



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA**

**$\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq X \leq 1.0$ ).**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**CARLOS HERNÁNDEZ MEJÍA**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** Profesora: Laura María Gasque Silva  
**VOCAL:** Profesora: Margarita Chávez Martínez  
**SECRETARIO:** Profesora: Elizabeth Chavira Martínez  
**1er. SUPLENTE:** Profesora: Imelda Velázquez Montes  
**2° SUPLENTE:** Profesor: Jesús Contreras Tapia

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA**  
**CIUDAD UNIVERSITARIA**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**ASESOR DEL TEMA: ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ**

**SUPERVISOR TÉCNICO: IVONNE ROSALES CHÁVEZ**

**SUSTENTANTE: CARLOS HERNÁNDEZ MEJÍA**



*“La química no sólo crea objetos; crea, desde que lo nombra,  
su propio objeto. No existe previamente, es inventada en la  
medida que progresa. Es estéticamente bella”*

*José Antonio Chamizo Guerrero.*

*“L'acte le plus courageux, c'est encore de penser par soi-même.  
A voix haute.”*

*Gabrielle Bonheur "Coco" Chanel (1883 – 1971).*

Dedicado a:

Coco, Carlos, Emiliano, Sebastián,  
mi 'tía' Martha, Laly, Fransico,  
Tato, Iván, Víc, Carmen, Rosy,  
Hugo, Bruno, María, Mariela,  
Rosinda, Stephanie...

Siempre aprenderé de todos  
ustedes.

## Agradecimientos

Sin duda alguna estaré siempre agradecido con todos los profesores que han contribuido en mi formación académica y, de un modo más valioso, en la formación de mi persona.

Especialmente en este trabajo es importante agradecer al Instituto en Investigaciones en Materiales, lugar donde se desarrolló el proyecto principalmente. Por la confianza depositada en mí para la realización de dicho proyecto a la Dra. Elizabeth Chavira Martínez (IIM-UNAM), al Dr. Ernesto Marinero (Hitachi San Jose Research Laboratory) por efectuar las mediciones magnéticas. A la Dra. Ivonne Rosales Chávez (IF-UNAM) por su invaluable apoyo personal y académico, sobre todo en el desarrollo del refinamiento estructural, el apoyo para el análisis de todo el trabajo y para concretarlo finalmente en esta tesis.

Es también preciso señalar y agradecer el apoyo técnico a lo largo de todo el desarrollo experimental de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (IIM-UNAM) del Laboratorio de difracción de rayos X. En la parte de microscopía al M. en C. Omar Novelo Peralta (IIM-UNAM) y en el análisis termogravimétrico al Dr. Esteban Fregoso Israel (IIM-UNAM).

De un modo especial considero oportuno dar las gracias a aquellos investigadores que me permitieron ingresar a sus laboratorios para aprender y sobretodo entusiasarme en la generación de conocimiento: a la Dra. Blanca Jiménez Cisneros y al Dr. José Elías Becerril Bravo del Instituto de Ingeniería, UNAM. A la Dra. Laura Gasque Silva de la Facultad de Química, UNAM. A la M. en C. Margarita Romero Ávila de la Facultad de Química, UNAM. Y al Dr. Gadi Rothenberg del Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, UvA.

# 1 Índice General

1	Índice General .....	1
2	Introducción .....	4
2.1	Objetivo .....	5
2.2	Justificación .....	5
3	Marco Teórico.....	7
3.1	Materiales Multiferroicos .....	7
3.2	Magnetismo .....	9
3.2.1	Comportamiento magnético .....	11
3.2.1.1	Diamagnetismo .....	11
3.2.1.2	Paramagnetismo .....	12
3.2.1.3	Ferromagnetismo .....	14
3.2.1.4	Antiferromagnetismo .....	15
3.2.1.5	Ferrimagnetismo .....	16
3.2.2	Interacciones magnéticas .....	17
3.2.3	Curvas de histéresis .....	21
3.3	Soluciones sólidas .....	22
3.3.1	Manganita de Iterbio: $\text{YbMnO}_3$ .....	24
3.3.2	Ortoferrita de Iterbio: $\text{YbFeO}_3$ .....	25
3.4	Síntesis.....	26
3.4.1	Reacción en Estado Sólido .....	26
3.4.2	Gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	28
4	Técnicas de análisis .....	32
4.1	Difracción de rayos X en polvos (XRD).....	32
4.1.1	Refinamiento estructural, Método de Rietveld.....	34

4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
4.2.1	Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	37
4.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	39
5	Diseño Experimental.....	42
5.1	Síntesis por Reacción en Estado Sólido .....	43
5.1.1	Reactivos.....	43
5.1.2	Material y equipo empleados .....	43
5.1.3	Procedimiento Experimental .....	43
5.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	45
5.2.1	Reactivos.....	45
5.2.2	Material y equipo empleados.....	45
5.2.3	Procedimiento Experimental .....	45
6	Resultados y caracterización .....	48
6.1	Síntesis por Reacción en Estado Sólido .....	48
6.1.1	Caracterización estructural .....	49
6.1.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld. ....	49
6.1.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). ....	54
6.1.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	56
6.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	59
6.2.1	Caracterización estructural .....	59
6.2.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD). ....	59
6.2.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). ....	60
6.2.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	62
7	Análisis .....	63
7.1	Síntesis por reacción en estado sólido.....	63

7.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld.....	65
7.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	70
7.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	71
7.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	74
7.2.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD).....	76
7.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	78
7.2.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	79
8	Conclusiones .....	82
9	Perspectivas .....	84
10	Índice de figuras.....	86

## 2 Introducción

### Contenido

2	Introducción.....	4
2.1	Objetivo .....	5
2.2	Justificación.....	5

La gran variedad de propiedades que exhiben los materiales cerámicos, los han convertido en un elemento necesario en el desarrollo tecnológico de la humanidad. Tanto sus propiedades mecánicas y térmicas como sus distintas respuestas a campos magnéticos y eléctricos los han hecho materiales muy atractivos, ya que estas pueden ser adaptadas en función de la aplicación requerida.

Las propiedades físicas que presenta un material son el reflejo de la estructura química de éste. En el caso de los materiales cerámicos las variables que determinan sus propiedades físicas son la química de coordinación de los iones y la estructura. El cambio en el tipo de enlace o la alteración del entorno químico por dopaje permite diseñar y ajustar el tipo de cerámico requerido para aplicaciones específicas, la posibilidad de realizar modificaciones a sus propiedades al sustituir alguno de los cationes, los convierte en materiales con gran potencial para cubrir diversas necesidades tecnológicas. A través de estas sustituciones es posible seleccionar las características deseadas en el material, como el comportamiento ferromagnético y ferroeléctrico. El prefijo '*ferro-*' indica la presencia de comportamiento '*ferroico*' en un material. Se define a un material '*ferroico*' como aquel que presenta dos o más orientaciones para sus estados en la ausencia de campo magnético, campo eléctrico y estrés mecánico, es decir, estados que se diferencian por su distinta magnetización, polarización o tensión elástica; además es capaz de cambiar de uno de estos estados a otro a través de la aplicación de un campo magnético, campo eléctrico, estrés mecánico o la combinación de éstos.

El fenómeno involucra por lo menos una transición de fase para cumplir con la existencia de los distintos estados en el material, lo cual establece cambios en la simetría direccional de su estructura cristalina.

Recientemente se ha estudiado para ciertos óxidos metálicos el comportamiento multiferroico, es decir, su capacidad de acoplar distintas propiedades ferroicas. Debido a que se estima que este tipo de cualidades sean altamente útiles; específicamente en el área del almacenamiento de información, espintrónica, memorias de estado múltiple y sensores magnetoeléctricos [1-5].

## 2.1 Objetivo

El objetivo general del presente trabajo es la síntesis y caracterización de los compuestos con potenciales propiedades multiferroicas de fórmula  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). Para tal efecto se realizó la síntesis por reacción en estado sólido y para ciertas composiciones la gelación de acrilamida (sol-gel).

## 2.2 Justificación

El estudio de diversos materiales tipo perovskita como el  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  ha sido de interés debido a sus propiedades multiferroicas. Se ha estudiado el comportamiento ferroico en materiales de estructura y composición similares, específicamente para la serie  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  de la que se conocen ya algunas de sus cualidades multiferroicas [6] para  $x = 0.0$  y  $x \geq 0.7$ . A fin de realizar la síntesis y conocer las propiedades de la serie en el intervalo de  $0.0 \leq x \leq 1.0$ , el presente trabajo propone estudiar las composiciones con sustitución completa, variando la proporción en intervalos de 0.2 para Mn – Fe.

La ruta sintética por reacción en estado sólido se ha sugerido por ser una metodología probada para la síntesis de cerámicos. En éste caso a partir de la mezcla estequiométrica de los óxidos metálicos correspondientes, durante el tiempo y la temperatura establecidos por el estudio calorimétrico de los reactivos, se efectuará la síntesis deseada. Sin embargo se requiere de altas temperaturas (aprox. 1000 °C), y largos tiempos de reacción. Es por esto que se propone explorar también la síntesis por Sol-Gel, a través de la gelación de acrilamida,

cuya ruta de síntesis genera un polvo muy fino con dimensiones nanométricas y químicamente homogéneo, empleando temperaturas relativamente bajas. Las dimensiones nanométricas de las fases modificarán sustancialmente las propiedades ferroicas de los compuestos [6-13].

1. Lottermoser, T., et al., *Magnetic phase control by an electric field*. Nature, 2004. **430**: p. 541.
2. Spaldin, N.A. and M. Fiebig, *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 2005. **309**: p. 391-392.
3. Khomskii, D., *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics, 2009. **20**.
4. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nat. Rev., 2006. **442**: p. 759-765.
5. Aizu, K., *Possible Species of "Ferroelastic" Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals*. J. Phys. Soc. Jpn. , 1969. **27**: p. 387-396.
6. Samal, S.L., et al., *Enhancement of magnetic ordering temperature in iron substituted ytterbium manganate ( $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ )*. J. Solid State Chem., 2010. **183**: p. 643-648.
7. Przeniosto, R., I. Sosnowska, and P. Fischer, *Magnetic moment ordering of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{NdFeO}_3$* . J. Magn. Mater., 1995. **140-144**: p. 2153-2154.
8. Rai, R.C., et al., *Spin-charge coupling and the high-energy magnetodielectric effect in hexagonal  $\text{HoMnO}_3$* . Phys. Rev. B, 2007. **75**: p. 184414.
9. Sin, A., *Synthesis of mullite powders by acrylamide polymerization*. J. Mater. Sci. Lett., 2001. **20**: p. 1639-1641.
10. Douy, A., *Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses*. Int. J. Inorg. Mater., 2001. **3**: p. 699-707.
11. Tarancón, A., et al., *Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerization*. J. Power Sources, 2003. **118**: p. 256-264.
12. Samal, S.L., et al., *Study on the solid solution of  $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ : Structural, magnetic and dielectric properties*. J. Solid State Chem., 2008. **181**: p. 61-66.
13. Dong, S., et al., *Magnetodielectric Effect and Tunable Dielectric Properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$* . J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(11): p. 3814-3818.

## 3 Marco Teórico

### Contenido

3	Marco Teórico.....	7
3.1	Materiales Multiferroicos.....	7
3.2	Magnetismo.....	9
3.2.1	Comportamiento magnético.....	11
3.2.1.1	Diamagnetismo.....	11
3.2.1.2	Paramagnetismo.....	12
3.2.1.3	Ferromagnetismo.....	14
3.2.1.4	Antiferromagnetismo.....	15
3.2.1.5	Ferrimagnetismo.....	16
3.2.2	Interacciones magnéticas.....	17
3.2.3	Curvas de histéresis.....	21
3.3	Soluciones sólidas.....	22
3.3.1	Manganita de Iterbio: $\text{YbMnO}_3$ .....	24
3.3.2	Ortoferrita de Iterbio: $\text{YbFeO}_3$ .....	25
3.4	Síntesis.....	26
3.4.1	Reacción en Estado Sólido.....	26
3.4.2	Gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	28

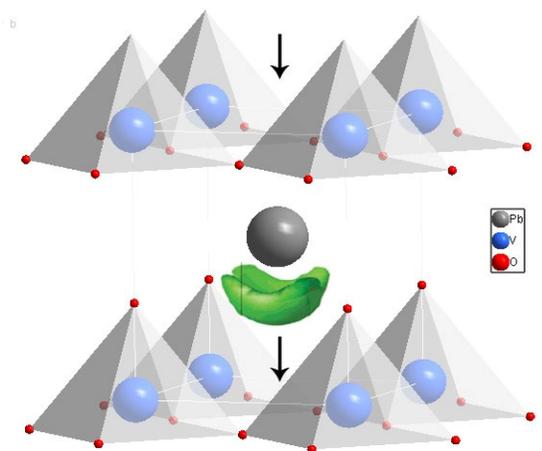
### 3.1 Materiales Multiferroicos

Los materiales capaces de acoplar propiedades magnéticas y eléctricas han llamado la atención en la investigación científica en los últimos años, dentro de éstos materiales existen los llamados multiferroicos que poseen dos o más propiedades 'ferroicas', como ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferrotoroidicidad o ferroelasticidad, siendo las dos primeras las más estudiadas. En los materiales multiferroicos coexiste el comportamiento ferromagnético y ferroeléctrico a la vez, es decir, presentan un ordenamiento magnético espontaneo y un momento dipolar

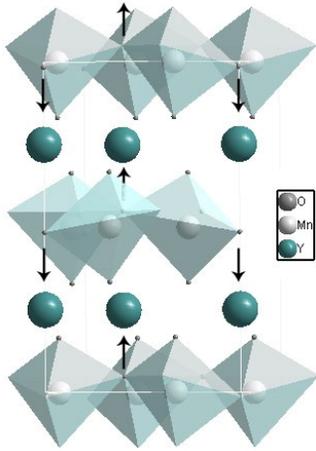
eléctrico. A saber, estos dos ordenamientos existen en el mismo material sin la necesidad de algún campo magnético y eléctrico externo. Acoplados los parámetros de orden, ferromagnético y ferroeléctrico, es posible manipularlos al modificar el campo conjugado respectivo, por ejemplo, posibilita inducir una polarización eléctrica al aplicar un campo magnético y viceversa; esta propiedad permitiría, por ejemplo, almacenar información eléctrica para ser leída magnéticamente. Dicha capacidad de intercambiar la información se conoce como elemento de memoria de estado múltiple. Los materiales que exhiben propiedades multiferroicas son atractivos para nuevas aplicaciones en dispositivos, permitiendo a un componente desempeñar múltiples funciones. Dentro de sus prometedoras aplicaciones posibles se mencionan procesos de captura de información, en espintrónica, memorias de estado múltiple y sensores magnetoeléctricos

El fenómeno ferroeléctrico se atribuye a distintas causas, la clasificación general para los materiales multiferroicos está basada en los diversos orígenes de este fenómeno. De acuerdo al acoplamiento magnético-eléctrico se da la primera división: los **multiferroicos de tipo-I** presentan un débil acoplamiento del magnetismo y la polarización eléctrica y los **multiferroicos de tipo-II** el magnetismo propicia el fenómeno ferroeléctrico, éste existe al encontrarse el material en un ordenamiento magnético específico dependiente de la temperatura, por lo que ambos se encuentran fuertemente acoplados aunque su polarización es débil.

A su vez los multiferroicos de tipo-I se clasifican de acuerdo a la causa de la polarización eléctrica. Existen, por ejemplo, perovskitas multiferroicas que combinan dos tipos de cationes metálicos uno polariza el enlace metal-oxígeno generando un momento dipolar eléctrico y el segundo catión presenta electrones



**3.1 PbVO<sub>3</sub>: el efecto del par inerte del plomo genera un momento eléctrico, además los iones de vanadio aportan las propiedades magnéticas.**



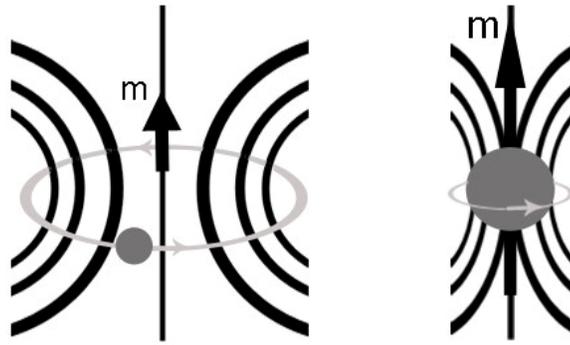
**3.2 YMnO<sub>3</sub>: Ferroelectricidad geométrica originada por el desplazamiento de los átomos O<sup>2-</sup> a lo largo de ciertos ejes lo que genera una polarización de los electrones del Y<sup>3+</sup>, mientras que el manganeso aporta propiedades magnéticas.**

desapareados que proveen el ordenamiento magnético (BaTiO<sub>3</sub>). Otra causa de comportamiento ferroeléctrico es la presencia de pares de electrones solitarios (fig. 3.1), principalmente el par inerte de los elementos más pesados del bloque p de la tabla periódica (PbVO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, BiMnO<sub>3</sub>). El ordenamiento de carga es otra causa de polarización eléctrica, éste debido a la presencia de metales de transición con distinto estado de oxidación que repercute en enlaces inequitativos (TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>CoMnO<sub>6</sub>). El comportamiento ferroeléctrico geométrico (fig. 3.2) se debe al acomodo de cargas eléctricas por el tipo de empaquetamiento en el material que provee de polarización en los enlaces, generando igualmente un comportamiento ferroeléctrico (YMnO<sub>3</sub>, HoMnO<sub>3</sub>).

Respecto al comportamiento magnético, éste es atribuido principalmente al electrón y a las interacciones electrónicas de éste con su entorno, a continuación se explican las generalidades respecto al magnetismo, el tipo de ordenamientos básicos y su origen [1-9].

### 3.2 Magnetismo

Todas las partículas elementales poseen un momento angular intrínseco, responsable de generar un momento magnético, en el caso de sólidos la partícula responsable de generarlos es el electrón. El origen microscópico del magnetismo en la materia se basa en la mecánica cuántica del momento angular electrónico, el cual proviene de dos fuentes distintas: el movimiento en orbitales y el espín, los cuales se acoplan por la interacción espín-orbital.



### 3.3 Representación gráfica: Momento angular de orbital (izquierda) y de espín (derecha).

Macroscópicamente es posible conocer el comportamiento magnético de un material al medir la respuesta de éste al aplicarle un campo magnético  $\mathbf{H}$ . La magnetización  $\mathbf{M}$  permitirá especificar el estado magnético de un sistema. Un magnetómetro es capaz de estudiar la magnetización de un material al medir la fuerza ejercida sobre una muestra al encontrarse bajo un campo magnético externo o midiendo en bobinas la corriente eléctrica inducida por el material magnetizado. Es posible entender la magnetización  $\mathbf{M}$  en un sólido como la densidad de momentos de dipolo magnético  $\mathbf{m}$ :

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} \frac{N}{V} \quad \text{Ec. 1}$$

El campo magnético  $\mathbf{H}$  es un campo auxiliar útil al estudiar la magnetización en medios materiales y es a través de la susceptibilidad magnética  $\chi$  que se conoce la relación en el cambio de magnetización debido al campo magnético aplicado

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad \text{Ec. 2}$$

La magnetización  $\mathbf{M}(\mathbf{H}, T)$  y la susceptibilidad magnética  $\chi(\mathbf{H})$ , dependientes del campo magnético y la temperatura, son características básicas que exhibe un material y a través de los cuales es posible determinar el comportamiento magnético de éste. La susceptibilidad magnética representa entonces el momento magnético inducido por un campo magnético  $\mathbf{H}$  por unidad de volumen. Si  $\chi$  es

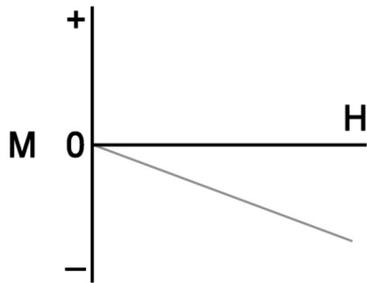
negativa, entonces la polarización magnética inducida es opuesta en signo al campo magnético aplicado, comportamiento conocido como diamagnetismo, mientras que la situación opuesta se conoce como paramagnetismo donde  $\chi > 0$ .

### 3.2.1 Comportamiento magnético

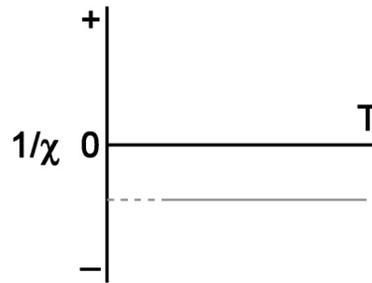
El principal origen del comportamiento magnético en sólidos es el espín del electrón en los orbitales parcialmente llenos  $d$  y  $f$ , se le conoce también a esta presencia de espines desapareados como momento magnético. Es posible distinguir dos tipos de comportamiento magnético, uno donde los momentos actúan independientemente sin interacción entre ellos: **magnetismo no cooperativo**, requiere de un campo magnético externo para generar un ordenamiento; el otro tipo de comportamiento es el **magnetismo cooperativo**, donde las interacciones entre momentos determinan un ordenamiento. Así un material sólido es capaz de presentar ordenamiento de los momentos magnéticos a lo largo de su estructura. Se consideran cinco categorías básicas para el comportamiento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo. Cabe mencionar que existen otros comportamientos, no considerados específicamente para el presente trabajo pero tal vez importantes de mencionar al tratarse de variantes de los cinco principales: Metamagnetismo, Superparamagnetismo, Speromagnetismo, Vidrios de espín, Mictomagnetismo, Asperomagnetismo, Helimagnetismo y Sperimagnetismo. A continuación una descripción general de los comportamientos magnéticos básicos.

#### 3.2.1.1 Diamagnetismo

De manera general todas las sustancias presentan diamagnetismo ( $\chi < 0$ ) bajo un campo magnético. Esto explicado someramente por la inevitable inducción electromagnética en el sistema del electrón visto clásicamente como una carga en movimiento, generando una fuerza electromotriz opuesta al campo magnético que la ha originado, ley de Lenz. Sin embargo el fenómeno es muy débil, de origen no cooperativo e independiente de la temperatura.



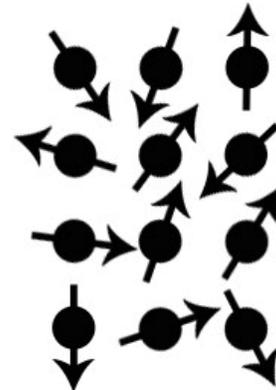
**3.4** Dependencia del campo magnético en función de la magnetización para un diamagnético.



**3.5** El diamagnetismo posee susceptibilidad magnética negativa e independiente de la temperatura.

### 3.2.1.2 Paramagnetismo

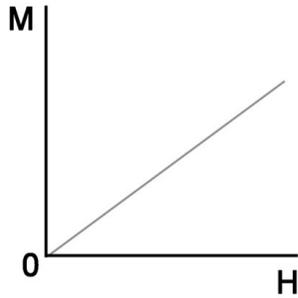
El paramagnetismo ( $\chi > 0$ ) corresponde a la inducción de una magnetización en el material, la magnetización se alinea paralelamente con el campo magnético que la generó. En ausencia de un campo magnético los momentos magnéticos apuntan en direcciones aleatorias ya que las interacciones entre momentos magnéticos vecinos son muy débiles, considerándose independientes (fenómeno no cooperativo). Al aplicar un campo magnético los momentos se alinean, el grado de alineamiento y por lo tanto el grado de magnetización dependerá de la fuerza del campo aplicado (ec. 2). El



**3.6** Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material paramagnético.

ordenamiento magnético resulta entonces del alineamiento de momentos magnéticos, originado por el campo aplicado, en contra del desarreglo térmico existente a la temperatura del material. Los momentos no se encuentran fijos, sino que fluctúan en todo momento.

El incremento en temperatura tenderá a espines aleatorios, por lo que el paramagnetismo depende fuertemente de la temperatura. En general la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie,



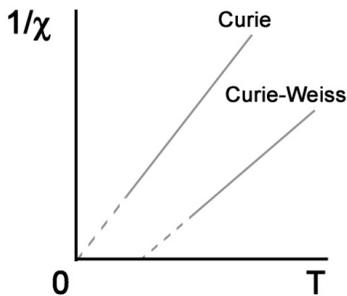
$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Ec. 3}$$

Siendo  $C$  la constante de Curie que es proporcional a la suma de los cuadrados de los momentos magnéticos efectivos  $\mu_{eff}$  en un volumen unitario. El momento magnético efectivo se expresa en términos del momento angular total  $\mathbf{J}$

**3.7 Dependencia del campo magnético en función de la magnetización en un material paramagnético.**

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad \text{Ec. 4}$$

$g_J$  es el factor de Landé y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr ( $\mu_B = 5.78381 \times 10^{-5} eVT^{-1}$ ). El momento angular total  $\mathbf{J}$  en un átomo se relaciona con el momento magnético (fig. 3.3):  $\mathbf{J}$  es la suma del momento angular de orbital  $\mathbf{L}$  y el momento angular de espín  $\mathbf{S}$ .



$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \text{Ec. 5}$$

**3.8 Comportamiento paramagnético donde la susceptibilidad magnética varía inversamente proporcional al cambio en temperatura.**

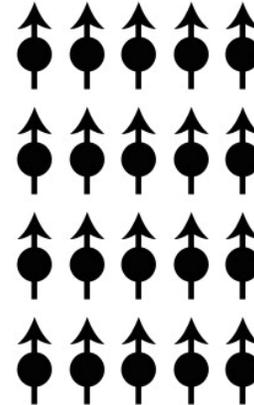
Sin embargo, el paramagnetismo raramente presenta un comportamiento ideal, normalmente existen acoplamientos de intercambio apreciables entre los momentos iónicos de un sólido. Por lo que la ley de Curie es un caso especial de la ley de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \quad \text{Ec. 6}$$

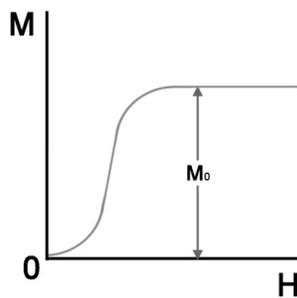
Donde  $\theta$  representa una constante del acoplamiento interiónico (constante de Weiss), la ecuación implica entonces un predominio del magnetismo cooperativo si la energía térmica de los momentos se reduce lo suficiente. A cierta temperatura,  $T_{ORD}$ , domina el fenómeno cooperativo exhibiendo un estado magnético distinto a temperaturas inferiores.  $T_{ORD}$  se convierte en la temperatura de Curie  $T_C$  cuando se trata de un estado ferromagnético o ferrimagnético, y si se trata de un estado antiferromagnético se conoce como temperatura de Néel  $T_N$ .

### 3.2.1.3 Ferromagnetismo

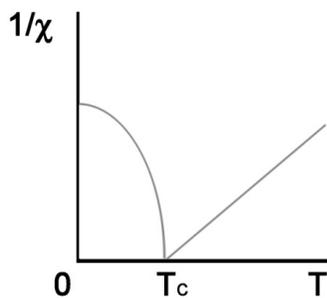
El ordenamiento magnético es resultado de un comportamiento cooperativo fuerte entre los momentos magnéticos del material, resultando en ordenamientos de largo alcance de los momentos magnéticos, esto a temperaturas menores de una temperatura característica ( $T_C$ ). El ferromagnetismo es un ordenamiento magnético, donde específicamente los momentos se alinean paralelos unos con otros debido a una interacción de intercambio (ver 3.2.2 Interacciones magnéticas), idealmente cada ion en el sólido posee un idéntico y espontáneo momento



3.9 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material ferromagnético.



3.11 Dependencia del campo magnético en función de la magnetización para un ferromagnético.

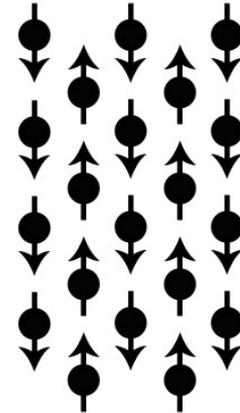


3.10 Comportamiento ferromagnético,  $T_C$  indica la temperatura de Curie, para  $T < T_C$  el material presenta magnetización espontánea.

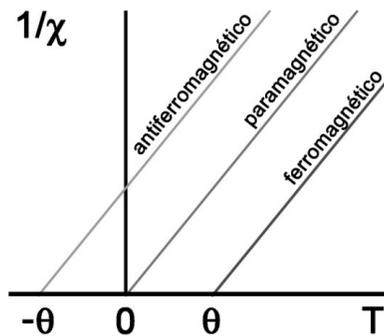
ocupando sitios cristalográficos equivalentes. En el caso de un ferromagneto la temperatura característica es la temperatura de Curie  $T_C$ , por debajo de ésta ocurre una magnetización espontánea, aún en la ausencia de un campo magnético externo. A temperaturas superiores a  $T_C$  la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss (ec.7) siendo  $\theta$  en éste caso la temperatura paramagnética de Curie, donde  $\theta > 0$ . La magnetización espontánea en estos materiales incrementa al disminuir la temperatura debido al mayor ordenamiento estructural generado a bajas temperaturas, y al incrementar la fuerza del campo magnético la magnetización incrementa hasta llegar a una **magnetización de saturación**  $M_0$  bajo un campo suficientemente fuerte. Los materiales ferromagnéticos engloban distintas curvas de magnetización que frecuentemente muestran histéresis en función de la secuencia de aplicación del campo magnético (ver 3.2.3 Curvas de histéresis).

### 3.2.1.4 Antiferromagnetismo

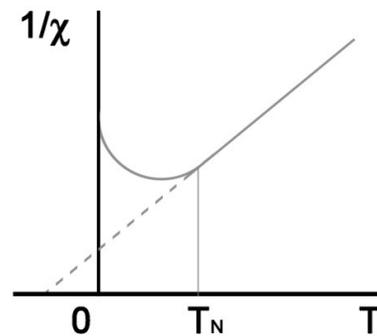
El modelo de Néel para un antiferromagneto simple propone dos subredes ferromagnéticas idénticas interpenetradas, con un acoplamiento antiparalelo de sus correspondientes momentos magnéticos. Así que el espín de un ión está en cierta dirección mientras que el de otro ión vecino apunta en la dirección contraria, por lo que para ambas subredes se cancela el momento magnético total, considerándose como un fenómeno cooperativo. La temperatura clave en el acoplamiento antiferromagnético se conoce como temperatura de Néel,  $T_N$ , a temperaturas inferiores a  $T_N$  el comportamiento es antiferromagnético y a temperaturas superiores se comporta como paramagneto siguiendo la ley de Curie-Weiss (ec.7) y  $\theta < 0$ . Al disminuir la temperatura la susceptibilidad decrece debido al incremento en el ordenamiento de largo alcance, idealmente a cero absoluto el ordenamiento antiparalelo es perfecto.



3.12 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material antiferromagnético.



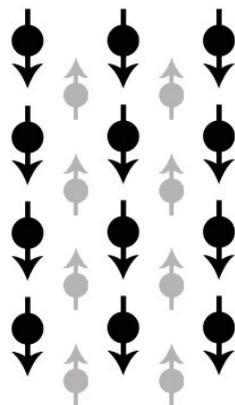
3.13 Comparación para tres de los comportamientos representando la dependencia inversa de la susceptibilidad con la temperatura. Ferromagnético  $\theta > 0$ , Paramagnético  $\theta = 0$  y Antiferromagnético  $\theta < 0$ .



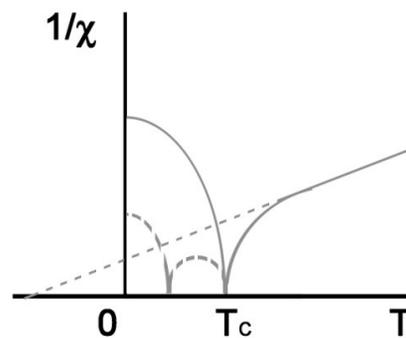
3.14 Por debajo de la temperatura Néel se exhibe el comportamiento antiferromagnético, la susceptibilidad decrece al incrementar el ordenamiento estructural por la disminución en temperatura.

### 3.2.1.5 Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo puede considerarse un caso de antiferromagnetismo, pero donde el momento magnético neto no se cancela al tratarse de subredes de distinta magnitud. La diferencia en magnitud del momento magnético de las subredes se debe a la participación de especies químicas distintas, ya sean elementos iguales con distinto estado de oxidación o elementos distintos. Cada especie magnética ocupa posiciones distintas dentro de la red cristalográfica, con alineamiento ferromagnético entre miembros de la misma subred pero a la vez presentando ordenamiento antiferromagnético entre las subredes. Los miembros responsables del ordenamiento magnético dentro de cada subred no necesariamente se ven compensados por miembros de la subred contraria, ya que distinto número de éstos o diferencias en la magnitud del momento magnético evitan la cancelación total resultando en una magnetización espontánea neta. El comportamiento de estos materiales en función de la temperatura es muy similar al exhibido por materiales ferromagnéticos, sin embargo, al tratarse de especies distintas dentro de las subredes el comportamiento resulta algo más complicado. El momento magnético de alguna de las subredes puede ser dominante en un intervalo de temperatura, mientras que la otra puede dominar en intervalos distintos o intervalos donde compita con la primera.



**3.15** Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material ferrimagnético.



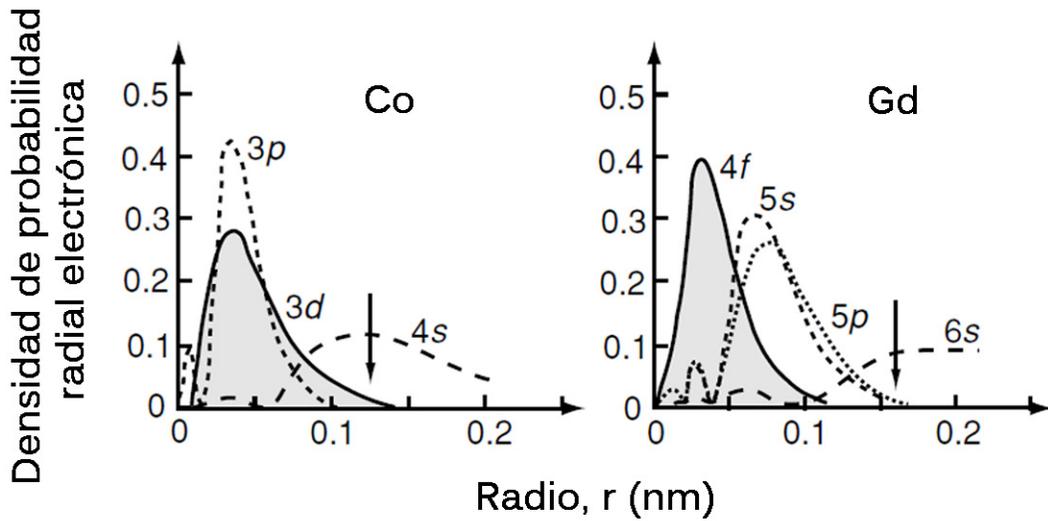
**3.16** Cuando  $T > T_c$  el ferrimagnetismo se comporta casi como antiferromagnético, a  $T < T_c$  el comportamiento es similar al material ferromagnético, por competición en el dominio entre subredes puede presentar distintas curvas.

Estos son los cinco comportamientos magnéticos considerados como básicos, otros resultan en variaciones de estos cinco. Para generar un ordenamiento magnético en un material se requiere de algún tipo de comunicación entre los momentos magnéticos individuales, es necesaria la interacción entre éstos para resultar en fenómenos de largo alcance [8, 10-12].

### 3.2.2 Interacciones magnéticas.

El fenómeno cooperativo en materiales magnéticos requiere, además de la existencia de momentos magnéticos, interacciones entre estos momentos. Existe de un modo más evidente la **interacción de dipolo magnético**, donde dichos dipolos magnéticos a cierta distancia poseen una energía potencial dependiente del alineamiento mutuo, sin embargo ésta interacción es demasiado débil para generar un ordenamiento mayor, se torna relevante únicamente a temperaturas muy bajas, con magnitud de miliKelvin. La interacción clave para generar ordenamiento magnético de largo alcance son las **interacciones de intercambio**, resultado de la repulsión coulombiana de electrones cercanos junto con el principio de exclusión de Pauli, que prohíbe a dos electrones encontrarse bajo el mismo estado cuántico, generando una diferencia energética entre las configuraciones de espín simétrico ( $\uparrow\uparrow$ ) y antisimétrico ( $\uparrow\downarrow$ ) para átomos vecinos.

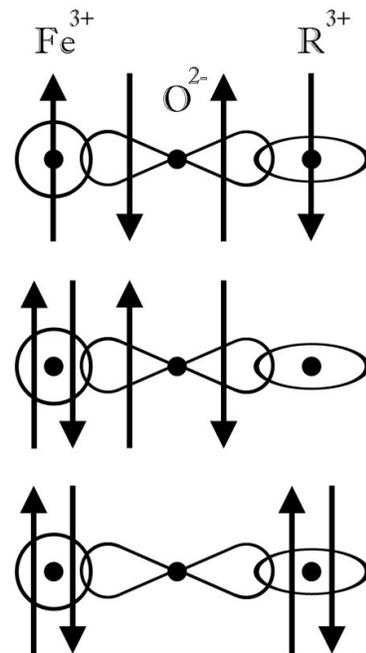
Existen dos tipos de interacciones de intercambio: directo e indirecto. La **interacción de intercambio directo** actúa sobre iones lo suficientemente cercanos entre sí para presentar un traslape de sus funciones de onda relativas a los orbitales  $d$  o  $f$ , sin la presencia de otro ion intermediario. El acoplamiento es fuerte pero de corto alcance, ya que el traslape es insuficiente por encontrarse estos orbitales mayormente localizados (fig. 3.17). Ejemplo de metales ferromagnéticos con intercambio directo son Fe, Co y Ni.



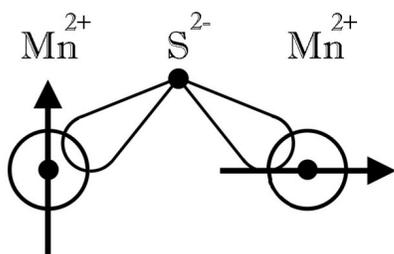
**3.17** Comparación de la densidad de probabilidad radial electrónica en un metal 3d (Co) y otro 4f (Gd). La flecha indica el espacio interatómico [10].

Las **interacciones de intercambio indirecto** recurren a un intermediario para acoplar momentos magnéticos a través de distancias grandes. Existen varios tipos de intercambios indirectos según el intermediario y la relación del átomo magnético con éste. Entre los más importantes están los siguientes:

El **superintercambio** involucra ligantes sin momentos magnéticos permanentes intercalados entre los iones magnéticos. El fenómeno ocurre comúnmente en óxidos metálicos, donde al encontrarse los iones metálicos en lados opuestos a un ion de oxígeno, los espines de estos metales interactúan entre ellos a través de un orbital *p* del oxígeno. Asumiendo solo un electrón desapareado para cada ion metálico en un



**3.18** Interacción de superintercambio, del tipo anisotrópico, para el hierro (III) y tierra rara a través del oxígeno. El primer caso es el estado basal, si existe un ordenamiento antiferromagnético son posibles las otras dos configuraciones excitadas.

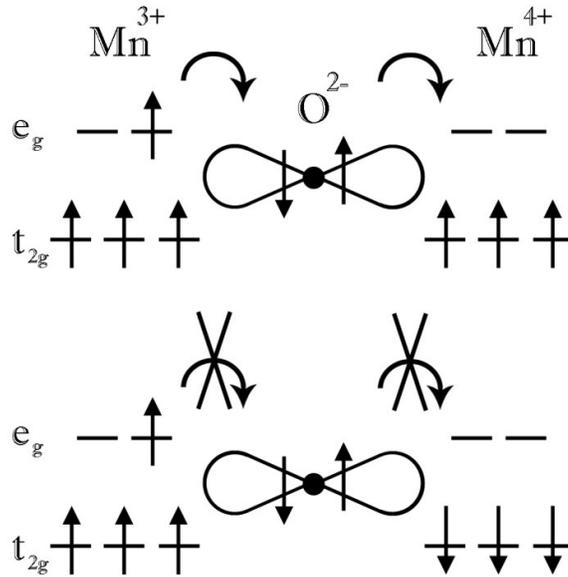


**3.19**  $\beta$ -MnS, superintercambio del tipo Dzyaloshinsky-Moriya, por la simetría en los orbitales el momento total no se cancela resultando en un ferromagnetismo débil.

orbital  $d$  y además de los dos electrones  $p$  correspondientes al oxígeno, al permitir una deslocalización de todos estos electrones a lo largo de la estructura un acoplamiento, por ejemplo antiferromagnético, decrecerá la energía del sistema favoreciendo este acoplamiento (fig. 3.18). Ya que la interacción es consecuencia de la hibridación de los orbitales trasladados es importante la distancia

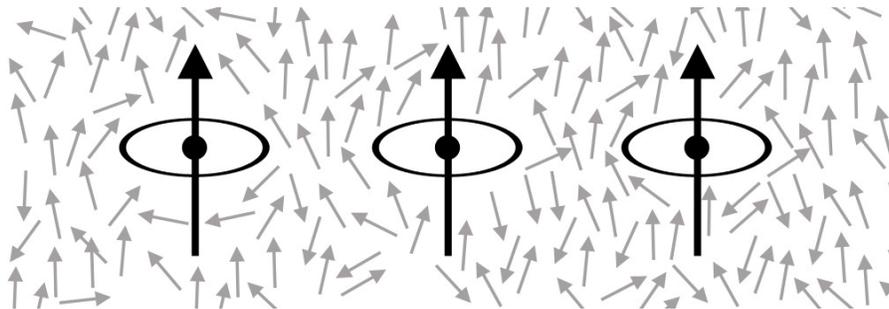
interatómica así como el ángulo formado entre los átomos M—O—M. Ángulos entre  $120^\circ$  y  $180^\circ$  usualmente generan ordenamiento antiferromagnetismo, ángulos  $\sim 90^\circ$  originan ferromagnetismo débil, lo mismo ocurre si hay distinto número de electrones desapareados (fig. 3.19).

Otra interacción importante es la de **intercambio doble**, ocurre en materiales con electrones  $d$  localizados y deslocalizados, requiere de iones con estados de oxidación distintos en posiciones cristalográficas equivalentes. La generación del ordenamiento a través del intercambio doble surge como explicación al comportamiento de algunas perovskitas, un ejemplo clásico es el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  en donde una fracción  $x$  del manganeso se encuentra como  $\text{Mn}^{4+}$  mientras el resto,  $1-x$ , como  $\text{Mn}^{3+}$ , considerando el equilibrio de cargas para  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ . Los extremos de la serie ( $x = 0.0$ ,  $1.0$ ) son cerámicos antiferromagnéticos por superintercambio, sin embargo con un 17.5% de estroncio ( $x = 0.175$ ) el material se convierte en ferromagnético. En este caso el  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) posee cuatro electrones desapareados, tres localizados en el nivel  $t_{2g}$  y uno deslocalizado en  $e_g$ , mientras que  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) tiene únicamente tres electrones localizados en el nivel  $t_{2g}$ . El electrón deslocalizado de  $\text{Mn}^{3+}$  puede brincar al mismo nivel en  $\text{Mn}^{4+}$  en decremento de la energía cinética del sistema, sin embargo se requiere conservar el mismo arreglo de espines en el ion que recibe al electrón así que los electrones localizados en  $\text{Mn}^{4+}$  alinearán sus espines con el electrón recibido favoreciendo el decremento en energía total del sistema (fig. 3.20). De este modo se genera un ordenamiento ferromagnético a través de la estructura.



**3.20** El intercambio doble genera ferromagnetismo al acoplar por transferencia electrónica iones metálicos vecinos de valencia mixta ( $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ ).

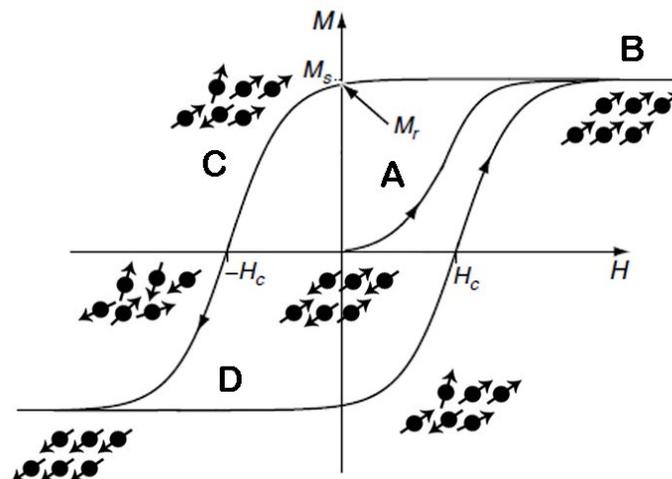
En el caso de los metales la interacción se realiza a través de los electrones de conducción, el momento magnético en un átomo polariza a los electrones de conducción que a su vez logran acoplar ese momento con otro circunvecino (fig. 3.21). Esta interacción se llama **itinerante o RKKY** (por sus descubridores: Ruderman, Kittel, Kasuya y Yoshida) y debido a la utilización de electrones de conducción es de largo alcance y oscila en función de la distancia. La interacción RKKY es muy común en el ordenamiento magnético de elementos con electrones fuertemente localizados, como es el caso de los lantánidos y sus compuestos [8, 11-14].



**3.21** Representación de la interacción de intercambio RKKY donde los electrones de conducción son los intermediarios en el ordenamiento magnético.

### 3.2.3 Curvas de histéresis

Como se ha mencionado, la magnetización  $M$  de los materiales con ordenamiento magnético responde de distintos modos al aplicárseles un campo magnético externo. En particular los materiales ferromagnéticos exhiben una respuesta no lineal irreversible de su magnetización por influencia de un campo magnético externo  $H$ . Inicialmente a campos magnéticos bajos se da un incremento moderado en  $M$  hasta llegar a campos intermedios donde se da un incremento abrupto de la magnetización hasta nuevamente decrecer a campos más altos para llegar a una saturación  $M_0$  (fig. 3.22, A y B). Al retirar el campo magnético externo la magnetización disminuye por valores superiores a los necesarios para llegar en un principio a la saturación, así hasta llegar al valor de  $H = 0$  al cual le corresponde por tratarse de un material ferromagnético cierto valor de magnetización, llamada magnetización remanente  $M_r$ . En este punto al aplicar el campo magnético contrario se cambia de sentido la magnetización, hasta llegar a cero, para esto se requiere cierta magnitud de campo, el valor se conoce como de campo coercitivo  $H_c$  (fig. 3.22, C). Al aplicar  $H$  cíclicamente se obtiene así una curva de histéresis (fig. 3.22, D). Esta curva es importante al relacionar la magnetización espontánea, propiedad intrínseca del sistema, con dos propiedades extrínsecas  $M_r$  y  $H_c$ . Estos parámetros son útiles en la caracterización del sistema y dependen de diversos factores como la forma de la muestra, defectos en la estructura, historia térmica, la velocidad en que se aplica el campo magnético, etc. [8, 13, 15].

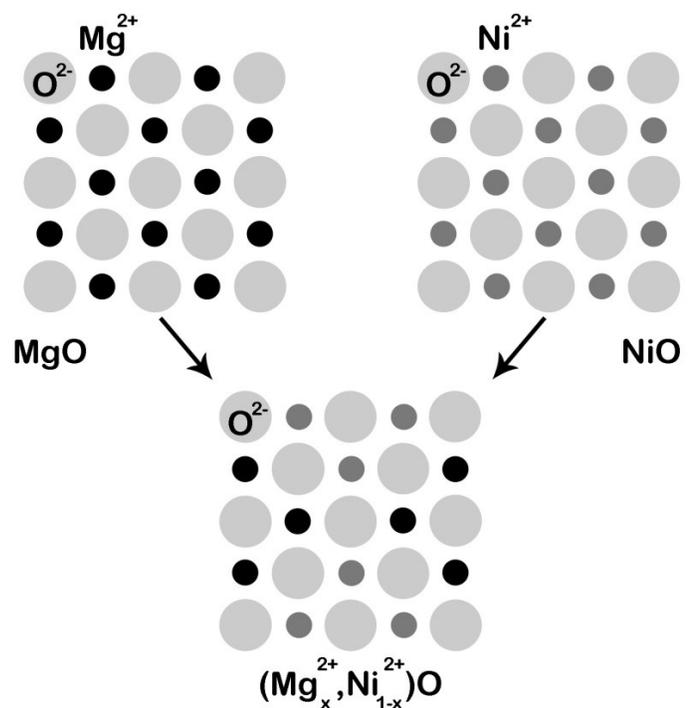


3.22 Ejemplo de una curva de histéresis.

El presente trabajo tiene por objetivo principal la síntesis del sistema con propiedades multiferroicas:  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ). Dicho sistema corresponde a cerámicos donde uno de los cationes metálicos,  $\text{Fe}^{3+}$ , es sustituido paulatinamente por otro,  $\text{Mn}^{3+}$ , se conocen a estos compuestos como soluciones sólidas. A continuación se describe lo relevante en el estudio de estos compuestos.

### 3.3 Soluciones sólidas

Una solución sólida contiene distintos tipos de átomos o iones dispersos de manera uniforme, sus componentes se ordenan bajo el mismo arreglo cristalino, exhibiendo una sola fase cristalina. La solución sólida no es una mezcla, los componentes se disuelven completamente entre ellos y pierden sus características individuales. En una serie de soluciones sólidas se modifica progresivamente la presencia de sus componentes, como resultado los parámetros de



**3.23** El óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y el óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) forman soluciones sólidas completas:  $(\text{Mg}^{2+}_x, \text{Ni}^{2+}_{1-x})\text{O}$  al poseer estructuras cristalinas similares, radios iónicos cercanos y estado de oxidación igual.

red igualmente se alteran a pesar de ser una única fase. Dependiendo de este tipo de modificación se distinguen dos tipos de soluciones sólidas simples: Solución sólida **sustitucional** y solución sólida **intersticial**, en la primera se intercambia alguno de los componentes por otro ocupando posiciones idénticas dentro de la red cristalina y en la segunda ocurre en presencia de iones con radios muy

distintos donde los átomos de menor tamaño ocupan intersticios dentro de la red cristalina del otro componente. Además también es posible encontrar, dependiendo de la miscibilidad de los componentes; soluciones sólidas **limitadas**, donde se forma una fase estable únicamente bajo ciertos límites de composición y fuera de estos límites se forman más redes cristalinas. Y soluciones sólidas **completas**, las cuales a lo largo de todas sus distintas composiciones presentan una única fase (fig. 3.23).

Se han determinado ciertas reglas para conocer la solubilidad en una posible solución sólida, por ejemplo las reglas de Hume-Rothery:

El **factor tamaño**: se requiere de átomos o iones con tamaños similares para minimizar la tensión de la red cristalina; aproximadamente la diferencia en radios atómico deberá de ser menor a 15%. Fuera de este intervalo la solubilidad será limitada.

La **estructura cristalina**: la solubilidad será mayor si las estructuras son similares; estructuras distintas presentarán puntos de cambio de fase.

**Valencia**: es importante considerar estados de oxidación similares de los iones ya que valencias distintas formarán preferentemente compuestos y no soluciones.

**Electronegatividad**; está relacionada con la afinidad química de los elementos participantes en la solución, electronegatividades similares evitarán la formación de compuestos. [16-19]

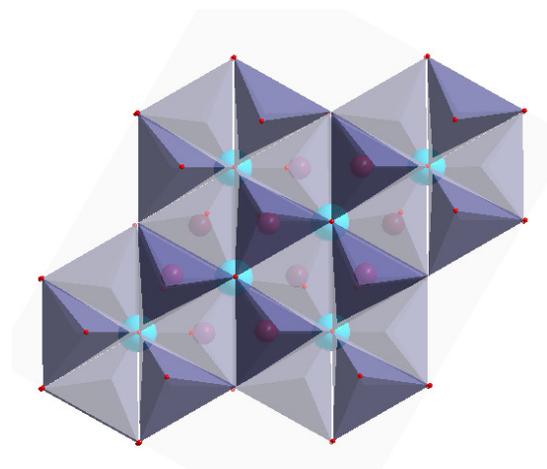
Los extremos en el sistema planteado:  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  donde  $x = 0.0$  y  $1.0$ , corresponden a dos cerámicos ya conocidos y caracterizados anteriormente: ortoferrita de iterbio  $\text{YbFeO}_3$  y manganita de iterbio  $\text{YbMnO}_3$ . En la síntesis del sistema planteado es importante conocer las características de estos dos compuestos para facilitar el estudio de todas las composiciones intermedias deseadas.

### 3.3.1 Manganita de Iterbio: $\text{YbMnO}_3$

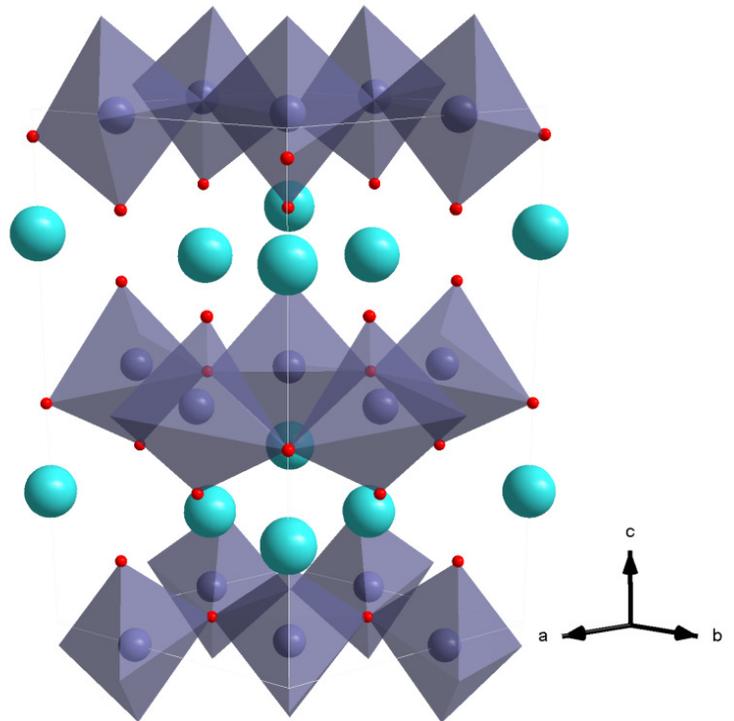
Las manganitas de tierras raras ( $\text{RE}\text{MnO}_3$ ) son compuestos del tipo perovskita con dos estructuras dependiendo del tamaño del ion, estructura ortorrómbica para iones grandes RE = La – Dy y estructura hexagonal con iones de menor tamaño RE = Ho – Lu incluyendo Y.

Se han comprobado las propiedades multiferroicas de algunas de estas manganitas, la más estudiada ha sido  $\text{YMnO}_3$ , considerándose como clásicos ejemplos de materiales ferroeléctricos por distorsión geométrica (fig. 3.2). Además han atraído la atención recientemente como pigmentos por sus

características cromóforas. La manganita de iterbio se encuentra agrupada para el tipo de estructura hexagonal y perteneciente al grupo espacial  $P6_3cm$  (185). Las manganitas hexagonales poseen los iones  $\text{Mn}^{3+}$  coordinados con cinco átomos de oxígeno, tres en el mismo plano y dos apicales, formando bloques tipo  $\text{MnO}_5$  (fig.



3.25 Vista superior del compuesto  $\text{YbMnO}_3$  mostrando la red triangular formada.



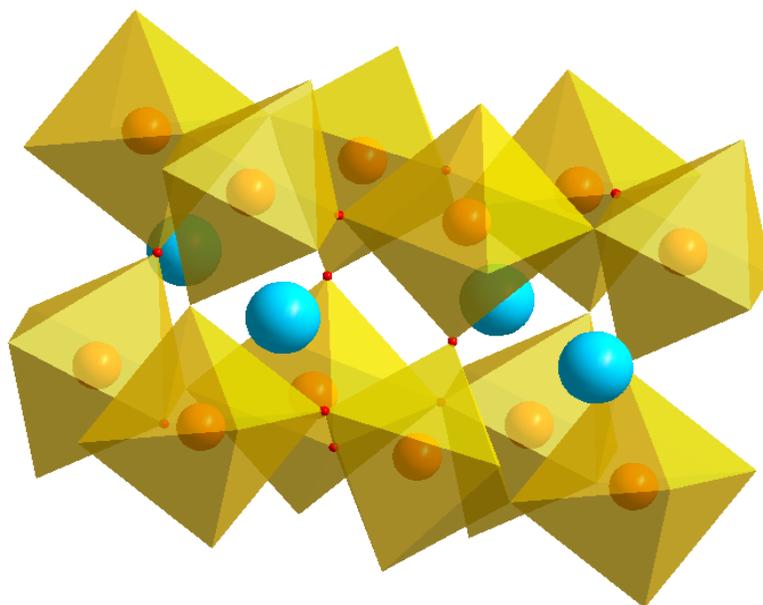
3.24 Estructura cristalina del compuesto  $\text{YbMnO}_3$ , vista frontal. Los poliedros en color azul corresponden a bloques tipo  $\text{MnO}_5$ .

3.24). Estos bloques se encuentran unidos por oxígenos en los vértices formando una red triangular de manganesos (fig. 3.25), entre estos planos se intercalan planos de poliedros formados por iones de iterbio coordinados a 6 átomos de oxígeno. Estos cerámicos poseen propiedades interesantes, son capaces de acoplar

momento eléctrico y magnético, es decir son materiales multiferroicos. Más aún, poseen mecanismos particulares para generar un dipolo eléctrico total; se sabe que un cambio en el ordenamiento de los bloques  $\text{MnO}_5$  es capaz de generar momento eléctrico en el ion lantánido (ferroelectricidad geométrica) [5, 20-24].

### 3.3.2 Ortoferrita de Iterbio: $\text{YbFeO}_3$

Los compuestos con estequiometría  $\text{REFeO}_3$  se conocen como ortoferritas de tierras raras, considerándose del tipo perovskita. Estos compuestos presentan propiedades magnéticas y eléctricas interdependientes a bajas temperaturas. Exhiben ferromagnetismo débil, en comparación a otras ortoferritas, debido a una leve distorsión en el ordenamiento antiferromagnético de los espines de la especie  $\text{Fe}^{3+}$ . La ortoferrita de iterbio ( $\text{YbFeO}_3$ ) posee una celda unitaria ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial ***Pbnm* (62)**. A diferencia de las manganitas hexagonales, el elemento de transición Fe está coordinado directamente con seis átomos de oxígeno, formando bloques octaédricos (fig. 3.26). De entre las ortoferritas de tierras raras es de las que presenta menor distorsión de este bloque. [23, 25-29]



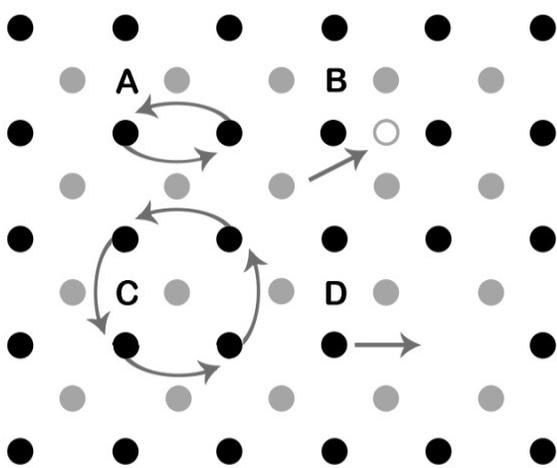
3.26 Estructura cristalina del compuesto  $\text{YbFeO}_3$ , en amarillo bloques octaédricos  $\text{FeO}_6$ .

### 3.4 Síntesis

Para la obtención de los materiales planteados se ha propuesto la síntesis por reacción en estado sólido, siendo ya ésta un clásico en la obtención de materiales cerámicos. Y alternativamente se propuso la síntesis por gelación de acrilamida (sol-gel) para algunas de las composiciones, con el fin de explorar la posibilidad de rutas más eficientes en la obtención de los compuestos.

#### 3.4.1 Reacción en Estado Sólido

La reacción directa de los componentes en estado sólido a altas temperaturas es uno de los métodos más comunes en la obtención de materiales cerámicos, ya que los reactivos son fáciles de obtener y manejar, además el procedimiento es sencillo de llevar a cabo. Como en todas las reacciones químicas, para llevarse a cabo es necesaria una suficiente movilidad atómica, en el caso de materiales sólidos cristalinos, los átomos se encuentran fijos formando la red cristalina, por lo que comparativamente las reacciones en estado sólido requerirán una mayor energía de activación. Entonces, la difusión de los reactivos determinará la velocidad de la reacción global. Considerando dos reactivos la reacción ocurrirá, al no haber fundición, inicialmente en los puntos de contacto entre estos dos y más tarde por la difusión de los constituyentes a través de la nueva fase del producto formado.



3.27 Mecanismos de difusión básicos: A) intercambio directo, B) vacancia, C) de anillo y D) movimiento intersticial.

La primera parte consiste en la formación de una nueva fase del producto en la interfase entre los reactivos, este paso presenta dificultades si es necesario un alto grado de rearrreglo estructural para la formación de la nueva fase. Constituida esta nueva fase de producto obtenemos dos nuevas interfases, las formadas entre el producto y cada uno de los reactivos, para que la reacción prosiga es necesaria la contra-difusión de los reactivos a través

del producto. Únicamente a altas temperaturas los iones poseen la suficiente energía para difundir a través de la red cristalina. La difusión ocurre a través de defectos en la red cristalina, los mecanismos básicos son por intercambio directo, por vacancia, mecanismo de anillo y movimiento intersticial (fig. 3.27). El movimiento en estos mecanismos está descrito por la frecuencia de saltos por unidad de tiempo  $f$  y la distancia  $r$ , que se relacionan a través de un coeficiente de difusión  $D$ .

$$D = \frac{1}{6} f r^2 \quad \text{Ec. 7}$$

A su vez, el coeficiente de difusión se expresa por la relación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{Ec. 8}$$

$Q$  es la energía de activación de la reacción, y ya que es positiva para la difusión, la velocidad de reacción se incrementará con la temperatura  $T$ . Tres son entonces los principales factores que influyen en la velocidad de las reacciones en estado sólido: El área de contacto entre los reactivos sólidos, la velocidad de nucleación, agregación del material para la formación de una fase, y las velocidades de difusión de los iones a través de las distintas fases, estos dos últimos fuertemente dependientes de la temperatura.

Este método a pesar de su valorada simpleza, presenta varias desventajas. Pueden formarse fases no deseadas, cuya separación resulta más bien imposible. En ocasiones es difícil conseguir una difusión homogénea de dopantes, útiles en la modificación en la obtención de nuevas propiedades de los materiales. Varios sistemas no permiten alcanzar la temperatura de reacción apropiada, por descomposición de alguno de los componentes o formación de mezclas de fases. Métodos sintéticos alternos, como la síntesis por Sol-Gel, son capaces de superar estas limitaciones, principalmente las del uso de altas temperaturas y largos tiempos de reacción. [30-33]

### 3.4.2 Gelación de acrilamida, Sol-Gel.

El término Sol-Gel se refiere a una técnica de síntesis utilizada en la obtención de materiales inorgánicos como cerámicos y vidrios. Se ha utilizado ampliamente para referirse a un proceso químico que inicia con un sistema coloidal, estado de finas partículas con diámetros entre 1 y 100 nm dispersos en un fluido, el colide pasa después a sol, donde las especies químicas se encuentran estabilizadas en solución sin adquirir aún un peso molecular considerable, que al desestabilizarse, comúnmente por la pérdida de solvente, genera sistemas macromoleculares, gel. Este método brinda mayor control en la composición y pureza del material deseado, en comparación a métodos clásicos, como el de reacción en estado sólido. Además, la síntesis por sol-gel se considera como una de las rutas para la obtención de nanoestructuras, en este caso materiales inorgánicos constituidos por unidades estructurales de dimensiones menores a los 100 nm definidos como nanocerámicos. Ya que el proceso inicia con unidades de tamaño nanométrico, prosigue a través de reacciones dentro de las mismas dimensiones resultando en materiales con características nanométricas. Son de gran interés hoy en día estos nanomateriales al poseer propiedades únicas e interesantes, en contraste con los cerámicos no nanoestructurados.

La síntesis por sol-gel abarca una amplia gama de variantes, con modificaciones en los precursores para la formación del gel hasta en el modo de perturbar el sol para pasar al gel. Lo común en todos los casos es la obtención de una matriz sólida donde los componentes del material deseado se encuentren homogéneamente distribuidos. Esto último se refleja en una menor temperatura y tiempo de reacción para la obtención de cerámicos mixtos, ya que la preparación de éstos depende directamente de la homogeneidad de sus precursores. La formación de poliacrilamida in situ con una mezcla acuosa homogénea de cationes metálicos, ha demostrado ser una herramienta útil en la obtención de cerámicos mixtos. La ruta surge como modificación al método patentado por Pechini, el cual se basa en la poliesterificación entre un ácido hidroxicarboxílico y un alcohol polyhidroxílico, resultando en el polímero correspondiente capaz de contener una mezcla de cationes metálicos previamente adicionados a la mezcla en solución. La

síntesis a través de poliacrilamida como matriz polimérica parte de una solución acuosa de los cationes metálicos de interés en presencia de acrilamida, monómero precursor de la poliacrilamida, y N,N'-metilenbisacrilamida (MBAm), agente de entrecruzamiento que genera un polímero con mayor rigidez. Al obtener la matriz de poliacrilamida con los cationes metálicos contenidos se procede a descomponer la parte orgánica empleando altas temperaturas, dejando atrás el constituyente inorgánico en forma de cerámico. [32, 34-38]



Debido a las ventajas de esta técnica se llevará a cabo la síntesis para las composiciones  $x = 0.0, 0.6$  y  $1.0$  del sistema en estudio  $\text{YbFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ . En el siguiente capítulo se describen las técnicas utilizadas en éste trabajo para la caracterización de los materiales obtenidos.

1. Aken, B.B.V., et al., *The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>*. Nat. Mater., 2004. **3**: p. 164 - 170.
2. Hill, N.A., *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**: p. 6694-6709.
3. Spaldin, N.A. and M. Fiebig, *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 2005. **309**: p. 391-392.
4. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nat. Rev., 2006. **442**: p. 759-765.
5. Lottermoser, T., et al., *Magnetic phase control by an electric field*. Nature, 2004. **430**: p. 541.
6. Khomskii, D., *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics, 2009. **20**.

7. S.Cheong and M. Mostovoy, *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*. Nat. Mater., 2007. **6**: p. 13-20.
8. Blundell, S., *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. 2001, New York: Oxford University Press. 238.
9. Shpanchenko, R.V., et al., *Synthesis, Structure, and Properties of New Perovskite PbVO<sub>3</sub>*. Chem. Mater., 2004. **16**: p. 3267-3273.
10. Coey, J.M.D., *Magnetism and magnetic materials 2010*: Cambridge University Press. 614.
11. Sechovský, V., *Magnetism in Solids: General Introduction*, in *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam
12. Hurd, C.M., *Varieties of Magnetic Order in Solids*. Contemp. Phys., 1982. **23**(5): p. 469-493.
13. Ibach, H. and H. Lüth, *Solid-State Physics An introduction to principles of materials science*. 4th ed. 2009: Springer. 533.
14. Paraskevopoulos, M., et al., *Magnetic properties and the phase diagram of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> for x<0.2*. J. Phys.: Condens. Matter, 2000. **12**: p. 3993-4011.
15. Hernando, A., et al., *Magnetic Hysteresis*, in *Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam.
16. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic Materials, Science and Engineering*. 2001: Springer. 716.
17. Galwey, A.K., *Chemistry of Solids, An Introduction to the Chemistry of Solids and Solid Surfaces*. . 1967, London: Chapman and Hall LTD.
18. West, A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*. 1984: John Wiley & Sons. 734.
19. Askeland, D.R., P.P. Fulay, and W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. 6th ed. 2011: Cengage Learning. 921.
20. Khomskii, D.I., *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*. J. Magn. Magn. Mater., 2006. **306**: p. 1-8.
21. Katsufuji, T., et al., *Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Yb, and Lu)...* Phys. Rev. B, 2001. **64**: p. 104419.
22. Yakel, H.L., et al., *On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium*. Acta. Crystallogr. , 1963. **16**: p. 957-962.
23. Downie, L.J., et al., *Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites MFeO<sub>3</sub> (M=Y, Yb, In)*. J. Solid State Chem., 2012.
24. Smith, A.E., et al., *Mn<sup>3+</sup> in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore*. J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**: p. 17084–17086.
25. Eibschütz, M., *Lattice Constants of Orthoferrites*. Acta Cryst., 1965. **19**: p. 337-339.
26. Harrison, F.W., *Crystal data for ytterbium orthoferrite YbFeO<sub>3</sub>*. Acta Cryst., 1965. **20**: p. 699-700.
27. Marezio, M., J.P. Remeika, and P.D. Dernier, *The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites*. Acta Cryst., 1970(B26): p. 2008 - 2022.
28. Rajendran, M. and A.K. Bhattacharya, *Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties*. J. Eur. Ceram. Soc., 2006. **26**: p. 3675–3679.
29. Novák, P., *Transition Metal Oxides: Magnetism*, in *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam.

30. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. Second ed. 2005: Wiley-VCH. 409.
31. Put, P.J.v.d., *The Inorganic Chemistry of Materials, how to make things out of elements*. 1998: Plenum Press. 391.
32. Yanagida, H., K. Koumoto, and M. Miyayama, *The chemistry of ceramics*. 1996: John Wiley & Sons Ltd. 257.
33. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic Materials, Science and Engineering*. 2007: Springer. 716.
34. Yang, J., J. Yu, and Y. Huand, *Recent developments in gelcasting of ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011.
35. Edelstein, A.S. and R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. 1996, New York: Taylor & Francis Group. 596.
36. Jones, R.W., *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*. 1° ed. 1989, London: The Institute of Metals. 128.
37. Douy, A., *Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses*. Int. J. Inorg. Mater., 2001. **3**: p. 699–707.
38. Xu, R., W. Pang, and Q. Huo, eds. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. 2011, Elsevier: Amsterdam. 590.

## 4 Técnicas de análisis

### Contenido

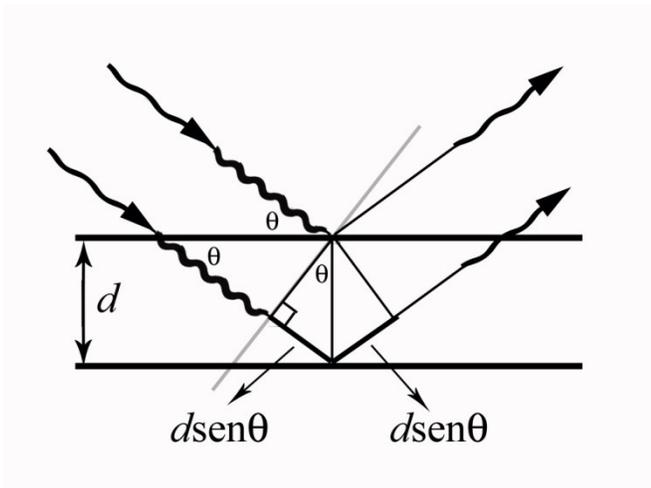
4	Técnicas de análisis .....	32
4.1	Difracción de rayos X en polvos (XRD).....	32
4.1.1	Refinamiento estructural, Método de Rietveld.....	34
4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
4.2.1	Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	37
4.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	39

El entendimiento en la síntesis, la estructura y propiedades de materiales se basa en el conocimiento del arreglo de los átomos en el material. Existen distintas técnicas que nos permiten determinar este ordenamiento atómico, en el presente trabajo se utilizan cuatro técnicas que brindan distinta información para una óptima caracterización de los cerámicos sintetizados: Difracción de rayos X para polvos (X-ray powder diffraction; XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy; SEM), Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS) y Magnetometría de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometry; VSM).

### 4.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD).

El fenómeno de la difracción es la interferencia constructiva, en ángulos específicos, producida por un arreglo periódico de objetos al dispersar coherentemente radiación. Si este arreglo se encuentra en la forma de red cristalina, átomos posicionados ordenadamente formando un cristal, las distancias interatómicas son en el orden de ångström ( $\sim 10^{-10}$  m) y los efectos de interferencia constructiva se mostrarán cuando la radiación incidente posea una longitud de onda similar; es decir que se encuentre en la región del espectro de los rayos X. Los ángulos de difracción dependerán de las varias y específicas relaciones

periódicas entre los átomos que constituyen el cristal, por lo que la difracción nos permitirá determinar el modo en que se asocian los elementos presentes en un cristal. La ley de Bragg es uno de los métodos para entender y predecir el fenómeno de difracción en un cristal, si se considera una serie de planos formados por la red cristalina con una distancia de



**4.1 Ley de Bragg, interferencia entre planos.**

separación  $d$  entre ellos. Al incidir un haz de rayos X en fase sobre los distintos planos del arreglo este haz sufrirá un desfase debido a esta distancia  $d$ . Geométricamente podemos relacionar  $d$  con el ángulo incidente ( $\theta$ ), siendo entonces la diferencia de fases:  $2d\text{sen}\theta$  (fig. 4.1). Una interferencia constructiva de las ondas reflejadas entonces se producirá cuando esta diferencia de fases sea igual a la longitud de onda ( $\lambda$ ), o un número de veces entero  $n$ , del haz incidente:  $2d\text{sen}\theta = n\lambda$ . La expresión matemática propuesta por Bragg padre y Bragg hijo no involucra directamente el tipo de átomo que difracta, pero la intensidad relativa reflejada sí se ve afectada por la composición de cada plano cristalino. Además, cada uno refleja de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  veces la intensidad del haz incidente, por lo que se tienen contribuciones de  $10^3$  a  $10^5$  planos en cada reflexión.

Muchos materiales son de naturaleza policristalina, están constituidos por millones de pequeños cristales, por lo que todos los posibles planos interatómicos serán incididos por el haz, sin embargo, la difracción para cada tipo de plano ocurrirá únicamente bajo su correspondiente ángulo específico. Al variar el ángulo  $\theta$  la muestra dará todas las señales posibles de difracción que los distintos cristales en el polvo policristalino produzcan. El instrumento utilizado para determinar los ángulos en los cuales ocurre la difracción se conoce como difractómetro. El difractómetro consta de un porta muestras que recibe la radiación monocromática que al ser difractada por la muestra es recibida por el detector. La fuente de

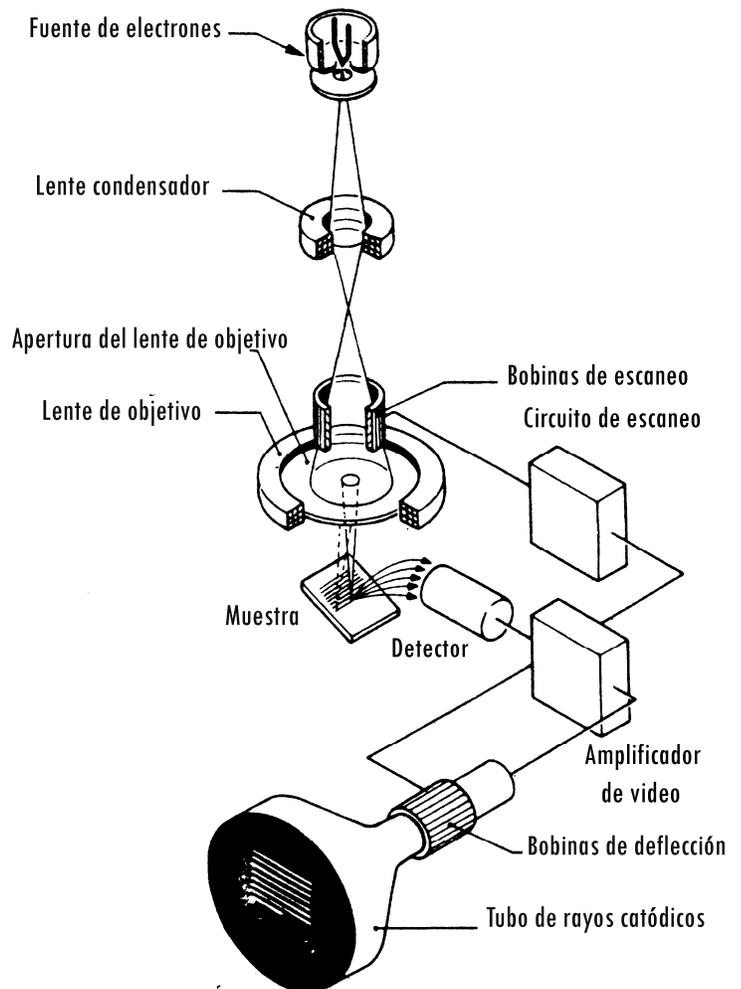
radiación, la muestra y el detector se encuentran en el mismo plano. El detector es móvil y gira en torno a la muestra, registrando el valor de  $2\theta$  de incidencia entre los rayos X y la muestra, al moverse el detector a una velocidad angular constante se grafica la intensidad de las señales, recibidas por el contador en el detector, en función de  $2\theta$  [1-4]. La difracción de rayos X en polvos (XRD) permite identificar y analizar las fases presentes en el cerámico, determinar los parámetros de red de la celda unitaria, conocer la estructura cristalina y tamaño de grano. En este trabajo se empleó un Difractómetro Brucker D8 con goniómetro vertical, monocromador de germanio y contador de centelleo. La radiación utilizada es de cobre:  $\text{CuK}_{\alpha 1}$   $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.1 Refinamiento estructural, Método de Rietveld.

Para determinar la estructura de un cristal un método directo consiste en la difracción de rayos X de monocristal, sin embargo no es posible obtener monocristales a partir de todos los materiales, así que para determinar la estructura de un material policristalino se realiza un refinamiento que se acople al patrón de difracción de polvos experimental. En este sentido el método de Rietveld es una herramienta poderosa en la obtención de una estructura a partir del difractograma experimental. El método refina los parámetros de la estructura propuesta para encontrar coincidencia entre el difractograma teórico que se obtenga y el difractograma experimental. Éste no es un método de resolución estructural sino de refinamiento, ya que es muy importante contar con una propuesta de estructura para iniciar el refinamiento. El refinamiento realiza un acoplamiento por mínimos cuadrados entre el patrón experimental obtenido y el patrón teórico propuesto. Cabe mencionar que el patrón de difracción teórico se basa en la estructura cristalina, efectos ópticos de la difracción, factores instrumentales, características particulares de la muestra, como parámetros de red y tamaño de grano. Los encargados de generar el patrón teórico y comparar matemáticamente la coincidencia teórico-experimental son programas de cómputo. En este caso se utilizó el programa Fullprof Suit, Graduate School of Arts and Science (GSAS) [5, 6]

## 4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una herramienta de caracterización que provee de una imagen altamente magnificada de la superficie de un material. Como instrumento de escaneo se basa en la recepción de radiación emitida por cada uno de los distintos puntos de la muestra, esta radiación emitida surge como respuesta al ser irradiada sucesivamente en este caso por un haz de electrones. La información de cada punto que brinda la radiación emitida es utilizada para generar una imagen completa de la muestra, siendo posible seleccionar una radiación conveniente según se desee estudiar composición y morfología de la superficie analizada. La reflexión de electrones sobre una



4.2 Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido.

superficie irregular geométricamente sigue las mismas leyes que la reflexión de la luz, generando imágenes donde las intensidades están en función de las variaciones topográficas de la superficie, imágenes topográficas de contraste. La resolución para esta técnica se aproxima a algunos nanómetros y realiza aumentos en el intervalo de  $10x - 300\,000x$ .

En SEM un haz de electrones es enfocado a través de lentes magnéticos en dirección a la muestra, al interactuar este haz con la superficie de la muestra varias interacciones se suscitan, resultando en la emisión de electrones o fotones provenientes de esta muestra. Las partículas emitidas son así recolectadas por

detectores apropiados, las señales producidas pueden ser sincronizadas con señales en un tubo de rayos catódicos con lo que cada señal es transmitida a una pantalla (fig. 4.2).

Hay tres tipos principales de imágenes producidas en SEM: Imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapas de rayos X elementales. Los electrones secundarios y los retrodispersados son separados entre ellos de acuerdo a sus energías, electrones con energía menor a los 50eV se consideran electrones secundarios y con energía mayor a 50eV son retrodispersados. Los electrones secundarios se producen al efectuarse colisiones inelásticas de los electrones del haz incidente, electrones primarios, con otros electrones en la muestra, por lo que parte de la energía de los electrones incidentes es transferida a los electrones presentes, que si acumulan la cantidad de energía suficiente pueden escapar de la muestra y ser detectados, éstos son producidos en los primeros nanómetros de la superficie. Los electrones retrodispersados se producen al colisionar elásticamente los electrones primarios con los núcleos atómicos en la muestra. Entre mayor el número atómico de los elementos presentes en la muestra es más probable la producción de electrones retrodispersados, así que un incremento en la cantidad de señales provendrá de regiones con elementos más pesados. Otra interacción importante en SEM se produce al colisionar electrones primarios con electrones de capas internas y después expulsarlos, estos átomos excitados al decaer emitirán rayos X característicos o electrones Aüger. Es posible obtener así un mapeo de la composición elemental en la muestra.[7-9]

Resumen de las señales utilizadas en Microscopía electrónica de barrido.

<b>Señal</b>	<b>Energía</b>	<b>Fuente</b>	<b>Uso</b>
<i>Electrones secundarios</i>	<i>~5 eV.</i>	<i>Electrones débilmente enlazados que dispersan sobre la superficie.</i>	<i>Señal principal en la formación de la imagen.</i>
<i>Electrones retrodispersados</i>	<i>Energías hasta el valor de la del haz incidente.</i>	<i>Electrones del haz incidente dispersados después de la colisión.</i>	<i>Contraste por número atómico, patrones de canalización, contraste magnético.</i>
<i>Rayos X característicos</i>	<i>Valores discretos para cada elemento.</i>	<i>Transiciones en los orbitales, generalmente involucran K y L.</i>	<i>Análisis químico.</i>
<i>Luz (catodoluminiscencia)</i>	<i>UV, visible e IR.</i>	<i>Transiciones en los orbitales, generalmente involucran niveles altos.</i>	<i>Generación de imágenes de dislocaciones en semiconductores.</i>

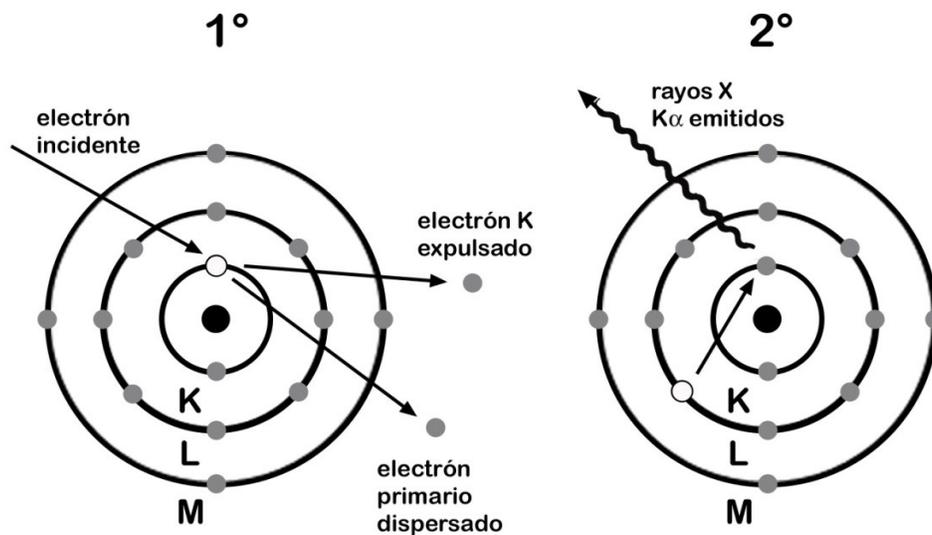
*Tomado de Carter&Norton.*

Esta técnica de caracterización permite conocer en el caso de cerámicos el tamaño de grano, la morfología, textura y detalles de la superficie, además es posible generar un mapeo químico refinable al acoplar otros detectores, como espectrometría por dispersión de energía de rayos X. El equipo utilizado en el presente trabajo es un microscopio marca JEOL, modelo JSM-7600F.

#### **4.2.1 Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).**

La espectrometría por dispersión de energía de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS) es una técnica de caracterización acoplada a la microscopía electrónica, utiliza los rayos X característicos emitidos por la interacción del haz de electrones incidente con los electrones de la muestra. Dentro de los diversos fenómenos que ocurren con la muestra al interactuar con un haz de electrones, específicamente los rayos X característicos se producen al remover un electrón de los orbitales internos en los átomos (fig. 4.3). Expedido el electrón interno el átomo ionizado regresará a su estado basal, a través de un electrón de mayor energía procedente de una capa superior que ocupará el hueco dejado en la capa inferior liberando así en el proceso cierta cantidad de energía igual a la energía potencial

debida a la diferencia en capas electrónicas. Esta energía excedente es particular para cada transición atómica, y se libera ya sea en forma de fotón de rayos X o se reabsorbe para volver a ser emitida como electrón Aüger. Cada elemento posee varios electrones y orbitales, por lo que la remoción de un electrón de capas internas desencadenará una serie de compensaciones por parte de las capas superiores emitiendo múltiples señales características por cada proceso de ionización, por ejemplo en el caso de la figura 4.3 se expulsa un electrón de la capa K y un electrón L cubre la vacancia, emitiendo rayos X  $K_{\alpha}$ , también es posible que un electrón M cubra la vacancia emitiendo así rayos X  $K_{\beta}$ .



4.3 Proceso de emisión de rayos X característicos.

En cuanto a la parte instrumental esta técnica utiliza un diodo de silicio o germanio con átomos de litio difundidos a través del diodo con un aumento progresivo en su concentración. Esta difusión de átomos de Li genera así un diodo P-I-N, con la zona de Si o Ge como semiconductor tipo p, la zona intermedia semiconductor intrínseco y la zona del Li como semiconductor tipo n. Al ingresar los fotones de rayos X provenientes de la muestra a través de la zona tipo p del diodo y llegar a la zona intrínseca las probabilidades de ionizar un átomo de silicio por efecto fotoeléctrico se vuelven muy altas. Esta ionización se traduce en la generación de un rayo X o electrón Aüger, que a su vez produce cierto número de pares electrón-

hueco en el semiconductor, se requiere de 3.8 eV para la generación de cada par. La carga produce una señal a través de un transistor especialmente diseñado y esta señal es después amplificada. Así cada señal es proporcional a la energía de los rayos X característicos emitidos por la muestra, un espectro de esta técnica grafica el número de cuentas contra la energía de los rayos X. Las ventajas de utilizar EDS radican en la rápida recolección de datos, el fácil acoplamiento a otros instrumentos (por ejemplo SEM) y la eficiencia analítica del detector. Sin embargo las desventajas que presenta son la baja resolución de las señales, es posible la superposición de picos en el espectro, la baja resolución entre las señales y el ruido de fondo al acoplarlo a instrumentos que manejan haz de electrones. [8]

El detector utilizado aquí es de la marca Oxford modelo INCAx-act y está acoplado al microscopio JSM-7600F antes mencionado, con un error del 6%.

### 4.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

VSM es uno de los métodos simples pero efectivos para la determinación de las propiedades magnéticas de un material, tal como la curva de histéresis, la magnetización, saturación, coercitividad y anisotropía. Se clasifica como método de circuito abierto, ya que la muestra no forma parte del circuito magnético, y además dentro de este grupo se considera como método de flujo, al detectar un cambio de flujo magnético en un circuito conforme la muestra se mueve. Es decir, la técnica se basa en la ley de inducción de Faraday, que establece que la fuerza electromotriz inducida  $\varepsilon$  en un circuito cerrado es igual a la velocidad en la variación de un flujo magnético que pasa a través del circuito.

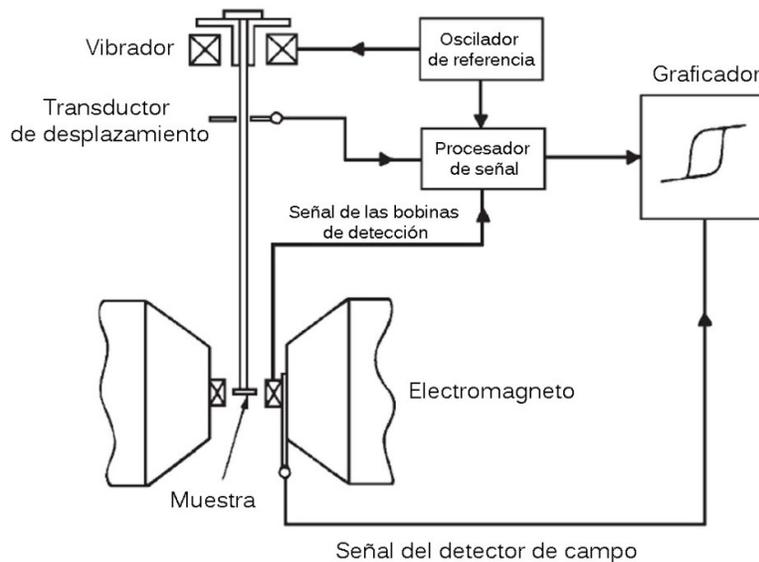
$$\varepsilon = -N \frac{d}{dt} (BA \cos \vartheta) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde N es el número de vueltas en la bobina, A es el área que cubre la bobina,  $\vartheta$  es el ángulo entre el campo magnético B y la dirección normal de la superficie de la bobina.

El magnetómetro de muestra vibrante, como su nombre lo indica, hace vibrar la muestra perpendicular a un campo magnético aplicado. Dado que la cantidad de

muestra que se requiere es muy pequeña, se asegura que ésta esté inmersa en un campo uniforme. Magnetos pequeños son utilizados como señal de referencia para establecer la correcta frecuencia de vibración. A su vez la muestra se encuentra rodeada de bobinas que detectan por inducción el voltaje generado al oscilar la muestra magnetizada (fig. 4.4). El voltaje inducido es proporcional a la magnetización de la muestra, la magnetización puede ser modificada al cambiar el campo magnético externo. La frecuencia de vibración de la muestra se encuentra en el intervalo de 10 a 100 Hz y la amplitud de vibración es de unas pocas décimas de milímetro, la sensibilidad en la medición es de  $10^{-8} \text{ Am}^2$ . [10-13]

VSM se implementó en la presente investigación para determinar la curva de histéresis de los cerámicos y conocer el comportamiento magnético en función del cambio en temperatura. Las propiedades magnéticas fueron estudiadas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante modelo P525 adjunto a un sistema de medición de propiedades físicas (Physical Property Measurement System; PPMS) ambos QuantumDesign. Trabaja con una frecuencia de oscilación de 40 Hz, con una amplitud dentro del rango de 0.1 mm - 5mm, con sensibilidad del 0.5%. El intervalo de temperaturas es de 1.7 K a 400 K y el campo magnético es de hasta 16 T.



4.4 Esquema básico de un magnetómetro de muestra vibrante.[12]

1. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. 2005: John Wiley & Sons, Inc. 680.
2. Jenkins, R. and R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. 1996: John Wiley & Sons, inc. 403.
3. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 3rd ed. 2008: Springer. 758.
4. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering an Introduction*. 8th ed. 2009, US: John Wiley & Sons, Inc. 885.
5. Young, R.A., *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Book Series, ed. I.U.o. Crystallography. 2002: Oxford University PRes. 298.
6. Giral, P.B. and V.H.L. Corona, *Difracción y fluorescencia de rayos X para químicos, Materiales policristalinos*. 2008: Ciudad de México. p. 92.
7. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic Materials, Science and Engineering*. 2007: Springer. 716.
8. Brundle, C.R., C.A.E. Jr., and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, L.E. Fitzpatrick, Editor. 1992, Butterworth-Heinemann. p. 751.
9. Slayter, E.M. and H.S. Slayter, *Light and electron microscopy*. 1992: Cambridge University Press. 312.
10. Coey, J.M.D., *Magnetism and magnetic materials* 2010: Cambridge University Press. 614.
11. Grössinger, R. and R. Sato, *Magnetic Measurements: Quasistatic and ac.*, in *Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam.
12. Indeck, R.S. and M.W. Muller, *Magnetic Recording Measurements*, in *Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam.
13. Burgei, W., M.J. Pechan, and H. Jaeger, *A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course*. Am. J. Phys., 2003. **71**(8): p. 825 - 828.

## 5 Diseño Experimental

### Contenido

5	Diseño Experimental.....	42
5.1	Síntesis por Reacción en Estado Sólido .....	43
5.1.1	Reactivos.....	43
5.1.2	Material y equipo empleados .....	43
5.1.3	Procedimiento Experimental .....	43
5.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	45
5.2.1	Reactivos.....	45
5.2.2	Material y equipo empleados.....	45
5.2.3	Procedimiento Experimental .....	45

Para la obtención de la familia de soluciones sólidas  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ ) dos rutas sintéticas se llevaron a cabo: síntesis por reacción en estado sólido y síntesis por gelación de acrilamida (sol-gel). Ambas rutas han sido utilizadas para la síntesis de cerámicos similares a los propuestos aquí, la reacción en estado sólido como fue descrito anteriormente es una técnica clásica en la síntesis de materiales cerámicos con las ventajas de un manejo eficiente de reactivos, una preparación relativamente sencilla y procedimientos de fácil reproducción. La segunda ruta sintética se ha propuesto debido a las altas temperaturas y prolongados tiempos de reacción que se requiere en la primer ruta, a través de la síntesis por sol-gel se tiene la ventaja de la obtención de productos a menores temperaturas y tiempos de reacción cortos, debido a la preestablecida buena dispersión de los componentes del material que conlleva este método. A continuación se mencionan los reactivos, materiales, equipos empleados y la descripción del procedimiento experimental en cada caso.

## 5.1 Síntesis por Reacción en Estado Sólido

### 5.1.1 Reactivos

Nombre	Fórmula	Marca	Pureza %
Óxido de Iterbio (III)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	99.9
Óxido de Hierro (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CERAC Inc.	99.95
Óxido de Manganeso (II)	MnO	CERAC Inc.	99.9

### 5.1.2 Material y equipo empleados

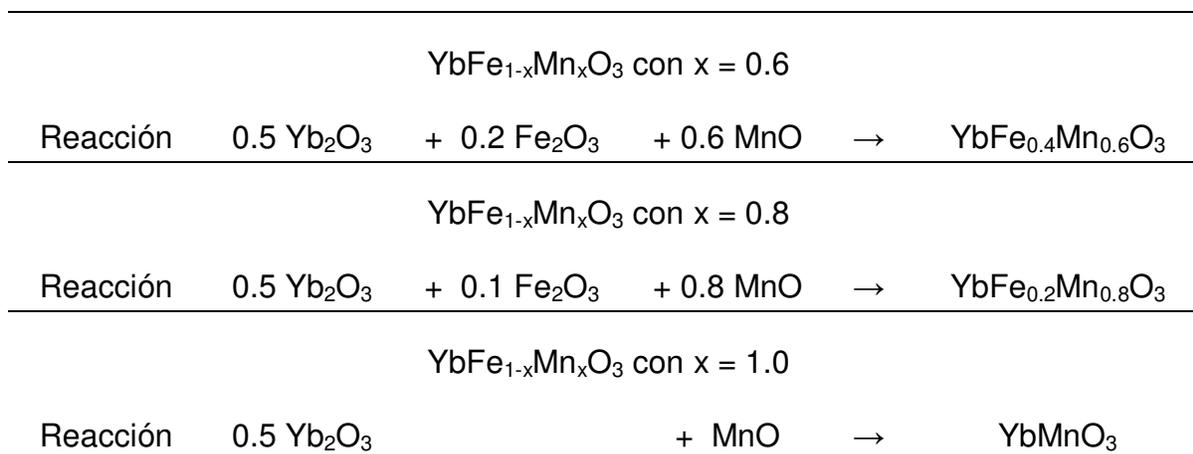
Nombre	Marca	Error
Mortero de Ágata	-	-
Crisoles de alta Alúmina	Sigma Aldrich	-
Balanza digital Pioneer	OHAUS	±0.001 g
Mufla	Thermolyne 6000	±5 °C
Mufla	Thermolyne 48000	±5 °C

### 5.1.3 Procedimiento Experimental

Como tratamiento previo los tres óxidos metálicos se calentaron para evitar la presencia de agua o hidróxidos superficiales o intraestructurales, MnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 200 °C y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 900 °C, todos durante una hora. Se pesaron las cantidades correspondientes para cada una de las seis composiciones y se molieron los reactivos con un mortero de ágata para obtener una mezcla homogénea. Cada mezcla se llevó a un crisol de alta alúmina para proceder al tratamiento térmico.

**Tabla 1 Reacciones estequiométricas nominales para la serie YbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0).**

YbFe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> con x = 0.0				
Reacción	0.5 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0.5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→	YbFeO <sub>3</sub>
YbFe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> con x = 0.2				
Reacción	0.5 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0.4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0.2 MnO	→ YbFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>
YbFe <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub> con x = 0.4				
Reacción	0.5 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0.3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0.4 MnO	→ YbFe <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>



Distintas temperaturas y tiempos de reacción fueron necesarios, partiendo de 880 °C hasta 1100 °C con velocidad de calentamiento general de 10 °C/min. Entre cada tratamiento térmico se molió nuevamente cada mezcla para homogenizar el tamaño de grano. En la Tabla 2 se indican las temperaturas y tiempo de reacción ocupados, para el seguimiento de la reacción se utilizó difracción de rayos X de polvos entre cada tratamiento térmico.

**Tabla 2 Temperaturas y tiempos de reacción, Síntesis por Reacción en Estado Sólido.**

<b>Serie</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tiempo</b>
<b>A</b>	880	30 h
<b>B</b>	880	50 h
<b>C</b>	880	80 h
<b>D</b>	880	300 h
<b>E</b>	900	100 h
<b>F</b>	950	3 meses
<b>G</b>	980	1 semana
<b>H</b>	980	1 semana
<b>I</b>	1010	6 días
<b>J</b>	1100	1 semana
<b>K</b>	1100	5 días

## 5.2 Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.

### 5.2.1 Reactivos.

Nombre	Fórmula	Marca	Pureza %
Óxido de Yterbio (III)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	99.9
Óxido de Hierro (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CERAC Inc.	99.95
Óxido de Manganeso (II)	MnO	CERAC Inc.	99.9
Pro-2-enamida (Acrilamida)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	Sigma-aldrich	99.0
N,N'-Metilénbis(acrilamida) (MBAm)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fluka	≥99.5
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sigma-aldrich	99.4-100.6
2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	Fluka	≥98
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	J.T.Baker	69.0-70.0
Hidróxido de Amonio (sol.)	NH <sub>4</sub> OH	J.T.Baker	
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T.Baker	36.5-38.0
Peróxido de Hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	comercial	5

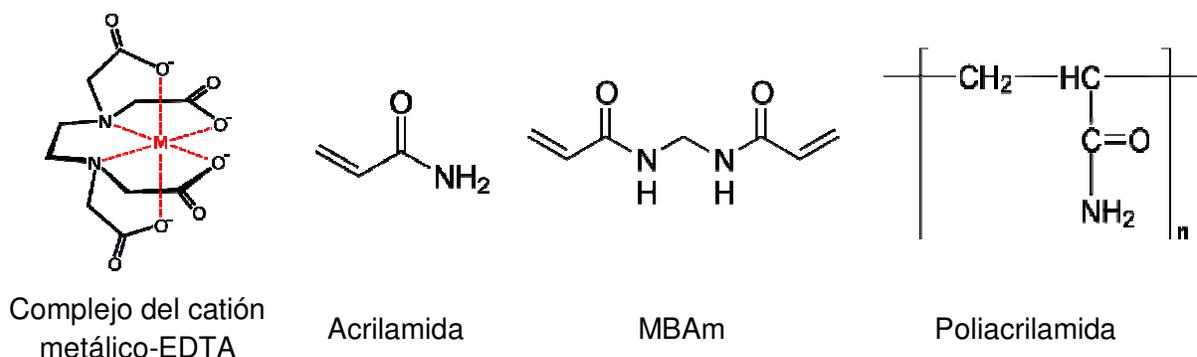
### 5.2.2 Material y equipo empleados.

Nombre	Marca	Error
Mortero de Agata	-	-
Crisoles de alta Alúmina	Sigma Aldrich	-
Estufa	Felisa	±10 °C
Parrilla de calentamiento	ThermoScientific	-
Balanza digital Pioneer	OHAUS	±0.001 g
Mufla	Thermolyne 6000	±5 °C
Mufla	Thermolyne 48000	±5 °C

### 5.2.3 Procedimiento Experimental

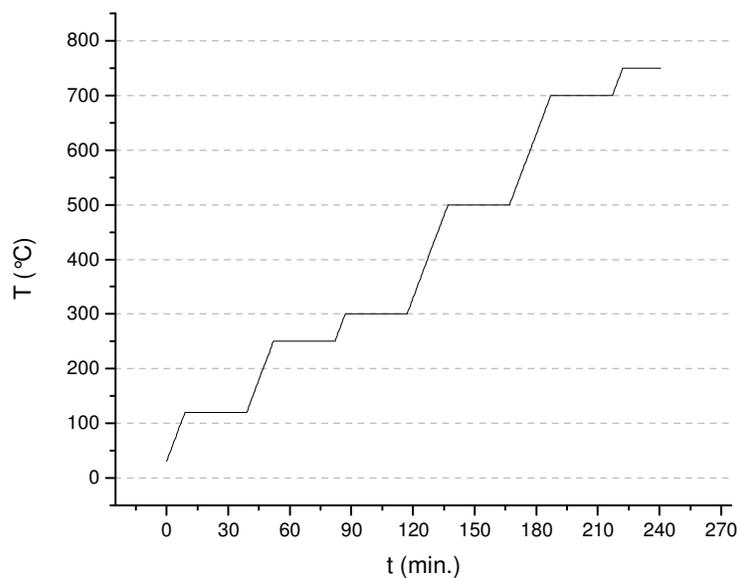
Se partió de los óxidos de los metales, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para la obtención de las especies catiónicas correspondientes en solución. Previamente se secaron de manera similar que en la síntesis por reacción en estado sólido, después se pesaron las cantidades correspondientes a las proporciones estequiométricas deseadas en cada compuesto. Cada mezcla de óxidos se colocó en un vaso de

precipitados de 250 ml, al cual se le agregó 50 ml de agua desionizada, 10 ml de ácido nítrico concentrado y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calentó en una parrilla de calentamiento con agitación magnética en una campana con extracción al medio ambiente, hasta ebullición, la reacción de los óxidos con el ácido nítrico es muy lenta, requiere de altas temperaturas y de una constante adición de ácido por las pérdidas debidas al calentamiento. Una vez en disolución se dejó en ebullición para disminuir el volumen total y eliminar especies ácidas excedentes. Todas las soluciones se llevaron a un volumen aproximado de 100 ml con agua desionizada. Antes de iniciar el proceso de polimerización de la acrilamida, se agregó hidróxido de amonio para obtener un pH aproximado de 3. Se agregó EDTA a cada solución con una relación 1:1 en función de la cantidad de cationes en solución. Se calentaron y agitaron las soluciones para lograr una completa disolución del EDTA y un buen acomplejamiento de los cationes.



Se dejó enfriar a 50 °C aún con agitación para agregar la acrilamida y el MBAm, la concentración del primero en la solución fue del 7% y del segundo 2%. Una vez disueltos los precursores se elevó la temperatura a 80 °C y se agregó el iniciador AIBN. Al llevarse a cabo la polimerización y haber obtenido el gel en segundos, se retiró de la parrilla de calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente para después secar los geles en estufa de calentamiento a 120 °C. Se tomaron muestras de los geles antes de deshidratar para llevar a cabo un análisis termogravimétrico y determinar las temperaturas de descomposición de los polímeros. Una vez secos se procedió a moler el xerogel obtenido en un mortero de ágata y se colocaron cada uno en un crisol de alúmina.

La descomposición térmica se procuró hacer bajo las mismas condiciones para todas las muestras y a lo largo del trabajo experimental se determinaron las temperaturas y tiempos óptimos de descomposición. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min con muestreos para distintas temperaturas durante 30 min. en cada una (con excepción de la última temperatura que permaneció durante 20 h.): 120, 250, 300, 500, 700 y 750 °C.



**5.1 Diagrama de la rampa de calentamiento en la obtención de los cerámicos por el método de Sol-Gel.**

## 6 Resultados y caracterización

### Contenido

6	Resultados y caracterización .....	48
6.1	Síntesis por Reacción en Estado Sólido .....	48
6.1.1	Caracterización estructural .....	49
6.1.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld. ....	49
6.1.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). ....	54
6.1.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	56
6.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	59
6.2.1	Caracterización estructural .....	59
6.2.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD). ....	59
6.2.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). ....	60
6.2.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	62

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los materiales propuestos, en el capítulo posterior se discutirá y analizarán los resultados aquí expuestos.

### 6.1 Síntesis por Reacción en Estado Sólido

Se obtuvieron seis cerámicos tras el último tratamiento térmico de cinco días a 1100 °C, con las composiciones más próximas a lo esperado. Todos son polvos densos, de textura y color uniformes, el correspondiente a la ortoferrita de iterbio ( $\text{YbFeO}_3$   $x = 0$ ) es de color naranja intenso mientras que el resto de las composiciones presentan un color negro azulado ( $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$   $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ ) (fig. 6.1).

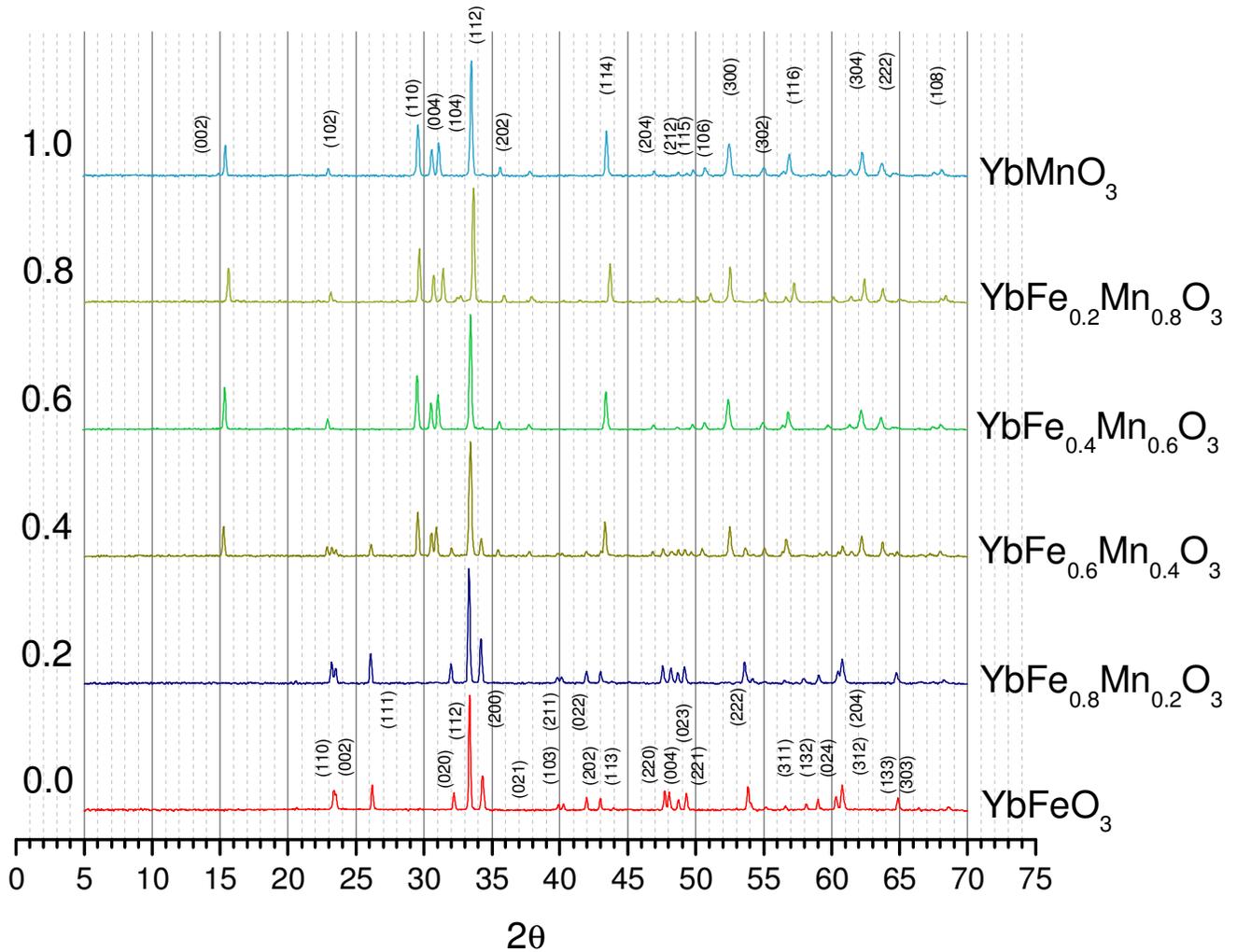


**6.1** Cerámicos obtenidos  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  mediante la reacción en estado sólido, de izquierda a derecha composiciones  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ .

### 6.1.1 Caracterización estructural

#### 6.1.1.1 *Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld.*

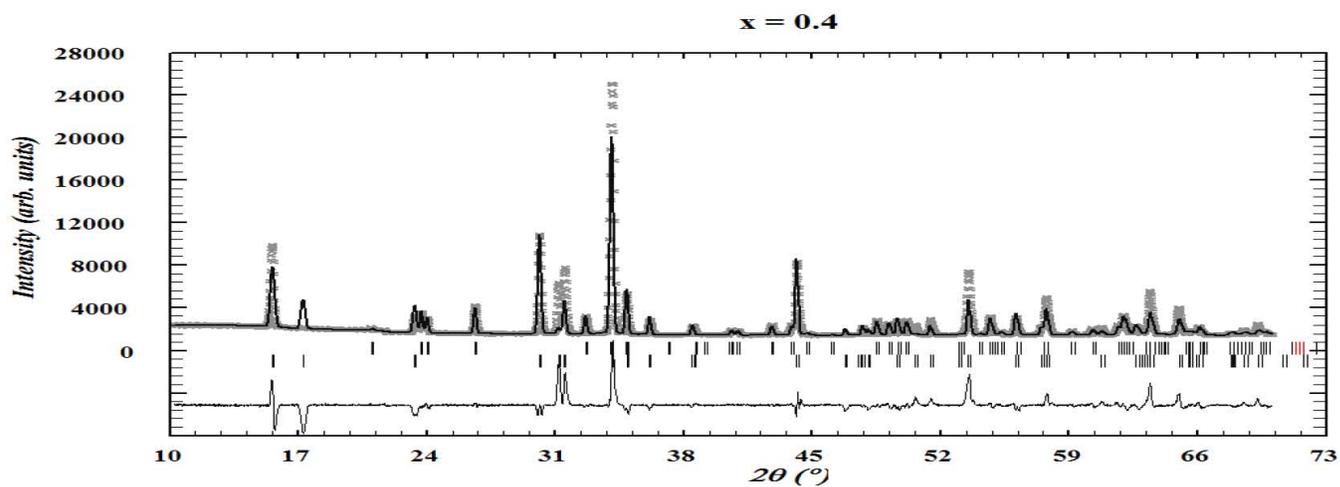
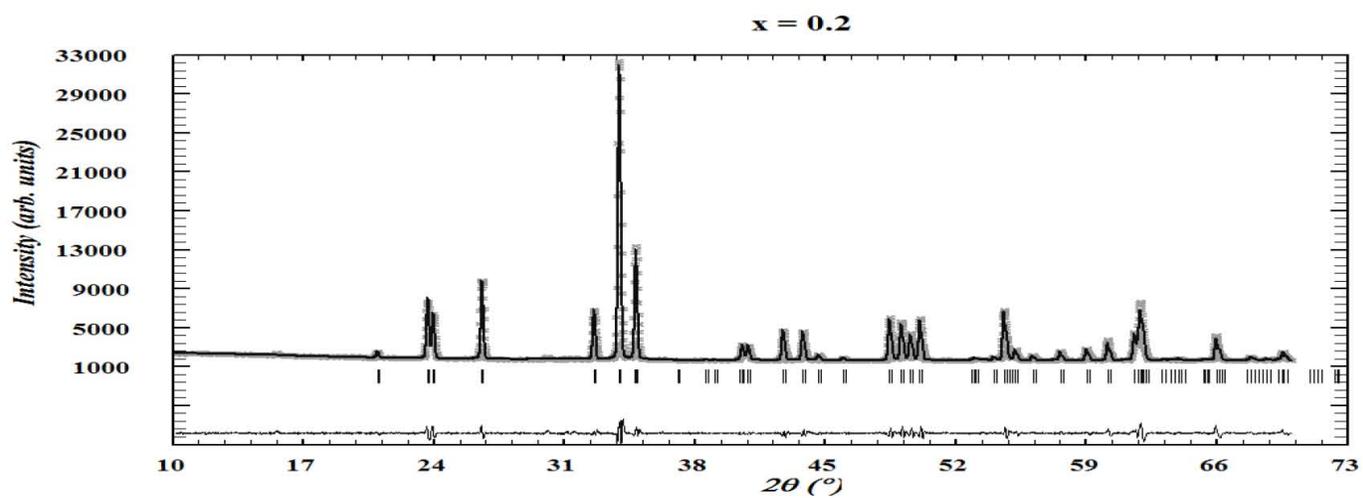
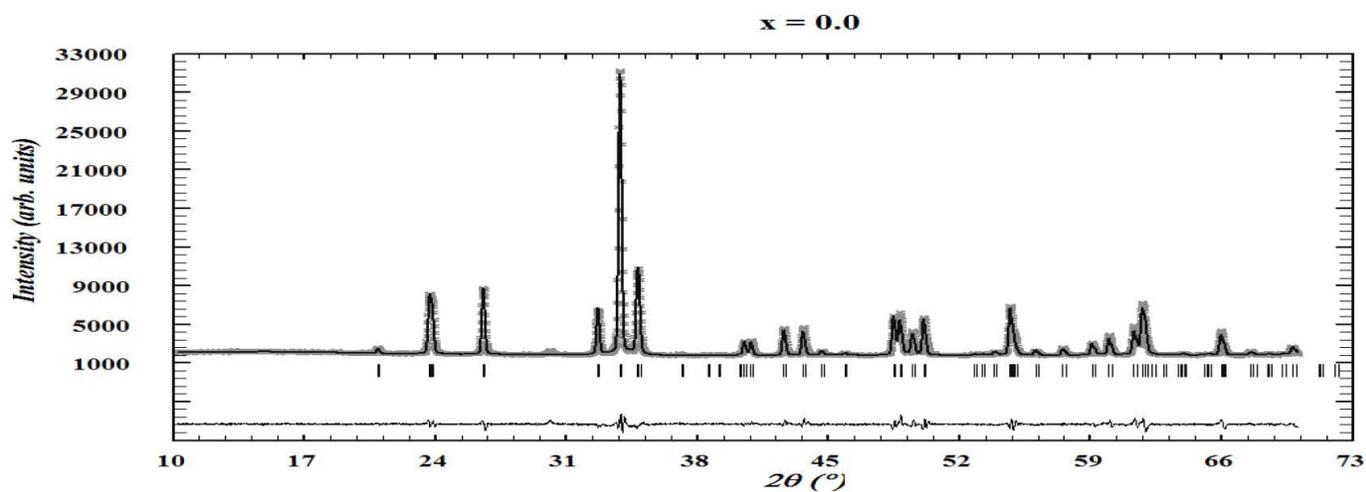
Se obtuvieron los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras tras el último tratamiento térmico, las señales de difracción obtenidas, dependiendo de la composición, corresponden a alguna de dos fases o una mezcla de éstas. Para las composiciones con mayor concentración de hierro predomina la fase ortorrómbica correspondiente a la ortoferrita de iterbio ( $\text{YbFeO}_3$ ) y para las composiciones con mayor contenido de manganeso domina la fase hexagonal de manganita de iterbio ( $\text{YbMnO}_3$ ). Se realizaron dos tipos de mediciones para cada muestra empleando un ánodo de  $\text{CuK}_\alpha$  y un monocromador de grafito con una corriente de 30 kV y 40 mA, la primera con el fin de realizar el seguimiento en las reacciones mediante identificación de fases en un intervalo en  $2\theta$  desde 5 hasta 70 grados, ver figura 6.2.

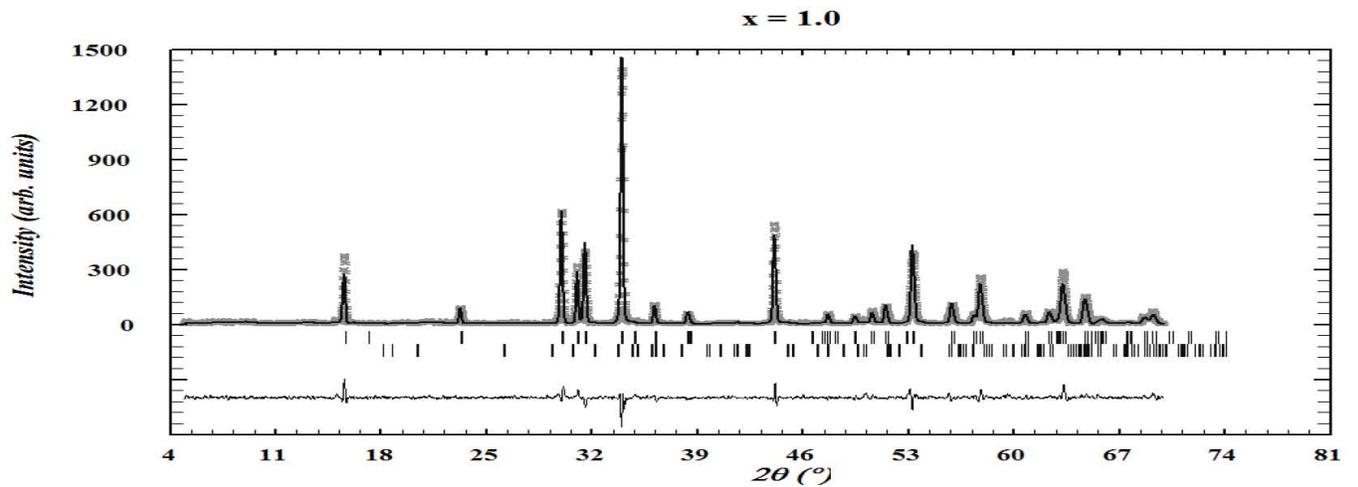
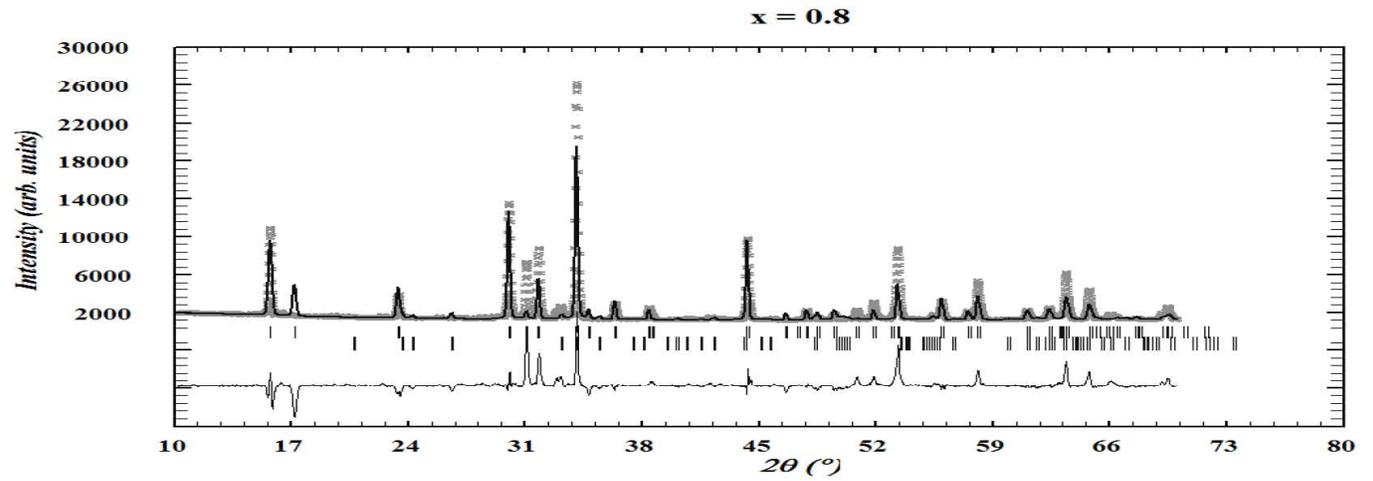
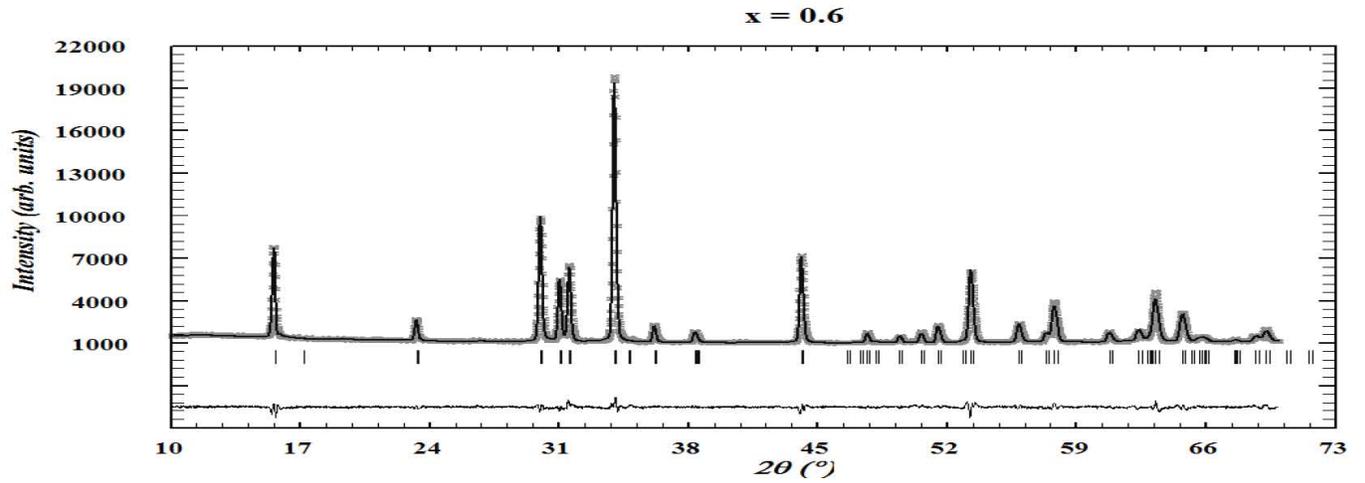


**6.2 Difractogramas obtenidos para cada una de las distintas composiciones. Difractograma superior e inferior con índices de Miller correspondientes a los planos de la manganita de hierro y ortoferrita de hierro respectivamente.**

Para el análisis estructural por el método Rietveld se realizaron mediciones de los cerámicos después del último tratamiento térmico en el intervalo de  $2\theta$  desde 10 hasta 70 grados. En ambos casos el tamaño de paso fue de  $0.017^\circ$  con un tiempo de conteo de 10 segundos.

A continuación se presentan los ajustes Rietveld para el sistema  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$   $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ , en el que se indican las intensidades experimentales (cruces), calculadas (línea continua) y diferencia entre éstas (línea horizontal abajo). Las marcas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg del modelo estructural.





Así a través del refinamiento estructural fue posible determinar los parámetros de red, estructura y porcentaje de mezcla, a continuación se resume las características cristalográficas para cada composición:

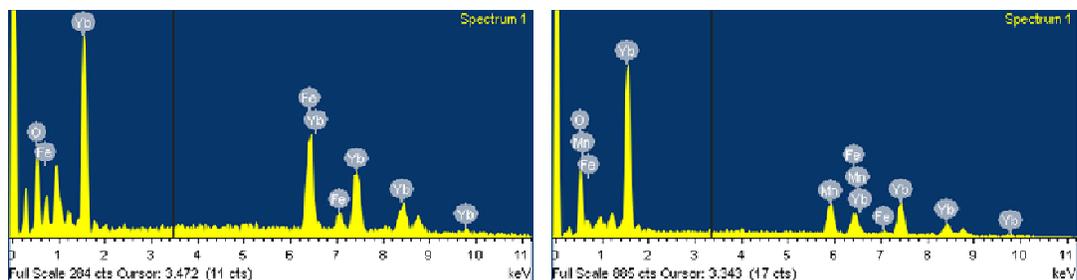
Composición	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de la celda (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Porcentaje de la fase.	Factor de confiabilidad ( $\chi^2$ )
<b>YbFeO<sub>3</sub></b>	Ortorrómbico	<i>Pbnm</i>	$a = 5.1539 (1)$ $b = 5.4796 (2)$ $c = 7.4626 (3)$	210.42(1)	100 %	3.64
<b>YbFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	Ortorrómbico	<i>Pbnm</i>	$a = 5.1460 (7)$ $b = 5.4917 (7)$ $c = 7.4198 (1)$	209.69(1)	100 %	5.09
<b>YbFe<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub></b>	Ortorrómbico	<i>Pbnm</i>	$a = 5.1416 (4)$ $b = 5.4812 (4)$ $c = 7.4051 (5)$	208.69(3)	15.82 %	45.9
	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	$a = 5.9272 (3)$ $c = 11.3535 (6)$	345.44(3)	84.18 %	49.3
<b>YbFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub></b>	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	$a = 5.9540 (1)$ $c = 11.3327 (3)$	347.92(2)	99.88 %	3.55
<b>YbFe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub></b>	Ortorrómbico	<i>Pbnm</i>	$a = 5.2550 (20)$ $b = 5.3951 (17)$ $c = 7.3384 (27)$	208.05(1)	31.99 %	81.7
	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	$a = 5.9506 (3)$ $c = 11.2513 (7)$	345.03(3)	68.01 %	77.0
<b>YbMnO<sub>3</sub></b>	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	$a = 5.9535(3)$ $c = 11.3338(5)$	347.89(3)	98.35 %	2.42

**6.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).**

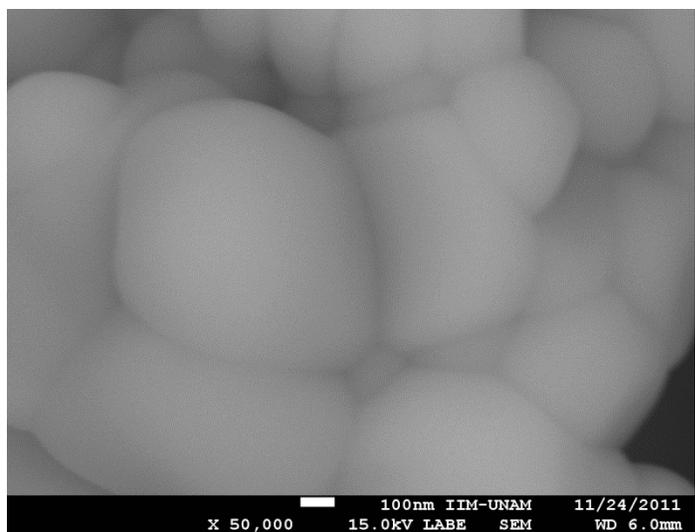
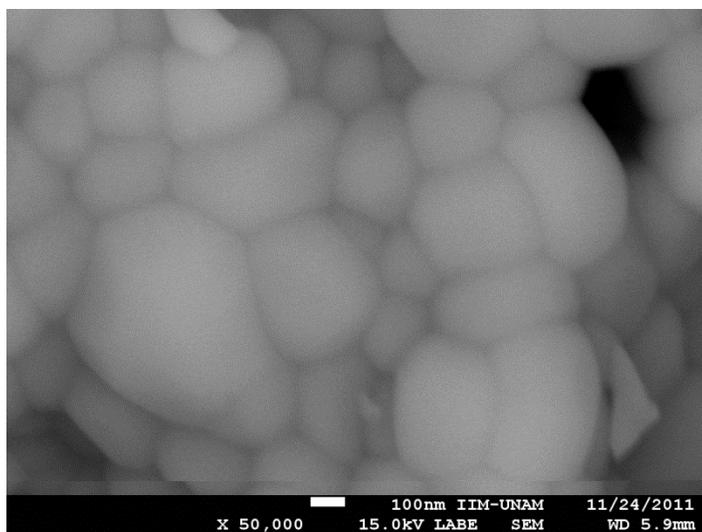
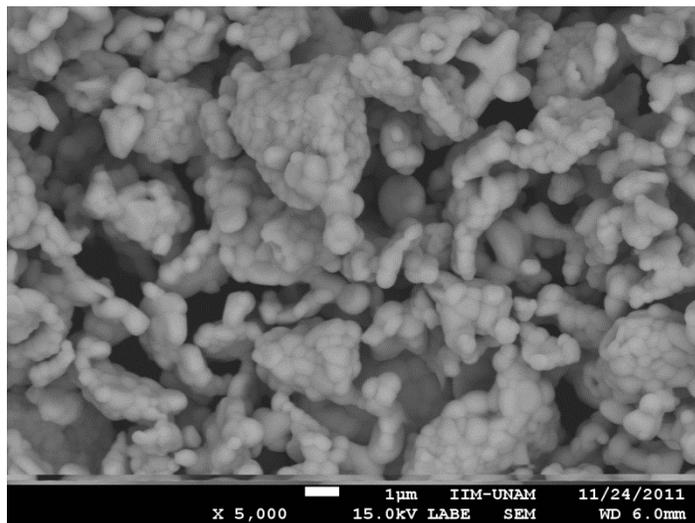
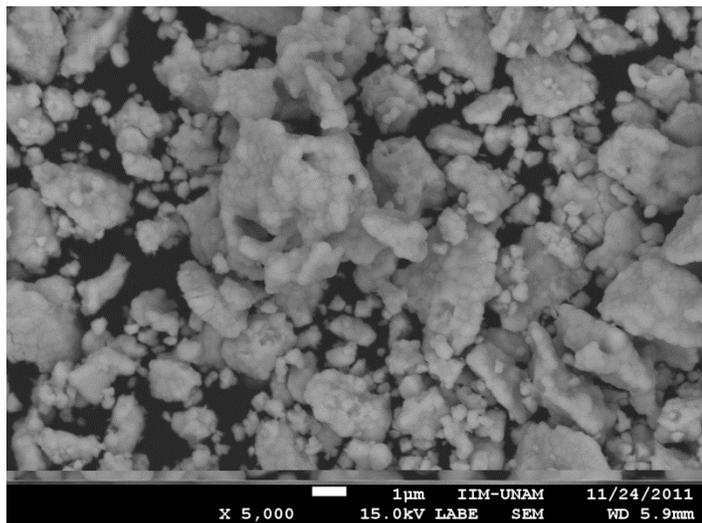
Se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido para dos de los materiales obtenidos:  $x = 0.0$  y  $0.6$ , la figura 6.3 muestra las micrografías realizadas para  $\text{YbFeO}_3$  y  $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  a  $5\ 000\times$  y  $50\ 000\times$ . Además se obtuvieron las composiciones de éstas muestras a través de la espectrometría por dispersión de energía de rayos X, a continuación se presentan los resultados obtenidos con sus correspondientes espectros.

Fórmula	$\text{YbFeO}_3$			$\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$			
Elemento	O	Fe	Yb	O	Mn	Fe	Yb
% Peso	14.67	34.62	50.71	18.11	13.55	9.80	58.55
% Atómico	50.12	33.87	16.01	59.81	13.03	9.27	17.88
Relación Estequiométrica	<b>2.5</b>	<b>1.7</b>	<b>0.8</b>	<b>2.9</b>	<b>0.6</b>	<b>0.5</b>	<b>0.9</b>

Espectro



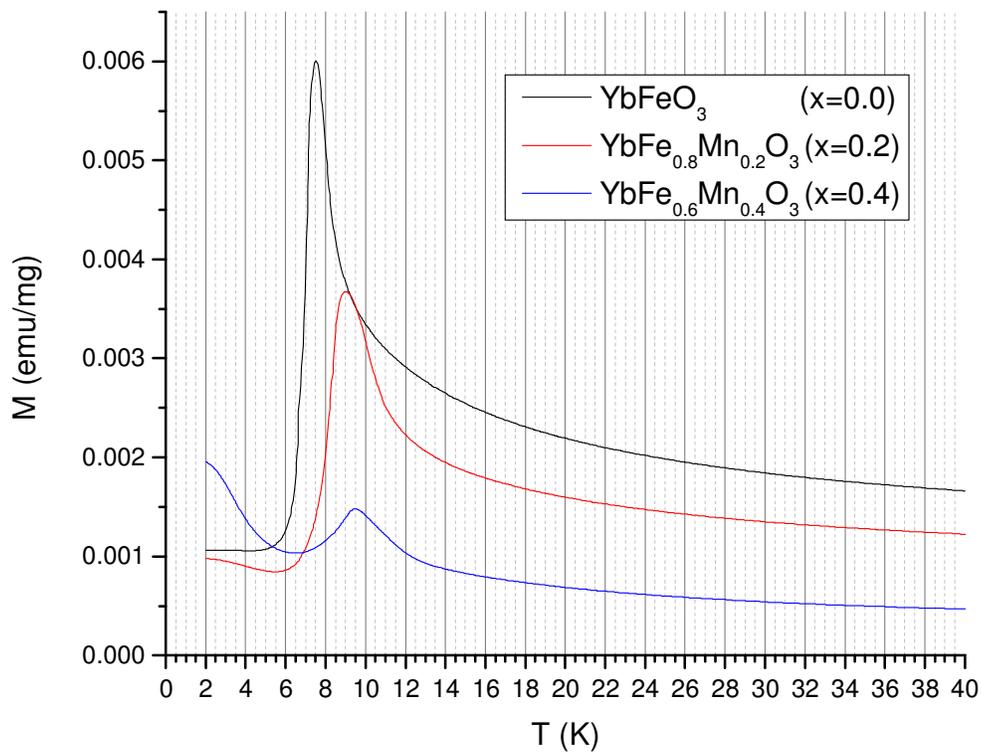
[Error 6%]



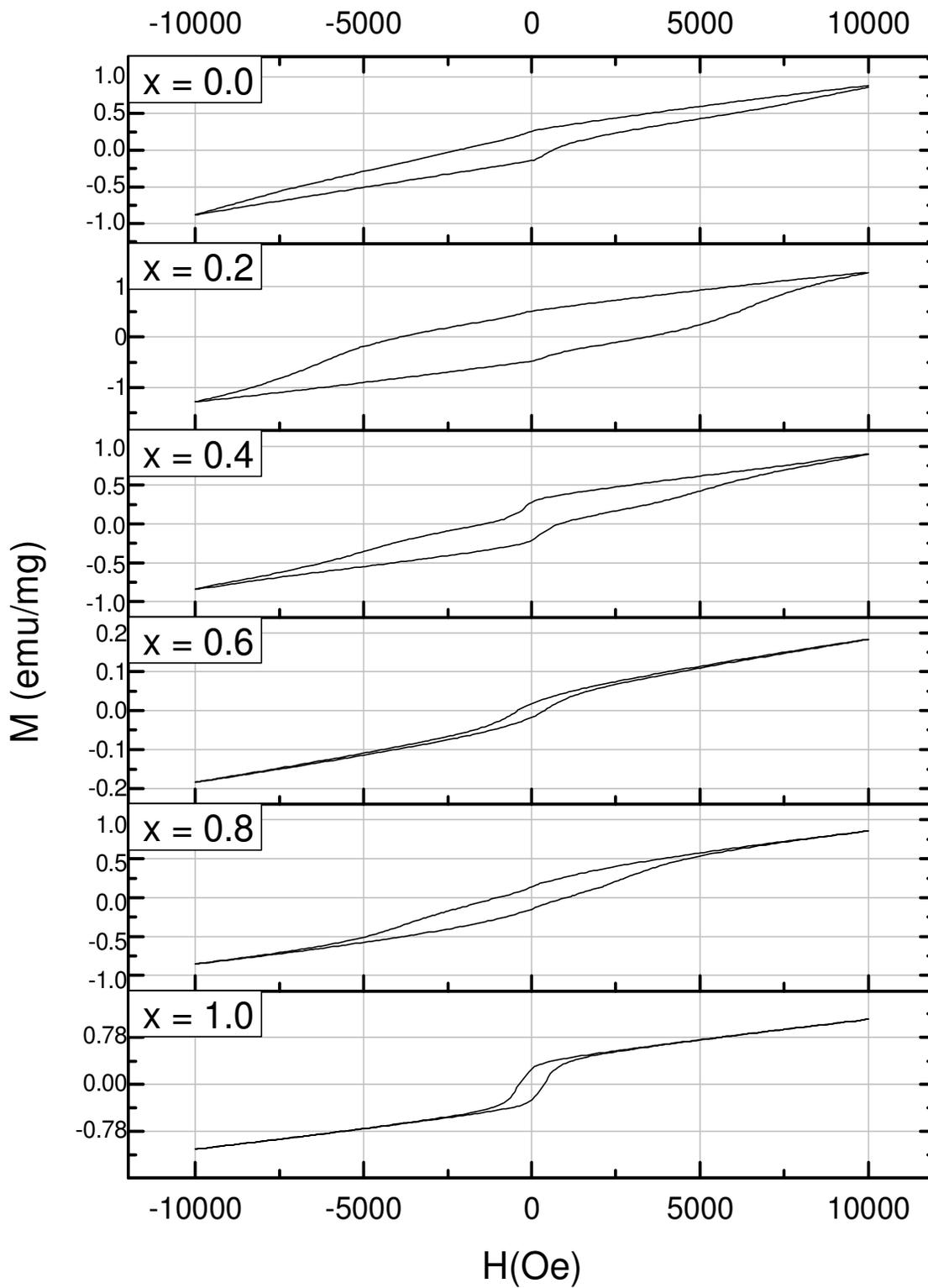
**6.3** Micrografías para las composiciones  $x = 0.0$  y  $0.6$ . Las dos primeras muestran un aumento de 5 000X y las segundas de 50 000X.

### 6.1.1.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

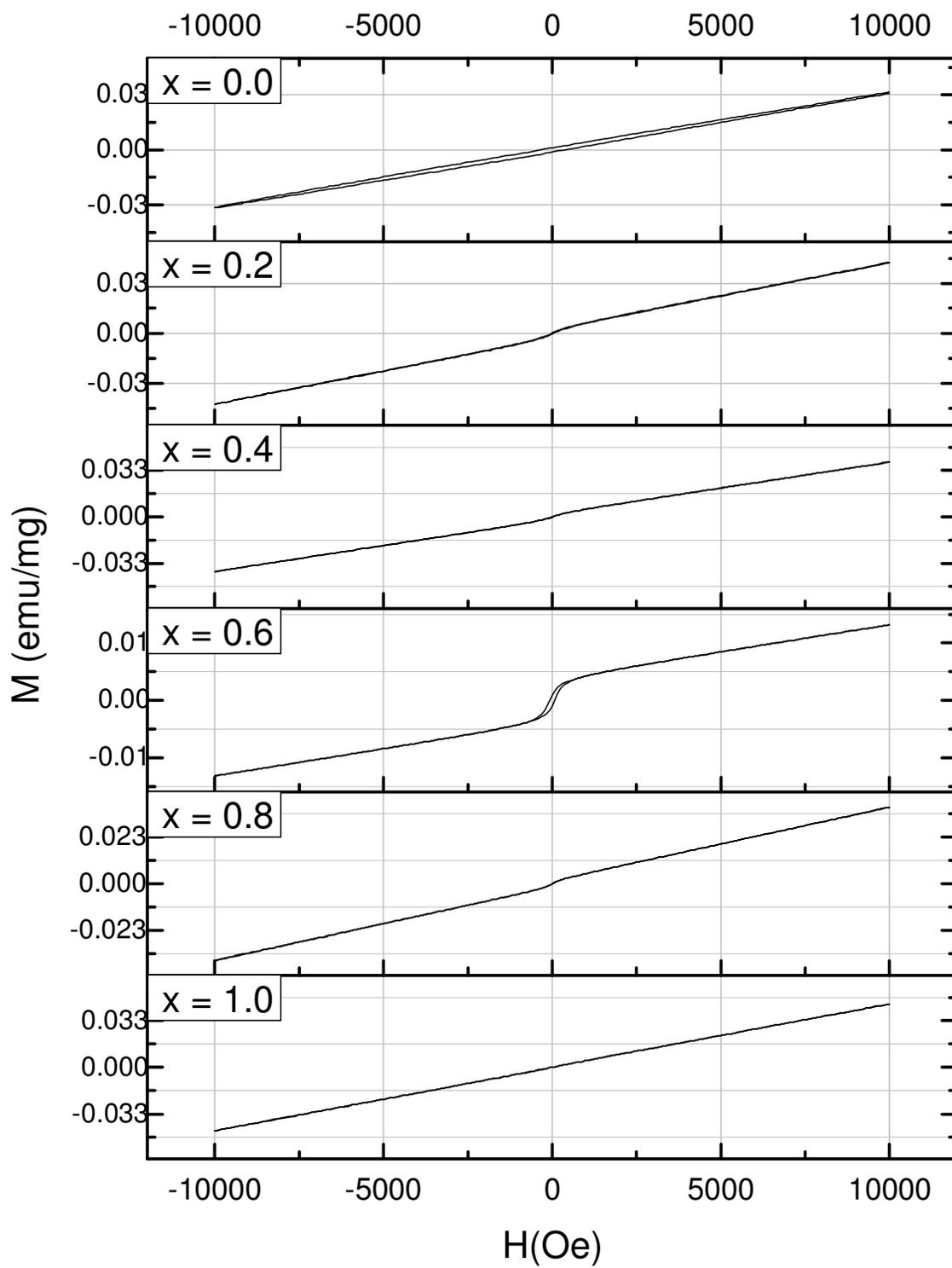
Para las seis composiciones se determinaron sus curvas de histéresis a 2 K y 300 K, además se midió la magnetización de las muestras en un intervalo de 2 K hasta 120 K, con campo magnético externo aplicado de 1000 Oe y sin éste. La figura 6.4 muestra la respuesta de la magnetización conforme se modifica la temperatura, para las composiciones  $x = 0.0, 0.2$  y  $0.4$ . En la figura 6.5 se muestran las curvas de histéresis correspondientes a las seis composiciones a una temperatura de 2 K, al igual que en la figura 6.6 pero a 300 K en este caso.



6.4 Momento magnético en función de la temperatura en ausencia de un campo magnético externo.



6.5 Curvas de histéresis a 2K para las seis composiciones sintetizadas por reacción en estado sólido.



6.6 Curvas de histéresis a 300K para las seis composiciones sintetizadas por reacción en estado sólido.

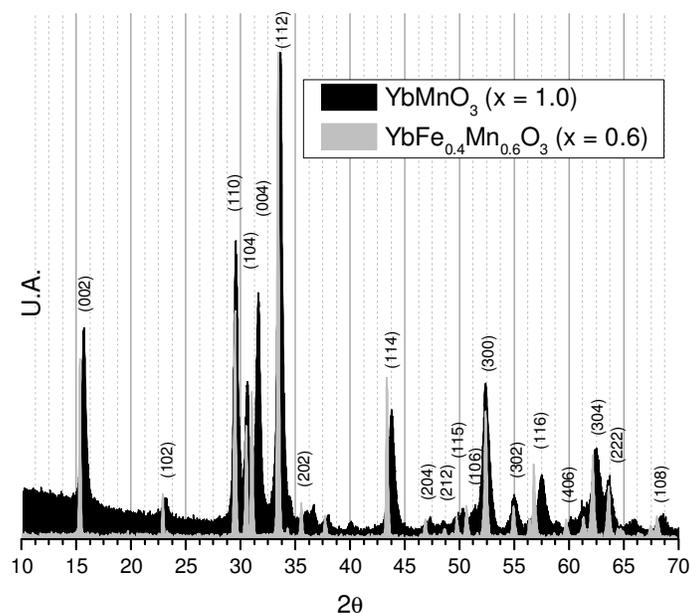
## 6.2 Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.

Se obtuvieron tres cerámicos a través de la síntesis por sol-gel, con composición  $x = 0.0$  ( $\text{YbFeO}_3$ ),  $0.6$  ( $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ ) y  $1.0$  ( $\text{YbMnO}_3$ ). Estos dos últimos ( $x = 0.6$  y  $1.0$ ) presentaron fase única bajo las condiciones de síntesis planteadas. Los materiales resultantes son polvos poco compactos de textura uniforme y de color similar a los obtenidos por estado sólido (fig. 6.1) pero con una tonalidad más clara.

### 6.2.1 Caracterización estructural

#### 6.2.1.1 Difracción de rayos X para polvos (XRD).

A través del estudio de difracción se determinaron las fases predominantes en cada composición con una velocidad de medición de  $0.04160^\circ$  por segundo dentro de un intervalo de  $2\theta$  desde  $10$  hasta  $70$  grados. Para  $x = 0.0$  se formó la estructura de interés ( $\text{YbFeO}_3$  ortorrómbica) con presencia importante de los óxidos simples correspondientes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Para  $x = 0.6$  y  $1.0$  la fase obtenida en cada caso es la relativa a la manganita hexagonal de iterbio ( $\text{YbMnO}_3$ ) figura 6.7.



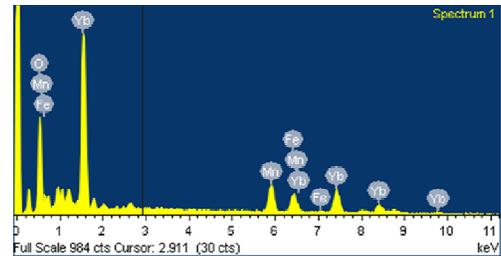
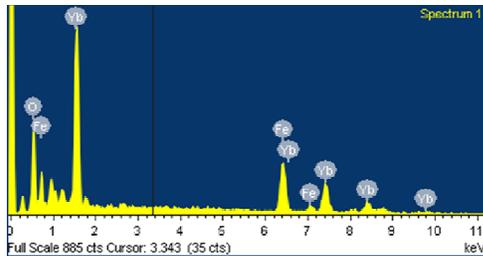
6.7 Difractogramas correspondientes a las composiciones  $x = 0.6$  y  $1.0$  de los cerámicos sintetizados por el método de Sol-Gel.

**6.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).**

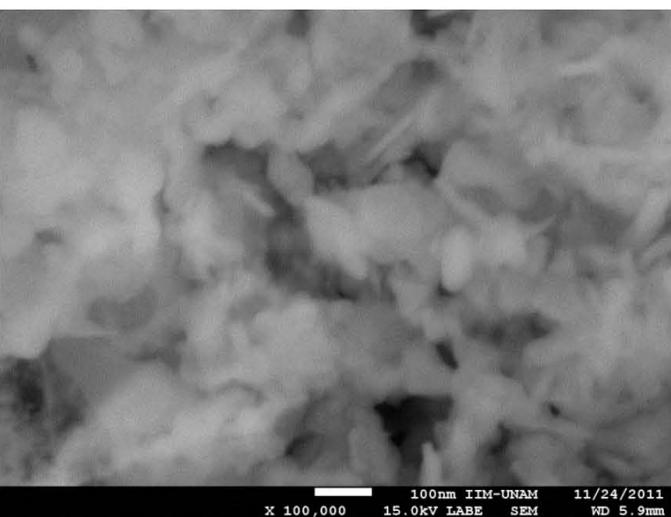
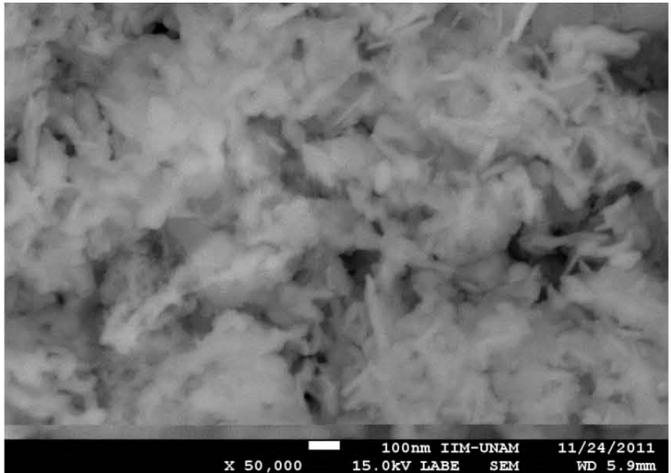
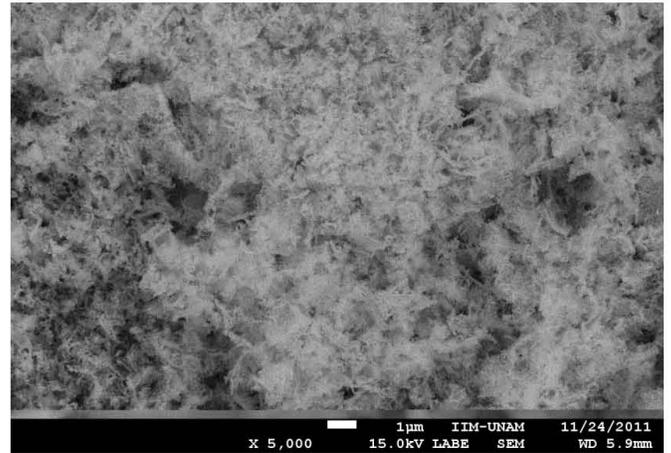
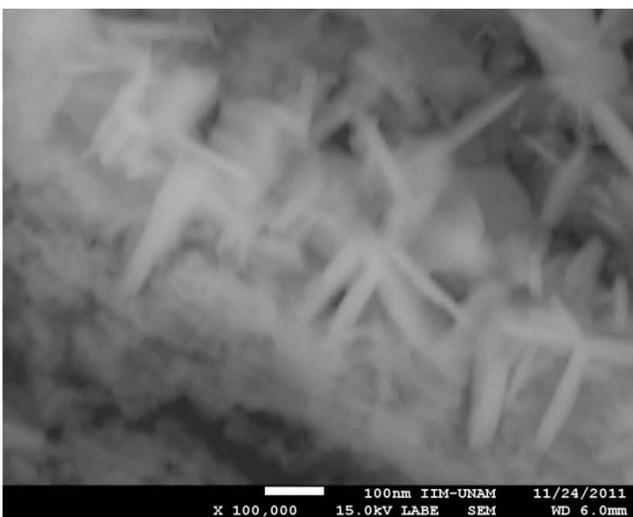
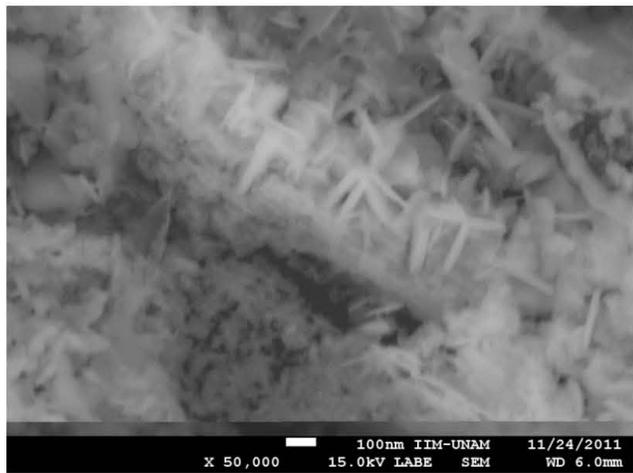
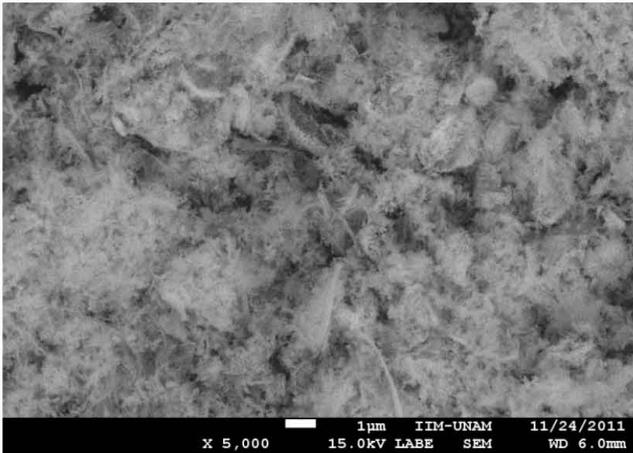
Se obtuvieron las micrografías correspondientes a las composiciones  $x = 0.0$  y  $0.6$  sintetizadas por el método de Sol-Gel, a 5 000X, 50 000X y 100 000X (fig. 6.8). También se realizó un análisis de la composición de estas muestras por espectrometría por dispersión de energía de rayos X con los siguientes resultados:

Fórmula	YbFeO <sub>3</sub>			YbFe <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>			
Elemento	O	Fe	Yb	O	Mn	Fe	Yb
% Peso	20.28	22.75	56.97	22.19	11.77	8.13	57.90
% Atómico	63.25	20.33	16.43	66.64	10.29	6.99	16.07
Relación Estequiométrica	<b>3.3</b>	<b>1.1</b>	<b>0.9</b>	<b>3.7</b>	<b>0.6</b>	<b>0.4</b>	<b>0.9</b>

Espectro



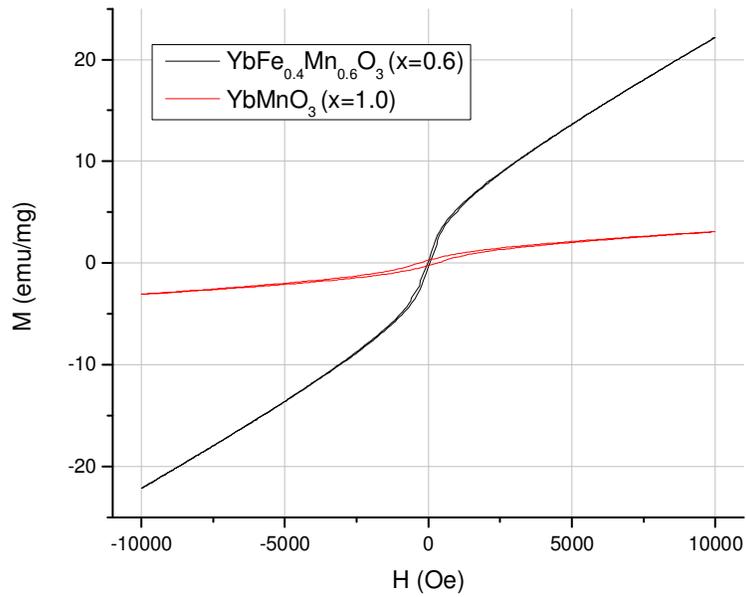
[Error 6%]



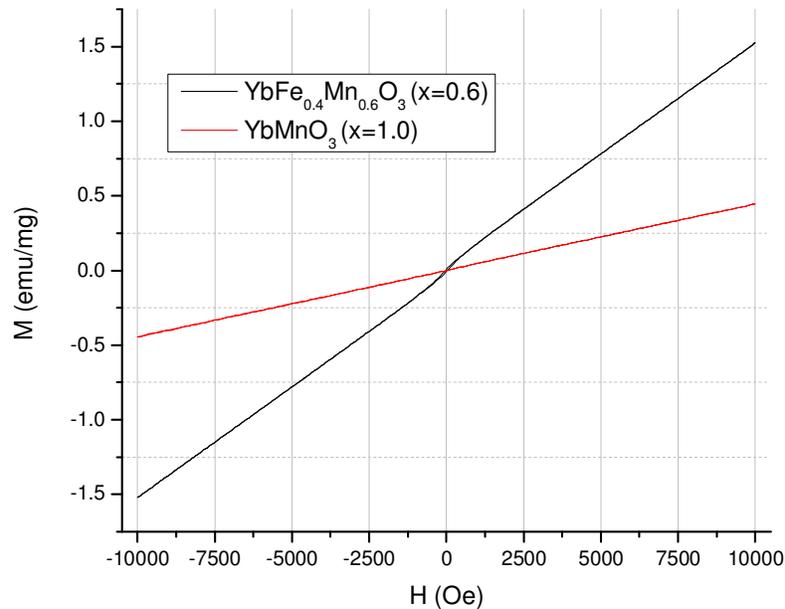
6.8 Micrografías para las composiciones  $x = 0.0$  y  $0.6$ . Las dos primeras muestran un aumento de 5 000X, las siguientes 50 000X y las últimas de 100 000X.

### 6.2.1.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Se realizaron mediciones magnéticas para dos de las composiciones que mostraron fase única:  $x = 0.6$  y  $1.0$ . Se obtuvieron sus respectivas curvas de histéresis a 2 K y 300 K (fig. 6.9 y 6.10).



**6.9** Curvas de histéresis medidas a 2 K para las composiciones  $x = 0.6$  y  $1.0$  sintetizadas por reacción en Sol-Gel.



**6.10** Curvas de histéresis medidas a 300 K para las composiciones  $x = 0.6$  y  $1.0$  que fueron sintetizadas por reacción en Sol-Gel.

## 7 Análisis

### Contenido

7	Análisis .....	63
7.1	Síntesis por reacción en estado sólido.....	63
7.1.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld.....	65
7.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	70
7.1.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	71
7.2	Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.....	74
7.2.1	Difracción de rayos X para polvos (XRD).....	76
7.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	78
7.2.3	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	79

En esta sección se procede a interpretar y analizar los resultados expuestos en el capítulo anterior, tanto para los materiales obtenidos por reacción en estado sólido como para los sintetizados por gelación de acrilamida.

### 7.1 Síntesis por reacción en estado sólido

Se partió de los siguientes reactivos para ésta síntesis:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Tanto el iterbio como el hierro se encuentran en el estado de oxidación buscado ( $3^+$ ) el manganeso se encuentra en un estado de oxidación menor ( $2^+$ ), sin embargo, debido a las condiciones sintéticas el estado de oxidación resultante fue  $3^+$ . Se trabajó en atmósfera de aire, para facilidad de la síntesis y procurando así la oxidación del manganeso, a cambio de no permitir un control sobre la cantidad de oxígeno en la estructura resultante. Las seis composiciones se trabajaron bajo las mismas condiciones de molienda y tratamiento térmico. Las distintas temperaturas y tiempos de reacción resultaron del seguimiento en la composición

de los materiales a través de XRD, es hasta alcanzar temperaturas superiores a los 1000 °C (serie I) que empieza a haber un predominio de alguna de las fases deseadas (YbFeO<sub>3</sub> / YbMnO<sub>3</sub>). Al alcanzar la temperatura de 1100 °C (serie J) algunos de los cerámicos presentan difractogramas con fase única, se realizó la serie K para asegurar mayor predominio de la fase de interés y terminar la síntesis. Todos los cerámicos obtenidos son un polvo compacto de textura y color uniformes, el correspondiente a la ortoferrita de iterbio (YbFeO<sub>3</sub> x = 0) es de color naranja intenso mientras que el resto de las composiciones presentan un color negro azulado (YbFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0) como se observa en la figura 6.1. Éste hecho nos permite confirmar cualitativamente que una reacción se llevó a cabo, las mezclas de las cuales se partió tenían un color rojo intenso debido a la presencia del óxido de hierro (III), y además inferimos la obtención de una solución sólida para las composiciones intermedias, ya que de tratarse de una mezcla entre los óxidos en los extremos de la serie (x = 0.0 y 1.0) el cambio en la coloración sería gradual.

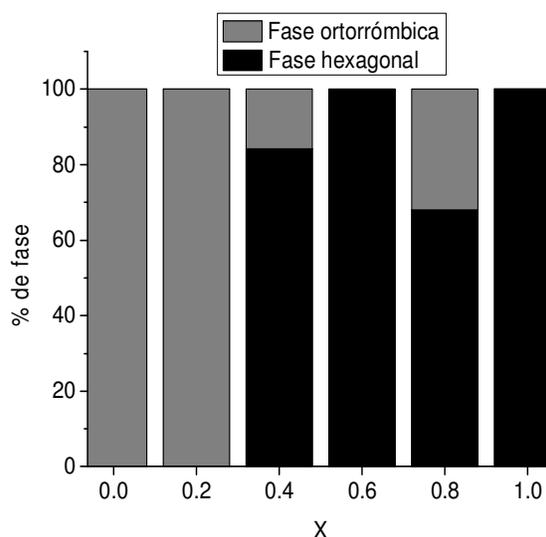
Tabla 3 Shannon 1976: [1]

Ion	Número de coordinación	Espín	Radio cristalográfico	Radio iónico efectivo
Fe <sup>3+</sup>	V		0.72	0.58
	VI	Bajo Espín	0.69	0.55
		Alto Espín	0.785	0.645
Mn <sup>3+</sup>	V		0.72	0.58
	VI	Bajo Espín	0.72	0.58
		Alto Espín	0.785	0.645
Yb <sup>3+</sup>	VI		1.008	0.868

### 7.1.1 Difracción de rayos X para polvos (XRD) y refinamiento estructural por el método de Rietveld.

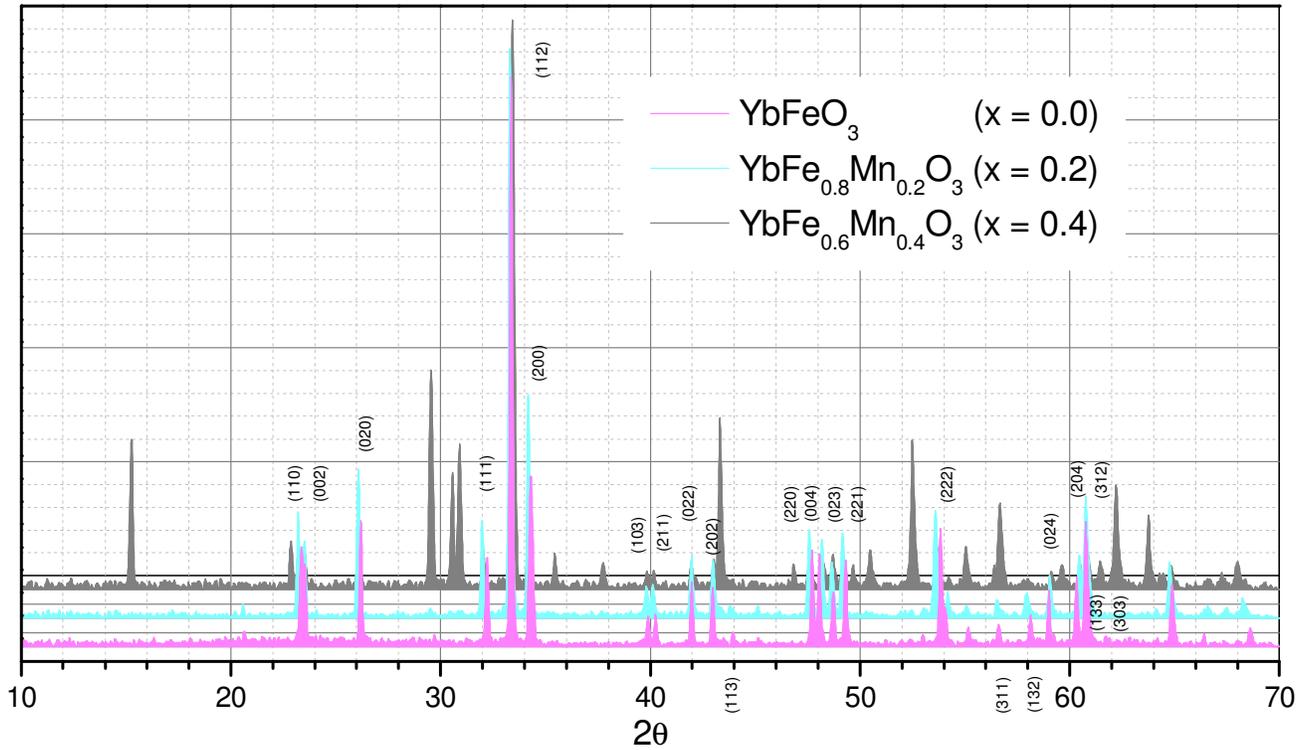
Al comparar los radios correspondientes a cada ion es apreciable la gran similitud entre los valores para  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ , situación que permite justificar la buena solubilidad al intercambiarlos dentro de la estructura, además de tener similar estado de oxidación y electronegatividades muy próximas. Sin embargo también es posible apreciar un cambio estructural: en primera instancia por el corrimiento de algunas señales de difracción (figuras: 6.2, 7.3 y 7.4) debido al desplazamiento de los correspondientes planos cristalográficos. Del mismo modo si se comparan los parámetros de red después de realizar el refinamiento por el método de Rietveld se comprueba un cambio estructural.

Es posible interpretar como límite de solubilidad entre los extremos de la serie el punto donde se efectúa el cambio de fase predominante (ortorrómbico – hexagonal). Al analizar el porcentaje de fases obtenido a partir del refinamiento en los materiales (fig 7.1), se asume que el límite de solubilidad es más próximo hacia la composición 0.4, ya que posee un 15.82% de fase ortorrómbica y un 84.18% de fase hexagonal, para conocer con certeza éste punto límite se

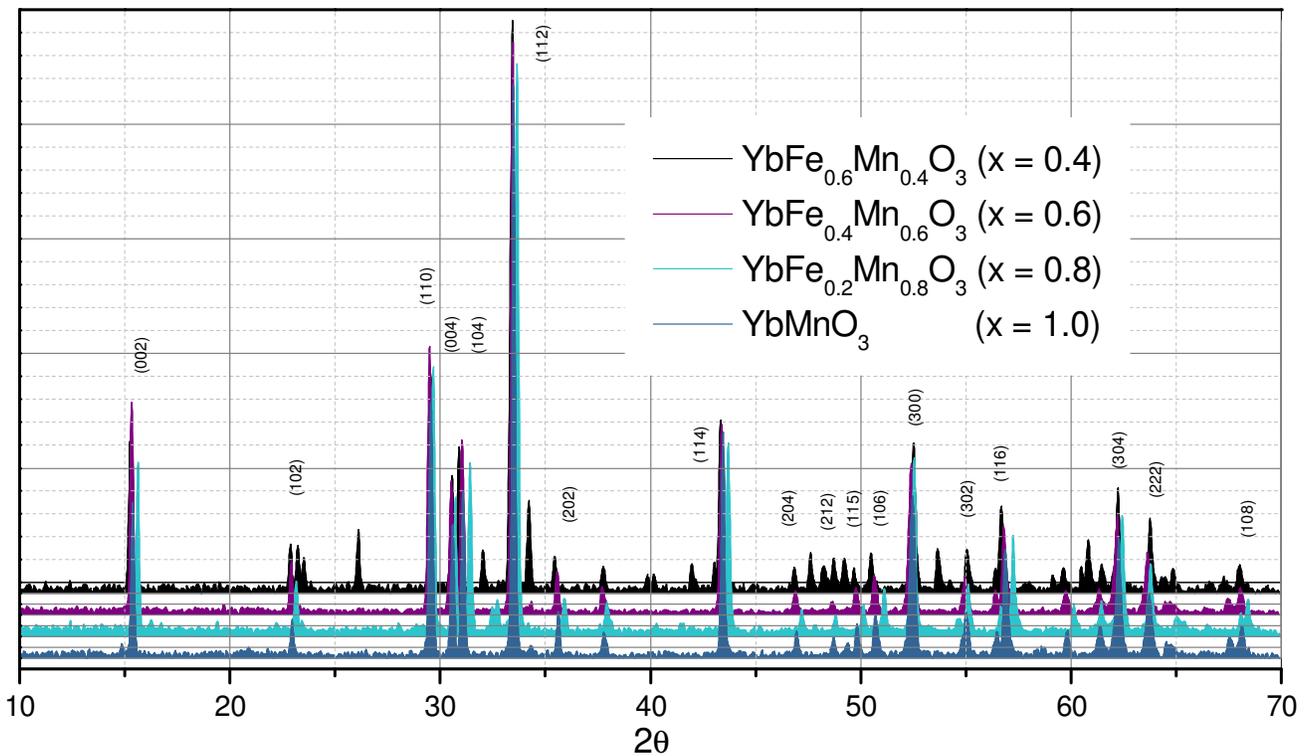


7.1 Comparación de los porcentajes de fases para las seis composiciones.

propone para futuros trabajos la síntesis de composiciones entre 0.2 y 0.6. Cabe mencionar que la composición 0.6 resultó ser muy estable al ser de los primeros compuestos en resultar en una única fase bajo las mismas condiciones de síntesis por reacción en estado sólido, lo mismo se puede señalar respecto a la síntesis de ésta composición por el método de sol-gel.

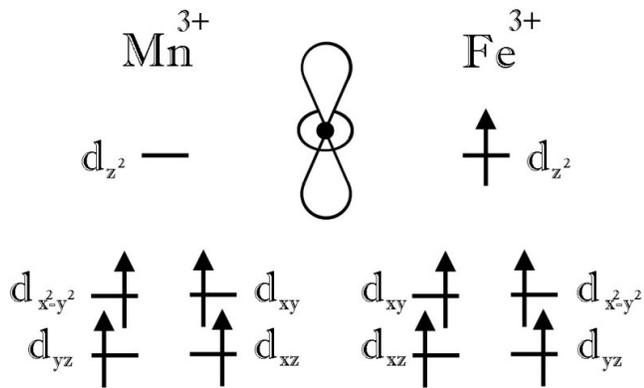


7.2 Comparación de los difractogramas para las composiciones con fase ortorrómbica: x = 0.0, 0.2 y 0.4



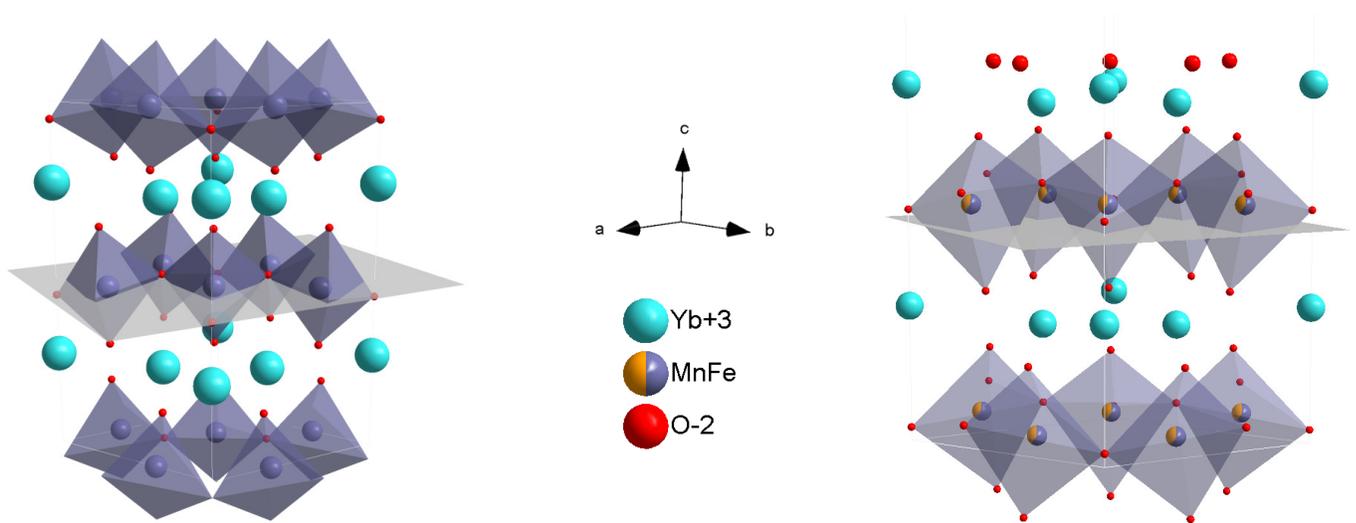
7.3 Comparación de los difractogramas para las composiciones con fase hexagonal predominante: x = 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0

En un conocimiento más preciso de las estructuras de los materiales obtenidos aquí se muestran las representaciones gráficas de sus celdas unitarias obtenidas a partir del refinamiento por el método de Rietveld. En las figuras 3.24 y 3.25 se presentan dos vistas para la estructura de la manganita de iterbio, una vista frontal y a través del eje *c*. El metal de transición se encuentra dentro de bloques tipo bipirámide triangular, poco distorsionados. Referente al comportamiento magnético se sabe que éste material es antiferromagnético a temperatura ambiente por el superintercambio de los iones del Mn a través del O en los planos triangulares que forman los poliedros, una distorsión en los poliedros romperá la cancelación del



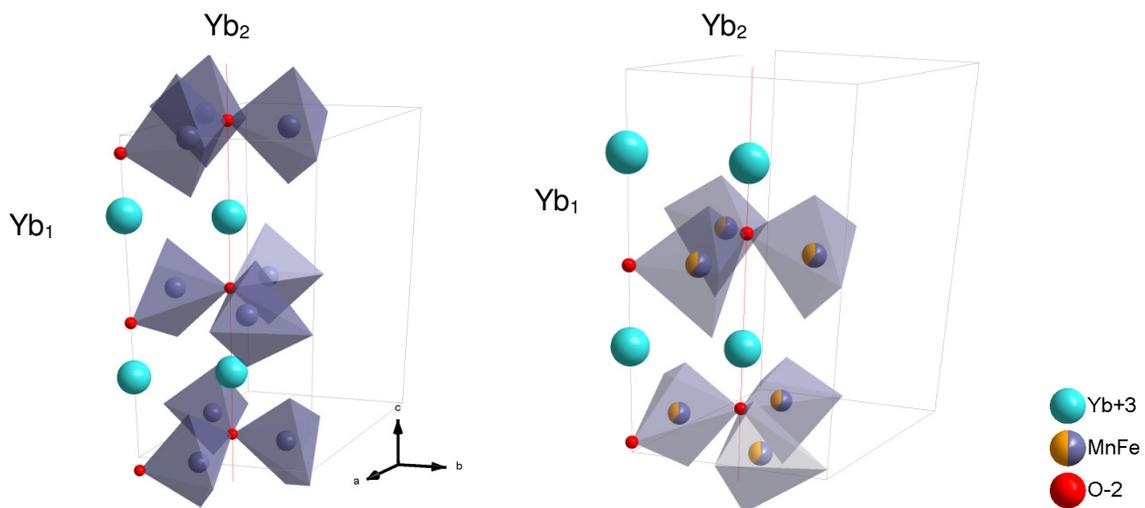
7.4 Diagrama de orbitales atómicos para  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en alto espín en una geometría de bipirámide triangular.

momento magnético total, como ocurre a temperaturas inferiores a 10 K o por el intercambio del metal de transición [2, 3]. La figura 7.5 permite comparar las estructuras hexagonales de los compuestos  $YbMnO_3$  y  $YbFe_{0.4}Mn_{0.6}O_3$ , la comparación se realiza entre éstas estructuras cristalinas por el grado de pureza de las fases. El plano mostrado en ambos casos corresponde al (002), es interesante notar la fuerte distorsión de los poliedros al sustituir 40% del manganeso por hierro, mientras que en el primer caso el plano (002) los cruza por la mitad, en el segundo caso dicho plano los cruzaría por debajo de su centro. *Samal et al.* [4] atribuyen un incremento en el parámetro de la celda *c* al crecimiento en  $d_z^2$  de la población electrónica debido al aporte del hierro (fig. 7.4).



**7.5** Representación de las celdas unitarias para las estructuras  $\text{YbMnO}_3$  (izquierda) y  $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  (derecha). Indicado en gris el plano (002).

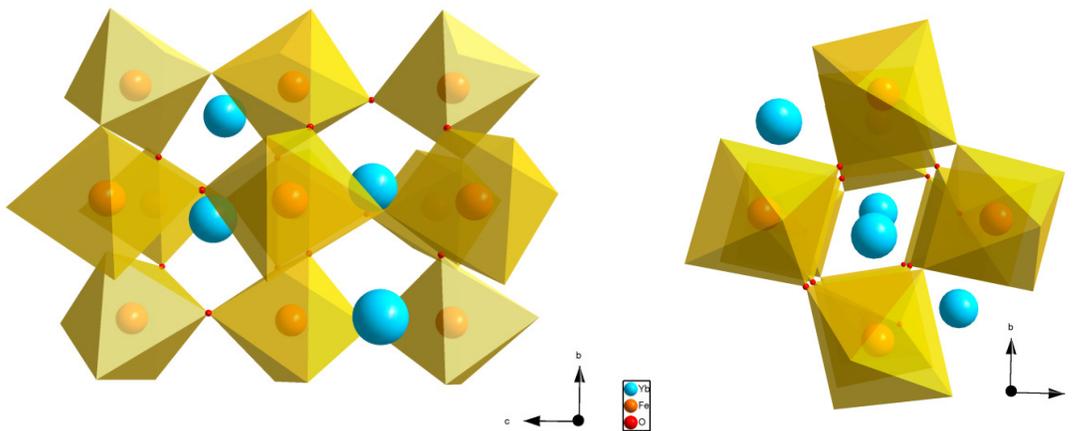
En el trabajo aquí presentado no se observa un cambio notable en el parámetro  $c$  entre las composiciones 1.0 y 0.6, pero sí una distorsión de los poliedros  $\text{MnO}_5$ . Ésta distorsión afecta notablemente el entorno de los átomos de iterbio, hecho apreciable en las distancias  $\text{Yb-O}$  (fig. 7.6). En la estructura hay dos tipos de iterbios, en la celda unitaria existen ocho átomos sobre las aristas del parámetro  $c$  ( $\text{Yb}_1$ ) y cuatro átomos al interior de la celda ( $\text{Yb}_2$ ), forman dos planos por celda unitaria. Al distorsionarse los poliedros  $\text{MnO}_5$  las distancias entre los átomos de iterbio y los átomos de oxígeno sobre el eje del parámetro  $c$  cambian, el fenómeno



**7.6** Vista de una porción de la celda unitaria para  $x = 1.0$  (izquierda) y  $0.6$  (derecha). El eje rojo es el correspondiente a los átomos  $\text{Yb}_2$ .

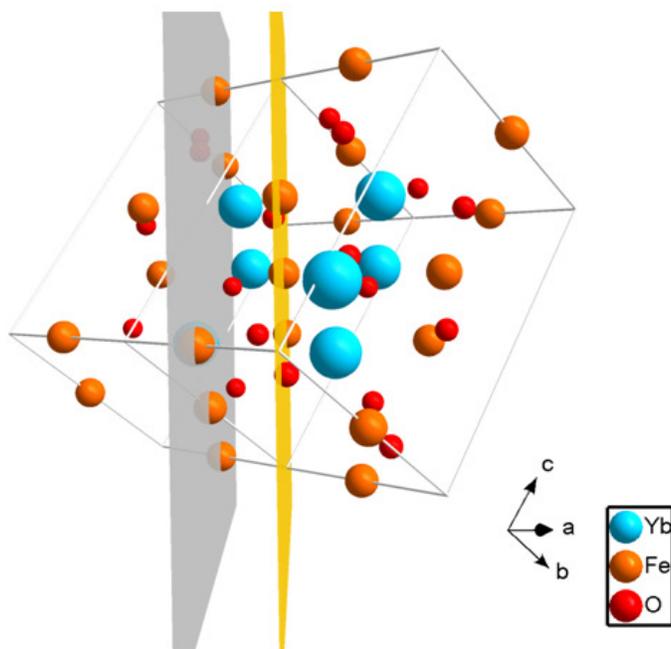
en común para ambos ejes en dónde se encuentran los dos tipos de átomos de iterbio sería interpretable como un desplazamiento de los átomos de oxígeno a lo largo del eje *c*, claro, los átomos de iterbio también sufren un desplazamiento, pero resulta más notable para los de oxígeno. Los átomos de oxígeno ubicados sobre los de iterbio se alejan de éstos (para  $Yb_1$  de 1.995 a 2.493Å y para  $Yb_2$  de 3.164 a 3.626Å) y los átomos de oxígeno ubicados por debajo de los de iterbio se acercan (para  $Yb_1$  de 3.671 a 3.173Å y para  $Yb_2$  de 2.503 a 2.040Å). Es decir, para la composición con hierro las distancias O– $Yb_1$ –O a lo largo del eje *c* tienden a igualarse y lo opuesto ocurre para los átomos de iterbio al interior de la celda unitaria  $Yb_2$ . Esta distorsión es importante ya que el origen del comportamiento ferroeléctrico en las manganitas hexagonales se debe a la polarización a lo largo de Yb–O (ferroelectricidad geométrica) por la baja participación de los electrones *f* en el enlace (fig. 3.17). Esta composición presenta un leve ferromagnetismo a temperatura ambiente (fig. 6.6  $x=0.6$ ) posiblemente por un desbalance ocasionado por la distorsión de los poliedros, resultando en la cancelación del ordenamiento antiferromagnético, considérese la importancia de la simetría de los orbitales para las interacciones magnéticas como el superintercambio y el intercambio doble (fig. 3.19) [5, 6].

De modo similar la figura 7.7 muestra dos vistas de la celda unitaria para la ortoferrita de iterbio, la primera es una vista del plano *bc* y la segunda del plano *ab*. Es importante notar la distorsión de los poliedros octaédricos alrededor de los iones  $Fe^{3+}$ , los poliedros no son regulares habiendo tres distancias diferentes



7.7 Vistas del plano *bc* y *ab* para la celda unitaria de la ortoferrita de iterbio.

Fe–O (1.966, 2.031 y 1.9041Å), esta situación es importante al ser la responsable de generar el ordenamiento ferroeléctrico en el material. Contrastando con las distancias Fe/Mn–O para la composición  $\text{YbMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  sólo hay dos (1.948 y 1.969 Å), es decir se acortan las dos distancias axiales a lo largo del eje c y las cuatro distancias ecuatoriales equidistan, situación congruente con lo expuesto a través de la figura 7.5. Para ejemplificar la influencia del tipo de ion que conforma la estructura en la figura 7.8 están señalados los planos (111) y (222) en dos celdas unitarias de  $\text{YbFeO}_3$ , se hace hincapié en estos dos planos ya que están conformados por átomos de hierro, por lo que cualquier sustitución del hierro en dichos planos modificará, por ejemplo, el ángulo de difracción. Se puede



**7.8** Dos celdas unitarias del compuesto  $\text{YbFeO}_3$ , en amarillo el plano (111) y en gris el plano (222).

comprobar esto al comparar los difractogramas para las soluciones sólidas (fig. 7.2) donde las señales de difracción correspondientes en efecto sufren un corrimiento al incrementar la presencia de manganeso.

El intercambio entre hierro y manganeso en todos los casos se dio dentro de las posiciones en la estructura para metales de transición, es decir fue sustitucional y no intersticial.

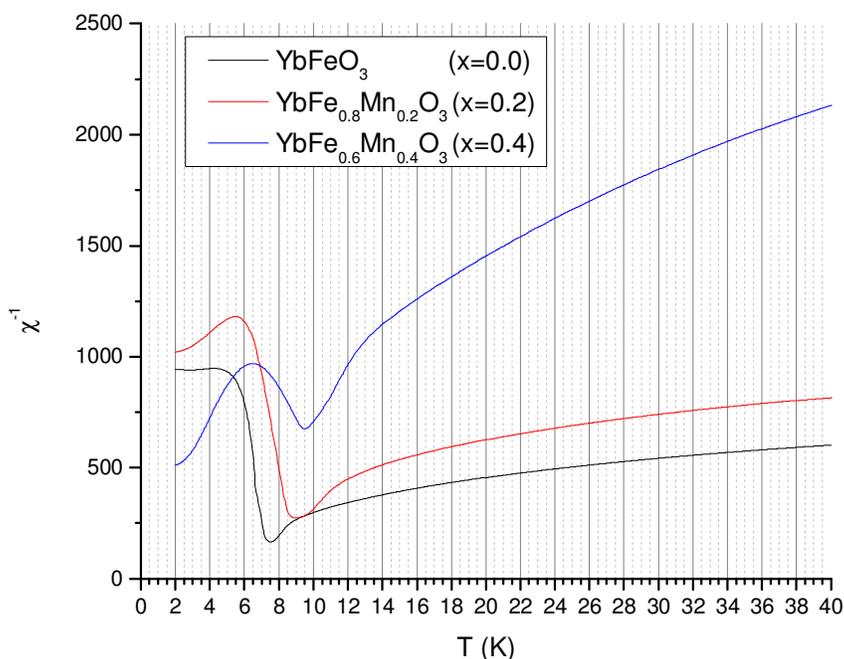
### 7.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).

En la figura 6.3 se muestran las micrografías correspondientes a las composiciones 0.0 y 0.6 sintetizadas por reacción en estado sólido, es posible apreciar una morfología y textura uniformes, con tamaño de grano micrométrico.

Por el contraste en las imágenes también se deduce una composición homogénea. A través de EDS las composiciones serían:  $\text{Yb}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_{2.5}$ , normalizando para cada átomo de iterbio  $\text{YbFe}_{2.1}\text{O}_{3.1}$ . En el caso de  $x = 0.6$  resulta  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.9}$ , normalizando para cada átomo de iterbio  $\text{YbFe}_{0.55}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_{3.2}$ . En el caso del oxígeno, es de esperar un intervalo en la variación de éste en la estructura, ya que debido a las condiciones de reacción no hay un control de la presencia de éste en el material, sin embargo se mantiene en valores muy próximos a los esperados. El resto de los elementos presentan desviaciones dentro de los parámetros en la composición esperada, es de considerar igualmente el error correspondiente a la técnica del 6%.

### 7.1.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

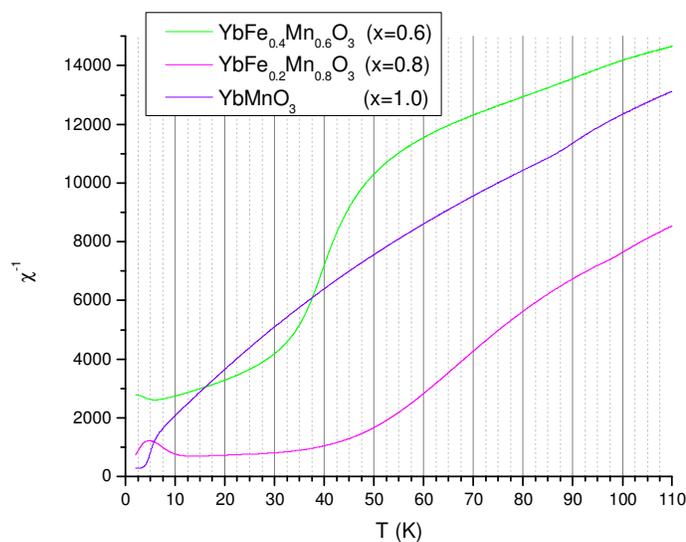
La figura 7.9 muestra el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para los materiales de composición  $x = 0.0, 0.2$  y  $0.4$ . Estas tres composiciones presentan fase ortorrómbica y es posible apreciar conforme se incrementa la sustitución de hierro por manganeso que incrementa la temperatura de transición. La composición 0.0 (línea negra) posee una temperatura de transición a 7.5 K, la composición 0.2 en 9.0 K (línea roja) y para 0.4 en 9.5 K (línea azul). Esta última modifica su comportamiento de acuerdo a la tendencia de las otras dos composiciones, incrementa su magnetización a temperaturas menores a 6



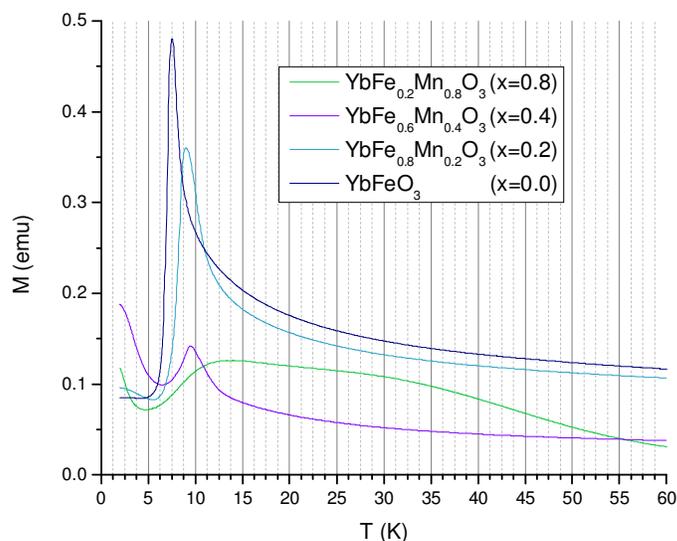
**7.9** Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en ausencia de campo magnético externo, para las composiciones  $x = 0.0, 0.2$  y  $0.4$ .

K, es importante considerar que ésta muestra contiene una mezcla de las fases ortorrómbica y hexagonal. De acuerdo al comportamiento exhibido es posible considerar que las tres muestras presentan ordenamiento ferrimagnético, comportamiento paramagnético por arriba de la temperatura de transición y por debajo de ésta, a pesar de poseer un comportamiento un poco más complicado, unión de distintos ordenamientos magnéticos, exhiben ordenamiento ferromagnético, observación complementada con las correspondientes curvas de histéresis en las figuras 6.5 y 6.6.

La figura 7.10 del mismo modo presenta el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en éste caso para el resto de las composiciones  $x = 0.6, 0.8$  y  $1.0$ . Predomina para estas composiciones la fase hexagonal en su estructura. La composición  $1.0$  correspondiente a la



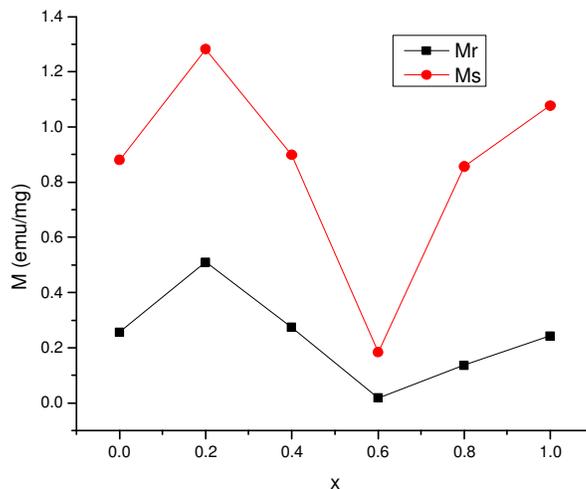
**7.10** Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en ausencia de campo magnético externo, para las composiciones  $x = 0.6, 0.8$  y  $1.0$ .



**7.11** Momento magnético en función de la temperatura en ausencia de un campo magnético externo, para las composiciones  $x = 0.0, 0.2, 0.4$  y  $0.8$ .

manganita de iterbio (línea morada) exhibe dos transiciones importantes, la primera muy tenue alrededor de  $90\text{ K}$  y la segunda más pronunciada en  $7\text{ K}$ , el ordenamiento magnético exhibido es antiferromagnético. Las otras dos composiciones tienen un comportamiento similar entre ellas, con un aumento en el inverso de la susceptibilidad al incrementar el contenido de hierro. Sobresale para

la composición  $x = 0.8$  un decremento en la magnetización por debajo de 12 K. Al comparar la curva resultante con las correspondientes a las composiciones con fase ortorrómbica, figura 7.11 línea verde, se observa una similitud en el comportamiento en el intervalo de temperaturas señalado, éste hecho es explicable por la presencia de cierto porcentaje de fase ortorrómbica para la composición 0.8.



**7.12 Comparación de la magnetización remanente  $M_r$  y la magnetización de saturación  $M_s$  para los seis materiales sintetizados por reacción en estado sólido.**

Como ya se ha comentado las curvas de histéresis nos permiten deducir ordenamiento ferromagnético para todas las composiciones a 2 K (fig. 6.5) y un comportamiento paramagnético a 300 K (fig. 6.6), con excepción de las composiciones 0.0 y 0.6 que muestran una leve magnetización remanente (ver sección 7.1.1). Un modo de caracterizar materiales ferromagnéticos es al comparar la magnetización remanente  $M_r$  y la magnetización de saturación  $M_s$  (fig.7.12) obtenidas a partir de las curvas de histéresis. En este caso se observa para las curvas medidas a 2 K un incremento en los valores de magnetización desde la composición 0.0 a la 0.2, decrece para 0.4 y después para 0.6, incrementa en 0.8 y 1.0. Se esperarían dos valores máximos entre todas las composiciones, uno para la sección con estructura ortorrómbica ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) y otro para la sección con fase hexagonal ( $0.5 \leq x \leq 1.0$ ), en el caso de la primer sección, fase ortorrómbica, no es posible determinar precisamente el valor máximo ya que

el decremento en 0.4 posiblemente se deba a la mezcla de fases. En el caso de la segunda sección, fase hexagonal, se aprecia un incremento conforme aumenta la cantidad de manganeso, por lo que el máximo corresponderá a la manganita de iterbio (1.0).

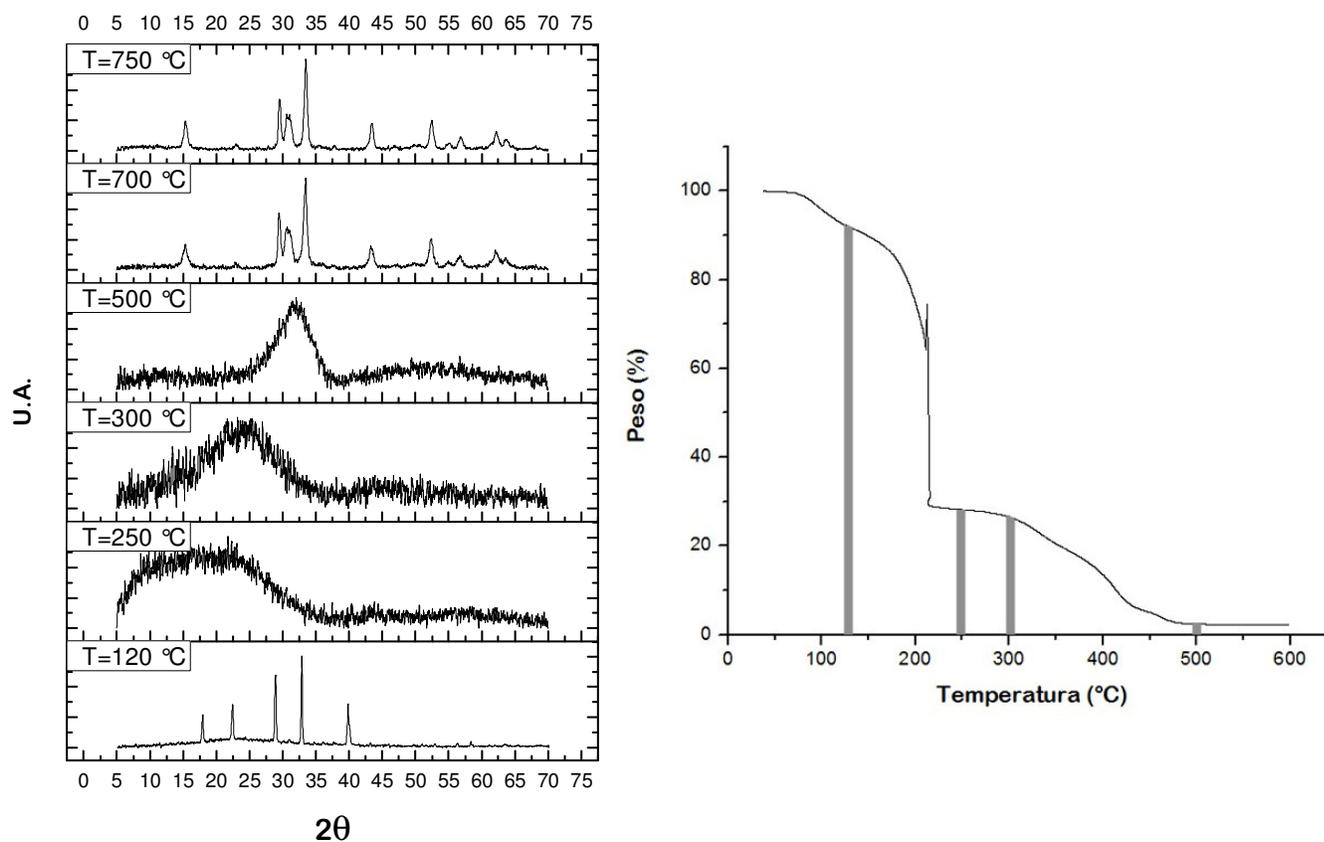
Cabe recordar que la magnetización neta en un material se debe a la suma de momentos magnéticos individuales, por lo que la medición provee de explicaciones limitadas del fenómeno microscópico en el material. El estudio del comportamiento magnético a nivel microscópico requiere de técnicas más locales, que permitieran el estudio de interacciones interatómicas hiperfinas, por ejemplo a través de estudios de difracción de neutrones, métodos de fotoemisión y espectroscopia Mössbauer, por citar algunos. [7]

## **7.2 Síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel.**

Para obtener los cationes metálicos en solución se hicieron reaccionar los óxidos con ácido nítrico concentrado, a través de pruebas preliminares se intentó favorecer la reacción con peróxido de hidrógeno, sin embargo la concentración disponible del peróxido no permitía formación de especies solubles por lo que se intentó agregando ácido clorhídrico concentrado. Con la mezcla de ácidos se llevó a ebullición resultando en disoluciones translúcidas. Se requiere de un pH ~ 3 para acomplejar óptimamente los cationes con EDTA como ligante, además en el proceso de polimerización pH muy bajos (~ 0) inhiben la polimerización de acrilamida. Se requiere de la presencia de los complejos con EDTA ya que cationes metálicos, como el  $\text{Fe}^{3+}$ , inhiben igualmente la polimerización de la acrilamida [8, 9].

En el proceso de descomposición es importante señalar que antes de llevar el polímero a altas temperaturas primero fue secado y el xerogel resultante se descompuso dentro de crisoles de alúmina sobre una parrilla de calentamiento a una temperatura aproximadamente de 200 °C. A esta temperatura se liberan gases en grandes cantidades, debido principalmente a la descomposición violenta

del nitrato de amonio, residuo de la neutralización entre el hidróxido de amonio y el ácido nítrico, liberando vapor de agua y ácido nítrico con los iones  $\text{Cl}^-$  como catalizadores. Este hecho es importante ya que altas temperaturas se alcanzan en la descomposición del nitrato de amonio, la temperatura alcanzada en esta etapa inicia la descomposición de materia orgánica y posiblemente los primeros óxidos llegan a formarse aunque en baja proporción [10, 11]. Tras ésta descomposición inicial queda una especie de espuma frágil de color negro y porosa. Un factor importante en la descomposición térmica mediante mufla es la velocidad en que se elevó la temperatura, ya que mayores velocidades generan una mezcla de los óxidos metálicos correspondientes. Para determinar la temperatura correcta de descomposición para la obtención de la fase de interés se hizo a través de un monitoreo a distintas temperaturas a través de XRPD y análisis termogravimétrico (fig. 7.13).



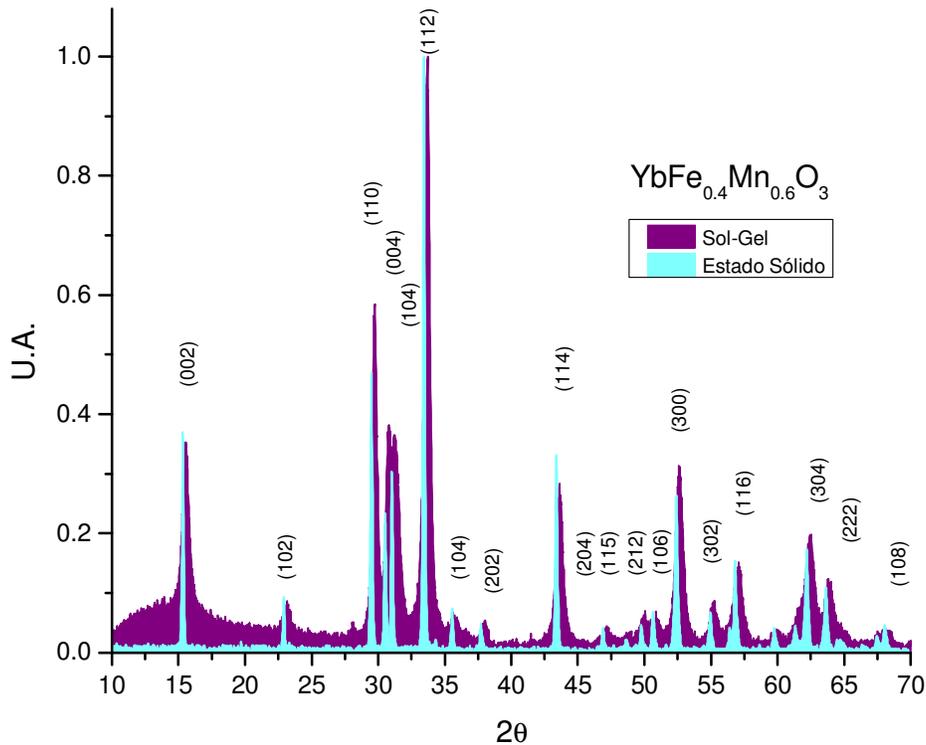
**7.13** Comparación de los difractogramas obtenidos para la descomposición del gel ( $x = 0.6$ ) a distintas temperaturas (izquierda) y termograma que muestra las temperaturas de análisis.

A la temperatura de 120 °C el porcentaje en peso perdido corresponde a pérdida de agua resultando en el xerogel, XRD posee elementos de difracción (fig. 7.13 primer difractograma de abajo hacia arriba) correspondientes a  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , producto de la neutralización del ácido nítrico remanente con hidróxido de amonio, no hay presencia de otra especie cristalina. En la siguiente temperatura (250 °C) el xerogel ya pasó por la primera descomposición violenta a 200 °C y que se puede interpretar del termograma como una caída abrupta del peso, el difractograma no presenta señales correspondientes a algún arreglo cristalino. Aunque hubo una pérdida de ~50% del peso aún hay un 25% remanente por lo que existe aún presencia de materia orgánica amorfa. A 300 °C la situación es similar y para 500 °C empiezan a perfilarse las señales más características para una fase hexagonal de manganita de iterbio, sin embargo aún presenta materia orgánica debido al aún decremento en peso a 600 °C. En 700 °C ya hay señales correspondientes a la difracción de cristales con la fase hexagonal del compuesto  $\text{YbMnO}_3$ , no todas las señales presentan un perfil definido sino hasta llegar a 750 °C. Finalmente ésta última temperatura y el tiempo de 20 horas nos garantiza una mejor eliminación de impurezas orgánicas, residuos del gel, y se favorece la formación de la fase deseada, sin embargo a cambio se incrementa el tamaño de grano y la posible pérdida de micro o nanoestructuras.

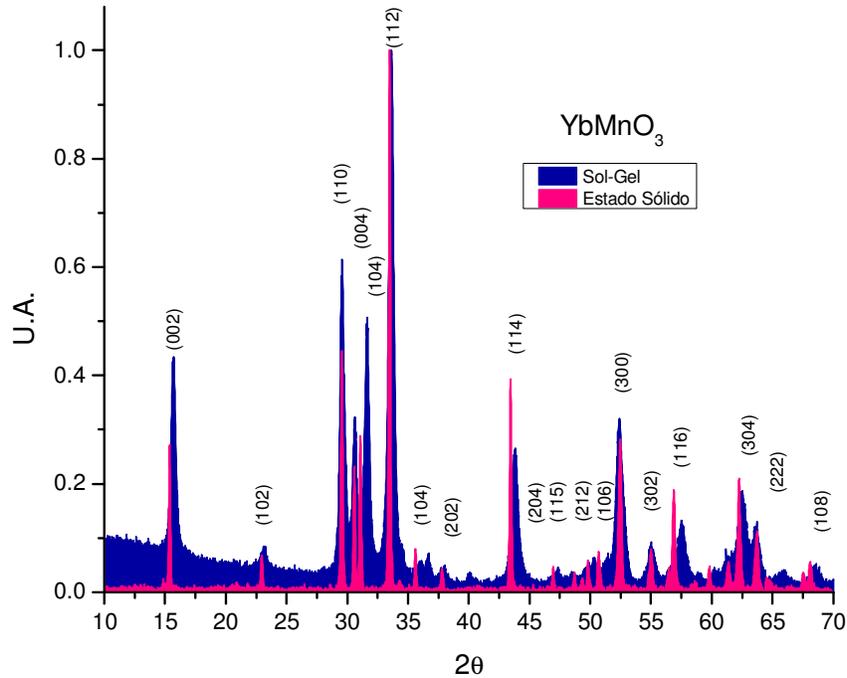
### 7.2.1 Difracción de rayos X para polvos (XRD).

En las figuras 7.14 y 7.15 se muestran los difractogramas obtenidos para los cerámicos de composición  $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  y  $\text{YbMnO}_3$  de celda unitaria hexagonal obtenidos por ambas rutas sintéticas, reacción en estado sólido y sol-gel. Cabe recalcar el ensanchamiento de las señales de difracción. Un factor muy importante en el ancho de las señales es el tamaño de grano de los cristales que presentan el fenómeno de difracción, el ancho del pico de difracción es afectado por el número de planos cristalográficos que contribuyen en la difracción. Menor tamaño de grano (estructuras nanométricas) involucra menor cantidad en el número de planos por cada grano así que la interferencia de las ondas no será del todo

satisfecha, picos anchos, haciendo de las señales de difracción poco discretas en el intervalo de  $2\theta$ , entre mayor es el tamaño de grano la interferencia entre planos para la difracción es mejor por lo que las señales se vuelve más localizada dentro del intervalo, picos agudos. Es importante notar además las mismas señales de difracción para ambas composiciones correspondientes a la fase hexagonal de manganita de iterbio (fig. 6.7), las señales para la composición  $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  se encuentran ligeramente desplazadas, esto como ya se discutió en el caso de los materiales sintetizados por reacción en estado sólido se debe al desplazamiento de algunos planos al intercambiar los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  [12].



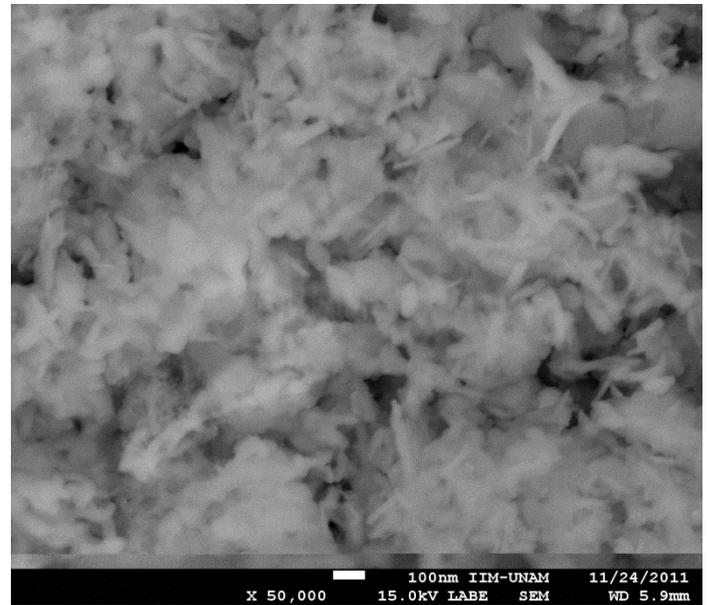
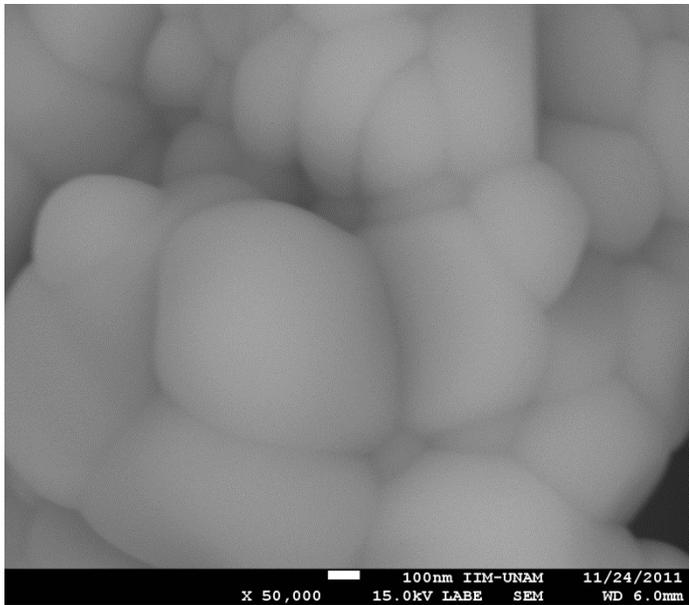
**7.14** Difractogramas de los cerámicos de composición  $x = 0.6$  obtenidos a partir de reacción en estado sólido (cian) y Sol-Gel (purpura).



**7.15** Difractogramas de los cerámicos de composición  $x = 1.0$  obtenidos a partir de reacción en estado sólido (rosa) y Sol-Gel (azul).

### 7.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS).

Las micrografías confirman lo esperado por XRD referente al ensanchamiento de señales en los difractogramas (sección 7.2.1), los materiales obtenidos por esta ruta sintética poseen un tamaño de grano de dimensiones nanométricas no uniformes (fig. 6.8). Sobresalen en las micrografías a 100 000X algunas estructuras dispersas en forma de rodillos con longitud aproximada de 150 nm y un ancho de 50 nm. A partir de la figura 7.16 es posible contrastar las diferencias morfológicas obtenidas por el cambio de ruta sintética: Ambas micrografías corresponden a un aumento de 50 000X para materiales de la misma composición, mientras que el cerámico obtenido por reacción en estado sólido presenta granos uniformes del orden de micras, por otro lado el cerámico sintetizado por reacción de sol-gel exhibe diversas nanoestructuras poco uniformes, resaltando algunas finas estructuras en forma de rodillos de dimensiones nanométricas, no se aprecian granos superiores a 1  $\mu\text{m}$ .

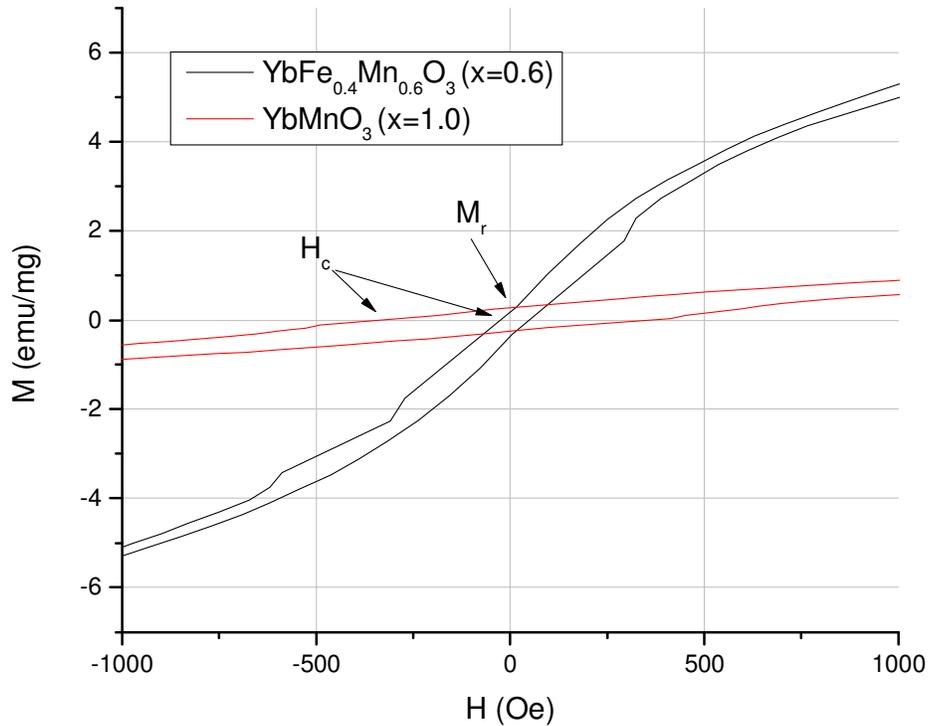


**7.16** Micrografías a 50 000X de los cerámicos de composición  $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  ( $x = 0.6$ ) sintetizados por reacción en estado sólido (izquierda) y Sol-Gel (derecha).

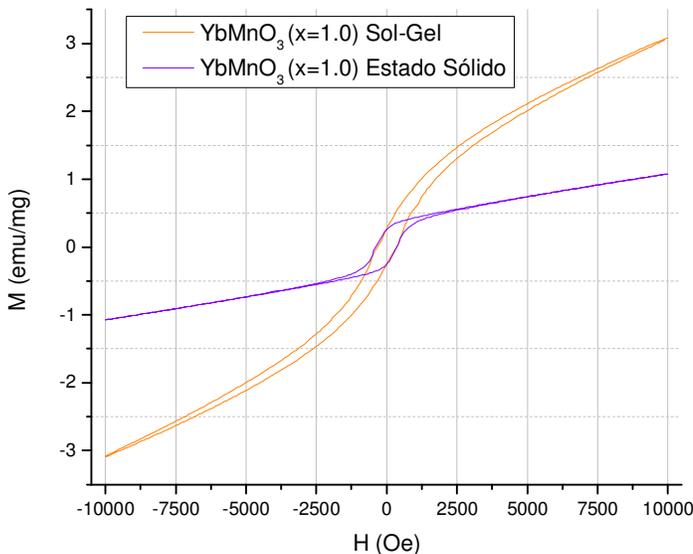
El análisis en la composición química por EDS resulta en lo siguiente: Para  $x = 0.0$   $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_{3.3}$ , normalizando para cada átomo de iterbio  $\text{YbFe}_{1.2}\text{O}_{3.6}$ . Y para  $x = 0.6$  resulta en  $\text{Yb}_{0.9}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3.7}$ , normalizando para cada átomo de iterbio  $\text{YbFe}_{0.44}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_{4.1}$ . El contenido de oxígeno a través de ésta ruta sintética es mayor, lo cual es de esperarse por la presencia de especies oxidantes y el poco control que se tiene de éstas en el proceso de descomposición.

### 7.2.3 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Se obtuvieron las curvas de histéresis para las composiciones  $x = 0.6$  y  $1.0$  sintetizadas por reacción de sol-gel a 2 K (fig. 6.9) y 300 K (fig. 6.10). A 2 K ambas presentan un ordenamiento levemente ferromagnético con una saturación mayor para la composición 0.6 con 40% de hierro en lugar de manganeso. La figura 7.17 muestra un acercamiento de la figura 6.9 donde es posible observar que ambas composiciones poseen magnetización remanente  $M_r$  igual, pero la composición 1.0 presenta un mayor campo coercitivo  $H_c$ .



**7.17** Ampliación de las curvas de histéresis de los compuestos 0.6 y 1.0 sintetizados por reacción de Sol-Gel.



**7.18** Curvas de histéresis medidas a 2 K para los compuestos de formula  $\text{YbMnO}_3$  sintetizados por reacción en estado sólido y Sol-Gel.

Comparando las curvas de histéresis medidas a 2 K para los cerámicos de composición 1.0 sintetizados por rutas diferentes (fig. 7.18) los parámetros  $M_r$  y  $H_c$  son muy similares, pero con la diferencia entre las curvas para los valores en la magnetización de saturación, con un valor casi del triple para el compuesto por Sol-Gel. Lo que indica que el material por reacción en estado sólido requiere de menor energía para completar el alineamiento de los dominios magnéticos en su estructura, a diferencia del sintetizado por sol-gel. Los dominios magnéticos se encuentran más limitados espacialmente por lo que interactúan

magnéticos en su estructura, a diferencia del sintetizado por sol-gel. Los dominios magnéticos se encuentran más limitados espacialmente por lo que interactúan

directamente entre ellos, el cerámico por sol-gel tiene menor tamaño de grano por lo que sus dominios magnéticos poseerán mayor grado de libertad, interactuando no tan fuertemente entre ellos, lo que requerirá mayor energía (campo magnético externo) para el alineamiento de todos ellos.

1. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst. , 1976(32): p. 751-767.
2. Katsufuji, T., et al., *Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Yb, and Lu)* . Phys. Rev. B, 2001. **64**: p. 104419.
3. Fontcuberta, J., M. Gospodinov, and V. Skumryev, *Magnetic response of YbMnO<sub>3</sub> single crystal*. J. Appl. Phys., 2008. **103**.
4. Samal, S.L., et al., *Study on the solid solution of YMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>: Structural, magnetic and dielectric properties*. J. Solid State Chem., 2008. **181**: p. 61-66.
5. Aken, B.B.V., et al., *The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>*. Nat. Mater., 2004. **3**: p. 164 - 170.
6. Rai, R.C., et al., *Spin-charge coupling and the high-energy magnetodielectric effect in hexagonal HoMnO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, 2007. **75**: p. 184414.
7. Sechovský, V., *Magnetism in Solids: General Introduction*, in *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, K.H.J. Buschow, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam
8. Zhao, L., et al., *Influence of minute metal ions on the idle time of acrylamide polymerization in gelcasting of ceramics*. Mater. Lett., 2002. **56**: p. 990-994.
9. Dzhardimalieva, G.I., A.D. Pomogailo, and V.A. Volpert, *Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers: A Topical Review*. J. Inorg. Organomet. Polym., 2002. **12**.
10. Geng, Q., et al., *Sol–Gel Combustion-Derived CoCuMnO<sub>x</sub> Spinels as Pigment for Spectrally Selective Paints*. J. Am. Ceram. Soc., 2011. **94**(3): p. 827–832.
11. Asamoto, M., et al., *Transformation of crystalline heteronuclear cyano complex to crystalline perovskite-type oxide by thermal decomposition*. Catal. Today, 2011. **175**: p. 534-540.
12. Jenkins, R. and R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. 1996: John Wiley & Sons, inc. 403.

## 8 Conclusiones

Una vez realizado el trabajo experimental y tras analizar los resultados es posible asegurar que el objetivo de éste trabajo fue cumplido. A continuación se señalan las principales conclusiones obtenidas:

Se logró sintetizar el sistema  $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$   $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$  a través de la reacción en estado sólido. Obteniéndose fases puras para las composiciones  $x = 0.0, 0.2, 0.6$  y  $1.0$ . Esto comprobado principalmente por el análisis de difracción de rayos X para polvos y el consecuente refinamiento estructural por el método de Rietveld. Además se indagó un poco más en la morfología y composición de algunas de las muestras por microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de rayos X. Es de resaltar que dos de las composiciones obtenidas con fase pura no han sido reportadas en la literatura:  $x = 0.2$  y  $0.6$ .

Al analizar los difractogramas y realizar el refinamiento estructural, exitosamente se obtuvieron soluciones sólidas sustitucionales para la mayoría de las composiciones, la sustitución dentro de las estructuras entre hierro y manganeso es isotrópica. Las composiciones  $x = 0.4$  y  $0.8$  presentan mezcla de fases con un predominio de la fase hexagonal en ambos casos, por lo que las soluciones sólidas son limitadas a lo largo de la serie  $0.0 \leq x \leq 1.0$ .

El intercambio de los iones Manganeso y Hierro modificó notablemente la geometría de los poliedros formados por  $\text{O}^{2-}$  en torno a todos los cationes metálicos. Esta situación es muy importante ya que estos materiales deben sus propiedades multiferroicas a esta geometría, por un lado el comportamiento ferroeléctrico es originado por la polarización de la nube electrónica del ion iterbio (III), por otro lado interacciones magnéticas como el superintercambio o el intercambio doble dependen del acomodo espacial de los orbitales.

Se midieron algunas de las propiedades magnéticas de los seis compuestos, resultando en la obtención de sus respectivas curvas de histéresis a  $2$  y  $300$  K.

Además de la medición de la magnetización en función de la temperatura, desde 120 K y descendiendo hasta los 2 K. A 300 K las composiciones 0.2, 0.4, 0.8 y 1.0 presentan paramagnetismo, mientras que 0.0 y 0.6 presentan un ferromagnetismo débil. A 2 K las seis composiciones son ferromagnéticas con distinta intensidad en la magnetización remanente y de saturación.

Fue posible explorar la alternativa sintética por gelación de acrilamida, resultando en cerámicos de fase pura para las composiciones 0.6 y 1.0 a menores temperaturas y tiempos de reacción, en comparación con los materiales obtenidos por reacción en estado sólido, condición deseable en la optimización del proceso de síntesis.

Los cerámicos obtenidos por gelación de acrilamida cambian ligeramente sus propiedades físicas y magnéticas al compararlos con los obtenidos por reacción en estado sólido, a través de las microscopías fue posible evidenciar el cambio en morfología y en tamaño de grano, inclusive para los cerámicos obtenidos por sol-gel rodillos de dimensiones nanométricas pudieron ser apreciados. Estos resultados son importantes ya que a través del cambio en morfología podemos modificar igualmente las propiedades multiferroicas de los cerámicos obtenidos, demostrado por las mediciones magnéticas efectuadas.

Las curvas de histéresis para los compuestos sintetizados por sol-gel exhiben modificaciones particulares al contrastarlas con las curvas correspondientes a los materiales sintetizados por reacción en estado sólido, conservan la magnetización remanente y el campo coercitivo, pero elevan su magnetización de saturación.

## 9 Perspectivas

El trabajo de investigación realizado, como todo trabajo generador del conocimiento, creó más interrogantes de las que resolvió, abriendo la posibilidad de indagar más al respecto de los materiales aquí estudiados. Es pertinente mencionar los puntos de mejora para éste trabajo y las partes de interés susceptibles de mayor investigación.

Las composiciones escogidas intentaron abarcar el espectro para la transición de estructura, sin embargo sería recomendable realizar la síntesis de composiciones intermedias a las realizadas para una determinación del límite de solubilidad más detallado y el cambio en propiedades magnéticas. Sobre todo las composiciones intermedias por el cambio de celda unitaria resultan de mayor interés.

En cuanto a las composiciones que presentaron mezcla (0.4 y 0.8), sintetizadas por reacción en estado sólido, podrían considerarse otras condiciones de reacción, mayor temperatura o incrementar el tiempo de molienda, evitando la formación de fases distintas o delimitando la formación de la solución sólida con tamaño de grano o policristales. Si aún se obtiene una mezcla entonces habría que mejorar el refinamiento estructural, a pesar de involucrar mayor dificultad por su naturaleza no pura.

El método de síntesis por gelación de acrilamida, Sol-Gel, resultó ser prometedor en la obtención de estos materiales. Es relevante mejorar la metodología considerando: la cantidad de nitrato de amonio presente, moliendas intermedias y tiempos de reacción distintos para las temperaturas clave (a partir de 500 °C).

Para complementar el estudio de las propiedades multiferroicas en las composiciones novedosas lo siguiente es realizar mediciones del momento eléctrico, considerando las transiciones en el ordenamiento magnético, hemos comprobado la fuerte distorsión geométrica estructural en estas nuevas composiciones.

En cuanto a la caracterización, un análisis más preciso de la composición permitiría detallar las características de los materiales. Sería altamente recomendable un análisis de Difracción de Neutrones y Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). La primera técnica permitiría conocer con mayor detalle el arreglo cristalográfico y las interacciones magnéticas, con el cuidado además en la hidratación de las muestras, porque se ha obtenido con muestras que contienen hierro que los datos se afectan mucho cuando las muestras están hidratadas, la segunda brinda la composición química con menor incertidumbre y permite conocer el estado de oxidación de los iones presentes.

*“Chemistry: that most excellent child of intellect and art”*

*Sir Cyril Norman Hinshelwood (1897 – 1967).*

*Nobel Prize in chemistry, 1956*

## 10. Índice de figuras

3.1 PbVO <sub>3</sub> : el efecto del par inerte del plomo genera un momento eléctrico, además los iones de vanadio aportan las propiedades magnéticas. ....	8
3.2 YMnO <sub>3</sub> : Ferroelectricidad geométrica originada por el desplazamiento de los átomos O <sup>2-</sup> a lo largo de ciertos ejes lo que genera una polarización de los electrones del Y <sup>3+</sup> , mientras que el manganeso aporta propiedades magnéticas... 9	
3.3 Representación gráfica: Momento angular de orbital (izquierda) y de espín (derecha).....	10
3.4 Dependencia del campo magnético en función de la magnetización para un diamagnético. ....	12
3.5 El diamagnetismo posee susceptibilidad magnética negativa e independiente de la temperatura. ....	12
3.6 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material paramagnético.....	12
3.7 Dependencia del campo magnético en función de la magnetización en un material paramagnético. ....	13
3.8 Comportamiento paramagnético donde la susceptibilidad magnética varía inversamente proporcional al cambio en temperatura.....	13
3.9 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material ferromagnético. ....	14
3.10 Comportamiento ferromagnético, T <sub>C</sub> indica la temperatura de Curie, para T < T <sub>C</sub> el material presenta magnetización espontánea. ....	14
3.11 Dependencia del campo magnético en función de la magnetización para un ferromagnético. ....	14
3.13 Comparación para tres de los comportamientos representando la dependencia inversa de la susceptibilidad con la temperatura. Ferromagnético $\theta > 0$ , Paramagnético $\theta = 0$ y Antiferromagnético $\theta < 0$ .....	15
3.14 Por debajo de la temperatura Néel se exhibe el comportamiento antiferromagnético, la susceptibilidad decrece al incrementar el ordenamiento estructural por la disminución en temperatura.....	15

3.12 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material antiferromagnético.....	15
3.15 Representación gráfica de los momentos magnéticos para un material ferrimagnético.....	16
3.16 Cuando $T > T_C$ el ferrimagnetismo se comporta casi como antiferromagnetismo,.....	16
3.17 Comparación de la densidad de probabilidad radial electrónica en un metal 3d (Co) y otro 4f (Gd). La flecha indica el espacio interatómico [10]......	18
3.18 Interacción de superintercambio, del tipo anisotrópico, para el hierro (III) y tierra rara a través del oxígeno. El primer caso es el estado basal, si existe un ordenamiento antiferromagnético son posibles las otras dos configuraciones excitadas. ....	18
3.19 $\beta$ -MnS, superintercambio del tipo Dzyaloshinsky-Moriya, por la simetría en los orbitales el momento total no se cancela resultando en un ferromagnetismo débil.....	19
3.20 El intercambio doble genera ferromagnetismo al acoplar por transferencia electrónica iones metálicos vecinos de valencia mixta ( $Mn^{3+} / Mn^{4+}$ ). ....	20
3.21 Representación de la interacción de intercambio RKKY donde los electrones de conducción son los intermediarios en el ordenamiento magnético. ....	20
3.22 Ejemplo de una curva de histéresis.....	21
3.23 El óxido de magnesio (MgO) y el óxido de níquel (NiO) forman soluciones sólidas completas: $(Mg^{2+}_x, Ni^{2+}_{1-x})O$ al poseer estructuras cristalinas similares, radios iónicos cercanos y estado de oxidación igual.....	22
3.24 Estructura cristalina del compuesto $YbMnO_3$ , vista frontal. Los poliedros en color azul corresponden a bloques tipo $MnO_5$ .....	24
3.25 Vista superior del compuesto $YbMnO_3$ mostrando la red triangular formada.24	
3.26 Estructura cristalina del compuesto $YbFeO_3$ , en amarillo bloques octaédricos $FeO_6$ . ....	25
3.27 Mecanismos de difusión básicos: A) intercambio directo, B) vacancia, C) de anillo y D) movimiento intersticial. ....	26
4.1 Ley de Bragg, interferencia entre planos.....	33

4.2 Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido.....	35
4.3 Proceso de emisión de rayos X característicos.....	38
4.4 Esquema básico de un magnetómetro de muestra vibrante.[12] .....	40
5.2 Diagrama de la rampa de calentamiento en la obtención de los cerámicos por el método de Sol-Gel.....	47
6.1 Cerámicos obtenidos $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ mediante la reacción en estado sólido, de izquierda a derecha composiciones $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y $1.0$ .....	49
6.2 Difractogramas obtenidos para cada una de las distintas composiciones. Difractograma superior e inferior con índices de Miller correspondientes a los planos de la manganita de hierro y ortoferrita de hierro respectivamente.....	50
6.3 Micrografías para las composiciones $x = 0.0$ y $0.6$ . Las dos primeras muestran un aumento de $5\ 000\times$ y las segundas de $50\ 000\times$ .....	55
6.4 Momento magnético en función de la temperatura en ausencia de un campo magnético externo.....	56
6.5 Curvas de histéresis a $2\text{K}$ para las seis composiciones sintetizadas por reacción en estado sólido.....	57
6.6 Curvas de histéresis a $300\text{K}$ para las seis composiciones sintetizadas por reacción en estado sólido.....	58
6.7 Difractogramas correspondientes a las composiciones $x = 0.6$ y $1.0$ de los cerámicos sintetizados por el método de Sol-Gel. ....	59
6.8 Micrografías para las composiciones $x = 0.0$ y $0.6$ . Las dos primeras muestran un aumento de $5\ 000\times$ , las siguientes $50\ 000\times$ y las últimas de $100\ 000\times$ .....	61
6.9 Curvas de histéresis medidas a $2\text{K}$ para las composiciones $x = 0.6$ y $1.0$ sintetizadas por reacción en Sol-Gel.....	62
6.10 Curvas de histéresis medidas a $300\text{K}$ para las composiciones $x = 0.6$ y $1.0$ que fueron sintetizadas por reacción en Sol-Gel.....	62
7.1 Comparación de los porcentajes de fases para las seis composiciones.....	65
7.2 Comparación de los difractogramas para.....	66
7.3 Comparación de los difractogramas para.....	66
7.4 Diagrama de orbitales atómicos para $\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ en alto espín en una geometría de bipirámide triangular.....	67

7.5 Representación de las celdas unitarias para las estructuras.....	68
7.6 Vista de una porción de la celda unitaria para $x = 1.0$ (izquierda) y $0.6$ (derecha). El eje rojo es el correspondiente a los átomos $\text{Yb}_2$ .....	68
7.7 Vistas del plano $bc$ y $ab$ para la celda unitaria de la ortoferrita de iterbio.....	69
7.8 Dos celdas unitarias del compuesto $\text{YbFeO}_3$ , en amarillo el plano $(111)$ y en gris el plano $(222)$ .....	70
7.9 Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en ausencia de campo magnético externo, para las composiciones $x = 0.0, 0.2$ y $0.4$ .....	71
7.10 Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en ausencia de campo magnético externo, para las composiciones $x = 0.6, 0.8$ y $1.0$ .....	72
7.11 Momento magnético en función de la temperatura en ausencia de un campo magnético externo, para las composiciones $x = 0.0, 0.2, 0.4$ y $0.8$ .....	72
7.12 Comparación de la magnetización remanente $M_r$ y la magnetización de saturación $M_s$ para los seis materiales sintetizados por reacción en estado sólido.....	73
7.13 Comparación de los difractogramas obtenidos para la descomposición del gel ( $x = 0.6$ ) a distintas temperaturas (izquierda) y termograma que muestra las temperaturas de análisis.....	75
7.14 Difractogramas de los cerámicos de composición $x = 0.6$ obtenidos a partir de reacción en estado sólido (cian) y Sol-Gel (púrpura).....	77
7.15 Difractogramas de los cerámicos de composición $x = 1.0$ obtenidos a partir de reacción en estado sólido (rosa) y Sol-Gel (azul).....	78
7.16 Micrografías a $50\ 000\times$ de los cerámicos de composición $\text{YbFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ ( $x = 0.6$ ).....	79
7.17 Ampliación de las curvas de histéresis de los compuestos $0.6$ y $1.0$ sintetizados por reacción de Sol-Gel.....	80
7.18 Curvas de histéresis medidas a $2\ \text{K}$ para los compuestos de fórmula $\text{YbMnO}_3$ sintetizados por reacción en estado sólido y Sol-Gel.....	80