

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**Síntesis y caracterización por DRX y microscopía electrónica de
YAlO₃ puro por el método de combustión en solución**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO
EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:

CARLOS RAÚL PAUCARCHUCO MUZURRIETA

ASESOR:

DR. ANTONIO NOLBERTO LAZO JARA

LIMA – PERÚ

2019

**En memoria de mis
padres.**

Agradecimientos

En el desarrollo de esta Tesis, tengo muy presente a muchas personas que de alguna manera influyeron con su participación.

Agradezco a la unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI por el apoyo para la culminación de este trabajo.

Agradezco a mi asesor el Dr. Antonio Lazo Jara por su total disposición y dedicación en el trabajo, por su apoyo, orientación y buenos consejos.

Agradezco al Dr. Hector Loro por su ayuda siempre que la he necesitado, su contribución en este trabajo ha sido muy valioso y de gran importancia.

Agradezco a todo el grupo de materia condensada, particularmente a Rubén Puga por su apoyo técnico en el laboratorio.

Agradezco a los amigos y colegas de trabajo que constantemente me han estado alentando por la culminación de esta tesis. También no puedo dejar de mencionar a la Profesora Dra. Carmen Eyzaguirre por su apoyo y por haber permitido realizar varios de los procesos experimentales en los ambientes donde ella dirige el laboratorio de Óptica Fotónica.

También al personal del taller técnico particularmente a José Farfán por su colaboración en la construcción de algunas piezas que necesitábamos para la parte experimental.

Índice general

Lista de figuras	ix
Lista de tablas	x
Introducción	i
Capítulo 1	
El compuesto YAl_2O_3	1
1.1 El sistema binario $Al_2O_3-Y_2O_3$	1
1.2 La estructura perovskita	2
1.3 Monocristales de $YAlO_3$ (YAP) en fase pura y dopado	5
1.4 Trabajos con $YAlO_3$ (YAP) policristalino	6
1.5 $YAlO_3$ (YAP) con Cr^{3+}	7
1.6 El $YAlO_3$ (YAP) policristalino dopado por el método de los precursores poliméricos y combustión en solución	12
Capítulo 2	
Técnicas experimentales	19
2.1 Síntesis de nanopartículas	19
2.2 El Método de Síntesis por Combustión en Solución (SCS)	26
2.3 Ventajas y desventajas del método Combustión en Solución	27
2.4 Proceso de Auto-ignición y Combustión	27
2.5 Técnica de difracción de rayos X	29
2.6 Técnica de Microscopia Electrónica de Barrido MEB	29
2.7 Refinamiento Rietveld	33
2.7.1 Programas para refinamiento Rietveld	34

Capítulo 3

Resultados obtenidos	37
3.1 Proceso de síntesis del YAlO_3	37
3.2 Influencia de la urea y glicina en el Proceso de síntesis	39
3.3 Proceso de síntesis del YAlO_3 dopado con Cr^{3+}	41
3.4 Caracterización estructural por DRX de YAlO_3	41
3.4.1 YAlO_3 con urea	41
3.4.2 YAlO_3 con urea y Glicina	43
3.5 Resultados del refinamiento Rietveld	45
3.6 Caracterización morfológica del YAlO_3	51
3.7 Caracterización estructural por DRX de YAlO_3 dopado con Cr^{3+}	56
Conclusiones	61

Índice de figuras

Figura 1.1	: Estructura cúbica idealizada de la perovskita. (a) celda unitaria tipo B, cuando el átomo A esta en el centro [93]. (b) celda unitaria tipo A, cuando el átomo B está en el centro del cubo.	3
Figura 1.2	: (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del YAP, con los cationes de Y_3^+ , Al^{3+} y O^{2-} ; (b) celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación formado por los oxígenos color azul alrededor de los iones Al^{3+} , los iones Y^{3+} son mostrados como esferas color violeta [84],[8].	4
Figura 1.3	: Ilustración esquemática de un termómetro de fibra óptica, el equipo consiste de un sensor (YAP:Cr ³⁺), un diodo emisor de luz (LED) verde ($\lambda = 520$ nm), un fotodiodo de silicio, y un filtro pasa-banda ($\lambda = 730 \pm 5$ nm).	6
Figura 1.4	: Esquema de diagrama de niveles del Cr ³⁺ y Er ³⁺	8
Figura 1.5	: Diagrama de rayos X de polvo de YAP calcinado 1150 °C, en comparación con la base ICDD para el YAP (N° 70-1677) [32].	10
Figura 1.6	: Fotografías MEB de polvos de YAP después de la calcinación a temperaturas de (a) 1000 °C y (b) 1150 °C [32].	10
Figura 1.7	: Difractograma de rayos X de YAP policristalino después de diferentes temperaturas de calcinación (a) 1150 °C, 2 horas y (b) 1000 °C, 3 horas [33].	11
Figura 1.8	: Difractogramas de rayos X de YAP obtenidos en función de la razón Y/Al: (A) 3:5, (B) 1:1 y (C) 4:2 [30].	13
Figura 1.9	: Diagrama de flujo que muestra la secuencia de etapas usada para sintetizar los polvos precursores amorfos [10].	14

Figura 1.10 : Difractogramas de rayos X (a) del polvo amorfo calcinado a 700 °C y (b) del YAP puro obtenido a 1100 °C después de un rápido tratamiento térmico [10].	15
Figura 1.11 : Difractogramas de rayos X (a) del polvo amorfo, y (b) de YAP puro obtenido a 1000 °C después de un rápido tratamiento térmico [10].	15
Figura 1.12 : Perfil de temperatura – tiempo registrado durante el calentamiento de los materiales puros. Se muestran las diferentes etapas de combustión [36].	17
Figura 1.13 : Patrones de difracción de rayos X de las muestras de urea (U), glicina (Gly) y (U + Gly)	18
Figura 2.1 : Diagrama que muestra los procesos “top down” y “bottom up” en la síntesis de nanopartículas.	20
Figura 2.2 : Uso del método de combustión hasta el 2016 tomando como referencia ISI-web [86]	26
Figura 2.3 : Proceso de auto-ignición y combustión del material	28
Figura 2.4 : Propagación del frente de onda de propagación de la reacción	29
Figura 2.5 : Difractómetro Bruker modelo D8 Advance (Laboratorio de Difracción de RayosX, Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM) donde se hicieron los análisis de rayos X.	30
Figura 2.6 : Geometría Bragg-Brentano 2θ del Difractómetro Bruker modelo D8 FOCUS (Laboratorio de Difracción de RayosX, Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM).	30
Figura 2.7 : Fotos del equipo microscopio electrónico de barrido EVO-MA10-TAR de la Carl Zeiss: (a) cañón de electrones, (b) cámara para porta-muestra (c) esquema de la geometría de cámara de EVO, que cuenta con la ventaja de una baja distancia de trabajo analítica de 8,5 mm.	31
Figura 2.8 : Se muestra un espectro de difracción de rayos X experimental (Puntos rojos) y el espectro ajustado (línea verde) haciendo un refinamiento Rietveld, para el $ZrMo_2O_8$. En la parte baja se observa la diferencia entre estos dos espectros. [http://homepages.utoledo.edu/clind/Rietveld_2.pdf].	35
Figura 3.1 : Conjunto horno manta térmica y caja controladora de temperatura de la Facultad de Ciencias UNI.	37

Figura 3.2	: Conjunto cámara de protección en el proceso de síntesis y evacuación de gases.	38
Figura 3.3	: Diagrama para síntesis de YAP ($YAlO_3$) puro por el método de combustión en solución solo con urea.	39
Figura 3.4	: Solución antes de la síntesis	40
Figura 3.5	: Izquierda Producto obtenido en el proceso de síntesis de $YAlO_3$ inmediatamente después del proceso de síntesis. Derecha: Producto a analizar.	40
Figura 3.6	: Etapa previa y combustión de muestras dopadas con 0,1% y 1% de Cr^{3+}	41
Figura 3.7	: Difractograma de muestra YAP sin y con tratamiento térmico de 700 °C usando una cantidad de urea con $m = 5$ en la estequiometría.	42
Figura 3.8	: Difractograma de muestra YAP sin y con tratamiento térmico de 1000 °C usando una cantidad de urea con $m = 10$ en la estequiometría.	43
Figura 3.9	: Diagrama para síntesis de YAP ($YAlO_3$) puro por el método de combustión en solución con mezcla de urea y glicina.	44
Figura 3.10	: Difractograma de muestra YAP GU STT con YAP puro directamente sin tratamiento térmico. En este difractograma se muestra predominantemente la fase YAP pura, YAP GU STT, sin ser necesario ningún tratamiento térmico adicional, con presencia de trazas de YAM.	44
Figura 3.11	: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	45
Figura 3.12	: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 20° y 40° sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	46
Figura 3.13	: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 40° y 80° sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	46

Figura 3.14 : En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	48
Figura 3.15 : En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 10° y 40° sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	48
Figura 3.16 : En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 40° y 90° sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.	49
Figura 3.17 : Comparacion de parametros e red	50
Figura 3.18 : Equipo microscopio electrónico de barrido VEGA TESCAN del Instituto de energía nuclear de Perú (IPEN).	51
Figura 3.19 : Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP U STT, escala 5 µm.	52
Figura 3.20 : Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP U STT, escala 3 µm, mostrando material YAP poroso sintetizado.	53
Figura 3.21 : Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP GU STT, escala 10 µm, mostrando material YAP poroso sintetizado.	53
Figura 3.22 : Imagen de microscopia electrónica de barrido aproximación a escala 2 µm de la muestra YAP GU STT, mostrando material YAP aglomerado	54
Figura 3.23 : Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP GU STT, sintetizada usando urea y glicina escala 10 µm.	55
Figura 3.24 : Imagen de microscopia electrónica de barrido de aproximación escala 2 µm de la muestra YAP GU STT, se observa material YAP aglomerado con coalescencia debido a las altas temperaturas desarrolladas en la combustión.	55
Figura 3.25 : Difractograma de muestra YAP Cr 01 GU STT que está dopada con cromo al YAP:Cr 0,1% ($x = 0,001$) sin tratamiento térmico.	57
Figura 3.26 : Difractograma de la muestra YAP Cr 01 GU STT dopada con cromo 0,1% a 1000 °C por 3 horas YAP:Cr 0,1% ($x = 0,001$) con tratamiento térmico.	58

Figura 3.27 : Difractograma de muestra YAP: 1% Cr ($x = 0,01$) sin tratamiento térmico. 59

Figura 3.28 : Difractograma de muestra dopada 1% y con tratamiento térmico de 1000 °C y 1100 °C por 3 horas. 59

Índice de tablas

Tabla 1.1 : Datos cristalográficos de sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [28].	2
Tabla 1.2 : Propiedades del YAP y YAG [77].	4
Tabla 1.3 : Líneas da emisión del Er^{3+}	9
Tabla 3.1 : Parámetros de la red cristalina para el YAP sintetizado usando urea como elemento de combustión, obtenidos mediante un ajuste Rietveld usando Fullprof.	47
Tabla 3.2 : Parámetros de la red cristalina para el YAP sintetizado usando urea y glicina como elemento de combustión, obtenidos mediante un ajuste Rietveld usando Fullprof.	50
Tabla 3.3 : Muestras sintetizadas para la obtención de YAP dopado $\text{YAlO}_3\text{:Cr}$	56

Resumen

El objetivo de esta tesis es sintetizar el YAlO_3 . Este material cristalino presenta propiedades ópticas interesantes, además es un material prometedor como matriz cristalina para láser, fósforos, centelladores, medio para registro holográfico, y muchos otros.

Se escogió el método de combustión en solución utilizando como combustibles en un caso sólo urea y en otro una mezcla de urea con glicina.

En el primer caso se obtuvo una sustancia grumosa muy espesa color marrón oscuro seguido de un tratamiento térmico hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, obteniéndose un polvo esponjoso de color blanco el cual fue verificado estar en fase pura de YAlO_3 de acuerdo con el método de difracción de rayos X.

En el segundo caso se obtuvo directamente un polvo esponjoso de color blanco. El difractograma de rayos X por el método del polvo confirmó la obtención de fase pura de YAlO_3 . Naturalmente el segundo caso tiene la ventaja de ser obtenido directamente el resultado esperado sin necesidad de un tratamiento térmico.

Los datos obtenidos del espectro de difracción de rayos X se usaron para realizar un refinamiento de Rietveld del espectro obtenido. Los parámetros estructurales obtenidos así como las posiciones atómicas fraccionales muestran una excelente correspondencia con la literatura asociada a la estructura ortorrómbica distorsionada de perovskita.

Por otra parte, se presenta la caracterización morfológica de la muestra por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Finalmente, se muestra la caracterización estructural por difracción de rayos X del YAlO_3 dopado con el ion Cr^{3+} .

Abstract

The objective of this thesis is to synthesize by method of combustion in solution. This crystal has interesting optical properties, and constitutes a very promising material as crystall matrix for laser, element for phosphorescence, scintillators, holographic recording media and many other applications. The selected combustion method in solution uses only urea as fuel in one case and a mixture of urea and glycine in another.

In the first case a very thick dark brown lumpy substance was obtained; after a heat treatment of up to 700 °C for three hours, the result was a white spongy powder, which, according to X-ray diffraction analysis, turned out to be constituted by a pure phase of YAlO_3 . In the second case, a white spongy powder was obtained directly; The X-ray diffractogram by the powder method confirmed the obtaining of pure phase of YAlO_3 . Naturally, the second case has the advantage of directly obtaining the expected result without the need for heat treatment.

The data obtained from the X ray diffraction spectrum (XRD) was used to perform a Rietveld refinement of the spectrum obtained. The structural parameters obtained, as well as the fractional atomic positions, show excellent correspondence with literature associated with the distorted orthorhombic structure of perovskite. On the other hand, the morphological characterization of the sample using Scanning Electron Microscopy (SEM) and its structural characterization by X-ray diffraction of YAlO_3 doped with the Cr^{3+} is also presented.

Introducción

La perovskita YAlO_3 (YAP) es uno de los tres óxidos de aluminio del itrio, junto con las estructuras $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ granate (YAG) y $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ monoclinicas (YAM). Es bien sabido que todos los compuestos Y–Al–O presentan propiedades ópticas interesantes, especialmente cuando están dopados con cationes metálicos [56],[90].

En el artículo de M. Blosi y colaboradores [56] nos dicen que entre las propiedades del YAlO_3 tenemos el alto índice de refracción, la transparencia óptica, estabilidad y la resistencia mecánica. Estas características lo hacen adecuado como material hospedador en los laser y si es dopado con Ce^{3+} resulta ser un prometedora centellador rápido para experimentos de rayos X de sincrotrón [31]. Igualmente si es dopado con Cr^{3+} puede emplearse como un nuevo tipo de pigmento cerámico respetuoso con el medio ambiente, desarrollando diferentes colores que van desde el rosa al verde dependiendo del contenido de cromo [16].

Sin embargo, en la síntesis de YAlO_3 puro y dopado, el logro de obtener YAP de una sola fase (etapa) representa un desafío difícil [51],[28].

Se han aplicado, sin éxito, varias técnicas para sintetizar fases de aluminatos de itrio: reacción en estado sólido con temperaturas superiores a 1400 °C [45].

Con respecto al YAG (Yttrium Aluminum Garnet) [97] tiene varias aplicaciones tanto como fase pura o dopados con algunos elementos tal como Nd^{3+} , Eu^{+3} , Tb^{+3} , Cr^{+3} [25] en la producción de sistemas laser, revestimiento de dispositivos electrónicos, como el fósforo para tubos de rayos catódicos. Igualmente, este compuesto ha sido considerado como un buen material para aplicaciones estructurales a altas temperaturas [50], [79] y como refuerzo de

matriz cerámica. Estas aplicaciones están íntimamente relacionadas con sus propiedades ópticas, estabilidad química a altas temperaturas, excelente resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas. El método convencional de reacción en estado sólido de los polvos para la síntesis de YAG requiere un alta temperaturas (1600 °C) y un tiempo prolongado de calcinación para la formación de YAG [87].

Otros autores observaron la formación de la fase YAG a 950 °C con una formación previa de fase $YAlO_3$ metaestable. Han y colaboradores. [29] sintetizaron YAG disolviendo polvos de Y_2O_3 en sol de alúmina, previamente obtuvieron la formación de la fase $YAlO_3$ hexagonal metaestable y posteriormente los polvos se quemaron a temperaturas más altas.

En otro artículo, muestra que la temperatura de cristalización para la obtención de la fase cristalina del YAG se ha reducido a 300 °C pero para ello se ha utilizado un reactor presurizado (presión muy alta, del orden de 11 MPa). También hay informes en la literatura sobre la síntesis y caracterización de YAG con elementos dopantes. [20].

El YAM suele estar presente como consecuencia de la formación de YAG, debido a la desviación de la estequiometría YAP. Una gran cantidad de bibliografía disponible sobre el sistema Y–Al–O muestra que generalmente es muy difícil suprimir la formación paralela de YAM y YAG, incluso utilizando métodos químicos húmedos [82],[56].

La formación simultánea de YAG y/o YAM frecuentemente reportada hasta ahora, probablemente se deba a la composición localmente inhomogénea de la relación Y/Al [31].

Para obtener YAP monofásico, el control estricto de la relación estequiometría Y:Al en la escala atómica parece ser fundamental durante todos los pasos del proceso, evitando los fenómenos de segregación de fases y precipitación preferencial. De hecho, tanto los procesos de estado sólido como los métodos químicos húmedos clásicos implican un control difícil sobre estos fenómenos.

Capítulo 1

El compuesto YAl_2O_3

Últimamente, se ha prestado atención al $YAlO_3$ (YAP) de estructura perovskita ortorrómbica el cual es una de las fases del sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$ [56].

El YAP es un material prometedor como matriz cristalina para láseres, fósforos, centelladores, detector luminiscente, medio para registro holográfico y pigmentos. En este trabajo se presenta el procedimiento seguido para sintetizar $YAlO_3$ por el método de combustión [90].

1.1 El sistema binario $Al_2O_3-Y_2O_3$

Las distintas composiciones del sistema binario $Al_2O_3-Y_2O_3$, proveen compuestos derivados de los óxidos de ítrio y de aluminio con alto impacto tecnológico. Entre estos están la perovskita ortorrómbica $YAlO_3$ (YAP), el granate de ítrio aluminio cúbico $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y el monoclinico $Y_4Al_2O_9$ (YAM) que presentan propiedades ópticas interesantes, especialmente cuando son dopados con tierras raras o metales de transición.

Dependiendo del dopante usado, pueden ser adecuados como medio activo para laser de estado sólido, fósforos, termoluminescentes, registradores holográficos y colorantes [31], [16], [51].

Tabla 1.1: Datos cristalográficos de sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [28].

Fase	Estructura	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)
YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)	Cúbica	$Ia3d$	$a = 1,201$
YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)	Monoclínica		$a = 0,737, b = 1,047$ $c = 1,112, \beta = 108,5^\circ$
YAP(YAlO_3)	Ortorrômbica	$Pnma$	$a = 0,5179, b = 0,5329$ $c = 0,7370$
YAH(YAlO_3)	Hexagonal	$P63 = mmc$	$a = 0,3678, c = 1,052$

En la literatura [28] son reportadas las diferentes composiciones del sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, las principales son el granate de itrio aluminio $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), que tiene estructura cúbica, la perovskita de itrio aluminio YAlO_3 (YAP), que presenta una estructura perovskita ortorrômbica distorsionada y el $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) que tiene estructura monoclínica. Existe aún una fase adicional YAlO_3 (YAH), que tiene una estructura hexagonal modificada y que solo aparece en los polvos químicamente sintetizados. En la Tabla 1.1, se muestran una lista de datos cristalográficos de los diferentes compuestos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

1.2 La estructura perovskita

La estructura del tipo perovskita, ABX_3 , está formada por dos cationes, A y B, y aniones X. En la Figura 1.1 son mostrados dos celdas unitarias típicas de estructuras perovskitas. Los cationes A ocupan el centro de un cubo y está rodeado por 12 aniones X, ver Figura 1.1(a). Los cationes B ocupan los vértices del cubo y está rodeado por 6 aniones X, en una estructura cúbica ideal ver Figura 1.1(b) [93].

Muchos de los compuestos que encontramos en la naturaleza del tipo perovskitano tienen simetría cúbica y poseen la estructura de una perovskita distorsionada. Son comunes las distorsiones como el desplazamiento del catión del centro de las posiciones de equilibrio, giro cooperativo de los octaedros BO_6 (donde X es el O), debido al pequeño tamaño del catión A.

Entre los factores que contribuyen a distorsión en la estructura están el tamaño de radio iónico

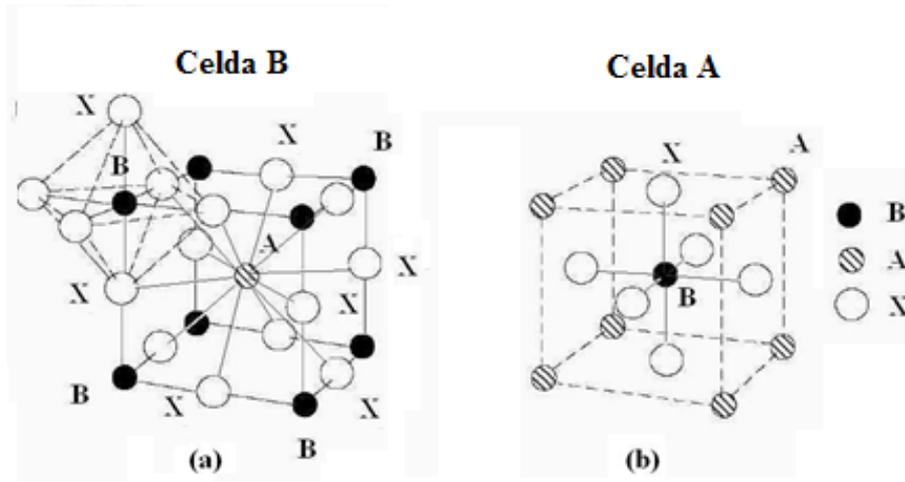


Figura 1.1: Estructura cúbica idealizada de la perovskita. (a) celda unitaria tipo B, cuando el átomo A está en el centro [93]. (b) celda unitaria tipo A, cuando el átomo B está en el centro del cubo.

de los cationes y el efecto Jahn-Teller [82].

En este capítulo se hará una breve revisión del YAIO_3 (YAP), su estructura cristalina a través de los artículos publicados sobre los diferentes métodos de preparación de este compuesto, comenzando con el YAP monocristalino, también sobre algunas de sus propiedades y utilidades en aplicaciones tecnológicas. A continuación se hace una descripción sobre los métodos de preparación del YAP policristalino con énfasis en los métodos químicos, toda vez que este trabajo está basado en el método de combustión en solución que es un método químico.

El YAP cristaliza en la forma de estructura de una perovskita distorsionada con simetría ortorrómbica ($a = 5,330 \text{ \AA}$, $b = 7,375 \text{ \AA}$, $c = 5,180 \text{ \AA}$; grupo espacial PmnaD_{2h}^{16} [8], como se muestra en la Figura 1.2, dos formas equivalentes, la primera (a) es una celda unitaria en el modelo de esfera reducida, que contiene 4 fórmulas moleculares YAIO_3 y la segunda (b) es la celda modelo esfera sólida, que es presentada como un arreglo de octaedros AlO_6 inclinados, los cationes de Al^{3+} están localizados en el centro de un octaedro prácticamente regular [13], con los cationes Y^{3+} ocupando los espacios entre ellos, esto permite describirlos como cadenas octaédricas en la dirección del eje cristalino b .

En la Tabla 1.2 se muestran algunos parámetros que permiten comparar las propiedades físicas ópticas, térmicas y mecánicas entre el YAP y YAG.

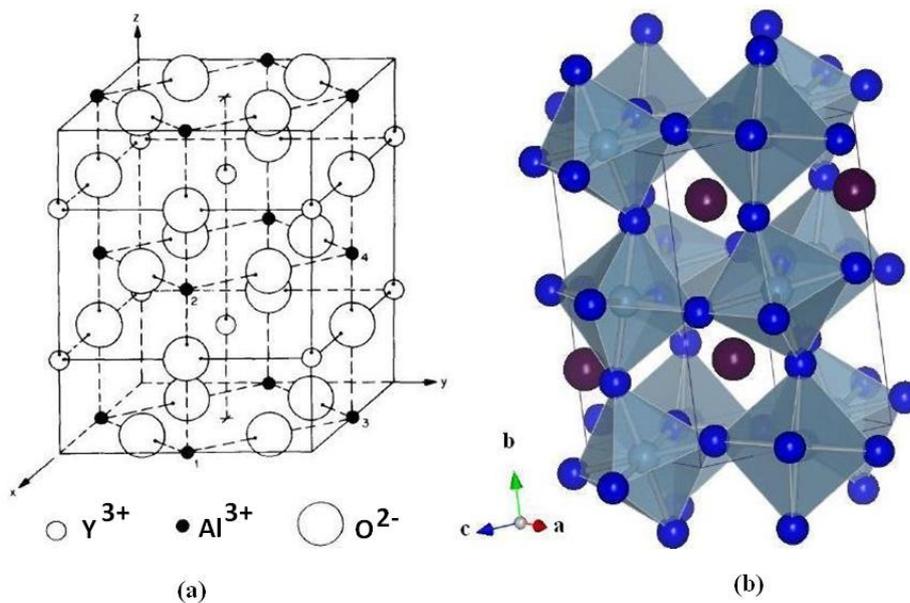


Figura 1.2: (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del YAP, con los cationes de Y_3^+ , Al^{3+} y O^{2-} ; (b) celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación formado por los oxígenos color azul alrededor de los iones Al^{3+} , los iones Y^{3+} son mostrados como esferas color violeta [84],[8].

Tabla 1.2: Propiedades del YAP y YAG [77].

	YAP	YAG
Simetría	Ortorrónica	Cúbica
iones/cm ³	$1,97 \times 10^{22}$	$1,36 \times 10^{22}$
Dureza (valor Knoop)	1310	1215
Punto de fusión (°C)	1875	1970
Conductividad térmica (W/cm-°C, a 25 °C)	0,11	0,11
Coefficiente de expansión térmica ($10^{-6}/^{\circ}C$, a 25 °C)	2,2	7,7
Transmisión óptica (Coeficiente de absorción $< 1,0 \text{ cm}^{-1}$)	0,29 – 5,9 μm	0,28 – 5,3 μm
Índice de refracción 1 (6328 Å) ($a = z, b = y, c = x$)	$n_a = 1,97$ $n_b = 1,96$ $n_c = 1,94$	1,83

1.3 Monocristales de YAlO_3 (YAP) en fase pura y dopado

El YAP muestra valiosas propiedades en fase pura y dopada con varias tierras raras, la fase YAP puede ser preparada tanto en la forma de monocristales como en la forma de policristales.

En la síntesis de monocristales de YAP en general se usa el método de Czochralski que implica altas temperaturas de fusión ($1915\text{ }^\circ\text{C}$), donde el cristal semilla es fijado a una varilla y colocado en contacto con el material de partida fundido, la varilla es enfriada creándose un gradiente de temperatura. A fin de obtener el monocristal la varilla con el cristal semilla es mantenida en rotación a velocidad constante y retirada suavemente con velocidad constante también del material fundido sin perder el contacto.

WEBER y col. En 1969 [91] obtuvieron monocristales de YAP de alta calidad por el método de Czochralski, puros y dopados con tierras raras y metales transición adecuados para usarlos como medio activo en lasers de estado sólido. El estudio de las propiedades físicas y espectroscópicas de la perovskitas YAP y del granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), reveló que estos materiales son similares en muchos aspectos. El YAP crece más rápidamente que el YAG, pues tiene un menor núcleo, que lo hace preferible como matriz de láser.

Con relación al YAP dopado, el grupo de DURYGIN y col. 1998 [22], reportan las propiedades espectroscópicas de monocristales YAP dopados con neodimio o YAP:Nd^{3+} , cuyos cristales generan radiación laser a $1,079\text{ }\mu\text{m}$, $1,34\text{ }\mu\text{m}$ y $1,144\text{ }\mu\text{m}$, por otro lado el YAP dopado con erbio YAP:Er^{3+} , puede presentar emisión laser en $1,6\text{ }\mu\text{m}$ y $3\text{ }\mu\text{m}$, dependiendo de la concentración del erbio. LOUTTS y col. 1998 [52] estudian el monocristal YAP dopado con manganeso YAP:Mn^{3+} , y encontraron una aplicación potencial de este cristal para la grabación holográfica y almacenamiento óptico. NOGINOV y col 1998 [63] realizaron una caracterización óptica de este material. UCHYAMA y col. 2003 [83] mostraron que el cristal YAP:Cr^{3+} al $0,05\%$, tiene un gran potencial para aplicaciones como sensor en termómetros de fibra óptica, ver Figura 1.3

ZHAO y col. 2004, [100] reportan que el YAP:Yb^{3+} , tiene aplicación como centellador, esto es material que transforma la energía de un fotón de alta energía (rayos X o γ) ,o partícula (protón, electrón, neutrón, partícula alfa, etc.-) en fotones con energía en regiones

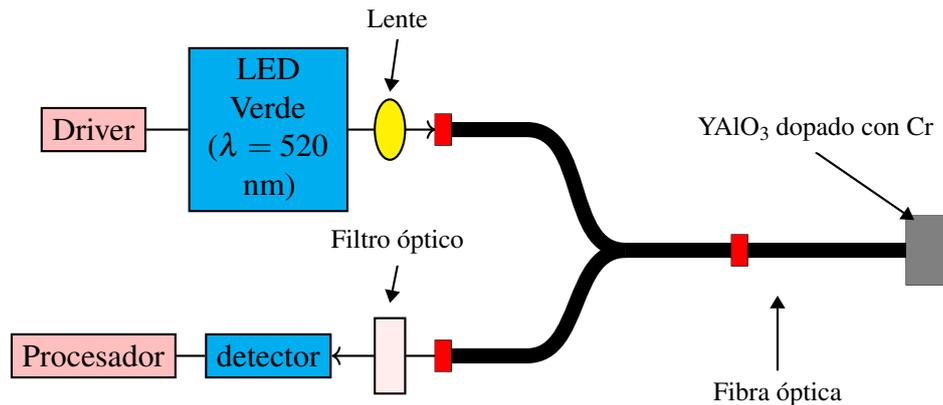


Figura 1.3: Ilustración esquemática de un termómetro de fibra óptica, el equipo consiste de un sensor (YAP:Cr³⁺), un diodo emisor de luz (LED) verde ($\lambda = 520$ nm), un fotodiodo de silicio, y un filtro pasa-banda ($\lambda = 730 \pm 5$ nm).

del ultravioleta/visible, los cuales son fácilmente detectables con un tubo fotomultiplicador convencional o con un detector semiconductor. ZHYDACHEVSKI y col [102] encontraron que debido a las propiedades (TLD) del cristal YAP:Mn³⁺, estudiados por ellos, puede ser considerado como un buen candidato para dosimetría de alta dosis de radiación γ debido a su respuesta lineal encima de 1kGy.

1.4 Trabajos con YAlO₃(YAP) policristalino

De un modo general la preparación de un monocristal es siempre un proceso muy difícil debido a las altas temperaturas requeridas y que puede ser muy costoso.

Desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas los materiales policristalinos ofrecen una ventaja significativa sobre los monocristales debido a la facilidad de fabricación a bajas temperaturas además de los costos económicos.

El YAP preparado en forma policristalina, es decir constituido por muchos cristalitas de la misma fase cristalina sintetizan en forma de partículas finas, adecuadas para la formación de materiales cerámicos, recordando que los cerámicos son sólidos inorgánicos, no metálicos, producidos mediante tratamiento térmico, que poseen una estructura de enlaces iónicos, covalentes y generalmente son policristalinos.

El método convencional de preparación de un forma policristalina es el de reacción en estado sólido el cual consiste en calentar los dos sólidos juntos, no volátiles, que se mezclan para formar un producto. En general los sólidos no son llevados hasta una temperatura de fusión para obtener el YAP, se parte de una mezcla de Y_2O_3 y Al_2O_3 hasta una alta temperatura de 1800 °C, con un largo tiempo de calentamiento.

La síntesis de partículas policristalinas en reacción de estado sólido también presenta dificultades porque requiere de elevadas temperaturas, siendo difícil el control de la homogeneidad y pureza de los componentes iniciales a altas temperaturas. A fin de evitar los inconvenientes mencionados del método de reacción en estado sólido se prefiere utilizar los métodos químicos por vía húmeda para la síntesis del polvo policristalino, proporcionando mayor homogeneidad, menor tamaño de partículas (del orden de 100 nm) y temperaturas de síntesis más bajas además de la facilidad de incorporación de dopantes como menciona MOON 1997 [61].

Entre los principales métodos están : El método de co-precipitación usado por CHANG y col 2006 [11], el método de sol-gel que LU y col 2004 [53] usaron para sintetizar $YAG:Eu^{3+}$, el método por combustión [99], método por técnicas de gradiente de temperatura [98], método glico-termal usado por INOUE y col 1995, [38], método de precipitación de óxidos usado por SIM y col. 2000 [77], el método de los precursores poliméricos conocido también como método de Pechini [67] y finalmente el método de microondas. En este trabajo para la obtención de YAP policristalino nos vamos a concentrar en el método de combustión en solución de IANOS y col 2015 [36].

1.5 $YAIO_3$ (YAP) con Cr^{3+}

También son de interés las propiedades luminiscentes de los iones Cr^{3+} y Er^{3+} en la matriz YAP [59],[76] y han sido estudiados ampliamente en otras matrices tanto con dopante único como con doble dopaje [73], [72].

Estas transiciones del ion Er^{3+} registradas en la Tabla 1.3 son de interés por ejemplo en la industria, en fabricación de lasers de estado sólido y también en la construcción de

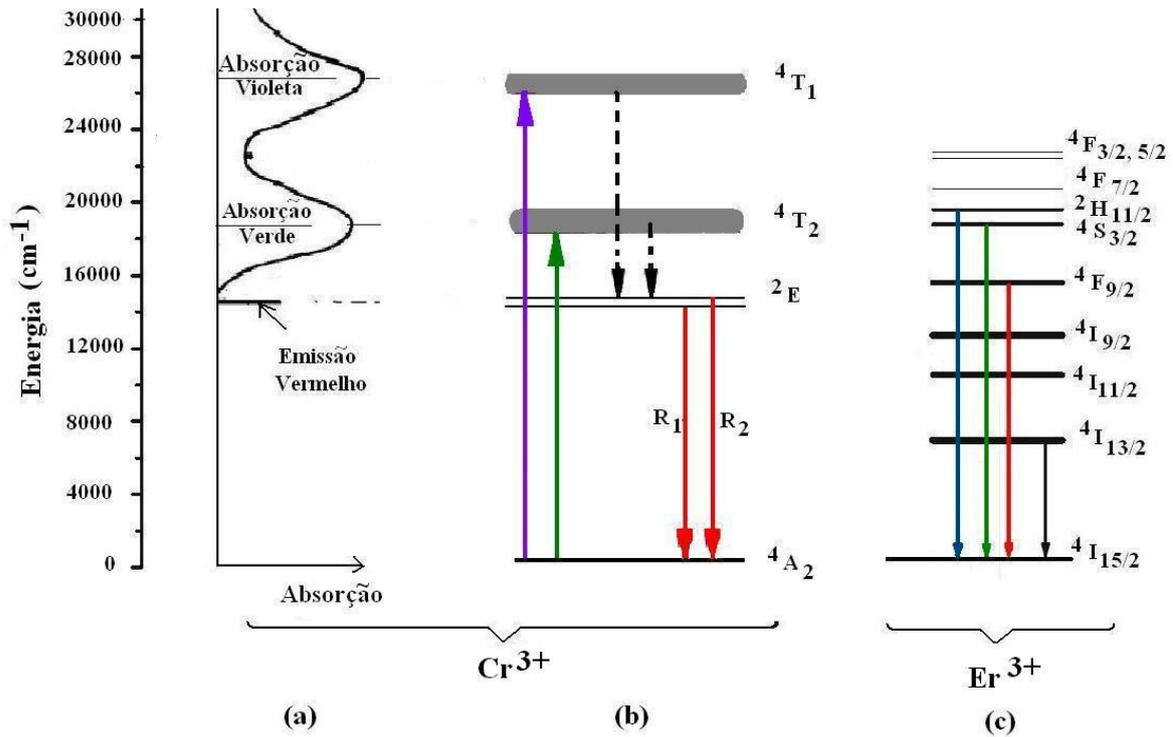


Figura 1.4: Esquema de diagrama de niveles del Cr^{3+} y Er^{3+} .

amplificadores de señales en fibras ópticas usadas como medio de telecomunicación.

En las Figuras 1.4 (a) y (b) se muestran respectivamente, un espectro de absorción/emisor y un diagrama de niveles de energía del ion Cr^{3+} en un campo octaédrico, se observan las bandas de absorción, para los niveles ${}^4\text{T}_1$ y ${}^4\text{T}_2$ [72],[15]. La Figura 1.4(c) muestra el diagrama de niveles de energía del ion Er^{3+} .

El cromo trivalente presenta picos de absorción en el violeta (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) y en el verde (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$), y las transiciones no-radiactivas que son disipadas en el propio material. La luminiscencia, acontecen la región del rojo, líneas R1, y R2, y están relacionadas, la transición ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ del ion Cr^{3+} .

El Erblio trivalente tiene líneas de emisión en las regiones del visible (azul, verde y rojo) e infrarrojo, correspondientes a las transiciones de los niveles ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$ al nivel fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente, en la Figura 1.4 es mostrado un diagrama de los niveles de energía del Er^{3+} , y en la Tabla 1.3 son registradas sus respectivas energías en cm^{-1} .

HARADA y col. (2001) [32], con base en el trabajo de ARIMA [3], siguiendo el método

Tabla 1.3: Líneas de emisión del Er³⁺.

Líneas de emisión	Energía (cm ⁻¹)
${}^2\text{H}_{11/2} \longrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	19096 azul
${}^4\text{S}_{3/2} \longrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	18314 verde
${}^4\text{F}_{9/2} \longrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	15246 rojo
${}^4\text{I}_{13/2} \longrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	6503 infrarrojo

del complejo polimerizante, sintetizaron por primera vez la fase única YAP policristalina, advirtiendo sobre la importancia del control preciso de la composición estequiométrica. En la Figura 1.5 es mostrado el difractograma de la fase YAP obtenida, comparándose con la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD).

El método que usaron comienza con una mezcla de etileno glicol con isopropóxido de aluminio, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, que es sometida a agitación en temperatura de 130 - 140 °C, adicionando a continuación ácido cítrico anhidro y finalmente acetato de itrio, $\text{Y}(\text{HC}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, este proceso remueve los solventes y promueve la polimerización, formando una resina viscosa, que luego es carbonizada a 300 °C por 12 h, obteniendo una masa sólida oscura conocida como precursor.

Esta masa luego es pulverizada en un mortero de ágata, este polvo es calcinado a temperatura de 1150 °C por 2 horas, en un crisol de alúmina, y después enfriado a temperatura ambiente. Puede verse las fotos por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) los polvos resultantes en la Figura 1.6 (a) sólidos calcinados a 1000 °C, en forma de placas grandes con residuos de masas orgánicas, (b) polvos calcinados a 1150 °C, con diámetro medio de 0,2 μm

En el mismo año HARADA y col. (2001) [33], sintetizaron YAP dopado con cerio trivalente (Ce^{3+}), $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$, $x = 0,005$, usando el mismo método de complejo polimerizante, partiendo esta vez con nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en una solución con etileno glicol, ácido cítrico, isopropóxido de aluminio y acetato de itrio, llevando a combustión la resina resultante a 300 °C por 2 horas, luego moliendo y calcinando a 1150 °C, por 2 h.

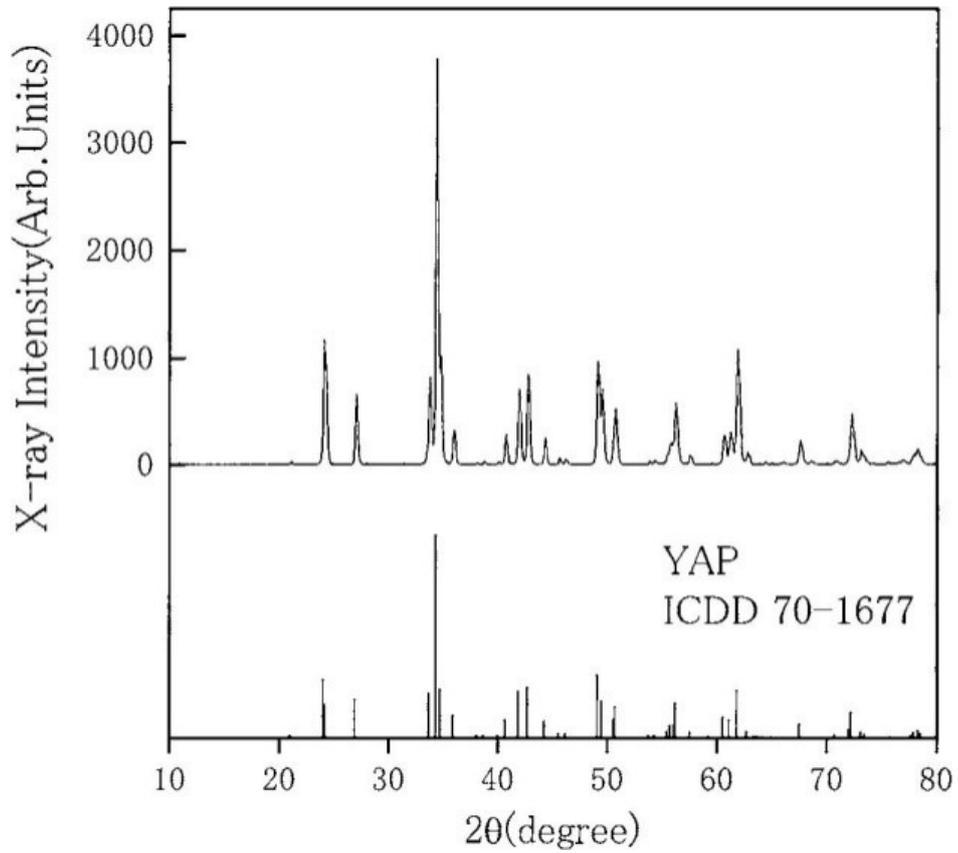


Figura 1.5: Diagrama de rayos X de polvo de YAP calcinado 1150 °C, en comparación con la base ICDD para el YAP (N° 70-1677) [32].

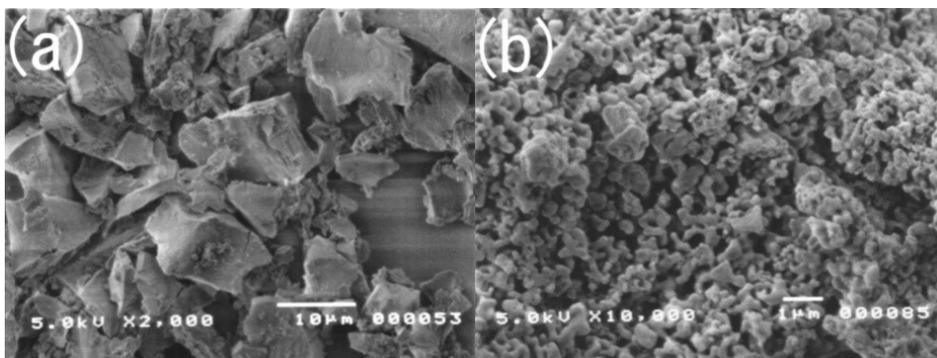


Figura 1.6: Fotografías MEB de polvos de YAP después de la calcinación a temperaturas de (a) 1000 °C y (b) 1150 °C [32].

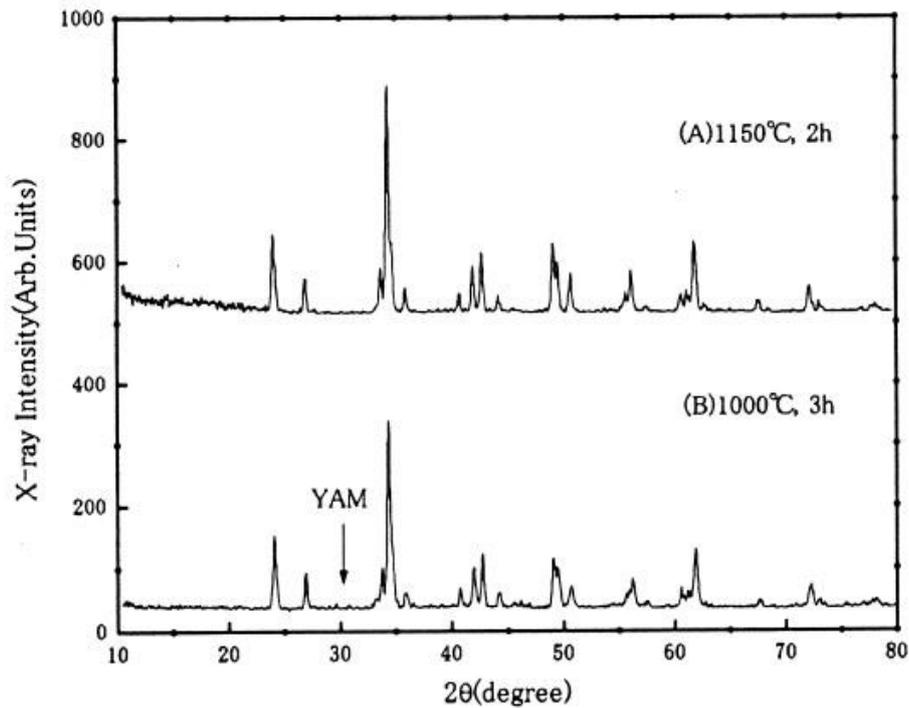


Figura 1.7: Difractograma de rayos X de YAP policristalino después de diferentes temperaturas de calcinación (a) 1150 °C, 2 horas y (b) 1000 °C, 3 horas [33].

En los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 1.7, se observa una completa formación de fase YAP pura (A) a 1150 °C por 2 horas, y en (B) a 1000 °C por 3 horas que aún contiene trazas de fase YAM. En este trabajo se investigó también la luminiscencia de YAP:Ce³⁺, inducida por rayos X, obteniéndose un pico a 380 nm de baja intensidad, comparado con relación al de un monocristal, o aquel obtenido por reacción de estado sólido.

En 2003 TANNER y col. [81], sintetizan YAP por tres variantes del método de sol gel, combinando una cantidad apropiada de Al(NO₃)₃·9H₂O en una solución de Y(NO₃)₃ y de ácido cítrico, con evaporación a 85 °C en agua, obteniendo una resina viscosa amarilla clara, el gel fue llevado a 130 °C por 24 horas, la combustión a 400 °C y síntesis a 1500 °C. Las medidas por difracción de rayos X muestran que obtuvieron polvo con fase única de YAP. En este mismo trabajo sintetizaron YAIO₃:Er³⁺, obteniendo partículas de tamaños que varían entre 20 nm y 30 μm, conforme a lo verificado por medidas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En vista de que hay diferentes métodos de preparación de este compuesto, en este trabajo de

investigación haremos uso del método de síntesis por combustión en solución descrito por [36], [27], [17].

1.6 El $YAlO_3$ (YAP) policristalino dopado por el método de los precursores poliméricos y combustión en solución

HARADA y GOTO (2006) [30] reportan por primera vez la síntesis de YAP por el método de complejo polimerizante usando ácido cítrico, nitrato de itrio ($Y(NO_3)_3$, NipponYttrium Co.,Ltd., 99,9%) y nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., 99,9%), mezclados con etileno glicol a 99,5% y ácido cítrico a 98% en la razón de 40 por 10 con respecto a los metales, agitando a temperaturas entre 130 °C y 140 °C, hasta obtener una resina marrón clara, después se aplica un tratamiento térmico a la resina a 300 °C por 2 horas, resultando en un sólido oscuro llamado precursor, que fue molido y sometido a diferentes temperaturas de calcinación. Los polvos fueron identificados por difracción de rayos X con base en su razón estequiométrica. En la Figura 1.8 se muestran difractogramas con diferentes razones entre Y y Al. Encontrándose también que un calentamiento directo a 1100 °C por 2 horas genera una fase YAP pura.

CARVALHO y col. (2009) [10] sintetizaron polvos de YAP puro de tamaño nanométrico, haciendo modificaciones en el método de precursores poliméricos de Pechini, partiendo de la mezcla de ácido cítrico, nitrato de itrio, nitrato de aluminio y D-Sorbitol, con evaporación de la mezcla a 80 °C por 24 horas hasta obtener una resina amarilla clara.

La Figura 1.9 muestra un diagrama de flujo presentando un diagrama con las diferentes etapas del proceso de síntesis. La etapa de secado se hace a 250 °C en atmósfera de nitrógeno a 0,5 °C/min, es aplicada para evitar la combustión no controlada que puede inducir puntos calientes y formación de inhomogeneidades.

Los autores hicieron dos tratamientos térmicos o rutas distintas, en la primer ruta que consiste en la calcinación de los óxidos a 400 °C por 24 horas y después a 700 °C por 24 horas en atmósfera de aire ambiente, resulta en un polvo precursor blanco. La segunda ruta consiste en

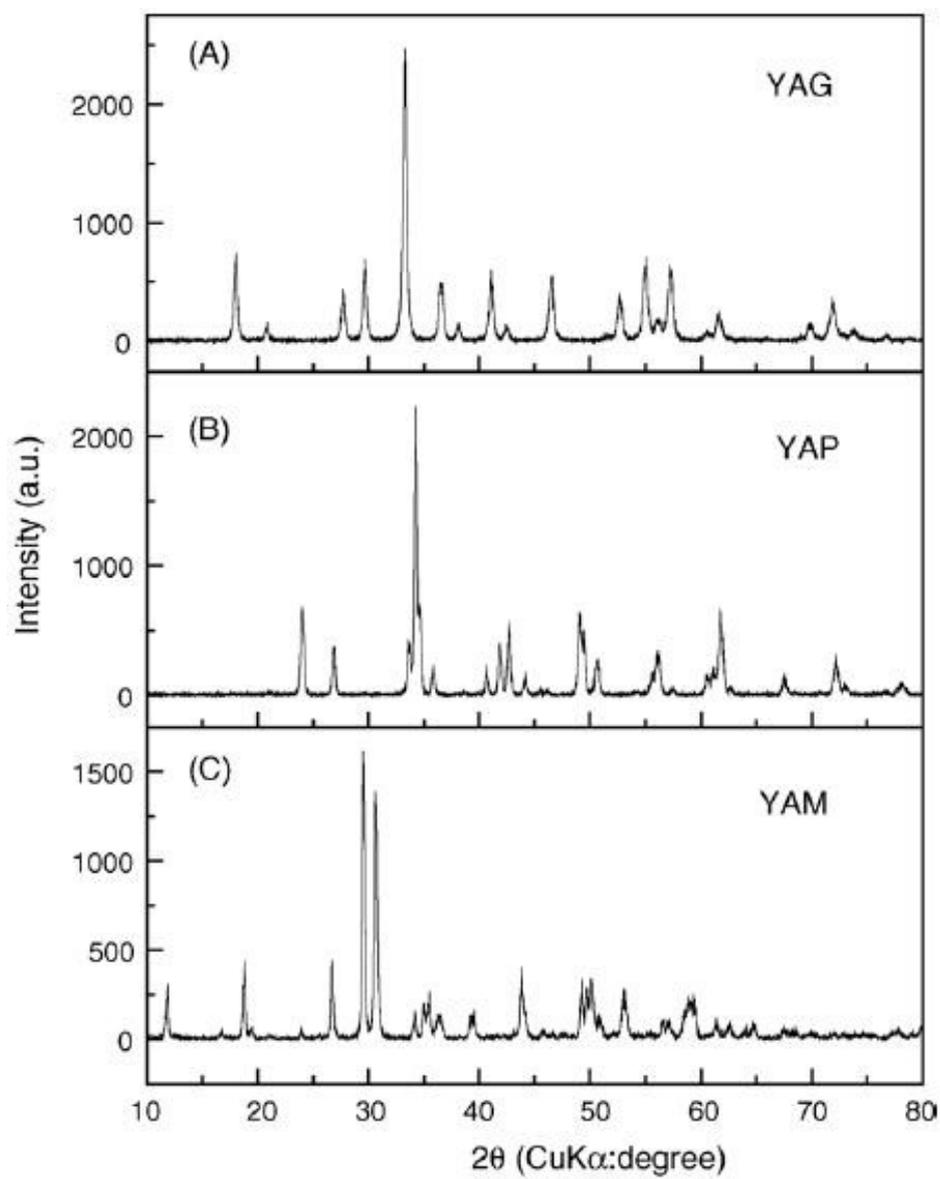


Figura 1.8: Difractogramas de rayos X de YAP obtenidos en función de la razón Y/Al: (A) 3:5, (B) 1:1 y (C) 4:2 [30].

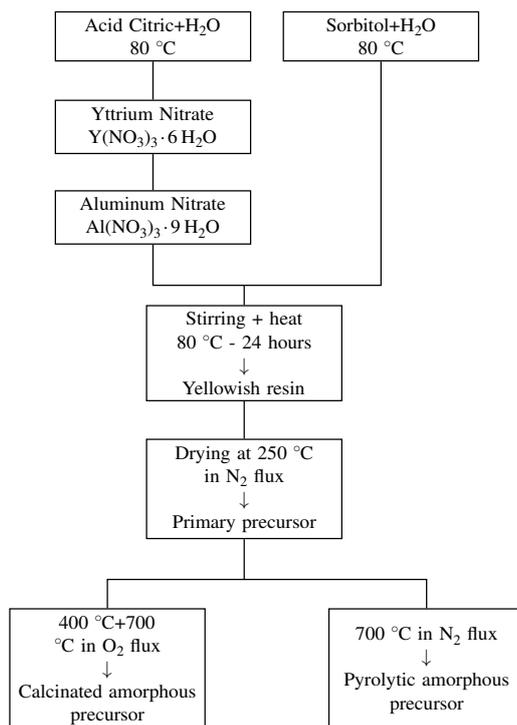


Figura 1.9: Diagrama de flujo que muestra la secuencia de etapas usada para sintetizar los polvos precursores amorfos [10].

una pirolisis a 700 °C en atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un polvo precursor negro.

En la ruta de calcinación, los compuestos orgánicos son removidos en gran parte a 400 °C y completamente removidos a 700 °C consolidando la red amorfa. En la ruta pirolítica, la descomposición de materia orgánica es realizada bajo una atmósfera de nitrógeno a 700 °C por 24 horas. Después es aplicado, un ciclo de molido en seco por 72 horas, usando esferas de zirconio de 5 mm de diámetro, estabilizadas con itrio, seguido de molido húmedo por 12 horas. Finalizándose el proceso con un calentamiento flash o rápido hasta 1100 °C, para la síntesis de polvo amorfo calcinado, y hasta 1000 °C para el polvo amorfo pirolítico respectivamente. Las Figuras 1.10 y 1.11 muestran los resultados.

Nuevamente CARVALHO e col. (2009) [9], ahora estudian los mecanismos de progreso de la fase YAP pura, encontrando que una distribución homogénea de los cationes de Al e Y a nivel molecular en el precursor amorfo favorece la formación de YAP puro.

Se sabe que el ion de Al tiene mayor movilidad que del ion Y debido a su radio iónico que es menor que el del Al y que aún puede ocupar tres diferentes sitios (tetraédrico, octaédrico y

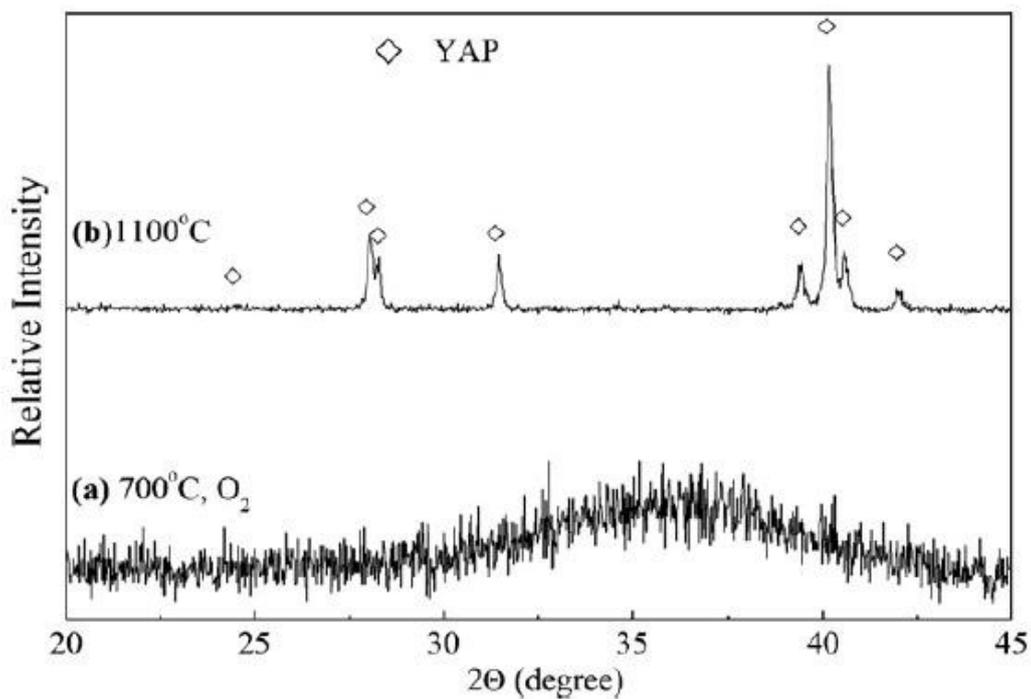


Figura 1.10: Difractogramas de rayos X (a) del polvo amorfo calcinado a 700 °C y (b) del YAP puro obtenido a 1100 °C después de un rápido tratamiento térmico [10].

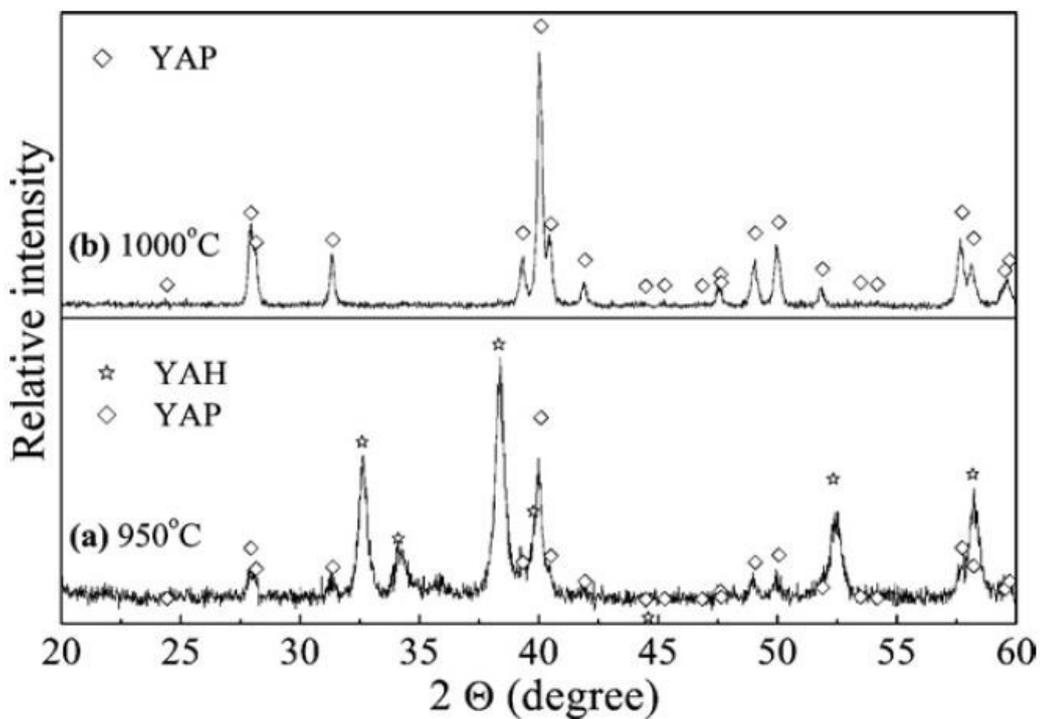


Figura 1.11: Difractogramas de rayos X (a) del polvo amorfo, y (b) de YAP puro obtenido a 1000 °C después de un rápido tratamiento térmico [10].

sitios penta-coordenados), estas diferencias en el enlace químico y las movibilidades favorecen la formación inicial de YAM y YAG. Al final ellos concluyen que la combinación de pequeñas partículas en el precursor amorfo calcinado con altas tasas de calentamiento, mejora el proceso de síntesis para obtener YAP puro a temperaturas de 1100 °C.

IANOS y col. (2015) [36], consiguen fase única YAP policristalina por combustión en solución usando una mezcla de combustibles Urea y Glicina, los siguientes materiales puros fueron usados: $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (Merck, p.a.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Merck, p.a.), urea- CH_4N_2O (Merck, p.a.) y glicina- $C_2H_5NO_2$ (Merck, p.a.).

La mezcla en solución acuosa de $Y(NO_3)_3$: $Al(NO_3)_3$: úrea : glicina fue en la razón molar (6:6:15:10) que entra en ignición a 315 °C, llevando a la formación de polvos de $YAlO_3$ de color blanco, nanocristalinos (51 nm) con área superficial BET (método Brunauer-Emmett-Teller) 3 m²/g.

La estructura se produce a expensas del calor generado in situ debido a una reacción altamente exotérmica, y no se requiere un posterior tratamiento térmico. En la Figura 1.12, para las tres muestras que el artículo estudia, caso 1 usando sólo urea (U), caso 2 usando sólo glicina (Gly) y caso 3 usando una mezcla de urea y glicina (U + Gly). Se muestra la evolución de las temperaturas con el tiempo tomadas con una cámara IR y series de imágenes obtenidas durante varias etapas de las reacciones de combustión.

Para el caso 1 se llegó a una temperatura máxima de 414 °C sin conseguir YAP, para el caso 2 se llega a una temperatura de ignición de 302 °C y una temperatura máxima de 829 °C pero con combustión de modo lento, sin conseguir YAP.

El color gris del polvo final sugiere la presencia de carbono por degradación incompleta de Glicina, mientras que en el caso 3 la reacción de combustión es la más exotérmica de todas, el perfil de temperatura T en función del tiempo muestra que la temperatura de ignición es 315 °C alcanzándose rápidamente una temperatura máxima de 1661 °C. La reacción de la mezcla alcanzó un resplandor incandescente brillante, produciéndose un polvo blanco y esponjoso.

En la Figura 1.13 se muestran los patrones de difracción de rayos X, de las muestras (U) , (Gly) y (U + Gly), confirmándose en este patrón último la fase pura $YAlO_3$, teniendo un tamaño

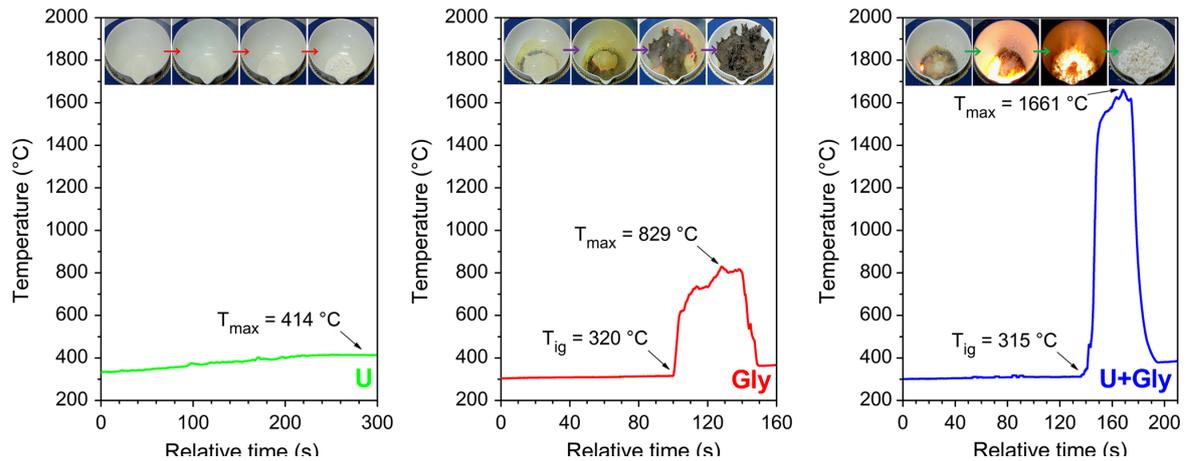


Figura 1.12: Perfil de temperatura – tiempo registrado durante el calentamiento de los materiales puros. Se muestran las diferentes etapas de combustión [36].

promedio de cristalito de 51 nm.

Se realizará la caracterización estructural y morfológica del YAIO_3 policristalino, utilizando las técnicas de difracción de rayos X, por el método del polvo y la microscopía electrónica de transmisión.

La importancia del trabajo es que los nanomateriales con propiedades específicas son 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 YAIO_3 , esta tesis busca sentar las bases para después poder obtener producción industrial de estos nanomateriales.

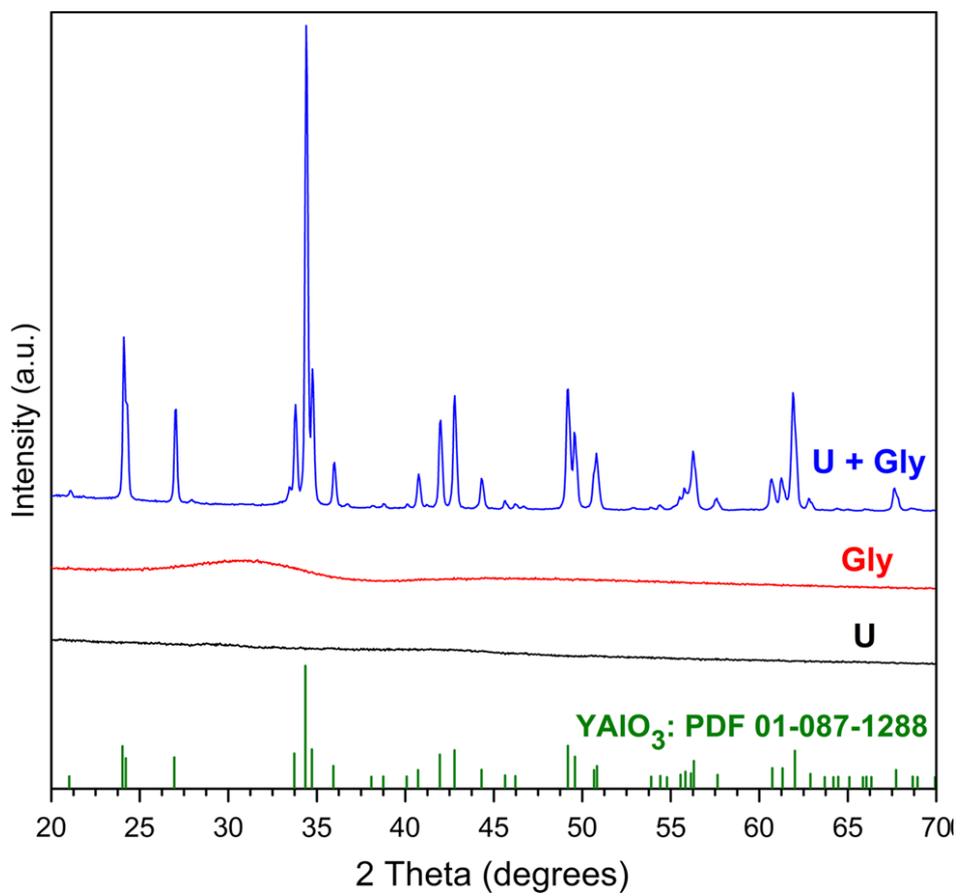


Figura 1.13: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de urea (U), glicina (Gly) y (U + Gly)

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1 Síntesis de nanopartículas

En general los métodos para sintetizar nanopartículas [96], pueden agruparse en dos grandes grupos, denominados el primero “top down” (de arriba hacia abajo) y el otro “bottom up” (de abajo hacia arriba) ([70]; [74]), ver figura 2.1.

Como se puede intuir el primer grupo “top down” (de arriba hacia abajo) se caracteriza por la división de sólidos en proporciones más pequeñas por ejemplo usando una molienda, haciendo un desgaste sobre los sólidos, también usando métodos químicos o la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

El segundo grupo “bottom up” (de abajo hacia arriba), consiste en la síntesis de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en fase gaseosa o en solución. Este enfoque es el más usado en la síntesis de nanopartículas.

Dentro de los métodos que utilizan la aproximación “top down” (de arriba hacia abajo) ([70]; [74]) se tienen que considerar los siguientes:

1. **El depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition por sus siglas en inglés)**

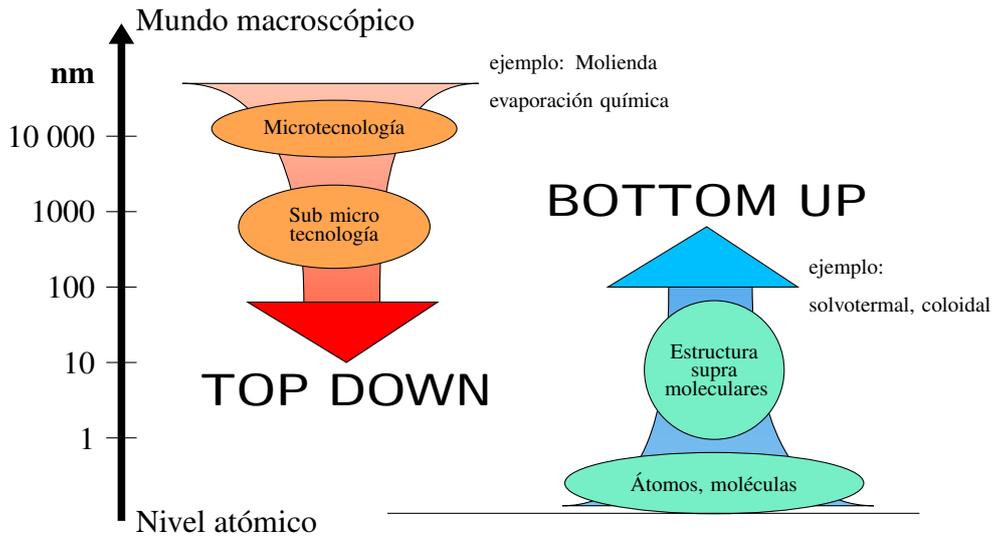


Figura 2.1: Diagrama que muestra los procesos “top down” y “bottom up” en la síntesis de nanopartículas.

Este método consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido con el fin de dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

2. La evaporación térmica

Este método consiste en el calentamiento hasta conseguir la evaporación del material que se desea depositar. Se realiza en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría se aplica un control preciso de las condiciones de crecimiento con el fin de no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

3. La implantación de iones

Este método consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, de este modo, se cambian las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada. El equipamiento necesario que se usa para la implantación de iones consiste en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, se utiliza un acelerador donde los iones son acelerados bajo grandes diferencias de potencial hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones

impactan contra el objetivo o target. Como cada ion proviene de un átomo aislado, la cantidad de material que se implanta en el objetivo es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente iónica. Esta cantidad es conocida como dosis.

Las corrientes suministradas generalmente son del orden de microamperios y por esto la dosis que puede ser implantada en un tiempo razonable es también pequeña. Por ello, la implantación de iones encuentra aplicación en los casos en que el cambio químico necesario es pequeño.

La profundidad de penetración de los iones en el sólido es determinada por la energía del ion generalmente en el rango de 10 a 500 keV y de la composición del objetivo.

4. La preparación de clusters gaseosos

Este método utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son colectados en un gas inerte y que son trasladados y posteriormente son depositados sobre un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

5. La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico

En este método se usan molinos de alta eficiencia [96]; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido.

La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales ([7]; [37]).

La mecano-síntesis por reacción entre metales y óxidos han sido estudiadas en algunos sistemas con el propósito de obtener materiales compuestos nanoestructurados ([74]; [80]).

De las descripciones previas, se observa que varios de los métodos que utilizan la aproximación "top down" (de arriba hacia abajo), salvo la molienda, requieren de instrumentación complicada, compleja y muy costosa, como por ejemplo los aceleradores

de partículas lo cual los hace costosos, es por esta razón, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación "bottom up".

Dentro de los métodos que utilizan la aproximación "bottom up" (de abajo hacia arriba) para la síntesis de nanopartículas, están aquellos que utilizan procedimientos químicos denominados métodos húmedos.

Por lo general inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación de manera controlada de estos átomos, entre los principales están:

1. El método coloidal

Los coloides están formados por partículas individuales, que son mayores que las dimensiones atómicas, pero que son suficientemente pequeñas de modo que exhiben el movimiento browniano.

Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas ([18]; [74]).

Si las partículas son lo suficientemente grandes, su comportamiento dinámico en suspensión se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, pero si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos o movimientos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida.

El procedimiento general en este método es partir de la disolución de una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último hace el papel de reductor, de estabilizante o ambos.

En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

La deposición de coloides sobre soportes (por ejemplo, sobre óxidos) es posible, aunque, esto conlleva intrínsecamente en la mayoría de las veces el incremento del tamaño de

las partículas por la remoción el estabilizante por medio de un tratamientos térmicos.

2. Reducción fotoquímica y radioquímica.

Se obtiene también síntesis de nanopartículas metálicas al modificar un sistema químico por medio de altas energías, este hecho se encuentra asociado con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.

De acuerdo a la energía se tendrá reducción fotoquímica (fotólisis) o reducción radioquímica (radiólisis) difieren en la energía utilizada, para la fotólisis el nivel de energía utilizado esta por debajo de 60 eV, en tanto que en la radiólisis se utiliza energías de 103-104 eV.

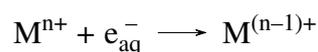
Los métodos de reducción fotoquímica y de reducción radioquímica tienen ventajas sobre el método de reducción química. Estos métodos producen nanopartículas de alta pureza, debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

La reducción fotoquímica en solución es usada frecuentemente para sintetizar partículas de metales nobles. La reducción por radiación-química está teniendo una gran aceptación para sintetizar nanopartículas debido a su disponibilidad y reproducibilidad.

En la fase líquida, las etapas asociadas con la distribución espacial de los productos intermediarios juegan un papel importante en la producción de nanopartículas metálicas.

En contraste con la fotólisis, la distribución de los intermediarios generados durante el proceso de síntesis es más uniforme, lo que permite obtener partículas con distribuciones de tamaño más estrechas.

El método de radiólisis pulsada permite la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales [23]. La reacción con un electrón hidratado e_{aq}^- que tiene un alto potencial de reducción, es de la siguiente manera:



La presencia de un electrón unitario en el orbital exterior de un átomo o de un ion metálico determina su alta reactividad química.

Durante la reducción por radiación-química, inicialmente se forman átomos o pequeños clusters metálicos, los cuales después son transformados en nanopartículas, a fin de

estabilizarlos se pueden agregar aditivos similares a los usados en la reducción química para formar coloides.

3. Irradiación con microondas

La síntesis por microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logra un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas “bottom up”.

Las microondas son campos eléctricos estacionarios que oscilan a alta frecuencia, la oscilación produce calor por fricción capaz de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.

Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud.

Una gran variedad de nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizados por polímeros han sido preparadas por calentamiento con microondas, a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol [101].

Puede ser usada también para sintetizar materiales magnéticos y ópticos en combinación con el método de microondas y mezcla de combustibles como urea y glicina

El calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas ([65]; [101]).

La masificación y disponibilidad de los hornos microondas comerciales está permitiendo el uso cada vez mayor de este método, pues es económico y muy versátil.

4. Síntesis solvotermal

Bajo este nombre en general se agrupan una serie de técnicas [24] que son muy usadas para preparar materiales semiconductores, cerámicos, polímeros y metales, en las que partiendo de un precursor metálico disuelto en un líquido, en recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que ocasiona una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada).

Cuando el líquido habitual es el agua, se le denomina “síntesis hidrotermal”, la síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. en estas síntesis los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

Sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces el nombre de la síntesis solvotermal, generalmente en esta técnica los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

El objetivo en principio en esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (por ejemplo, la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) [94].

Desempeña un papel importante en este método el reactor solvotermal, referido también como autoclave, y que debe resistir los efectos del disolvente corrosivo a alta temperatura y presión. Teflón y acero inoxidable a menudo son utilizados. La elección del material para el autoclave depende de la presión, disolvente, pH y la composición global de la solución [21].

En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (y que requiere presión a fin de evitar su paso al estado de vapor) experimenta una disociación $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria y que llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} lo que produce que el agua, en estas condiciones como anfótero que es, se comporte a la vez como un ácido y una base bastante fuerte, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos.

Otro método importante de síntesis de nanomateriales es el método de combustión en solución, el cual veremos a continuación.

2.2 El Método de Síntesis por Combustión en Solución (SCS)

El método cuyas siglas en inglés son SCS (Syntheses Solution Combustion) está clasificado entre los denominados método de síntesis húmedos [66], es un método que se usa para sintetizar nuevas sustancias, aprovechando las altas temperaturas que se producen en la reacción de auto-ignición.

Los precursores de los elementos a combinarse se usan en su forma de nitratos o carbonatos, los cuales se disuelven en una mezcla con otros combustibles y que combinado con tratamientos térmicos posteriores es un método económico y de gran rendimiento.

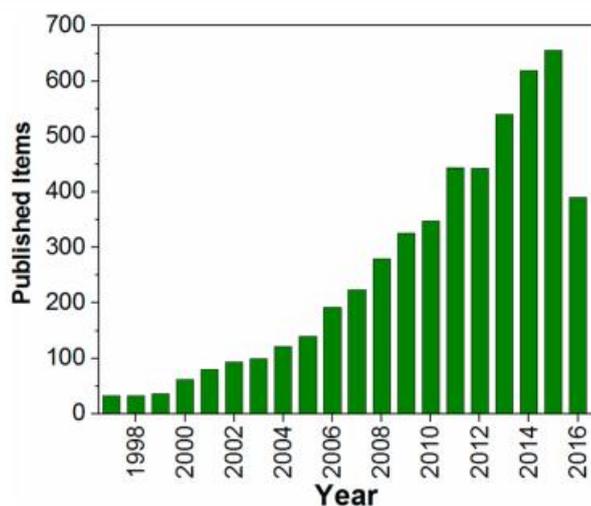


Figura 2.2: Uso del método de combustión hasta el 2016 tomando como referencia ISI-web [86]

El método de síntesis por combustión en solución (SCS) tiende a convertirse en un método muy popular para la preparación de nano-materiales. Recientemente se han hecho una serie de importantes avances en este campo.

En la figura 2.2 se muestra un gráfico de barras sobre el creciente uso del método SCS a lo largo de los años, puede verse que más de 600 artículos en el año 2015 más de 600 artículos se utilizó el método SCS [86].

2.3 Ventajas y desventajas del método Combustión en Solución

Ventajas del método de combustión :

- Método de fácil implementación, no requiere instrumentación compleja.
- Método económico para sintetizar polvo policristalino.
- Es posible obtener material sintetizado en grandes cantidades.
- Tiempos de síntesis cortos, de 20 min aproximadamente.
- Se alcanza localmente altas temperaturas desde 400 hasta 1500 °C, dependiendo de la combinación de combustibles .
- Método ambientalmente amable [19].

Desventajas del método de combustión :

- Partículas sintetizadas no homogéneas.
- Requiere tratamiento térmico posterior.

2.4 Proceso de Auto-ignición y Combustión

El Método de síntesis de combustión en solución SCS presenta varias partes, desde la primera parte que consiste en la disolución de los precursores y los combustibles en agua ultra pura, hasta la parte donde se producen los procesos de auto-ignición y combustión, que son uno a continuación de otro.

En la figura 2.3-(A) se muestran de un modo general las imágenes de las etapas de este proceso:

- 1. Pre-ignición y expansión del frente de onda de ignición,
- 2. Avance del frente de ignición hacia un contorno circular de combustión con alta temperatura alrededor del recipiente que contienen la solución,
- 3. Anillo de combustión y expansión hacia el centro
- 4. Ignición total de todo el material,
- 5. Finalización de combustión en el material,
- 6. Material obtenido [86]

En la figura 2.3-(B) se muestra también la gráfica de la temperatura T de la reacción vs el tiempo t .

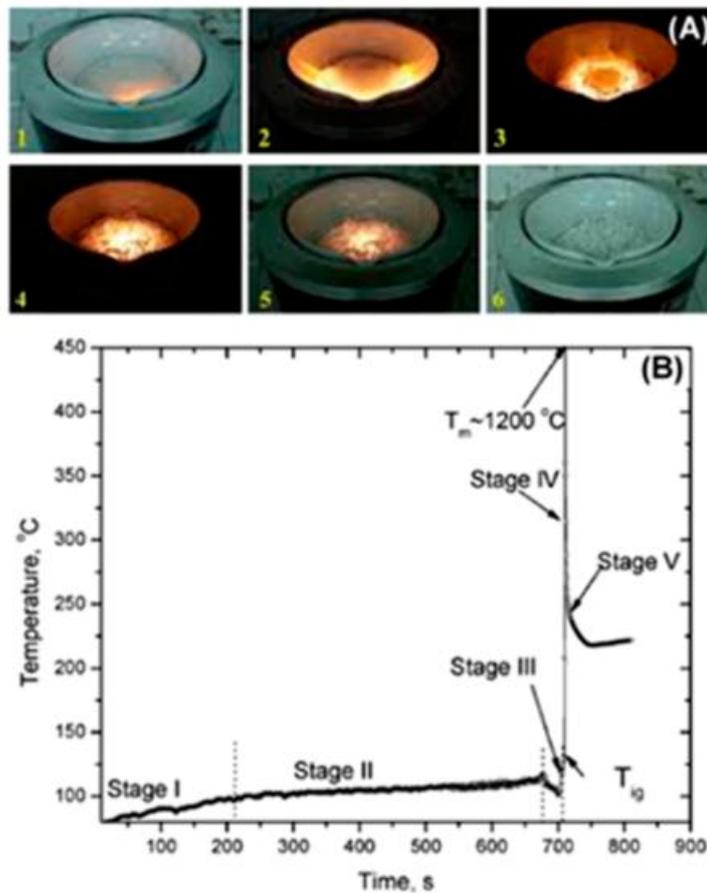


Figura 2.3: Proceso de auto-ignición y combustión del material

En la figura 2.4 se muestra en detalle del frente de onda de combustión con alta temperatura,

que avanza de derecha a izquierda donde se observa, de un lado el material obtenido y del otro lado la solución que esta por entrar en auto-ignición.

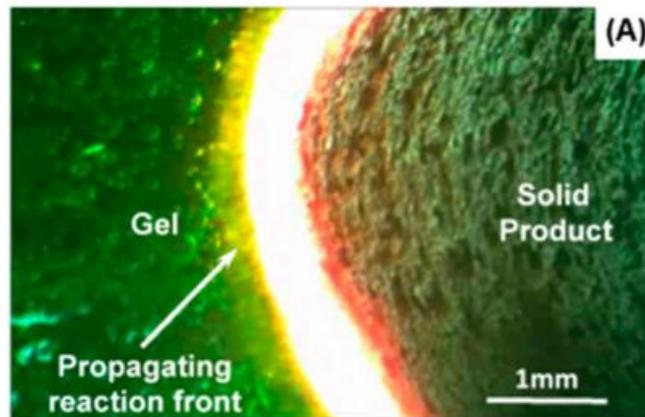


Figura 2.4: Propagación del frente de onda de propagación de la reacción

2.5 Técnica de difracción de rayos X

La estructura de la muestra fue estudiada usando un difractómetro de rayos X, marca Bruker (del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM), modelo D8 FOCUS con geometría $\theta - 2\theta$ y radiación de Cu ($K\alpha 1$) “slit” receptor de 0,1 mm, “slit” de divergencia de 1 mm, y “soller” de $2,5^\circ$, con detector de centelleo, fue usado un voltaje de 40 kV.

2.6 Técnica de Microscopia Electrónica de Barrido MEB

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

Para la obtención de imágenes por microscopia electrónica de la muestra fue usado el equipo microscopio electrónico de Barrido marca CARL ZEISS EVO MA10TAR perteneciente al Laboratorio de la Facultad de Ciencias, escuela de ingeniería – física UNI-Perú es mostrado



Figura 2.5: Difractometro Bruker modelo D8 Advance (Laboratorio de Difracción de RayosX, Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM) donde se hicieron los análisis de rayos X.

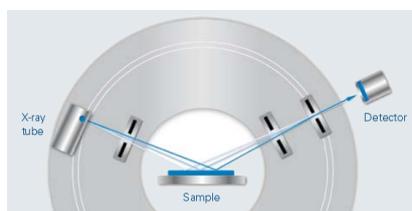


Figura 2.6: Geometria Bragg-Brentano 2θ del Difractometro Bruker modelo D8 FOCUS (Laboratorio de Difracción de RayosX, Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM).

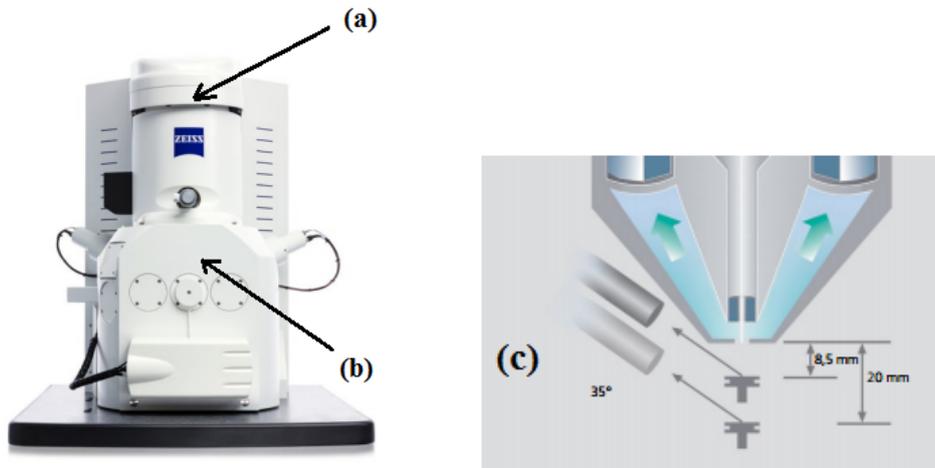


Figura 2.7: Fotos del equipo microscopio electrónico de barrido EVO-MA10-TAR de la Carl Zeiss: (a) cañón de electrones, (b) cámara para porta-muestra (c) esquema de la geometría de cámara de EVO, que cuenta con la ventaja de una baja distancia de trabajo analítica de 8,5 mm.

en la figura 2.7.

Detalles técnicos

Tipo de filamento	Brillo relativo a 1 kV	Diámetro del emisor (µm)	Diámetro de la fuente a 1 kV (µm)
Tungsteno	1	120	150
ZEISS EVO MA10 ZEISS EVO LS10			
Resolución	1,9 nm, 2 nm, 3 nm	a 30 kV SE con HD, LaB ₆ , W	
	3 nm, 3.49 nm	a 30 kV SE VP modo HD, W	
	10 nm, 15 nm	a 30 kV 1 nA con HD, LaB ₆	
	5 nm, 10 nm	a 3 kV SE con HD, W	
	8 nm, 15 nm, 20 nm	a 1 kV SE con HD, LaB ₆ , W	
	6 nm	a 3 kV con desaceleración	
Tensión de aceleración	0,2 a 30 kV		
Corriente de sonda	0,5 pA a 5 µA		
Aumentos	< 7 – 1 000 000x		
Campo de visión	6 mm a la distancia de trabajo analítica (AWD)		
Análisis de rayos X	8,5 mm AWD y 35° ángulo de elevación		
Modos OptiBeam ⁽¹⁾	Resolución ⁽²⁾ , profundidad ⁽²⁾ , análisis ⁽²⁾ , campo, lente de distorsión ⁽²⁾		
Rango de presiones	10 – 400 Pa (Configuración MA) ⁽³⁾		
	10 – 3000 Pa (Configuración MA)		
Detectores disponibles	ETSE: Detector de electrones secundarios Everhart-Thornley (subministrado de serie)		
	HD BSD: Detector de electrones dispersados de alta definición (diodo de 5 segmentos)		
	VPSE: Detector de electrones secundarios de presión variable		
	EPSE: Detector de electrones secundarios de presión ampliada		
	SCD: Detector de corriente del espécimen		
	STEM: Detector de microscopía electrónica de transmisión de barrido		
	CL: Detector de catodoluminiscencia		
	EDS: Espectrómetro de energía dispersiva		
	WDS: Espectrómetro de longitud de onda dispersa		
EBSD: Detector de difracción de electrones retrodispersados			
Dimensiones de cámara	310 mm (Ø) x 220 mm (h)		
Platina de muestras motorizada en 5 ejes	Control de la platina mediante el ratón o un joystick opcional y el panel de control	X = 80 mm, Y = 100 mm, Z = 35 mm, T = -10° a 90°, R = 360° (continuo)	
Altura máxima de la muestra	100 mm		
Vías actualizadas garantizadas para el futuro ⁽⁴⁾	BeamSleeve, presión ampliada, gas VP de vapor de agua		
Almacenamiento de imágenes	Hasta 3072 x 2304 píxeles, adquisición de señal por integración y promediado		
Control del sistema	SmartSEM ⁽⁵⁾ GUI operado con el ratón y el teclado		
	Panel de control de hardware con controles giratorios para una mejor retroalimentación manual y un control más intuitivo durante la captura de imágenes		
	Características de fácil manejo: saturación automática, alineación automática, selección de muestra y captura de imágenes automática		
	Windows® 7 sistema operativo multilingüe		
Requisitos	100 – 240 V, 50 o 60 Hz monofase, no es necesario enfriar el agua		

⁽¹⁾ OptiBeam: control activo de la columna para obtener la mejor resolución y la mejor profundidad de campo o el mejor campo de visión
⁽²⁾ actualización opcional
⁽³⁾ disponible en HV y VP (hasta 133 Pa) en modelos EVO HD
⁽⁴⁾ con actualización TTL opcional
⁽⁵⁾ SmartSEM: Interfaz de usuario gráfica de quinta generación de control SEM

2.7 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento, que permite ajustar espectros de difracción de Rayos X obtenidos a partir de muestras en polvo cristalinas, usando un conjunto de parámetros que traen información de la red cristalina [26].

El refinamiento Rietveld busca minimizar la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre datos de las intensidades experimentales e_i obtenidos del espectro de difracción y las intensidades calculadas c_i usando una función que depende de parámetros del cristal, modulados por una función de peso w_i de los datos considerados. La siguiente expresión muestra esta relación.

$$S = \sum_i w_i (e_i - c_i)^2$$

Un espectro de difracción en general depende de [85]:

1. La muestra a estudiar, forma, dimensión, orientación.
2. Las fases, es decir de la estructura del cristal, microestructura, textura, cantidades de las fases, volumen de las celdas, textura, estrés, elementos químicos involucrados, entre otros.
3. Las características geométricas del difractómetro de Rayos X usado: Intensidad del haz, Polarización de Lorentz, fondo, resolución, aberraciones, radiación, etc.

La función que se busca ajustar a los datos experimentales, incluyen parámetros que dependen de los siguientes factores:

1. El factor de escalamiento, el cual corresponde a la corrección de proporcionalidad entre patrón difractométrico calculado y observado.
2. El Factor de polarización de Lorentz, que agrupa el factor geométrico debido a que los cristales pueden producir intensidades de difracción, incluso para ángulos no necesariamente iguales a los que cumplen la ley de Bragg, el factor de orientación que toma en

cuenta que el número de cristales orientados cerca de la ley de Bragg no es necesariamente constante para todos los ángulos y además toma en cuenta la dependencia de la intensidad de los rayos X dispersados por partículas cargadas estacionarias (electrones).

3. Parámetros de celda, los cuales definen la presencia de los picos de acuerdo a la ley de Bragg.
4. La función del perfil de la forma, también denominado perfil de pico, que incluye parámetros que modelan el perfil de los picos observados en los espectros de difracción.
5. El Factor de estructura, que incluye los parámetros relacionados con las posiciones atómicas, factores de temperatura isotrópica o anisotrópica y número de ocupación.
6. La textura (o orientación preferencial), lo cual se genera al momento de preparar las muestras.
7. Factor de absorción. Toma en cuenta la transmisión y absorción de los rayos X a través del volumen de la muestra irradiada y depende de la geometría de la muestra y del coeficiente de absorción de la muestra.
8. El fondo, ajustado por un polinomio, necesario para incluir posibles impurezas amorfas dentro de la muestra estudiada.

Minimizar S es casi imposible manualmente, por lo que se realiza usando una computadora. En la actualidad existen una gran variedad de softwares especializados para realizar un refinamiento Rietveld lo que ha hecho de esta técnica una herramienta de uso frecuente en los laboratorios para el análisis de materiales cristalinos.

2.7.1 Programas para refinamiento Rietveld

Existen varios programas que realizan un refinamiento Rietveld dentro de los cuales se encuentran ([85]; [26]) entre otros:

- ABSOR

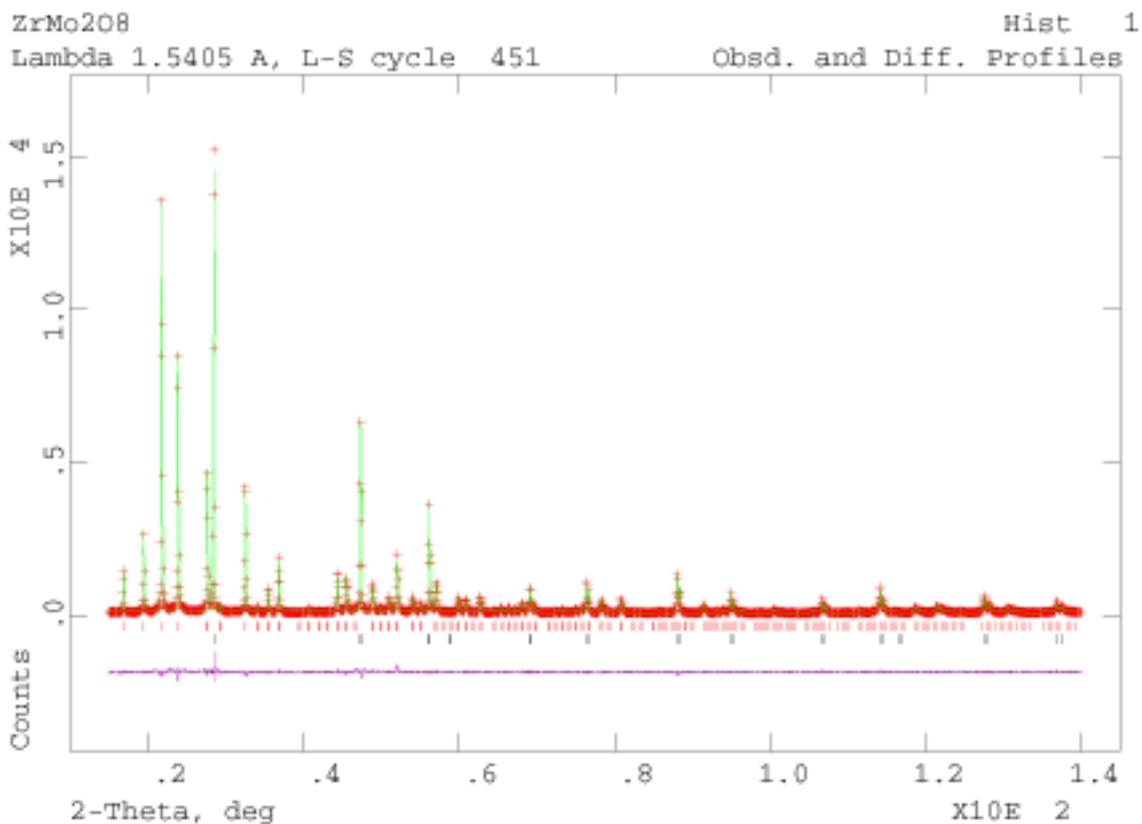


Figura 2.8: Se muestra un espectro de difracción de rayos X experimental (Puntos rojos) y el espectro ajustado (línea verde) haciendo un refinamiento Rietveld, para el ZrMo₂O₈. En la parte baja se observa la diferencia entre estos dos espectros. [http://homepages.utoledo.edu/clind/Rietveld_2.pdf].

- aixCCAD
- Tensor de expansión térmica
- Software cristalográfico Ross Angel
- AXES
- BREADTH
- Beartex
- CCTBX
- CRYSFIRE
- GSAS
- Fullprof Suite for Rietveld Analysis
- BGMN
- DRXWin
- Farhan,
- Renex,
- UNWEG-98,
- DBWS,
- RIETQUAN para Windows, MAUD para Java,
- RIETAN

Para realizar los refinamientos Rietveld en esta tesis se usó el Software libre FullProf Suite del autor J. Rodríguez-Carvajal, publicado como “FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990) [71].

Capítulo 3

Resultados obtenidos

3.1 Proceso de síntesis del $YAlO_3$

Se implementó con éxito la técnica de combustión en solución para la síntesis del $YAlO_3$ policristalino puro. Además se ha procedido en el dopado de $YAl_xCr_{1-x}O_3$ con Cr^{3+} .

Para esto se usó un horno tipo manta térmica con sistema de evacuación de gases diseñado especialmente para este tipo de síntesis por combustión ver a continuación Figuras 3.1 y 3.2 .

Usando una reacción química para el método de combustión basada en el combustible urea U se sintetizó muestras policristalinas de $YAlO_3$. En una primera prueba realizada se usó sólo

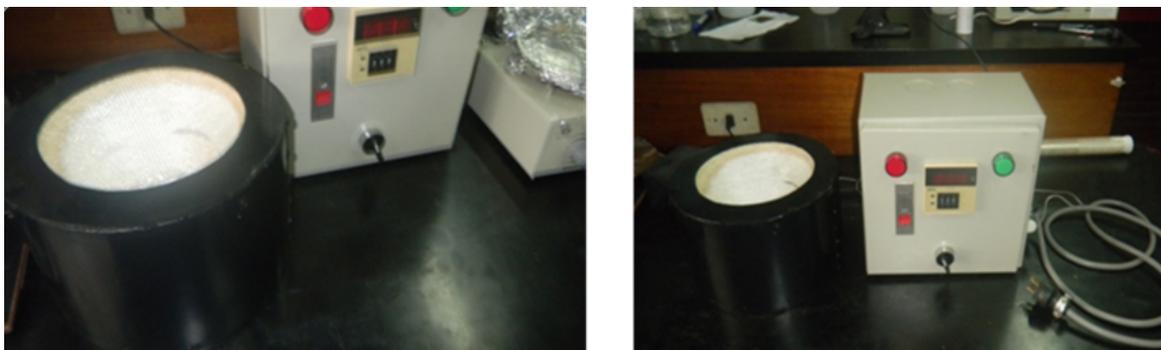


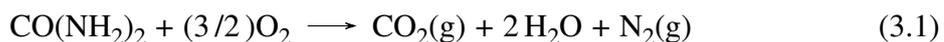
Figura 3.1: Conjunto horno manta térmica y caja controladora de temperatura de la Facultad de Ciencias UNI.



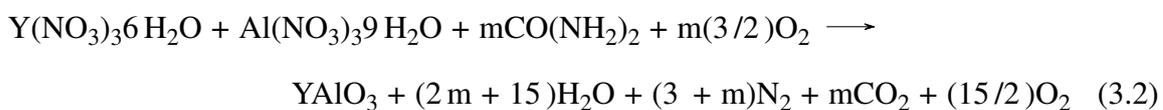
Figura 3.2: Conjunto cámara de protección en el proceso de síntesis y evacuación de gases.

urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Se siguieron los pasos descritos en el diagrama de la Figura 3.3 [35].

La reacción de combustión es exotérmica y se debe suministrar calor, según la ecuación (3.1) [17] [27] :



En la reacción de síntesis por combustión, se usó la reacción estequiométrica (3.2).



donde se toma $m = 5$.

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 destilada, a esta mezcla se le agregó urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, disuelta en agua desionizada.

La mezcla fue sometida a agitación por un intervalo de 10 min en un bequer a fin de uniformizar la mezcla, luego fue transferida a un recipiente y calentada gradualmente a 398°C en el horno abierto, dentro de una cámara que permitía la extracción de gases.

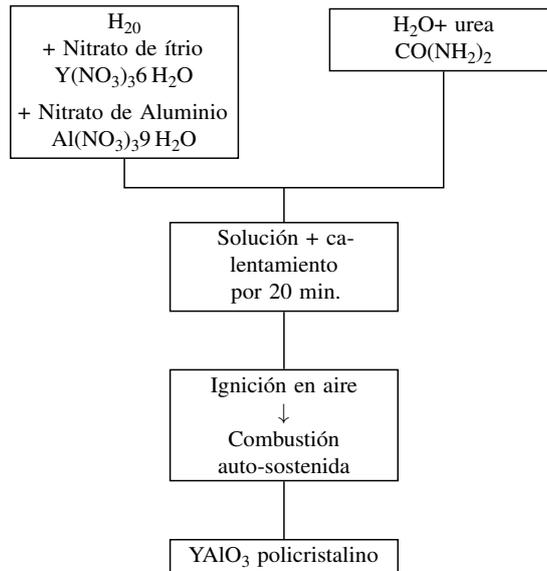
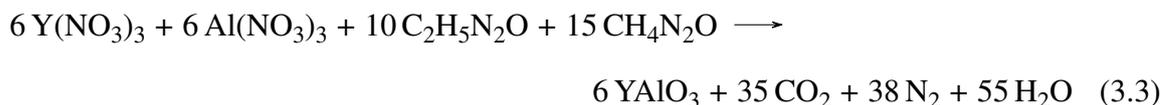


Figura 3.3: Diagrama para síntesis de YAP (YAlO_3) puro por el método de combustión en solución solo con urea.

Se observó una fuerte emisión de gases durante el proceso debido a la emisión de CO_2 , nitrógeno N_2 y evaporación del agua hasta obtener una delgada capa con los elementos restantes en el fondo del recipiente.

3.2 Influencia de la urea y glicina en el Proceso de síntesis

En la síntesis de YAP que incluye la glicina, se usó una mezcla de urea y glicina balanceando adecuadamente la ecuación química con los nitratos $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y los combustibles urea, $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ y glicina, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ en la siguiente ecuación (3.3) reacción descrita en [36]:



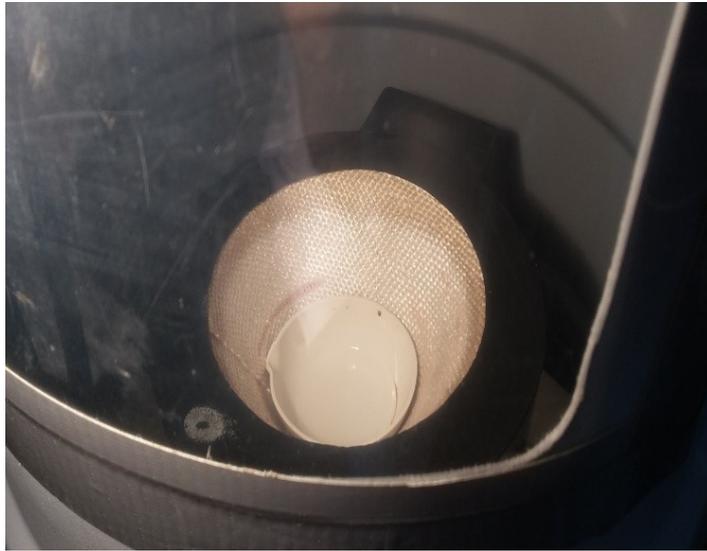


Figura 3.4: Solución antes de la síntesis



Figura 3.5: Izquierda Producto obtenido en el proceso de síntesis de $YAlO_3$ inmediatamente después del proceso de síntesis. Derecha: Producto a analizar.

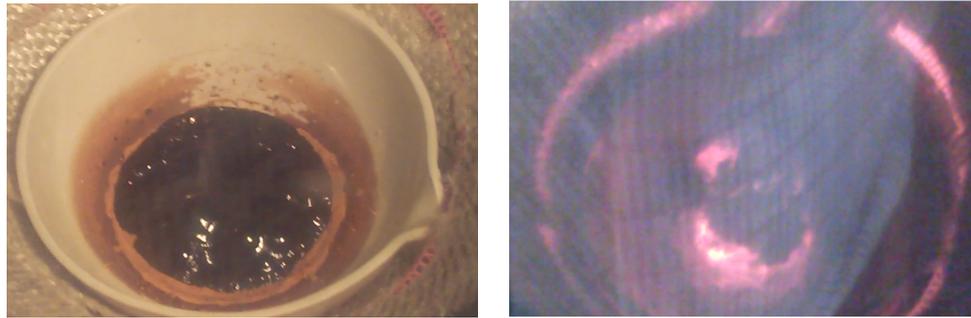


Figura 3.6: Etapa previa y combustión de muestras dopadas con 0,1% y 1% de Cr^{3+}

3.3 Proceso de síntesis del YAlO_3 dopado con Cr^{3+}

En esta parte fueron realizadas los respectivos dopajes al 0,1% y 1% del ion Cr^{3+} , en este caso dada la adición de nitrato de cromo, el color de la solución pasa a ser un color violeta oscuro, al momento de calentar la solución al llegar a la evaporación total de los líquidos se va produciendo un material líquido de color marrón oscuro, según se muestra en la figura 3.6, la combustión se produce pero de modo incompleto.

3.4 Caracterización estructural por DRX de YAlO_3

3.4.1 YAlO_3 con urea

Para la caracterización estructural, las muestras se llevaron al laboratorio de difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos UNMSM, en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8-FOCUS. El modelo utiliza un tubo de Cu, cuya longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, que corresponde a la $k\alpha_1$, el rango de las medidas de 2θ : entre 10° a 90° , con paso $0,02^\circ$, tiempo por paso $0,4 \text{ s}$. Generador Rayos-X, con tipo de detector SD Lynx-eye.

En el difractograma siguiente mostrado puede verse el resultado de la primera prueba como se ve en la figura 3.7.

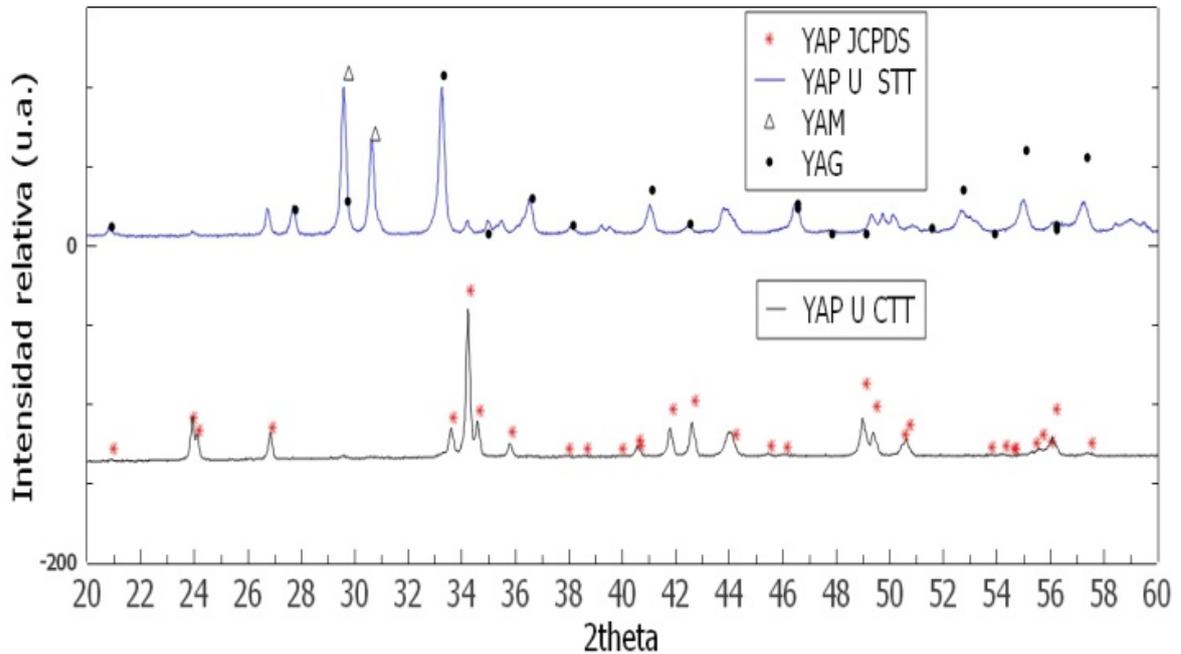


Figura 3.7: Difractograma de muestra YAP sin y con tratamiento térmico de 700 °C usando una cantidad de urea con $m = 5$ en la estequiometría.

Se observa que la muestra YAP U STT presenta una mezcla de fases YAP, YAM y YAG. Con el fin de obtener una muestra limpia de impurezas de otras fases, se realizó un tratamiento térmico al material obtenido.

Este tratamiento consistió en calentar la muestra a 700 °C por un periodo de 3 horas con pendiente de calentamiento de 60 °C por hora. Obteniéndose a partir de la muestra anterior ahora la muestra YAP U CTT donde se observa fase YAP predominante con trazas de fase YAM.

En la segunda prueba se realiza la síntesis en la combustión usando el doble numero de moles de urea (2U), con $m = 10$ moles en la reacción (3.2) procedimiento usado por [27], [49], esto para evitar pérdidas al momento de la combustión.

De los difractogramas mostrados en la figura 3.8 , se observa que presentan la fase YAP predominante en las dos muestras sin y con tratamiento térmico, en la muestra sin tratamiento térmico YAP 2U STT existen trazas de otras fases YAM y YAG con picos pequeños que se consiguen reducir un poco al aplicar tratamiento térmico a la muestra YAP 2U CTT.

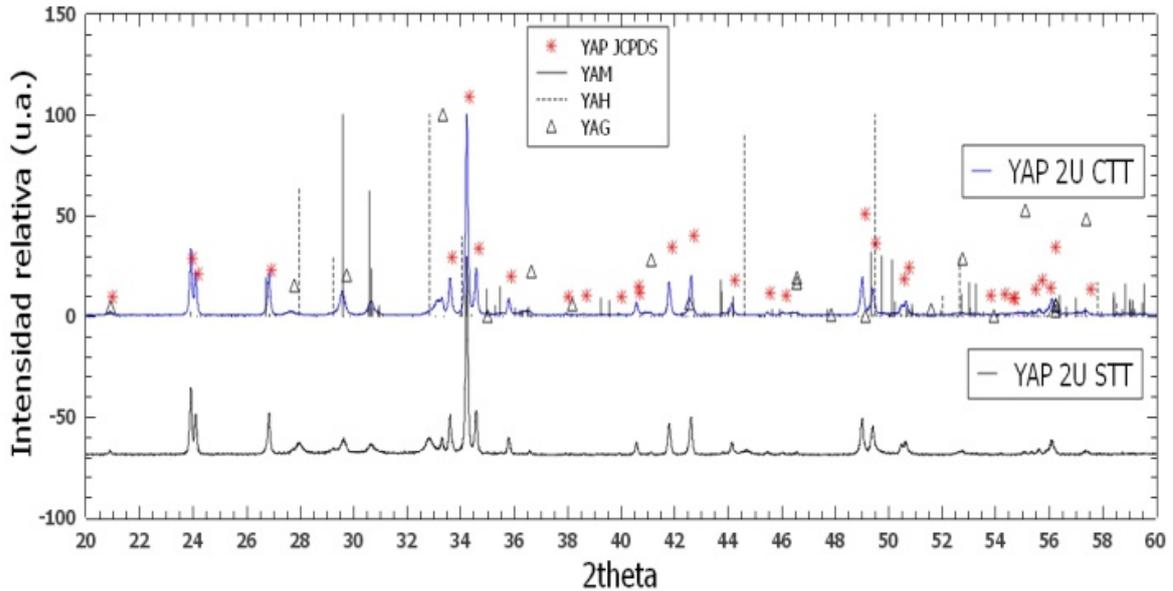
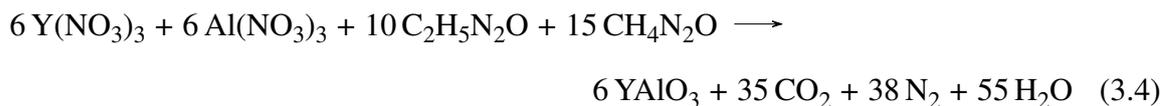


Figura 3.8: Difractograma de muestra YAP sin y con tratamiento térmico de 1000 °C usando una cantidad de urea con $m = 10$ en la estequiometría.

3.4.2 YAlO_3 con urea y Glicina

Para la síntesis definitiva de YAP puro se uso una mezcla de urea y glicina balanceando adecuadamente la ecuación química con los nitratos $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y los combustibles Urea, $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ y Glicina, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ en la siguiente reacción [36]:



y seguimos la serie de etapas que están indicados en el diagrama siguiente figura 3.9.

Fue sintetizada la muestra YAP GU STT usando la mezcla urea-glicina con la relación combustible glicina (G) y urea (U) en $U/G = 1,5$ sugerida por [36].

En el siguiente difractograma ver figura 3.10, se muestra predominantemente la fase YAP pura, YAP GU STT sin necesidad de ningún tratamiento térmico adicional, con presencia de trazas de YAM.

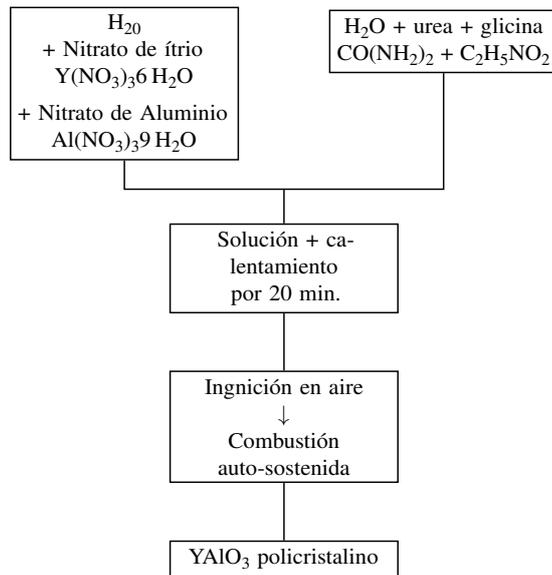


Figura 3.9: Diagrama para síntesis de YAP (YAlO_3) puro por el método de combustión en solución con mezcla de urea y glicina.

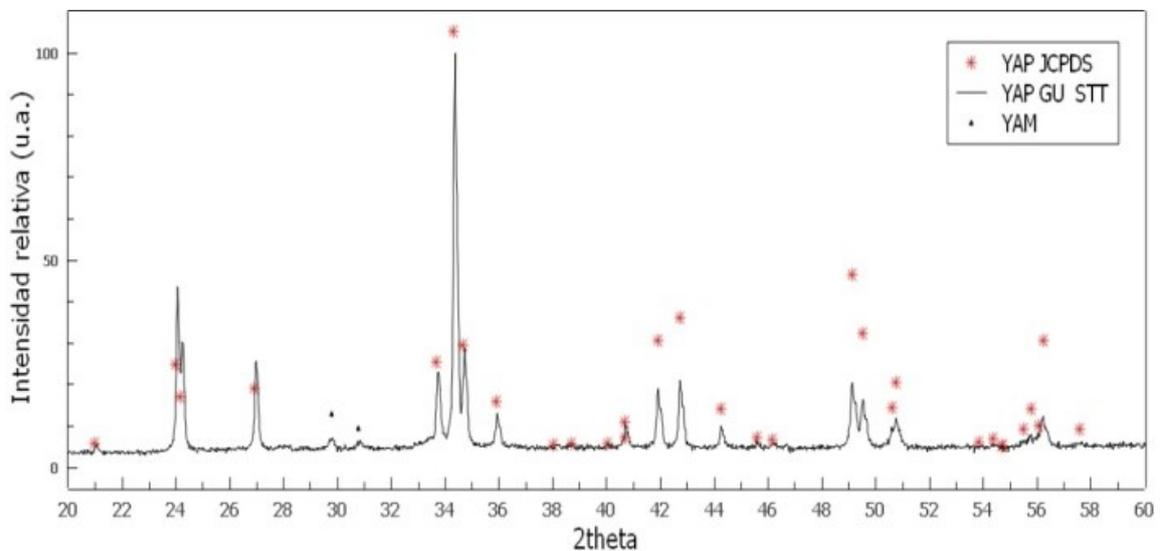


Figura 3.10: Difractograma de muestra YAP GU STT con YAP puro directamente sin tratamiento térmico. En este difractograma se muestra predominantemente la fase YAP pura, YAP GU STT, sin ser necesario ningún tratamiento térmico adicional, con presencia de trazas de YAM.

3.5 Resultados del refinamiento Rietveld

Con el fin de comparar los parámetros de la red cristalina de la muestra en polvo de YAP sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión, con la muestra en polvo de YAP usando urea y glicina como elementos de combustión, se realizó un refinamiento Rietveld a los espectros de difracción de rayos X obtenidos. El ajuste se hizo usando 24 parámetros dentro de los cuales se encuentran los parámetros de red. Los datos iniciales se tomaron de la base de datos Crystallography Open Database (COD), <http://www.crystallography.net/>. Para realizar este refinamiento se usó el Software libre FullProf.

En la Figura 3.11 se muestra el espectro de difracción experimental y el obtenido utilizando los parámetros a partir del refinamiento Rietveld, para la muestra de YAP en este caso usando solamente urea como elemento de combustión.

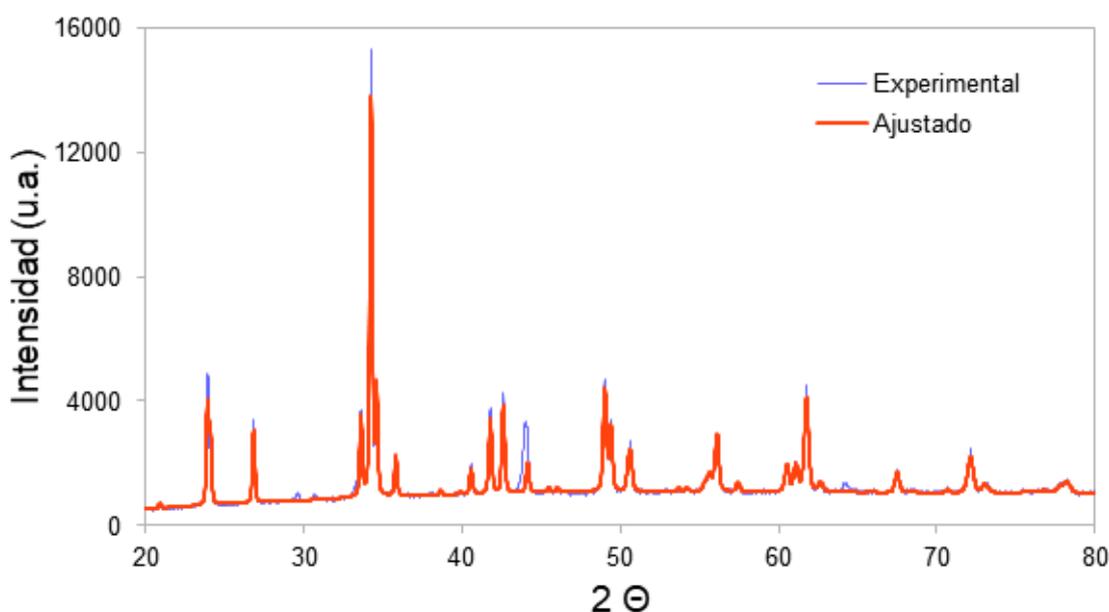


Figura 3.11: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran en mayor detalle el espectro anterior, la primera entre 20° y 40° y la segunda entre 40° y 80°.

En general se observa una buena correspondencia entre los datos experimentales y los datos

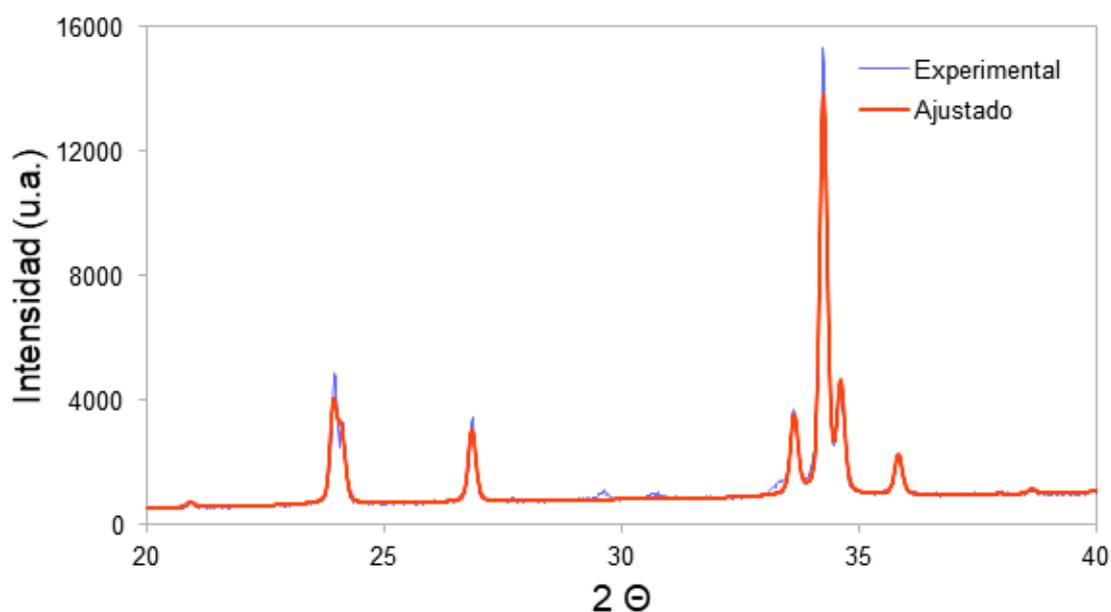


Figura 3.12: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 20° y 40° sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

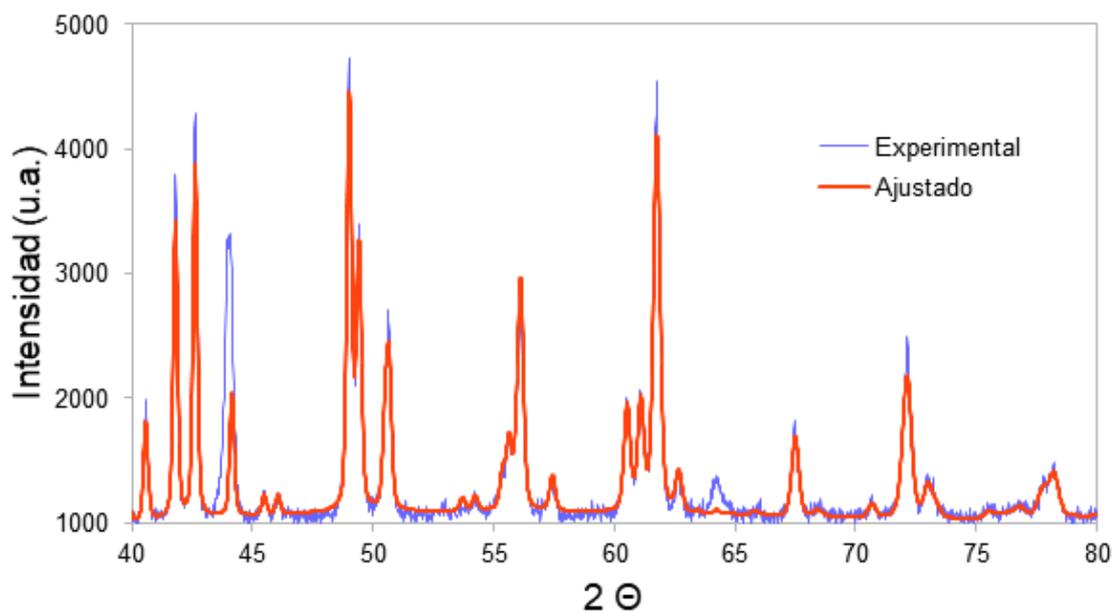


Figura 3.13: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 40° y 80° sintetizada usando solamente urea como elemento de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

ajustados, aunque se tienen algunos picos difieren en intensidad, así como algunos picos de pequeña intensidad que no aparecen en el espectro ajustado, lo cual indica la presencia de otros elementos adicionales al YAP en la muestra sintetizada. La simetría usada en el ajuste fue la simetría espacial *Pbnm* y los resultados obtenidos están en concordancia con lo reportado en la literatura. En el espectro experimental se observa la presencia de dos pequeños picos alrededor de 30° que no aparecen en el espectro ajustado. Estos picos pueden corresponder al YAM. Asimismo, alrededor de 42° se observa la mayor diferencia entre los espectros experimentales y ajustados, la cual puede atribuirse también a la presencia del YAM en la muestra estudiada. El alto valor de $\chi^2 = 9,2$ muestra una no muy buena correlación entre los datos experimentales y los datos ajustados.

Los parámetros de la red cristalina obtenidos a partir del refinamiento Rietveld se reportan en la tabla 3.1

Tabla 3.1: Parámetros de la red cristalina para el YAP sintetizado usando urea como elemento de combustión, obtenidos mediante un ajuste Rietveld usando Fullprof.

χ^2	9,2
a (Å)	5,136 (2)
b (Å)	5,281 (9)
c (Å)	7,310 (2)

También se realizó un refinamiento Rietvel con el fin de obtener los parámetros de red de la muestra sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión.

En laa figura 3.14 se presentan los espectros experimentales ajustado luego de un refinamiento Rietveld para la muestra de YAP obtenida usando urea y glicina como elementos de combustión.

Las figuras 3.15 y 3.16 muestra el espectro experimental obtenido y el espectro obtenido luego de un refinamiento Rietveld.

En general se observa una mejor correspondencia entre los datos experimentales y los datos

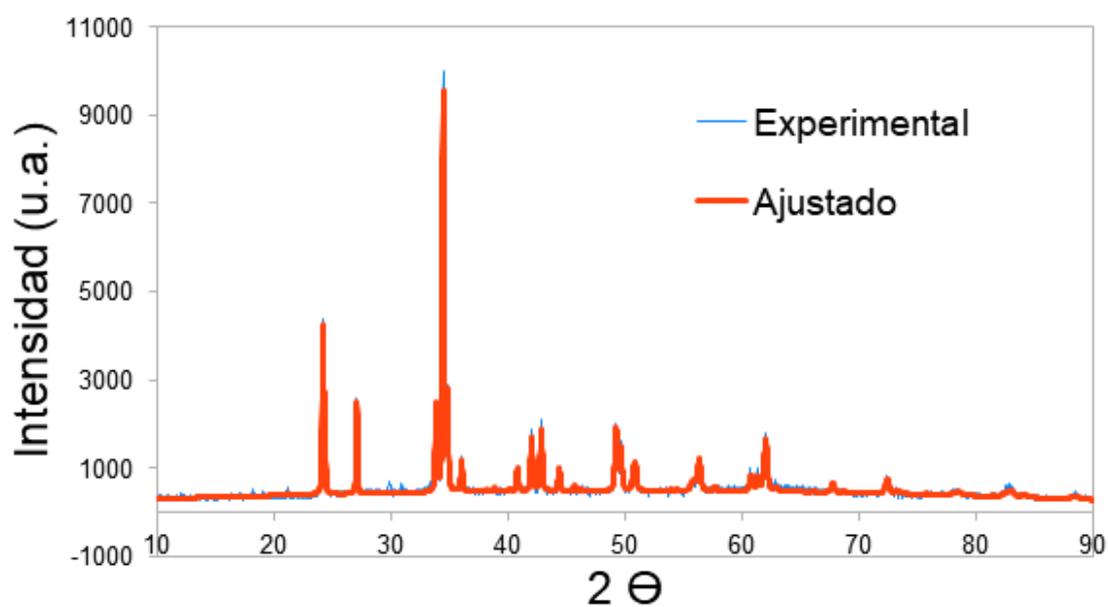


Figura 3.14: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

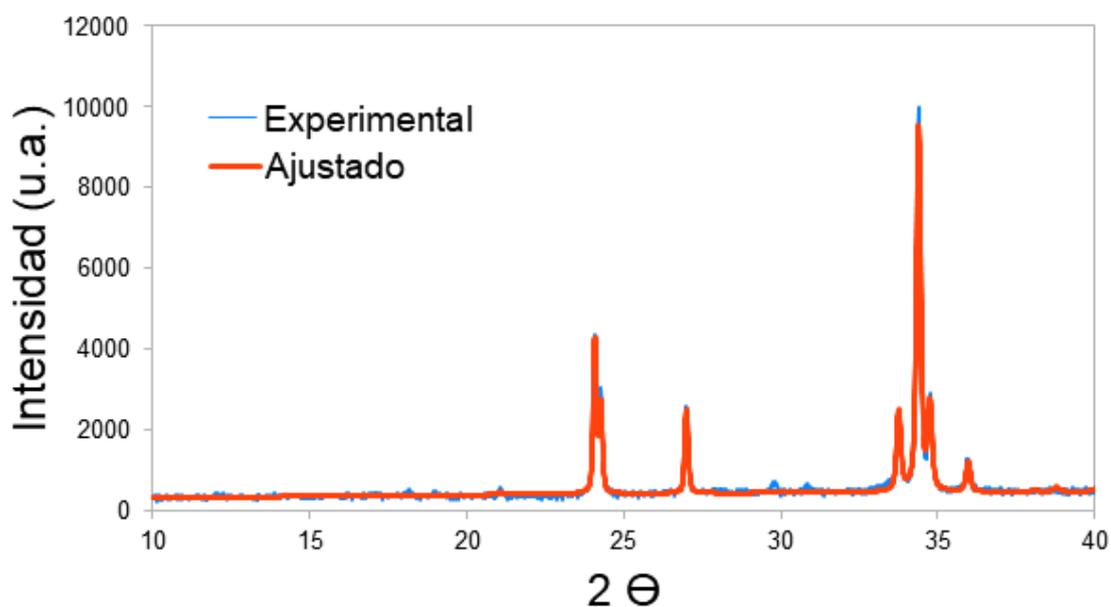


Figura 3.15: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 10° y 40° sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

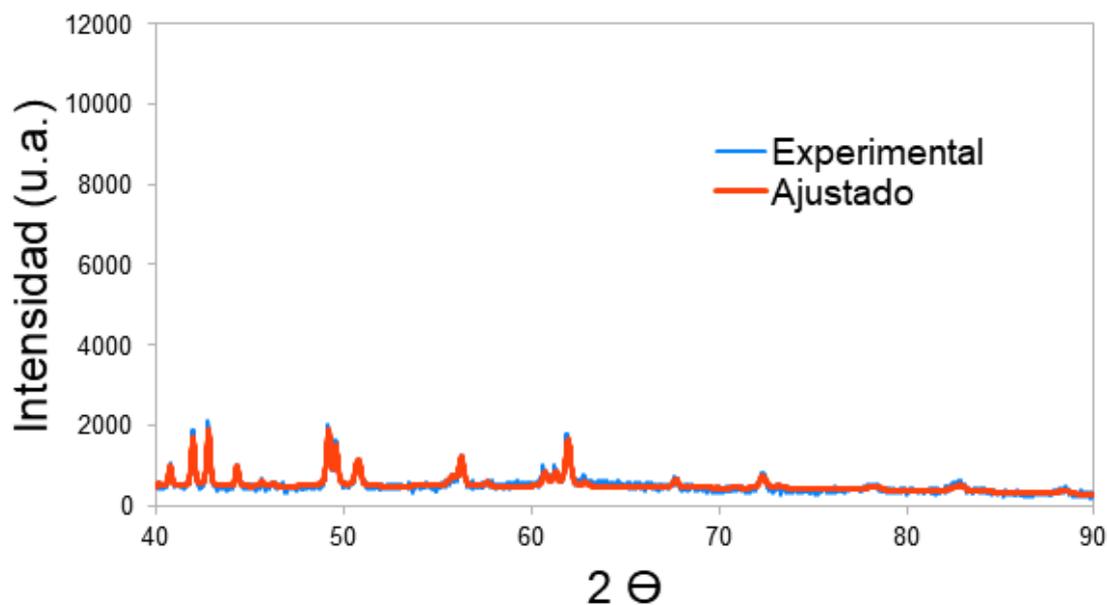


Figura 3.16: En azul, espectro de difracción de Rayos X de la muestra en polvo de YAP entre 40° y 90° sintetizada usando urea y glicina como elementos de combustión y en rojo, espectro ajustado mediante un refinamiento Rietveld usando el software Fullprof.

ajustados al compararlo con los resultados obtenidos para la muestra sintetizada solamente con urea. Se sigue observando la presencia de dos pequeños picos alrededor de 30° y asimismo se observa que ya no se presenta la diferencia entre los espectros experimental y ajustado alrededor de 42°. El alto valor de $\chi^2 = 5,5$ que también se encuentra en este ajuste se debe al alto ruido registrado en los datos experimentales y no a la falta de correlación entre el espectro experimental y el espectro ajustado.

Los parámetros de la red cristalina obtenidos a partir del refinamiento Rietveld se reportan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Parámetros de la red cristalina para el YAP sintetizado usando urea y glicina como elemento de combustión, obtenidos mediante un ajuste Rietveld usando Fullprof.

χ^2	5,5
a (Å)	5,192 (6)
b (Å)	5,340 (1)
c (Å)	7,389 (5)

La siguiente figura 3.17 muestra una comparación entre los parámetros de la red cristalina del YAP obtenidos para las dos muestras estudiadas, la obtenida usando solamente urea como elemento de combustión y la obtenida usando urea y glicina como elementos de combustión.

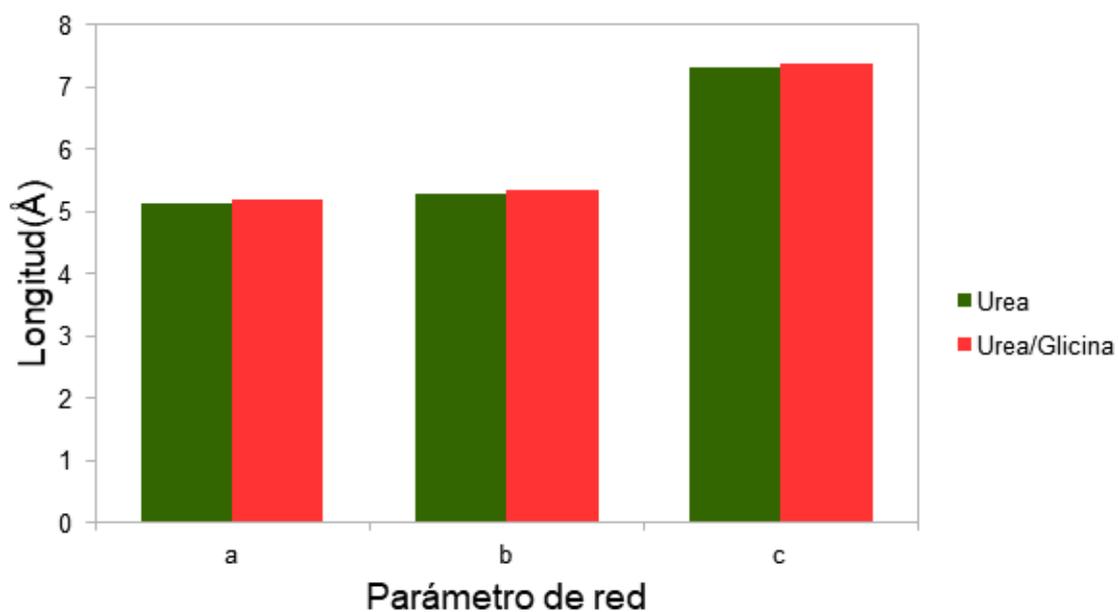


Figura 3.17: Comparacion de parametros e red

De los resultados obtenidos se concluye que al sintetizar YAP usando urea y glicina como elementos de combustión se obtiene una muestra de mayor calidad observándose un ligero incremento en los parámetros de red del YAP.

3.6 Caracterización morfológica del YAlO_3

La caracterización morfológica fue realizada en el laboratorio de microscopía electrónica del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) el microscopio electrónico de Barrido marca VEGA TESCAN, un modelo similar es mostrado en la figura 3.18.



Figura 3.18: Equipo microscopio electrónico de barrido VEGA TESCAN del Instituto de energía nuclear de Perú (IPEN).

Resultado 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de YAlO_3 fase pura:

A las muestras obtenidas se le sometió a análisis de microscopía electrónica de barrido MEB, y son mostradas a continuación:

En la imagen de MEB de la muestra YAP U STT de la Figura 3.19 a escala $5\ \mu\text{m}$, se observa una estructura no homogénea. De acuerdo a lo obtenido por los análisis DRX de la figura 3.7, la muestra está constituida por una mezcla de productos de combustión con YAM, YAG y material sintetizado YAP.

Presenta forma de hojuelas, con agujeros producto del escape de gases en el momento de la combustión, sin embargo se notan zonas con venas irregulares atravesando la estructura del

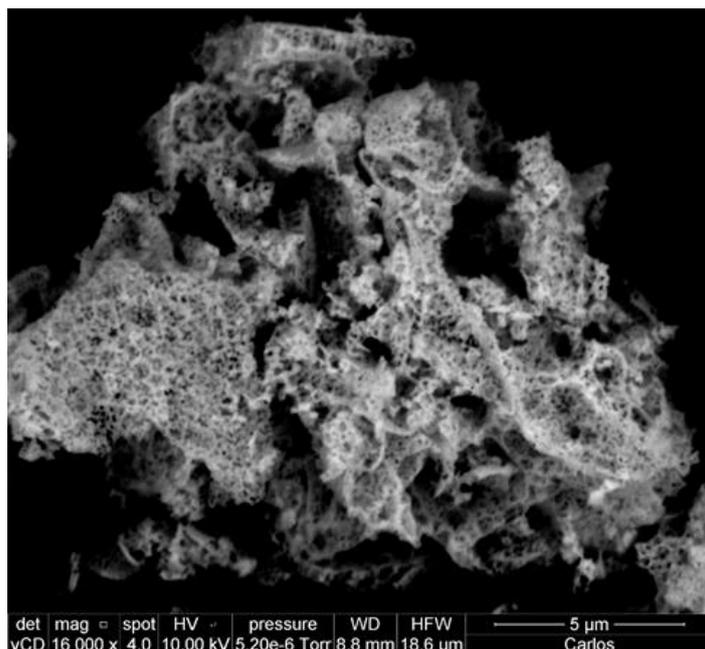


Figura 3.19: Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP U STT, escala 5 µm.

material sintetizado, probablemente debido a una combustión incompleta.

En la imagen de MEB de la Figura 3.20, esta vez a escala de 3 µm, vemos que la muestra YAP U STT presenta dos zonas una más oscura y compacta, la otra más clara en forma de hojuelas que presenta pliegues doblados, dando una mezcla de carácter irregular.

A continuación mostramos las imágenes de microscopia electrónica de barrido de la síntesis llevada a cabo con la mezcla urea (U) más glicina (G) esto es (GU).

En la imagen de MEB de la Figura 3.21 vemos la muestra YAP GU STT a escala 10 µm, presentando el material sintetizado YAP puro, de acuerdo a lo obtenido por los análisis DRX de la figura 3.10 anteriormente comentada. Puede observarse múltiples huecos o cavidades producto de la expansión de gases en el proceso de ignición con forma de porosidades, y una estructura homogénea aglomerada.

En la imagen de la Figura 3.22 de la muestra YAP GU STT a escala 2 µm, vemos una ampliación de la parte central aglomerada de la Figura 3.21, observándose los múltiples huecos producto de la expansión de gases en el proceso de ignición.

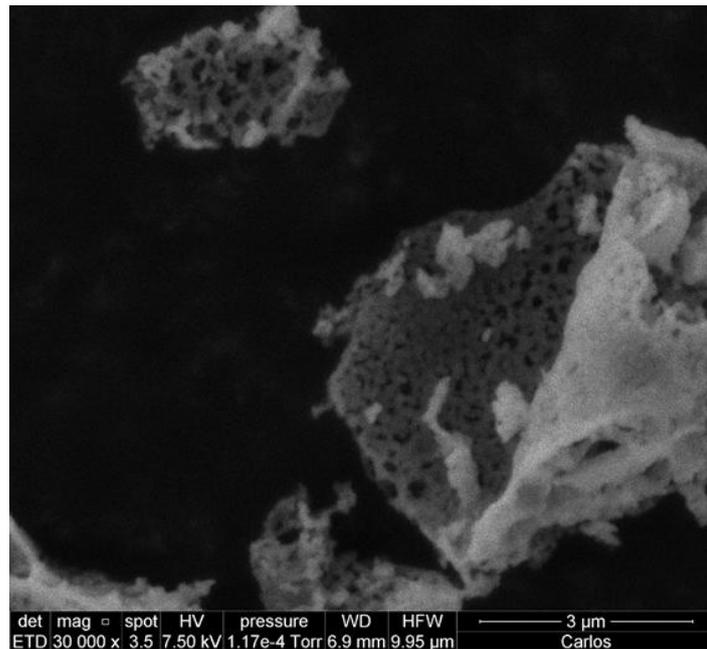


Figura 3.20: Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP U STT, escala 3 μm, mostrando material YAP poroso sintetizado.

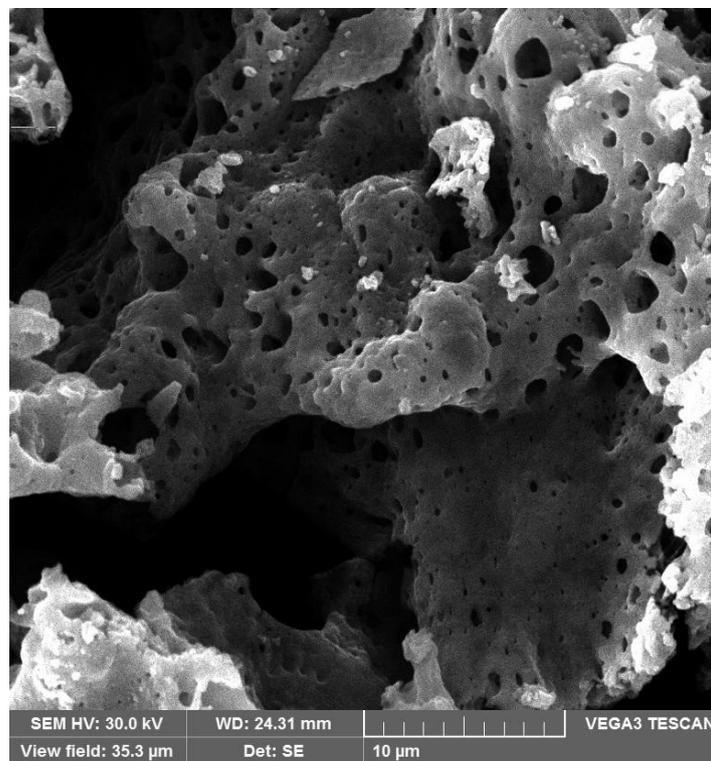


Figura 3.21: Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP GU STT, escala 10 μm, mostrando material YAP poroso sintetizado.

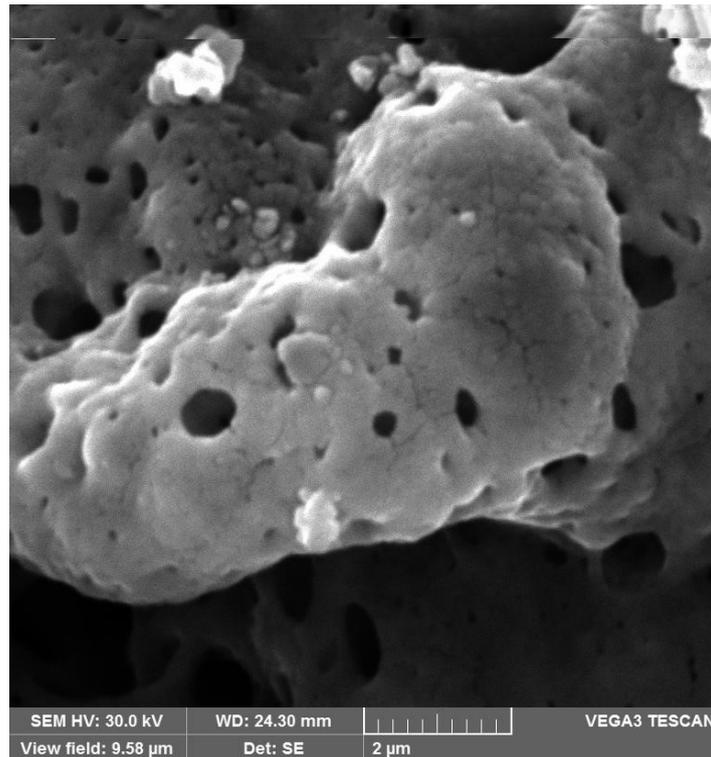


Figura 3.22: Imagen de microscopía electrónica de barrido aproximación a escala 2 μm de la muestra YAP GU STT, mostrando material YAP aglomerado

En la imagen de la Figura 3.23 de la muestra YAP GU STT a escala 10 μm , vemos material poroso constituido por YAP, con estructura homogénea, observándose nuevamente los múltiples huecos producto de la expansión de gases.

En la imagen de la Figura 3.24 de la muestra YAP GU STT a escala 2 μm , observándose con más detalle la aglomeración del material obtenido, y además granos de aproximadamente 200 nm coalescidos, con los múltiples huecos producto de la expansión de gases en el proceso de ignición.

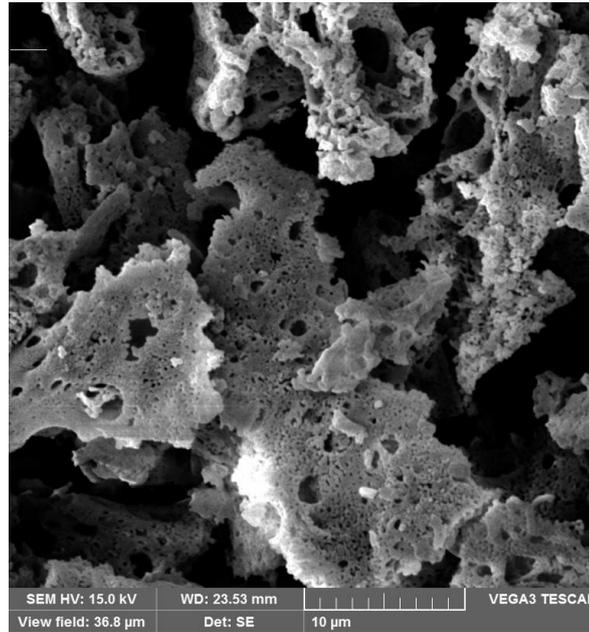


Figura 3.23: Imagen de microscopia electrónica de barrido de la muestra YAP GU STT, sintetizada usando urea y glicina escala 10 μm.

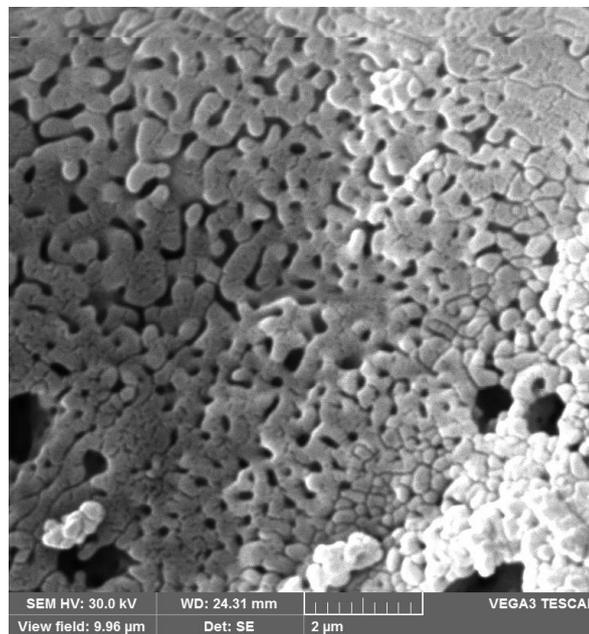


Figura 3.24: Imagen de microscopia electrónica de barrido de aproximación escala 2 μm de la muestra YAP GU STT, se observa material YAP aglomerado con coalescencia debido a las altas temperaturas desarrolladas en la combustión.

3.7 Caracterización estructural por DRX de YAlO_3 dopado con Cr^{3+}

En esta parte los difractogramas de rayos X fueron realizados en un difractómetro BRUCKER modelo Advance de ánodo de cobalto de la compañía “Ingenieros FA” S.A.C., cuya longitud de onda $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$, que corresponde a la $K\alpha 1$.

Las muestras fueron denominadas YAP Cr01 GU STT, YAP Cr01 GU CTT 1000 para dopajes con cromo del 0,1%, YAP Cr1 GU STT, YAP Cr1 GU CTT 1000 y YAP Cr1 GU CTT 1100 para dopajes con cromo de 1% con tratamientos térmicos de 1000 °C y 1100 °C respectivamente, ver tabla 3.3 abajo:

Tabla 3.3: Muestras sintetizadas para la obtención de YAP dopado $\text{YAlO}_3:\text{Cr}$

N°	Nombre de la muestra	Descripción
1	YAP Cr 01 GU STT	Muestra dopada Cr 0,1% y mezcla de urea (U) y glicina (G) sin tratamiento térmico
2	YAP Cr 01 GU CTT 1000	Muestra dopada Cr 0,1% y mezcla de urea (U) y glicina (G) con tratamiento térmico 1000 °C
3	YAP Cr 1 GU STT	Muestra dopada Cr 1% y mezcla de urea (U) y glicina (G) sin tratamiento térmico
4	YAP Cr 1 GU CTT 1000	Muestra dopada Cr 1% y mezcla de urea (U) y glicina (G) con tratamiento térmico 1000 °C
5	YAP Cr 1 GU CTT 1100	Muestra dopada Cr 1% y mezcla de urea (U) y glicina (G) con tratamiento térmico 1100 °C

A continuación se muestran los difractogramas con (YAP) YAlO_3 dopado al 0,1% ($x = 0,001$) sin y con tratamiento térmico.

Para ello se usó la ecuación estequiométrica recomendada por [36], donde se usa la relación ($U/G=1,5$) de combustibles Glicina (G) y Urea (U).

Luego de finalizar la combustión de la muestra YAP Cr 01 GU STT en el difractograma de la figura 3.25 se observa un material amorfo, indicándonos que no hubo combustión completa y la temperatura no fue lo suficiente alta.

Esto queda confirmado en la referencia de [56], en la cual se menciona que la combustión ocurriría a la temperatura de 500 °C, no consiguiéndose por tanto las altas temperaturas necesarias para ir directamente hacia una fase YAP pura.

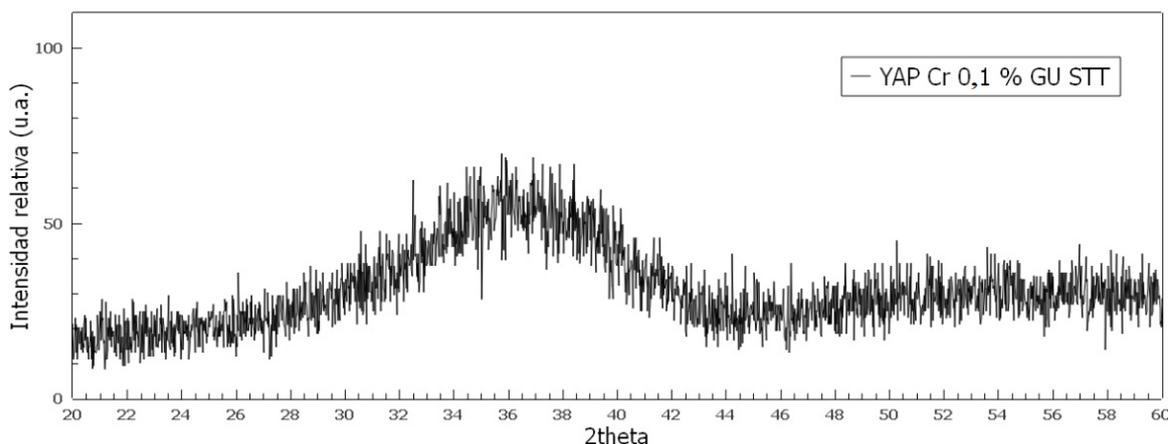


Figura 3.25: Difractograma de muestra YAP Cr 01 GU STT que está dopada con cromo al YAP:Cr 0,1% ($x = 0,001$) sin tratamiento térmico.

Al aplicar un tratamiento térmico de 1000 °C por 3 horas, se obtiene la muestra YAP Cr 01 GU CTT 1000 con una mejor definición hacia una estructura cristalina donde aparece la fase YAP, pero con una mezcla irregular de otras fases YAM y YAH como se muestra en la figura 3.26.

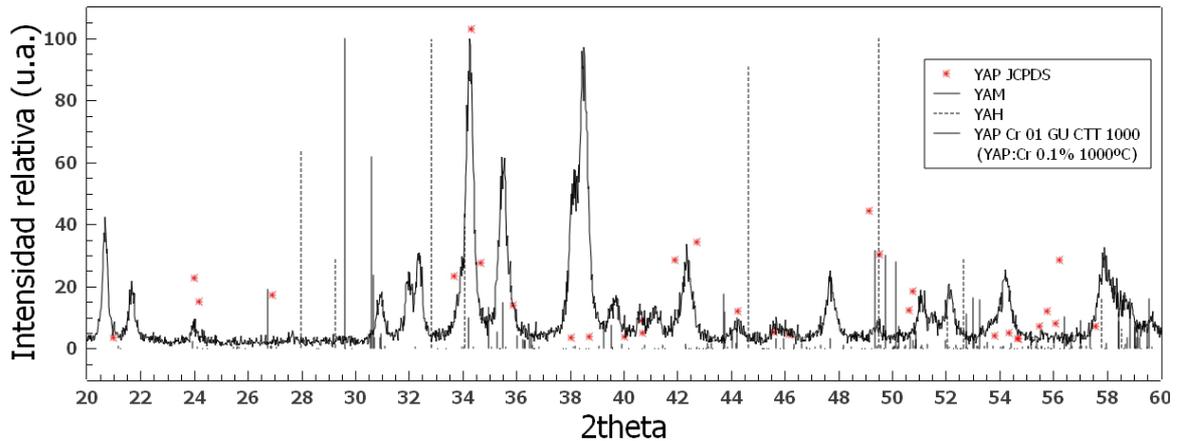


Figura 3.26: Difractograma de la muestra YAP Cr 01 GU STT dopada con cromo 0,1% a 1000 °C por 3 horas YAP:Cr 0,1% ($x = 0,001$) con tratamiento térmico.

A continuación se muestran los difractogramas con (YAP) $YAlO_3$ dopado con cromo al 1% ($x = 0,01$) sin y con tratamiento térmico

Con el fin de aumentar la temperatura en el momento de la combustión se usó la misma ecuación estequiométrica de la reacción (3.3) dada por [36] pero esta vez variándose la relación $U/G=2$.

Esta nueva relación permite que todo el material en el crisol entre en combustión con incremento de la flama, dando una tonalidad más clara al producto resultante, sin embargo el difractograma de muestra YAP Cr 1 GU STT presenta nuevamente material amorfo como se ve en la figura 3.27

Posteriormente se realizan tratamientos térmicos de 1000 °C y 1100 °C, obteniéndose las muestras YAP Cr 1 GU CTT 1000, y YAP Cr 1 GU CTT 1100 de modo que se observa en la figura 3.28 que se definen estructuras cristalinas en el material sintetizado, con aparición de la fase YAP.

En el caso de la muestra YAP Cr 1 GU CTT 1100 que recibe un tratamiento térmico de 1100 °C se observa una menor cantidad de picos, y que los picos cercanos tienden a unirse formando un solo pico, sin embargo existen otros picos adicionales.

Este resultado confirma que sigue existiendo la dificultad tal como los mencionan tanto

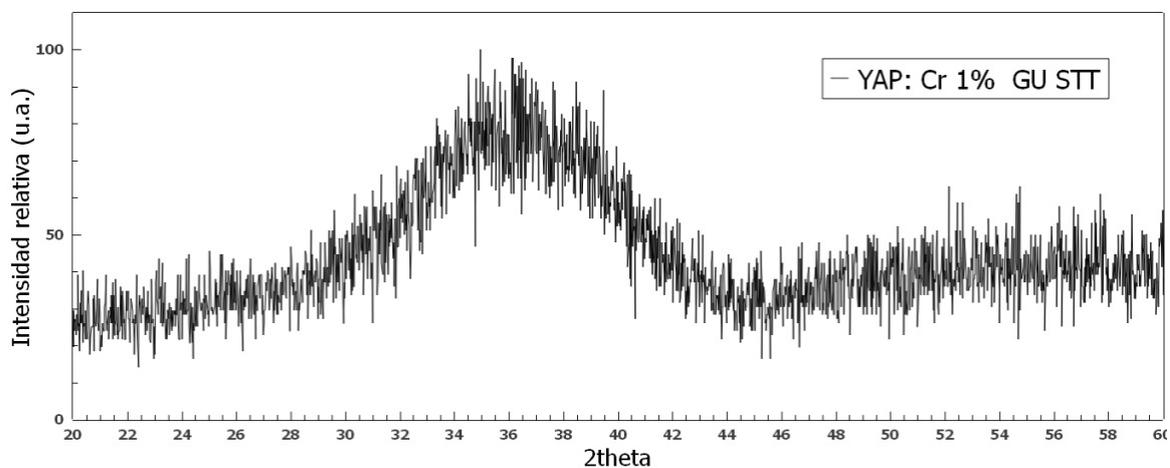


Figura 3.27: Difractograma de muestra YAP: 1% Cr ($x = 0,01$) sin tratamiento térmico.

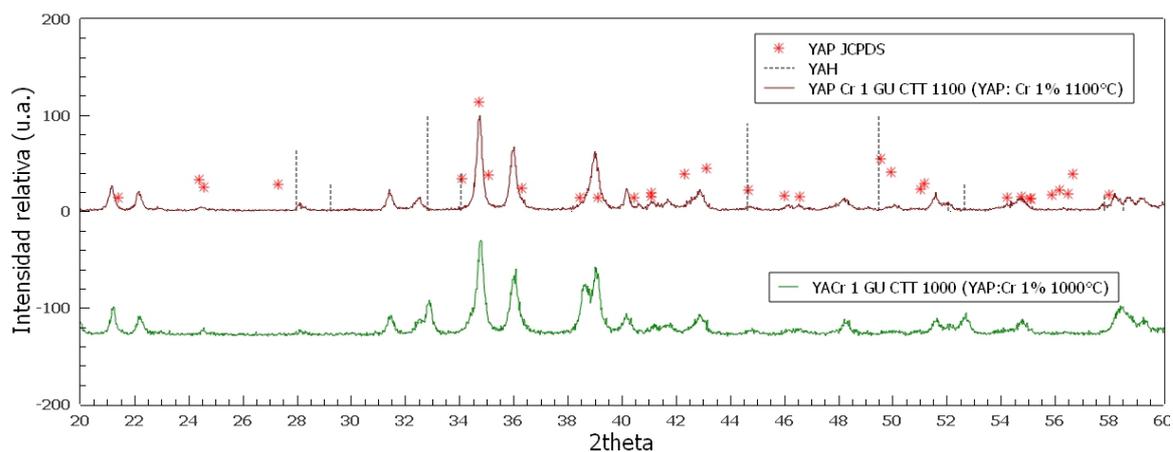


Figura 3.28: Difractograma de muestra dopada 1% y con tratamiento térmico de 1000 °C y 1100 °C por 3 horas.

PREMKUMAR y Col [69] como BLOSI y Col. [56], para sintetizar de modo económico la fase YAP dopada con Cr^{3+} policristalino usando únicamente una mezcla de glicina y urea.

Conclusiones y Trabajos Posteriores

- Se sintetizó con éxito la fase YAIO_3 policristalina pura por el método de combustión en solución, usando mezcla de urea y glicina en la relación de U/G de 1,5 como combustibles.
- De los resultados obtenidos se concluye que los dopajes del YAIO_3 con $x = 0,01; 0,001$ para el ion Cr^{3+} provocan la aparición de más fases.
- Como estudio posterior a ser realizado, se sugiere la síntesis de YAIO_3 por el método de microondas, el cual es otro método rápido de síntesis. También se sugiere la síntesis de YAIO_3 con dopaje de Cr^{3+} y Er^{3+} por el método de microondas, el cual puede ser objetivo de un tema de Tesis de maestría
- Los espectros de rayos X muestran una excelente correspondencia con la base de datos JCPD, lo cual indica la calidad del producto obtenido. Asimismo los ajustes Rietveld muestran un ligero incremento en el tamaño de la red de la muestra sintetizada usando urea-glicina como elementos de combustión al compararlos con el material obtenido al usar solo urea como elemento de combustión la cual tiene como ventajas que su ejecución toma solo algunos minutos.
- Esta Tesis dio como consecuencia un artículo publicado bajo el título "Síntesis de YAIO_3 (YAP) policristalino por el método de combustión en solución" en la revista Tecnia, Vol. 27 Núm. 1 (2017).

Bibliografia

- [1] Abell, J. S., Harris, I. R., Cockayne, B., and Lent, B. An investigation of phase stability in the $Y_2 O_3$ $Al_2 O_3$ system. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 9:527–537, 1974.
- [2] Alves, A. K. *Novel Synthesis and Characterization of Nano structured Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] Arima, M. *Am. Ceram Soc.*, 79, 11:2847–2856, 1996.
- [4] Aruna, S. T. and Mukasyan, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current opinion in solid state and materials science*, 12(3-4):44–50, 2008.
- [5] Bercha, D. and Rushchanskii, K. Sznajder, M. *Phys. Rev.B*, 66:195203 (9pp), 2002.
- [6] Blosi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Costa, L., Ardit, M., and Cruciani, G. *J Sol-Gel Sci Technol*, 50:449–455, 2009.
- [7] Boldyrev, V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, 75:177–189, 2006.
- [8] Brik, M. G., Sildos, I., Berkowski, M., and Suchocki, A. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 21:025404 (5pp), 2009.
- [9] Carvalho, J. F., De Vicente, F. S., Marcellin, N., Odier, P., Hernandez, A. C., and Ibanez, A. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 96:891–896, 2009.
- [10] Carvalho, J. F., De Vicente, F. S., Pairis, S., Odier, P., Hernandez, A. C., and Ibanez, A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29:2511–2515, 2009.
- [11] Chang, C. C., Tsai, M. S., Hsiao, C. S., and Hon, M. H. *J. Alloys Comp.*, 416:265, 2006.

- [12] Chang, N. C. and Gruber, J. B. *J. Chem. Phys.*, 41:10–15, 1964.
- [13] Chen, J., Zhao, G., Cao, D., Li, H., and Zhou, S. First-principles calculations of electronic structures and absorption spectra of yalo3 crystals with f center. *Computational Materials Science*, 46(1):225–228, 2009.
- [14] Chen, X. Y., Yang, L., Cook, R., Skanthakumar, S., Shi, D., and Liu, G. *Nanotechnology*, 14:670–674, 2003.
- [15] COSSOLINO, L. C. Estudo das propriedades opto-eletronicas de micro-cristais de rubi. Master's thesis, Sao Carlos : Ciencia e Engenharia de Materiais, Universidad de Sao Paulo, 2010.
- [16] Costa, A., Cruciani, G., Dondi, M., and Matteucci, F. *Ind Ceram*, 23:1, 2003.
- [17] D. A. Fumo, M. R. Morelli, and A. M. Segadaes. Combustion synthesis of calcium aluminatos. *Materials Research Bulletin*, Vol.31, 1996.
- [18] de Jong, K. *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH., 2009.
- [19] Deganello, F. and Tyagi, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(2):23 – 61, 2018.
- [20] Del Rosario, G., Ohara, S., Mancic, L., and Milosevic, O. Characterisation of yag: Ce powders thermal treated at different temperatures. *Applied Surface Science*, 238(1-4):469–474, 2004.
- [21] Demazeau, G. Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65(8):999–1006, 2010.
- [22] Durygina, A., Matkovskic, A., Sugakb, D., Frukacze, Z., and Suchockia, A. *J. Alloys Comp.*, 275 277:365–368, 1998.
- [23] Ershov, G. Metal ions in unusual and unstable oxidation states in aqueous solutions: preparation and properties. *Russian Chemical Reviews*, 66:93–106, 1997.

- [24] Feng, S.-H. and Li, G.-H. Chapter 4 - hydrothermal and solvothermal syntheses. In Xu, R. and Xu, Y., editors, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, pages 73 – 104. Elsevier, Amsterdam, second edition edition, 2017.
- [25] Fu, Y.-P., Tsao, S., and Hu, C.-T. Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties. *Journal of alloys and compounds*, 395(1-2):227–230, 2005.
- [26] Fuentes, L. Introducción al método de rietveld. *Sociedad Mexicana de*, 2004.
- [27] Fumo, D. A., Jurado, J., Segadães, A. M., and Frade, J. R. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. *Materials Research Bulletin*, 32(10):1459–1470, 1997.
- [28] Guo, X. and Sakurai, K. *J Appl Phys*, 39:1230, 2000.
- [29] Han, K. R., Koo, H. J., and Lim, C. S. A simple way to synthesize yttrium aluminum garnet by dissolving yttria powder in alumina sol. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(6):1598–1600, 1999.
- [30] Harada, M. and Goto, M. *J. Alloys Comp.*, 408 412:1193–1195, 2006.
- [31] Harada, M., Sakurai, K., Saitoh, K., and Kishimoto, S. *Rev Sci Instrum*, 72:4308, 2001.
- [32] Harada, M., Ue, A., Inoue, M., Guo, X., and Sakurai, K. *J. Mater. Sci. Lett.*, 20:741–742., 2001.
- [33] Harada, M., Ue, A., Inoue, M., Guo, X., and Sakurai, K. *J. Mater. Sci. Lett.*, 44:224–237, 2001.
- [34] Hernández, R. E. R. *Control y Síntesis de Materiales Nanoestructurados basados en aluminatos de stroncio con propiedades fotoluminescentes*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, 2015.
- [35] Huamán Sánchez, A. A. Síntesis y caracterización del YCrO_3 preparado por reacción de combustión en solución. 2017.

- [36] Ianos, R., Lazau, R., Borcanescu, S., and Babuta, R. Single-step combustion synthesis of $YAlO_3$ powders. *J Mater Sci*, 2015.
- [37] Imamura, K., Inagaki, M., and S.Naka. Mechanochemical synthesis of hercynite. *Journal of Materials Science*, 19:1397, 1984.
- [38] Inoue, M. and Otsu, H. *J. Alloys Comp.*, pages 226–146, 1995.
- [39] Jahn, H. and Teller, E. *Phys. Rev.*, 49:874, 1936.
- [40] Jesiel, C., F, D. V., N, M., P, O., Antonio, H., and Alain, I. Synthesis of yap phase by a polymeric method and phase progression mechanisms. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96:891–896, 06 2009.
- [41] Jesiel, C., F, D. V., Sébastien, P., Philippe, O., Antonio, H., and Alain, I. Synthesis of yap nanopowder by a soft chemistry route. *Journal of the European Ceramic Society*, 29:2511–2515, 09 2009.
- [42] Jianyu Chen, Guangjun Zhao, D. C. H. L. S. Z. First-principles calculations of electronic structures and absorption spectra of yalo3 crystals with f center. *Computational Materials Science*, 46:225–228, 2009.
- [43] Kakihana, M. and Okubo, T. *J. Alloys Comp.*, 266:129–133, 1998.
- [44] Kakihana, M., Okubo, T., Arima, M., Uchiyama, O., Yashima, M., and Yoshimura, M. *Chem. Mater.*, 9:451–456, 1997.
- [45] Kinsman, K., McKittrick, J., Sluzky, E., and Hesse, K. *J Am Ceram Soc*, 77:2866, 1994.
- [46] K.J.D., M. and Kemmitt, T. *Thermochim. Acta*, 325:18, 1999.
- [47] Koningstein, J. *Phys. Rev.*, 136:A717–A725, 1964.
- [48] Lazo, A., Paucarchuco, C., and Loro, H. Síntesis de $YAlO_3$ (YAP) policristalino por el método de combustión en solución. 2017.
- [49] Lazo Jara, A. *Síntesis y Propiedades Ópticas y Magnéticas del $YCrO_3$ preparado por los métodos precursor polimérico modificado y reacción de combustión*. PhD thesis, Instituto de Física, Universidad Federal de Goiás, 2014.

- [50] Li, X., Liu, H., Wang, J., Cui, H., Zhang, X., and Han, F. Preparation of yag: Nd nano-sized powder by co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: A*, 379(1-2):347–350, 2004.
- [51] Lo, J. and Tseng, T. *Mater Chem Phys*, 56:62, 1998.
- [52] Loutts, G., Warren, M., and Taylor, L. *Phys. Rev. B*, 57:3706–3709, 1998.
- [53] Lu, C. H., Hsu, W., Dhanaraj, J., and Jagannathan, R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24:3723 – 3729, 2004.
- [54] Lu, C.-H. and Hu, W.-T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24:3723–3729, 2004.
- [55] Lyubenova, T. S. *Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo*. PhD thesis, Universitat Jaume I Decastellón, 2009.
- [56] M, B., Albonetti, S., Dondi, M., Costa, A., Ardit, M., and Cruciani, G. Sol–gel combustion synthesis of chromium doped yttrium aluminum perovskites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50:449–455, 05 2009.
- [57] Manukyan, K. V. Template-assisted solution combustion synthesis. In Borovinskaya, I. P., Gromov, A. A., Levashov, E. A., Maksimov, Y. M., Mukasyan, A. S., and Rogachev, A. S., editors, *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, pages 376 – 378. Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [58] Manukyan, K. V., Rouvimov, S., Wolf, E. E., and Mukasyan, A. S. Combustion synthesis of graphene materials. *Carbon*, 62:302 – 311, 2013.
- [59] Marinova, Y., Hohemberger, J., Cordoncillo, E., Escribano, P., and Carda, J. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(2):213–220, 2003.
- [60] Medraj, M., Hammond, R., Parvez, M., Drew, R., and Thompson, W. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26:3515–3524, 1998.
- [61] Moon, B. and Kwon, I. *Phys. Scr*, T129:284–287, 2007.

- [62] Nersisyan, H. H., Lee, J. H., Ding, J.-R., Kim, K.-S., Manukyan, K. V., and Mukasyan, A. S. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63:79 – 118, 2017.
- [63] Noginov, M. A., Noginova, N., Curley, M., Kukhtarev, N., and Caulfield, H. J. and Venkateswarlu, P. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15:1463–1468, 1998.
- [64] Noginov, M., Loutts, G., and Warren, M. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16:475, 1999.
- [65] Patel, K., Kapoor, S., Dave, D., and Murkherjee, T. Synthesis of nanosized silver co-lloids by microwave dielectric heating. *Journal of Chemical Sciences*, 117:53, 2005.
- [66] Patil, K. C., Aruna, S., and Mimani, T. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6):507 – 512, 2002.
- [67] Pechini, M. P. *U.S. Patent*, 3:330.697, 1967.
- [68] Perisé, D. E. Fabricación y caracterización de celdas para una pila soportada en el electrolito mediante la técnica de screen - printing. Master's thesis, Universidad Zaragoza, 2013.
- [69] Premkumar, H., Ravikumar, B., Sunitha, D., Nagabhushana, H., Sharma, S., Savitha, M., Bhan, S. M., Nagabhushana, B., and Chakradhar, R. Investigation of structural and luminescence properties of Ho³⁺ doped YAlO₃ nanophosphors synthesized through solution combustion route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115:234–243, 2013.
- [70] Rao, C., Müller, A., and Cheetham, A. *The Chemistry of Nanomaterials (vols. 1 y 2)*. Weinheim: Wiley-VCH., 2004.
- [71] Rodriguez-Carvajal, J. Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, volume 127. Toulouse, France:[sn], 1990.
- [72] Ryba-Romanowski, W., Lisiecki, R., Rzepka, A., Lipińska, L., and Pajączkowska, A. Luminescence and excitation energy transfer in rare earth-doped y₄al₂o₉ nanocrystals. *Optical Materials*, 31(8):1155–1162, 2009.

- [73] Santana, R. C. d. *Espectroscopia de centros opticamente ativos em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopados com Er^{3+} e Er^{3+} , Cr^{3+}* . PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1999.
- [74] Schmid, G. *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH., 2004.
- [75] Shelby, R. M. and Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. Lett*, 47:1172, 1981.
- [76] Shirpour, M., Sani, M. F., and Mirhabibi, A. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO_3 structure. *Ceramics International*, 33(8):1427–1433, 2007.
- [77] Sim, S. *J. Mater. Sci.*, 35:713–717, 2000.
- [78] Sim, S., Keller, K. A., and Mah, T. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 35:713– 717, 2000.
- [79] Sun, Z., Yuan, D., Li, H., Duan, X., Sun, H., Wang, Z., Wei, X., Xu, H., Luan, C., Xu, D., and Lv, M. Synthesis of yttrium aluminum garnet (yag) by a new sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 379(1):L1 – L3, 2004.
- [80] Takacs, L. Metal-metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling. *Nanostructured Materials*, 2:241–249, 1993.
- [81] Tanner, P., Law, P. and Wong, K., and Fu, L. *J. Mater. Sci.*, 38:4857–4861, 2003.
- [82] Tanner, P., Law, P., Wong, K., and Fu, L. *J Mater Sci*, 38:4857, 2003.
- [83] Uchiyama, H., Aizawa, H., Katsumata, T. and Komuro, S., and Morikawa, T. *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 8:3883–3885, 2003.
- [84] Van Der Ziel, J. *J. Chem. Phys.*, 57:2442, 1972.
- [85] Vargas, F. A. Programas para el refinamiento estructural por el metodo de rieveld. 2012.
- [86] Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., and Manukyan, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 116(23):14493–14586, 2016. PMID: 27610827.

- [87] Viechnicki, D. J. and Caslavsky, J. L. Solid state formation of $\text{Nd: Y}_{3\text{Al}}\text{O}_{12}$ (Nd: Yag). Technical report, ARMY MATERIALS AND MECHANICS RESEARCH CENTER WATERTOWN MASS, 1978.
- [88] Wang, X., Qin, M., Fang, F., Jia, B., Wu, H., Qu, X., and Volinsky, A. A. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 719:288 – 295, 2017.
- [89] Weber, M. *J Appl Phys*, 44:3205, 1969.
- [90] Weber, M. J., Bass, M., and Andringa, K. Czochralski growth and properties of YAlO_3 laser crystals. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 15(10):342–345, 1969.
- [91] Weber, M. J., Bass, M., Andringa, K., Monclulmp, R. R., and Comperchio, E. *Appl. Phys. Lett.*, 15:342–345, 1969.
- [92] Woodward, P. *Acta Cryst.*, B53:32, 1997.
- [93] Woodward, P. M. Octahedral tilting in perovskites. i. geometrical considerations. *Acta Crystallographica*, B(53):32–43, 1997.
- [94] Xie, R. and Shang, J. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal of Materials Science*, 42:6583, 2007.
- [95] Yamaga, M., Takeuchii, H., Hans, T., and Henderson, B. *J. Phys.: Condens. Mater.*, 5:8097–8104, 1993.
- [96] Zanella, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1), 2012.
- [97] Zárate-Medina, J., López-Juárez, R., Aguilar-Reyes, E., and Muñoz-Saldaña, J. Synthesis and characterization of Yag: Eu spray dried powders. *Journal of Ceramic Processing Research*, 9(1):79, 2008.
- [98] Zeng, X. and Zhou, G. *J. Cryst. Growth*, page 274, 2005.
- [99] Zhang, J., Ning, J., and Liu, X. *Mater. Res. Bull.*, 38:1249, 2003.

- [100] Zhao, G., Zeng, X., Xia, C., S., Z., Li, S., and J., X. *J. Cryst. Growth*, 267:522–528, 2004.
- [101] Zhu, H., Zhang, C., and Yin, Y. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 270:722–728, 2004.
- [102] Zhydachevskii, Y., Durygin, A., Suchocki, A., Matkovskii, A., Sugak, D., Bilski, P., and Warchol, S. *Nuc. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, 227:545–550, 2005.
- [103] Zhydachevskii, Y., Durygin, A., Suchocki, A., Matkovskii, A., Sugak, D., Bilski, P., and Warchol, S. Mn-doped YAlO_3 crystal: a new potential tld phosphor.