



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



**SÍNTESES Y PROPIEDADES ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DEL
YCrO₃ PREPARADO POR LOS MÉTODOS PRECURSOR
POLIMÉRICO MODIFICADO Y REACCIÓN DE COMBUSTIÓN.**

Antonio Nolberto Lazo Jara

Tesis presentada al Instituto de Física de
la Universidade Federal de Goiás, para la
obtención del título de Doctor en Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana

Co-Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho

GOIÂNIA – 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DO
YCrO₃ PREPARADO PELOS MÉTODOS DOS PRECURSORES
POLIMÉRICOS MODIFICADO E DE REAÇÃO DE COMBUSTÃO.**

Antonio Nolberto Lazo Jara

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Goiás, para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana

Co-Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho

GOIÂNIA – 2014

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG

Lazo Jara, Antonio Nolberto

Síntesis y Propiedades Ópticas y Magnéticas del YCrO_3 preparado por los métodos Precursor Polimérico Modificado y Reacción de Combustión. [manuscrito] / Antonio Nolberto Lazo Jara. - 2014. xvii, 67f.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana; Co-Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2014.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Ortocromita de ítrio, YCrO_3 . 2. Método precursores poliméricos modificado. 3. Método de combustão em solução. 4. EPR, transição magnética. I. Costa de Santana, Ricardo, orient. II. Freitas Carvalho, Jesiel, co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Ricardo Costa de Santana (Orientador) por seu firme apoio, direção e amizade em todas as etapas deste trabalho.
- Ao Dr. Jesiel Freitas Carvalho (Co-Orientador) pelo incansável e importante apoio na parte experimental deste trabalho e amizade em todos os momentos.
- Ao Dr. Adolfo Franco Junior, pelas discussões e apoio decisivo na ultima parte deste trabalho, ao Dr. Lauro June Queiroz Maia pelos esclarecimentos e amizade.
- À Dra. Carolina Aliaga da Universidad Santiago de Chile (USACH) e ao Dr. Renato Jardim Instituto de Física, Universidade São Paulo (USP) pelas medidas magnéticas.
- À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Goiás (UFG) que transmitiram seus conhecimentos com muita dedicação, particularmente a Dra. Tatiane Oliveira, Dr. Tertius de Lima Fonseca, Dr. Hermann Freire e Dr. Andris Figueiroa.
- Ao Dr. Eduardo Arbieto do Instituto de Matemática (UFG) pelo apoio na parte matemática.
- Aos grandes amigos, Nazareno Rodrigues de Oliveira Júnior, Deusa Mendonça, Alexandra Nogueira da Silva da CAI (UFG), Dra. Mariana Cunha, aos grandes camaradas Profs. Hudson da Cunha Lustosa, Humberto de Assis Clímaco e Hector Guimaray pelo apoio.
- Aos amigos doutorandos Zanine Vargas, Marcelo dos Santos Silva, Tarcio de Castro Silva, Victor Romero, ao Dr. Marcio Solino, Dr. Marcos Antônio de Sousa, Dr. Sebastião Mendanha, Dr. Hector Loro e Dr. Cesar Castromonte pelas sugestões, companheirismo e amizade.
- À CAPES pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho.
- À Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) – Facultad de Ingeniería Geológica Minera e Metalúrgica pelo apoio, bem como aos meus colegas de trabalho e alunos.
- Aos seguintes laboratórios da UFG, bem como ao seu pessoal de apoio que colaborou com a realização dos experimentos:
 - Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta Resolução (LabMic/UFG).
 - Laboratório Central de Análise Multiusuario (CAM/QUIMICA/UFG).
- Finalmente um agradecimento especial e com muito carinho para minha esposa Maria Focasi e minha filha Ariadna Lazo por terem dado seu apoio em todos os momentos.

ÍNDICE

Índice de figuras	vii
Índice de tablas	xiii
RESUMEN	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1 – Introducción	1
1.1 – Revisión Bibliográfica de artículos del YCrO ₃ .	1
1.1.1 – La estructura de la perovskita.	1
1.1.2 – Estructura cristalina y métodos de síntesis del YCrO ₃ .	2
1.2 – Propiedades magnéticas, eléctricas, infrarrojo y electrónicas del YCrO ₃ .	7
1.2.1 – El ión Cr ³⁺ , diagrama de niveles de energía.	10
1.3 – Objetivos generales y específicos del trabajo.	13
CAPÍTULO 2 – Materiales y métodos.	14
2.1 – Método de síntesis de los precursores poliméricos modificado.	14
2.2 – Método de síntesis por combustión en solución.	18
2.3 – Técnica de difracción de rayos X.	19
2.4 – Técnica de microscopía electrónica de barrido.	20
2.5 – Técnica de microscopía electrónica de transmisión.	21
2.6 – Técnica de espectroscopia de absorción infrarroja.	23
2.7 – Técnica de espectroscopia de reflectancia difusa.	24
2.8 – Técnica de medida de susceptibilidad magnética	25
2.9 – Técnica de resonancia paramagnética electrónica.	26
CAPÍTULO 3 – Preparación y caracterización estructural del YCrO ₃ .	29
3.1 – Síntesis del YCrO ₃ por el método de los precursores poliméricos modificado	29
3.1.1 – Materiales usados en la preparación.	29
3.1.2 – Método de pesaje de los nitratos higroscópicos.	31
3.1.3 – Formación de la resina polimérica precursora.	32
3.1.4 – Estabilización y temperatura de la disolución inicial.	33
3.1.5 – Secado y quema pirolítica.	34
3.1.6 – Molido y calcinación.	34
3.2 – Síntesis del YCrO ₃ por el método de Combustión en solución.	35
3.2.1 – Preparación de los nitratos.	36
3.2.2 – Reacción de Combustión en solución.	38
3.3 – Caracterización estructural del YCrO ₃ por Difracción de rayos X.	38
3.4 – Caracterización morfológica del YCrO ₃ .	39

CAPÍTULO 4 – Caracterización óptica y magnética del YCrO ₃ .	44
4.1 – Caracterización óptica y magnética.	44
4.2 – Espectroscopia de infrarrojo.	44
4.3 – Espectroscopia óptica de reflexión y la estructura de niveles de energía del Cr ³⁺ .	45
4.4 – Caracterización magnética.	50
4.5 – Caracterización por resonancia paramagnética electrónica.	52
CAPÍTULO 5 – Conclusiones y perspectivas	57
BIBLIOGRAFIA	60
Apéndice A	63

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1- Estructura cúbica idealizada de la perovskita. (a) Celda unitaria, cuando el átomo A está en coordinación dodecaédrica con aniones X y (b) Celda unitaria cuando el átomo M en coordinación octaédrica MX_6 , con aniones X. 1
- Figura 1.2 - (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del $YCrO_3$ con los cationes de Y^{3+} e Cr^{3+} y anión O^{2-} , figura adaptada de [ZIEL69b], (b) Celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación, formados por iones oxígenos color rojo alrededor de los iones Cr^{3+} color verde los iones Y^{3+} son mostrados como esferas color violeta). 2
- Figura 1.3 - Celda unitaria del $YCrO_3$ mostrando las orientaciones de los espines del Cr^{3+} a baja temperatura [ZIEL69b, NAIR13] y que son responsables por el ferromagnetismo debajo de T_N . 7
- Figura 1.4 - Diagrama simple de la magnetización resultante (a) Antiferromagnetismo, (b) Antiferromagnetismo inclinado y (c) Antiferromagnetismo inclinado Tipo G, (adaptación de [LING00]). 8
- Figura 1.5 – Espectro FTIR de las muestras de YCO1 é YCO5 de $YCrO_3$, sintetizadas por el método sol-gel (PVA), en la razón molar 1:1 y 1:5 del número de moles de PVA al número total de iones metálicos [KRIS13]. 9
- Figura 1.6 - Ion Cr^{3+} mostrando (a) triplete de baja energía t_{2g} con funciones de onda d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} y doblete e_g con funciones de onda $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ (adaptado de [DAGO12]) y (b) diagrama de niveles en un campo con simetría octaédrica O_h y tetragonal D_{4h} . 10
- Figura 1.7 - Diagrama de Tanabe-Sugano para el $Cr^{3+}(d^3)$ en entornos octaédricos [SOLE05]. 11
- Figura 1.8 – Espectro de absorción y esquema del diagrama de niveles del ion Cr^{3+} en cromitas de itrio y holmio [TIWA13]. 12

Figura 2.1 - Esquema de la complejación y polimerización de los cationes metálicos precursores.	15
Figura 2.2 - Esquema de la reacción química usando D-Sorbitol como agente complejante.	15
Figura 2.3 - Cadena polimérica formada por uniones de iones metal (M), ácido cítrico (AC) y D-Sorbitol (DS).	16
Figura 2.4 - Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar los polvos precursores amorfos [CARV09].	17
Figura 2.5 - Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar $YCrO_3$ por combustión en solución.	18
Figura 2.6 - Fotos del equipo DRX, se muestra las partes principales (a) tubo de rayos X, muestra y porta muestra, y (b) detector.	19
Figura 2.7 - Fotos del equipo microscopia electrónico de barrido JEOL JSM-6610, se muestra las partes principales (a) Cañón de electrones (b) Cámara para portamuestra, (c) fuente de alimentación, (f) sistema de vacío, cortesía (LabMic).	20
Figura 2.8 - (a) Soporte portamuestras con gotas depositadas de las muestras y (b) Equipo Denton Vacuum para metalizado con oro de soporte portamuestras.	21
Figura 2.9 - Fotos del equipo microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100, se muestra las partes principales: (a) cañón de electrones, (b) cámara para portamuestra, (c) visor, (d) control de magnificación, (e) control de foco, (f) sistema de vacío y (g) fuente de alimentación.	22
Figura 2.10 - (a) Muestra en rejilla de cobre, (b) fijamiento en el soporte portamuestras axial y (c) introducción del soporte portamuestras axial en la cámara del equipo MET.	22
Figura 2.11 - (a) Equipo espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 400 usado para obtener las medidas de transmitancia (b) detalle del soporte de la muestra y el trayecto del haz en el equipo.	23
Figura 2.12 - (a) Esquema del proceso de reflexión difusa (b) Configuración óptica típica de espejos usada para coleccionar luz	

proveniente de reflexión difusa de una muestra opaca.	24
Figura 2.13 - Espectrofotómetro de UV/Vis/ NIR, marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050 WB usada para obtener los espectros de reflectancia difusa de las muestras 1, 2 y 3 .	24
Figura 2.14 – Diagrama del espectrofotómetro de UV/Vis/ NIR, PerkinElmer, modelo Lambda 1050 WB mostrando sus partes principales.	25
Figura 2.15 – Magnetómetro SQUID típico.	26
Figura 2.16 - Niveles de energía para el espín electrónico en un campo magnético B : W_1 e W_2 representan las energías para $M_S = +1/2$ e $M_S = -1/2$.	27
Figura 2.17 - Diagrama de bloques de un espectrómetro convencional de RPE mostrando sus principales partes (tomado de [CUNH06]).	28
Figura 3.1 – (a) Nitratos en un desecador con vacío de 1mbar, (b) esquema del método de pesaje para nitrato higroscópico.	32
Figura 3.2 - Esquema de las etapas del método del precursor polimérico modificado.	33
Figura 3.3 – (a) Mezcla inicial de los nitratos de itrio y cromo en el béquer con los agentes complejante e polimerizante. (b) Resina precursora color violeta oscuro con cromo.	33
Figura 3.4 - Sólido oscuro después del secado a 250 °C.	34
Figura 3.5 – Sistema de flujo montado sobre horno para quema pirolítica a 700 °C en atmósfera de nitrógeno.	34
Figura 3.6 – Polvo de $YCrO_3$ color verde esmeralda claro obtenido después de la calcinación a 1300°C.	35
Figura 3.7 – Esquema de las etapas del método por combustión en solución.	37
Figura 3.8 – Procedimiento en el método de combustión (a) Solución acuosa de los nitratos de itrio y cromo en agua ultra pura en cápsula de porcelana, (b) y (c), Solución en cápsula de porcelana y manta térmica de calentamiento, (d) Dispositivo de protección para evacuación de los gases producido en el proceso	37

de combustión y evitar dispersión del material.

Figura 3.9 – Cromita de itrio $YCrO_3$ obtenida después de la combustión en la forma de hojuelas de color verde claro e oscuro. 38

Figura 3.10 – Difractograma de las tres muestras sintetizadas de cromita de itrio $YCrO_3$, muestra **1** por método de precursores poliméricos modificado, muestra **2** por el método de combustión en líquido y muestra **3**, por el método de combustión en líquido tratada térmicamente a 1300 °C por 3 horas. 39

Figura 3.11 – Imágenes de microscopia de barrido MEB de la muestra **1** sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados, mostrando partículas de $YCrO_3$, se observa estructura uniforme con aglomeraciones con granos formando cuellos. 40

Figura 3.12 – Imagen de microscopia de barrido MEB, mostrando partículas de $YCrO_3$ de la muestra **1**, sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados. 40

Figura 3.13 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando partículas de $YCrO_3$ de la muestra **1** sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados, con diámetro medio de 0.16 μm . 41

Figura 3.14 – Imagen de microscopia de barrido MEB de la muestra **2** sintetizada por método de combustión, con magnificación $\times 7,500$ mostrando partículas de $YCrO_3$ en forma de hojuelas. 41

Figura 3.15 – Imagen de microscopia de barrido MEB de la muestra **2** sintetizada por método de combustión, donde se muestra las partículas más pequeñas. 42

Figura 3.16 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando la estructura de una partícula de $YCrO_3$ de la muestra **2** sintetizada por método de combustión. 42

Figura 3.17 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando planos cristalinos de la muestra de $YCrO_3$ de la muestra **2** sintetizada por método de combustión. 42

Figura 3.18 – Imagen de microscopia de barrido MEB, mostrando partículas provenientes de la muestra 3 de YCrO_3 , sintetizada por método de combustión con tratamiento posterior de 1300 °C por 3 horas.	43
Figura 3.19 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando partículas provenientes de la muestra 3 de YCrO_3 , sintetizada por método de combustión con tratamiento posterior de 1300 °C por 3 horas.	43
Figura 4.1- El espectro infrarrojo medio a 300 K de las tres muestras sintetizadas en el rango de longitudes de onda de 400 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .	45
Figura 4.2- Espectro de reflectancia difusa de las 3 muestras de YCrO_3 .	46
Figura 4.3- Diagrama de niveles de energía del ion Cr^{3+} en YCrO_3 y sus principales transiciones ópticas.	47
Figura 4.4 - Espectros de reflectancia transformada de Kubelka-Munk para las tres muestras de YCrO_3 , también se muestra la energía del gap E_g para cada muestra.	49
Figura 4.5- Se muestra la susceptibilidad molar χ_m en función de la temperatura T para las tres muestras obtenidas, puede observarse que la temperatura de Néel es alrededor de $142 \text{ K} \pm 2\text{K}$, en el grafico incluido se observa una ampliación de la región cercana a la temperatura de Néel para las tres muestras, las curvas que conectan los puntos son ayudas para una mejor visualización.	50
Figura 4.6 - Se muestra $1/\chi_m$ en función de la temperatura T para las tres muestras obtenidas.	51
Figura 4.7 – Espectros RPE para la muestra 1 en el intervalo de temperaturas de 100 K hasta 300 K, puede observarse la región de transición de la fase paramagnética a la antiferromagnética a 140 K.	53
Figura 4.8 – Parámetros RPE vs temperatura para las muestras 1 y 2 , los puntos son representados en círculos y triángulos	

respectivamente, (a) Intensidad I_{RPE} , (b) ancho de línea pico a pico ΔB_0 con $\Delta(\Delta B_0) = \pm 1 \text{ mT}$, (c) factor g con $\Delta g = \pm 0.01$.

54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 - Parámetros de red y grupo espacial del YCrO_3 obtenidos por diversos métodos de síntesis.	6
Tabla 1.2 - Bandas del YCrO_3 en el infrarrojo. $\nu(\text{Cr-O})$ estiramiento; $\nu(\text{O-Cr-O})$ deformación; sh, hombro; m, medio; b, ancho; w: débil, sp: agudo (datos tomados de [SUJA93]).	9
Tabla 2.1 – Identificación de las muestras y métodos de síntesis usados.	19
Tabla 3.1 – Cantidades, en gramos, de nitratos de itrio, cromo, ácido cítrico y D-Sorbitol usadas para sintetizar por el método de precursores poliméricos modificado 5 gramos de YCrO_3 con $\pm 0.001\text{g}$.	31
Tabla 3.2 - Cantidades de nitratos de itrio, cromo y urea usadas para sintetizar 0,945 gramos de YCrO_3 por combustión con $\pm 0.001\text{g}$.	36
Tabla 3.3 – Parámetros de red de las muestras 1 , 2 y 3 de YCrO_3 obtenidos mediante PowderX.	39
Tabla 4.1 – Posiciones de las principales bandas del espectro infrarrojo de las cromitas de itrio.	45
Tabla 4.2 - Se muestran las energías E y los parámetros de Racah B y C en cm^{-1} de las transiciones electrónicas del Cr^{3+} a partir del estado fundamental $^4\text{A}_{2g}$. Errores experimentales en las posiciones de las bandas de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ y en parámetro de campo cristalino ± 0.05 .	47
Tabla 4.3 - Se muestran los valores del gap óptico E_g en eV del YCrO_3 para las muestras 1 , 2 y 3 y de la literatura.	50
Tabla 4.4 - Se muestran las temperaturas paramétricas de Curie Θ en Kelvin, las constantes de Curie C en unidades de	

magneton de Bohr (μ_B), magnetizaciones efectivas teórica ($\mu_{\text{eff-t}}$) y experimentales ($\mu_{\text{eff-e}}$) en unidades de μ_B y las temperaturas de Néel en Kelvin, para las muestras **1, 2 y 3** de YCrO_3 . 52

Tabla 4.5 - Se muestran los factores $g_{//}$, g_{\perp} , y g para las muestras **1, 2 y 3**. 56

Resumen

En esta tesis es descrita la síntesis de la ortocromita de itrio YCrO_3 policristalina por el método de los precursores poliméricos modificado (MPP) y por el método de combustión en solución (CS), con un tratamiento térmico a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ adicional a este último. El efecto de esos dos métodos y el efecto del tratamiento térmico adicional, fueron investigados sobre las propiedades físicas del YCrO_3 por diversas técnicas estructurales y espectroscópicas: difracción de rayos X (DRX), por microscopias de barrido y transmisión (MEB y MET), por espectroscopias de transformada de Fourier en el infrarrojo, reflectancia difusa, susceptibilidad y resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Las imágenes de (MEB) muestran que los polvos obtenidos través de las dos técnicas, tienen morfologías similares con tamaño promedio de granos alrededor de 160 nm , observándose claramente que la aplicación de un tratamiento térmico a la muestra obtenida por combustión, a la misma temperatura de síntesis que la obtenida por el método de los precursores poliméricos, hace que las características estructurales del material no dependan del método.

De las medidas del espectro de reflectancia difusa se observa que todas las muestras presentan dos bandas intensas de absorción correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ y ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ y dos bandas menores que corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ y ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$. Fueron obtenidos también los parámetros de campo cristalino Dq , y de Racah B y C para todas las muestras que tienen valores en promedio de $3,03$ para Dq , 542 cm^{-1} y 3144 cm^{-1} para B y C respectivamente. El gap óptico E_g de la banda fue hallado alrededor de $3,7\text{ eV}$ y que coinciden con los reportados en la literatura, para el YCrO_3 preparados por otros métodos.

Fue también estudiada la dependencia de los parámetros de los espectros de (RPE), factor-g, ancho y intensidad de línea en función de la temperatura, desde 100 hasta 300 K , y los resultados muestran que en la proximidad de $T \sim 140\text{ K}$ hay una transición magnética desde la fase antiferromagnética a la fase paramagnética, en completo acuerdo con lo obtenido través de las mediciones de susceptibilidad.

Nuestros hallazgos son discutidos y comparados con otros resultados presentados en la literatura.

Resumo

Neste trabalho descreve-se a síntese da ortocromita de ítrio YCrO_3 policristalina por dois diferentes métodos: precursores poliméricos modificado (MPP) e combustão em solução (CS) com e sem tratamento térmico adicional à 1300 °C. O efeito desses dois métodos, bem como o efeito do tratamento térmico adicional às amostras preparadas pelo método de combustão, foram analisados as propriedades físicas do YCrO_3 por diversas técnicas espectroscópicas e estruturais: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), espectroscopias de transformada de Fourier no infravermelho e de reflectância difusa, susceptibilidade e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As imagens (MEV) mostram que os pós de YCrO_3 sintetizados através dos dois métodos de síntese possuem morfologias semelhantes, com tamanho médio de grãos de aproximadamente 160 nm. Através das imagens foi constatado que a aplicação de um tratamento térmico para a amostra obtida por combustão, na mesma temperatura síntese que a obtida pelo método de precursores de poliméricos, não alteran significativamente as propriedades estruturais do sistema.

Os espectros de reflectância difusa das diferentes amostras apresentam duas bandas intensas, as quais correspondem às transições eletrônicas do ion Cr^{3+} desde o estado fundamental $^4A_{2g}$ para os estados excitados $^4T_{2g}$ e $^4T_{1g}$. Duas bandas menores correspondentes às transições $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ e $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ também puderam ser observadas nos espectros. A partir dos espectros foram calculados os parâmetros de campo cristalino Dq e de Racah, B e C , para todas as amostras, com valores médios de 3.03 para Dq , 542 cm^{-1} e 3.144 cm^{-1} para B e C respectivamente. Ainda com estes espectros e a teoria de Kubelka-Munk calculamos o gap óptico E_g , com valor médio de 3,7 eV, coincidindo com os reportados na literatura para o YCrO_3 preparado por outros métodos.

Também foi estudada a dependência dos parâmetros do espectro de RPE, fator g , intensidade e largura de linha em função da temperatura, desde 100 K até 300 K. Os resultados mostram que, próximo de 140 K, temperatura de Néel para este material, ocorre uma transição de fase magnética, desde a fase antiferromagnética para a fase paramagnética, em pleno acordo com os resultados obtidos através das medidas de susceptibilidade.

Os nossos resultados são discutidos e comparados com outros reportados na literatura.

Abstract

This work describes the synthesis of yttrium orthochromite polycrystalline YCrO_3 by two different methods: modified polymeric precursor (MPP) and solution combustion (SC) and with additional heat treatment at 1300 °C. Were analyzed the effect of these two methods as well as the effect of additional thermal treatment of the samples prepared by the combustion method, on the physical properties of YCrO_3 by several spectroscopic and structural techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and transmission (SEM and TEM), Fourier transform spectroscopy and infrared, diffuse reflectance, susceptibility and electron paramagnetic resonance (EPR). Images (SEM) show that the powders YCrO_3 synthesized by the two methods of synthesis have similar morphologies, with average grain size of approximately 160 nm. Through the images was found that applying heat treatment to the sample obtained by combustion synthesis at the same temperature as the precursor obtained by the polymeric precursor method, the structural characteristics of the material are similar.

The spectra diffuse reflectance of the different samples exhibit two intense bands, which correspond to electronic transitions of ion Cr^{3+} from the ground state $^4\text{A}_{2g}$ to the excited states, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ and $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ two minor bands corresponding to the transitions $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ and $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{1g}$ were observed in the spectra. Were calculated from the spectra the crystal field parameters Dq and Racah, B and C for all samples, with average values of 3.03 for Dq , 542 cm^{-1} and $3,144 \text{ cm}^{-1}$ for B and C respectively. Even with these spectra and the theory of Kubelka-Munk was calculate the optical gap E_g , with a mean value of 3.7 eV, coinciding with those reported in the literature for YCrO_3 prepared by other methods.

The dependence of the spectrum parameters (EPR), factor g , intensity, and line width as a function of temperature was also studied from 100 K to 300 K. The results show that, near 140 K, the Néel temperature for the material, a magnetic phase transition occurs from the antiferromagnetic phase to the paramagnetic phase, in full agreement with the results obtained from measurements of susceptibility.

Our results are discussed and compared with other reported in the literature.

Capítulo 1

Introducción

1.1 – Revisión Bibliográfica de artículos del YCrO_3 .

En este capítulo presentaremos las características y propiedades físicas más relevantes de la cromita de itrio YCrO_3 , bien como una breve revisión del estado de arte acerca de los diferentes métodos de preparación de este compuesto, que hay en la literatura. Al final, en la última sección, describiremos los objetivos generales y específicos de esta tesis.

1.1.1 – La estructura perovskita.

La estructura de la perovskita ideal AMX_3 , es formada por dos cationes A, M y un anión X, la figura 1.1 muestra dos formas de visualizar la estructura. La primera es donde el catión A ocupa el centro de un cubo y está rodeado por 12 aniones X, en coordinación dodecaédrica figura 1.1 (a). La segunda donde el catión M ocupa el centro de un cubo y está rodeado por 6 aniones X, conforme es mostrado en la figura 1.1 (b).

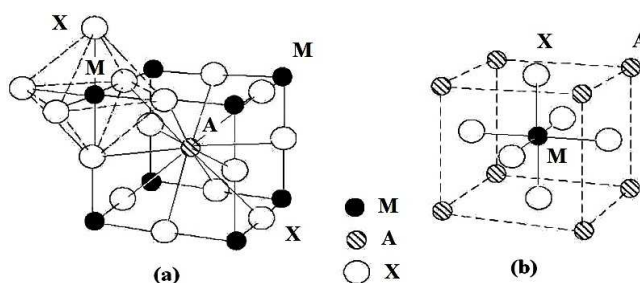


Figura 1.1- Estructura cúbica idealizada de la perovskita. (a) Celda unitaria, cuando el átomo A está en coordinación dodecaédrica con aniones X y (b) Celda unitaria cuando el átomo M está en coordinación octaédrica MX_6 , con aniones X.

Según WOODWARD [WOOD97], la descripción más común es la estructura cúbica ideal con octaedros MX_6 en las esquinas, donde el catión A está situado en el centro del cubo, definido por ocho unidades octaédricas MX_6 unidas por las esquinas figura 1.1 (a).

A pesar que la estructura ideal de la perovskita sea la cúbica hay muchas desviaciones de esta estructura, en la literatura hay reportadas más perovskitas con distorsiones que la ideal cúbica, entre ellas están las tetragonal, ortorrómbicas,

romboédrica, monoclinicas y triclinicas. Son estas estructuras perovskitas de más baja simetría que presentan las propiedades interesantes, en particular las eléctricas y magnéticas [WOOD97].

Las distorsiones en octaedro MX_6 pueden ser atribuidas a uno de los tres siguientes mecanismos, efecto Jahn-Teller [JAHN37] de distorsión geométrica, por ejemplo alargamiento en la dirección del eje z, desplazamiento del catión M del centro de la posición de equilibrio y giro cooperativo de los octaedros MX_6 . Las dos primeras distorsiones dependen de las inestabilidades electrónicas del catión M, la última distorsión llamada inclinación del octaedro y que generalmente es debido al menor tamaño del radio iónico del catión A con respecto al catión M.

Las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas del $YCrO_3$ dependen de su estructura cristalográfica, a continuación haremos una breve revisión.

1.1.2 – Estructura cristalina y métodos de síntesis del $YCrO_3$.

La celda unitaria del $YCrO_3$ está constituida por cuatro celdas unitarias de perovskitas distorsionadas, en la figura 1.2 se muestra dos formas distintas de visualizar la celda unitaria del $YCrO_3$, la primera (a) es la celda unitaria en el modelo de esfera reducida, y la segunda (b) es la celda en el modelo esfera sólida, que es presentada como un arreglo de octaedros CrO_6 inclinados.

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

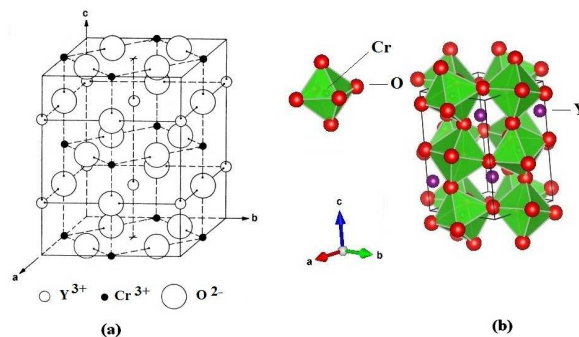


Figura 1.2 - (a) Celda unitaria, modelo esfera reducida del $YCrO_3$ con los cationes de Y^{3+} e Cr^{3+} y anión O^{2-} , figura adaptada de [ZIEL69b], (b) Celda unitaria, modelo esfera sólida, son mostrados los octaedros de coordinación, formados por iones oxígenos color rojo alrededor de los iones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

En el año 1954, LOOBY y col [LOOB54] por el método de sal fundida, sintetizan por primera vez monocristales de YCrO_3 con trazas de impurezas de (Y_2O_3) , a partir de óxidos de itrio (Y_2O_3) y cromo (Cr_2O_3) obtenidos desde nitratos de itrio y cromo por reacción de ignición en atmósfera de hidrogeno, bajo un flujo de cloruro de sodio a 900°C obtuvieron YCrO_3 con estructura perovskita, con factor de tolerancia de Goldschmit [GOLD26] de $t = 0,86$, con $t = (R_Y + R_O)/(2)^{1/2}(R_{Cr} + R_O)$, donde el radio iónico R_Y del itrio en configuración dodecaédrica es $1,08 \text{ \AA}$, el radio iónico R_{Cr} del cromo en configuración octaédrica es $0,65 \text{ \AA}$ y del oxígeno R_O es $1,40 \text{ \AA}$, lo que sugería distorsión de la estructura cubica original hacia las estructuras monoclinica u ortorrómbica, con preferencia hacia la última.

En el año 1956 REMEKA [REME56] sintetiza pequeños monocristales de YCrO_3 en fase pura, usando una mezcla de óxidos de itrio (Y_2O_3), cromo (Cr_2O_3) y monóxido de plomo a 1300°C obteniendo estructura ortorrómbica, en el mismo año GELLER y col [GELL56a] usando los monocristales hechos por REMEKA verifican la estructura ortorrómbica del YCrO_3 y que es descrita por el grupo espacial centro-simétrico $Pbnm$ (notación Hermann-Maugin) ó D_{2h}^{16} (notación de Schoenflies).

En 1969 VAN DER ZIEL y col [ZIEL69b], sintetizan monocristales del YCrO_3 por el método de flujo propuesto por GRODKIEWICZ [GROD69], miden la luminiscencia proveniente de la transición $^4A_2 \rightarrow ^2E$, además encuentran que el débil ferromagnetismo observado en el YCrO_3 es debido a la interacción de intercambio Dzialoshinsky-Moriya [DZIA58] entre los espines de los iones Cr^{3+} . En el mismo año AOYAGI y TSUSHIMA [AOYA69] sintetizan monocristales por el método de vaporización en sal fundida a 1300°C , usando fluoruro de plomo como sal fundida, logrando observar cuatro líneas cero-magnón en los cristales antiferromagnéticos de YCrO_3 .

PATIL y col [PATI88] en el año 1988, sintetizan cerámicas de YCrO_3 por el método cerámico, que consiste en mezclar mediante molienda, de manera homogénea los precursores sólidos óxidos de itrio (Y_2O_3) y cromo (Cr_2O_3), sometiéndolos durante tiempos prolongados a elevadas temperaturas, 2100 K durante dos horas bajo atmosfera de argón y aire, y al final obtienen cerámicas con 85 hasta 90% de densificación. Sus estudios de rayos-X mostraron que la fase perovskita obtenida es pura y que los parámetros de red concuerdan con la literatura. En este trabajo se investigó además las

de frecuencias de oscilación de enlaces Cr-O (610 cm^{-1}) y Y-O (de 490 a 500 cm^{-1}) del YCrO_3 .

ALVA y col [ALVA10] en el año 2010, sintetizan policristales de YCrO_3 por método de reacción de estado sólido, similar al descrito por KEITH y col [KEIT54] en 1954, hacen experimentos de resonancia paramagnética electrónica RPE, midiendo la dependencia con la temperatura de los parámetros de RPE: factor-g, ancho de línea pico a pico, ΔB_0 , y la intensidad integrada, I_{RPE} , y encuentran la temperatura en que ocurre la transición de la fase anti ferromagnética para la paramagnética.

Hemos visto hasta aquí que existe una gran variedad de métodos para sintetizar de YCrO_3 puro reportados en la literatura. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de los métodos, parámetros de red, de los autores en este capítulo mencionados.

La dificultad de trabajar a altas temperaturas, debido a los factores como la no homogeneidad en las partículas a sintetizar y la necesidad de mantener un riguroso control estequiométrico, de las sustancias químicas de partida usadas como precursoras en la preparación de los materiales, ha motivado la búsqueda y desarrollo de métodos alternativos que permitan sintetizar YCrO_3 a temperaturas más bajas de manera controlada, proporcionando polvos más finos, que presenten buena homogeneidad y de dimensiones nanométricas.

De todos los métodos conocidos hoy, llaman la atención los métodos denominados métodos húmedos para sintetizar policristales de YCrO_3 , de modo general podemos citar entre ellos a los métodos de Pechini [PECH67], de proceso de mezcla de líquidos [WEBE12].

También incluimos los de sol-gel por poli-vinil alcohol (PVA) [KRIS12], sol-gel por ácido poli-acrílico (PAA) [KRIS13], sol-gel por combustión [CRUC09], sol-gel por hidrazina monohidratada [TACH01] finalmente el método hidrotermal a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ [SARD11] y el método de combustión [BEDE07].

En el próximo capítulo revisaremos, con particular énfasis el método de síntesis de los precursores poliméricos modificado, el cual es una variante del método de PECHINI [PECH67] y que está descrito en los trabajos publicados por HARADA y col en el 2006 [HARA06] y CARVALHO y col en el 2009 [CARV09], y que presentan la ventaja de baja temperatura de síntesis y buen grado de homogeneidad de las partículas sintetizadas.

También será revisado el método de síntesis por combustión en solución descrito por FUMO y col [FUMO96], que presenta simplicidad y rapidez en el proceso de síntesis, ambos métodos serán usados en este trabajo para sintetizar YCrO_3 .

A seguir haremos una revisión general de las propiedades magnéticas, eléctricas, infrarrojas y electrónicas del YCrO_3 .

Método de síntesis	Tipo	Estructura	Grupo espacial	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Referencia
Método de Sal fundida	Monocristal	Monoclínico	$P2_{1/n}$	7,61	7,54	7,61	92,56(6)	[LOOB54]
Mezcla con PbO, 1300 °C	Monocristal	Ortorrómbico	$Pbnm D_{2h}^{16}$	5,238	5,518	7,54	-	[REME56]
Método de flujo	Monocristal	Ortorrómbico	$Pbnm D_{2h}^{16}$	-	-	-	-	[JUDI66]
Flujo de Grodkiewicz	Monocristal	Ortorrómbico	$Pbnm D_{2h}^{16}$	-	-	-	-	[ZIEL69b]
Citrato-gel	Policristal	-	-	5,550	7,569	5,270	-	[SUJA93]
Sol-gel con Hidrazina	Policristal	Ortorrómbico	-	5,522	7,540	5,242	-	[TACH01]
Combustión de solución 600°C	Policristal	Ortorrómbico	$Pnma$ (No62)	5,5248(1)	7,5408(0)	5,5248(1)	-	[BEDE07]
Cerámico	Policristal	Ortorrómbico	$Pnma$ (No62)	-	-	-	-	[ARDI09]
Sol-gel Combustión	Policristal	Ortorrómbico	$Pnma$ (No62)	5,5242(1)	7,5356(1)	5,2434(1)	-	[CRUC09]
Reacción estado solido	Policristal	Monoclínico	-	-	-	-	-	[ALVA10]
Hidro-termal 380°C	Policristal	Ortorrómbico	$Pnma$ (no.62)	5,24572(12)	5,52043(12)	7,53597(15)	-	[SARD11]
Sol-gel (PVA)	Policristal	Ortorrómbico	$Pnma$ (no.62)	5,513	7,518	5,225	-	[KRIS12]
Sol-gel (PAA)	Policristal	Ortorrómbico	-	5,497(2)	7,512(2)	5,224(3)	-	[KRIS13]

Tabla 1.1 - Parámetros de red y grupo espacial del $YCrO_3$ obtenidos por diversos métodos de síntesis.

1.2 – Propiedades magnéticas, eléctricas, infrarrojas y electrónicas del YCrO₃.

Empezaremos con las propiedades magnéticas, en 1966 JUDIN y SHERMAN [JUDI66] encuentran que el YCrO₃ es un compuesto antiferromagnético y que presenta una transición de la fase paramagnética (PM) hacia la antiferromagnética (AFM) alrededor de 140 K, temperatura de Néel (T_N) como también ferromagnetismo débil debajo de la temperatura de Néel, T_N .

Recordando que la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético pasando a comportarse como un material paramagnético, es denominada temperatura de Néel (T_N).

En 1969, VAN DER ZIEL é UITERT [ZIEL69a] encontraron que las interacciones de intercambio entre los espines de iones Cr³⁺, a lo largo del eje Z y en el plano perpendicular XY son diferentes, produciendo un momento magnético neto perpendicular al plano XY, el cual es responsable por el ferromagnetismo débil observado a la temperatura T_N [ZIEL69a, ZIEL69b, TSUS70], y que puede ser explicado con la teoría propuesta por Dzialoshinsky y Moriya [DZIA58]. La figura 1.3 muestra las orientaciones de los espines de los iones Cr³⁺ sobre la estructura ortorrómbica denotados por las letras *a* hasta *d*.

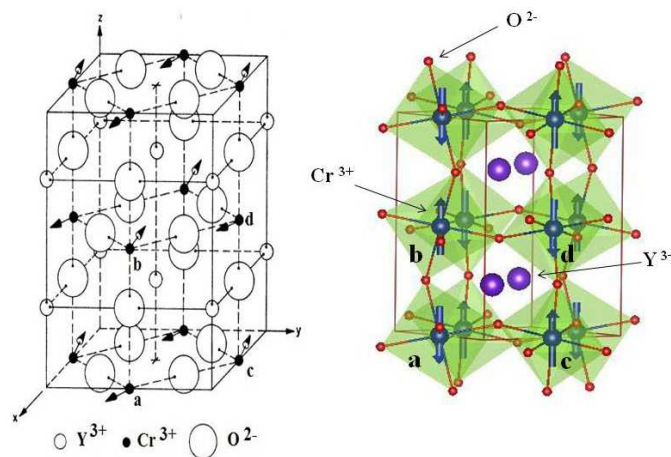


Figura 1.3- Celda unitaria del YCrO₃ mostrando las orientaciones de los espines del Cr³⁺ a baja temperatura [ZIEL69b, NAIR13] y que son responsables por el ferromagnetismo debajo de T_N .

En 2007 BEDEKAR y col [BEDE07], encuentran que el YCrO₃ en forma policristalina tiene antiferromagnetismo inclinado, por lo cual exhibe ferromagnetismo débil por debajo de $T_N = 140$ K.

En los materiales antiferromagnéticos simples, los momentos magnéticos de las subredes de espines son iguales y de sentidos opuestos, lo que da como resultado una magnetización nula como se muestra en la figura 1.4 (a), el antiferromagnetismo inclinado en un material, se produce cuando los momentos de las subredes no se cancelan totalmente entre sí, apareciendo una magnetización resultante como se muestra en la figura 1.4 (b). SARDAR y col [SARD11], hallan que el YCrO_3 tiene antiferromagnetismo tipo-G, donde el anti-ferromagnetismo se presenta en las tres direcciones, figura 1.4 (c).

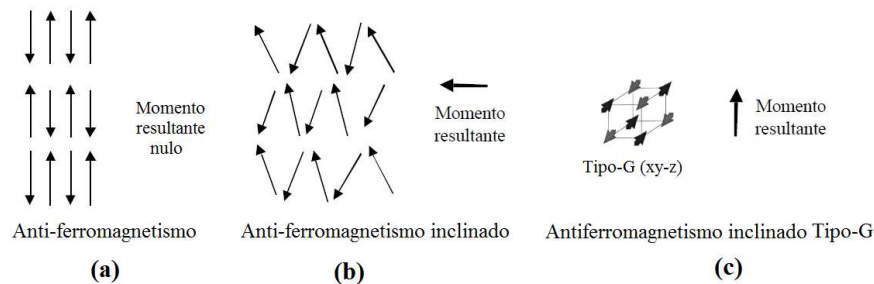


Figura 1.4 - Diagrama simple de la magnetización resultante (a) Antiferromagnetismo, (b) Antiferromagnetismo inclinado y (c) Antiferromagnetismo inclinado Tipo G, (adaptación de [LING00]).

La temperatura de Curie-Weiss T_c es la temperatura a la cual en un material ferroeléctrico se produce la transición de la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica, un ejemplo típico es el TiBaO_3 , presentando simetría centro-simétrica debajo de la temperatura de Curie-Weiss y simetría no-centro simétrico encima de ella.

En 1968 RAO y col [RAO68] basándose en medidas de histéresis eléctrica, conductividad eléctrica y medidas de corriente piroeléctrica, hallaron que tanto la cromita de itrio YCrO_3 , como algunas ortocromitas de tierras raras presentan ferroelectricidad lo cual no es compatible con el grupo espacial centro-simétrico $Pbnm$. En el 2005 SERRAO y col [SERR05], reportan comportamiento ferroeléctrico en pastillas y filmes de YCrO_3 y hallan una transición ferroeléctrica a 473 K acompañada de histéresis, realizan cálculos de primeros principios basados en la teoría de la funcional densidad, y para resolver la incompatibilidad del comportamiento ferroeléctrico con grupo centro-simétrico $Pbnm$ observado encima de la temperatura de transición T_c , proponen una estructura monoclinica non centro-simétrica a nivel local, propuesta que es confirmada en el 2007 por RAMESHA y col [RAME07].

Con relación a las propiedades en el infrarrojo, RAO y col en 1970 [RAO70], usando la técnica de espectroscopia en la región del infrarrojo medio, de YCrO_3 , miden en pequeños monocristales los modos de oscilación de la configuración octaédrica CrO_6 , encontrando 635 cm^{-1} para la frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Cr-O}}$ del enlace Cr-O y 306 cm^{-1} para la frecuencia $\nu_{\text{O-Cr-O}}$ del enlace O-Cr-O, encontrando además evidencias de que T_N es influenciada por el ángulo del enlace O-Cr-O [WEBE12]. Como fue mencionado anteriormente, en 1988 PATIL y col [PATI88] hallan que la frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Y-O}}$ del enlace Y-O, está entre 490 a 500 cm^{-1} . SUJATHA en 1993 [SUJA93], en policristales de YCrO_3 mide en la configuración octaédrica CrO_6 , algunos de los modos de oscilación de los enlaces Cr-O y O-Cr-O, que se muestran en la tabla 1.2.

$\nu(\text{Cr-O})$		$\nu(\text{Cr-O})$	$\delta(\text{O-Cr-O})$	
660 (sh)	620(s,b)	480 (s,b)	380(m,sp)	290(w,sp)
	580(s,b)		340(m,sp)	

Tabla 1.2 - Bandas del YCrO_3 en el infrarrojo en cm^{-1} . $\nu(\text{Cr-O})$ estiramiento; $\delta(\text{O-Cr-O})$ deformación; sh, hombro; m, medio; b, ancho; w: débil, sp: agudo (datos tomados de [SUJA93]).

KRISHNAN y col [KRIS13] en el 2013 obtienen el espectro FTIR del YCrO_3 mostrado en la figura 1.5 para muestras sintetizadas por método sol-gel (PVA).

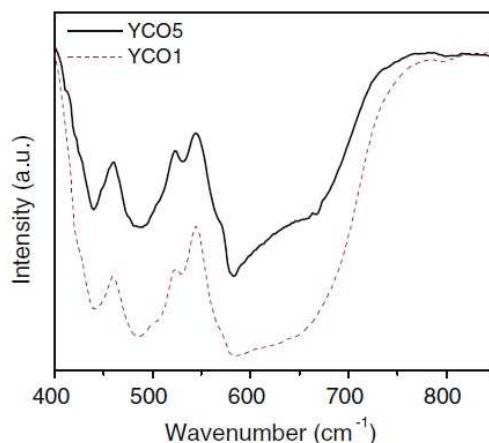


Figura 1.5- Espectro FTIR de las muestras YCO1é YCO5 de YCrO_3 , sintetizadas por el método sol-gel (PVA), en la razón molar 1:1 y 1:5 del número de moles de PVA al número total de iones metálicos. [KRIS13].

1.2.1 – El ion Cr^{3+} , diagrama de niveles de energía.

El ion Cr^{3+} tiene configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^3$ y tiene degeneración en el nivel $3d$ con cinco orbitales d y tres electrones desapareados. En la estructura perovskita ideal el ion Cr^{3+} se encuentra rodeado por 6 iones O^{2-} en configuración octaédrica CrO_6 , de simetría O_h , en la figura 1.6 (a) se muestra un esquema de lo mencionado. El campo cristalino resultante producido por los iones O^{2-} levantan parcialmente la degeneración de los niveles d .

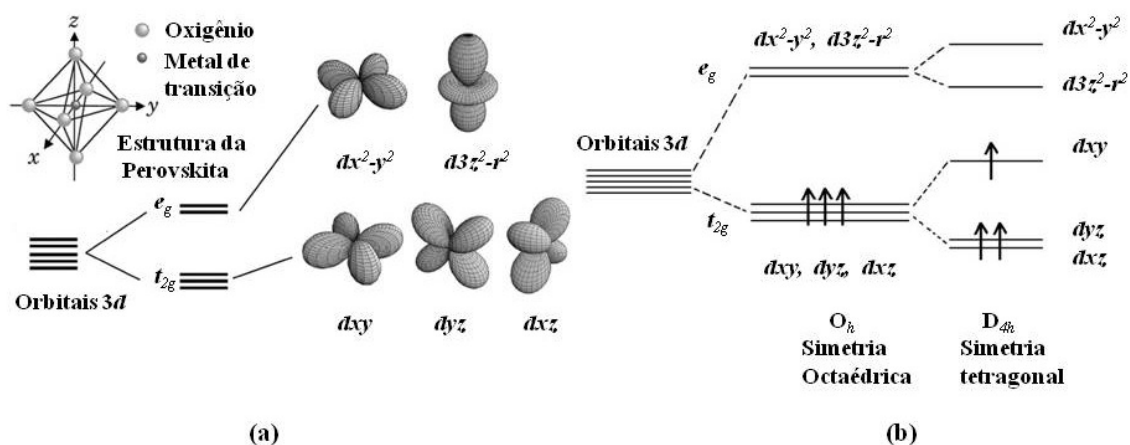


Figura 1.6- Ion Cr^{3+} mostrando (a) triplete de baja energía t_{2g} con funciones de onda d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} y doblete e_g con funciones de onda $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ (adaptado de [DAGO12]) y (b) diagrama de niveles en un campo con simetría octaédrica O_h y tetragonal D_{4h} .

La interacción de los orbitales $3d$ del Cr^{3+} con los orbitales $2p$ de los iones O^{2-} desdobla parcialmente a los orbitales $3d$ en el doblete de alta energía e_g con funciones de onda $d_{3z^2-r^2}$ y $d_{x^2-y^2}$ que apuntan a los iones O^{2-} y en el triplete de baja energía t_{2g} con funciones de onda d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} que apuntan entre los iones, y donde se ubican los tres electrones, estado fundamental.

En el caso del YCrO_3 el sitio donde se ubican los iones de Cr^{3+} es distorsionado a lo largo de una de las diagonales del cubo, campo tetragonal de simetría D_{4h} , y el nivel e_g es desdoblado en dos singletes y el nivel t_{2g} en un singlete y un doblete, como se muestra en la figura 1.6 (b), reubicándose ahora en el nivel t_{2g} dos electrones en el doblete y uno en el singlete con espines paralelos que es la configuración energética más baja.

La separación de los niveles energéticos e_g y t_{2g} , ver figura 1.6 (b), está en función del parámetro de campo cristalino Dq que está relacionado con la distancia ligante-

dopante, que en nuestro caso es oxígeno-ion Cr^{3+} . Cuando un átomo tiene más de un electrón se produce repulsión electrostática entre los electrones, la intensidad de la repulsión varía de átomo a átomo, dependiendo del número de electrones, de los spines y los orbitales que ellos ocupan. La repulsión total puede ser expresada en términos de los parámetros de Racah A, B y C, todos los parámetros son positivos. El parámetro A corresponde al corrimiento de todos los términos para una configuración dada, los parámetros B y C denotan el grado de covalencia de la ligación entre los iones dopantes y los ligantes, B mide la intensidad de la repulsión inter-electrónica en los orbitales d .

Se acostumbra usar los diagramas de Tanabe-Sugano [TANA54, SOLE05] para describir las transiciones electrónicas que se presentan en un campo octaédrico, en la figura 1.7 se muestra el diagrama Tanabe-Sugano para los orbitales d^3 del ion Cr^{3+} . En el eje de las abscisas esta la intensidad del campo ligando Dq aumentado de izquierda a derecha y en el eje de las ordenadas esta la energía E de los estados electrónicos. Se acostumbra, también, normalizar los ejes con relación al parámetro de Racah B, así el eje de las abscisas queda expresado en términos de Dq/B y el eje de las ordenadas en términos de E/B , la unidad de energía en el diagrama de Tanabe-Sugano es B y en la medida que el valor de B disminuye, más intenso se torna el campo cristalino en presencia del ion libre.

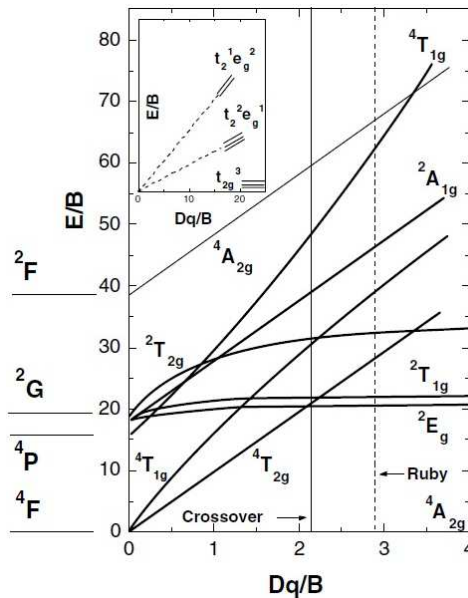


Figura 1.7- Diagrama de Tanabe-Sugano para el $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ en entornos octaédricos [SOLE05].

En la notación Russell-Saunders el término del estado fundamental es denominado $^4A_{2g}$ y en la notación espectroscópica 4F , y para una configuración típica octaédrica el término 4F se desdobra en los estados $^4A_{2g}$ (4F), $^4T_{2g}$ (4F) y $^4T_{1g}$ (4F), las transiciones que ocurren desde el nivel óptico fundamental $^4A_{2g}$ (4F) a $^4T_{2g}$ (4F) y $^4T_{1g}$ (4F) generan bandas de absorción anchas, ver figura 1.7. El segundo término de energía 4P que genera el estado $^4T_{1g}$ (4P) y el tercer término de energía es 2G , que se desdobra en los estados 2E_g (2G), $^2T_{1g}$ (2G), $^2T_{2g}$ (2G) y $^2A_{1g}$ (2G), las transiciones que ocurren de $^4A_{2g}$ (4F) a 2E_g (2G), $^2T_{1g}$ (2G) y $^2T_{2g}$ (2G) respectivamente, generan bandas más estrechas.

El espectro de absorción del ion Cr^{3+} en un campo octaédrico puede ser obtenido de la función de Kubelka-Munk $F(R)$, ver Apéndice A, definida como $F(R) = (1-R)^2/2R$, en la figura 1.8 se muestra respectivamente, un espectro de absorción y un diagrama de niveles de energía del Cr^{3+} en un campo octaédrico, se observa las largas bandas de absorción de los niveles $^4T_{1g}$ y $^4T_{2g}$ [TIWA13].

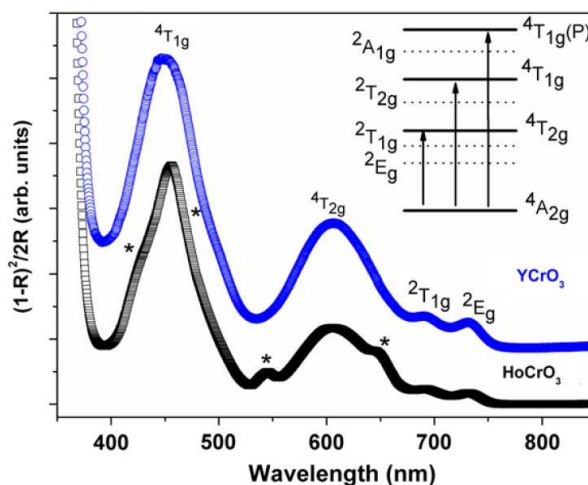


Figura 1.8 – Espectro de absorción y esquema del diagrama de niveles del ion Cr^{3+} en cromitas de itrio y de holmio [TIWA13].

El cromo trivalente presenta dos bandas dominantes de absorción observadas en el violeta (transición $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$) a ~ 450 nm y en el amarillo–naranja (transición $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$) a ~ 606 nm, y transiciones no-radiantes que son disipadas en el propio material.

1.3 – Objetivos generales y específicos del trabajo.

Los materiales biferróicos han causado interés en la comunidad científica porque coexisten ferroelectricidad y ferromagnetismo en el mismo volumen del material, lo que posibilita aplicaciones en el campo tecnológico, tales como dispositivos de memorias y en células de combustible.

Su buena resistencia mecánica y alta temperatura de fusión del $\text{YCrO}_3 > 2290 \text{ }^\circ\text{C}$ [BOSS96] lo convierte en un buen candidato para ser usado en células de combustible [WANG69].

Por otro lado a nivel de investigación básica fundamental, el YCrO_3 presenta un comportamiento atípico, (diferente de otros ferroeléctricos como por ejemplo TiBaO_3) debido a ser centro-simétrico por encima y debajo de la temperatura de Curie $T_c = 440\text{K}$ [RAME07].

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las propiedades físicas y espectroscópicas de la cromita de itrio YCrO_3 , obtenido a través del método de los precursores poliméricos modificado. Este método fue escogido por la ventaja de obtener mayor uniformidad en el tamaño de las partículas después de la síntesis, como el obtenido para otros compuestos en la literatura [SARD11, KRIS12] y también fue usado el método de combustión en líquido como un método alternativo rápido y de bajo costo [ARUN08].

Otros objetivos son los estudios estructural, morfológico, espectroscópico y magnético del YCrO_3 policristalino obtenido, y la comparación de los resultados con los reportados en la literatura por otros métodos de síntesis. La metodología usada en este trabajo es:

- Preparación de los policristales por los métodos de precursores poliméricos y de combustión.
- La caracterización estructural y morfológica del YCrO_3 policristalino.
- Estudio sistemático de las propiedades en el infrarrojo y ópticas de los policristales obtenidos.
- Estudio sistemático de las propiedades magnéticas de los policristales obtenidos.
- Comparación con los resultados reportados en la literatura.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

En este capítulo haremos una descripción de los métodos de síntesis y materiales usados en el estudio de la cromita de itrio YCrO_3 , el método de los precursores poliméricos modificado y el método de combustión.

2.1 - Método de síntesis por los precursores poliméricos modificado.

El método de los precursores poliméricos modificado es una variante del método creado y patentado por M. PECHINI en los años 1960 [PECH67], y que lleva su nombre. La idea principal de este método es redistribuir atómicamente y homogéneamente los cationes en una cadena polimérica, en la cual los cationes precursores son colocados en complejos del tipo citratos metálicos quedando inmovilizados por la red polimérica orgánica, esto da como resultado la reducción de las segregaciones de ciertos materiales en el proceso de síntesis, y será usado en este trabajo para sintetizar YCrO_3 en la forma policristalina. Haremos a continuación una breve revisión del método de Pechini, el cual es adecuado para formar materiales cerámicos y las etapas generales del método son:

1. **Complexación:** Se Prepara una mezcla de óxidos y carbonatos en un ácido alfa-carboxílico (ácido cítrico) en disolución con agua, controlándose la relación de cationes carboxilato, para obtener la complexación de todos los compuestos,
2. **Poliesterificación:** Se adiciona un polialcohol, etileno glicol o D-Sorbitol, haciéndose una reacción de entre el alcohol y el ácido complejante, a temperatura fija en el intervalo de 80 a 150 °C. Al eliminar el agua por evaporación, se obtiene una “resina” polimérica viscosa de poliéster con los iones precursores complejados en su estructura.
3. **Combustión:** Para descomponer y eliminar la parte orgánica de la resina entre el intervalo de temperaturas de 250 a 400 °C,
4. **Calcinación:** A la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada, que generalmente sintetiza en la forma de partículas nanométricas.

En la figura 2.1, se muestra un esquema general de las reacciones químicas, donde el ácido cítrico captura un catión metálico M^{n+} y forma un citrato metálico, que después

reacciona con D-Sorbitol (o etileno glicol) y forma un polímero de cadena de mayor tamaño.

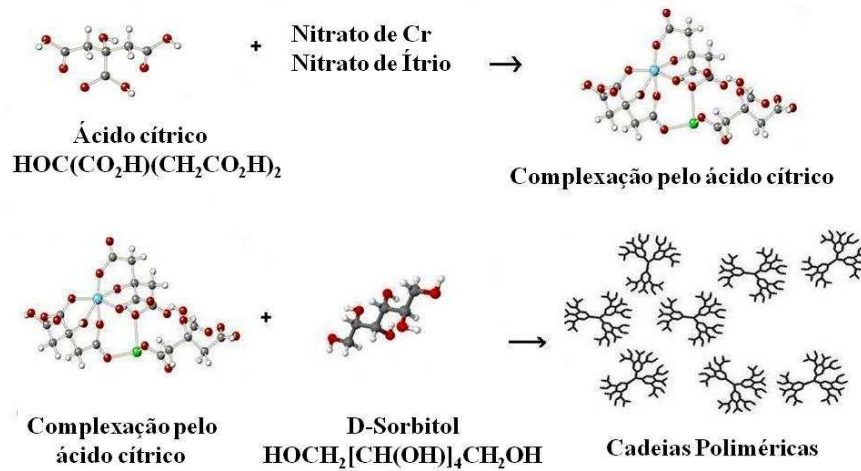


Figura 2.1- Esquema de la complejación y polimerización de los cationes metálicos precursores.

Al método descrito se pueden hacer variantes o modificaciones, por ejemplo, se puede modificar a etapa 1 con la introducción de los iones metálicos en la forma de nitratos (este recibe el nombre de ruta nitratos) y es la ruta a ser seguida en este trabajo. El objetivo de este método es la obtención de polvos homogéneos policristalinos con los que pueden fabricarse cerámicos, recordando que los materiales cerámicos son sólidos inorgánicos no metálicos producidos mediante tratamiento térmico, que presentan en su estructura ligaciones iónicas y covalentes, y son en su grande mayoría policristalinos, o sea constituidos en su estructura interna por muchos y pequeños cristales usualmente de 0,5 μm a 1 μm de la misma fase cristalina.

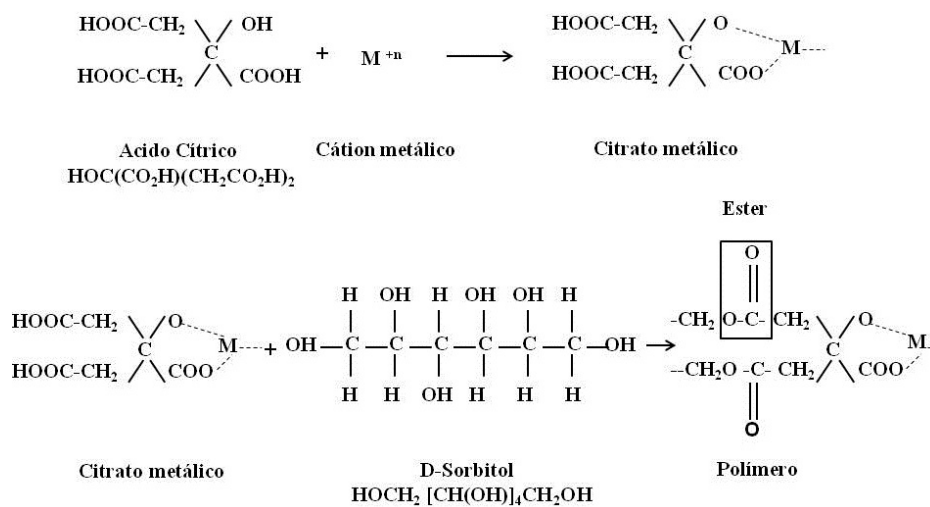


Figura 2.2 - Esquema de la reacción química usando D-Sorbitol como agente complejante.

Partiendo de los polvos de nitratos de itrio, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y de cromo, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ disueltos en agua destilada, se adiciona en seguida el ácido cítrico $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$, cuando el ácido cítrico es disuelto en agua pierde los hidrógenos en los grupos $-OH$ e $-COOH$, quedando solo el O^- , como se muestra en la figura 2.2, y ellos van a capturar los cationes metálicos M^{+n} provenientes de los nitratos, dependiendo de su valencia, se adicionan a una o más moléculas del ácido cítrico, este proceso es llamado de complexación, en nuestro caso se produce la complexación de los cationes metálicos Y^{3+} y Cr^{3+} y la formación de los citratos metálicos de itrio y cromo.

En el proceso de agitación y calentamiento de la mezcla a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, sucede que el D-Sorbitol, $HOC(CH_2CO_2H)_2CO_2H$, que es un polialcohol de larga cadena, se va unir al citrato metálico, esta etapa se denomina polimerización, resultando una red amplia y alargada, se muestra un esquema en la figura 2.3.

Se tiene entonces extensas cadenas poliméricas donde los cationes metálicos están conectados en cadenas DS-AC-M, donde (DS) es el D-Sorbitol y (AC) el ácido cítrico, así los átomos M se distribuyen más homogéneamente a nivel molecular.

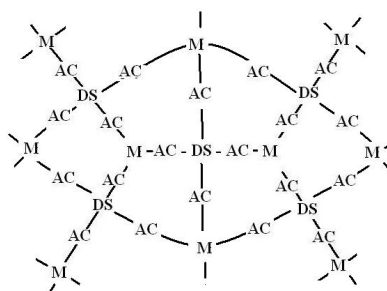


Figura 2.3 - Cadena polimérica formada por uniones de iones metal (M), ácido cítrico (AC) y D-Sorbitol (DS).

Después de la polimerización, en la etapa de secado se obtiene un sólido oscuro suave y menos duro que el obtenido usando etileno glicol, a continuación se somete el material sólido obtenido a un molido en un mortero, se retira la materia orgánica, mediante sucesivos tratamientos térmicos a baja tasa de calentamiento, primero en una mufla, después en una combustión pirolítica en atmósfera de gas inerte y finalmente se aplica una etapa de calcinación produciéndose la formación de $YCrO_3$.

Como todos los átomos necesarios para la formación de $YCrO_3$ están en la forma de cadena y dentro de la red, es útil considerar como si tuvieran óxidos de itrio o cromo, los cuales reaccionan en la proporción uno a uno para constituir dos fórmulas

moleculares de $YCrO_3$ puro, sin embargo debemos tomar en cuenta que ellos no existen en la forma de óxidos dentro de la disolución.

CARVALHO e col (2009) [CARV09] sintetizaron polvo de $YAlO_3$ (YAP) puro de tamaño nanométrico, haciendo modificaciones del 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 disolución a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas hasta obtener una resina. En la figura 2.4 se muestra un diagrama con las etapas. La etapa de secado que se hace a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno a $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, es aplicada para evitar combustión no controlada que puede inducir puntos calientes y formación de no homogeneidades obteniéndose un polvo precursor negro

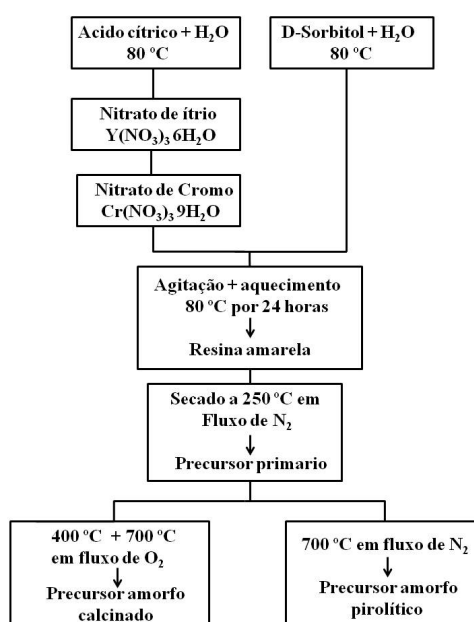


Figura 2.4 - Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar los polvos precursores amorfos [CARV09].

Los autores hicieron dos tratamientos térmicos o rutas distintas, la primera ruta consiste en calcinación de óxidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas y después a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas en atmosfera de aire, la segunda ruta, denominada ruta pirolítica los restos orgánicos son removidos en su mayor parte a $400\text{ }^\circ\text{C}$, En la ruta pirolítica, la descomposición de la materia orgánica es hecha bajo una atmósfera de nitrógeno a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Después es aplicado, un ciclo de molido seco por 72 horas, usando esferas de zirconio de 5 mm de diámetro, estabilizadas con itrio, seguido de un molido por 12 horas. Se finaliza el proceso con un calentamiento rápido hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$, para obtener la síntesis de $YAlO_3$.

Este método será usado en este trabajo para sintetizar YCrO_3 , como se verá en el Capítulo 3.

2.2 - Método de síntesis por combustión en solución (CS).

Las bases de la síntesis por combustión provienen de los conceptos termoquímicos usados en el campo de los propelentes y explosivos, la literatura al respecto [FUMO96, FUMO97] proporciona las indicaciones para la constitución de una óptima mezcla dada de combustible-oxidante.

PATIL y col [PATI02] así como ARUNA y col [ARUN08] lo denominan método de síntesis por combustión en solución. En este método los oxidantes (nitratos metálicos) y los combustibles (como la hidracina, glicina, urea, etc.) son disueltos homogéneamente y luego calentados hasta alcanzar la ignición, seguida después de una combustión auto-sustentada y rápida. Esta reacción es exotérmica y puede alcanzar temperaturas mayores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Para nuestro caso del YCrO_3 policristalino, siguiendo las indicaciones generales de ARUNA y col [ARUN08], y los procedimientos para síntesis de ortoferritas de itrio descritas por ZHANG y col [ZHAN13] fue preparada una solución, de nitratos de itrio y de cromo en cantidades estequiométricas con la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y disueltos en agua ultra pura, en la figura 2.5 se muestra un esquema de las etapas para sintetizar YCrO_3 policristalino y que más adelante se verán en el capítulo 3, el material sintetizado presenta como resultado partículas aglomeradas en forma de hojuelas.

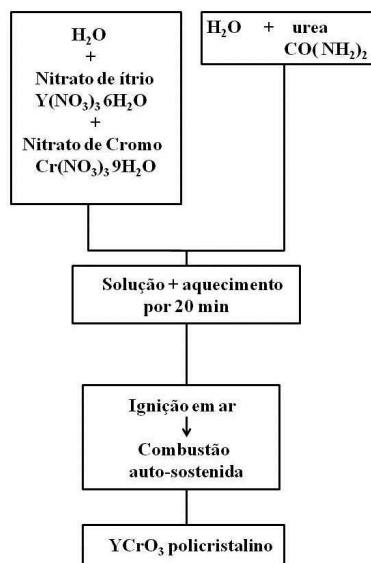


Figura 2.5 - Diagrama mostrando la secuencia de etapas usada para sintetizar YCrO_3 por combustión en solución.

Fueron sintetizadas tres muestras de YCrO_3 en polvo policristalino, denominándolas **1** y **2** a las muestras preparadas por los métodos de síntesis mencionados anteriormente, ver tabla 2.1 y una tercera denominada muestra a la cual se le aplico un tratamiento térmico adicional de $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra	Método de síntesis
1	Precursores poliméricos modificado
2	Combustión en solución
3	Combustión en solución con Tratamiento térmico de $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 2.1 – Identificación de las muestras y métodos de síntesis usados.

2.3 - Técnica de difracción de rayos X.

Los polvos fueron analizados por difracción de rayos X en un espectrómetro Shimadzu DRX 6000, figura 2.6, perteneciente al Laboratorio Central de Análisis Multiusuario (CAM/QUIMICA) de la UFG, usando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu.

El tubo de rayos X y el detector están ubicados en un arreglo experimental donde la muestra es colocada en un porta muestras, figura 2.6 (a) donde es irradiada, y la radiación difractada es colectada por un detector, figura 2.6 (b). El equipo es controlado a través de un computador, por medio de un software diseñado por la Shimadzu, código XRD-6000 V4.1 (1998-2004).

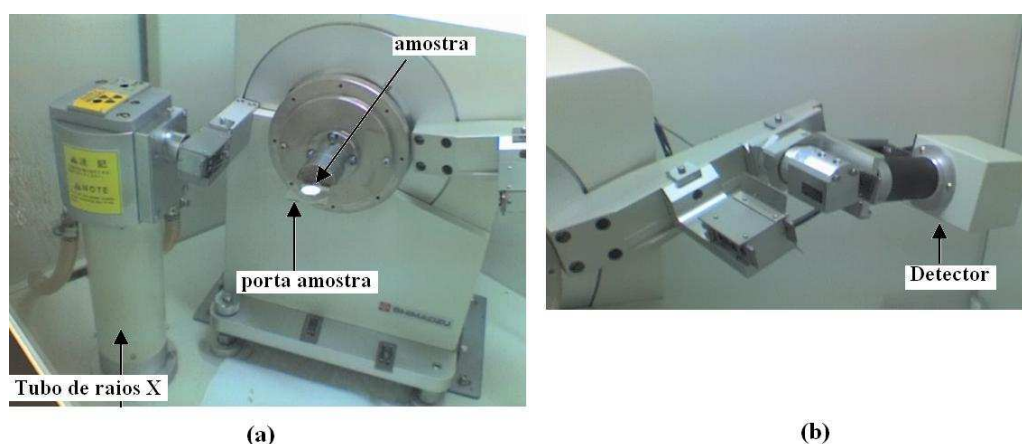


Figura 2.6 - Fotos del equipo DRX. Se muestra las partes principales (a) tubo de rayos X, muestra y porta muestra, y (b) detector.

Las muestras fueron medidas en aire, en los difractogramas de las fases presentes en la muestra son considerados las unidades arbitrarias y normalizadas. Se definió el intervalo de trabajo 2θ ($5^\circ - 110^\circ$), con tensión típica de 50 kV. El tiempo de

adquisición con pasos de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ y tiempo de medición por paso de 5 s. El patrón de calibración fue el elemento Si en polvo.

2.4 - Técnica de microscopia electrónica de barrido.

Para la toma de imágenes por microscopia electrónica de barrido de las tres muestras, fue usado el equipo microscopio electrónico de barrido marca JEOL, JSM-6610 perteneciente al Laboratorio Multiusuario de microscopia de alta resolución (LabMic) de la UFG que es mostrado en la figura 2.7.

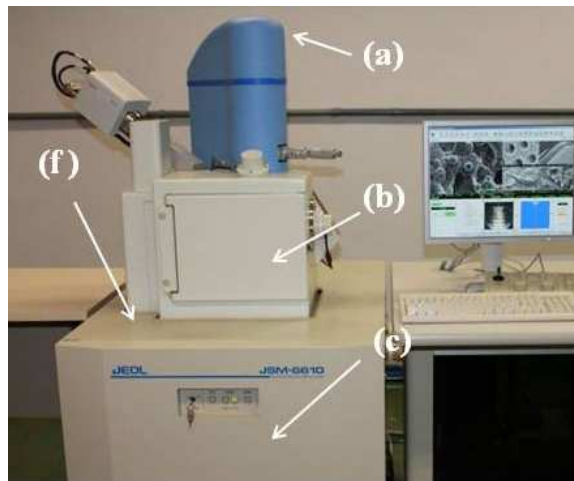


Figura 2.7 - Fotos del equipo microscopia electrónica de barrido JEOL JSM-6610, se muestra las partes principales: (a) cañón de electrones, (b) cámara para portamuestras, (c) fuente de alimentación y (f) sistema de vacío. Cortesía (LabMic).

Para la preparación de las muestras se usó el siguiente protocolo, cantidades muy pequeñas de polvo de cada muestra fueron colocadas separadamente en tubos Eppendorf de 1ml. en solución con agua destilada pura, luego de un intervalo de tiempo de espera de precipitación, fueron retiradas las partículas en suspensión en agua de la superficie líquida de cada muestra mediante una pipeta y colocada una gota de cada una sobre la superficie de un soporte metálico circular (stub) como se muestra en la figura 2.8 (a), con la evaporación del agua se produce el secado de la muestra, quedando solo partículas finas.

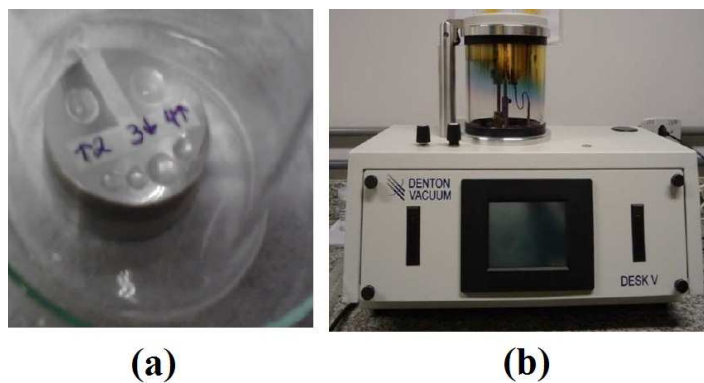


Figura 2.8 - (a) Soporte portamuestras con gotas depositadas de las muestras y (b) equipo Denton Vacuum para metalizado con oro de soporte portamuestras.

A continuación se hace la metalización de las 3 muestras, mediante el recubrimiento con una fina capa de oro de las partículas sobre la superficie del soporte, cuyo fin es proteger y proporcionar una relativa resistencia mecánica al impacto del haz electrónico del microscopio, para ello se usó el equipo Denton Vacuum, Desk V. A. como se muestra en la figura 2.8 (b).

Las muestras metalizadas se introducen dentro en la cámara del equipo microscopio electrónico de barrido, donde se tomaron las imágenes que serán mostradas en el capítulo 3.

2.5 - Técnica de microscopia electrónica de transmisión.

Para la obtención de imágenes por microscopia electrónica de transmisión de las tres muestras fue usado el equipo microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, JEM-2100, perteneciente al Laboratorio multiusuario de microscopia de alta resolución (LabMic) de la UFG, y que es mostrado en la figura 2.9.

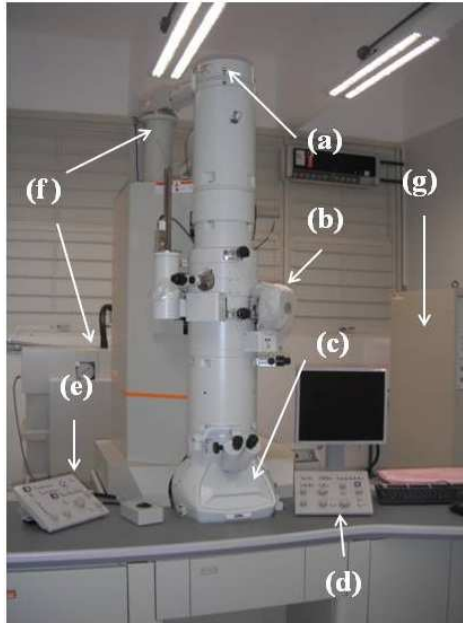


Figura 2.9 - Fotos del equipo microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100, se muestra las partes principales: (a) cañón de electrones, (b) cámara para portamuestra, (c) visor, (d) control de magnificación, (e) control de foco, (f) sistema de vacío y (g) fuente de alimentación.

Para la preparación de las muestras se usó el siguiente protocolo, cantidades muy pequeñas de polvo de las tres muestras fueron depositadas separadamente en rejillas circulares de cobre como se muestra una de ellas en la figura 2.10 (a), a continuación se fijan en el brazo soporte portamuestras axial como esta mostrado en figura 2.10 (b), para después introducir el brazo portamuestras en la cámara del equipo microscopio electrónico de transmisión MET como se muestra en la figura 2.10 (c).

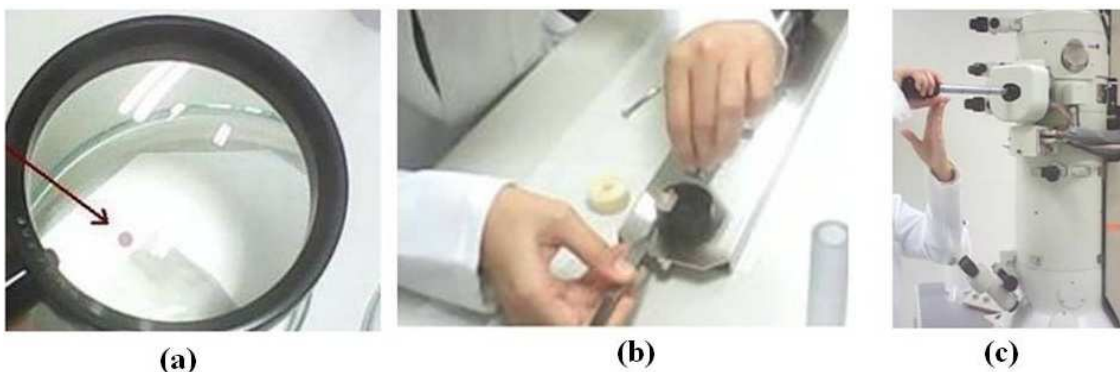


Figura 2.10 - (a) Muestra en rejilla de cobre, (b) fijamiento en el soporte portamuestras axial y (c) introducción del soporte portamuestras axial en la cámara del equipo MET.

A continuación se hace el vacío, se establece el voltaje acelerador de electrones adecuado entre el cañón electrónico y la muestra, son seleccionadas las

magnificaciones, se ajusta el foco, astigmatismo del haz a fin de tener una imagen nítida y se toman las imágenes. Las imágenes obtenidas que se muestran en el capítulo 3.

2.6 - Técnica de espectroscopia infrarroja.

Para la caracterización espectroscopia en la región del infrarrojo de las tres muestras, fue usado el equipo espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 perteneciente al Laboratorio Central de Análisis Multiusuario (CAM/QUIMICA) de la UFG, que es mostrado en la figura 2.11 (a).



Figura 2.11 - (a) Equipo espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 400 usado para obtener las medidas de absorbancia (b) detalle del soporte de la muestra y el trayecto del haz en el equipo.

Las muestras de YCrO_3 finamente pulverizadas, un miligramo o menos, fueron mezcladas en un mortero con aproximadamente 200 mg de polvo de KBr; la mezcla fue prensada, en forma de pastillas, en un troquel especial con presión entre 700 y 1000 kg/cm^2 hasta obtener un disco transparente.

Fueron obtenidos espectros de absorbancia con transformada de Fourier en la región del infrarrojo medio, de 4000 a 400 cm^{-1} , con resolución de 0,50 cm^{-1} . Los espectros serán mostrados en el Capítulo 3.

2.7 - Técnica de espectroscopia de reflectancia difusa

Se denomina reflexión difusa, a la luz emergente que sale dispersada en todas direcciones desde la superficie de una muestra opaca como se muestra en la figura 2.12 (a), en la figura 2.12 (b) se muestra el diagrama de un típico arreglo óptico para coleccionar la luz por reflexión difusa desde una muestra para medidas de reflectancia difusa.

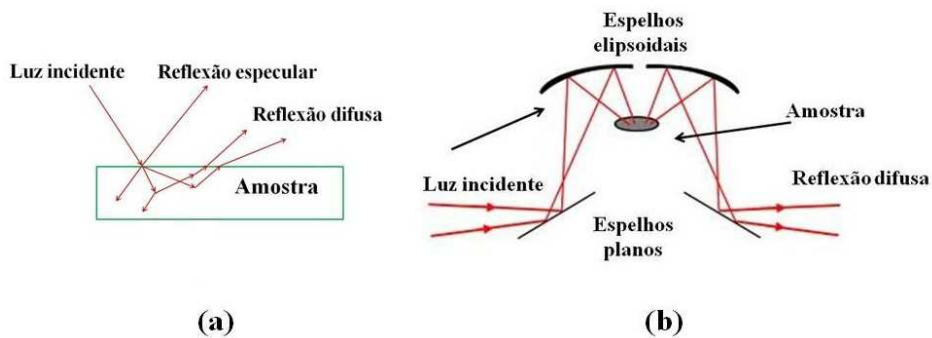


Figura 2.12 - (a) Esquema del proceso de reflexión difusa (b) Configuración óptica típica de espejos usada para coleccionar luz proveniente de reflexión difusa de una muestra opaca.

Fueron obtenidos los espectros de reflectancia difusa de las muestras **1**, **2** y **3** en el equipo espectrofotómetro de UV/Vis/ NIR, marca PerkinElmer modelo Lambda 1050 WB del Laboratorio de ciencia de materiales del instituto de fisica de la UFG, ver figura 2.13, que realiza mediciones en los rangos espectrales de 175 nm a 860 nm, 8000 nm a 1800 nm y 1800 nm a 3300 nm, con detectores de InGdAs y PbS con una precisión de 0,2 nm y con fuentes de lámpara deuterio con halógeno y de filamento de Tungsteno.



Figura 2.13 - Espectrofotómetro de UV/Vis/ NIR, marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050 WB usada para obtener los espectros de reflectancia difusa.

la figura 2.14 muestra algunas partes internas del equipo, el funcionamiento básico, consiste en una fuente de luz de deuterio halógeno y tungsteno, figura 2.14 (a) que emiten luz en un rango de longitud de onda adecuado que son separados espectralmente mediante monocromador holográfico de rendija doble, figura 2.14 (b), la muestra es ubicada en un compartimento, se realiza la comparación con un haz de referencia 2.14 (c) de la luz incidente así como la proveniente de la reflexión difusa.

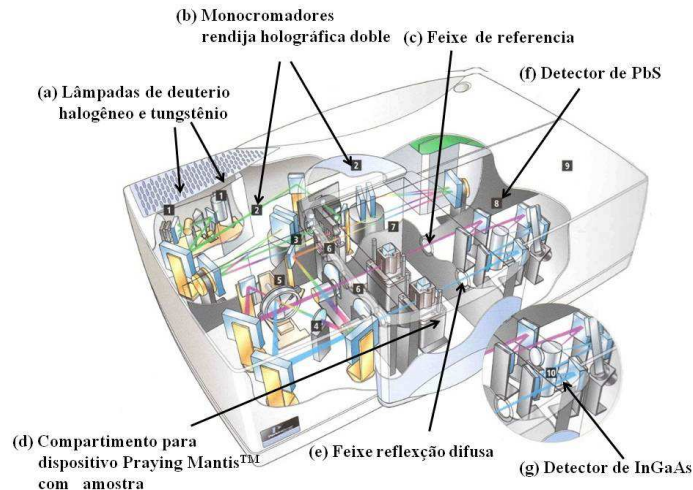


Figura 2.14. Diagrama del espectrofotómetro de UV/Vis/ NIR, PerkinElmer, modelo Lambda 1050 WB mostrando sus partes principales.

Para el análisis de reflectancia difusa de las muestras sólidas, se inserta dentro del espectrómetro el dispositivo denominado Praying Mantis™ figura 2.14 (d), el arreglo óptico interno del dispositivo está de acuerdo al diagrama de la figura 2.14 (b) y consiste de dos espejos elipsoidales fuera del eje o del haz, figura 2.14 (e) y dos espejos planos, un espejo elipsoidal enfoca el haz incidente sobre la muestra y un segundo espejo colecta la radiación difusa desde la muestra enviándolo a un cuarto espejo que lo envía hacia finalmente al detector de InGaAs figura 2.14 (f) o PbS figura 2.14 (g), el dispositivo y muestra permanecen aislados dentro del espectrómetro eliminando así la interferencia de bandas de agua y de dióxido de carbono en los espectros infrarrojos.

Un software de control, adquisición y tratamiento de datos bajo Windows permite controlar todos los aspectos del proceso.

2.8 -Técnica de medida de susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética molar χ_m es definida según la ecuación (2.1) y es la razón entre la magnetización M del material y la intensidad de campo magnético H, ambos medidos en Gauss G (C.G.S.) o Teslas T (S.I.) e indica la respuesta del material ante la variación de campo H:

$$M = \chi_m H \quad (2.1)$$

χ_m es adimensional y de acuerdo a su valor los materiales pueden clasificarse en tres grandes grupos: materiales diamagnéticos con $-1 < \chi_m < 0$, (recordando que $\chi_m = -1$ para superconductores), materiales paramagnéticos con $0 < \chi_m < 1$ y materiales

ferromagnéticos con $\chi_m \gg 1$ [ASHC75]. Dado que la susceptibilidad magnética es una cantidad física que describe las propiedades de un material en un campo magnético externo, puede ser usada para estudiar el comportamiento de materiales que sufren cambios de fase en función de la temperatura como es el caso de nuestras muestras, donde se produce un cambio desde la fase paramagnética hacia la fase ferromagnética.

Los magnetómetros SQUID son equipos usados para la medir el momento magnético en diferentes condiciones experimentales de temperatura, frecuencia y son usados para realizar medidas de la magnetización M y susceptibilidad χ_m de pequeñas muestras sobre el rango de temperaturas desde 1.7 K hasta 300 K y son capaces de detectar campos magnéticos desde 10^{-4} T hasta 5T. Para realizar las medidas de susceptibilidad magnética χ_m en función de la temperatura de las muestras de $YCrO_3$ preparadas en este trabajo, fue usado un magnetómetro SQUID como el mostrado en la figura 2.15.



Figura 2.15 - Magnetómetro SQUID típico.

2.9 - Técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

La técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica es utilizada para estudiar todos los tipos de sistemas que contienen iones paramagnéticos, para la investigación de las propiedades físicas y químicas de estos sistemas. La técnica está condicionada a la presencia de átomos o moléculas que contengan electrones desemparejados en sus orbitales atómicos.

Se tiene resonancia cuando, se producen transiciones de los dipolos magnéticos de una molécula inmersa en un campo magnético estático B interactuando simultáneamente con la componente magnética de una radiación de microondas. La

absorción se produce cuando la energía de un fotón de energía $h\nu$ del mismo valor que la energía de separación ΔW entre dos niveles energéticos producidos bajo la presencia de un campo magnético estático, figura 2.16. Cuando la condición $h\nu = \Delta W$ es satisfecha, la transición electrónica de los espines entre esos niveles es obtenida. En la presencia del campo magnético \mathbf{B} , para el dipolo magnético de momento $\boldsymbol{\mu}$, la energía Zeeman W , que representa la energía de separación entre los niveles de energía es, $W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. La proyección del momento magnético de spin a lo largo del campo magnético externo de esta dado por la ecuación (2.2):

$$\mu_z = g \beta M_S, \quad (2.2)$$

donde g es el factor giromagnético y β es el magnetón de Bohr, M_S es el número cuántico de espín con valores, que para un ion con $S = 1/2$, puede tener los valores de $+1/2$ e $-1/2$, entonces la energía W está dada por la ecuación (2.3):

$$W = -\mu_z B = g\beta M_S B. \quad (2.3)$$

Se tiene dos posibilidades para W , W_1 e W_2 de acuerdo con los valores cuantizados de M_S a lo largo de la dirección de \mathbf{B} , como se muestra en la figura 2.16. Las transiciones son observadas para un determinado valor del campo magnético, el campo de resonancia B , donde la separación energética entre los niveles ΔW es igual a la energía $h\nu$ de las microondas, según la de “Condición de Resonancia” dada en la ecuación (2.4), donde $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ y $\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{J/T}$:

$$\Delta W = h\nu = g\beta B \quad (2.4)$$

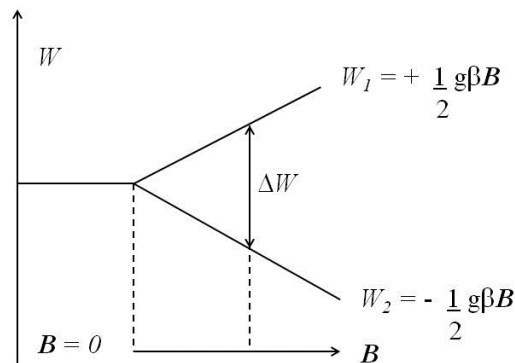


Figura 2.16 - Niveles de energía para el espín electrónico en un campo magnético \mathbf{B} : W_1 e W_2 representan las energías para $M_S = +1/2$ e $M_S = -1/2$.

Un espectrómetro típico de RPE, es mostrado en la figura 2.17, está compuesto de un electroimán (de dos piezas polares), que suministra el campo magnético estático y

uniforme en toda la muestra, una fuente de microondas y sistema de modulación y detección.

La fuente de microondas, generalmente es una válvula Klystron que genera microondas con radiaciones monocromáticas con frecuencias fijas, de modo que las resonancias son obtenidas por variación lineal del campo magnético estático. Un dispositivo aislante controla e minimiza las variaciones de frecuencia de microondas, y finalmente un atenuador que controla a la potencia de las microondas incidentes en la muestra.

El modulador minimiza el ruido en la señal de salida, y es hecha a través de pequeñas bobinas de Helmholtz colocadas en torno de la cavidad donde se localiza la muestra. Generalmente tiene amplitud modulada de 100 kHz.

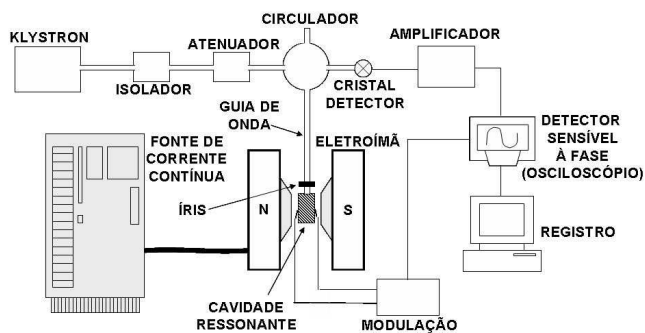


Figura 2.17 - Diagrama de bloques de un espectrómetro convencional de RPE mostrando sus principales partes (tomado de [CUNH06]).

Capítulo 3

Preparación y caracterización estructural del YCrO_3

En este capítulo se muestran los detalles de la preparación usados en los métodos de precursores poliméricos modificado y el de combustión en líquido, que son los métodos usados en este trabajo para sintetizar YCrO_3 . Se proporcionan también las relaciones estequiométricas que fueron usadas para preparar tres tipos de muestras, la muestra **1** que fue obtenida mediante el método de los precursores polimérico modificado, la muestra **2** que fue obtenida por el método de combustión en solución y finalmente la muestra **3** obtenida por combustión, y que después le fue aplicada un tratamiento térmico de 1300 °C por 3 horas. También se presentaran las caracterizaciones estructurales y morfológicas de las muestras, realizadas mediante las técnicas de rayos X, microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

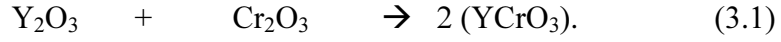
3.1 – Síntesis del YCrO_3 por el método de los precursores poliméricos modificado.

Como se mencionó en el capítulo 2, fueron usados como base los procedimientos descritos en el trabajo de CARVALHO y col [CARV09], quienes usaron el método de los precursores poliméricos modificados para preparar YAlO_3 .

3.1.1 – Materiales usados en la preparación.

En la preparación de las cromitas través de los métodos de los precursores poliméricos modificado y de combustión, fueron usados como reagentes nitratos de itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (Acros Organics Co. con grado de pureza de 99,9 %), y de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (Acros Organicas con grado de pureza 99,9%), ácido cítrico (Synth Co., con grado de pureza de 99,5 %), D-Sorbitol (Sigma Aldrich Co., grado de pureza de 98 %) y urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, obtenido de la Vetec Química Fina. A continuación escribiremos detalles de los procesos usados para las síntesis de las muestras.

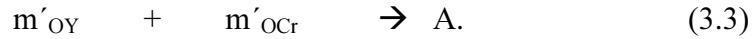
Para obtener “A” gramos de $YCrO_3$ partiremos de la ecuación (3.1), donde una molécula de óxido de itrio Y_2O_3 que se une con una molécula de óxido de cromo Cr_2O_3 para dar dos moléculas de cromita de itrio $YCrO_3$



Un mol de óxido de itrio, de peso molecular M_{OY} y un mol de óxido de cromo de peso molecular M_{OCr} darán 2 moles de cromita de itrio de peso molecular M_{YCrO_3} , según la ecuación (3.2)



Para obtener “A” gramos de $YCrO_3$ se precisan de m'_{OY} gramos de óxido de itrio y m'_{OCr} gramos de óxido de cromo según la ecuación (3.3)



Cuyos valores $m'_{OY} = M_{OY}(A/2M_{YCrO_3})$ y $m'_{OCr} = M_{OCr}(A/2M_{YCrO_3})$ obtenemos de multiplicar la ecuación (3.2) por el termino $(A/2M_{YCrO_3})$.

Las cantidades de itrio y cromo que necesitamos serán respectivamente $m''_Y = A(M_Y/M_{YCrO_3})$ y $m''_{Cr} = A(M_{Cr}/M_{YCrO_3})$, donde M_Y y M_{Cr} son los pesos moleculares de un átomo-gr de itrio y de cromo, cantidades que deberán obtenerse desde los nitratos de itrio y cromo.

Las masas de partida que se necesitaran de los nitratos de itrio m'_{NY} y cromo m'_{NCr} , se calculan considerando que en un mol de nitrato de itrio M_{NY} hay 1 at-gr de itrio M_Y y en un mol de nitrato de cromo hay 1 at-gr de cromo, entonces para A gramos de $YCrO_3$ se necesitaran $m'_{NY} = A(M_Y/M_{YCrO_3})$ gramos de nitrato de itrio y $m'_{NCr} = A(M_{Cr}/M_{YCrO_3})$ gramos de nitrato de cromo.

Las cantidades de ácido cítrico m_{AC} y D-sorbitol m_{DS} a usarse en la síntesis de $YCrO_3$, fueron las mismas que las del trabajo de CARVALHO y col [CARV09] para la síntesis de $YAlO_3$ los autores utilizan una cantidad optima de ácido cítrico m_{AC} que satisfaga la relación de 1/ 3 entre el número de moles de todos los metales $n_{Tmetales}$, al número de moles de ácido cítrico n_{AC} a fin de tener una reacción completa con los iones metálicos y así evitar precipitaciones con posteriores segregaciones de estos:

$$n_{Tmet}/n_{AC} = 1/3, \quad (3.4)$$

con $n_{Tmetales} = n_{Cr} + n_Y$, donde el número de moles del cromo e itrio son n_{Cr} y n_Y respectivamente. Si se considera $n_{Cr} = m''_{Cr}/M_{Cr}$ y $n_Y = m''_Y/M_Y$, entonces $n_{Tmetales} = 2A/M_{YCrO_3}$, y $n_{AC} = m_{AC}/M_{AC}$ (donde M_{AC} es el peso molecular del ácido cítrico).

La masa de ácido cítrico necesaria para obtener A gramos de $YCrO_3$ es obtenida desde la ecuación (3.4) y es $m_{AC} = 6AM_{AC}/M_{YCrO_3}$.

También los autores recomiendan que la relación entre la masa de D-sorbitol m_{DS} necesaria en la disolución a la de ácido cítrico m_{AC} sea de 2/3, esto es:

$$m_{DS} = (2/3)m_{AC} \quad (3.5)$$

Entonces se necesitaran $m_{DS} = 4AM_{AC}/M_{YCrO_3}$ gramos de D-Sorbitol, para obtener A gramos de $YCrO_3$.

En nuestro trabajo sintetizamos $A = 5gr$ los valores de las masas de nitratos de itrio, cromo, ácido cítrico y D-Sorbitol son recogidos en la tabla 3.1.

$m'_{NY} = A(M_Y/M_{YCrO_3})$	$m'_{Cr} = A(M_{Cr}/M_{YCrO_3})$	$m_{AC} = 6AM_{AC}/M_{YCrO_3}$	$m_{DS} = 4AM_{AC}/M_{YCrO_3}$
5,069	5,296	15,257	15,171

Tabla 3.1 – Cantidades, en gramos, de nitratos de itrio, cromo, ácido cítrico y D-Sorbitol usadas para sintetizar por el método de precursores poliméricos modificado 5 gramos de $YCrO_3$ con $\pm 0.001g$.

3.1.2 - Método de pesaje de los nitratos higroscópicos.

Los nitratos de itrio y cromo son higroscópicos, particularmente el nitrato de itrio lo es más, y generalmente es mantenido bajo vacío en un desecador, como se puede ver en la figura 3.1 (a). Para tener una estequiometría correcta, se requiere tener cuidado y precisión en el pesaje de estos nitratos, pues tienden a formar en el frasco que los contiene agregados grandes difíciles de quebrar, ocasionando demoras para retirarlos de los frascos, por otro lado en el momento del pesaje por su carácter higroscópico comienzan a capturar rápidamente el vapor de agua del ambiente, ocasionando variaciones de masa de $\pm 0.001 g$.

Fue usado un método para el pesaje preciso, consistiendo en hacer un pesaje previo en un béquer, según las etapas indicadas en la figura 3.1 (b), donde m_b es la masa del béquer de 100 ml, y m_{Ni} la masa del nitrato. Las etapas son:

- 1 - En el frasco con nitrato de itria quebrar un poco los agregados mayores con espátula de acero;
- 2 - Adicionar el nitrato m_{Ni} (higroscópico), medir la masa total: $m_b + m_{Ni}$, y hacer un pesaje inicial;

- 3 - Cubrir con papel aluminio la boca del béquer para evitar contaminaci3n del ambiente;
- 4 - Colocar en un desecador con vacío de aproximadamente 1mbar evitando flujo de extracci3n alto de la bomba de vacío y dejar secar por solo 20 min;
- 5 - Retirar del desecador y volver a pesar, rehaciendo los cálculos estequiométricos con la cantidad actual del nitrato para después recalcular las cantidades de los otros nitratos no higrosc3picos.

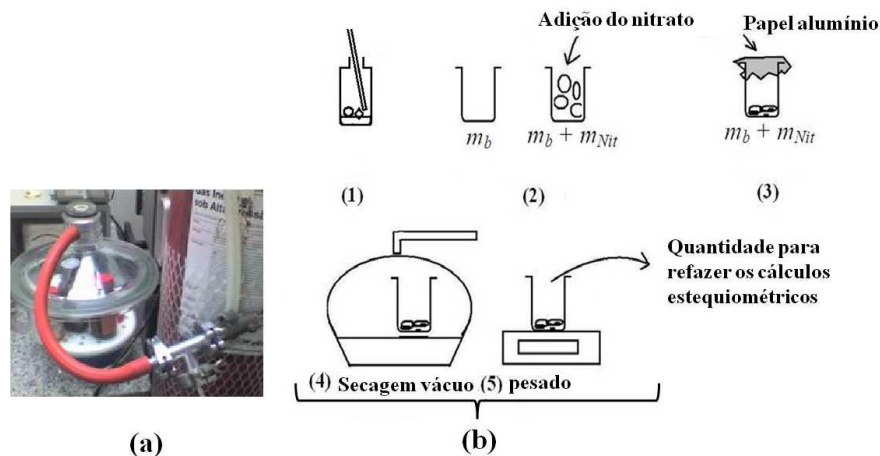


Figura 3.1 – (a) Nitratos en un desecador con vacío de 1mbar, (b) esquema del método de pesaje para nitrato higrosc3pico.

3.1.3 - Formaci3n de la resina polimérica precursora.

En este trabajo fue usado el método de los precursores poliméricos modificado descrito en el artículo de [CARV09]. En la figura 3.2 se muestra un diagrama de bloques con las etapas del método para a producci3n de $YCrO_3$.

Los nitratos de itrio y cromo en la relaci3n molar 1:1 fueron disueltos en agua ultra-pura y a continuaci3n se adiciona acido cítrico en la relaci3n molar 3:1 de todos metales (Y, Cr), luego de la completa disoluci3n se adiciona D-Sorbitol, con la raz3n molar de 3:2 entre acido cítrico y D-Sorbitol.

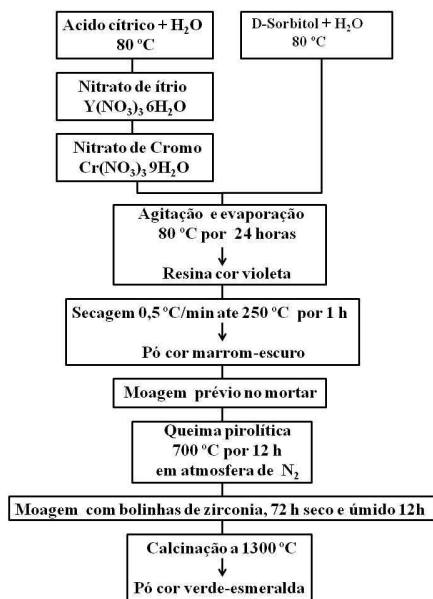


Figura 3.2 - Esquema de las etapas del método del precursor polimérico modificado.

3.1.4 - Estabilización y temperatura de la disolución inicial.

La mezcla total inicial de los nitratos con los agentes complejante (ácido cítrico) y polimerizante (D-Sorbitol) con agua, tiene un volumen de aproximadamente 800 ml. Para hacer una buena homogenización de la mezcla, se usa un agitador magnético con calentamiento gradual durante 1 hora, y en esta etapa se debe controlar la temperatura. Se observa experimentalmente, que ella se estabiliza en aproximadamente 80 °C durante todo el proceso.

La solución obtenida de color violeta oscuro figura 3.3 (a) fue mantenida bajo vigorosa agitación a la temperatura de 80 °C, durante aproximadamente 12 horas, hasta la obtención de un gel homogéneo con coloración violeta claro, como muestra a figura 3.3(b).

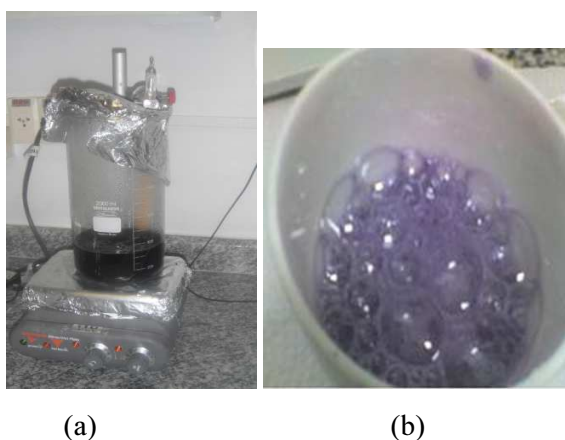


Figura 3.3 – (a) Mezcla inicial de los nitratos de itrio y cromo en el béquer con los agentes complejante e polimerizante. (b) Resina precursora color violeta oscuro con cromo.

3.1.5 – Secado y quema pirolítica.

El gel fue secado lentamente, a la razón de 0,5 °C/min hasta 250 °C y mantenido por 1 hora a 250 °C, con el fin de eliminar restos orgánicos, agua y evitar combustiones descontroladas auto-sustentadas, las cuales inducen puntos calientes y por consiguiente la formación de non homogeneidades, por tanto con este procedimiento se evitan tales combustiones, obteniéndose un precursor seco homogéneo, poroso y duro difícil de quebrar, ver figura 3.4.



Figura 3.4 - Sólido oscuro después del secado a 250 °C.

Este material fue molido en un mortero de ágata para obtenerse el polvo precursor inicial. Este polvo fue sometido a una quema pirolítica a 700 °C durante 12 horas en un sistema de flujo en atmósfera de nitrógeno, montado sobre un horno tubular horizontal ver figura 3.5, para la total remoción del exceso de compuestos orgánicos y consolidación de la red amorfa de iones metálicos con oxígeno uniformemente distribuidos [CARV09b], produciendo un material negro e homogéneo.



Figura 3.5 – Sistema de flujo montado sobre horno para quema pirolítica a 700 °C en atmósfera de nitrógeno.

3.1.6 – Molido y calcinación.

El molido aquí es el tratamiento mecánico utilizado con la finalidad de reducir e uniformizar el tamaño de los granos del polvo, para lo cual se usa un molino rotatorio

con esferas de zirconio estabilizada con itrio. Fue usada la relación 1:2,54 en peso de polvo con relación al de las esferas de zirconio. El proceso que comienza con el polvo amorfo obtenido después del secado y la quema pirolítica es hecho en dos partes, un molido del polvo seco por 72 h y a continuación otro con polvo húmedo por 12 h diluido en isopropanol. Obteniéndose como producto, después del secado a 95 °C, un polvo amorfo negro que es usado como precursor para la calcinación de los óxidos.

El YCrO₃ puro tiene color verde esmeralda claro figura 3.6 y que fue obtenido por calcinación a 1300 °C durante 3 horas, con calentamiento rápido, usando el procedimiento “flash”, descrito en la referencia [CARV09b].



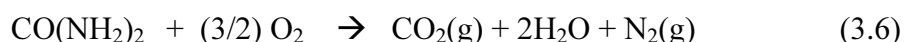
Figura 3.6 – Polvo de YCrO₃ color verde esmeralda claro obtenido después de la calcinación a 1300°C.

3.2 – Síntesis del YCrO₃ por el método por combustión en solución.

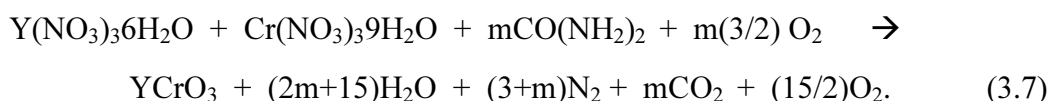
En este método, para la constitución de una óptima mezcla de combustible-oxidante, serán usados como oxidantes los nitratos de itrio y de cromo y como combustible la urea CO(NH₂)₂.

Los nitratos metálicos hidratados son las sales preferidas porque son solubles en agua y se puede conseguir una buena homogenización en la solución, además no requieren altas temperaturas para fundirlas (usualmente del orden de algunos pocos cientos de grados) [FUMO96].

La reacción de combustión de la urea (3.6) es exotérmica y debe suministrar el calor necesario para la reacción de síntesis.



Los nitratos son mezclados en la relación molar 1:1 con una determinada cantidad “m” de moles de urea, los productos de la reacción de combustión son H₂O, N₂ y CO₂, entonces podemos plantear la ecuación química (3.7)



De acuerdo a la química de propelentes la sumatoria algebraica de las valencias de los oxidantes y el combustible en la ecuación (3.7) debe ser nula según FUMO y col [FUMO97], los elementos C y H son considerados con valencias +4 y +1, el O con -2 y el N con valencia 0, el Y y Cr con valencias +3, las moléculas de agua no afectan la valencia total del nitrato y son irrelevantes para la química de la combustión, tenemos entonces de (3.7) el valor de “m”:

$$(+3) + [0 + (-2) \cdot 3] \cdot 3 + (+3) + [0 + (-2) \cdot 3] \cdot 3 + m[4 - 2 + (0 + 2) \cdot 2] = 0$$

$$+ 3 - 18 + 3 - 18 + m6 = 0 \quad \rightarrow \quad m = 5 \text{ mol,}$$

que es el valor obtenido para “m”, usualmente son tomados valores del (100%) más del que fue obtenido, esto es usaremos $m = 10$ moles de urea, esto se hace con el fin de compensar pérdidas durante el proceso de combustión según recomendación de FUMO y col [FUMO97].

Las masas de partida de los nitratos de itrio m_{NY} y cromo m_{Ncr} que se necesitaran para sintetizar $YCrO_3$ por combustión, se calculan a partir de fracciones de los pesos moleculares M_{NY} y M_{Ncr} de los nitratos de itrio y cromo, así para nuestro caso usamos $m_{NY} = M_{NY}/200$ gramos de nitrato de itrio y $m_{Ncr} = M_{Ncr}/200$ gramos de nitrato de cromo, y con $m_U = 2(5M_U/200)$ gramos de urea, donde M_U es el peso molecular de la urea, entonces sintetizaremos $m_{YCrO_3} = M_{YCrO_3}/200$ gramos de $YCrO_3$ policristalino.

Las cantidades de masa de los nitratos de itrio, cromo y urea son recogidas en la tabla 3.2.

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

Tabla 3.2 – Cantidades en gramos, de nitratos de itrio, cromo y urea usadas para sintetizar 0,945 gramos de $YCrO_3$ por combustión con ± 0.001 g.

En el proceso de combustión mucho material es expelido fuera del recipiente cerámico donde se produce, recolectándose al final del proceso una cantidad menor de $YCrO_3$ que la indicada en la tabla 3.2.

3.2.1 – Preparación de los nitratos.

En la figura 3.7 se muestra un diagrama de bloques con las etapas del método para sintetizar $YCrO_3$ policristalino por combustión en solución.

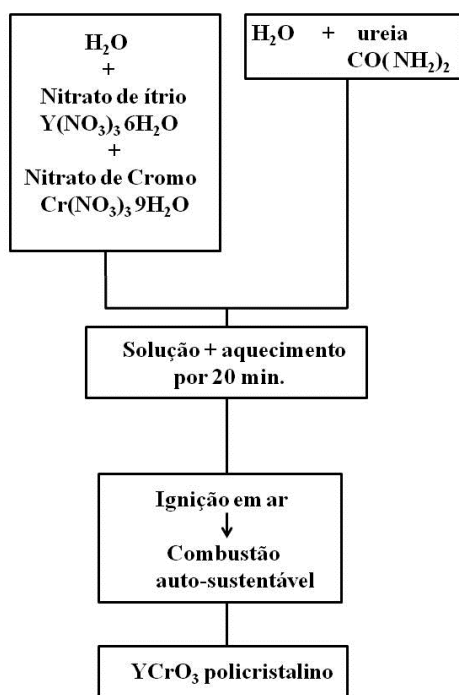


Figura 3.7 – Esquema de las etapas del método por combustión en solución.

Los nitratos de itrio y cromo fueron disueltos en un béquer con aproximadamente 100 ml de agua ultra pura mezclados en la relación estequiométrica 1 a 1. A la solución obtenida se le adicio la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ en exceso al 100% previamente disuelta en agua ultra pura también y todo fue vertido en una capsula de porcelana como se puede ver en la figura 3.8 (a).



Figura 3.8 – Procedimiento en el método de combust n (a) solución acuosa de los nitratos de itrio y cromo en agua ultra pura en cápsula de porcelana, (b) e (c), solución en cápsula de porcelana y manta térmica de calentamiento y (d) dispositivo de protección para evacuación de los gases producido en el proceso de combust n y evitar dispersión del material.

3.2.2 – Reacción de combustión en solución.

La solución fue colocada dentro de una manta térmica como se observa en figuras 3.8 (b) y 3.8 (c), y colocada dentro de un dispositivo de protección para la evacuación de gases como se ve en la figura 3.8 (d).

Después de calentarse por aproximadamente 20 minutos, la mezcla entra en ignición acompañada de una grande llamarada y seguida de una combustión autosustentada rápida con gran producción de gases y dispersión del material alrededor de la cápsula de cerámica y los bordes de la misma manta térmica [ZHAN13].

Terminada la reacción se obtiene un material en forma de pequeñas hojuelas de colores verde claro e oscuro, como se muestra en la figura 3.9.



Figura 3.9 – Cromita de itrio YCrO_3 obtenida después de la combustión en la forma de hojuelas de color verde claro e oscuro.

3.3. – Caracterización estructural del YCrO_3 por difracción de rayos X.

Es interesante analizar como los métodos de síntesis usados y/o tratamiento térmico posterior sobre las muestras puedan afectar la estructura o producir diferencias, por ello se obtuvieron los difractogramas de las muestras **1**, **2** y **3**, donde la muestra **1** fue obtenida por método de precursores poliméricos modificado, la muestra **2** fue obtenida por el método de combustión en líquido y la muestra **3** obtenida por el método de combustión en líquido e tratada térmicamente a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas y cuyos difractogramas son mostrados en la figura 3.10 entre el intervalo 2θ de 20° hasta 60° , destacando el pico más intenso a $33,4^\circ \pm 0,1^\circ$ para el plano (121), puede observarse la naturaleza policristalina de ellas con la fase ortorrómbica única del YCrO_3 obtenida en los tres difractogramas y que están en buen acuerdo con el patrón N° 340365 de la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [JCPD89].

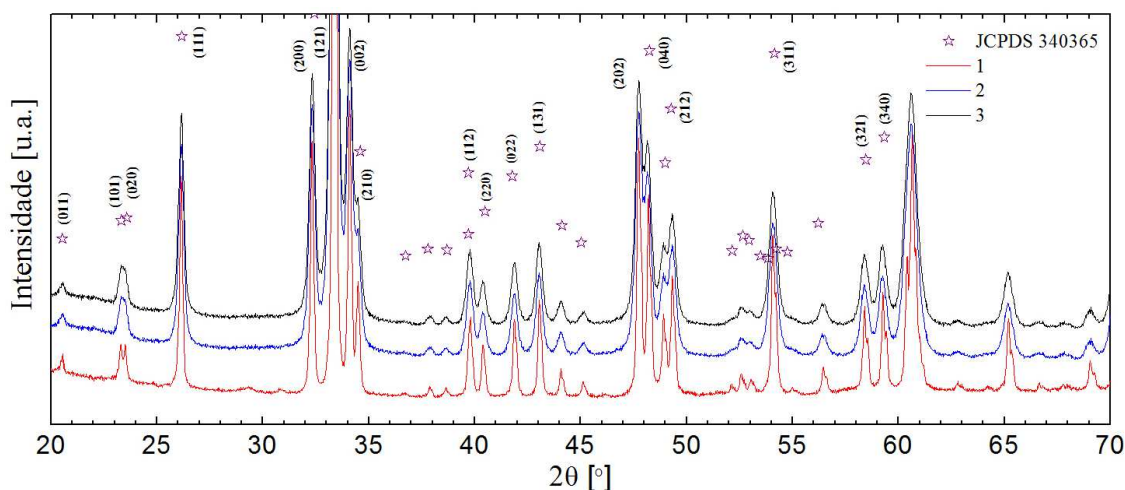


Figura 3.10 – Difractograma de las tres muestras sintetizadas de cromita de itrio YCrO_3 , muestra **1** por método de precursores poliméricos modificado, muestra **2** por el método de combustión en líquido y muestra **3**, por el método de combustión en liquido tratada térmicamente a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Fueron también obtenidos los parámetros de red de las 3 muestras y que son recolectados en la tabla 3.3.

Muestra	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Vol.</i>
1	0,5520(4)	0,7532(7)	0,5241(4)	0,2179(0)
2	0,5534(4)	0,7555(7)	0,5255(4)	0,2197(0)
3	0,5533(4)	0,7548(7)	0,5251(4)	0,2193(0)
Bedekar (2007)	0,5248(1)	0,7548(0)	0,55248(1)	0,21840(0)
Krishnan (2012)	0,5497(2)	0,7512(2)	0,5224(3)	0,2157(0)

Tabla 3.3 – Parámetros de red, en nm, de las muestras **1,2** y **3** de YCrO_3 obtenidos mediante uso de los programas PowderX [CHEN00] y unitCell [UNIT97].

3.4 – Caracterización morfológica del YCrO_3

Son mostradas en esta sección imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) obtenidas para cada una de las tres muestras. A continuación son mostradas para la muestra **1** dos imágenes MEB, que fueron obtenidas con voltaje de aceleración del haz de 10 kV , en la primera la figura 3.11 con magnificación de $\times 15.000$, se observa aglomeración de granos, unidos mediante cuellos lo cual indica una fase inicial de sinterización como es hallado por TACHIWAKI y col [TACH01].

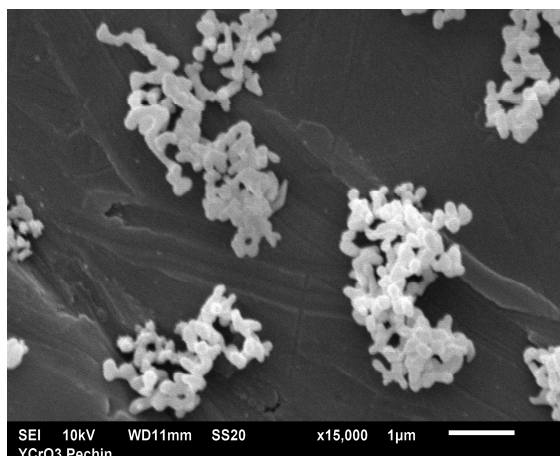


Figura 3.11 – Imágenes de microscopia de barrido MEB de la muestra **1** sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados, se observa estructura uniforme con aglomeraciones con granos formando cuellos.

En la segunda imagen que se muestra en la figura 3.12, con una magnificación mayor de $\times 30.000$, puede observarse que los granos presentan coalescencia, posiblemente debido al alto gradiente de calentamiento (*flash firing*) hacia alta temperatura de calcinación ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y sinterización final, con obtención de partículas de tamaño promedio de 160 nm .

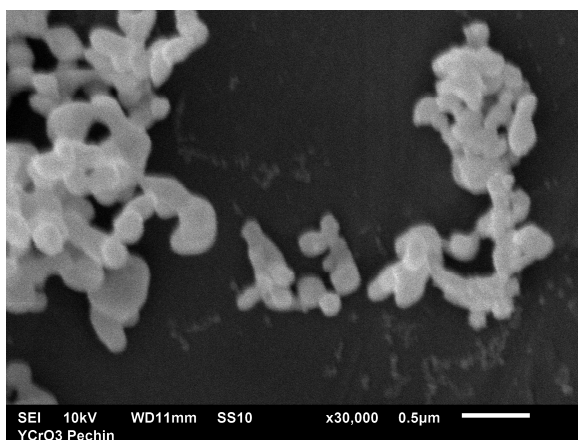


Figura 3.12 – Imagen de microscopia de barrido MEB, mostrando partículas de YCrO_3 muestra **1**, sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados.

En la figura 3.13 se muestra la imagen por microscopia de transmisión MET de la muestra **1**, puede observarse que las partículas están interligadas, el diámetro medio de los granos es de $0,16\text{ }\mu\text{m}$.

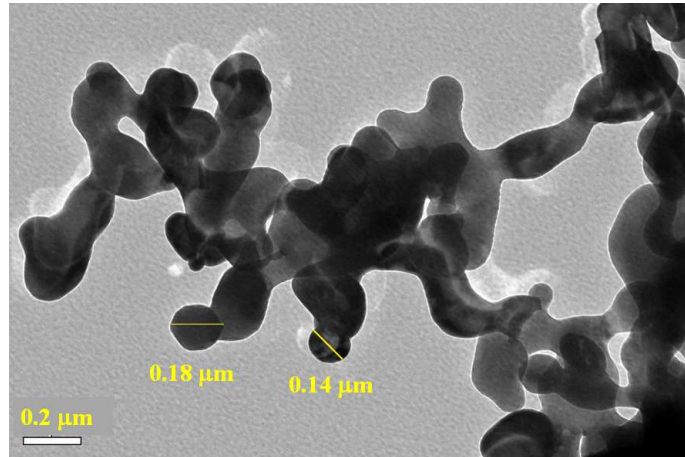


Figura 3.13 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando partículas de YCrO_3 muestra **1** sintetizada por método de los precursores poliméricos modificados, con diámetro medio de $0.16 \mu\text{m}$.

A continuación son mostradas las imágenes de microscopia electrónica de barrido y de transmisión obtenidas para la muestra **2**. En la figura 3.14 se muestra la imagen MEB de la muestra **2**, con magnificación $\times 7.500$ donde se puede ver la formación del YCrO_3 después del proceso de combustión, encontrándose que el material presenta forma de hojuelas, de diferentes tamaños con contornos muy irregulares, en las partículas mayores.

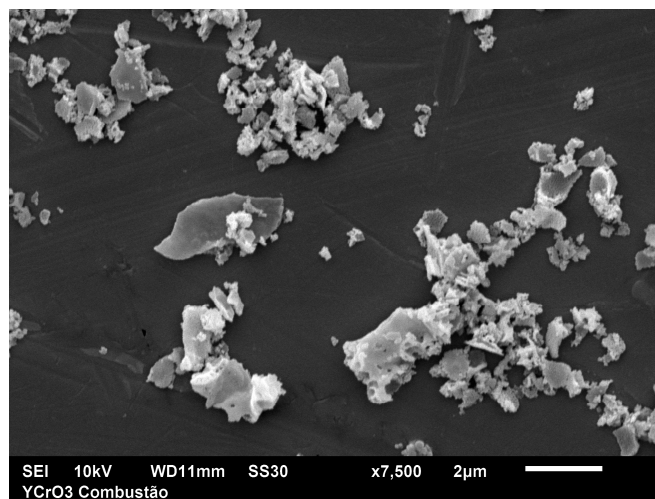


Figura 3.14 – Imagen de microscopia de barrido MEB de la muestra **2** sintetizada por método de combustión, con magnificación $\times 7.500$ mostrando partículas de YCrO_3 en forma de hojuelas.

En la figura 3.15 se muestra la imagen MEB de la muestra **2**, donde se destacan las partículas más pequeñas, para la magnificación de $\times 30.000$ se observa partículas con tamaño promedio de $250 \mu\text{m}$ y en la figura incluida para la magnificación de $\times 100.000$ pueden observarse aglomerados irregulares.

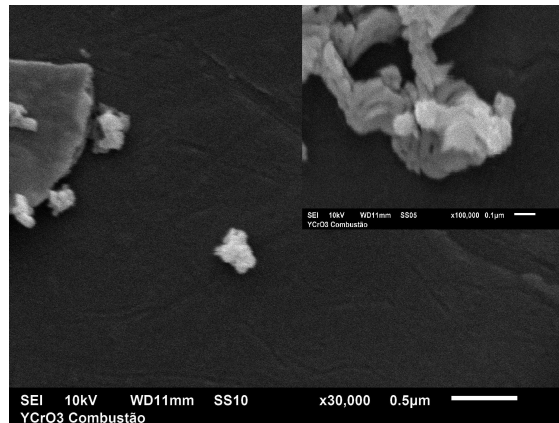


Figura 3.15 – Imagen de microscopia de barrido MEB de la muestra **2** sintetizada por método de combustión, donde se muestra las partículas más pequeñas.

En la figura 3.16 se muestra la imagen MET de la muestra **2**, pueden observarse cavidades externas e internas producto de la salida de gases en el proceso de combustión.

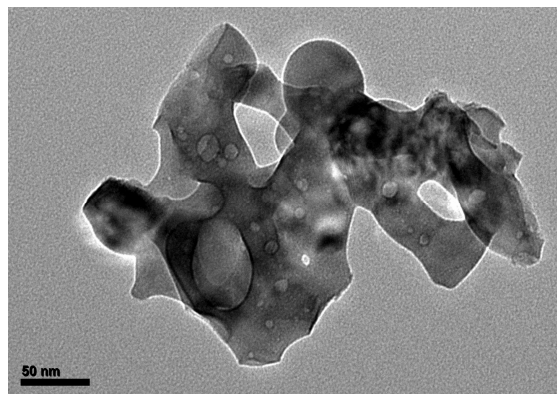


Figura 3.16 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando la estructura de una partícula de YCrO_3 muestra **2** sintetizada por método de combustión.

De la figura 3.17 correspondiente a la muestra **2**, es posible calcular la distancia interplanar “ d ”, cuyo valor es 0,28 nm correspondiente al plano $(h\ k\ l) = (1\ 1\ 1)$.

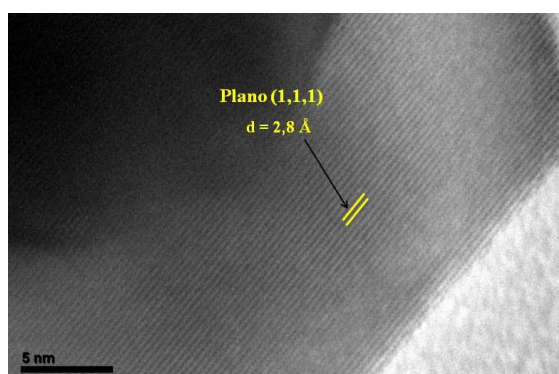


Figura 3.17 – Imagen de microscopia de transmisión MET, mostrando planos cristalinos de la muestra **2** de YCrO_3 sintetizada por método de combustión.

A continuación son mostradas las imágenes de microscopía electrónica de barrido y de transmisión obtenidas para la muestra **3** sintetizada por combustión y con tratamiento térmico de 1300 °C por 3 horas.

En la figura 3.18 se muestra la imagen MEB de la muestra **3**, para la magnificación de x15.000 se observa partículas con tamaño promedio de 150 μm pueden observarse aglomerados alargados, y granos unidos por cuellos, producto del tratamiento térmico.

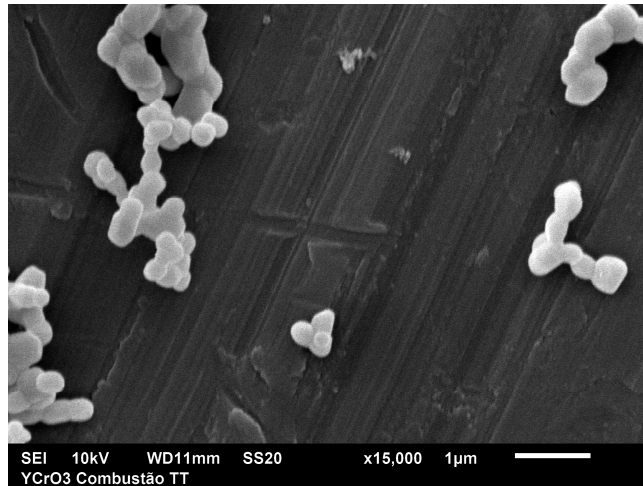


Figura 3.18 – Imagen de microscopía de barrido MEB, mostrando partículas provenientes de la muestra **3** de YCrO_3 , sintetizada por método de combustión con tratamiento posterior de 1300 °C por 3 horas.

En la figura 3.19 se muestra la imagen MET de la muestra **3**, pueden observarse la densificación promovida por el tratamiento térmico aplicado de 1300 °C por 3 horas, los granos son de tamaño promedio de 0,33 μm .

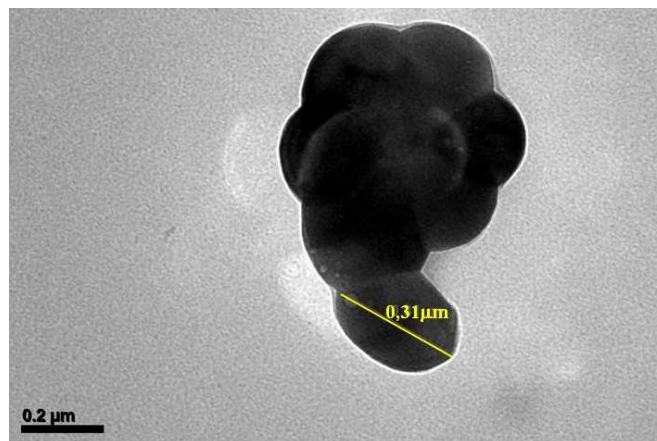


Figura 3.19 – Imagen de microscopía de transmisión MET, mostrando partículas de la muestra **3** de YCrO_3 , sintetizada por método de combustión con tratamiento posterior de 1300 °C por 3 horas.