



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PROPIEDADES DE ORTOFERRITAS DE TIERRAS RARAS
SUSTITUIDAS CON ARSÉNICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M. EN C. RODRIGO CASTAÑEDA RIVERA

TUTOR: DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicada

A mi hermosa familia: Aidee y Valentina.

A mis papás, Gina y Gil, a mis hermanos, Alejandro y Pablo, a Jan, Chris y Cynthia.

La investigación se realizó bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Chavira Martínez en el Departamento de Materia Condensada y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M y con el apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT (número de Becario 177359), además del financiamiento bajo el proyecto CONACyT 80380.

Agradecimientos

Hacer una tesis siempre es un esfuerzo de mucha gente, el que se lleva el crédito soy yo, pero hay muchos que me apoyaron a lo largo de este proceso. Primero le agradezco a mi familia: Aidee, Valentina, Gil, Gina, Alex, Pablo, Cinc, Chris y Jan. Siempre están ahí para apoyarme de todas las maneras posibles, para sacarme una sonrisa y recordarme lo que significa ser familia.

A la Dra. Elizabeth Chavira por estar a lo largo de todo el proceso. A los miembros del comité tutelar, el Dr. Pedro Bosch y al Dr. José Jiménez, por siempre apoyarme y darme su valioso punto de vista. A los sinodales: el Dr. Jiménez, al Dr. Bucio, la Dra. Barba, la Dra. Mendoza y la Dra. Fernández, por sus revisiones, comentarios y, ante todo, por el espíritu de tener un trabajo de la mejor calidad posible. También agradezco a todos los que revisaron la tesis aunque no les tocaba, Aidee, Pablo, y Gil. A los que me ayudaron con el artículo, Aidee Vega y Oscar Peralta.

Un agradecimiento especial a todos los técnicos sin los cuales no sería posible tener este trabajo terminado. A Leticia Baños y Adriana Tejeda por DRX. A Omar Novelo por SEM y EDS. A Lázaro Huerta por XPS. A Esteban Fregoso-Israel por TG y DSC. A Sergio por el sellado de los tubos de cuarzo. También agradezco al Dr. Ernesto Marinero por el apoyo con VSM a bajas temperaturas y al Dr. Matthew Suchomel por DRX-AR.

A todos los miembros del grupo de investigación, en especial a Magali, Joel, Liliana, Cintli y Miguel.

A la banda, y a los europeos, que son de los tipos más divertidos que se pueden encontrar, Luis, Mabeto, Gudi, Roy, Xime, Laura, Mikey, Ale, Nico, Gerry y Yon.

A mis casi hermanos del CIE, Adris y Chunga, y a la familia extendida, Diana, Meli, Santi, Sebas y Rodrigo.

A los logoitas, y los no tan logoitas, que siempre se encuentran cerca, Daniel, Pau, Ine, Adri, Luz, Tania, Santi, Christo, Paola. A la otra banda de la misma escuela, Santos, Alan, Moy y Juancho.

A mi familia Rivera, Clau, Sergio, Au, Hugo, Ginna, Willy, Aurora, Santi, Bass, Sama, Andres, Belita, Willyn, Diego, Eduardo, Natalia y Sergio Romero. A mi familia Castañeda, Leonor, Helen, Roberto, René, Paty, Robertio, Jenny, Tuty, los gemelos, Karla Ricardo y el Puchu.

Y por último a mi familia adoptiva, Julio, Marisa, Pilar, Meche, Gabriel, María y Nacho.

Índice general

Agradecimientos	VII
Resumen	XIV
Abstract	XV
1. Introducción	1
1.1. Marco teórico	2
1.2. Ortoferritas	5
1.3. Sustitución del ión hierro (III) por el ión manganeso (III)	8
Objetivos	13
2. Metodología	15
2.1. Técnicas de síntesis y caracterización de materiales sólidos	15
2.1.1. Síntesis por reacciones en estado sólido	15
2.1.2. Análisis Térmicos	18
2.1.3. Difracción de rayos X (DRX)	19
2.1.4. Difracción de rayos X de alta resolución (DRX-AR)	20
2.1.5. Refinamiento Rietveld	20
2.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
2.1.7. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	24
2.1.8. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	24
2.1.9. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)	26
2.2. Metodología para la predicción de productos intermediarios	31
3. Resultados y discusión	35
3.1. Predicción de productos intermediarios en reacciones con tierras raras .	35
3.2. Sustitución de As^{3+} en el sitio de Fe^{3+} en la ortoferrita de lantano, $LaFeO_3$	43

3.2.1. DRX y refinamiento Rietveld	43
3.2.2. SEM y EDS	47
3.2.3. XPS	50
3.2.4. VSM	58
4. Conclusiones	65
Apéndices	68
A. Estudios complementarios para la predicción de productos	69
B. Estudios complementarios para la sustitución de As por Fe en LaFeO₃	75
B.1. SEM	75
B.2. XPS	78
C. Artículo publicado en el JMCS	83
D. Congresos	90
Bibliografía	91

Índice de figuras

1.1.	Curva de magnetización contra temperatura para el sistema $YFe_{1-x}Mn_xO_3$	4
1.2.	Representación de la celda unitaria del $LaFeO_3$.	5
1.3.	Momento magnético contra temperatura para la familia $LnFeO_3$	6
1.4.	Configuraciones de espín permitidas para las ortoferritas de tierras raras.	7
1.5.	Magnetización contra temperatura para el sistema $SmFe_{1-x}Mn_xO_3$	8
1.6.	Magnetización contra temperatura para el sistema $PrFe_{1-x}Mn_xO_3$	9
1.7.	Dependencia de T_{SR} para el sistema $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ [14].	10
2.1.	Diagrama de los dos diferentes tipos de DSC [26].	18
2.2.	Interacciones de la materia con un haz de electrones de alta energía	22
2.3.	Diagrama de un SEM	23
2.4.	Representación de dos magnetómetros de medición de flujo magnético	25
2.5.	Proceso de fotoemisión de los electrones de core y las relajaciones Auger	27
2.6.	Espectro de XPS	28
2.7.	Diagrama de un XPS [44].	30
2.8.	Diagrama de flujo para la identificación de fases intermedias.	33
3.1.	Análisis TG y DSC para La_2O_3 , $La(OH)_3$, Ce, Pr, Nd y Sm	36
3.2.	Análisis TG y DSC para Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er e Yb	37
3.3.	Identificación de fases usando DRX-AR para $La(OH)_3$	40
3.4.	DRX y refinamiento Rietveld para las muestras $LaFeO_3$ y $LaFeO_3$ As01.	44
3.5.	DRX y refinamiento Rietveld para la muestra $LaFeO_3$ As05.	45
3.6.	Diferencia en los parámetros de red para $LaFe_{1-x}As_xO_3$ y $YFe_{1-x}Mn_xO_3$	46
3.7.	Micrografía SEM del compuesto $LaFeO_3$ a 10,000 aumentos.	49
3.8.	Micrografía SEM del compuesto $LaFeO_3$ As01 a 10,000 aumentos.	49
3.9.	Micrografía SEM del compuesto $LaFeO_3$ As05 a 10,000 aumentos.	50
3.10.	XPS en la energía de enlace del orbital $As3d$.	51
3.11.	XPS en la energía de enlace del orbital $La3d_{5/2}$.	52

3.12. XPS en la energía de enlace del orbital $Fe2p_{3/2}$ y $Fe2p_{1/2}$ para Fe_3O_4	53
3.13. XPS en la energía de enlace del orbital $Fe2p_{3/2}$ y $Fe2p_{1/2}$	54
3.14. XPS en la energía de enlace del orbital $O1s$	56
3.15. Magnetización contra temperatura para $LaFeO_3$, $LaFeO_3$ As01 y As05.	59
3.16. Magnetización a baja temperatura para hematita natural [15].	61
3.17. Magnetización a baja temperatura para magnetita natural [70].	62
A.1. DRX final después de la reacción con $La(OH)_3$	70
A.2. DRX final después de la reacción con cerio.	70
A.3. DRX final después de la reacción con praseodimio.	71
A.4. DRX final después de la reacción con neodimio.	71
A.5. DRX final después de la reacción con samario.	72
A.6. DRX final después de la reacción con Gd_2O_3	72
A.7. DRX final después de la reacción con disprosio.	73
A.8. DRX final después de la reacción con holmio.	73
A.9. DRX final después de la reacción con erbio.	74
A.10. DRX final después de la reacción con iterbio.	74
B.1. Micrografías a diferentes aumentos de la muestra $LaFeO_3$	76
B.2. Micrografías a diferentes aumentos de la muestra $LaFeO_3$ As01.	76
B.3. Micrografías a diferentes aumentos de la muestra $LaFeO_3$ As05.	77
B.4. XPS global de la muestra $LaFeO_3$	78
B.5. XPS global de la muestra $LaFeO_3$ As01	79
B.6. XPS global de la muestra $LaFeO_3$ As05	80
B.7. XPS de la referencia La_2O_3 . Se muestra el análisis de deconvolución.	81

Índice de tablas

3.1. Pérdida de peso teórica máxima en las reacciones con tierras raras.	38
3.2. Compuestos identificados a las temperaturas seleccionadas	41
3.3. Parámetros de red de las ortoferritas sustituidas.	46
3.4. Composición de fases para las muestras usando refinamiento Rietveld .	47
3.5. Composición atómica de la fase principal en LaFeO ₃ As01 y LaFeO ₃ As05	48
3.6. Parámetros de deconvolución para XPS en O1s.	57
3.7. Porcentaje de fases usando el comportamiento magnético	62
B.1. Parámetros de deconvolución para XPS en As3d.	79
B.2. Parámetros de deconvolución para XPS en La3d _{5/2}	81
B.3. Parámetros de deconvolución para XPS en Fe2p _{1/2} y Fe2p _{3/2}	82
B.4. Parámetros de deconvolución para XPS del La ₂ O ₃ en La3p _{5/2}	82

Resumen

Las ortoferritas son compuestos con fórmula general ABO_3 , donde A es un catión electropositivo pequeño y B es un metal de transición, con estructura cristalina de perovskita que presentan propiedades magnéticas interesantes cuando se sustituye alguno de sus cationes. En esta investigación se estudió el comportamiento térmico de los compuestos intermedios y finales en las reacciones de sustitución del ión hierro (III) por el de arsénico (III) en las ortoferritas de tierras raras, $LnFeO_3$. Se profundizó el estudio para la sustitución en la ortoferrita de lantano para determinar sus propiedades magnéticas.

La motivación surge de los estudios de las sustituciones que se dan en las ortoferritas de tierras raras con Mn^{3+} , al hacerlo, se encuentra una transición de espín a bajas temperaturas en donde la temperatura a la que se da la transición depende de la cantidad de hierro (III) sustituido. El Mn^{3+} y el As^{3+} tienen el mismo radio iónico de 72 pm, por lo que es interesante investigar si la transición de espín y la variación en las propiedades magnéticas se deben a las modificaciones en la estructura cristalina o a la naturaleza del ión sustituyente.

Para esta investigación se desarrolló una metodología, que utiliza TG, DSC y DRX, para la identificación de compuestos intermedios presentes en una familia de reacciones para composiciones con tierras raras como reactivos, en específico para las reacciones de sustitución de hierro (III) por arsénico (III) en las ortoferritas de tierras raras. Los productos intermedios se identificaron para la serie de reacciones haciendo una extrapolación en lo encontrado en tres de estas reacciones. Estas corresponden al óxido e hidróxido de lantano y al óxido de gadolinio, que se seleccionaron al separar el comportamiento de las tierras raras en ligeras y pesadas.

Se determinó usando DRX, refinamiento Rietveld, SEM, EDS, XPS y VSM que la sustitución de Fe^{3+} por As^{3+} en la ortoferrita de lantano es exitosa. La reacción de síntesis se llevó a cabo dentro de tubos de cuarzo para impedir la evaporación del arsénico. Sin embargo, se encontró la formación de magnetita en un proceso de reducción a alta temperatura en atmósfera deficiente en oxígeno. El comportamiento magnético de la magnetita se traslapa con el de la ortoferrita sustituida e impide determinar la contribución del sistema sintetizado.

Abstract

Orthoferrites are compounds with general formula ABO_3 , where A is an electro-positive small cation and B is a transition metal, with perovskite crystal structure that have interesting magnetic properties when one of the cations is substituted. In this research, the thermal behavior of the intermediate and final compounds in the reactions of substitution of the iron (III) ion for the arsenic (III) ion in the rare earth orthoferrites, $LnFeO_3$, is studied. The magnetic properties for the substitution of iron (III) for arsenic (III) were studied for the lanthanum orthoferrite.

The motivation for this work arises from the studies of the substitution of Mn^{3+} in the rare earth orthoferrites, what is found is a spin transition at low temperatures that depends on the amount of substituted iron (III). The ions Mn^{3+} and As^{3+} have the same ionic radius, 72 pm, so it is interesting to study if the spin transition happens because the changes in crystal structure or because the nature of the substituent ion.

In this research a methodology, that utilizes TG, DSC and XRD, to identify the intermediate compounds present in a family of reactions with a rare earth as a reagent was developed, specifically for the substitution reactions of iron (III) for arsenic (III) in the rare earth orthoferrites. The intermediate compounds were identified extrapolating the results found in three of the reactions. These reactions had lanthanum oxide and hydroxide and gadolinium oxide as reagents, which were selected to separate the behavior in light and heavy rare earths.

Finally, using XRD, Rietveld refinement, SEM, EDS, XPS, and VSM, the successful substitution of Fe^{3+} for As^{3+} in the lanthanum orthoferrite was determined. The synthesis reaction was carried out in quartz tubes to prevent the evaporation of arsenic. However, magnetite was formed in a reduction process at a high temperature in an oxygen deficient atmosphere. The magnetic behavior of magnetite overlaps that of the substituted orthoferrite and impedes the determination of the contribution of the synthesized system.

Capítulo 1

Introducción

En esta tesis se presenta el estudio de la sustitución en los sitios de los iones de hierro (III) de la ortoferrita de lantano, LaFeO_3 , por iones de arsénico (III). Este trabajo se realizó motivado por la investigación de Sundarayya *et al.* [1], en donde se toma una ortoferrita de itrio, YFeO_3 , y se sustituyen algunos de los iones de hierro (III) por iones de manganeso (III), encontrando que al sustituir el material ocurre una modificación magnética interesante, se da una transición de espín a baja temperatura y el material pasa de ser antiferromagnético a bajas temperaturas a ser ferromagnético débil a altas temperaturas.

Una segunda motivación para estudiar este tema proviene de la evidencia de la falta de alguna metodología para estudiar el comportamiento térmico de una serie de reacciones químicas, especialmente de los compuestos intermediarios que se forman a lo largo de una reacción de sustitución. Con este trabajo se propone una metodología para estudiar el comportamiento térmico de una serie de reacciones químicas, especialmente de los compuestos intermediarios que se forman a lo largo de la reacción de formación de las ortoferritas de tierras raras.

A continuación se darán los antecedentes y marco teórico de la investigación, enfocándose en las propiedades de las ortoferritas y los cambios en sus propiedades cuando se sustituye alguno de sus átomos en la estructura cristalina.

En el siguiente capítulo se describirán los métodos de síntesis que se utilizaron, así como las técnicas de caracterización y parámetros empleados para estudiar los materiales sintetizados; cada una de estas técnicas seleccionadas proporciona información relevante. Se usaron dos técnicas de caracterización térmica; el análisis termogravimétrico (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para analizar el comportamiento y los eventos térmicos en las diferentes reacciones estudiadas. Para identificar y estudiar las fases en equilibrio termodinámico en aire a presión ambiente y sus pro-

propiedades estructurales se usó tanto difracción de rayos X (DRX) como difracción de rayos X de alta resolución (DRX-AR); los difractogramas se analizaron con refinamiento Rietveld de DRX para obtener los parámetros de la celda unitaria de algunos de los compuestos en estudio. Se obtuvieron las propiedades magnéticas usando magnetometría de muestra vibrante (VSM) a bajas temperaturas. Con esta técnica se observó cómo cambian las propiedades magnéticas de los materiales al sustituir As^{3+} en el sitio de Fe^{3+} en la ortoferrita de lantano. Con la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) se estudió la superficie de las muestras y se determinó la composición elemental de las diferentes fases, la morfología y el tamaño de grano. Por último, se utilizó la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) para ver si las interacciones entre los átomos en los compuestos sustituidos cambian con respecto al material no sustituido.

Posteriormente, en el capítulo de resultados y discusión se abordará el análisis para las dos etapas de la investigación. En la primera se desarrolló un método, no reportado en la literatura, para identificar las fases intermediarias que se dan en una serie de reacciones de sustitución de arsénico en ortoferritas de tierras raras. En la segunda se determinó que la sustitución de As^{3+} es posible aunque la caracterización de las propiedades magnéticas se vea opacada por la formación de magnetita, en un proceso de reducción de la hematita a baja temperatura en un ambiente cerrado.

Finalmente se presentan las conclusiones y apéndices con información complementaria a este estudio. En el apéndice A se incluyen los análisis de DRX para el compuesto final en las reacciones estudiadas. En el apéndice B, se complementan los análisis presentados en el capítulo de resultados y discusión; estudios de SEM y XPS. En el apéndice C se presenta el artículo "Product Prediction: Intermediates Formed During Rare Earth Reactions" que publicaron en 2014 Rodrigo Castañeda, Elizabeth Chavira y Oscar Peralta en el *Journal of the Mexican Chemical Society* número 58. Por último, en el apéndice D se enlistan los congresos en los que se presentó esta investigación.

1.1. Marco teórico

La química del estado sólido es una rama de la química que estudia las fases cristalinas donde átomos, moléculas o iones se empaquetan para formar un conjunto periódico con características y propiedades especiales. Los sólidos cristalinos presentan diferentes estructuras cristalinas y pueden parecerse en su propiedades tanto físicas como químicas. Al mismo tiempo, la variación de uno de los parámetros de red, de

una cantidad de impurezas casi despreciable o el acomodo macroscópico hacen que un material se comporte de maneras diametralmente diferentes.

Las reacciones en estado sólido permiten sintetizar una gran cantidad de compuestos con propiedades que tienen usos y aplicaciones específicos. Estas características cambian dependiendo de la estructura cristalina, las posiciones de los átomos y las interacciones de los mismos. Estas propiedades pueden ser ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas, superconductoras, entre otras, y cambian dependiendo de la estructura cristalina, las posiciones de los átomos y las interacciones de los mismos.

En los materiales ferromagnéticos, que tienen una estructura cristalina ordenada, los electrones de los niveles d de la capa de valencia se alinean en la misma dirección generando un momento magnético permanente. El magnetismo cambia de ferromagneto a paramagneto a la temperatura de Curie (T_C). Por otro lado, la estructura magnética de un material ferrimagnético se compone de dos subredes de cationes (A y B) separadas por aniones. Las interacciones de intercambio son mediadas por los aniones presentes en el material; a estas interacciones se les llama de superintercambio. La interacción magnética más fuerte resulta de un alineamiento antiparalelo de los espines de las dos subredes. Si el momento magnético de la red A y B no son iguales el material presentará un momento magnético neto. En los materiales antiferromagnéticos existe un alineamiento antiparalelo de las dos subredes con un momento magnético neto cercano a cero, a la temperatura a la cual el material pierde sus propiedades antiferromagnéticas se denomina temperatura de Néel (T_N), y es característica para cada compuesto [2].

Como se mencionó anteriormente, en la investigación de Sundarayya *et al.* [1], la sustitución de iones de hierro (III) por iones de manganeso (III) en la ortoferrita de itrio presenta una transición de espín. En la figura 1.1 se puede ver la magnetización a baja temperatura para la ortoferrita de itrio y los compuestos resultantes de la sustitución del ión Fe^{3+} por el ión Mn^{3+} . Además, se muestra la transición de espín al comparar las curvas de magnetización del compuesto sin sustituir contra el material ya sustituido; mientras que en el compuesto sin sustituir la magnetización decae monótonamente, en los compuestos sustituidos se tiene una línea base de magnetización que aumenta súbitamente a una cierta temperatura, a ésta temperatura es a la que ocurre la transición de espín. La transición de espín, en la sustitución del compuesto YFeO_3 con Mn^{3+} , varía con la concentración del ión manganeso (III). A su vez, la temperatura de transición depende directamente de la cantidad del ión manganeso (III) sustituido. La diferencia en la magnitud de la transición no depende de la cantidad del ión hierro (III) sustituido, esta permanece relativamente constante.

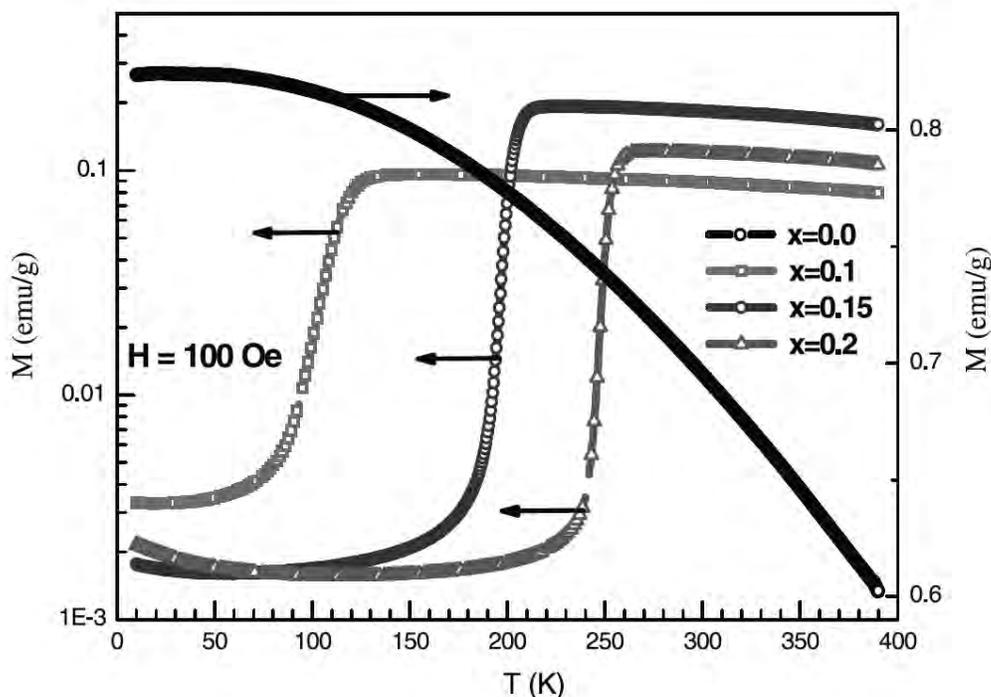


Figura 1.1: Curva de magnetización contra temperatura para el sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$). El compuesto puro no muestra una transición de espín mientras que los tres compuestos sustituidos presentan una transición de espín en la que la temperatura, denominada temperatura de transición de espín (T_{SR}), de la misma depende de la cantidad de Mn^{3+} sustituido [1].

En este trabajo se propone la sustitución en los sitios de los iones de hierro (III) de la ortoferrita de lantano, LaFeO_3 , por iones de arsénico (III), en lugar de la sustitución de manganeso (III) en los sitios de hierro (III) del YFeO_3 tal como lo hizo Sundarayya *et al.* [1]. Tanto el As^{3+} , como el Mn^{3+} , tienen un radio iónico de 72 \AA [3] cuando se encuentran en una simetría octaédrica, como es el caso en las ortoferritas. Entonces, es relevante estudiar lo que sucede cuando un ión no magnético, del mismo tamaño que el Mn^{3+} , entra en la celda unitaria.

Uno de los reactivos utilizados en las reacciones de esta investigación es un compuesto de tierras raras. La familia de las tierras raras es extensa y es atractivo estudiar las fases que se obtienen en una familia de reacciones en estado sólido en un intervalo fijo de temperatura y a una composición inicial determinada. Se estudió las reacciones de sustitución de As^{3+} en las ortoferritas de tierras raras (REE), $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ y $\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$, de una parte de la familia, analizando el comportamiento térmico de las reacciones e identificando que fases intermedias y finales se

encuentran en un intervalo de temperatura, dependiendo del método de enfriamiento empleado.

En la familia de las tierras raras el comportamiento químico no es idéntico para toda la serie, entonces, se puede dividir en dos la familia, las tierras raras ligeras y las tierras raras pesadas [4], esta es la clasificación que se utilizó a lo largo de esta investigación. Estos dos grupos presentan propiedades químicas similares entre los integrantes de cada grupo.

1.2. Ortoferritas

Las ortoferritas son compuestos que tienen estructura cristalina de perovskita y su fórmula química es ABO_3 [5]. El catión A corresponde a un átomo de tamaño pequeño electropositivo y el catión B es, en general, un elemento metálico de transición.

Como se muestra en figura 1.2 en la estructura cristalina existen octaedros formados por el catión B, por ejemplo hierro (III), y seis oxígenos, BO_6 , que son responsable de las propiedades magnéticas de estos compuestos. Dependiendo del tamaño del catión A será el ángulo de cantedo entre las subredes magnéticas y el magnetismo cambiará [5]. El origen del ángulo de cantedo es el intercambio antisimétrico de la interacción

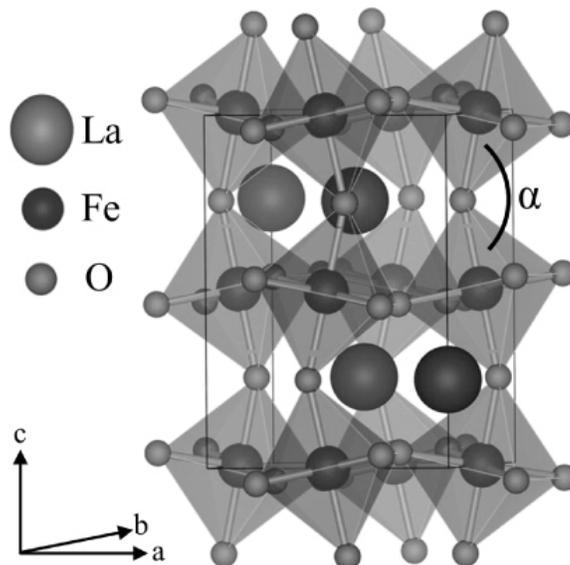


Figura 1.2: Representación de la celda unitaria del $LaFeO_3$ denotando la disposición de los octaedros FeO_6 , responsables de las propiedades magnéticas del compuesto. Se muestra el ángulo de cantedo (α) entre las dos subredes magnéticas [6].

Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [6]. Dependiendo de la combinación de los iones A y B, el compuesto puede presentar un comportamiento ferromagnético débil o antiferromagnético [5]. En ortoferritas con iones diamagnéticos, como La^{3+} , Y^{3+} y Lu^{3+} , el momento ferromagnético se debe totalmente al ángulo de canteo [6].

Para las ortoferritas de tierras raras el grupo espacial es el Pbnm (62) [6], una perovskita ortorrómbica distorsionada. El sitio A está ocupado por la tierra rara y el B está ocupado por algún metal de transición con estado de oxidación 3+. Cuando en la ortoferrita se tiene una tierra rara magnética, por ejemplo Nd^{3+} , ocurren las siguientes interacciones de intercambio: $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ln}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ [1]. De estas interacciones la más fuerte es $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, las otras dos son al menos dos órdenes de magnitud más débiles [7]. Las interacciones de intercambio directas se dan por un traslape de la función de onda de los dos átomos y por la interacción de repulsión electrostática. El principio de exclusión de Pauli aleja a los electrones con espín paralelo, disminuyendo las repulsiones coulómbicas [2]. Por otro lado, también existe una interacción de superintercambio en la ortoferrita, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, esta interacción es la dominante para que el orden magnético sea antiferromagnético o ferromagnético débil por debajo

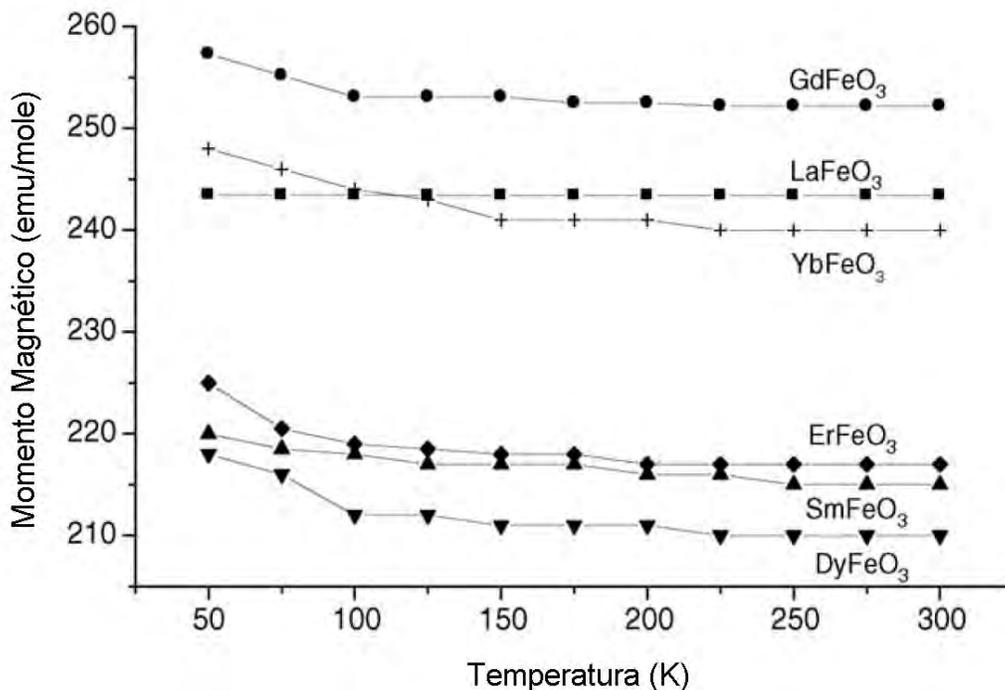


Figura 1.3: Momento magnético contra temperatura, de 25 a 300 K, para la familia de compuestos LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb). La familia completa presenta un comportamiento ferromagnético débil [9].

de la temperatura de Néel. El superintercambio se da entre dos cationes utilizando a un anión como puente. Se forma un enlace molecular entre los orbitales d del catión con los orbitales p del anión. El orbital de enlace está ocupado principalmente por los electrones del anión, mientras que el orbital de antienlace está parcialmente ocupado por los electrones d del catión, con esto se tiene un sistema magnético. La función de onda de los electrones d localizados se extiende sobre el anión vecino. Existe una probabilidad de que un electrón se transfiera de uno de los cationes al otro, generando la interacción de superintercambio [2]. En la figura 1.3 se muestra el momento magnético contra la temperatura para la familia de compuestos LnFeO_3 , Ln =lantánidos, donde se aprecia el comportamiento de ferromagneto débil que presentan estos compuestos.

Las ortoferritas con tierras raras tienen una estructura de espín tipo Γ_4 [8], ver la figura 1.4, donde los momentos de espín del Fe^{3+} se acoplan ferromagnéticamente en el plano ab de la estructura cristalina y antiferromagnéticamente entre los planos ab , figura 1.2. La interacción de intercambio más débil se da entre los iones de tierras raras ($\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$), resultando en un orden magnético de los momentos de las tierras raras a bajas temperaturas, $T < 7\text{K}$.

Algunas de las ortoferritas presentan una propiedad interesante de transición de espín (SR) a bajas temperaturas. Cuando las interacciones magnéticas entre Ln^{3+} y Fe^{3+} son significativas a bajas temperaturas, debido a la anisotropía y a la dependencia con la temperatura del momento magnético de Ln^{3+} , la configuración magnética del Fe^{3+} cambia de Γ_4 a Γ_2 [10], ver figura 1.4, que se conoce como transición de espín (SR). La dirección de la magnetización cambia del eje c al eje a en el cristal, es decir, rota 90° . En ortoferritas con Dy^{3+} , Er^{3+} y iones no magnéticos, como La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} ,

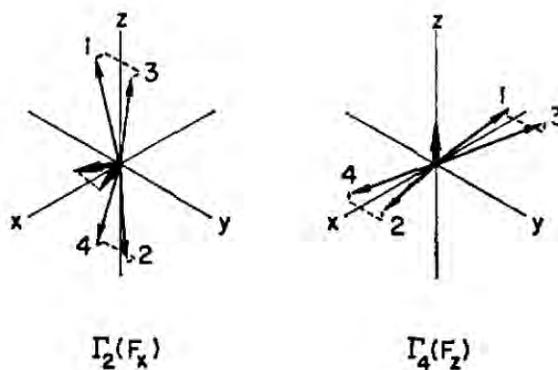


Figura 1.4: Configuraciones de espín permitidas para las ortoferritas de tierras raras [8].

no ocurre ninguna SR y la configuración de espín permanece como Γ_4 . La estructura cristalina del compuesto no cambia, sólo cambian las interacciones entre los iones y, por lo tanto, la disposición de los espines [7]. La transición de espín se puede inducir en el compuesto al aplicar un campo magnético externo o sustituyendo el ión hierro por iones magnéticos como el manganeso (III). En la literatura no se ha encontrado estudios en los que se sustituya el Fe^{3+} por un ión no magnético, como es el As^{3+} .

1.3. Sustitución del ión hierro (III) por el ión manganeso (III) en ortoferritas de tierras raras

La sustitución de ortoferritas de tierras raras con el ión de manganeso (III) se ha llevado a cabo desde los años setentas [11]. Aunque la sustitución se ha hecho para las ortoferritas de praseodimio, samario [12], gadolinio y disprosio [13], la que más atención ha recibido es la de itrio [1, 14]. Parte del interés es que el compuesto YFeO_3 puro, al igual que el LaFeO_3 , no presenta una transición de espín en ningún intervalo de temperatura, pero se puede inducir al sustituir el ión Fe^{3+} por otros iones de metales de transición. Por ejemplo, para el sistema $\text{LnFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, cuando se sustituye Mn^{3+} en $x = 0.5$ en las ortoferritas de Pr, Sm, Gd o Dy se presenta la SR cerca de la temperatura ambiente. En la figura 1.5 podemos ver la transición de espín para la ortoferrita

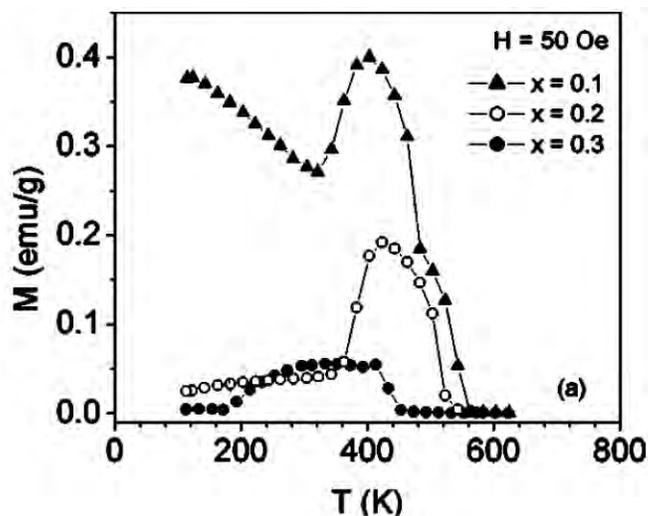


Figura 1.5: Magnetización contra temperatura para el sistema $\text{SmFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ en un campo magnético externo de 50 Oe. $T_{SR} = 300, 350$ y 280 K para $x = 0.1, 0.2, 0.3$, respectivamente [12].

de samario. La temperatura de la SR depende de la proporción del ión Mn^{3+} , a mayor proporción, menor será la T_{SR} .

Por otro lado, para el sistema $\text{PrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) sucede algo muy similar que para la ortoferrita de samario. La T_{SR} depende directamente de la proporción del ión Mn^{3+} , ver figura 1.6. La transición es causada por un cambio en la interacción de superintercambio inducido por el ión Mn^{3+} , la interacción catiónica $\text{Mn}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ es antiferromagnética y menos fuerte que la de los iones $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ [13].

Por su parte, la ortoferrita de itrio sustituida exhibe una transición a bajas temperaturas, entre 80 y 230 K, dependiendo del grado de sustitución con el ión Mn^{3+} . La SR se parece tanto a la transición de Morin [15] en la hematita (Fe_2O_3), como a la transición de Verwey [16] que se da en la magnetita (Fe_3O_4). La transición en el sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ está relacionada con la contribución anisotrópica de los iones Mn^{3+} , que son de tipo Jahn-Teller; en átomos metálicos con orbitales degenerados y con ocupación impar de electrones en la dirección de los enlaces, como es el caso del Mn^{3+} en el sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, se da una distorsión en la longitud de los enlaces, así los ecua-

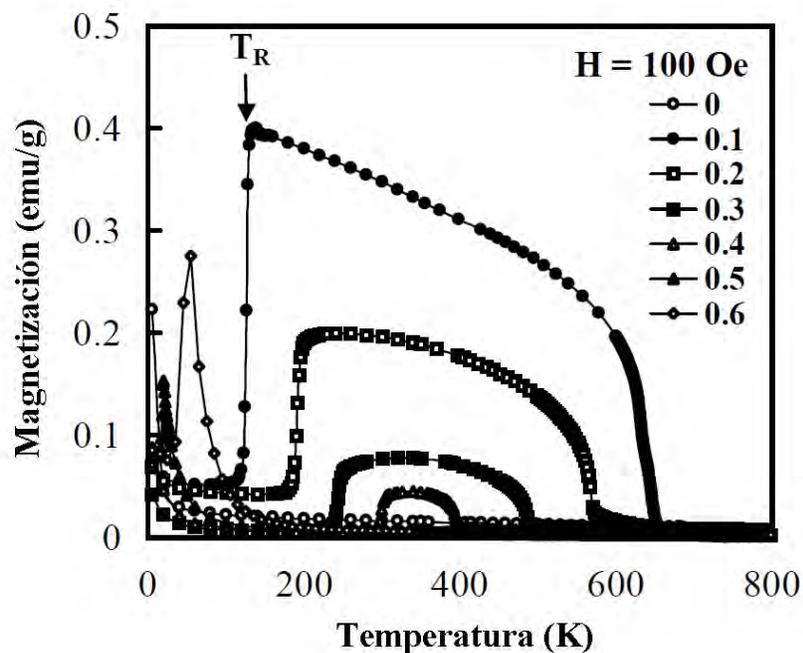


Figura 1.6: Magnetización contra temperatura para el sistema $\text{PrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ en un campo magnético externo de 100 Oe. Notar que $T_R = T_{SR}$. T_{SR} aumenta proporcionalmente a la cantidad de Mn^{3+} sustituido, se llega a un punto crítico en $x = 0.5$ donde por encima de éste valor no existe la transición de espín [13].

toriales son diferentes de los axiales [17]. La temperatura a la que se da la SR depende, al igual que en otros sistemas con tierras raras, de la cantidad del ión Mn^{3+} presente en el compuesto. La transición de espín en $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2$) sólo se da cuando $0.1 \leq x \leq 0.45$, las diferentes combinaciones de comportamiento magnético, dependiendo de la temperatura y de la proporción del ión Mn^{3+} , se pueden ver en la figura 1.7.

Es interesante regresar a la figura 1.1 para explicar algunos detalles. La primera parte lineal, de los 10 K a la temperatura donde inicia la transición de espín, confirma que los momentos de espín del ión Fe^{3+} y del ión Mn^{3+} están alineados antiferromagnéticamente, por lo que el momento magnético es alrededor de 1.1 emu g^{-1} y la configuración de espín es Γ_4 . Para $T \geq T_{SR}$, la presencia de histéresis, en la curva de magnetización contra campo magnético externo [1], demuestra que las interacciones ferromagnéticas entre los cationes $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ son mayores y permiten así el reordenamiento de los espines. Dado que el ión Y^{3+} es no magnético, y

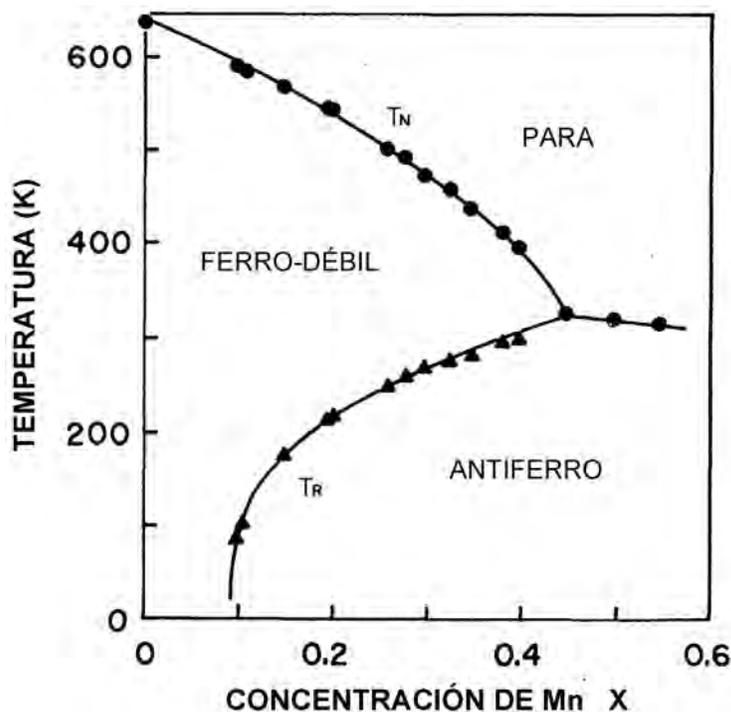


Figura 1.7: Dependencia de la temperatura de la transición de espín, T_{SR} , para el sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.55$). Se especifican las regiones donde el material presenta comportamiento ferromagnético débil, antiferromagnético y paramagnético, dependiendo de la temperatura y la sustitución del material [14].

el compuesto tiene una magnetización, se puede hablar de un ángulo de “canteo”, es decir, el ángulo que se da entre las dos subredes magnéticas.

El ángulo de canteo cambia de 2.62 mrad para el YFeO_3 a 1.58 mrad para el compuesto sustituido, $\text{YFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, a 200 K [1]. El comportamiento magnético en este compuesto se debe a los iones Fe^{3+} y a la estructura de espín Γ_4 , en donde el momento ferromagnético apunta en la dirección c . En $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ la anisotropía del ión tipo Jahn-Teller, Mn^{3+} , provoca la transición de espín y la estructura de espín cambia a Γ_1 . Los estudios demuestran que las dos estructuras de espín, Γ_4 y Γ_1 , coexisten por encima de T_{SR} [1].

Este tipo de modificaciones en las propiedades magnéticas son las que se quieren encontrar mediante esta investigación al sustituir al ión hierro (III) por el ión arsénico (III) en la ortoferrita LaFeO_3 . Si las propiedades magnéticas se modifican de una manera similar, se podrá afirmar que las modificaciones en la estructura cristalina son más importantes que las interacciones de superintercambio entre los iones $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$.

Objetivos

Las ortoferritas son materiales que al ser sustituidos por diferentes cationes metálicos modifican su comportamiento magnético presentando transiciones de espín, esta modificación en el comportamiento magnético se puede utilizar en aplicaciones tecnológicas, como en sistemas de almacenamiento de datos. La proporción del catión sustituyente determina la temperatura, T_{SR} , a la que se dan estas transiciones de espín. Aunque estos sistemas han sido estudiados extensamente por diferentes grupos de investigación, no se ha encontrado hasta el momento un estudio de las modificaciones a las propiedades magnéticas cuando el ión sustituyente es no metálico. Por este motivo se decidió hacer el estudio general de la sustitución del ión hierro (III) por arsénico (III) en las ortoferritas de tierras raras y, de manera particular, en la ortoferrita de lantano. Así, los dos objetivos de la investigación fueron:

Estudiar el comportamiento térmico de las reacciones de sustitución del ión Fe^{3+} por el ión As^{3+} en las ortoferritas de tierras raras, $REE_2O_3 + Fe_2O_3 + As_2O_3$ y $REE(OH)_3 + Fe_2O_3 + As_2O_3$, donde (REE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er e Yb), e identificar los productos intermediarios y finales, separando el comportamiento en lantánidos ligeros y pesados, como lo proponen Cotton y Dhesi, utilizando análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX), así como DRX de alta resolución (DRX-AR). Con estos análisis formular un método que permita predecir el comportamiento en la familia completa de reacciones al extrapolar los resultados de dos reacciones para las tierras raras ligeras y de una para las tierras raras pesadas.

Sustituir el sitio del ión Fe^{3+} en la ortoferrita de lantano, $LaFeO_3$, con el ión As^{3+} para modificar las propiedades magnéticas del compuesto. Los compuestos sustituidos se caracterizan con difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) para comprobar si la transición de espín reportada para el sistema $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ depende de la estructura cristalina del compuesto sustituido o de las propiedades del ión sustituyente.

Capítulo 2

Metodología

Existen muchos métodos de síntesis para obtener compuestos sólidos, desde reacciones en estado sólido de policristales [18], deposición por vapor [19], reacciones hidrotermales [20], hasta sol-gel [21]. Cada técnica tiene sus propias ventajas y desventajas. Para este trabajo se escogió la síntesis por reacciones en estado sólido. Las referencias utilizadas se anotan al final de cada subsección.

2.1. Técnicas de síntesis y caracterización de materiales sólidos

2.1.1. Síntesis por reacciones en estado sólido

La síntesis por medio de reacciones en estado sólido es una de las técnicas más usadas para fabricar sólidos policristalinos, los precursores son una mezcla de materiales sólidos. Para que se puedan dar reacciones a una velocidad apreciable se necesitan temperaturas muy altas; muchas veces por arriba de los 1000 °C. Claramente, los factores termodinámicos y cinéticos son cruciales. La termodinámica indica si la reacción es factible, mientras que la cinética determina la velocidad a la que la reacción ocurre.

El primer paso en las reacciones en estado sólido es la formación del núcleo del producto (nucleación). La nucleación es un proceso difícil dadas las diferencias que pueden existir entre la estructura de los reactivos y la de los productos, así como por la reorganización estructural que ocurre mediante, entre otros procesos, el rompimiento de enlaces, la migración de átomos y, por último, la formación de nuevos enlaces.

En el mecanismo de reacción de Wagner se considera que los dos reactivos para sintetizar un nuevo producto son monocristalinos. Así, cuando se da la reacción, existe

sólo una interfaz entre ellos, justamente donde puede iniciar la reacción. Los iones de los dos compuestos migran y forman la nueva fase, el producto. Los subsiguientes iones tendrán que viajar para poder encontrar a su contraparte y formar así el nuevo compuesto. Por tanto, la velocidad de difusión es baja, de hecho, a altas temperaturas el ritmo de la reacción disminuye.

Los tres pasos esenciales que determinan la velocidad de reacción son: el área de contacto, la velocidad de nucleación y la velocidad de migración de los iones.

El área superficial de un sólido tiene variaciones de orden 3 considerando el tamaño de partícula. Por ejemplo, si se tiene un monocristal cúbico con un volumen de 1 cm^3 , este tendrá un área superficial de 6 cm^2 . Si esa misma masa se distribuye en cubos de $10 \mu\text{m}^3$, se tendría un área de $6 \times 10^3 \text{ cm}^2$. Aún más, si los cristales fueran de 100 \AA^3 el área sería de $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$.

Ahora bien, la superficie de contacto influye directamente en la velocidad de reacción, ya que los reactivos estarán en mayor contacto que con una menor área superficial. El área de contacto no se utiliza por completo, pero mientras mayor sea, mayor será la interacción entre los reactivos. Para aumentar el área de contacto se puede hacer una pastilla a alta presión, por ejemplo 10^5 psi , obteniendo reactivos más próximos. El problema de las pastillas es que son porosas, entre 20-40 %, y esto impide el contacto entre los reactivos.

En la reacción entre dos sólidos para formar un producto hay dos etapas claramente identificadas: la nucleación del producto y el subsecuente crecimiento. La nucleación se facilita cuando existe similitud entre la estructura cristalina de al menos de uno de los reactivos y el producto. Con esto, la reorganización estructural es menor. Hay dos tipos de reorganizaciones: la epitáctica y la topotáctica. En la primera sólo debe de existir similitud entre la interfaz, mientras que en la segunda la similitud debe de cumplirse para todo el compuesto. Además de la similitud en estructuras, deben tener separaciones interatómicas, así como las dimensiones de la red cristalina, parecidas para facilitar la reacción. Se estima que la diferencia entre el parámetro de red debe tener un máximo de 15 % para que ocurra la nucleación.

Para hacer la síntesis de un nuevo compuesto es importante tener en cuenta las propiedades de los reactivos, por ejemplo, si se tiene un compuesto higroscópico, éste debe ser deshidratado antes de la reacción. Posteriormente, se mezclan polvos, del menor tamaño de partícula posible, de los reactivos en un mortero y se homogeneiza la mezcla para aumentar las probabilidades de una reacción exitosa. La mezcla homogénea se pone en algún tipo de contenedor, debe de ser de un material inerte que resista las temperaturas a las que se hará la síntesis. Por ejemplo, se puede utilizar oro o pla-

tino que son poco reactivos y soportan altas temperaturas. También existen aleaciones y materiales refractarios que se pueden utilizar para llevar a cabo las síntesis en estado sólido. El contenedor con la mezcla homogénea de reactivos se introduce en una mufla, usando un programa de control de temperatura que se ajuste a la reacción que se llevara a cabo. Algunos reactivos se deben calentar primero a una baja temperatura para “liberar” los cationes que se quieren utilizar, para posteriormente elevar la temperatura y promover la nucleación y la migración de iones. Es opcional hacer pasos intermedios con varios ciclos de calentamiento y molienda (y elaboración de una pastilla) para mantener un área de contacto mayor que exponga la superficie nueva en los reactivos. Después del tratamiento térmico el material está listo para ser caracterizado [18,22].

Para las dos etapas de esta investigación se utilizó la síntesis por reacciones en estado sólido. Para la metodología para la predicción de productos intermediarios se prepararon mezclas estequiométricas 1:1:1 de La_2O_3 o $\text{La}(\text{OH})_3$ o Gd_2O_3 , Fe_2O_3 , y As_2O_3 . Se calentaron las diferentes mezclas a las temperaturas seleccionadas (La_2O_3 : 175, 308, 380 y 575 °C. $\text{La}(\text{OH})_3$: 200, 310, 440 y 660 °C. Gd_2O_3 : 150, 345, 510, 590, 630 y 666 °C. Ver la sección 2.2 para mayor información) y enfriadas paulatinamente (C) o por templado (Q) en hielo. Se usó una rampa de temperatura de 10 °C min^{-1} . Cada muestra permaneció en la mufla por 20 min antes de aplicar alguno de los métodos de enfriamiento antes mencionados.

En la segunda etapa de esta investigación se llevó a cabo la sustitución catiónica de hierro (III) por arsénico (III) en la ortoferrita de lantano, LaFeO_3 . Estas sustituciones están regidas por la termodinámica y la cinética de reacción. Los factores cinéticos están influenciados principalmente por la movilidad de los iones; las temperaturas elevadas promueven la movilidad de los iones. Para que la reacción esté favorecida termodinámicamente, los iones a ser sustituidos deben de ser de tamaño y carga similar a los que reemplazaran.

Para la sustitución de arsénico en la ortoferrita de lantano se mezclaron en un mortero de ágata, en cantidades estequiométricas, óxido de lantano (III) y óxido de hierro (III) en su fase de hematita. La mezcla se calentó a 850 °C durante 48 h obteniendo la fase mayoritaria de LaFeO_3 verificando por DRX el resultado.

Las dos sustituciones, As^{3+} por Fe^{3+} , en LaFeO_3 As01 y en LaFeO_3 As05, se llevaron a cabo con dentro de tubos de cuarzo de 1.5 cm de diámetro sellados al vacío mezclando la ortoferrita sin sustituir, previamente obtenida, con óxido de arsénico (III) y arsenolita en policristales (en la proporción necesaria para obtener los compuestos $\text{LaFe}_{0.9}\text{As}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{LaFe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{O}_3$), y calentando primero a 250 °C por 48 h y posterior-

mente a 850 °C por otras 48 h. Se utilizaron tubos de cuarzo al vacío para evitar la evaporación del As_2O_3 que tiene un punto de ebullición de 460 °C [23]; considerablemente bajo comparado con 1565 °C del punto de fusión del Fe_2O_3 [24] y 2315 °C del punto de fusión del La_2O_3 [25].

2.1.2. Análisis Térmicos

El análisis termogravimétrico (TG) estudia el cambio de la masa con respecto a la temperatura y al tiempo [26].

Los materiales al ser calentados o enfriados pueden cambiar su estructura o composición, entre otros fenómenos. Las transformaciones están ligadas al intercambio de calor. La calorimetría diferencial de barrido, DSC, mide el flujo de calor desde y hacia la muestra, determinando la temperatura a la cual se produce un evento térmico.

En DSC, a diferencia de la TG, se utiliza un material de referencia para comparar el comportamiento térmico. Existen dos tipos de aparatos para hacer DSC, los de flujo de calor y los de compensación de potencia, ver figura 2.1. En el primero se mide la diferencia de la temperatura entre la muestra y la referencia, posteriormente se puede calcular el flujo de calor hacia la muestra dada una velocidad de barrido de la temperatura. En el segundo caso se aplica un flujo de calor para mantener la temperatura de la muestra lo más cercana a la de la referencia para observar los cambios exotérmicos o endotérmicos de la muestra [26,27].

Eventos térmicos

En un termograma de flujo de calor contra temperatura se pueden analizar dos tipos de eventos térmicos, endotérmicos o exotérmicos. En los DSC de compensación

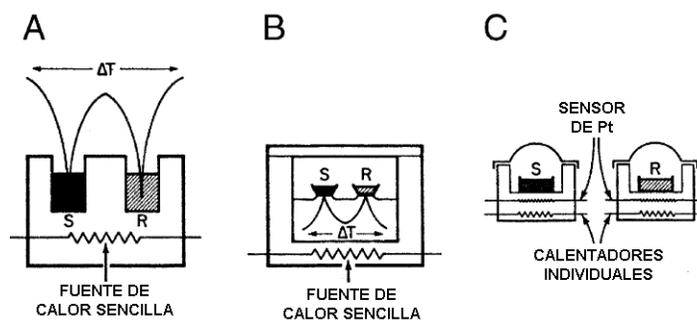


Figura 2.1: Diagrama de los dos diferentes tipos de DSC. A y B: DSC de flujo de calor, C: DSC de compensación de potencia [26].

de potencia los eventos endotérmicos se muestran como una diferencia de flujo de calor positiva, mientras que los eventos exotérmicos dan una diferencia de flujo de calor negativa. Para los DSC de flujo de calor los eventos se muestran a la inversa. Algunos ejemplos de eventos endotérmicos son la fusión, vaporización, desorción y desolvatación, y de eventos exotérmicos la cristalización, la precipitación y la adsorción [26].

Parámetros específicos del análisis térmico

Los análisis térmicos, TG y DSC, se hicieron en un equipo TA Instruments, SDT Q600. El programa de calentamiento/enfriamiento fue 25-700-25 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El flujo de aire se fijó en 60 mL min⁻¹ y el peso de las muestras estuvo entre 3.5 y 3.9 mg. Se utilizó un crisol de alúmina de alta pureza para el análisis.

2.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los sólidos cristalinos tienen una propiedad muy importante: la periodicidad. Están formados por una celda unitaria la cual se repite en las tres dimensiones del espacio para generar el sólido [18].

Existe una relación entre la longitud de onda de los rayos X, λ , el espaciamiento d entre los planos, y el ángulo de incidencia θ conocida como la Ley de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$. La esencia de la técnica de DRX es el iluminar con rayos X un gran número de cristales en la muestra para que una cantidad apreciable esté en la orientación correcta para difractar los rayos X hacia el detector [28].

Para todas las reacciones realizadas en éste trabajo y para la identificación de productos intermediarios en las reacciones con La₂O₃ y Gd₂O₃ se utilizó un difractómetro Bruker D-8 con un ánodo de cobre (Cu-K_α; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Los difractogramas se midieron de 20 a 75 °2 θ con una resolución de 0.016 °2 θ para hacer la identificación de fases.

Para los productos de la sustitución del ión arsénico (III) en la ortoferrita de lantano se hicieron estudios de DRX en un difractómetro Bruker D-5000 con un ánodo de cobalto (Co-K_{α1}; $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$ y K_{α2}; $\lambda = 1.7929 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Los difractogramas se midieron de 5 a 120 °2 θ con una resolución de 0.016 °2 θ durante 24 h para utilizarlos para refinamiento Rietveld (sección 2.1.5). Todos los análisis se hicieron a presión y temperatura ambiente. Al utilizar rayos X provenientes de cobalto se mini-

miza la fluorescencia de algunos átomos, como el hierro, y se obtienen difractogramas con menor ruido de fondo.

2.1.4. Difracción de rayos X de alta resolución (DRX-AR)

Esta técnica de difracción funciona con el mismo principio que DRX, cambiando primordialmente la fuente de rayos X. En un sincrotrón se pueden generar rayos X de virtualmente cualquier energía y en cantidades muy superiores, comparado con los dispositivos convencionales de DRX. Una de las ventajas de escoger la longitud de onda del haz de fotones es elegir la mejor para el material que se esté estudiando. Con esto, se puede evitar la fluorescencia, y se pueden estudiar fenómenos característicos que se dan a ciertas energías. Por otra parte, la cantidad de fotones enfocados en la muestra es tan grande que permite obtener reflexiones con intensidades muy altas, comparadas con la intensidad del fondo, que permiten ver hasta las difracciones más pequeñas. Esto hace a DRX-AR una técnica poderosa para el análisis en tiempo real [29].

Para la identificación de productos intermediarios en la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$ se utilizó DRX-AR. Las mediciones se hicieron en el *Argonne National Laboratory (EE.UU.)* en la línea 11-BM por el Dr. Matthew Suchomel. La longitud de onda utilizada fue de 0.412239 \AA y los difractogramas se midieron de 0.5 a $30^\circ 2\theta$ con una resolución de $0.003^\circ 2\theta$. Los fotones se obtienen con un electroimán con una energía crítica de 19.5 keV que suministra alrededor de 5×10^{11} fotones s^{-1} @ 30 keV . Se tiene un monocromador cristalino de Si (1 1 1). La detección se hizo con 12 detectores independientes separados cada $2^\circ 2\theta$. Los detectores consisten en cristales de Si (1 1 1) y detectores de centelleo de LaCl_3 .

Dada la complejidad de la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$, se utilizó el DRX-AR para poder identificar cada una de los compuestos intermediarios. Haciendo el análisis con DRX, la identificación de las fases es compleja dada la cantidad de ruido de fondo que se obtiene en los difractogramas.

2.1.5. Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld se puede utilizar para refinar estructuras cristalinas de sólidos a partir de un difractograma de polvos. Con esta técnica se puede obtener información cuantitativa de la estructura cristalina, las posiciones atómicas, el tamaño del cristal, las microdeformaciones en cada fase y la distribución de las mismas.

En 1969 Rietveld publicó el artículo pionero donde introduce el código para el refinamiento de estructuras cristalinas, [30]. Han surgido diversos códigos basados en el método de Rietveld, entre los que se encuentran el DBWS [31], el GSAS [32], el RIETAN [33] y el XRS-82 [34]. Por su parte, el código DBWS es utilizado en diferentes programas, entre éstos destaca FULLPROF [35], que es de distribución libre.

En general, el refinamiento de una estructura cristalina se lleva a cabo en los siguientes pasos: Primero se debe de obtener el DRX de la muestra. Es importante que el difractograma tenga la mayor cantidad de información posible, es decir, que la cantidad de cuentas sea lo más alta posible. Para lograr esto, el DRX se hace por un periodo prolongado (horas o días) o se utiliza un DRX-AR, la cantidad de tiempo de estudio depende en gran medida de las especificaciones del dispositivo utilizado. Posteriormente se identifican las fases presentes y se obtiene la información cristalográfica de cada una de ellas.

Con la información reunida se genera un modelo teórico el cual incluye los parámetros de red, posiciones atómicas y demás propiedades, y se utiliza para modelar el difractograma teórico de la muestra. Este difractograma calculado teóricamente se compara con el experimental. El modelo teórico se ajusta, usando la técnica de mínimos cuadrados, para coincidir con el comportamiento experimental. Los parámetros del modelo que se modificaron por pasos fueron: la escala de las fases, el modelo del fondo, los parámetros de la celda, las posiciones atómicas, el ajuste a cero y la ocupación de cada átomo. Al finalizar el refinamiento se pueden conocer las propiedades estructurales del material bajo estudio.

Para llegar a la convergencia, es decir a que el modelo teórico se ajuste al experimental, es importante que el modelo inicial sea correcto y lo más cercano al real para encontrar un mínimo que sea físicamente adecuado. El refinamiento de los parámetros se debe de hacer en una secuencia lógica, de no hacerlo se puede llegar a la convergencia con un modelo teórico incorrecto, si esto sucede se pueden obtener valores que no son coherentes. Se debe tomar en cuenta la factibilidad física y química para analizar si se ha llegado a un resultado correcto [30].

El refinamiento Rietveld se hizo con el programa Fullprof, versión Septiembre de 2013 [36]. La simulación se hizo para difracción de rayos X, usando la función de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt con divergencia axial asimétrica y modelando el fondo con una función polinomial de quinto grado. El refinamiento se alcanzó usando mínimos cuadrados clásico. Para la corrección Lorentziana y polarización se usó la geometría estándar de Debye-Scherrer. Dado que se utilizaron Rayos X con una

fuente de Co, las dos longitudes de onda fueron de 1.789010 y 1.792900 Å fijadas por el equipo.

El refinamiento se utilizó esencialmente para obtener los parámetros de red de los compuestos sustituidos y compararlos con los del compuesto, LaFeO_3 , sin sustituir. El aumento o disminución de los parámetros a , b y c , de los compuestos sintetizados en éste trabajo, se contrastaron con los de [1] para ver si la sustitución sigue una modificación estructural del mismo tipo.

2.1.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo que ayuda a analizar características microestructurales, morfológicas y topográficas de un material sólido. Se puede obtener 20,000 aumentos usando electrones de alta energía, entre 20 y 40 eV. Las interacciones más frecuentes entre el haz de electrones en un SEM y una muestra son: rayos X producidos, electrones retrodispersados, catodoluminiscencia, electrones Auger y electrones secundarios, como se puede apreciar en la figura 2.2. La medición de estas interacciones sirve tanto para generar imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra, como para analizar la topología y la composición de la muestra o fases.



Figura 2.2: Interacciones de la materia con un haz de electrones de alta energía, entre 20 y 40 eV [37].

Los electrones retrodispersados ayudan a entender la topografía de la muestra, además de que distinguen entre las diferentes fases de una muestra, dada su composición. Los electrones secundarios permiten observar la superficie de la muestra, en un sentido similar a un microscopio óptico. Los electrones Auger permiten analizar la composición de la muestra o de una fase en un espesor dado.

Con los electrones secundarios y retrodispersados se forma la imagen de la superficie de la muestra. El SEM cubre un rango de aumento entre $1 \mu\text{m}$, el máximo límite de un microscopio óptico, y 100 \AA . En el diagrama de la figura 2.3 se muestra un SEM típico [38,39].

La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en un microscopio JEOL JSM-7600F. Para la obtención de las micrografías se utilizó el detector de electrones secundarios y se seleccionó el voltaje de aceleración en 15 kV. Las micrografías se tomaron a 50000, 25000, 10000, 5000 y 2000 aumentos. La cámara se mantuvo en ultra vacío en todo momento, al menos a 3.75×10^{-6} torr. Las muestras no fueron recubiertas por ninguna película conductora y fueron montadas en crisoles de aluminio. La principal utilidad fue estudiar la morfología de las muestras y hacer una revisión rápida del tamaño de partícula.

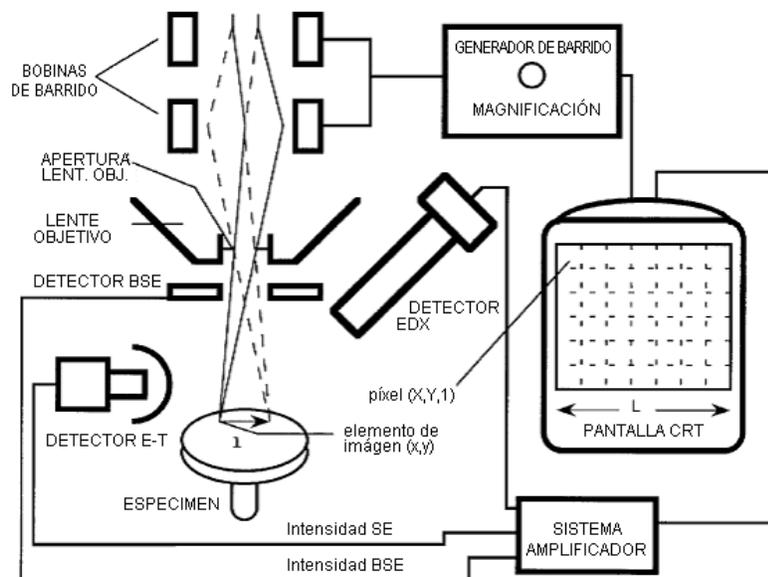


Figura 2.3: Diagrama de un SEM, se muestra un CRT aunque en la actualidad se usan LCD [38].

2.1.7. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Analizando la energía de los rayos X emitidos es posible identificar y cuantificar los elementos presentes.

Cuando se genera un fotón, con energía en el espectro de los rayos X dentro del material por la interacción con el haz de electrones, es absorbido fotoeléctricamente por uno de los átomos del semiconductor (Si o Ge) creando un fotoelectrón con una energía característica. En cada uno de los eventos se generan pulsos de alrededor de 1 ms. Estos son amplificados y guardados en un histograma, usando éste y las energías características de los átomos se puede identificar y cuantificar cada elemento en la muestra [38,40].

El EDS se hizo en el mismo equipo de SEM con el analizador JEOL JED-2300F, este analizador utilizó el mismo voltaje de aceleración de 15 kV. A diferencia de otros SEM, el detector de EDS se puede utilizar en la misma posición para generar las micrografías. Se hicieron dos tipos de análisis elementales, uno global en el que se tomó en cuenta toda la región presente a 2000 aumentos y el análisis de la fase principal, en este caso la ortoferrita de lantano.

2.1.8. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Todos los materiales poseen un momento magnético y, por tanto, un comportamiento magnético diamagnético débil, debido a los electrones constituyentes del átomo. Los materiales metálicos presentan además otra contribución que proviene del movimiento de los electrones en los orbitales degenerados en la banda de conducción y el paramagnetismo de Pauli, dada la separación de la banda de conducción. La contribución más grande al momento magnético se da por los electrones desapareados de los átomos, electrones $3d$ y algunas veces $4d$ y $5d$ para los metales de transición y los $4f$ y $5f$ para las tierras raras y actínidos.

Hay muchas razones importantes para conocer el momento magnético de un material. Para los materiales magnéticos fuertes, el momento magnético es la propiedad más importante para determinar su uso y aplicación. Para sistemas magnéticamente ordenados, el momento magnético provee de información acerca de la estructura de espín, anisotropía y transiciones de fase. En los sistemas paramagnéticos el momento total a campos magnéticos externos altos puede permitir la medición del momento magnético de cada átomo en el material o la concentración de impurezas magnéticas.

Métodos de medición

Hay dos técnicas directas para medir el momento magnético de un material. En el primero se detecta el cambio en el flujo magnético producido por la muestra. En el segundo se detecta el cambio en la fuerza que experimenta la muestra en un campo magnético aplicado.

En las mediciones de flujo magnético se utilizan bobinas en serie. Se usa la estrategia de mover la muestra con respecto a las bobinas para medir el momento magnético de la muestra. La fuerza electromotriz en una de las bobinas es generada por el cambio temporal del flujo magnético; obedeciendo la ley de Faraday. Por otro lado, el flujo magnético se puede inducir en una muestra al cambiar una variable externa como puede ser la magnitud del campo magnético o la temperatura. Cada uno de los casos de los dispositivos de flujo se muestran en la figura 2.4. La oscilación de la muestra que se utiliza en el VSM es rápida y pequeña [38].

Los magnetómetros necesitan campos magnéticos externos para medir la interacción de éste con la muestra. Las dos fuentes más comunes son electroimanes con núcleo de hierro, que logran generar alrededor de 20000 G (2 T), y los solenoides super-

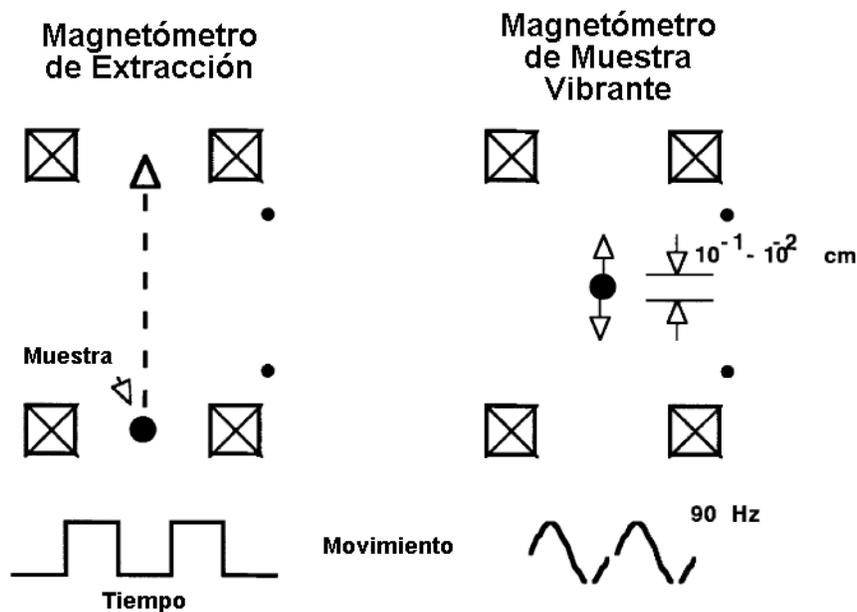


Figura 2.4: Representación esquemática de dos magnetómetros basados en la medición de flujo magnético. Los planos de las vueltas en las bobinas son perpendiculares al campo para los dos ejemplos (configuración axial). La figura muestra la sección transversal de las bobinas (no a escala) y los puntos indican la polaridad de las bobinas [38].

conductores que generan grandes campos, mayores a 150000 G (15 T). En general, un magnetómetro puede cubrir un rango desde 10^{-6} emu hasta alrededor de 10^2 emu.

Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)

Las mediciones magnéticas que se obtuvieron en las muestras se hicieron en un PPMS. Éste permite la medición de varias propiedades como la capacidad calorífica, la magnetización AC/DC, magnetometría de torque, transporte eléctrico y resistividad en un intervalo de temperatura entre 1.9 a 400 K.

El control de temperatura en un sistema como este es de mucha importancia. Para controlarla se tiene una cámara anular alrededor de la muestra donde se inyecta helio líquido calentado a la temperatura deseada. El control permite un enfriamiento o calentamiento con una rampa de temperatura de 0.01 a 6 K min^{-1} , permitiendo hacer mediciones muy precisas [41,42].

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) a bajas temperaturas para las muestras sustituidas de LaFeO_3 con As^{3+} se hizo en un PPMS de primera generación de Quantum Design junto con el módulo P525 VSM. Las mediciones a baja temperatura se hicieron de 5 a 300 K. Se midió la magnetización enfriando a campo cero y luego calentando aplicando un campo magnético de 100 Oe. Con esto, se obtuvo la información de cómo cambiar la magnetización dependiendo de si se aplica un campo magnético externo o no [1].

2.1.9. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Esta técnica es utilizada para determinar la composición química de una superficie con una precisión de alrededor del 10%. También ayuda a conocer el estado de oxidación de los átomos en la superficie y a una profundidad de $\sim 50 \text{ \AA}$. Es importante recalcar que es una técnica superficial; no sirve para conocer las propiedades del bulk. El fundamento principal de la técnica es medir la energía de los electrones que se obtienen después de excitar la muestra con rayos X, el esquema de las excitaciones que se dan cuando los electrones de los átomos interactúan con los rayos X se puede ver en la figura 2.5, los dos procesos principales son la producción de fotoelectrones y de electrones Auger.

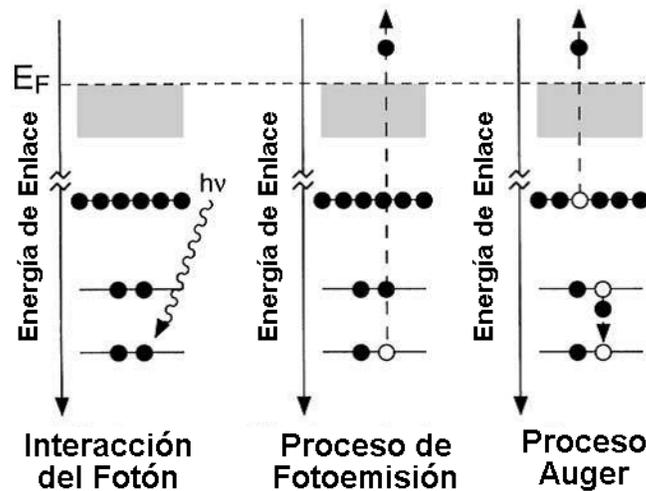


Figura 2.5: Esquema del proceso de excitación que lleva a la fotoemisión de los electrones de core y las relajaciones Auger subsecuentes. Los electrones se muestran como círculos llenos, los huecos como círculos abiertos y los electrones de valencia como una caja gris. La posición de la energía del nivel de Fermi se muestra con línea punteada [38].

Espectro de XPS

En un espectro de XPS se grafica la intensidad de cada interacción contra la energía de enlace (BE) de los electrones. La posición de los picos depende específicamente de cada electrón en cada átomo. La intensidad de los picos depende de la cantidad de átomos presentes y de la sección transversal de cada orbital (σ). Se hace la aproximación de que los electrones se comportan de manera independiente. El espectro de los electrones eyectados es una combinación de un conjunto de propiedades como la transmisión característica del espectrómetro, los procesos de baja energía dentro de la muestra y las estructuras de resonancia que se derivan de estados electrónicos del material bajo análisis. Un espectro típico se muestra en la figura 2.6.

Espectro de alta resolución

Se puede obtener un espectro de alta resolución con secciones de BE entre 10 a 20 eV. De este modo, se analiza con más precisión alrededor de los picos de emisión provenientes de los diferentes átomos. El espectro de alta resolución se utiliza para obtener el análisis cuantitativo de los elementos en el material, se obtiene información química más detallada de los elementos.

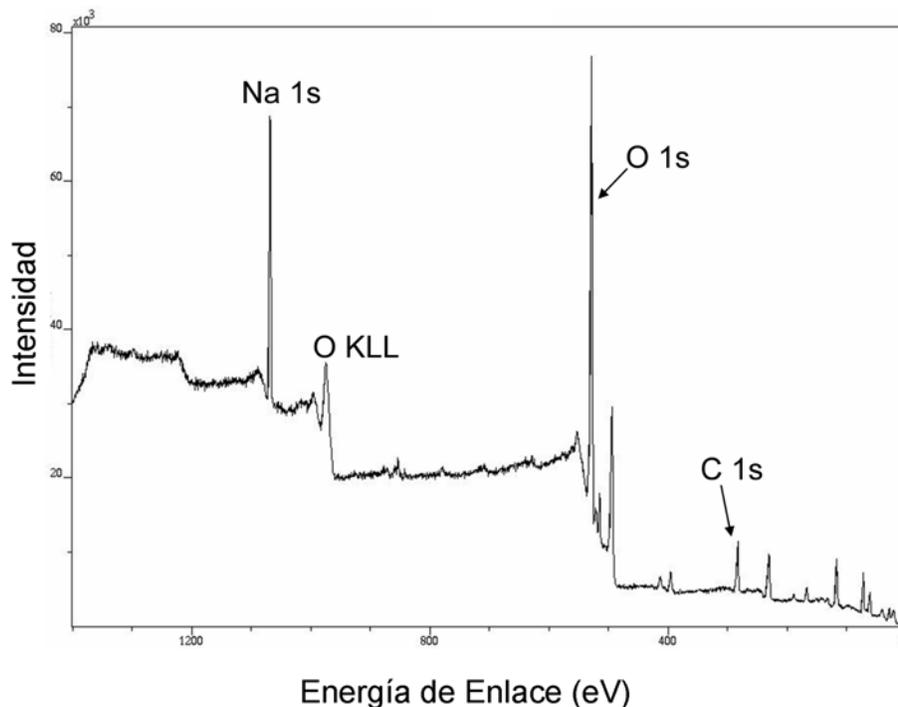


Figura 2.6: Espectro de XPS. Se señalan los orbitales de mayor intensidad, junto con el nivel de energía al que pertenece cada pico.

El estado químico de un elemento afecta la posición y la forma del pico de fotoemisión. El estado químico es un efecto de estado inicial, es decir, está definido antes de que el proceso de fotoemisión se dé. Desafortunadamente, el estado químico de un átomo no es el único factor que puede perturbar el pico resultante en el XPS. Los factores que suceden después del proceso de fotoemisión pueden influenciar la BE de los fotoelectrones, estos son factores de “efecto final”.

Los factores de efecto final se clasifican en cinco: pérdida de plasmones, excitación Auger, relajación, *shake-up* y separación en multipletes. Todos estos efectos desplazan y, en muchos casos, ensanchan los picos en el XPS. Sólo se explicará uno de los fenómenos que genera “satélites”, es decir, picos adicionales que se deben de tomar en cuenta para el análisis.

En el proceso *shake-up* hay una rehibridación del ión produciendo una excitación de un electrón de valencia. La excitación promueve a un electrón de valencia de, por ejemplo, el HOMO (orbital molecular ocupado con mayor energía) a un estado no ocupado por encima de la energía de Fermi, o LUMO (orbital molecular no ocupado de menor energía). Así, en este proceso se generan señales de mayor energía que la del pico principal. Esta es la razón de la formación de un satélite a mayor energía.

Algunas veces la intensidad del pico puede llegar a ser tan grande como la del pico principal, [38].

Análisis cuantitativo

Para hacer la cuantificación de los diferentes átomos presentes se toma la intensidad (I) de sus picos y satélites. La I se puede representar como:

$$I = J\rho\sigma K\lambda, \quad (2.1)$$

donde J es el flujo de fotones, ρ es la concentración del átomo, σ es la sección transversal de la producción de fotoelectrones, K es un factor instrumental y λ es la longitud de atenuación electrónica.

Normalmente, se integran los picos y se subtrae el fondo. La ecuación 2.1 puede ser utilizada para una cuantificación directa o de primer principio de aproximación, pero es mejor medir el factor de sensibilidad (S) y obtener una cuantificación más precisa. Ahora bien, el parámetro S incluye la información de σ , y λ , además de características adicionales como son las pérdidas de energía durante el proceso. El factor S se incorpora en los algoritmos utilizados para la cuantificación. Si se mantiene el flujo de rayos X constante se puede determinar el porcentaje de los elementos dividiendo el área de los picos entre el factor de sensibilidad y expresarlo como la suma de todas las intensidades normalizadas, [43]:

$$\%_A = \left\{ \frac{\left(\frac{I_A}{S_A} \right)}{\sum \frac{I}{S}} \right\}, \quad (2.2)$$

donde I_A es la intensidad del pico analizado del átomo A y S_A es el factor de sensibilidad para el mismo átomo.

Aspectos prácticos

Un dispositivo de XPS está constituido esencialmente por una fuente de emisión de rayos X, una bomba de ultra alto vacío (UHV) que mantenga la presión en al menos 10^{-9} torr, un porta muestras, un analizador de fotones y, habitualmente, un cañón de iones. En la figura 2.7 se puede ver la disposición del dispositivo, sin incluir el cañón de iones.

El cañón de iones sirve para erosionar la superficie de la muestra para poder analizar el volumen (bulto) de la misma. La superficie de la muestra puede tener diferentes

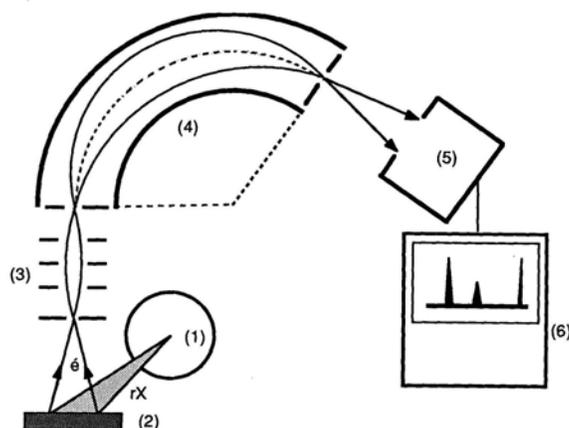


Figura 2.7: Diagrama de un XPS: (1) Emisor de rayos X, (2) porta muestra, (3) lentes electromagnéticas para enfocar los fotoelectrones, (4) espectrómetro, (5) detector de electrones y (6) sistema de adquisición [44].

propiedades químicas que el bulto; erosionando de 1 a 10 nm del material se puede obtener la composición y propiedades del grueso de la muestra. En general, el haz utilizado es de iones de argón (Ar) y el bombardeo se hace *in situ* dentro del dispositivo.

Existen dos problemas fundamentales al erosionar la superficie con iones. (1) La erosión puede ser preferencial; algunos de los elementos en la muestra se erosionan más fácilmente que otros; es decir, se puede obtener una superficie que no tiene necesariamente la misma composición que tendría el bulto. (2) Los iones de Ar pueden implantarse en la muestra o en el porta muestra, obteniendo una señal que corresponde a la del argón cuando se hace el análisis [43].

Para las muestras sustituidas se utilizó un XPS con un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV) a 22 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 12.5 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50$ eV para obtener el espectro de barrido completo y $E_0 = 20$ eV para espectros de alta resolución. Las muestras se erosionaron para limpiar la superficie con Ar^{+} durante 10 min con 3 kV y $0.02 \mu A mm^{-2}$. La presión se mantuvo, durante la medición, en 5×10^{-9} mb. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag $3d^{5/2}$ en la posición de 368.20 eV, con una resolución (FWHM) de 1.10 eV, Au en 84.00 eV y C 1s en 285.00 eV.

Las deconvoluciones de los espectros de XPS se hicieron con el software SDPv4.1 [45]. Se hizo el análisis de composición elemental usando como base el factor relativo de sensibilidad reportado por Scofield [46] y corrigiendo la función de transmisión del

analizador de electrones utilizando los reactivos, La_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y As_2O_3 , individualmente. El objetivo primordial de utilizar XPS fue encontrar la composición de la superficie, así como determinar si el ambiente químico de los diferentes constituyentes de los compuestos cambio después de la sustitución de As^{3+} por Fe^{3+} en la ortoferrita de lantano.

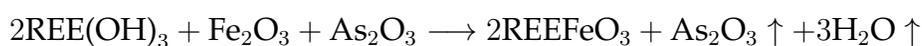
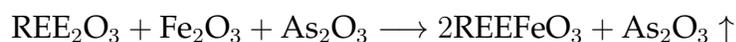
2.2. Metodología para la predicción de productos intermedarios en reacciones con tierras raras

Esta parte de la investigación constó de dos etapas esenciales: (1) la caracterización del comportamiento térmico de las reacciones usando análisis térmicos y (2) la identificación por DRX de los productos intermedarios en las mismas.

Antes de aplicar las dos etapas del estudio se seleccionaron dos compuesto que representaron a las tierras raras ligeras (un óxido y un hidróxido) y uno para las tierras raras pesadas. La clasificación de las tierras raras en ligeras y pesadas proviene del trabajo de Cotton y Dehsi [4]. Las tierras raras ligeras van del lantano (La) al europio (Eu) y las pesadas del gadolinio (Gd) al lutecio (Lu). Se usará la notación REE cuando se refiere a una tierra rara, sin importar si es ligera o pesada. Para las tierras raras ligeras se escogió el óxido de lantano, La_2O_3 , y el hidróxido de lantano, $\text{La}(\text{OH})_3$. Fue necesario escoger el hidróxido ya que los óxidos de tierras raras ligeras pasan a hidróxidos muy fácilmente a temperatura ambiente. Contemplando la caracterización de ambas tierras raras, ligera y pesada, se podrá asociar su comportamiento a las reacciones con las demás tierras raras. En el caso de las tierras raras pesadas no fue necesario escoger el hidróxido, ya que son estables en condiciones de presión y temperatura ambiente y no se transforman en hidróxidos; en este caso se escogió el óxido de gadolinio, Gd_2O_3 .

En la primera etapa se llevó a cabo la caracterización térmica de las reacciones por medio de análisis termogravimétrico (TG) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las reacciones en forma directa, sin tomar en cuenta los productos intermedarios, fueron:



Los reactivos usados fueron: La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Gd_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , y los correspondientes óxidos de Nd, Sm, Dy, Ho, Er e Yb (REE_2O_3). Sólo para el La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ y el Gd_2O_3 se garantizó que los reactivos se encontraran en esa forma; el La_2O_3 y Gd_2O_3 se deshidrataron previamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Los demás reactivos se utilizaron sin deshidratar. Algunos de ellos, como se verá más adelante, se encontraron en forma de hidróxido y otros en forma de óxido. A todos los reactivos se les calentó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para garantizar que no existiera agua superficial.

Se utilizaron reactivos con una pureza de al menos del 99.9%. Se hizo una mezcla a razón de 1:1:1 de los diferentes reactivos con tierras raras, además de Fe_2O_3 y As_2O_3 , respectivamente. En un mortero de ágata se molieron por un periodo de tiempo de 10 min hasta obtener una mezcla homogénea. Se analizó cada una de las mezclas de las composiciones utilizando TG y DSC con un flujo de aire continuo. La estructura cristalina del producto principal se determinó por DRX.

La segunda etapa consistió en la identificación de fases intermedias que se formaron a lo largo de las reacciones desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$. Se caracterizaron las reacciones con La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ y Gd_2O_3 . Al analizar estas tres reacciones se extrapolaron los resultados de las fases intermedias obtenidas a las demás reacciones; asociando las tierras raras ligeras con las fases obtenidas para el La_2O_3 o el $\text{La}(\text{OH})_3$ y las tierras raras pesadas con el Gd_2O_3 . Para cada una de las tres reacciones se analizaron los diagramas de TG y DSC para seleccionar temperaturas entre los diferentes eventos térmicos. Se utilizó la primera derivada del DSC para identificar claramente estos eventos, entre cada dos eventos térmicos se elige una temperatura para analizar las fases intermedias encontradas a esas temperaturas. En el caso de la reacción con La_2O_3 las temperaturas seleccionadas fueron: 175, 308, 380 y $575\text{ }^\circ\text{C}$. Para el $\text{La}(\text{OH})_3$ cuatro temperaturas fueron seleccionadas: 200, 310, 440 y $660\text{ }^\circ\text{C}$. Por último, para el Gd_2O_3 se asignaron las siguientes temperaturas: 150, 345, 510, 590, 630 y $666\text{ }^\circ\text{C}$.

Para la identificación de fases se hicieron las mezclas en la proporción 1:1:1 de La_2O_3 o $\text{La}(\text{OH})_3$ o Gd_2O_3 y Fe_2O_3 y As_2O_3 , como en la primer etapa de la metodología. Estas mezclas, de $\sim 0.2\text{ g}$, se calentaron a cada una de las temperaturas seleccionadas durante 20 min y se enfriaron por dos técnicas diferentes: (1) enfriamiento paulatino (C) y (2) templado (Q) en hielo. En el enfriamiento paulatino se bajó la temperatura a la mufla a temperatura ambiente y se dejó el material dentro hasta que ésta alcanzó la temperatura deseada. El enfriado por templado se llevó a cabo en un crisol de platino para mejorar la conducción térmica, el crisol de platino se sacó de la mufla a la temperatura seleccionada y se colocó en un baño de hielo. Para cada una de estas muestras

se identificaron las fases presentes por DRX para las reacciones con La_2O_3 y Gd_2O_3 , y por DRX-AR para la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$. Al tener estos dos diferentes tipos de enfriamiento y la identificación de fases se puede asignar cuales fases son estables o metaestables. El proceso completo, anteriormente descrito, se puede ver en la figura 2.8.

Utilizando el DSC y TG de cada composición con los diferentes reactivos se asoció a cada reacción las fases intermedias encontradas por DRX o DRX-AR para el La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ o Gd_2O_3 . Interpolando se identificaron las fases para cada reacción en la familia de las tierras raras sin hacer el análisis para cada una de ellas. Éste es el mayor beneficio del método desarrollado en esta investigación: ahorrar tiempo y recursos para así conocer que tipo de compuestos se obtendrán a diferentes temperaturas para una familia de reacciones, donde uno de los reactivos es una tierra rara. Se considera que el método de interpolación de fases intermedias es una de las contribuciones de este trabajo.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos y la discusión de los mismos de la investigación hecha en torno a la sustitución de arsénico (III) en las ortoferritas de tierras raras.

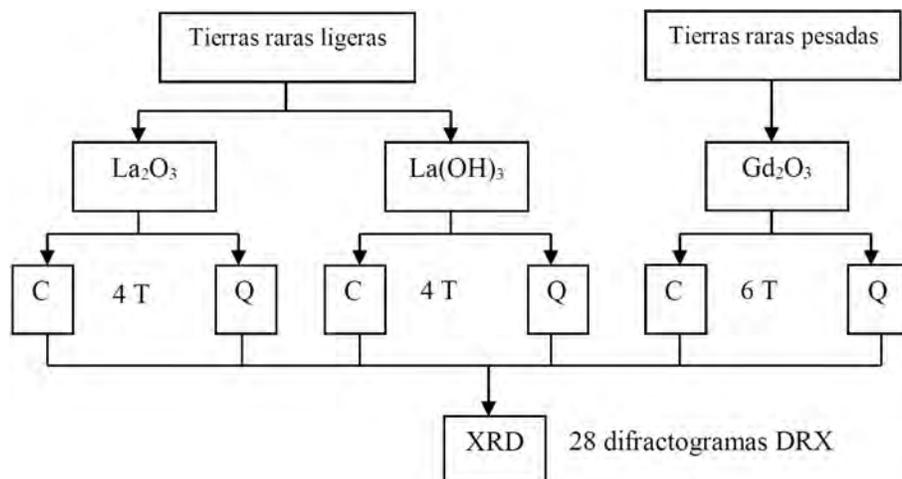


Figura 2.8: Diagrama de flujo para la identificación de fases intermedias. Hay dos caminos, uno para REE ligeras (La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$) y otra para REE pesados (Gd_2O_3). Dos tipos de enfriamiento: paulatino (C) y templado (Q) en hielo.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Predicción de productos intermediarios en reacciones con tierras raras

Para la etapa de predicción de productos intermediarios, en reacciones utilizando un reactivo de tierra rara (REE), se establecieron dos pasos: (1) la caracterización térmica (TG y DSC) de la familia de reacciones y (2) la identificación de fases en tres de las reacciones; dos para las REE ligeras (del La al Eu) y una para las REE pesadas (del Gd al Yb). Se seleccionaron dos reacciones para las tierras raras ligeras, ya que sus óxidos se transforman con facilidad en hidróxidos en condiciones normales. Para cada grupo de tierras raras se escogió su primer elemento: lantano para las ligeras y gadolinio para las pesadas; la metodología fue discutida anteriormente con más detalle en la sección 2.2. Los análisis térmicos se hicieron entre 25 a 700 °C para las 11 reacciones seleccionadas y para la identificación de fases intermediarias para las tres reacciones con La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ y Gd_2O_3 . Se utilizó TG y DSC para seleccionar las temperaturas para hacer la identificación de fases.

Los análisis TG y DSC de las 11 reacciones se pueden ver en las figuras 3.1 y 3.2. En ellas se observa, en el comportamiento del TG, una pérdida de peso entre 28 % para la reacción con Er y 37 % para la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$. En las curvas de los TG se encontraron dos comportamientos distintos. En el primer comportamiento hay una sola pérdida de peso para las reacciones con La_2O_3 , Ce, Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er e Yb, que empieza en ~ 190 °C y termina en ~ 270 °C. En el segundo comportamiento, para las reacciones con $\text{La}(\text{OH})_3$, Pr, Nd y Sm, hay dos caídas de peso; la primera es virtualmente idéntica a la caída de peso del primer comportamiento, mientras que la segunda pérdida de peso empieza en 270 °C y termina aproximadamente en 350 °C. Para este segundo

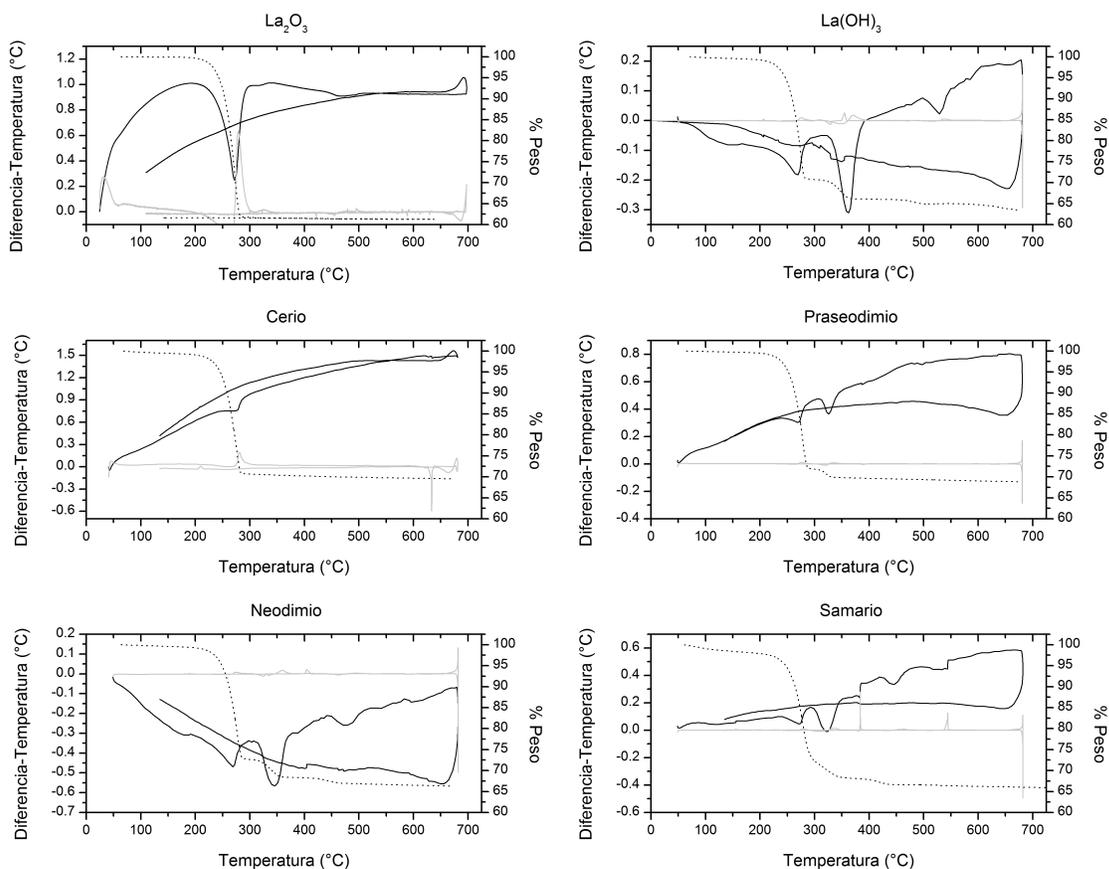
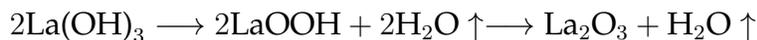


Figura 3.1: Análisis de TG y DSC para las reacciones con La₂O₃, La(OH)₃, Ce, Pr, Nd y Sm. TG (punteada), DSC (sólida negra) y la primera derivada del DSC (sólida gris).

caso, la primer caída es la principal, ya que en ella se da aproximadamente el 80 % de la pérdida total de peso en la reacción.

Este comportamiento de dos caídas de peso secuenciales es muy similar al que hallaron Neumann y Walter [47]. Ellos estudiaron el comportamiento térmico de la deshidratación del La(OH)₃ puro en atmósfera abierta y descubrieron que se da en dos etapas. La primera pérdida de peso empieza en 320 °C y termina en 400 °C, la segunda caída continua en 400 °C y acaba en 550 °C. La pérdida total de peso después de las dos caídas es de 15 %. Las reacciones responsables de las dos caídas de peso para la deshidratación del La(OH)₃ puro son [47]:



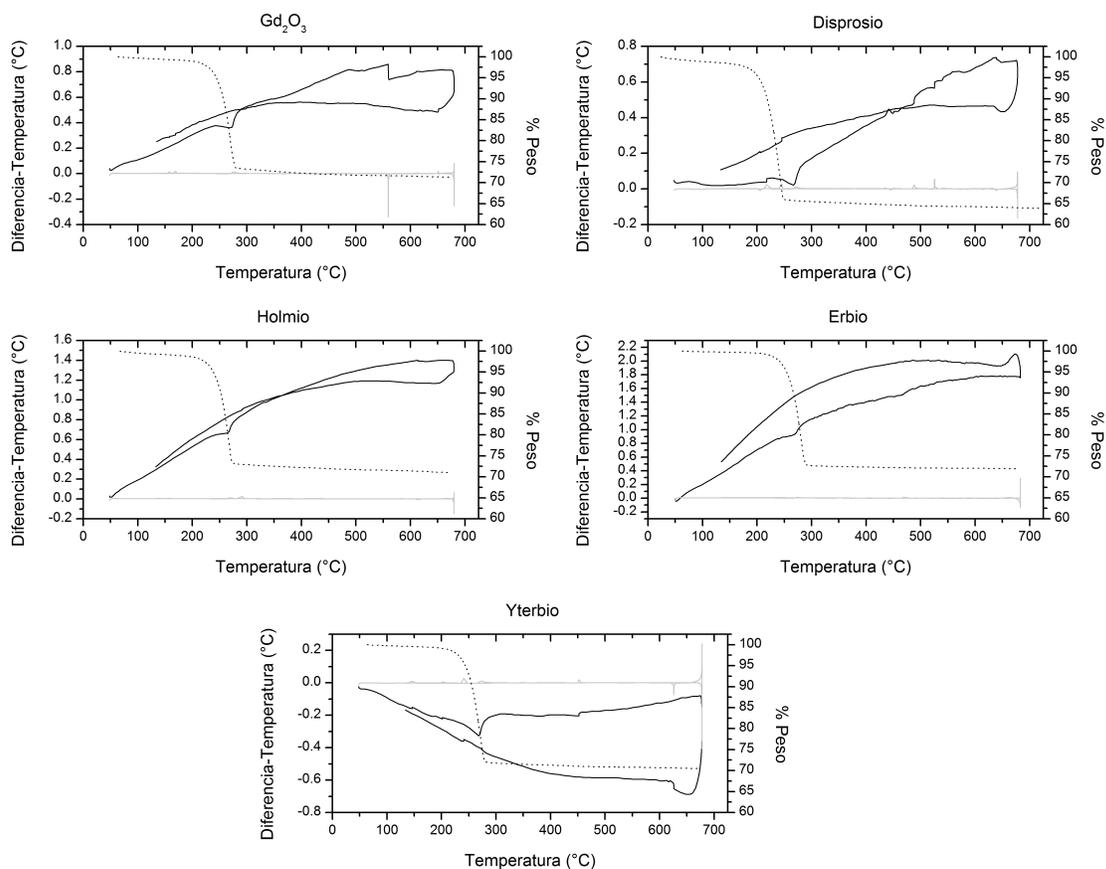


Figura 3.2: Análisis de TG y DSC para las reacciones con Gd_2O_3 , Dy, Ho Er e Yb. TG (punteada), DSC (sólida negra) y primera derivada del DSC (sólida gris).

Las temperaturas iniciales y finales de la pérdida de peso en nuestro estudio varían respecto a lo observado para la deshidratación del hidróxido de lantano puro, dado que la mezcla de reactivos de partida son diferentes. Mientras los autores utilizan $La(OH)_3$ puro, en este estudio se utilizaron tres óxidos. Como se sabe, en una solución sólida, el compuesto con menor punto de fusión abate el punto de fusión de la mezcla [18]. Así, en el sistema bajo estudio, la pérdida de peso se da a menor temperatura que en la deshidratación del hidróxido de lantano puro, ya que el punto de fusión disminuye por la presencia del óxido de arsénico (III). Al disminuir el punto de fusión, también disminuye la temperatura a la cual se da la deshidratación.

La pérdida de peso que se encontró en este estudio para las reacciones con tierras raras va del 28 al 37%, mientras que la pérdida de peso para la deshidratación del $La(OH)_3$ puro reportado es del 15%, esto indica que la pérdida de peso no se debe

solamente a la pérdida de agua por la deshidratación. La pérdida de peso que se observa en los TG tampoco puede deberse al agua superficial, ya que todos los reactivos fueron calentados a 120 °C durante 24 h antes de realizar la síntesis.

Por tal motivo se decidió hacer un análisis teórico del peso que se podría perder en cada una de las reacciones si todas las tierras raras utilizadas se encontraran como hidróxidos, $\text{REE}(\text{OH})_3$. Primero, se supone que la masa utilizada del reactivo de tierra rara se encuentra en forma de hidróxido. Usando las reacciones reportadas para la deshidratación del $\text{La}(\text{OH})_3$ puro [47] se calcula el porcentaje de masa perdida debida sólo al agua perdida por deshidratación, es decir, por cada 2 moles de hidróxido de tierra rara se pierden 3 moles de agua, esta masa de agua se divide entre la masa total de los reactivos y se obtiene la fracción de masa perdida y por tanto el porcentaje en peso. Este análisis dio como resultado que la pérdida de peso podría ir del 12 % para la reacción con hidróxido de iterbio a 14 % para la reacción con hidróxido de lantano. En la tabla 3.1 se comparan los valores del estudio teórico con la pérdida de peso experimental obtenida del TG para cada reacción.

Tabla 3.1: Pérdida de peso teórica máxima en las reacciones con tierras raras suponiendo que todos los reactivos se encontraran en forma de hidróxido, $\text{Ln}(\text{OH})_3$, y que sólo se pierde peso debido al agua por deshidratación del hidróxido. Se compara con la pérdida de peso experimental para todas las reacciones y con el $\%_m$ de As_2O_3 en la composición experimental.

Reactivo	Pérdida de peso teó. (%)	Pérdida de peso exp. (%)	$\%_m$ de As_2O_3
$\text{La}(\text{OH})_3$	14.2	39	26.8
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	14.1	31	26.7
$\text{Pr}(\text{OH})_3$	14.1	31	26.7
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	13.8	34	26.4
$\text{Sm}(\text{OH})_3$	13.4	34	26.0
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	13.0	29	25.6
$\text{Dy}(\text{OH})_3$	12.6	36	25.2
$\text{Ho}(\text{OH})_3$	12.5	29	25.1
$\text{Er}(\text{OH})_3$	12.4	28	24.9
$\text{Yb}(\text{OH})_3$	12.0	30	24.6

Ahora bien, ya que se determinó que la pérdida de peso no se puede deber sólo a la deshidratación de los hidróxidos, es necesario considerar las propiedades fisicoquímicas, como los puntos de fusión de los reactivos: la hematita, Fe_2O_3 , tiene un punto de fusión de 1565 °C [24], mientras que para los óxidos de tierras raras la temperatura de fusión varía entre 2230 °C para el Ce_2O_3 y 2435 °C para el Yb_2O_3 [25]. El punto de fusión para los polimorfos del óxido de arsénico (III) está entre 272 y 315 °C para la arsenolita [23, 48–50] y entre 193 y 314 °C para la claudetita [23, 49, 51]. Por su par-

te, el punto de ebullición para la mezcla de los dos óxidos de arsénico (III) es de 460 °C [49]; el óxido de arsénico (III) forma parte de los reactivos y su proporción va desde un 24.6 % para la reacción con Yb_2O_3 hasta el 26.8 % para la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$, por lo que se puede inferir que la pérdida de peso se debe a la evaporación de As_2O_3 , la cual debe de ser completa, ya que la pérdida de peso que se dio en las reacciones es mayor que la cantidad de As_2O_3 presente al inicio de las mismas, ver la tabla 3.1. A esta pérdida de peso también se le suma la del agua proveniente por la deshidratación, como se explicó anteriormente.

De todo lo anterior se concluye que para hacer la sustitución de arsénico en las ortoferritas de tierras raras se debe utilizar otro método de síntesis, en atmósfera cerrada o controlada, para mantener el óxido de arsénico (III) disponible para sustituir al hierro (III).

Como se puede apreciar en las figuras 3.1 y 3.2 hay siete reacciones en las que se presentan dos eventos térmicos principales en el DSC, esto ocurre para La_2O_3 , Ce, Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er e Yb. Para $\text{La}(\text{OH})_3$, Pr, Nd y Sm se tienen tres eventos térmicos principales. Los compuestos intermediarios y finales que se encuentren para las reacciones con La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$ serán los mismos que se encuentren para las demás reacciones con tierras raras ligeras. Para las reacciones con tierras raras pesadas se compara el comportamiento con el Gd_2O_3 . La temperatura a la cual se formaron los compuestos intermediarios depende de cada reacción, pero se pueden asignar las temperaturas a las que se da el cambio relacionando los TG y DSC de las diferentes reacciones.

El producto final para cada una de las 11 reacciones a 700 °C se caracterizó por DRX; en las reacciones el producto principal es la ortoferrita REEF_2O_7 (REE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er o Yb), ver el Apéndice A. Para el cerio no se obtiene la ortoferrita, esto se debe al estado de oxidación del reactivo utilizado, CeO_2 . El estado de oxidación 4+ no es compatible con la estructura de la ortoferrita y el compuesto no se forma, para formarlo, se podría utilizar una atmósfera reductora. La estructura cristalina de las ortoferritas encontradas es ortorrómbica y está descrita por el grupo espacial Pbnm (62). El producto principal final tiene la misma estructura cristalina, con diferentes parámetros de red, como era esperado, dependiendo de la tierra rara. Con este comportamiento se puede decir que los productos intermediarios deben de ser los mismos para todas las reacciones con tierras raras, tanto ligeras como pesadas, al ser comparados con los obtenidos para las reacciones con $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 y Gd_2O_3 .

Para identificar las fases intermediarias para tres de las reacciones mencionadas, el método se basó en reconocer los eventos térmicos usando DSC, escogiendo temperaturas entre los eventos térmicos y caracterizando los compuestos obtenidos en equilibrio

termodinámico, que se encuentran a las temperaturas seleccionadas. Las temperaturas seleccionadas para la reacción con La_2O_3 fueron 175, 308, 380 y 575 °C; 200, 310, 440 y 600 °C para $\text{La}(\text{OH})_3$ y 150, 345, 510, 590, 630 y 666 °C para la reacción con Gd_2O_3 .

Al hacer la identificación de fases usando DRX para la reacción con hidróxido de lantano se apreció que el número de fases era considerable, por encima de cinco, y que la asignación de las mismas no era trivial, por lo que se decidió utilizar DRX-AR. El límite de detección de ésta técnica permite identificar los compuestos intermedios presentes en cada paso de la reacción de manera más clara.

Después de haber seleccionado las temperaturas de reacción para este estudio se prepararon alrededor de 0.2 g de cada una de las mezclas de reactivos para cada temperatura y método de enfriamiento, es decir, 28 mezclas. Para el enfriamiento por templado se usó un crisol de platino, ya que éste conduce mejor la temperatura que crisoles

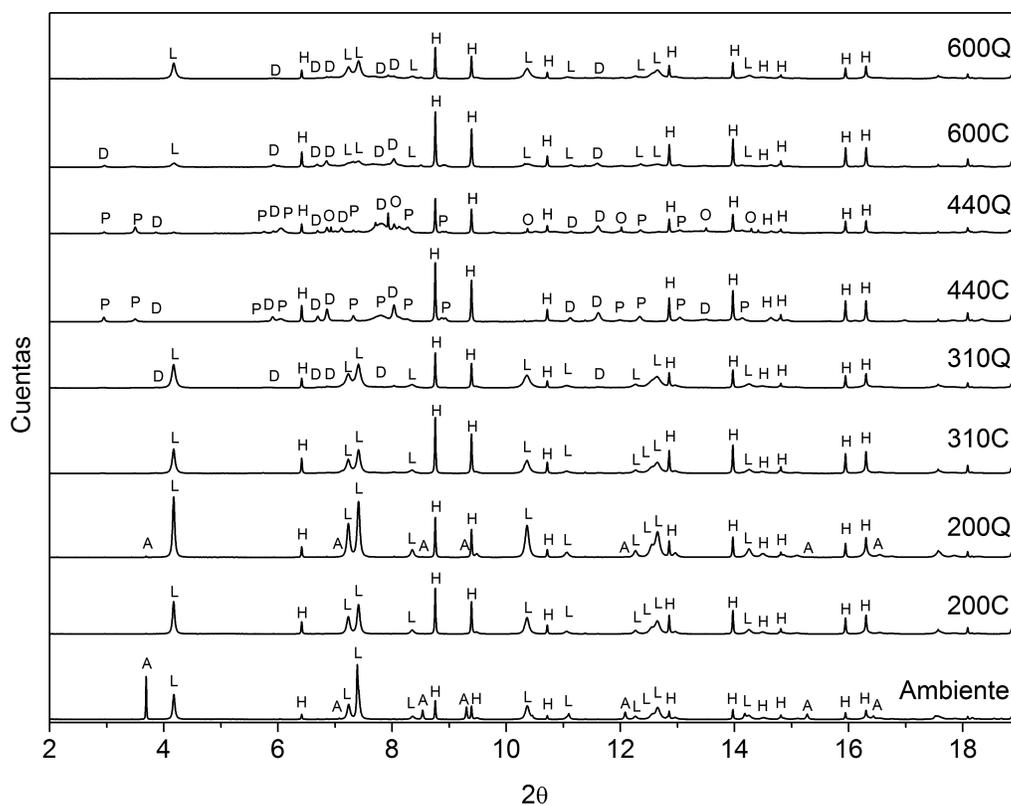


Figura 3.3: DRX-AR para la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$ a las temperaturas seleccionadas (200, 310, 440 y 600 °C) enfriando con los dos métodos, templado en hielo (Q) y enfriamiento paulatino (C). H: Fe_2O_3 (PDF 33-0664), L: $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF 36-1481), A: As_2O_3 (36-1490), D: LaOOH (PDF 13-0436), P: $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$ (PDF 75-1187) y O: La_2O_3 (PDF 05-0602).

de materiales cerámicos y es inerte respecto a los reactivos utilizados. Para el enfriamiento paulatino se dejó enfriar el crisol con la mezcla de policristales dentro de la mufla hasta llegar a temperatura ambiente.

En la tabla 3.2 se listan los compuestos encontrados para cada reacción a cada temperatura de reacción seleccionada y para cada tipo de enfriamiento (C o Q) utilizado. En la figura 3.3 se muestran los nueve difractogramas de alta resolución para la reacción con hidróxido de lantano, en ella están identificadas las reflexiones de mayor intensidad de cada uno de los compuestos encontrados.

Tabla 3.2: Compuestos identificados por DRX para las reacciones con La_2O_3 y Gd_2O_3 y por DRX-AR para la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$ a las temperaturas seleccionadas usando dos métodos de enfriamiento, paulatinamente (C) y por templado (Q) en hielo. Los compuestos metaestables se muestran en negritas y los compuestos estables en fuente normal.

La_2O_3		$\text{La}(\text{OH})_3$		Gd_2O_3	
Paulatina	Templado	Paulatina	Templado	Paulatina	Templado
175 °C		200 °C		150 °C	
$\text{La}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\text{La}(\text{OH})_3, \text{As}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
308 °C		310 °C		345 °C	
$\text{La}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{La}(\text{OH})_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{LaOOH}$	$\text{La}(\text{OH})_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{LaOOH}$	$\text{Gd}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
380 °C		440 °C		510 °C	
$\text{La}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{LaOOH}, \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{LaOOH}, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Gd}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
575 °C		600 °C		590, 630 y 666 °C	
$\text{La}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{La}(\text{OH})_3, \text{LaOOH}$		$\text{Gd}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	

Entonces, en las reacciones con óxido de lantano y óxido de gadolinio el evento principal es la evaporación del óxido de arsénico a temperaturas mayores a 308 °C. Para estas reacciones por debajo de 308 °C sólo se encontraron los reactivos de partida, un resultado esperado dado que los análisis térmicos son en atmósfera abierta y por debajo del punto de fusión del As_2O_3 . Al evaporarse el óxido de arsénico, por encima de 308 °C, la mezcla remanente tiene una proporción 1:1 de REE_2O_3 y Fe_2O_3 . El diagrama de fases de equilibrio termodinámico para esta reacción con la misma proporción presenta sólo un producto a temperaturas por encima de los 500 °C, el REEFeO_3 [52]. Cabe mencionar que en algunos casos los compuestos con arsénico pudieron encontrarse por debajo del límite de detección de DRX, impidiendo su identificación.

Por otro lado, para la reacción con el hidróxido de lantano, en el intervalo de temperatura estudiado, el número de compuestos encontrados aumenta, se tienen seis com-

puestos diferentes: $\text{La}(\text{OH})_3$, As_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, LaOOH , $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$ y La_2O_3 . La presencia del $(\text{OH})^-$ cambia la vía de reacción permitiendo la presencia de diferentes compuestos. Era de esperarse que tanto el LaOOH como el La_2O_3 aparecieran, ya que en la deshidratación del hidróxido de lantano puro se tienen estos dos compuestos como intermediarios [47]. Sin embargo, la presencia del $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$ a 440 °C, tanto para los enfriamientos C y Q, es inesperada. Destacamos este dato como una aportación de este trabajo, ya que fue posible encontrar las condiciones termodinámicas para estabilizar un compuesto de un óxido binario hidratado, el parasimplesito.

El parasimplesito, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$, es un mineral secundario que se encuentra en depósitos hidrotermales ricos en arsénico [53, 54]. Es parte del grupo mineral vivianita y se encuentra en varias minas. En la mina de Ojuela, en Mapimí, Durango, se tiene un yacimiento importante que se destaca por sus cristales de gran tamaño.

Por último, se puede afirmar que la metodología propuesta ofrece una vía para determinar si el reactivo de tierra rara se encuentra presente en su forma de óxido o hidróxido. Para ello se deben comparar los TG de las reacciones estudiadas. Si la curva de la pérdida de peso (TG) se da en dos etapas, como en la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$, entonces el reactivo estará como hidróxido. Si la pérdida de peso se da en una sola etapa, como en las reacciones con La_2O_3 y Gd_2O_3 , la tierra rara estará en forma de óxido. Así, se encontró que los reactivos en forma de hidróxidos, $\text{REE}(\text{OH})_3$, eran: el praseodimio, neodimio y samario, mientras que los que se encontraban como óxidos, REE_2O_3 , eran: cerio, disprosio, holmio, erbio e iterbio.

En algunos estudios de estado sólido, sobre todo de sistemas complejos, se utilizan temperaturas de síntesis que se asignan principalmente de modo empírico. La metodología propuesta aquí permite relacionar los análisis térmicos (TG y DSC), junto con la identificación de fases (DRX o DRX-AR), para determinar el comportamiento de una serie de reacciones, preferentemente con un compuesto de tierra rara como reactivo, y así, ahorrar tiempo y recursos. Por ejemplo, el grupo de Hosono [55] quería depositar una película delgada de un superconductor utilizando la técnica de deposición por láser pulsado, en su trabajo escogieron 600 y 800 °C como la temperatura del sustrato. Sin embargo, a estas temperaturas no obtuvieron la película delgada del superconductor que buscaban, sino que sintetizaron una película delgada compuesta por una mezcla de La_2O_3 , LaOF , LaAs , LaFeO_3 , FeAs and Fe_2As . Si Hosono y sus colaboradores hubieran usado una metodología similar a la presentada en esta tesis, podrían haber determinado las temperaturas a las cuales era más probable sintetizar el compuesto deseado, aún más, podrían haber determinado las condiciones de síntesis para la película delgada de cualquiera de los lantánidos ligeros.

3.2. Sustitución de As^{3+} en el sitio de Fe^{3+} en la ortoferrita de lantano, LaFeO_3

Para la segunda etapa de la investigación se planteó sustituir la ortoferrita de lantano con arsénico (III). Con el análisis y la metodología presentada se determinó que la sustitución del Fe^{3+} por As^{3+} en las ortoferritas de tierras raras, REFeO_3 , no se puede llevar a cabo en atmósfera abierta. La ortoferrita de lantano LaFeO_3 se sintetiza por encima de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ [52] y en este estudio se logró obtener a $700\text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto, se eligió una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ para sintetizar la ortoferrita a sustituir con arsénico (III) y así acelerar la reacción. Como se analizó, el As_2O_3 se evapora en el intervalo de temperaturas seleccionado, por esto, se eligió hacer la reacción de sustitución en tubos de cuarzo sellados al vacío, que resisten la temperatura de síntesis propuesta. Así, fue fructífero contar con la metodología para la predicción de productos intermedios, facilitando la decisión del método de síntesis a seguir y de las condiciones del mismo.

Para hacer el estudio de las propiedades magnéticas de la ortoferrita de lantano, LaFeO_3 , y los compuestos sustituidos, $\text{LaFeO}_3\text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3\text{ As05}$, se utilizaron los siguientes métodos de caracterización: difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y magnetometría de muestra vibrante (VSM) a baja temperatura. Los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas se discuten a continuación, comparándolos, cuando es el caso, con el estudio de la sustitución de Mn^{3+} en la ortoferrita YFeO_3 [1].

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld

Al concluir la síntesis dentro de los tubos de cuarzo cerrados al vacío de los dos materiales sustituidos con arsénico (III), $\text{LaFeO}_3\text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3\text{ As05}$, se obtuvieron los difractogramas por DRX¹ (sección 2.1.3) para hacer la identificación de fases y se hizo el refinamiento Rietveld (sección 2.1.5) de los mismos para determinar la composición de la muestra y el cambio en los parámetros de red. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran los DRX y el refinamiento Rietveld correspondiente para cada una de las muestras sintetizadas.

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros de red obtenidos usando el refinamiento Rietveld de la ortoferrita de lantano para cada una de las muestras sintetizadas. En

¹Para esta etapa de la investigación no se contó con DRX-AR, el tiempo disponible para análisis externos en el *Argonne National Laboratory* no lo permitió.

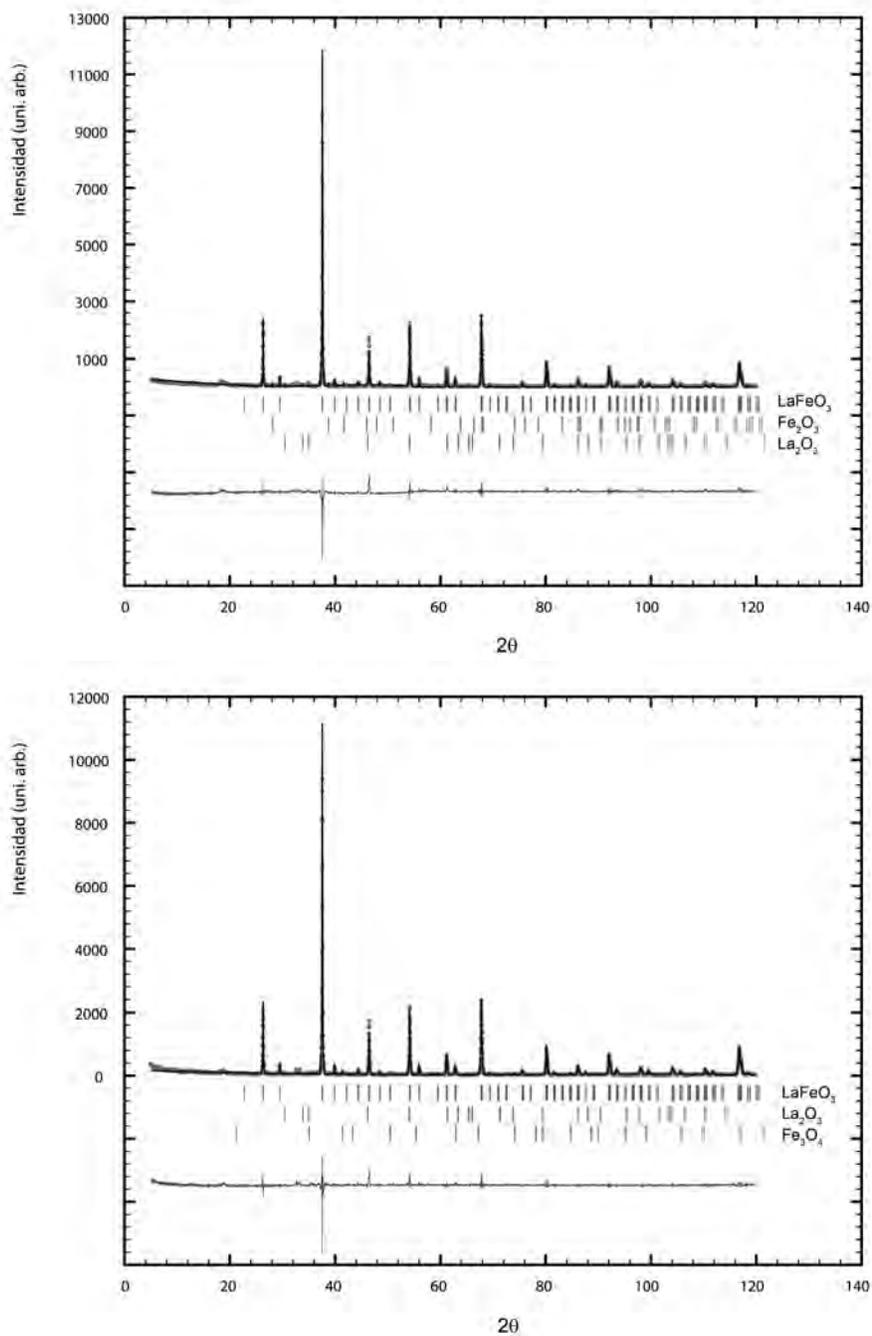


Figura 3.4: DRX y refinamiento Rietveld para las muestras LaFeO_3 (superior) y LaFeO_3 As01 (inferior). Se presenta el espectro experimental (línea sólida), el refinamiento Rietveld (línea punteada), debajo de las curvas se encuentran las líneas espectrales de cada compuesto identificado (LaFeO_3 , Fe_2O_3 y La_2O_3) y por último la diferencia entre el espectro experimental y teórico.

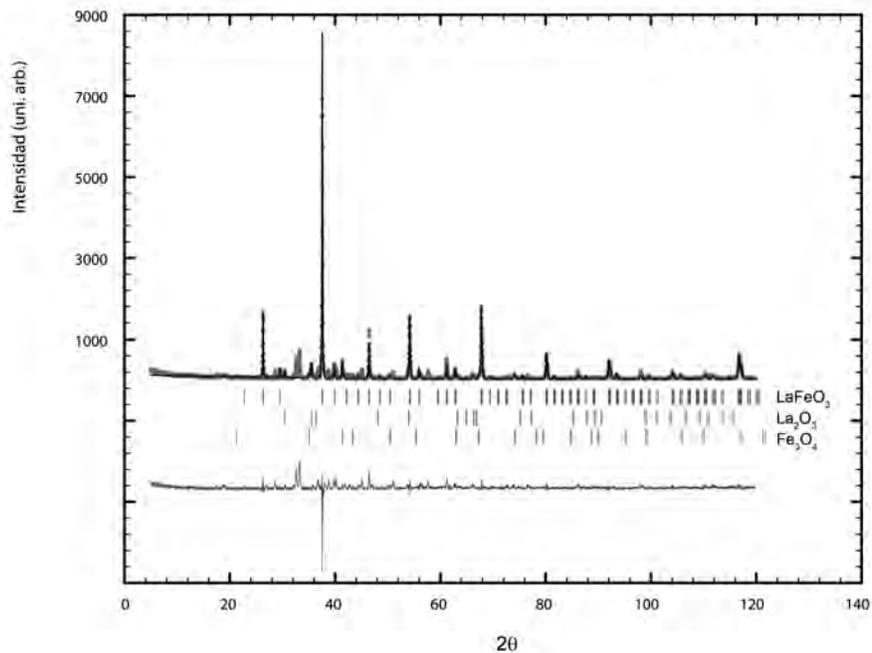


Figura 3.5: DRX y refinamiento Rietveld para la muestra LaFeO_3 As05. Se presenta el espectro experimental (línea sólida), el refinamiento Rietveld (línea punteada), debajo de las curvas se encuentran las líneas espectrales de cada compuesto identificado (LaFeO_3 , La_2O_3 y Fe_3O_4) y por último la diferencia entre el espectro experimental y teórico.

la figura 3.6 se puede observar el cambio en los parámetros de red de las ortoferritas sustituidas con respecto a la ortoferrita sin sustituir, también se tienen los datos para la sustitución de Mn^{3+} en la ortoferrita de itrio [1]. La diferencia en los parámetros de la red varían en forma similar cuando se sustituye LaFeO_3 con As^{3+} , como cuando se sustituye YFeO_3 con Mn^{3+} . El parámetro Δa es de 0.0073 y 0.0069 Å para el LaFeO_3 As01 y LaFeO_3 As05 respectivamente, mientras que para el sistema con itrio Δa está entre 0.0192 Å para $\text{YFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ y 0.0379 Å para $\text{YFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. Por su parte, $\Delta b = -0.013$ Å tanto para LaFeO_3 As01, como para LaFeO_3 As05, en la ortoferrita con itrio Δb tiene un valor entre -0.023 y -0.048 Å para $\text{YFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{YFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. Entonces, la magnitud de los cambios (ver tabla 3.3) son menores para el sistema en estudio, pero la tendencia es la misma que en el sistema con itrio; cuando se da la sustitución el parámetro de celda a aumenta y el parámetro b disminuye. En el caso del eje c para la ortoferrita de itrio no hay un cambio apreciable, mientras que en la ortoferrita de lantano hay un aumento en el tamaño del eje, ~ 0.1 Å. Dado que el Mn^{3+} y el As^{3+} tienen el mismo radio iónico, 72 pm para los iones $3+$ en coordinación octaédrica, los

Tabla 3.3: Parámetros de red de las ortoferritas sustituidas obtenidos por refinamiento Rietveld. Para cada parámetro se muestra su desviación estándar, ds , y el Rf para la fase ortoferrita de lantano de cada refinamiento.

	LaFeO ₃		LaFeO ₃ As01		LaFeO ₃ As05	
		ds		ds		ds
a (Å)	5.5593	0.0003	5.5660	0.0002	5.5655	0.0003
b (Å)	7.8617	0.0004	7.8571	0.0003	7.8567	0.0005
c (Å)	5.5476	0.0012	5.5573	0.0002	5.5577	0.0003
Rf	36.7		8.68		15.2	

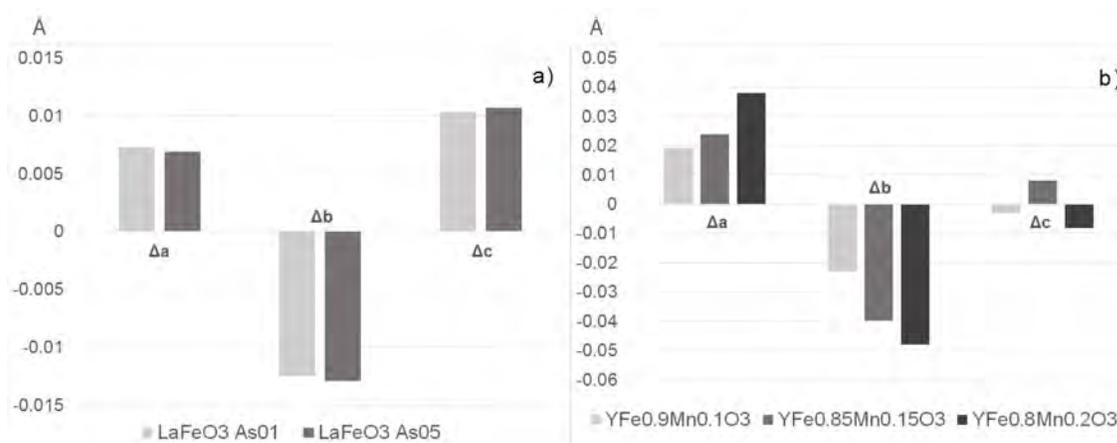


Figura 3.6: Diferencia en los parámetros de red, a , b y c , (a) para la ortoferrita de lantano sustituida con As^{3+} y (b) la ortoferrita de itrio sustituida con Mn^{3+} [1].

cambios en magnitud también deberían de ser similares, sin embargo, la sustitución del arsénico (III) en el sistema $LaFe_{1-x}As_xO_3$ pudo no ser completa.

Suponiendo que los parámetros de la red cristalina se modifica sólo por el tamaño del ión sustituyente, y no por las propiedades de interacción del mismo, el eje a debería de aumentar en la misma magnitud para $YFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ que para $LaFeO_3$ As01. Para la sustitución con Mn^{3+} el eje a aumenta 0.0192 Å, mientras que cuando se usa As^{3+} se incrementa en 0.0075 Å. Haciendo una relación entre las dos sustituciones se llega a que la sustitución en la muestra $LaFeO_3$ As01 debe de haber sido de alrededor del 39%. Se determinó este porcentaje suponiendo que el 100% de sustitución se da con una modificación de $\Delta a = 0.0192$ Å, por lo tanto, $\Delta a = 0.0075$ Å es el 39% de 0.0192 Å. Haciendo un análisis similar para el eje b , la sustitución de arsénico se habría dado en $\sim 56\%$, el eje b se modifica en -0.013 Å para $LaFeO_3$ As01 y en -0.023 Å para el $YFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$.

Para el caso del LaFeO_3 As05 no se puede hacer una comparación directa dado que para el sistema con Mn^{3+} no se reporta la sustitución con $x = 0.5$. Así, dado que el parámetro en LaFeO_3 As05 se modifica en la misma magnitud que para LaFeO_3 As01, la sustitución se dio en un porcentaje menor al 39 % (usando el parámetro a).

Ahora bien, al sustituir el As^{3+} en la ortoferrita de lantano se esperaría el aumento en la señal de la mayoría de las reflexiones de difracción. Haciendo una simulación con el programa CrystalDiffract [56] se observa que debería existir, para la muestra LaFeO_3 As05, un aumento en la señal de alrededor de 2.5 % para la reflexión principal en $26.35^\circ 2\theta$. Esta modificación es muy difícil de apreciar en un sistema complejo debido a las tres fases presentes en el mismo y al hacer el refinamiento Rietveld no se pudo determinar la variación en la intensidad de la reflexión principal y, por tanto, la ocupación del As^{3+} .

Por último, también se determinó la composición de cada muestra usando el refinamiento Rietveld. En la tabla 3.4 se muestra la composición de cada uno de los compuestos en las muestras sintetizadas. Se regresará a estos resultados más adelante.

Tabla 3.4: Composición de fases para las muestras sintetizadas obtenida por medio de refinamiento Rietveld.

Fase/muestra	LaFeO_3	LaFeO_3 As01	LaFeO_3 As05
LaFeO_3	76.39 (11.06)	96.67 (0.85)	82.23 (1.20)
La_2O_3	13.64 (4.62)	0.08 (0.03)	4.15 (0.39)
Fe_2O_3	9.96 (3.25)	0	0
Fe_3O_4	0	3.26 (0.34)	13.26 (0.73)

De lo anterior, se puede decir, con base en los análisis de DRX y refinamiento Rietveld, que la sustitución del arsénico (III) en la ortoferrita de lantano, LaFeO_3 , es probable. La diferencia en los parámetros de red es del orden esperado. Sin embargo, no se logró determinar la ocupación del As^{3+} , por lo que no se puede garantizar que la sustitución haya sido completa.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Para analizar la composición y la morfología de las diferentes fases se utilizó EDS y SEM. Con EDS se obtuvo la composición general de las tres muestras sintetizadas. La composición global de las dos muestras sustituidas confirma la presencia de arsénico en ellas. Aún más, el arsénico está presente en la ortoferrita de lantano, que es la fase principal, para las dos muestras sustituidas como se puede ver en la tabla 3.5. La

presencia del arsénico en la fase principal es confiable dada la naturaleza de la técnica de EDS, que detecta los rayos X generados en la muestra por la interacción del haz de electrones con los electrones en los átomos, la energía de los fotones es característica de cada elemento y se puede tomar como una huella digital. Los porcentajes obtenidos se tomaron como indicativos dado que la precisión del EDS no es tan confiable cuando se tiene un sistema multifases. Como se sabe el EDS tiene un error de alrededor del 6 % [38] y se hace en una región de $\sim 330 \mu\text{m}^2$. Al ser un análisis localizado, la composición de las muestras puede variar si se cambia el área de análisis.

Tabla 3.5: Composición atómica de la fase principal ($\text{LaFe}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_3$) para las dos muestras sustituidas, $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$, por EDS.

Átomo/muestra	$\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$	$\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$
La	17.27	17.02
Fe	9.61	12.13
As	6.16	6.75
O	66.96	64.11
Total	100	100

El análisis de la morfología usando SEM fue secundario, el principal propósito de utilizar el microscopio electrónico era tener acceso al análisis elemental usando EDS, por la misma razón no se buscó hacer SEM de alta resolución.

En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se pueden ver las micrografías SEM para los tres compuestos: la ortoferrita sin sustituir, LaFeO_3 , y los dos compuestos sustituidos, $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$. En los tres casos existen cúmulos y el tamaño de grano de la fase principal en ellos está entre 0.25 y 1 μm . Tanto en la figura 3.8 como en la figura 3.9 se puede apreciar una fase angulada de gran tamaño, $\sim 3 \mu\text{m}$, que corresponde al Fe_3O_4 determinado por EDS, DRX y refinamiento Rietveld. En las tres muestras sintetizadas se puede apreciar semifusión, siendo el caso más pronunciado el del $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$. La semifusión se puede haber dado por las altas temperaturas de síntesis, 850 °C, y la presencia del óxido de arsénico el cuál se funde a bajas temperaturas².

El punto más interesante de esta subsección es que, usando EDS, se determinó la presencia del ión arsénico (III) en la fase principal, es decir, en la ortoferrita de lantano.

²El punto de fusión es de entre 272 y 315 °C para la arsenolita (As_2O_3) [23,48–50]

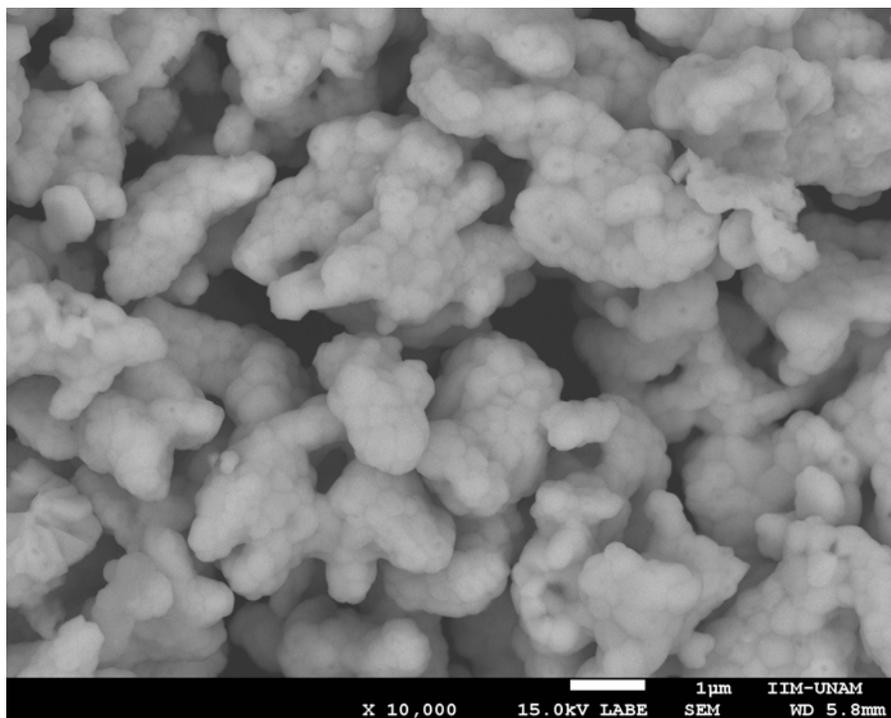


Figura 3.7: Micrografía SEM del compuesto LaFeO_3 a 10,000 aumentos.

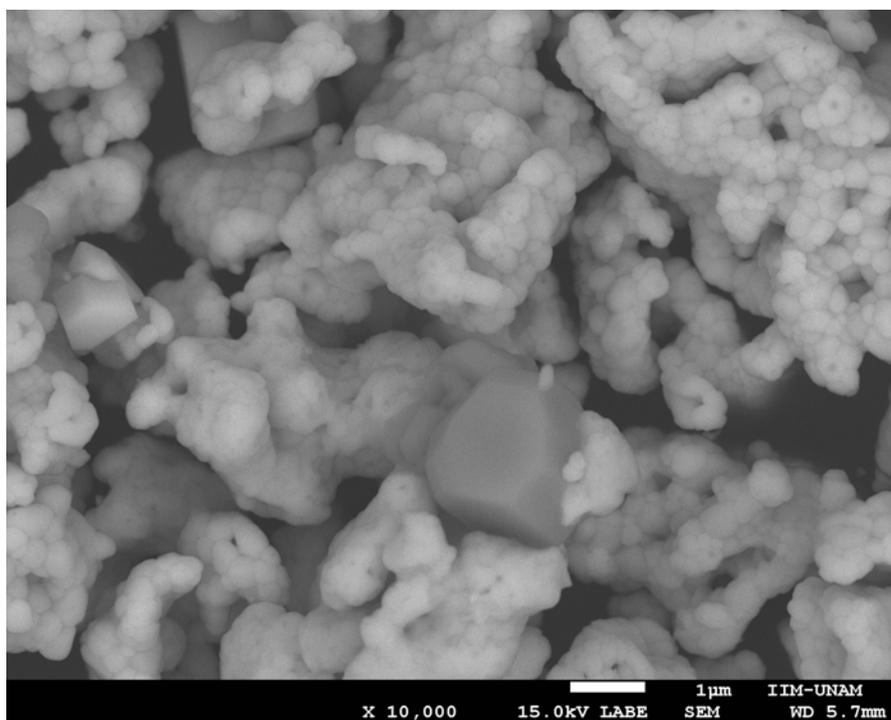


Figura 3.8: Micrografía SEM del compuesto $\text{LaFeO}_3 \text{As}01$ a 10,000 aumentos.

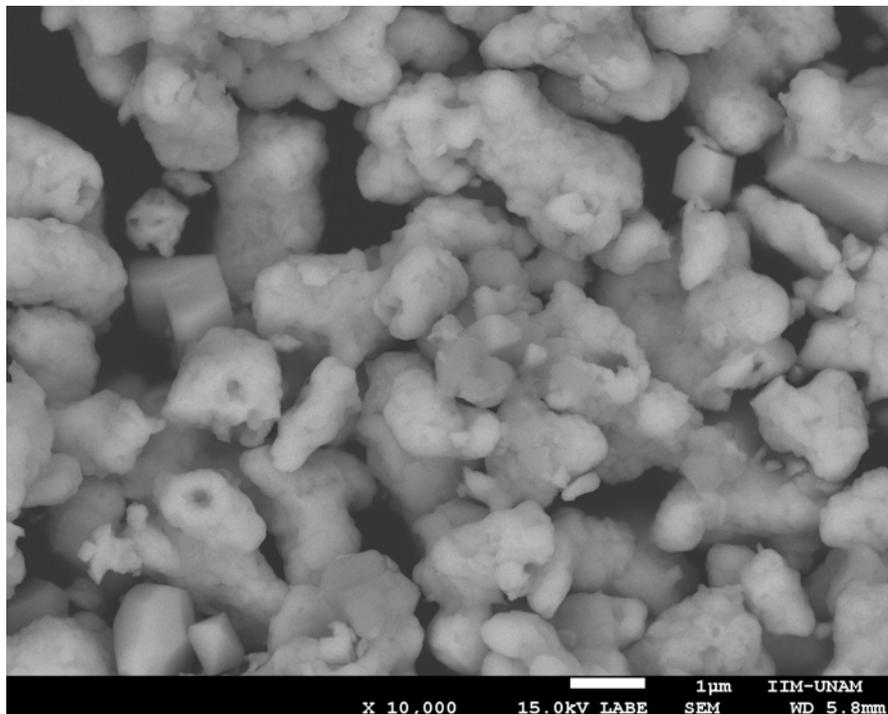


Figura 3.9: Micrografía SEM del compuesto LaFeO₃ As₀₅ a 10,000 aumentos.

3.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)

El análisis de XPS, además de garantizar la presencia de arsénico en las ortoferritas de lantano sustituidas, sirve para analizar lo que le sucede al lantano, al hierro y al oxígeno, cuando se da la sustitución de arsénico (III) por hierro (III). El lantano no debería de cambiar apreciablemente su entorno químico con la sustitución, dado que sus interacciones principales se dan con los átomos de oxígeno. El hierro, por su parte, debería de presentar cambios apreciables dada la sustitución, por las deficiencias del mismo en la estructura. Por último, en las ortoferritas se forma un octaedro BO₆ (B = Fe y As, para ésta investigación), por lo que si la sustitución fue exitosa se deben de presentar modificaciones en el espectro en la región de las energías de enlace del oxígeno.

Los cambios en los espectros XPS en la región de los electrones 3*d* del arsénico, tanto en las dos muestras sustituidas, como en la no sustituida, se presentan en la figura 3.10. Para la muestra sustituida LaFeO₃ As₀₁ la energía de enlace de los electrones 3*d* del arsénico se encuentra en 43.41 eV, los electrones del ión corresponden al As³⁺ [57]. La señal principal se divide en dos (ver el recuadro en la figura 3.10), una debido a la contribución por los electrones en el nivel As3*d*_{5/2}, a una energía de enlace de 44.04

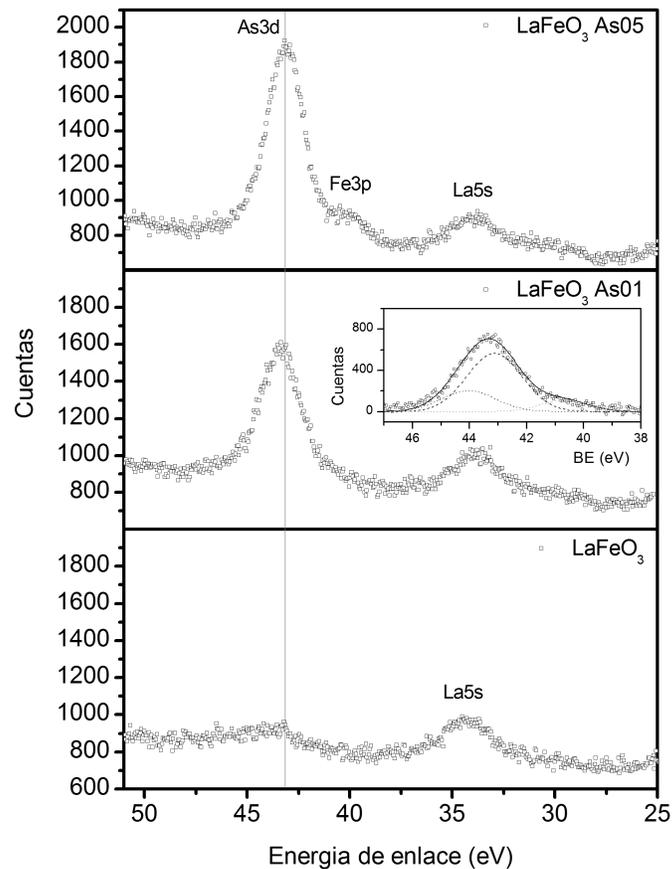


Figura 3.10: XPS en la energía de enlace del orbital $\text{As}3d$. Se señalan las principales contribuciones. En el recuadro se muestra la deconvolución para la muestra LaFeO_3 As01.

eV, y la otra debida al nivel $\text{As}3d_{3/2}$ en 43.13 eV [58]. Por su parte, la muestra LaFeO_3 As05 presenta un pico en 43.13 eV, en ésta el arsénico también mantiene el estado de oxidación 3+ [59]. El cambio en la energía de enlace para los dos compuestos se puede deber a la proporción de la sustitución de arsénico (III) en la ortoferrita. El área bajo la curva debida al orbital $3d$, tomando en cuenta el $\text{As}3d_{5/2}$ y $\text{As}3d_{3/2}$, del arsénico, es mayor para el LaFeO_3 As05 que para el LaFeO_3 As01, denotando la mayor presencia de As^{3+} en la muestra LaFeO_3 As05.

Por otro lado, el LaFeO_3 , como era de esperarse, no muestra ninguna señal a la energía del nivel $\text{As}3d$. Para los tres compuestos, aunque en mayor proporción para el compuesto más sustituido (LaFeO_3 As05), se tiene una señal en 40.68 eV que corresponde a un satélite o línea fantasma [58] debido a los electrones $\text{Fe}3p$ (la señal principal para estos electrones se encuentra en ~ 52.60 eV, no se presenta el espectro de alta re-

solución) que se produce dado que la fuente de rayos X no es monocromática (sección 2.1.9). Este tipo de satélites se dan a lo largo de todo el espectro para diferentes electrones, siempre a menores energías de enlace que las señales de los fotoelectrones. Por último, en este espectro se puede apreciar, para las tres muestras, una señal en ~ 34.00 eV que corresponde a los electrones del orbital $La5s$.

La figura 3.11 permite analizar el espectro correspondiente al $La3d_{5/2}$. Para cada una de las muestras se puede observar el pico principal y el satélite *shake-up* en 833.16 y 837.40 eV que corresponden al óxido de lantano, presente como impureza en las muestras; se pueden comparar estas energías con el XPS del reactivo La_2O_3 , ver la figura B.7. Para $LaFeO_3$, $LaFeO_3$ As01 y $LaFeO_3$ As05 se tiene para la ortoferrita de lantano el pico principal y el del satélite *shake-up* en 833.23 y ~ 837.0 eV, respectivamente. Estos compuestos tienen al lantano como La^{3+} en un ambiente similar al reportado para el

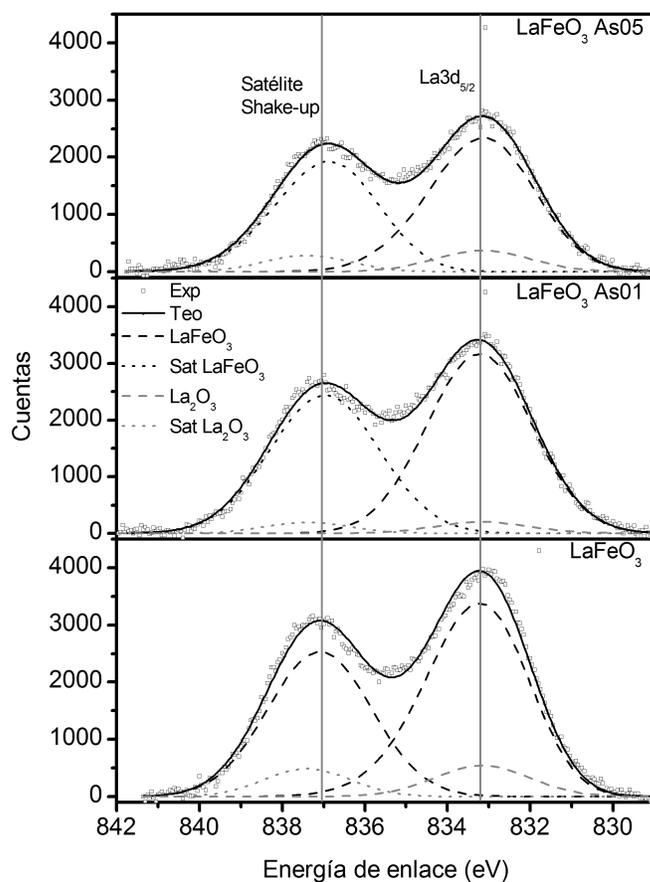


Figura 3.11: XPS en la energía de enlace del orbital $La3d_{5/2}$ para las muestras sustituidas. Para cada muestra se presenta el análisis de deconvolución para cada fase presente.

LaCrO_3 puro [60]. El sitio del lantano (III) en la ortoferrita no se ve modificado, dado que sus interacciones principales son con el oxígeno. Ya que no se ve un cambio en el espectro de XPS se puede asegurar que si se dio una sustitución no fue en el sitio del lantano (III), si no en el de hierro (III).

Ahora bien, una diferencia entre las tres muestras sintetizadas es la proporción de La_2O_3 presente. Como se mostró para el refinamiento Rietveld (ver tabla 3.4), la muestra LaFeO_3 tiene la mayor proporción de óxido de lantano, con 13.64 %, seguida de la muestra LaFeO_3 As05 con 4.15 %, y por último por LaFeO_3 As01 con 0.08 %. Esta diferencia en la composición es lo que hace que el espectro de cada muestra se vea distinto.

El último de los cationes a analizar en las ortoferritas es el de hierro. Antes de estudiar lo que le sucede a las muestras sustituidas vale la pena detallar algunas particularidades para el análisis de la magnetita, ver la tabla 3.4. La mejor región del espectro para analizar el hierro es entre 700 y 740 eV, que corresponde a los orbitales $\text{Fe}2p_{3/2}$ a ~ 710 eV y el $\text{Fe}2p_{1/2}$ a ~ 722 eV. En la figura 3.12 se puede ver la región ya mencionada para la magnetita pura. En el área del $\text{Fe}2p_{3/2}$ se puede apreciar que la señal principal esta compuesta de dos picos, uno para el FeO en 709.32 eV y otro para el Fe_2O_3 en

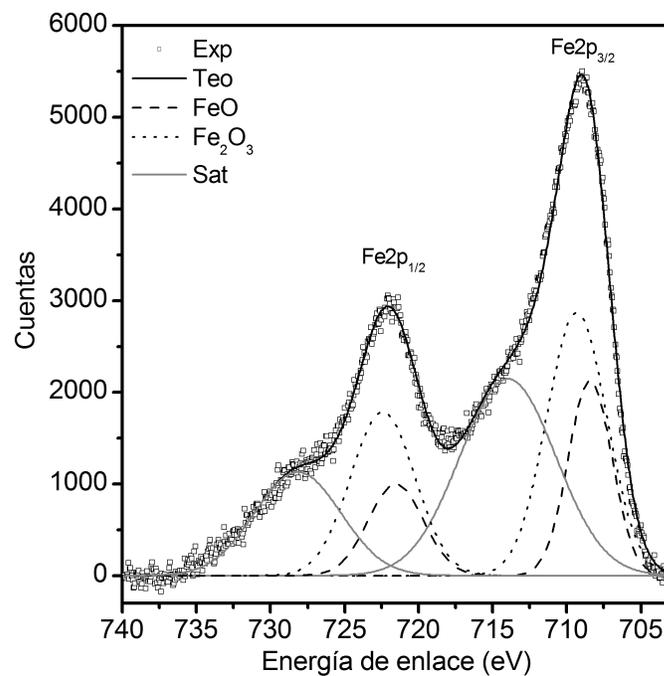


Figura 3.12: XPS en la energía de enlace del orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$ para la magnetita natural, Fe_3O_4 . Se presenta el análisis de deconvolución para las diferentes contribuciones.

708.42 eV. Esta división se da porque la magnetita tiene Fe^{2+} y Fe^{3+} en su estructura, como se detallara más adelante. Ahora bien, en 713.97 eV se encuentra el satélite para el $\text{Fe}2p_{3/2}$ completo, es decir, correspondiente tanto al FeO como al Fe_2O_3 . Por otro lado, para el orbital $\text{Fe}2p_{1/2}$ también se tiene una señal compuesta de dos subseñales; para el FeO en 721.52 eV y para el Fe_2O_3 en 722.42 eV. El satélite correspondiente se encuentra en 728.17 eV. Cuando se presenta la magnetita en una muestra multifásica se juntan las dos señales para el Fe^{2+} y Fe^{3+} en una sola señal más ancha en 709.02 eV para $\text{Fe}2p_{3/2}$ y en 722.34 eV para $\text{Fe}2p_{1/2}$.

El estudio del hierro presente en las muestras sintetizadas se presenta en la figura 3.13, donde se comparan los orbitales $2p$ del hierro para cada una de las muestras, así como el análisis de deconvolución correspondiente. La muestra LaFeO_3 tiene hematita, Fe_2O_3 , como el reactivo de partida, la cual se puede observar en su energía característi-

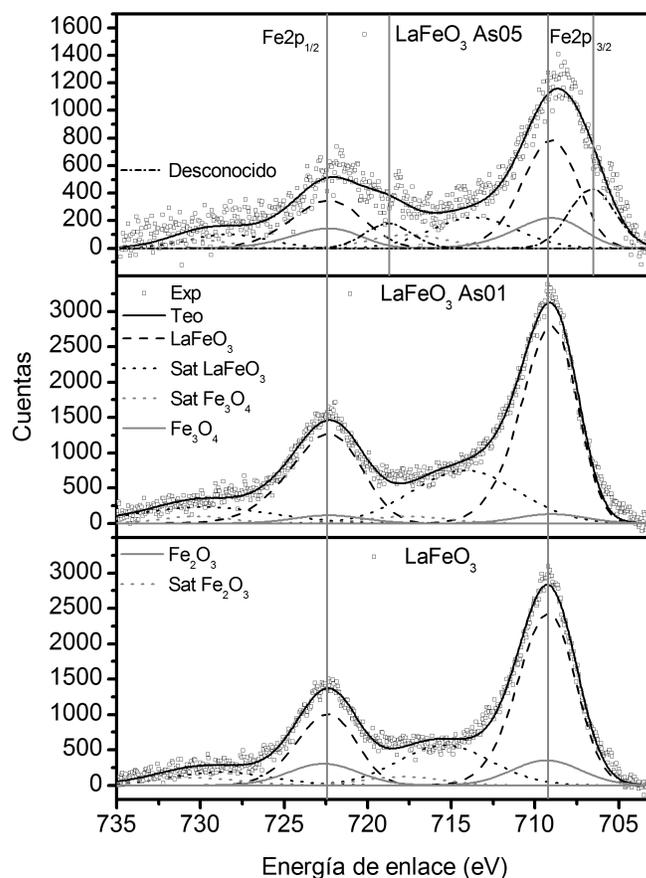


Figura 3.13: XPS en la energía de enlace del orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$ para las muestras sustituidas. Para cada muestra se presenta el análisis de deconvolución para cada fase presente.

ca de 709.32 y 722.64 eV para $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$, respectivamente. Para las dos muestras sustituidas, $\text{LaFeO}_3 \text{As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$, se tiene la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , que también se encuentra en las energías normales de 709.02 eV para $\text{Fe}2p_{3/2}$ y 722.34 eV para $\text{Fe}2p_{1/2}$ del compuesto. En la muestra $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$ se tiene mayor proporción de magnetita producida, por lo que las señales debidas a los fotoelectrones y satélites de la misma son más intensas que para $\text{LaFeO}_3 \text{As01}$.

Se puede ver en la figura 3.13 que para la muestra LaFeO_3 la energía de enlace, de la fase principal, para el orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$ es de 709.21 eV, esta energía de enlace corresponde a Fe^{3+} [58]. Para $\text{LaFeO}_3 \text{As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$ la señal para el orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$ es equivalente; se encuentra en 709.02 eV. La energía de enlace de estos electrones disminuye con respecto a la ortoferrita sin sustituir, indicando que el estado de oxidación debe de ser mixto, entre 3+ y 2+, dado que a menores energías el hierro presenta estados de oxidación menores [58]; recordar que la magnetita presenta un comportamiento mixto a una energía igual a la encontrada en este estudio. Bukhari y Giorgi [61] encontraron que una desproporción en el estado de oxidación del hierro en la sustitución de la ortoferrita de samario indicaba que la sustitución había sido exitosa. Así, ésta es otra muestra que la sustitución en nuestro sistema se logró satisfactoriamente.

Para $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$ se observa una señal en 706.59 y 718.77 eV (figura 3.13). La primera señal se puede asociar con FeS_2 , lo que indicaría que el estado de oxidación del ión sería 4+ [62] para un 17.5 % del hierro presente (ver la tabla B.3). Como se mencionó en el párrafo anterior, la obtención de diferentes estados de oxidación para el hierro es consistente con la sustitución de la ortoferrita [61]. La presencia del estado 4+ en la ortoferrita de la muestra LaFeO_3 puede deberse a la presencia de una cantidad mayor de arsénico (III). La segunda señal no se puede asignar fácilmente, de acuerdo a la base de datos de XPS del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [63], ya que la energía de enlace determinada solamente podría asociarse a un satélite de electrones del orbital $\text{Fe}2p_{3/2}$. Este satélite no es consistente con lo obtenido en DRX; recordar que en DRX (sección 3.2.1) sólo se encontraron tres fases para la muestra $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$ (LaFeO_3 , Fe_3O_4 y La_2O_3), por lo que, si esta señal corresponde a un compuesto diferente tiene que encontrarse en una proporción por debajo del límite de detección de DRX.

Para terminar con el análisis de XPS se muestra a continuación el estudio del orbital $\text{O}1s$ para las tres muestras sintetizadas en la figura 3.14. Se puede apreciar que existe una señal principal y una debida al satélite *shake-up* de cada una de las fases presentes. Para la muestra LaFeO_3 se tienen señales para el LaFeO_3 , La_2O_3 y Fe_2O_3 . Las dos muestras sustituidas, $\text{LaFeO}_3 \text{As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{As05}$, presentan las fases LaFeO_3 , La_2O_3

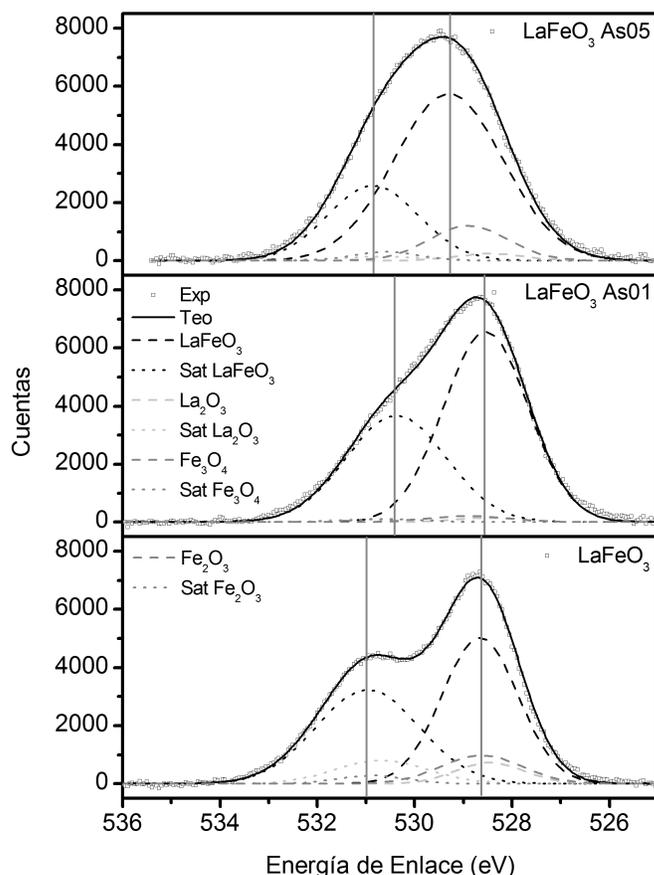


Figura 3.14: XPS en la energía de enlace del orbital $O1s$ para las muestras sustituidas. Para cada muestra se presenta el análisis de deconvolución para cada fase presente.

y Fe_3O_4 . En la figura 3.14 se muestran las curvas de deconvolución para cada una de las fases secundarias. Cabe destacar que cada una de estas fases presentan las energías para el pico principal en la misma energía de enlace, es decir, lo que cambia entre las muestras es la proporción de las mismas. En la tabla 3.6 se muestran los parámetros obtenidos para las deconvoluciones de cada fase en cada muestra, además se incluye la proporción encontrada usando refinamiento Rietveld (sección 3.4).

Los resultados de XPS obtenidos para el $O1s$ se encuentran de acuerdo con las proporciones del refinamiento Rietveld de DRX. Usando XPS se detectan los mismos constituyentes que con DRX, es decir, no se encuentra ninguna fase que contenga arsénico directamente. Si el arsénico (III) no se encuentra en ninguna fase secundaria, corroborado por refinamiento Rietveld y XPS, y el ambiente del lantano (III) no se modifica, entonces el hierro (III) en la ortoferrita debe de haberse sustituido con arsénico (III).

Tabla 3.6: Parámetros de deconvolución para XPS en la energía de enlace del orbital $\text{O}1s$. Se agrega el porcentaje de fases encontrado usando refinamiento Rietveld para compararlo con el obtenido en XPS haciendo la cuantificación de fases con la contribución de cada una a la señal del orbital $\text{O}1s$.

Fase	BE (eV)	FWHM	%	% _{XPS}	% _{DRX}
LaFeO_3					
LaFeO_3	528.66	1.84	40.7	76.3	76.39
Sat LaFeO_3	530.97	2.50	35.5		
La_2O_3	528.46	1.67	5.3	13.3	13.64
Sat La_2O_3	530.69	2.27	8.0		
Fe_2O_3	528.63	1.98	8.4	10.4	9.96
Sat Fe_2O_3	530.88	1.64	2.0		
$\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$					
LaFeO_3	528.54	2.05	57.6	95.6	96.67
Sat LaFeO_3	530.38	2.41	38.0		
La_2O_3	528.46	1.67	1.0	2.0	0.08
Sat La_2O_3	530.69	2.27	1.0		
Fe_3O_4	528.90	1.92	1.7	2.4	3.26
Sat Fe_3O_4	530.60	1.62	0.7		
$\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$					
LaFeO_3	529.30	2.64	62.2	85.5	82.23
Sat LaFeO_3	530.86	2.20	23.3		
La_2O_3	528.46	1.67	1.6	2.9	4.15
Sat La_2O_3	530.69	2.27	1.3		
Fe_3O_4	528.90	1.92	9.5	11.6	13.26
Sat Fe_3O_4	530.60	1.62	2.0		

A diferencia de otros orbitales en los que algunas señales para las muestras sintetizadas eran iguales, para el $\text{O}1s$ el espectro es diferente para cada una de las muestras. En la base de datos de XPS del NIST [63] no se encuentra un estudio para la ortoferrita de lantano, por lo tanto, el espectro encontrado para la muestra LaFeO_3 sintetizada para este trabajo se utilizará para hacer las comparaciones pertinentes con los espectros de las muestras sustituidas. Cabe mencionar que la energía de la señal principal para el LaFeO_3 , en 528.66 eV, se encuentra cerca de la energía del pico principal del $\text{O}1s$ para el LaNiO_3 [64] en 528.4 eV y del $\text{LaCu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_x$ [65] en 528.6 eV; las diferencias de 0.22 y 0.06 eV se deben a la presencia del Fe^{3+} en vez de Ni^{3+} y Cu^{3+} o Zr^{3+} , respectivamente. Así, el ambiente químico del oxígeno corresponde con el de una perovskita distorsionada en la muestra LaFeO_3 .

Por otro lado, la forma distintiva del espectro para la muestra LaFeO_3 en la energía del $\text{O}1s$ se debe a la presencia de 13.3 % de La_2O_3 . Este óxido en particular presenta un satélite *shake-up* de alrededor de dos veces el área de la señal principal debida a los

fotoelectrones, esto hace que el satélite del óxido de lantano corresponda al 62.4 % de su contribución total a la señal del orbital $O1s$.

Ahora, para $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$, se tiene una energía de enlace para los fotoelectrones del orbital $O1s$ de 528.54 y 529.30 eV. La diferencia de 0.1 eV entre $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y LaFeO_3 se puede deber a las diferencias de estructura entre uno y otro, ya que los parámetros de red varían entre una y otra estructura como se vio en la sección 3.2.1. Para el caso del $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$ la diferencia es de 0.64 eV, la cual se puede asociar a los cambios en los parámetros de red, así como con la sustitución de una mayor proporción de As^{3+} en la estructura. Lo que sí se puede garantizar es que las interacciones del oxígeno con sus primeros vecinos son congruentes con lo esperado para una ortoferrita [66–69].

Aunque la técnica de XPS es local y sólo mide las propiedades de la superficie de la muestra, sí se puede decir que existe una tendencia en los espectros que indica la presencia de arsénico (III) en las muestras sustituidas. Hay variaciones en las energías de enlace en los orbitales $\text{As}3d$, $\text{Fe}2p$ y $O1s$ que deben darse por la presencia de arsénico (III) en la estructura. Cabe destacar que el entorno del $\text{La}3d_{5/2}$ no se modifica cuando se da la sustitución, esto es algo esperado.

3.2.4. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Ahora se analizarán las propiedades magnéticas a bajas temperaturas para los tres compuestos sintetizados. En la figura 3.15 se puede ver el comportamiento magnético de las dos muestras sustituidas y de la ortoferrita, LaFeO_3 , sin sustituir. Para los dos compuestos sustituidos con As^{3+} , $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$, se encontró una transición magnética a temperatura constante de ~ 120 K, donde la magnitud de la transición depende directamente de la cantidad de As^{3+} sustituido.

Para la muestra sin sustituir se aprecia una transición con una magnitud de 0.001 emu g^{-1} a una temperatura de 265 K. El comportamiento de la ortoferrita sin sustituir es antiferromagnético [9], así que se deduce que la transición que se observa sólo se puede deber a una impureza, como el Fe_2O_3 que presenta comportamiento magnético, ver tabla 3.4. Para las dos muestras sustituidas, $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$, las transiciones son de mayor magnitud que para LaFeO_3 . Para el $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ el salto es de 0.09 emu g^{-1} , mientras que para $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$ es de 0.27 emu g^{-1} . La temperatura a la que se da la transición es de ~ 120 K para el $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y de ~ 123 K para el $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$.

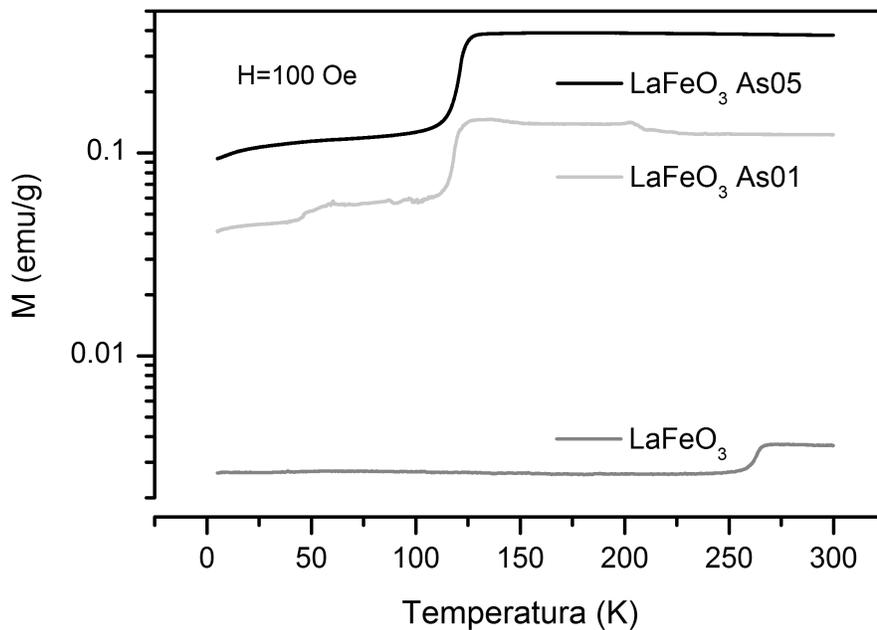


Figura 3.15: Magnetización contra temperatura para los tres compuestos; LaFeO_3 , LaFeO_3 As01 y LaFeO_3 As05. Enfriamiento a campo magnético externo cero y calentado con un campo magnético externo de 100 Oe.

Dado que existe la presencia de hematita en la muestra sin sustituir y de magnetita en las dos muestras sustituidas, vale la pena especificar algunas de las propiedades magnéticas de estos compuestos que son necesarias para el análisis que se desarrolla más adelante.

Hematita

La hematita presenta una transición magnética a $T_M = 242$ K, llamada transición de Morin [15]. A temperaturas por encima de la transición de Morin los espines de los átomos de Fe^{3+} en la celda unitaria no son totalmente antiparalelos y un pequeño ángulo en los espines lleva a un comportamiento débil de ferromagneto “parásito” en el plano base ab , perpendicular al eje c en la celda unitaria hexagonal [15].

Cuando $T = T_M$ la anisotropía magnetocristalina cambia de signo y el eje de magnetización cambia. A $T < T_M$, los espines rotan del plano base para estar alineados con el eje c y los espines de los átomos de Fe^{3+} en la estructura cristalina se alinean en perfecto estado antiparalelo. El momento magnético remanente se da por los defectos en la estructura cristalina; ferromagnetismo por defecto [15].

La T_M depende de muchas variables: tamaño de grano, sustitución catiónica, defectos en la red, presión y campo magnético aplicado. En la transición de Morin se presenta histéresis térmica; la transición ocurre a menor temperatura al enfriar el compuesto que al calentarlo. Una diferencia mayor (ΔT_M) se ve típicamente en muestras con granos de mayor tamaño y/o una densidad mayor de defectos [15].

Magnetita

Para el caso de la magnetita también se presenta una transición magnética a baja temperatura, la transición de Verwey [16]. La estructura de la magnetita al enfriarse por debajo de la temperatura de transición, $T_V = 120$ K, cambia de estructura cristalina cúbica a monoclinica. Al cambiar de estructura cristalina, se reordenan los cationes, y con esto se dan cambios dramáticos en la conductividad eléctrica, en la capacidad calorífica y en el comportamiento magnético [16].

La magnetita posee, a temperaturas por encima T_V , una estructura cristalina de espinela invertida que se puede entender como un arreglo cúbico de grandes iones O^{2-} , donde los cationes de hierro (III) se encuentran en los espacios intersticiales de ésta. En la red cristalina se encuentran 32 oxígenos, 8 Fe^{2+} y 16 Fe^{3+} . La mezcla de cationes es la responsable de la alta conductividad eléctrica del compuesto Fe_3O_4 , que es un material semiconductor. Verwey [16] propuso que la alta conductividad eléctrica se da por un “salto de electrones” donde un electrón del Fe^{2+} “salta” al sitio del Fe^{3+} y vice versa.

La intensidad de la magnetización espontánea a temperatura ambiente también se debe a la estructura de espinela invertida [16]. A diferencia de los compuestos ferromagnéticos, como el hierro metálico, en donde los átomos magnéticos vecinos están interactuando directamente, en los compuestos ferrimagnéticos, como la magnetita, interactúan por medio de superintercambio; donde los iones de hierro (2+ y 3+) interactúan a través de los iones de oxígeno, $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ [16]. El resultado es una interacción antiferromagnética entre subredes. Dado que se tiene el doble de iones Fe^{3+} , que de Fe^{2+} , en un sitio que en el otro, se tiene una magnetización neta de alrededor de $4 \mu_B$ a temperatura ambiente [16].

Ahora bien, por debajo de la temperatura de transición (T_V) la estructura cristalina cúbica de espinela invertida cambia a monoclinica. El efecto más pronunciado es el incremento en la anisotropía magnetocristalina. El “salto de electrones” cesa a bajas temperaturas, dejando subredes que son claramente férricas (3+) o ferrosas (2+), los iones Fe^{2+} son responsables de la anisotropía [16].

Así, entonces, las transiciones que se presentan en los materiales de estudio corresponden a la transición de Morin, en la muestra sin sustituir, y a la de Verwey en las dos muestras sustituidas por el ión arsénico (III). Para correlacionar la cantidad de hematita y magnetita presente en las muestras se hizo un análisis de la magnitud de las transiciones magnéticas, comparando con los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 puros; en las figuras 3.16 y 3.17 se muestran las curvas de magnetización contra temperatura reportadas para la hematita y la magnetita natural. La transición en la hematita es de 0.01 emu g^{-1} y de 2.51 emu g^{-1} para la magnetita, los saltos para las muestras estudiadas son de $0.0010 \text{ emu g}^{-1}$ para LaFeO_3 , de $0.1419 \text{ emu g}^{-1}$ para $\text{LaFeO}_3 \text{ As01}$ y de $0.2956 \text{ emu g}^{-1}$ para $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$.

Para determinar la concentración de la hematita y magnetita presente en las muestras, utilizando las transiciones magnéticas de los dos óxidos de hierro, se supuso que las transiciones encontradas se deben sólo a la presencia de las mismas. En el análisis se supuso que el salto de 2.51 emu g^{-1} en la magnetita pura corresponde al 100 %, así, el salto de $0.2956 \text{ emu g}^{-1}$ en la muestra $\text{LaFeO}_3 \text{ As05}$ corresponde al 11.78 %. Los resultados obtenidos de este análisis se muestran en la tabla 3.7, donde se comparan con los resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Si bien los porcentajes obtenidos usando las transiciones magnéticas no son exactamente iguales a los obtenidos usando el refinamiento Rietveld, los órdenes de magnitud sí lo son. Así, las transiciones

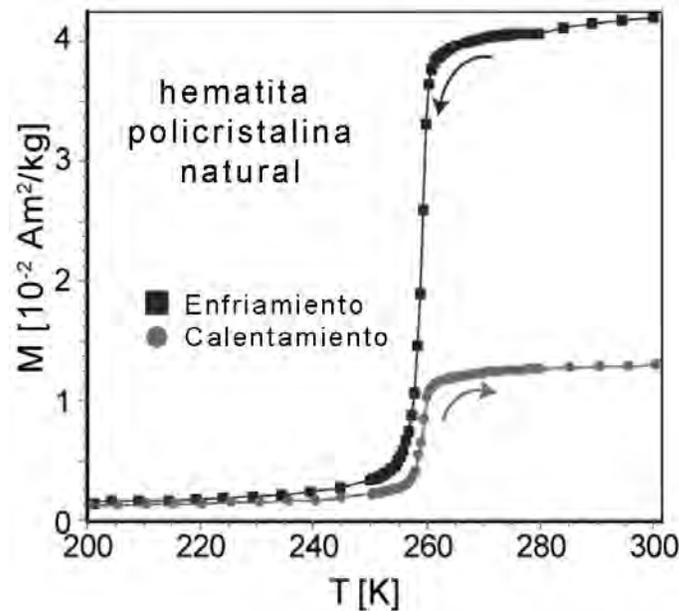


Figura 3.16: Magnetización a baja temperatura para hematita natural [15].
Notar que $\text{Am}^2\text{kg}^{-1} = \text{emu g}^{-1}$.

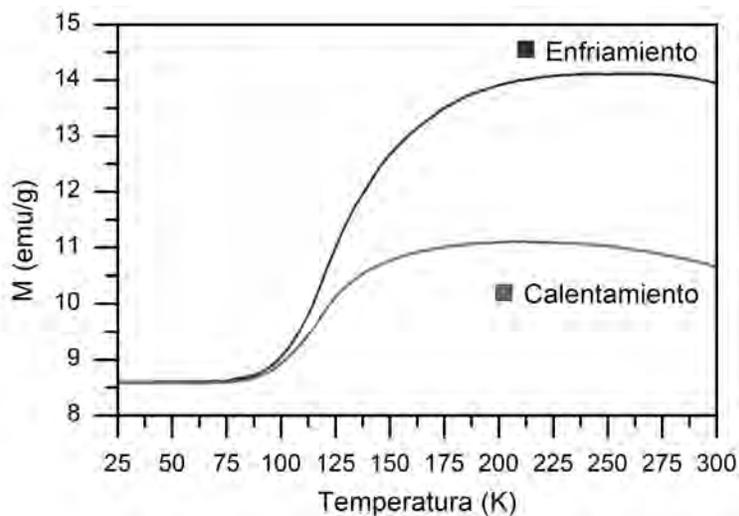


Figura 3.17: Magnetización a baja temperatura para magnetita natural [70].

magnéticas observadas se pueden deber exclusivamente a la presencia de la hematita o de la magnetita, según sea el caso.

Tabla 3.7: Porcentaje de fases usando el comportamiento magnético y el refinamiento Rietveld.

Fase/muestra	LaFeO ₃	LaFeO ₃ As01	LaFeO ₃ As05
Fe ₂ O ₃ Mag	10	~	~
Fe₂O₃ DRX	9.96	~	~
Fe ₃ O ₄ Mag	~	5.65	11.78
Fe₃O₄ DRX	~	3.26	13.26

Por otro lado, la presencia de la magnetita en las dos muestras sustituidas no permite determinar el comportamiento magnético de las ortoferritas sustituidas, puesto que puede existir un traslape de señales magnéticas. Las transiciones magnéticas en ortoferritas, como la de itrio [1], samario [12] y praseodimio [13], sustituidas por el ión manganeso (III), se dan a temperaturas mayores a 120 K, por lo que se podría esperar este mismo comportamiento en los materiales de estudio. La transición magnética de las ortoferritas sustituidas con As³⁺ se podría encontrar a temperaturas por encima de $T_V = 120$ K y tener una magnitud menor que la de la magnetita.

Así, aunque no se puede determinar el comportamiento magnético de las muestras sustituidas, es interesante que exista la formación de Fe₃O₄ y para que esto suceda el Fe³⁺ en el Fe₂O₃ se debe de reducir a Fe²⁺ en la Fe₃O₄. Los reactivos y productos (La₂O₃, As₂O₃, SiO₂ y LaFeO₃) que se utilizaron cuando se hizo la síntesis de las or-

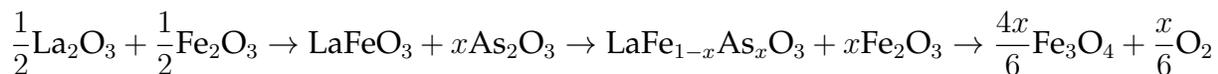
toferritas sustituidas dentro de los tubos de cuarzo sellados al vacío no son agentes reductores, por lo que no son los responsables de la reducción del hierro (III).

Se sabe que en un molino planetario usando bolas de acero recubiertas de cromo y con atmósfera cerrada, se puede reducir la hematita (Fe^{3+}) a magnetita ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) [71]. La síntesis se hace a 300 K durante 15 horas; una temperatura baja por un tiempo prolongado. La transformación se da cuando, debido al proceso de molienda, hay un déficit en la cantidad de oxígeno dentro del molino; si el molino se deja abierto y el aire puede reabastecer el déficit de oxígeno dentro del molino, la reacción no se lleva a cabo. La reacción de reducción que se da en el molino planetario cerrado es: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ [71]. Jian *et al.* [72] encontraron que la reacción de reducción del óxido de hierro(III) a hierro (II) es promovida en presencia de óxido de silicio, SiO_2 .

En la síntesis de las ortoferritas sustituidas en este estudio se usaron tubos de cuarzo, SiO_2 , sellados al vacío para impedir que el óxido de arsénico se evaporara. Así, la atmósfera dentro del tubo no tiene presencia de oxígeno, presenta un déficit. Esto, aunado a la presencia de SiO_2 , promueve que la hematita se reduzca para producir magnetita y oxígeno. La presencia de oxígeno dentro de los tubos de cuarzo después de la síntesis se manifestó al abrir los tubos, produciendo un sonido de explosión debido a la diferencia entre la presión interna y externa. En el sistema toda la hematita reacciona para formar magnetita, dado que por DRX no se determina la presencia de hematita, tomando en cuenta el error intrínseco de la técnica de DRX de 1 % [18].

La reducción del hierro en estas condiciones, en un tubo de cuarzo al vacío, promueve la reacción sin el uso de energía mecánica, como se hace en un molino planetario. Este tipo de síntesis no se encontró en la literatura revisada. Se podría hacer un estudio de las condiciones óptimas para facilitar la producción de magnetita en sistemas cerrados. La producción de magnetita sintética se utiliza en dispositivos electrónicos, principalmente en sistemas de almacenamiento [73].

La mayor presencia de Fe_3O_4 en la muestra con mayor cantidad de arsénico (tabla 3.4) se explica de la siguiente manera: las ortoferritas son sistemas que mantienen su estequiometría, es decir, la conservan aun cuando se sustituyen algunos de sus cationes a altas temperaturas de síntesis, por encima de 500 °C [74]. Cuando el As^{3+} sustituye al Fe^{3+} en la estructura cristalina, el Fe^{3+} abandona la estructura cristalina y se une al oxígeno presente para formar hematita. Posteriormente, éste se transforma en magnetita por el mecanismo de reducción ya explicado. Entonces, la reacción de síntesis que se llevó a cabo dentro de los tubos de cuarzo al vacío fue la siguiente:



Por último, se considera que el objetivo de sustituir el ión arsénico (III) por el ión hierro (III) en la ortoferrita de lantano fue alcanzado. Tanto en EDS, DRX, VSM como en XPS se puede apreciar este hecho. No obstante, las propiedades magnéticas de los compuestos sustituidos con el ión arsénico (III) se ven opacadas dada la presencia de magnetita en las dos muestras sustituidas. A futuro se podría modificar la síntesis para eliminar la presencia de magnetita y poder estudiar el cambio en el comportamiento magnético de las muestras.

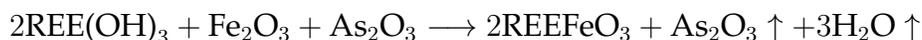
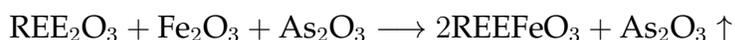
Capítulo 4

Conclusiones

Predicción de productos intermediarios en reacciones con tierras raras

Un punto relevante de esta investigación fue el generar el método para la identificación de compuestos intermediarios presentes en una familia de reacciones para composiciones con tierras raras como reactivos. Se estudiaron dos reacciones con tierras raras ligeras y una para tierras raras pesadas.

Las reacciones en forma directa, sin tomar en cuenta los productos intermediarios, fueron:



Los reactivos usados fueron: La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Gd_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , y los correspondientes óxidos de Nd, Sm, Dy, Ho, Er e Yb (REE_2O_3). Las reacciones estudiadas para la identificación de productos intermediarios, propósito del método generado, fueron La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ y Gd_2O_3 .

Los DSC muestran cuatro eventos térmicos para las reacciones con tierras raras ligeras y seis para las reacciones con tierras raras pesadas. Para cada uno de los reactivos las temperaturas de estos eventos cambian, pero la tendencia permanece igual. El TG ayuda a identificar en qué momento se deshidrata el sistema, cuando se tiene un hidróxido como reactivo, y en qué momento se pierde el óxido de arsénico.

Para la reacción con hidróxido de lantano se encontró que la presencia del óxido de arsénico, con bajo punto de ebullición, y la deshidratación del hidróxido de lantano, llevan a que la reacción sea inestable; en este caso la cantidad de productos aumenta dramáticamente. En las reacciones con óxidos, La_2O_3 y Gd_2O_3 , se obtienen únicamente tres compuestos como productos, mientras que con el hidróxido de lantano se obtienen seis compuestos diferentes: $\text{La}(\text{OH})_3$, As_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, LaOOH , $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$ y La_2O_3 . La formación de una mayor cantidad de compuesto es previsible, dado el número de cationes presentes en la composición.

La presencia del $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_8$ a $440\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para los enfriamientos C y Q, en la reacción con hidróxido de lantano es inesperada. Destacamos este dato como una aportación de este trabajo, ya que fue posible encontrar las condiciones termodinámicas para estabilizar un compuesto de un óxido binario hidratado.

El método para identificación de productos intermediarios, a través TG, DSC y DRX, se puede usar para cualquier reacción en estado sólido. En esta investigación se utilizó para reacciones con tierras raras, mostrando que es un método rápido, eficiente y simple de implementar, por lo que se logra ahorrar tiempo de estudio, además que permite identificar las temperaturas a las que se sintetizan los diferentes compuestos. También permite conocer las fases metaestables que se pueden obtener en un intervalo de temperatura al enfriar por templado en hielo.

Con éste análisis y la metodología generada se determinó que la sustitución de As^{3+} por Fe^{3+} en las ortoferritas de tierras raras, REEFeO_3 , no se puede llevar a cabo en atmósfera abierta. Dado que en éste estudio no se obtuvo la ortoferrita por debajo de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ se eligió una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ para sintetizarla en la segunda etapa de la investigación. Por otra parte, debido a que el As_2O_3 se evapora, se eligió hacer las reacciones de sustitución en tubos de cuarzo cerrados al vacío, por su resistencia a la temperatura y su maleabilidad.

Sustitución de As^{3+} en el sitio de Fe^{3+} en la ortoferrita LaFeO_3

Los objetivos de esta etapa de la investigación se cumplieron parcialmente. Con los estudios realizados a las dos muestras sustituidas sintetizadas, $\text{LaFeO}_3\text{ As01}$ y $\text{LaFeO}_3\text{ As05}$, es claro que la sustitución del hierro por arsénico se consiguió satisfactoriamente. Sin embargo, no se pudieron determinar las propiedades magnéticas de las ortoferritas sustituidas, como se explica más adelante.

En el primer caso, usando refinamiento Rietveld, se observa que los parámetros de red de la estructura cristalina de las ortoferritas sustituidas en las muestras LaFeO_3 As01 y LaFeO_3 As05 se modifican de manera similar al sistema $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. La sustitución se da en un 40 % para LaFeO_3 As01, obteniendo la siguiente fórmula química para la ortoferrita sustituida: $\text{LaFe}_{0.952}\text{As}_{0.048}\text{O}_3$.

Con el análisis EDS se puntualiza la presencia de arsénico (III) en la ortoferrita de lantano, la fase principal. La morfología muestra para las tres muestras sintetizadas que existen cúmulos y que el tamaño de grano de la fase principal en ellos está entre 0.25 y 1 μm . Se puede apreciar semifusión en las tres muestras que se puede haber debido a las altas temperaturas de síntesis, 850 °C, y a la presencia del óxido de arsénico, el cual se funde a bajas temperaturas.

El XPS muestra que el arsénico está presente en las muestras sustituidas. Por su parte, el ambiente químico del lantano para los orbitales 3*d* no se modifica, por lo que las interacciones con los iones vecinos no cambian apreciablemente; este resultado es lo que se esperaba. Estudiando las energías del orbital Fe2*p*, se encuentra que el hierro está presente en tres estados de oxidación diferentes: 2+, 3+ y 4+; esta mezcla de estados de oxidación es coherente con la sustitución de la ortoferrita con arsénico (III). Por último, para el orbital O1*s* se pueden ver modificaciones esperadas para una sustitución.

Por otro lado, en el caso del análisis de las propiedades magnéticas de las dos sustituciones, en las muestras LaFeO_3 As01 y LaFeO_3 As05, se encontró que no fue posible determinarlas. Esto se debe a que en la reacción dentro de los tubos de cuarzo cerrados al vacío se produce magnetita en un proceso de reducción de baja energía, catalizado por el SiO_2 del tubo. La cantidad de magnetita, determinada por refinamiento Rietveld y confirmada por el análisis de las transiciones magnéticas, para la muestra LaFeO_3 As01 es de 3.26 %, mientras que para LaFeO_3 As05 es de 13.26 %. La magnetita tiene un comportamiento magnético cien veces mayor de lo que se esperaría para la sustitución de la ortoferrita que impide estudiar la respuesta magnética de las sustituciones, por lo que no es posible saber si los compuestos sustituidos presentan características similares que cuando se sustituye manganeso (III) en lugar de hierro (III) en la ortoferrita de itrio.

La producción de magnetita, por la reducción de Fe^{3+} en la hematita a Fe^{2+} en la magnetita, es un proceso interesante que se podría abordar a futuro. Un trabajo de este tipo podría centrarse en encontrar las condiciones óptimas para producir magnetita en tubos de cuarzo cerrados al vacío para utilizarla en aplicaciones tecnológicas como en dispositivos de almacenamiento.

A futuro se podría modificar la ruta de síntesis de las ortoferritas sustituidas para minimizar la cantidad de magnetita producida y poder medir las propiedades magnéticas de la sustitución. Por otro lado, encontrar el mecanismo por el cual se dan las transiciones magnéticas cuando se sustituye un catión no magnético puede ser de interés para estudios teóricos al intentar explicar las interacciones de intercambio y superintercambio que se dan en los sistemas con estructura de perovskita.

Apéndice A

Estudios complementarios para la predicción de productos intermediarios en reacciones con tierras raras

En éste apéndice se muestran los estudios de DRX al terminar la síntesis de la reacciones: $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ y $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$. En general, exceptuando para cerio, el producto principal es la ortoferrita de la tierra rara correspondiente, REEFeO_3 (REE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er e Yb). Para cada una de las figuras presentes se indican las fases identificadas por DRX.

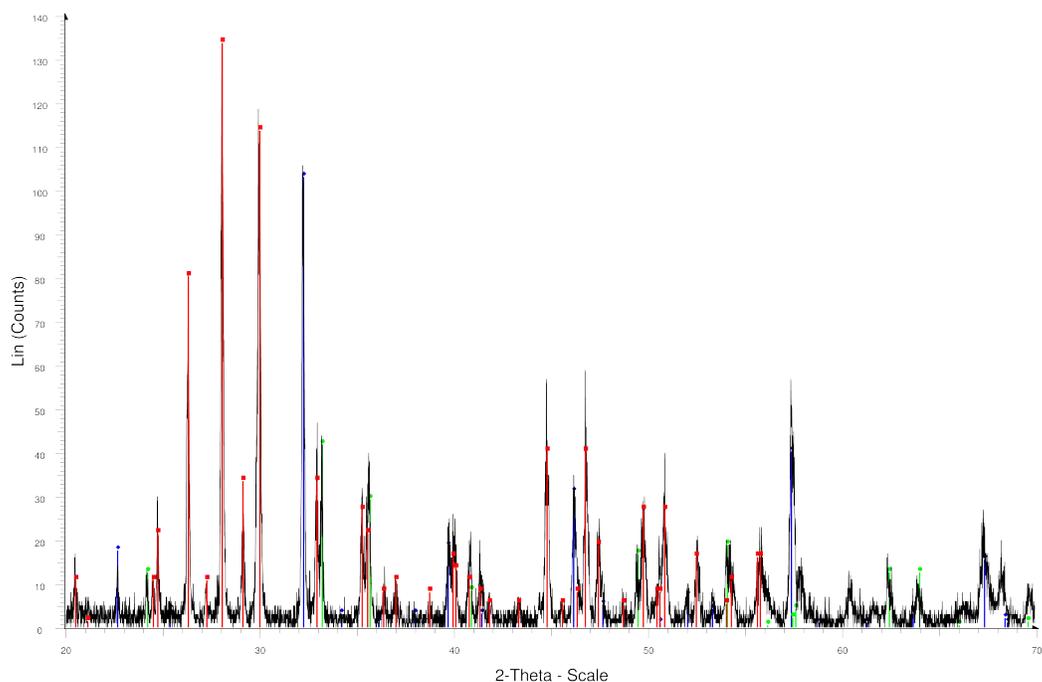


Figura A.1: DRX final después de la reacción con $\text{La}(\text{OH})_3$. ■ 15-0756 Arsenato de lantano LaAsO_4 , ◆ 37-1493 Ortoferrita de lantano LaFeO_3 , ● 33-0664 Hematita Fe_2O_3 .

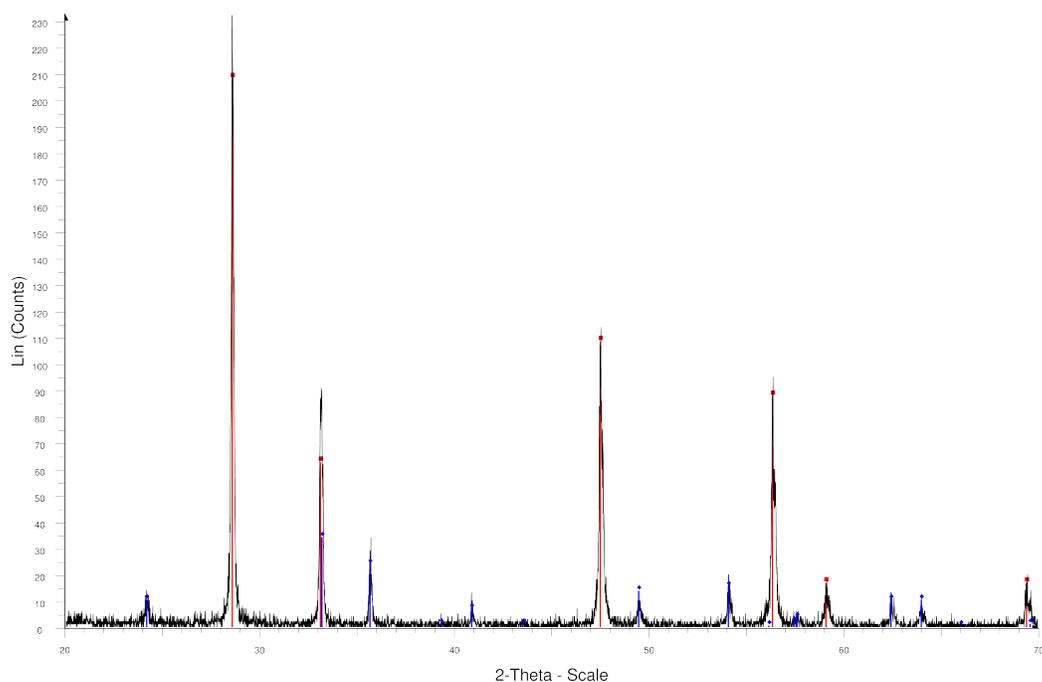


Figura A.2: DRX final después de la reacción con cerio. ■ 34-0394 Óxido de cerio CeO_2 , ◆ 33-0664 Hematita Fe_2O_3 .

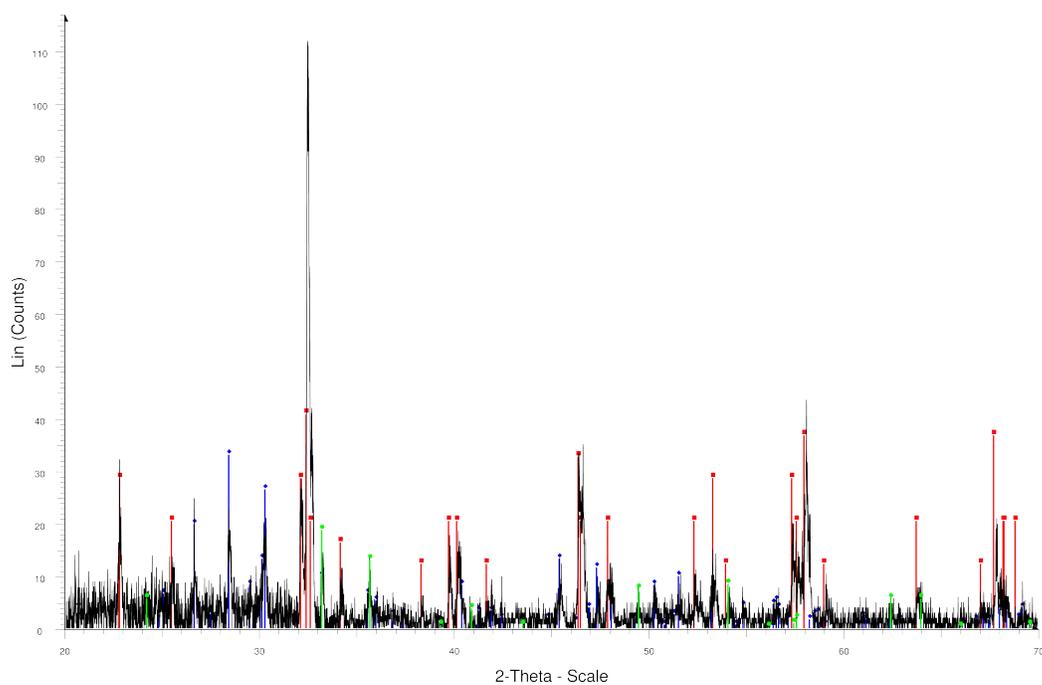


Figura A.3: DRX final después de la reacción con praseodimio. ■ 15-0134 Ortoferrita de praseodimio PrFeO_3 , ◆ 15-0763 Arsenato de praseodimio PrAsO_4 , ● 33-0664 Hematita Fe_2O_3 .

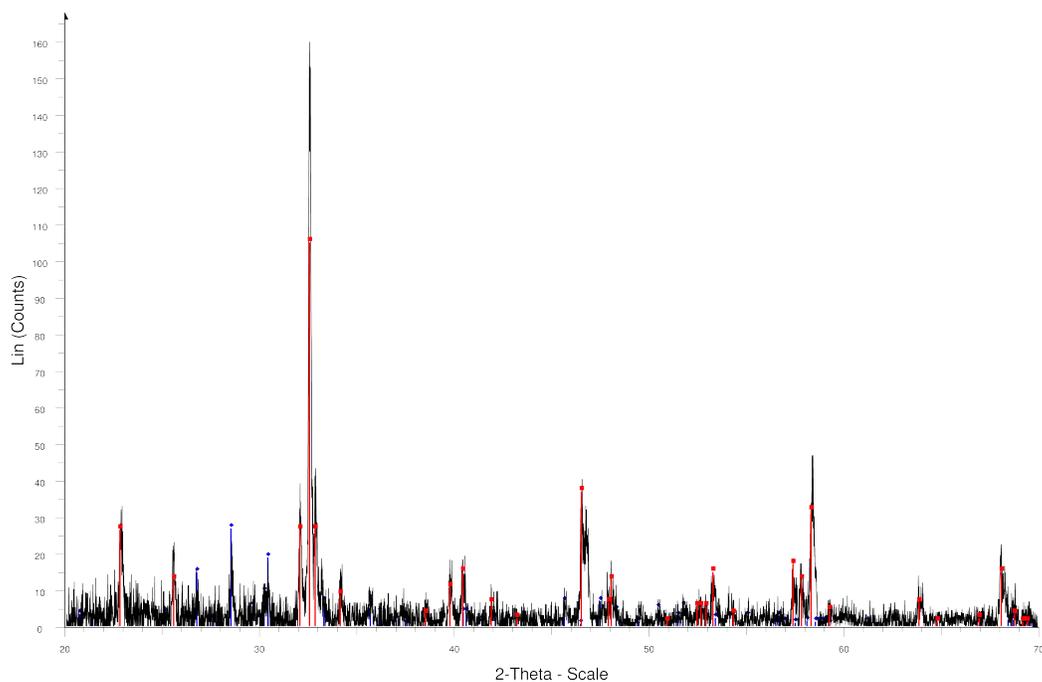


Figura A.4: DRX final después de la reacción con neodimio. ■ 25-1149 Ortoferrita de neodimio NdFeO_3 , ◆ 15-0643 Arsenato de neodimio NdAsO_4 .

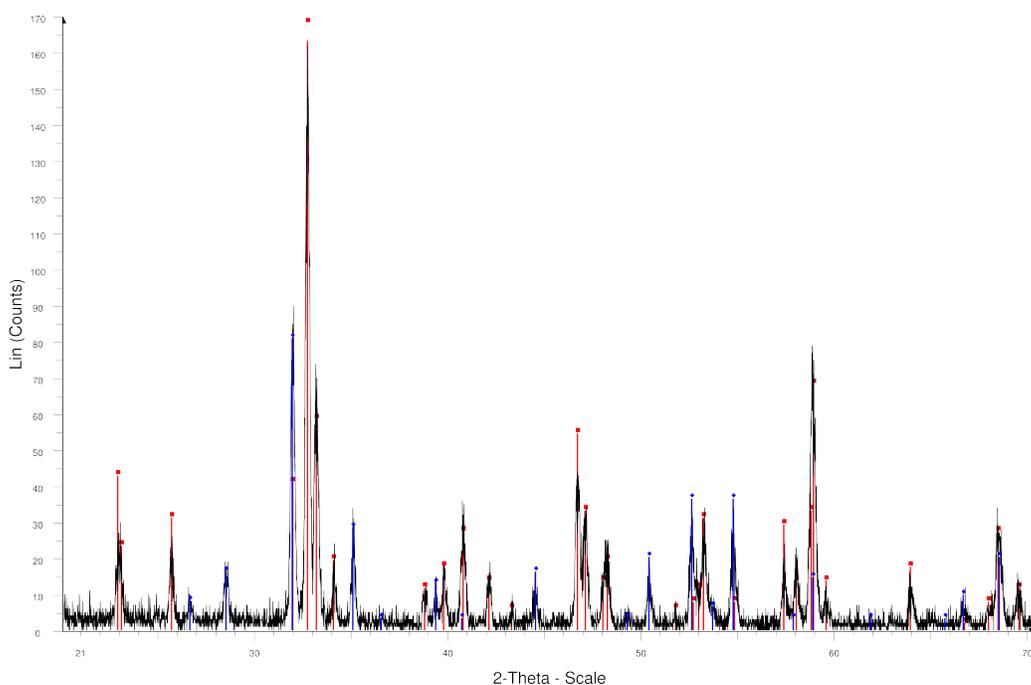


Figura A.5: DRX final después de la reacción con samario. ■ 39-1490 Ortoferrita de samario SmFeO_3 , ◆ 23-0526 Óxido de samario $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

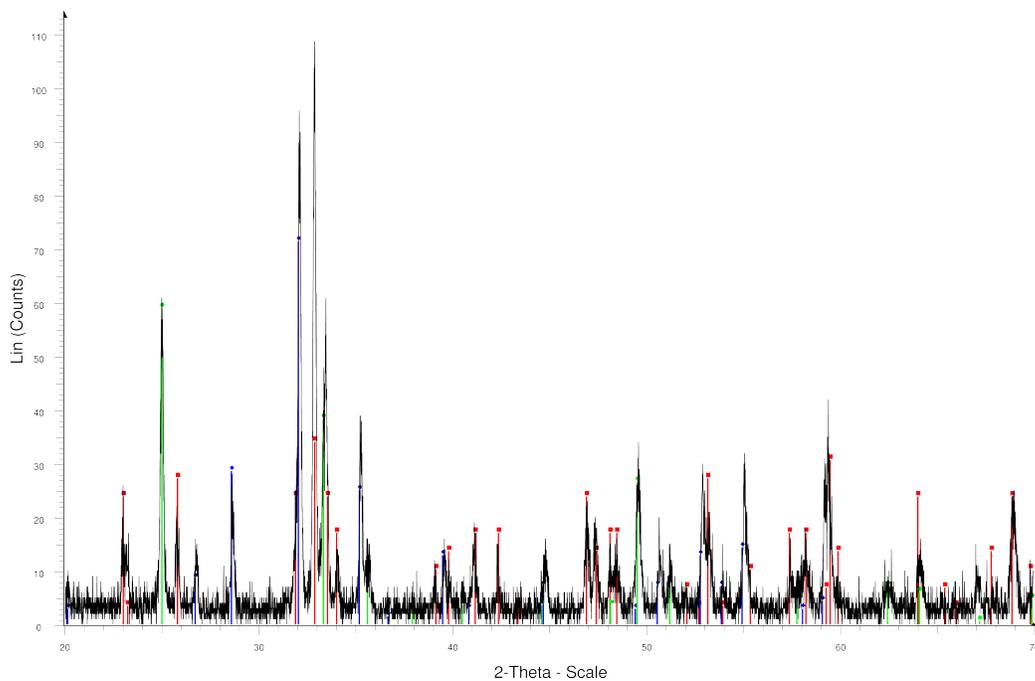


Figura A.6: DRX final después de la reacción con Gd_2O_3 . ■ 15-0196 Ortoferrita de gadolinio GdFeO_3 , ◆ 13-0327 Óxido de gadolinio $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, ● 15-0810 Arsenato de gadolinio GdAsO_4 .

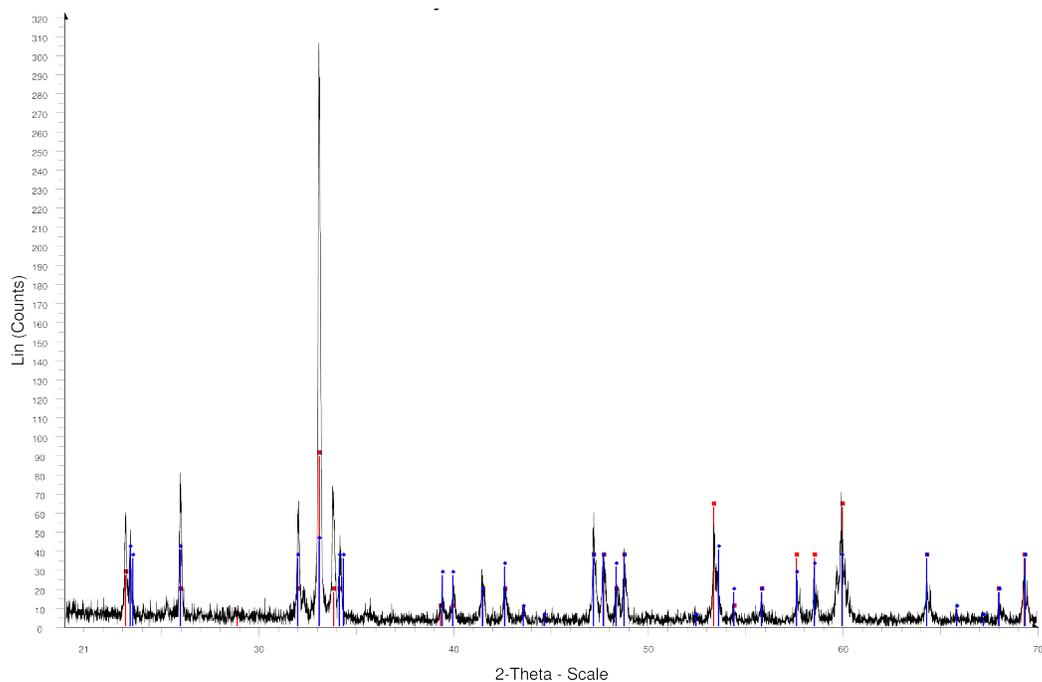


Figura A.7: DRX final después de la reacción con disprosio. ■ 13-0199 Ortoferrita de disprosio DyFeO_3 , ◆ 19-0433 Ortoferrita de disprosio DyFeO_3 .

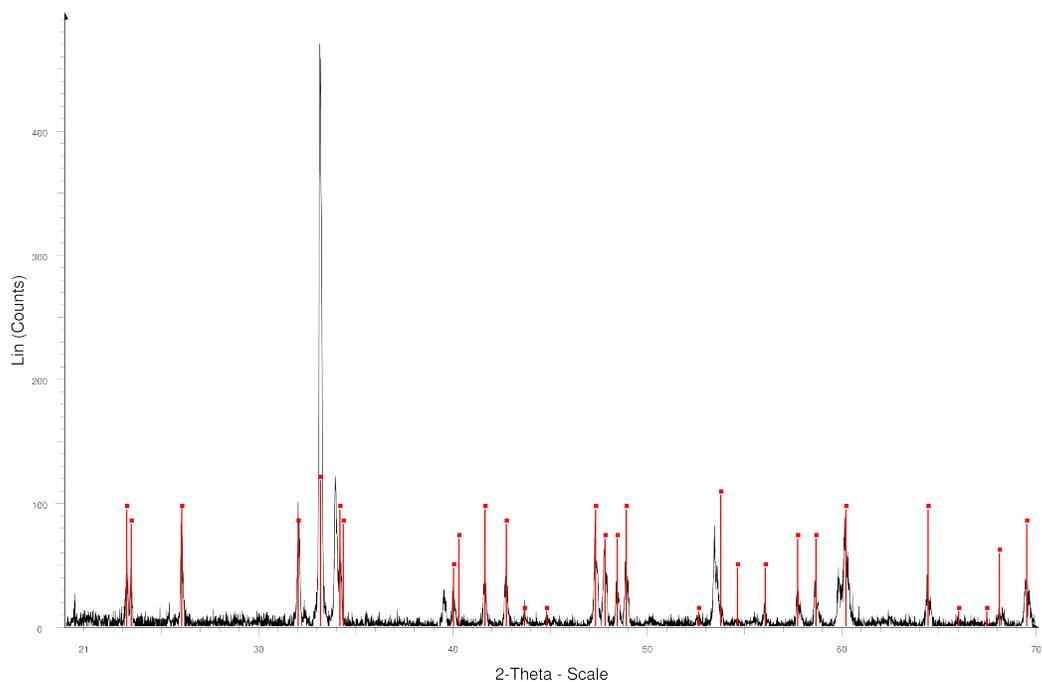


Figura A.8: DRX final después de la reacción con holmio. ■ 19-0552 Ortoferrita de holmio HoFeO_3 .

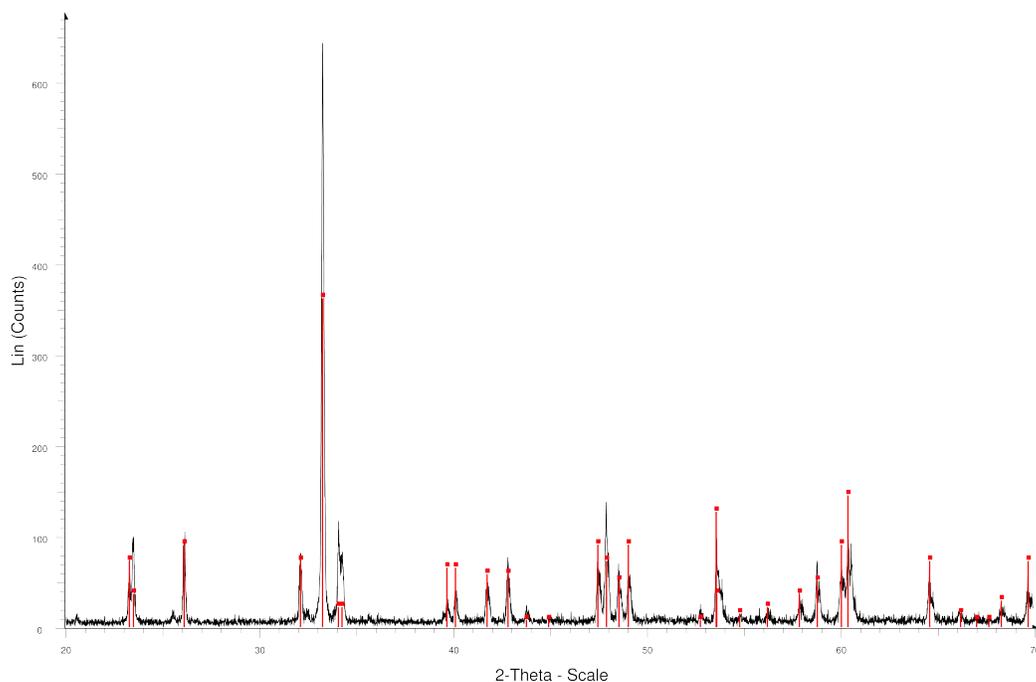


Figura A.9: DRX final después de la reacción con erbio. ■ 20-0389 Ortoferrita de erbio ErFeO_3 .

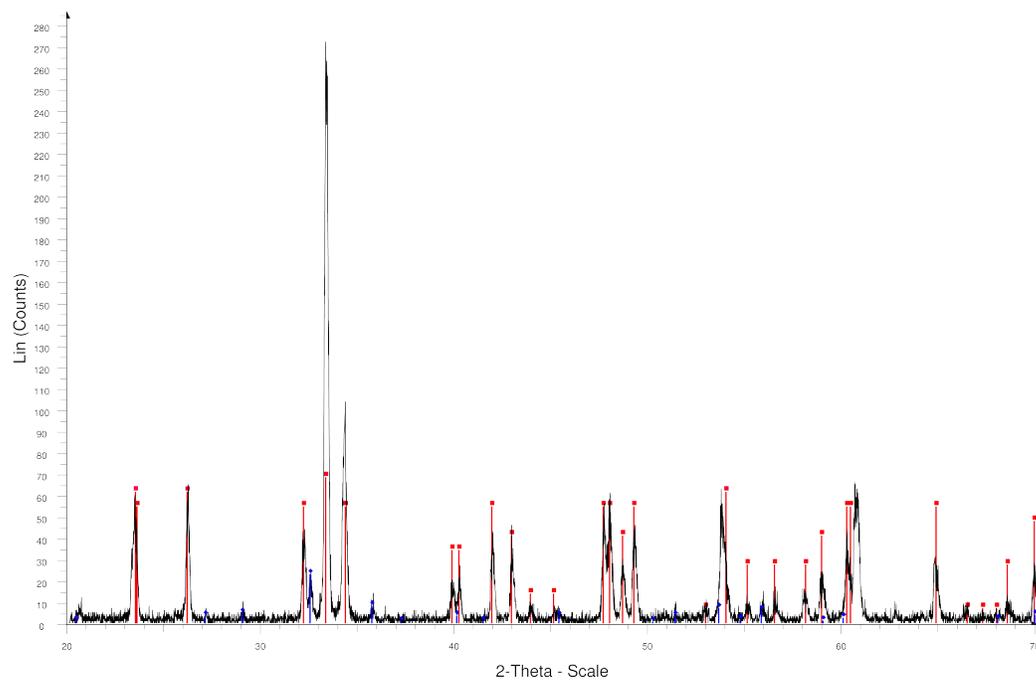


Figura A.10: DRX final después de la reacción con iterbio. ■ 19-1429 Ortoferrita de iterbio YbFeO_3 , ♦ 23-0730 Óxido de iterbio $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Apéndice B

Estudios complementarios para la sustitución de As^{3+} en el sitio de Fe^{3+} en la ortoferrita LaFeO_3

En éste apéndice se muestran los estudios completos de SEM y XPS para las muestras sintetizadas; tanto para el LaFeO_3 sin sustituir, como para las dos muestras sustituidas, LaFeO_3 As01 y LaFeO_3 As05. Estos análisis se utilizarán para trabajos futuros.

B.1. SEM

En esta subsección se incluyen las micrografías que se obtuvieron para las tres muestras en el estudio de la sustitución de hierro (III) por arsénico (III) en la ortoferrita de lantano. El análisis pertinente se encuentra en la sección 3.2.2.

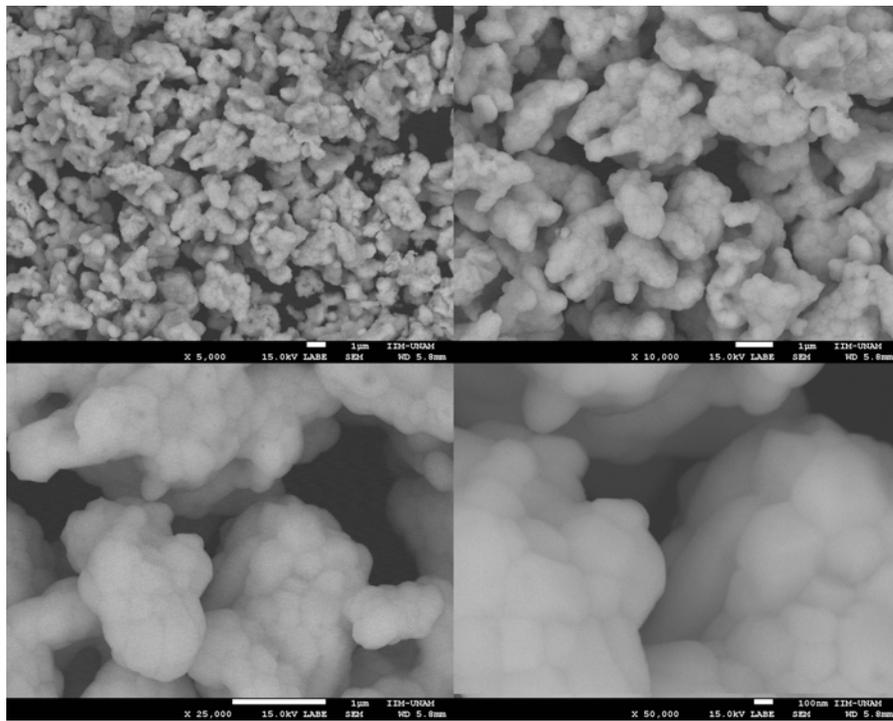


Figura B.1: Micrografías a diferentes aumentos de la muestra LaFeO_3 .

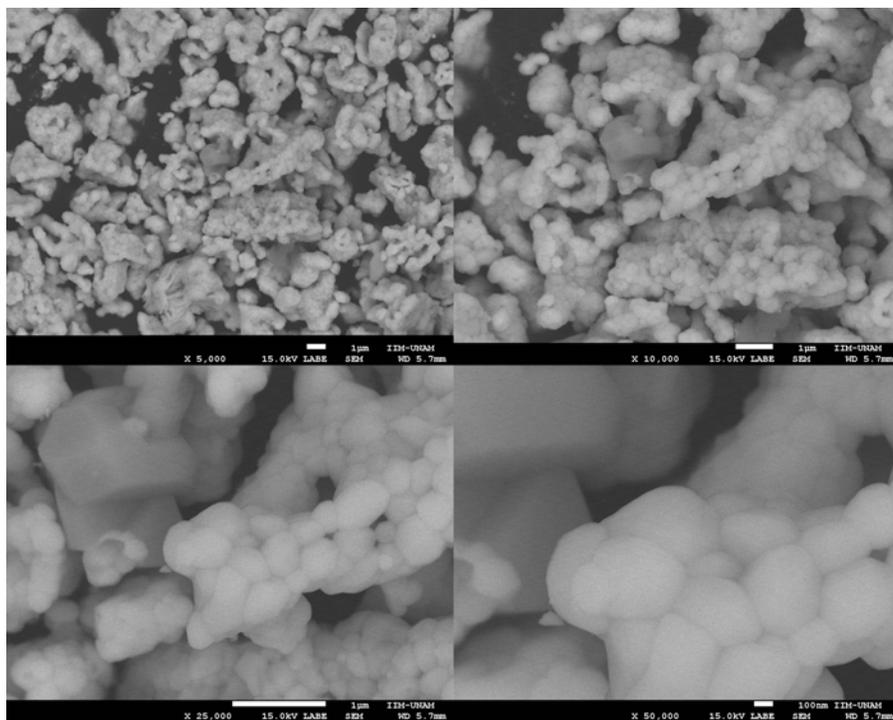


Figura B.2: Micrografías a diferentes aumentos de la muestra LaFeO_3 As01.

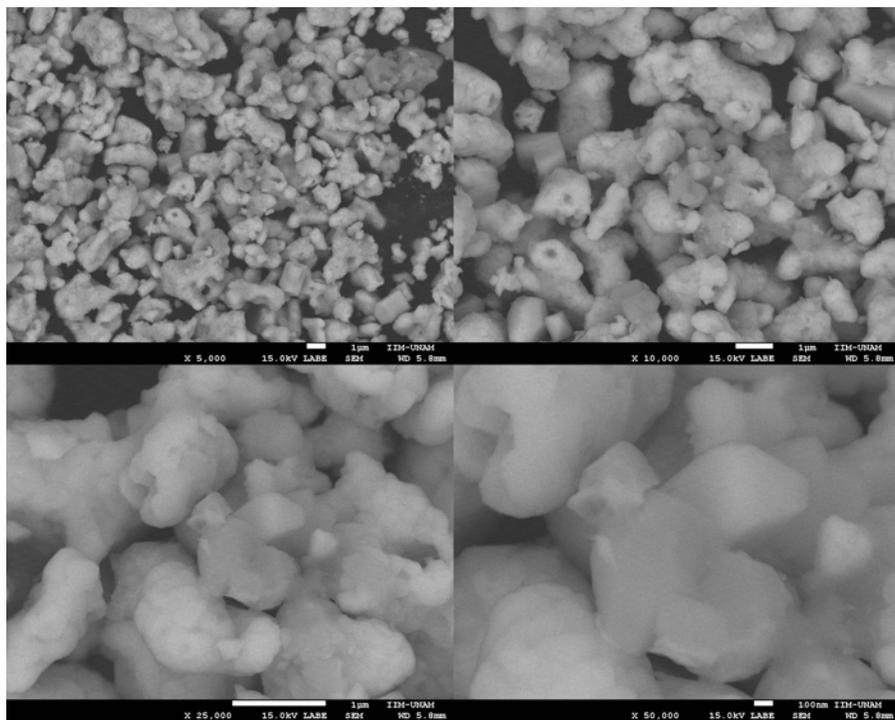


Figura B.3: Micrografías a diferentes aumentos de la muestra LaFeO₃ As_{0.5}.

B.2. XPS

En esta sección se presentan los análisis globales de XPS para las tres muestras. En cada una de las figuras se puede observar los picos debidos a cada átomo. No se encontró ningún elemento, exceptuando el carbono que aparece en todos los estudios debido a la técnica, que no se esperara previamente.

Se presentan también las tablas que contienen los análisis de deconvolución para cada uno de los orbitales presentes en la sección 3.2.3. Se empezará, al igual que en la sección de resultados, con el orbital del arsénico, lantano, hierro y oxígeno. Cabe recordar que los porcentajes marcados en cada tabla son respecto al orbital que se está analizando, es decir, no corresponden a porcentajes globales de las fases en las muestras.

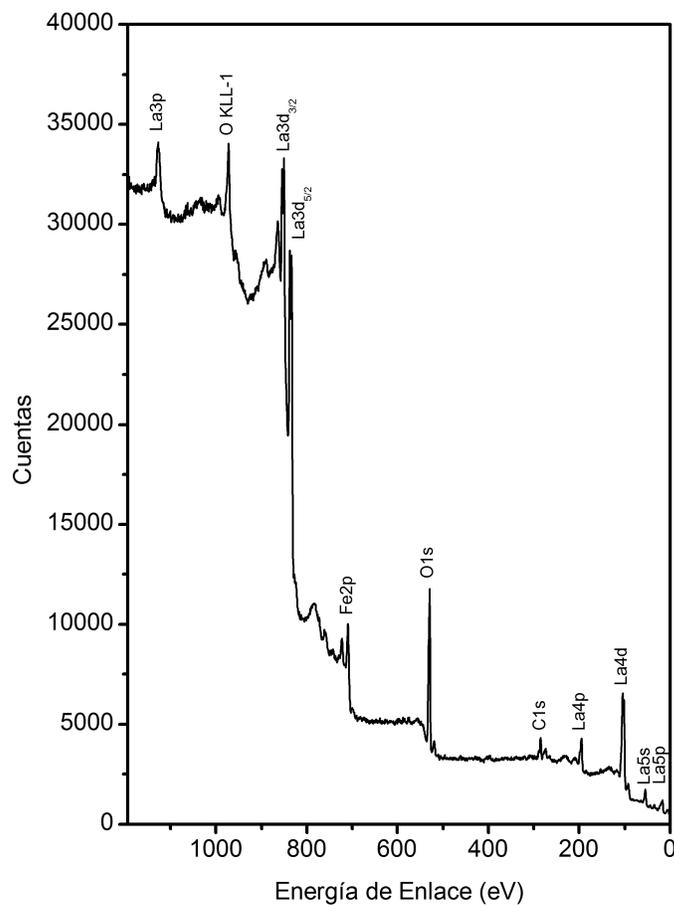


Figura B.4: XPS global de la muestra LaFeO_3 . Se señalan los picos principales de cada átomo.

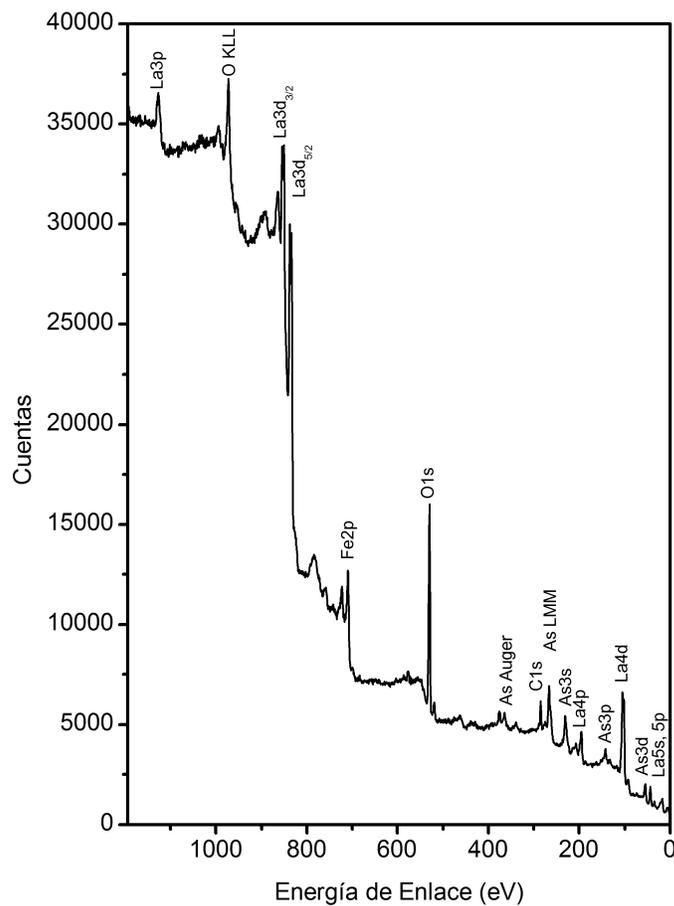


Figura B.5: XPS global de la muestra LaFeO_3 As01. Se señalan los picos principales de cada átomo.

Tabla B.1: Parámetros de deconvolución para XPS en la energía de enlace del orbital $\text{As}3d$, ver la figura 3.10.

Fase	BE (eV)	FWHM	%
LaFeO_3 As01			
LaFeO_3 ($\text{As}3d_{5/2}$)	44.04	2.22	23.1
LaFeO_3 ($\text{As}3d_{3/2}$)	43.13	2.28	65.8
Sat $\text{Fe}3p$	40.68	1.97	11.1
LaFeO_3 As05			
LaFeO_3	43.13	2.28	87.4
Sat $\text{Fe}3p$	39.99	1.97	12.6

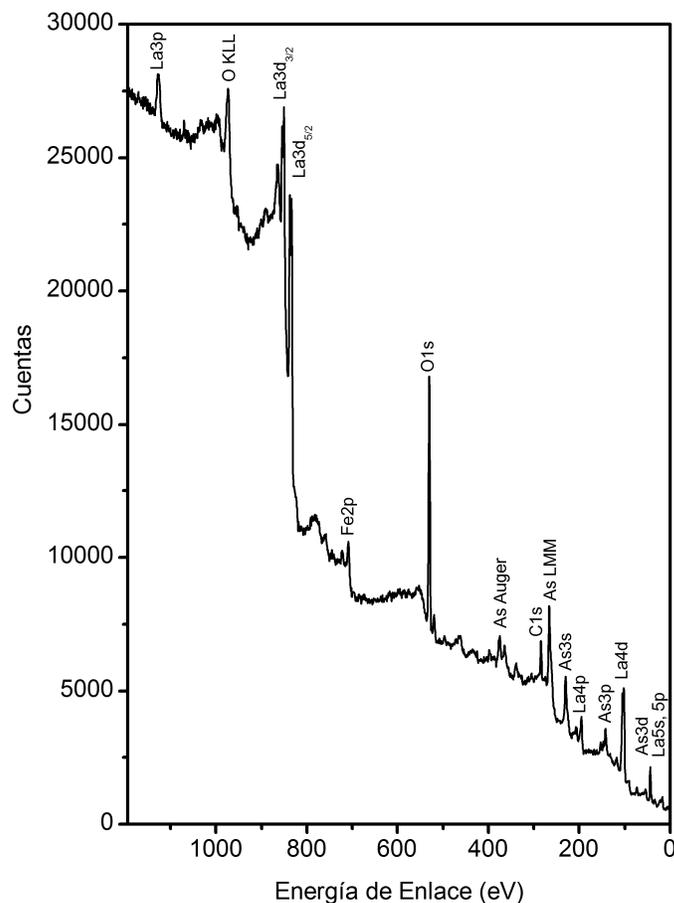


Figura B.6: XPS global de la muestra LaFeO_3 As05. Se señalan los picos principales de cada átomo.

Se muestra el espectro de XPS (figura B.7) y la tabla B.4 con el análisis de deconvolución para el óxido de lantano. El espectro corresponde al reactivo utilizado en la síntesis de todas las muestras. Se incluye aquí por si resulta necesario comparar lo que se obtiene para las muestras sustituidas con respecto al reactivo inicial.

Tabla B.2: Parámetros de deconvolución para XPS en la energía de enlace del orbital $La3d_{5/2}$, ver la figura 3.11.

Fase	BE (eV)	FWHM	%
LaFeO ₃			
LaFeO ₃	833.23	2.93	49.4
Sat LaFeO ₃	837.09	2.96	37.3
La ₂ O ₃	833.16	2.72	7.3
Sat La ₂ O ₃	837.40	2.47	6.0
LaFeO ₃ As01			
LaFeO ₃	833.23	2.99	52.4
Sat LaFeO ₃	836.97	3.12	42.0
La ₂ O ₃	833.16	2.72	3.0
Sat La ₂ O ₃	837.40	2.47	2.6
LaFeO ₃ As05			
LaFeO ₃	833.14	3.02	48.9
Sat LaFeO ₃	836.88	2.95	39.4
La ₂ O ₃	833.16	2.72	6.9
Sat La ₂ O ₃	837.40	2.47	4.9

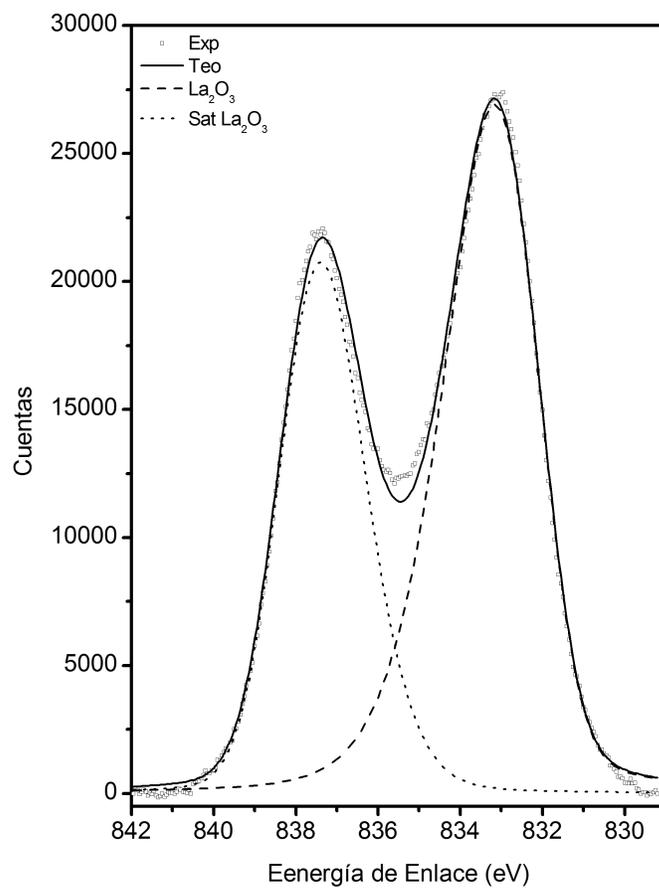


Figura B.7: XPS de la referencia La₂O₃. Se muestra el análisis de deconvolución.

Tabla B.3: Parámetros de deconvolución para XPS en la energía de enlace del orbital Fe2 $p_{1/2}$ y Fe2 $p_{3/2}$, ver la figura 3.13.

Fase	BE (eV)	FWHM	%
LaFeO ₃			
LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	709.21	4.05	41.7
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	715.40	6.57	15.6
LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	722.38	4.18	17.8
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	728.78	6.94	5.5
Fe ₂ O ₃ (2 $p_{3/2}$)	709.32	4.86	7.2
Sat Fe ₂ O ₃ (2 $p_{3/2}$)	717.88	5.48	2.8
Fe ₂ O ₃ (2 $p_{1/2}$)	722.64	4.93	6.3
Sat Fe ₂ O ₃ (2 $p_{1/2}$)	730.54	6.79	3.0
LaFeO ₃ As01			
LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	709.02	3.94	40.3
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	714.18	7.45	20.2
LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	722.33	5.08	23.6
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	729.82	9.47	7.9
Fe ₃ O ₄ (2 $p_{3/2}$)	709.02	4.80	2.3
Sat Fe ₂ O ₄ (2 $p_{3/2}$)	717.58	5.48	2.0
Fe ₂ O ₄ (2 $p_{1/2}$)	722.34	4.90	2.0
Sat Fe ₂ O ₄ (2 $p_{1/2}$)	730.24	4.90	1.8
LaFeO ₃ As05			
LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	709.02	3.94	27.3
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{3/2}$)	713.64	6.00	11.8
LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	722.33	5.08	15.5
Sat LaFeO ₃ (2 $p_{1/2}$)	728.35	5.64	5.0
Fe ₃ O ₄ (2 $p_{3/2}$)	709.02	4.80	9.4
Sat Fe ₂ O ₄ (2 $p_{3/2}$)	717.58	5.48	4.7
Fe ₂ O ₄ (2 $p_{1/2}$)	722.34	4.90	6.3
Sat Fe ₂ O ₄ (2 $p_{1/2}$)	730.24	4.90	2.6
Desconocida (2 $p_{3/2}$)	706.59	3.26	12.3
Desconocida (2 $p_{1/2}$)	718.77	3.30	5.2

Tabla B.4: Parámetros de deconvolución para XPS del La₂O₃ en la energía de enlace del orbital La3 $p_{5/2}$.

Fase	BE (eV)	FWHM	%
La ₂ O ₃	833.16	2.72	60.1
Sat La ₂ O ₃	837.40	2.47	39.9

Apéndice C

Artículo publicado en el JMCS: Product Prediction: Intermediates Formed During Rare Earth Reactions

A continuación se incluye el artículo que se publicó sobre algunos de los resultados de esta investigación.

Product Prediction: Intermediates Formed During Rare Earth Reactions

Rodrigo Castañeda,*^{1,2} Elizabeth Chavira,¹ and Oscar Peralta²

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México DF, México.

rodrigorho@yahoo.com; chavira@iim.unam.mx

² Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México DF, México. E-mail:

oscar@atmosfera.unam.mx

Received May 7th, 2013; Accepted October 8th, 2013.

Abstract. Thermal analyses, X-ray diffraction (XRD), and HR-XRD (High Resolution XRD) were used to identify thermal behavior products in a family of solid-state reactions involving rare earth (REE) reagents. REE were sorted in light and heavy groups. The general reactions under study were: $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ and $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$, REE= La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb. Based on the experimental results, it is possible to predict the different compounds of REE products in a series of reactions analyzing only three of the reactions, two for light REE and one for heavy REE.

Key words: Rare-earth, XRD, TG-DSC, solid-state reaction, thermal stability

Resumen. Se realizaron análisis térmicos, difracción de rayos X (DRX) y DRX-AR (DRX de Alta Resolución) para identificar el comportamiento térmico de los productos de reacciones en estado sólido con tierras raras. Las tierras raras se agruparon en ligeras y pesadas. Las reacciones que se estudiaron fueron: $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ y $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$, REE= La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, y Yb. Basándonos en los resultados de este procedimiento experimental, se pueden predecir los diferentes compuestos en una familia de reacciones analizando solo tres de las reacciones, dos para los REE ligeros y una para los REE pesados.

Palabras clave: Tierra rara, DRX, TG-DSC, reacción en estado sólido, estabilidad térmica.

Introduction

Rare earth orthoferrites, REEFeO_3 present interesting properties when iron is substituted [1, 2] with another transition metal. For example, a partial Fe substitution with Mn in the yttrium orthoferrite, $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, changes its magnetic behavior dramatically [1]. The substitution induces a spin-reorientation transition from the low-temperature antiferromagnetic state to a high-temperature weak ferromagnetic state. As far as we know, there are no studies around the substitution of arsenic in rare earth orthoferrites. Trivalent arsenic (As^{3+}), in an octahedral site, is the same size as Mn^{3+} , roughly 72 pm. It is interesting to research that cation substitution.

There is a lack of literature on the formation of rare earth orthoferrites. One of the few available reference found was that of Parida. Parida *et al.* [3] studied the thermodynamic properties of LaFeO_3 and determined its enthalpy increments and standard molar Gibbs energy of formation; but the thermal stability and reactions expected phases that precede the main product remain unknown.

On our study, rare earth elements were separated into two groups sorted by molecular weight using the classification by Barret and Dhesi [4]: a) light rare earth, from lanthanum to samarium, and b) heavy rare earth, from gadolinium to lutetium. Within each group, the chemical properties of the elements are very similar. The advantage of studying the REE as light and heavy is that the chemical behavior of each group is expected to be the same. The reactions selected were $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ and $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$. The reagents used were: La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Gd_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , and the corresponding oxides of Nd, Sm, Dy, Ho, Er, and Yb (REE_2O_3).

Only La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, and Gd_2O_3 were treated to guarantee their chemical form, all the other rare earth reagents were used as were stored, some of the reagents were in hydroxide form.

Thermal analyses (thermogravimetric analysis, TG, and differential scanning calorimetry, DSC) were used to determine the thermal stability of the compounds and temperatures at which thermal events occur. To understand the reactions process, three reactions, that are representative of the light and heavy REE groups, were fully studied to determine the intermediate products at selected temperatures; two with light REE, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, and $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, and one with a heavy REE, $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Light REE oxides can absorb water easily and transform to hydroxides, which is why the analysis contemplate both forms. Temperatures between thermal events were chosen for each of the three reactions to determine their behavior at each temperature. Using the first derivative of the DSC (Fig. 1 and 2) the thermal events between 25 to 700 °C can be determine, in the middle of two thermal events a temperature was chosen. At the selected temperatures, a sample of reactants was heated and then cooled gradually (C) inside the furnace and quenched in ice (Q) in a platinum pan. Cooling gradually allows the reactions to form stable compounds. Quenching in ice permits the identification of metastable compounds. X-ray diffraction (XRD) was used to identify reagents, products, and intermediate products between thermal events for the reactions with La_2O_3 and Gd_2O_3 , while HR-XRD (High Resolution X-Ray Diffraction) was performed for the $\text{La}(\text{OH})_3$ reaction. The use of HR-XRD allowed to identify the intermediate products clearly.

The reactions $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ and $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ were selected to study the substitution of arsenic in the

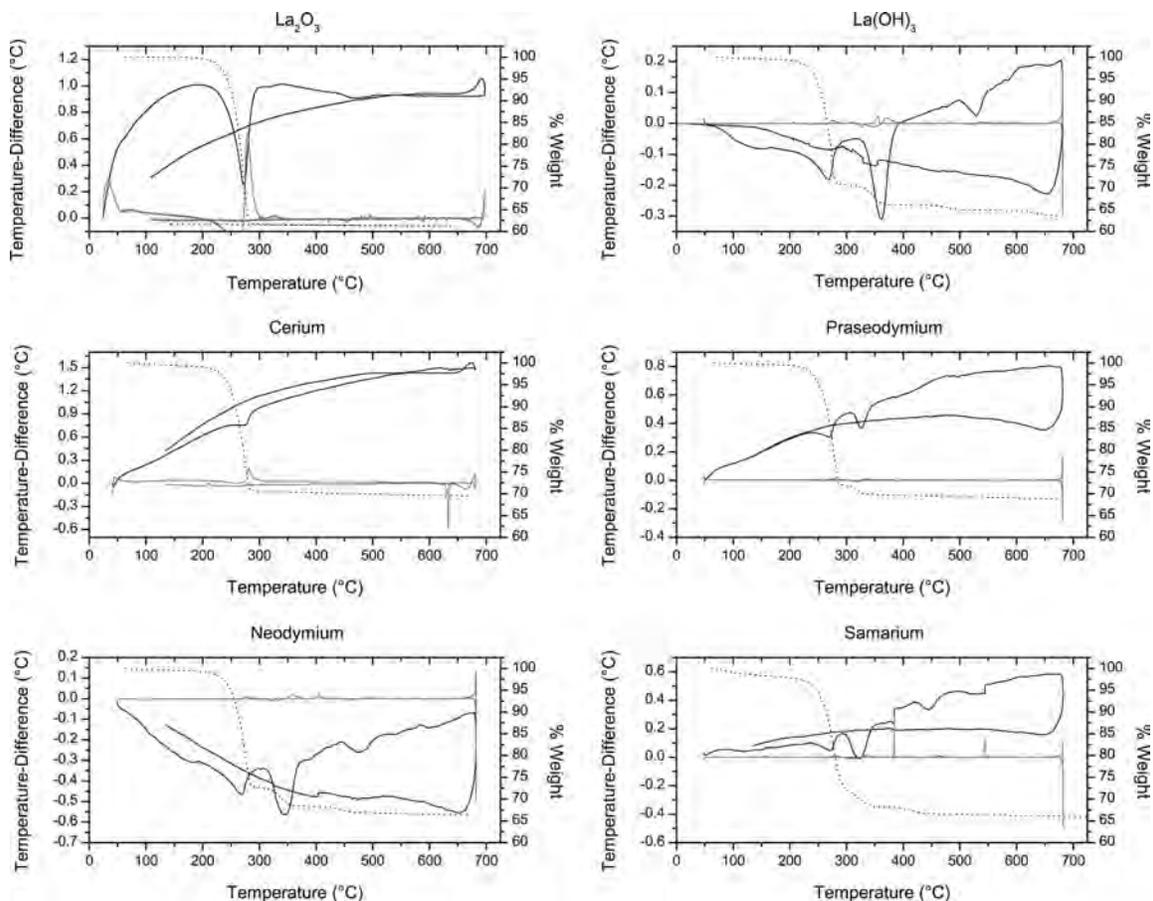


Fig. 1. TG and DSC analyses for La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Ce, Pr, Nd, and Sm reactions. TG (dotted line), DSC (solid black), and DSC first derivative (solid gray).

iron site of orthoferrites. The thermal characterization was necessary to understand step by step the reaction process. After analyzing the TG and DSC curves it was decided to do the identification of phases between thermal events because of the similarities in the thermal (TG and DSC) behavior of all the reactions.

Results and Discussion

The investigation consisted of two main procedures: the thermal characterization of the reactions and the identification of phases in the reactions. For the thermal characterization of the reactions, TG and DSC were selected. The thermal analyses for each of the eleven reactions between 25 and 700 °C were done. The second procedure consisted of the identification of phases formed at different temperatures in a range from 25 to 700 °C for the reactions with La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, and Gd_2O_3 using two cooling methods; gradually cooled (C) in air until ambient temperature was reached and quenched in ice (Q) at about 1 °C.

Thermal characterization

TG and DSC analyses are compared in Figs. 1 and 2, TG (dotted line), DSC (solid black) and the first derivative of DSC

(solid gray). There was weight loss between 28% for the reaction with Er, and 37% for $\text{La}(\text{OH})_3$. The weight loss took place with two distinct patterns. The first pattern had one slope, for the reactions with La_2O_3 , Ce, Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er, and Yb, that started approximately at 190 °C and ended around 270 °C. The second pattern had two slopes for reactions with $\text{La}(\text{OH})_3$, Pr, Nd, and Sm; the first slope behaved similarly to the one in the first pattern with same start and end temperatures. The second slope started approximately at 270 °C and ended at 350 °C. There was a clear relation between the reactions with the same behavior.

Neumann *et al.* [5] studied the decomposition of pure $\text{La}(\text{OH})_3$ where TG presented two slopes, similar to the present case. They found for pure $\text{La}(\text{OH})_3$ that the total weight loss was 15% and the first slope started at 320 °C and ended at 400 °C. The second slope started at 400 °C and ended at 550 °C. The reported reactions for the decomposition of pure $\text{La}(\text{OH})_3$ are: $2\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{LaOOH} + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. The decomposition of pure $\text{La}(\text{OH})_3$ shed light in the possible intermediates that could be found. In the case of our reaction, $2\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$, the weight loss was 37% and the first slope started at 190 °C. There is a shift in temperature, comparing the decomposition of pure $\text{La}(\text{OH})_3$ with our reaction with $\text{La}(\text{OH})_3$, caused by the

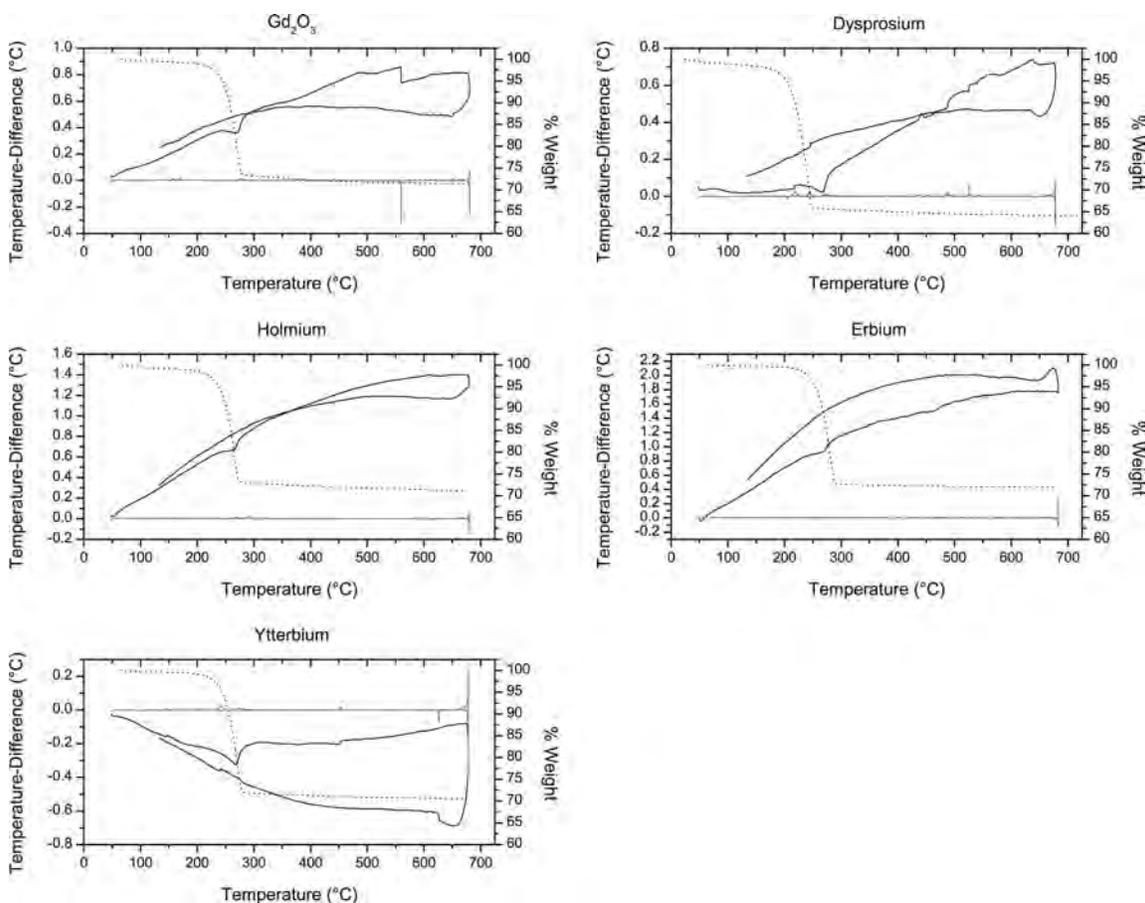


Fig. 2. TG and DSC analysis for Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er and Yb reactions. TG (dotted line), DSC (solid black), and DSC first derivative (solid gray).

mixture of compounds and the presence of As_2O_3 . The weight loss posed a more sophisticated process to explain.

Weight loss cannot be superficial water; all reagents were dried at 120 °C for 24 h prior synthesis. A theoretical analysis of the maximum amount of water that these reactions could lose if the REE reagent was $RE(OH)_3$ was done. The loss weight due to water would be between 12% for reaction with yttrium hydroxide and 14% for reaction with lanthanum hydroxide. Table 1 portrays the theoretical weight loss of the reactions assuming all rare earth reagents were in their hydroxide form. Other factors for the loss weight are the reagents in question: Fe_2O_3 has a melting point of 1565 °C [6], while REE oxides have a melting point between 2230 °C for Ce_2O_3 to 2435 °C

for Yb_2O_3 [7]. The melting points of As_2O_3 polymorphs are 272 – 315 °C for arsenolite [8, 9, 10, and 11], 193 – 314 °C [9, 10, and 12] for claudetite, and the boiling point for both compounds are 460 °C [9]. The weight loss was because the As_2O_3 , which represented between 26% for the reaction with Yb_2O_3 and 36% for the reaction with $La(OH)_3$, evaporated. The evaporation of arsenic oxide was complete, the weight loss was higher for every reaction that the As_2O_3 could be accounted for.

The reactions with La_2O_3 , Ce, Gd_2O_3 , Dy, Ho, Er, and Yb had two principal thermal events, while for the reactions with $La(OH)_3$, Pr, Nd, and Sm there are three main thermal events. Comparing the thermal analyses (TG and DSC) of light REE with La_2O_3 and $La(OH)_3$, indicated that each different com-

Table 1. Maximum theoretical weight loss in the reactions if all the rare earth reagents were in hydroxide form and the experimental weight loss presented in the reactions.

Compound	Theo. weightloss (%)	Exp. weightloss (%)	Compound	Theo. weightloss (%)	Exp. weightloss (%)
$La(OH)_3$	14.2	39	$Gd(OH)_3$	13.0	29
$Ce(OH)_3$	14.1	31	$Dy(OH)_3$	12.6	36
$Pr(OH)_3$	14.1	31	$Ho(OH)_3$	12.5	29
$Nd(OH)_3$	13.8	34	$Er(OH)_3$	12.4	28
$Sm(OH)_3$	13.4	34	$Yb(OH)_3$	12.0	30

Table 2. Compounds present at different temperatures cooled with two methods, gradually (C) and by quenching (Q), for La₂O₃, La(OH)₃, and Gd₂O₃ reactions.

La ₂ O ₃		La(OH) ₃		Gd ₂ O ₃	
<i>Gradual</i>	<i>Quench</i>	<i>Gradual</i>	<i>Quench</i>	<i>Gradual</i>	<i>Quench</i>
	175 °C		200 °C		150 °C
	La ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃		La(OH) ₃ , As ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃		Gd ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃
	308 °C		310 °C		345 °C
	La ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃		La(OH) ₃ , α-Fe ₂ O ₃ , LaOOH		Gd ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃
	380 °C		440 °C		510 °C
	La ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃		α-Fe ₂ O ₃ , LaOOH, Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (H ₂ O) ₈		Gd ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃
	575 °C		600 °C		590, 630 and 666 °C
	La ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃		α-Fe ₂ O ₃ , La(OH) ₃ , LaOOH		Gd ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃

Metastable phases in **bold** and stable phases in plain font.

pound found for these reactions ought to be the same for all other light REE reactions, and all the compounds found in the Gd₂O₃ reaction must be the same for the heavy REE reactions. The temperature of the formation of each compound changes from reaction to reaction, but that temperature can be obtained using the DSC analysis.

The final product LnFeO₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er and Yb) was analyzed by XRD, indicating that all structures were orthorhombic with a space group *Pnma*, No. 62. As the compositions were isostructural, the changes of the compounds found should be similar in light and in heavy REE reactions.

Identification of phases

The reactions with La(OH)₃, La₂O₃ and Gd₂O₃ were further studied to find the compounds synthesized for each reaction between thermal events. A set of temperatures were selected for each of these three reactions between thermal events. The following temperatures were chosen for La₂O₃ (175, 308, 380, and 575 °C); for La(OH)₃ (200, 310, 440, and 600 °C), and for Gd₂O₃ (150, 345, 510, 590, 630, and 666 °C) in order to study the phases present in the reactions. The temperatures were selected using the first derivative of the DSC; the first step was identifying the pikes, temperatures at which a thermal event occurs, and the second step was selecting a temperature between two pikes, between thermal events.

About 0.2 g of each reactive reagents were heated at every temperature and then cooled by two methods, gradually cooling (C) and quenching in ice (Q). The cooled samples were studied by XRD, for La₂O₃ and Gd₂O₃ reaction, and by HRXRD, for the reaction with La(OH)₃, at room temperature. All the phases found by Q and C for the La₂O₃, La(OH)₃, and Gd₂O₃ reactions are shown in Table 2. Also, the nine HR-XRD diffractograms for La(OH)₃ reaction are presented in Fig. 3, the main peaks for each of the six phases found are labeled.

The reaction with La₂O₃ and Gd₂O₃ showed, as was presented earlier, the evaporation of arsenic oxide, As₂O₃, as the principal thermal event. Only three compounds were found in those reactions in the whole range of temperature. In the La(OH)₃ reaction, however, six different compounds were found between 25-700 °C. The addition of OH⁻ radicals, with La(OH)₃, changed the reaction because those groups tend to easily react with the surrounding atoms. We deduce that the hydroxyl group was capable of stabilizing the arsenide oxide; while with La₂O₃ and Gd₂O₃ the arsenic oxide evaporated, in the reaction with La(OH)₃, As₂O₃ reacted and formed parasymplectite (Fe₃(AsO₄)₂·8(H₂O)).

The state of the reagent's rare earth compound, REE₂O₃ or REE(OH)₃ REE= La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb, for the other eight reactions, can be identified comparing the TG curves (Figs. 1 and 2) to the thermal analyses of La₂O₃, La(OH)₃, and Gd₂O₃ reactions. The following compounds were in oxide form, REE₂O₃: cerium, dysprosium, holmium, erbium, and ytterbium. These compounds were found to have lost weight in one stage, as in La₂O₃ and Gd₂O₃ reactions. The hydroxides, REE(OH)₃ were praseodymium, neodymium, and samarium. All these compounds had a two-stage weight loss, as in the reaction with La(OH)₃.

Knowing the conditions at which a compound is going to be synthesized could be of great service to other researchers. For example, Hosono *et al.* [13] aimed at obtaining a superconductor thin film using a pulsed laser deposition technique. The temperature of the substrate was set to 600 and 800 °C, at these temperatures their search was for nought, had the present paper been available, it would have shed light into the fact that at 600 and 800 °C the stable products are a mixture of compounds (La₂O₃, LaOF, LaAs, LaFeO₃, FeAs and Fe₂As) [13], and that the product they looked for was hardly going to be synthesized under such conditions.

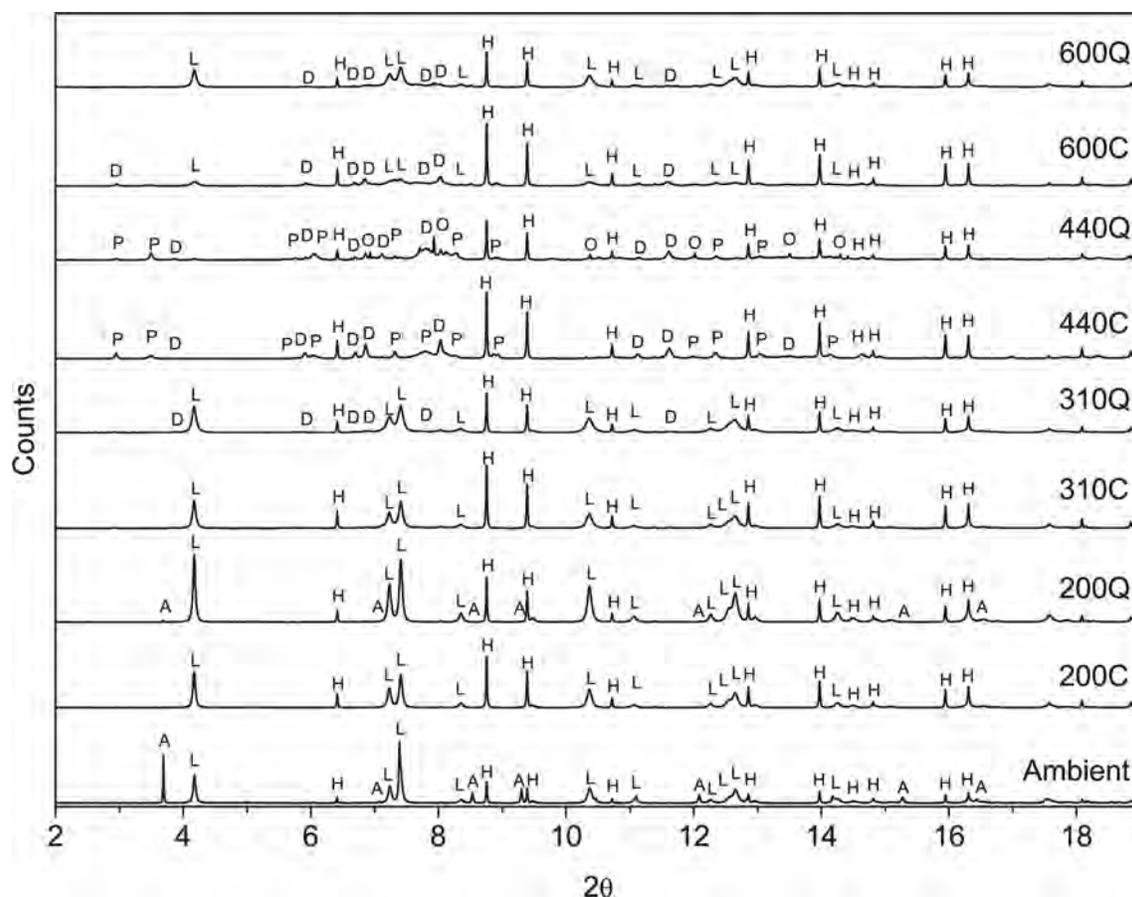


Fig. 3. HR-XRD for the $\text{La}(\text{OH})_3$ reaction at the selected temperatures using the two cooling methods, Q and C. The letters correspond to H: Fe_2O_3 (PDF 00-033-0664), L: $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF 00-036-1481), A: As_2O_3 (00-036-1490), D: LaOOH (PDF 00-013-0436), P: $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ (PDF 01-075-1187), and O: La_2O_3 (PDF 00-005-0602).

To conclude, the system of implementation put forward here is simple and can be used to predict what compounds can be expected with different reagents in the same family, especially in rare earth reactions, at different temperatures between thermal events. The mixture of compounds and phases can be obtained using the same reaction path, stoichiometry, and heat temperature associated to a TG and DSC analysis. The reactions $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ are straight forward when the rare earth reagent is in oxide form, the main event is the evaporation of arsenic oxide. When the reagent is in hydroxide form, $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$, the reaction is complex. Six products were found in the $\text{La}(\text{OH})_3$ reaction, including parasymplesite. It is important to predict what phases are going to be formed in a series of reactions, rare earth reactions in this case, to optimize time and resources.

Experimental

The thermal characterization of the reactions, $\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow$ and $2\text{REE}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REEFeO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ REE= La, Ce,

Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb, was done by TG and DSC (Figs. 1 and 2). Reagents, except La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, and Gd_2O_3 , were used without modification to their storage conditions. To ensure the presence of lanthanum oxide and gadolinium oxide, the compounds were dehydrated in a furnace at 1000°C for 12 h in air and corroborated by XRD. Superficial water was eliminated heating all the reagents at 120°C for 24 h in air. REE, Fe_2O_3 , and As_2O_3 poly-crystals (purities above 99.9%) were mixed in an agate mortar and pestle until the mixture became homogeneous. The main product was identified using XRD (not presented in this paper).

The second procedure consisted on the identification of phases formed from 25°C to 700°C for the following reactions: a) $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$, b) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$, and c) $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$. To identify the changes in phases, the DSC was examined to determine temperatures between thermal events. A mixture of the reagents, about 0.2 g, was heated at these temperatures for 20 minutes in a platinum pan and then cooled down by two methods: i) by quenching (Q) in ice and ii) by gradually cooling (C) in air inside the furnace. These procedures allowed the identification of stable and metastable phases. Cooling by quenching allowed us to identify metastable phases because that phase gets trapped at

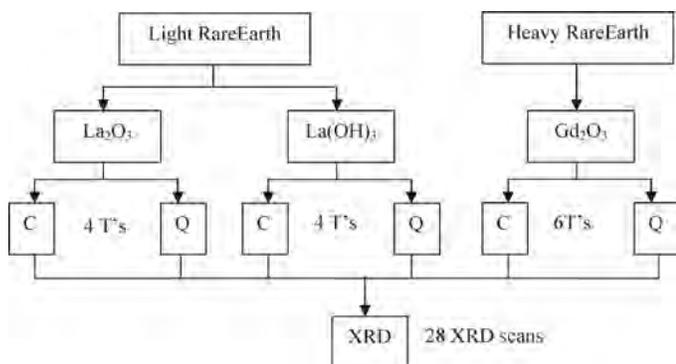
that temperature, gradually cooling allows the phase to rearrange and return to a stable phase. The resulting phases were characterized using XRD for the reactions with La_2O_3 and Gd_2O_3 and HR-XRD for the $\text{La}(\text{OH})_3$ reaction, Fig. 3 shows the HR-XRD for the reaction with lanthanum hydroxide. Scheme 1 illustrates the process.

Characterization techniques

TG and DSC measurements were performed in a TA Instruments SDT Q600 at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and 60 mL min^{-1} flow rate of air with sample weight between 3.5 and 3.9 mg in alumina open crucible. The thermal program was 25-700-25 $^\circ\text{C}$.

The samples were characterized at room temperature in air by XRD on a Bruker D-8 diffractometer coupled to a copper X-ray anode tube and a graphite diffracted beam monochromator (Cu-K_α ; $\lambda = 1.54\text{ \AA}$). The diffractograms were measured from 10° to 75° (2θ) with a 0.016° (2θ) step scanning.

For the reactions with $\text{La}(\text{OH})_3$, HR-XRD was used. The measurement was done at Argonne National Laboratory in Beamline 11-BM. The wavelength used was 0.412239 \AA and the scan was measured from 0 to $30^\circ 2\theta$ with a step size of $0.003^\circ 2\theta$. The photon source is obtained with a bending magnet (BM) with a critical energy of 19.5 keV that delivers around 5×10^{11} phs/s @ 30 keV, and a monochromator of Si(111).



Scheme 1. Flux diagram for the identification of phases. Two branches, one for light REE (La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$) and the other for heavy REE (Gd_2O_3).

Detection was done with 12 independent analyzers with a $2^\circ 2\theta$ separation. The analyzer consisted on Si(111) crystals and LaCl_3 scintillation detectors.

Acknowledgements

We thank Pedro Bosch for his help, Esteban Fregoso-Israel for the thermal analysis, Leticia Baños and Adriana Tejada for the XRD discussion and analysis. Matthew Suchomel for the HR-XRD and for his valuable help. Aidee Vega-Rodriguez, Luis Islas, Gisella Giordani and Rafael Ibarra for reviewing this work. Thanks to Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) for the funding (project 80380). And lastly, thanks to the Programa de Posgrado en Ciencias Químicas (UNAM) for its support.

References

- Sundarayya, Y.; Mandal, P.; A. Sundaresan; C.N.R. Rao. *Phys. Condens. Matter.* **2011**, *23*, 436001.
- Acharya, S.; Chakrabarti, P.K. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1234-1237.
- Parida, S. C.; Singh, Z.; Dash, S., Prasal, R.; Venugopal, V. *J. All. Comp.* **1998**, *280*, 94-98.
- Cotton, S.E.; Dhesi, S.S. *The structure of rare-earth metal surfaces*, London Imperial College, **2001**.
- Neumann, A.; Walter, D. *Thermochim. Acta.* **2006**, *445*, 200-204.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **1999**.
- Dean, J.A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th edition, McGraw-Hill, Inc., **1999**.
- Knacke, I.; Barin, O. *Thermochemical properties of inorganic substances*, 15th edition, Springer, **1973**.
- Barin, A. *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1989**.
- Wells, F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition, Clarendon press, Oxford, **1984**.
- Rushton, E. R.; Daniels, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 384.
- Weast, R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Ohio, **1970**.
- Hiramatsu, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *Physica C.* **2009**, *469*, 657-666.

Apéndice D

Congresos

La investigación se presentó en cuatro congresos en el periodo que duró el Programa de Doctorado. A continuación se enlistan:

- XIX International Materials Research Congress, presentación oral. Celebrado en Cancún, México del 15-19 de Agosto de 2010.

- QuimiUNAM 2010, presentación en modalidad cartel. Celebrado en Ciudad Universitaria, México del 24-26 de Noviembre de 2010.

- XX International Materials Research Congress, presentación en modalidad cartel. Celebrado en Cancún, México del 14-19 de Agosto de 2011.

- QuimiUNAM 2011, presentación en modalidad cartel. Celebrado en Ciudad Universitaria, México del 16-18 de Noviembre de 2011.

Bibliografía

- [1] Sundarayya, Y., Mandal, P., Sendaresan, A., *et al.* (2011). *J. Phys.: Condens. Matter*, 23, 436001.
- [2] Suzuki, M. and Susuki, S. (2009). *Lecture note on solid state physics: Superexchange interaction*. New York: State University of New York.
- [3] Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.*, A32, 751.
- [4] Cotton, S. E., Dhesi, S. S. (2001). *The structure of rare-earth metal surfaces*. London: London Imperial College.
- [5] Doi, Y., Hinatsu, Y. (1999). *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, 4813.
- [6] Beiranvand, A., Mehdipour, M., Amighian, J., *et al.* (2013). *Life Sci.* 10(5s), 155.
- [7] Bhargava, S. C. (1985). *Hyperfine Interact.* 24-26, 435-460.
- [8] White, R. L. (1969). *J. Appl. Phys.*, 40, 1061.
- [9] Rajendran, M., Bhattacharya, A.K. (2006). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 3675-3679.
- [10] Tsymbal, L. T., Bazaliy, Y. B., Derkachenko, V. N., *et al.* (2007). *J. Appl. Phys.*, 101, 123919.
- [11] Polyakov, V. P., Bystrov, M. V., Seliber, G. K. (1969). *Sov. Phys-Sol. State*, 11, 1147.
- [12] Bouziane, K., Yashiro, S., *et al.* (2005). *J. Appl. Phys.*, 97, 10A504.
- [13] Nagata, Y., Yashiro, S., *et al.* (2001). *J. Magn. Magn. Mater.*, 237, 250-260.
- [14] Nagata, Y., Ohta, K. (1978). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 44, 4.
- [15] Bowles, J., Jackson, M., Banerjee, S.K. (Spring 2010). *The IRM Quaterly*, 20, 1, 1.
- [16] Jackson, M., Moskowitz, B., Bowles, J. (Winter 2011). *The IRM Quaterly* 20, 4, 1.

- [17] Jahn, H. A. and Teller, E. (1937). *Proc. R. Soc. Lond. A.* 161, 220-235.
- [18] West, A. R. (1988). *Basic solid state chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- [19] Jaeger, R. C. (2002). *Film Deposition. Introduction to Microelectronic Fabrication*. (2nd ed.). Upper Saddle River: Prentice Hall.
- [20] Masahiro, Y. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology*. New York: Noyes Publications.
- [21] Brinker, C. J., Scherer, G.W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- [22] Ropp, R. C. (2003). *Solid State Chemistry*. New Jersey: Elsevier.
- [23] Barin, A. (1989). *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH.
- [24] Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- [25] Dean, J. A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed. London: McGraw-Hill, Inc.
- [26] Brown, M. E. (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Amsterdam: Elsevier.
- [27] Sarge, S. M. (2000). *E. Thermochemica*, 347, 9.
- [28] Jenkins, R. Snyder, R. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: Wiley-Interscience.
- [29] *Advanced Photon Source - Beamline 11-MB: High Resolution Powder Diffraction*. Recuperado el 22/01/14, de <http://11bm.xray.aps.anl.gov/>
- [30] Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65.
- [31] Young, R. A., et al. (1995). *J. Appl. Crystallogr.*, 28, 366.
- [32] von Dreele, R. B., Larson, A. C. (1988). *LANSCE Newsletter No 4*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, E. U. A.
- [33] Kim, Y. I., Izum, F. (1994). *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Edition*, 102, 404.

- [34] Baerlocher, Ch. (1984). *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference*, Butterworth Scientific.
- [35] Rodríguez-Carbajal, J. (1993). *Physica B*, 192, 55.
- [36] Página web oficial de FullProf Suite. Recuperado el 25/11/13, de <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [37] Castillo, P. *Apuntes de Microscopía Electrónica*. Recuperado el 22/01/14, de <http://microscopiaelectronicauami/apuntes>
- [38] Kaufmann, E. N. (2003). *Characterization of Materials*. New Jersey: Wiley-Interscience.
- [39] Goldstein, J. I. (1984). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. N.Y.: Plenum Press.
- [40] Fleger, S., Heckman, J. (1993). *Scanning and transmission electron microscopy. An Introduction*. New York: W. H. Freeman & Co.
- [41] *Quantum Design: PPMS Brochure*. Recuperado el 22/01/14, de <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [42] *Quantum Design: VSM Brochure*. Recuperado el 22/01/14, de <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>
- [43] Watts, J. F., Wolstenhome, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- [44] *Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces*. Recuperado el 27/01/14, de http://iramis.cea.fr/spcsi/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php
- [45] *Spectral Data Processor (32-bit)* [programa de computadora]. Versión 4.1. California, U.S.A.: XPS International, LLC; 2004.
- [46] Scofield, J. H. (1976). *J. Electron Spectrosc.*, 8, 129-137.
- [47] Neumann, A., Walter, D. (2006). *Thermochim. Acta*, 445, 200.
- [48] Knacke, I., Barin, O. (1973). *Thermochemical properties of inorganic substances*. 15th ed. New York: Springer.

- [49] Wells, F.(1984). *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition, Oxford: Clarendon press.
- [50] Rushton, E. R., Daniels, F. (1926). *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 384.
- [51] Weast, R. C. (1970). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ohio: The Chemical Rubber Co.
- [52] Goto, Y., Kitamura, T., Takada, T., Kachi, S. (1960). *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, 7, 227-231.
- [53] Ito, T., Minato, H., Sakurai, K. (1954). *Proc. Japan Acad.*, 30, 318-324.
- [54] Cesbron, F., Sichere, M. C., Vachey, H. (1977). *Bull. Mineral.*, 100, 310-314.
- [55] Hiramatsu, H., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H. (2009). *Physica C*, 469, 657.
- [56] *CrystalDiffract* [programa de computadora]. Versión 2.3.6. Oxfordshire, UK: CrystalMaker Software Ltd.;2011.
- [57] Bahl, M. K., Woodall, R. O., Watson, R. L., Irgolic, K. J. (1976). *J. Chem. Phys.* 64, 1210.
- [58] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1st ed. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation.
- [59] Dale, A. J. (1976). *Phosphorus*. 6, 81.
- [60] Howng, W. Y., Thorn, R. J. (1980). *Phys. Solids*. 41, 75.
- [61] Bukhari, S. M., Giorgi, J. B. (2011). *Solid State Ionics*. 194, 33.
- [62] Binder, H. (1973). *Z. Naturforsch. B*. 28, 256.
- [63] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. Recuperado el 1/06/14, de <http://http://srdata.nist.gov/xps/>
- [64] Tejuca, L. G., Fierro, J. L. G. (1989). *Termochimica Acta*. 147, 361.
- [65] Anderson, J. A., Fierro J. L. G. (1994). *J. Solid State Chem.* 108, 305.
- [66] Gunasekaran, N., Rajadurai, S., Carberry, J. J., *et al.* (1994). *Solid State Ionics*. 73, 289.

- [67] Vásquez, R .P. (1992). *Surf. Sci. Spectra.* 1, 129.
- [68] Vásquez, R .P. (1992). *Surf. Sci. Spectra.* 1, 361.
- [69] Lu, C. J., Kuang, A. X., Huang, G. Y. (1996). *J. Appl. Phys.* 80, 202.
- [70] *IRM - Rock Magnetic Bestiary*. Recuperado el 17/05/12, de <http://www.irm.umn.edu/bestiary2/material.php>
- [71] Zdujic, M., Jovalekić, Č., Karanović, Lj., *et al.* (1998). *Mater. Sci. Eng.*, A245, 109-117.
- [72] Jiang, J., Zhou, Y. X., Mørup, S., Koch, C. B. (1996). *Nanostruct. Mater.*, 7, 401-410.
- [73] Zaka, U., Shahid, A., Shahzad, N. (2013). *J. Alloys Compd.*, 555, 263-267.
- [74] Idrees, M., Nadeem, M., Atif, M., *et al.* (2011). *Acta. Mater.*, 59, 1338-1345.