

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE RELAJANTES FERROELÉCTRICOS

A BASE DE PLOMO

ΤΕSΙS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Jesús Alejandro Peña Jiménez



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
VOCAL:	Profesor: María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón
SECRETARIO:	Profesor: María Asunción Castellanos Román
1er. SUPLENTE:	Profesor: María de Lourdes Chávez García
2° SUPLENTE:	Profesor: Margarita Chávez Martínez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL <u>TEMA: LABORATORIO DE RAYO</u>S X, <u>DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,</u> <u>FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.</u>

ASESOR DEL TEMA: M. EN C. MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN

SUSTENTANTE: JESÚS ALEJANDO PEÑA JIMÉNEZ

Agradecimientos

Muchas gracias a toda mi familia en especial a mis padres por su apoyo constante y su comprensión, más que nada por darme la vida y por encaminarme en esta. A mis abuelitos Eduardo y Julieta por inculcarme el código de justicia y honor que me han hecho el hombre que soy.

Gracias a la Maestra María A. Castellanos Román por su infinita paciencia, su sabia guía y más que nada por todo lo que me ha enseñado, ayudado y apoyado.

Gracias a todos aquellos que me brindaron su amista y ayuda cuando más lo necesite, aunque no lo crean con el simple hecho de estar ahí me hicieron sentir bien. Gracias especiales al santo niño de atocha Hegel Arroyo Cortez por tu corazón espartano y tus manos que creen en los milagros, por estar apoyándome en los momentos más duros, personas como tú ya casi no hay. A mi primo Antonio Rojo por ser mi amigo, a Itzel Ramírez Calera por sostener mi mano aunque yo le pedía que me soltara, a Luis Arias por su amistad en estos cinco largos años y por darme un lugar adonde ir cuando no quería llegar a ninguno, a Brenda Ruiz Herrera por la gran ayuda prestada para terminar la tesis y principalmente por el apoyo constante, a Rosa Elia Islas por acompañarme todos los viernes estudiando bioquímica, a Verita por ser mi hermanita adoptada, a Nora Pérez por su gran optimismo contagioso y su gran apoyo para terminar la tesis. Finalmente gracias a Diana Sánchez Urban, a Midori Amano, a Alejandro Mancilla, a Armando Cid, Astrid Salto, a Carinita, a Karina Hermoso, a Carmen, a Héctor (chafita), a Jesús Trinidad, a Damaris y Denise, a Elizabeth Uria, a Erandi Bernabé, a Erikita, a Frank Klaus, a Hugo Rico, a Irais Vásquez, a Ivonne, a mi niña extraña favorita Karen, a Laurita, a Lucesito, a Margi, al buen Marius, a Miriam aunque le dé flojera, a Moni, a Lupis Ñeris, a Sandrita, al buen San Gerardo, a Selene, a Arturo (che sure) y a Martha Flores Leonard.

Gracias a todos aquellos que hicieron posible la concepción de la tesis M. en C. Manuel Aguilar y Q. I. Cecilia Salcedo por la ayuda en la obtención de los difractogramas de mis n muestras, al Dr. Guillermo Álvarez por los resultados de EPR y su ayuda en la interpretación, al Dr. Roberto Escudero por permitirme medir las muestras en el MPMS-S5, a M. en C. Omar Novelo y al Ing. Israel Gradilla Martínez por realizar las observaciones y el análisis EDS en el MEB Leica Cambridge y JEOL JSM-5300. A la Dra. Herlinda Montiel por el apoyo mediante el proyecto PAPIIT IN116608-3 y a la Departamento de Superación Académica (DSA) por incluirme en el subprograma 127 "Formación básica en la investigación". Finalmente gracias al DRX Team; mi joven maestro Ángel Sánchez, Jesús, Diana y a mi joven padawan Isabel, principalmente por aguantar el olor del amoniaco por seis meses.

Resultados parciales obtenidos en la presente tesis fueron presentados en el XVIII International Materials Research Congress, Cancún, México; con el título "Synthesis of complex oxides $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ and $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$ ", llevado a cabo el 20 de agosto de 2009.

Parte de los resultados fueron aceptados para su publicación en el artículo "Detection of the magnetic and electric transitions by electron paramagnetic resonance and low-field microwave absorption in the ferromagnetoelectric Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃". Guillermo Alvarez, Herlinda Montiel, J. A. Peña, M. A. Castellanos, Jesús Heiras, Rafael Zamorano. Journal of Alloys and Compounds, número de manuscrito JALCOM-D-10-00638.





Índice

1. Resumen1				
2. Introducción2				
3. Antecedentes4				
3.1.	Perovskitas4			
3.2.	Materiales dieléctricos7			
3.3.	Materiales ferroeléctricos clásicos9			
3.4.	Materiales relajantes ferroeléctricos13			
3.4.1.	Dominios ferroeléctricos13			
3.4.2.	Materiales piezoeléctricos14			
3.4.3.	Materiales piroeléctricos16			
3.5.	Materiales magnéticos16			
3.5.1.	Diamagnetismo17			
3.5.2.	Paramagnetismo18			
3.5.3.	Ferromagnetismo18			
3.5.4.	Antiferromagnetismo19			
3.5.5.	Ferrimagnetismo19			
3.5.6.	Superparamagnetismo19			
3.6.	Materiales multiferroicos19			
3.7.	Metodologías experimentales21			
3.7.1.	Reacción en estado sólido21			
3.7.2.	Reacción por coprecipitación22			
3.7.3.	Reacción hidrotermal23			
3.8.	Difracción de rayos X (DRX)24			
3.8.1.	Geometría de la difracción28			
3.8.2.	Difractómetro de polvos29			
3.8.3.	Ecuación de Scherrer			
3.9.	Susceptibilidad magnética			
3.10.	Resonancia paramagnética de espín (EPR)33			
3.10.1	. Distribución de Maxwell-Boltzmann			





3.10.2.	Parámetros espectrales	38		
3.10.3.	El factor g			
3.11. Si	stema de medición de propiedades magnéticas (MPMS)	40		
3.12. Mi	icroscopía electrónica de barrido (MEB)	43		
3.12.1.	Microanálisis en microscopia electrónica	45		
4. Metodología Experimental46				
4.1. Síntesis de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃ [PFN]55				
4.1.1. Método PFN-155				
4.1.2. Método PFN-257				
4.1.3. Método PFN-358				
4.1.4. Método PFN-459				
4.2. Sí	íntesis de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ [PFT]	61		
4.2.1. Me	étodo PFT-1	61		
4.2.2. Me	étodo PFT-2	61		
4.2.3. Me	étodo PFT-3	62		
4.3. Sí	íntesis de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ [PFW]	63		
4.3.1. Me	étodo PFW-1	63		
4.3.2. Método PFW-264				
4.4. Ca	aracterización de los productos principales	65		
5. Resultados y Discusión66				
5.1. Sí	íntesis de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃ [PFN]	66		
5.1.1. Método PFN-366				
5.1.1.1.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	66		
5.1.1.2.	Estudios por EPR de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	69		
5.1.1.3.	Medición de la susceptibilidad magnética de Pb(Fe0.5Nb0.5)	O ₃ 75		
5.1.1.4.	Estudios en el MPMS de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	76		
5.1.1.5.	Caracterización por MEB de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	78		
5.1.2. Método PFN-481				
5.1.2.1.	Caracterización por DRX de KNbO3, precursor de la síntes	is82		
5.1.2.2.	Caracterización por MEB de KNbO3	84		
5.1.2.3.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	91		





5.2. S	íntesis de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ [PFT]92			
5.2.1. N	létodo PFT-192			
5.2.1.1.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 92			
5.2.1.2.	Estudios por EPR de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 95			
5.2.1.3.	Medición de la susceptibilidad magnética de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 97			
5.2.1.4.	Estudios en el MPMS de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 98			
5.2.1.5.	Caracterización por MEB de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 99			
5.2.2. Método PFT-3103				
5.2.2.1.	Caracterización por DRX de KTaO3, precursor de la síntesis104			
5.2.2.2.	Caracterización por MEB de KTaO3104			
5.2.2.3.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃ 107			
5.3. S	íntesis de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ [PFW]109			
5.3.1. Método PFW-1.,				
5.3.1.1.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 109			
5.3.1.2.	Estudios por EPR de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 111			
5.3.1.3.	Medición de la susceptibilidad magnética de $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3 \dots 114$			
5.3.1.4.	Estudios en el MPMS de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 115			
5.3.1.5.	Caracterización por MEB de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 116			
5.3.2. Método PFW-2119				
5.3.2.1.	Caracterización por DRX de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 120			
5.3.2.2.	Caracterización por MEB de Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃ 122			
6. Conclusiones126				
7. Bibliografía129				
8. Anexo				





1. Resumen

En la presente tesis se realizó la síntesis de los óxidos complejos tipo perovskita Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ [PFN], Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ [PFT], Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ [PFW], KNbO₃ [KN] y KTaO₃ [KT], los tres primeros compuestos son conocidos comúnmente por sus propiedades de relajantes o relaxores ferroeléctricos. Los últimos dos son materiales piezoeléctricos y en este estudio, fueron utilizados como compuestos precursores de los compuestos PFN y PFT. Los compuestos sintetizados, PFN, PFT, y PFW se utilizan principalmente en la fabricación de capacitores cerámicos de multicapas, mientras que KN y KT forman parte de dispositivos piezoeléctricos.

En este trabajo se implementaron y diseñaron técnicas de síntesis de coprecipitación e hidrotermal para la obtención de los compuestos mencionados o de sus precursores. Los nuevos procesos de síntesis se optimizaron para obtener los productos a una menor temperatura de aquella que se informa en los métodos encontrados en la literatura; además de utilizar equipos, materiales y reactivos más accesibles.

Una revisión bibliográfica permitió conocer que en este estudio, por primera vez se caracterizó a los compuestos PFT y PFW mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica. Por otra parte, también se realizaron medidas de susceptibilidad magnética y de magnetización en función del campo magnético en el MPMS las cuales revelaron que los compuestos PFN, PFT y PFW exhiben un cierto ferromagnetismo asociado al proceso de síntesis del cual son producto; éste es más acentuado en PFW, además de que por primera vez se tiene evidencia de que PFW es un óxido con propiedades multiferroicas.





2. Introducción

El término de relajantes, relajadores o relaxores ferroeléctricos, es el nombre como coloquialmente se conoce al grupo de óxidos de plomo y metales de transición que presentan estructura tipo perovskita con fórmula general PbMO₃.

Estos óxidos son muy importantes por la diversidad tan amplia de propiedades de interés tecnológico que manifiestan, entre las cuales se pueden enumerar las siguientes:

Como materiales ferroeléctricos las aplicaciones más importantes son en la construcción de capacitores eléctricos y memorias de almacenamiento de información.

Como materiales piroeléctricos se utilizan con frecuencia como detectores de calor (actuadores) o de incendios.

Como materiales piezoeléctricos, destacan por su versatilidad de manera amplia en la fabricación de sonares, ultrasonidos, teclados, aeronaves militares e inyectores de impresoras y motores.

La diversidad de aplicaciones de estos materiales es tan grande que de manera continua se estudian nuevos métodos de síntesis, de procesamientos o técnicas de caracterización con el fin de lograr la creación de nuevos productos o dispositivos inteligentes.

El objetivo de la presente tesis es llevar a cabo la síntesis de los óxidos Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃, Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ y Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ de fórmula tipo perovskita compleja tomando como referencia las metodologías descritas en la literatura para investigar rutas nuevas que faciliten la obtención de éstos óxidos, mediante metodologías de reacción hidrotermal y coprecipitación.

Los compuestos sintetizados puros también fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y resonancia paramagnética de espín (Electronic Paramagnética Resonance, EPR), susceptibilidad magnética, Microscopía Electrónica de Barrido





(MEB). Se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético en un sistema de medición de propiedades magnéticas (Magnetic Property Measurement System, MPMS) para verificar la presencia del ciclo de histéresis magnético. El análisis elemental de las muestras se realizó por dispersión de energías (Energy Dispersión Analysis, EDS).





3. Antecedentes

3.1. Perovskitas

El nombre de perovskita tiene dos significados: En primer lugar, el nombre de un mineral, CaTiO₃, descrito por el geólogo Gustav Rose en 1839, quien lo nombró perovskita en memoria del mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovskit. En segundo lugar, representa una familia de compuestos de fórmula general ABX₃, en los cuales el catión A es generalmente un elemento de los bloques *s*, *d* ó *f* de la Tabla Periódica mientras que el catión B es un metal de transición, en la mayoría de los casos, y X representa a un halógeno u oxígeno.

En la estructura tipo perovskita el catión A posee una coordinación a 12 átomos, al catión B le corresponde una coordinación de 6 átomos y del mismo modo el anión X también presenta una coordinación de 6 átomos.

La estructura ideal de la perovskita presenta una celda cúbica ⁽¹⁾, con un grupo espacial Pm3m. En los óxidos de fórmula Pb(Fe_{1-x}M_x)O₃ el catión A representa al ion de Pb mientras que el sitio del ion B está ocupado por (Fe_{1-x}M_x) y X representa al anión del oxígeno ^(2, 3), la estructura de la perovskita se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Celda unitaria de la estructura tipo perovskita, fórmula general ABX₃ con grupo espacial Pm3m⁽⁴⁾.







Figura 2. Representación de poliedros de ocho celdas unitarias tipo perovskita, donde los octaedros están formados por los oxígenos en los vértices y (Fe_{1-x}M_x) en el centro.

Para las perovskitas complejas en forma de óxidos, la suma de las valencias de los cationes A y B es de 6+ y existen diferentes formas de satisfacer esta suma, por lo cual pueden existir varios tipos de compuestos. Sin embargo, para la mayoría de las perovskitas la formulación de sus compuestos es más compleja. De manera general las perovskitas se clasifican en tres grupos:

- Perovskitas que contienen dos elementos en el sitio B, con diferentes estados de oxidación. Las cuales, de acuerdo con la proporción de la ocupación del sitio B, se subdividen en tres grupos:
 - i) Perovskitas que contienen una cantidad equivalente de cada catión: A(B'_{0.5}B"_{0.5})O₃.
 - ii) Aquellas en las cuales exista el doble de uno de los elementos de la más alta valencia: A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃, por ejemplo PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃.
 - iii) Aquellas que tienen la mitad del catión de más alta valencia: A(B²_{2/3}B["]_{1/3})O₃.
- Las perovskitas complejas que contienen dos elementos para el sitio A en estados de oxidación diferentes (A'_xA"_y)BO₃ donde x + y=1.
- 3) Existe también una subfamilia de perovskitas en la que ambos elementos en el sitio A ó B están en el mismo estado de oxidación (A'_xA''_{1-x})BO₃ ó A(B'_xB''_{1-x})O₃. En este caso es posible sintetizar soluciones solidas en un





intervalo de concentraciones $0 \le X \le 1$, como en el caso del PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT).

La gran variedad de fórmulas que existen está vinculada a las distorsiones estructurales que son necesarias para el material que se desea sintetizar; aunque además, el tipo de sustitución en los sitios A o B y factores tales como la temperatura, la presión, la composición química y la estequiometria también desempeñan un papel clave.

Las propiedades físicas que presentan los materiales con estructura tipo perovskita son muy diversas y se les encuentra de gran interés como dieléctricos, ferroeléctricos, relajantes ferroeléctricos, piezoeléctricos, semiconductores, superconductores, con magneto-resistencia gigante, piezoeléctricos gigantes, conductores de iones, conductores metálicos. También se utilizan en celdas combustibles o como membranas de separación de oxígeno, en las bombas de electrolitos sólidos de oxígeno y en los detectores de infrarrojo.

Los óxidos de fórmula general Pb(Fe_{1-x}M_x)O₃; M= Nb, Ta, W donde x tiene valores de 0.5 y 0.33; exhiben la propiedad de relajación ferroeléctrica^(5 – 11). Estos materiales se utilizan como piroeléctricos en alarmas de incendio, detectores de fugas de calor en reactores y hornos industriales, como ferroeléctricos en capacitores cerámicos de multicapas, memorias de almacenamiento, como piezoeléctricos en sonares, ultrasonidos, esquíes inteligentes, aeronaves inteligentes, inyectores piezoeléctricos utilizados tanto en automóviles como en impresoras de inyección de tinta, bocinas, etc ⁽¹²⁾.







Figura 3. (Izquierda) Aeronave del ejército equipada con dispositivos piezoeléctricos. (Centro) Audífonos piezoeléctricos. (Derecha) sonar con sistema Doppler de velocidad ⁽¹²⁾.

Recientemente se ha observado que el $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ y el $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ exhiben la propiedad de multiferroicicidad a bajas temperaturas (T_N, temperatura de Néel de 145 K y 180K respectivamente) ^(9, 13).

3.2. Materiales dieléctricos

De manera general se denominan dieléctricos a los materiales que no conducen la electricidad. Estos materiales se producen, generalmente, a partir de materiales cerámicos y polímeros en los cuales existe una gran banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo cual se conocen como aislantes, debido a que poseen una conductividad muy baja; es decir, una elevada resistividad, lo que impide el flujo de la corriente. Estos materiales también deben de ser capaces de resistir campos eléctricos intensos. Sin embargo, la elevada resistividad eléctrica de estos materiales no es siempre suficiente, por lo cual se ha optado por la utilización de materiales ferroeléctricos, los cuales poseen una constante dieléctrica mucho más grande que un dieléctrico común. La resistividad de la mayoría de ellos es mayor a $10^{14} \Omega$ cm.

Cuando se somete un material dieléctrico a un campo eléctrico, los átomos, las molécula y los iones responden al campo eléctrico aplicado (E). En este punto se dice que el material está polarizado. Un dipolo es un par de cargas opuestas separadas cierta distancia. Si la carga +q está separada de otra carga -q y si d es





la distancia entre estas cargas, el momento dipolar es q^*d . La magnitud de la polarización (P) está dada por $P = z \times q \times d$ siendo z el número de centros de carga desplazados por metro cúbico.

Cualquier mecanismo que cause una separación de cargas o un cambio en una separación ya presente causa polarización. Cuanta más disponibilidad haya de trayectorias o mecanismos de polarización, mayor será la capacidad de polarización; es decir, la susceptibilidad dieléctrica del material.

Existen cuatro mecanismos principales para causar la polarización:

- 1. La polarización electrónica
- 2. La polarización iónica
- 3. La polarización molecular
- 4. La carga espacial

La polarización cumple dos papeles de importancia. Primero, si de un material fabricamos un capacitor, los mecanismos de polarización permiten que se almacene la carga, ya que los dipolos creados en el material pueden fijar una cierta porción de la carga sobre los electrodos del capacitor. Entonces cuanto más elevada sea la polarización dieléctrica, mayor será la constante dieléctrica (k) del material. La constante dieléctrica es una medida de la capacidad de un material para almacenar carga eléctrica. Se le define como la relación de capacitancia de un capacitor relleno con un material dieléctrico con la del que está al vacio. El segundo papel de importancia es cuando se establece la polarización, las cargas se mueven (los iones y las nubes de electrones se desplazan). Si el campo eléctrico oscila, las cargas se mueven hacia adelante y hacia atrás. Estos desplazamientos son minúsculos (menores a 1 Armstrong); sin embargo, si ocurren con gran frecuencia, causan pérdidas dieléctricas, las cuales forman parte de la energía eléctrica perdida al causar estos desplazamientos, lo cual se manifiesta en forma de calor. Cuando se desea almacenar carga, las pérdidas dieléctricas son indeseables.





Los átomos y los iones más grandes tienen una capacidad de polarización electrónica más elevada, dado que la nube de electrones está más lejos del núcleo. Este mecanismo de polarización está vinculado también íntimamente con el índice de refracción de los materiales, puesto que la luz es una onda electromagnética donde el campo eléctrico oscila a una frecuencia muy elevada (~10¹⁴ - ~10¹⁶Hz). Cuanto más elevada sea la capacidad de polarización electrónica, más alto será el índice de refracción. Por ejemplo, los grandes iones de plomo (Pb²⁺) son muy polarizables, debido a mecanismos de polarización electrónica, y proporcionan un índice de refracción elevado cuando existen concentraciones lo suficientemente altas de óxido de plomo en el vidrio, lo cual se aprovecha en vidrios protectores de radiación de Rayos X, y en los artículos de vidrio para decoración ⁽¹⁴⁾.

3.3. Materiales ferroeléctricos clásicos

Los materiales ferroeléctricos son materiales que presentan una polarización espontánea en la ausencia de un campo eléctrico externo y exhiben un ciclo de histéresis eléctrico. Estas propiedades se deben a que en su estructura cristalina existen momentos dipolares permanentes resultantes de la ausencia de un centro de simetría en su arreglo cristalino.

La polarización espontánea está definida por la medida del momento dipolar por la unidad de volumen, o por la medida de la carga por unidad de área en la superficie perpendicular al eje de la polarización espontánea. Puesto que las propiedades eléctricas están fuertemente relacionadas con la estructura cristalina. El eje de la polarización espontánea es usualmente el eje cristalino ⁽¹²⁾.

La polarización espontánea y la temperatura de Curie (T_c) son dos propiedades macroscópicas importantes de los materiales ferroeléctricos. Sus magnitudes están relacionadas con la estructura cristalina del material al igual que con la deformación que sufre en la transición de fase ferro – paraeléctrica, la cual provoca que la estructura se vuelva simétrica. Por lo tanto, si la simetría aumenta la temperatura de transición a la fase paraeléctrica debe disminuir, sin embargo,





en algunos casos los materiales desarrollan una heterogeneidad (unas celdas son simétricas y algunas otras permanecen asimétricas) estructural lo cual se ha propuesto anteriormente que da origen al comportamiento de relajante ferroeléctrico.

La polarización de un material ferroeléctrico no varía linealmente con el campo eléctrico aplicado; la observación de un ciclo de histéresis es la prueba irrefutable de la existencia de un material ferroeléctrico, Figura 6. El ciclo de histéresis tiene su origen en la disposición de las zonas bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Cuando un campo eléctrico externo es aplicado, los momentos dipolares se orientan en dirección al campo eléctrico aplicado y se observa una polarización máxima.



Figura 4. Ciclo de histéresis ferroeléctrico, el cual muestra la influencia del campo eléctrico en la polarización y la alineación de los dipolos ⁽¹²⁾.





Los materiales antiferroeléctricos y ferroeléctricos muestran una gran constante dieléctrica a la temperatura crítica (T_c , temperatura de Curie) que corresponde a la transición de fase estructural.

La constante dieléctrica **k** es una medida de la capacidad de un material para almacenar carga eléctrica. La constante dieléctrica depende de la susceptibilidad del material al campo eléctrico aplicado, de la composición del material, de su microestructura, de la frecuencia eléctrica y de la temperatura. Cuanto mayor sea la polarización de un material, mayor será su constante dieléctrica **k**.

Un ejemplo de un material ferroeléctrico clásico es el titanato de bario BaTiO₃, el cual es ampliamente usado en la industria de dispositivos electrónicos. La polarización en éste material se debe al ión titanio, el cual está ligeramente desplazado del centro de la celda unitaria lo que da lugar a que los iones oxígeno se desplacen de sus posiciones centradas, Figuras 5a y 5b. En el titanato de bario la constante dielectrica **k** cambia en función del campo eléctrico aplicado **E**.







Figura 5. a) Celda unitaria tetragonal del BaTiO₃, b) polarización neta de la celda debido a que el ion Ti esta descentrado c) el polimorfismo del BaTiO₃ con respecto a la temperatura y el efecto del aumento de la constante dielectrica ⁽¹²⁾.

A la temperatura de Curie ~130 °C, por ejemplo, en el BaTiO₃ el ión de titanio vibra tan rápidamente que para todos los fines el ión esta en el centro de la celda de la perovskita, es simétrico. Esto causa que la constante dieléctrica baje ligeramente pero el material pierde sus propiedades piezoeléctricas.

Otro ejemplo de materiales ferroeléctricos es el óxido de potasio y niobio KNbO₃ cuyas aplicaciones se encuentran en guías de ondas ópticas, duplicación de frecuencias, dispositivos de almacenamiento holográfico –almacenamiento óptico de datos- entre otras (Figura 6).







Figura 6: Disco holográfico de 500 Gb al lado izquierdo, al lado derecho disco DVD, 4.5 Gb. ^(15, 16).

3.4. Materiales relajantes ferroeléctricos

Los relajantes ferroeléctricos son aquellos materiales ferroeléctricos, que exhiben una transición de fase del estado ferroeléctrico al estado paraeléctrico en un intervalo de temperatura más amplio que los materiales ferroeléctricos clásicos.

La relajación ferroeléctrica generalmente se observa en óxidos de plomo con estructura tipo perovskita compleja. En compuestos con características relajantes es notoria la presencia del plomo, esto se debe a su radio iónico relativamente pequeño y a su tendencia a formar enlaces covalentes en la estructura a través de su par electrónico libre ⁽¹⁷⁾.

3.4.1. Dominios ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos tanto monocristalinos como policristalinos constan de regiones en las cuales la polarización se presenta en una sola dirección. Estas regiones se conocen como dominios ferroeléctricos, Figura 7. En un material ferroeléctrico virgen, existen diversos dominios alineados al azar. Al aplicarse un campo eléctrico, algunos de los dominios empiezan a alinearse con el campo eléctrico, lo que resulta en un incremento de la polarización. Si se aplica un campo eléctrico suficientemente elevado, casi todos los dominios se alinean en relación con el campo y la polarización llega a un máximo. Esto se conoce como





polarización de saturación. Si se incrementa el campo eléctrico aún más, el material puede destruirse eléctricamente. Cuando se reduce la dirección del campo aplicado hasta cero, cierta parte de los dominios se quedan en la dirección original. Esto conduce a una polarización remanente. Este efecto se ha utilizado para desarrollar memorias de almacenamiento de datos basadas en películas delgadas ferroeléctricas.



Figura 7. Imagen de una superficie de BaTiO₃ obtenida mediante microscopia de fuerza atómica, en una placa cerámica ⁽¹⁸⁾.

3.4.2. Materiales piezoeléctricos

Cuando un material dieléctrico sufre una polarización, se desplazan sus nubes de iones y de electrones, dando lugar a una deformación mecánica en el material. Este efecto puede verse en todos los materiales cerámicos dieléctricos sujetos a un campo eléctrico y se conoce como electrostricción.

La deformación (χ) generada al utilizar un campo eléctrico (E) está dada por:

$$x = \xi E^2$$

El término ξ representa el coeficiente de electrostricción, y E, la magnitud del campo eléctrico.





De los 32 grupos puntuales de simetría, 11 tienen un centro de simetría. Esto significa que, si aplicamos un esfuerzo mecánico, no existirá un momento dipolar generado, ya que los movimientos iónicos son simétricos. De los 21 grupos puntuales restantes, 20 carecen de centro de simetría y exhiben el desarrollo de polarización dieléctrica cuando están sujetos a un esfuerzo. Estos materiales son conocidos como materiales piezoeléctricos. (La palabra *piezo* significa presión.) Estos materiales desarrollan un voltaje cuando se deforman. Este desarrollo de voltaje debido a la aplicación de un esfuerzo se conoce como efecto directo o efecto piezoeléctrico motor y se utiliza para fabricar dispositivos como encendedores de chispa y otros dispositivos funcionales como sonares de submarinos.

A la inversa, cuando se aplica un voltaje eléctrico a un material piezoeléctrico, muestra el desarrollo de una deformación. Esto se conoce como efecto inverso o efecto piezoeléctrico generador. Este efecto se utiliza en la fabricación de accionadores. Este movimiento se puede usar, por ejemplo, para generar ondas de ultrasonido. La energía sonora también se puede crear utilizando materiales piezoeléctricos para la fabricación de los "tweeter", o altoparlantes para agudos, que se encuentran en la mayoría de los aparatos de sonido.

El coeficiente piezoelectrico d de un material piezoeléctrico se define como la relación de la deformación ε con el campo eléctrico E.

$$d = \frac{\varepsilon}{E}$$

La constante g de un material piezoeléctrico se define como la relación entre el voltaje generado r y el esfuerzo aplicado x.

$$g = \frac{V}{X}$$





En estas ecuaciones, E es el campo eléctrico (V/m), X es el esfuerzo aplicado (Pa), ϵ es la deformación y **d** es el coeficiente piezoeléctrico.

Las constantes piezoeléctricas a y g están relacionadas entre sí en función de la constante dieléctrica:

$$g = \frac{d}{k\varepsilon_0}$$

Donde k es la constante dieléctrica y ε_0 es la permisividad en el vacío (8.85x10⁻¹²

F/m).

Ciertos materiales ferroeléctricos, como el PZT, exhiben un fuerte efecto piezoeléctrico, para maximizarlo se inducen polos deliberadamente, utilizando un campo eléctrico, para alinear todos los dominios ferroeléctricos en una sola dirección ⁽¹⁴⁾.

3.4.3. Materiales piroeléctricos

De los 20 grupos puntuales de materiales que exhiben el efecto piezoeléctrico, 10 tienen un eje de simetría polar. Estos materiales desarrollan polarización espontánea y se conocen como cristales polares. Debido a que la magnitud de la polarización espontánea depende de la temperatura, un cambio de ésta conduce al desarrollo de una carga. Esto se conoce como efecto piroeléctrico ⁽¹⁴⁾.

3.5. Materiales magnéticos

Estrictamente hablando, no existe ningún material "no magnético". Todos los materiales están formados por átomos; los átomos, a su vez, están formados por electrones que giran a su alrededor igual que un ciclo portador de corriente que genera un campo magnético. Así, todo material responde a un campo magnético. La escala con la que se presenta esta respuesta de electrones y de átomos en un material determina si éste será muy magnético o poco magnético.





El comportamiento magnético de los materiales se debe a la estructura de los átomos. El movimiento orbital de los electrones, así como el giro de los electrones alrededor de su propio eje causan momentos magnéticos diferentes. Estos dos movimientos contribuyen al comportamiento magnético de los materiales. Cuando un electrón gira, se presenta un momento magnético asociado con dicho movimiento. El momento magnético de un electrón debido a su giro se denomina como el "magnetón de Bohr (M_B)". Ésta es una constante fundamental que se define como:

$$M_E = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} Am^2$$

Donde q es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m_g es la masa del electrón. Este momento está dirigido a lo largo del eje de giro del electrón.

El núcleo también tiene un giro, sin embargo, el momento magnético general debido a sus giros es mucho más pequeño que el correspondiente a los electrones.

En muchos elementos, estos momentos magnéticos existen para átomos individuales libres, pero cuando los átomos forman parte de materiales cristalinos, esos momentos se ven cancelados. En ciertos materiales como en el cromo BCC, los momentos magnéticos de los átomos en el centro de la celda unitaria están en sentido contrario de los momentos de los átomos en los vértices, por lo que el momento neto es igual a cero ⁽¹⁴⁾.

3.5.1. Diamagnetismo

Un campo magnético al actuar sobre cualquier átomo induce un dipolo magnético sobre todo el átomo, influyendo sobre el momento magnético causado por los electrones en sus orbitas. Estos dipolos se oponen al campo magnético, causando que la magnetización sea menor a cero. La susceptibilidad (χ_m) es negativa con



un valor aproximado de (-10⁻⁶). En un material diamagnético la dirección de la magnetización (*M*) es opuesta al campo aplicado (*H*) $^{(14)}$.

3.5.2. Paramagnetismo

Cuando los átomos tienen electrones no apareados, se asocia a cada átomo un momento magnético neto debido al giro de los electrones. Al aplicarse un campo magnético, los dipolos se alinean con el campo, causando una magnetización positiva, sin embargo, dado que los dipolos no interactúan entre sí, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear todos los dipolos. Además este efecto se pierde en cuanto se elimina el campo magnético. La susceptibilidad magnética (χ_m) de los materiales paramagnéticos es positiva y se encuentra entre 10⁻⁴ y 10⁻⁵. Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos a una temperatura superior a la de Curie también presentan un comportamiento paramagnético ⁽¹⁴⁾.

3.5.3. Ferromagnetismo

En los metales de transición el comportamiento ferromagnético se debe regularmente a la ocupación parcial de los niveles de energía *3d.* En los materiales ferromagnéticos, los dipolos permanentes no apareados se alinean con facilidad con el campo magnético impuesto debido a la interacción de intercambio o al refuerzo mutuo que ejercen los dipolos que resultan en susceptibilidades cercanas a 10⁶. De manera análoga a los materiales ferroeléctricos, la susceptibilidad de los materiales ferromagnéticos depende de la intensidad de campo magnético aplicado. Por encima de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos y su susceptibilidad está dada por la ecuación conocida como la ley de Curie-Weiss.

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)}$$





Donde C es una constante que depende del material, T_{e} es la temperatura de Curie y *T* es una temperatura mayor a la temperatura de Curie. Al igual que en el caso de los materiales ferroeléctricos, los materiales ferromagnéticos presentan una formación de dominios de ciclo de histéresis y dominios magnéticos ⁽¹⁴⁾.

3.5.4. Antiferromagnetismo

En algunos materiales los momentos magnéticos producidos en dipolos vecinos se alinean oponiéndose los unos a los otros provocando así una magnetización igual a cero (la susceptibilidad es positiva y pequeña). Estos materiales son conocidos como antiferromagnéticos ⁽¹⁴⁾.

3.5.5. Ferrimagnetismo

En los materiales cerámicos, los distintos iones tienen momentos magnéticos diferentes. En un campo magnético, los dipolos del catión A pueden alinearse a favor del campo, en tanto que los dipolos del catión B se oponen al campo. Pero, debido a que la intensidad o el número de dipolos no son iguales, el resultado es una magnetización neta. Estos materiales son conocidos como ferrimagnéticos y muestran una gran susceptibilidad magnética dependiendo del campo magnético aplicado, también muestran un comportamiento Curie-Weiss similar a los materiales ferromagnéticos ⁽¹⁴⁾.

3.5.6. Superparamagnetismo

Cuando el tamaño de grano de los ferromagnéticos y de los ferrimagnéticos disminuye por debajo de un cierto tamaño crítico, estos materiales se comportan como si fueran paramagnéticos. La energía del dipolo magnético de cada partícula se vuelve comparable a la energía térmica. Este pequeño momento magnético cambia su dirección de manera aleatoria. Es por eso que el material se comporta como si no tuviera un momento magnético neto, a esto se le conoce como superparamagnetismo ⁽¹⁴⁾.







3.6. Materiales multiferroicos

Existen sistemas que exhiben dos tipos de ordenamiento, el ferromagnético – ordenamiento espontaneo del orbital y el momento magnético de espín – además del ferroeléctrico – ordenamiento espontáneo de los momentos dipolares eléctricos – ambos ordenamientos pueden coexistir en un material en ausencia ya sea un campo eléctrico o un campo magnético o de los dos. Estos materiales son ahora llamados multiferroicos (en un principio se incluía en esta categoría a un tercer tipo de ordenamiento la ferroelasticidad, la deformación espontánea. Sin embargo, hoy en día el término multiferroico predominantemente se aplica a la coexistencia de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo en el mismo material).

La obtención de este tipo de materiales tiene un gran potencial en aplicaciones prácticas que incluyen la habilidad de grabar una memoria magnética eléctricamente y la creación de sensores magnetoeléctricos entre las más importantes.

El origen microscópico del magnetismo es básicamente la presencia de electrones localizados, comúnmente en capas semillenas d o f de iones de metales de transición y de las tierras raras, los cuales tienen un espín localizado o un momento magnético. Mientras que para la ferroelectricidad existen diferentes fuentes microscópicas que dan origen a este comportamiento, por lo cual existen diferentes tipos de multiferroicos. En general se consideran tres grupos.

El primer grupo, llamado multiferroicos del tipo I, contiene aquellos materiales multiferroicos en los cuales la ferroelectricidad y el magnetismo provienen de diferentes fuentes y aparecen en gran medida en forma independiente el uno del otro, aunque existen acoplamientos entre ellos, además, ha de mencionarse que este primer grupo se subdivide en distintas clases, algunos poseen una estructura tipo perovskita mientras que otros poseen dos electrones de la capa exterior *6s* los cuales no participan en enlaces químicos; éstos son llamados "pares inertes", estos pares inertes son altamente polarizables provocando que los materiales con estos pares libres posean una gran ferroelectricidad. En estos materiales, la





ferroelectricidad típicamente aparece a más altas temperaturas que el ferromagnetismo, y a menudo la polarización espontánea (P) es bastante grande.

El segundo grupo, llamado multiferroicos de tipo II, se descubrió recientemente, en éste el ferromagnetismo da lugar a la ferroelectricidad y poseen un fuerte acoplamiento entre los dos. Sin embargo, la polarización en estos materiales es usualmente mucho más pequeña. El tercer grupo de multiferroicos son compositos que consisten en mezclas de compuestos con propiedades ferromagnéticas y compuestos ferroeléctricos ⁽¹⁹⁾.

3.7. Metodologías experimentales

3.7.1. Reacción en estado sólido

Las reacciones químicas en estado sólido son aquellas que tienen lugar exclusivamente en una sola fase sólida. No obstante, se pueden incluir dentro de las reacciones en estado sólido las que involucran igualmente otras fases en diferentes estados físicos, ya sea como reactivos de partida o productos de la reacción siempre y cuando intervenga al menos un material en estado sólido.

Las síntesis por reacciones sólido – sólido son denominadas regularmente "métodos cerámicos", por precisar de temperaturas relativamente elevadas, que son necesarias para la reacción de materiales sólidos. Los reactivos son poco accesibles entre sí en comparación con reacciones en medios fluidos en las cuales el contacto a nivel atómico está muy favorecido. La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en la masa de los materiales, como también a lo largo de zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas (fronteras de grano). En este último caso la velocidad de las reacción es en general mucho más elevada que en el primer caso. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia.

En este tipo de reacciones, los reactivos son generalmente sólidos finamente divididos "polvos" y el transporte de masa depende de los defectos del sólido,





especialmente en la superficie, así como del transporte en fase vapor en las regiones entre las partículas.

Los casos más simples de reacciones sólido – sólido son las reacciones de adición, donde el primer paso de la reacción consiste en la formación de un núcleo (nucleación). Este proceso es el determinante ya que existe una considerable diferencia estructural entre los reactivos y el producto. Debe producirse una reorganización estructural, con roturas de enlace, migración de iones a relativamente grandes distancias (a escale atómica) y formación de nuevos enlaces dentro de otra estructura cristalina. El siguiente paso es el crecimiento del núcleo tomando en cuenta que ahora existen más fases cristalinas que en un inicio y que por tanto pueden coexistir fenómenos difusionales y contradifusionales de los iones entre las distintas fases.

Entre las reacciones de estado sólido están las reacciones de descomposición de sólidos, provocada por el tratamiento térmico de determinados sólidos, los cuales producen compuestos tanto en fase sólida como en fase gaseosa. Las sales de este tipo más utilizadas son los carbonatos, nitratos, acetatos, oxalatos, etc. Todos ellas producen el óxido metálico y dióxido de carbono, excepto los nitratos que producen diferentes tipos de óxidos de nitrógeno ⁽²⁰⁾.

3.7.2. Reacción por coprecipitación

Las reacciones por coprecipitación son usadas comúnmente en la síntesis de óxidos complejos, este tipo de reacciones consiste en la obtención de un polvo precursor de mayor homogeneidad, mediante la precipitación de sólidos intermediarios (normalmente hidróxidos u oxalatos) que permiten una mezcla íntima de los precursores y mejora así el contacto entre las diferentes partículas y por tanto la difusión iónica durante el tratamiento térmico.

El proceso de coprecipitación se puede definir como la separación de distintas especies iónicas en fase sólida contenidas en una disolución acuosa, el proceso de la coprecipitación se puede clasificar en 3 casos extremos:





a) Coprecipitación ideal.

Es cuando se produce la formación de un precipitado común, que contiene todos los cationes presentes en la disolución, en una proporción estequiométrica que según el caso puede ser requerida o no.

b) Coprecipitado compatible.

Se dice que un precipitado es compatible cuando se logra la precipitación de todos los cationes presentes, aunque de modo independiente.

c) Coprecipitación incompatible.

Un catión precipita en mayor extensión que el resto de los cationes, requiriéndose la cristalización para no perder la estequiometria en el polvo de partida. En este caso no es posible proceder al filtrado y el posterior lavado del precipitado, ya que durante el filtrado se puede perder parte del catión no precipitado. No obstante, es posible que aunque uno de los cationes no precipite existan fenómenos de adsorción sobre el precipitado formado por el otro catión, produciéndose de este modo una cierta coprecipitación física, en la cual una sustancia soluble es arrastrada por un precipitado que se genera en el seno de la disolución. En el caso de una precipitación ideal o compatible este efecto es despreciable.

A pesar que en la mayoría de los casos se suelen obtener precipitados de naturaleza compatible o incluso incompatible, la preparación de los polvos precursores por precipitación permite la formación de partículas del orden de 200 – 500 nm, lo cual reduce notablemente las distancias de difusión iónica que se presentan en las reacciones en estado sólido, lo cual se traduce en menores tiempos de reacción o temperaturas inferiores ⁽²¹⁾.

3.7.3. Reacción hidrotermal

El término "síntesis hidrotermal" define la síntesis de fases sólidas usando el H_2O como catalizador y ocasionalmente como un componente de las fases sintetizadas a altas temperaturas (<100 °C) y presiones (unas cuantas atmósferas). También ha





sido definido como el uso de disolventes bajo altas presiones y temperaturas para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales de presión y temperatura.

Existen varios tipos de procesos hidrotermales, la mayoría de ellos se relacionan con la Geociencia, pero los más importantes para la síntesis cerámica son:

- Crecimiento de cristales
- Deshidratación
- Sinterización
- Precipitación hidrólisis hidrotermal
- Cristalización
- Descomposición
- Hidrotermal método electroquímico
- Hidrotermal proceso mecanoquímico
- Hidrotermal + microondas
- Hidrotermal + ultrasonido
- Hidrotermal + ultrasonido + microondas.

Los compuestos fabricados mediante este método tienen por lo regular las siguientes características:

- Tamaño de grano menor a 1µm
- Inexistente o débil aglomeración
- En general cristales de una sola forma (depende de la preparación)
- Buena homogeneidad
- Sinterizables
- Distribución de partículas pequeñas

Para el procesamiento bajo condiciones hidrotermales, se necesita un aparato que incluya una bomba de alta presión y controladores de temperatura o un autoclave. Existen varios tipos de autoclaves para cubrir los diferentes intervalos de P - T y





volúmenes, estos equipos deben de ser seguros y resistentes a la corrosión por largos tiempos de operación con los elementos o compuestos de partida ⁽²²⁾.

3.8. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X fue descubierta en 1912 por Von Laue, su aplicación al estudio de cristales fue debido a que se disponía de un método capaz de proporcionar información sobre el arreglo interno de un cristal.

En 1917 Debye y Scherrer en Alemania y Hull en EUA publicaron sus resultados sobre el desarrollo de un nuevo método de difracción de rayos X conocido como "método de polvos". Se le llamó así por el uso de un espécimen policristalino, el cual puede tener muchas formas físicas pero casi siempre es un polvo.

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones moléculas, átomos) que ocupan posiciones más o menos fijas. Si estas posiciones se repiten en intervalos regulares en todas las direcciones del espacio, se dice que la sustancia es cristalina; pero si la ordenación de posiciones es irregular y a poca distancia, como en los vidrios, se dice que la sustancia es amorfa o vítrea.

Si cada partícula en la estructura de un cristal se representara con un punto elegido de tal forma que conservara todas las mismas relaciones con su entorno particular y con sus respectivas celdas unitarias, el conjunto de puntos formará un arreglo tridimensional regular conocido como red cristalina y las partículas que la constituyen como puntos de red.

Un medio cristalino es esencialmente periódico, ya que además de la repetición regular en todo el espacio, contiene elementos de simetría tales como ejes, planos y centros.

Se conocen 7 formas diferentes de celda unidad, cada una de éstas está caracterizada por su simetría; la cual se expresa en 6 parámetros de red; 3 ángulos y 3 módulos de los vectores unitarios (aristas), Figura 8.







Figura 8. Las siete celdas unidad ⁽²³⁾.

Los rayos x se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración, en el impacto, de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda de los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de 10^{-5} a 10^2 Amstrongs aunque para fines experimentales de 0.5 a 2.5 Amstrongs es suficiente.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los





electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los ánodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X:

- 1. Continuo
- 2. característico

El espectro continuo se denomina así porque su intensidad varía de manera continúa con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal usado como ánodo; posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo al voltaje aplicado, Figura 9.



Figura 9. Espectro continuo y característico ⁽²³⁾.

El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el rearreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de los orbitales más internos, ha sido expulsado. Por ejemplo, la línea K_{α} del espectro característico se debe a una transferencia de un electrón del nivel *L* al nivel *K*. En el espectro característico



de un elemento existen líneas de las series *K*, *L*, *M*, *N*, etc. de acuerdo con las transiciones previstas por las reglas de selección.

En la mayoría de los experimentos de difracción se utilizan las líneas de emisión K_{α} del elemento del ánodo. Para aislar las líneas K_{α} se utilizan filtros. Cuando se tiene un tubo de rayos X de cobre, el elemento filtrante es una lámina de níquel, la cual producirá el efecto de atenuar considerablemente el espectro continuo y las líneas K_{β} del cobre, permitiendo así, solo el paso de las líneas K_{α} . Esto se debe a la atenuación que sufre un haz de rayos X al atravesar la materia. En el caso de las líneas K_{β} , obedece a la selección de un filtro cuyo elemento constituyente posee una arista de absorción de rayos X con una longitud de onda ligeramente mayor a la de la línea K_{β} .

La radiación X siempre es parcialmente absorbida al atravesar la materia y la intensidad del haz de rayos X transmitido estará en relación con el coeficiente de absorción másico de rayos X y al grosor del material que está siendo atravesado.

3.8.1. Geometría de la difracción

Históricamente la difracción de rayos X se ha tratado de dos maneras. La primera se debe a Von Laue quien desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción por cristales en una forma compleja y difícil de aplicar. La segunda basada en la ley de Bragg, la cual es mucho más simple y universalmente usada. En ésta se representa a los cristales construidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el fenómeno de difracción.

La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de los planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase.

La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina *d*, esta condición se expresa por:




$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$

Ecuación conocida como la ley de Bragg, siendo *d* la distancia interplanar, θ el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, Figura 10.



Figura 10. Esquema utilizado para demostrar la ecuación de Bragg.

Experimentalmente la ley de Bragg se puede comprobar haciendo incidir un haz de rayos X monocromático sobre un espécimen policristalino y detectando la radiación difractada sobre una película, en un dispositivo conocido como cámara, que se utiliza en las "técnicas de película". Otra forma de detectar la radiación difractada es utilizando un contador electrónico, tal como un detector proporcional o de centello. Este arreglo instrumental es conocido como "difractómetro".

3.8.2. Difractómetro de polvos

El difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. En el goniómetro se utiliza un portamuestras plano situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el contador.

La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición,





ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs ángulo de difracción, a la que se le denomina difractograma.

El haz de la radiación emitida por la fuente del tubo de rayos X, pasa a través de unas placas paralelas, una rejilla de divergencia e irradia la superficie plana del espécimen. Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg, por los cristalitos con la orientación adecuada, convergen en la rejilla receptora, en el conjunto de placas paralelas y finalmente en el detector ⁽²³⁾.

Los difractogramas obtenidos durante el presente estudio fueron interpretados mediante el método de Hanawalt, usando la base de datos PDF (Powder Difraction File) contenida dentro del programa Match![®], el cual fue utilizado para realizar la identificación de fases cristalinas eficientemente.

3.8.3. Ecuación de Scherrer

La difracción dinámica de un haz de rayos X por un cristal perfecto produce una reflexión con anchura inherente que se denomina anchura de Darwin, en honor al autor que hizo el primer tratamiento dinámico de la difracción. Esta anchura es el resultado del principio de incertidumbre ($\Delta p \Delta x=h$), ya que Δp (cantidad de movimiento) está relacionado con $\Delta \lambda$ (longitud de onda) por la relación De Broglie ($\Delta p=h/\Delta \lambda$). La forma intrínseca debido a la anchura de Darwin se suele representar por una función Lorentziana simétrica.

Además de la anchura inherente de los picos, hay dos efectos que pueden ensanchar los picos de difracción debido a la naturaleza real de las muestras policristalinas. Scherrer fue el primero en destacar que el tamaño de los dominios coherentes de difracción, τ , está de acuerdo a la siguiente ecuación, conocida como la ecuación de Scherrer.

$$\tau = \frac{C\lambda}{B\cos\theta_B}$$







Donde C es una constante que tiene un valor de 0.9. La ecuación de Scherrer se puede utilizar para estimar τ . Sin embargo, τ puede no ser isotrópico, y de hecho puede no serlo, por lo que la ecuación tiene un componente que varía según la reflexión que se estudia B (área/intensidad máxima). Además para obtener el valor de τ hace falta la anchura integral del pico debido al tamaño de los cristalitos, sin embargo, existen diversos efectos instrumentales y otros defectos que ensanchan los máximos de difracción ⁽²⁴⁾. En este trabajo se aplico la ecuación para la reflexión a 31,5 °20.

3.9. Susceptibilidad Magnética

La susceptibilidad magnética se define como la relación entre el magnetismo inducido en una sustancia y la fuerza magnética o la intensidad de campo a la cual es sometida.

En esta técnica se utilizan dos pares de imanes, los que se colocan en los extremos opuestos de una cavidad a fin de colocar el sistema en la balanza. La introducción de la muestra entre los polos de un par de magnetos produce una desviación en el haz lo cual se registra por medio de los fotodiodos. En el sistema se hace pasar una corriente a través de una bobina montada entre los polos produciendo una fuerza de oposición ejercida por la muestra a fin de devolver al sistema al equilibrio en el cual se encontraba antes de ser introducida la muestra. En el equilibrio, la corriente que atraviesa la bobina es proporcional a la fuerza ejercida por la muestra y puede ser medida por una caída de voltaje.

La medida de la susceptibilidad magnética es simple, requiriendo únicamente la colocación de la muestra en un tubo dentro de la balanza y leyendo el voltaje de un voltímetro digital.

Cálculo de la susceptibilidad magnética

1) Susceptibilidad magnética volumétrica, XV







$$\chi_v = \frac{i}{H}$$

Donde *t* es la intensidad del magnetismo producido por una sustancia y H es la intensidad del campo magnético.

2) Susceptibilidad magnética de masa, Xa

$$\chi_g = \frac{X_v}{\delta}$$

Donde δ es la densidad de la sustancia.

Sin embargo es aun más fácil usar el método de Evans resolviendo la siguiente ecuación

$$\chi_g = \frac{C \times l(R - R_o)}{10^9 \times m}$$

Donde χ_g es la susceptibilidad magnética de masa, C es la constante de calibración de la balanza, *l* es la longitud de llenado del tubo por la muestra en cm (para una medición exacta el valor de "l" debe de ser igual a 1.5 cm), m es la masa de muestra en gramos, R la lectura de la muestra en el tubo y R_o la lectura del tubo vacío.

Por otra parte para calcular la susceptibilidad magnética molar se utiliza la siguiente ecuación:

$\chi_m = \chi_g PM$

Donde χ_m es la susceptibilidad magnética molar y **P**M es el peso molecular del compuesto en estudio. Finalmente para calcular el momento magnético efectivo M_{eff} se utiliza la siguiente ecuación:





 $M_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_m T}$

Donde T es la temperatura a la cual fue realizada la medición en grados Kelvin⁽²⁵⁾.

3.10. Resonancia paramagnética de espín (EPR)

La Resonancia Paramagnética del Electrón o del Espín (RPE o en inglés EPR, Electron Paramagnetic Resonance, o SPR, Spin Paramagnétic Resonance) puede ser considerada una extensión del experimento de Steren-Gerlach, quienes mostraron que un átomo con un momento magnético neto puede tomar orientaciones discretas en un campo magnético. Posteriormente, Uhlenbeck y Goudsmit relacionaron el momento magnético con el espín electrónico.





Figura 11. Diagrama de bloques del equipo de resonancia paramagnética de espín⁽²⁶⁾.

La radiación electromagnética puede ser considerada como la suma de campos magnéticos y eléctricos que oscilan mutuamente perpendiculares en la dirección de la propagación. En muchos casos la componente del campo eléctrico es la que interactúa con las moléculas. Para que la absorción de microondas se lleve a cabo, se debe cumplir con dos condiciones:



- 1) La energía de las microondas debe corresponder a la energía de la separación de los niveles de energía en la molécula.
- La componente oscilante del campo eléctrico debe ser capaz de estimular y poner a oscilar el dipolo eléctrico de la molécula.

Similarmente una molécula que contiene dipolos magnéticos puede interaccionar con la componente magnética de la radiación de microondas. Normalmente cuando una molécula es irradiada con microondas, sobre un amplio intervalo de frecuencias, no se encuentran absorciones atribuidas a una interacción magnética. Si, de todos modos, la muestra de interés es colocada en un campo magnético estático, absorciones atribuibles a las transiciones del dipolo magnético pueden ocurrir a una o más frecuencias características.

Por ejemplo, una posible adaptación experimental para la detección de las transiciones dipolares magnéticas es el espectrómetro de microondas para la resonancia del espín. En éste la radiación monocromática de microondas incide sobre la muestra en una celda apropiada y se observan cambios en la intensidad de la radiación transmitida mediante un detector apropiado. La absorción ocurre cuando la energía de un cuanto de la radiación incidente coincide con la energía de separación del nivel de energía.

Los dipolos magnéticos en una molécula son asociados tanto a electrones como a núcleos. Los dipolos magnéticos surgen del momento angular neto electrónico o nuclear.

Los momentos magnéticos atribuidos al electrón surgen del momento angular de espín o del momento angular orbital o de la combinación de éstos. En el 99% de los casos el dipolo magnético se debe al momento angular de espín. La absorción resonante de la radiación en un campo magnético estático es llamada resonancia paramagnética. El término resonancia es apropiado, ya que la separación de los niveles de energía coincide con la energía del cuanto de la radiación monocromática incidente. Las transiciones resonantes entre los niveles de energía





de los dipolos de espines electrónicos son sujetos de estudio en esta espectroscopia (26).

La espectroscopia de resonancia de espín electrónico es una técnica aplicable sólo a sistemas con un momento angular neto, los cuales incluyen:

- 1. Radicales libres en estado sólido, liquido y gaseoso.
- 2. Algunos defectos puntuales (imperfecciones cristalinas localizadas) en sólidos.
- 3. Biradicales (dos radicales que están lo suficientemente alejados, lo que provoca que no interaccionen entre sí).
- 4. Sistemas en estados donde existen dos electrones desapareados).
- 5. Sistemas con tres o más electrones desapareados.
- 6. La mayoría de los iones de metales de transición y tierras raras.

El concepto básico de la técnica de EPR es análogo al de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés), pero en este caso los que son excitados, precesan y tienen tiempos de relajación son los espines electrónicos en vez de los espines de los núcleos atómicos. Debido a que la mayoría de las moléculas estables tienen sus electrones apareados, la técnica de EPR es de uso menor en comparación con la técnica de NMR. Sin embargo, la limitación de la técnica hacia especies paramagnéticas hace que esta técnica sea muy específica, ya que los disolventes químicos o soportes no introducen ninguna interferencia en el espectro de EPR.

Como se sabe, todos los electrones tienen un momento magnético y un número cuántico s=1/2, con sus correspondientes componentes magnéticas m_s =+1/2 y m_s =-1/2. En presencia de un campo magnético externo (B₀), los momentos magnéticos se alinean paralelamente (m_s =-1/2) o antiparalelamente (m_s =+1/2) al campo, cada alineamiento tiene una energía especifica (efecto Zeeman). Los que se alinean paralelamente corresponden al estado de baja energía, y su separación entre el estado de baja y el de alta energía esta dado por ΔE =g_e μ_BB_0 , donde g_e es el factor g del electrón y μ_B es el magnetón de Bohr. Esta ecuación implica que la





división de los niveles de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético, como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. División de los niveles de energía de las componentes magnéticas debido al campo magnético.

Un electrón desapareado puede moverse entre los dos niveles de energía por cualquier radiación electromagnética absorbida o emitida que cumpla la condición de $s = \Delta E = hv = g_e \mu_B B_0$, donde ε es la energía, resultando así la ecuación fundamental de la espectroscopia EPR:

$$hv = g_{g}\mu_{B}B_{0}$$

En principio, el espectro de EPR puede ser generado por un fotón con cualquier frecuencia incidente en la muestra mientras el campo magnético permanezca constante, o viceversa. En la práctica, usualmente la frecuencia es la que se fija. La muestra con un grupo de centros paramagnéticos son expuestos a una frecuencia fija. Al incrementar el campo magnético externo, la brecha entre los estados de energía $m_s=+1/2$ y $m_s=-1/2$ es ampliado hasta que se iguala con la energía de las microondas, representado por una flecha doble en la Figura 12. En





este punto, los electrones desapareados pueden moverse entre sus dos estados de espín. Puesto que no suelen haber más electrones en el estado bajo, debido a la distribución de Maxwell-Boltzmann, hay una absorción neta de energía, y es esta absorción, la que es monitoreada y convertida en un espectro de EPR.

Un ejemplo de cómo la ecuación $hv = g_e \mu_B B_0$ puede ser aplicada, se tiene al considerar el caso de un electrón libre, para el cual tiene $g_e = 2.00023$ y produce un espectro de dos diferentes formas como se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Espectro característico de EPR y su primera derivada.

Para la frecuencia de microondas de 9388.2MHz, la posición de resonancia predicha es un campo magnético cercano a $B_0=hv/g_e\mu_B=0.3350$ tesla=3350 gauss.

Debido a las diferencias de las masas entre el núcleo y los electrones, los momentos magnéticos son substancialmente mayores a la cantidad correspondiente de núcleos, de manera que una frecuencia electromagnética mayor es necesaria para provocar la resonancia del espín de un electrón que con un núcleo, en un campo magnético idéntico.





3.10.1. Distribución de Maxwell-Boltzmann

En la práctica, las muestras de EPR consisten en una gran variedad de especies paramagnéticas, si la población de los radicales esta en equilibrio termodinámico, esta distribución estática es descrita por la ecuación de Maxwell-Boltzmann.

$$\frac{n_{alta}}{n_{baja}} = e^{\left(-\frac{E_{alta} - E_{baja}}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{k\nu}{kT}\right)}$$

Donde n_{alta} es el número de los centros paramagnéticos que ocupan los estados de alta energía, *k* es la constante de Boltzmann y T la temperatura. A 298 K, las frecuencias de microondas de la banda X (v~9.75 GHz) dan como resultado $\frac{m_{alta}}{m_{bala}} = 0.998$, esto quiere decir que la población, de centros paramagnéticos, en

un nivel de mayor energía es menor que en estado de baja energía. Por tanto, la transición de los niveles bajos a los niveles altos de energía son más probables, razón por la cual hay una absorción neta de energía.

La sensibilidad del método de EPR depende de la frecuencia del fotón v de acuerdo a N_{min} (número mínimo de espines detectables).

$$N_{min} = \frac{k_1 V}{Q_0 k_f v^2 P^{1/2}}$$

Donde k_1 es una constante, V es el volumen de la muestra, Q_0 es el factor de calidad de la cavidad de microondas, k_f es el coeficiente de llenado de la cavidad y P es la potencia de microondas en la cavidad del espectrómetro.

3.10.2. Parámetros espectrales

En un sistema real, los electrones se encuentran asociados con uno o más átomos, lo que puede conllevar a que:

 Un electrón desapareado pueda ganar o perder su momento angular, lo cual cambiaria el valor de su factor g, causando que difiera del valor de g_e.





Esto es especialmente importante para sistemas químicos con iones metálicos de transición.

- 2. Si un átomo con un electrón desapareado se asocia con otro con un valor de espín nuclear diferente de cero, se afecta el momento magnético del electrón. Esto nos lleva al fenómeno de acoplamiento hiperfino, análogo al acoplamiento J en RMN, dando lugar a la división de la resonancia EPR en dobletes, tripletes, etc.
- 3. Las interacciones de los electrones desapareados con el ambiente químico influye en la forma de la línea espectral de EPR.
- 4. El factor g y los acoplamientos hiperfinos en un átomo o molécula no puede ser el mismo para todas las orientaciones de los electrones en la presencia de un campo magnético externo. Esta anisotropía depende de la estructura electrónica del átomo o de la molécula, lo cual puede facilitar información sobre el orbital átomico o molecular que contiene el electrón no apareado.

3.10.3. El factor g

El conocimiento del factor g puede dar información de la estructura electrónica de los centros paramagnéticos. Ya que un electrón desapareado responde no solo al campo magnético aplicado B₀, sino también a cualquier campo magnético local debido a moléculas o átomos. El campo efectivo es entonces proporcional a.

$$B_{eff} = B_0(1-\sigma)$$

Donde σ incluye los efectos de los campos locales, y por tanto la condición de resonancia $hv = g_e \mu_e B_{eff}$ es reescrita como:

$$hv = g_e \mu_e B_{eff} = g_e \mu_e B_0 (1 - \sigma)$$

El valor de $g_{\sigma}(1 - \sigma)$ es denotado como g y llamado simplemente como el factor g, por lo cual la ecuación final de resonancia es:





$hv = g\mu_e B_0$

Esta última ecuación es usada para determinar g en los experimentos de EPR mediante la medida de los campos y las frecuencias donde ocurre la resonancia. Si g no es igual a g_e implica que el momento angular del espín del electrón desapareado difiere del valor del momento angular del electrón libre. Ya que el valor del momento magnético del espín es constante (aproximadamente un magnetón de Bohr), entonces el electrón debe ganar o perder su momento angular a través del acoplamiento espín-orbita. Debido a que, si los acoplamientos de espín-orbita se comprenden bien, la magnitud del cambio da información sobre la naturaleza de los orbitales atómicos o moleculares que contienen al electrón desapareado ⁽²⁶⁾.

Por tanto, la técnica de resonancia paramagnética de espín es la que describe la absorción de microondas por iones paramagnéticos en un campo magnético específico o característico. Además el espectro de EPR se obtiene (en nuestro caso) mediante el barrido de un campo magnético externo, y casi siempre se registra en una frecuencia de microondas fija, en el intervalo de 9 – 10GHz, llamada la banda X.

Las muestras que pueden ser analizadas mediante esta técnica son monocristales, soluciones, polvos y soluciones congeladas. Los experimentos son realizados fácilmente a bajas, altas y algunas veces a muy altas temperaturas.

Los iones observados comúnmente mediante está técnica son los de los metales de la primera serie de transición como V⁴⁺, Ti³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Cu^{2+ (27)}.

3.11. Sistema de medición de propiedades magnéticas (MPMS)

El sistema de medida de propiedades magnéticas (Magnetic Property Measurement System, MPMS) es un equipo diseñado principalmente para ser una herramienta de investigación en materia de magnetismo.





La firma magnética de un material refleja su espín intrínseco y su momento orbital angular como en el caso de los materiales conocidos como fuertemente magnéticos, en los cuales la determinación de la curva de magnetización sobre un intervalo de campo magnético aplicado ayuda a establecer su valor comercial para aplicaciones particulares. Mientras que para los otros materiales conocidos regularmente como no magnéticos, una investigación similar revela información acerca de su estructura electrónica, interacciones entre moléculas vecinas o el carácter de transición entre dos fases.

Los componentes principales del MPMS son los siguientes:

- 1. Sistema de control de temperatura. Control en la precisión de la temperatura de la muestra de 2 K a 400 K.
- 2. Sistema de control magnético. Campo magnéticos de cero a 7 y -7 teslas.
- 3. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID).

El MPMS es usado actualmente para experimentos y estudios de materiales específicos que requieran una alta sensibilidad de detección sobre un amplio intervalo de temperaturas con aplicación de campos magnéticos de siete teslas. Está configurado para detectar el momento magnético de una muestra. El principal uso es para caracterizar materiales superconductores.

El MPMS tiene tres modos diferentes de operación del magneto:

- 1. No-rebase
- 2. Oscilante
- 3. Histéresis

En el modo de operación de no-rebase el campo magnético cambia monótonamente del campo inicial al campo deseado. En el modo oscilante el campo magnético cambia de valor alternativamente con una amplitud de rebase y de no rebase que decrece en cada ciclo. El propósito del modo oscilante es minimizar la cantidad del flujo magnético resultante característico de un cambio de





campo en cualquier magneto superconductor, por lo que este modo de operación no debe de ser usado con muestras que exhiban un comportamiento magnético irreversible. En el caso del modo de histéresis es útil para realizar medidas rápidas de magnetización en función del campo magnético (ciclos de histéresis). Sin embargo, esto solo puede proveer de buenos resultados cuando la muestra posee momentos de 10⁻⁵ emu (unidades electromagnéticas) o mayores, en este modo el interruptor de corriente persistente permanece encendido todo el tiempo, el magneto no se encuentra en el modo persistente y la corriente es una parte constante del circuito magnético.

La cavidad de la muestra está hecha de un tubo de 9 mm de diámetro interno, que se mantiene a una presión baja con gas helio. En la parte superior de la cavidad de la muestra se encuentra una cámara de aire para evacuarla y purgarla con helio limpio. La parte inferior de la cavidad esta revestida con cobre para proporcionar una región de alta uniformidad térmica, esto lo monitorean dos termómetros uno mide la temperatura de la muestra mientras que el segundo suministra el control de la temperatura.

La muestra se monta en un soporte al final de una barra rígida la cual posee un tipo especial de doble sello (sello de labio), este diseño permite que la barra actúe como un mecanismo de transmisión de la muestra hacia la cámara.

Con el fin de aplicar campos magnéticos mayores a 2 Teslas el MPMS utiliza un magneto superconductor, lo que causa efectuar numerosas consideraciones durante su uso, por ejemplo; después que el campo magnético se cambia éste decae logarítmicamente en función del tiempo.

Otra consideración importante es el campo remanente, después que el campo es colocado en el campo cero algo del campo magnético queda atrapado en el magneto. Este campo residual es pequeño (de 1 a 2 Oe) en comparación con el máximo campo alcanzable (10000, 55000 o 70000 Oe), por lo que el equipo posee diversos mecanismos que reducen el campo remanente a cero, uno de estos es utilizar el modo de campo oscilante.





El MPMS puede medir momentos magnéticos con un intervalo de sensibilidad cercana a 10⁻⁸ emu a 2 emu usando una configuración estándar mientras que si se extiende el intervalo puede medir hasta 300 emu ⁽²⁸⁾.

3.12. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta técnica microscopía se utilizan haces de electrones, en lugar de radiación visible como en el caso del microscopio óptico. De acuerdo a la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Por lo que, estos microscopios tienen grandes aumentos y un elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del microscopio óptico. Existen dos tipos de microscopia electrónica, la de transmisión y la de reflexión.

La microscopia electrónica de barrido (MEB), es una microscopia electrónica de reflexión y es una de las herramientas de investigación más importantes en la actualidad. La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz que es retrodispersado se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar al monitor de la TV). La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la muestra. Los componentes del microscopio electrónico de barrido se ilustran en la Figura 14. La superficie de la muestra debe ser estrictamente conductora, ya sea que esté o no pulida, así como que esté o no atacada, por lo cual algunas muestras se deben de dorar tal como los materiales dieléctricos. Es posible lograr aumentos en el intervalo de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo ⁽²⁹⁾.







Figura 14. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido puede, en principio, utilizar para formar una imagen cualquier tipo de emisión secundaria susceptible de medición.

La señal más utilizada es la que proviene de las emisiones secundarias, Figura 15; en particular, los rayos X los cuales se utilizan para el análisis químico elemental de la muestra, ya que son característicos para cada elemento constituyente de una muestra ⁽²⁹⁾.







Figura 15. Diferentes tipos de emisiones secundarias provocadas por el haz incidente de electrones ⁽³⁰⁾.

3.12.1. Microanálisis en microscopia electrónica

La emisión de rayos X característicos cuando un haz de electrones incide sobre una muestra permite un buen análisis de muestras muy pequeñas o el estudio de aéreas muy pequeñas en muestras grandes, esto ha dado lugar a que el análisis en microscopia electrónica sea una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos.

En un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir realizar un análisis cualitativo. Mientras que la medida de los fotones de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo.

Para analizar una muestra se debe elegir entre dos métodos diferentes:

- a) Medida de la longitud de onda de los rayos X, con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica.
- b) Medida de la energía de los rayos X característicos, con un espectrómetro de dispersión de energías (Energy Dispersive Analysis, EDS). Este tipo de medición, aunque menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado ⁽²⁹⁾.





4. Metodología Experimental

Para llevar a cabo la síntesis de los óxidos complejos a base de plomo con estructura tipo perovskita Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃, Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ y Pb(Fe_{0.77}W_{0.33})O₃, en la presente tesis se realizó una selección de metodologías de síntesis descrita en la literatura (1965 – 2009), y se eligieron aquellas metodologías que cumplieran con los siguientes requisitos: químicamente posibles, susceptibles de altos rendimientos (aunque en los artículos rara vez lo citan), procedimientos atractivos, ecológicamente óptimos; se enfatiza esto porque anteriormente estos óxidos se sintetizaban mediante el método cerámico, ocasionando así la liberación del óxido de plomo a la atmosfera si no se controla la temperatura. Finalmente se verificó que las metodologías seleccionadas también fueran compatibles con la infraestructura del Laboratorio. En los siguientes apartados se describe cada uno de los métodos seguidos, su implementación, su modificación y algunas innovaciones.

Las metodologías seleccionadas para la síntesis de estos compuestos fueron: reacción química en estado sólido usando precursores para obtener la fase perovskita a temperaturas ecológicamente permitidas, reacción hidrotermal, reacción mecanoquímica y reacción por coprecipitación. En el trabajo experimental se utilizaron los siguientes equipos, instrumentos y reactivos:

- > Morteros de ágata
- > Espátulas de acero inoxidable
- Parrillas de agitación y calentamiento Cimarec 2 Thermolyne, Ceramag Midi IKA WORKS USA.
- Prensa Osyma
- > Crisoles de alta alúmina Sigma-Aldrich
- Vasos de precipitados de Teflón Nalge Nunc International 1510-0250, teflón PFA.
- Vidrio de reloj de Teflón
- > Estufa Precision GCA corporation





- > Mufla Lindberg Unit of General Signal GS.
- > Mufla Hevi Duty.
- > Mufla Furnace 47900 Barnstead Thermolyne.
- > Mufla Lindeberg-Sola Basic.
- > Balanza analítica Oertling Na 164
- Balanza de susceptibilidad Magnética JM. Johnson Matthey Catalytic System Division Equipment.
- Molino de Dado Herzog
- Difractómetro Bruker D8 Advance AXS, detector de RX ojo de lince (60 detectores).
- Difractómetro Siemens D5000
- Microscopio Electrónico de Barrido Leica Cambridge con detector EDS y WDX para análisis químico.
- > Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5300.
- Sistema de medición de propiedades magnéticas MPMS-S5 Quantum Design SQUID
- Espectrómetro EPR JEOL JES-RES 3X

Hidróxido de amonio J. T. Baker 28 - 30%

Peróxido de hidrógeno J. T Baker 30%.

Ácido nítrico J. T. Baker 64.5%

Ácido fluorhídrico Mallinckrodt 48%

Ácido clorhídrico J. T. Baker 36.5 – 38%.

La Difracción de Rayos X (DRX) se usó para verificar la pureza de los reactivos así como el polimorfo presente tanto en los reactivos como en los productos durante el transcurso de la síntesis. A continuación se muestran los resultados del análisis por difracción de rayos X realizado con el programa Match!, usando las bases de datos del Archivo de Patrones de Difracción PDF-2 (Powder Diffraction





File) y la de la Unión Internacional de Cristalografía IUCr (International Union of Crystollography).

Durante el presente estudio se utilizaron dos equipos diferentes de difracción de rayos X, el difractómetro Siemens D5000 y el D8 Advance AXS con un detector ojo de lince, con fuente de radiación de una lámpara de cobre K_{α} con una longitud de onda $\lambda = 1.5418$ Å, las medidas se realizaron generalmente de 5 – 80 °20, los

tiempos manejados fueron de 15 y 18 minutos por muestra.

La confirmación de la pureza de los reactivos $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , KOH y PbCO_3, se muestran en las Figuras 16 a 23. El Nitrato de plomo Mallinckrodt 99.882% se identifico con el patrón PDF 36-1462, Figura 16.



Figura 16. Difractograma del nitrato de plomo y su comparación con el correspondiente patrón de difracción.

Nitrato de hierro Merck 99.6465% se identifico con el patrón PDF 70-0406, Figura 17.







Figura 17. Difractograma del nitrato de hierro comparado con su patrón de difracción correspondiente.

Óxido de hierro Alfa Aesar 99.9995% se identifico con el patrón PDF 84-0307, Figura 18.



Figura 18. Difractograma del oxido de hierro comparado con el patrón de difracción de rayos X al cual corresponde.

Óxido de niobio Aldrich Chemical Company 99.9%. En este caso el óxido comercial tiene la etiqueta de Nb₂O₅ con un peso molecular 265.81 g/mol y con estos datos se realizaron los cálculos para todas las síntesis llevadas a cabo con niobio. Al realizar la caracterización de este óxido se encontró que corresponde al patrón PDF 71-0336, Figura 19, cuya fórmula es Nb_{16.8}O₄₂. Al dividir esta fórmula entre 8.4 da como resultado la fórmula simple Nb₂O₅. El óxido de niobio posee la característica de estar formado por composiciones de sistemas binarios de NbO_{2.5} y NbO_{2.42} donde los planos de estos sistemas se interceptan dividiendo al material en columnas. Las columnas, en proyección, se asemejan a bloques rectangulares y por tanto el nombre para ese tipo de materiales es estructuras de bloques.







Figura 19. Difractograma del óxido de niobio comparado con su patrón de difracción al que corresponde.

En el caso del óxido de tantalio, se utilizaron 3 marcas comerciales distintas Sigma 99.9%, Ventron 99.99%, Alfa Aesar 99.85% y todos los óxidos corresponden con el patrón PDF 25-0922, Figura 20.



Figura 20. Difractograma del óxido de tantalio comparado con el patrón de difracción de rayos X correspondiente.

El óxido de tungsteno Sigma-Aldrich 99% se identifico con el patrón PDF 72-1465, Figura 21.



Figura 21. Difractograma del óxido de tungsteno comparado con su correspondiente patrón de difracción.

Hidróxido de potasio JVC 85% PDF 77-1221, J. T. Baker 87.9% PDF 77-1221, Sigma-Aldrich >90% PDF 77-1221. En este caso se encontró que para las tres marcas comerciales correspondía el mismo patrón de difracción del KOH hidratado, Figura 22.







Figura 22. Difractograma del hidróxido de potasio comparado con su correspondiente patrón de difracción.

El carbonato de plomo PbCO₃ Sigma-Alcrich 99.98% corresponde al patrón PDF 47-1734 y presenta impurezas de hidrocerusita PDF 13-0131, Figura 23.







Figura 23. Difractograma del reactivo PbCO₃ comparado con su correspondiente patrón de difracción.

4.1. Síntesis de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ [PFN]

4.1.1. Método PFN-1

En este método se propuso una metodología totalmente nueva en la cual se realiza una reacción por calentamiento con reflujo de una base fuerte, seguida de un tratamiento térmico en muflas de alta temperatura. El procedimiento se detalla a continuación:

- Se pesa Nb₂O₅, y se coloca en un matraz bola con 2 bocas de 50 mL, se agregan 10 mL de KOH 1M, el matraz se tapa y se deja la mezcla en agitación por 24 horas.
- 2. Se agregan los nitratos de hierro y plomo en cantidades estequiométricas, para el nitrato de hierro y el óxido de niobio la relación molar es 1:1,





mientras que para el nitrato de plomo y el óxido de niobio la relación molar es de 2:1.

 La mezcla se pone en un sistema de calentamiento con reflujo como se muestra en la imagen 15, se ajusta el pH entre 10 - 11 con KOH, se deja en agitación a 100 °C por 6 horas.



Figura 24. Sistema de reflujo utilizado para el primer método de síntesis de PFN.

 Al finalizar el tratamiento térmico se filtra el precipitado y se seca a 80 ℃ 12 horas.

$$\frac{1}{4}Nb_2O_5 + 2KOH_{(ac)} + Pb(NO_3)_2 + \frac{1}{2}Fe(NO_3)_39H_2O \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$$

Se ensayaron 3 procedimientos diferentes iguales a éste variando la base utilizada, los tiempos de reacción, la temperatura y el tratamiento térmico final, sin embargo, los difractogramas obtenidos no presentan la fase perovskita o presentan una mezcla de fases que la incluyen pero en pequeñas proporciones.

Nota: Se ha de mencionar que el pH en el cual se precipita el sólido de interés es el ideal para obtener el 99.9 % de precipitación de los complejos hidróxido de plomo y de hierro, para llegar a esta afirmación se realizo un estudio de las constantes de formación de cada metal e ion tratado en la presente tesis.





4.1.2. Método PFN-2

Para la siguiente síntesis se combinaron los métodos de Jianlang et al. ⁽⁵⁾ y Yoshikawa et al. ⁽⁶⁾ los cuales se basan en una síntesis por coprecipitación con ácidos y bases fuertes además de agentes oxidantes fuertes.

- Se pesa Nb₂O₅ y KOH en una proporción molar 1:2 respectivamente, se mezclan bajo lámpara de IR en un mortero de ágata.
- Se calcina la mezcla 2h a 360 °C para formar el compuesto KNbO₃; al finalizar el calentamiento el KNbO₃ se disuelve en agua destilada.

$$\frac{1}{2}Nb_2O_5 + KOH \xrightarrow{\Delta} KNbO_3 + \frac{1}{2}H_2O\uparrow$$

3) Posteriormente se agrega ácido nítrico, para precipitar el acido niobico (oxo hidróxido de niobio), y 5 moles de ácido oxálico por cada mol de niobio para formar el oxalato de niobio Nb(HC₂O₄)₅*nH₂O, el cual es soluble.

$$KNbO_3 + HNO_{3(ac)} + 5C_2H_2O_4 \rightarrow Nb(HC_2O_4)_5nH_2O_{(ac)}$$

 Se hidroliza la solución con NH₄OH 0.1M para eliminar los iones oxalato, se centrifuga a 3000 rpm por 10 minutos y se lava el sólido resultante con un poco de agua destilada.

$$Nb(HC_2O_4)_5 nH_2O_{(ac)} + NH_4OH_{(ac)} \rightarrow Nb_2O_5 nH_2O_{(ac)} + 5C_2H_2O_{4(ac)}$$

- 5) El sólido se dispersa en una solución de ácido nítrico 0.1M y peróxido de hidrógeno en una proporción 1:10 mol con respectó al Nb.
- 6) Esta solución se deja en agitación constante toda la noche hasta obtener una solución amarilla transparente, lo que indica la formación parcial del peroxo-orto-ácidos HNbO₄ ⁽³¹⁾ el cual es el precursor principal de la reacción.

$$Nb_{2}O_{5}nH_{2}O_{(ac)} + HNO_{3}_{(ac)} + H_{2}O_{2}_{(ac)} \xrightarrow{Agitación} HNbO_{4}_{(ac)}$$



- 7) Este precursor se mezcla con una solución de nitratos de plomo y de hierro, 1:0.5 mol, con peróxido de hidrogeno; se ajusta el pH entre 10.2 y 11 con NH₄OH, se deja en agitación 24h.
- 8) El precipitado resultante se centrifuga a 3000 rpm por 10 minutos, se seca a 100 °C en la estufa por 12 horas y finalmente se calcina a 2 h para cada una de las siguientes temperaturas: 360, 450, 600 y 800 °C.

$$\frac{1}{2}HNbO_{4}_{(ac)} + Pb(NO_{3})_{2} + \frac{1}{2}Fe(NO_{3})_{3}9H_{2}O \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_{3}$$

Se realizaron 4 experimentos análogos a este variando, el tiempo y la temperatura para el precursor de niobio, el tiempo de agitación, el precursor de niobio y la temperatura, no obstante estas metodologías no revelaron buenos resultados (no se obtiene la fase perovskita).

4.1.3. Método PFN-3

Síntesis propuesta modificando las metodologías de Jianlang et al. ⁽⁵⁾ y Yoshikawa et al. ⁽⁶⁾, descritas anteriormente, debido a que el precursor de niobio utilizado nunca se disolvió, se propone un tipo de síntesis en para formar otro complejo soluble con lo cual se busca disolver la mayor parte del compuesto de niobio.

- Se pesa Nb₂O₅ y KOH en una proporción molar 1:2 respectivamente, se mezclan bajo lámpara de IR en un mortero de ágata.
- 2) Se calcina la mezcla por 2h a 360 °C para formar el precursor de niobio, al finalizar el calentamiento el compuesto formado se suspende en agua destilada.

$$\frac{1}{2}Nb_2O_5 + KOH \xrightarrow{\Delta} KNbO_3 + \frac{1}{2}H_2O \uparrow$$

 Posteriormente se agrega ácido nítrico y ácido oxálico para formar el oxalato de niobio Nb(HC₂O₄)₅*nH₂O.

$$KNbO_3 + HNO_{3(ac)} + 5C_2H_2O_4 \rightarrow Nb(HC_2O_4)_5nH_2O_{(ac)} + KNO_{3(ac)}$$



4) A esta suspensión se le agrega H₂O₂ y se deja en agitación constante toda la noche hasta obtener una solución amarilla con un poco de sólido, lo que indica la formación parcial del peroxo-orto-ácidos HNbO₄ ⁽³¹⁾ el cual es el precursor final de la reacción.

$$Nb(HC_2O_4)_5 nH_2O_{(ac)} + H_2O_{2(ac)} \xrightarrow{Agitación} HNbO_{4(ac)} + 5C_2H_2O_{4(ac)}$$

- 5) Este precursor se mezcla con una solución de nitratos de plomo y de hierro, adicionado peróxido de hidrógeno en una proporción 2.5:1 mol con respecto al Nb, se ajusta el pH entre 10.2 y 11 con NH₄OH y se deja en agitación 2 h.
- 6) El precipitado resultante se centrifuga a 3000 rpm por 5 minutos, se seca en la estufa toda la noche y finalmente se calcina a 2 h para cada una de las siguientes temperaturas: 450, 600, 700 y 850 ℃.
- 7) Todos los productos obtenidos durante la síntesis se envían a DRX.

$$\frac{1}{2}HNbO_{4}_{(ac)} + Pb(NO_{3})_{2} + \frac{1}{2}Fe(NO_{3})_{3}9H_{2}O \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_{3}$$

El presente método es el único mediante el cual se logra la obtención del compuesto PFN puro.

4.1.4. Método PFN-4

El KNbO₃ es un óxido ferroeléctrico de gran interés tecnológico ⁽¹⁵⁾. En esta metodología se busca sintetizarlo como precursor de niobio, el cual será utilizado para la síntesis de PFN mediante una reacción de coprecipitación.

Para la síntesis de KNbO₃ se siguió el método de Wang et al. $^{(15)}$, el cual se modificó para evitar el uso de autoclave como se describe a continuación.

 Se prepara una disolución 15M de KOH en un vaso de teflón al cual se le agrega 0.02 mol de óxido de niobio, se tapa el vaso con un vidrio de reloj de teflón.





 Esta solución se lleva a un tratamiento térmico de 185 ℃ por 5.5 horas para obtener el KNbO₃, se deja enfriar dentro de la estufa.

$$\frac{1}{2}Nb_2O_5 + KOH_{(ac)} \stackrel{\Delta}{\rightarrow} KNbO_3 + H_2O\uparrow$$

- Se lava el sólido obtenido con agua destilada hasta que el pH sea neutro, recuperando el sólido por centrifugación a 3000 rpm por 10 minutos.
- El sólido se seca usando vacio por 48 horas. A partir del siguiente paso se inicia la síntesis de PFN.
- El KNbO₃ se disuelve en una disolución de HNO₃ 0.1M y peróxido de hidrógeno en exceso, esta disolución se deja en agitación por una semana.

$$KNbO_{3} + HNO_{3(ac)} + H_2O_{2(ac)} \xrightarrow{Agitación} HNbO_{4(ac)} + KNO_{3(ac)}$$

- 6) Después de una semana de agitación continua la disolución se vuelve amarillenta cristalina, se agregan los nitratos de plomo y de hierro, se deja en agitación 12 horas.
- Se cambia el pH entre 10 y 11 con NH₄OH, para precipitar los oxo hidróxidos de hierro, plomo y niobio.
- 8) El sólido se recupera por centrifugación y se seca mediante el uso de la estufa a 80 ℃ por 12 horas.
- 9) Se calcina el sólido a 750 °C por 2 semanas.

$$\frac{1}{2}HNbO_{4}_{(ac)} + Pb(NO_{3})_{2} + \frac{1}{2}Fe(NO_{3})_{3}9H_{2}O \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_{3}$$

En los dos últimos métodos, PFN-3 y PFN-4 se observaron buenos resultados





4.2. Síntesis de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ [PFT]

4.2.1. Método PFT-1

La primer metodología está basada en los artículos de Kulawik et al. ⁽⁸⁾ y Choudhury et al. ⁽⁹⁾, los autores obtienen un precursor de wolframita FeTaO₄, el cual recibe este nombre del mineral Wolframita (Fe,Mn)WO₄ de fórmula general ABO₄ ⁽³¹⁾. Este precursor facilita la obtención de la fase perovskita al mezclarse con el óxido de plomo, sin embargo, en el presente estudio se utiliza el nitrato de plomo (II) como fuente de Pb²⁺ en una reacción en estado sólido, este precursor fue sintetizado a 1100 °C por 24 horas en vez de los 1000 °C por 4 horas que describe el artículo de Kulawik ya obtenido se uso para la presente metodología; además también se variaron los tratamientos térmicos así como los tiempos de reacción para la obtención del compuesto PFT.

- Se mezclan y se muelen el óxido de tantalio y óxido de hierro en una relación molar 1:1 en acetona, para facilitar la molienda y la difusión entre los dos óxidos.
- Se deja secar la mezcla para calcinarla a 1100 ℃ por 24 horas para obtener el precursor de wolframita, FeTaO₄.

$$Ta_2O_5 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} FeTaO_4$$

 3) El FeTaO₄ se mezcla en una relación molar ½:1 con Pb(NO₃)₂ y se calcina a 850 °C por 12 h.

$$\frac{1}{2}FeTaO_4 + Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3 + 2NO_2 \uparrow$$

4.2.2. Método PFT-2

En este método la vía de obtención del compuesto PFT es mediante una reacción mecanoquímica, la cual fue seguida de un tratamiento térmico, sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios ya que los productos sintetizados no





presentan la fase perovskita pura. Aun cuando inicialmente se sigue el método de Kulawik et al ⁽⁸⁾.

- 1. Se pesa óxido de tantalio y óxido de hierro en una relación molar 1:1 para molerse en un mortero de ágata con acetona.
- 2. Después de secar la mezcla se calcina a $1100 \,^{\circ}$ por 24 horas.

$$Ta_2O_5 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} FeTaO_4$$

- 3. El sólido obtenido es mezclado con carbonato de plomo empleando un molino de dado, se muele por 6 horas en ciclos de 15 minutos.
- 4. El sólido obtenido es tratado térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos.

$$\frac{1}{2} FeTaO_4 + Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{Moler, \Delta} Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3 + 2NO_2 \uparrow$$

4.2.3. Método PFT-3

El siguiente método es totalmente propuesto y es análogo al seguido para PFN, (descrito en el cuarto método PFN-4), se realizó con el fin de disminuir las temperaturas de obtención de los productos de interés, así como para obtener otro compuesto ferroeléctrico el cual también presenta la estructura cristalina tipo perovskita, KTaO₃.

La síntesis del precursor de la reacción KTaO₃ se describe a continuación.

- Se prepara 100 mL de una disolución 10.8M de KOH en un vaso de teflón a la cual se le agrega 0.2mol de óxido de tantalio, se tapa el vaso con un vidrio de reloj de teflón.
- Esta solución se lleva a una estufa a 185 ℃ por 5 horas para obtener el KTaO₃, se deja enfriar dentro de la estufa.
- 3. Se agrega 100 mL de agua destilada, posteriormente se neutraliza toda la solución con HCl concentrado.



- 4. El sólido es lavado con agua destilada y recuperado por centrifugación hasta la eliminación de iones cloruro verificando con nitrato de plata 0.12 M.
- 5. El sólido es seca usando vacío por 48 horas. A partir del siguiente paso se inicia la síntesis del producto PFT.

$$\frac{1}{2}Ta_2O_5 + KOH_{(ac)} \xrightarrow{\Delta} KTaO_3 + \frac{1}{2}H_2O\uparrow$$

 El KTaO₃ se disuelve parcialmente en una disolución 0.1M de ácido nítrico con 100 mL de H₂O₂, la disolución permanece en agitación constante por 1 semana.

$$KTaO_3 + HNO_{3(ac)} + H_2O_{2(ac)} \xrightarrow{Agitación} HTaO_{4(ac)} + KNO_{3(ac)}$$

- 7. La disolución se vuelve blanquizca después de la semana en agitación continua.
- 8. Se adiciona a esta disolución, con cuidado y lentamente, los nitratos de plomo y de hierro.
- El pH de la disolución se fija en 11 usando hidróxido de amonio concentrado, posteriormente se centrifuga y se seca usando vacío por 48 horas.
- 10.El polvo resultante se calcina a 750 °C por 2 semanas.

$$\frac{1}{2}HTaO_{4}_{(ac)} + Pb(NO_{3})_{2} + \frac{1}{2}Fe(NO_{3})_{3}9H_{2}O \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_{3}$$

4.3. Síntesis de Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ [PFW]

4.3.1. Método PFW-1

El primer procedimiento para la síntesis del compuesto PFW es mediante una reacción en estado sólido siguiendo la metodología del artículo de Zhou et al. ⁽¹¹⁾, para esto se sintetiza el precursor de columbita llamado así por la fórmula general AB_2O_6 del mineral (Fe,Mn)(NbTa)₂O₆ el cual es de color negro ⁽³¹⁾, posteriormente





el precursor sintetizado se mezcla con PbO, el cual fue sustituido con $Pb(NO_3)_2$, para finalmente calcinarlo nuevamente para la obtención del producto puro.

- 1) Se muelen Fe_2O_3 y WO_3 en una relación molar 1:1 en acetona.
- Se deja secar la mezcla para calcinarla a 1000 °C por 2 horas para obtener el precursor de columbita, Fe₂WO₆.

$$Fe_2O_3 + WO_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2WO_6$$

3) El Fe₂WO₆ se mezcla en una relación molar 1/3:1 con Pb(NO₃)₂ y se calcina consecutivamente por 2 horas a 470 °C, 550 °C, 660 °C, 770 °C, 800 °C, 870 °C y 890 °C por 2 horas para cada temperatura.

$$\frac{1}{3}Fe_2WO_6 + Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3 + 2NO_2 \uparrow$$

4.3.2. Método PFW-2

En esta metodología se propone buscar la obtención de la fase perovskita a una temperatura más baja que en el método cerámico descrito anteriormente. Esto a través de una reacción por coprecipitación, para favorecer la formación de cristales más pequeños que en el método anterior.

1. Se dispersa WO₃ en 400 ml de agua destilada con 10 mL de HF concentrado, se mantuvo en agitación constante por 4 días.

$$WO_3 + 6HF_{(ac)} \xrightarrow{Agitación} WF_6$$

- 2. Se agregaron en proporciones estequiométricas los nitratos de hierro y plomo, la mezcla se deja en agitación por 24 horas.
- Se agregaron lentejas de KOH para fijar el pH 11, se dejó en agitación 6 días.
- El sólido se lavó con NH₄OH, para su posterior recuperación por centrifugación.


5. El sólido se secó en la estufa a 80 ℃ por 12 horas, posteriormente el sólido se calcina a 700 ℃ por 60 horas.

$$WF_{6} + Pb(NO_{3})_{2} + Fe(NO_{3})_{3}9H_{2}O + KOH_{(ac)} \xrightarrow{\Delta} Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_{3}$$

4.4. Caracterización de los productos principales

Para la caracterización de los productos por las diferentes técnicas se eligieron las muestras que presentaron el mayor grado de pureza.

La caracterización magnética de las muestras de PFN. PFT y PFW se realizó mediante la Resonancia Paramagnética Electrónica (Electronic Paramagnetic Resonance, EPR), JEOL JES-RES 3X spectrometer, este equipo opera en la banda X (8.8 - 9 GHz) con 1000 kHz de modulación en el campo magnético aplicado (H_{dc}), el campo magnético aplicado se puede variar de 5000 G – 5000 G, estas medidas se realizaron a dos diferente temperaturas, a temperatura ambiente 300K y 77K.

También se realizaron medidas de susceptibilidad magnética realizadas a temperatura ambiente y en la misma balanza.

Además se hicieron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado en un equipo de MPMS, Quantum Design SQUID MPMS a dos temperaturas para cada muestra, 77 K y 200 K, el campo magnético aplicado, este se vario de – 10000 Oe a 10000 Oe, para la obtención de los ciclos de histéresis de los compuestos PFN, PFT y PFW.

De igual forma, se observaron las muestras en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge y JEOL JSM-5300, para la obtención de las microfotografías haciendo aumentos a 5000, 10000 y 20000 aumentos. El análisis elemental se realizó por dispersión de energías (EDS).





5. Resultados y Discusión

En el presente capitulo se exponen los resultados de mejor calidad.

Todos los difractogramas obtenidos durante el proceso experimental, usando el programa Match![®] para comprobar así la fase cristalina y la pureza de la misma.

5.1. Síntesis de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

5.1.1. Método PFN-3

5.1.1.1. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

En la siguiente metodología el primer paso es la obtención del precursor de niobio a partir de hidróxido de potasio y óxido de niobio. El difractograma obtenido siguiendo esta metodología se muestra en la Figura 25, este difractograma se comparó con su correspondiente patrón de difracción del KNbO₃.



Figura 25. Difractograma de la muestra tomada del primer paso de síntesis, comparado con el patrón de difracción del KNbO₃ y su correspondiente análisis usando Match![®]

En la Figura 25 se presentan los resultados obtenidos siguiendo el método de Yoshikawa et al. ⁽⁶⁾, claramente se observa la obtención de una mezcla de Nb_{16.8}O₄₂ y K₄Nb₆O₁₇ pero no la presencia del KNbO₃; a pesar de esto, se siguió con el método, ya que en el artículo nunca muestra el difractograma de su producto ni especifican la fórmula del mismo.

El producto resultante de esta reacción se dispersa en una disolución de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, como lo menciona el artículo de Jianlang et al.⁽⁵⁾, posteriormente se le adicionan los nitratos de plomo y de hierro; finalmente se precipita y se le dan los tratamientos térmicos anotados en la Figura 26.



Figura 26. Seguimiento de la síntesis de PFN variando la temperatura, haciendo su comparación con el patrón de difracción del compuesto deseado y el análisis de las diferentes fases encontradas.

En la Figura 26 se puede apreciar como la muestra tomada del precipitado de la reacción (difractograma morado) muestra algunos máximos de difracción correspondiente al óxido de niobio y al óxido de plomo. Mientras que el difractograma obtenido mediante el tratamiento térmico a 600 °C por 2 horas muestra los mismos óxidos de plomo y de niobio anteriormente señalados; además de la formación de otro compuesto (Pb₂FeNbO₆) con una fórmula química doble a la que se desea sintetizar. No obstante a 700 °C este compuesto es más abundante que los otros óxidos. Finalmente el compuesto puro se puede observar en el difractograma de la muestra PFN-2F, color rojo; sin embargo, no es clara la





correspondencia con el PDF 32-0522, por lo cual se realizó la comparación individual de este difractograma con el patrón mostrado en la Figura 27.



Figura 27. Difractograma de la muestra PFN-2F comparado con el patrón de difracción del compuesto Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃. Se observa que este compuesto se obtiene puro a 850 C/2 h.

En la Figura 27 se muestra la correspondencia con la fase perovskita del compuesto PFN, el cual es obtenido mediante el tratamiento térmico a 850 °C por 2 horas.

5.1.1.2. Estudios por EPR de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

El producto final de la reacción es etiquetado como PFN-2F y tiene un rendimiento de 97.23%. Esta muestra fue caracterizada mediante la técnica de EPR, haciendo diversas medidas, en la primera se varió la potencia de las microondas a 1 mW, 2 mW y 5 mW a temperatura ambiente, Figura 28.





Figura 28. Espectro de la derivada de la potencia de absorción de microondas en función del campo magnético aplicado para la muestra PFN-2F a 300 K variando la potencia de las microondas de 1 mW a 5 mW.

En la Figura 28 se aprecia la resonancia característica del centro paramagnético de hierro (III) ~3500 G, el cual aumenta de intensidad conforme aumenta la radiación de microondas, ya que esta técnica mide principalmente la absorción de las microondas, de la misma manera que la técnica de resonancia magnética nuclear, los centros paramagnéticos absorben esta energía lo que promueve la precesión de los espines por un mayor tiempo permitiendo así el aumento de la respuesta resonante. Mientras que en el siguiente experimento se realizaron medidas a 77 K variando la potencia de las microondas a 1 mW y 5 mW, estas medidas se presentan en la Figura 29.





Figura 29. Espectro de EPR para la muestra de PFN a 77 K a 1 mW y a 5 mW de potencia de microondas.

Para este experimento se usó una temperatura más baja de 77 K para reducir el movimiento del espín de los centros paramagnéticos del Fe³⁺ debido a la temperatura. En la Figura 29 se observa una resonancia adicional a la del Fe³⁺ a un campo más bajo (~1700 Gauss), la cual se cree que se debe al canteo de los espines del hierro ya que se presenta la resonancia por debajo de la temperatura de Néel, por debajo de esta temperatura el material debería ordenarse antiferromagnéticamente, sin embargo, se presenta una respuesta lo que da lugar a la idea de la presencia de un canteo de espín.

Por otra parte se realizaron medidas cercanas al cero magnético haciendo un acercamiento en estas zonas a temperatura ambiente, Figura 30.

71









Figura 30. Mediciones de EPR para la muestra PFN-2F a 300 K con un acercamiento en el intervalo de -1000 a 1000 Gauss del campo magnético aplicado.

En estas gráficas es clara la formación de un ciclo de histéresis, la cual se cree que se debe a la magnetización espontánea de la muestra debido a los centros





paramagnéticos del Fe³⁺, ha de mencionarse que esta respuesta no se ha detectado anteriormente, ya que existen artículos en los cuales también se caracteriza este producto por EPR y no se observa ningún ciclo de histéresis ^(32 – 34). Esta muestra posee un débil ferromagnetismo y la señal a campo bajo depende del tipo de síntesis empleado en este trabajo y es diferente a los encontrados en la literatura. Estas mismas medidas se realizaron a 77 K obteniéndose los siguientes espectros, Figura 31.







Figura 31. Mediciones de EPR para la muestra PFN-2F a 77K con un acercamiento en el intervalo de -1000 a 1000 Gauss del campo magnético aplicado.

En estas medidas la señal de EPR se sigue apreciando, sin embargo hay que hacer notar que se está midiendo por debajo de su temperatura de Néel (145 K), a esta temperatura el compuesto debería comportarse como un material antiferromagnético, por lo tanto se afirma que la señal se debe al canteo del espín del hierro y por consiguiente que el compuesto se ordena ferromagnéticamente.



5.1.1.3. Medición de la susceptibilidad magnética de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

Tomando en cuenta que el compuesto sintetizado es un compuesto paramagnético a temperatura ambiente, se pesó el compuesto puro en una balanza de susceptibilidad magnética, en la cual se observaron valores de R = 1427, con este valor se realizaron los cálculos indicados de susceptibilidad magnética de masa $x_g = 1.4x10^{-6}$, susceptibilidad magnética molar $x_m = 4.6x10^{-4}$, para finalmente obtener el momento magnético efectivo $M_{eff} = 1.05 \, MB$.

Este momento magnético indica que el PFN posee un electrón desapareado, en estos compuestos el único catión con electrones libres en la última capa de valencia es el Fe³⁺ [Ar]3d⁵, por lo que solo tiene dos posibles configuraciones electrónicas por desdoblamiento del campo cristalino: de campo débil y de campo fuerte, mostrados en la Figura 32. En este caso el desdoblamiento del campo cristalino para el compuesto PFN es de campo débil, ya que solo involucra a un electrón desapareado.



Figura 32. Desdoblamientos del campo cristalino para el ion de Fe³⁺ y posibles saltos de espín provocados por la energía incidente en la muestra.





En la Tabla 1 se enuncia la susceptibilidad magnética de masa x_g , susceptibilidad magnética molar x_m y el momento magnético efectivo M_{eff} obtenido para cada compuesto sintetizado a lo largo del presente trabajo.

Compuesto	R ₀	1	R	Constante de la balanza	$X_g (g^{-1})$	χ _m (moΓ ¹)	M _{eff}
PFN	-40	1 cm	1427	1.006	1.4x10 ⁻⁶	4.6x10 ⁻⁴	1.05 MB
PFT	-40	2 cm	2150	1.006	4.1x10 ⁻⁶	1.53x10 ⁻³	1.89 MB
PFW	-30	1.5 cm	9950	1.006	2.58x10 ⁻⁵	9.14x10 ⁻³	4.63 MB

Tabla 1. Resultados obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética para los tres compuestos sintetizados.

5.1.1.4. Estudios en el MPMS de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

Para continuar con la caracterización magnética de este material se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, en el equipo MPMS, obteniendo así los ciclos de histéresis mostrados en la Figura 33, en estos ciclos no es apreciable la magnetización remanente, debido a que las medidas empezaron a 77 Oe, no obstante se tiene un campo coercitivo de 459 Oe. Las muestras donde se encontraron estos ciclos de histéresis provienen de una síntesis por coprecipitación y calcinación final a 850 °C por 2 horas. Los ciclos fueron obtenidos a una temperatura superior e inferior de la temperatura de Néel; estos ciclos nos dan evidencia de ordenamientos ferromagnéticos en la muestra. Con el fin de investigar estos resultados se hizo una revisión de la literatura y se encontró que la única referencia con relación a ciclos de histéresis para PFN data del 2006 en el artículo de Majumder et al. ⁽¹³⁾ en ésta se informan ciclos de histéresis en muestras obtenidas a temperaturas de 900 °C y 1000 °C. Los ciclos se presentan en la Figura 34 ⁽¹³⁾.

Se sabe que el material PFN es un relajante ferroeléctrico y la demostración en este trabajo que posee ferromagnetismo permite confirmar que este producto, en forma pura, es multiferroico. Esto, en comparación con el resultado de Majumder et al. ⁽¹³⁾, donde se manifiesta que PFN es multiferroico, y lo detectan por medidas



llevadas a cabo en un equipo SQUID de magnetometría y resonancia magnética electrónica, EMR, operando en la banda X (9.8 GHz).



Figura 33. Ciclo de histéresis del compuesto Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ medido antes y después de la temperatura de Néel 145 K.



Figura 34. Ciclos de histéresis medidos a 300 K para dos muestras de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ obtenidas a 1273 K y 1173 K. Majumder et al. ⁽¹³⁾.





5.1.1.5. Caracterización por MEB de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃

Por otra parte la muestra PFN-2F fue observada mediante microscopia electrónica de barrido, y simultáneamente se realizó el microanálisis EDS el cual se presenta en la Figura 35.



Figura 35. Análisis general EDS de la muestra PFN-2F.

El análisis EDS de la muestra PFN-2F indica que el compuesto contiene los elementos correspondientes al compuesto $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Mientras que la fotografías tomadas a este compuesto se presentan en las siguientes Figuras (36 – 38). Estas figuras muestran la presencia de dos tipos de cristales unos de color oscuro los cuales corresponden a nuestro compuesto mientras que los cristales claros corresponden a la alúmina (Al₂O₃) consecuencia de raspar el crisol donde fue obtenido el producto.





Figura 36. Fotografía del compuesto PFN observada a 5 000 aumentos.



Figura 37. Fotografía de la muestra PFN-2F observada a 10 000 aumentos.





Figura 38. Fotografía del compuesto PFN observada a 20 000 aumentos.

El tamaño de los cristalitos fue obtenido de dos formas; la primera consistió en una medida directa de las fotografías, las cuales dan como resultado el histograma mostrado en la Figura 39 y la segunda fue mediante la utilización de la ecuación de Scherrer.



Figura 39. Histograma de la muestra PFN-2F obtenida mediante la medida de 27 cristalitos.





En el histograma de la muestra PFN-2F se observa que existe una gran dispersión en los tamaños de los cristalitos, aun así los tamaños más comunes son entre $0.92 \ \mu m$, $1.08 \ \mu m$ y 2 μm , mientras que los tamaños calculados a partir de la ecuación de Scherrer, mostrados en la Tabla 2 da como resultado $0.107 \ \mu m$, este valor está muy alejado al valor medido en las fotografías obtenidas de esta muestra. Sin embargo, hay que recordar que con la ecuación de Scherrer se calcula el tamaño promedio de los cristalitos en la muestra en un volumen mayor comparado con la de la microscopia electrónica.

La ecuación de Scherrer es la siguiente:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_{\rm B}}$$

Donde τ es el tamaño del cristalito, λ la longitud de onda del equipo de rayos X, θ_B el ángulo de Bragg en radianes y *B* es el ancho de la mitad del pico más intenso del difractograma en radianes.

Compuesto	Muestra	Reflexión ⁰2θ	B ∞20	ΘΒ	ଂ radianes	λ	τ (Amstrongs)	τ (μm)
Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	PFN-2F	31.8917	0.1542	0.00134565	0.278308235	1.5418	1071	0.107
Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃	PFT–θ	31.5	0.168	0.00146608	0.27489	1.5418	982	0.098
Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃	PFWsc3	32.005	0.1786	0.00155858	0.279296967	1.5418	925	0.092
KNbO₃	KNbO3	31.4818	0.3091	0.00269741	0.274731175	1.5418	534	0.053
	KN-15	31.768	0.232	0.00202459	0.277228747	1.5418	712	0.071
KTaO₃	КТ	31.7068	0.1857	0.00162054	0.276694675	1.5418	890	0.089

Tabla 2. Datos y resultados utilizados para la obtención del tamaño promedio, de los cristalitos de los productos sintetizados, mediante la ecuación de Scherrer.

5.1.2. Método PFN-4

Para la presente metodología el primer paso es la obtención, mediante una síntesis hidrotermal, de otro tipo de ferroeléctrico, el KNbO₃ Figura 40, el cual también presenta una estructura cristalina tipo perovskita. Este compuesto es utilizado como precursor para la formación del compuesto final PFN. El rendimiento de esta primera reacción fue del 78.02%.







Figura 40. Difractograma que presenta el KNbO₃ puro al compararlo con su patrón de difracción.

En la Figura 40 se puede observar el difractograma de la fase pura del KNbO₃ sintetizado mediante la técnica hidrotermal modificada de Wang et al. ⁽¹⁵⁾, a 185 $^{\circ}$ C por 6 horas, la cual es muy interesante ya que no se utilizan equipos caros para su producción por esto mismo se decidió realizar un estudio de esta síntesis en función del tiempo de reacción el cual se ilustra en la Figura 41.









En la Figura 41 se muestran todos los difractogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción a 185 °C, en éstos se puede observar como el óxido de niobio cambia de Nb₁₂O₂₉ a Nb₂O₅. En el primer tratamiento se encuentra el óxido de niobio Nb₁₂O₂₉, el cual es consecuencia de la tendencia de este óxido a formar estructuras de bloque. Mientras que en el tratamiento por 4 horas el óxido de niobio sufre una transición a su fórmula simple con dos formas polimórficas, PDF 30-0872 y PDF 27-1311, esto es importante ya que cada polimorfo posee propiedades físicas y químicas especificas. Después de cinco horas de reacción se empieza a observar la formación de la fase perovskita, para finalmente





obtenerla a las 5.5 horas de reacción, siendo este tiempo de reacción el óptimo para obtener el compuesto puro y con un rendimiento del 95.97 %.

5.1.2.2. Caracterización por MEB de KNbO3

El rendimiento de la reacción hidrotermal a 5 horas y 30 minutos es del 95.97%, este producto fue etiquetado como KN-15, además se observa un ensanchamiento de los máximos de difracción, sin embargo, el tratamiento de los datos con la ecuación de Scherrer (Tabla 2) muestra que los cristalitos son más grandes que en el difractograma obtenido a 6 horas de reacción, producto etiquetado como KNbO3. A continuación se muestran las fotografías de los dos productos observados mediante microscopio electrónico de barrido así como su correspondiente microanálisis EDS. Para la muestra KN-15 obtenida mediante la síntesis hidrotermal por 5.5 horas se muestran las siguientes Figuras 42 – 46. En la Figura 42 se muestra el microanálisis por EDS efectuado para la muestra KN-15.



Figura 42. Análisis EDS general de la muestra sintetizada por 5.5 horas de reacción







Figura 43. Fotografía de la muestra sintetizada por 5.5 horas de reacción observada a 10 000 aumentos.









Figura 45. Fotografía de la muestra sintetizada por 5.5 horas de reacción observada a 50 000 aumentos.

En la Figura 46 se muestra el histograma obtenido mediante la medida de 9 cristalitos de la fotografía mostrada en la Figura 44, ya que en esta fotografía se observan mejor los cristalitos. En este histograma se determina el tamaño promedio de los cristalitos, sintetizados mediante una reacción hidrotermal por cinco horas y treinta minutos, es de $1.2 \,\mu m$.









Figura 46. Histograma de la muestra sintetizada por 5.5 horas de reacción.

Los resultados obtenidos para la muestra sintetizada por 6 horas de reacción se muestran en las Figuras 47 – 51.



Figura 47. Microanálisis EDS general de la muestra sintetizada por 6 horas de reacción.







En la Figura 47 se presenta el microanálisis EDS de la muestra KNbO3, en este espectro se puede observar la presencia de niobio, potasio, oxígeno y ningún otro elemento. El estudio de este óxido por microscopia electrónica, MEB, permite observar una gran homogeneidad estructural con una buena cristalización con formas cubicas en tamaño pequeño y una distribución estrecha de tamaño. Las fotografías de las Figuras 48 – 50 despliegan estas observaciones.



Figura 48. Fotografía de la muestra sintetizada por 6 horas de reacción observada a 1 000 aumentos.







Figura 49. Fotografía del compuesto sintetizada por 6 horas de reacción observada *a 5 000 aumentos.*



Figura 50. Fotografía del compuesto sintetizada por 6 horas de reacción observada a 10 000 aumentos.



Las fotografías de las Figuras 48 – 50 muestran gran homogeneidad estructural. Para la determinación del tamaño promedio de los cristalitos se midieron 11 cristalitos de la Figura 50 debido a que se pueden apreciar mejor los cristalitos en esta figura, con estas medidas se construyó el siguiente histograma, Figura 51.





En el histograma anterior se determinó que el tamaño promedio de los cristalitos de KNbO₃ en la muestra obtenida a 6 horas por reacción hidrotermal, es de 0.78 μ m, comparando este dato con el dato obtenido mediante la ecuación de Scherrer, el cual indica que el promedio es de 0.053 μ m (Tabla 2), se puede decir que las medidas difieren ampliamente entre sí.

Como se menciona en el capitulo anterior, este compuesto se utiliza como intermediario para la obtención del compuesto PFN, esto se debe a que los niobatos de metales alcalinos, como el KNbO₃, son parcialmente más solubles en medios ácidos y con peróxidos de hidrógeno que el óxido de niobio $^{(31, 35 - 38)}$ los difractogramas obtenidos durante la síntesis del compuesto PFN se pueden observar en la Figura 52.





5.1.2.3. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃



Figura 52. Difractogramas de las muestras obtenidas durante el avance de la reacción para la síntesis del PFN.

En la Figura 52 hace notar que el precipitado mostrado en el difractograma de color verde posee principalmente una fase amorfa y una fase cristalina, la cual corresponde en algunos máximos de difracción a la fase perovskita, no obstante el primer tratamiento térmico revela la combinación de la fase perovskita con la fase Pb₂Fe₄Nb₄O₂₁ PDF 50-0445, conocida como fase pirocloro. Mientras que el tratamiento a 650 °C muestra una fase perovskita más pura, aunque posee algunos máximos que no se pueden determinar a que pertenecen (con un máximo de difracción d=2.77), por lo cual no se logra sintetizar de forma totalmente pura el



compuesto de interés a pesar de todos los tratamientos térmicos llevados a cabo durante la presente tesis, lo que nos llevo a creer que tal vez la fase se obtenga mediante un tratamiento térmico a 650 °C por 24 horas, debido a que no se logro la obtención mediante esta vía no se realizo otro tipo de caracterización.

5.2. Síntesis de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ [PFT]

5.2.1. Método PFT-1

5.2.1.1. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃

En este primer caso la síntesis fue realizada mediante el método cerámico, el cual se facilita por la utilización del precursor de wolframita, FeTaO₄, el difractograma de este compuesto se muestra en la Figura 53.



Figura 53. Difractograma de FeTaO₄ obtenido puro y comparado con el PDF 71-0932.



Como se puede ver en la Figura 53, el precursor de wolframita sintetizado, etiquetado como FeTa-8, corresponde al patrón de difracción PDF 71-0932 del FeTaO₄. Posteriormente se realizaron los tratamientos térmicos de la mezcla de este precursor y el nitrato de plomo, los cuales se muestran en Figura 54.





En la Figura 54 se puede observar cómo va avanzando la reacción en función del aumento de la temperatura en los tratamientos térmicos. En el primer difractograma (azul claro) se observa que el primer óxido en cristalizar corresponde al óxido de plomo, PbO, el cual está en mayor proporción, aunque el óxido de hierro y tantalio, (Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₂, y Ta₂O₅ también están presentes. En el siguiente tratamiento térmico se observan mezclas litargirio y FeTaO₄



(difractograma de color verde). En el difractograma de color rojo, producto del tratamiento térmico a 750 °C por cuatro horas, muestra como resultado la obtención de una fase cristalina más pura que las anteriores la cual corresponde al $Pb_{1.34}Ta_2O_{6.34}$ PDF 76-0993. Sin embargo, no es el compuesto de interés. El difractograma de color morado muestra la fase cristalina perovskita casi pura, presenta impurezas de $Pb_4Fe_2Ta_2O_{12}$; el último tratamiento se llevó a cabo a 850 °C por 12 horas.

El difractograma del compuesto puro, $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, se muestra en la Figura 55, la muestra se etiquetó como PFT- θ . El rendimiento final de esta reacción es del 90.8%.



Figura 55. Difractograma de $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ puro, obtenido a 850 °C por 12 h.

En la Figura 55 se observa claramente la obtención del compuesto PFT puro, el cual concuerda con la tarjeta PDF 89-3129, esta fase es una perovskita que posee un grupo espacial Pm3m.



5.2.1.2. Estudios por EPR de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃

La muestra PFT-θ fue caracterizada mediante la técnica de EPR, los primeros espectros obtenidos se muestran en la Figura 56, de manera análoga al PFN la muestra fue irradiada con diferentes potencias de microondas (1 mW, 5 mW y 10 mW) a temperatura ambiente.





En la Figura 56 se observa la resonancia característica del hierro (III) a un valor de campo de ~3500 G, también se realizaron medidas a 77 K mostradas en la Figura 57, con variación de la potencia de microondas de 1, 2, 5 y 10 mW





Figura 57. Gráfica de EPR para la muestra PFT-θ a 77 K variando la potencia de las microondas de 1 mW a 10 mW.

En la Figura 57 se muestra el efecto que tiene la temperatura al ordenar al material antiferromagnéticamente, por lo cual la señal es casi plana hasta 1500 G, donde la muestra exhibe un débil ferromagnetismo que se manifiesta por la señal a partir de los ~2500 G. Se debe recordar que la temperatura de Néel (T_N) para el PFT se encuentra entre 157 – 180 K ⁽¹²⁾, policristalino y monocristalino respectivamente; mientras que para el PFN es de 145 K ⁽¹³⁾, sin embargo para el caso del compuesto PFN, el acoplamiento antiferromagnético no se observa.

En la muestra PFT-θ se realizaron medidas cerca al cero magnético (Figura 58), de la misma manera que para el compuesto PFN. Sin embargo, los espectros obtenidos no revelan ningún ciclo de histéresis, aunque para este compuesto se ha reportado anteriormente que posee propiedades magnetoeléctricas a temperaturas bajas (por debajo de la temperatura de Néel ⁽¹²⁾); se ha propuesto que las medidas por EPR podrían identificar ciclos de histéresis magnéticos ^{(32 –}



³⁴⁾. Se utilizó un equipo de MPMS para obtener las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado para determinar el ciclo de histéresis.





5.2.1.3. Medición de la susceptibilidad magnética de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃

La medida de la balanza de susceptibilidad magnética, para el compuesto PFT, fue de R=2150 (Tabla 1); haciendo los cálculos pertinentes se calculó un momento magnético efectivo de 1.89 MB este valor corresponde a 1 electrón desapareado y sabemos que el único catión con electrones libres en la última capa de valencia es



el Fe³⁺ [Ar]3d⁵, por lo que solo tiene dos posibles configuraciones electrónicas por desdoblamiento del campo cristalino: de campo débil y campo fuerte, mostrados en la Figura 32. En este caso el desdoblamiento del campo cristalino para el compuesto PFT es de campo débil, ya que solo involucra a un electrón desapareado.



5.2.1.4. Estudios en el MPMS de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃



Se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético, de la misma forma que para el compuesto PFN, se observan ciclos de histéresis magnéticos a una temperatura superior e inferior de la temperatura de Néel, 157 K (Figura 59), el valor de la magnetización remanente es de 0.11 emu a 200 K, además el campo coercitivo posee un valor de 725 Oe, este campo es igual en las dos temperaturas; con esto se demuestra que el compuesto la propiedad



Re



ferromagnética, la cual se debe principalmente al canteo del espín electrónico, y esto concuerda con los resultados observados por EPR (Figura 58).

Figura 60. Medidas realizada para el sistema PFT y PFTR; R: La y Gd por Choudhury et al ⁽⁹⁾.

Con el fin de comparar estos resultados se hizo una revisión de la literatura y se encontró que la única referencia con relación a ciclos de histéresis para PFT data del 2007; en ésta se informan ciclos de histéresis en un sistema PFT modificado por la sustitución de hierro con gadolinio [Pb(Fe_{0.4}Gd_{0.1}Ta_{0.5})O₃], Figura 60, lo cual influye en una transición del sistema cristalino cubico a monoclínico respectivamente ⁽⁹⁾.

5.2.1.5. Caracterización por MEB de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃

La muestra PFT-θ se observó en el microscopio electrónico de barrido y se midieron 27 cristales en total, de las siguientes 3 fotografías (Figuras 61 a 63).





Figura 61. Fotografía de la muestra PFT-θ con un aumento de 5 000 veces.



Figura 62. Fotografía de la muestra PFT-θ aumentada 10 000 veces.






Figura 63. Fotografía de la muestra PFT-θ aumentada 20 000 veces.

Las fotografías anteriores muestran cristalitos grandes, los cuales se asemejan a compuestos cerámicos sinterizados, esto se debe principalmente al tratamiento térmico llevado a cabo a una elevada temperatura y a un tiempo de reacción prolongado necesario para la obtención de este compuesto.

En este caso se realizaron medidas de 27 cristalitos de cada fotografía pero en la Figura 63 se tomaron medidas entre las fronteras de los cristales unidos ya que el cristalito observado posee una apariencia de un sinterizado, sin embargo, estas medidas revelaron una gran dispersión entre sus tamaños, esto se puede observar aun mejor en el histograma mostrado en la Figura 64.







Figura 64. Histograma de la muestra PFT-θ midiendo 27 cristalitos.

Como se puede observar en la Figura 64 las medidas realizadas no muestran un comportamiento Gaussiano, así que se opto por realizar un promedio estadístico, resultando así, un promedio de 7.03 μ m, con una desviación estándar de (+/-) 6.31 μ m. Por otro lado, los resultados obtenidos mediante la ecuación de Scherrer indican que estos cristalitos tienen un tamaño promedio de 0.098 μ m (Tabla 2).

Mientras que su análisis EDS se muestra en Figura 65 Este análisis demuestra que la muestra únicamente contiene los elementos constituyentes del PFT, los cuales son plomo, hierro, tantalio y oxígeno, además, este análisis no muestra la presencia de alguna impureza notable como en el caso del PFN donde se encontraron impurezas de aluminio debido a las interacciones con crisol de alúmina.







Figura 65. Microanálisis por electrones dispersados en forma de rayos X de la muestra PFT-θ.

5.2.2. Método PFT-3

La similitud en las propiedades de los elementos niobio y tantalio permitió diseñar la tercera metodología propuesta para la síntesis del PFT, la cual es análoga a la síntesis del método PFN-4; el óxido de tantalio se hizo reaccionar con hidróxido de potasio, la concentración del hidróxido fue de 10.5 M con un tiempo de reacción de 5 horas. El resultado de la síntesis del KTaO₃ (KT) fue excelente en el primer tratamiento, se obtuvo con una gran pureza, un rendimiento del 94%, por lo que no fue necesario realizar otros ensayos. El difractograma de la muestra KT se presenta en la Figura 66.



5.2.2.1. Caracterización por DRX de KTaO₃, precursor en la síntesis de PFT



Figura 66. Difractograma de KTaO₃ puro y su comparación con el PDF 38-1470.

5.2.2.2. Caracterización por MEB de KTaO₃

A esta muestra se le realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido, además de que también se le realizó un microanálisis EDS general (Figura 67).



Figura 67. Microanálisis EDS de la muestra KT.

El análisis EDS del compuesto KTaO₃ reveló que el compuesto se encuentra libre de impurezas, aunque se muestra una señal característica del oro (Au), ésta se debe a que el compuesto requiere ser dorado –para facilitar la conducción de electricidad- ya que es un material dieléctrico.

Las fotografías de este compuesto se muestran a continuación, Figuras 68 – 70.







Figura 68. Fotografía de la muestra KT observada a 25 000 aumentos.



Figura 69. Fotografía de la muestra KT observada a 50 000 aumentos.







Figura 70. Fotografía de la muestra KT observada a 10 0000 aumentos.

Las fotografías obtenidas son difusas debido al efecto de la carga estática generada al ionizar el oro con el que están recubiertos los cristalitos, por lo cual no fue posible determinar el tamaño de los mismos por MEB. El cálculo del tamaño se realizó aplicando la ecuación de Scherrer dando como resultado un tamaño promedio de los cristalitos de 0.089 μ m (Tabla 1).

5.2.2.3. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃

La muestra KT fue utilizada también como precursora para la formación de la fase perovskita del óxido de plomo hierro y tantalio, los diferentes difractogramas obtenidos en cada tratamiento térmico llevado a cabo se muestra en la Figura 71







Figura 71. Difractogramas de los tratamientos térmicos llevados a cabo para la obtención del compuesto PFT comparados con el PDF 89-3129.

En la Figura 71 se puede notar que desde el primer tratamiento térmico se presenta la estructura tipo perovskita de Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃, con algunas impurezas del óxido complejo Pb₄Fe₂Ta₂O₁₂, éste último tiene una estequiometria 4 veces la fórmula de PFT; sin embargo, no presenta la estructura tipo perovskita, esta impureza predomina hasta el tratamiento a 800 °C, no obstante surge otra correspondiente al compuesto PbFe₂O₄, por otra parte en el último tratamiento térmico las impurezas se mantiene y aumentan en proporción, por lo que se propone que la fase perovskita pura se obtenga mediante un tratamiento térmico por debajo de los 650 °C. Debido a que no se obtuvo con una gran pureza no se





realizaron medidas magnéticas ni observaciones en el microscopio electrónico de barrido.

5.3. Síntesis de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ [PFW]

5.3.1. Método PFW-1

5.3.1.1. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

En esta primera metodología para la obtención del compuesto PFW, el primer paso es la síntesis del precursor de columbita Fe_2WO_6 mediante el método cerámico descrito por Zhou et al. ⁽⁷⁾ el producto obtenido se muestra en el difractograma de la Figura 72.



Figura 72. Difractograma de Fe₂WO₆ puro etiquetado como FeWO y su comparación con el patrón de difracción PDF 70-0495.

En la Figura 72 se puede apreciar la obtención del precursor de columbita Fe_2WO_6 puro. En esta reacción por el método cerámico se tiene un rendimiento de 79.5%. Posteriormente este precursor se hace reaccionar con nitrato de plomo en



cantidades estequiométricas para la síntesis de PFW a través de los diferentes tratamientos térmicos ensayados en la Figura 73. En este trabajo se obtuvo puro el PFW a 770 °C por 2 horas; en comparación con el método de Zhou et al. ⁽⁷⁾ quien no lo obtiene puro a 890 °C por 2h.



Figura 73. Difractogramas de las muestras obtenidas por la reacción en estado sólido, para la síntesis del compuesto PFW.

En la Figura 73 se observan los diferentes difractogramas obtenidos durante el avance de la reacción; en el difractograma de color azul el primer óxido en cristalizar es el óxido de plomo Pb₃O₄. Mientras que en el difractograma color naranja se revela la presencia de dos diferentes de óxidos de plomo Pb3O4 y PbO. En el difractograma azul marino aparece un óxido clasificado en la base de datos Match! con la nomenclatura Pb-Fe-W-O. La formación de la fase perovskita



 $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$ se consigue a partir del tratamiento térmico a 770 °C por 2 horas (difractograma de color morado), esta muestra es etiquetó como PFW-D.

En la Figura 74 se muestra el difractograma de la muestra PFW-D que presenta la fase perovskita sin impurezas, el rendimiento de esta reacción fue del 97.98%.



Figura 74. Difractograma de $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$ puro, de la muestra obtenida a 770 ∞ por 2 horas y su comparación con la tarjeta PDF 40-0374.

5.3.1.2. Estudios por EPR de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

La muestra PFW-D se eligió, debido a su gran pureza, para su caracterización mediante la técnica de EPR, los estudios que se le hicieron a esta muestra son similares a los de las muestras anteriores. Las primeras medidas se realizaron a temperatura ambiente haciendo un acercamiento en las regiones vecinas al cero magnético (Figura 75).





Figura 75. Gráficas de EPR medidas a 300 K para el óxido Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ variando la potencia de la radiación de microondas de 1 a 20 mW y realizando un acercamiento cerca del cero del campo magnético.

En la Figura 75 se observa un ciclo de histéresis en el intervalo de -1000 a 1000 Gauss, se propone que este comportamiento se debe a que el compuesto PFW



posee propiedades ferromagnéticas débiles debidas al canteo de los espines electrónicos al igual que el compuesto PFN a temperatura ambiente.

Por otra parte a 77 K el ancho del ciclo de histéresis cercano al cero magnético (Figura 76) es mucho menor que en el caso anterior, lo cual se puede atribuir a que a esta temperatura comience un ordenamiento antiferromagnético en el material; sin embargo, este ordenamiento no se lleva totalmente a cabo por el canteo de los espines, lo cual da lugar a la señal de EPR. Para este compuesto la temperatura de Néel es de 350 K -mucho mayor que para los compuestos PFN y PFT- por lo que se espera que este compuesto presente un ordenamiento ferromagnético por encima de esta temperatura y no por debajo de ésta ⁽³⁹⁾.









5.3.1.3. Medición de la susceptibilidad magnética de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética para la muestra PFW-D obteniéndose así los resultados mostrados en la Tabla 2, se puede apreciar el compuesto PFW tiene un valor de R=9950, con éste se calculó el momento





magnético efectivo, el cual es de 4.63 MB, esto significa que el óxido contiene entre 4 y 5 electrones desapareado. En el caso del Fe^{3+} , sólo pueden ser de 1 ó 5 los electrones desapareados, esto se relaciona con un desdoblamiento de campo cristalino débil o de espín fuerte (Figura 32).

5.3.1.4. Estudios en el MPMS de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

Los ciclos de histéresis magnéticos, que se muestran en la Figura 77, fueron obtenidos a temperaturas inferiores de la temperatura de Néel ya que ésta es demasiado alta (356 K) para medirla en el equipo MPMS ⁽³⁹⁾, no obstante se obtuvo la magnetización remanente para cada caso 0.04 emu a 77 K y 0.035 emu a 200 K, además el campo coercitivo es 1262 Oe para ambas temperaturas.



Figura 77. Ciclos de histéresis para el compuesto $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$ observados a 77 K y 200 K.



Estos ciclos confirman la propiedad de ferromagnetismo presente en el compuesto $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$ y que se propuso por los resultados de EPR de las gráficas registradas a 77 K y 300 K.

5.3.1.5. Caracterización por MEB de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

Los estudios realizados para la muestra PFW-D por EDS en un microscopio electrónico de barrido revelaron el siguiente espectro (Figura 78).



Figura 78. Microanálisis EDS para el compuesto Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ obtenido mediante el método cerámico.

En este espectro se verifica la presencia de los elementos plomo, tungsteno, oxígeno y hierro, pertenecientes al óxido sintetizado.

Las fotografías tomadas para la muestra PFW-D, producto del tratamiento térmico a 770 °C por dos horas, preparadas mediante el método cerámico, se muestran a continuación (Figuras 79 – 81).







Figura 79. Fotografía de la muestra PFW-D observada a 10 000 aumentos.



Figura 80. Fotografía de la muestra PFW-D observada a 25 000 aumentos.







Figura 81. Fotografía de la muestra PFW-D observada a 50 000 aumentos.

En la figura 79 se puede apreciar una distribución amplia de tamaños de agregados cristalinos -aproximadamente 0.5 - 10 μ m- y de formas irregulares a formas casi simétricas.

En las fotografías 80 y 81 se observa más claramente la formación de agregados cristalinos, así como, la dispersión de formas y tamaños del compuesto PFW. Esto se debe a que son productos de una síntesis por estado sólido, por lo cual, se espera la dispersión de tamaños y formas. Se seleccionaros varios cristalitos cúbicos y amorfos para realizar análisis elemental de la composición por EDS, y la única diferencia importante que se encontró es el contenido de oxígeno siendo mayor en los cristales amorfos.

El histograma de la Figura 82, muestra el promedio de las partículas medidas en la fotografía observada a 25 000 aumentos, y el valor del tamaño promedio que se encontró es de 3.33 μ m, este valor contrasta con el valor calculado de 0.09 μ m



usando la ecuación de Scherrer, como se comentó antes este valor corresponde al promedio total de todos los cristalitos presentes en la muestra en volumen.



Figura 82. Histograma de la muestra PFW-D observada a 25 000 aumentos.

5.3.2. Método PFW-2

La metodología propuesta para la síntesis de PFW mediante la coprecipitación de los oxihidróxidos de plomo, tungsteno y hierro -el que le da el color marrón amarillento característico al sólido-, y sus posteriores tratamientos térmicos para llevar a cabo la síntesis, se caracterizaron por DRX cuyos difractogramas se muestran en la Figura 83.





5.3.2.1. Caracterización por DRX de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃



En la Figura 83 se listan todos los difractogramas obtenidos durante el desarrollo de la síntesis de PFW por el método de coprecipitación. En el primer tratamiento térmico (gráfica verde) existe una mezcla de los óxidos PbFe₆O₁₀ y PbWO₄, lo cual es comprensible ya que el método de coprecipitación promueve la interacción entre los iones provocando una mejor difusión. Estas mezcla va desapareciendo, mientras que otra fase va surgiendo, Pb₂FeWO_{6.5}, conforme se aumenta la temperatura o el tiempo de reacción obteniendo así la fase perovskita pura a 700 °C por 60 horas, esta muestra fue etiquetada como PFWsc3.





Finalmente en la Figura 84 se presenta el difractograma del producto puro, $Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$, y las líneas correspondientes a la tarjeta PDF 40-0374 de este óxido. El rendimiento de esta reacción fue de 98.99%.



Figura 84. Difractograma de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ puro obtenido por la calcinación del producto de la coprecipitación a 700 °C por 60 horas y su comparación con el patrón de difracción PDF 40-0374.

Comparando éste método con el método cerámico, en el cual se sintetiza el compuesto mediante el tratamiento térmico a 770 °C por 2 h, la reacción por coprecipitación induce la de obtención del compuesto a una temperatura de 700 °C por 60 horas, además de proveer de picos anchos, más o menos iguales que en el caso anterior, con un tamaño de cristalitos similar al anterior.

La muestra PFWsc3 obtenida por coprecipitación se encuentra bajo estudio por EPR y magnetización en función del campo magnético aplicado





5.3.2.2. Caracterización por MEB de Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃

El producto de la síntesis por coprecipitación, muestra PFWsc3, fue caracterizado mediante MEB-EDS y en la Figura 85 del espectro EDS aparecen los elementos plomo, tungsteno, hierro y oxígeno; y ninguna otra impureza.



Figura 85. Microanálisis EDS del compuesto Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃.

Las fotografías obtenidas a diferentes aumentos para la muestra PFWsc3 se muestran en las Figuras 86 – 88.





Figura 86. Fotografía de la muestra PFWsc3 observada a 5 000 aumentos.



Figura 87. Fotografía de la muestra PFWsc3 observada con un aumento de 10 000 veces.







Figura 88. Fotografía de la muestra PFWsc3 observado con un aumento de 20 000 veces.

La Figura 86 de 5 000 aumentos es la única donde se obtiene una perspectiva más nítida de un conjunto de aglomerados irregulares de partículas esferoidales de un tamaño aproximado de 1 µm. En la Figura 87 se pueden apreciar todavía con una buena nitidez los aglomerados anteriores, además, de que se logra apreciar la separación entre los aglomerados; mientras que en la Figura 88 parece como una masa irregular de partículas donde es difícil apreciar bordes y tamaños de los aglomerados.

Se midieron 11 aglomerados cristalinos de la fotografía mostrada en la Figura 86, en la cual se aprecian un poco mejor los aglomerados cristalinos; el histograma correspondiente se expone en la Figura 89.







Figura 89. Histograma de la muestra PFWsc3 obtenido mediante la medición de 11 cristales.

El histograma da pauta a la determinación de una dispersión de tamaños, obteniendo así, aglomerados cristalinos preferentemente entre 0.92 μ m, 1.08 μ m y 2 μ m, por lo cual se decidió hacer un tratamiento estadístico para determinar el tamaño promedio, el cual dio como resultado 1.63 μ m con una desviación estándar de (+/-) 0.81 μ m, mientras que los resultados obtenidos con la ecuación de Scherrer, Tabla 2, indican que el tamaño promedio de los aglomerados cristalinos es de 0.092 μ m.

Las condiciones óptimas de síntesis y los resultados de la caracterización magnética de los compuestos sintetizados se condensan en la Tabla 3.

Compuesto	Método de síntesis	Condiciones óptimas (Temperatura y tiempo)	EPR	M-vs-H
Pb(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	Coprecipitación	850 °C por 2 horas	Ferromagnético débil	Ferromagnético débil
Pb(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃	Estado sólido	850 ℃ por 12 horas	Ferromagnético débil	Ferromagnético débil
Pb(Fe _{0.67} W _{0.33})O ₃	Estado sólido	770 °C por 2 horas	Ferromagnético débil	Ferromagnético débil
	Coprecipitación	700 °C por 60 horas	-	-
KNbO₃	Hidrotermal	185 °C por 5.5 horas	-	-
KTaO₃	Hidrotermal	185 °C por 6 horas	-	-

Tabla 3. Condiciones de síntesis y propiedades magnéticas encontradas en el presente trabajo.





6. Conclusiones

El óxido Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ [PFN] se obtuvo puro mediante la implementación de una combinación de los métodos descritos en los artículos de Jianlang et al. ⁽⁵⁾ y Yoshikawa et al. ⁽⁶⁾. La metodología consistió en una reacción de coprecipitación seguida de un tratamiento térmico a 850 °C por 2 horas (método PFN-3). Este compuesto posee ferromagnetismo, el cual es consecuencia del canteo del espín electrónico del Fe³⁺, esto se sustenta mediante las mediciones realizadas en el equipo MPMS y el estudio en EPR. El ciclo de histéresis se caracterizó por un campo coercitivo de 459 Oe. Las mediciones en la balanza de susceptibilidad magnética conducen a un compuesto por una técnica de coprecipitación desapareado. La obtención de este compuesto por una técnica de coprecipitación induce la disminución del tamaño promedio de partículas a 0.107 µm, lo que también favorece la aparición de la propiedad ferromagnética.

Se sabe que el material PFN es un relajante ferroeléctrico y la demostración en este trabajo que posee ferromagnetismo permite confirmar que este producto, en forma pura, es multiferroico.

El compuesto Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ [PFT] se obtuvo puro, como material policristalino, en un sistema cubico. La síntesis se llevó a cabo por una reacción química en estado sólido a 850 °C durante 12 horas a partir de un precursor de wolframita (método PFT-1), de acuerdo con una modificación del método de Kulawik et al ⁽⁸⁾. El compuesto PFT puro preparado en este trabajo exhibe la propiedad ferromagnética tanto en los estudios por EPR como por los llevados a cabo en el equipo MPMS. Se reconoce que PFT es un material relajante ferroeléctrico y el ferromagnetismo de este material, aquí encontrado, es atribuible principalmente al canteo del espín electrónico del Fe³⁺, estas consideraciones permiten afirmar que se trata de un material multiferroico. En comparación con los resultados de Choudhury et al. ⁽⁹⁾, única referencia encontrada en la literatura para este compuesto, donde se manifiesta que únicamente el óxido PFT dopado con gadolinio, [Pb(Fe_{0.4}Gd_{0.1}Ta_{0.5})O₃], exhibe la propiedad multiferroica; el compuesto





aquí sintetizado no requirió de ningún dopamiento para exhibir su comportamiento multiferroico.

Para PFT la medición en la balanza de susceptibilidad magnética se relaciona con un electrón desapareado. En este caso el tamaño de los cristalitos no parece tener influencia en la aparición de la propiedad ferromagnética, ya que se puede observar en las fotografías de MEB que los cristalitos son grandes, del orden de 7.03 µm, y asemejan materiales sinterizados.

El óxido Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O₃ [PFW] puro obtenido mediante la implementación del método de Zhou et al. ⁽¹¹⁾ vía una reacción en estado sólido a 770 °C por 2 horas, usando un precursor de columbita. De los tres compuestos puros aquí sintetizados, PFW exhibe la propiedad ferromagnética más apreciable en las medidas realizadas en el MPMS; puesto que los ciclos de histéresis para éste compuesto presentan un campo coercitivo de 1262 Oe. La medida en la balanza de susceptibilidad magnética dio como resultado 5 electrones desapareados, este mayor número de electrones podría contribuir a un mayor valor en la amplitud del campo coercitivo del ciclo de histéresis. El tamaño de los cristalitos de 3.33 μm, obtenido por MEB, puede influir en el surgimiento de ferromagnetismo. Por tanto, y de igual forma que en los compuestos PFN y PFT, el compuesto PFW es un material multiferroico, esta propiedad depende principalmente canteado del espín electrónico del Fe³⁺.

En la revisión de la literatura hasta febrero de 2010, no se encontró ninguna información de propiedades multiferroicas para el compuesto PFW, por lo que se considera que es la primera vez que se tienen evidencias de que PFW es un material multiferroico. Está en preparación un artículo.

Se sintetizaron KNbO₃ [KN] y KTaO₃ [KT] puros por una reacción hidrotermal de un solo paso, a 185 $^{\circ}$ C por 5.5 h y 5 h respectivamente. Está en preparación un artículo.





Se diseñaron tres nuevos métodos de coprecipitación para la obtención de los compuestos PFN, PFT y PFW; método PFN-4, método PFT-3 y método PFW-2, respectivamente. En los primeros dos métodos se utilizaron como precursores KN y KT, no obstante, la fase perovskita no se presenta pura a pesar de todos los tratamientos térmicos llevados a cabo. En la tercera síntesis del compuesto PFW, es directa por coprecipitación y se obtiene puro, en condiciones un poco más suaves por tratamiento térmico a 700 °C por 60 horas. El tamaño promedio de estos cristalitos, determinado por MEB, es de 1.63 μ m y es casi cincuenta por ciento menor al obtenido por la reacción en estado sólido cuyo valor es de 3.33 μ m.

En resumen, en la presente tesis se sintetizaron puros los compuestos ferroeléctricos PFN, PFT y PFW; los tres compuestos exhibieron un ciclo de histéresis magnético lo que les confiere la propiedad ferromagnética y por tanto se consideran multiferroicos. Además se diseñó un método nuevo de síntesis que permitió la obtención de los compuestos puros KN, KT y PFW.

Como perspectivas a futuro, a todos los compuestos sintetizados en este trabajo se les realizará un estudio de sus propiedades físicas, especialmente las magnéticas y las eléctricas; asimismo se continuará con el estudio de los compuestos MAO₃, M: Na, K; A: Nb, Ta y sus soluciones sólidas aplicando el método aquí diseñado.





Bibliografía

- 1) María Sonia T. T. Tesis Doctoral, Institut National Polytecnique De Grenoble, Francia, 2006.
- Nathascia Lampist, Philippe Sciau y Alessandra Geddo Lehmann. Journal of Physics Condensed Materials, vol. 11, 1999, pp. 3489 – 3500.
- Nathascia Lampist, Philippe Sciau y Alessandra Geddo Lehmann. Journal of Physics Condensed Materials, vol. 12, 2000, pp. 2367 – 2378.
- 4) J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización, Consejo superior de Investigaciones Científicas, España, MA, 1993, pp. 261 283.
- 5) Jianlan Tang, Mankang Zhu, Tao Zhong, Yodong Hou, Hao Wang, Hui Yan. *Materials Chemistry and Physics,* vol. 101, **2007,** 475 – 479.
- Yoshio Yoshikawa, Kenji Uchino. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, 9, **1996**, 2417 – 2421.
- 7) Liqin Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista. *Materials Research Bulletin*, vol. 29, 11, **1994**, 1193 1201.
- J. Kulawik, D. Szwagierczak. *Journal of European Ceramic Society*, vol.27, 2007, 2281 – 2286.
- 9) R. N. P. Choudhury, C. Rodrigez, P. Battacharya, R. S. Katiyar, C. Rinaldi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* vol. 313, **2007,** 253- 260.
- 10) R. Y. Yang, M. H. Lin y H. Y. Lu. Acta of Materials, vol. 49, 2001, 2597 – 2607.
- W. Z. Zhu, A. Kholkin, P. Q. Mantas, J. L. Baptista. *Journal of European Ceramic Society*, vol. 20, 2000, pp. 2029 2034.
- Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. *Ciencia e Ingeníera de los Materiales*, primera edición, Cengage Learning. 1987, pp. 430 431.
- S. B. Majumder, S. Bhattacharyya, R. S. Katiyar, A. Manivannan, P. Dutta, M. S. Seehra. *Journal of Applied Physics*, vol. 99, **2006**, 024108.



- Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. *Ciencia e Ingeníera de los Materiales,* cuarta edición edición, Cengage Learning, 2004, pp. 831 858.
- 15) Ying Wang, Zhiguo Yi, Yongxiang Li, Qunbao Yang, Dong Wang. *Ceramics International*, vol. 33, **2007**, 1611 – 1615.
- 16) <u>http://www.tendencias21.net/Los-primeros-discos-de-</u> almacenamiento-holografico-llegan-al-mercado a1581.html.
- 17) Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and Their Aplications*, North Holland, USA, NY, primera edición, 1991, pp. 1 -36.
- <u>http://www.seas.upenn.edu/~bonnell/research/Atomic Structure of</u>
 <u>Oxides.html 20/02/09</u>.
- 19) Daniel Khomskii. *Physics*, vol. 2, 20, **2009**.
- J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización, Consejo superior de Investigaciones Científicas, España, MA, 1993, pp.192 – 195.
- Javier Calbo Paús. Tesis Doctoral, Universitat Jaume I De Castelló, España, 2003.
- Handbook of Advanced Ceramics, Shigeyuki Somiya, Fritz Aldinger, Nils Claussen, Richard M. Spriggs, Kenji Uchino, Kunihito Koumoto, Masayuki Kaneno, Materials Science, 2003, vol. 1, pp. 471 – 479.
- María A. Castellanos R. *Química Inorgánica*, Martha Sosa, Cuadernos de Posgrado #29, México, D.F., pp. 21 – 43.
- Vicente José Esteve Cano, *El método de Rietveld*, V. Esteve,
 Ciències experimentals de Collecció Ciencies experimentals, 2006, vol. 9,
 pp. 84 85.
- 25) Manual de la balanza de susceptibilidad magnética, JM. Johnson Matthey Catalytic System Division Equipment.
- 26) John E. Wertz, James R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, Series in advanced chemistry, 1972, pp. 1 20 y 164 187.



- 27) J. R. Pilbrow, Transition ion electron paramagnetic resonance, Clarendon Press, Oxford, **1990.**
- 28) Fundamentals of Magnetism and magnetic Measurements, Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System, Mike Mceifrensh, Quantum Design, USA, 1994.
- J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización, Consejo superior de Investigaciones Científicas, España, MA, 1993, pp. 580 – 582.
- 30) www.ciencias.epn.edu.ec/index.php?option=com_docman&task=doc ______download&gid=20.
- J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm, A. F. Trotman Dickenson, *Comprehesive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Volumen 3, 1975, pp. 553 – 622.
- 32) Reynaldo Font, Guillermo Alvarez, Oscar Raymond, Jorge Portelles, Jesús M. Siqueiros, *Applied Physics Letters*, 93, 2008, 172902.
- 33) G. Alvarez, R. Font, J. Portelles, R. Zamorano, R. Valenzuela, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, **2007**, pp. 1436 -1442.
- 34) Reynaldo Font, Guillermo Alvarez, Oscar Raymond, Jorge Portelles y Jesús M. Siqueiros. *Applied Physics Letters*, **2008**, 93, 172902
- 35) F. Fairbrother, N. Ahmed, K. Edgar, A. Thompson, *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 4, **1962**, pp. 466 475.
- 36) Emerson R. Camargo, Monica Popa, Masato Kakihana. Chemistry of Materials, vol. 14, 2002, pp. 2365 – 2368.
- Luis C. Passoni, M. Rafiq, H. Siddiqui, Alexander Steiner, Ivan V. Kozhevnijov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 153, 2000, pp. 103 108.
- 38) Vinicius de Oliveira, Rosane Aguiar de Silvia San Gil, Elizabeth Roditi Lachter. *Polyhedron*, vol. 20, **2001**, pp. 2647 – 2649.



39) S. A. Ivanov, S. G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf. *Materials Research Bulletin*, vol. 39, **2004**, pp. 2317 – 2328.





Anexo

Archivos de difracción de polvos (PDF) de los productos principales obtenidos a lo largo de la presente tesis.

$\mathsf{Pb}(\mathsf{Fe}_{0.5}\mathsf{Nb}_{0.5})\mathsf{O}_3$

32-0522 Quality: *	Pb(FeC).5 Nb0.5) 03	3												
CAS Number:	Lead Iro	n Niobiun	٥O	de												
Molecular Weight: 329.57 Volume[CD]: 64.71 Dx: 8.457 Dm:	Ref: Pto	ertsch, H	uud	<u>, Pe</u>	nn	<u>State Un</u>	iversity, L	Jnive	rsity P	'ark, Penn	sylvania,	<u>US/</u>	<u>4, IL</u>	JDD Grai	<u>nt-in-Aic</u>	<u>1, (1981)</u>
Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a 4.014 b c α β γ	Fixed Slit Intensity		Ļ								- 0.8978	81				
SS/FOM: F18=80(.0125, 18)		4.	4		2.3	5	1.5	1.2		1.0	αί	AJ				
Rad: CuKa	d(A)	Int-f	h	k		d(A)	Int-f	h	kΙ	d(A)	Int-f	h	k	I		
Lambda: 1.54188 Filter: d-sp: diffractometer	4.0150 2.8380 2.3180 2.0080 1.7960 1.6390	16 100 25 40 9 55	1 1 2 2 2	0 () 1 () 1 1 0 () 1 () 1 1)))	1.4200 1.3385 1.2699 1.2107 1.1590 1.1135	25 3 18 3 6 1	2 3 3 2 3	2 0 0 0 1 0 1 1 2 2 2 0	1.0731 1.0040 .97370 .94640 .92100 .89780	18 2 1 7 5	3 4 4 3 4	2 0 1 3 2	1 0 1 1 0		

89-8042 Quality: C] Pb (Fel	5 Nb0.5) ОЗ		
CAS Number:	Lead Ir	Niobium Oxide		
Molecular Weight: 329.57 Volume[CD]: 64.43	Ref: La	culated from ICSD using PU pis, N., Sciau, P., Geddo-Le	IWD-12++ ehmann, A., J. Phys.:	Condens. Matter, 11, 3489 (1999)
Dx: 8.494 Dm:				
Sys: Tetragonal Lattice: Primitive S.G.: P4mm (99)	Slit Isity			
Cell Parameters:	de de			25
α 4.007 Β c 4.013 α β γ	Ê.			F.
I/Icor: 11.26		5.9 3.0	2.0 1.5	1.3 d (Å)
Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f h k l d(A)	lnt-f h k l	d(A) Int-f h k I
Filter: <u>d</u> -sp: calculated	4.0070	187 0 0 1 1.7919 187 1 0 0 1.6362	30 2 1 0 227 1 1 2	1.2671 53 3 0 1 1.2671 53 3 1 0
ICSD #: 088356	2.8355	999 × 1 0 1 1.6362	227 2 1 1	1.2096 5 1 1 3
Non-Ambient Temperature	2.8355	999 * 1 1 0 1.4177 137 1 1 1 1.4177	82 2 0 2 82 2 2 0	1.2083 8 3 1 1 1.1573 23 2 2 2
	2.0035	202 0 0 2 1.3365 202 2 0 0 1.3365 20 2 0 1 1.365	6212 6300	1.1124 1 2 0 3 1.1124 1 3 2 0
	1.7919	30 2 0 1 1.2000	31 1 0 3	





89-8044 Quality: C CAS Number: Molecular Weight: 329.57 Volume[CD]: 129.17	Pb (Fe0 Lead Iro Ref: Cal Ref: Lar	.5 Nb0.5 n Niobium culated fr npis, N., S) 03 h Oxi rom I àciau	de CSD 1 <u>, P., (</u>	using POV Geddo-Lek	/D-12++ imann, A	., J. Phys.:	Condens.	Matter, 1	11, 348	9 (1999)
Dx: 8.474 Dm: Sys: Monoclinic Lattice: End-centered S.G.: Cm (8) Cell Parameters: a a 5.676 b β 89.84 γ	Fixed Slit Intensity ->			1		Ι.	Ι.		1.1122		
1/1cor: 6.04		5.3	9	3	.0 2	2.0	1.5	1.3	d(Å)	
Had: CuKa1 Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h ł	< L	d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f	h k	I
Filter: d-sp: calculated	4.0107	240	0 (1	1.6400	114	311	1.2677	49	33	1
ICSD #: 088358	2.8403	240 999 ×	1 .	11	1.6381	233	131	1.2107	8	4 2	3
Non-Ambient Temperature	2.8403 2.3205 2.3153 2.0053 2.0053 1.7954 1.7954 1.7926 1.7926 1.6400	999 × 60 141 239 239 47 47 42 42 114			1.4201 1.4201 1.4173 1.4173 1.3397 1.3397 1.3397 1.3377 1.3377 1.2691 1.2691 1.2677	53 53 79 79 12 12 15 15 57 57 49	2 2 2 2 4 0 0 2 0 4 0 2 0 3 1 2 0 0 3 2 1 3 2 2 3 1 2 3 3 1 1 3 2 4 0 3 1 2 4 0 3 1 2 4 0 3 1 2 4 0	1.2093 1.2093 1.1602 1.1576 1.1576 1.1142 1.1142 1.1142 1.1121	10 10 23 23 6 4 4	2 4 0 2 4 0 4 0 4 0 4 0 5 2 1 2 5 2 1 5 2 1 5 2 1 5 5 2 1 5	1 2 2 3 0 3 0

89-8043 Quality: C CAS Number:	Pb (Fe Lead II Ref: C Ref: La A Luteusity	0.5 Nb0.5) 03 on Niobium Oxide alculated from ICSD u: ampis, N., Sciau, P., Gr	sing POWD-12++ eddo-Lehmann, A., J. Phy	s.: Condens. Matter, 11, 3489 (1999)
I/Icor: 6.03 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060 Filter: <u>d-sp: calculated</u> <u>ICSD #: 088357</u> Non-Ambient Temperature	d(A) 4.0082 2.8387 2.3196 2.3135 2.3135 2.0041 2.0041 1.7943 1.7911 1.7911 1.6393	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2.0 1.5 d(A) Int-f h k 1.6393 114 3 1 1.6393 114 3 1 1.6361 240 1 3 1.6361 240 1 3 1.6361 240 1 3 1.4193 63 2 2 1.4193 63 4 0 1.4165 77 2 2 1.4165 77 0 4 1.3391 12 3 1 1.3360 14 3 3 1.3360 14 0 4 1.2682 58 4 2 1.2682 58 1 1 1.2667 47 3 3	I.3 d (Å) I d(A) Int-f h k I 1 1.2667 47 2 4 0 1 1.2101 8 4 2 1 1 1.2101 8 0 2 3 2 1.2084 11 2 4 1 0 1.2084 11 2 4 1 1 1.2084 11 2 4 1 2 1.1598 10 4 0 2 0 1.1567 26 0 4 2 3 1.1136 6 5 1 0 1 1.1106 4 3 3 2 3 1 1 1 5 0



Anexo



89-8045 Quality: C CAS Number:	Pb(Fe Lead Ir Ref: Ca Ref: La , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0.5 Nb0.5) on Niobium I alculated fro mpis, N., Sc mpis, S., Sc 5.9	03 Oxide m ICSD (iau, P., 0 3.	using POW	/D-12++ mann, A.	, J. Phys.:	Condens.	Matter, 11.	<u>, 3489 (1999) </u>
Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060 Filter: <u>d-sp: calculated</u> <u>ICSD #: 088359</u> Non-Ambient Temperature	d(A) 4.0096 2.8418 2.8418 2.8331 2.3331 2.3141 2.3141 2.0048 1.7976 1.7976 1.7932 1.7915	Int-f k 251 (251 1 732 1 732 2 999 * 1 999 * 0 58 2 137 0 137 2 260 2 45 1 45 3 43 1 43 2	n k 0 0 1 1 1 0 2 0 0 1 1 1 2 0 0 2 0 1 2 0 1 1 1 2 0 0 1 1 2 0 1 0 1 2 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0	d(A) 1.7915 1.6413 1.6379 1.6379 1.4209 1.4209 1.4165 1.3410 1.3410 1.3376 1.3376 1.2709 1.2685	Int-f 43 102 217 217 57 57 81 15 15 15 31 58	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	d(A) 1.2685 1.2669 1.2128 1.2113 1.2102 1.2086 1.2086 1.1615 1.1570 1.1570 1.1570 1.1148 1.1148 1.1148 1.1117	Int-f 58 - 49 - 49 - 4 - 6 - 7 - 10 - 23 - 6 - 6 - 4 - 4 - 4 -	n k 3 3 1 2 4 0 2 2 3 1 2 2 3 4 2 3 4 2 2 1 2 4 0 2 2 1 2 4 0 2 2 1 2 4 0 2 2 1 2 0 3 1 2 1 3 1 2 1 3 1 1 2 1 3 1 1 3 1 1 2 1 3 1 1 2 2 1 3 1 1 2 2 1 3 1 1 2 2 1 3 1 1 2 2 1 1 2 1 1 1 1

52-1549 Quality: * CAS Number:	Pb2 Fe	Nb 06 on Niobiu	m Oxi	de					
Molecular Weight: 659.15 Volume[CD]: 64.67 Dx: Dm:	Ref: M	ohan, D.,	Prasa	<u>id, R.</u>	, Banerjea	<u>e, S., J. M</u>	tater. Sci.	Lett., 15, 21	149 (1996)
Sys: Cubic S.G.:	ed Slit tensity								1.6381
Cell Parameters: a 4.014 b c α β γ	Fixe								
SS/FOM: F 6=68(.0147, -6)		1	8.8		4.4	3.0	2.3	1.8	d (Å)
Rad: CuKa	d(A)	Int-f	h l	< I	d(A)	Int-f	h k	I d(A)	Int-fhk
Lambda: 1.5418 Filter: d-sp: diffractometer	4.0148 2.8360	21 100	1 I 1 ·) () ()	2.3169 2.0068	16 30	1 1 1 2 0 0	1.7944	8210 33211





52-1796 Quality: *	Pb2 Fe I	NF 06										
CAS Number:	Lead Iro	n Niobiur	<u>n</u> Oxide					_				
Molecular Weight: 659.15 Volume[CD]: 1176.08 Dx: 7.445 Dm:	A Ref: Ivai	nov, 5., 2	<u>∠hurov,</u>	V., Karpov	Inst. of Ph	ysical Lher	nistry, Mo:	scow, Hu	issia, Il	<u></u>	rant-in-Aid	<u>, (2000)</u>
Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd3m (227) Cell Parameters: a 10.55 b c α β γ S. /E0.M: E30=102(.0070, 42)	Fixed Slit Intensity			1.8]	1.0	. <u> </u> 1	0.8345	Å١			
///cor: 7.35 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp: diffractometer	d(A) 6.1011 3.1821 3.0472 2.6382 2.4213 2.0312 2.0312 1.8657 1.8657 1.8688 1.6098 1.5910	Int-f 8 100 34 11 4 43 4 <1 1 1 2	h k 1 1 1 2 2 4 0 3 4 2 3 4 3 2 4 5 5 2 5 6 5 6	I d(A) 1 1.5234 1 1.5234 1 1.4776 2 1.3742 0 1.3195 2 1.2187 3 1.2107 0 1.1800 1 1.1585 0 1.1251 3 1.0773 2 1.0608	Int-f 11 2 7 1 2 5 18 18 1 41 41 12	h k l 4 4 4 7 1 1 5 5 3 0 7 3 3 7 5 1 6 6 2 8 4 0 9 6 6 4 9 3 3	d(A) 1.0157 .98441 .95164 .93297 .92234 .90517 .89213 .87961 .84783 .83452	Int-f 13 <1 1 5 1 <1 1 10 1 14	h k 957788 1136 106 1205 124	I 63501 62030		

$Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$

89-3129 Qua	ility: C	Pb(Fe	Ta 06).5	5											
CAS Number:		Lead Iro	Lead Iron Tantalum Oxide Data Calculated from ICCD union DOV/D 12 co												
Molecular Weight: 373 Volume[CD]: 64.48	.60	Ref: Ca Ref: Ag	aiculateo Iranovska	rrom ya, ,	нсэ А.І.,	lzv.	sing PU Akad. I	WD-12++ Nauk SSS	<u>R, S</u>	er. Fiz	., 24, 1275	5 (1960)			
Dx: 9.621 Dm: Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a a 4.010 b α	с ĩ	Fixed Slit Intensity ->						Ι.		1	1	1.1122			
l/loor: 21.56		-	5	.9		3.0)	2.0	1.	5	1.3	d (/	Å)		
Lambda: 1.54060		d(A)	Int-f	h	k	1	d(A)	Int-f	h	kΙ	d(A)	Int-f	h	k	I.
Filter: d-sp: calculated ICSD #: 043789		4.0100 2.8355 2.3151 2.0050	64 999 * 75 241	1 1 2	0 1 1 0	0 0 1 0	1.7933 1.6370 1.4177 1.3366	26 310 118 11	2 2 2 2	1 0 1 1 2 0 2 1	1.2680 1.2090 1.1575 1.1121	106 16 32 4	3 2 3	1 1 2 2	0 1 2 0




15-0416 Quality:	Pb4 Fe	2 Ta2 O1	2								
CAS Number:	Lead Ir	on Tantal	lum Oxid	le .		10.0	000				
Molecular Weight: 1494.38 Volume[CD]: Dx: Dm:	Ref: Ar	gyle, Hum	nmel, J. /	<u>4m. I</u>	Leram. S	<u>oc., 46 (</u> 1	963)				
Sys:	Slit										
S.G.: Cell Parameters: a b c	Fixed Inte						1.		1.1580		
<u>α β γ</u> SS/FOM: F = (,)			5.9	3	.0	2.0	1.5	1.3	d(/	Å)	
Rad: CuKa	d(A)	Int-f	h k	1	d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f	h k	Ι
Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:	4.0200 3.0500 2.8400 2.6400 2.3200	10 10 100 4 10			2.0000 1.8630 1.6370 1.5900 1.5260	25 4 30 4 2		1.4170 1.2680 1.1580	12 10 2		

$Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$

40-0374 Quality: *	Pb Fe0	.67 W0.3	3 0 3	}											
CAS Number:	Lead Ir	on lungst	en u	JXII JXII	je stor	Cailatt	7 107	0 (1 0	000						
Molecular Weight: 353.29 Volume[CD]: 63.07 Dx: 9.301 Dm:	<u>nei. Lu</u>	<u>, et c</u>	<u> 11., J</u>	. 191	ater	<u>. 30. Leit.,</u>	7,107	0 (13	000	,					
Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a 3.980 b c α β γ SS/FOM: F13=149(.0067, 13)	Fixed Slit Intensity	5.	9	1	3.0	2.0		1.5	1	1.3	1.1	а () - 1.0638 - 1.0638	Â)		
Rad: CuKa1	d(A)	Int-f	h	k	Ι	d(A)	Int-f	h	k	Ι	d(A)	Int-f	h	k	Ι
Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp: diffractometer	3.9820 2.8153 2.2984 1.9905 1.7804	8 100 10 22 2	1 1 2 2	0 1 1 0 1	0 0 1 0 0	1.6251 1.4074 1.3269 1.2587 1.1998	27 10 <1 7 <1	2 2 2 3 3	1 2 1 1	1 0 1 0	1.1491 1.1041 1.0638	3 <1 6	2 3 3	2 2 2	2 0 1





89-3132 Quality: C	Pb (Fe Lead In	0.667 WC on Tunasi). 333 ten D	3) () xio)3 de										
	Bef C	alculated	from	100	ŝĒ	isina PO	WD-12++								
Molecular Weight: 353.67		aicaiatea		ιc.	1	Alian N	March CCC	0.0	6		24 1275	0000			
Volume[CD]: 63.04	ner: Ag	jranovska	уа, А	ч.н.,	, IZV.	. Акац. г	Nauk 555	п, э	er, r	ΊΖ.,	, 24, 1270)[1360]			
Dx: 9.315 Dm: 9.170															
Svs: Cubic	7														
Lattice: Primitive	≝⊳														
S.G.: Pm3m (221)	s te														
Cell Parameters:	ъ Б											-			
	ΞĔ											8			
	iii ii						1					문			
α ρ γ				1		1	1.		1		1	<u>-</u>			
	•		<u> </u>			<u>, </u>		1	-	-	<u>, </u>		8.5		
1/Icor: 20.23		5	.9		ا.ك	J	2.0	1.3	0	1.	.3	αŅ	AJ -		
Rad: CuKa1															
Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h	k		d(A)	Int-f	h	k	I	d(A)	Int-f	h	k	Ι
Filter:	3,9800	115	1	Ω	n l	1 7799	45	2	1 (n I	1 2585	104	3	1	Π
d-sp: calculated	2 8142	999 ×	i i	ĭ	ň	1 6248	307	5	i	ĩ	1 2000	23	ž	i	ĭ
ICSD #: 043792	2 2978	107	i	i	ĭ	1 /071	119	5	żι	'n I	1 1/189	32	2	ż	2
	1 0000	244	5	'n.	άl	1 2200	10	5	5.	í	1 1020	0	5	5	ñ
	1.5300	244	2	0	°	1.5200	13	2	2	'	1.1030	0	3	2	0

KNbO₃

32-0822 Quality: *	КИРО	3								
CAS Number: 12030-85-2	Potassi	um Niobiu	ım O	xide	e .					
Molecular Weight: 180.00	Ref: N	atl. Bur. S	tano	1. (L	J.S.,) Monogr.	25, 17, 6	52 (1980)		
Volume[CD]: 129.48										
Dx: 4.617 Dm:	Ŷ									
Sys: Orthorhombic	₹ä									
Lattice: End-centered	Si in									
S.G.: Cm2m (38)	te e		1							6
Cell Parameters:	ž =									6
a 5.695 D 5.721 C 3.973						1.1				ö
CC/EOM, E20_107(0000_25)	1 -		14		2	3	15	12	10	 (۵) اے
1/leor 5 26					_ .		1.0	1.2		9(-1)
Bad: CuKa1	d(A)	Int-f	h	k		d(A)	Int-f	h k l	d(A)	lnt-f h k l
Lambda: 1.540598	4 0350	45	1	1	n	1 3/05	1	101	1 0697	2 1 2 2
Filter:	3 9730	20	'n	'n	1	1.3403	2	132	1.0007	2 3 1 3
d-sp:	2.8590	35	ŏ	ž	ò	1.3347	2	3 1 Ž	1.0091	1 4 4 Ŭ
	2.8480	45	2	0	0	1.3249	<1	003	.99340	<1 0 0 4
	2.8320	100	1	1	1	1.2782	2	240	.98010	<1350
	2.3220	1	0	2	1	1.2746	7	420	.97800	<1 4 4 1
	2.0180	35	2	2	0	1.2586	4	113	.97690	<1 1 5 2
	1.9866	16	U I	U	2	1.2169	<1	241	97380	<1 5 1 2
		ن 0	2	3	1	1.2137	<1	4 2 1	000400	<1403
	1.7330	с 6	1	1	2	1.2020	2	0 4 2	95340	×1 1 4 ×1 0 6 0
	1.6462	16	i	ż.	1	1 1576	3	4 0 2	95140	1 3 5 1
	1.6413	20	ġ.	ĭ	i	1.1221	<1	150	.94940	2 5 3 1
	1.6314	12	Ō	2	2	1.1170	<1	510	.94380	1 3 3 3
	1.6296	6	2	0	2	1.1142	<1	332	.93810	1204
	1.4305	2	0	4	0	1.1075	<1	223	.92720	<1061
	1.4239	4	4	0	0	1.0797	1	151	.92310	<1 6 0 1
	1.4160	14	2	2	2	1.0751	3	242	1.91970	<1243
	1.3458	I	U	4	I	1.0727	3	4 2 2		





77-1098 Quality: C CAS Number: Molecular Weight: 180.00 Volume[CD]: 129.47	K (Nb O Potassiu Ref: Cal Ref: Shu	13) m Niobiu Iculated Ivaeva, '	ım Ox from I V.A.,	ide ICSD Antipi	using POV n, M.Yu, K	VD-12++ (ristallogr	, (1997) afiya, 40, 5	11 (1995)	
Dx: 4.617 Dm: Sys: Orthorhombic Lattice: End-centered S.G.: Amm2 (38) Cell Parameters: a 3.971 b 5.697 c 5.723 α β γ	Fixed Slit Intensity ->			2					
I/Icor: 3.75 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060 Filter: <u>d-sp: calculated</u> ICSD #: 039869	d(A) 4.0375 3.9710 2.8615 2.8485 2.8311 2.3215 2.3145 2.0187 1.9855 1.8089 1.8023 1.7995 1.7817 1.6461	5 Int-f 296 330 362 999 * 24 20 357 132 68 90 131 66 164	5 h 0 1 0 1 1 0 2 1 2 1 2 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1	3. k 1 1 0 2 2 0 1 2 2 0 1 3 1 3 1 3 1 3	d(A) 1.6412 1.6312 1.6288 1.4307 1.4242 1.4155 1.3460 1.3460 1.3460 1.3371 1.3345 1.3236 1.2785 1.2746	2.0 Int-f 204 67 266 23 86 17 17 13 31 31 32 31 32 31 22 4	1.5 1 h k l 1 3 1 2 0 2 2 2 0 0 4 0 2 2 2 1 0 4 0 3 3 1 4 0 2 1 3 1 4 0 2 1 3 1 4 0 2 1 3 1 3 0 0 0 2 4 0 4 2	.3 d(A) 1.2746 1.2578 1.2170 1.2140 1.2013 1.2003 1.1607 1.1572 1.1572 1.1221 1.1174 1.1140 1.1069	d [A] Int-f h k l 24 1 3 3 17 3 1 1 9 1 2 4 8 3 2 4 2 3 2 0 12 2 0 4 13 2 4 0 4 0 1 5 3 0 5 1 4 2 3 3 6 3 2 2







30-0963 Quality: 0 CAS Number:	K Nb 03 Potassium Niobium Oxide Ref: Tomashpol'skij et al., Inorg, Mater, (Engl. Transl.), 6, 1362 (1970)	
Molecular Weight: 180,00 Volume[CD]: Dm: Dx: Dm: Sys: S.G.: Cell Parameters: a a b c α β γ SS/FOM: F = ())	A C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	
I/Icor: Rad: CuKa Lambda: 1.5418 Filter: d-sp: Non-Ambient Temp & Press	d(A) Int-f h k l d(A) l	nk I

31-1058	Quality: 0	КИЬО	3							
CAS Number:		Potassi	um Niobiu	m Oxide			100 (1070)			
Molecular Weight: Volume[CD]: Dv:	180.00 Dro:		JCKIGER, U.	. <u>, Arena, J</u>	. Lryst. Gro	<u>owth, 43,</u>	406 (1978)			
Sys: S.G.: Cell Parameters: a b α β SS/FOM: F = (с У ,)	Fixed Slit Intensity		3.8	4.4	3.0	2.3	1.8	r) P = 1.6840	ŝ)
Rad:		d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f	h k l
Lambda: Filter: d-sp:		8.5700 8.1900 7.6900 7.2000 6.8400 5.9700 3.8670 3.8670 3.8180 3.4310 3.3820 3.2530	60 100b 30 15 5 5 5 5 20		3.1920 2.9880 2.8850 2.7700 2.7500 2.7250 2.6180 2.5380 2.5380 2.4620 2.4140 2.3380	5 100 5 60 100 15 5 5 10		2.3170 2.2900 2.2480 2.2220 2.1760 1.8630 1.8370 1.7010 1.6840	10 5 5 20 5 5 5 5 5	





49-0824	Quality: 0] К МЬ О	3											
CAS Number:		Potassi	um Niobi	ium (xide	·								
Molecular Weight: Volume[CD]:	180.00	Her: El	Elsherea	aly, E.	<u>, Abo</u>	u-Sekkina	a, M., J. I	Mater, S	OCI. I	Lett., 13,	37 (1994	ij		
Dx:	Dm:	^												
Sys:		sity												
S.G.:		ğ g				1					82			
Cell Parameters:		т. Ж									÷.			
a b	с	"		1.1		. 111	. I.,				1			
	<u> </u>	•		5	<u> </u>	20		20		1,		a (Å)		
557FUM: F = []/lcor:	·]					5.0		2.0		1.5		0 (A)		
Rad: CuKa1		d(A)	Int-f	h	kΙ	d(A)	Int-f	h l	< 1	d(A)	Int-	í ł	n k	Ι
Lambda: 1.5406		9.0700	57			3.4260) 46	3		2.227	0	5		
Filter: Ni d-sp: diffractometer		7.6940	. 7			3.2430) 14	4		2.036	0	5		
u-sp. unractometer		6.8090	20			3.0790) 16) (j D		1.807	U 1	9		
		4 5520	, 6			2.8400	, ;) 10(ז ו		1.642	0 1 0 1	4		
		4.0400	Ğ			2.3680) Ę	5		1.001		•		
1		I				I				I				
71.0946	Qualitur C	K NE OS	,											
CAS Number	Quality. C	Potassiu	, ım Niobiu	ım Ox	ide									
Molecular Weight:	180.00	Ref: Ca	lculated	from I	CSD	using POV	VD-12++	, (1997)						
Volume[CD]: 129.	27	Ref: He	wat, A.W	(., J. F	^o hys, I	C: Solid St	tate Phys	., 6, 25	59 (1	1973)				
Dx: 4.625	Dm:													
Sys: Orthorhombic		- ²												
Lattice: End-center	ed	ij£ Si												
Cell Parameters		ъ												
a 3.971 b 5.6	92 c 5.719	žĘ					1				8			
<u>α β</u>	γ	ш.					1 . 1			ь.	÷			
1/lcor: 5.52		-	5	i.9	3.	0 2	2.0	1.5	1.	.3		Å)		
Rad: CuKa1		d(A)	Inte	h I	/ I	Laran	Intif	hk	ı I	d(A)	Inte	ы	2 I	
Lambda: 1.54060 Filter:		u(A)	104				0.05	1 0	.					
d-sp: calculated		4.0343	464 224	1 1	11	1.6400	205	13	2	1.2737	93	1 4	4 2 2 2	
ICSD #: 009533		2.8595	278	ο i) 2	1.6283	98	22	δl	1.2577	53	3 i	11	
		2.8460	314	Ō :	2 0	1.4297	42	ŌŌ	4	1.2162	11	1 2	24	
		2.8300	999 ×	1	1	1.4230	47	04	0	1.2130	10	1 4	4 2	
		2.3204	16	11	J 2	1.4150	168	22	2	1.2012	2	31	J 2 N 4	
		2.0171	361	o :	22	1.3452	24	03	3	1.1566	43	27	4 O	
		1.9855	174	2 1	ōō	1.3395	15	14	ō	1.1213	6	ō	15	
		1.8076	40	0	13	1.3366	30	21	3	1.1165	6	05	51	
		1.7984	90 70	2	22	1.3338	33	23	1	1.1134	14	23	33	
		1.6452	166	1	3	1.2775	32	02	4	1.1000		52	<u> </u>	
I							02		•					





71-0948 Quality: C	КИНО	3						
CAS Number:	Potassi	um Niobium C)xide					
Molecular Weight: 180.00 Volume[CD]: 65.98 Dw: 4.530	Ref: Ca Ref: He	alculated from wat, A.W., J.	n ICSD u . Phys. (using POW C: Solid Sta	/D-12++, ate Phys.	. (1997) ., 6, 1074 ('	1973)	
Sys: Tetragonal Lattice: Primitive S.G.: P4mm (39) Cell Parameters: a 4.063 b c 3.997 α β γ	Fixed Slit Intensity ->							1,1141
I/Icor: 5.33 Bad: CuKat		5.9	3.	0 2	2.0	1.5 1	1.3	 d (Å)
Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f h	k I	d(A)	Int-f	h k l	d(A)	lnt-f h k l
Filter: d-sp: calculated	4.0630 3.9970	484 1 216 0	0 0 0 1	1.7933 1.6541	81 285	102 211	1.2848 1.2827	52 3 1 0 58 3 0 1
ICSD #: UU9535 Non-Ambient Temperature	2.8729 2.8493 2.3328 2.0315 1.9985 1.8170 1.8110	513 1 999 * 1 195 1 361 2 71 0 81 2 95 2	$egin{array}{cccc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{array}$	1.6406 1.4364 1.4246 1.3543 1.3518 1.3444 1.3323	138 82 68 14 27 52 9	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.2660 1.2231 1.2086 1.1664 1.1268 1.1211 1.1211 1.1141	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	71-2171 Quality: C	K Nb 03												
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	CAS Number:	Potassi	um Niobiu	im Os	kide			~~~~	-					
Volume(CD): 129.42 Then: Note: Action Clystallogit: 22, 003 (1307) Dx: 4.613 Dm: Sys: Orthorhombic Lattice: End-centered 5.6: Bmm2 (38) Cell Parameters: a 5.9 3.0 2.0 1.5 1.3 d(Å) Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060 H Int-f h k I 1.2774 77 3 1 3 1.2774 77 3 1 3 1.2774 77 3 1 3 1.2774 77 3 1 3 1.2774 77 3 1 3 1.2774 77 3 1 3 1 1.2774 77 3 1 3 1 1.2774 77 3 1 3 1 1.2774 77 3 1 3 1 1.2774 77 3 1 3 1 1.2774 77 3 1 3 1 2.8605 2.860 0 2 1.21767 8 2 1 4 2.8805 329 0 <t< td=""><td>Molecular Weight: 180.00</td><td> Ref: Ca Rof: Ka</td><td>alculated Hall Mia</td><td>mont</td><td>LCSD LL D</td><td>Acta Cru</td><td>WD-12++ stallogr</td><td>, (1997 22 - 620</td><td>() 2 (1 Q</td><td>671</td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>	Molecular Weight: 180.00	Ref: Ca Rof: Ka	alculated Hall Mia	mont	LCSD LL D	Acta Cru	WD-12++ stallogr	, (1997 22 - 620	() 2 (1 Q	671				
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Volume[CD]: 129.42		(2, L., MC	yavv,	. H.D.,	, Acta ciy	stallogi., 2	22,03	113	07)				
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	DX: 4.619 DM:	^				1								
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Lattice: End-centered	≝ >												
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	S.G.: Bmm2 (38)	sit o												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Cell Parameters:	de de									8			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	a 5.597 b 3.971 c 5.721	÷-									Ę.			
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	<u>~ p /</u>	† L				<u> </u>		L		<u>, 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 </u>	-			
Bad: CuKa1 Lambda: 1.54060 d(A) Intf h k I Filter: 4.0368 477 1 0 1 1.6411 209 3 1 1 1.2744 77 3 1 3 1 3 1 1 1.2744 77 3 1 3 1 3 1 1 1.2744 77 3 1 3 1 1 1.2677 46 1 3 1 1 1.2012 2 0 3 2.2310 15 1 1 1 1.4242 43 4 0 0 1.2012 2	I/Icor: 5.30		5	.9	3	.0	2.0	1.5	1	.3	d (/	Å)		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Rad: CuKa1	d(A)	let f	h	Ŀι	LarA	let f	ьĿ		LarAt	let f	h	Ŀ	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Lambda: 1.54060 Filter:		1114	n 			1114				1114	-	к	-
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	d-sp: calculated	4.0368	477	1	U 1 1 0	1.6411	209	31	1	1.2744	77	3	1	3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ICSD #: 014363	2.8605	230	Ő	02	1.6288	90	2 2	Ő	1.2167	40	2	1	4
2.8309 999*1 1 1 1.4242 43 4 0 0 1.2012 2 0 3 2 2.3210 15 0 1 2 1.4154 153 2 2 2 1.2012 2 2 3 0 2.3145 9 2 1 0 1.3456 21 0 1 4 1.1605 29 0 2 4 2.0184 353 2 0 2 1.3456 21 0 3 1.1572 43 4 0 1.9855 170 0 2 0 3.446 1 0 1.1218 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 0 1 0 3 1.1572 43 4 0 1 1.9855 1 0 3 1.1218 5 1 0 5 0 1 1 3 1.1174 5 5 0 1 1 3 2 3 2 3		2.8485	329	2	ōō	1.4302	38	ōō	4	1.2139	7	4	1	ż
$ \begin{bmatrix} 2.3210 & 15 & 0 & 1 & 2 & 1.4154 & 153 & 2 & 2 & 2 & 1.2012 & 2 & 2 & 3 & 0 \\ 2.3145 & 9 & 2 & 1 & 0 & 1.3456 & 21 & 0 & 1 & 4 & 1.1605 & 29 & 0 & 2 & 4 \\ 2.0184 & 353 & 2 & 0 & 2 & 1.3456 & 21 & 3 & 0 & 3 & 1.1572 & 43 & 4 & 2 & 0 \\ 1.9855 & 170 & 0 & 2 & 0 & 1.3406 & 13 & 4 & 1 & 0 & 1.1218 & 5 & 1 & 0 & 5 \\ 1.8083 & 39 & 1 & 0 & 3 & 1.3369 & 27 & 1 & 2 & 3 & 1.1174 & 5 & 5 & 0 & 1 \\ 1.8023 & 53 & 3 & 0 & 1 & 1.3345 & 26 & 3 & 2 & 1 & 1.1139 & 10 & 3 & 2 & 3 \\ 1.7933 & 80 & 2 & 1 & 2 & 1.3236 & 5 & 0 & 3 & 0 & 1.1068 & 9 & 2 & 3 & 2 \\ 1.7816 & 68 & 1 & 2 & 1 & 1.2781 & 28 & 2 & 0 & 4 \\ 1.6457 & 148 & 1 & 1 & 3 & 1.2744 & 77 & 4 & 0 & 2 \end{bmatrix} $		2.8309	999 ×	1	11	1.4242	43	4 0	0	1.2012	2	0	3	2
2.0184 353 2 0 2 1.3456 21 3 0 1 1.1603 23 6 2 4 2.0184 353 2 0 2 1.3456 21 3 0 3 1.1572 43 4 2 0 1.9855 170 0 2 0 1.3466 13 4 1 0 1.1218 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 1 0 5 0 1 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 3 1 1 1 1 1 1 1 1 1		2.3210	15	2	12	1.4154	153	2 2	2	1.2012	2	2	3	U A
1.9855 170 0 2 0 1.3406 13 4 1 0 1.1218 5 1 0 5 1.8083 39 1 0 3 1.3369 27 1 2 3 1.1174 5 5 0 1 1.8023 53 3 0 1 1.3345 26 3 2 1 1.1139 10 3 2 3 1.7993 80 2 1 2 1.3236 5 0 3 0 1 1.058 9 2 3 2 1 1.1068 9 2 3 2 1 1.1068 9 2 3 2 1 1.168 9 2 3 2 1 1.1068 9 2 3 2 1 1.168 1 1 1 1.2744 77 4 0 2 1 1.444 1 1 1 1.2744 77 4 0 2 1 1.16457 148 1		2.0184	353	2	ο 2	1.3456	21	30	3	1.1572	43	4	2	õ
1.8083 39 1 0 3 1.3369 27 1 2 3 1.1174 5 5 0 1 1.8023 53 3 0 1 1.3345 26 3 2 1 1.1139 10 3 2 3 1.7993 80 2 1 2 1.3236 5 0 3 0 1 1.068 9 2 3 2 1.7816 68 1 2 1 1.2781 28 2 0 4 1.6457 148 1 3 1.2744 77 4 0 2		1.9855	170	0	2 0	1.3406	13	4 1	0	1.1218	5	1	0	5
1.8023 53 3 0 1 1.3345 26 3 2 1 1.139 10 3 2 3 1.7993 80 2 1 2 1.3236 5 0 3 0 1 1068 9 2 3 2 1.7816 68 1 2 1 1.2781 28 2 0 4 1.6457 148 1 3 1.2744 77 4 0 2		1.8083	39	1	03	1.3369	27	1 2	3	1.1174	5	5	0	1
1.7816 68 1 2 1 1.2781 28 2 0 4 1.6457 148 1 1 3 1.2744 77 4 0 2		1.8023	53 80	3	U I 1 2	1.3345	26	32	0	1.1139	10	3	3	3
1.6457 148 1 1 3 1.2744 77 4 0 2		1.7816	68	1	21	1.2781	28	20	4			-	0	2
		1.6457	148	1	13	1.2744	77	4 0	2					





71-0945 Quality: C CAS Number:	K Nb O Potassi Ref: Ca Ref: He	3 um Niobiu alculated awat, A.W	im O from (., J.	i IC: Ph	e SD u ys. C	using POV C: Solid SI	WD-12++ tate Phys	, (19 ., 6,	997 , 25) i59 (1973)				
Sys: Tetragonal Lattice: Primitive S.G.: P4mm (99) Cell Parameters: a 3.996 b c 4.063 α β γ	Fixed Slit Intensity ->											1.1083			
1/lcor: 5.50	-	5	i.9		3.1	0 :	2.0	1	.5	1	.3	d(Å)		
Rad: CuKa1 Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h	k		d(A)	Int-f	h	k	Ι	d(A)	Int-f	h	kΙ	
Filter: d-sp: calculated	4.0630	247 457	0 1	0 0	1	1.7870 1.6494	93 156	2 1	1 1	0 2	1.2826	57 53	1 3	03 01	
ICSD #: 009532 Non-Ambient Temperature	2.8489 2.8256 2.3197 2.0315 1.9980 1.8109 1.7929	999° 509 13 181 347 79 78	1 1 0 2 1 2	0 1 0 0 0 0	1 0 1 2 0 2 1	1.6358 1.4245 1.4128 1.3543 1.3417 1.3344 1.3320	291 162 81 7 48 25 18	2 2 2 2 2 0 2 2 3	1 0 2 0 1 2 0	1 2 3 2 1 0	1.2636 1.2212 1.2066 1.1598 1.1210 1.1139 1.1082	58 10 55 65 13 11	3 1 2 2 3 3	1 0 1 3 1 1 2 2 0 3 0 2 2 0	

71-0947 Quality: C	КИРО	3									
CAS Number:	Potassi Bef: C	um Niobiu alculated	im U: from	xide ICSD	using PO\		(1997	1			
Molecular Weight: 180.00 Volume[CD]: 64.77	Ref: He	wat, A.W	(., J.	Phys.	C: Solid S	tate Phys	<u>, 6, 25</u>	, 59 (1	1973)		
Dx: 4.615 Dm:											
Sys: Rhombohedral	÷,										
Lattice: Rhomb-centered S.G.: B.3m (160)	Sit V				1						
Cell Parameters:	fed					1				8	
a 4.016 b c	Е. Е.					.				÷.	
u 03.017 p 7	[┥			L.,	<u> </u>	-	
I/Icor: 4.23		5	.9	:	3.0	2.0	1.5	1	.3	d (Å)
Rad: CuKa1	aran	Int-f	h	k I	Larah	Int-f	h k		l aran	Int-f	h k l
Filter:	4 01 50	621	1	~ ·	1 0/20	114	2.1	1	1 2711	05	210
d-sp: calculated	2.8442	760	i	10	1.6386	167	21	1	1.2687	105	310
ICSD #: 009534	2.8352	999 '	1	ĪŌ	1.6369	155	1 2	1	1.2133	9	311
Non-Ambient Temperature	2.3260	14	1	$\frac{1}{1}$	1.4221	114	22	0	1.2105	9	311
	2.0079	494	2	όó	1.3424	17	22	1	1.1580	54	222
	1.7982	109	2	10	1.3386	42	30	0	1.1154	17	320
	1.7937	160	2	1 0	1.3367	25	2.2	1	1.1121	23	320





KTaO₃

38-1470 Quality: * CAS Number: 12030-91-1	K Ta O Potassi Bef: M	3 ium Tanta cMurdie H	lum Let	Oxi al	de Pou	wder Diffrar	ction 2	50 (1987	7)					
Molecular Weight: 268.04 Volume[CD]: 63.48 Dx: 7.012 Dm: Sys: Cubic Lattice: Primitive Sign: Coline	d Slit ensity ->							,		,					
5.ta.: Pmam (221) Cell Parameters: a 3.989 b c α β γ SS/FOM: F22=167(.0060, 22)	Fixed	3.	.6		1.	8 1.3]	1.0	LL. C	.9	I. I	P - 0.7978	(Å)		
I/Icor: Rad: CuKa1	d(A)	Int-f	h	k	I	d(A)	Int-f	h	k		d(A)	Int-f	h	k	Ι
Lambda: 1.5405981 3 Filter: Graph 2 d-sp: diffractometer 2 Also called: 1 potassium tantalate 1 1 1	3.9885 2.8208 2.3036 1.9947 1.7841 1.6285 1.4105 1.3295	59 100 9 42 34 45 23 16	1 1 2 2 2 2 3	0 1 1 1 2 0	0 0 1 0 1 0	1.2614 1.2026 1.1514 1.1063 1.0662 .99732 .96749 .94022	18 6 6 19 3 8 11	33233443	$\begin{array}{cccc} 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 2 & 2 \\ 2 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 3 & 0 \end{array}$) 2))))	.91512 .89201 .87051 .85048 .81422 .79780	3 11 8 2 5 3	3 4 3 4 5	3 2 3 2 0	1 0 1 2 0

35-1036 Quality:	K Ta O	3											
CAS Number:	Potass	Potassium Tantalum Oxide											
Molecular Weight: 268.04	Ref: N	Ref: Nassau, K. et al., J. Am. Ceram. Soc., 62, 74 (1979)											
Volume[CD]: 1187.65													
Dx: 5.996 Dm: 7.020	Ŷ		1										
Sys: Cubic	tĭ												
	IS 10						I I		111		_		
S.G.:	te q						- i 11				8		
Cell Parameters:	× =										÷		
a 10.59 b c	"												
α β γ					_								
SS/FOM: F15=7(0.031, 68)			5.9		3	3.0	2.0		1.5	1.3	d (/	A)	
1/Icor:													
Rad: CuKa	d(A)	Int-f	h	ĸ	1	d(A)	Int-f	h	κI	d(A)	Int-f	h k	: I
Lambda: 1.54178	10,900	20	1	0 0	b I	2.4290	20	3	3 1	1.5290	60	4 4	4
Filter:	6.1160	90	1	1 1	i I	2.0380	40	5	ī i	1.4820	60	5 5	5 1
d-sp: Guinier	3,1920	70	ġ.	1 1	i I	1.8720	70	4	4 Ó	1.3780	40	73	31
Non-Ambient Temperature	3.0580	100	2	2 2	żΙ	1.7900	60	5	31	1.2140	40	66	5 2
·	2.6480	80	4	0 0)	1.5960	60	6	22	1.1840	10	84	0
l													





77-1133 Quality: C CAS Number:	K (Ta Potassi	03) um Tanta	lum O	xide							
Molecular Weight: 268.04 Volume[CD]: 63.44 Dx: 7.016 Dm:	Ref: C Ref: Zh	alculated iurova, E.,	from I <u>A., Z</u> a	CSD (avodn	using PO' ik, V.E., 1	WD-12++ Tsirel'son,	, (1997) <u>V.G., Kri</u>	stallografiya,	, 40, 816	(1995)	
Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a 3.988 b c <u>α β γ</u>	Fixed Slit Intensity ->							11	- 1.1062		
I/Icor: 13.75 Bad: CuKat		5	.9	3.	0	2.0	1.5	1.3	d (,	Å)	
Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h k	: 1	d(A)	Int-f	h k	d(A)	Int-f	h k	I
Filter: <u>d-sp: calculated</u> ICSD #: 039905	3.9883 2.8201 2.3026 1.9941	712 999 * 58 296	1 (1 1 1 1 2 () 0 0 1) 0	1.7836 1.6282 1.4100 1.3294	256 328 150 106	2 1 0 2 1 1 2 2 0 2 2 1	1.2612 1.2025 1.1513 1.1061	121 26 44 41	3 1 0 3 1 1 2 2 2 3 2 0) 1 2)

77-0918 Quality: C	K Ta O	3									
CAS Number:	- Potassi	Potassium Lantaium Uxide Rofe Colouistad from ICSD uping POLy(D 12 (1997)									
Molecular Weight: 268.04 Volume[CD]: 63.44 Dx: 7.016 Dm:	Ref: C	aiculated fr hurova, E.A	vet al.	50 t , Zh.	Neorg, I	WD-12++, Khim., 37,	2406 (1997) 2406 (199	2)			
Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a 3.988 b c α β γ	Fixed Slit Intensity ->								- 1.1062		
I/Icor: 13.72		5.9	9	3.0)	2.0	1.5 1	.3	j, b	Å)	
Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h k		d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f	h k l	
Filter: d-sp: calculated ICSD #: 039673	3.9883 2.8201 2.3026 1.9941	710 999 * 59 294	1 0 1 1 1 1 2 0	0 0 1 0	1.7836 1.6282 1.4100 1.3294	256 330 148 105	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.2612 1.2025 1.1513 1.1061	120 27 43 40	$egin{array}{cccc} 3 & 1 & 0 \ 3 & 1 & 1 \ 2 & 2 & 2 \ 3 & 2 & 0 \ \end{array}$	

77-0917 Quality: C	K Ta O	3										
CAS Number:	Potassium Tantalum Oxide											
Molecular Weight: 268.04 Volume[CD]: 63.41 Dx: 7.019 Dm:	Ref: L Ref: Zł	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, [1997] Ref: Zhurova, E.A et al., Zh. Neorg. Khim., 37, 2406 (1992)										
Sys: Cubic Lattice: Primitive S.G.: Pm3m (221) Cell Parameters: a 3.987 b c α β γ	Fixed Slit Intensity ->							1	- 1.1060			
I/Icor: 13.35		5.	9	3.	D	2.0	1.5 1	.3	d (Å)			
Rad: LuKal Lambda: 1.54060	d(A)	Int-f	h k	1	d(A)	Int-f	h k l	d(A)	Int-f h k I			
Filter: <u>d-sp: calculated</u> ICSD #: 039672	3.9877 2.8197 2.3023 1.9938	758 999 × 63 290	1 0 1 1 1 1 2 0	0 0 1 0	1.7833 1.6279 1.4098 1.3292	266 325 144 106	2 1 0 2 1 1 2 2 0 2 2 1	1.2610 1.2023 1.1511 1.1059	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			