

UNIVERSIDAD DE SONORA

TESIS DE LICENCIATURA EN FÍSICA

---

**Tratamiento térmico en la  
síntesis del  $YFeO_3$**

---

*Autor:*

Jesus Fernando Fabian  
Jocobi

*Supervisor:*

Dr. Eduardo Verdín  
López

*Una tesis presentada en cumplimiento de los requerimientos  
para el grado de Licenciatura*

*en el*

Departamento de Física de la Universidad de Sonora

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



*Dedicatoria a mi padre, mi madre, mis hermanos  
y mi novia.*

**AGRADECIMIENTOS**

A toda mi familia por su gran apoyo y por su tiempo dedicado. Gracias por la paciencia que se me ha tenido.

A los doctores Dr. Raúl Pérez y Roberto Carrillo, y a M.C . Gerardo Saavedra por sus aportaciones a mi trabajo de tesis y por ser parte de mi comité tutorial.

A mi asesor, Dr. Eduardo Verdín por su apoyo durante todo este tiempo en el desarrollo de este trabajo.

A mi gran amigo Saúl por sus aportaciones en cuestiones químicas de este trabajo.

Al departamento de física de la Universidad de Sonora, a todo el personal académico.

Fer, gracias por toda la ayuda que me brindaste, y tu paciencia sobre todo. Te quiero.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	2
<b>2. Conceptos básicos</b>	<b>5</b>
2.1. Propiedades de los materiales multifuncionales . . . . .	5
2.1.1. Perovskitas . . . . .	5
2.1.2. Ortoferritas . . . . .	7
2.1.3. Materiales multiferróicos . . . . .	7
2.1.4. Temperatura de Curie . . . . .	12
2.2. Rayos X, ¿por qué usarlos? . . . . .	12
2.2.1. Ley de Bragg . . . . .	16
2.3. Técnica de refinamiento de Rietveld . . . . .	17
2.4. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	19
<b>3. Método de combustión</b>	<b>23</b>
3.1. Introducción . . . . .	23
3.2. Método . . . . .	24
<b>4. <math>YFeO_3</math>, propiedades generales</b>	<b>27</b>
<b>5. Desarrollo experimental</b>	<b>29</b>
5.1. Preparación de las muestras . . . . .	29
5.2. Tratamiento térmico, difracción de rayos X y microscopía electrónica . . . . .	30
<b>6. Resultados e interpretación</b>	<b>33</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>43</b>



# Índice de figuras

2.1. Celda unitaria de estructura perovskita $ABO_3$ . . . . .	6
2.2. Estructuras cristalinas principales. . . . .	7
2.3. Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico . . . . .	8
2.4. Ciclo de histéresis para un material ferromagnético . . . . .	9
2.5. Ordenamiento antiferromagnético. . . . .	10
2.6. Ordenamiento ferrimagnético. . . . .	11
2.7. Acoplamiento de histéresis ferromagnética y ferroeléctrica para formar un multiferroico. . . . .	11
2.8. Dispersión de Bragg de rayos X por planos consecutivos de átomos. . . . .	17
2.9. Esquema de microscopio electrónico de barrido. . . . .	20
3.1. Triángulo del fuego . . . . .	25
4.1. Estructura del $YFeO_3$ . . . . .	27
5.1. Microscopio electrónico de barrido JSM-7800F . . . . .	30
5.2. Microscopio electrónico de barrido JSM-7800F . . . . .	31
6.1. Comparación de patrones de difracción de la muestra sometida a tratamiento térmico. . . . .	33
6.2. Patrón de difracción de la muestra a 300°C. . . . .	34
6.3. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 300°C. . . . .	35
6.4. Patrón de difracción de la muestra a 600°C. . . . .	36
6.5. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 600°C. . . . .	36
6.6. Patrón de difracción de la muestra a 900°C. . . . .	37
6.7. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 900°C. . . . .	38
6.8. Patrón de difracción de la muestra a 1200°C. . . . .	39

6.9. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 1200°C. . . . .	39
6.10. Patrón de difracción de la muestra a 1300°C. . . . .	40
6.11. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 1300°C. . . . .	40
6.12. Resultados del refinamiento usando la técnica de Rietveld. . . . .	41

# Índice de cuadros

2.1. Temperatura de Curie ( $T_C$ ) de algunas sustancias. . . . .	13
--	----



# Capítulo 1

## Introducción

Las aplicaciones que tiene el estudio de la física de los materiales son muchas, dentro del ámbito tecnológico, por ejemplo en el área de la informática. El desarrollo de dispositivos se ha ido mejorando con el tiempo, haciéndose estos cada vez más eficientes en el sentido de que se gasta menos energía al utilizarlos, pero se ha hecho un esfuerzo también por que estos dispositivos ocupen el menor espacio posible, construyéndolos más pequeños. Es por esto que ha surgido un gran interés por el estudio de los materiales multifuncionales, que son aquellos que exhiben dos o más propiedades distintas al mismo tiempo, como por ejemplo la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, siendo estos materiales utilizados para el desarrollo de nuevas tecnologías.

El hecho de que un material presente magnetización o polarizaciones espontáneas a temperatura ambiente lo hace candidato para utilizarlo en dispositivos electrónicos, pero para lograr esto, se requiere poder producir materiales con alto grado de pureza. Esto es parte de la motivación que se tuvo para la iniciación de este trabajo de investigación, en el cual se sintetiza el  $YFeO_3$  para obtener la muestra lo más pura posible, usando la ruta del método de combustión. Este método requiere de un tratamiento térmico para la eliminación de impurezas, siendo este estudio sistemático de las temperaturas de calcinado el objeto de estudio en éste trabajo. Con este estudio se busca obtener una fase pura de las muestras a diferentes temperaturas de calcinado, y así observar su evolución con el tratamiento térmico. Se realizó el estudio de la muestra obtenida utilizando difracción de rayos X. Estos datos experimentales obtenidos de la difracción son refinados utilizando una técnica llamada Rietveld, en el que se hace uso de un software para dicho refinamiento.

El software utilizado en este trabajo es Maud.

Para la caracterización de distintos materiales se han utilizado diferentes técnicas, dependiendo del análisis que se requiera hacer. Determinar la estructura y las propiedades físicas y químicas microscópicas de un material ha sido un reto para los investigadores, pero afortunadamente se han desarrollado técnicas para su estudio que han funcionado hasta el momento. Para el estudio de los cristales, sorprendentemente queda a la medida la técnica de difracción de rayos X, ya que la longitud de onda de éstos y la distancia entre las moléculas del cristal son del mismo orden de magnitud, haciendo aptos los cristales para ser utilizados como rejillas de difracción. Como complemento a la difracción de rayos X se utiliza la microscopía electrónica de barrido que nos permite conocer la composición de un material, además de su forma, tamaño y estructura.

La caracterización de los materiales tiene una gran actividad en el ámbito de la investigación ya que sus aportaciones tecnológicas han sido motivación para realizar las investigaciones en esta área.

## 1.1. Objetivos

El hecho de que los materiales multifuncionales que son utilizados para el desarrollo de dispositivos requieren de un alto grado de pureza para lograr ser aptos a su aplicación ha sido la motivación que nos llevó a sintetizar la ortoferrita  $YFeO_3$ , ya que este material presenta propiedades interesantes, como un ferromagnetismo débil. Así, lograr sintetizar este material con un alto grado de pureza utilizando un método alternativo al tradicional para su síntesis es el objetivo central de este trabajo.

Se plantea sistematizar la evolución de la estructura y pureza del  $YFeO_3$  de acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico una vez que se ha preparado una muestra de este compuesto haciendo uso del método de combustión. Este método se ha elegido por que es un método contemporáneo, siendo sencillo, rápido y económico, además de que se producen con éste muestras con alto grado de pureza, por lo que es factible preparar muestras haciendo su uso.

Una vez sintetizada la muestra, se quiere ver la evolución del material en función de un tratamiento térmico. Se hace una comparación en la preparación de la muestra y los resultados del análisis microscópico con la misma muestra pero preparada por otro método, el método hidrotérmico. La comparación se hace con el trabajo publicado en el artículo [1].

En el análisis de la muestra se utilizarán las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La difracción de rayos X nos permite ver el patrón de difracción de la muestra, por lo que es una poderosa herramienta para este trabajo. Se plantea obtener los patrones de difracción con cada una de las temperaturas de calcinado para observar la evolución del material. Para esto tiene que hacerse un refinamiento usando la técnica de Rietveld, pues con esta técnica obtenemos información como los parámetros de red y las posiciones atómicas por ejemplo. Los patrones de difracción que se obtienen son visualizados claramente en Match!, un programa para visualizar los patrones de difracción experimentales.

La microscopía electrónica de barrido es utilizada para observar las imágenes de la muestra a distintas escalas, después de su tratamiento térmico. Con esta técnica se pretende mirar directamente en la imagen su forma y estructura, y se pueden comparar las distintas imágenes obtenidas, cada una a distinta temperatura para observar la evolución de la estructura del material.

Podemos resumir los objetivos en los siguientes puntos:

- Sintetizar el compuesto  $YFeO_3$  utilizando el método de síntesis por combustión.
- Realizar el estudio estructural del producto de la combustión, para estudiar la evolución del compuesto en función del tratamiento térmico llevado a cabo.
- Realizar la difracción de rayos X al material para obtener sus patrones de difracción a distintas temperaturas de calcinado.
- Utilizar la microscopía electrónica de barrido para obtener imágenes de la muestra a distintas temperaturas de calcinado.



## Capítulo 2

# Conceptos básicos

### 2.1. Propiedades de los materiales multifuncionales

Los materiales multifuncionales cuentan con características muy interesantes que los hacen valiosos, gracias a que son utilizados para el desarrollo de dispositivos electrónicos. El material bajo estudio en este trabajo tiene algunas de estas propiedades, por lo que hay que conocer sus características para hacer su estudio. Por esto vamos a dar un vistazo a conceptos importantes para el estudio del  $YFeO_3$ .

El  $YFeO_3$  tiene una estructura de tipo perovskita, es una ortoferrita, y a su vez es un material multiferróico.

#### 2.1.1. Perovskitas

La perovskita es el nombre de una familia general de cristales con la misma estructura. Esta estructura tiene su nombre en honor al mineralogista ruso Conde Lev Alekseevich von Perovskii [2]. La fórmula general de una perovskita es  $ABO_3$ , donde  $A$  y  $B$  pueden ser diversos cationes metálicos y  $O$  es un anión. En la perovskita original  $CaTiO_3$  el catión  $A$  es divalente y el catión  $B$  es tetravalente. En la figura 2.1 podemos ver la estructura de una celda unitaria perovskita  $ABO_3$ .

Las perovskitas exhiben propiedades de mucho interés básico y tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van

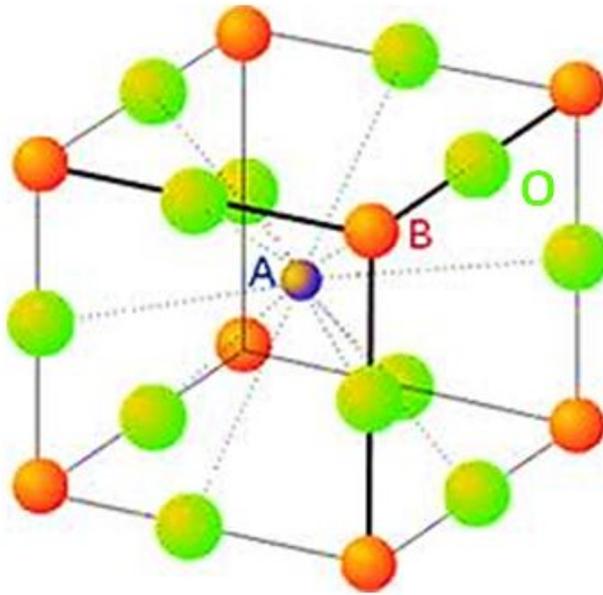


FIGURA 2.1: Celda unitaria de estructura perovskita  $ABO_3$ .

desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras y otras. Todas estas propiedades hacen de las perovskitas excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas diversas como lo son: componente dieléctricos y piezoeléctricos de combustible de estado sólido y hasta en celdas solares.

La perovskita tiene estructura cristalina ortorómbica. Este tipo de estructura cuenta con la característica de tener la mayor simetría dentro de los siete principales grupos cristalinos: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorómbico, monoclinico y triclinico. Estos grupos se muestran en la figura 2.2.

La estructura ortorómbica consiste en un prisma rectangular con cada una de sus aristas con distintas longitudes. Los ángulos entre las aristas son siempre ángulos rectángulos.

## Los siete tipos de celdas unitarias

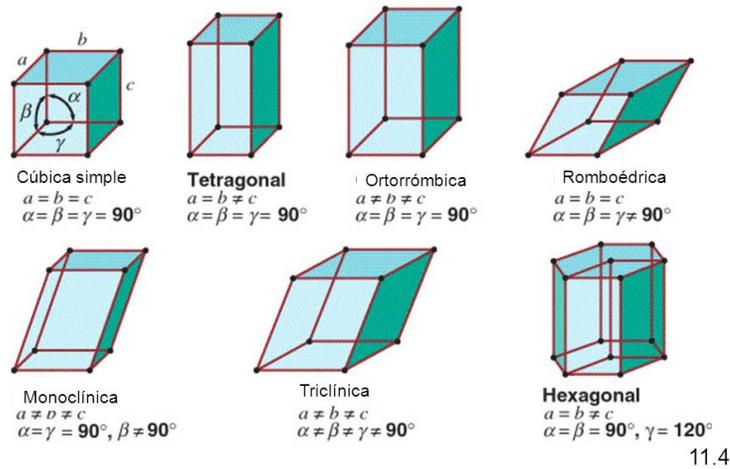


FIGURA 2.2: Estructuras cristalinas principales.

### 2.1.2. Ortoferritas

Las ortoferritas son una clase de compuestos químicos que obedecen la fórmula  $RFeO_3$ , donde R es uno o más elementos del grupo de las tierras raras (los lantánidos, o el itrio). Las ortoferritas tienen una estructura cristalina ortorrómbica, de ahí su nombre. Son una importante clase de óxidos ya que exhiben un débil ferromagnetismo y ferroelectricidad. Estos materiales encuentran numerosas aplicaciones como sensores químicos, cátodos para celdas de combustible y catálisis, lo que los hace muy interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico.

### 2.1.3. Materiales multiferróicos

Un sistema ferroico es aquél que tiene un parámetro de orden que es conmutable por una adecuada fuerza o campo, sea este eléctrico o magnético, dicho parámetro de orden (polarización o magnetización) va acompañado por un lazo de histéresis. Ejemplos de sistemas ferroicos son ferroeléctricos, ferromagnéticos y ferroelásticos.

**Ferroelectricidad:** El fenómeno de la ferroelectricidad se observó por primera vez en la sal de Rochelle en 1920 por Valasek. Desde entonces este fenómeno ha sido observado en otros compuestos, en especial en los

materiales con estructura perovskita. Formalmente hablando, un material ferroeléctrico es aquel que experimenta una transición de fase de una fase de alta temperatura que se comporta como un dieléctrico común, tal que un campo eléctrico aplicado induce una polarización eléctrica la cual tiende a cero cuando el campo externo es removido, hacia una fase de baja temperatura que posee polarización eléctrica cuya dirección puede modificarse por la acción de un campo aplicado.

Una característica importante de los ferroeléctricos es su curva de histéresis, que es la gráfica de polarización contra campo eléctrico, como muestra la figura 2.3.

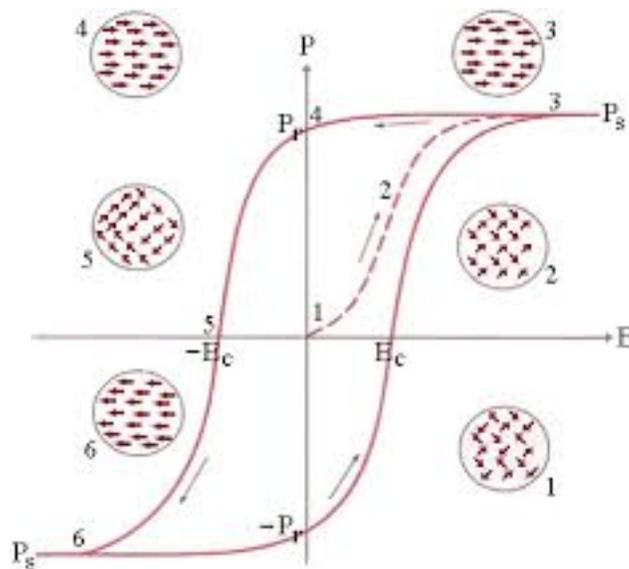


FIGURA 2.3: Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico

Como podemos observar en la figura, partiendo de 1 se aplica un campo eléctrico externo, el cual se incrementa lentamente desde cero hasta alcanzar un valor máximo en el punto 3. El dieléctrico se polariza hasta que un gran porcentaje de los dipolos eléctricos se alinean y la polarización se hace máxima, punto al que se le llama polarización de saturación. Después el campo eléctrico disminuye hasta hacerse cero en el punto 4, llegando así la polarización hasta un punto denominado polarización de remanencia. Invirtiendo la dirección del campo eléctrico

aplicado, la polarización remanente disminuye hasta hacerse cero, punto donde el campo eléctrico se encuentra en un valor llamado campo coercitivo. El aumento progresivo del campo aplicado hasta otro máximo en  $E$  permite la polarización del material en la dirección contraria.

**Ferromagnetismo:** Un material ferromagnético es aquel que experimenta una transición de fase desde una fase a alta temperatura que no posee un momento magnético macroscópico, estado paramagnético, hacia una fase a baja temperatura con una magnetización incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. La magnetización macroscópica es causada por los momentos magnéticos de los átomos, los cuales se alinean aleatoriamente en la fase a alta temperatura, y que tienden a alinearse en la misma dirección. La magnetización es consecuencia del alineamiento de todos los momentos magnéticos en una sola dirección y se le conoce como estado ferromagnético, lo que conlleva a su amplio uso en aplicaciones como núcleos de transformadores, imanes permanentes, y electroimanes, para los cuales se requieren campos magnéticos fuertes. Las muestras preparadas de ferromagnetos carecen de magnetización macroscópica debido a que se basa en dominios magnéticos orientada en diferentes direcciones. El subsecuente alineamiento y reorientación de los dominios por la aplicación de un campo magnético  $H$  resulta en una histéresis en la magnetización y la densidad de flujo  $B$  como puede observarse en la figura 2.4.

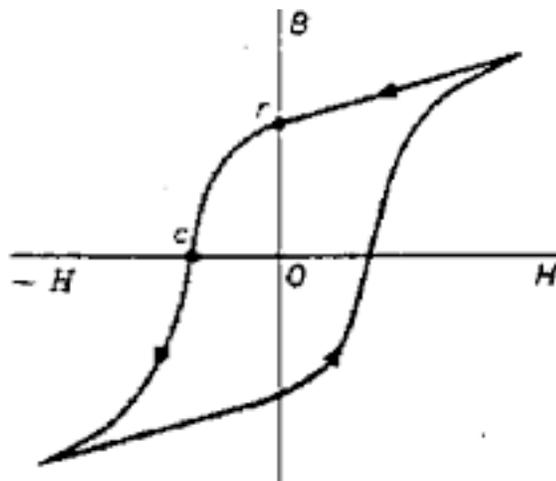


FIGURA 2.4: Ciclo de histéresis para un material ferromagnético

El material inicia en un estado desmagnetizado, y al aumentar el campo en dirección positiva, la inducción magnética crece desde cero hasta la inducción de magnetización, que es el máximo en  $B$ , llamada inducción de saturación. Cuando el campo se reduce a cero después de la saturación, la inducción decrece desde la saturación hasta el punto  $r$  de la figura 2.4, llamada inducción residual. Para reducir la inducción a cero (punto  $c$  en la figura 2.4) se aplica un campo contrario llamado coercitividad.

**Antiferromagnetismo:** Es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra durante la aplicación de un campo magnético externo en la misma dirección. Al retirar el campo magnético externo, la mitad de los momentos magnéticos de la muestra cambian de sentido. Los átomos o iones que lo constituyen tienen momentos dipolares magnéticos que se ordenan antiparalelos uno con otro, como se observa en la figura 2.5.

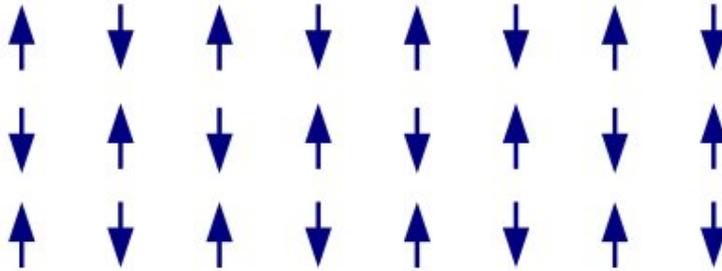


FIGURA 2.5: Ordenamiento antiferromagnético.

**Ferrimagnetismo:** Los ferrimagnetos son algo parecidos a los antiferromagnetos en cuanto al alineamiento antiparalelo de sus dipolos. Se diferencian en que algunos de sus momentos dipolares en un material ferrimagnético son mayores que otros, de modo que el material posee un momento magnético neto (ver figura 2.6).

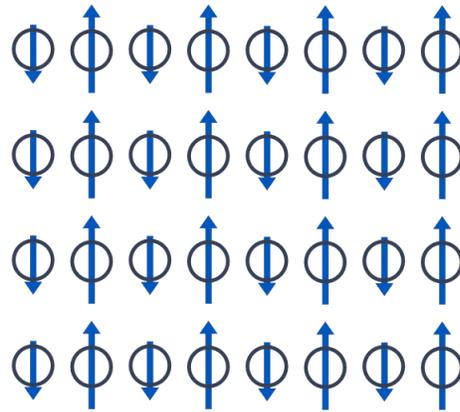


FIGURA 2.6: Ordenamiento ferrimagnético.

**Multiferroicidad:** Esta es la propiedad que tienen algunos materiales de poseer a la misma vez dos o más parámetros de orden, por ejemplo ferromagnetismo y ferroelectricidad. Daniel Khomskii [3] muestra en un esquema el caso de un multiferrítico ideal como un acoplamiento de curvas de histéresis, como está ilustrado en la figura 2.7.

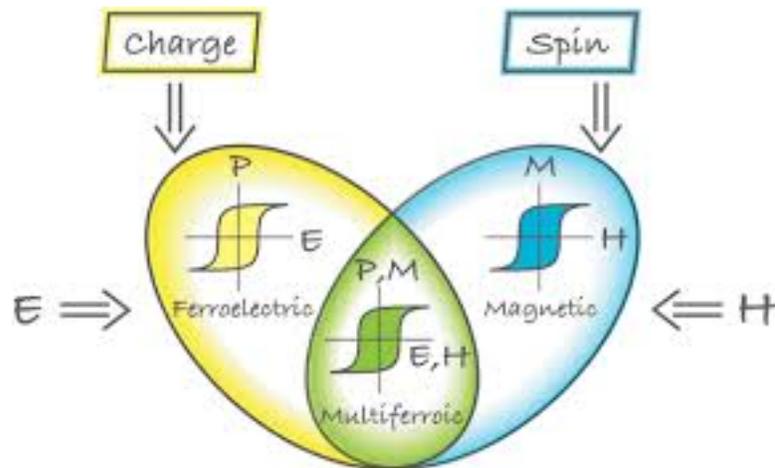


FIGURA 2.7: Acoplamiento de histéresis ferromagnética y ferroeléctrica para formar un multiferrítico.

Podemos observar en la figura 2.7 la interrelación entre dos parámetros de orden, el ferroeléctrico y el ferromagnético. En la parte izquierda

de la figura aparece la polarización de cargas al aplicar un campo eléctrico formando un lazo de histéresis ferromagnético. Mientras que en lado derecho de la figura muestra la orientación de los momentos magnéticos por la acción de un campo magnético aplicado, generando un lazo de histéresis magnética. La intersección de ambas partes genera los materiales multiferróicos en donde se acopla la ferroelectricidad con la magnetización.

#### 2.1.4. Temperatura de Curie

Pierre Curie descubrió el efecto piroeléctrico en cristales, estableciendo que la susceptibilidad magnética de las sustancias paramagnéticas depende del inverso de la temperatura, esto quiere decir que las propiedades magnéticas cambian en función de la temperatura. Encontró que en todos los ferromagnetos existe un descenso de la magnetización hasta hacerse cero, existiendo para cada material una temperatura crítica en la cual la magnetización se hace cero, a esta temperatura posteriormente se le llamó temperatura de Curie ( $T_C$ ). Por arriba de la temperatura de Curie, los ferromagnetos se comportan como sustancias paramagnéticas.

La temperatura tiene también efecto en la constante dieléctrica. Por encima de la temperatura de Curie, el comportamiento dieléctrico y el ferroeléctrico se pierden, donde el comportamiento térmico se impone frente al campo eléctrico aplicado, esto es, los dipolos se encuentran desordenados sin dirección ni sentido.

Como ejemplo, podemos observar en el cuadro 2.1 [4] algunas temperaturas de Curie (para ferromagnetos) de diferentes sustancias.

## 2.2. Rayos X, ¿por qué usarlos?

En 1895 el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen hizo un descubrimiento que tuvo gran importancia en el desarrollo de la ciencia y en sus aplicaciones prácticas. Ya en el siglo pasado los investigadores trabajaban con tubos de vidrio al vacío en los que en cada uno de sus extremos se coloca una placa metálica, y si en cada una de las placas existe un

Sustancia	$T_C$ (K)
Co	1400
Fe	1043
$Fe_2B$	1015
$Fe_3O_4$	858
$NiOFeO_2O_3$	858
$CuOFe_2O_3$	728
$MgOFe_2O_3$	713
MnBi	730
$Cu_2MnAl$	630
Ni	631
MnSb	587
MnB	578
$MnOFe_2O_3$	573
$Y_3Fe_5O_{12}$	560
$CrO_2$	386
MnAs	318
Gd	292
$Au_2MnAl$	200
Dy	88
EuO	69
$CrBr_3$	37
EuS	16.5
$GdCl_3$	2.2

CUADRO 2.1: Temperatura de Curie ( $T_C$ ) de algunas sustancias.

voltaje eléctrico muy alto, entonces entre los extremos del tubo de genera una corriente eléctrica. A esta corriente se le llamó rayos catódicos, ya que uno de los extremos del tubo era el cátodo, o sea una terminal negativa, y el otro extremo el ánodo, la terminal positiva. Tiempos después su supo con certeza que son estos rayos catódicos. Resultaron ser electrones que salen del cátodo y llegan al ánodo.

Röntgen, trabajando con rayos catódicos, encontró que del ánodo se emitía algo, a lo que llamo rayos X por desconocer su naturaleza. Röntgen cubrió un tubo con un papel negro de manera que no pudiera salir ni entrar luz en él. Hizo pasar los rayos catódicos dentro del tubo, con el laboratorio a oscuras, y se dio cuenta de que una placa pintada de

platinocianuro de bario que se encontraba de casualidad a un metro de distancia, emitía una luz verdosa. Röengten llegó a la conclusión de que el tubo de rayos catódicos emitía emanaciones que llegaban a la placa y como consecuencia generaba luz verdosa. También se dió cuenta que éstas emanaciones salían del ánodo.

El proceso que ocurrió en el experimento fue el siguiente: los rayos catódicos van del cátodo al ánodo, y al recibir el impacto de éstas partículas el ánodo emite rayos X que llegan a la placa de platinocianuro de bario, y esta sustancia emite luz verdosa.

Röengten comenzó a hacer investigaciones sobre estos rayos X encontrando ciertas propiedades:

- Son imperceptibles a la vista del hombre.
- Casi todas las sustancias son más o menos transparentes a estos rayos.
- Además del platinocianuro de bario otras sustancias también emiten radiación luminosa al ser expuestas a rayos X.
- Las emulsiones fotográficas resultan ser muy sensibles a los rayos X. Una placa fotográfica se ennegrece al ser expuesta a un haz de rayos X.
- Los rayos X se propagan en línea recta.

Gracias a la grandiosa propiedad de los rayos X de poder atravesar sustancias y de ser absorbidos de distintas maneras por diferentes sustancias, dependiendo de su composición y su densidad, fueron inmediatamente aplicados a lo que se conoce como radiografía. Esta es la aplicación mas conocida que tienen los rayos X, utilizándose ampliamente en la medicina. Pero a pesar de lo llamativo que era el uso de los rayos X para estos fines, aún no era conocida su naturaleza.

Para 1912, el británico C. A. Barkla y varios de sus colaboradores, tras varios experimentos llegaron a la suposición de que los rayos X son ondas electromagnéticas. Así, se habían llevado a cabo muchos intentos para verificar la naturaleza ondulatoria de estos rayos, y al mismo tiempo conocer su longitud de onda. Más adelante, el físico alemán Arnold

Sommerfeld hizo ver que si los rayos X eran ondas, entonces éstos deben tener una longitud de onda del orden de  $10^{-8}$  cm, o sea, del orden de angstrom. Pero no se había logrado hacer una demostración clara de la hipotética naturaleza ondulatoria de los rayos X.

Peter Ewald, un alumno de Sommerfeld, se interesó en el tema, escribiendo una tesis doctoral, pero varios resultados le parecían poco claros. Le manifestó sus dudas a Max von Laue, profesor de la universidad en la que hizo su doctorado. Laue había trabajado mucho tiempo en la difracción de luz visible por diversos tipos de rejillas.

Ewald supuso que los átomos en un cristal están ordenados como en una red. Laue preguntó a Ewald por la distancia que hay entre los átomos en la red, respondiendo Ewald que estas distancias no se conocen con certeza pero que conociendo la densidad del cristal y la masa de cada átomo se podría estimar que la distancia entre los átomos en un cristal es del orden de  $10^8$  cm, de varios angstrom. En ese momento, Laue recordó la estimación de la longitud de onda de los rayos X que Sommerfeld había hecho no hacía mucho tiempo. Laue tuvo entonces una asociación de ideas: si los rayos X tienen longitud de onda del orden de varios angstrom y si la distancia entre los átomos de un cristal es también del mismo orden, entonces se podría producir un patrón de difracción con los rayos X utilizando los cristales como rejillas, ya que si la longitud de onda de las ondas era del mismo orden de magnitud que la distancia entre las rendijas, se produce un patrón de difracción.

La red cristalina estaría funcionando como rejilla de difracción para los rayos X, así como una rejilla común funciona para la luz visible. Como el fenómeno de difracción se presenta solo en haces que presentan características ondulatorias, entonces se podría resolver la cuestión de la naturaleza ondulatoria de los rayos X, y a la vez, se podría decidir si un cristal tiene una estructura regular y ordenada.

Así, quedaron demostradas dos cosas al mismo tiempo, que la estructura cristalina consiste en una red regular y ordenada, ya que el patrón de difracción muestra regularidad, y en segundo lugar, que los rayos X son ondas. Además, hizo ver que la red cristalina se puede utilizar como rejilla de difracción para los rayos X.

Así, se abrió un camino muy amplio para el estudio de la estructura

microscópica de los cristales. Los rayos X se utilizan en el estudio y análisis de las estructuras de las sustancias cristalinas, ya que tienen una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la separación de los átomos en el cristal.

Ya con el descubrimiento de que los cristales pueden difractar rayos X, se inició una gran actividad en este nuevo campo. En particular, W. L. Bragg, en Inglaterra, desarrolló una explicación alternativa a la de Laue, que resultó ser más sencilla.

Así, usando los patrones de difracción de rayos X en los cristales, se pudieron analizar muchas estructuras cristalinas observando su patrón de difracción, pues éste es como una huella digital ya que si cambia la estructura del patrón de difracción, cambia la estructura del cristal.

### 2.2.1. Ley de Bragg

Un método particularmente sencillo para analizar la dispersión de rayos X a partir de planos paralelos de cristal fue propuesto por William Laurence Bragg en 1912.

Si se consideran dos planos consecutivos de átomos, como se muestra en la figura 2.8, podemos observar que los átomos adyacentes en un sólo plano se dispersarán constructivamente si el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Átomos en planos consecutivos se dispersarán constructivamente a un ángulo  $\theta$  si la diferencia de longitud en la trayectoria de los dos rayos incidentes es un número entero de longitudes de onda,  $n\lambda$ . A partir de la figura 2.8 podemos observar que ocurre interferencia constructiva cuando

$$AB + BC = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

y como  $AB = BC = d \sin \theta$ , se concluye que

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

donde  $n$  es el orden de máximo de intensidad,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo X,  $d$  es la distancia entre planos y  $\theta$  es el ángulo del máximo de intensidad medido desde el primer plano (basándonos en la imagen). Se observa que hay varios máximos a ángulos diferentes para

$d$  y  $\lambda$  fijos, correspondientes a  $n = 1, 2, 3, \dots$ . La ecuación 2.2 se conoce como ecuación de Bragg, y fue utilizada con gran éxito por los Bragg para determinar las posiciones atómicas en los cristales.

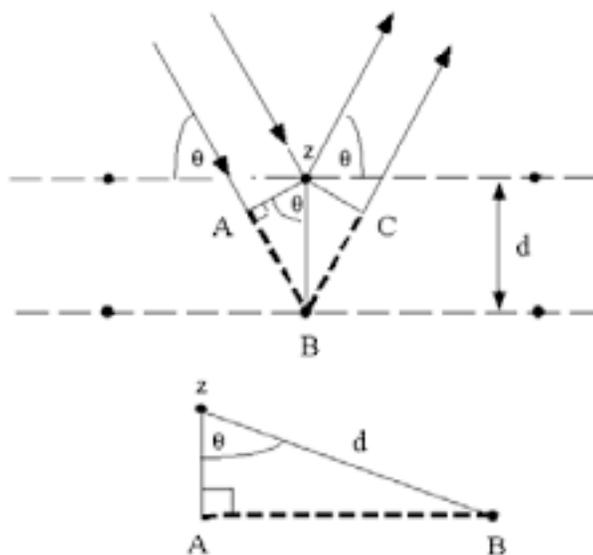


FIGURA 2.8: Dispersión de Bragg de rayos X por planos consecutivos de átomos.

## 2.3. Técnica de refinamiento de Rietveld

Para la caracterización estructural de materiales cristalinos se utiliza la difracción de rayos X, ya que con ésta técnica se puede determinar la estructura de los cristales y se hace el análisis cuantitativo y cualitativo de fases e imperfecciones en la estructura. Pero ésta técnica ha enfrentado problemas para su buen funcionamiento, ya que la identificación de fases existentes en muestras policristalinas presentan picos de difracción que se superponen, ya que tienen la misma distancia interplanar, y por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. Este es el problema que se ha enfrentado y resuelto utilizando la poderosa técnica de refinamiento desarrollada en Australia, en 1964, por el físico holandés Hugo M. Rietveld.

El método de Rietvel se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos desde 1969. Este método se

emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y de difracción de rayos X.

El método de Rietveld fue diseñado originalmente para patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha incrementado el uso en patrones de difracción de rayos X obteniendo muy buenos resultados. Es una herramienta muy poderosa que permite obtener con mucha precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño del cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, etc.

El éxito que ha tenido el método es debido a que su creador, Hugo Rietveld, lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño del cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.).

El método de Rietveld es muy utilizado para determinar la estructura cristalina en muestras policristalinas. Se requiere un patrón de difracción, sea este de rayos X o de neutrones, que junto a la aplicación del método, permite resolver la estructura cristalina al nivel de encontrar las posiciones atómicas en la celda unitaria del cristal.

Actualmente el método de Rietveld proporciona nuevas e importantes posibilidades a la alternativa policristalina. La difracción de policristales utilizando el método de Rietveld conduce en la actualidad a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos.

Para realizar un refinamiento con el método de Rietveld se comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en computadora del patrón de difracción que este material produce en un experimento de difracción policristalina.

Una vez comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un proceso de variaciones sistemáticas en los parámetros de la muestra y del experimento, y se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta que se logra que el patrón simulado se parezca lo más posible al experimental.

## 2.4. Microscopía electrónica de barrido

El conjunto de técnicas de microscopía electrónica tienen como objeto la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. El microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos, con una longitud de onda de 0.5 aproximadamente, que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el microscopio electrónico se pueden obtener electrones acelerados con longitud de onda asociada bastante menor de  $1\text{\AA}$ , por lo tanto, se puede obtener resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Además de usarse para difracción e imagen, el microscopio electrónico tiene otros usos.

Para el desarrollo de este trabajo se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés "Scanning Electron Microscopy"). Esta técnica es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Fue Manfred von Ardenne quien inventó el microscopio electrónico de barrido en 1937, que consistía en un haz de electrones que barría la superficie de la muestra a analizar, que en respuesta reemitía algunas partículas. Estas partículas son analizadas por los diferentes sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie [5].

Los electrones que son emitidos desde la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar la emisión de electrones la muestra se metaliza, esto quiere decir que se cubre de una

pequeña capa de un metal conductor como el oro, pero hay que resaltar que en este trabajo no se ha realizado el proceso de recubrimiento con un metal. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta de aproximadamente  $20\text{\AA}$  que puede barrer la superficie al hacerlo incidir por bobinas adecuadas.

Los electrones emitidos de la muestra son detectados, y la imagen muestra la intensidad de estos electrones emitidos por las diferentes partes de la muestra. Podemos ver un esquema del microscopio electrónico de barrido en la figura 5.1.

### Microscopio electrónico de barrido (MEB)

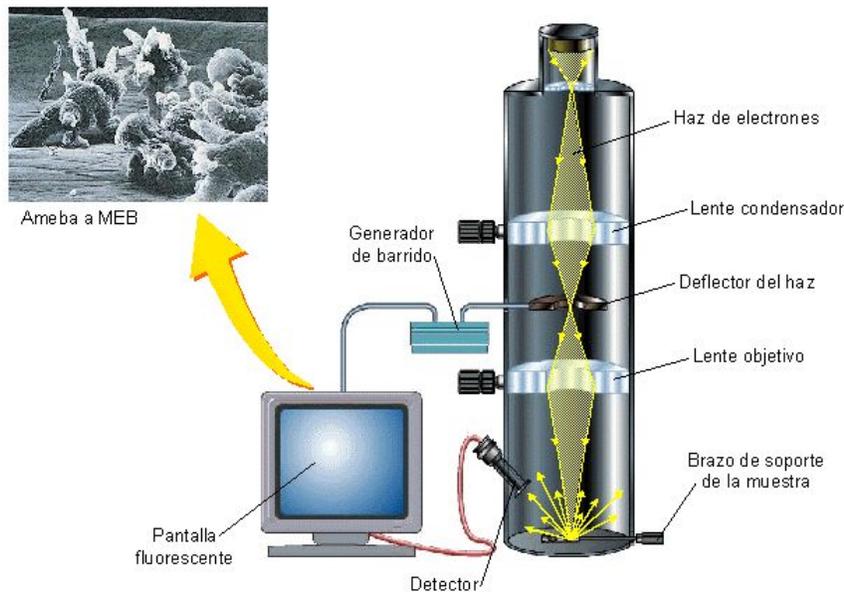


FIGURA 2.9: Esquema de microscopio electrónico de barrido.

Se llevó a cabo el estudio de la microestructura por medio de microscopía electrónica, con el propósito de conocer la porosidad, el tamaño de partícula y su morfología.

Se han obtenido imágenes de la estructura de la muestra que se ha analizado ( $YFeO_3$ ), como podemos observar en las siguientes figuras

del capítulo Resultados y conclusiones"tomadas utilizando el microscopio electrónico, y se pueden ver los cambios en la estructura del material sacando algunas conclusiones en función de esto.



# Capítulo 3

## Método de combustión

### 3.1. Introducción

Para los científicos que estudian los materiales ha sido atractivo el estudio de los óxidos metálicos debido a sus propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas y catalíticas, que hacen de estos materiales aptos para ser utilizados en el desarrollo de la tecnología. Óxidos ferroeléctricos y dieléctricos con estructura perovskita, son utilizados para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Óxidos de hierro ferromagnéticos, como el  $Fe_3O_4$ , y las hexaferritas (ferritas hexagonales) son materiales utilizados para el almacenamiento y transmisión de datos. Las propiedades físicas de los óxidos tipo perovskita, como ópticas, magnéticas, eléctricas, electrónicas, varían con su composición. Por ejemplo, el  $LaNiO_3$  es un óxido metálico, mientras que el  $LaMnO_3$  es un aislante de óxido antiferromagnético. Y si se sustituye el ion  $La$  por  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ , o  $Pb$ , este se hace un metal ferromagnético.

Unos de los retos a los que los investigadores de materiales se enfrentan en la actualidad es la síntesis de los materiales con la estructura, composición y propiedades deseadas para aplicaciones específicas. La síntesis de los materiales requiere conocimiento de la química en los cristales, además de termodinámica, equilibrio de fases, y la cinética de la reacción. Las propiedades fisicoquímicas de muchos materiales son determinadas dependiendo del método de sintetización. Seleccionar la ruta por la cual el material será sintetizado es esencial para el control de la composición, estructura y morfología de cierto material sometido a estudio. Por ejemplo, la hexaferrita de bario ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) puede ser utilizada como un magneto permanente o como un medio de grabación,

dependiendo de la morfología del compuesto, que depende de la ruta de de preparación.

Los materiales de óxido son usualmente preparados por el método de estado sólido, es decir, ya sea por el método cerámico o por precipitación de la solución y posteriormente descomposición. Una gran variedad de materiales de óxido son preparados por el método cerámico convencional. Esto implica la mezcla de óxidos metálicos, carbonatos, etc., molienda y su tratamiento térmico. Estos métodos son utilizados en los laboratorios y también a escala industrial. Sin embargo, existe una gran demanda por nuevas rutas de síntesis de materiales de óxido que pongan en evidencia un mayor número de propiedades en comparación con los métodos convencionales. La necesidad de rutas alternativas para la síntesis de materiales ha surgido debido a los siguientes problemas.

- Inhomogeneidad de los productos obtenidos por los métodos cerámicos.
- Incorporación de impurezas.
- Tosquedad de las partículas obtenidas.

Las rutas de preparación de los materiales han ido incrementando, siendo éstos utilizados en la preparación de una gran variedad de óxidos. La síntesis de autopropagación a alta temperatura (SHS por sus siglas en inglés), es un método contemporáneo, siendo éste un método sencillo, rápido y económico, por lo que es factible preparar muestras utilizándolo.

## 3.2. Método

La síntesis de combustión es conocida como síntesis de autopropagación a alta temperatura (SHS por sus siglas en inglés). Es un método que ha sido desarrollado como una ruta alternativa a la síntesis por el método tradicional, que es el método cerámico[1]. Este método utiliza reacciones altamente exotérmicas para mantener una temperatura de autopropagación y ha sido utilizada para preparar gran cantidad de materiales

incluyendo boruros, nitruros, cerámicos, óxidos e intermetálicos. El método es rápido, y económico, además de que genera productos con alto grado de pureza, y es por esto que ha sido propuesto para su aplicación a escala comercial. Los reactivos en la combustión pueden ser sales en forma de nitratos, ya que estos permiten llevar a cabo la combustión en solución acuosa. Por medio de una fuente de calor, como una plancha caliente, puede ser iniciada la ignición. Una vez encendido, la reacción se propaga como una ola, que es llamada ola de síntesis, a través de la mezcla, y la evolución de productos gaseosos durante el proceso disipa el calor de combustión, limitando el aumento de la temperatura, de esta forma reduciendo la posibilidad de tener sintetizaciones parciales locales entre las primeras partículas formadas.

Para generar la combustión se necesita oxígeno, combustible y la temperatura adecuada. Estos tres elementos conforman el triángulo del fuego, como podemos observar en la figura 3.1.



FIGURA 3.1: Triángulo del fuego

El proceso hace uso de una reacción química de óxido-reducción entre un oxidante y un combustible. Todas las reacciones de síntesis de autopropagación a alta temperatura son reacciones químicas de óxido-reducción, sin embargo, no todas las reacciones de óxido-reducción necesitan ser reacciones SHS. Para que la reacción sea de autopropagación el calor involucrado debe ser más que el calor requerido para iniciar

la combustión. La definición de oxidación es la adición de oxígeno u otro elemento electronegativo (no metal), y la reducción se define como la adición de hidrógeno u otro elemento electropositivo (metal). El término combustión cubre llamas (fase gaseosa), arder sin llamas (fase sólida), y reacciones explosivas. La combustión puede ser lineal o de volumen. La combustión lineal se presenta cuando la superficie ardiendo retrocede desde la capa superior a las capas inferiores, mientras que en la combustión de volumen, toda la reacción está en llamas.

El proceso SHS ha sido utilizado para preparar un gran número de materiales de óxido, que son utilizados tecnológicamente, y materiales no oxidados por una reacción de estado sólido entre los metales correspondientes y los no metales.

## Capítulo 4

### $YFeO_3$ , propiedades generales

El  $YFeO_3$  es un óxido que se caracterizó por primera vez en 1956 [6] y fue revisado en 1958 [7] y 1965 [8]. La estructura cristalina corresponde a una perovskita ortorrómbica distorsionada, como se puede ver en la figura 4.1, con parámetros de red  $a=5.594(2)\text{\AA}$ ,  $b=7.601(2)\text{\AA}$  y  $c=5.281(3)\text{\AA}$ . El grupo espacial es  $Pnma$ , si bien se puede usar el  $Pbnm$ , ambos con cuatro unidades moleculares por celda unitaria (ver figura 4.1). Cada uno de los iones  $Fe^{3+}$  en el cristal está rodeado por seis oxígenos formando un octaedro (8 caras, 6 vértices),  $O_1$  en la base y  $O_2$  en los vértices. Estructuralmente el  $YFeO_3$  recuerda al  $CaTiO_3$  pero con una estructura modificada por cierta inclinación [9] que pasa de  $90^\circ$  a  $87.88^\circ$  en el  $O_2 - Fe - O_1$  en el octaedro [10].

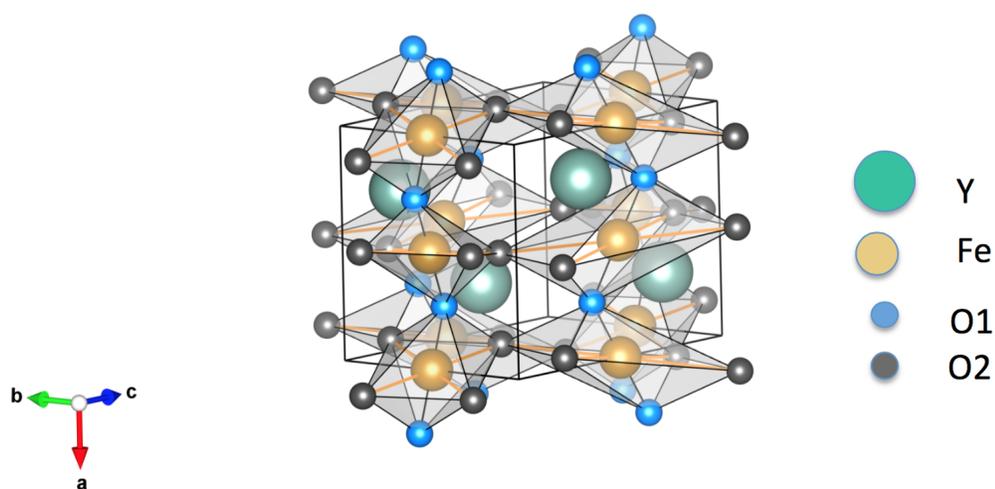


FIGURA 4.1: Estructura del  $YFeO_3$ .

Algunos autores observan una estructura hexagonal en la síntesis por combustión utilizando glicina como carburante [11], combinando las temperaturas de calcinado. El  $YFeO_3$  ortorrómbico es esencialmente antiferromagnético cantedo, con una temperatura de Neel ( $T_N$ ) de 644K [12], el cantedo produce un antiferromagnetismo débil. Así, este material se convierte en antiferromagnético pero con ferromagnetismo débil. El catión Y es diamagnético, tiene sus capas llenas, pero estos efectos los despreciamos para evaluar la naturaleza de las interacciones magnéticas, y por lo tanto la susceptibilidad magnética es debida solo a los cationes  $Fe^{3+}$  con  $S=5/2$ .

Medidas magnéticas establecen que el ferromagnetismo débil del  $YFeO_3$ , con su momento neto en la dirección  $z$  resulta de un cantedo de los espines atribuido a una interacción de *superexchange* antisimétrica de Dzialoshinski-Moriya [13].

El  $YFeO_3$  presenta también una fase ferroeléctrica con una temperatura de Curie de 420K [14] arriba de la cual el material se vuelve paraeléctrico. Ciertos autores piensan que la ferroelectricidad también es debida a una interacción de D-M, otros la atribuyen a un carácter no centrosimétrico[15].

## Capítulo 5

# Desarrollo experimental

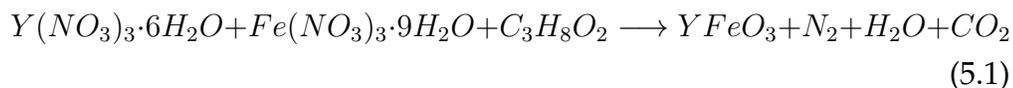
### 5.1. Preparación de las muestras

Para todos los compuestos sintetizados por el método de combustión es necesario hacerle un tratamiento térmico, es decir, someterlos dentro de un horno o mufla a temperaturas de recocido, esto con el fin de obtener la fase buscada lo más libre de impurezas posible.

En particular nos enfocamos en la ortoferrita  $YFeO_3$ , existiendo trabajos en los que esta muestra es obtenida utilizando glicina como carburante, en la cual se pueden obtener dos fases, la hexagonal y la ortorrómbica, dependiendo de la cantidad de glicina utilizada y de las temperaturas de recocido a las que se somete la muestra [16].

En nuestro trabajo utilizamos como carburante el metoxietanol-2, el cual ha dado muy buenos resultados para estos compuestos.

Para hacer la preparación de las muestras de  $YFeO_3$  se inició haciendo la estequiometría para cinco gramos de masa combinando los materiales referentes a la siguiente ecuación química:



obteniendo experimentalmente la muestra deseada. Se colocó cada reactivo en agua destilada (10ml de agua destilada por cada reactivo), y se adicionó 10ml de metoxietanol por cada gramo de reactivo. Después de esto, la muestra completa se pone en un agitador magnético a una temperatura de  $90^\circ C$  por una hora. Se saca el imán agitador y se aumenta la temperatura a  $120^\circ C$  hasta que se consume toda el agua y

se inicia un burbujeo prelude de la ignición. Posteriormente el material es sometido a una molienda en un mortero, esto para homogeneizar la muestra, eliminando los grumos y obteniendo un polvo. Se obtuvo en total una masa de 4,616g de la muestra.

## 5.2. Tratamiento térmico, difracción de rayos X y microscopía electrónica

Una vez sintetizada la muestra por el método de combustión, obteniendo los 4.16 gramos ya mencionados, se comienza el tratamiento térmico, seguido de difracción de rayos X y microscopía electrónica, para la muestra con sus correspondientes temperaturas en el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico se realizó en el equipo GSL1100X del departamento de física de la Universidad de Sonora, equipo mostrado en la figura 5.1.



FIGURA 5.1: Microscopio electrónico de barrido JSM-7800F

La difracción de rayos X se llevó a cabo en dos equipos diferentes. Las tres primeras mediciones se realizaron con el mismo difractómetro,

el Bruker axs D8 Advance con fuente cobre. Las muestras de temperaturas de 1200°C y 1300°C se sometieron a difracción de rayos X en el equipo Siemens D500, con fuente de cobalto y filtro de hierro.

La microscopía electrónica se realizó con el equipo marca Jeol modelo JSM-7800F, mostrado en la figura 5.2 colocando las muestras sintetizadas de  $YFeO_3$  sobre una cinta carbono.



FIGURA 5.2: Microscopio electrónico de barrido JSM-7800F

Primeramente se somete a calcinado la muestra completa, en un horno con una atmósfera de aire, a una temperatura de 300°C, por un tiempo

de 5 horas. Seguido de esto se retira una quinta parte de la muestra, para realizar con esta difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Al resto de la muestra se le somete a calcinado, a una temperatura de 600°C durante 5 horas. Vuelve a retirar otra quinta parte de la muestra original, para ser sometida a difracción de rayos X y a microscopía electrónica.

Las tres quintas partes de la muestra original fueron sometidas a calcinado de una temperatura de 900°C, durante 5 horas. Después del calcinado se retira otra quinta parte de la muestra original.

Se hace lo mismo con las dos quintas partes de la muestra sobrantes, pero ahora con una temperatura de calcinado de 1200°C. Se retira otra quinta parte y se somete a difracción de rayos X y microscopía electrónica para hacer su análisis.

La última quinta parte de la muestra original se sometió a tratamiento térmico con una temperatura de 1300°C, durante 6 horas.

## Capítulo 6

### Resultados e interpretación

Como se ha mencionado durante este trabajo, el objetivo, una vez sintetizado el  $YFeO_3$ , es hacer el análisis de su evolución con el tratamiento térmico utilizando las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, técnicas ya descritas anteriormente. En este capítulo se presenta los resultados del análisis de dichas técnicas, así como sus interpretaciones para sacar conclusiones.

Primeramente se presentan los patrones de difracción correspondientes a sus temperaturas que se obtuvieron de las muestras, como se observa en la figura 6.1.

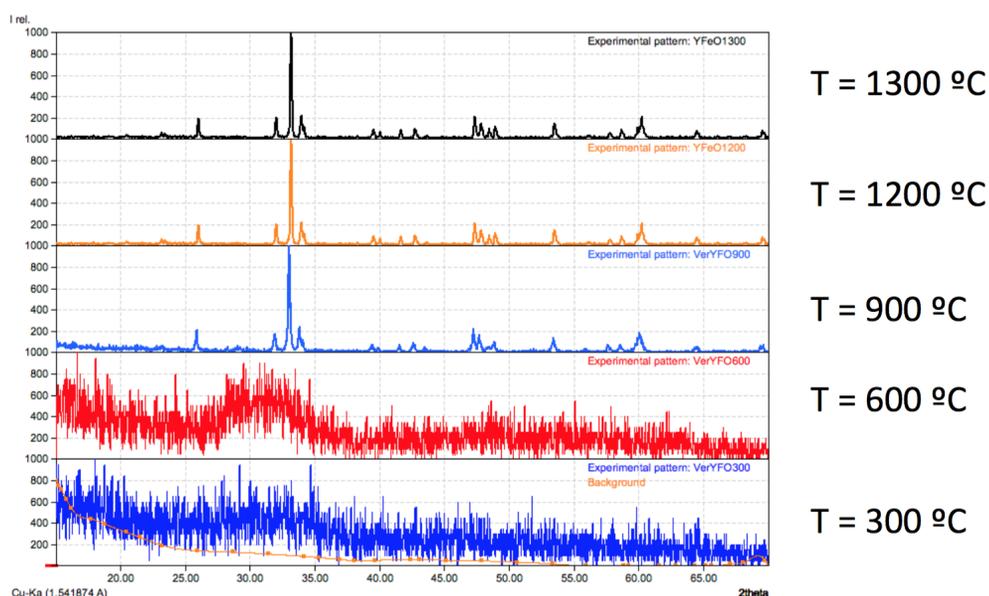


FIGURA 6.1: Comparación de patrones de difracción de la muestra sometida a tratamiento térmico.

Podemos observar claramente la evolución de la muestra en los patrones de difracción de la figura 6.1. Se ve que el material tiene una estructura a partir de una temperatura de 900°C.

Para analizar detalladamente este proceso, se presentarán a continuación los cinco casos, cada patrón de difracción por separado con su respectiva imagen de microscopía electrónica.

- **Caso 1:** Para el primer caso, en el que el tratamiento térmico se hace con una temperatura de 300°C, tenemos el patrón de difracción en la figura 6.2.

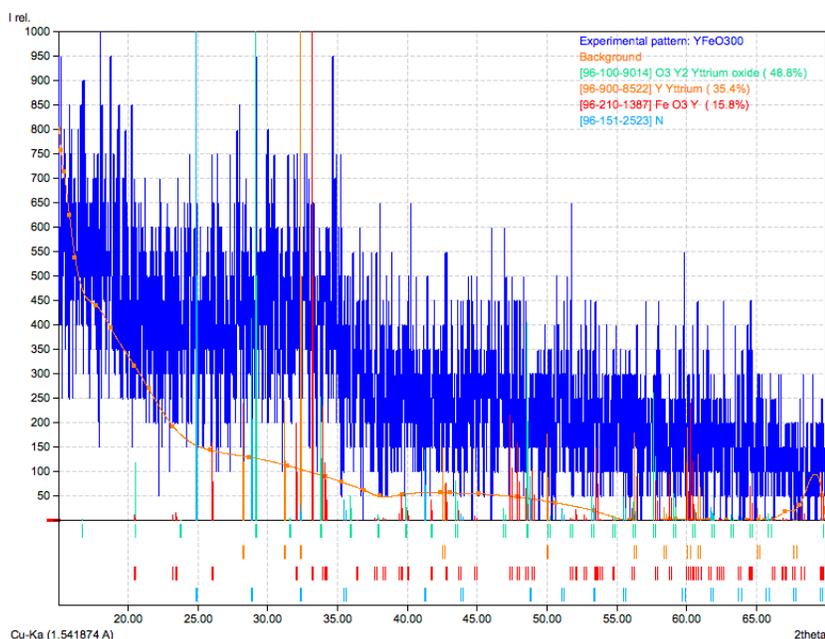


FIGURA 6.2: Patrón de difracción de la muestra a 300°C.

Si observamos en la parte superior derecha de la figura 6.2 vemos las etiquetas coloreadas que nos dicen el porcentaje que se tiene del total del compuesto correspondiente. Tenemos que a 300°C se forma  $Y_2O_3$  en un 48.8%,  $Y$  en un 35.4% y el  $YFeO_3$ , que es el compuesto bajo estudio, se forma en un 15.8%. Lo que tenemos de  $YFeO_3$  es muy poco, por lo que hace falta tratamiento térmico en la muestra. Se ve que el compuesto carece de alguna estructura, pues los porcentajes mostrados son bajos. Esto puede deberse

a que la muestra tiene impurezas y deben eliminarse con temperaturas más altas.

En la figura 6.3 observamos la imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra sometida a 300°C.

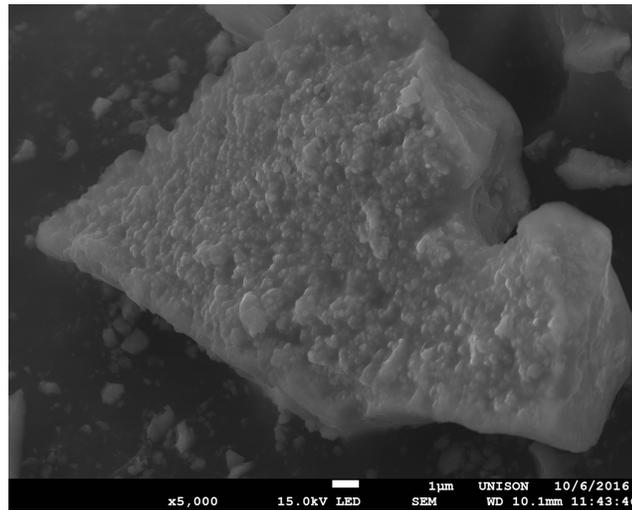


FIGURA 6.3: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 300°C.

Podemos ver directamente en la imagen 6.3 que la morfología de la muestra no está aún definida, pues no hay forma y se ve un grupo grande sin porosidad. Se espera eventualmente la porosidad ya que los materiales sintetizados por el método de combustión presentan esta característica.

- **Caso 2:** Para el caso en el que el tratamiento térmico se llevó a cabo con una temperatura de 600°C se obtuvo el patrón de difracción mostrado en la figura 6.4

En este caso, tenemos para el  $Y_2O_3$  un 69%, que es un aumento notable si vemos el caso anterior. Para el  $YFeO_3$  se tiene un 23.8%, por lo que vemos que comienza tener estructura nuestro material

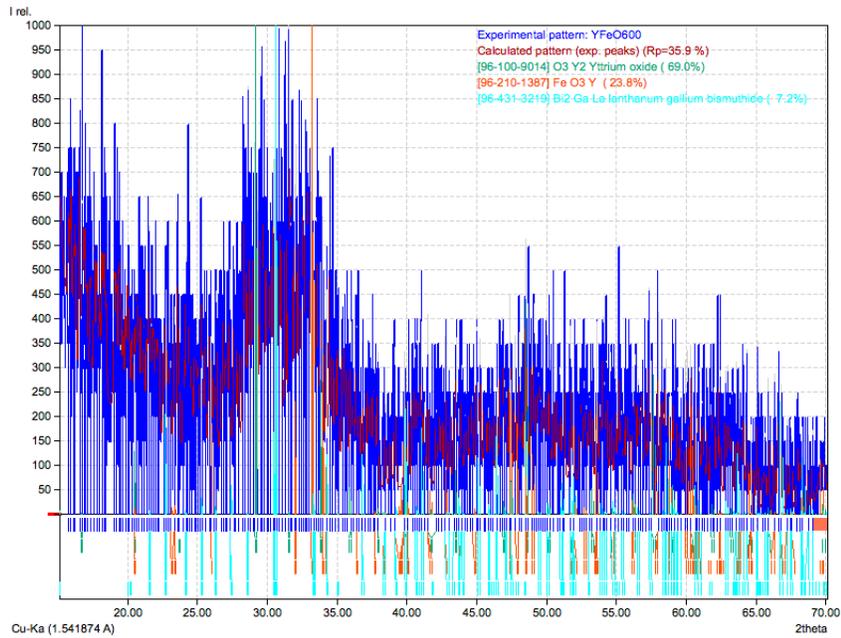


FIGURA 6.4: Patrón de difracción de la muestra a 600°C.

y hay una disminución en las impurezas, pues ha aumentado el porcentaje de este material en la muestra.

En la figura 6.5 observamos la imagen obtenida en la microscopía electrónica de barrido para el caso en que la muestra es sometida a un tratamiento térmico de 600°C.

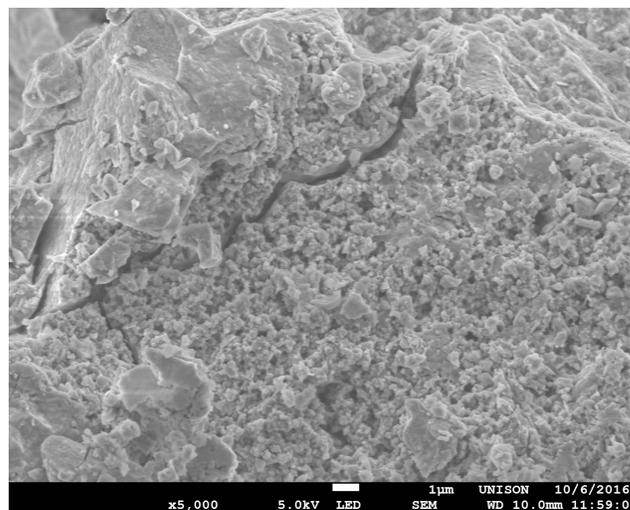


FIGURA 6.5: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 600°C.

En este caso, al igual que el anterior, se observa que la muestra no tiene morfología definida, pero ya existe un cambio, pues comienza a notarse la porosidad.

- **Caso 3:** En el caso de la temperatura de 900°C se obtuvo el patrón de difracción de la figura 6.6.

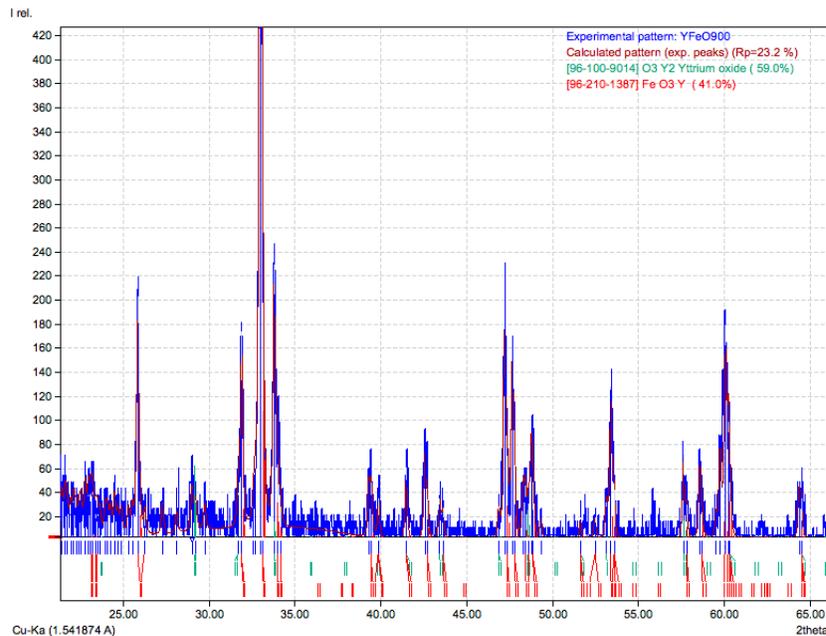


FIGURA 6.6: Patrón de difracción de la muestra a 900°C.

En este caso vemos un cambio drástico en función con el patrón de difracción anterior, pues se ve que el material tiene ya una estructura. Tenemos  $Y_2O_3$  en un 59 %, y el  $YFeO_3$  en un 41 %. Hasta este punto el método va por buen camino, pues la muestra que deseamos obtener va aumentando su porcentaje.

En la figura 6.7 observamos la imagen de la microscopía electrónica de barrido del material a 900°C.

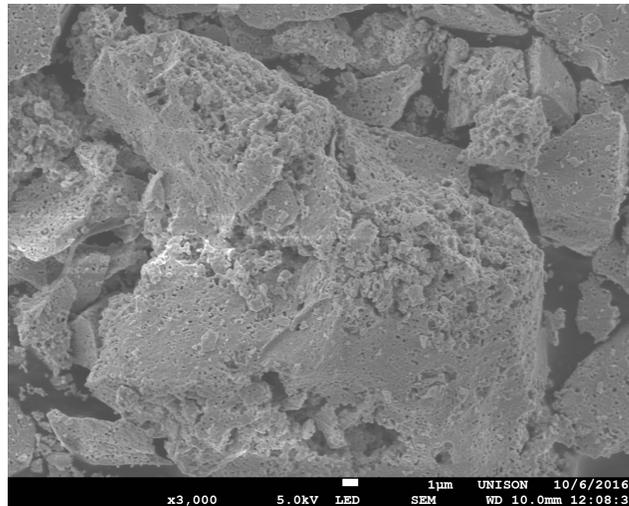


FIGURA 6.7: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 900°C.

De la imagen vemos que existe una porosidad general, y se han formado distintas piedras del material. Ya se observa una morfología definida (ver figura 6.6).

- **Caso 4:** Para el caso en el que el tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 1200°C se obtuvo el patrón de difracción mostrado en la figura 6.8.

En este caso se tiene un 92.3% de  $YFeO_3$ , un alto porcentaje de pureza para la muestra bajo estudio. Y se tiene un 7.7% de  $Y_2O_3$ , porcentaje bajo, pues el  $YFeO_3$  se vuelve cada vez más puro.

En la figura 6.9 observamos la imagen de la microscopía electrónica de barrido del material a 1200°C.

Se puede observar en la imagen que el material está creciendo, pues se nota un crecimiento en los granos, siendo estos trozos pequeños que forman trozos más grandes al unirse.

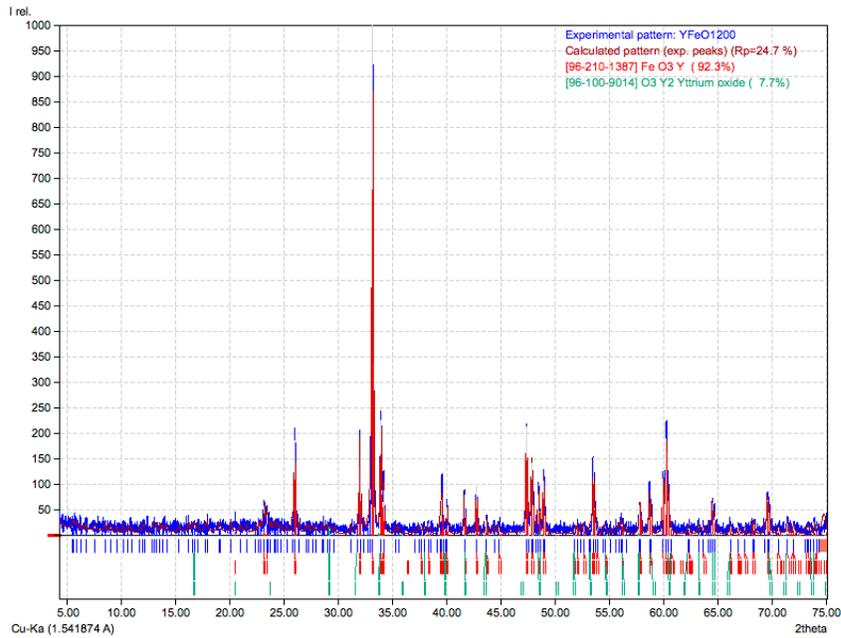


FIGURA 6.8: Patrón de difracción de la muestra a 1200°C.

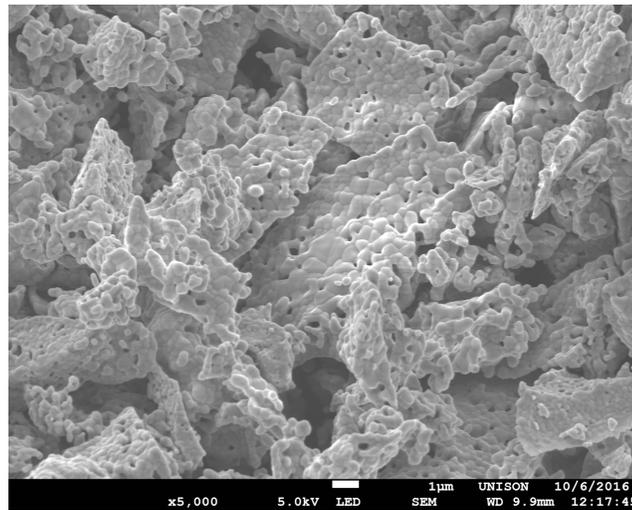


FIGURA 6.9: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 1200°C.

- **Caso 5:** Por último, tenemos el caso en el que el tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 1300°C, como se muestra en la figura 6.10.

Observamos en este patrón de difracción una clara estructura casi

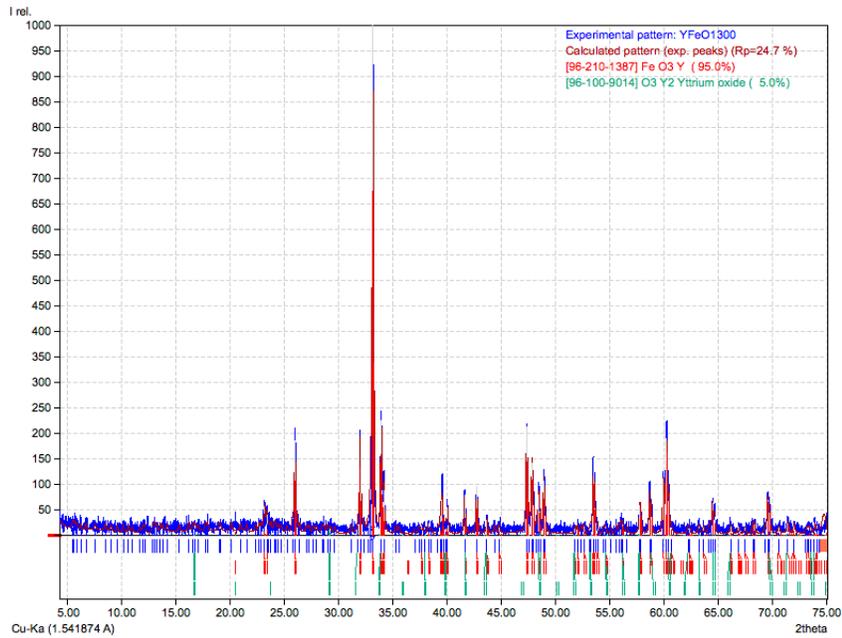


FIGURA 6.10: Patrón de difracción de la muestra a 1300°C.

libre de impurezas, pues tenemos  $YFeO_3$  en un 95 %, un porcentaje bastante alto de pureza, y por otra parte, tenemos un 5 % de  $Y_2O_3$ .

En la figura 6.11 observamos la imagen de la microscopía electrónica de barrido del material a 1200°C.

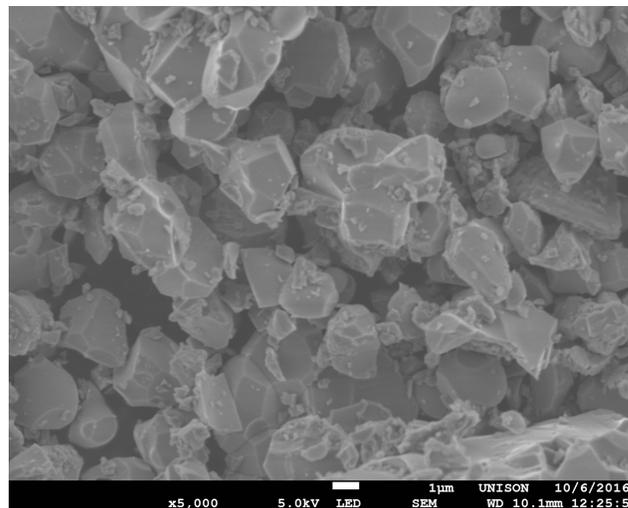


FIGURA 6.11: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra a 1300°C.

Podemos observar en la imagen que existen ya cristales con un buen tamaño, con caras definidas. Los granos que aparecieron en las imágenes anteriores se fundieron en cristales más grandes.

Después de hacer el análisis de difracción de rayos X y observar las imágenes de microscopía electrónica, se hace el refinamiento usando la técnica de Rietveld, obteniendo los resultados que arroja la figura 6.12.

X(%)	Referencia*	900 °C	1200 °C	1300 °C
<i>a</i> (Å)	5,5877	5,5981	5,5836	5,5836
<i>b</i> (Å)	7,5951	7,6208	7,5923	7,5923
<i>c</i> (Å)	5,2743	5,2934	5,274	5,2740
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	223,84			
$\chi^2$ (%)	patrón	0,95	1,37	1,37
<i>R<sub>w</sub></i> (%)	96-210-1387	41,7	46,69	46,00
POSICIONES ATÓMICAS				
	96-210-1387			
Y1(x,y,z)	(-0.018, 0.069, 0.250)	(-0.0170, 0.0654, 0.2500)	(-0.018, 0.0689, 0.2500)	(-0.0170, 0.0652, 0.2500)
Fe1(x,y,z)	(0.000, 0.500, 0.000)	(0.0000, 0.5000, 0.0000)	(0.0000, 0.5000, 0.000)	(0.0000, 0.5000, 0.000)
O1(x,y,z)	(-0.110, 0.460, 0.250)	(0.0991, 0.4619, 0.2500)	(0.1065, 0.4601, 0.2500)	(0.1055, 0.4631, 0.2500)
O2(x,y,z)	(-0.305, 0.308, 0.057)	(-0.3047, 0.3000, 0.0547)	(-0.3039, 0.2992, 0.0560)	(-0.3064, 0.2977, 0.0556)

FIGURA 6.12: Resultados del refinamiento usando la técnica de Rietveld.

Comparamos los parámetros de red de nuestro material obtenidos con el refinamiento con datos reportados en la literatura (la referencia aparece marcada con \*). Se observa que los parámetros que se obtuvieron son muy parecidos a los ya reportados, por lo que se dice que se obtuvo el material deseado con la estructura que se esperaba.

Se obtienen  $\chi^2$  (%) y *R<sub>w</sub>* (%), datos que arroja el programa Maud para poder medir la autenticidad del refinamiento. Se considera un buen refinamiento con  $\chi^2$  (%) por debajo de 3, y un *R<sub>w</sub>* (%) menor que 30.

En la parte de abajo de la tabla vemos las posiciones atómicas obtenidas, ya hecho el refinamiento. Se puede observar el parecido con la referencia de casa una de las temperaturas de calcinado.



## Capítulo 7

### Conclusiones

Después de todo este análisis se puede concluir que obtuvimos el material  $YFeO_3$  sintetizado por el método de combustión, con un alto grado de pureza, y así este material multifuncional puede seguir bajo estudios de otras características para llegar a ser utilizado para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

El método llevado a cabo es económico y sencillo, por lo que presentamos esta ruta alternativa para la sintetización del  $YFeO_3$  en particular, pues sus interesantes características lo hacen candidato para el desarrollo de nuevas tecnologías.

Se ha observado la obtención de la estructura deseada, así como los parámetros de red, que son muy parecidos a los que se presentan en la referencia utilizada.

En las posiciones atómicas se observa que, efectivamente, existe una inclinación en la estructura del  $YFeO_3$ , la que es causante del ferromagnetismo débil que este compuesto presenta, haciendo del material apto para aplicaciones tecnológicas.



# Bibliografía

- [1] [15] MINGYU SHANG, CHENYANG, TINGSONG SANG, LIN YUAN, LEI GE, HONGMING YUAN Y SHOUHUA FENG, "The multiferroic perovskite  $YFeO_3$ ", *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) 062903.
- [2] J. W. ANTHONY , "Handbook of Mineralogy, Society", ed. by J. W. Anthony et al., Mineral Data Publishing, 2003.
- [3] DANIEL KHOMSKII , "Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects", *Physics*, 2 2009.
- [4] [https://es.wikipedia.org/wiki/Temperatura\\_de\\_Curie](https://es.wikipedia.org/wiki/Temperatura_de_Curie)
- [5] A. DURAN y E. VERDIN, et al., *Mater Chemistry Physics* 133 (2012), 1011.
- [6] GELLER S. y WOOD E. A., *Acta Crystallographica*, 9, 563-568, 1956.
- [7] GELLER S., *Acta Crystallographica*, 11, 565-566, 1958.
- [8] P. COPPENS y M. EIBSCHUTZ, *Acta Crystallographica*, 19, 524-531, 1965.
- [9] R. H. BUTTNER y E. N. MASLEN, *Acta Crystallographica*, B48 (1992) 644.
- [10] D. DU BOULAY y , *Acta Crystallographica*, B51 (1995), 921-929.
- [11] DIEGO M. GIL et al., *J Therm Anal Calorim*, 103 (2011) 889-896.
- [12] MAITI R. J. MAGN y YING L. H, *Solid State Commun*, (2009, 2010), 321,3274 ; 150,1074.
- [13] I. DZIALOSHINSKI, "Solids", *J, Phys. Chem.*, 4 (1958) 241.
- [14] T. MORIYA *Phys. Rev.* 120 (1960) 91.

[15] *Mater Chemistry Physics*, 133(2012), 1011

[16] LIN WU J. , *Solid State Chemistry*, 177 (2004), 3666.