]	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
SnO	--	1,094	3,790	3,803
SnO ₂ -I	2,2	2,17	4,737	4,717
SnO ₂ -III	--	2,277	---	4,9

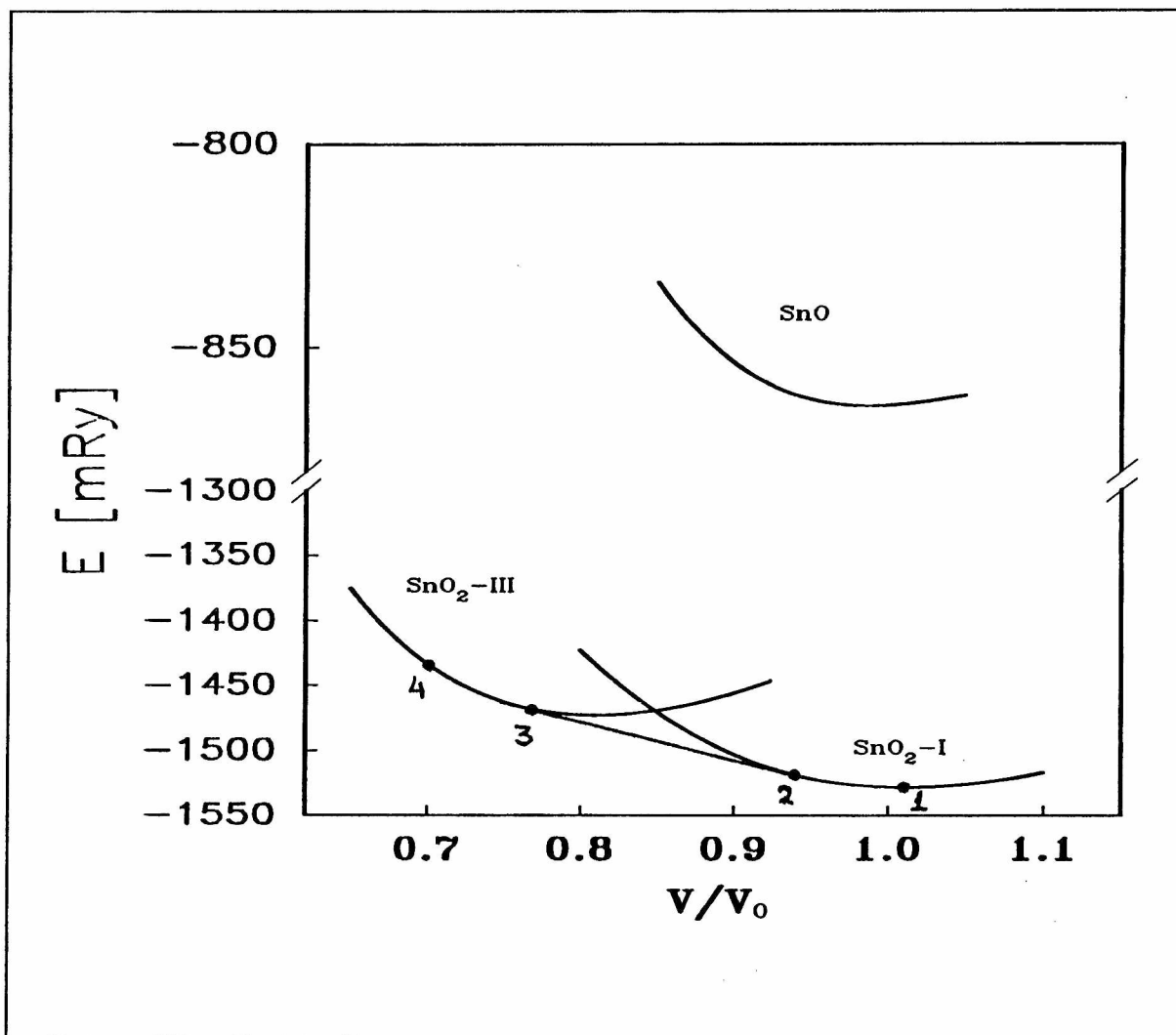


Fig.1.

En la Tabla II se dan los valores de la energía mínima ($E_{\text{mín}}$) y los volúmenes de equilibrio de cada fase ($V_{\text{mín}}$) respecto de los

determinados experimentalmente.

Tabla II

Sistema	SnO	SnO ₂ -I	SnO ₂ -III	Sn
E _{mín} [mRy]	-864	-1527	-1470	-300
V/V ₀	0,99	0,99	0,81	

en el caso del SnO₂-III el valor 0,81 se debe a que se consideró inicialmente que el volumen de equilibrio sería el encontrado en películas delgadas.

Como era de esperar, el SnO₂-I tiene un mínimo más profundo que el SnO. Podría entenderse su baja estabilidad comparando su E_{mín} con el del β-Sn el cual, de acuerdo con el cálculo realizado, es menor que este.

Con respecto al SnO₂-III, comparando su estructura con la del rutilo no sería de esperar que sus energías totales fuesen similares; pues en un caso el Sn está coordinado con seis O y en el otro lo está con ocho. Esto podría dar lugar a ligaduras algo diferentes y en consecuencia contribuciones electrónicas distintas a la E total, además de las diferencias propias de la estructura.

Sin embargo, que el SnO₂ tipo fluorita presente un mínimo más profundo de energía no significa que el SnO pueda incorporar oxígenos en $c = 1/2$ y así "oxidarse" a SnO₂. Las razones se discuten en la siguiente sección.

Transformación de fase inducida por presión

Es conocido de la termodinámica que las transformaciones de fase ocurren cuando la energía libre de Gibbs,

$$G = E_{\text{tot}} + PV - TS$$

se hace igual entre las dos fases. Dado que los cálculos se realizan a $T = 0$, se puede mostrar que la transición de fase inducida por presión ocurre según la tangente común entre las curvas E_{tot}(V) de las fases en consideración y el negativo de la

pendiente es la presión de transición.

Como puede verse en la Fig. 1, esa tangente común a $\text{SnO}_2\text{-I}$ y $\text{SnO}_2\text{-III}$ existe, siendo posible en consecuencia una transformación rutilo a fluorita. Para presiones hidrostáticas crecientes el sistema seguiría el camino $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, donde la transformación ocurriría a lo largo de $2 \rightarrow 3$. Este segmento representa una mezcla de fases. Los volúmenes de transición inicial y final están determinados por los puntos tangentes.

El valor de la constante de celda predicha a $T = 0 \text{ K}$ es $a = 5,052 \text{ \AA}$. Este parámetro en el caso del Pb es $5,349 \text{ \AA}$. Si la variación porcentual de volumen entre la fase rutilo y la fluorita en el caso del Sn fuese igual a la del Pb, el valor de a sería $5,10 \text{ \AA}$. Posiblemente el valor real sea algo mayor, pues las variaciones porcentuales de volumen en la transición $\text{SnO}_2\text{-I} \rightarrow \text{SnO}_2\text{-II}$ son $2,5\%$ para el Pb y $1,8\%$ para el Sn. De cualquier manera, la posible diferencia queda "salvada" dentro de los valores usuales de los coeficientes de expansión térmica, que son de aproximadamente 10^{-4} - 10^{-5} \AA/K ; con lo cual puede considerarse al cálculo presente como más que aceptable.

El hecho que la fluorita sea más inestable que el rutilo puede visualizarse en términos de una cantidad más "familiar": la entalpía de formación. Dado que la entalpía es

$$H = E_{\text{tot}} + PV$$

puede calcularse esta cantidad para estas fases en función de la presión. Esto se muestra en la Fig.2, donde claramente se observa que el rutilo es la fase más estable hasta $0,33 \text{ Mbar}$, presión a la cual transita a la fase fluorita.

Si bien se desconocen los mecanismos por los cuales el SnO se desproporciona lo antes expuesto permite, en principio, comprender por qué se descompone aún en aire, dado que no puede incorporar oxígenos en forma ordenada, es decir, "oxidarse" a la variedad fluorita. Así puede descartarse un mecanismo de este tipo como responsable de la transformación, al menos en esas condiciones.

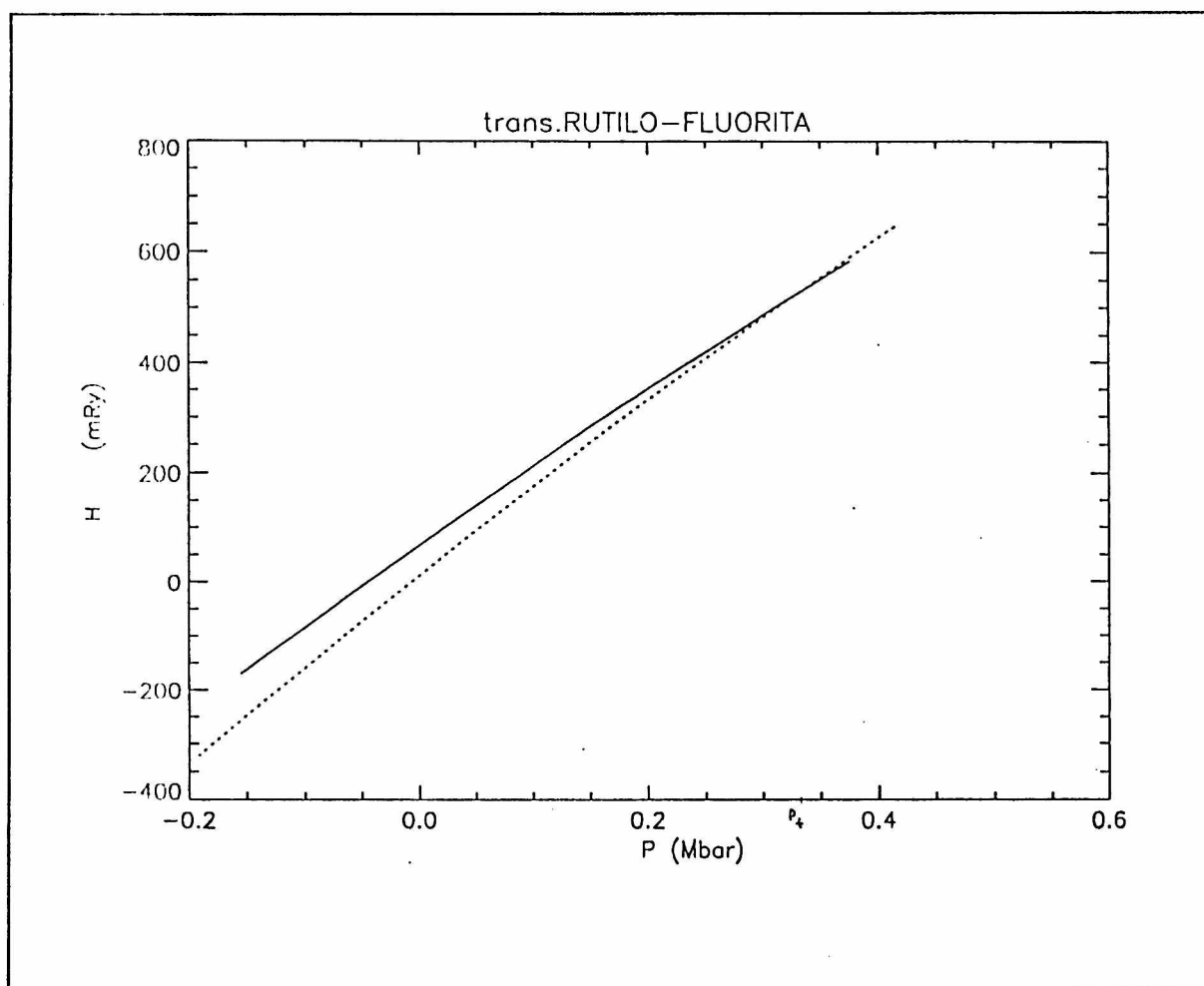


Fig.2.

Referencias

- Andersen O.K., *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060
 Hohenberg P. y Kohn W., *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864
 Kohn W. y Sham L.J., *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133
 Skriver H.L., en *The LMTO Method* (Springer, New York, 1988)
 Methfessel M., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1537

CAPITULO V: Discusión

Hemos mencionado antes que no se han descrito satisfactoriamente las etapas que conducen al SnO_2 , sea por oxidación del metal o a partir del SnO . El entendimiento de las mismas, además de permitir una visión más profunda del sistema Sn-O , puede eventualmente permitir controlar las propiedades ópticas y electrónicas del sistema SnO_2 . En este sentido la transición $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$ ha sido muy poco estudiada, lo que evidencia el desconocimiento del comportamiento del sistema Sn-O en la oxidación. La revisión bibliográfica conduce a concluir que esa transformación ocurre por descomposición térmica del SnO y que en el curso de la misma se forma un óxido de composición desconocida.

Los resultados presentados en el Cap.III muestran claramente que el SnO se descompone térmicamente, entendiéndose por esto que con un aumento de temperatura tiene lugar un reacomodamiento atómico ruptura de enlaces. Tanto DRX como espectroscopía Mössbauer permiten notar, a partir de las Figs.5 y 17 del Cap.III, que esta descomposición ocurre en aire, Ar o vacío. De la Fig.12 se observa que comienza lentamente a aproximadamente 573 K y presenta su mayor velocidad entre 673 y 773 K.

Siempre se tiene Sn , SnO_2 y un óxido intermedio como productos de la descomposición. Con respecto a la fase intermedia, en los trabajos previos no se encuentra una caracterización química y cristalográfica concluyente. Así, el marco previo a nuestras tareas es sumamente pobre existiendo desacuerdo sobre la composición y patrón de líneas de DRX en polvo. No se ha establecido si estas discrepancias se deben a la existencia de más de una fase intermedia o a la influencia de otros factores, por ejemplo impurezas en el material de partida.

Con respecto a este óxido casi desconocido surgen interrogantes como cuál es su composición, si tendrá esta fase un rango amplio de composición o si será este el origen de las incongruencias encontradas en la información precedente. Al final

del Cap.I se plantearon además otras cuestiones, tendientes a la comprensión de este sistema y al entendimiento de los procesos que operan en la transición $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$. A continuación discutiremos algunos de estos aspectos.

Identidad del óxido intermedio: bajo las condiciones investigadas pudo verificarse siempre la formación de una fase ordenada. Esta es la única fase ordenada intermedia alcanzable desde el SnO .

A partir de las Figs.5 y 6 del Cap.III puede notarse que una vez producida la formación del óxido intermedio, se observa siempre el mismo conjunto de líneas en su evolución. No se produjeron corrimientos de las líneas del patrón de DRX con la temperatura de tratamiento (Figs.5-7, Cap.III). En todos los difractogramas el nivel de fondo observado permaneció bajo. Estos dos hechos permiten descartar un rango de composiciones para esta fase.

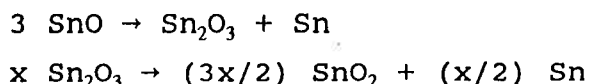
La caracterización por espectroscopía Mössbauer mostró que en esta fase existe un estado de oxidación $2+$ para el Sn. En el sitio de estos Sn^{2+} , el gradiente de campo eléctrico es considerablemente alto. Como puede verse de la Fig.9 del Cap.III el pequeño ancho de línea correspondiente a esta interacción evidencia entornos similares para todas las sondas, en consonancia con la afirmación de DRX. Los anchos de línea iguales de cada componente del doblete indican que no existe una distribución apreciable de campos hiperfinos. Esto no descarta la existencia de un rango estrecho de composición. Por ejemplo, una variación de 0,01 en la relación O/Sn del óxido intermedio correspondería a un 1% de vacancias de O. Si la celda unidad fuese la encontrada por nosotros, ese número de vacancias sería de alrededor de 1 por cada 10 celdas, valor que estaría por debajo del límite de detección de esta técnica. A partir de una estimación grosera, basada en este razonamiento, la variación en la estequiometría estaría por debajo de 0,03. La presencia de este pequeño intervalo de composición es plausible si se tiene en cuenta la no estequiometría intrínseca del SnO y SnO_2 .

Esta fase intermedia no presenta signos de degradación

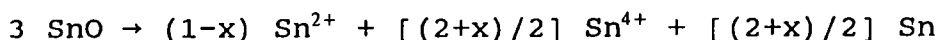
a temperatura ambiente y presión atmosférica, como puede inferirse de la Fig.7 del Cap.III donde se ve que el espectro no muestra variaciones luego de seis meses. Posiblemente el sistema se encuentre en un estado de equilibrio metaestable, aunque en este rango temporal no puede establecerse si en realidad la reacción continúa con una velocidad extremadamente baja.

Estas dos últimas evidencias sobre el óxido intermedio indican que corresponde a una fase estable y bien definida en composición salvo las concentraciones de defectos inherentes de la red.

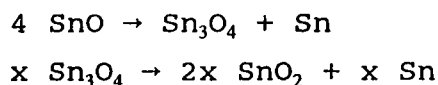
Para establecer la composición del óxido intermedio es útil conocer la relación de concentraciones $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Si esta especie se encontrara aislada esta relación nos daría su estequiometría. Las señales de sondas de Sn en el estado 4+ no pueden distinguirse por espectroscopía Mössbauer no por EXAFS por la similitud de los entornos cristalinos que presentan las dos especies SnO_2 y SnO_x . Lawson (1967) encontró que la descomposición procede en dos etapas y que la velocidad de la segunda reacción es menor que la de la primera. Tentativamente podemos escribir



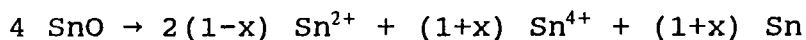
por lo tanto



donde x es la fracción de óxido intermedio descompuesto. Suponiendo válido este modelo de dos etapas debería verificarse, *independientemente* del grado de descomposición del óxido intermedio, que la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0$ debería ser igual a uno, si no ocurrieran procesos adicionales, como la oxidación superficial del Sn fundido. Si la estequiometría del óxido intermedio fuera Sn_3O_4 , correspondería



en consecuencia



a partir de lo cual puede verse que si $x = 0$, la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ es igual a uno si la composición es Sn_2O_3 ó 0,5 si el óxido intermedio fuera Sn_3O_4 .

Para las muestras tratadas térmicamente en aire, la Fig.17 del Cap.III, se estimó la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ y $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0$, como se indica en la Fig.1. El factor f del β -Sn podría llegar a modificarse con el progreso de la reacción, pues su valor es consecuencia de la morfología de las partículas en la mezcla de fases. Lo hemos supuesto constante sin embargo para el cálculo de la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0$. También consideramos constantes los f para el óxido intermedio a lo largo de los tratamientos, pues DRX evidencia siempre la misma fase intermedia bien definida cristalográficamente y en las medidas Mössbauer no se observaron interacciones distribuidas.

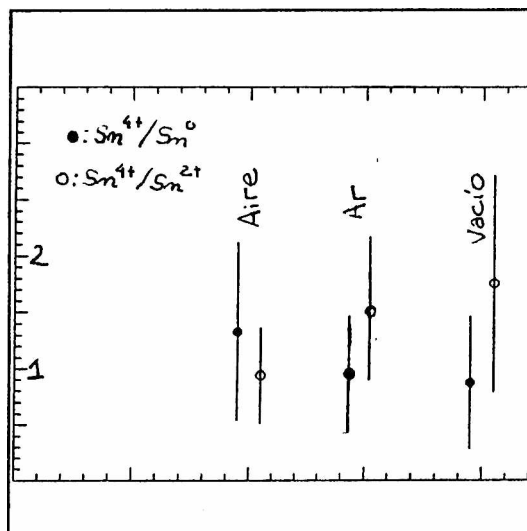


Fig.1

En la Fig.2 se muestran las relaciones correspondientes a los especímenes tratados a 723 K en Ar a distintos tiempos (ver Fig.18, Cap.III). En este caso puede notarse una constancia de la cantidad $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ para los tiempos explorados. Sobre la invariancia de la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ se volverá luego, al comentar aspectos de la reacción. La constancia de relaciones avala esta suposición para los factores f .

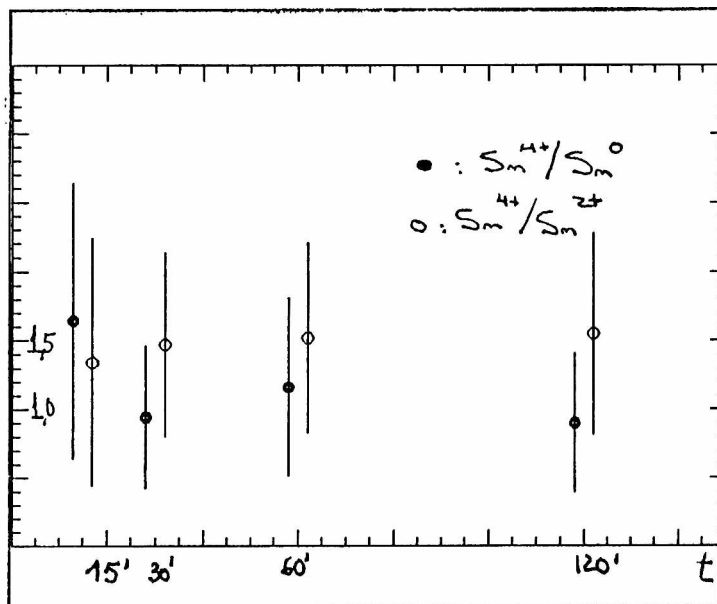


Fig.2

Dado que para ninguna muestra se encontró un valor $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ menor que uno, todo parece ocurrir como si en la

condiciones de observación mencionadas (tratamientos por un tiempo mínimo de 15' a 723 K), el óxido formado fuera Sn_2O_3 .

Los resultados EXAFS muestran que la región 1,3-2,0 Å del espectro puede reproducirse muy bien. El número de coordinación del Sn es $6,4 \pm 1,0$ oxígenos y la distancia del enlace Sn-O es 2,066 Å, valor 0,016 Å mayor que el correspondiente al SnO_2 . Estas cantidades corresponden a la señal proveniente de una muestra conteniendo SnO_2 +óxido intermedio. Quizás este intervalo corresponda a distancias reales que lleguen hasta 2,3-2,4 Å.

Es importante que el número de coordinación sea ≈ 6 , pues en el caso del Pb_3O_4 las distancias $\text{Pb}^{4+}\text{-O}$ y $\text{Pb}^{2+}\text{-O}$ son prácticamente iguales. Si se dieran esta estequiometría y estructura para el óxido intermedio de Sn, el número de coordinación con oxígenos primeros vecinos sería menor que 4, dado que se tendrían dos sitios Sn^{2+} por cada sitio Sn^{4+} . Esto no ocurriría para la estequiometría Sn_2O_3 , para la cual la coordinación del Sn sería 6 si las distancias consideradas incluyeran todos los O vecinos hasta $\approx 2,4$ Å (ver Figs.4-6, Cap.I). Estos resultados junto a los obtenidos a través de espectroscopía Mössbauer, refuerzan la convicción de que la estequiometría del óxido intermedio es Sn_2O_3 .

Sobre la estructura del óxido intermedio: A partir de datos de polvo es en general imposible resolver una estructura cristalina. En posesión de la celda unidad y de un modelo para la misma es posible mediante métodos numéricos refinar dicha estructura.

Para avanzar en la elaboración del modelo estructural se realizaron observaciones SEM, para comprobar la existencia o no de topotaxis en la reacción, es decir la existencia de relaciones estructurales entre el SnO y el óxido intermedio. No se observó una interfaz de avance de la reacción, por lo que tales relaciones no existirían. El indexado de nuestro conjunto de líneas de rayos X observado pudo realizarse con una celda monoclinica que contendría 8 moléculas.

En este sentido, puede notarse que para un sesquióxido

en general se tienen varios tipos de estructura posibles, aunque para metales sin electrones f , mayoritariamente adoptan dos estructuras, corindón o tipo C de tierras raras. La detección de un estado de oxidación $2+$ permite eliminar la estructura tipo corindón, pues esta estructura presentaría solamente sitios octaédricos para el Sn, característicos de estados de oxidación $4+$. Por lo tanto el óxido intermedio sería un óxido tipo C. La revisión de los entornos del Pb_2O_3 , permite pensar que esa red corresponde a un óxido de este tipo, aunque distorsionado.

Los óxidos tipo C de tierras raras son cúbicos, por ejemplo el In_2O_3 . En este sistema las distancias en el sitio más simétrico son todas iguales a $2,18 \text{ \AA}$. En el sitio asimétrico varían entre $2,13$ y $2,23 \text{ \AA}$, promediando $2,18 \text{ \AA}$. Los resultados EXAFS confirman esta posibilidad para el óxido intermedio.

Algunos compuestos con estructuras de este tipo se apartan de la simetría cúbica y adoptan simetrías más bajas (como el Mn_2O_3). Dado que por su par de electrones libres el Sn en su estado $2+$ muestra una fuerte tendencia a tener entornos distorsionados, es probable que así sea en el caso del óxido intermedio, dando lugar a la celda monoclinica que hemos indexado.

Propiedades del óxido intermedio: la dependencia lineal observada en la Fig.15 del Cap.III permitiría suponer que el óxido intermedio puede aproximarse por un modelo de Debye. Sin embargo, los valores que se obtienen para los factores f de esa manera son más altos que los observados para el SnO_2 , cuya temperatura de Debye estimada es 360 K , mayor que la que se obtiene de nuestros resultados para el óxido intermedio.

El Sn_2O_3 se comporta como un sólido armónico que no presenta transiciones de fase a baja temperatura, al menos hasta 50 K . A partir de la dependencia térmica de la relación de áreas de la interacción correspondiente al Sn^{2+} , puede concluirse que no se observa anisotropía vibracional entre las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de emisión en este sitio de nuestro intermedio. Esto equivale a decir que las vibraciones térmicas del Sn^{2+} tienen simetría esférica.

La causa por la cual el área muestra una variación más pequeña que en un modelo de Debye puede atribuirse a que, debido a la simetría de los modos ópticos en un a celda unidad con una gran razón de masas atómicas (Cordley Hayes, 1968). Como la competencia de los modos ópticos no se puede extraer a partir de medidas en función de la temperatura, no resulta posible determinar el valor absoluto del factor libre de retroceso. Sin embargo, dado que la dependencia del área del estado 4+ prácticamente coincide con la que se encuentra en Handbook (CRC, 1981) para el SnO₂ pudimos estimar esa diferencia con el modelo de Debye y calcular así el factor f para cada estado de oxidación, suponiendo la misma dependencia vibracional para cada especie. Los valores para cada estado se encuentran en la Tabla I, en la que se agregaron los valores de los compuestos cristalinos como referencia.

Tabla I.

compuesto	SnO ₂	4+(oxi.int.SnO ₂)	2+(oxi.int.)	β-Sn
f(300K)	0,47 ₃ ^c	0,46 ₃	0,32 ₃	0,07 ₃ 0,45 ₃ ^c

c) cristalino (CRC 1981)

Sobre el curso de la reacción: La reacción de descomposición del SnO en SnO₂, Sn₂O₃ y β-Sn, ha sido descrita en la literatura como un proceso de dos etapas.

La complejidad de la misma está evidenciada por la presencia de una fase líquida y la descomposición del óxido intermedio en el curso de la reacción. Termodinámicamente el sistema {SnO + productos de descomposición} se encuentra fuera de equilibrio, dado que la regla de las fases establece, para un sistema de dos componentes, que cuatro fases coexistirán en equilibrio en condiciones únicas de temperatura, presión y composición. Sin embargo, la situación retenida con los enfriamientos rápidos parece ser la de un equilibrio metaestable, dado que no se observan cambios con el tiempo (después de

aproximadamente seis meses).

La exploración realizada a distintas temperaturas mostró que realmente en el estadio final se tiene SnO_2 y $\beta\text{-Sn}$. De manera que el óxido intermedio es inestable, al menos en las condiciones en que se lo investigó, y se descompone. Los cálculos del capítulo anterior muestran que en la transición $2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ se gana $\approx 1,38$ eV. Esta pequeña diferencia de energía posiblemente podría alcanzarse a través de distintos caminos de reacción. No obstante, siempre se encuentra la misma fase intermedia, indicando que la reacción procede a través de los mismos pasos. Esos resultados también indican que el SnO no puede incorporar oxígenos en forma ordenada y pasar así a una estructura tipo fluorita, pues esa fase sólo existiría a presiones ≥ 330 kBar.

La Fig.1 parecería indicar que la descomposición del óxido intermedio avanza inversamente a la presión parcial de oxígeno.

La Fig.2 puede considerarse en los siguientes términos: el hecho que para 15' de tratamiento se tenga SnO remanente y ya a esos tiempos la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ haya alcanzado un valor que será luego constante, puede interpretarse como que las velocidades de cada reacción no serían tan distintas como fuera mencionado por Lawson. Las reacciones podrían avanzar y luego detenerse o retardarse, por ejemplo, por la presencia de barreras a través de las cuales el mecanismo fuera de difusión.

Además de estos parámetros de los que depende la reacción, y como se mencionara al final del capítulo II, otro aspecto igualmente importante es la determinación de la presencia de defectos y de la microestructura de los mismos. Se hicieron observaciones de microscopía electrónica de alta resolución (Fig.3) de muestras con distintos tratamientos. La micrografía se tomó de un grano con un bajo grado de reacción, correspondiente a una etapa temprana de la reacción de una muestra de SnO tratada a 773 K en Ar. La misma fué obtenida con un microscopio JEOL 2000FX, cuya resolución teórica es 3Å , en la Universidad Complutense de Madrid. Se ven defectos en dos direcciones no paralelas al haz incidente. El contraste casi en forma de

ladrillo en la parte inferior de la imagen, podría ser debido a dominios de (100-150) nm x (50-60) nm de tamaño, con estructura presumiblemente de SnO. Sin embargo no se puede determinar la estructura de la unión de los propios dominios, es decir, las fronteras o interfases entre ellos, que podría tener una influencia muy importante en el curso de la reacción.

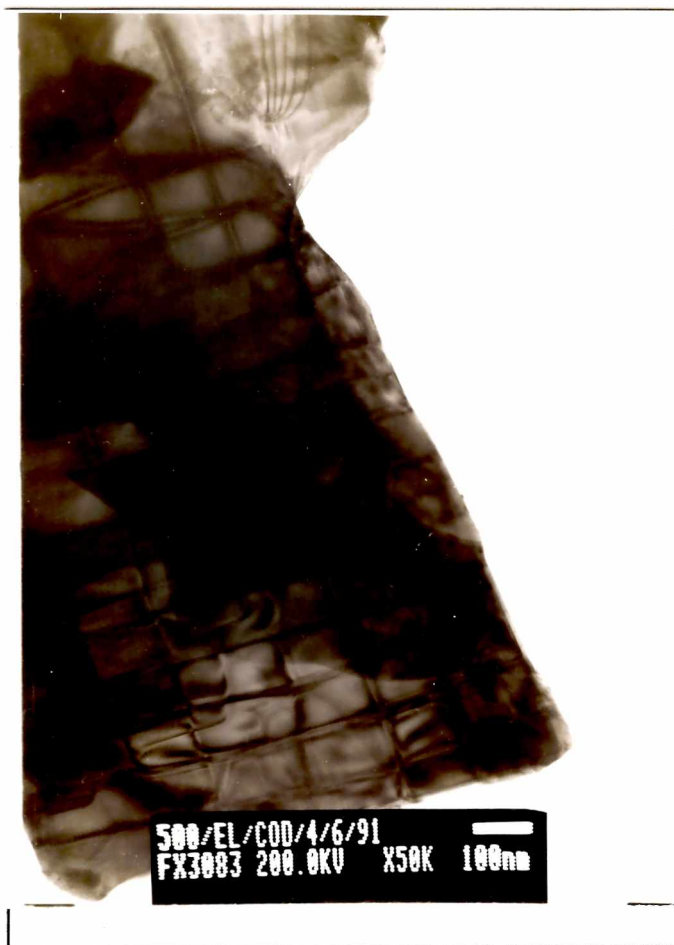


Fig.3

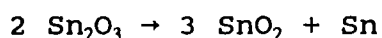
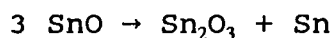
Referencias

Corley Hayes M., en "*Chemical Application of the Mössbauer Effect*", ed. V.I. Goldanskii y R. Herber, Academic Press, p.314, 1968.

CRC, "*Handbook of Spectroscopy*" Vol.III, Ed. J.Robinson, CRC Press, 1981.

CAPITULO VI: Conclusiones

Los resultados del Cap.III muestran claramente que el SnO se descompone térmicamente. Esta reacción de descomposición ocurre con la formación de Sn, SnO₂ y un óxido intermedio de composición Sn₂O₃. Nuestros resultados permiten describir la reacción de descomposición como un proceso de dos etapas:



Nuestros resultados muestran que la descomposición ocurre en aire, Ar y vacío. La exploración realizada a distintas temperaturas mostró que realmente en el estadio final de la reacción se tiene SnO₂ y β-Sn.

La complejidad de la misma está evidenciada por la presencia de una fase líquida y la descomposición del óxido intermedio en el curso de la reacción. La descripción en dos etapas quizás constituya una primera aproximación al curso real. Termodinámicamente el sistema {SnO + productos de descomposición} se encuentra fuera de equilibrio, como lo predice la regla de las fases. Sin embargo, la situación retenida con los enfriamientos rápidos parece ser la de un equilibrio metaestable, dado que no se observan cambios con el tiempo.

Los cálculos del capítulo IV muestran que en la transición $2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ se gana 1,38 eV. Esta pequeña diferencia de energía es ilustrativa de la suavidad de los mínimos de energía libre que se alcanzan en el curso de la reacción. No obstante, siempre se encuentran las mismas fases. Si el óxido intermedio es una fase más estable o no que el SnO no puede establecerse hasta disponer de su estructura. Estos cálculos también indican que el SnO no puede incorporar oxígenos en forma ordenada y pasar así a una estructura tipo fluorita.

Observaciones SEM permitieron confirmar la ausencia de relaciones estructurales entre el óxido intermedio y el SnO, es decir, ausencia de topotaxis en la reacción.

La combinación de EXAFS, DRX y Espectroscopía Mössbauer permitió establecer que el óxido intermedio es Sn₂O₃.

Para el óxido intermedio determinamos los factores de Debye-Waller. Este sistema se comporta como un sólido armónico, pero no corresponde a uno del tipo Debye. No tiene transiciones de fase a baja temperatura ni presenta anisotropía vibracional en el sitio del Sn^{2+} .

A partir de pruebas en Ar, aire y vacío parece insinuarse una dependencia de la reacción con la presión de la atmósfera.

La causa por la cual el SnO se descompone no es conocida aún. Son muchos los factores que intervienen en el comienzo y el curso de la reacción. Un ejemplo es el rol de la microestructura del sistema en la termodinámica del problema. Así, las investigaciones realizadas abren perspectivas variadas en la consideración del problema. Cada una de ellas es una línea en sí misma. Dos ejemplos son:

La fuerte atenuación del espectro EXAFS observada, puede interpretarse en término de contribuciones al mismo hasta la segunda o tercera esfera de coordinación, como si el intermedio fueran partículas muy pequeñas de SnO_2 . Sin embargo, la observación de un patrón de líneas de rayos X elimina tal posibilidad. El entendimiento de esta atenuación, debida a la microestructura del sistema considerado, es otra cuestión que se abre a la luz de estas investigaciones.

Se hicieron observaciones de microscopía electrónica de alta resolución. Se observó la presencia de defectos en dos direcciones, no paralelas al haz incidente. El contraste podría ser debido a dominios, de (100-150) nm x (50-60) nm de tamaño, con estructura presumiblemente de SnO . Sin embargo la estructura de la unión de los propios dominios, es decir, las fronteras o interfases entre ellos, es desconocida.

La microestructura de los mismos, es decir su origen, se desconoce al presente. En el entendimiento de los mismos posiblemente se logre encontrar la razón primera de la existencia del óxido intermedio.

APENDICE: ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

En la actualidad hay muchos miles de trabajos científicos en los que la espectroscopía Mössbauer ha hecho contribuciones significativas. Son también numerosos los libros y trabajos de revisión donde se explican sus fundamentos en detalle. Entre los libros donde se encuentran descripciones con distinto grado de detalle se pueden mencionar: (Goldanskii, 1968), (Dickson, 1986), (Thosar, 1983), (Gonser, 1975), (Kolk, 1984), (Greenwood, 1971) y (Gütlich, 1978). Por esto creemos innecesario agregar otra explicación más. Nos limitaremos a mencionar solamente algunos aspectos relevantes que hacen a nuestro trabajo.

Información contenida en los parámetros Mössbauer

a) Corrimiento isomérico.

El corrimiento isomérico está producido por la interacción entre la distribución de carga nuclear y la densidad de electrones dentro del núcleo y se puede expresar como:

$$\delta = (2/3) \pi Z e^2 (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2) \langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle$$

donde Ze es la carga del núcleo, $\langle r_e^2 \rangle$ y $\langle r_f^2 \rangle$ son los valores medios cuadráticos del radio nuclear en los estados excitado y fundamental, y $|\Psi_a(0)|^2$ y $|\Psi_f(0)|^2$ son las densidades electrónicas en la posición del núcleo en el absorbente y la fuente respectivamente. El corrimiento isomérico da cuenta de la diferencia de densidades electrónicas s (y un porcentaje menor que 0.1% de p) dentro del volumen nuclear, entre la fuente y el absorbente. Generalmente se lo mide a través de la diferencia entre el centroide del espectro Mössbauer obtenido y el de una

sustancia tomada como referencia (ver Fig. 1). El corrimiento isomérico, a través del apantallamiento de los electrones producido por las capas electrónicas con $l \neq 0$, es también sensible al estado de oxidación del átomo Mössbauer.

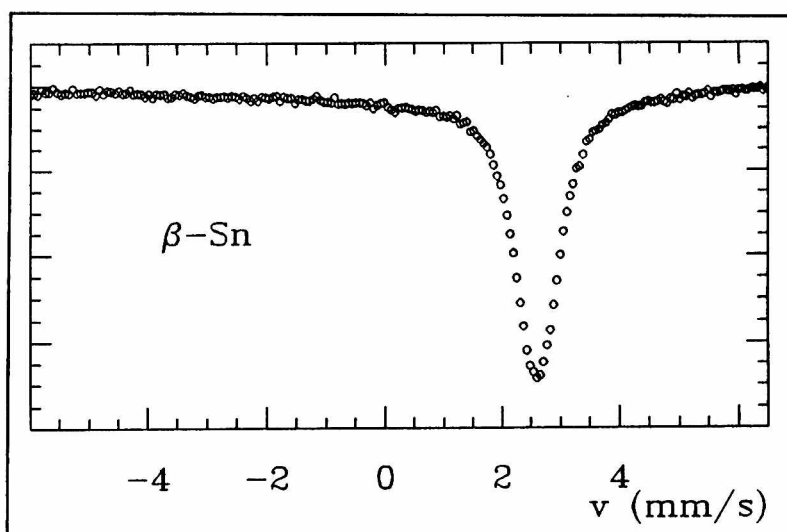


Fig.1

Una variación de los electrones s en la banda de valencia también influirá sobre el corrimiento isomérico por la influencia directa que tiene sobre $|\Psi(0)|^2$. El corrimiento isomérico también resulta sensible al tipo de enlace químico, a la valencia y al número de ligandos.

b) Desdoblamiento cuadrupolar.

El desdoblamiento cuadrupolar aparece cuando actúa sobre el núcleo un gradiente de campo eléctrico no nulo. Para transiciones entre estados nucleares de spin $I = 3/2$ a $I = 1/2$, como el ^{119}Sn , por ser el momento cuadrupolar nuclear Q nulo para $I \leq 1/2$ sólo se desdobra el nivel con spin $I = 3/2$, dando lugar a dos estados de energías $E_Q = \pm (1/4) e Q V_{zz} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$. El espectro muestra entonces un doblete correspondiente a las dos transiciones $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ y $(\pm 1/2, \pm 1/2)$. El desdoblamiento cuadrupolar junto con las intensidades relativas de las líneas, brindan información acerca de la simetría del sitio donde está el átomo resonante (ver Fig.2).

c) Factor f o fracción libre de retroceso.

La probabilidad de que se pueda observar fluorescencia nuclear resonante en cristales con una estructura regular es el resultado de la probabilidad relativa de que durante la emisión o absorción del rayo γ por el núcleo la

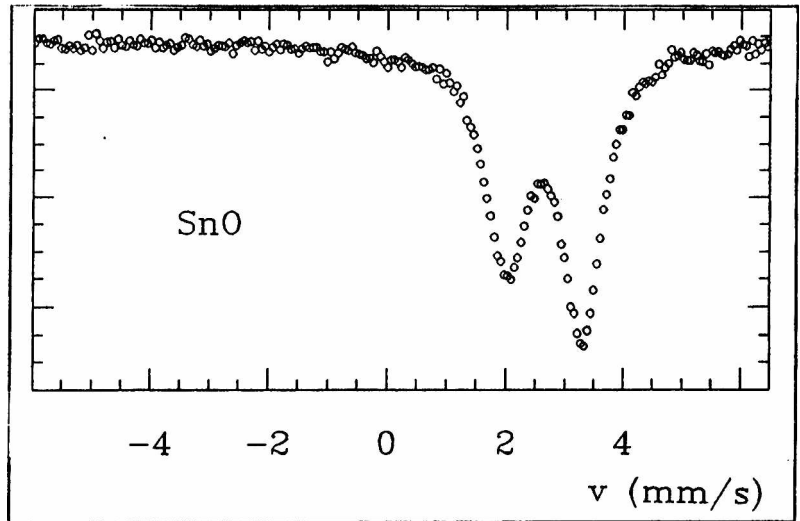


Fig.2

energía interna de la red no cambie, es decir, que no se exciten fonones en el proceso. Si llamamos R_i al estado vibracional inicial de la red y R_f al final, la probabilidad f de que los modos de red permanezcan invariantes durante la emisión o absorción de un fotón γ de número de onda k ($=2\pi p/h$) por un núcleo de coordenada de centro de masa x está dada por:

$$f = C \times |\langle R_i | e^{ik \cdot x} | R_f \rangle|^2$$

donde C es una constante de proporcionalidad.

En la mayoría de los casos a temperaturas moderadas las fuerzas interatómicas en los cristales se pueden considerar armónicas, o sea proporcionales al desplazamiento del átomo de su posición de equilibrio. En tales casos, la coordenada del centro de masa x del átomo, dependiente del tiempo, se puede expresar como suma de las coordenadas de osciladores independientes ξ_i , cada uno de los cuales entra en la descomposición de x con su propio peso estadístico $|a|^2$. En general, las cantidades ξ y $|a|^2$ son funciones de la magnitud y dirección del impulso p del oscilador. Más aun, dependen de que el oscilador dado pertenezca a una clase m -ésima de vibraciones de la red. Como fue demostrado, (Visscher, 1960), en la aproximación armónica f se puede escribir de la forma:

$$f = e^{(-2\pi\langle x_\gamma^2 \rangle / \lambda^2)}$$

donde $\langle x_\gamma^2 \rangle$, el promedio cuadrático de la proyección de la amplitud de vibración del núcleo absorbente en la dirección de desplazamiento del rayo γ está dado por:

$$\langle x_\gamma^2 \rangle = \sum a^2(p, m) \cos^2\theta \langle \xi^2(p, m) \rangle$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de vibración del núcleo en el modo (p, m) y la dirección de emisión del rayo γ , y $\langle \xi^2(p, m) \rangle$ es la amplitud media cuadrática de vibración de un solo oscilador.

El significado físico de $|a(p, m)|^2$ es la densidad de distribución de frecuencias del oscilador, es decir, el espectro de fonones del sólido. Escribiendo $f = e^{-2W(T)}$, donde $W(T)$ es el factor de Debye-Waller (el mismo que tiene validez para difracción de rayos X), podemos expresar más claramente la dependencia de f con el espectro de fonones de la red. En efecto, separando las vibraciones de red en modos acústicos y ópticos $a^2(p, m) = a_{ac}^2(p, m) + a_{op}^2(p, m)$, podemos escribir $W(T)$ como:

$$W(T) = \frac{2}{E_R} \left\{ \sum \frac{2\pi a_{ac}^2(p, m)}{h\omega_{ac}(p, m)} + \sum \frac{2\pi a_{op}^2(p, m)}{h\omega_{op}(p, m)} \right\}$$

De esta forma es posible ver que mientras mayor sea la densidad de vibraciones de la red en el rango de frecuencias altas del espectro, tanto mayor será la contribución del segundo término de la suma anterior y, debido a los grandes valores de $h\nu_{op}(p, m)$, el término indicado será pequeño en valor absoluto. Como resultado, f debe crecer en estas condiciones. Sin embargo, se puede demostrar que si hay un número grande de átomos vibrando en el rango de frecuencias ópticas, aun cuando aumente la temperatura hasta el punto donde la energía térmica sea comparable a la energía de vibración, no habrá prácticamente excitación de fonones. Como consecuencia de este hecho sólo aparece una débil dependencia del factor f con la temperatura. Esto permitió (Kagan, 1961) llegar a la conclusión de que en el

caso en que los átomos Mössbauer sean considerablemente más pesados que los otros átomos de una red, que se pueda tratar en la aproximación armónica, los modos ópticos son los que predominantemente contribuirán al valor del factor f , observándose un valor relativamente grande para $T=0$ y teniendo una dependencia térmica pequeña, menor que la predicha por el modelo de Debye.

d) Espesor efectivo.

Si S es el área de una línea Mössbauer transmitida a través de un absorbente resonante uniforme, se puede demostrar (Vertes, 1979) que:

$$S = 2\pi f_a \beta x \cdot e^{-\beta x} [I_0(\beta x) + I_1(\beta x)]$$

donde $\beta = \sigma_0 f_r n / 2$, con σ_0 la sección eficaz de absorción nuclear, n (átomos/gramo) la concentración del isótopo Mössbauer, f_r el factor f de la fuente; I_0 e I_1 son funciones de Bessel modificadas de orden 0 y 1, respectivamente, f_a es el factor f del absorbente, y x es el espesor del absorbente en gramos/cm². Si el absorbente es suficientemente delgado $S \approx 2\pi f_a \beta x$ y la línea de absorción será lorentziana. Si, en cambio, el espesor efectivo del absorbente, $T = f_a n \sigma_0 x$, no es pequeño, entonces se puede demostrar (Margulies, 1961) que la línea de absorción se ensancha según la siguiente expresión:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{nat} (2,00 + 0,27T) \text{ para } 0 \leq T < 5; \text{ y}$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_{nat} (2,02 + 0,29T - 0,005T^2) \text{ para } 5 < T \leq 10.$$

Referencias

Dickson D.P.E. y Berry F.J., "Mössbauer Spectroscopy", Cambridge University Press, (1986).

Goldanskii V.I. y Herber R., "Chemical Applications of the

Mössbauer Effect", V. I. Goldanskii , Academic Press, (1968).
Gonser U. , "*Mössbauer Spectroscopy*", en *Topics of Applied Physics*, vol. 5, Springer-Verlag, (1975).
Gütlich P., Link R., y Trautwein A., "*Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*", en *Inorganic Chemistry Concepts*, vol. 3, Springer-Verlag, (1978).
Greenwood N.N. y Gibb T.C., "*Mössbauer Spectroscopy*", Chapman and Hall, (1971).
Kagan Y., *JETP Lett.*, 41 (1961) 472.
Kolk B., "*Studies of Dynamical Properties of Solids with the Mössbauer Effect*", en *Dynamical Properties of Solids*, vol. 5, ed. G. K. Horton y A. A. Maradudin, North Holland, (1984).
Margulies S. y Ehrman J.R., *Nucl. Inst. Meth.*, 12 (1961) 131.
Thosar B.V. e Inyegar P. , "*Advances in Mössbauer Spectroscopy*", Elsevier, (1983).
Vertes A., Korecz L. y Burger K., "*Mössbauer Spectroscopy*", Elsevier, (1979).
Visscher W.M., *Ann. Phys (New York)* 9 (1960) 194.