

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

El sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$

en aire

TESIS

Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y
Materiales como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

1942

Presenta:

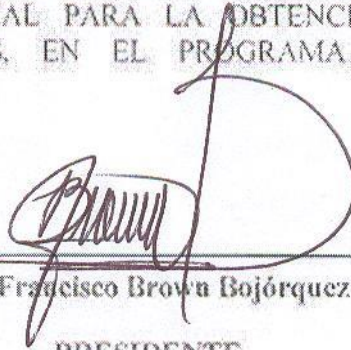
Gonzalo Lastra Medina

Hermosillo, Sonora

Febrero de 2010

CARTA DE APROBACIÓN

LOS MIEMBROS DEL JURADO DESIGNADO PARA LA REVISIÓN DE LA TESIS DE MAESTRÍA DE GONZALO LASTRA MEDINA, LA HAN ENCONTRADO SATISFATORIA Y RECOMIENDAN QUE SEA ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS, EN EL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN MATERIALES.



Dr. Francisco Brown Bojórquez

PRESIDENTE



Dr. Rodolfo Bernal Hernández

SECRETARIO



Dra. Catalina Cruz Vázquez

VOCAL

Dr. Mario H. Farías Sánchez

VOCAL EXTERNO



Dra. Judith C. Tánori Córdova

VOCAL SUPLENTE

Dedicada a:

Mis padres

Martha y Gonzalo

Mis Tías

Lupita y Kiki

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico durante la realización de mis estudios de maestría. Al Dr. Francisco Brown Bojórquez por su dirección en este proyecto. Al Dr. Noboru Kimizuka Koshiishi por su valiosa participación en lo experimental. Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por facilitar los recursos materiales para desarrollar el presente trabajo. A los miembros del comité evaluador de tesis: Dr. Mario Farías Sánchez, Dr. Rodolfo Bernal Hernández, Dra. Catalina Cruz Vázquez y Dra. Judith Tánori Córdova. Agradezco a todos mis maestros por su enseñanza y paciencia. A mis compañeros que hicieron mi estancia más agradable, a los cuales les deseo éxito en lo profesional. Un agradecimiento muy especial a mi amigo de muchos años, Adrián Amador, por abrirme la puerta de su casa cuando empecé mis estudios de maestría, eso es algo que no cualquiera hace. Gracias principalmente a mis padres por darme la vida y su apoyo incondicional.

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	v
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
OBJETIVOS	viii
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
Formación de fases con TiO_2 y compuestos con metales divalentes y trivalentes..	2
Formación de fases con Ga_2O_3 y compuestos con metales divalentes y trivalentes.	3
EXPERIMENTAL	5
Equipo y utensilios.....	5
Materiales de inicio	5
Mezcla de los materiales de inicio.....	5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	8
El sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1300 °C en aire.....	8
El sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1300 °C en aire.....	12
El sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire	15
El sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	19
CONCLUSIONES	32
RECOMENDACIONES.....	33
BIBLIOGRAFÍA.....	34
APÉNDICE.....	37

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1	Composición de mezcla, condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire. X_3 indica una nueva fase de fórmula $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ 9
2	Parámetros de red y volumen de la celda unitaria de Sc_2O_3 en equilibrio con Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 13
3	Constantes de celda y volumen de la celda unitaria de TiO_2 coexistiendo en equilibrio con $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida), Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ 14
4	Constantes de red de la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ coexistiendo con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ en el sistema binario $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire..... 16
5	Constantes de celda de la solución sólida de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) con estructura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire..... 17
6	Constantes de red de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) en equilibrio con Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ y Sc_2TiO_5 (solución sólida)..... 20
7	Parámetros de celda de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) con estructura ortorrómbica tipo pseudobrokita a 1300 °C en aire..... 25
8	Valores de las constantes de celda de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) que coexisten en equilibrio con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (solución sólida), $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, TiO_2 , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida) y Sc_2O_3 27
9	Constante de celda de la subárea de solución sólida de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 29
10	Constante de celda de la subárea de solución sólida de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en equilibrio con TiO_2 y solución sólida de Sc_2TiO_5 30

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama de flujo del proceso experimental.....	7
2	Relaciones de fases en el sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	11
3	Valores de las constantes de celda de la fase $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ tipo $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ versus composición química en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire.....	18
4	Difractogramas de rayos X de polvos de $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ y $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	21
5	Difractogramas de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en equilibrio con Sc_2O_3	22
6	Difractogramas de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en equilibrio con Sc_2TiO_5	23
7	Valores de los parámetros de red de la fase $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ versus composición química en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-"Ga}_2\text{TiO}_5"$ a 1300 °C en aire.....	26

OBJETIVOS

Objetivo general

Establecer el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, mediante el método de enfriamiento rápido.

Objetivos particulares

-Establecer las fases estables de los sistemas binarios $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3$ y $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, mediante el método de enfriamiento rápido.

-Establecer las subáreas donde coexisten dos y tres fases en equilibrio, así como las soluciones sólidas en el sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.

-Caracterizar cristalográficamente, en caso de obtenerse, nuevas fases en el sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.

RESUMEN

Se estableció el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire por el método de enfriamiento rápido. En este sistema ternario existe una nueva fase, de fórmula $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$. Esta fase tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos muy similar al de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, la cual es parecida a la fluorita. En el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se encontró una solución sólida de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) con la estructura monoclinica de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. También existe una solución sólida en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-"Ga}_2\text{TiO}_5"$ de fórmula $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$), con estructura ortorrómbica tipo pseudobrookita. Así mismo, la estructura cúbica $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es estable en un área ternaria. Finalmente, existen 7 subáreas y 6 subáreas en las cuales coexisten dos y tres fases en equilibrio, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la sociedad humana ha estado íntimamente vinculado a la capacidad de producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Se han fabricado desde utensilios sencillos como cuchillos, flechas, madera, etc., hasta los más sofisticados tales como transistores, circuitos integrados, diodos emisores de luz, etc. Todos estos dispositivos están hechos de materiales que han modificado nuestro estilo de vida. Por otro lado, existe un gran interés en la búsqueda de nuevos materiales, los cuales deben ser lo más fáciles y baratos de hacer, así como dañar lo menos posible al ambiente [1,2].

Los materiales son conocidos tradicionalmente como objetos macroscópicos. Sin embargo, están compuestos de átomos y moléculas. Recientemente, se han empezado a manufacturar materiales a nanoescala y han generado un creciente interés debido a su enorme potencial de nuevas aplicaciones, ya que sus propiedades son muy diferentes a las de materiales a macroescala [1,3].

La ciencia de los materiales junto con la física y química del estado sólido han contribuido al desarrollo de nuevos materiales, con los cuales la tecnología en la microelectrónica ha crecido al estudiar las propiedades de los materiales semiconductores.

En el área de estado sólido del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora se han estudiado los sistemas de óxidos mixtos aplicando la técnica de reacción en estado sólido. Esta técnica trata de la mezcla de materiales de inicio, los cuales son calentados a altas temperaturas para que exista reacción entre ellos [4,5].

En este trabajo se utilizó el Sc_2O_3 de estructura cúbica tipo C, la cual está relacionada con la fluorita, (ver la estructura en el apéndice). En vez de 8 vecinos en los vértices de un cubo, hay dos menos, por lo que la estructura tipo C es un conjunto de grupos de coordinación octaédrica distorsionada [6]. Este compuesto al someterlo a alta presión sufre una transformación de fase a la estructura monoclinica tipo B [7]. El Sc_2O_3 es un cerámico que muestra interesantes propiedades térmicas y ópticas teniendo aplicaciones en producción de luces de alta intensidad.

El TiO_2 con estructura rutilo recibe su nombre de uno de los polimorfos del TiO_2 , (ver la estructura en el apéndice). El empaquetamiento de los átomos de oxígeno en la estructura provoca una deformación considerable del empaquetamiento hexagonal, generando una estructura tetragonal en donde cada átomo de titanio está coordinado por seis oxígenos en los vértices de un octaedro, el cual presenta una ligera distorsión. Cada átomo de oxígeno está rodeado por tres titanios dispuestos en forma planar, situados en los vértices de un triángulo casi equilátero [6, 8, 9]. Este compuesto pertenece al grupo espacial $P4_2/mnm$ (No.136). El TiO_2 tiene aplicaciones muy importantes en la industria electrónica y electroquímica. En este trabajo fue elegido por su estabilidad a altas temperaturas en aire y su transparencia en el rango visible.

El Ga_2O_3 con estructura monoclinica, tipo $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es uno de sus dos polimorfos, en donde una mitad de los iones Ga^{+3} ocupan huecos tetraédricos y la otra mitad de los iones se encuentran en huecos octaédricos, formando un empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto de iones oxígeno [6]. S. Geller [10] reportó que la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es estable debido a la preferencia del ión Ga^{+3} a posicionarse en sitios tetraédricos (N.C. = 4), presentando una densidad más baja que la fase $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, con estructura corindón, donde los iones Ga^{+3} presentan coordinación 6. Este compuesto pertenece al grupo espacial $C2/m$ (No.12) y fue elegido por ser transparente en el rango visible.

Formación de fases con TiO_2 y compuestos con metales divalentes y trivalentes

Varios autores han estudiado la formación de fases al combinar TiO_2 con óxidos de metales divalentes y trivalentes. Woermann y *col.* [11] establecieron el diagrama de fases del sistema binario MgO-TiO_2 por el método de enfriamiento rápido y en aire. Estos autores obtuvieron las siguientes fases: Mg_2TiO_4 (tipo espinela, $a(\text{Å}) = 8.4409(3)$), MgTiO_3 (tipo ilmenita, $a(\text{Å}) = 5.5054$, y $c(\text{Å}) = 13.898$) y MgTi_2O_5 (tipo pseudobrookita, $a(\text{Å}) = 9.7501(6)$, $b(\text{Å}) = 9.9802(6)$, y $c(\text{Å}) = 3.7483(3)$). Kimizuka y *col.* [12] obtuvieron estos compuestos en el sistema binario $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ a 1100 y 1350 °C en aire mediante el método de enfriamiento rápido.

Karkhanavala y Momin [13] reportaron el diagrama de fase para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a elevadas temperaturas en aire en el cual únicamente obtuvieron el compuesto Fe_2TiO_5 , tipo pseudobroquita. Taylor [14] estableció el diagrama de fase para el sistema $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ a 1300 °C a varias presiones parciales de oxígeno, y también reportó el compuesto Fe_2TiO_5 . Kimizuka y *col.* [15] obtuvieron la fase Fe_2TiO_5 en el sistema binario $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1100 °C en aire con parámetros de red de $a(\text{Å}) = 9.789(1)$, $b(\text{Å}) = 9.973(2)$ y $c(\text{Å}) = 3.7286(6)$.

El sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ha sido reportado previamente por Senegas y *col.* [16]. Estos autores obtuvieron únicamente la fase In_2TiO_5 a 1250 °C durante 24 horas con parámetros de red de $a(\text{Å}) = 7.237$, $b(\text{Å}) = 3.429$ y $c(\text{Å}) = 14.86$. Roth [17] reportó el compuesto $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura tipo pirocloro al mezclar polvos de $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{Sm, Gd, Dy, Yb, o Y}$) con TiO_2 a 1425-1550 °C por 0.5-1 hora en aire. Brixner [18] sintetizó $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Sm, Lu, Y, o Sc}$) a 1200-1350 °C en aire por 10-14 horas. Kimizuka y *col.* [12, 15] obtuvieron la fase In_2TiO_5 a 1100 y 1350 °C en aire por el método de enfriamiento rápido. Estos autores indicaron que no obtuvieron la fase $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la cual se descompone en In_2TiO_5 e In_2O_3 , concluyendo que este compuesto no es estable a estas condiciones de temperatura.

Formación de fases con Ga_2O_3 y compuestos con metales divalentes y trivalentes

Kimizuka y Takayama [19, 20] establecieron diagramas de fases al combinar Ga_2O_3 con compuestos de metales divalentes. Ellos investigaron el sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ a 1000 °C, el sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ a 1300 y 1200 °C, el sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ a 1200 y 1300 °C y, el sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a 1350 y 1200 °C en aire mediante el método de enfriamiento rápido, obteniendo las fases Ga_2AO_4 ($A = \text{Cu, Co, Ni, Zn}$) con la estructura cúbica tipo espinela.

El diagrama de fases del sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1000-1500 °C fue reportado previamente por Schneider y *col.* [21, 22] encontrando una fase X la cual es isoestructural al corindón FeGaO_3 . MacDonald y *col.* [23] confirmaron la formación del compuesto X a 1580 °C durante 16 horas. Kimizuka y Takayama [19] no obtuvieron la fase X a 1300 °C en aire. Shannon y Prewitt [24] establecieron el diagrama de fases del

sistema binario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a presión normal. Los autores reportaron una solución sólida de $\text{In}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a presión normal. Kimizuka y Takayama [19] confirmaron estos resultados, obteniendo una solución sólida isoestructural a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con rango de solubilidad hasta InGaO_3 . Marezio y *col.* [25] reportaron la síntesis de la fase YbGaO_3 (estructura perovskita distorsionada) en el sistema binario $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a presión de 70 kbar. Kimizuka y Takayama [20] no obtuvieron YbGaO_3 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atmósfera, indicando que el compuesto es inestable a esta presión.

EXPERIMENTAL

Equipos y utensilios

En el presente trabajo fueron utilizados los siguientes equipos y utensilios:

- Horno eléctrico tipo caja marca Thermolyne, modelo 46100
- Balanza digital marca Sartorius, modelo LA23OP
- Prensa hidráulica marca CARVER, modelo C
- Molde de acero inoxidable de 13 mm de diámetro para hacer pastillas
- Mortero de ágata
- Crisoles de alúmina para alta temperatura
- Difractómetro de rayos X de polvo marca Rigaku Geigerflex D-MAX

Materiales de inicio

Los compuestos de inicio fueron de origen comercial (Rare Metallic Co. Ltd. Japón) en forma de polvos. Los materiales utilizados fueron: óxido de escandio (Sc_2O_3), óxido de titanio (TiO_2) y óxido de galio (Ga_2O_3). Antes de mezclarse, los óxidos fueron calentados a 850 °C en aire por 24 horas en un horno tipo caja con la finalidad de eliminar gases y humedad. Después del tratamiento térmico, el Sc_2O_3 presentó un patrón de difracción de rayos X de polvos de la estructura cúbica tipo C, el TiO_2 una tetragonal tipo rutilo y el Ga_2O_3 mostró la fase β - Ga_2O_3 monoclinica.

Mezcla de los materiales de inicio

Para determinar el diagrama de fases del sistema ternario Sc_2O_3 - TiO_2 - Ga_2O_3 a 1300 °C en aire, los óxidos de inicio fueron mezclados en diferentes proporciones molares durante 25 minutos en un mortero de ágata. Posteriormente, las mezclas se prensaron para formar pastillas con una presión de 1.5 toneladas en una prensa hidráulica. Las pastillas fueron colocadas en crisoles de alúmina e introducidas en un horno a 1100 °C

en aire. A esta temperatura la velocidad de reacción de los óxidos fue relativamente lenta, así que se aumentó a 1200 °C. La velocidad de reacción permaneció lenta, por lo que se incrementó a 1300 °C. Después de cada tratamiento térmico, las pastillas fueron enfriadas rápidamente a temperatura ambiente. El peso de todas las mezclas fue verificado antes y después de cada tratamiento térmico. No se observó evaporación dentro del error experimental. Las pastillas se pulverizaron manualmente para realizarles difracción de rayos X en polvos y determinar las fases presentes. Para cada muestra estimamos haber llegado al equilibrio cuando los difractogramas de rayos X de polvos no mostraron cambios con tratamientos térmicos sucesivos.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos fueron obtenidos a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos marca Rigaku Geigerflex D-Max, equipado con fuente de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$) y monocromador de grafito. Las condiciones utilizadas fueron de 40 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido en 2θ de 2 °/minuto en un rango de $2\theta = 5-100^\circ$.

La determinación de los parámetros de celda fue realizada mediante el método de mínimos cuadrados. La posición de las reflexiones fue corregida mediante el uso de silicio estándar (NBS, material de referencia estándar 640b, $a(\text{Å}) = 5.4309$) como estándar externo.

La figura 1 muestra el diagrama de flujo de la parte experimental llevada a cabo en el presente trabajo.

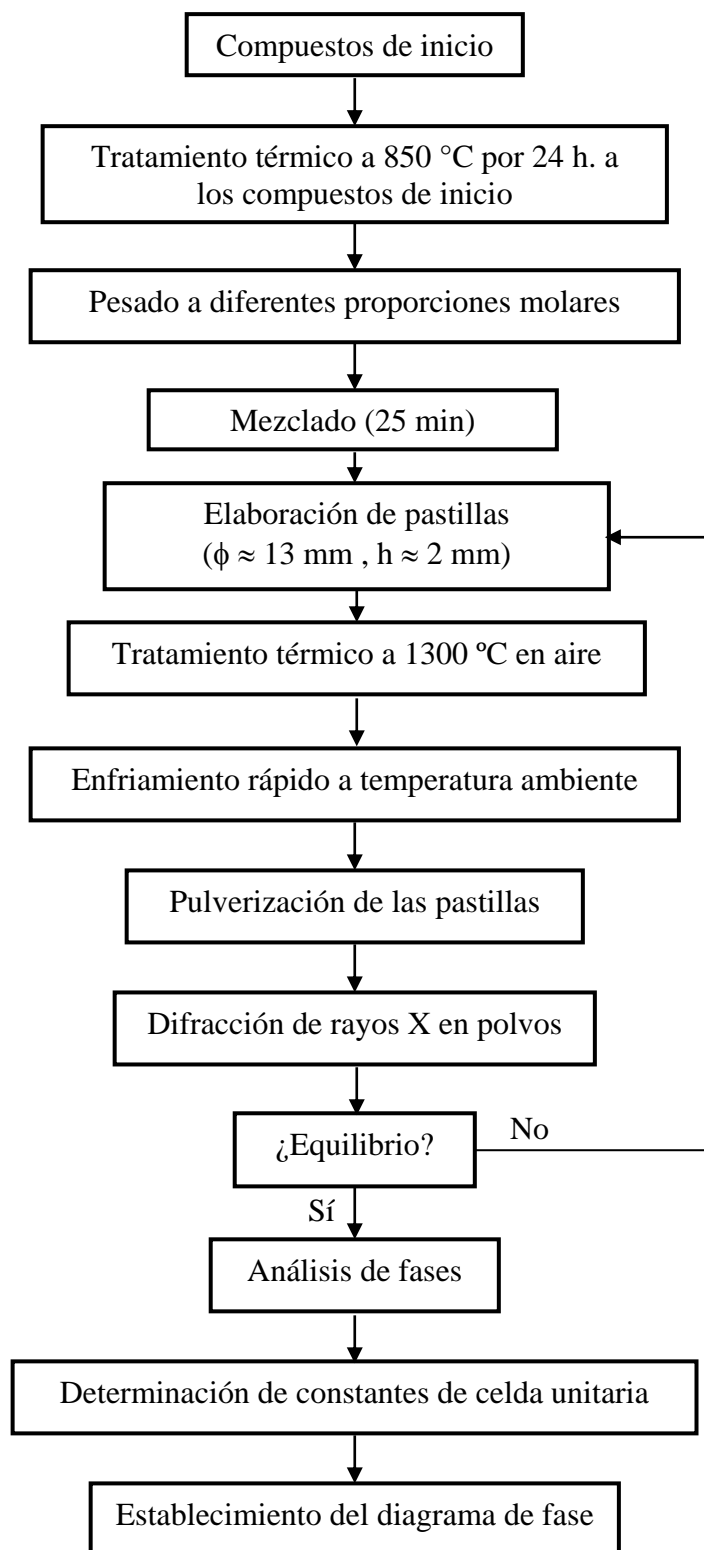


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La regla de las fases, propuesta por J. Willard Gibbs [26] permite calcular el número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema y su expresión matemática está dada por:

$$P = C + 2 - F$$

Donde P es el número de fases presentes en equilibrio, C es el número de componentes del sistema y F es el número de grados de libertad. Aplicando esta ecuación a un sistema de tres componentes, obtenemos cinco fases en equilibrio como máximo ($P = 3 + 2 - 0 = 5$). En el presente estudio se emplearon presión y temperatura constantes, así que el 2 de la fórmula se hace cero quedando un total de tres fases presentes. Todo ello concuerda con el número máximo de fases que se obtuvieron. Debido a que se trabajó en la región subsólida; es decir, sin alcanzar puntos de fusión y ebullición, las tres fases presentes corresponden a fases sólidas.

Para establecer el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire, se prepararon alrededor de 56 muestras. La tabla 1 muestra la composición, periodos de calentamiento y las fases obtenidas, la cual es necesaria para construir la figura 2.

El sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1300 °C en aire

En este sistema binario únicamente se obtuvieron dos fases estables, Sc_2TiO_5 y $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a partir de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2 = 1\text{:}1$ y $4\text{:}6$ en relación molar, respectivamente. Las mezclas fueron calentadas a 1300 °C por 2+2 días. Los difractogramas de rayos X de polvos mostraron que Sc_2TiO_5 presentó una estructura ortorrómbica tipo pseudobroquita, y $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ una estructura cúbica similar a la fluorita [27, 28].

Las constantes de celda del compuesto Sc_2TiO_5 obtenido en este trabajo fueron $a(\text{Å}) = 10.128(1)$, $b(\text{Å}) = 10.278(1)$ y $c(\text{Å}) = 3.8498(5)$. Estos valores son similares a los reportados por Jun Ito [27] ($a(\text{Å}) = 10.127(1)$, $b(\text{Å}) = 10.274(1)$ y $c(\text{Å}) = 3.8509(5)$) a una temperatura de enfriamiento lento (2°C/h.) de 1460-1000 °C). Lyashenko y col.[28]

Tabla 1. Composición de mezcla, condiciones de síntesis y fases obtenidas en el sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire. X_3 indica una nueva fase de fórmula $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$.

Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3 =$ (en proporción molar)	Período de calentamiento (días)	Fase(s) obtenida(s)
1:1:0	2+2	Sc_2TiO_5
1:0:1	2+2	Sc_2TiO_5 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
0:1:1	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
1:2:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, TiO_2
3:4:1	2+2+2	Sc_2TiO_5
50:72:14	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
2:2:1	2+2	Sc_2TiO_5 , X_3
35:60:5	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
6:4:0	2+2	Sc_2TiO_5 , Sc_2O_3
4:6:0	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
40:54:6	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
2:6:2	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$, TiO_2
3:0:7	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
5:0:6	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Sc_2O_3
1:1:1	3+2	X_3
50:45:5	2+2+2	Sc_2TiO_5 , Sc_2O_3
4:5:1	2+2+2+2	Sc_2TiO_5
2:1:1	2+2+2+2	Sc_2O_3 , X_3
0:1:2	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
0:2:1	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
45:55:0	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
14:21:2	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
3:6:1	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Sc_2TiO_5 , TiO_2
31:46:23	2+2	Sc_2TiO_5 , X_3
0:21:2	3+2	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
0:95:5	2+2	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$, TiO_2
15:0:85	3+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
26:7:7	2+2+2	Sc_2O_3 , X_3
1:6:3	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
40:52:8	2+2	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
1:1:2	2+2	Sc_2TiO_5 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, X_3
3:7:10	2+2	Sc_2TiO_5 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
4:1:5	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Sc_2O_3 , X_3
3:10:7	2+2+2	Sc_2TiO_5
2:1:2	2+2	Sc_2O_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, X_3
3:4:3	2+2	Sc_2TiO_5 , X_3
3:1:1	2+2	Sc_2O_3 , X_3

Tabla 1. Continuación

Composición $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 =$ (en proporción molar)	Periodo de calentamiento (días)	Fase(s) obtenida(s)
8:1:1	2+2	Sc_2O_3 , X_3
1:2:1	2+2	Sc_2TiO_5
1:2:2	2+2	Sc_2TiO_5 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
6:3:1	2+2	Sc_2O_3 , Sc_2TiO_5 , X_3
6:1:3	2+2	Sc_2O_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, X_3
2:3:5	2+2	Sc_2TiO_5 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, X_3
2:1:7	2+2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, X_3
1:5:4	2+2	Sc_2TiO_5
5:50:45	2+2	Sc_2TiO_5
30:54:16	2+2	Sc_2TiO_5 , TiO_2
25:54:21	2+2	Sc_2TiO_5 , TiO_2
20:54:26	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$
15:54:31	2+2	Sc_2TiO_5 , $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$

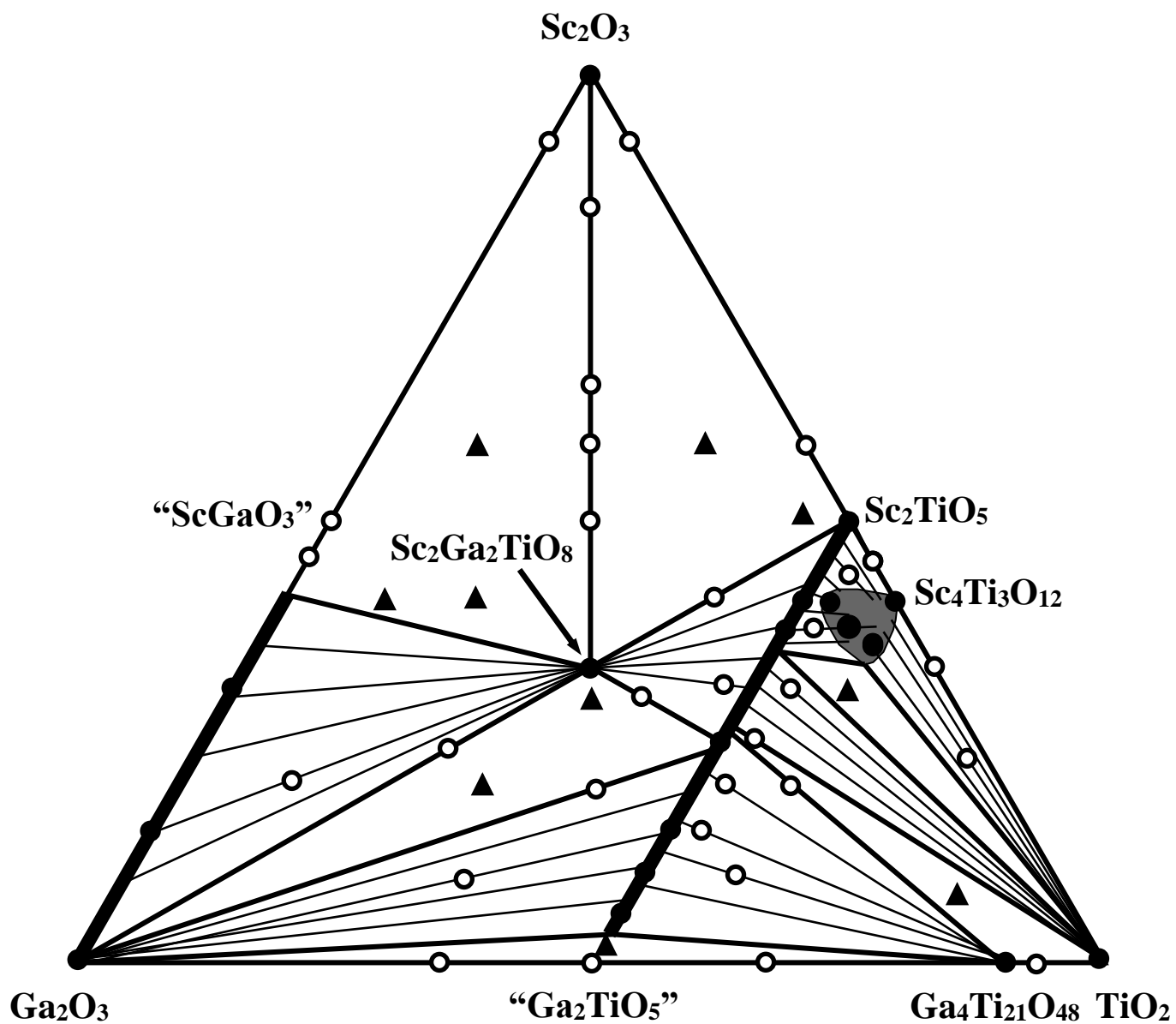


Figura 2. Relaciones de fases en el sistema ternario Sc_2O_3 - TiO_2 - Ga_2O_3 a 1300 °C en aire.

●, una fase existe ; ○, dos fases coexisten ; ▲, tres fases coexisten. La fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ existe en relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:1:1$. La fase β - Ga_2O_3 de fórmula $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ tiene un rango de solución sólida de ($0 \leq x \leq 0.43$) en el sistema binario Sc_2O_3 - Ga_2O_3 . La línea entre Sc_2TiO_5 - Ga_2TiO_5 muestra un rango de solubilidad de Sc_2TiO_5 con fórmula $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$). La fase $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ tiene un área de solución sólida (región gris).

reportaron este compuesto con parámetros de red de $a(\text{Å}) = 10.127$, $b(\text{Å}) = 10.283$ y $c(\text{Å}) = 3.852$ a 1000 °C por 18 horas y finalmente la misma muestra fue calentada a 1300 °C por un periodo de 6 horas, mostrando la misma fase, con constantes de celda $a(\text{Å}) = 10.127$, $b(\text{Å}) = 10.280$ y $c(\text{Å}) = 3.852$, las cuales son similares a los parámetros de celdas obtenidos en nuestro trabajo e Ito.

El compuesto $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ presentó un parámetro de red de $a(\text{Å}) = 9.8016(4)$. Esta fase fue sintetizada por Lyashenko y *col.* [28] a 1200 °C por 16 horas, con constante de red de $a(\text{Å}) = 4.8972$. Los autores calentaron la misma muestra a 1350 °C durante 5 horas, obteniendo el mismo compuesto, con constante de celda de $a(\text{Å}) = 4.8981$.

En la tabla 2 se exhiben los parámetros de red y volumen de la celda unitaria de Sc_2O_3 que coexiste con Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. En esta tabla se observa que la constante de red de Sc_2O_3 en equilibrio con Sc_2TiO_5 es menor que su compuesto de inicio. El rango de solución sólida no fue determinado en este trabajo.

La tabla 3 muestra las constantes de celda de TiO_2 en equilibrio con $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$. En ella es posible notar que los parámetros de red de TiO_2 que coexiste con $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no varían significativamente a los del rutilo de inicio, por lo que podemos concluir que no existe una solución sólida con estructura tipo C.

El sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 1300 °C en aire

En este sistema se obtuvo solamente la fase $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ con estructura monoclinica a partir de una mezcla de $\text{TiO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3 = 21\text{:}2$ (en proporción molar) a 1300 °C durante 3+2 días. Las constantes de red obtenidas fueron $a(\text{Å}) = 51.74(2)$, $b(\text{Å}) = 2.972(1)$, $c(\text{Å}) = 10.277(4)$ y $\beta(^{\circ}) = 103.90(1)$. Estos valores son similares a la reportada por Lloyd y *col.* [29] con parámetros de celda de $a(\text{Å}) = 51.80(2)$, $b(\text{Å}) = 2.975(1)$, $c(\text{Å}) = 10.302(4)$ y $\beta(^{\circ}) = 103.80(2)$. Kamiya y Tilley [30] reportaron una solución sólida con fórmula de $\text{Ga}_4\text{Ti}_{m-4}\text{O}_{2m-2}$ con rango de 7-16.5% mol de Ga_2O_3 a 1350 °C en aire por enfriamiento rápido.

Tabla 2. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de Sc_2O_3 en equilibrio con Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (9:0:1)*	Sc_2TiO_5 (6:4:0)*	Sc_2TiO_5 (50:45:5)*	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1:0:1)*	Material de inicio	ICDD (42-1463)
a (Å)	9.8227	9.8409(8)	9.824(2)	9.824(2)	9.8446(6)	9.845
V (Å ³)	947.75	953.03	948.12	948.12	954.10	954.22

* Relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Tabla 3. Constantes de celda y volumen de celda unitaria de TiO_2 coexistiendo en equilibrio con $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida), Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$.

	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (1:2:0)*	Sc_2TiO_5 (30:54:16)*	Sc_2TiO_5 (25:54:21)*	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ (0:95:5)*	Material de inicio	ICDD (21-1276)
a (Å)	4.5978(8)	4.598(3)	4.600(4)	4.595(1)	4.5931(4)	4.5933
b (Å)	2.9599(5)	2.961(2)	2.961(3)	2.9592(9)	2.9584(3)	2.9592
V (Å ³)	62.57	62.60	62.65	62.48	62.41	62.43

* Relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

La tabla 3 exhibe las constantes de celda de TiO_2 que coexisten con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$. Los parámetros de red del TiO_2 en equilibrio con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ son similares al rutilo de inicio, concluyendo que no existe un rango de solubilidad con estructura del rutilo. Kamiya y Tilley [30] reportaron que la solubilidad de Ga_2O_3 en TiO_2 era inferior al 1% a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Esto concuerda con nuestros resultados.

En la tabla 4 se muestran las constantes de red de la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en equilibrio con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$. Estos valores no difieren de los obtenidos en $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de inicio. Nosotros concluimos que no existe solución sólida isoestructural a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en este sistema binario. Kamiya y Tilley [30] encontraron que las fases $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y TiO_2 coexisten en todo el sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a temperaturas inferiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por periodos que varían en 7, 14 y 15 días. Estos resultados no concuerdan con los obtenidos en este trabajo, ya que las fases $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y TiO_2 no coexisten en el sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire por 2+2 días. Así mismo, estos autores reportaron Ga_2TiO_5 con estructura tipo pseudobrokita en el sistema binario $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a una temperatura mayor a $1325\text{ }^\circ\text{C}$ durante varios días. En nuestro trabajo no se obtuvo el compuesto Ga_2TiO_5 , por lo que concluimos que Ga_2TiO_5 no es estable a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, descomponiéndose a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$.

El sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire

En este sistema binario se obtuvo una solución sólida isoestructural a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con estructura monoclinica, de fórmula $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$). La tabla 5 muestra las constantes de celdas obtenidas a diferente relación molar, y la figura 3 exhibe su representación gráfica. Puede verse que cumple con la ley de Vegard, donde este comportamiento asume que los cambios en los parámetros de red con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida [31]. Nuestros resultados concuerdan con los de Schneider y Waring [32] quienes reportaron la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con un rango de solubilidad en mol de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3 = 42.5\text{:}57.5$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas.

Tabla 4. Constantes de red de la fase de β -Ga₂O₃ coexistiendo con Ga₄Ti₂₁O₄₈ en el sistema binario TiO₂-Ga₂O₃ a 1300 °C en aire.

Sc ₂ O ₃ :TiO ₂ :Ga ₂ O ₃ = (en relación molar)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
0:0:1	12.225(2)	3.0385(5)	5.8046(9)	103.762(7)	209.43
0:1:2	12.223(2)	3.0403(4)	5.8071(7)	103.828(6)	209.55
0:1:1	12.231(1)	3.0409(3)	5.8082(5)	103.860(5)	209.74
0:2:1	12.223(2)	3.0407(5)	5.8066(9)	103.836(8)	209.55

Tabla 5. Constantes de celda de la solución sólida de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) con estructura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300°C en aire.

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3$ = (en relación molar) (en $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_x\text{O}_3$)	x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)
0:0:1	0.00	12.225(2)	3.0385(5)	5.8046(9)	103.762(7)	209.43
15:0:85	0.15	12.369(2)	3.0713(4)	5.8414(8)	103.593(6)	215.69
3:0:7	0.30	12.468(3)	3.1161(6)	5.8890(1)	103.360(1)	222.60

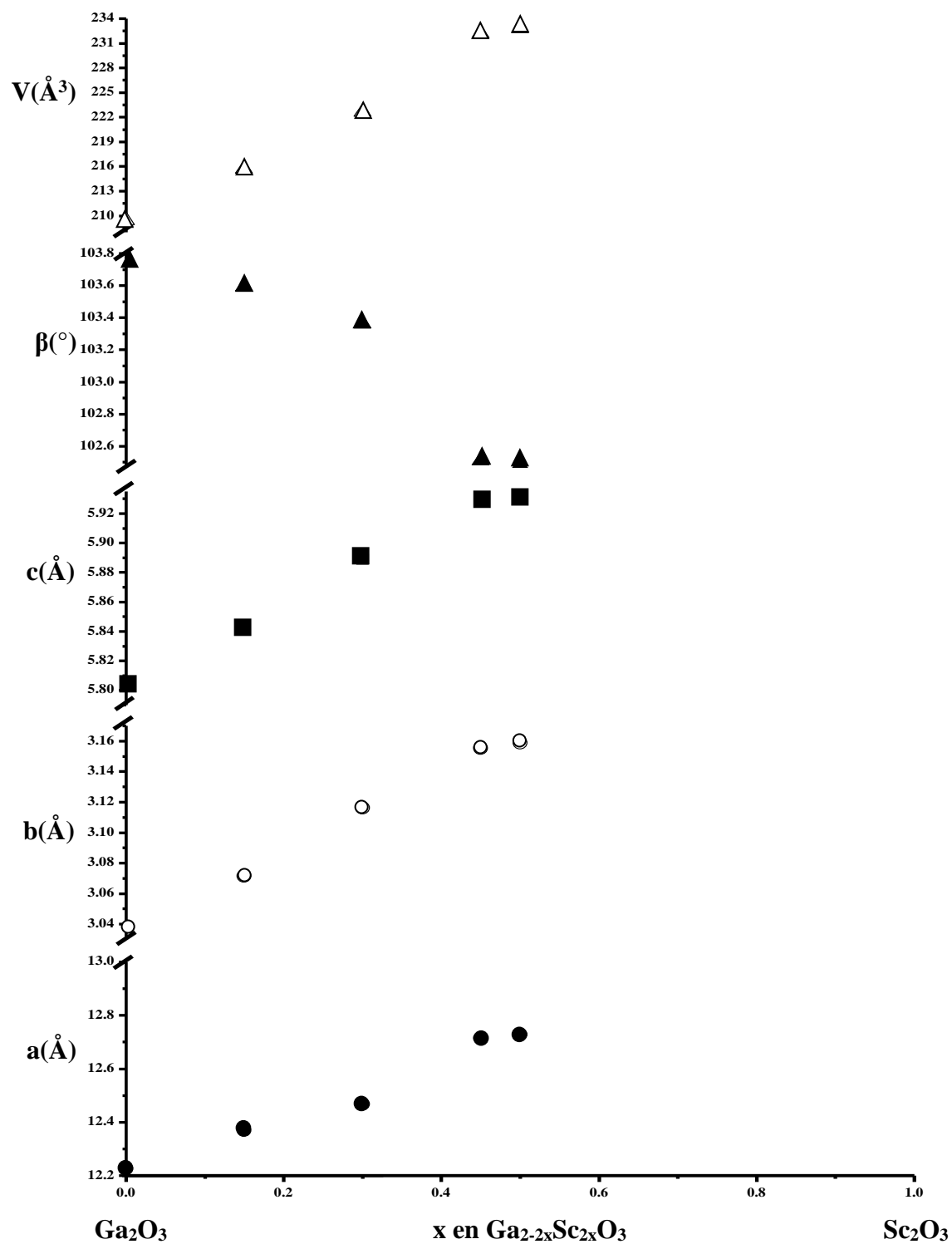


Figura. 3 Valores de las constantes de celda de la fase $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ tipo $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ versus composición química en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire.

La tabla 2 muestra las constantes de red de Sc_2O_3 en equilibrio con la solución sólida $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Estas constantes son menores al material de inicio Sc_2O_3 , concluyendo que existe una solución sólida muy pequeña con estructura tipo C. En este trabajo no se estableció el rango de solubilidad. Schneider y Waring [32] obtuvieron la estructura tipo C con rango de solubilidad hasta $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 82:18$ a 1727°C durante 4.5 horas.

En la tabla 6 se exhibe los valores de las constantes de res de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) en equilibrio con Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ y Sc_2TiO_5 (solución sólida).

El sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300°C en aire

En este sistema ternario se obtuvo un compuesto nuevo de fórmula $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ a partir de una mezcla de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:1:1$ (en relación molar) durante 3+2 días. En la bibliografía no se ha reportado la existencia del mismo, por lo que la definimos como Unison-X₃. El difractograma de esta nueva fase es muy similar al difractograma de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, la cual es cúbica y semejante a la fluorita, como se muestra en la figura 4. En esta figura podemos observar el patrón de difracción de la fase $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenida a partir de una mezcla de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2 = 4:6$ (en relación molar) calentada a 1300°C durante 2+2 días, comparada con el difractograma de rayos X de polvos de $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$. El difractograma de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ muestra dos picos pequeños en posiciones de $2\theta = 25.680$ para el primero y 26.420 para el segundo, los cuales se supuso que pertenecían a otra fase. Al comparar los difractogramas del nuevo compuesto $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en equilibrio con Sc_2O_3 en el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ de proporción molar $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3:1:1, 2:1:1$ y $1:1:1$, se observó que estos picos aumentaban y disminuían a una misma proporción con el pico de mayor intensidad de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, por lo que dichos picos pertenecen a la nueva fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{Ti}_8$ (figura 5).

La figura 6 exhibe los difractogramas de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ que coexisten en equilibrio con Sc_2TiO_5 (solución sólida), con composiciones de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1:1:1, 2:2:1, 3:4:3$. Podemos observar nuevamente que se mantienen las proporciones de los picos característicos con la línea de intensidad mayor de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$. No se ha caracterizado esta nueva fase.

Tabla 6. Constantes de red de $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) en equilibrio con Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ y Sc_2TiO_5 (solución sólida).

	Sc_2O_3 (5:0:6)*	$\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ (2:1:7)*	Sc_2TiO_5 (1:2:2)*	Sc_2TiO_5 (3:7:10)*	Material de inicio
a (Å)	12.714(2)	12.367(2)	12.335(4)	12.322(2)	12.225(2)
b (Å)	3.1551(4)	3.0727(4)	3.064(1)	3.061(5)	3.0385(5)
c (Å)	5.9293(8)	5.8399(7)	5.910(2)	5.8298(9)	5.8046(9)
β (°)	102.508(7)	103.568(7)	104.04(1)	103.738(7)	103.762(7)
V (Å ³)	232.20	215.72	216.69	213.60	209.43

* Relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

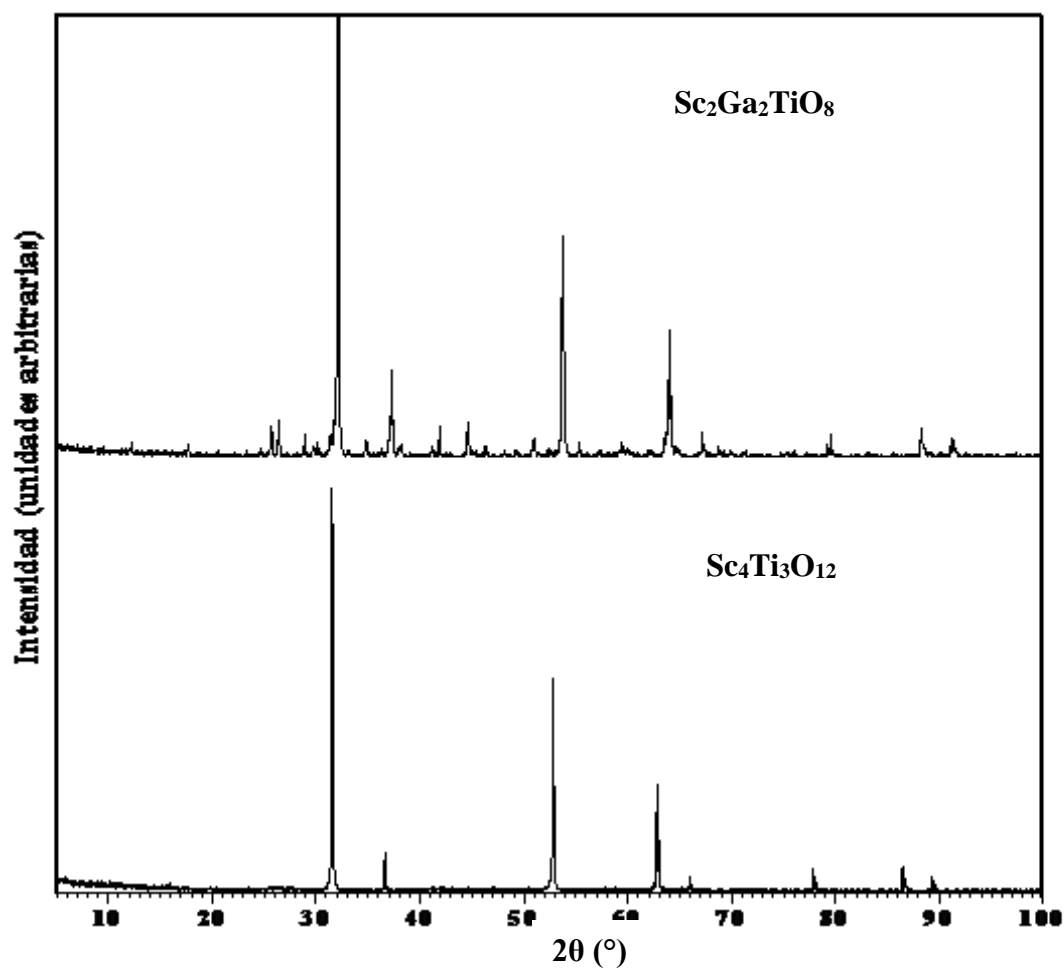


Figura 4. Difractogramas de rayos X de polvos de Sc₂Ga₂TiO₈ y Sc₄Ti₃O₁₂.

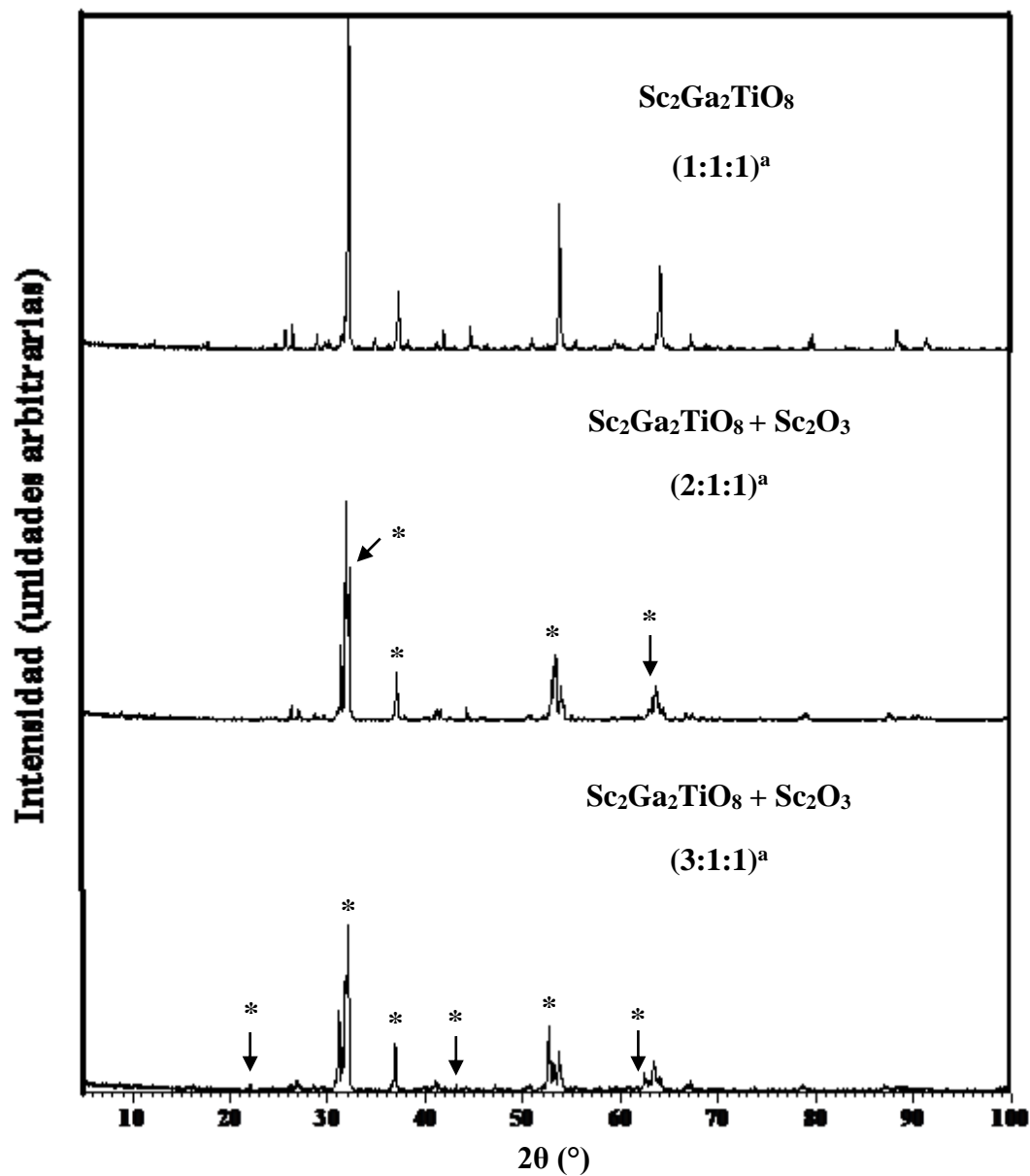


Figura 5. Difractogramas de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en equilibrio con Sc_2O_3 .

* : Sc_2O_3 .

a : Representa la relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

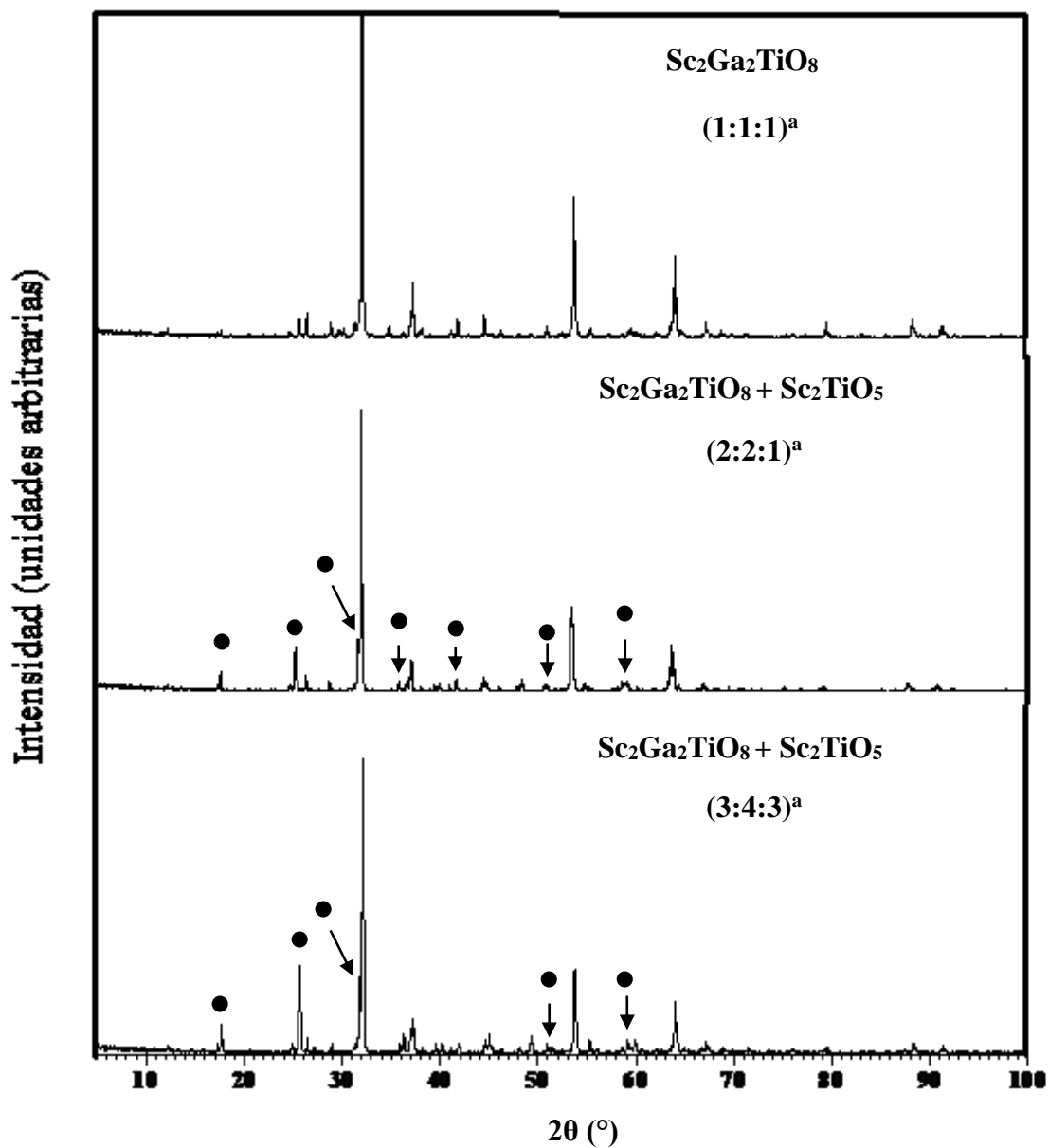


Figura 6. Difractogramas de la fase $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en equilibrio con Sc_2TiO_5 .

● : Sc_2TiO_5

a : Representa la relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

En el sistema binario Sc_2TiO_5 y “ Ga_2TiO_5 ” obtuvimos una línea de solución sólida isoestructural a Sc_2TiO_5 con fórmula $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$), la cual presenta una estructura ortorrómbica tipo pseudobrokita. En la tabla 7 se muestran los valores de los parámetros de celda y el límite de solubilidad de esta fase y en la figura 7 su representación gráfica. Podemos observar que los parámetros de red de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ disminuyen a medida que x aumenta, esto es debido a que los átomos de galio están sustituyendo a los de escandio que tienen radio iónico mayor, cumpliendo con la ley de Vegard.

Se prepararon muestras alrededor de esta solución sólida y, obtuvimos patrones de difracción que mostraban la fase Sc_2TiO_5 en equilibrio con otra, descartando la existencia de un área de este compuesto. Esta solución sólida no ha sido reportado anteriormente en el sistema ternario Sc_2O_3 - TiO_2 - Ga_2O_3 a 1300°C en aire.

Los valores de las constantes de celda $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) que coexisten en equilibrio con $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida), TiO_2 , β - Ga_2O_3 y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ se muestran en la tabla 8.

En este sistema ternario existe una subárea de solución sólida isoestructural a $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (región negra). Esta subárea no ha sido reportada previamente. Los parámetros de red de esta solución sólida se observan en la tabla 9. Las constantes de celda de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ que coexiste en equilibrio con TiO_2 , Sc_2TiO_5 (solución sólida) muestran pequeñas variaciones con respecto al parámetro de red de la monofase $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con composición Sc_2O_3 : $\text{TiO}_2 = 4:6$, mostrando que la subárea podría ser un poco más amplia, ver tabla 10.

También se encontró seis subáreas en las que coexisten tres fases en equilibrio: (1) Sc_2O_3 , Sc_2TiO_5 y $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$; (2) Sc_2O_3 , β - Ga_2O_3 (solución sólida) y $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$; (3) $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, β - Ga_2O_3 , Sc_2TiO_5 (solución sólida); (4) β - Ga_2O_3 , Sc_2TiO_5 (solución sólida) y $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$; (5) Sc_2TiO_5 (solución sólida), $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ y TiO_2 ; (6) $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida), Sc_2TiO_5 (solución sólida) y TiO_2 . También, se presentaron siete regiones donde coexisten dos fases. Cinco de estas subáreas envuelven a la solución sólida $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ coexistiendo en equilibrio con $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida), TiO_2 , $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ y β - Ga_2O_3 . La sexta región de dos fases envuelve al área de

Tabla 7. Parámetros de celda de $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) con estructura ortorrómbica tipo pseudobrokita a 1300°C en aire.

$\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$ = (en relación molar)	x (en $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
1:1:0	0.00	10.128(1)	10.278(1)	3.8498(5)	400.75
4:5:1	0.20	10.078(2)	10.260(2)	3.7835(7)	391.21
3:4:1	0.25	10.066(1)	10.253(1)	3.7739(5)	389.53
1:2:1	0.50	9.999(1)	10.216(1)	3.7058(4)	378.55
3:10:7	0.70	9.9313(8)	10.1607(8)	3.6610(3)	369.43
1:5:4	0.80	9.8966(9)	10.1176(9)	3.6443(3)	364.90
5:50:45	0.90	9.861(1)	10.067(1)	3.6274(4)	360.09

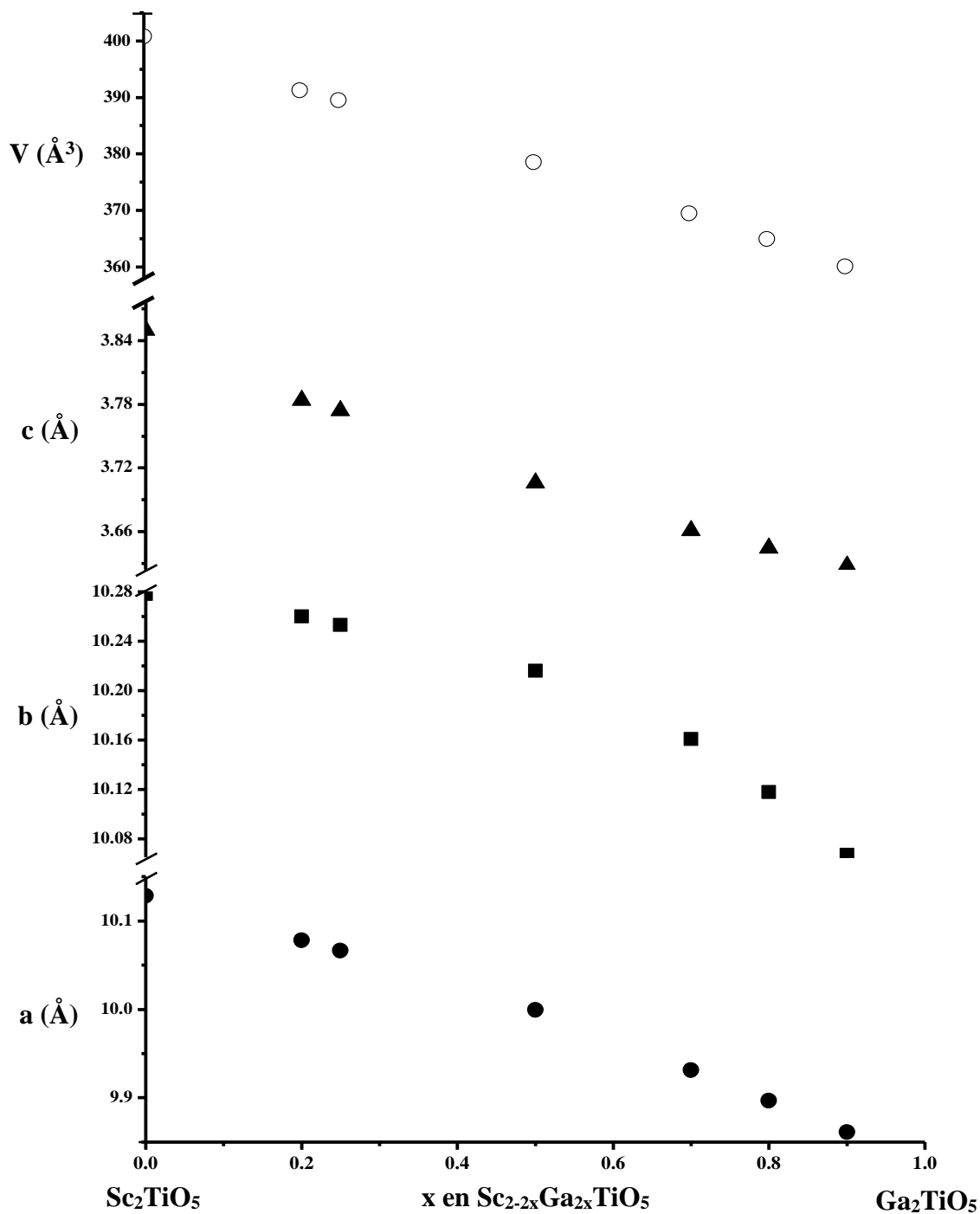


Figura 7. Valores de los parámetros de red de la fase $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ versus composición química en el sistema binario Sc_2TiO_5 -“ Ga_2TiO_5 ” a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire.

Tabla 8. Valores de las constantes de celda $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) que coexisten en equilibrio con $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (solución sólida), $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, TiO_2 , $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (solución sólida) y Sc_2O_3 .

	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ (15:54:31)*	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (3:7:10)*	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1:2:2)*	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ (20:54:26)*	$\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ (31:46:23)*	TiO_2 (30:54:16)*	TiO_2 (25:54:21)*	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (50:72:14)*
a (Å)	9.9424(9)	9.955(1)	9.977(1)	9.983(1)	10.018(2)	10.010(2)	10.070(3)	10.062(2)
b (Å)	10.1722(9)	10.181(1)	10.195(1)	10.207(1)	10.222(2)	10.244(2)	10.225(3)	10.254(2)
c (Å)	3.6659(3)	3.6725(5)	3.6863(5)	3.6898(4)	3.7293(6)	3.7737(7)	3.767(1)	3.7678(6)
V (Å ³)	370.75	372.21	374.99	375.98	381.90	386.96	387.87	388.82

* Relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3$.

Tabla 8. Continuación

	$\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ (2:2:1)*	$\text{Ga}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{48}$ (1:6:3)*	Sc_2O_3 (50:45:5)*	$\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (45:55:0)*	Sc_2O_3 (6:4:0)*	$\text{Sc}_7\text{Ga}_7\text{TiO}_8$ (3:4:3)*
a (Å)	10.146(3)	9.914(3)	10.119(1)	10.128(3)	10.128(2)	9.889(2)
b (Å)	10.238(3)	10.147(3)	10.272(1)	10.277(3)	10.273(2)	10.250(2)
c (Å)	3.757(1)	3.923(1)	3.8337(5)	3.848(1)	3.8502(6)	3.9576(7)
V (Å ³)	390.26	394.64	398.48	400.52	400.59	401.15

* Relación molar de Sc_2O_3 : TiO_2 : Ga_2O_3 .

Tabla 9. Constante de celda de la subárea de solución sólida
 $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Mezclas de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$ =(en relación molar)	parámetro de celda	
	a(Å)	V(Å ³)
40:52:8	9.7717(7)	933.06
40:54:6	9.7739(5)	933.69
35:60:5	9.7748(6)	933.95
14:21:2	9.7761(5)	934.32
4:6:0	9.8016(4)	941.65

Tabla 10. Constante de celda de la subárea de solución sólida de $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en equilibrio con TiO_2 y solución sólida de Sc_2TiO_5 .

	Sc_2TiO_5 (45:55:0)*	TiO_2 (1:2:0)*	Sc_2TiO_5 (50:72:14)*
a (Å)	9.8073 (4)	9.7988 (5)	9.7657 (4)
V(Å ³)	943.30	940.85	931.34

* Relación molar de $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3$.

solución sólida $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y TiO_2 . La séptima región de dos fases está formada por la solución sólida $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$.

CONCLUSIONES

Se estableció el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en aire mediante el método de enfriamiento rápido. En el sistema binario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ existen dos fases estables Sc_2TiO_5 y $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, las cuales fueron reportadas previamente. El sistema binario $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presentó la fase $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ con estructura monoclinica, reportada en la literatura. En el sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ se obtuvo una solución sólida de fórmula $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$) con estructura monoclinica de tipo $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. En el sistema ternario se encontró una nueva fase de fórmula $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ (relación molar $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2\text{:Ga}_2\text{O}_3 = 1\text{:}1\text{:}1$), la cual tiene un patrón de difracción similar a la fase cúbica $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se obtuvo una solución sólida de fórmula $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) con estructura ortorrómbica tipo pseudobrookita en el sistema pseudobinario $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-“Ga}_2\text{TiO}_5\text{”}$.

RECOMENDACIONES

1. Las soluciones sólidas encontradas en este trabajo contienen compuestos que son transparentes en el rango visible. Estos pueden ser candidatos para aplicaciones en celdas solares. Se recomienda realizar mediciones de conductividad eléctrica en dichos compuestos.
2. Realizar estudios para determinar la estructura cristalina del nuevo compuesto $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$. Para ello, es necesaria la obtención de $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$ en monocristal para estudios de difracción de rayos X de monocristal.
3. Llevar a cabo experimentos para determinar la estabilidad térmica de la nueva fase obtenida en este trabajo en los sistemas ternarios $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A: Fe, Al, Cr, Mn, In).

BIBLIOGRAFÍA

1. W. D. Callister. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Editorial Reverté, (1995).
2. D. R. Askeland. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Editorial International Thomson, 1998.
3. J. C. Anderson. "Ciencia de los Materiales". Editorial Limusa, México, (2000).
4. A. R. West. "Solid State Chemistry and its Applications". Editorial John Wiley & sons, (1984).
5. D. Segal. "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials". Editorial Cambridge. (1989).
6. A. F. Wells. "Structural Inorganic Chemistry", 4^{ta} edición, Editorial Clarendon Press-Oxford, (1975).
7. A. F. Reid and A. E. Ringwood. "High-Pressure Scandium Oxide and Its Place in the Molar Volume Relationships of Dense Structures of M_2X_3 and ABX_3 Type". *Journal of Geophysical Research*, **Vol. 74**, No.12, June (1969).
8. L. Smart, E. Moore. "Química del Estado Sólido". Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, (1995).
9. D. E. Sands. "Introduction to Crystallography". Editorial Dover Publications Inc., (1975).
10. S.Geller. "Crystal Structure of β - Ga_2O_3 ". *The Journal of Chemical Physics*, **Vol. 33**, No.3, (1960).
11. E. Woermann, B. Brezny y A. Muan. "Phase Equilibria in the System MgO-Iron Oxide-TiO₂ in Air" *American Journal of Science*, **Vol. 267-A**, P. 463-479, (1969).
12. N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R Flores, M. Nakamura, Y. Michiue, T. Mohri. "The Phase Relations in the System In₂O₃-TiO₂-MgO at 1100 °C and 1300 °C". *J. Solid State Chem.*, **Vol. 150**, P. 276-280, (2000).
13. M. D. Karkhanavala y A. C. Momin, *J. Am. Ceramic Soc.*, **Vol. 42**, 400 (1959).

14. R. W. Taylor, *Am. Miner.*, **Vol. 49**, 1026 (1964).
15. F. Brown, M.J.R Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura and N. Ishizawa. "Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 1100 °C in Air". *J. Solid State Chem.* **Vol. 144**, 91 (1999).
16. J. Senegas, P. Manaud, y J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **Vol. 31**, 1914 (1975).
17. R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand*, **Vol. 56**, 17 (1956).
18. L. H. Brixner, *Inorg. Chem*, **Vol. 3**, 1065 (1964).
19. N. Kimizuka y E. Takayama. "The Phase Relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ Systems at Elevated Temperatures [A: Fe or Ga, B: Cu or Co]. *J. Solid State Chem.*, **Vol. 53**, 217-226 (1984).
20. N. Kimizuka y E. Takayama. "Survey of the Phase Formation in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MO}$ and $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MO}$ Systems in Air at High Temperatures (M: Co, Ni, Cu, and Zn). *J. Solid State Chem.*, **Vol. 43**, 278-284, (1982).
21. S. J. Schneider, R. S. Roth, and J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand*, **Vol. A65**, 345 (1961).
22. J. MacDonald, J. A. Gard, and F. P. Glasser. "Preparation and Crystal Chemistry of Some Mixed Sesquioxides Containing Fe, Al, Ga, Cr, Sc and In". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **Vol. 29**, p. 661-671, 1967.
23. J. MacDonald, J. A. Gard, and F. P. Glasser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **Vol. 29**, p. 661 (1967).
24. R. D. Shannon y C. T. Prewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **Vol. 30**, 1389 (1967).
25. M. Marezio, J. P. Remeika, and P.D. Dernier, *Mater. Res. Bull.*, **Vol. 1**, 247 (1966).
26. P. W. Atkins. "Fisicoquímica". Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.
27. Ito, Jun. "Synthesis of Scandium Pseudobrookite, Sc_2TiO_5 ". *The American Mineralogist*, **Vol. 56**, May-June (1971).

28. L. P. Lyashenko, I. V. Kolbanev, L. G. Shcherbakoba, E. I. Knerelman, and G. I. Davydova. "Effect of a Nonequilibrium State on Phase Relations in the System $\text{TiO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (40-50 mol% Sc_2O_3)". *Inorganic Materials*, **Vol. 40**, No.8, (2004).
29. D. J. Lloyd, I. E. Grey and L. A. Bursill. "The Structure of $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ ". *Acta Crystallographica*, **Vol. B32**, (1976).
30. S. Kamiya and R. J. D. Tilley. "Phase Relations in the Pseudobinary System $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ". *J. Solid State Chem.*, **Vol. 22**, p. 205-216, (1977).
31. J. Bermudez. "Difracción de Rayos X: Principios y Aplicaciones". Editorial Pirámide, (1981).
32. S. J. Schneider and J. L. Waring. "Phase Equilibrium Relations in the $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ System". *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. **Vol. 67A**, No.1, (1963).

APÉNDICE

Estructuras Cristalinas Relacionadas en este Trabajo de Tesis

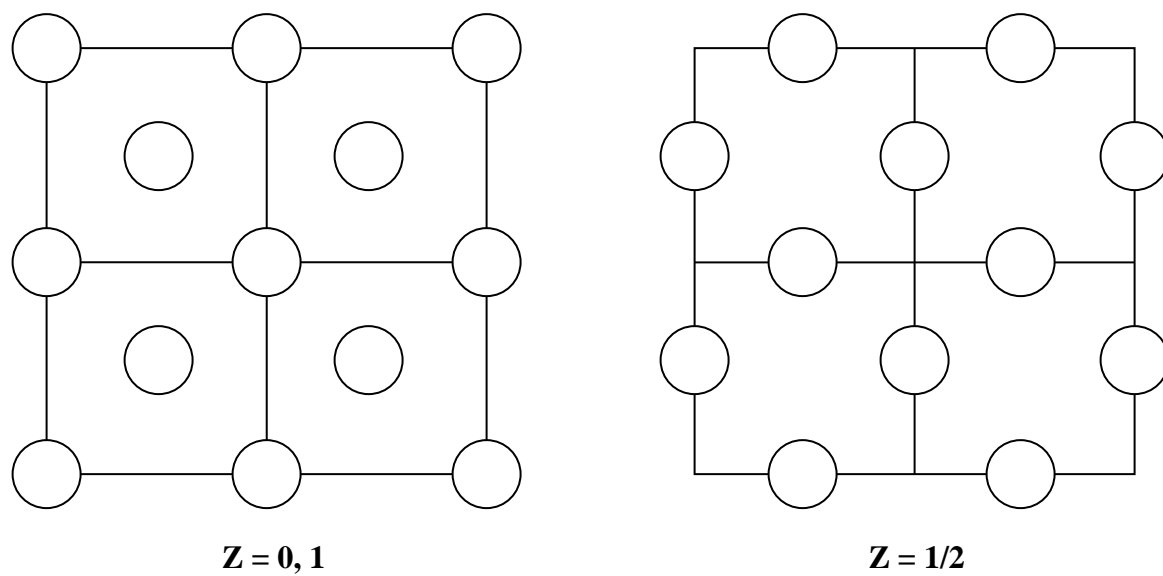


Figura A1 (a). Empaquetamiento cúbico compacto (e.c.c.) de esferas iguales.

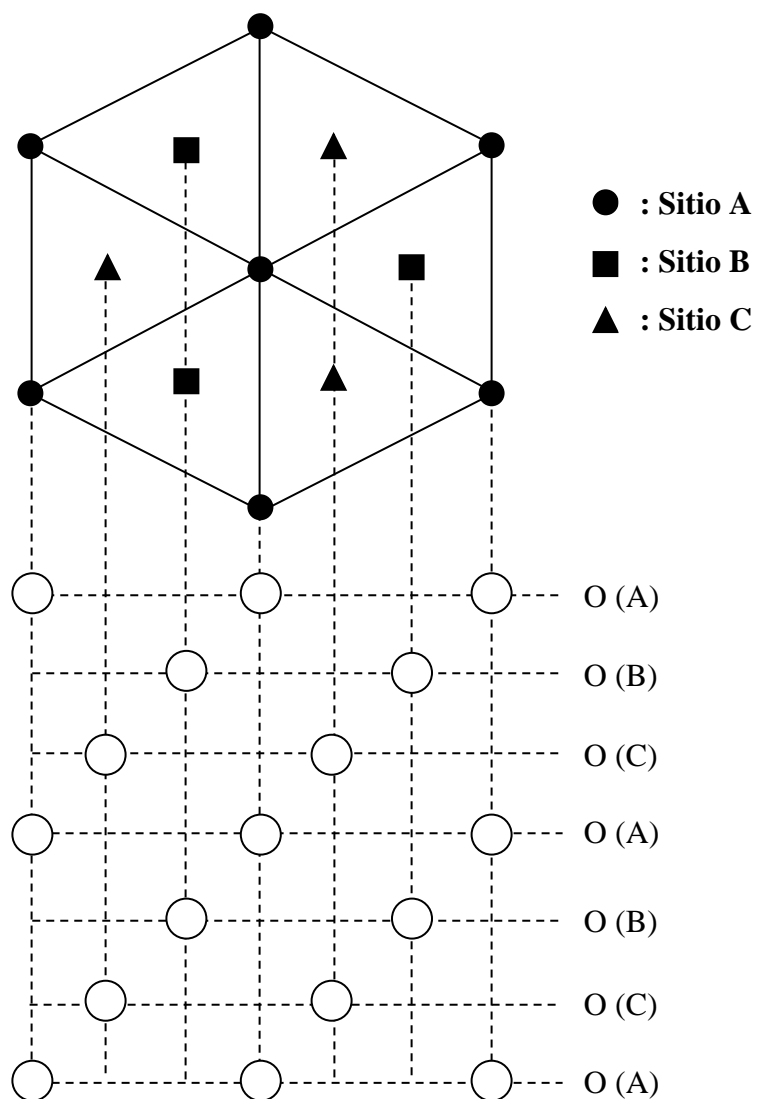


Figura A1 (b). Empaquetamiento cúbico compacto (e.c.c.) de esferas iguales.

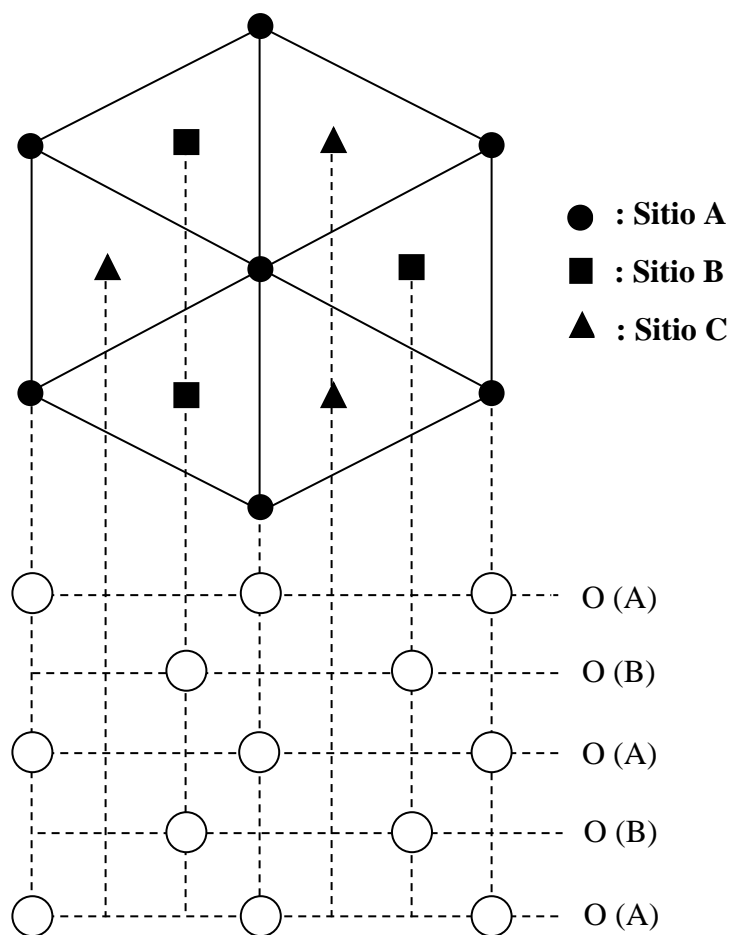


Figura A2. Empaquetamiento hexagonal compacto (e.h.c.) de esferas iguales en dos dimensiones.

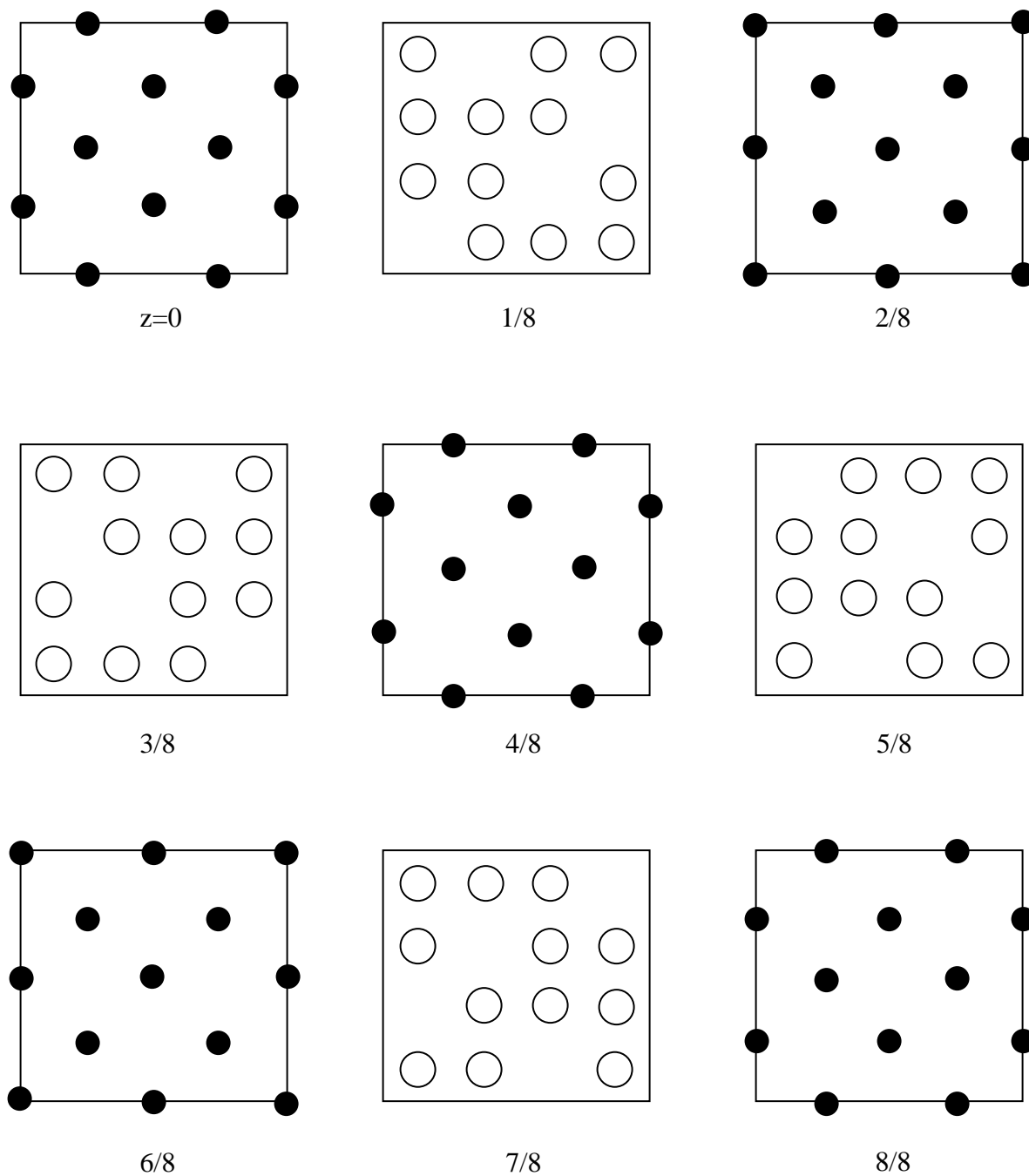


Figura A5. Estructura cristalina de Sc_2O_3 (tipo C).

● : Sc ; ○ : O

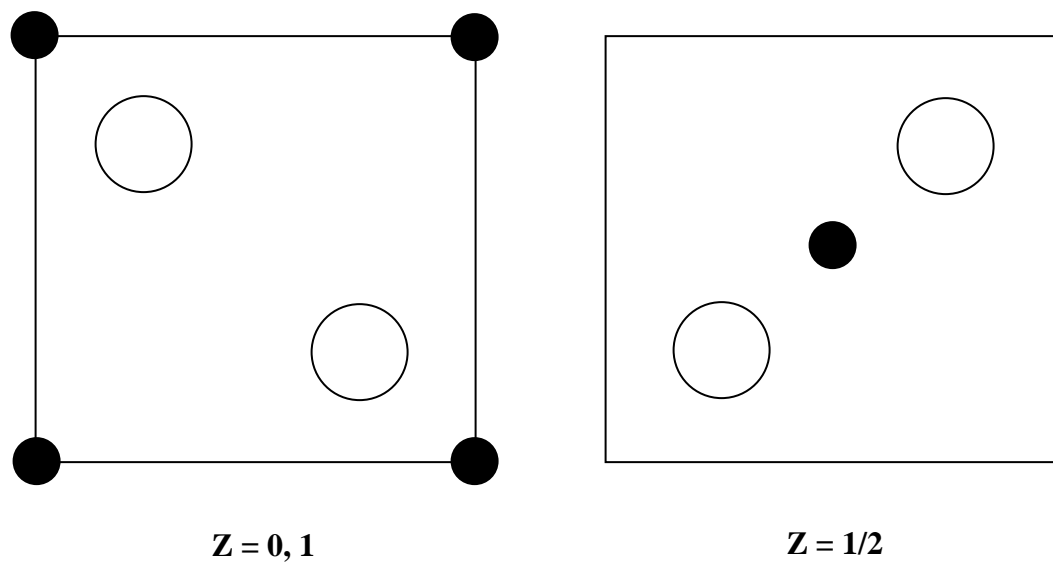
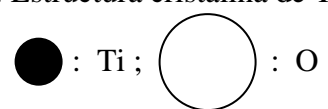


Figura A6 (a). Estructura cristalina de TiO_2 (rutilo).



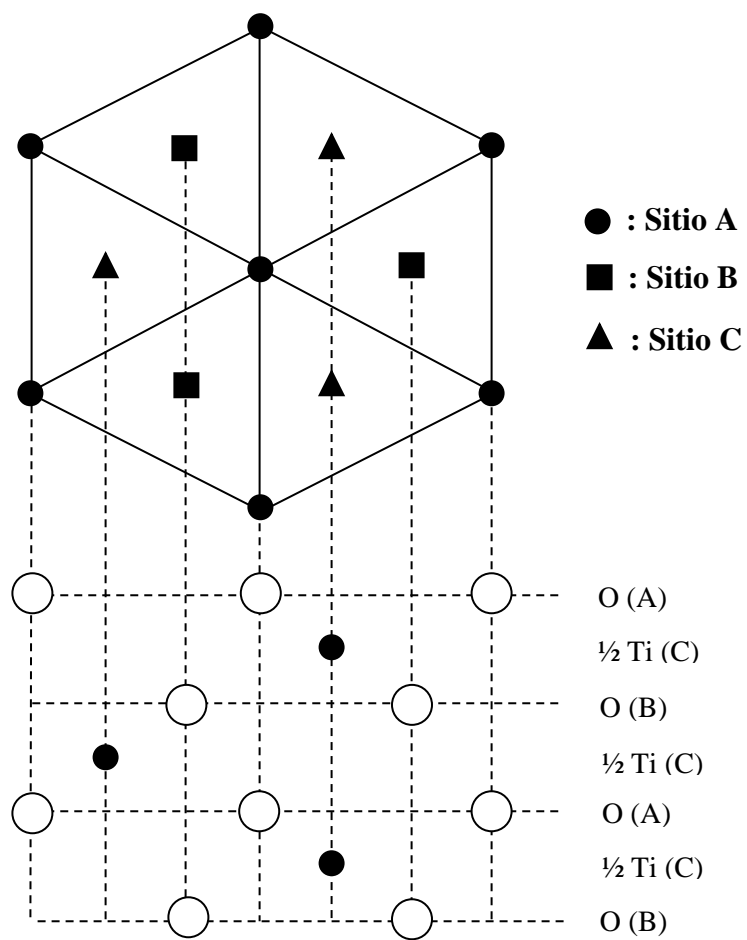


Figura A6 (b). Estructura cristalina de TiO₂ (rutilo).

● : Ti ; ○ : O

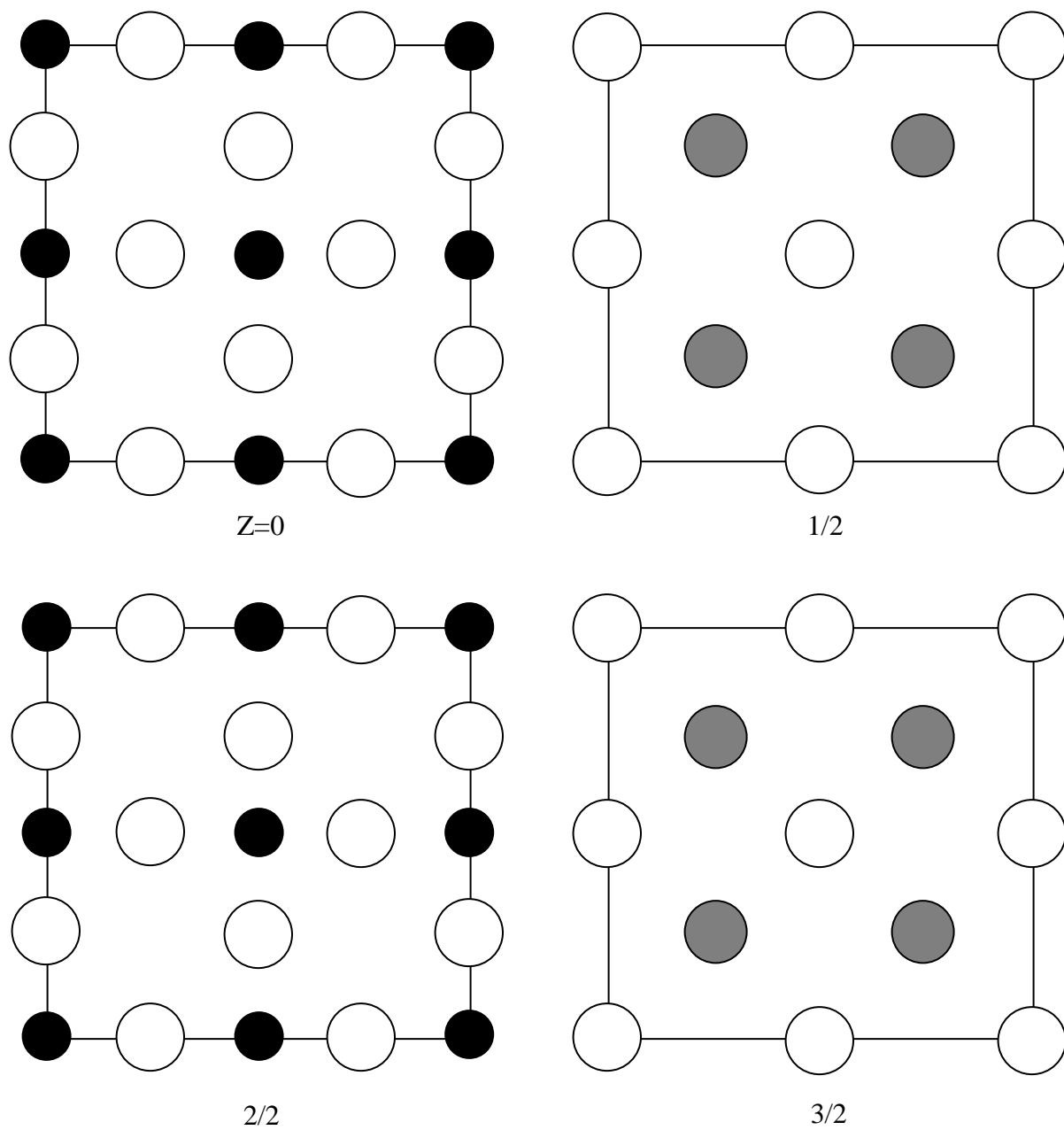


Figura A7 (a). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).



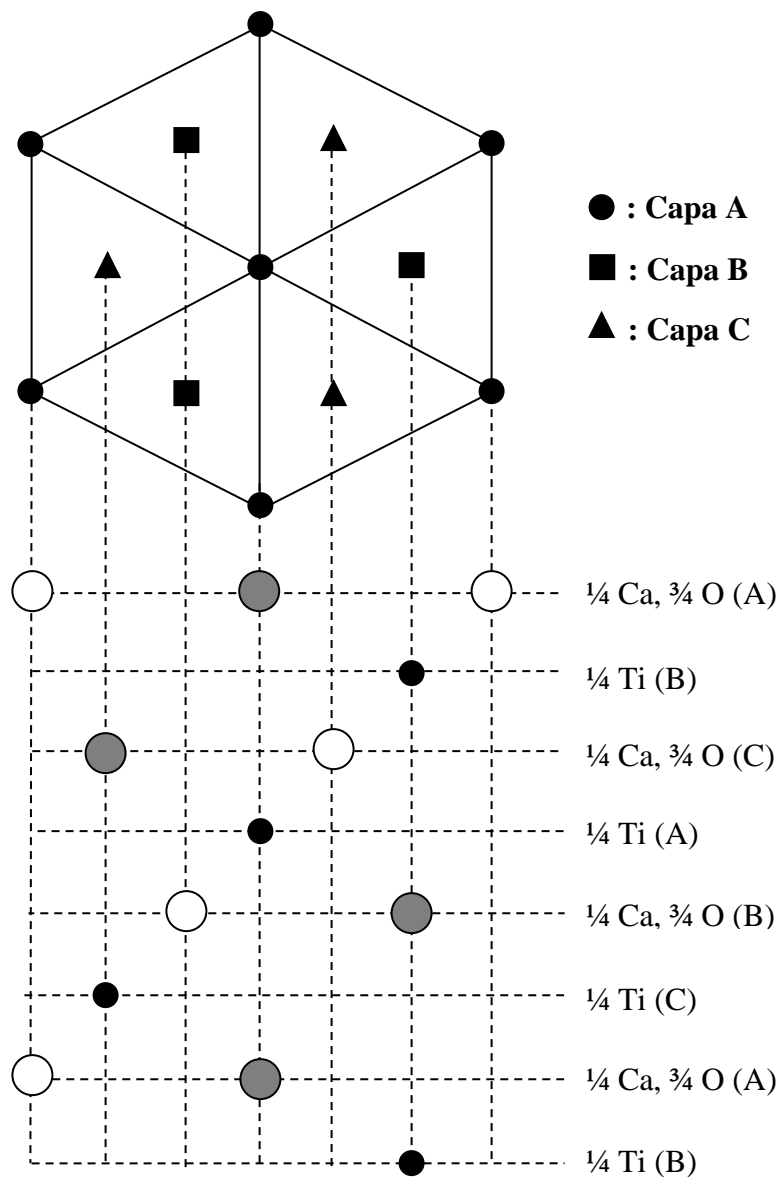


Figura A7 (b). Estructura cristalina de CaTiO_3 (perovskita).

● : Ti ; ● : 50% Ca, 50% O ; ○ : 100% O

ANEXO

Artículo enviado a la revista Journal of Phase Equilibria and Diffusion para la publicación relacionada con la tesis de maestría:

“El Sistema Ternario $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1300 °C en aire”


Autores:

G. Lastra-Medina, V. E. Álvarez-Montaña, F. Brown.

8/01/2010

ScholarOne Manuscripts

Journal of
PHASE EQUILIBRIA and DIFFUSION



Edit Account | Instructions & Forms | Log Out | [Get Help](#)

SCHOLARONE
Manuscripts

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → Submission Confirmation

You are logged in as FRANCISCO BR

Submission Confirmation



Thank you for submitting your manuscript to *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*.

Manuscript ID: JPED-10-01-0805

Title: Phase Equilibria in the Ternary System Sc₂O₃-TiO₂-Ga₂O₃ at 1300 oC in Air

Authors: LASTRA-MEDINA, GONZALO
ALVAREZ-MONTAÑO, VICTOR
BROWN, FRANCISCO

Date Submitted: 28-Jan-2010

 Print  Return to Dashboard

ScholarOne Manuscripts™ v4.2.1 (patent #7,257,767 and #7,263,655). © ScholarOne, Inc., 2009. All Rights Reserved.
ScholarOne Manuscripts is a trademark of ScholarOne, Inc. ScholarOne is a registered trademark of ScholarOne, Inc.
[Terms and Conditions of Use](#) - [ScholarOne Privacy Policy](#) - [Get Help Now](#)

Phase Equilibria in the Ternary System Sc_2O_3 - TiO_2 - Ga_2O_3 at 1300 °C in Air

Gonzalo Lastra-Medina, Víctor Emmanuel Alvarez-Montaña, Francisco Brown*

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

Universidad de Sonora, C. P. 83000, México

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: fbrown@guaymas.uson.mx

Abstract

The phase relations in the system $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ at 1300 °C in air have been determined by means of a classic quenching method. There exist Sc_2O_3 (C-type), TiO_2 (rutile-type), a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -type solid solution, $\text{Ga}_{2-2x}\text{Sc}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.43$), along the binary system $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$ (monoclinic), $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (fluorite-like cubic structure), a pseudobrookite type solid solution, $\text{Sc}_{2-2x}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.92$) between the pseudobinary system $\text{Sc}_2\text{TiO}_5\text{-Ga}_2\text{TiO}_5$, and a new ternary phase, $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$, having an X-ray powder diffraction pattern closely similar to the fluorite-like phase $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Keywords: Phase relations, ternary system, solid solution, $\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{TiO}_8$.