

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL YCrO_3 PREPARADO
POR REACCIÓN DE COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

**ELABORADO POR
ALEJANDRO APOLINARIO HUAMÁN SÁNCHEZ**

**ASESOR
DR. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA**

LIMA - 2017

DEDICATORIA

Dedico este Trabajo de Tesis a todas las personas que me apoyaron en el desarrollo y la realización de este proyecto de tesis quienes fueron de mucha importancia tanto por los conocimientos que me brindaron como por el soporte emocional que me dieron para poder terminar este proyecto.

A los profesores de la FIIS – UNI (Área Básica) quienes por su insistencia me indujeron en hacer la tesis de la licenciatura. Pero no debo dejar de mencionar a dos personas muy especiales que son el Dr. Héctor Loro y al Dr. Antonio Lazo que por sus consejos, asesoría y su apoyo en cada momento se pudo culminar.

AGRADECIMIENTO

Tengo que agradecer en primer lugar a la FIIS – UNI (Instituto de Investigación) que estuvo a cargo del Dr. Luis Acuña Pinaud , porque gracias al apoyo económico del Instituto se pudo realizar el proyecto.

A la facultad de ciencias que a través de la Dra. Carmen Eyzaguirre se pudo implementar un pequeño laboratorio que dio lugar a la realización del proyecto.

A mi asesor de tesis Dr. Antonio Lazo, quien durante todo este tiempo me ha guiado el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Héctor Loro por sus consejos, su asesoría y por todo el tiempo que se ha dedicado en culminar este proyecto.

A la Universidad Federal de Goiania, BRASIL, donde se realizaron los experimentos de DRX y TEM.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Estructura cúbica ideal de la perovskita. (a) Celda unitaria, cuando el átomo A está en coordinación dodecaédrica con aniones X y (b) Celda unitaria cuando el átomo M en coordinación octaédrica MX_6 con aniones X [LAZO14]. 4
- Figura 1.2.** (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del $YCrO_3$ con los cationes de Y^{3+} e Cr^{3+} y anión O^{2-} , figura adaptada de [ZIEL69b], (b) Celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación, formados por iones oxígenos color rojo alrededor de los iones Cr^{3+} color verde los iones Y^{3+} son mostrados como esferas color violeta) [LAZO14]. 5
- Figura 1.3.** Diagrama simple de la magnetización resultante para materiales anti-ferromagnéticos (a) Antiferromagnetismo, (b) Antiferromagnetismo inclinado y (c) Antiferromagnetismo inclinado Tipo G [LING00]. 6
- Figura 1.4.** Celda unitaria del $YCrO_3$ mostrando las orientaciones de los espines del Cr^{3+} que son responsables por el ferromagnetismo debajo de TN [ZIEL69b, NAIR13] 7
- Figura 2.1.** Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar $YCrO_3$ por combustión en solución [HUAM15]. 11
- Figura 2.2.** Difractómetro del “Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, UFG Goiânia_Brasil donde se hicieron los análisis de rayos X. 12
- Figura 2.3.** Partes principales del equipo microscopio electrónico de transmisión MET, JEOL JEM-2100, se muestra las partes: (a) el cañón de electrones, (b) la cámara para portamuestra, (c) el visor, (d) el control de magnificación, (e) el control de foco, (f) el sistema de vacío y (g) fuente de alimentación. 13
- Figura 3.1.** (a) horno (b) horno y controlador 20
- Figura 3.2.** Crisol en la parte inferior del horno 20
- Figura 3.3.** Sistema de evacuación de gases: (a) cámara y tubo corrugado de evacuación (b) Cámara y controlador de temperatura. 21
- Figura 3.4.** (a) Balanza digital de 3 decimales, (b) Agitador magnético 21
- Figura 4.1.** Desecador con nitratos al vacío 22

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

ABSTRACT

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1. Revisión Bibliográfica de artículos del YCrO_3 .	1
1.1.1. La Estructura de la Perovskita.	2
1.1.2. Estructura cristalina, propiedades del YCrO_3 y métodos de síntesis	4
1.2. Trabajos publicados sobre YCrO_3 policristalino puro y dopado	5
1.3. Propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas del YCrO_3 .	6
1.4. Objetivos generales y específicos de la Tesis.	8
1.5. La metodología	8

CAPÍTULO 2: Método de Combustión y Materiales

2.1. Método de síntesis por combustión en solución (CS).	10
2.2. Técnica de difracción de rayos X.	11
2.3. Técnica de microscopia electrónica de transmisión.	12
2.4. Método de Rietveld	13

CAPÍTULO 3: Horno y sistema de evacuación de gases de combustión

3.1. Horno de Síntesis.	19
3.2. Sistema de evacuación de gases.	20

CAPÍTULO 4: Preparación, caracterización estructural y morfológica del YCrO_3 .

4.1. Método de pesaje de nitratos higroscópicos	22
4.2. Síntesis del YCrO_3 por el método de Combustión en Solución.	24
4.3. Caracterización estructural del YCrO_3 por Difracción de rayos X.	27
4.4. Ajuste Rietveld del YCrO_3	31
4.5. Caracterización morfológica del YCrO_3	37

CAPÍTULO 5: Conclusiones y Trabajos futuros 41

BIBLIOGRAFIA	42
--------------	----

Figura 4.2. Secuencia de la combustión de los nitratos precursores	25
Figura 4.3. Muestra de YCrO_3 obtenida luego de la combustión.	26
Figura 4.4. Imagen TEM, insertada dentro del Espectro de difracción de rayos X de la muestra de YCrO_3 sin tratamiento térmico.	28
Figura 4.5. Espectro XRD del YCrO_3 obtenido por el método de combustión	30
Figura 4.6. Espectro XRD del YCrO_3 observado, calculado y su diferencia.	34
Figura 4.7. Segmento del espectro XRD del YCrO_3 observado y calculado entre 20° y 27° .	35
Figura 4.8. Segmento del espectro XRD YCrO_3 observado y calculado entre 32° y 35° .	36
Figura 4.9. a) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico.	37
Figura 4.9. b) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico.	38
Figura 4.9. c) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico.	38
Figura 4.9. d) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico.	39
Figura 4.10. Histograma que muestra que el tamaño más frecuente de las partículas es alrededor de 100nm	40

INDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Cantidades en gramos, de nitratos de itrio, cromo y urea usadas para sintetizar 0,945 gramos de YCrO_3 por combustión con $\pm 0.001\text{g}$.	26
Tabla 4.2. Secuencia de ajuste de los parámetros para el refinamiento de Rietveld.	32
Tabla 4.3. Parámetros estructurales de red refinados, posiciones atómicas fraccionales y densidad del YCrO_3 obtenidos a partir de los datos del XRD. Grupo espacial Pnma .: 4c (x,1/4,z), 4b (0,0,1/2) y 8d (x,y,z).	33
Tabla 4.4. Tamaño de partículas en nanómetros	40

RESUMEN

En esta tesis, uno de los métodos para sintetizar YCrO_3 , el método de combustión en solución, el cual fue seleccionado por su simplicidad y por permitir obtener cantidades significativas del material.

También presentamos la caracterización estructural de YCrO_3 por difracción de rayos X (XRD) y su caracterización morfológica por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La mezcla de precursores de nitrato se disolvió en agua junto con urea y se aplicó un calentamiento gradual a la solución hasta alcanzar la temperatura de 390°C . Después de la evaporación del agua, se inició el proceso de autoignición de la mezcla, produciendo la síntesis de YCrO_3 .

Después del proceso de combustión, se obtuvo un material de consistencia esponjosa de color verde oscuro y se aplicó un tratamiento térmico a este material a 700°C durante 3 horas después de lo cual se obtuvo un polvo de color verde claro, el difractograma de rayos X obtenido por el método en polvo confirmó la pureza fase policristalina y las imágenes TEM muestran que está constituido por nanopartículas de aproximadamente 100 nm de diámetro, con planos ordenados cristalinos.

Los parámetros estructurales así como las posiciones atómicas fraccionarias muestran una excelente correspondencia con la estructura ortorrómbica distorsionada de perovskita reportada en la literatura para YCrO_3 .

Palabras claves: materiales biferroicos, YCrO_3 , método de combustión de solución

Abstract

In this thesis, one of the methods to synthesize YCrO_3 , the combustion method in solution, which was selected for its simplicity and for allowing to obtain significant quantities of the material.

. We also present YCrO_3 structural characterization by X- Ray Diffraction (XRD) powder method and its morphological characterization by transmission electron microscopy (TEM).

The mixture of nitrate precursors was dissolved in water together with urea, and a gradual heating was applied to the solution until reaching the temperature of 390. After evaporation of water, the autoignition process of the mixture was initiated, producing the synthesis of YCrO_3 .

After combustion process, a dark green, fluffy consistency material was obtained and a heat treatment was applied to this material at 700 for 3 hours after which a light green powder was obtained, the X- Ray Diffractogram obtained by the powder method, confirmed the pure polycrystalline phase and the TEM images show that it is constituted by nanoparticles of about 100 nm of diameter, with ordered crystalline planes.

The structural parameters as well as the fractional atomic positions show an excellent correspondence with the perovskite distorted orthorhombic structure reported in the literature for YCrO_3 .

Keywords: biferroic materials YCrO_3 , solution combustion method

Capítulo 1

Introducción

Vamos a presentar las características y propiedades de la cromita de itrio YCrO_3 y una breve revisión del método de preparación de este compuesto en la literatura. Al finalizar la última sección, se describirán los objetivos generales y específicos de esta tesis.

El YCrO_3 es un material que presenta ferroelectricidad y ferromagnetismo en el mismo material pero a diferentes temperaturas y pertenece por tanto al grupo de los materiales denominados biferroicos, que han despertado un gran interés en la comunidad científica por las aplicaciones en el campo tecnológico, tales como dispositivos de memorias y también en células de combustible [WANG69]

El YCrO_3 Tiene buena resistencia mecánica y alta temperatura de fusión $> 2290^\circ\text{C}$ [BOSS96].

Elegimos este método por presentar la ventaja de ser relativamente rápido de implementar y económico, [ARUN08], las partículas obtenidas por este método muestran un buen grado de uniformidad

1.1. Revisión Bibliográfica de artículos del YCrO_3 .

Los materiales mutiferroicos son motivo de interés tanto a nivel de investigación básica como por las aplicaciones tecnológicas que pueden desarrollarse con ellos, tienen aplicaciones como elementos de control, interruptores, sensores de campo magnético o nuevos tipos de dispositivos de memoria, dentro de ellos encontramos a los materiales biferroicos.

El YCrO_3 (cromita de itrio) es un biferroico que posee propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, pero a diferentes temperaturas, presenta ferromagnetismo débil debajo de 140 K y una transición ferroeléctrica encima de 473 K acompañados por un loop de histéresis como esta descrito por DURAN y col [DURA10], SERRAO [SERR05] y SAHU y col. [SAHU07].

El YCrO_3 cristaliza en una estructura ortorrómbica del tipo perovskita centro simétrica de grupo espacial $Pnma$ como veremos más adelante.

Ha sido sintetizado por varios métodos, entre ellos por sol-gel por TACHIWAKI y col. [TACHI01] y vía síntesis por microondas por RAINER y col. [RAIN14]. Dentro de estos métodos destaca el método de combustión en solución por su sencillez y porque permite obtener cantidades significativas del material con relación a otros métodos.

La síntesis por combustión, que combina las características de una reacción química y altas temperaturas, ha mostrado un incremento notable por ser una técnica sencilla y económica para la síntesis de nanomateriales óxidos, PATIL y col. [PATI02] hacen una revisión de este método, similarmente también [SMAR05] y [LEE94].

1.1.1. La Estructura de la Perovskita

La Perovskita es un mineral escaso en la corteza terrestre, es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura. son cerámicos sólidos (recordando que los cerámicos son sólidos inorgánicos, no metálicos, que poseen en su estructura enlaces iónicos y covalentes, generalmente policristalinos) y en general forman estructuras cúbicas, presentando comportamiento desde aislantes hasta superconductores, conductores metálicos, manganitas y ferroeléctricos.

De acuerdo a WOODWARD [WOOD97] las perovskitas en su estructura ideal, tienen una estructura de celda unitaria cubica y son descritas por la expresión AMX_3 , constan de tres elementos químicos diferentes A, M y X en la proporción 1:1:3 dispuestos dentro de la estructura. Los átomos A y M son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno).

En la forma de coordinación dodecaedrica, en la Figura 1.1 (a), el catión A que es el de mayor radio atómico se encuentra en el centro de la celda unitaria cubica y el anión X esta en coordinación dodecaedrica. El catión M ocupa los ocho vértices de las aristas de la celda.

La otra forma equivalente de coordinación, es la octaédrica, la Figura 1.1 (b) muestra el catión M situado en el centro de la celda unitaria cubica y los aniones X a su alrededor en geometría octaédrica MX_6 , sin embargo si evaluamos la cantidad de átomos enteros dentro de la celda para ambos casos veremos que tiene una sola formula AMX_3 dentro de la celda unitaria.

Siendo la estructura ideal cubica de la perovskita, hay sin embargo muchas desviaciones de esta estructura, hay más perovskitas con distorsiones que la ideal cubica, entre ellas están la tetragonal, ortorrómbicas romboédrica, monoclinicas y triclinicas.

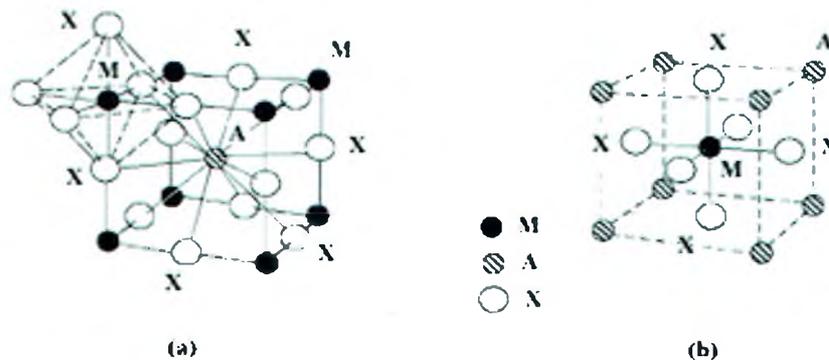


Figura 1.1. Estructura cúbica ideal de la perovskita. (a) Celda unitaria, cuando el átomo A está en coordinación dodecaédrica con aniones X y (b) Celda unitaria cuando el átomo M en coordinación octaédrica MX_6 , con aniones X [LAZO14]

Las distorsiones en octaedro MX_6 pueden ser atribuidas a uno de los tres siguientes mecanismos:

- Efecto Jahn-Teller [JAHN37] de distorsión geométrica, por ejemplo, el alargamiento en la dirección del eje z,
- Desplazamiento del catión M del centro de la posición de equilibrio y giro cooperativo de los octaedros MX_6 . Las dos primeras distorsiones dependen de las inestabilidades electrónicas del catión M,
- La última distorsión llamada inclinación del octaedro y que generalmente es debido al menor tamaño del radio iónico del catión A con respecto al catión M.

Las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas del $YCrO_3$ dependen justamente de su estructura cristalográfica.

1.1.2. Estructura cristalina, propiedades del $YCrO_3$ y métodos de síntesis.

En la figura 1.2 se muestra dos formas distintas de visualizar la celda unitaria del $YCrO_3$, figura 1.2 (a) es la celda unitaria modelo de esfera reducida, y la segunda figura 1.2 (b), la cual es generalmente usada para representar al $YCrO_3$, muestra la

celda unitaria modelo esfera sólida, que es presentada como un arreglo de octaedros CrO_6 inclinados. Debemos indicar que la celda unitaria del YCrO_3 está constituida por cuatro celdas unitarias de perovskitas distorsionadas,

En el modelo esfera solida figura 1.2 (b), los cationes del Cr^{3+} están localizados en el centro de un octaedro distorcido [ARDI10], y los cationes Y^{3+} ocupando los espacios entre ellos, lo que permite describirlos como cadenas octaédricas en la dirección del eje cristalino c .

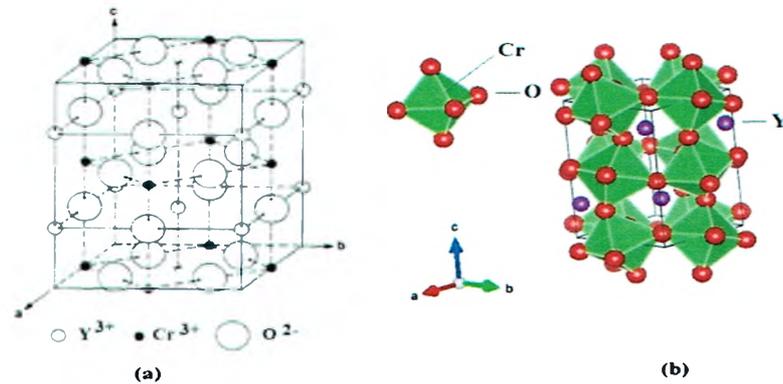


Figura 1.2. (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del YCrO_3 con los cationes de Y^{3+} e Cr^{3+} y anión O^{2-} , figura adaptada de [ZIEL69b], (b) Celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación, formados por iones oxígenos color rojo alrededor de los iones Cr^{3+} color verde los iones Y^{3+} son mostrados como esferas color violeta) [LAZO14].

1.2. Trabajos publicados sobre YCrO_3 policristalino puro y dopado

Existe gran variedad de métodos para sintetizar de YCrO_3 puro reportados en la literatura. En la tabla 1.1 suministrada por LAZO [LAZO14] se presenta un resumen de los métodos más usados, como parámetros de red y autores.

En la mayoría de estos métodos la primera dificultad que se presenta es que se trabaja a altas temperaturas, por otro lado debido a los factores como la no homogeneidad en las partículas a sintetizar y el mantener un riguroso control estequiométrico de las sustancias químicas de partida usadas como precursoras en la

síntesis, ha motivado la búsqueda y desarrollo de métodos alternativos que permitan sintetizar YCrO_3 a temperaturas más bajas de manera controlada, proporcionando polvos más finos, que presenten buena homogeneidad y de dimensiones nanométricas.

Esto se ha conseguido exitosamente en los métodos conocidos hoy como los métodos húmedos para sintetizar policristales de YCrO_3 , de modo general destacan entre ellos el método de Pechini [PECH67] y sus variantes.

Se tienen también los métodos de sol-gel por poli-vinil alcohol (PVA) [KRIS12], sol-gel por ácido poli-acrílico (PAA) [KRIS13], sol-gel por combustión [CRUC09], sol-gel por hidrazina monohidratada [TACH01] finalmente el método hidrotermal a 380°C [SARD11] y el método de combustión [BEDE07].

1.3. Propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas del YCrO_3

Para el caso de materiales antiferromagnéticos, la magnetización se presenta cuando hay momento magnético resultante en la celda unitaria, las figuras 1.3 (b) y (c) muestran los casos donde esto ocurre: (b) Antiferromagnetismo inclinado y (c) Antiferromagnetismo inclinado Tipo G [LING00].

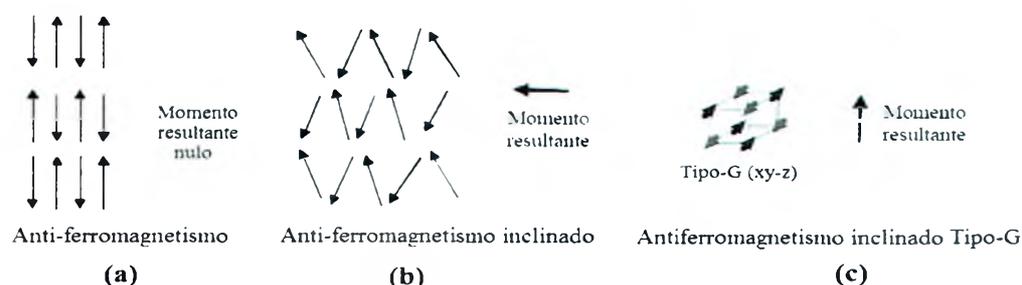


Figura 1.3. Diagrama simple de la magnetización resultante para materiales antiferromagnéticos (a) Antiferromagnetismo, (b) Antiferromagnetismo inclinado y (c) Antiferromagnetismo inclinado Tipo G [LING00].

En general, por encima de la Temperatura de Néel T_N de 144 K, los efectos antiferromagnéticos de las figuras 1.3 (b) y (c) desaparecen y el momento magnético se anula, y entonces el material pasa a comportarse como material paramagnético.

Para las propiedades ferromagnéticas del YCrO_3 :

En 1966 JUDIN y SHERMAN [JUDI66] encuentran que el YCrO_3 monocristalino es un compuesto antiferromagnético, con temperatura de Néel (T_N) alrededor de 140 K, que presenta transición de la fase antiferromagnética (AFM) hacia la paramagnética (PM).

En 1969, VAN DER ZIEL é UITERT [ZIEL69a] encontraron un momento magnético neto perpendicular al plano XY, figura 1.3 (c), que es responsable del ferromagnetismo débil observado debajo de la temperatura T_N [ZIEL69b, TSUS70].

La teoría de Dzialoshinsky y Moriya [DZIA58] explica el ferromagnetismo débil por interacciones de intercambio entre los espines de iones Cr^{3+} a lo largo del eje Z, la figura 1.4 muestra las orientaciones de los espines de los iones Cr^{3+} sobre la estructura ortorrómbica

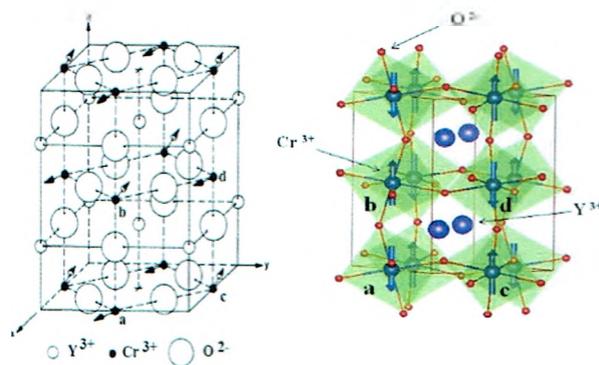


Figura 1.4. Celda unitaria del YCrO_3 mostrando las orientaciones de los espines del Cr^{3+} que son responsables por el ferromagnetismo debajo de T_N [ZIEL69b, NAIR13].

Para la forma policristalina del YCrO_3 en el año 2007 BEDEKAR y col [BEDE07], encuentran antiferromagnetismo inclinado, ferromagnetismo débil por debajo de $T_N = 140 \text{ K}$. En el 2011 SARDAR y col [SARD11] determinan antiferromagnetismo inclinado tipo-G.

Para las propiedades ferroeléctricas del YCrO_3 :

-La temperatura de Curie-Weiss T_c es la temperatura a la cual en un material ferroeléctrico se produce la transición desde la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica.

-En 1968 RAO y col [RAO68] hallan que el YCrO_3 presenta ferroelectricidad lo cual no es compatible con el grupo espacial centro-simétrico $Pbnm$.

-En el 2005 SERRAO y col [SERR05], reportan comportamiento ferroeléctrico en pastillas y filmes de YCrO_3 y hallan transición ferroeléctrica a $T_c = 473 \text{ K}$.

1.4. Objetivos generales y específicos de la tesis

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis y la caracterización estructural de la cromita de YCrO_3 policristalina, obtenido a través del método de combustión en líquido.

Como objetivos específicos:

- 1.- La caracterización estructural, morfológica.
- 2.- El refinamiento de Rietveld de la celda unitaria del YCrO_3 policristalino obtenido.
- 3.- La comparación de los resultados con los reportados en la literatura por otros métodos de síntesis

1.5. La metodología

La metodología usada en este trabajo es:

1. Preparación de los policristales por el método de combustión en solución.
2. La caracterización estructural y morfológica del YCrO_3 policristalino.
3. Comparación con los resultados reportados en la literatura.

La capacidad de sintetizar materiales polifuncionales, como es el caso del biferroico YCrO_3 en cantidades significativas, para poder caracterizarlo y usarlo en aplicaciones tecnológicas, constituyen motivaciones por demás suficientes para estudiar las características de este material obtenido por el método de combustión.

En esta tesis fue sintetizado YCrO_3 en forma policristalina por el método de combustión en solución, dicho método tiene la ventaja de poder ser implementado en forma relativamente rápida y económica.

Se realizó la caracterización estructural y morfológica del YCrO_3 policristalino obtenido utilizando las técnicas de difracción de rayos X, por el método del polvo y por microscopía electrónica de transmisión.

La importancia del trabajo es que los nanomateriales con propiedades específicas son ahora utilizados en las aplicaciones tecnológicas actuales, adquiere relevancia la experiencia y capacidad de poder sintetizar nanomateriales con métodos que aseguren tanto pureza como alto grado de homogeneidad a bajo costo.

En particular empezando por el biferroico YCrO_3 , esta tesis busca sentar las bases para después poder obtener otros materiales por el mismo método.

Capítulo 2

Método de Combustión y Materiales

Haremos una descripción del método de combustión y de los materiales usados en el estudio de la cromita de itrio YCrO_3 .

2.1. Método de síntesis por combustión en solución (CS)

Los fundamentos de la síntesis por combustión se obtienen de los conceptos usados en el campo de los propelentes y explosivos, FUMO y col [FUMO96, FUMO97] proporcionan las indicaciones necesarias para la constitución de una óptima mezcla de combustible-oxidante.

Tanto ARUNA y col [ARUN08] como PATIL y col [PATI02] también lo denominan método de síntesis por combustión en solución. En este método los nitratos metálicos que serán los oxidantes y los combustibles la urea, glicina, hidracina, , etc., son disueltos homogéneamente en agua y luego calentados hasta alcanzar la temperatura de ignición, seguida después de una combustión auto-sustentada y rápida. Esta reacción es exotérmica y puede alcanzar temperaturas mayores que $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [IANO15].

En esta tesis seguiremos las indicaciones de manera general para la síntesis del YCrO_3 policristalino, las indicaciones de ARUNA y col [ARUN08], ZHANG y col [ZHAN13] y de manera específica los procedimientos de [LAZO14], HUAMAN y col [HUAM15], con soluciones preparadas de nitratos de itrio y de cromo en cantidades estequiométricas con la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y disueltos en agua ultra pura, en la figura 2.1 se muestra un esquema de las etapas para sintetizar YCrO_3 policristalino

y que más adelante se verán en el capítulo 3, el material sintetizado presenta como resultado partículas aglomeradas en forma de hojuelas.

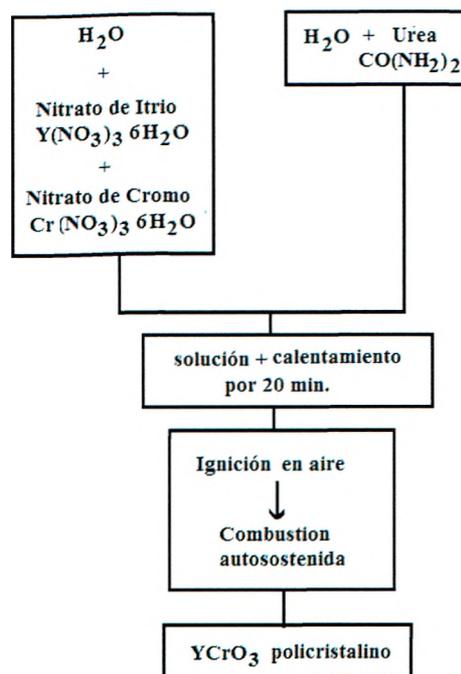


Figura 2.1. Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar YCrO_3 por combustión en solución [HUAM15].

2.2. Técnica de difracción de rayos X.

La estructura de la muestra fue estudiada usando un Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advanced con anodo de cobre acoplado a un monocromador Johansson para $\text{K}\alpha_1$.

La muestra fue analizada por difracción de rayos X. con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra tratada térmicamente. Se le realizó un espectro de difracción de rayos X. El espectro fue tomado con un paso de 0.010522° , lo cual permitió obtener un espectro con la calidad suficiente para hacer un refinamiento Rietveld del mismo. Esto se confirma al observar el espectro de difracción de rayos X de la muestra sintetizada.



Figura 2.2. Difractómetro del “Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, UFG Goiânia_Brasil donde se hicieron los análisis de rayos X.

2.3. Técnica de microscopía electrónica de transmisión

La muestra obtenida fue analizada usando microscopia electrónica de transmisión (TEM) mostrando una estructura amorfa esto se atribuye a impurezas presentadas en la muestra esto se confirma observando el espectro de difracción de rayos X

Para la obtención de imágenes por microscopia electrónica de transmisión de la muestra se usó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, JEM-2100, perteneciente al Laboratorio multiusuario de microscopia de alta resolución (LabMic) de la UFG, el cual es mostrado en la figura 2.3.

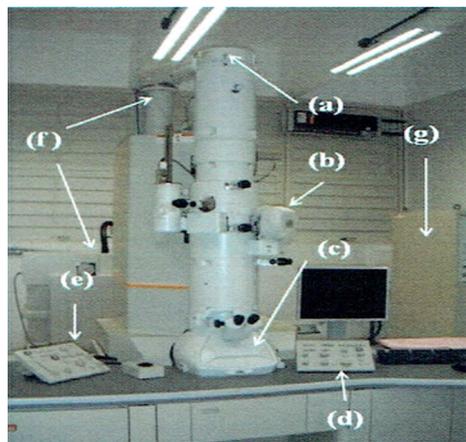


Figura 2.3. Partes principales del equipo microscopio electrónico de transmisión MET, JEOL JEM-2100, se muestra las partes: (a) el cañón de electrones, (b) la cámara para portamuestra, (c) el visor, (d) el control de magnificación, (e) el control de foco, (f) el sistema de vacío y (g) fuente de alimentación.

2.4. Metodo de Rietveld

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental.

La forma de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura ideal es como sigue:

Se selecciona una fórmula $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos.

La intensidad y_{ci} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (1)$$

Las variables en (1) significan:

s es un factor de escala.

L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.

F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos).

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma de los picos, centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$.

P_k describe la textura.

A es el factor de absorción.

y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$.

La ecuación (1) resume la dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros. La idea del refinamiento es por mínimos cuadrados, la cual se minimiza por la expresión S_y .

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

y_i Son las intensidades experimentales del patrón de difracción

w_i Son los pesos respectivos dados a estas intensidades. Se adopta $w_i = \frac{1}{y_i}$

La intensidad de los picos se calcula por la siguiente expresión:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (3)$$

Los significados de los siguientes parámetros son:

$Y_{i,c}$ Intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción

$y_{i,j}$ Intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j .

S_j Factor de escala correspondiente a la fase j .

K_j Índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j .

$L_{k,j}$ Factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.

$F_{k,j}^2$ Factor de estructura de la fase j .

$\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ Función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_{k,j}$ de la fase j .

$P_{k,j}$ Función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.

A Factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,j}$ Intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Para obtener el factor de estructura utilizaremos la expresión:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j]$$

Donde:

F_k Factor de estructura.

N_j Sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica.

F_j Factor atómico de dispersión del átomo j.

h, k, l Índices de Miller que producen la difracción.

x_j, y_j, z_j Son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$M_j = 8\pi\bar{u}_j^2 \sin^2\theta / \lambda^2 = B_j \sin^2\theta / \lambda^2$ Donde \bar{u}_j^2 es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j debido a las vibraciones térmicas.

$B_j = 8\pi^2\bar{u}_j^2$ Es el coeficiente de temperatura isotrópico, relacionado con la vibración de los átomos debido a la temperatura.

Para realizar el refinamiento de Rietveld de los datos obtenidos por DRX se utilizó el software FULLPROF SUITE cuyos autores son: J. Rodriguez – Carbajal y Th. Roisnel [RODR06], es un software libre que se obtiene sin costo por internet. Este software permite modelar patrones teóricos y refinar estructuras a partir de patrones experimentales. Igualmente existen funciones que sirven para modelar el perfil de un pico de difracción. Generalmente la forma de los picos es una función de 2θ y de otros parámetros como el tamaño de los cristales, deformaciones, defectos, etc. y también del instrumento.

A continuación se muestran algunas de las funciones de forma de picos más usadas con el valor del parámetro Npr que se usa en la suite Fullprof.

Este último modelo es una combinación lineal de las funciones de Gauss y Lorentz.

El parámetro η le da la forma gaussiana o lorentziana, por ejemplo $\eta = 0$ significa

$Npr=0$, $\eta = 1$ es lo mismo que $Npr=1$.

*Gauss(NPROF=0)

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2)} \quad \text{con } C_0 = 4 \ln 2$$

*Lorentz (NPROF=1):

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad \text{con } C_1 = 4$$

*Pseudo-Voigt (Pv, NPROF=5) Y Thompson-Cox-Hastings (TCH, NPROF=7)

$$f_{pv} = \eta L + (1 - \eta) \cdot G$$

El valor H_k describe el ensanchamiento de los picos, esto es, el ancho a la mitad de la altura.

El fondo de un patrón de difracción es un parámetro a refinar muy importante y para ello se emplea polinomios de hasta grado 10. En general se puede emplear un polinomio de grado 5 como:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m$$

Donde:

y_{bi} Intensidad del fondo en el punto i .

B_m Variables a refinar.

$2\theta_i$ Punto del patrón de difracción.

$BKPOS$ Es el origen del polinomio.

Para saber si un refinamiento es bueno se utiliza χ^2 definido como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

R_{wp} Residuo del patrón ponderado

R_{exp} Residuo del valor esperado

Donde:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calculado)})^2}{\sum w_i (y_{i(observado)})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(observado)})^2} \right]^{1/2}$$

Donde:

N es el número de datos observados, P es el número de parámetros a refinar, w_i es el peso asignado e $y_{i(observado)}$ es la intensidad observada en el paso i .

En un buen ajuste χ^2 deberá encontrarse entre 1 y 1.3 o en un entorno de 1.3 si la toma de datos fue suficientemente grande. En otros casos podría ser mayor o incluso negativo.

También es importante el factor de Bragg que indica cuan bueno es el modelo de los datos cristalográficos de la celda unitaria, el grupo espacial, los parámetros de red, las posiciones de los átomos y el número de ocupación de los átomos. El residuo de Bragg R_B se calcula por:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(observada)} - y_{k(calculada)}|}{\sum y_{k(observada)}}$$

Donde $y_{k(observada)}$ es la intensidad observada de la k -ésima reflexión y $y_{k(calculada)}$ es la intensidad calculada de la k -ésima reflexión.

Capítulo 3

Horno y Sistema de Evacuación de Gases de Combustión

3.1. Horno de Síntesis

Con el objetivo de sintetizar el YCrO_3 , se construyó un horno, ver figuras 3.1 (a) y (b) diseñado para alcanzar temperaturas de hasta a 500°C a 220V AC y controlado por un pirómetro y controlador térmico digital desde 20 a 400°C .

En las figuras 3.1 (a) y (b) se muestra el conjunto horno (de color negro con fondo blanco) y caja con controlador de temperatura.

El horno está conformado por un cerámico térmico marca del tipo Kaolite 2200 Gun de peso liviano para trabajar establemente hasta una temperatura de 1204°C , que es comercialmente distribuido en forma de polvo cerámico y que se puede fraguar en bloque.

En este trabajo se diseñó un bloque de forma semiesférica hueca a través del cual pasa superficialmente una resistencia de calentamiento distribuida en forma de espiral.

El horno lleva colocada externamente por un costado una termocupla del tipo “j” para control de temperatura.



Figura 3.1. (a) Horno (b) Horno y controlador

Lleva también una tela de asbesto aislante protectora de modo de evitar el contacto directo del crisol de cerámica con los nitratos precursores en solución con la resistencia de calentamiento al rojo, el crisol es colocado en la parte inferior interior del horno, ver figura 3.2.



Figura 3.2. Crisol en la parte inferior del horno

3.2. Sistema de evacuación de gases

Se construyó un sistema de evacuación de los gases nitrogenados que se producen durante el proceso de auto-ignición para sintetizar el $YCrO_3$ el cual consiste de una cámara adaptada de un envase comercial de material plástico (PVC) ver figura 3.3(a) a la cual se le hizo una ventana de observación y se adicionó en la parte superior un conducto de evacuación de aluminio corrugado que recoge los gases de combustión provenientes de la cámara de observación

También se colocó un pequeño extractor de gases ubicado en la parte externa del tubo de aluminio que los evacua al exterior y el control de temperatura fue realizado por un controlador de temperatura digital manual de 20°C hasta 400°C, marca XM series digital Display, ver fig. 3.3 (b)

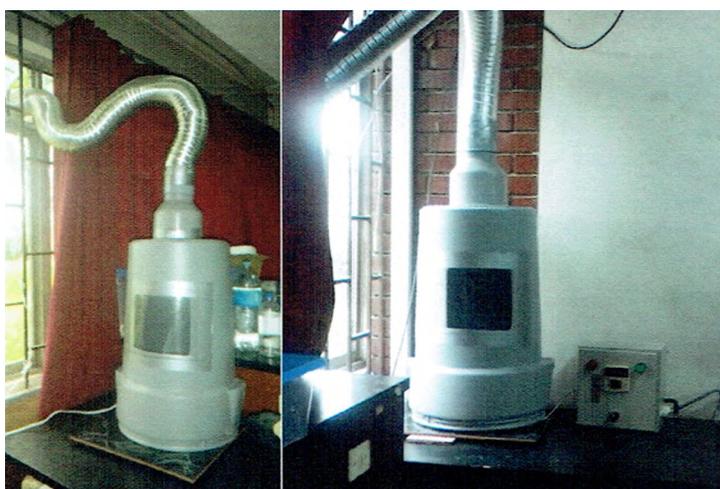


Figura 3.3. Sistema de evacuación de gases: (a) cámara y tubo corrugado de evacuación (b) Cámara y controlador de temperatura.

Como equipo complementario para sintetizar el YCrO_3 se usó de una balanza digital comercial, con precisión de hasta tres decimales y un agitador magnético ver figura 3.4.



Figura 3.4. (a) Balanza digital de 3 decimales. (b) Agitador magnético

Además se usara artículos básicos de limpieza, beakers, espátulas, etc.

Capítulo 4

Preparación y caracterización del YCrO_3

En este capítulo se dan los pasos necesarios para la preparación de la solución precursora, su consiguiente calentamiento y auto ignición a fin de sintetizar nuestra muestra de YCrO_3 , usando en el método de combustión en solución.

Se muestran también las relaciones estequiométricas utilizadas para sintetizar.

4.1. Método de pesaje de los nitratos higroscópicos

Tanto el nitrato de itrio como el nitrato de cromo son higroscópicos, es decir son compuestos que capturan el agua en forma de vapor del medio ambiente, siendo el nitrato de itrio más higroscópico que el nitrato de cromo, por tanto ambos deben ser mantenidos bajo vacío en un desecador para evitar que se humedezcan, como se puede ver en la figura 4.1.



Figura 4.1. Desecador con nitratos al vacío

Se requiere tener mucho cuidado y precisión en el pesaje de estos nitratos dado que la estequiometría correcta es fundamental para el éxito de la síntesis. Al momento del

pesaje en la balanza de tres dígitos decimales, debe tomarse en cuenta este carácter higroscópico de ambos nitratos enfatizando mayor cuidado para el pesado del nitrato de itrio.

El método de pesaje usado consiste en lo siguiente pasos:

1. PROTOCOLO DE LIMPIEZA: Se procede primero a la limpieza de los Beakers siguiendo escrupulosamente el siguiente protocolo de limpieza: Lavado inicial con abundante agua y detergente, después lavado con agua destilada, a continuación lavado con alcohol isopropílico, finalmente lavado y enjuague con acetona.
2. PROTOCOLO DE PESADO: Se pesan los beakers "*m_b*" de 100 ml (se miden las masas de cada uno, luego las bocas de estos se tapan con plástico celofán para aislar el interior de cualquier partícula en suspensión del ambiente. Se debe tener cuidado de no dejar caer partículas de plástico celofán al interior en este proceso.
3. El nitrato de itrio tiende a formar agregados grandes, duros de quebrar en el frasco que lo contiene, lo que ocasiona demoras para extraerlo, dado que es más higroscópico producirá variaciones de su masa al pesarlo.
4. Usando una tabla dinámica en Excel y en base al peso de nitrato de itrio, son calculadas todas las demás masas necesarias de nitrato de cromo y urea de partida para la reacción estequiométrica.
5. El nitrato de itrio es extraído de su frasco, se mide en la balanza digital el peso hasta con tres decimales, deberá estar lo más cerca posible del peso previo calculado en la tabla de Excel de acuerdo al paso 4.

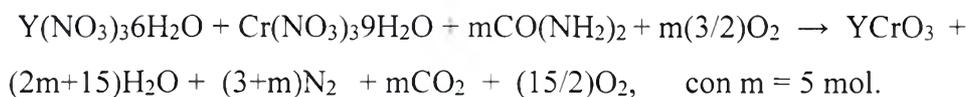
6. Considerando ahora la nueva masa de nitrato de itrio pesada en paso 5, y usando la tabla de Excel del paso 4 se reconfigura todos los cálculos del nitrato de cromo y urea. La pesada de toda gira en torno al peso del nitrato de itrio medido en el paso 5.
7. Se pesa cuidadosamente cada nitrato y se cubre la boca de cada Beaker con plástico celofán para evitar contaminación del ambiente.

4.2. Síntesis del YCrO_3 por el método por combustión en solución

Usando el método de combustión se sintetizó una muestra policristalina de YCrO_3 [DURA10]. En esta síntesis se disolvió nitrato de itrio $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua. A esta mezcla se le agregó urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, disuelta en agua desionizada.

La mezcla fue calentada a 398°C en un recipiente abierto, dentro de una cámara que permitía la evacuación de gases. Se observó una fuerte emisión de gases durante el proceso de evaporación de los solventes, hasta obtener una fina capa con los elementos restantes, momento en el cual se produjo la autoignición entrando el material en combustión, quedando como resultado una muestra de gran volumen dentro del recipiente.

La reacción química de esta síntesis es la siguiente:



En el proceso que se siguió se usó $m = 10$ moles para compensar pérdidas en el proceso de acuerdo a [LAZO14]. Con el fin de obtener una muestra limpia de impurezas y conseguir cristalinidad, se realizó un tratamiento térmico al material

obtenido. Este tratamiento consistió en calentar la muestra con pendiente de calentamiento de 60°C por hora, a 700°C por un periodo de 3 horas.

Para el proceso de síntesis se usó el siguiente diagrama de etapas mostrado en la figura 2.1

La muestra fue analizada usando un microscopio electrónico de transmisión marca Thermo scientific modelo Jeol, JEM-2100. La estructura de la muestra fue estudiada usando un Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advanced con ánodo de cobre acoplado a un monocromador Johansson para $K\alpha_1$ del "Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, UFG Goiânia_Brasil.

Después del proceso de combustión mostrado en la figuras Figura 4.2 (a), (b), y (c).

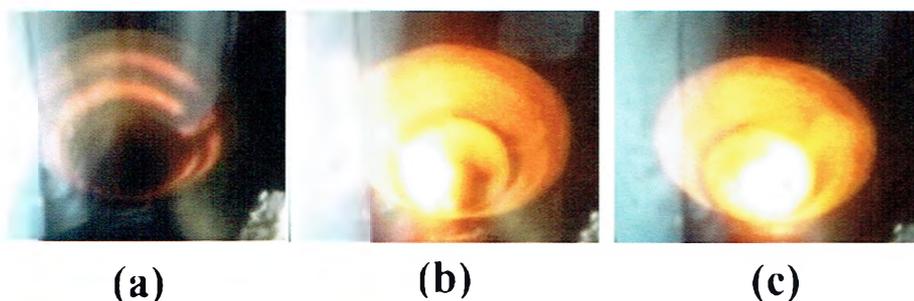


Figura 4.2. Secuencia de la combustión de los nitratos precursores.

Se obtuvo una muestra de gran volumen. Una imagen de la misma se muestra en la figura 4.3. La muestra obtenida es de color verde oscuro, de contextura muy liviana y suave al tacto.

A partir de esta muestra se obtienen pequeñas hojuelas que servirán para su caracterización.

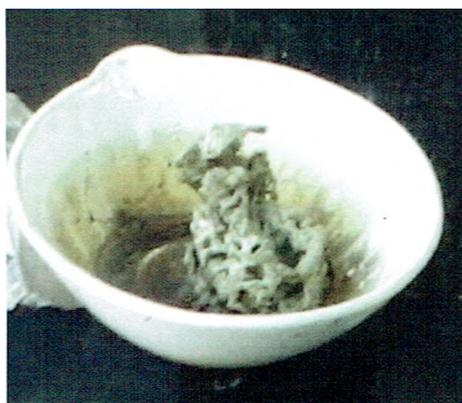


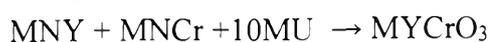
Figura 4.3. Muestra de $YCrO_3$ obtenida luego de la combustión.

Las masas de partida de los nitratos de itrio M_{NY} y cromo M_{NCR} que se usaron para sintetizar $YCrO_3$ por combustión, se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Cantidades en gramos, de nitratos de itrio, cromo y urea usadas para sintetizar 0,945 gramos de $YCrO_3$ por combustión con ± 0.001 g.

m_{NY}	m_{NCR}	m_U	m_{YCrO_3}
1,915	2,001	3,003	0,945

Se obtuvo de la forma siguiente:



Queremos 0.945 gr. de $YCrO_3$ entonces

$$0.945 \frac{M_{NY}}{188.93660} + 0.945 \frac{M_{NCR}}{188.93660} + 10 (0.945) \frac{M_U}{188.93660} \rightarrow 0.945 YCrO_3$$

Las masas son :

$$M_{NY} = 382.98400$$

$$M_{NCR} = 400.05124$$

$$M_U = 60.04994$$

$$MYCrO_3 = 188.93660$$

En el proceso de combustión mucho material es expelido fuera del recipiente cerámico donde se produce, recolectándose al final del proceso una cantidad menor de YCrO_3 que la indicada en la tabla 4.1.

4.3. Caracterización Estructural del YCrO_3 por difracción de rayos X

La muestra así obtenida fue analizada usando difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Una de las imágenes obtenidas por TEM y el espectro de difracción se muestran en la figura 4.4.

Las imágenes TEM muestran una estructura amorfa. Esto se confirma observando el espectro XRD donde aparecen algunos picos intensos sobre un gran ruido de fondo como se observa en la figura 4.4.

El pico más intenso se observa aproximadamente a $33,5^\circ$ en el espectro de XRD. Otros dos picos de menor intensidad aparecen aproximadamente a $26,5^\circ$ y 48°

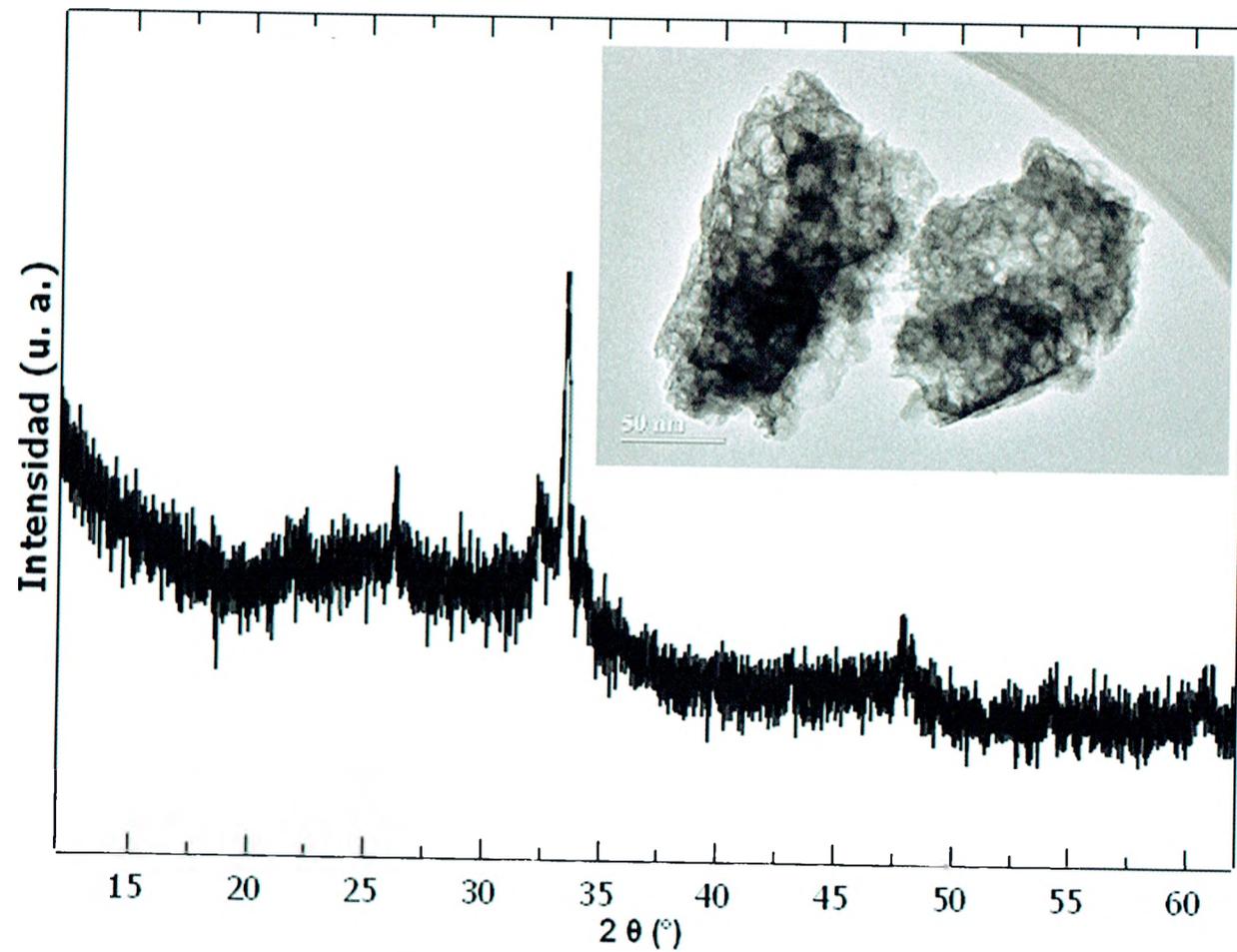


Figura 4.4. Imagen TEM, insertada dentro del Espectro de difracción de rayos X de la muestra de YCrO_3 sin tratamiento térmico.

Luego de este tratamiento térmico se logró eliminar residuos orgánicos obteniéndose nanocristales de YCrO_3 .

Con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra tratada térmicamente, se le realizó un espectro de difracción de rayos X. El espectro fue tomado con un paso de 0.010522° , lo cual permitió obtener un espectro con la calidad suficiente para hacer un refinamiento Rietveld del mismo.

Esto se confirma al observar el espectro de difracción de rayos X de la muestra sintetizada. El espectro XRD del YCrO_3 sintetizado por el método de combustión se muestra en la figura 4.5. En general se observan los mismos picos intensos observados en la muestra no tratada térmicamente. En este espectro aparecen nuevos picos que no se apreciaban en el XRD de la muestra sin tratamiento térmico.

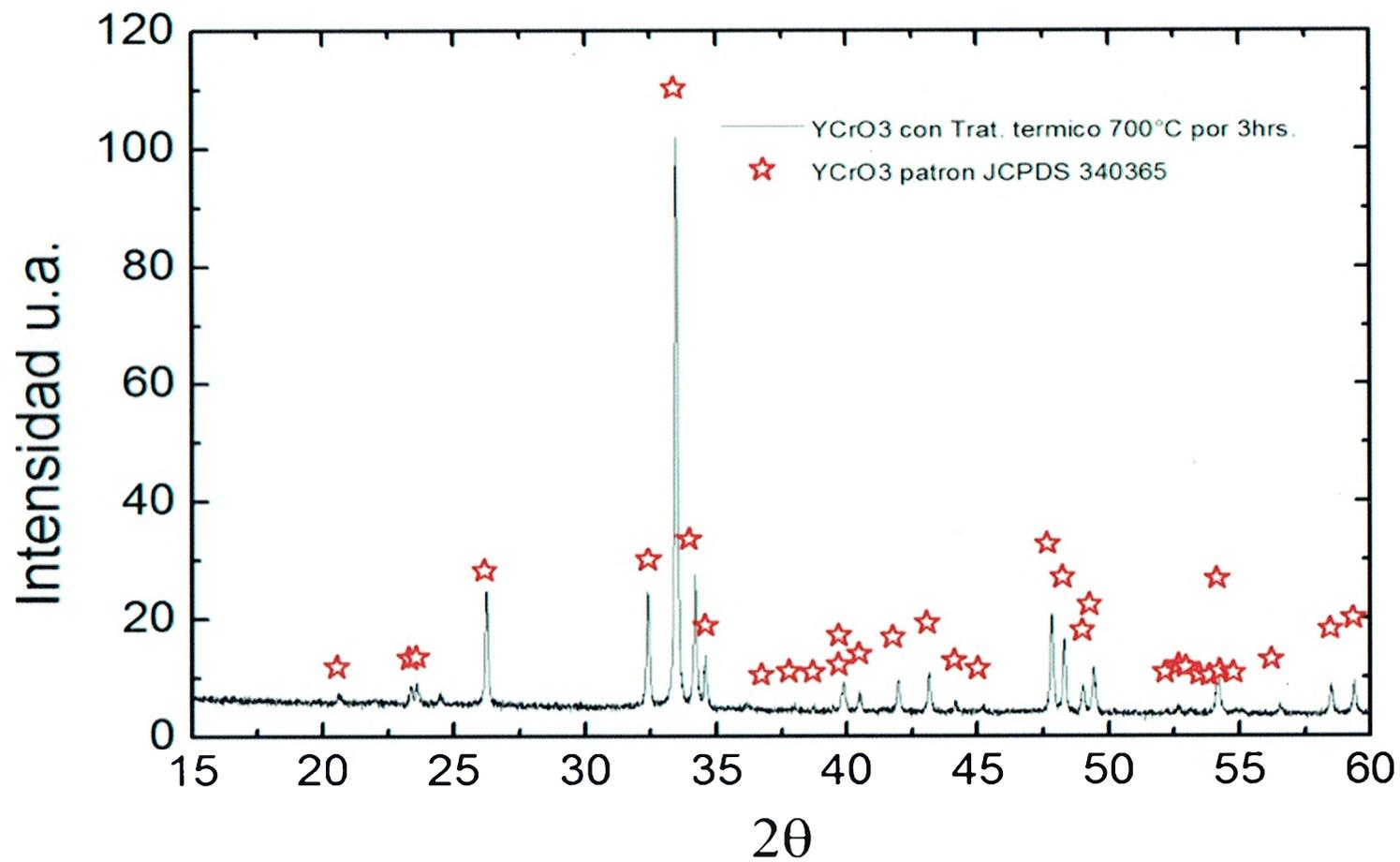


Figura 4.5. Espectro XRD del YCrO₃ obtenido por el método de combustión.

El espectro es muy similar al obtenido para el YCrO_3 sintetizado con otras técnicas [BRAJE13] es decir que los datos confirman una fase simple con estructura cristalina ortorrómbica distorsionada de perovskita. (Pnma). Esta estructura se muestra en la figura 4.5.

4.4. Ajuste Rietveld

Con el fin de obtener los parámetros cristalográficos de la muestra estudiada se realizó un refinamiento Rietveld usando el espectro de rayos X obtenido. Para el Refinamiento de Rietveld se usaron los parámetros estructurales reportados por [BRAJ13] para el YCrO_3 sintetizado por el método de reacción de estado sólido convencional, como parámetros iniciales. El ajuste se realizó usando 26 parámetros. La secuencia de ajuste de los parámetros fue la siguiente ver tabla 4.2:

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3 . El χ^2 encontrado en el ajuste final es de 1,32, lo cual indica que el espectro obtenido en el ajuste es muy cercano al resultado obtenido experimentalmente. Los parámetros de red y las posiciones de los átomos hallados se dan en la Tabla 4.3 y se observa que son muy cercanos a los valores reportados en otros artículos [BRAJ13].

Tabla 4.3. Parámetros estructurales de red refinados, posiciones atómicas fraccionales y densidad del $YCrO_3$ obtenidos a partir de los datos del XRD. Grupo espacial $Pnma$: 4c (x,1/4,z), 4b (0,0,1/2) y 8d (x,y,z).

Parámetros		
χ^2		1,32
WRP		7,72
Rp		5,93
a(Å)		5,521(3)
b(Å)		7,532(5)
c(Å)		5,240(3)
Y posición de 4c(x,1/4,z)	x	0,066(3)
	z	0,017(5)
O(1) posición 4c (x,1/4,z)	x	-0,042(2)
	z	0,606(2)
O(2) posición 8d (x,y,z)	x	0,713(2)
	y	-0,053(1)
	z	0,302(2)
Cr-O1-Cr (grados)		144,5
Densidad: 5,759 g/m ³ .		

El espectro calculado usando los datos de la tabla 4.2 es muy cercano al observado por difracción de rayos X como se observa en las siguientes figuras 4. 6, 4.7 y 4.8.

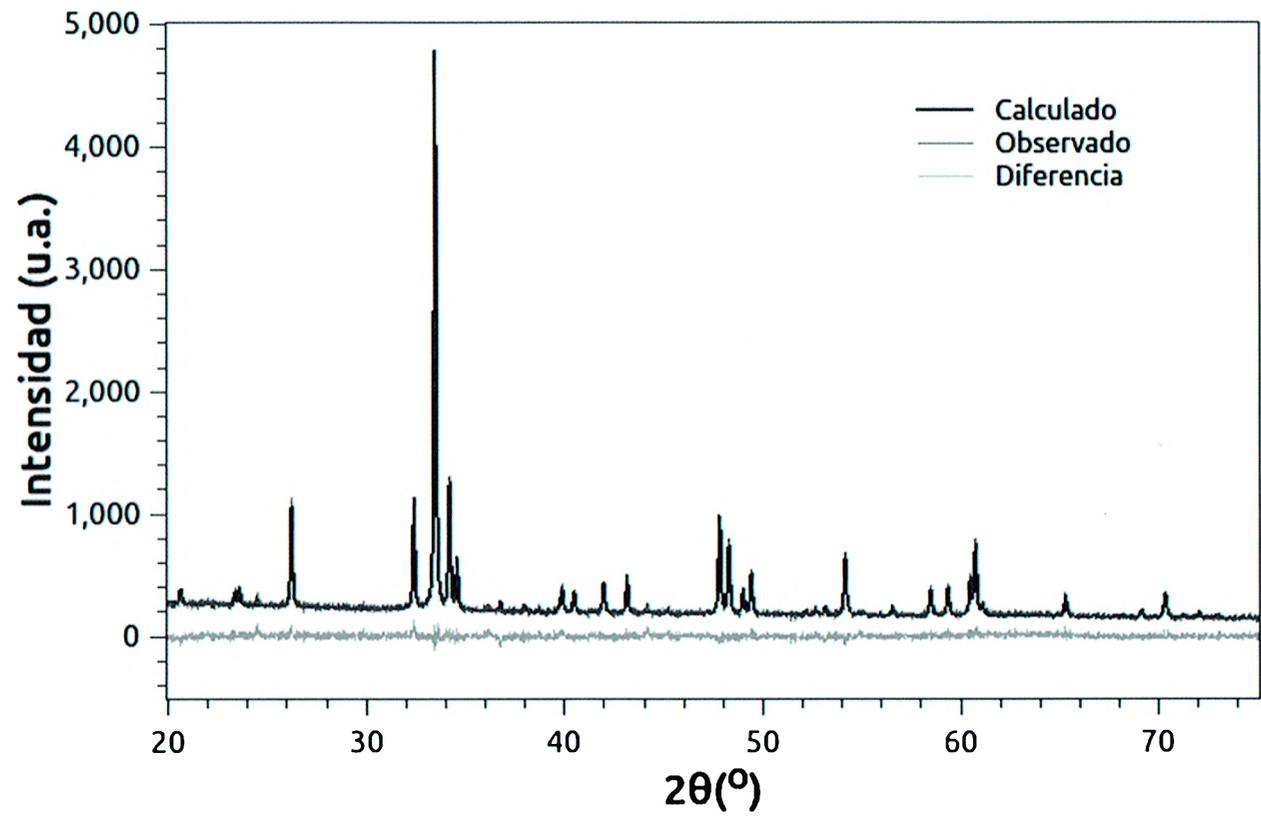


Figura 4.6. Espectro XRD del YCrO₃ observado, calculado y su diferencia.

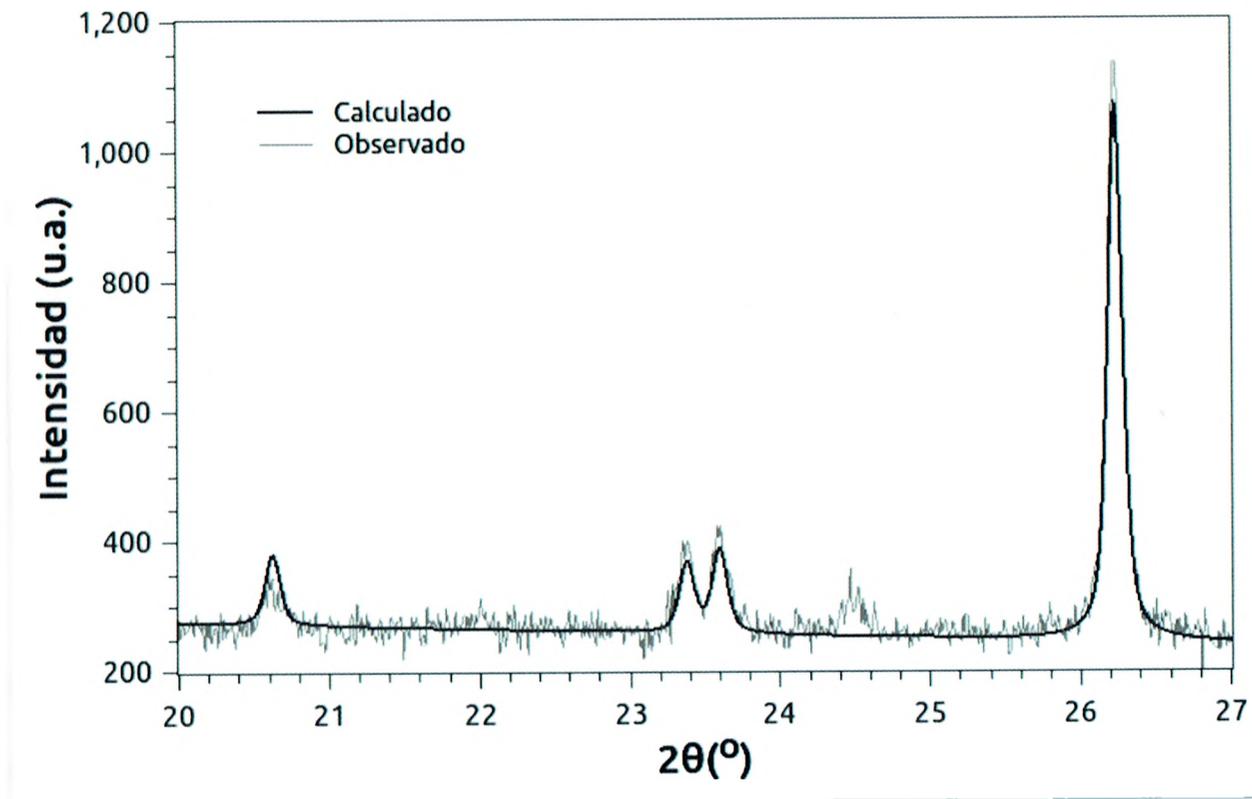


Figura 4.7. Segmento del espectro XRD del YCrO₃ observado y calculado entre 20° y 27°.

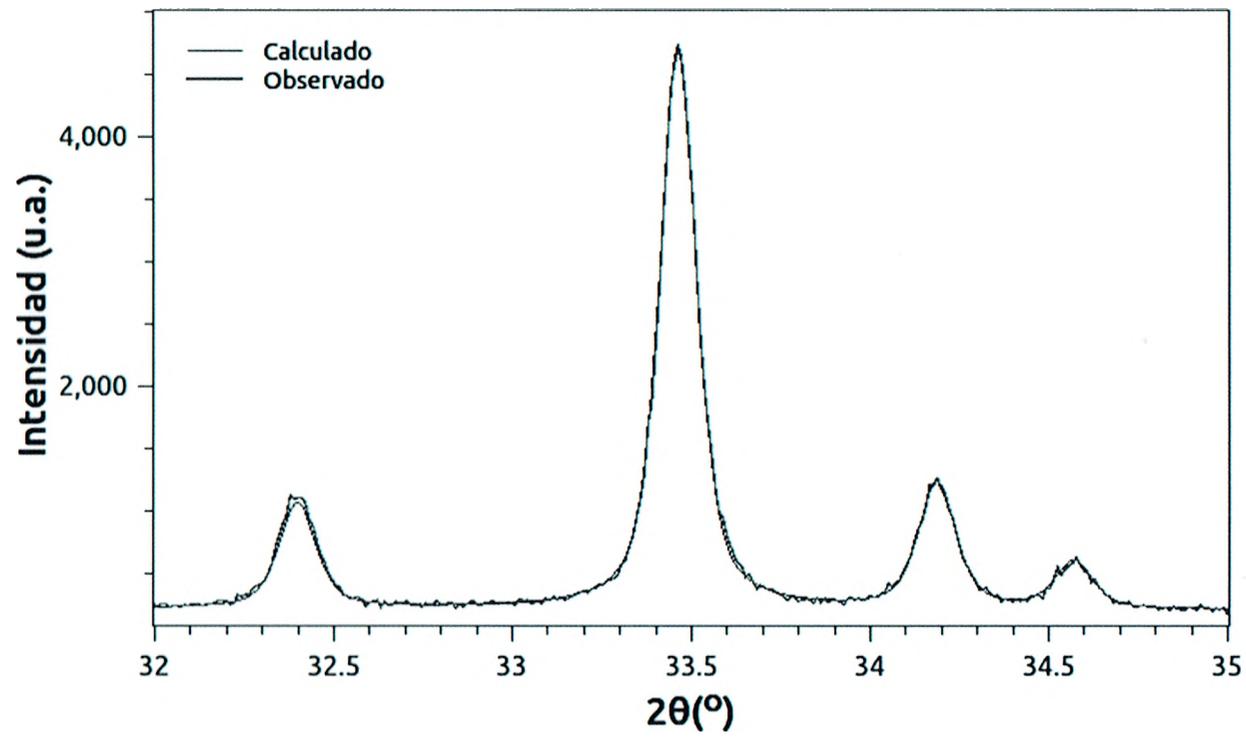


Figura 4.8. Segmento del espectro XRD YCrO₃ observado y calculado entre 32° y 35°.

En el ajuste se observó pequeños picos atribuidos a trazas, como se muestra en la figura 4.7. Asimismo la mayor parte del espectro de difracción es ajustado con excelente acercamiento como se observa en la figura 4.8.

4.5. Caracterización morfológica del YCrO_3

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión TEM de la muestra tratada térmicamente se observan en la figura 4.9.

En la figura 4.9 (a) se pueden observar los planos cristalinos del material lo cual confirma que la muestra analizada es una estructura ordenada, con un tamaño aproximado de 100 nm como se muestra en las imágenes TEM de la figura 4.9 (b).

Los granos de la muestra analizada se presentan preferentemente de forma alargada con una relación aproximada de 1 a 5 al comparar su ancho con su largo. Esto se confirma al analizar las imágenes TEM de las figuras 4.9 (b) y 4.9 (d).

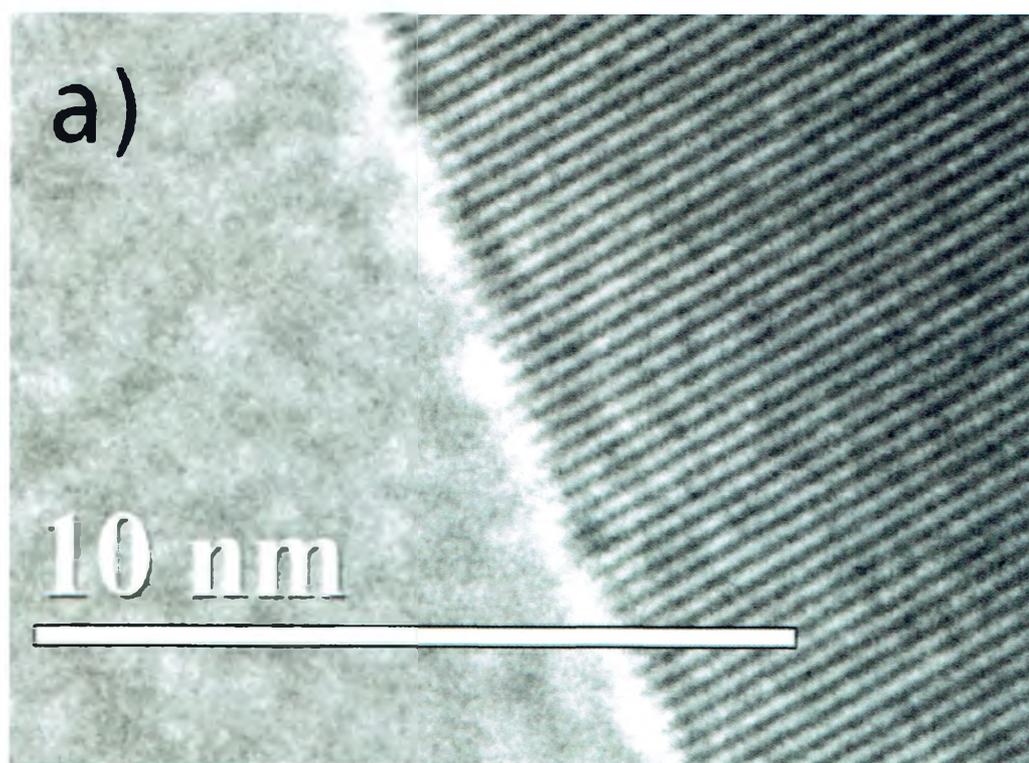


Figura 4.9. a) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico

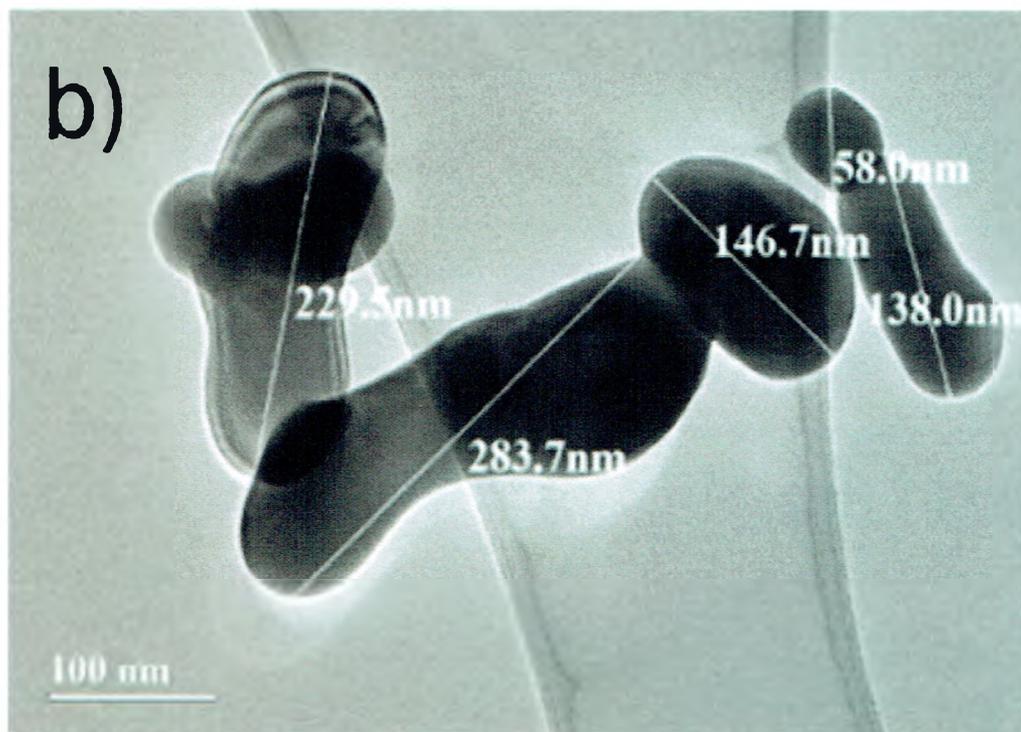


Figura 4.9. b) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico

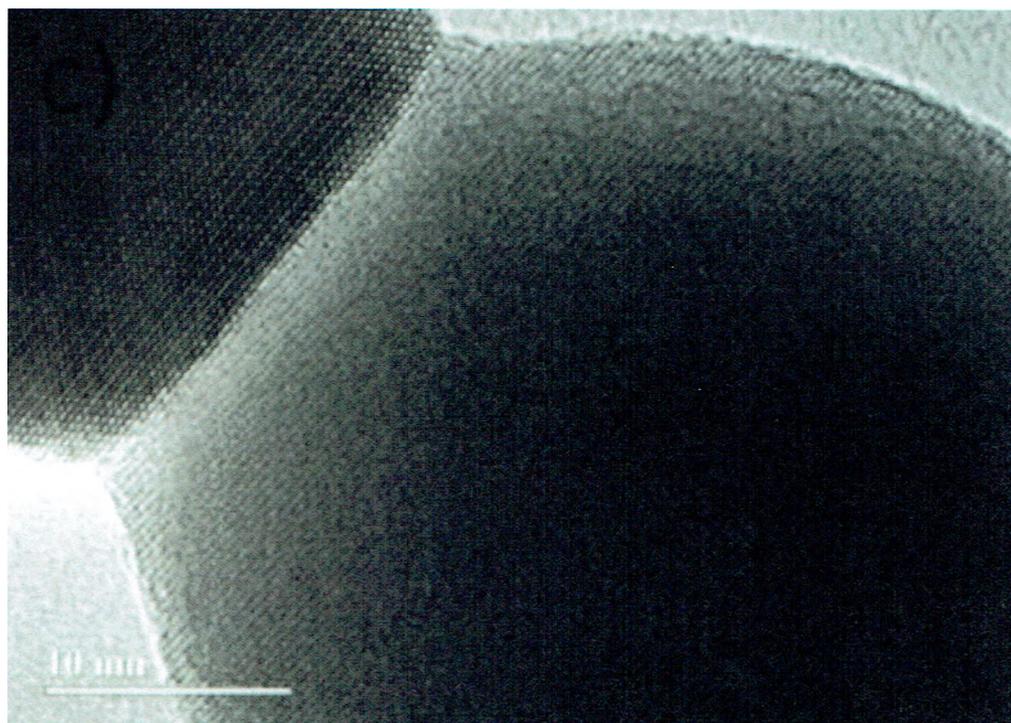


Figura 4.9. c) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico

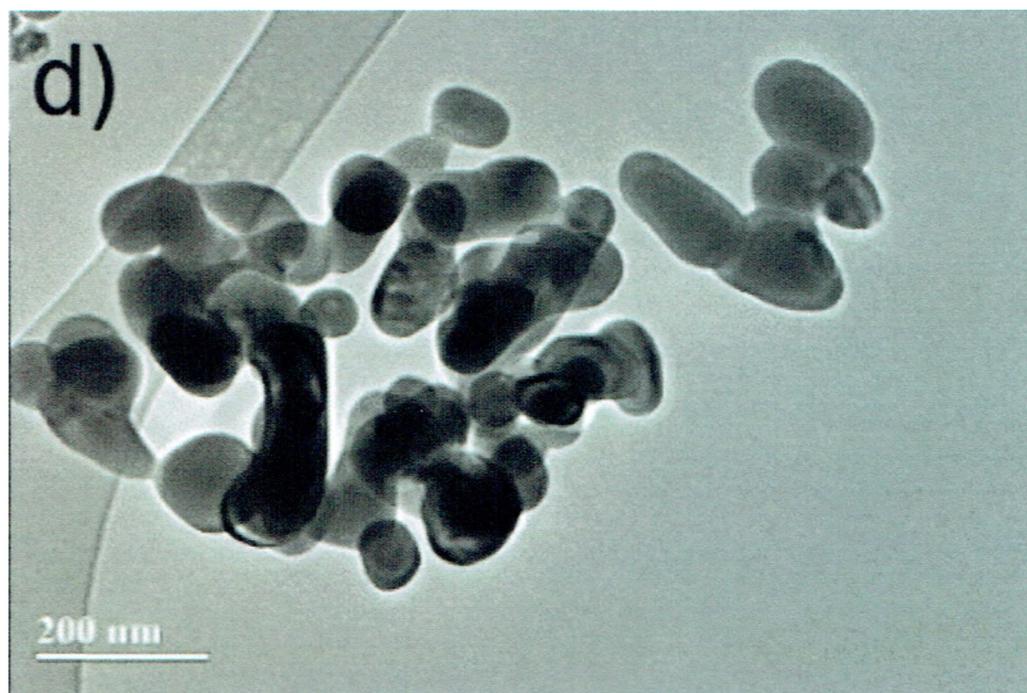


Figura 4.9. d) Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico

En la figura 4.9 (b) se observa partículas de tamaño mayor a 100 nm, en general esto es debido al efecto de coalescencia entre partículas producto del tratamiento térmico hasta 700°C .

En la figura 4.9 (c) la cual es una imagen TEM de alta resolución se observan los planos de red de la muestra estudiada.

La no homogeneidad en el tamaño de las partículas se debe al método de síntesis usado en este caso, el método de combustión.

Con el fin de estimar el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas por el método de combustión se analizaron los tamaños de las partículas observadas en la figura 4.9 (d).

La tabla 4.4 muestra en dicha figura la frecuencia con la que aparecen los distintos tamaños de las partículas.

Estos datos fueron representados en un Histograma. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.10.

Del análisis de este histograma se encuentra que el tamaño más frecuente de las partículas YCrO_3 sintetizadas es de alrededor de 100nm, lo cual está dentro del rango reportado en la literatura [KRIS12].

Tabla 4.4. Tamaño de partícula en nanómetros

Tamaño de la partícula en nm.	Frecuencia
0-20	0
20-40	0
40-60	2
60-80	5
80-100	7
100-120	12
120-140	5
140-160	1

Histograma

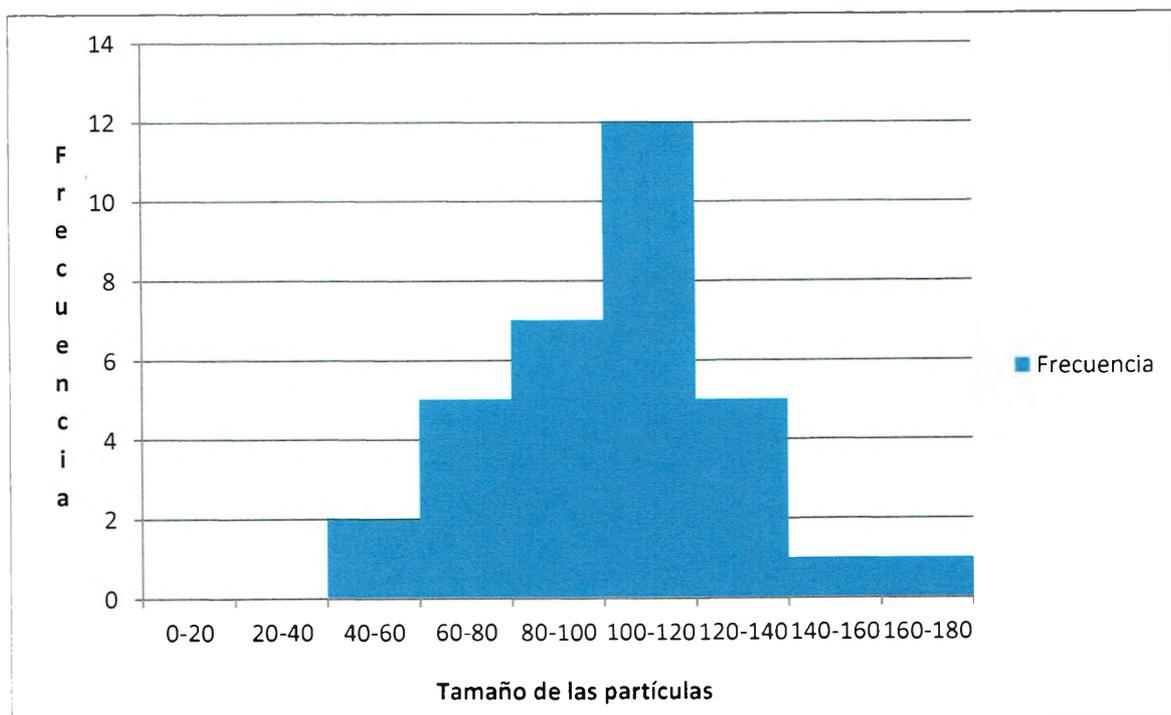


Figura 4-10.- Histograma que muestra que el tamaño más frecuente de las partículas es alrededor de 100 nm.

CAPITULO 5

Conclusiones y Trabajos Futuros

1. Se ha construido un equipo de bajo costo capaz de sintetizar nanoparticulas YCrO_3 por el método de combustión en solución.
2. Se establecieron las condiciones más favorables antes y después del proceso de combustión con el fin de sintetizar nanoparticulas de YCrO_3 .
3. Aplicando un tratamiento térmico a 700°C por 3 horas se logró obtener la fase ortorrómbica de nanoparticulas de YCrO_3 .
4. Las nanopartículas obtenidas tienen un tamaño medio de 100 nm .
5. El refinamiento de Rietveld realizado confirma la fase con grupo espacial Pnma y parámetros de red $a = 5,5208(\text{Å})$, $b = 7,5315(\text{Å})$, $c = 5,2400(\text{Å})$.
6. Los espectros de DRX muestran una fase ordenada de las nanoparticulas sintetizadas.
7. Como Investigación a plantearse al futuro, sería al dopar YCrO_3 con otros iones metálicos como por ejemplo el ión Fe^{3+} a fin de obtener compuesto de tipo $\text{YFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ y caracterizarlos desde el punto de vista de los biferroicos.
8. Con la experiencia adquirida en esta investigación tanto en la construcción del equipo como en el método de combustión, se recomienda sintetizar otros materiales biferroicos como por ejemplo la Ferrita de Bismuto BiFeO_3 .

BIBLIOGRAFIA

- [ARDI10] Ardit, M.; Cruciani, G., *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 64109 (7pp).
- [ARUN08] Aruna S.T.; Mukasyan A., *Solid State and Materials Science* **2008**, 12, 44–50.
- [BEDE07] Bedekar, V.; Shukla, R.; Tyagi, K., *Nanotechnology* **2007**, 18, 155706 (6pp).
- [BOSS96] Boss, D., *Corrosion Resistant Coatings for Silicon Carbide Heat Exchanger Tubes, U.S. Dept. of Energy*, **1996**, 1-23.
- [BRAJ13] Brajesh, T., Surendra, K., and Rao, R., “HoCrO₃ and YCrO₃: a comparative study”. *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013).
- [CRUC09] Cruciani, G.; Ardit, M.; Dondi, M., *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 13772-13778.
- [DURA10] Durán, A.; Arévalo-López, A.; Castillo-Martínez, E., *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 1863-1871.
- [DZIA58] Dzialoshinsky, I., *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 4, 241-255.
- [FUMO96] Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadães, A.M., *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31, 10, 1243-1255.
- [FUMO97] Fumo, D.A.; Jurado, J.R.; Segadães, A.M.; Frade, J.R., *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 10, 1459-1470.
- [HUAM15] Huaman, A.; Lazo, A.; Eyzaguire, C.; Morales, M.; Loro, H., *REVCUNI* **2014**, Vol 17, Número 1, Enero-Diciembre, 17-21.
- [IANO15] Ianos, R., Lazau, R., *J. Mater. Sci.* **2015**, 50, 6382-6387.
- [JAHN37] Jahn, H.; Teller, E., *Proc. R. Soc. Lond. A* **1937**, 220-235.
- [JUDI66] Judin, V.; Sherman, A., *Solid State Commun.* **1966**, 4, 661-663.
- [KRIS12] Krishnan, S.; Sandeep, C.; Philip, R., *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 529, 59-63.
- [KRIS13] Krishnan, S.; Kalarikkal, N., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2013**, 66 -75.
- [LAZO14] Lazo, A., *Tesis Doctoral* Universidade Federal de Goiás **2014**, Brasil
- [LEE94] Lee, B.I., Pope, E.J., *Chemical processing of Ceramic*, **1994**, Marcel Dekker Inc.
- [LING00] Ling, C.; Millburn, J.; Mitchell, J., Argyriou, D.N.; Linton, J.; Bordallo, H.N., *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 22, 15096(6pp).

- [NAIR13] Nair, V; Ganeshraj, C.; Santosh, P.; Subramanian, V., *AIP Conference Proceedings* **2013**, 1512, 846-847.
- [PATI02] Patil, K. C.; Aruna. S.T.; Mimani, T., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 507–512.
- [PECH67] Pechini, M. P., U.S. Patent **1967**, 3, 330.697.
- [RAIN14] Rainer, S.; Prado-gonjal, J.; Avila, D., and MoranE., “Electron microscopy of microwave-synthesized rare-earth chromites”, *Microscopy: Advances in scientific research and education* A. Mendez-Vilas, **2014**. Ed., Vol. 2, pp. 819-826 FORMATEX, Badajos (Spain)
- [RAO68] Rao, S.; Chandrashekar, G., *Solid State Commun.* **1968**, 4, 177-179.
- [RODR06] Rodriguez-Carvajal, “Fullprof Suite program, **2006**
<http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- [SAHU07] Sahu, J.; Serrao, C.; Ray, N., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 42–44.
- [SARD11] Sardar, K.; Lees, M.; Kashtiban, R., *Chem. Mater.* **2011**, 23, 48-56.
- [SERR05] Serrao, C.; Kundu, A.; Krupanidhi, S., *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 220101(4pp).
- [SMAR05] Smart L.E.; Moore, E.A., *Solid State Chemistry, an introduction*. Taylor & Francis Group, **2005**, Third edition.
- [TACH01] Tachiwaki, T.; Kunifusa, Y.; Yoshinaka, M., *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 107-111.
- [TSUS70] Tsushima, K.; Aoyagi, K.; Sugano, S., *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1238-1240.
- [WANG69] Wang, S.; Lin, B.; Dong, Y., *J. Power Sources* **2009**, 188, 483-488.
- [WOOD97] Woodward, P., *Acta Cryst.* **1997**, B53, 32-43.
- [ZHAN13] Zhang, W.; Fang, C.; Yin, W.; Zeng, Y., *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 137, 877-883.
- [ZIEL69a] Van Der Ziel, J.; Van Uitert, L., *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 3, 997-998.
- [ZIEL69b] Van Der Ziel, J.; Van Uitert, L., *Phys. Rev.* **1969**, 179, 2, 343-348.