



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**“Estudio de los modos vibracionales activos en Raman de  
las perovskitas  $\text{YFeO}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$  en función de la  
temperatura”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F I S I C O  
P R E S E N T A:**

**ENRIQUE LEDESMA QUINTANA**



**DIRECTOR DE TESIS:**

**Roberto Ysacc Sato Berrú  
Ciudad Universitaria, Cd.Mx**

**2018**



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.

# DEDICATORIA

*A mi Padre Celestial, esa energía infinita de amor, creación y vida. Es él por quién soy y por quien existo. Gracias por permitirme ser parte de tu universo, ser parte de tu energía.*

*A toda mi familia, principalmente a mi madre, mis dos hermanas y mis sobrinos, quienes son el centro de mi existencia. Y en especial, a mi papá, quien se fue muy pronto en mi vida. Gracias amada familia por su apoyo incondicional, pero sobre todo, su comprensión.*

*Para Mónica Guadalupe Jiménez Pardo, una persona importante para mí.*

# AGRADECIMIENTO

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México. Gracias al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), antes Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), por permitirme usar sus equipos e instalaciones. Gracias a la Facultad de Ciencias y a la Escuela Nacional Preparatoria número 6 “Antonio Caso” por permitirme concluir mis metas.

Este trabajo no hubiera sido concluido sin el apoyo absoluto y total del doctor Roberto Ysacc Sato Berrú, quien es el director de esta tesis. Gracias Roberto por todo tu apoyo con los equipos y materiales, pero agradezco sobre todo tu paciencia y tu comprensión.

Doy gracias a las siguientes personas quienes influyeron y fueron parte de este trabajo; en primer lugar a mis sinodales: el doctor Juan Carlos Cheang Wong, el doctor Óscar Genaro de Lucio Morales, el doctor José Ocotlán Flores Flores y el M. en C. José Luis Pérez Mazariego; también a la doctora América Rosalba Vázquez Olmos, la doctora Ana Leticia Fernández Osorio y la M. en C. Adriana Tejeda Cruz.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias: Muchas gracias por darme mucho de lo que ustedes son; ahora, su formación es parte de mi forma de pensar. Quiero dar gracias también a todos mis amigos y compañeros de la Facultad de Ciencias.

Finalmente, quiero mencionar a una persona muy importante quien hizo que prácticamente despertara en mí una necesidad de conocer más sobre el universo: Carl Sagan. Gracias por hacerme ver y comprender este gran universo por primera vez en mi vida.

# ÍNDICE

DEDICATORIA .....	- 2 -
AGRADECIMIENTO .....	- 3 -
ÍNDICE .....	- 4 -
RESUMEN .....	- 6 -
OBJETIVO GENERAL .....	- 7 -
OBJETIVO PARTICULAR .....	- 7 -
INTRODUCCIÓN .....	- 8 -
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS .....	- 10 -
CAPÍTULO 1 .....	- 12 -
Antecedentes y marco conceptual .....	- 12 -
1.1. Materiales Cerámicos .....	- 12 -
1.2. Materiales multiferroicos o multifuncionales .....	- 14 -
1.3. Materiales nanoestructurados .....	- 15 -
1.4. Estructura cristalina tipo perovskita ideal .....	- 17 -
1.4.1. Perovskitas con estructura tipo $ABO_3$ .....	- 19 -
1.4.1.1. La perovskita $BiFeO_3$ .....	- 20 -
1.4.1.2. La perovskita $YFeO_3$ .....	- 21 -
1.5. Propiedades de los materiales $BiFeO_3$ e $YFeO_3$ .....	- 22 -
1.5.1. Propiedades eléctricas .....	- 22 -
1.5.1.1. Polarización eléctrica .....	- 23 -
1.5.2. Propiedades magnéticas .....	- 24 -
1.5.2.1. Comportamiento magnético de los materiales .....	- 25 -
1.5.2.2. Temperatura de Curie y temperatura de Néel .....	- 28 -
1.5.3. Propiedades ópticas .....	- 29 -
1.5.3.1. Polarizabilidad molecular .....	- 31 -
CAPÍTULO 2 .....	- 33 -
Fundamentos de la dispersión Raman .....	- 33 -
2.1. Interacción electrón-fotón (masa-energía) .....	- 33 -
2.2. Transiciones de energía molecular .....	- 35 -
2.2.1. Energía rotacional de una molécula diatómica .....	- 37 -
2.2.2. Energía vibracional de una molécula diatómica .....	- 40 -
2.2.3. Espectros moleculares .....	- 45 -
2.3. Dispersión Rayleigh y dispersión Raman .....	- 47 -
2.3.1. Descripción clásica del fenómeno de la dispersión .....	- 50 -
2.3.2. Dispersión Raman .....	- 51 -
2.3.3. Población de estados en la dispersión Raman .....	- 54 -
2.3.4. Reglas de selección en la dispersión Raman .....	- 55 -
2.3.5. Información cualitativa de un espectro Raman .....	- 56 -
2.3.6. Ruido en la espectroscopia Raman .....	- 57 -

CAPÍTULO 3.....	- 59 -
Desarrollo Experimental .....	- 59 -
3.1. Métodos de síntesis.....	- 59 -
3.2. Equipos para la caracterización del material.....	- 61 -
3.2.1. Equipo de Difracción de rayos X.....	- 61 -
3.2.2. Equipo de espectroscopia Raman.....	- 62 -
3.2.3. Equipo para variación de temperatura in situ.....	- 63 -
3.3. Resumen del trabajo experimental.....	- 64 -
CAPÍTULO 4.....	- 66 -
Resultados y discusión.....	- 66 -
4.1. Difracción de Rayos X y tamaño de partícula.....	- 66 -
4.2. Espectros Raman a temperatura ambiente.....	- 72 -
4.3. Espectros Raman con incremento de temperatura.....	- 75 -
4.4. Relación Desplazamiento Raman-Temperatura.....	- 79 -
CAPÍTULO 5.....	- 84 -
Conclusiones finales .....	- 84 -
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 86 -
APÉNDICES.....	- 91 -

# RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio mediante espectroscopia Raman del comportamiento de la estructura cristalina tipo perovskita de dos óxidos nanoestructurados cuando son expuestos a una variación de temperatura. Estos óxidos son la perovskita de bismuto y hierro ( $\text{BiFeO}_3$ ) y la perovskita de Ytrio y hierro ( $\text{YFeO}_3$ ). Estas perovskitas nanoestructuradas se sintetizaron por el método sol-gel y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), para determinar su estructura cristalina y tamaño de partícula. Posteriormente, mediante la técnica de espectroscopia Raman, se obtienen las frecuencias características de cada material en un intervalo de temperaturas entre  $-190$  a  $300$  °C, para analizar la distorsión de la red cristalina.

En la caracterización por XRD de los óxidos nanoestructurados tipo perovskita, se obtuvieron los principales picos con señales menores de otras fases. Para el  $\text{BiFeO}_3$  se obtuvo una estructura romboédrica en el grupo espacial  $R3c$ , con tamaño promedio de grano de  $56.64 \text{ nm}=566.4 \text{ \AA}$ . Y para la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , se obtuvo una estructura ortorrómbica en el grupo espacial  $Pn21a$ , con tamaño promedio de grano de  $53.84 \text{ nm}=538.4 \text{ \AA}$ .

Las muestras se caracterizaron por espectroscopia Raman y mostraron una disminución muy importante en la intensidad de los picos característicos de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , cuando la temperatura se acerca a los  $300$  °C. Por otro lado, la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , solo presenta una leve disminución en la intensidad de sus frecuencias características, cuando la temperatura se acerca a los  $300$  °C. Ambos materiales presentan un desplazamiento en sus frecuencias características hacia frecuencias más bajas al incrementar la temperatura, lo que significa que la estructura cristalina de ambos materiales está siendo distorsionada. Esta distorsión de la estructura cristalina, se analizó mediante un gráfico de la relación Desplazamiento Raman vs Temperatura. Se obtuvo para el  $\text{BiFeO}_3$  una importante distorsión entre  $21$  °C y  $100$  °C y otra entre  $250$  °C y  $300$  °C y para el  $\text{YFeO}_3$ , entre  $-150$  °C y  $50$  °C y otra entre  $200$  °C y  $300$  °C.

# OBJETIVO GENERAL

Usando la espectroscopia Raman, analizar la distorsión que sufre la red cristalina de las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  debido a una variación de temperatura.

## *OBJETIVO PARTICULAR*

- Mediante la ruta de síntesis sol-gel, obtener los óxidos nanoestructurados tipo perovskita  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ .
- Determinar la estructura cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X y calcular el tamaño de grano promedio mediante la fórmula de Scherrer.
- Obtener las frecuencias Raman características de estos materiales al variar la temperatura in situ. Posteriormente, mediante un análisis gráfico de Desplazamiento Raman vs Temperatura, analizar la distorsión de la red cristalina.

# INTRODUCCIÓN

La estructura cristalina tipo perovskita está relacionada con materiales que están clasificados como materiales cerámicos avanzados y que presentan propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas muy interesantes. Estos materiales, por lo general, forman estructuras cúbicas, que presentan comportamiento que va desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, ferroeléctricos y ferromagnéticos; por tal motivo son utilizados en la creación de muchos dispositivos tecnológicos, tales como láseres, diodos emisores de luz (LED), fotómetros, celdas solares, dispositivos fotocatalíticos, dispositivos para almacenamiento de datos aprovechando sus propiedades magnéticas y ferroeléctricas, transductores piezoeléctricos, sensores de temperatura o de humedad, pantallas de TV, transformadores, dispositivos de resonancia magnética controlados por campo eléctrico etc. <sup>[2,6]</sup>

En el caso particular de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , la principal característica física de estos materiales es la propiedad llamada multiferroicidad, ya que en una misma fase cristalina coexisten dos o más propiedades físicas. Por ejemplo, la perovskita  $\text{BiFeO}_3$  presenta el efecto llamado magnetoeléctrico, que es el acoplamiento entre el ferromagnetismo (o antiferromagnetismo) con la ferroelectricidad, desde temperatura ambiente, hasta  $827\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[7]</sup>. En el caso de la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , este material preserva estas dos propiedades entre los  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  a  $28\text{ }^\circ\text{C}$ , es decir, es un material multiferroico hasta los  $28\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[18]</sup>. Además, estas propiedades físicas pueden ser modificadas al exponer a estos materiales a una transformación en su estructura cristalina. Por ejemplo, la transformación en la simetría del cristal, debida al efecto de presión o temperatura, viene acompañada de la transformación en sus propiedades magnéticas y eléctricas. <sup>[43,44]</sup>

Este trabajo está basado en la síntesis de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , y su caracterización por difracción de rayos X y espectroscopia Raman al variar la temperatura, para determinar el grado de distorsión de la red cristalina. El **capítulo 1**, es un capítulo introductorio de motivación y antecedentes de los conceptos que se utilizan en este trabajo, donde se da una idea general de cómo se cataloga a los

materiales cerámicos, se da una idea de cómo están conformados los materiales con estructura cristalina y se listan algunas de las estructuras cristalinas más importantes. También se revisan los conceptos físicos de los materiales multiferroicos o multifuncionales, de los materiales nanoestructurados y de los materiales cerámicos tipo perovskita; primero para el caso ideal y posteriormente para el caso particular de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ . Finalmente, se revisan los fundamentos teóricos de las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ ; propiedades que además, son distintivas de los materiales catalogados como cerámicos avanzados.

En el **capítulo 2** se revisan brevemente los fundamentos físicos que anteceden a la teoría Raman, como es la interacción electrón-fotón, en donde se dan algunos ejemplos de algunas transiciones de energía que pueden ocurrir debido a esta interacción. También, se aborda la teoría de las principales energías moleculares involucradas en la espectroscopia, como son la energía rotacional y vibracional para el caso particular de una molécula diatómica. Luego, se revisa la teoría involucrada en la dispersión Rayleigh y en la dispersión Raman y finalmente se revisan las propiedades cualitativas de la espectroscopia Raman y los posibles ruidos que surgen cuando se usa la espectroscopia Raman.

En el **capítulo 3** se describen los principales enfoques de síntesis de materiales cerámicos avanzados, así como la descripción y diagrama de flujo de la síntesis por la ruta sol-gel. También se describen los equipos utilizados en la caracterización por difracción de rayos X y dispersión Raman y del desarrollo experimental seguido en este trabajo.

En el **capítulo 4** se presentan, analizan y discuten los datos obtenidos. Finalmente en el **capítulo 5** se presentan las conclusiones finales del trabajo.

# LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

**Tabla 1. Constantes físicas**

Símbolo	Descripción	Valor
$c$	Velocidad de la luz en el vacío	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
$h$	Constante de Planck	$6.62606876 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
$\hbar$	$\frac{h}{2\pi}$	$1.54571596 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
$m_e$	Masa del electrón en reposo	$9.10938188 \times 10^{-31} \text{ Kg.}$
$k$	Constante de Boltzmann	$1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
$\mu_0$	Permeabilidad en el vacío	$1.26 \times 10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$
$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$	Permisividad en el vacío	$8.854188 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
$eV$	Electrón-Volt	$1.602176462 \text{ J}$
$N_A$	Número de Avogadro	$6.02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Lista de tablas

Tabla 1. Constantes físicas.....	- 10 -
Tabla 2: Cálculo del tamaño de partícula para la perovskita BiFeO <sub>3</sub> .....	- 69 -
Tabla 3: Cálculo del tamaño de partícula para la perovskita YFeO <sub>3</sub> .....	- 70 -
Tabla 4: Resumen de las características cristalinas del BiFeO <sub>3</sub> .....	- 71 -
Tabla 5: Resumen de las características cristalinas del YFeO <sub>3</sub> .....	- 71 -

## Lista de figuras

Figura 1: Representación de la celda unidad del NaCl.....	- 13 -
Figura 2: Propiedades de un material multifuncional.....	- 15 -
Figura 3: Dirección de confinamiento en los nanomateriales.....	- 16 -
Figura 4: CaTiO <sub>3</sub> primer mineral denominado perovskita.....	- 17 -
Figura 5: Celda unidad de la perovskita tipo ABO <sub>3</sub> .....	- 19 -
Figura 6: Celda unidad de la perovskita BiFeO <sub>3</sub> .....	- 20 -
Figura 7: Celda unidad de la perovskita YFeO <sub>3</sub> .....	- 21 -
Figura 8: Momentos magnéticos frente a un campo magnético externo H.....	- 27 -
Figura 9: Temperatura de Curie y temperatura de Néel.....	- 28 -
Figura 10: (a) Nube electrónica en (a) sin polarizar, en (b) con polarización.....	- 30 -
Figura 11: Dipolos en (a) sin campo eléctrico, en (b) con un campo eléctrico.....	- 31 -
Figura 12: Interacción electrón-fotón.....	- 34 -
Figura 13: Algunos tipos de transiciones en la interacción electrón-fotón.....	- 34 -
Figura 14: Representación de un rotor rígido.....	- 37 -
Figura 15: Estructura ideal de resortes de una molécula poliatómica.....	- 40 -

Figura 16: Representación de la energía vibracional de una molécula.....	- 43 -
Figura 17: Potencial Armónico vs. Potencial de Morse. ....	- 44 -
Figura 18: Representación de los niveles de energía molecular. ....	- 45 -
Figura 19: Espectro de absorción de la molécula de oxígeno (O <sub>2</sub> )......	- 47 -
Figura 20: Sir Chandrasekhara Venkata Raman con el primer dispositivo Raman..	- 49
-	
Figura 21: Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman AntiStokes. ....	- 51 -
Figura 22: Dispersión Raman Anti-Stokes y Raman Stokes. ....	- 53 -
Figura 23: Bandas características en la dispersión Raman Stokes y Raman Anti Stokes.....	- 54 -
Figura 24: Características cualitativas de un espectro Raman.....	- 56 -
Figura 25: Principales ruidos en la espectroscopia Raman.....	- 58 -
Figura 26: Diagrama de la ruta de síntesis sol-gel.....	- 60 -
Figura 27: Equipo de XRD Siemens D5000.....	- 61 -
Figura 28: (a) Raman TriVista 557 por enfrente (b) Raman TriVista 557 por un costado. ....	- 62 -
Figura 29: (a) Platina Linkam instalada dentro del sistema óptico Princeton Instruments y (b) Interfaz Linkam THMS 600 para el control de la temperatura. -	63 -
Figura 30: Difractogramas e identificación de la estructura cristalina del YFeO <sub>3</sub> y del BiFeO <sub>3</sub> .....	- 67 -
Figura 31: Anchura total a media altura del pico en XRD BiFeO <sub>3</sub> . ....	- 68 -
Figura 32: Representación del sistema cristalográfico de la perovskita de bismuto y hierro.....	- 71 -
Figura 33: Representación del sistema cristalográfico de la perovskita de ytrio y hierro.....	- 71 -
Figura 34: Espectro Raman del óxido BiFeO <sub>3</sub> a temperatura ambiente.....	- 72 -
Figura 35: Modos normales de la perovskita BiFeO <sub>3</sub> .....	- 72 -
Figura 36: Grupo puntual D <sub>3h</sub> y la descripción de los modos normales.....	- 73 -
Figura 37: Espectro Raman del óxido YFeO <sub>3</sub> a temperatura ambiente.....	- 74 -
Figura 38: Espectro Raman del óxido BiFeO <sub>3</sub> a T= -190 a 300 °C.....	- 75 -
Figura 39: Espectros Raman del BiFeO <sub>3</sub> a las temperaturas más significativas.....	- 76 -
Figura 40: Espectro Raman del óxido YFeO <sub>3</sub> para T= -190 a 300 °C.....	- 77 -
Figura 41: Espectros Raman del YFeO <sub>3</sub> a las temperaturas más significativas. ....	- 78 -
Figura 42: Relación Desplazamiento Raman vs Temperatura de la perovskita BiFeO <sub>3</sub> . ....	- 79 -
Figura 43: Relación Desplazamiento Raman vs Temperatura de la perovskita YFeO <sub>3</sub> . -	80 -
Figura 44: Desplazamiento de cationes y giro del octaedro BO <sub>6</sub> . ....	- 81 -
Figura 45: Distorsiones Jahn-Teller de primer orden. ....	- 82 -

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes y marco conceptual

### 1.1. Materiales Cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos inorgánicos o soluciones complejas, constituidos por elementos metálicos y no metálicos, unidos entre sí principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes y que en muchos casos presentan estructura cristalina; con aplicaciones que van desde la cerámica tradicional como la alfarería, construcción, utensilios de cocina y herramientas, hasta la cerámica avanzada tales como los dispositivos eléctricos y electrónicos. <sup>[8-11]</sup>

Los materiales cerámicos, pueden clasificarse de acuerdo a sus características físicas en:

- Cerámicas Amorfás:
  - Vidrios amorfos
- Cerámicos Tradicionales:
  - Cerámicas porosas (arcillas, cerámica tradicional)
  - Cerámica compacta (porcelanas)
  - Cerámicas que soportan altas temperaturas (refractarios)
- Cerámicos Avanzados:
  - Piezoeléctricos y Ferroeléctricos:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$
  - Multiferroicos:  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$
  - ElectroÓpticos:  $\text{LiNbO}_3$
  - Ferroelásticos:  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$
  - Cerámicas Superconductoras:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
  - Cerámicas Biocompatibles: Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )

En particular, un **material cerámico cristalino** <sup>[8]</sup>, puede pensarse como un arreglo periódico de un grupo representativo de átomos, moléculas o iones. Esto nos permite construir un cristal mediante una estructura mínima, llamada **celda unitaria** o celda unidad y enfocarnos en un número pequeño de átomos, moléculas o iones para

describir sus propiedades. La celda unitaria, es una fracción del material, que conserva las características generales de la red y tiene las siguientes características:

- El parámetro de red describe el tamaño y en algunos casos, la forma de la celda unitaria.
- El número de átomos de la celda depende de cada configuración.
- El factor de empaquetamiento atómico es la relación entre el espacio ocupado por los átomos y el espacio total de la celda unitaria.

Aquellos materiales cerámicos constituidos por una misma fase cristalina, se denominan monofásicos, los constituidos por muchos cristales de la misma fase cristalina se denominan policristalinos y los monocristales o fase monocristalina, se refieren a materiales constituidos por un solo cristal de una única fase.

Un gran número de **materiales cerámicos cristalinos** poseen estructuras típicas como la estructura del NaCl (ver figura 1), de blenda (ZnS) y de fluorita (CaF<sub>2</sub>); sin embargo, la mayoría de los cerámicos tienen estructuras cristalinas más complicadas y variadas; entre las estructuras más importantes, podríamos destacar las siguientes:

- Estructura cristalina tipo perovskita.
- Estructura cristalina tipo corindón.
- Estructura cristalina tipo espinela.
- Estructura cristalina tipo grafito.

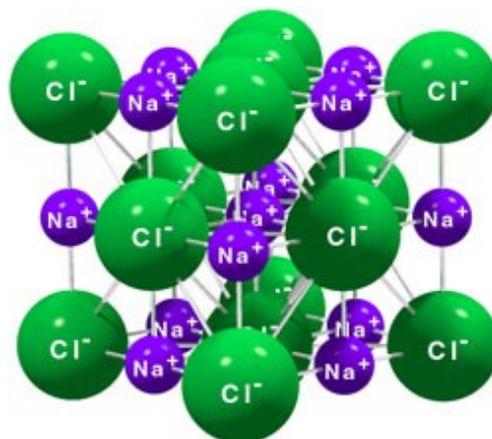


Figura 1: Representación de la celda unidad del NaCl.

## ***1.2. Materiales multiferroicos o multifuncionales.***

Magnetismo y electricidad son dos manifestaciones físicas que coexisten e interactúan en dispositivos tecnológicos que nos rodean hoy en día, desde el disco duro de una computadora hasta un transformador de cualquier aparato electrónico. Los materiales ferroicos, son de gran interés para aumentar el flujo eléctrico y magnético en cualquier aplicación tecnológica. Un material ferroico es aquel que adopta un alineamiento o polarización interna en presencia de un campo externo; por ejemplo, el alineamiento interno de los spins de los electrones en los materiales ferromagnéticos es producido por la presencia de un campo magnético externo. En materiales ferroeléctricos la alineación de los momentos dipolares eléctricos es producida por la presencia de un campo eléctrico. En los materiales ferroelásticos las tensiones internas del material son modificadas por la aplicación de un campo de tensión externo.

A diferencia de un material ferroico, un material multiferroico o también llamado multifuncional, es aquel material que combina dos o más de las propiedades de los materiales ferroicos en una misma fase. Aunque la definición más común de un material multiferroico aplica solamente a materiales que combinan ferroelectricidad con ferromagnetismo, es decir, presentan acoplamiento entre los parámetros magnético y eléctrico ó acoplamiento magnetoeléctrico, también es posible la combinación de otras de las propiedades de un material. Por ejemplo, la combinación del orden ferroeléctrico con el ferroelástico, el cual forma la base de los transductores llamados piezoeléctricos. [7]

La característica más importante de los materiales multiferroicos, es que es posible controlar alguna de sus propiedades físicas con la aplicación de un campo conjugado. Por ejemplo, la modificación en las propiedades magnéticas, es posible con la aplicación un campo eléctrico, o bien, modificar la polarización eléctrica con la aplicación de un campo magnético. En la figura 2 se pueden observar todas las posibles propiedades que pueden coexistir en un material multiferroico, como son: propiedades magnéticas (magnetización), propiedades eléctricas (polarización eléctrica), propiedades elásticas, propiedades ópticas etc., que dan lugar a las nuevas propiedades de estos materiales como son: la magnetoelectricidad, la

magnetoelasticidad, la ferroelasticidad, entre otras; así mismo como la aplicación de sus campos conjugados (en líneas). [7]

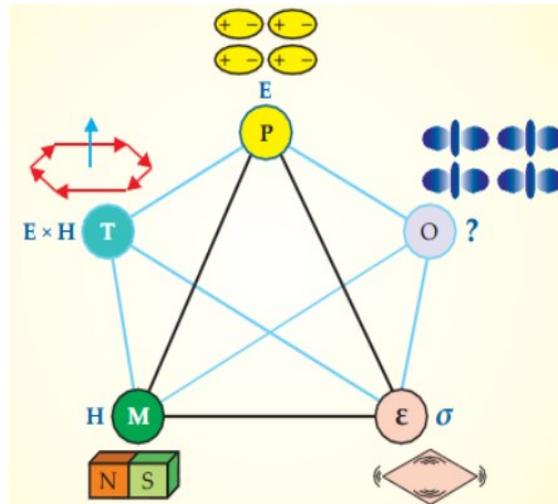


Figura 2: Propiedades de un material multifuncional.

La búsqueda de nuevos mecanismos que permitan la coexistencia de la ferroelectricidad con ferromagnetismo en un material monofásico ha demostrado que algunos óxidos con la estructura tipo perovskita, sin ordenamiento eléctrico o magnético en su forma habitual podrían volverse multiferroicos al ser sometidos a una expansión artificial de su celda cristalina. [5-7]

### 1.3. Materiales nanoestructurados.

El comienzo de la Nanociencia como disciplina científica podría asociarse directamente a la charla brindada por Richard Feynman en 1959 “There’s Plenty of Room at the Bottom”. Allí Feynman animaba a los participantes a introducirse a una disciplina donde él proponía que no existiría un límite para la aplicación de los fenómenos que son exclusivos de los *nanomateriales*.

Los materiales nanoestructurados, nanomateriales o nanopartículas son todos aquellos materiales donde su estructura sufre cambios en sus dimensiones, en una escala comprendida entre 1 y 100 nm. Tales cambios a nanoescala tienen una dirección de confinamiento durante la formación del material. Si el material sufre un

confinamiento en una dirección durante su síntesis, el material está en dos dimensiones (2D), por ejemplo, recubrimientos superficiales muy finos, tales como películas delgadas. Si está confinado en dos direcciones, el material está en una dimensión (1D), por ejemplo, nanohilos y nanotubos. Si está confinado en tres direcciones, el material no tiene dimensiones (0D), por ejemplo, nanopartículas y puntos cuánticos. Sin ningún tipo de confinamiento, el material está en tres dimensiones (3D) y se denomina material en bulk, bulto o material a granel, de acuerdo a la figura 3. [12-14]

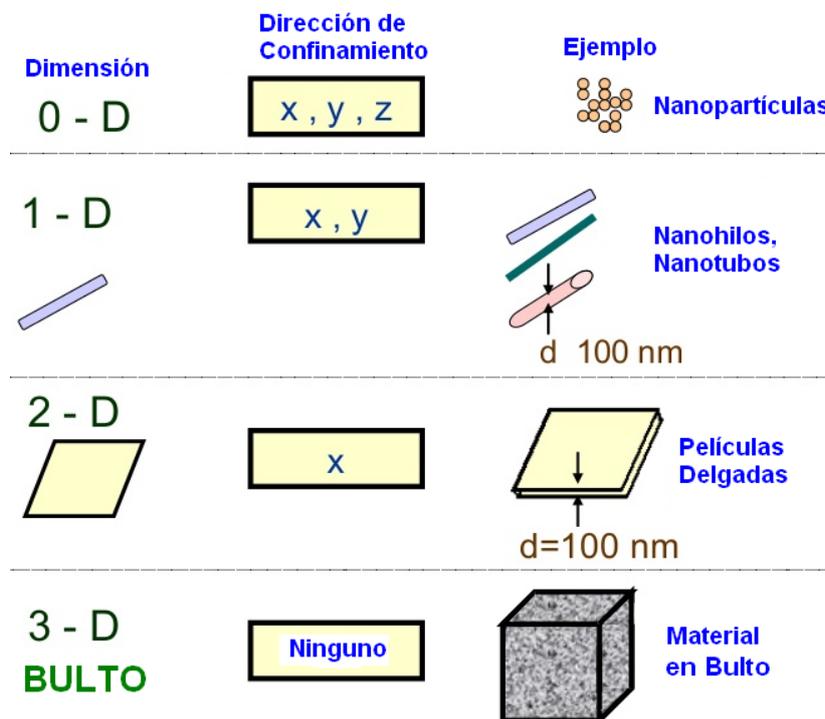


Figura 3: Dirección de confinamiento en los nanomateriales.

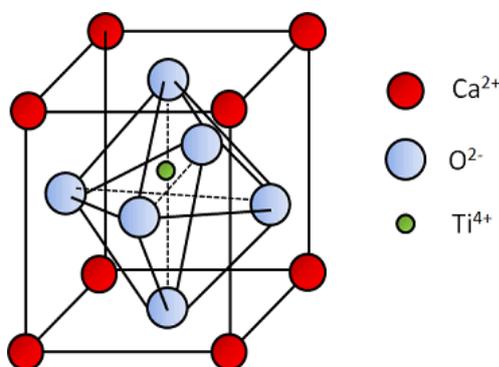
Los materiales reducidos a escala nanométrica, pueden repentinamente mostrar propiedades muy diferentes en comparación con lo que muestran en su misma versión de macroescala o bulto. Por ejemplo, las sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre), materiales inertes se convierten en catalizadores (platino), materiales estables se convierten en combustible (aluminio) y aislantes se convierten en conductores (silicio). Estos cambios de comportamiento de los nanomateriales, en comparación a su misma versión en bulto, se deben básicamente al aumento del área superficial relativa. Esta característica puede hacer que los materiales sean químicamente más reactivos; en algunos casos cuando los materiales que son inertes en bulto, son muy reactivos cuando son transformados a su equivalente en nanoescala.

Por lo tanto, el cambio de tamaño a nanoescala, que causa un incremento en su área superficial relativa y el confinamiento electrónico que sufren los electrones en el material debido a la dirección de confinamiento determinada en la creación del material, son las causas principales por las que los nanomateriales empiezan a producir efectos de tipo cuántico, que pueden comenzar a dominar su comportamiento y haciendo que los nanomateriales presenten cambios sustanciales en:

- Reactividad
- Punto de fusión
- Color
- Conductividad
- Resistencia

#### ***1.4. Estructura cristalina tipo perovskita ideal.***

El mineral denominado perovskita fue descubierto en los montes Urales en Rusia por el químico alemán Gustav Rose en 1839 y fue llamado de esta manera en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Conde Lev Alexeievitch Von Perovsky. Aunque el término perovskita fue reservado originalmente para el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , que fue descubierto en los montes Urales, los primeros compuestos sintetizados en laboratorio hechos por Goldschmidt en la Universidad de Oslo, llevó al uso de la denominación de perovskita, como una descripción de una clase de compuestos que comparten la misma estequiometría general que se encuentra en el mineral  $\text{CaTiO}_3$ , de acuerdo a la figura 4. [1-6]



**Figura 4:  $\text{CaTiO}_3$  primer mineral denominado perovskita.**

La estructura ideal de la perovskita, es de simetría cúbica en el grupo espacial Pm3m y tiene una representación general  $\mathbf{ABX}_3$ , donde **A** es generalmente un catión voluminoso, de valencia +2 ó +3, **B** es un catión más pequeño, perteneciente a los metales de transición, de valencia +4 ó +3 y **X** es un anión de valencia -2. El número de estructuras derivadas de la perovskita ideal se incrementa notablemente cuando se considera la substitución catiónica en la estructura  $\mathbf{ABX}_3$ , que da lugar a nuevas estructuras conocidas de manera general como perovskitas complejas. Si la substitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo,  $\mathbf{A(BB')O}_3$  o  $\mathbf{(AA')BO}_3$  donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles. Si la substitución se da simultáneamente en ambos sitios,  $\mathbf{(AA')(BB')O}_3$  se denominan perovskitas cuádruples.

A pesar de tener una simetría cúbica, a altas temperaturas la mayor parte de estos compuestos  $\mathbf{ABX}_3$  sufren deformaciones que disminuyen la simetría. El origen físico de estas transformaciones pueden ser las siguientes:

1. La diferencia entre los tamaños iónicos
2. La ordenación de electrones en estados localizados o colectivos

En el primer caso basta con estudiar el factor de tolerancia definido por Goldschmidt:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

En donde  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$ , son los radios iónicos; en donde el radio iónico al igual que el radio atómico, está definido como la distancia entre el centro del núcleo del átomo y el electrón estable más alejado del mismo, pero haciendo referencia no al átomo, sino al ión. Entonces, de acuerdo al factor de tolerancia de Goldschmidt, los valores de los radios iónicos en los que la estructura de perovskita es estable son:  $0.8 < t < 1.0$ . Si el valor de  $t < 0.8$ , la estructura se vuelve más distorsionada y llega a ser inestable; para  $t = 1$ , cabe esperar una simetría cúbica (perovskita ideal), y a medida que este valor disminuye la estructura se va distorsionando más (tetragonal, ortorrómbico, monoclinico), pues valores de  $t < 1$  implican la compresión de los enlaces B-X y la elongación de los enlaces A-X; en esta situación, la estructura tiende a girar los octaedros para aliviar las tensiones provocadas por el desajuste en los tamaños de los cationes. En el caso en el que  $t > 1$ , se produce la situación contraria, se alargan los enlaces B-X y se comprimen los enlaces A-X; en esta situación se

estabiliza la simetría romboédrica <sup>[1-6]</sup>. Para el segundo caso, la supresión de operaciones de simetría en el grupo espacial de la perovskita ideal da lugar a gran variedad de estructuras derivadas fundamentalmente como consecuencia de tres efectos diferentes. <sup>[5, 43, 44]</sup>

- Giro cooperativo en un sentido (Tilting) de los octaedros.
- Distorsiones Jahn-Teller de primer orden.
- Distorsiones Jahn-Teller de segundo orden o desplazamiento de los cationes de su posición de equilibrio.

#### 1.4.1. Perovskitas con estructura tipo $ABO_3$ .

Las perovskitas con estructura tipo  $ABO_3$  ó estructura de perovskita ideal, en donde **A** es un catión grande o voluminoso, tal como un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara y **B** es un catión de tamaño medio, típicamente un metal de transición, cuya estructura puede representarse como un octaedro, con B coordinado a 6 iones de oxígeno vecinos de valencia -2, formando una red tridimensional de octaedros conectados por las esquinas, en donde cada catión **A** está ocupando sitios llamados octaédricos, coordinado a 12 iones de oxígeno vecinos (3 oxígenos X 4 caras de 4 octaedros vecinos) de valencia -2, formando las aristas de un cubo. El tipo de enlace iónico de su estructura cristalina, es debido a que los cationes **AB** mantienen una fuerte interacción electrostática con los aniones **O** de oxígeno y donde los cationes **A** comparten únicamente electrones entre sí mediante enlace covalente. <sup>[1, 5, 6]</sup>

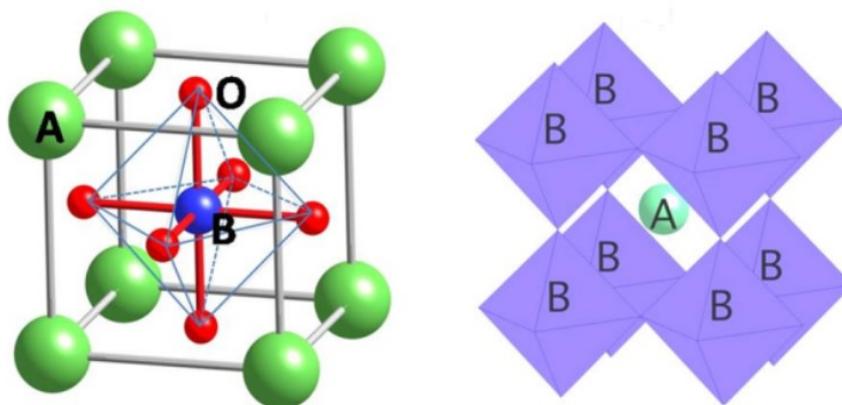


Figura 5: Celda unidad de la perovskita tipo  $ABO_3$ .

### 1.4.1.1. La perovskita BiFeO<sub>3</sub>.

La perovskita de bismuto y hierro (BiFeO<sub>3</sub>), con estructura tipo perovskita ABO<sub>3</sub> es un material multiferroico catalogado como cerámico avanzado, cuya red cristalina está compuesta por un catión voluminoso **A** de Bismuto, perteneciente al grupo de elementos metálicos de post-transición, con número de oxidación +3 (Bi<sup>3+</sup>) y por un catión metálico **B** de hierro, perteneciente al grupo de metales de transición, con número de oxidación +3 (Fe<sup>3+</sup>), el cual forma un octaedro FeO<sub>6</sub> coordinado a 6 aniones de oxígeno vecinos de valencia -2 (O<sup>2-</sup>). Esta perovskita posee una estructura cristalina romboédrica a temperatura ambiente, perteneciente al grupo espacial R3c. A temperatura ambiente este material presenta acoplamiento magnetoeléctrico, es decir, hay coexistencia de ferroelectricidad con ferromagnetismo, hasta una temperatura de Curie de T<sub>C</sub> ~ 827 °C (1100 K). Por debajo de la temperatura de Néel de T<sub>N</sub> ~ 367 °C (640 K), se observa un comportamiento antiferromagnético. Las aplicaciones típicas de este material son: En almacenamiento y transporte de datos en cintas magnéticas, superconductividad, en ingeniería ambiental y para mejorar la magnetización en alguna aplicación.

La teoría de grupos clasifica a este material dentro del grupo puntual D<sub>3h</sub> para moléculas planas, cuya representación irreducible es:  $\Gamma_{\text{Raman, IR}} = 4A_1 + 9E$ . [15-17]

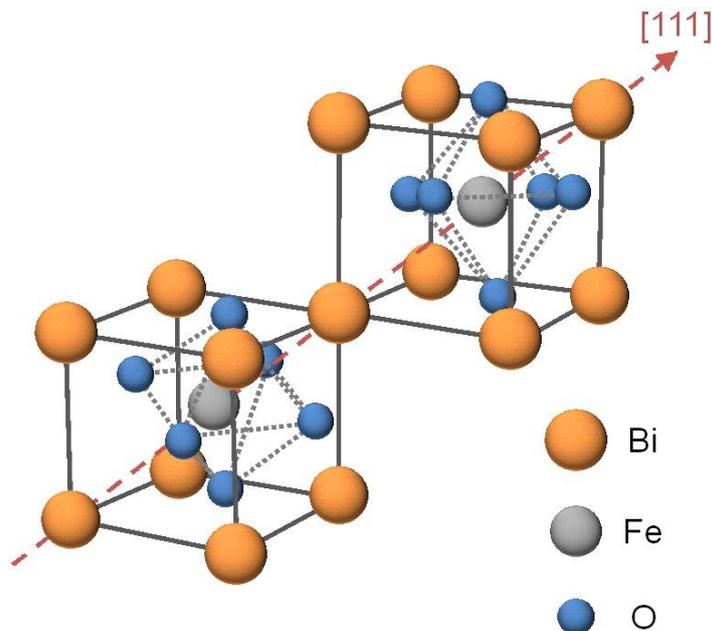


Figura 6: Celda unidad de la perovskita BiFeO<sub>3</sub>.

### 1.4.1.2. La perovskita YFeO<sub>3</sub>.

La perovskita de ytrio y hierro (YFeO<sub>3</sub>), con estructura tipo perovskita ABO<sub>3</sub> es un material multiferroico catalogado como cerámico avanzado, cuya red cristalina está compuesta por un catión voluminoso **A** de Ytrio, perteneciente al grupo de metales de transición, con número de oxidación +3 (Y<sup>3+</sup>) y por un catión metálico **B** de hierro, perteneciente al grupo de metales de transición, con número de oxidación +3 (Fe<sup>3+</sup>), el cual forma un octaedro FeO<sub>6</sub> coordinado a 6 aniones de oxígeno vecinos de valencia -2 (O<sup>2-</sup>). Esta perovskita posee una estructura cristalina ortorrómbica (cúbica alargada) y en algunos casos hexagonal a temperatura ambiente, perteneciente al grupo espacial Pnma. Este material es del tipo ferroeléctrico, con un escaso comportamiento ferromagnético a temperatura de entre T= -196 (77 K) a T=27 °C (300 K); por debajo de la temperatura de Néel de T<sub>N</sub>~382 °C (655 K), se observa un comportamiento antiferromagnético. Las aplicaciones típicas de este material son: En transductores piezoeléctricos, es útil también en dispositivos de resonancia magnética y en ingeniería ambiental por sus propiedades fotocatalíticas.

La teoría de grupos clasifica a este material dentro del grupo puntual D<sub>2h</sub> para moléculas planas, con representación irreducible:  $\Gamma_{\text{Raman,IR}}=A_g$ . [18,19]

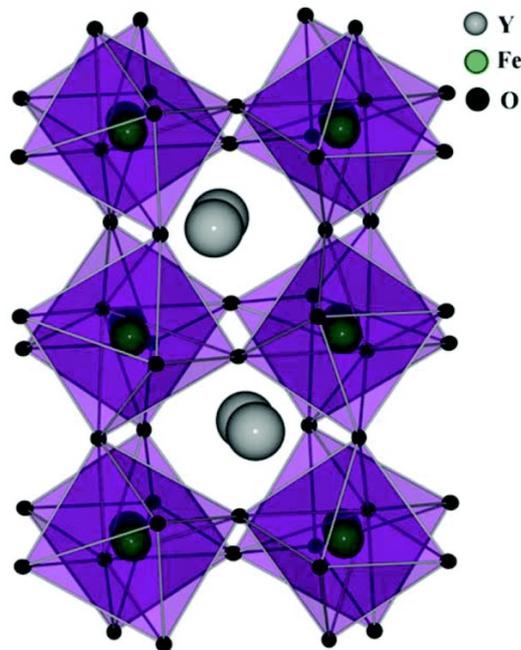


Figura 7: Celda unidad de la perovskita YFeO<sub>3</sub>.

## **1.5. Propiedades de los materiales $\text{BiFeO}_3$ e $\text{YFeO}_3$ .**

Entre las principales propiedades de los materiales cerámicos, se pueden distinguir las siguientes:

- Propiedades mecánicas
- Propiedades térmicas
- Propiedades ópticas
- Propiedades eléctricas
- Propiedades magnéticas
- Propiedades químicas

Pero a diferencia de los materiales cerámicos tradicionales, la importancia tecnológica de los materiales cerámicos avanzados, tal como las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , radica en sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Por lo que en las siguientes secciones, se discuten los conceptos teóricos de estas tres propiedades físicas, con el objetivo de comprender las características y el comportamiento de estos materiales. [8, 9]

### **1.5.1. Propiedades eléctricas.**

Las propiedades eléctricas de un material están relacionadas con el desplazamiento de partículas tales como el flujo de electrones o flujo de iones. Los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes de acuerdo con el valor de su resistividad:

$$\mathbf{E}=\rho\mathbf{J} \quad (2)$$

En donde  $\mathbf{E}$  es el vector de campo eléctrico,  $\mathbf{J}$  es el vector de densidad de corriente y la resistividad  $\rho$ , definida como la resistencia eléctrica por metro ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) que es el valor de la fuerza con la que un material se opone al flujo de una corriente eléctrica aplicada y que además, depende de cada material y la temperatura. Por ejemplo, un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor, mientras que uno bajo indica que el material es un buen conductor. [22, 28]

### 1.5.1.1. Polarización eléctrica.

Por lo tanto, en los materiales conductores hay cargas libres de moverse bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, pero en ciertos materiales con un valor alto de resistividad (aislantes), los electrones están fuertemente ligados a sus átomos correspondientes, de tal modo que no hay cargas libres. Así que al aplicar un campo eléctrico externo, este campo desplaza en sentidos opuestos a cargas (iones) de signos contrarios, llamada polarización eléctrica. A esta clase de materiales se les denomina como **materiales dieléctricos**, cuya característica depende del campo eléctrico aplicado y la polarización interna en el material, dada por el vector:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} \quad (3)$$

Llamado **vector de desplazamiento eléctrico**, que relaciona la **susceptibilidad eléctrica**  $\chi_e$ , la cual, es una constante de proporcionalidad para materiales isótropos (lineales) que relaciona a un campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$ , con la polarización eléctrica inducida  $\mathbf{P}$  dentro del dieléctrico y que está definida como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (4)$$

La susceptibilidad eléctrica  $\chi_e$  también está relacionada con la permisividad del material  $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e)$  respecto de la permisividad del vacío  $\varepsilon_0$  y la permisividad relativa al vacío  $\varepsilon_r$ , también llamada **constante dieléctrica** del material como:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (5)$$

En el caso particular de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , debido al tipo de enlace iónico de su estructura cristalina, donde los iones positivos y negativos establecen fuertes interacciones electrostáticas que dificultan el libre movimiento de los electrones en la red, motivo por lo que estos materiales comparten el mismo tipo de polarización interna de los materiales dieléctricos, excepto de que además, presentan histéresis dieléctrica, es decir, aunque se elimine el campo eléctrico

aplicado estos materiales siguen conservando **dipolos eléctricos residuales**, por lo que a las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  se les denomina como **materiales ferroeléctricos**. [28]

La capacidad de algunos materiales ferroeléctricos para retener información en su estructura cristalina sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía, como pilas o corriente eléctrica, es llamada ferroelectricidad, cualidad que se observa como una histéresis de la polarización eléctrica en la relación  $P$  vs  $E$  (polarización eléctrica vs campo eléctrico) del material. Por otro lado, la ausencia de ferroelectricidad en estos materiales, es llamada fase paraeléctrica y aparece debido a que la histéresis en la polarización eléctrica, depende de la temperatura a la que el material está expuesto [3-5]. El ejemplo más importante de este efecto son las memorias de almacenamiento USB, en donde se utilizan delgadas láminas de algún material ferroeléctrico con capacidad de ferroelectricidad en un intervalo amplio de temperatura, en donde la información es almacenada gracias a la polarización eléctrica de las moléculas del material, la cual, puede ser activada por la aplicación de un campo eléctrico, en este caso un voltaje de +5V y aún cuando éste sea retirado, la polarización persiste.

### 1.5.2. Propiedades magnéticas.

El magnetismo en los materiales, corresponde a una distribución promedio de los momentos dipolares magnéticos de cada átomo, producido por las órbitas electrónicas y la rotación de los electrones o spin de cada electrón y cuya contribución al momento magnético total de un material, puede describirse desde el punto de vista microscópico como la suma de todos los momentos magnéticos por unidad de volumen, llamada magnetización  $\mathbf{M}$ . [20]

$$\mathbf{M} = \mathbf{dm}/dV \quad (6)$$

El magnetismo tiene una naturaleza dipolar, es decir, siempre hay dos polos magnéticos o centros del campo magnético, separados una distancia determinada. Este comportamiento dipolar se extiende desde los momentos dipolares magnéticos de los átomos, hasta los grandes dipolos de los imanes.

En presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , el material puede ser atraído o repelido por la acción de este campo. Esto significa que en el material se induce un campo magnético resultante  $\mathbf{B}$ , el cual interacciona con el campo externo  $\mathbf{H}$ , o vector intensidad magnética que está dado por la ecuación:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (7)$$

En un medio lineal con permeabilidad magnética absoluta  $\mu$ , esta relación puede expresarse también como:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (8)$$

En el caso de los materiales isótropos también llamados lineales, en los cuales  $\mathbf{M}$  es colineal con el campo  $\mathbf{H}$ , tenemos lo siguiente:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (9)$$

Donde  $\chi_m$  es un parámetro característico del material, llamado **susceptibilidad magnética**, la cual se define como la razón entre la magnetización inducida  $\mathbf{M}$  y la intensidad del campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , al cual está sujeto el material. Entonces, de la ecuación (7) y sustituyendo la expresión para  $\mathbf{M}$ , dada en la ecuación (9), se obtiene la relación entre las definiciones dadas en las ecuaciones anteriores:

$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(\mathbf{H} + \chi_m \mathbf{H}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}$ , donde la permeabilidad relativa del material está definida como:  $\mu_r = 1 + \chi_m$  y la permeabilidad absoluta como:  $\mu_r\mu_0 = \mu$  [28,30].

### 1.5.2.1. Comportamiento magnético de los materiales.

**“El vacío es el único medio no magnético verdadero, por lo tanto, todos los materiales presentan algún tipo de comportamiento magnético”.** [29]

El comportamiento magnético de un material es proporcional a su **susceptibilidad magnética**  $\chi_m$ , la cual indica el grado de magnetización frente a un campo magnético externo  $\mathbf{H}$  y por la que los materiales se clasifican como:

- Materiales Diamagnéticos, con  $\chi_m < 0$
- Materiales Paramagnéticos, con  $\chi_m > 0$
- Materiales Ferromagnéticos, con  $\chi_m \gg 0$

Entonces, por la definición anterior, los materiales ferromagnéticos tienen un campo magnético interno más grande que el externo que lo genera, aunque cierto tipo de materiales como los materiales antiferromagnéticos, los materiales ferrimagnéticos y los materiales superparamagnéticos, no son considerados propiamente como materiales ferromagnéticos, aunque en algunos casos la magnitud de sus momentos magnéticos dipolares, son también más grandes que el campo magnético externo que los genera.

En los **materiales diamagnéticos**, la aplicación de un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , causa que el momento de spin exceda ligeramente al momento orbital, resultando en un pequeño momento magnético neto que se opone a la aplicación del campo. Por consiguiente, si un material diamagnético se coloca cerca de cualquier polo de un imán, éste será repelido por el material. Algunos ejemplos de sustancias puramente diamagnéticas son el hidrógeno, bismuto, plata, oro y cobre. En general, el comportamiento diamagnético se presenta en sistemas que contengan todos sus electrones apareados y en sistemas atómicos o iónicos que contengan orbitales completamente llenos. En estos materiales la susceptibilidad diamagnética es negativa e independiente de la temperatura.

A diferencia de las sustancias puramente diamagnéticas, los **materiales paramagnéticos**, presentan un momento magnético atómico distinto de cero, sin embargo, son incapaces de magnetizarse en forma espontánea. Estos materiales son atraídos muy débilmente por los imanes y se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética positiva, es decir, que al aplicar un campo magnético externo, los momentos magnéticos atómicos se alinean con el campo, reforzando así al campo magnético aplicado. Algunas sustancias paramagnéticas son el aluminio, el magnesio, el paladio y el titanio.

En los **materiales ferromagnéticos**, tal como las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , los momentos magnéticos atómicos se alinean fácilmente con un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , es decir, presentan una fuerte magnetización. En estos materiales existe un efecto cuántico conocido como "efecto de intercambio" entre los átomos adyacentes de la red cristalina del material, que junta los momentos magnéticos en una configuración paralela rígida sobre regiones

denominadas "dominios". Materiales ferromagnéticos típicos son el hierro, el cobalto y el níquel.

A diferencia del ferromagnetismo, en el **antiferromagnetismo**, la interacción magnética, hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección pero en sentido inverso (por pares), cancelándolos si tienen el mismo valor absoluto, o reduciéndolos si son distintos en presencia de un campo magnético externo **H**.

En los **materiales ferrimagnéticos** los momentos magnéticos de los átomos adyacentes también están alineados de forma opuesta, pero los momentos no son iguales, por lo tanto, existe un momento magnético neto, que sin embargo, es menor que en los materiales ferromagnéticos. A pesar de los efectos magnéticos más débiles, algunos de estos materiales ferrimagnéticos, conocidos como ferritas, tienen una baja conductividad eléctrica y son muy útiles en la creación de inductores por su baja pérdida óhmica (en forma de calor).

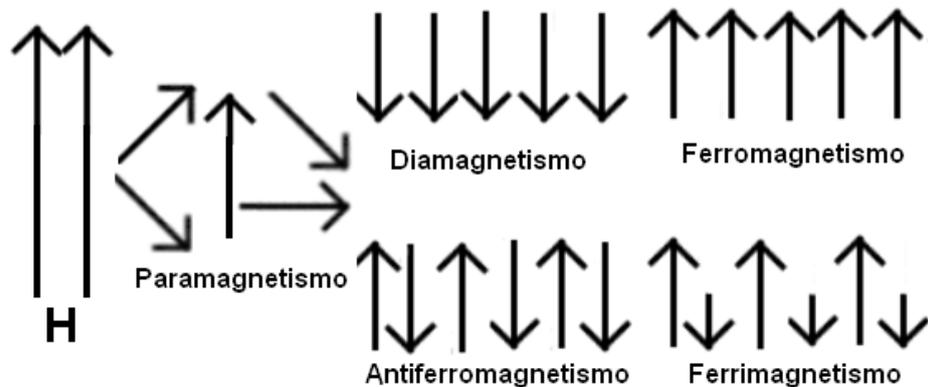


Figura 8: Momentos magnéticos frente a un campo magnético externo H.

Un **material superparamagnético** consiste de partículas ferromagnéticas suspendidas en una malla o matriz dieléctrica, tal como las cintas utilizadas para la grabación de audio y video, donde cada partícula ferromagnética por unidad de área de la cinta puede contener muchos dominios magnéticos, pero las fuerzas de intercambio no pueden penetrar a las partículas adyacentes. [28,29]

### 1.5.2.2. Temperatura de Curie y temperatura de Néel.

La temperatura afecta las características eléctricas y magnéticas de los materiales; con el incremento de la temperatura, se incrementa la energía de los átomos y por lo tanto de las vibraciones moleculares, por lo que los momentos magnéticos de la molécula tienen más libertad de rotar, por lo tanto, la magnetización y susceptibilidad magnética disminuyen. Se denomina **temperatura de Curie** (en ocasiones punto de Curie) a la temperatura por encima de la cual un material ferromagnético pierde su capacidad frente a un campo magnético externo, por lo que la susceptibilidad magnética marca la transición de un comportamiento ferromagnético a paramagnético. Al igual que en el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética también se destruye a alta temperatura, y la temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama **temperatura de Néel**, nombrada en honor del químico francés Louis Néel (1904 – 2000), que había identificado por primera vez este tipo de ordenamiento magnético y que muestra que la susceptibilidad de los sólidos antiferromagnéticos presenta un punto, o temperatura de Néel, el cual marca la transición de un comportamiento antiferromagnético a uno paramagnético <sup>[8, 28]</sup>. Los cambios en las propiedades magnéticas de un material debido al incremento de temperatura, pueden observarse en la siguiente gráfica de la susceptibilidad magnética vs temperatura, en donde un material con un ordenamiento ferromagnético ó antiferromagnético pasa a uno paramagnético.

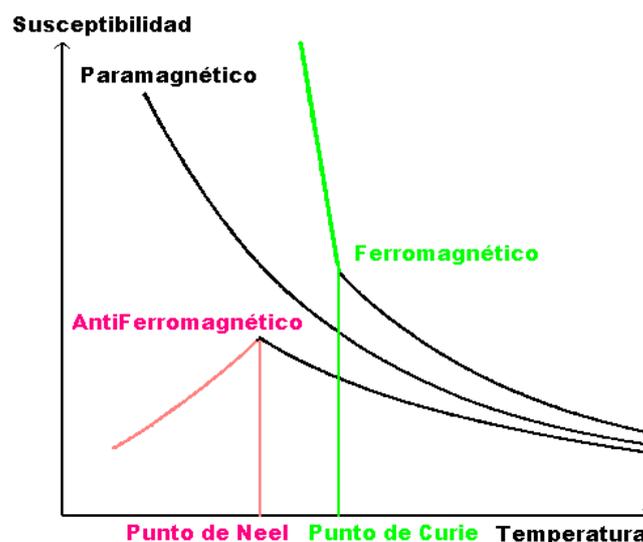


Figura 9: Temperatura de Curie y temperatura de Néel.

### 1.5.3. Propiedades ópticas.

La propagación de la luz está determinada por la teoría ondulatoria que culminó en 1860 con las predicciones de James C. Maxwell sobre las ondas electromagnéticas; mientras que su naturaleza corpuscular, fue explicada por Albert Einstein en 1905 con el desarrollo teórico del fenómeno fotoeléctrico, en donde afirma que la luz está constituida por paquetes de energía ó cuantos de energía que poseen niveles de energía discretos, que son de la forma:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

Que es la expresión de Einstein para la energía de un fotón emitido <sup>[20]</sup>, donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  es la longitud de onda. De acuerdo con la teoría de la relatividad, si los fotones viajan con velocidad  $c$ , entonces su masa en reposo es igual a cero:  $m_0=0$ , por lo que la relación relativista momentum-energía es:  $E=pc$ ; de aquí que cada fotón tiene un momentum o cantidad de movimiento definido como:  $p = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda}$ . Donde se deduce finalmente que los fotones transportan energía:  $E=hf$  y cantidad de movimiento:  $p = h/\lambda$ ; por lo que la interacción de un fotón con las moléculas de un material estará sujeta a las leyes de conservación de energía. <sup>[23]</sup>

Por lo tanto, la luz se desplaza como una onda e intercambia energía como partícula, por lo que las propiedades corpusculares de la luz son las que determinan el intercambio de energía con la materia. A este proceso de intercambio de energía, se le conoce como transiciones de energía molecular, proceso en el que el material absorbe y emite energía espontáneamente, donde generalmente el material emite energía en la misma frecuencia que absorbe; sin embargo, debido a los cambios periódicos en la polarización eléctrica que ocurren en las moléculas del material por la presencia del campo eléctrico del haz de luz incidente, se producen efectos de dispersión de fotones, tales como la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman, entre otros; fenómenos que dependen de la longitud de onda del haz incidente (en este caso luz visible) y del tamaño de la partícula dispersora (iones, nube electrónica). <sup>[27, 33]</sup>

La polarización eléctrica en las moléculas de un material es básicamente el movimiento periódico de electrones o iones (cargas ligadas) desde sus posiciones de equilibrio debido a la aplicación de un campo eléctrico y que además, tiene una frecuencia propia debido a las diferentes masas involucradas en la polarización; es decir, cada tipo de polarización individual que ocurre en la molécula, es análoga al de una pequeña oscilación de frecuencia  $f$  y masa  $m$  que actúa como un pequeño dipolo radiante, también llamado dispersor. [31, 33]

Por lo tanto, la polarización eléctrica, como las transiciones de energía molecular, son los dos fenómenos que involucran interacciones entre la luz visible y las moléculas del material y que además, ocurren como un mismo proceso debido a la dualidad onda-partícula de la luz. Por ejemplo, en la figura 10 puede observarse en una molécula cuando: En **(a)** no hay campo eléctrico aplicado, por lo tanto no hay polarización en la nube de electrones de la molécula (polarización electrónica) y además, sus niveles de energía permanecen en estado basal. En **(b)**, debido al campo eléctrico de un haz de luz incidente, hay una redistribución de la carga electrónica en la molécula; perturbación que además viene acompañada de un aumento en la energía molecular por la absorción de energía del fotón incidente. [32]

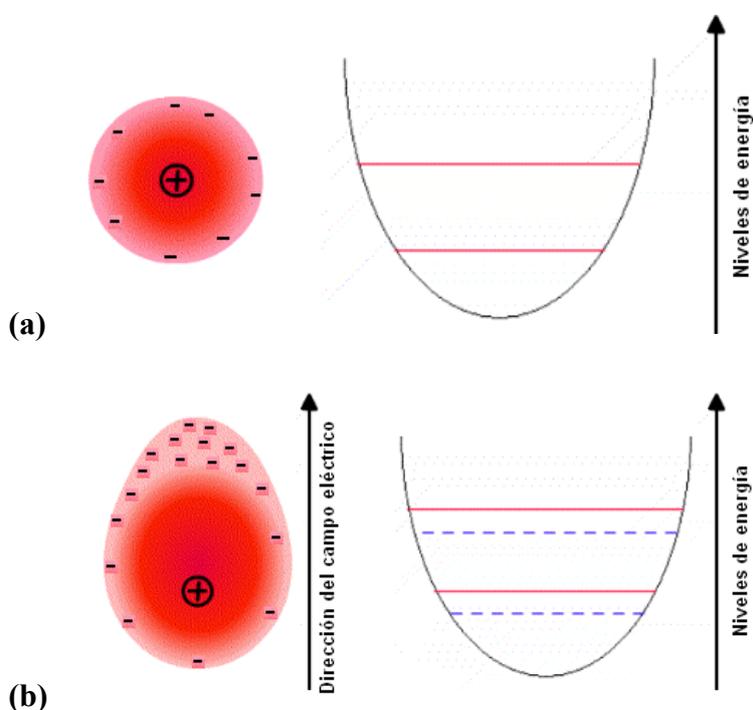


Figura 10: (a) Nube electrónica en (a) sin polarizar, en (b) con polarización.

### 1.5.3.1. Polarizabilidad molecular.

Por el tipo de enlace iónico de su estructura cristalina, las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  comparten la misma polarización interna de los materiales dieléctricos, por lo que la polarización <sup>[31]</sup> en estos materiales, se clasifica como:

- **Polarización electrónica.** También llamada polarización óptica, en donde el campo eléctrico aplicado deforma la nube de electrones, causando una redistribución de cargas en dirección al campo eléctrico.
- **Polarización dipolar.** También llamada polarización por orientación o **polarización rotacional**, que ocurre normalmente en moléculas con momentos dipolares eléctricos permanentes (moléculas polares) y en los dieléctricos, en donde un campo eléctrico aplicado, causa la reorientación o giro de los momentos dipolares eléctricos en dirección al campo eléctrico.
- **Polarización iónica.** También llamada polarización atómica o **polarización vibracional**, donde el campo eléctrico aplicado causa que los átomos de los dieléctricos con redes cristalinas iónicas, se desplacen entre sí una distancia relativa. Por ejemplo, si dos átomos o iones con electronegatividad desigual están unidos, la molécula tendrá un momento dipolar, por lo que al aplicar un campo eléctrico, el resultado es una vibración (periodos de separación-atracción); mismo efecto que ocurre con las cargas de los iones, llamado movimiento iónico. <sup>[32]</sup>

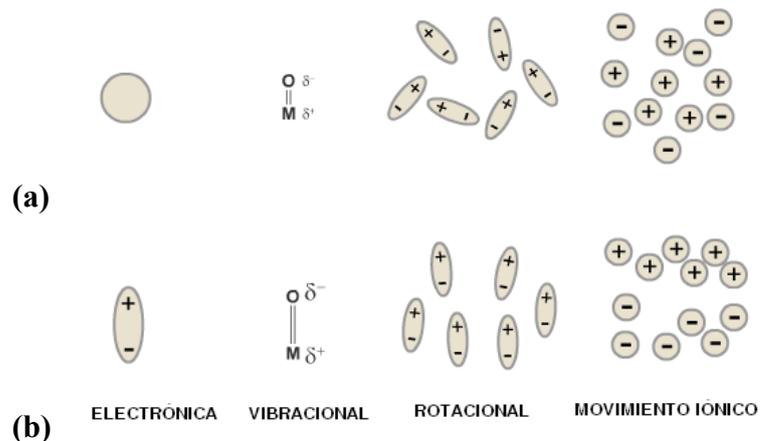


Figura 11: Dipolos en (a) sin campo eléctrico, en (b) con un campo eléctrico.

Entonces, debido a la presencia de un campo eléctrico incidente, surge un **momento dipolar eléctrico inducido** distinto de cero en las moléculas del material que depende del volumen bajo la influencia del campo eléctrico; de aquí que la **magnitud** de este momento dipolar eléctrico inducido sea una medida de la **polarizabilidad** de las especies moleculares. En general, la polarizabilidad es una medida de la facilidad con la cual pueden distorsionarse las nubes de electrones que están alrededor de los átomos, por tanto, los átomos más pesados tienen nubes electrónicas más grandes y en consecuencia tienen mayores polarizabilidades individuales. En general, la polarizabilidad de una molécula depende de la dirección del campo eléctrico aplicado; por ejemplo, para una molécula isótropa, tal como el metano (CH<sub>4</sub>), la polarizabilidad  $\alpha$  es un escalar <sup>[32]</sup> y se denomina polarizabilidad lineal:

$$\mu = \alpha E \quad (11)$$

En donde  $\mu$  es el momento dipolar inducido,  $\alpha$  es la polarizabilidad y  $E$  el campo eléctrico. Los materiales isótropos, son aquellos líquidos, gases o sólidos cristalinos con celdas unidad perfectamente cúbicas, donde la simetría no cambia cuando se realiza un cambio en el marco de referencia de la muestra, es decir, la molécula es igual en todas direcciones o altamente simétrica. En materiales no isótropos,  $\alpha$  es un tensor de rango dos (una matriz), pues la polarizabilidad depende de la dirección del campo eléctrico aplicado; entonces, la polarizabilidad es llamada anisótropa y su forma tensorial es:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (12)$$

Este tensor de polarizabilidad tiene nueve componentes, aunque para la espectroscopia Raman convencional se usan únicamente seis de sus componentes, dado que  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , que definen un elipsoide de polarizabilidad en la molécula:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad [32, 33]$$

# CAPÍTULO 2

## Fundamentos de la dispersión Raman

### 2.1. Interacción electrón-fotón (masa-energía).

En 1901 Planck postuló que la energía radiada por un cuerpo negro estaba cuantizada, con energía:

$$E = nhf, \text{ donde } n = 0,1,2,3,\dots \quad (13)$$

Donde  $f$  es la frecuencia de oscilación y  $h$  una constante obtenida mediante interpolación, que concordase con todas las observaciones experimentales. Para 1905 A. Einstein pudo explicar el efecto fotoeléctrico usando la hipótesis de Planck, para lo cual suponía que la radiación electromagnética está formada de paquetes de energía que dependen de la frecuencia de la luz:  $E=hf$ , también llamada condición Einstein-Bohr, que va de acuerdo a los postulados uno y dos de Bohr, donde el electrón solo puede ocupar estados energéticos permitidos, llamados estados estacionarios y donde la energía del electrón está relacionada con la frecuencia de radiación y con las energías inicial y final de estos estados energéticos permitidos.

Entonces, de acuerdo a las condiciones anteriores, si un paquete de energía incide sobre un electrón en un nivel de energía  $E_i$  éste le transfiere su energía pudiéndolo elevar a un nivel de mayor energía  $E_f$ , entonces, **el paquete de energía es absorbido** y su energía corresponde a la diferencia de los dos niveles de energía:  $E=|\Delta E|=|E_f-E_i|=hf$ .

**El paquete de energía se emite** al verificarse la transición de un electrón desde un estado excitado o de mayor energía, a otro de menor energía. Normalmente un átomo se encuentra en el estado basal de energía, donde los electrones de los estados energéticos más altos se encuentran más lejos del núcleo y son más fácilmente excitables, ocupando niveles energéticos más grandes. Inmediatamente después de la excitación, estos electrones externos retornan a estados energéticos más bajos con la

emisión de un paquete de energía, llamada emisión espontánea, con energía:  
 $E=|\Delta E|=|E_i-E_f|=hf.$  [21-24]

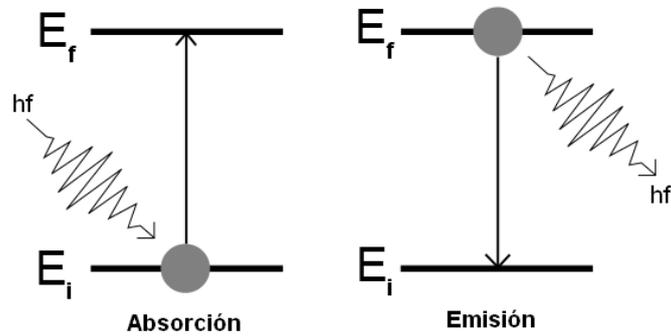


Figura 12: Interacción electrón-fotón.

La explicación del efecto fotoeléctrico como transiciones entre niveles permitidos de energía, dio lugar posteriormente al uso de la palabra “fotón” como sinónimo de paquete de energía, cuya longitud de onda está definida por la ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{hc}{hf} = \frac{hc}{\Delta E} \Leftrightarrow \Delta E = hc/\lambda, \text{ donde } hc = 1240 \text{ eV} \cdot \text{Nm}.$$

En la interacción electrón-fotón, hay muchos otros tipos de transiciones de energía diferentes a la absorción y emisión espontánea, tales como: producción de pares, dispersión Compton, efecto fotoeléctrico, fluorescencia, dispersión Rayleigh, **dispersión Raman**, radiación de frenado o Bremsstrahlung, absorción por resonancia y emisión estimulada para generar luz coherente o LASER [20]. Por ejemplo, en la figura 13, se muestran tres diferentes tipos de transiciones de energía:

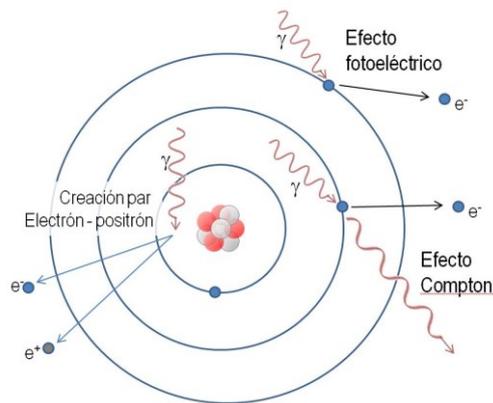


Figura 13: Algunos tipos de transiciones en la interacción electrón-fotón.

En la figura 13, se muestra la creación de pares electrón-positrón por una interacción con fotones de rayos gamma, donde la energía de los fotones necesaria para esta transición es del orden de 1.02 MeV (dos veces la energía del electrón en reposo). En el caso del efecto fotoeléctrico, basta incidir luz visible o ultravioleta sobre una superficie de metal para la emisión de un electrón. Finalmente el efecto Compton, cuando un fotón de rayos X colisiona con un electrón libre de un material dispersor hecho de grafito, con el consiguiente aumento de la longitud de onda del fotón dispersado <sup>[20]</sup>.

## **2.2. Transiciones de energía molecular.**

Considerando una molécula individual en estado gaseoso, la energía total de esta molécula es debido a las siguientes contribuciones: La energía electrónica ( $E_n$ ) debida a las interacciones entre los electrones y el núcleo, la energía traslacional ( $E_t$ ), debida al movimiento del centro de masa de la molécula en el espacio, la energía rotacional ( $E_r$ ), debida a la rotación de la molécula alrededor del centro de masa y la energía vibracional ( $E_v$ ), que es la vibración de los átomos constituyentes de la molécula <sup>[22]</sup>. Por tanto, la energía total de la molécula está dada por las contribuciones de todas estas energías:

$$E_{total} = E_v + E_r + E_n + E_t \quad (14)$$

Y de acuerdo a la mecánica cuántica, todos los niveles de energía tanto en átomos como en moléculas, son discretos y están definidos por la ecuación de Schrödinger unidimensional como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (15)$$

Donde  $\psi$  es una eigenfunción o función de onda,  $m$  es la masa reducida del sistema,  $U(x)$  es el potencial de energía y  $E$  son eigenvalores de energía o niveles de energía cuantizados. <sup>[22, 24]</sup>

Por lo tanto, todos los niveles de energía molecular son de la forma  $\hat{H}\psi = E\psi$ , de acuerdo con la ecuación de Schrödinger y de la aproximación de Born-Oppenheimer, que supone que el movimiento de los electrones y el del núcleo están separados y cuyas funciones de onda están dadas en función de las posiciones de los electrones  $r_i$  y la posición de los núcleos  $R_j$  de los átomos de la molécula:  $\psi_{molécula}(r_i, R_j) = \psi_{electrones}(r_i, R_j)\psi_{núcleo}(R_j)$ . [33, 35, 37]

La energía electrónica, debida a la interacción entre los electrones y el núcleo, depende básicamente del número de átomos, pero también del tipo de enlace de la molécula. La descripción matemática de esta energía se contempla en la teoría de orbitales moleculares, lo que necesita por ende, una explicación y desarrollo mucho más extenso; motivo por lo cual, se omite una discusión completa sobre esta energía. También, debido a que la energía de traslación no está relacionada con la estructura interna de la molécula, esta componente carece de importancia al interpretar los espectros moleculares, motivo por lo que también se omite su discusión. [22]

Todas las energías moleculares deben obtenerse partiendo de la ecuación de Schrödinger, sin embargo, puede obtenerse una aproximación semiclásica de los resultados ya conocidos por la mecánica cuántica, de acuerdo con el principio de correspondencia entre la mecánica clásica y mecánica cuántica que postuló Niels Bohr. “Este principio establece que las predicciones de la teoría cuántica deben corresponder a las predicciones de la física clásica en la región de tamaños donde se sabe que la teoría clásica es válida”; que para el caso de los sistemas periódicos, tal como el rotor plano y el oscilador armónico, son totalmente equivalentes. Entonces, a continuación se discuten las energías vibracional y rotacional para el caso particular de una molécula diatómica plana y suponiendo además, que la energía electrónica no sufre modificaciones o simplemente que se que considera como fija [22, 24]. Estas condiciones así determinadas, son debidas únicamente por la simplicidad del desarrollo matemático, ya que los desarrollos para moléculas poliatómicas en general están relacionados con **la teoría de las oscilaciones pequeñas** (oscilador armónico) de la mecánica analítica, o de **la teoría de perturbaciones** (oscilador inarmónico) de la mecánica cuántica y además, de métodos numéricos para su solución, que por su extensión y desarrollo se omiten en este trabajo.

### 2.2.1. Energía rotacional de una molécula diatómica.

Considerando una molécula diatómica rotando alrededor de su centro de masa, como un rotor rígido, entonces esta molécula solo tiene dos grados de libertad, que corresponden a su rotación alrededor de los ejes Y y Z, es decir, los ejes perpendiculares al eje molecular. Y como la energía de un rotor rígido también es energía cinética, entonces, de la misma forma se define la energía rotacional de la molécula <sup>[22]</sup>. Sean  $m_1$  y  $m_2$  las masas atómicas (masas puntuales), con velocidades tangenciales  $v_1$  y  $v_2$ , respectivamente y definidas como:

$$v_1 = \omega r_1 \quad \text{y} \quad v_2 = \omega r_2 \quad (16)$$

En donde  $r_1$  es la distancia de  $m_1$  al eje de rotación y de manera semejante para  $r_2$  y  $m_2$ , como se muestra en la figura 14.

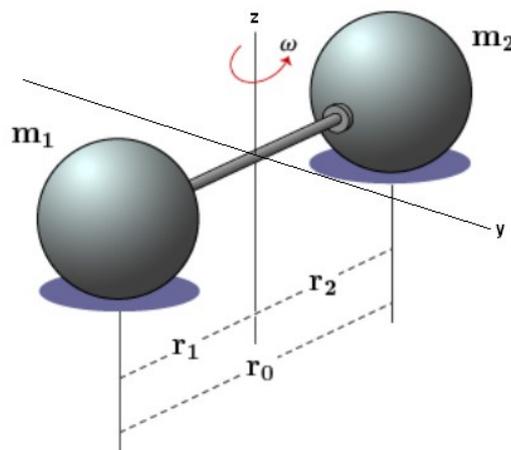


Figura 14: Representación de un rotor rígido.

Esta rotación es análoga a la de una partícula de masa puntual que describe una circunferencia de radio  $r$  bajo la influencia de una fuerza tangencial  $F_t = ma_t$ , con aceleración tangencial  $a_t$ . Esta fuerza ejerce un torque neto sobre la masa  $m$ , donde el torque está definido como  $\tau = Fr \sin(\theta)$  y la distancia de la masa al eje de rotación es  $r$ , con  $r = r_1$  ó  $r = r_2$  y  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ; por lo tanto el torque es:  $\tau = Fr = ma_t r$ . Similarmente de la segunda ley de Newton para un sistema rotacional, definida como  $\tau = I\alpha$ , en donde

$\alpha = \frac{a_t}{r}$ , procede de la definición de la aceleración tangencial, definida en principio a partir de la derivada de la ecuación (16):  $a_t = r\alpha = r(d\omega/dt) = r(d^2\theta/dt^2)$ .

Posteriormente, igualando las ecuaciones anteriores:  $ma_t r = \frac{a_t}{r} I$  y simplificando términos, queda definido finalmente el momento de inercia rotacional de una masa puntual que gira describiendo una circunferencia de radio  $r$ :  $I = mr^2$ .

La definición del momento angular de una partícula que gira describiendo una circunferencia alrededor del eje Z es  $\mathbf{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ . Como la circunferencia está en el plano XY, con  $\vec{r}_i \perp \vec{p}_i$ , por lo que  $|\mathbf{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = |r||p|\text{sen}(\theta) = rp\text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) = rp = rmv$ , donde  $p = mv$ . Por lo tanto, el momento angular de rotación alrededor del eje Z para las dos masas puntuales, es de la forma:  $L = L_1 + L_2 = r_1 p_1 + r_2 p_2 = m_1 r_1 v_1 + m_2 r_2 v_2$ . Luego, usando la ecuación (16), se sustituyen los términos de velocidad en la ecuación de momento angular y se agrupan en términos de momentos de inercia rotacional, de acuerdo al teorema de ejes paralelos o teorema de Steiner, que para el sistema de dos masas puntuales se tiene que:  $L = m_1 r_1 (r_1 \omega) + m_2 r_2 (r_2 \omega) = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega = I \omega$ . Finalmente, el momento de inercia angular  $L$  queda definido como:

$$L = I \omega \quad (17)$$

En donde  $I$  denota el momento inercial del centro de masa del sistema.

Por otro lado, la energía cinética de rotación de ambas masas está definida como:  $E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$ , que puede definirse también en términos del momento de inercia angular como:

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 (r_1 \omega)^2 + \frac{1}{2} m_2 (r_2 \omega)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (18)$$

De la ecuación (17),  $\omega$  se puede expresar como:  $\omega = \frac{L}{I} \Leftrightarrow \omega^2 = \frac{L^2}{I^2}$ , y

sustituyendo esta expresión en (18), se llega al resultado final:  $E = \frac{1}{2} I \left( \frac{L^2}{I^2} \right) = \frac{L^2}{2I}$ .

Por lo tanto, la energía cinética de rotación, para un rotor completamente rígido, se define como:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I_{cm}} \quad (19)$$

Donde  $I_{cm}$  denota el momento de inercia del centro de masa.

En mecánica cuántica, los valores de esta energía están cuantizados, y la cuantización está en el momento angular  $L$  por ser una variable dinámica, a diferencia del momento de inercia  $I$  del centro de masa de la molécula. Entonces la condición de cuantización para  $L^2$  es:

$$|\mathbf{J}|^2 = L^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (20)$$

Donde  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  es el número cuántico rotacional de la molécula, que restringe a la energía de rotación a solo valores discretos.

Finalmente, la *energía rotacional cuantizada* de una molécula diatómica, queda definida finalmente como:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (21)$$

De esta última ecuación, se observa que la energía rotacional está cuantizada y que depende del momento de inercia del centro de masa de la molécula  $I_{cm}$ . Esta última expresión para la energía rotacional de una molécula diatómica, puede ser extendida a moléculas poliatómicas, aplicando una expresión idónea para  $I_{cm}$ .<sup>[22]</sup>

### 2.2.2. Energía vibracional de una molécula diatómica.

Desde el punto de vista de Planck, la estructura de una molécula en el caso “ideal”, se considera como una estructura flexible, en donde todos sus átomos están unidos entre sí por lo que se consideran “resortes”, llamados también osciladores o dispersores, de frecuencia  $f$  y masa  $m$ ; si además, esta estructura es perturbada, entonces la molécula adquiere energía y empieza a vibrar. Para el caso de una molécula diatómica, la vibración es similar a la producida por una partícula de masa  $m$  unida a un resorte que es alejada de su posición de equilibrio estable por una fuerza que es proporcional al desequilibrio o distancia a la posición de reposo. Luego entonces, si la masa se suelta, ésta se moverá en lo que se denomina un potencial de oscilador armónico, donde toda la energía cinética de la masa se transforma en energía potencial o energía elástica del resorte y luego, toda la energía potencial se transforma en energía cinética y así sucesivamente, hasta que la masa vuelve a su estado de equilibrio estable.

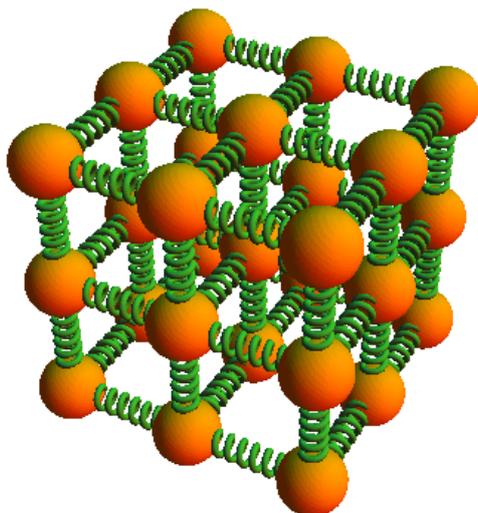


Figura 15: Estructura ideal de resortes de una molécula poliatómica.

La energía potencial de una partícula de masa  $m$  sujeta a un resorte, se define a partir de la ley de Hooke  $F=-kx$ , como:

$$U(x) = -\int_0^x (-kx)dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (22)$$

Donde  $k$  es la constante de restitución del resorte y donde es conveniente expresar esta energía potencial en términos de la frecuencia angular de oscilación. [24]

De la ley de Hooke, tenemos que:  $F=-kx$  y análogamente de la segunda ley de Newton se tiene que:  $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$ , e igualando ambas ecuaciones, obteniendo luego, la ecuación diferencial de oscilador armónico simple:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0 \quad (23)$$

En donde la frecuencia angular, está definida como  $\omega_0^2 = \frac{k}{m} \Leftrightarrow \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  y donde  $[\omega_0] = \left[ \frac{rad}{s} \right]$ . Entonces,  $U(x)$  queda definida como:  $U(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 = \frac{1}{2} kx^2$ .

Desde el punto de partida de la mecánica cuántica de Schrödinger, que consiste en expresar clásicamente la energía  $E$  como la suma de la energía cinética  $T$  y la energía potencial  $U$  como:

$$E = T + U \quad (24)$$

En donde la energía cinética  $T$  de una partícula de masa  $m$ , está definida como:  $T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ , donde  $p=mv$ , llamada cantidad de movimiento y la energía potencial (pozo de potencial) definida como  $U=U(x)$ . Entonces, de acuerdo a la ecuación (24), la energía total  $E$  de una partícula, está definida <sup>[24]</sup> como:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (25)$$

Si la partícula puntual de masa  $m$ , se mueve dentro de un potencial constante  $U(x)$ , entonces, el movimiento de la partícula es libre, es decir, la partícula no experimenta ninguna fuerza que la perturbe, por lo que la cantidad de movimiento de la partícula es constante y se expresa como:  $p^2 = 2m \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right)$ . <sup>[24]</sup>

Si además, la partícula llega a un máximo de energía potencial en  $U(x)$ , entonces  $p^2=0$ , lo que implica que en ese máximo se tenga que:  $2mE - mkx^2 = 0$ , en donde  $x$  toma los valores:  $x_1 = -\sqrt{\frac{2E}{k}}$  y  $x_2 = \sqrt{\frac{2E}{k}}$ , que son los límites donde la energía de la partícula es puramente potencial.

Luego, integrando a  $p(x) = \sqrt{2m\left(E - \frac{k}{2}x^2\right)}$  desde  $x_1$  hasta  $x_2$ , se tiene que:

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \sqrt{2m} \int_{-\sqrt{2E/k}}^{\sqrt{2E/k}} \sqrt{E - \frac{k}{2}x^2} dx \quad (26)$$

Realizando una sustitución trigonométrica, donde:  $a \cos(\theta) = \sqrt{a^2 - b^2 x^2}$  y por otro lado, se tiene que:  $a \sin(\theta) = bx \Leftrightarrow \frac{a}{b} \sin(\theta) = x$ , entonces  $dx = \frac{a}{b} \cos(\theta) d\theta$ ;

con las constantes definidas como:  $a = \sqrt{E}$ ,  $b = \sqrt{\frac{k}{2}}$ , y con límites de integración definidos alrededor de un semicírculo, con:  $\theta_1 = \sin^{-1}(-1) = -\pi/2$  y  $\theta_2 = \sin^{-1}(1) = \pi/2$ . Por lo que la integral (26) en su forma trigonométrica queda como:

$$\sqrt{2m} \left[ \int_{\theta_1}^{\theta_2} (a \cos(\theta)) \frac{a}{b} \cos(\theta) d\theta \right] = \sqrt{2m} \left[ \frac{a^2}{b} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2(\theta) d\theta \right]$$

Entonces, integrando y sustituyendo constantes, se tiene:

$$\sqrt{2m} \frac{E}{\sqrt{\frac{k}{2}}} \left[ \frac{1}{2} \theta + \frac{1}{4} \sin(2\theta) \right]_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} = 2E \sqrt{\frac{m}{k}} \left[ \frac{\pi}{4} - \left( -\frac{\pi}{4} \right) \right] = 2E \sqrt{\frac{m}{k}} \left( \frac{\pi}{2} \right) = \pi E \sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$\text{Finalmente, se tiene que: } \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \frac{\pi E}{\omega_0} \quad (27)$$

De acuerdo a la bibliografía [35], sección 16, apartado 16.2.32, sobre la discusión del método WKB, en donde expresa que todos los eigenvalores de energía  $E$

de la función  $\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx$ , están constreñidos por la relación:  $\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar$ , para

el caso particular en donde ninguno de los límites de integración  $x_1$ ,  $x_2$  sean infinitos y con la condición de que  $x_1 < x_2$ . La regla es llamada condición de cuantización Bohr-Sommerfeld, de donde se obtiene la condición de cuantización para (27); expresando

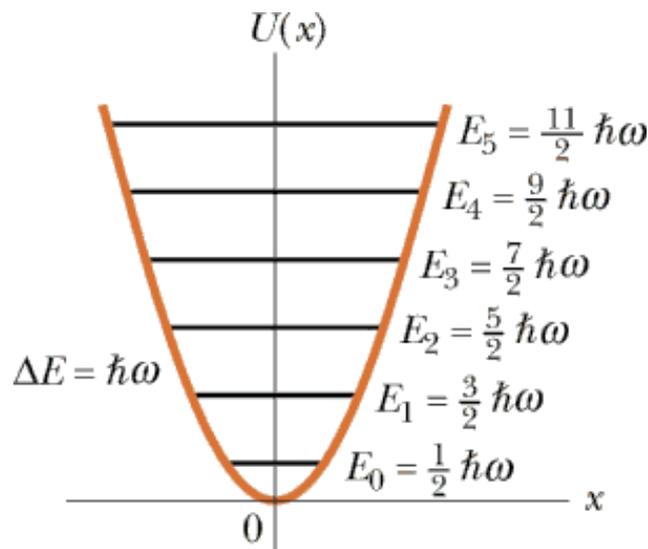
finalmente la energía como:  $\frac{E\pi}{\omega_0} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar \Rightarrow E = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0$ . [24,35]

Por lo tanto, la **energía vibracional cuantizada** de una molécula diatómica, se expresa como:

$$E_{vib} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \text{ para } \nu=0,1,2,3,4,\dots \quad (28)$$

En donde  $\nu$  es el número cuántico vibracional de la molécula y  $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$  la frecuencia angular vibratoria, en donde  $m$  es la masa reducida del sistema <sup>[20]</sup>.

Esta expresión cuantizada de la energía vibracional para una molécula diatómica, incluye al estado basal, cuyo valor es igual a  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ , para estar acorde con los postulados de Planck, es decir, que todos los niveles energéticos estén igualmente espaciados con un estado inicial de energía  $E_0$ . La figura 16 muestra los niveles de energía vibracional de una molécula, para un potencial de oscilador armónico. <sup>[22, 24]</sup>



**Figura 16: Representación de la energía vibracional de una molécula.**

Este resultado es válido cuando los átomos de la molécula se encuentran en un estado basal o fundamental de energía, dando lugar a **vibraciones armónicas**; mayor perturbación (energía) en la molécula, implica mayor amplitud de vibración, lo que implica a su vez, que las vibraciones armónicas sean sustituidas por vibraciones

inarmónicas cada vez más complejas, haciendo que la aproximación dada de la energía vibracional armónica de una molécula, ya no sea válida.

Para el caso de las **vibraciones inarmónicas** de una molécula diatómica, el modelo de potencial usado es  $U(x) = D_e(1 - e^{-\alpha x})^2$ , llamado potencial de Morse; donde  $D_e$  es el límite de la energía desde el punto  $x=r-r_e$ , hasta cuando  $r \rightarrow \infty$ , llamada energía de disociación, y en donde  $r$ =amplitud de vibración,  $r_e$ =distancia internuclear en  $E_0$ . Los niveles de energía están definidos como  $E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ , para  $v=0,1,2,3\dots$ , con  $x_e = \frac{\hbar\omega_0}{4D_e}$  y  $\omega_0 = \sqrt{\frac{2D_e\alpha^2}{m}}$ , que es la frecuencia del oscilador inarmónico,  $m$  la masa reducida y  $\alpha$  es la curvatura del potencial, definida por la amplitud de vibración  $r$ . En la figura 17 se comparan el potencial armónico y el potencial de Morse, cuya propiedad es que la distancia internuclear es más grande cuando la energía vibracional va en aumento y en donde los niveles de energía ya no son igualmente espaciados. [26, 33]

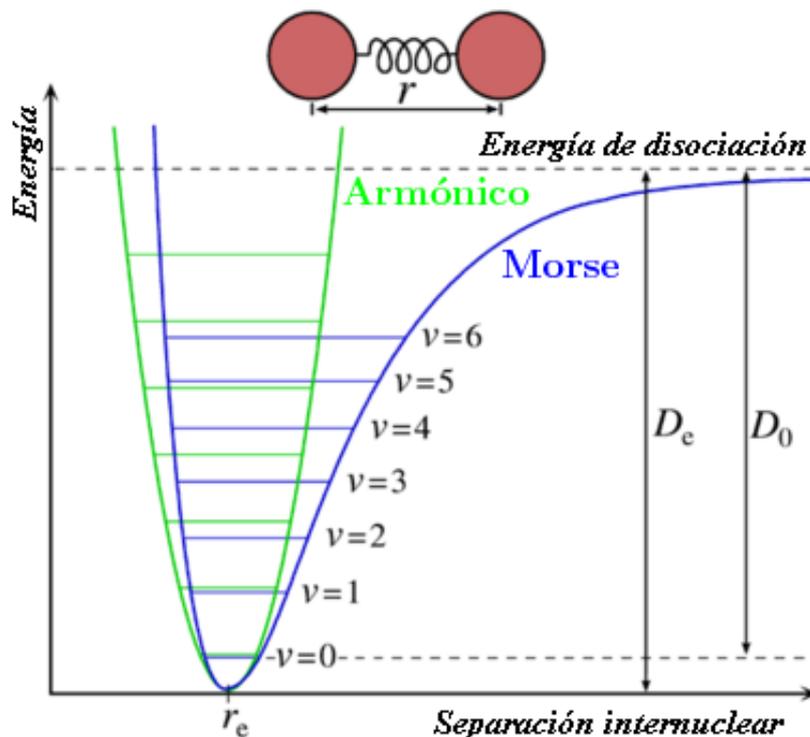


Figura 17: Potencial Armónico vs. Potencial de Morse.

### 2.2.3. Espectros moleculares.

De acuerdo a la discusión anterior, las energías que contribuyen en el espectro electrónico de una molécula son:

$$E = E_n + E_v + E_r \quad (29)$$

Donde  $E_n$  es la energía electrónica de una molécula que vibra dentro de la longitud de onda UltraVioleta-Visible, de entre: 400nm a 700nm, con una separación de alrededor de 1eV de energía.  $E_v$  es la energía vibracional de una molécula que vibra dentro de la longitud de onda Infrarrojo, de entre: de 700nm a 1mm. Finalmente,  $E_r$  es la energía rotacional de una molécula que vibra dentro de la longitud de onda de las microondas, de entre: de 1mm a 10cm. [27]

En cada nivel electrónico  $E_n$  de energía, existe un conjunto completo de niveles de energía vibracional y rotacional, es decir, todos los niveles de energía rotacional, se encuentran dentro de los niveles excitados de energía vibracional; lo que a su vez representa a un nivel electrónico en particular, como puede observarse en la figura 18. [22]

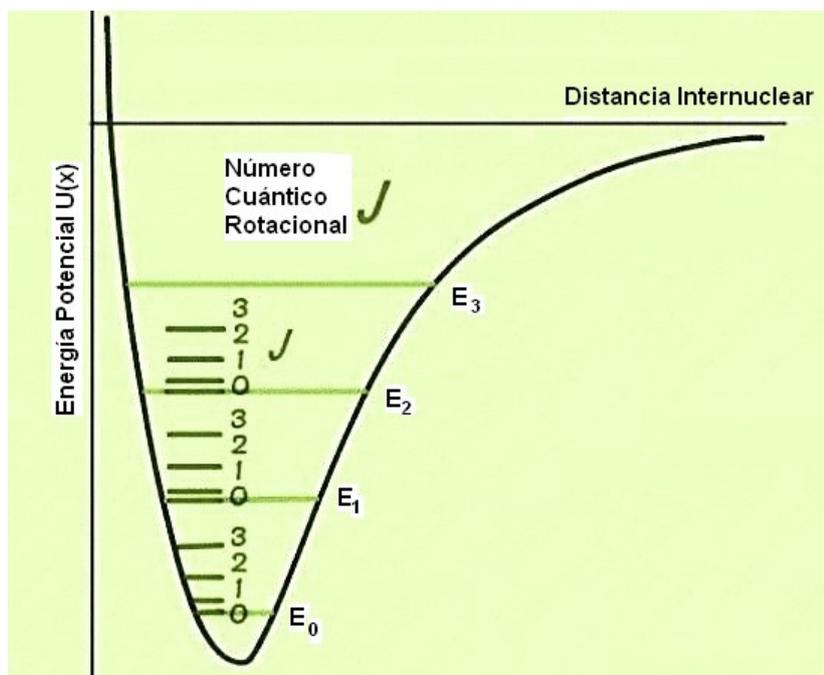


Figura 18: Representación de los niveles de energía molecular.

De acuerdo a la figura 18, una molécula gira y vibra simultáneamente dentro de un nivel electrónico de energía y además, estos movimientos de rotación y vibración son independientes entre sí, por lo tanto, la expresión para la energía de vibración-rotación de la molécula <sup>[22]</sup>, se define por la suma de las energías:

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (30)$$

Esta última expresión es la aproximación más simple de un espectro de vibración-rotación para una molécula diatómica con vibraciones armónicas.

Un ejemplo de lo anterior está en el espectro de absorción molecular <sup>[22-24]</sup>, en donde una transición vibracional de  $\nu = 0$  a  $\nu = 1$  viene acompañada de una transición rotacional de  $J$  a  $J-1$ , permitiendo así la absorción de un fotón de energía. La separación entre niveles rotacionales adyacentes, puede calcularse como:

$$\Delta E_{rot} = E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{2I} \{J(J+1) - (J-1)J\} = 2J \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{I} J. \text{ Y la de los vibratoriales}$$

$$\text{como: } \Delta E_{vib} = \left( \frac{3}{2} \hbar \omega \right) - \left( \frac{1}{2} \hbar \omega \right) = \hbar \omega.$$

$$\text{Por lo tanto, se tiene que: } \Delta E = \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{I} J, \text{ para } J = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (31)$$

Análogamente, para una transición rotacional de  $J+1$  a  $J$ , se tiene que:

$$\text{Sean } \Delta E_{rot} = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} \{(J+1)(J+2) - (J+1)J\} = \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \text{ y } \Delta E_{vib} = \hbar \omega,$$

$$\text{obteniendo, finalmente: } \Delta E = \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{I} (J+1), \text{ donde } J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (32)$$

Estas dos últimas expresiones corresponden a las bandas de absorción de un espectro molecular de una molécula diatómica, en donde la expresión (31) corresponde a la sucesión ascendente de las longitudes de onda del espectro de absorción y la expresión (32) a la sucesión descendente de las longitudes de onda del espectro de absorción, como se muestra en la figura 19. <sup>[24]</sup>

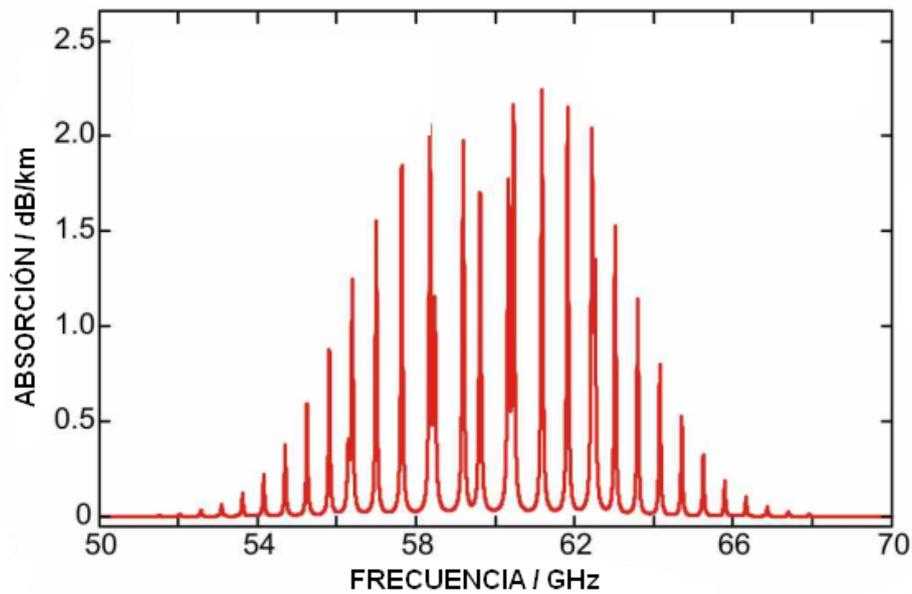


Figura 19: Espectro de absorción de la molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>).

Las transiciones entre niveles energéticos, llamadas también transiciones ópticas, que pueden ocurrir por la emisión o por la absorción de fotones en la molécula, tienen las siguientes reglas de selección:

$$\Delta J = \pm 1, \Delta \nu = \pm 1 \quad (33)$$

Y a los espectros moleculares obtenidos debido a estas transiciones ópticas se denominan como espectros electrónicos. <sup>[22]</sup>

### 2.3. *Dispersión Rayleigh y dispersión Raman.*

En general, la dispersión se refiere a la desviación de una partícula, haz o rayo de luz, respecto de una trayectoria o dirección inicial de movimiento, provocada por una interacción o colisión con una partícula o elemento dispersor. En el caso de la dispersión de fotones, se refiere a la emisión de un fotón en una dirección distinta a la del fotón incidente, provocado por una interacción tipo electrón-fotón, es decir, la absorción del fotón incidente por las moléculas del material y su posterior emisión con diferente ángulo respecto a la dirección inicial del fotón incidente.

La dispersión elástica se refiere a la absorción del fotón y su posterior emisión con la misma energía del fotón incidente y por otro lado, la dispersión inelástica ocurre cuando el fotón es absorbido y reemitido con diferente energía a la del fotón incidente. Al igual que en otros tipos de dispersión, la dispersión elástica e inelástica de fotones dependen también de la longitud de onda del haz de energía electromagnética incidente y del tamaño de las partículas dispersoras, en este caso dipolos dispersores (cargas ligadas). [24, 31, 33]

Por lo tanto, la dispersión Rayleigh se refiere a la dispersión elástica de fotones por partículas de hasta aproximadamente una décima parte de la longitud de onda del haz de luz incidente, que ocurre en materiales transparentes, principalmente en gases y causada por la polarización eléctrica de sus moléculas. Lord Rayleigh (1842-1919) calculó que la intensidad del haz dispersado por  $N$  dispersores dipolares mucho más pequeños que la longitud de onda es:

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 N \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (34)$$

Donde  $N$  es el número de dispersores,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de luz,  $R$  es la distancia dispersor-observador y  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula. De aquí que  $I \approx \frac{1}{\lambda^4}$  es la intensidad de la dispersión Rayleigh, y significa que es más probable la dispersión de la longitud de onda azul en la dispersión Rayleigh y es por lo que vemos los cielos azules [20].

No obstante, una cantidad pequeña de luz (aproximadamente  $\sim 10^{-7}$  a  $\sim 10^{-9}$  fotones) es dispersada a frecuencias diferentes de la frecuencia de los fotones incidentes, y este proceso de dispersión inelástica es lo que se conoce como dispersión Raman. Por lo general, este tipo de dispersión implica la excitación de algún modo vibracional de las moléculas, dando una menor energía a los fotones dispersados, debido a la absorción de energía desde un estado basal de la molécula o dispersando desde un estado vibracional excitado de la molécula, lo que añade su energía de vibración al fotón incidente. [22, 33]

Fue Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), físico indio que recibió el premio Nobel en 1930 por el descubrimiento de este efecto de dispersión inelástica que lleva su nombre. En 1923 Raman y su alumno Krishnan realizaban un experimento de dispersión, donde una fuente de luz, tal como la luz del sol o una lámpara de arco de mercurio, atravesaba un material transparente, como el agua o alcoholes purificados, en donde una parte de esa luz absorbida cambiaba su longitud de onda. Raman y su alumno Krishnan no pudieron eliminar este efecto del experimento, por lo que sospecharon que este efecto era una característica de la sustancia. Después de cinco años de investigación Raman y su alumno Krishnan, terminaron por describir lo que era este nuevo tipo de radiación secundaria. Este efecto había sido predicho teóricamente por Smekal en 1923, no obstante Raman realizó la publicación más completa y rigurosa del fenómeno. Para el estudio experimental Sir C.V. Raman utilizó muestras líquidas, la luz del sol como fuente, un telescopio como colector y sus ojos como detector. El primer espectro Raman se obtiene en Calcuta el 7 de febrero de 1928; para el 16 de febrero, C.V. Raman y K.S. Krishnan envían el artículo: "A new type of secondary radiation" a la revista Nature, y el 31 de marzo de 1928 se acepta la publicación. <sup>[34]</sup>



**Figura 20: Sir Chandrasekhara Venkata Raman con el primer dispositivo Raman.**

### 2.3.1. Descripción clásica del fenómeno de la dispersión.

Suponiendo que un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  de un haz de fotones incide sobre una molécula, este campo induce un momento dipolar eléctrico sobre la molécula:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (35)$$

Donde, el momento dipolar inducido  $\mathbf{P}$  oscila en fase al campo eléctrico del haz de fotones, y que está definido como:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi f' t) \quad (36)$$

En donde la polarizabilidad de la molécula puede ser expresada como una serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + q \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 + \dots \quad (37)$$

Si la excitación es una vibración, entonces la variable dinámica es el desplazamiento vibracional  $q$ , en la posición de equilibrio del enlace de la molécula.

$$q = q_0 \cos(2\pi f t) \quad (38)$$

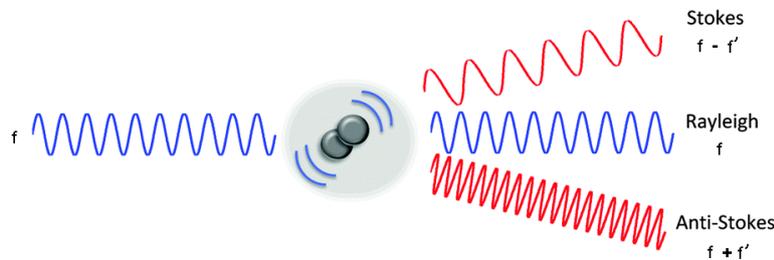
Y el término  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ , es el cambio de la polarizabilidad durante la vibración descrita por la coordenada normal  $q$ , en el punto de equilibrio de vibración del enlace molecular. Sustituyendo las ecuaciones (36), (37) y (38) en (35), se tiene que:

$$P = \alpha E = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi f t) \right] E_0 \cos(2\pi f' t) \quad (39)$$

Usando la relación trigonométrica  $2\cos(x)\cos(y)=\cos(x+y)+\cos(x-y)$  y desarrollando términos, se tiene finalmente que:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi f' t) + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 (\cos[2\pi(f + f')t] + \cos[2\pi(f - f')t]) \quad (40)$$

Esta última ecuación (40) representa la dispersión total del haz de fotones, en donde el primer término de la ecuación representa la dispersión elástica Rayleigh y el segundo término a las dispersiones Raman AntiStokes y Raman Stokes, respectivamente, donde  $f$  es la frecuencia del fotón incidente y  $f'$  es la frecuencia del fotón dispersado como se muestra en la figura 21. [33]



**Figura 21: Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman AntiStokes.**

### 2.3.2. Dispersión Raman.

De acuerdo a la sección 2.2.3, una molécula puede absorber energía radiante de longitudes de onda de regiones del infrarrojo y de microondas, transformando esta energía en energía cinética rotacional y vibracional de la molécula y finalmente puede absorber energía de longitudes de onda de las regiones visible y ultravioleta, transformando esta energía mediante un mecanismo de transiciones electrónicas muy parecidas a las de un átomo. Durante estas transiciones de energía, la molécula pierde o gana energía en forma de una emisión o una absorción de fotones. Algunas veces, la molécula absorberá un fotón de mayor energía y esta transición de energía será acompañada por la reemisión de un nuevo fotón, que sacará el exceso de energía de la molécula y cuyo efecto se denomina resonancia. [24,27]

De cualquier forma que suceda la transición de energía en la molécula, se tiene lo siguiente: Sean  $E_i$  y  $E_f$  las energías inicial y final de la molécula y sean  $f$  y  $f'$  las frecuencias del fotón incidente y dispersado, respectivamente. Y como se había mencionado anteriormente, los fotones transportan energía y cantidad de movimiento, por lo que cualquier transición de energía está sujeta a las leyes de conservación de energía, por lo que:

$$hf + E_i = hf' + E_f \quad (41)$$

De lo que se deduce que:  $hf - (E_f - E_i) = hf'$ , por lo que, la expresión para **la energía del fotón dispersado** es:  $hf' = hf - \Delta E$ . Esta última expresión, es llamada también dispersión (de frecuencias) Raman, y cuya frecuencia queda definida en general como:  $|f - f'| = \frac{|\Delta E|}{h}$  [22]. Por lo que finalmente se tiene que:

$$f' = f - \frac{\Delta E}{h} \quad (42)$$

Entonces, la frecuencia de este nuevo fotón será menor que la del incidente ( $f' < f$ ), si la molécula realiza una transición a un estado de mayor energía  $\Delta E > 0$  (Raman AntiStokes). Por otro lado, la frecuencia de este nuevo fotón será mayor que la del incidente ( $f' > f$ ), si la molécula hace una transición a un estado de menor energía  $\Delta E < 0$  (Raman Stokes). [24]

Para moléculas diatómicas, la dispersión Raman puramente rotacional [33] de la molécula, satisface la regla de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (43)$$

Donde, la regla de selección para  $\Delta J = 0$  corresponde a la dispersión Rayleigh, y para  $\Delta J = -2$ , corresponde a las líneas Stokes, y se define como: Calculando

$$\Delta E = (J - 2)(J - 1) \frac{\hbar}{2I} - J(J + 1) \frac{\hbar}{2I} = -(2J - 1) \frac{\hbar^2}{I}, \text{ se tiene que:}$$

$$f' = f - \frac{\Delta E}{h} = f + (2J - 1) \frac{\hbar}{2\pi I}, \text{ para } J = 2, 3, 4, \dots \quad (44)$$

Y para  $\Delta J = +2$ , corresponde a las líneas AntiStokes, y se define como:

Calculando:  $\Delta E = (J+2)(J+3)\frac{\hbar}{2I} - J(J+1)\frac{\hbar}{2I} = (2J+3)\frac{\hbar^2}{I}$ , se tiene que:

$$f' = f - \frac{\Delta E}{h} = f - (2J+3)\frac{\hbar}{2\pi I}, \text{ para } J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (45)$$

De lo anterior se puede concluir que durante una transición molecular, la energía total sigue conservándose, la cual contiene frecuencias producidas por la dispersión Raman y otra componente de las frecuencias originales producidas por la dispersión normal o Rayleigh. [24]

Entonces, en la dispersión Raman hay un cambio en la frecuencia del fotón emitido durante una transición molecular y se denomina **Raman Stokes** cuando la absorción del fotón incidente se realiza desde un estado basal de energía, emitiendo hasta un nivel excitado de energía; por otro lado, se denomina **Raman AntiStokes**, cuando la absorción del fotón se realiza de un estado excitado, emitiendo hasta un estado basal de energía. En la figura 22, se muestran los dos tipos de dispersión inelástica: Raman Stokes y Raman AntiStokes, así como la dispersión elástica Rayleigh.

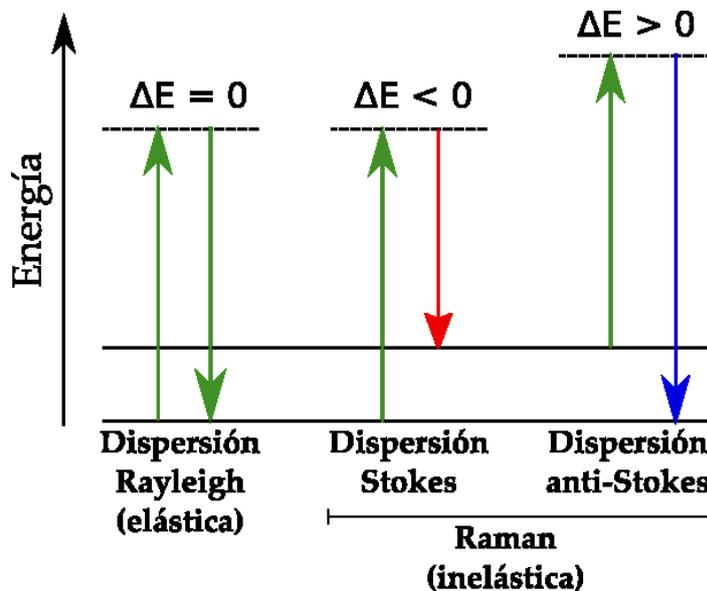


Figura 22: Dispersión Raman Anti-Stokes y Raman Stokes.

### 2.3.3. Población de estados en la dispersión Raman.

A temperatura de 0 K todas las moléculas están vibrando en el estado fundamental, o estado basal de energía. A temperaturas mayores las moléculas vibran en estados excitados y según la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/kT} \quad (46)$$

En donde  $N_1$  y  $N_2$  representan el número de moléculas (partículas) con energías  $E_1$  y  $E_2$  a temperatura T, respectivamente. Esta distribución predice que la ocupación de estados excitados (con mayor energía) es mayor cuando la temperatura es alta. Como la mayoría de moléculas se encuentran en el estado de menor energía, es mucho más probable que se produzca la dispersión Raman Stokes. Así que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman Anti Stokes, como puede apreciarse en la figura 23. [22, 24]

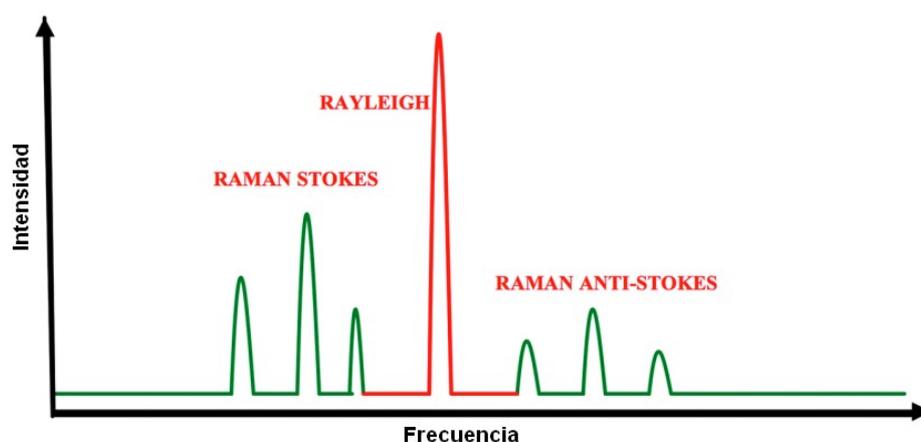


Figura 23: Bandas características en la dispersión Raman Stokes y Raman Anti Stokes.

### 2.3.4. Reglas de selección en la dispersión Raman.

La simetría de una molécula es importante para determinar si es activa en Raman, IR, o ambas; de inicio siempre se consideran dos grupos:

- Moléculas diatómicas
- Moléculas poliatómicas

En moléculas poliatómicas, las complejas vibraciones de la molécula son las superposiciones de vibraciones más simples, llamados modos normales de vibración, que están relacionados con el número de átomos de la molécula, donde cada modo normal de vibración tiene una frecuencia fija <sup>[33]</sup>. Es fácil calcular el número de modos normales para una molécula compuesta de N átomos de la siguiente forma:

- Una molécula lineal, tiene un número de modos normales igual a:  
#MoNo=3N-5.
- Una molécula no-lineal, tiene un número de modos normales igual a  
#MoNo=3N-6.

Para moléculas diatómicas, el modo normal de vibración es la frecuencia angular de vibración:  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

Por lo tanto, de acuerdo a lo anterior, las reglas de selección en la dispersión Raman, son las siguientes:

- El grado de polarizabilidad de la molécula está directamente relacionado con los cambios en el movimiento vibracional de las moléculas. Por lo tanto la primera regla de selección, está definida

$$\text{como: } \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$$

- Para moléculas diatómicas lineales con transiciones de energía puramente rotacional, se cumple que:  $\Delta J = 0, \pm 2$ .
- Para moléculas poliatómicas lineales con transiciones de energía rotacional-vibracional, se cumple que:  $\Delta \nu = \pm 1$  y  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

Para moléculas diatómicas son también válidas las transiciones con  $\Delta \nu = \pm 2$ ,  $\Delta \nu = \pm 3$ ,  $\Delta \nu = \pm 4$  ...etc., pero sólo para el modelo de potencial inarmónico <sup>[33]</sup>.

### 2.3.5. Información cualitativa de un espectro Raman.

La espectroscopia Raman nos proporciona información, tanto cuantitativa, como cualitativa de la estructura molecular de cualquier sustancia o material. Un tipo de información del material proviene directamente del gráfico de dispersión Raman; este tipo de información cualitativa, provee información de varias características estructurales de la molécula [33]. Por ejemplo, las frecuencias características obtenidas proveen información de la composición del material. El corrimiento en las bandas o cambios de frecuencia, proveen información acerca de la deformación física de la estructura de la molécula, debido por ejemplo, a una variable física como la temperatura. Los espectros polarizados y no polarizados del material, nos indican la simetría del material, para en el caso de cristales. El ancho del pico provee información de la deformación plástica del material; por ejemplo, el espectro Raman característico del agua es muy ancho y la de los cristales muy estrecho, por tanto esta característica nos indica la “cristalinidad” del material. Finalmente, la intensidad del pico (con lecturas a temperatura ambiente) nos indica la cantidad de material del mismo tipo en una muestra; por ejemplo el espesor de un recubrimiento en una pintura. [38]

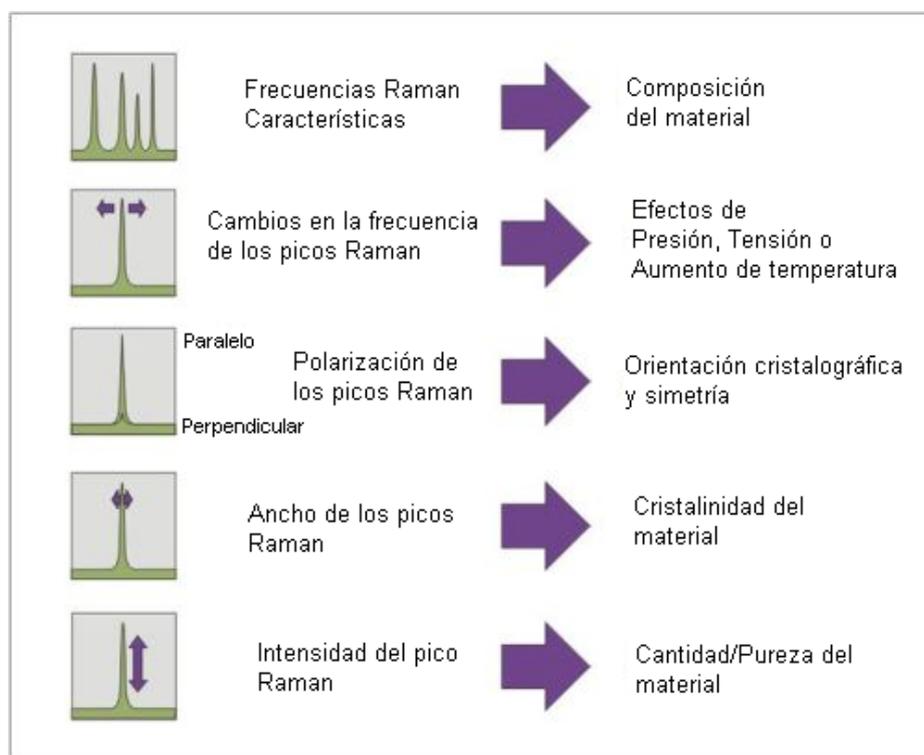


Figura 24: Características cualitativas de un espectro Raman.

### 2.3.6. Ruido en la espectroscopia Raman.

Como se mencionó anteriormente, en el fenómeno de dispersión sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, por lo que dependiendo de varios factores, la señal de dispersión Raman obtenida por el equipo es enmascarada por distintas fuentes.<sup>[33, 37]</sup>

Las fuentes de ruido en la espectroscopia Raman más importantes están clasificadas en tres grandes grupos:

**1) Ruido Shot.** El ruido Shot o ruido de disparo, es producido por las fluctuaciones aleatorias debida al transporte de cargas discretas, como el caso de los fotones o electrones. Estas fluctuaciones, se deben a la propia naturaleza cuántica de las cargas.

**2) Ruido de fondo.** Se trata de un tipo de ruido que proviene del propio material analizado o del entorno en el que se encuentra. Según sea la fuente generadora, podemos distinguir entre:

- Fluorescencia y fosforescencia. Tanto en la fluorescencia como en la fosforescencia, el fotón que proviene de la radiación incidente, es absorbido por la molécula, pasando ésta a un nivel de mayor energía, seguido de una reemisión de un fotón, con energía de mayor longitud de onda que el fotón incidente, para sacar el exceso de energía. En la fluorescencia, la reemisión se produce en un intervalo de tiempo muy corto después de la absorción, por lo que este fenómeno sólo tiene lugar mientras está bajo análisis el material. En la fosforescencia, en cambio, hay un retraso temporal entre la absorción y la reemisión de los fotones de energía. En este caso las sustancias continúan reemitiendo durante un tiempo mucho más prolongado, aún después del corte del estímulo de energía. La fluorescencia, es la principal fuente de ruido en la espectroscopia Raman y suele presentarse como una suave curvatura de la línea base del espectro Raman.<sup>[33]</sup>
- Radiación de cuerpo negro. Por el simple hecho de estar a una temperatura mayor al cero absoluto, todos los objetos emiten radiación.

- Ruido de fuentes externas de energía, como son: luz procedente de un tubo fluorescente destinado a la iluminación o la luz solar que pueda filtrarse por algún sitio, rayos cósmicos y en general cualquier fuente externa de ondas lumínicas o de partículas de alta energía, pueden generar ruido en el espectro Raman de característica espectral estrecha (líneas verticales dentro del gráfico de dispersión Raman).

2) **El Ruido de instrumentación y de calibración.** El ruido de la instrumentación y los errores en la calibración de los instrumentos de medida, son incertidumbres del tipo aleatorio, que son de difícil control, pero que pueden producir ruido en un espectro Raman.

Como ejemplo, en la figura 25 se ilustran todos los tipos de ruido que pueden ocurrir en la espectroscopia Raman para el espectro de yeso.

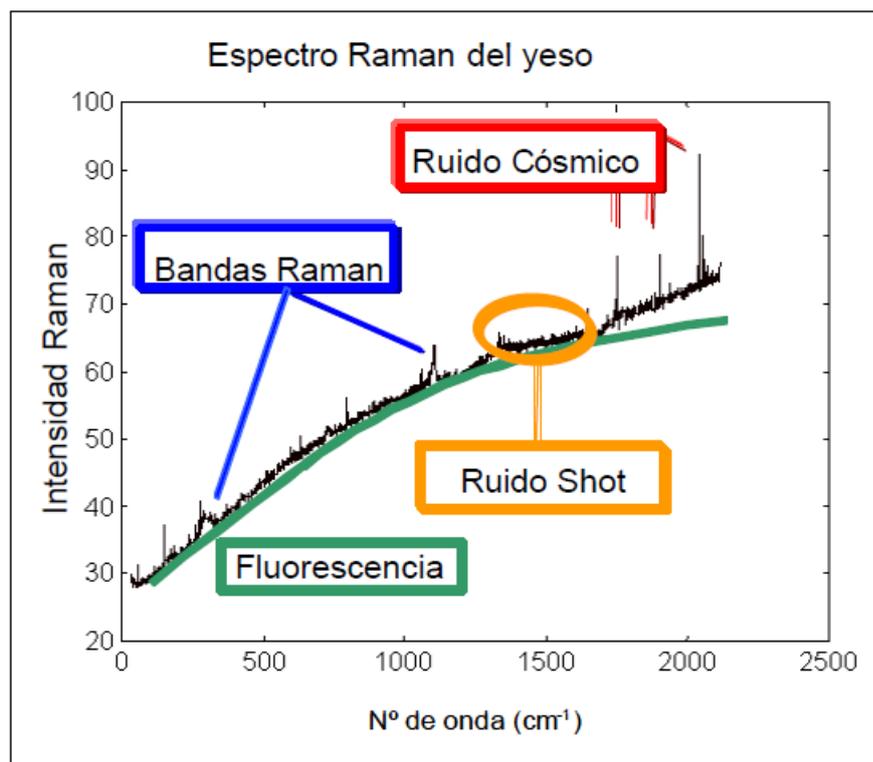


Figura 25: Principales ruidos en la espectroscopia Raman.

# CAPÍTULO 3

## Desarrollo Experimental

### *3.1. Métodos de síntesis.*

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, los enfoques: “de arriba hacia abajo” (Top-Down) y “de abajo hacia arriba” (Bottom-Up). El primer enfoque consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos y la volatilización de un sólido, seguido por la condensación de los componentes volatilizados. El segundo enfoque, “de abajo hacia arriba”, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en disolución. <sup>[39]</sup>

La ruta de síntesis por el método sol-gel es una aproximación del tipo Bottom-Up, que involucra procesos a baja temperatura y que permite fabricar tanto materiales amorfos, como policristalinos. En particular, es posible obtener cerámicas de óxidos mixtos en la forma de polvos muy finos (tal como las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ ), piezas monolíticas de formas definidas, fibras y recubrimientos tales como películas delgadas.

Por el método sol-gel se consigue un tamaño de grano mucho más pequeño que por molienda manual (mecanosíntesis) y además, se logra que esta mezcla sea muchos más homogénea, ya que la mezcla de los compuestos es mucho más eficaz al estar los elementos presentes a un nivel molecular o atómico inclusive. Esto hace que aumente considerablemente la velocidad de difusión y la velocidad de reacción sea más alta.

La ruta sol-gel inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de disolvente (gel). El disolvente se elimina del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo,

llamado envejecimiento, en el cual el gel se contrae expulsando el disolvente y agua residual.

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen disolventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable; para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos finalmente nuestro material en forma de monolito, material policristalino o de película delgada. En la figura 26 se presenta un diagrama del proceso de síntesis por la ruta sol-gel.

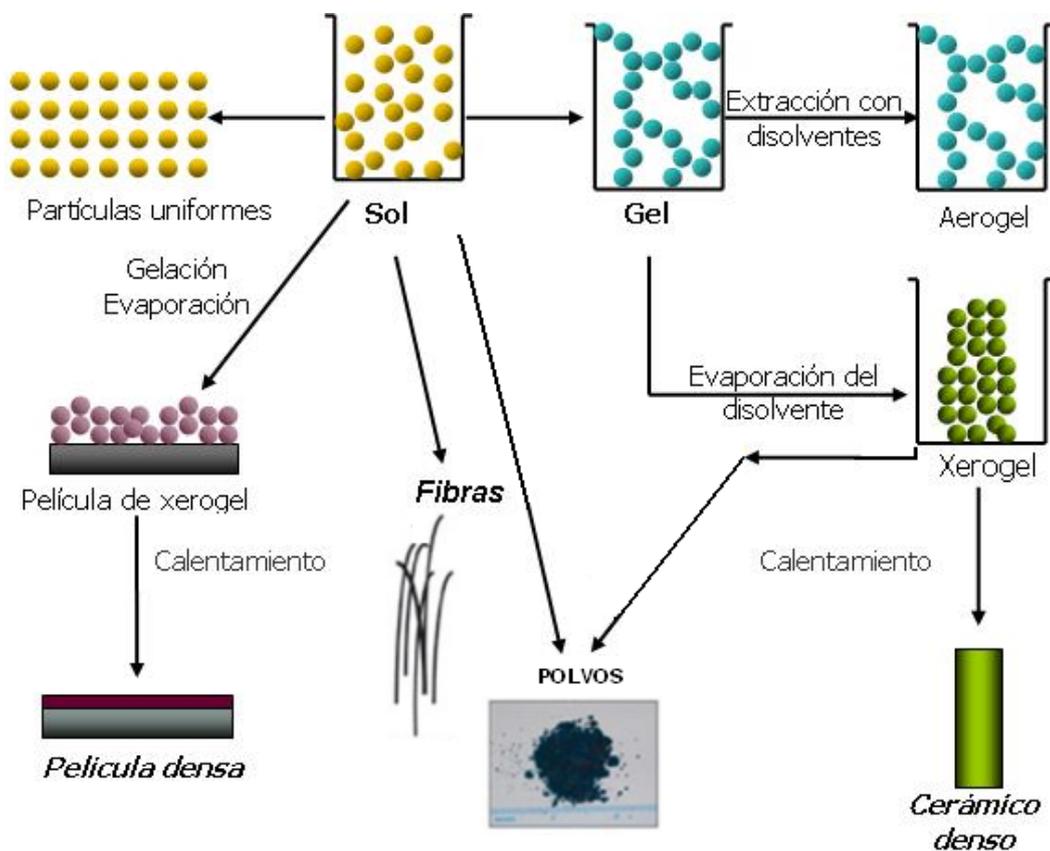


Figura 26: Diagrama de la ruta de síntesis sol-gel.

### ***3.2. Equipos para la caracterización del material.***

#### **3.2.1. Equipo de Difracción de rayos X.**

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente, con una fuente de radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ . Este equipo se encuentra en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)/UNAM a cargo de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz. En la figura 27, se muestra un equipo XRD Siemens D5000 muy similar al utilizado en el IIM.



**Figura 27: Equipo de XRD Siemens D5000.**

### 3.2.2. Equipo de espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de los óxidos tipo perovskita se obtuvieron usando un equipo Raman Dispersivo TriVista 557 y un equipo óptico Princeton Instruments del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT, que se pueden observar en las figuras 28 y 29.

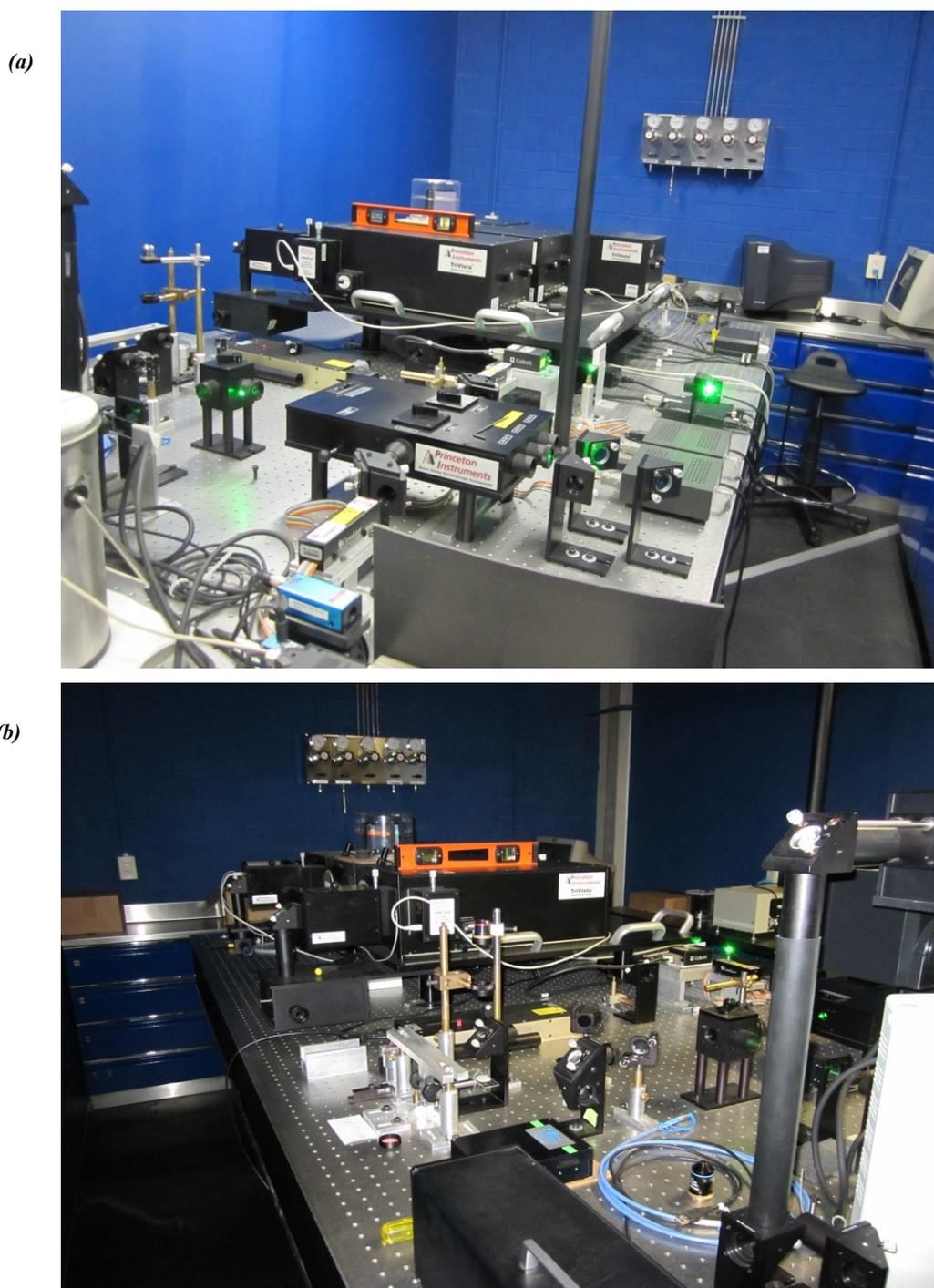
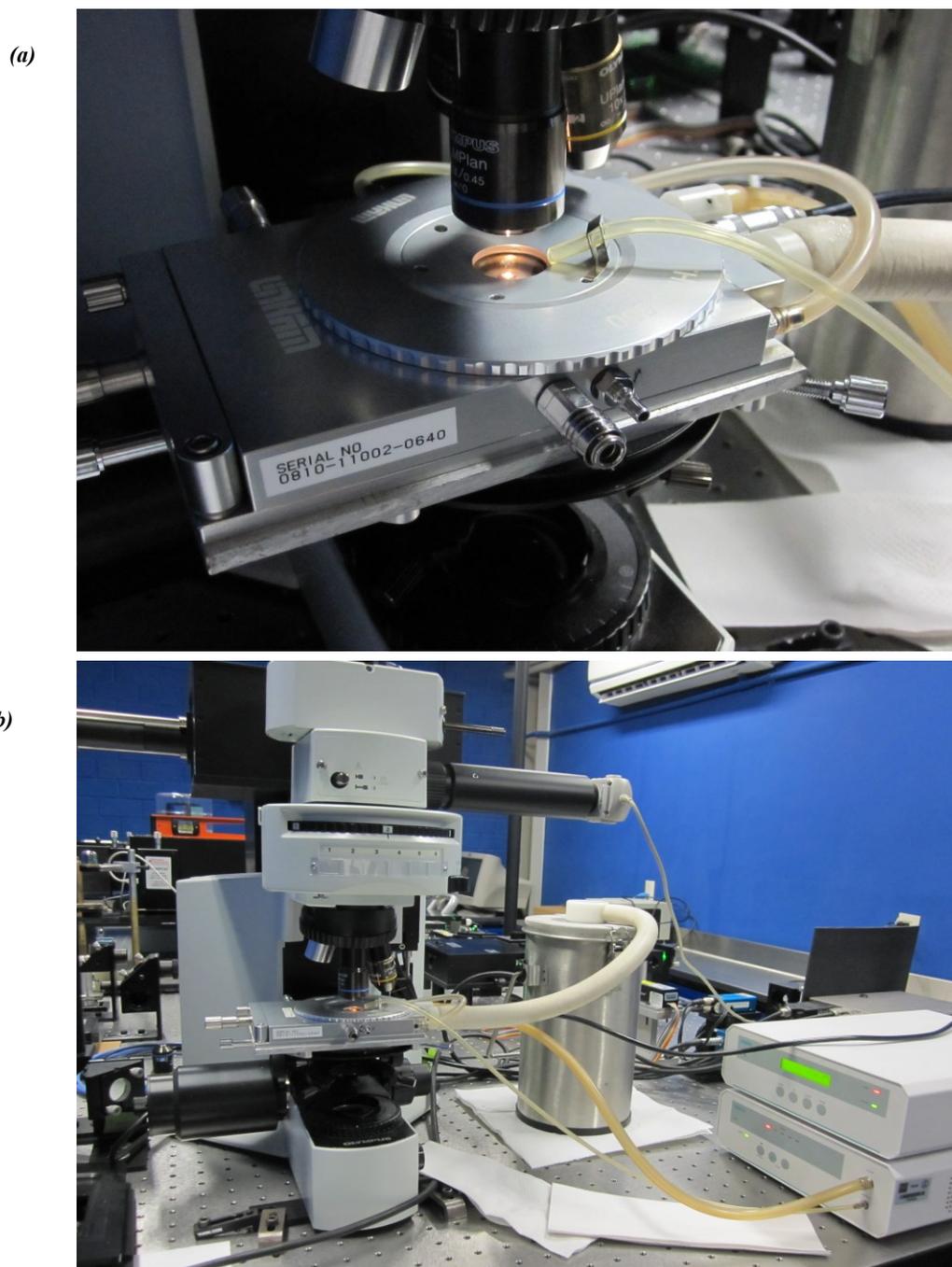


Figura 28: (a) Raman TriVista 557 por enfrente (b) Raman TriVista 557 por un costado.

### 3.2.3. Equipo para variación de temperatura in situ.

Las variaciones in situ de temperatura fueron hechas usando la platina de la interfaz Linkam THMS 600, la cual se coloca dentro del sistema óptico Princeton Instruments. La interfaz Linkam THMS 600 se conecta a una computadora y que mediante el software Linksys 32X, controla la temperatura de la platina, como se puede observar en la figura 29.



**Figura 29: (a) Platina Linkam instalada dentro del sistema óptico Princeton Instruments y (b) Interfaz Linkam THMS 600 para el control de la temperatura.**

### ***3.3. Resumen del trabajo experimental.***

Este trabajo, tiene como un antecedente, la síntesis de las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  por la ruta de mecano-síntesis y su posterior caracterización por XRD y espectroscopia Raman. La mecano-síntesis es un enfoque de síntesis de materiales cerámicos del tipo Top-Down, teniendo como base la mezcla por molienda de los compuestos, tal como el acetato de bismuto con cloruro de hierro y cloruro de ytrio con cloruro de hierro y agregando reactivos como la NaOH o KOH. Esta primera fase de síntesis y caracterización, se muestra en el anexo B de este trabajo, solo con fines de comparación de los métodos de síntesis y de resultados obtenidos.

Esta segunda etapa, es la síntesis por la ruta sol-gel y su caracterización por XRD y espectroscopia Raman. La síntesis de las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  por el método de sol-gel se realizó en colaboración con Dra. Ana Leticia Fernández Osorio del departamento de Estado Sólido de la FES Cuautitlán/UNAM. La caracterización por Difracción de Rayos X, se realizó en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales/UNAM; midiendo la intensidad de la difracción entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.04^\circ$  de  $2\theta$  y 0.4 segundos por paso, logrando obtener los picos más significativos de la estructura cristalina requerida de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , con pequeños restos de otras fases. Los difractogramas obtenidos, así como la identificación de su estructura cristalina pueden consultarse en el siguiente capítulo.

La caracterización por espectroscopia RAMAN se realizó con el equipo TriVista 557, equipado con un LASER de longitud de onda de 532 nm., del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT/UNAM.

Durante toda la caracterización por espectroscopia RAMAN, se fija el objetivo de 100x del sistema óptico Princeton Instruments, obteniendo primeramente las frecuencias características de ambos materiales a temperatura ambiente. Después de realizar las lecturas a temperatura ambiente, se monta la platina en el sistema óptico Princeton Instruments, la cual, se conecta mediante tubos a la interfaz Linkam THMS

600 que controlará la temperatura de la platina. Por otro lado, la interfaz Linkam THMS 600 se conecta a una computadora, que junto con el software Linksys 32X, sirve para programar todos los incrementos de temperatura que la platina alcanzará y que es el lugar donde se colocan los polvos de las perovskitas nanoestructuradas. Por lo tanto, todo el experimento por temperatura es controlado o administrado por una computadora externa, que mediante software, cables periféricos y tubos que están conectados a la interfaz Linkam THMS 600 y esta a su vez a un repositorio de nitrógeno líquido, lo que permite bajar la temperatura de la platina hasta los  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para luego ir incrementando la temperatura en intervalos de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta llegar a los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cada intervalo de temperatura programado, hay también un intervalo de tiempo de lectura de 30 minutos, en donde la temperatura de la platina se mantiene constante y que se programa para poder realizar las todas las lecturas necesarias con el equipo Raman. Pasado ese intervalo de lectura programado, el software inicia automáticamente el proceso de variación o incremento de temperatura para llegar al siguiente nivel de temperatura programado; así sucesivamente, hasta llegar a la temperatura límite de los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , haciendo tres lecturas en cada intervalo por cada material.

En el primer análisis gráfico de todos los datos experimentales, mediante el programa OriginLab, se observa un ruido compuesto por una combinación de una o varias de las fuentes descritas en la sección 2.3.6. Por este motivo, todos los datos experimentales pasan por una primera fase de limpieza del ruido, para su posterior ordenamiento y análisis gráfico por temperatura. Con el análisis gráfico concluido, puede observarse una importante disminución en la intensidad de las principales frecuencias de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , cuando la temperatura se acerca a los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, la respuesta vibracional de la perovskita  $\text{YFeO}_3$  solo presenta una leve disminución en la intensidad de sus frecuencias características, cuando la temperatura se acerca a los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este tipo de respuesta tan distinta indica que la estructura cristalina de cada material responde de forma diferente a la perturbación o incremento de temperatura. Se observa también que las frecuencias características de ambos materiales presentan un corrimiento hacia frecuencias bajas al aumentar la temperatura, lo que significa que la estructura cristalina de estos materiales está cambiando o se está distorsionando.

# CAPÍTULO 4

## Resultados y discusión

### *4.1. Difracción de Rayos X y tamaño de partícula.*

En esta sección se presentan los difractogramas de los óxidos nanoestructurados  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , obtenidos en la caracterización por difracción de Rayos X; así como la identificación de su estructura cristalina (en barras verticales) mediante las tarjetas cristalográficas de una base de datos. En el anexo A de este trabajo se explica muy brevemente la teoría involucrada en la difracción de rayos X.

Considerando que en una reacción química no se producen elementos 100% puros, puede concluirse que la estructura cristalina requerida de las perovskitas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  se ha logrado obtener. Como puede observarse en la figura 30, los difractogramas de ambas perovskitas presentan en un gran porcentaje la estructura cristalina requerida y en menor porcentaje restos de otras fases. Para la identificación de la estructura cristalina, se utilizó el software PCPDF-WIN Ver. 2.2; software que funciona comparando los datos de entrada con una base de datos (JCPDS-Powder Diffraction File), base de datos que es creada y mantenida por la organización: The International Centre for Diffraction Data (ICDD) <sup>[40]</sup>.

Como datos de entrada el software solicita los archivos de los datos obtenidos en la caracterización por difracción de Rayos X, así como los elementos químicos que componen al material, como son el bismuto, el ytrio, el hierro y el oxígeno y que se eligen dentro del menú del usuario. Los resultados que arroja el software como salida son las diferentes tarjetas cristalográficas que identifican a nuestros datos de entrada como el material más probable encontrado durante el análisis de comparación con la base de datos. Las tarjetas cristalográficas que arroja el software como el material más probable son la tarjeta número 71-2494 para el  $\text{BiFeO}_3$  y la tarjeta número 73-1345 para el  $\text{YFeO}_3$ . Estas tarjetas cristalográficas pueden consultarse en el anexo C de este trabajo.

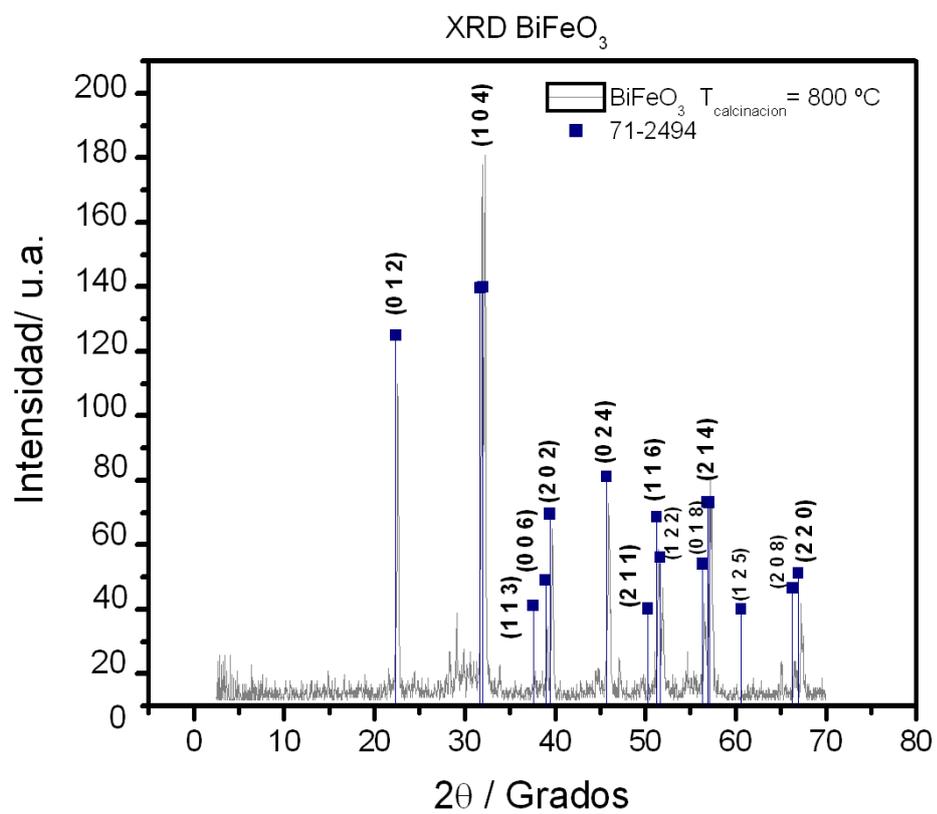
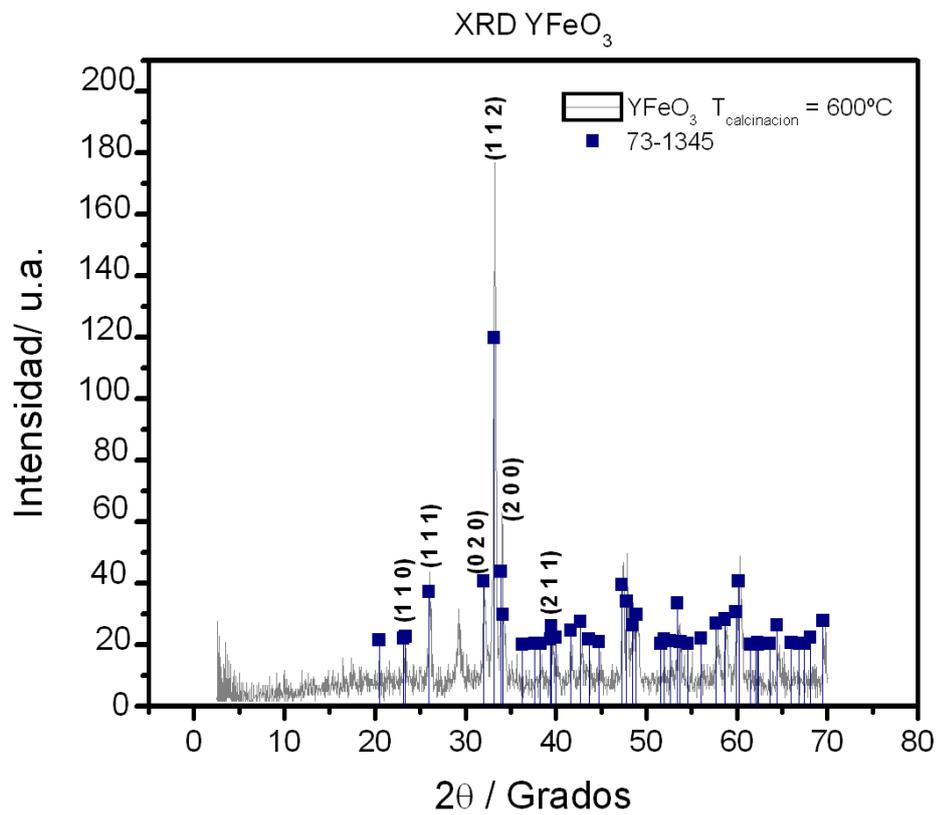


Figura 30: Difractogramas e identificación de la estructura cristalina del  $\text{YFeO}_3$  y del  $\text{BiFeO}_3$ .

Para calcular el tamaño de partícula promedio, una herramienta útil para medir la anchura total a media altura del pico (FWHM) usando los difractogramas, es el programa OriginLab, que también se utiliza para obtener el ángulo de Bragg, que junto con el valor de la longitud de onda del equipo de difracción, se sustituyen en la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño promedio de grano.

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos(\theta)} \quad (47)$$

Donde  $D_p$  es el tamaño promedio de grano,  $\beta_{1/2}$  es la anchura total a media altura del pico en radianes,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en radianes,  $K$  es un valor que de acuerdo a la literatura <sup>[41]</sup> adopta valores de 0.89 a 0.94 y que está relacionado con la forma del cristal, en este trabajo se utiliza el valor de  $K=0.9$ , y finalmente el valor de la longitud de onda utilizada por el equipo de difracción Siemens D5000:  $\lambda=1.5406 \text{ \AA} = 0.15406 \text{ nm}$ . Como ejemplo del proceso gráfico utilizado mediante el programa OriginLab, usando el difractograma de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , es el siguiente:

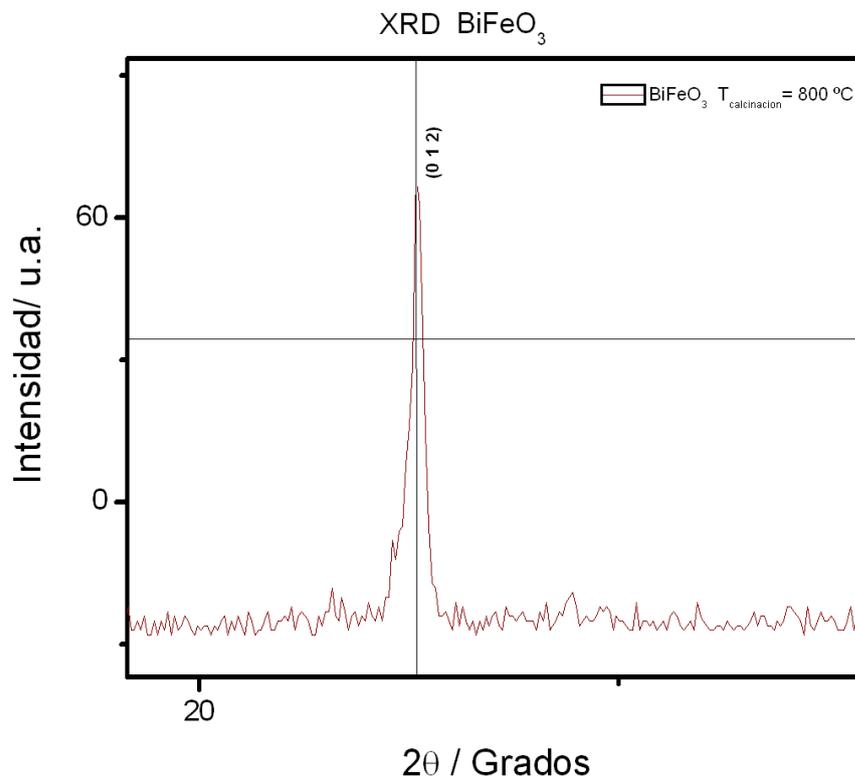


Figura 31: Anchura total a media altura del pico en XRD  $\text{BiFeO}_3$ .

De acuerdo a la figura 31, se selecciona el plano cristalino (012), enseguida se traza una línea vertical para obtener con la lupa de OriginLab el valor de las coordenadas del pico:  $(X_{\max}, Y_{\max})$ , para obtener luego el valor de  $Y_{\max}/2 = Y_{1/2\max}$ , que es la media altura del pico, así como el valor de  $X_{\max}/2 = \theta$ . El siguiente paso, es trazar una línea horizontal en el valor de  $Y_{1/2\max}$ , para obtener con la lupa de OriginLab las coordenadas de intersección de esa línea horizontal con la curva de difracción, para obtener la anchura a media altura del pico:  $\beta_{\frac{1}{2}} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}$ , que es la fórmula de distancia entre dos puntos.

En la tabla 2, se muestran los datos obtenidos y los calculados para obtener el tamaño promedio de grano para la perovskita  $\text{BiFeO}_3$  para los planos cristalinos: (012), (104), (202), (024) y (116), obteniendo un promedio de: 56.64 nm.

	BiFeO3									
	(012)		(104)		(202)		(024)		(116)	
	grados	radianes	grados	radianes	grados	radianes	grados	radianes	grados	radianes
Ymax	69.42	1.211608	140.53	2.452711	24.58	0.429	32.94	0.57491	18.73	0.3269
Yprom	34.71	0.605804	70.265	1.226356	12.29	0.2145	16.47	0.28746	9.365	0.16345
Xmax	22.58	0.394095	32.55	0.568105	39.62	0.6915	45.94	0.8018	51.5	0.898845
<b>Angulo=Xmax/2</b>	11.29	0.197048	16.275	0.284052	19.81	0.34575	22.97	0.4009	25.75	0.449422
X2	22.6713	0.395689	32.19	0.561821	39.61	0.69132	45.87	0.80058	51.41	0.897274
X1	22.5438	0.393464	32.37	0.564963	39.72	0.69324	46.05	0.80372	51.59	0.900415
<b>Anchura promedio</b>	0.1275	0.002225	0.18	0.003142	0.11	0.00192	0.18	0.00314	0.18	0.003142
<b>Longitud de Onda (nm)</b>	0.15406									
<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	63.53768		45.9774		76.7636		47.936		49.00081	
<b>Promedio Total (nm)</b>	56.64304									

**Tabla 2: Cálculo del tamaño de partícula para la perovskita  $\text{BiFeO}_3$**

El proceso de análisis gráfico y numérico para calcular el tamaño promedio de grano para la perovskita nanoestructurada  $\text{YFeO}_3$  es análogo al anterior. En la tabla 3 se muestran los datos calculados para los planos cristalinos: (111), (020), (112) y (200), obteniendo un promedio de 53.84 nm.

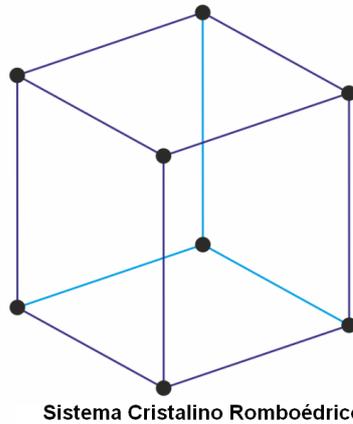
<b>YFeO3</b>								
	<b>(111)</b>		<b>(020)</b>		<b>(112)</b>		<b>(200)</b>	
	grados	radianes	grados	radianes	grados	radianes	grados	radianes
Ymax	23.22	0.405265	20.9	0.364774	156.24	2.7269	42.66	0.74456
Yprom	11.61	0.202633	10.45	0.182387	78.12	1.36345	21.33	0.37228
Xmax	26.1	0.455531	32.12	0.5606	33.22	0.5798	34.1	0.59516
<b>Angulo=Xmax/2</b>	13.05	0.227765	16.06	0.2803	16.61	0.2899	17.05	0.29758
X2	26.123	0.455932	32.03	0.559029	33.13	0.57823	33.98	0.59306
X1	26.007	0.453908	32.18	0.561647	33.37	0.58242	34.13	0.59568
<b>Anchura promedio</b>	0.116	0.002025	0.15	0.002618	0.24	0.00419	0.15	0.00262
<b>Longitud de Onda (nm)</b>	0.15406							
<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	<b>70.30088</b>		<b>55.1128</b>		<b>34.5426</b>		<b>55.397</b>	
<b>Promedio Total (nm)</b>	<b>53.83824</b>							

**Tabla 3: Cálculo del tamaño de partícula para la perovskita  $\text{YFeO}_3$ .**

En las siguientes tablas se presenta un resumen de algunos datos relevantes de las tarjetas cristalográficas sobre estos óxidos nanoestructurados, como el grupo espacial al que corresponde, su representación cristalográfica y el tamaño de partícula calculado, como puede observarse en las figuras 32 y 33.

**Tabla 4: Resumen de las características cristalinicas del BiFeO<sub>3</sub>.**

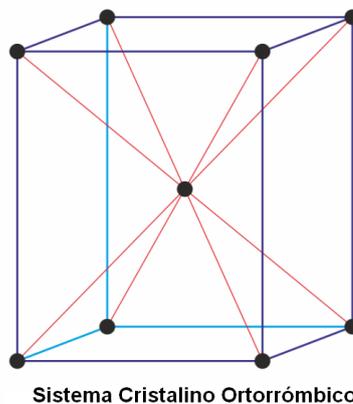
<b>Perovskita BiFeO<sub>3</sub></b>	
<b>Sistema Cristalográfico</b>	Romboédrico
<b>Grupo Espacial</b>	R3c
<b>Tamaño promedio de cristal</b>	56.64 nm



**Figura 32: Representación del sistema cristalográfico de la perovskita de bismuto y hierro.**

**Tabla 5: Resumen de las características cristalinicas del YFeO<sub>3</sub>.**

<b>Perovskita YFeO<sub>3</sub></b>	
<b>Sistema Cristalográfico</b>	Ortorrómbico
<b>Grupo Espacial</b>	Pn2 <sub>1</sub> a
<b>Tamaño promedio de cristal</b>	53.84 nm



**Figura 33: Representación del sistema cristalográfico de la perovskita de ytrio y hierro.**

## 4.2. Espectros Raman a temperatura ambiente.

El espectro Raman a temperatura ambiente del óxido nanoestructurado  $\text{BiFeO}_3$  con sus respectivas frecuencias (Desplazamiento Raman) se presenta en la figura 34.

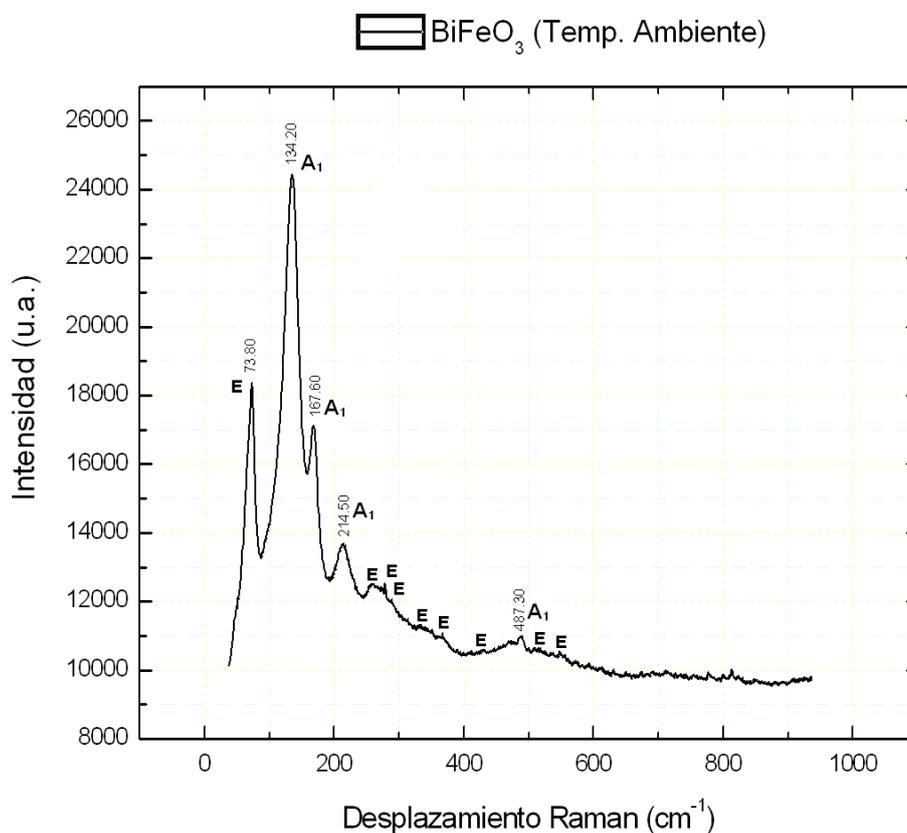


Figura 34: Espectro Raman del óxido  $\text{BiFeO}_3$  a temperatura ambiente.

La teoría de grupos establece que esta perovskita tiene la siguiente representación irreducible:  $\Gamma_{\text{Raman, IR}} = 4A_1 + 9E$ , en el grupo puntual  $D_{3h}$  para moléculas planas. La figura 35 muestra estos 13 modos normales predichos por la teoría de grupos. <sup>[15-17]</sup>

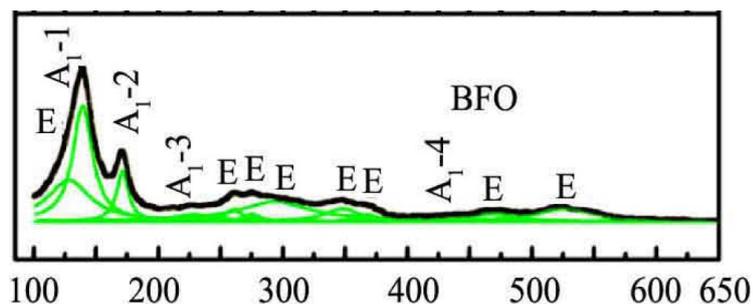


Figura 35: Modos normales de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ .

De los trece modos normales, los modos  $4A_1 = \{134.2, 167.6, 214.5, 487.3\}$  corresponden a la tensión simétrica de la molécula y son solo Raman activos y los restantes nueve modos normales E corresponden a los modos normales de tensión asimétrica y de flexión de la molécula y son IR y Raman activos <sup>[17, 45]</sup>.

En la figura 36 se muestra un ejemplo de una molécula, donde da una descripción de estos modos normales de vibración del grupo puntual  $D_{3h}$  para moléculas planas.

<i>Moléculas planas, <math>D_{3h}</math> (ejemplo: <math>^{10}BF_3</math> gas)</i>			
<i>Vibración</i>	<i>Simetría</i>	<i>Actividad</i>	<i><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</i>
$\nu_1$ (tensión)	$A'_1$	Raman	888
$\nu_2$ (flexión)	$A''_2$	IR	718
$\nu_{3a}$ (tensión)	$E'$	IR y Raman	1505
$\nu_{3b}$ (tensión)			
$\nu_{4a}$ (flexión)	$E'$	IR y Raman	482
$\nu_{4b}$ (flexión)			

$\nu_1(A'_1)$   
tensión simétrica

$\nu_2(A''_2)$   
flexión fuera del plano

$\nu_3(E')$   
tensión asimétrica

$\nu_4(E')$   
flexión

Figura 36: Grupo puntual  $D_{3h}$  y la descripción de los modos normales.

En la figura 37 se muestran las frecuencias características del óxido nanoestructurado  $\text{YFeO}_3$  (desplazamiento Raman) a temperatura ambiente.

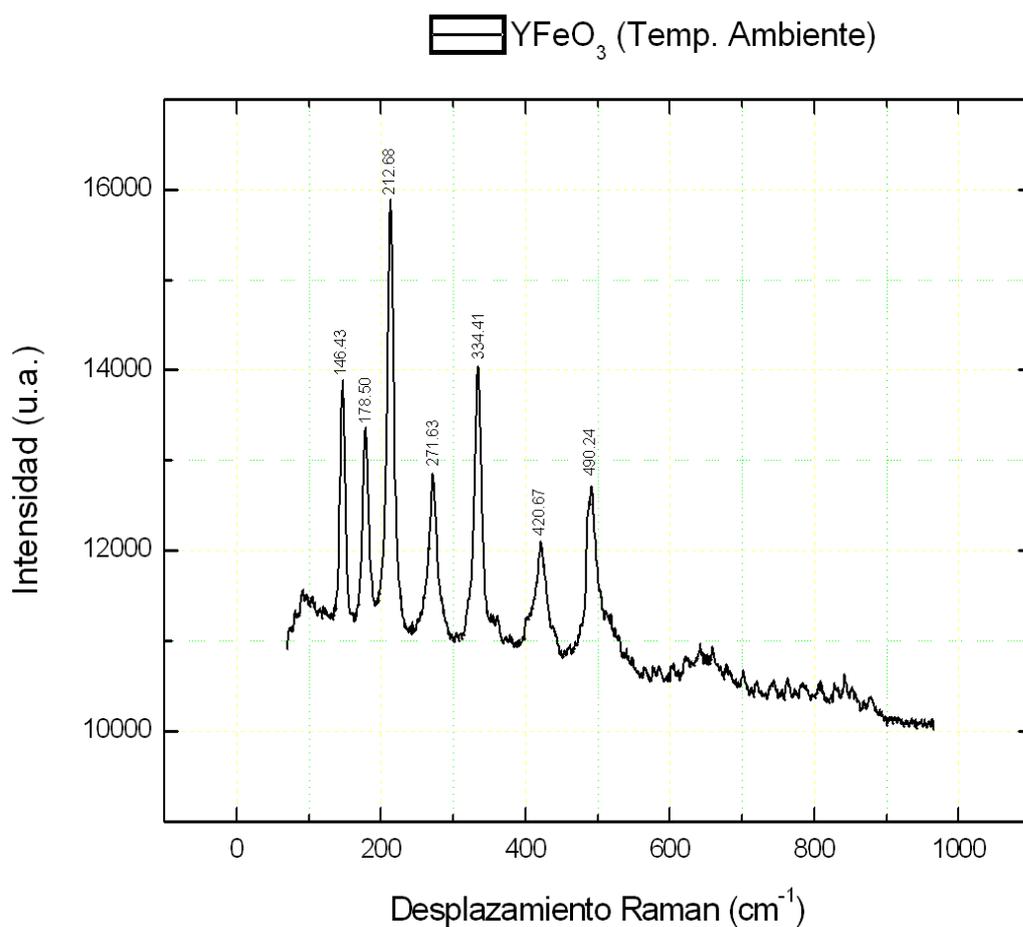


Figura 37: Espectro Raman del óxido  $\text{YFeO}_3$  a temperatura ambiente.

La literatura consultada [19] indica para esta perovskita una representación de la teoría de grupos:  $\Gamma = A_g + A_u$ , para el grupo puntual  $D_{2h}$  en moléculas planas, en donde la componente  $A_u$  no contribuye al espectro Raman, por lo que su representación irreducible es  $\Gamma = A_g$ , la cual representa a la vibración traslacional del ión  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 4.3. Espectros Raman con incremento de temperatura.

El espectro Raman con incrementos de temperatura de  $T=(-190 \text{ a } 300) \text{ }^\circ\text{C}$  del óxido nanoestructurado  $\text{BiFeO}_3$  se muestra en la figura 38.

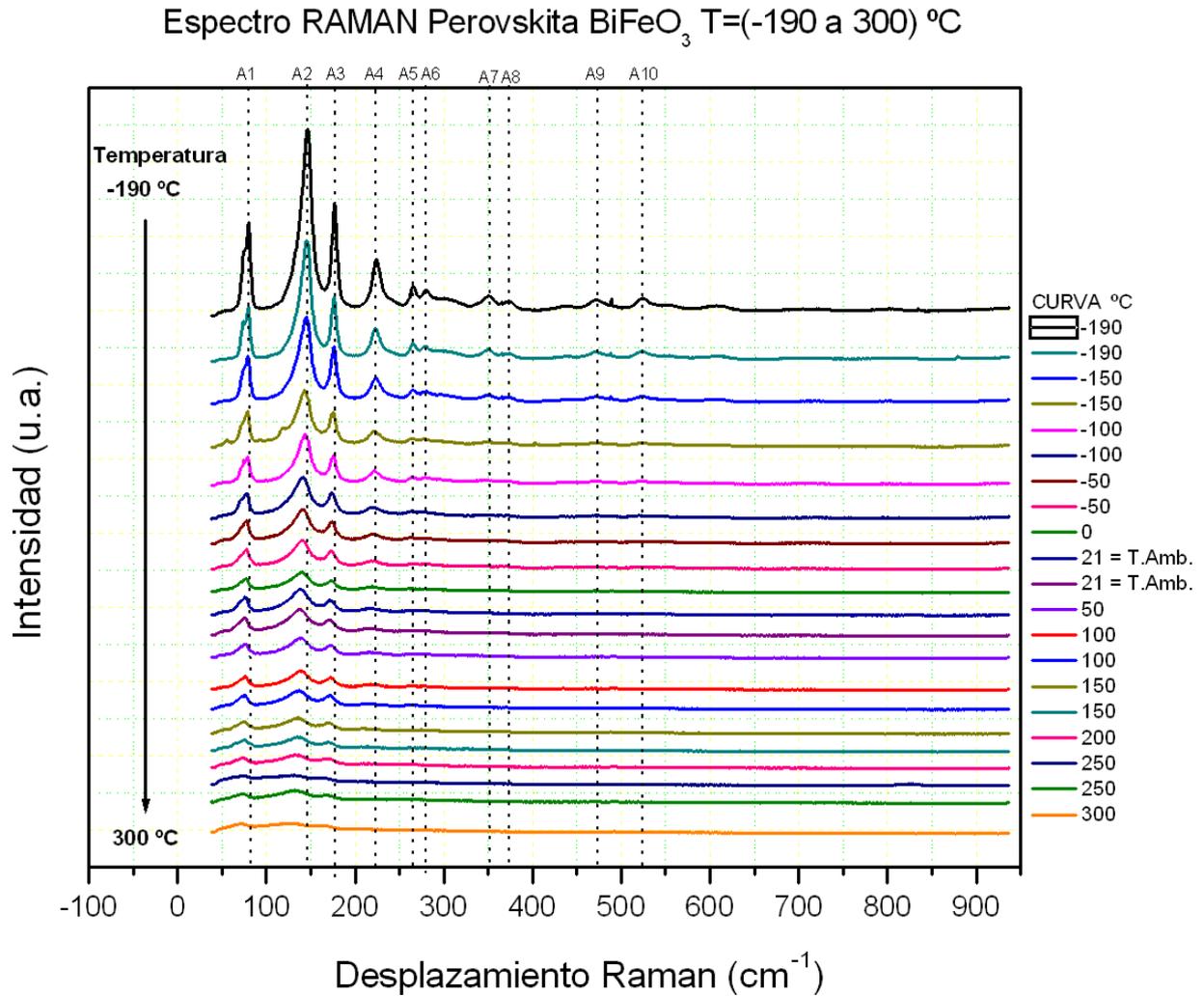
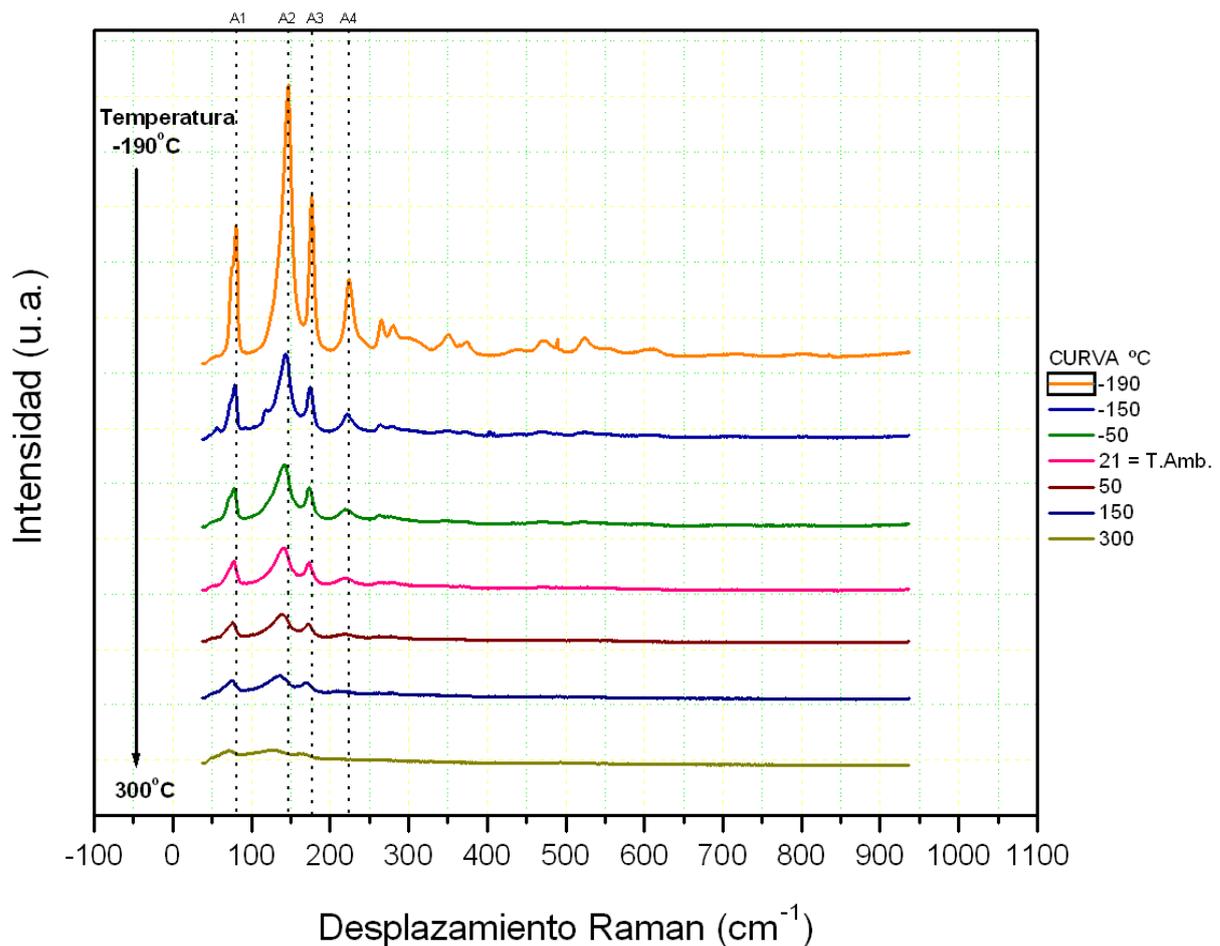


Figura 38: Espectro Raman del óxido  $\text{BiFeO}_3$  a  $T= -190$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Las frecuencias características (Desplazamiento Raman) de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , a  $T = -190 \text{ }^\circ\text{C}$ , son marcadas con la letra A y subíndices de 1 a 10, para mostrar en ese punto los cambios en las bandas Raman conforme la temperatura aumenta, por lo que no corresponden a la teoría de grupos.

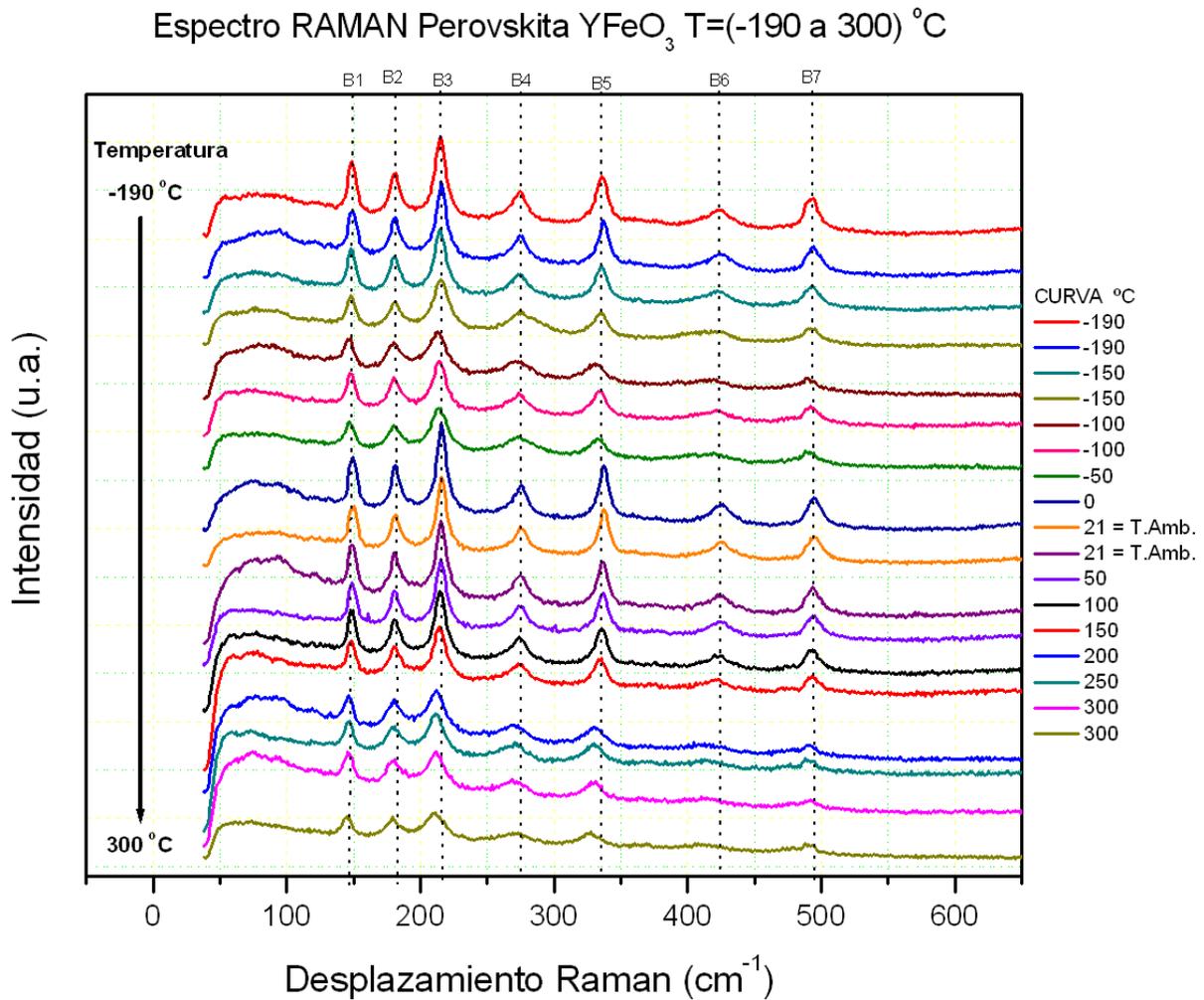
Una característica notable de este espectro, es que estas frecuencias disminuyen en su intensidad notoriamente y muestran además, un desplazamiento hacia frecuencias más bajas cuando la temperatura aumenta. A continuación, se muestra una selección de temperaturas, donde es mucho más notoria esta disminución en intensidad de las frecuencias de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$  y además presentan un corrimiento de las bandas cuando la temperatura llega a los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 39: Espectros Raman del  $\text{BiFeO}_3$  a las temperaturas más significativas.**

En esta selección de espectros a diferentes temperaturas se marcan sólo las frecuencias características más significativas del material, marcadas con los índices desde  $A_1$  hasta  $A_4$ , ya que es notorio que éstas persisten hasta  $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ , los picos característicos del material prácticamente desaparecen.

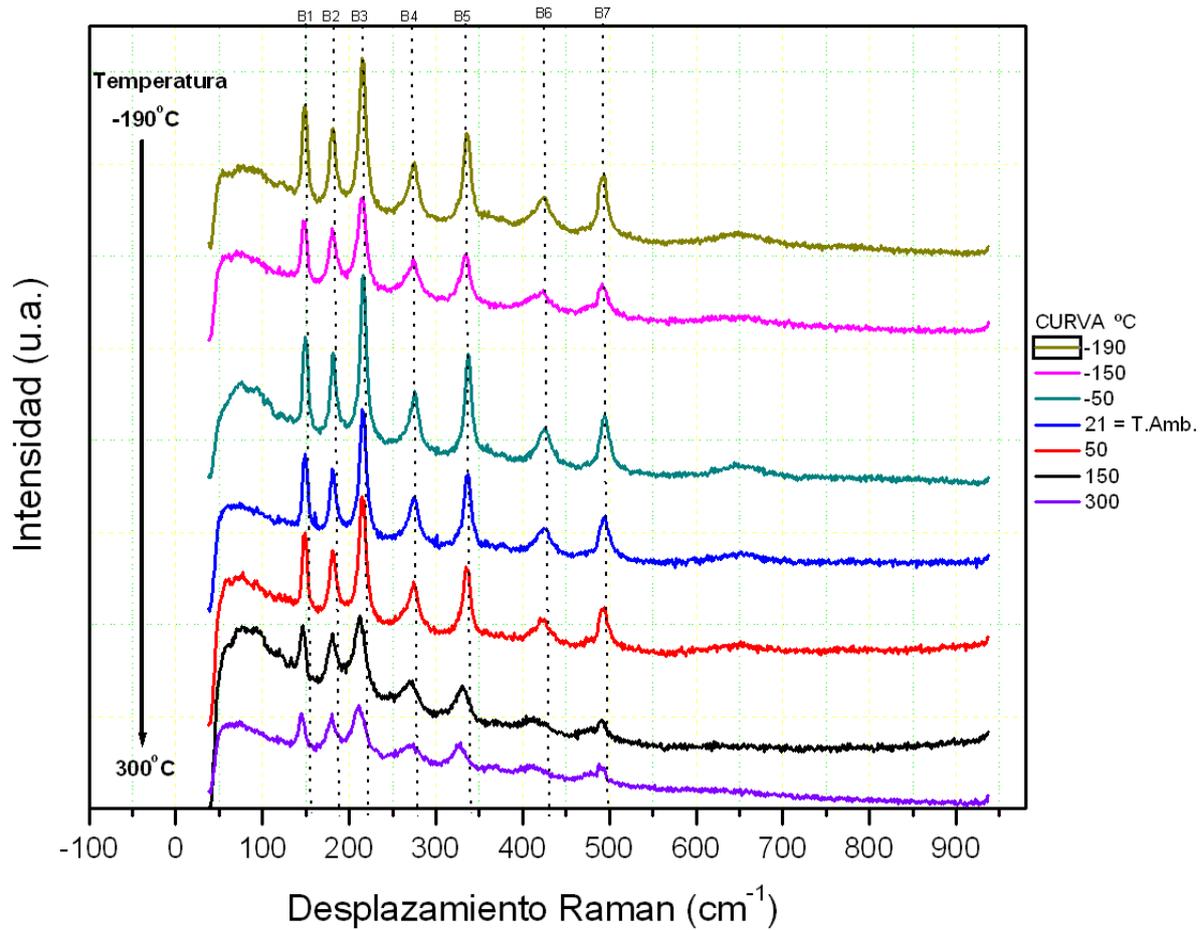
El espectro Raman con incrementos de temperatura de  $T=(-190 \text{ a } 300) \text{ } ^\circ\text{C}$  del óxido nanoestructurado  $\text{YFeO}_3$ , con sus respectivas frecuencias (Desplazamiento Raman) se muestra se muestra en la figura 40.



**Figura 40: Espectro Raman del óxido  $\text{YFeO}_3$  para  $T= -190 \text{ a } 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ .**

Las frecuencias características de la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , se marcan a  $T=-190 \text{ } ^\circ\text{C}$ , ahora con la letra B y subíndices de 1 a 7, para mostrar en ese punto los cambios en las bandas Raman conforme la temperatura aumenta, por lo que no corresponden a la teoría de grupos. Este espectro muestra que las bandas disminuyen levemente en intensidad y también se observa que hay un desplazamiento hacia frecuencias más bajas cuando la temperatura llega a los  $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

En la figura 41, se muestra una selección de temperaturas, donde se nota la leve disminución en intensidad de las frecuencias características de la perovskita  $\text{YFeO}_3$  y además, un corrimiento hacia frecuencias más bajas cuando la temperatura se incrementa a los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 41: Espectros Raman del  $\text{YFeO}_3$  a las temperaturas más significativas.**

En esta selección de temperaturas se marcan las principales frecuencias características del material con los índices desde  $B_1$  hasta  $B_7$ , las cuales persisten durante todo el experimento.

#### 4.4. Relación Desplazamiento Raman-Temperatura.

El desplazamiento Raman es la huella de la estructura molecular de un material y debido a que la temperatura afecta a esta estructura, entonces la relación Desplazamiento Raman vs Temperatura provee la información de la distorsión que sufre la red cristalina de ambas perovskitas nanoestructuradas conforme la temperatura aumenta. [15]

Por lo que, el gráfico de la relación Desplazamiento Raman vs Temperatura para el óxido nanoestructurado  $\text{BiFeO}_3$  se muestra en la figura 42.

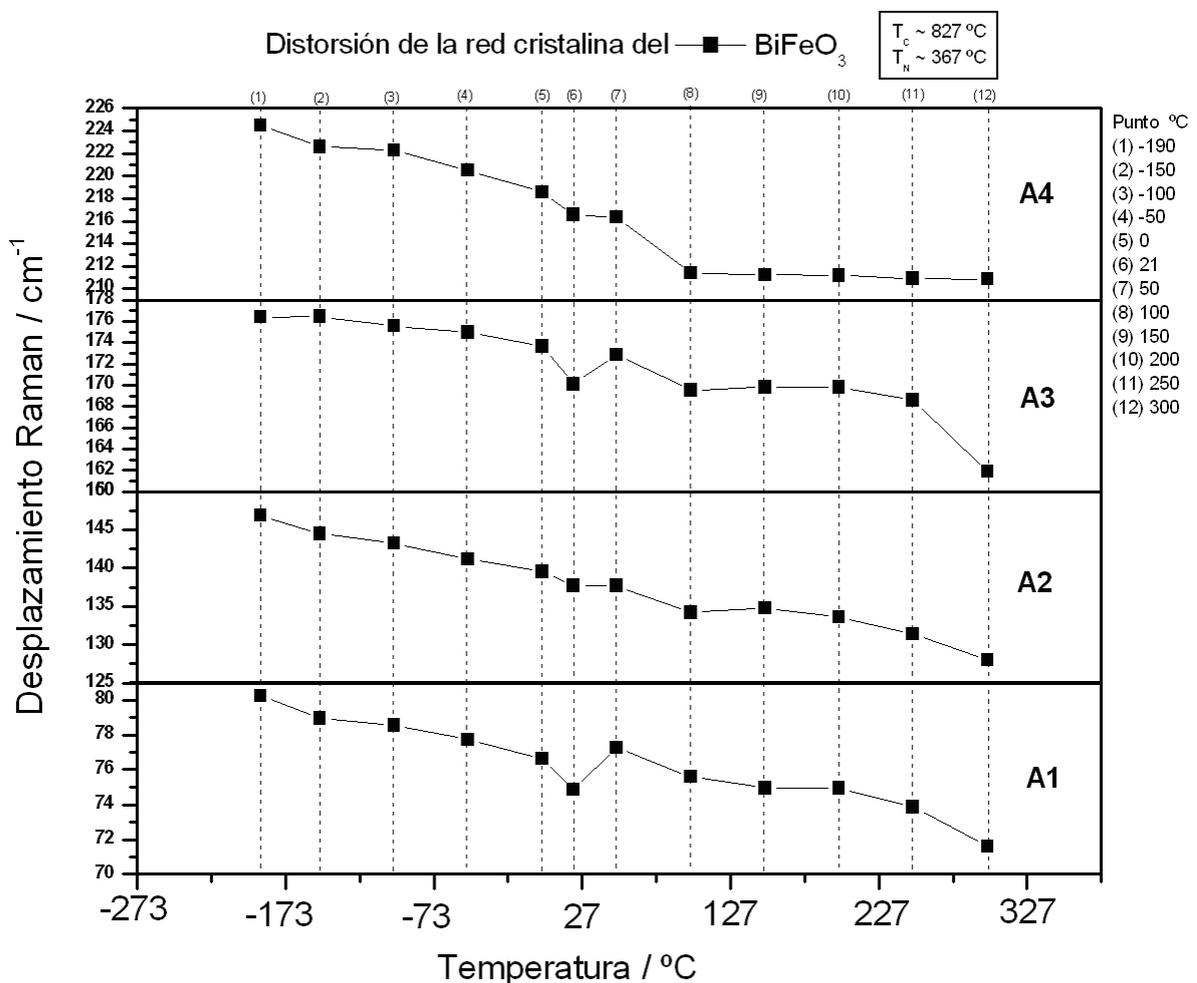


Figura 42: Relación Desplazamiento Raman vs Temperatura de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ .

La figura 42 indica que la distorsión de la red cristalina transcurre lentamente, hasta donde ocurren dos distorsiones drásticas, la más importante entre 21 °C y 100 °C (puntos (6), (7) y (8)) y otra distorsión más leve entre 250 °C y 300 °C (puntos (11) y (12)). Por lo tanto, es en estos dos intervalos de temperaturas en que la estructura del óxido nanoestructurado BiFeO<sub>3</sub> se observan cambios importantes en su estructura cristalina.

Por otro lado, en la figura 43, se muestra el gráfico de la relación Desplazamiento Raman vs Temperatura para el óxido nanoestructurado YFeO<sub>3</sub>.

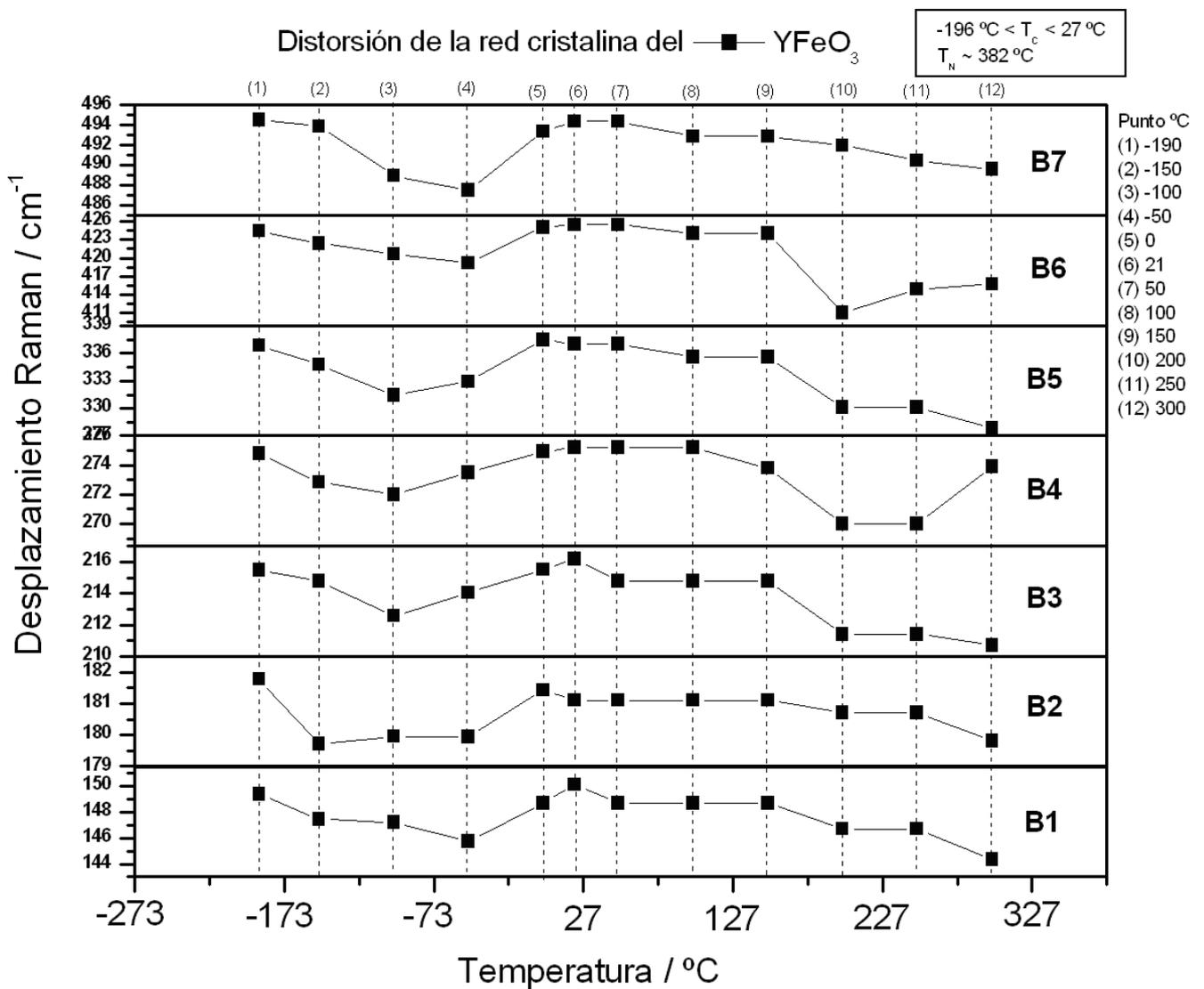


Figura 43: Relación Desplazamiento Raman vs Temperatura de la perovskita YFeO<sub>3</sub>.

Como se observa en la figura 43, hay distorsiones estructurales importantes, una entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (puntos (2) a (7)) y otra entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (puntos (10) a (12)). Entonces, de acuerdo a las figuras 42 y 43, puede observarse que la estructura cristalina de las perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  está siendo distorsionada y además se observa una disminución en la intensidad de los picos característicos de cada material.

De acuerdo a la literatura consultada [43], las diferentes distorsiones que pueden ocurrir en la estructura cristalina de una perovskita debido al aumento de temperatura, son las siguientes:

- Giro cooperativo en un sentido (Tilting) de los octaedros  $\text{BO}_6$ .
- Distorsiones Jahn-Teller de primer orden o deformación del octaedro  $\text{BO}_6$ .
- Desplazamiento de los cationes de su posición de equilibrio o distorsiones Jahn-Teller de segundo orden.

En la figura 44, se observa el desplazamiento de los cationes **AB** de su posición original y el giro del octaedro  $\text{BO}_6$  en una dirección, la cual representa una distorsión de la celda unidad de la perovskita para sacar el exceso de energía debido al aumento de la temperatura. [4, 43]

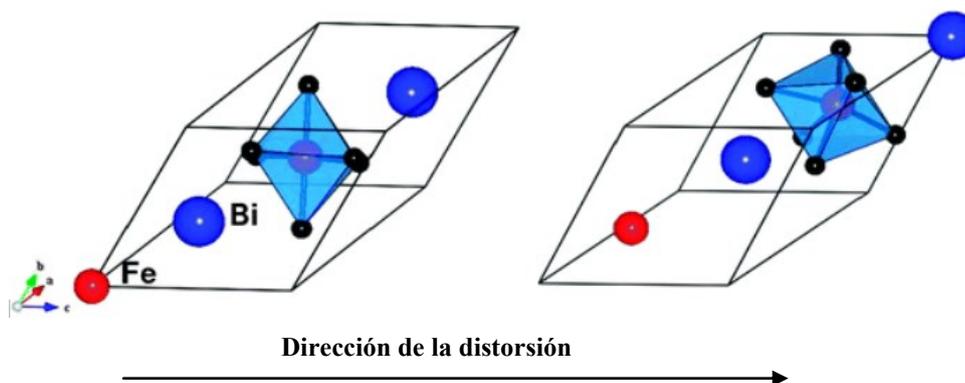
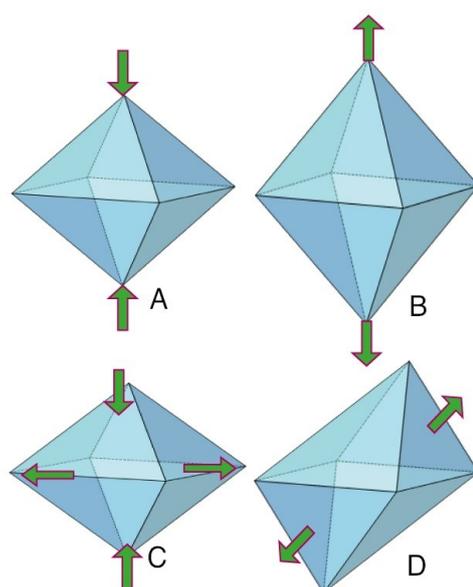


Figura 44: Desplazamiento de cationes y giro del octaedro  $\text{BO}_6$ .

Por otro lado, el efecto o distorsión Jahn-Teller de primer orden que explica las diferentes distorsiones que le ocurren al octaedro  $\text{BO}_6$  y que se puede entender como una degeneración de la simetría del octaedro para deshacerse del exceso de energía por el incremento de la temperatura. [44, 45]

El Teorema del efecto Jahn-Teller es el siguiente: ***“En un estado electrónico degenerado, los orbitales electrónicos de la molécula están asimétricamente ocupados, obteniendo más energía. Por lo tanto, el sistema intenta deshacerse de esta energía adicional, reduciendo la simetría general, es decir, sufriendo una distorsión, llamada distorsión Jahn-Teller”.***

Por lo tanto, la distorsión Jahn-Teller es una reducción o distorsión de la geometría, para reducir la energía. En la figura 45, puede observarse la distorsión Jahn-Teller de primer orden: Compresión del octaedro en (A) y (C) y elongación del octaedro en (B) y (D). <sup>[45]</sup>



**Figura 45: Distorsiones Jahn-Teller de primer orden.**

Además, todas estas distorsiones que en conjunto los materiales experimentan, inducen cambios en sus propiedades eléctricas y magnéticas. Por ejemplo, en el caso del óxido  $\text{YFeO}_3$ , la baja temperatura induce una polarización iónica, es decir, la ferroelectricidad aparece debido a una distorsión de la red cristalina; esta fase cristalográfica, conforma la llamada fase ferroeléctrica del óxido  $\text{YFeO}_3$ , que está entre los  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  a  $28\text{ }^\circ\text{C}$ . En cambio, la fase cristalográfica en que no existen estos desplazamientos entre los iones se llama fase paraeléctrica de la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , es decir, ausencia de ferroelectricidad; fase que está por encima de los  $28\text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, cuando este material supera su temperatura de Curie de  $28\text{ }^\circ\text{C}$ , las distorsiones en la estructura del material son suficientes para sufrir un cambio en el grupo espacial,

con lo cual pierde sus características de multiferroicidad <sup>[18,43]</sup>. En el caso del óxido BiFeO<sub>3</sub>, las distorsiones en la estructura cristalina no son suficientes para el cambio en el grupo espacial, por lo que este material permanece como material multiferroico dentro del grupo espacial romboédrico durante todo el experimento, es decir, el material no excede su punto de Curie de  $T_C \sim 827$  °C.

Por lo tanto, si todas las distorsiones que ocurren en la estructura cristalina de ambas perovskitas son suficientes para sufrir un cambio en el grupo espacial, entonces el material presenta cambios en sus propiedades eléctricas y magnéticas. <sup>[15-17, 43]</sup>

Por otro lado, el incremento de la temperatura afecta tanto a la polarización como a las vibraciones moleculares del material. A bajas temperaturas, las moléculas de los óxidos nanoestructurados están vibrando de manera armónica, pudiendo notar picos de muy alta intensidad en las lecturas Raman Stokes, lo que indica también la fácil polarizabilidad de las moléculas; pero al incrementar la temperatura, las moléculas incrementan su energía, haciendo que las vibraciones sean cada vez de mayor amplitud, es decir, del tipo inarmónico. En general la polarización molecular compite con la agitación térmica en el cristal, que mediante un mecanismo de choques entre moléculas, debido a la mayor amplitud en su vibración, tiende a desordenar los dipolos eléctricos en la molécula; por otro lado, la polarización por orientación o polarización dipolar, a diferencia de la polarización óptica e iónica, depende de la temperatura a la que el material está expuesto y que está definida como:  $P = \frac{N\mu^2 E}{3kT}$ , lo que indica que a altas temperaturas esta polarización disminuye o desaparece. <sup>[31]</sup>

Por lo tanto, la disminución en la intensidad de las bandas Raman en ambas perovskitas se debe al incremento de las vibraciones inarmónicas en su estructura cristalina, lo que trae como consecuencia la disminución en la polarización molecular, debido al desorden que provoca en los dipolos eléctricos la mayor amplitud de vibración de las moléculas del material. <sup>[17]</sup>

# CAPÍTULO 5

## Conclusiones finales

### 1.- Conclusiones para la síntesis de las perovskitas por la ruta sol-gel.

La ruta sol-gel, a diferencia de la mecano-síntesis, resultó la ruta más adecuada para la síntesis de las perovskitas nanoestructuradas; y considerando además, que en una reacción química no se producen elementos 100% puros, se puede concluir que la estructura cristalina requerida de las perovskitas BiFeO<sub>3</sub> e YFeO<sub>3</sub> se ha logrado obtener en un gran porcentaje, con restos de otras fases en menor porcentaje. Para el BiFeO<sub>3</sub>, se obtuvo una estructura romboédrica en el grupo espacial R3c, con tamaño promedio de grano de 56.64 nm. = 566.4 Å, y para la perovskita YFeO<sub>3</sub>, una estructura ortorrómbica en el grupo espacial Pn21a, con tamaño promedio de grano de 53.84 nm. = 538.4 Å.

De acuerdo a la discusión de la sección 1.7, sobre la estructura de perovskita ideal y que de acuerdo al factor de tolerancia de Goldschmidt, puede determinarse que las estructuras de ambas perovskitas varían de acuerdo a la regla:

$$\text{Ortorrómbico} \Leftrightarrow \text{Cúbico o tetragonal} \Leftrightarrow \text{Romboédrico}$$

Por lo que cualquier distorsión en la estructura cristalina seguirá esta dirección de deformación.

### 2.- Conclusiones para la disminución en intensidad de las bandas Raman.

De acuerdo a las gráficas y a la discusión en la sección 4.4, por el incremento en la temperatura hay un incremento de las vibraciones inarmónicas de sus moléculas, y por ende, una disminución de la polarización de los iones de las moléculas del material. Estos efectos en la estructura cristalina del material se observan como una disminución en la intensidad de los picos Raman.

Por lo tanto, la disminución en la intensidad de los picos Raman depende de cómo se conforma la estructura cristalina de cada material. Entonces, para cada perovskita se tiene lo siguiente: La importante disminución en la intensidad los picos

Raman de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , indica que su estructura cristalina se ve afectada significativamente por el aumento de la temperatura, produciendo con más facilidad vibraciones inarmónicas <sup>[17]</sup>. Por otro lado, la leve disminución en la intensidad de los picos Raman de la perovskita  $\text{YFeO}_3$ , indica que su estructura cristalina no se ve tan afectada por el incremento de la temperatura, produciendo vibraciones inarmónicas en menor cantidad.

### **3.- Conclusiones para el desplazamiento de frecuencias Raman.**

Por el incremento de la temperatura, existen dos tipos de fenómenos que ocurren en el material:

- La degeneración en la simetría o distorsiones de la red cristalina, tales como el desplazamiento de los cationes de su posición original y el giro cooperativo del octaedro (tilting) y la distorsión que sufren los octaedros  $\text{BO}_6$ , son cambios que ocurren en la estructura cristalina para ganar estabilidad y que pueden observarse como un desplazamiento hacia frecuencias bajas en los espectros de dispersión Raman.
- Cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas del material debido a la degeneración de la simetría del cristal. En el caso del óxido nanoestructurado  $\text{YFeO}_3$ , debido al incremento de la temperatura, las distorsiones en la estructura cristalina del material son suficientes para que la multiferroicidad del material desaparezca, ya que durante el experimento la temperatura en el material excede su punto de Curie de  $T_C \sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el caso del óxido nanoestructurado  $\text{BiFeO}_3$ , las distorsiones de la estructura cristalina del material no son suficientes para cambiar sus propiedades eléctricas y magnéticas, por lo que este material permanece como material multiferroico dentro del grupo espacial romboédrico, ya que la temperatura en el material no excede su punto de Curie de  $T_C \sim 827 \text{ }^\circ\text{C}$  durante el experimento.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Roth, Robert S, **Classification of Perovskite and Other ABO<sub>3</sub> Type Compounds**, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1957.
- [2] Sánchez, L., Jurado, J.R., **Correlación entre la estructura de bandas y las propiedades físicas de óxidos cerámicos de estructura perovskita con metales de transición: Propiedades de conducción electrónica**, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 40 [4] 253-261, 2001.
- [3] J.B. Goodenough, J.M. Longo, **Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite related compounds**, Landolt Börnstein New Series, K.H.Hellwege, A.M. Hellwege, vol. 4, part a, 126. Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [4] D.M. Smyth, **Defects and order in perovskite related oxides**, Ann.Rev.Mater.Sci. 15, 329-57, 1985.
- [5] Feng, L.M. Jiang, M. Zhu, H. B. Lui, X. and Zhou, C.H. Li, **Formability of ABO<sub>3</sub> cubic perovskites**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69(2008) 967-974, Elsevier Ltd. 2007.
- [6] L. J Tejuca, J. L. G Fierro, **Properties and Applications of Perovskite Type Oxides**, Eds.; Marcel Dekker: New York, 1993.
- [7] Nicola A. Spalding, Sang-Wook Cheong, Ramamoorthy Ramesh, **Multiferroics: Past, Present and Future**, Physics Today, 38, S0031-9298, 2010.
- [8] C.B. Carter. M.G. Norton, **Ceramic Materials: Science and Engineering**, Springer, 2007.
- [9] James F. Shackelford, **Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros**, Editorial Prentice Hall, México, 1998.

- [10] Raymond Chang, **Química**, Cuarta Edición, MacGraw-Hill, México, 1995.
- [11] I.S. Butler, J.F Harrod, **Química Inorgánica. Principios y Aplicaciones**, Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1992.
- [12] José Luis Morán López, José Luis Rodríguez López, **Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI**, FCE, Sociedad Mexicana de Física, México, 2012.
- [13] R. Feynman, **There's Plenty of Room at the Bottom**, Caltech Engineering and Science, Volumen XXIII, No. 5, pp. 22–36, 1960.
- [14] E. L. Wolf, **Nanophysics and Nanotechnology. An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience**, Wiley-VCH, 2004.
- [15] Dibyanjan Rout, Kyoung-Seok Moon and Suk-Joong L. Kang, **Temperature-dependent Raman scattering studies of polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> bulk ceramics**, Journal of Raman Spectroscopy. 40, 618–626, 2009.
- [16] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, **Raman Scatering of the model multiferroic oxide BiFeO<sub>3</sub>: effect of temperature, pressure and stress**, Phys. Rev. B, 73, 132101, 2006.
- [17] H. Fukumura, et. al., **Raman scattering study of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystal**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 310, issue 2, pp e367-e369, 2007.
- [18] Mingyu Shang, Chenyang Zhang, Tingsong Zhang, Lin Yuan, Lei Ge, Hongming Yuan, and Shouhua Feng, **The Multiferroic Perovskite YFeO<sub>3</sub>**, Applied Physics Letters 102, 062903, 2013.
- [19] Kuz'menko, A.P, Abakumov, P.V, **Raman Imaging of domains and fine structure of domain walks in YFeO<sub>3</sub> Crystals**, Technical Physics Letters, Vol.37, No.11, 2011.

[20] Paul A. Tipler, **Física para la Ciencia y Tecnología** Volumen 2, Cuarta Edición, Editorial Reverté, Barcelona, 2001.

[21] Beiser, Arthur, **Conceptos de Física Moderna** 2a Edición, MacGraw-Hill, México, 1989.

[22] Raymond A. Serway, Clement J. Moses, Curt A. Moyer, **Física Moderna** 3a. Edición, Editorial Thompson Learning, México 2006.

[23] Ronald Gautreau, William Savin, **Schaum's: Física Moderna** Segunda Edición, Editorial MacGraw-Hill, México, 2001.

[24] Hans C. Ohanian, **Modern Physics** 2<sup>nd</sup>. Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1995.

[25] Steven E. Koonin, Dawn C. Meredith, **Computational Physics (FORTRAN Version)**, WestView Press, California, EE.UU, 1990.

[26] Sitio WEB: Universidad de Chicago sobre el potencial de Morse.

<https://tdqms.uchicago.edu/sites/tdqms.uchicago.edu/files/uploads/ReferenceMaterial/Morse%20Oscillator.pdf>

[27] Eugene Hecht, Alfred Zajac, **Óptica** 3a Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[28] John R. Reitz, Frederick J. Milford, Robert W. Christy, **Fundamentos de la Teoría Electromagnética** 4ed, Editorial Pearson Educación, México, 1996.

[29] John D. Kraus, Daniel A. Fleish, **Electromagnetismo con Aplicaciones** 5ed, Editorial MacGraw Hill, México, 2000.

[30] Sitio WEB: LAPLACE. Departamento de física aplicada de la Universidad de Sevilla. Definición de un material magnético lineal y materiales magnéticos:

[http://laplace.us.es/wiki/index.php/Material\\_magn%C3%A9tico\\_lineal](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Material_magn%C3%A9tico_lineal)

[31] Kwan Chi Kao, **Dielectric Phenomena in Solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004.

[32] Sitio WEB: University of Washington. Clean Energy Institute. Mecanismos de Polarización: [http://photonicswiki.org/index.php?title=Polarization\\_and\\_Polarizability](http://photonicswiki.org/index.php?title=Polarization_and_Polarizability)

[33] Peter F. Bernath, **Spectra of Atoms and Molecules**, Oxford University Press, N.Y., 1995.

[34] Sitio WEB: NobelPrize.org. Página dedicada al registro e investigación de los premios novel en el mundo:

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html)

[35] R. Shankar, **Principles of Quantum Mechanics**, 2<sup>nd</sup> edition, Plenum Press, N.Y. 1994.

[36] E.U. Condon, G.A. Shortley, **The Theory of Atomic Spectra**, Cambridge University Press, 1970.

[37] Brigh E. Wilson, J.C. Decius, Paule Cross, **Molecular Vibrations: The theory of Infrared ad Raman Vibrational Spectra**, Dover Publications Inc., N.Y., 1955.

[38] Sitio WEB: Universidad de Glasgow. Imagen de las características cualitativas de un espectro Raman: [http://www.gla.ac.uk/media/media\\_244676\\_en.jpg](http://www.gla.ac.uk/media/media_244676_en.jpg)

[39] Sitio WEB: Página oficial de la revista ICAT/UNAM sobre métodos de síntesis de materiales: <http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/40717>

[40] Sitio WEB: The International Centre for Diffraction Data. Base de datos de las tarjetas cristalográficas usadas en este trabajo: <http://www.icdd.com/index.htm>

[41] A. Patterson, **The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination**, Physical Review, Vol. 56, No. 10, pp. 978-982, 1939.

- [42] F. Albert Cotton, **Chemical Applications of Group Theory** 3rd Ed, Wiley InterScience, 1990.
- [43] Michael W. Lufaso, Patrick M. Woodward, **Jahn-Teller Distortions, Cation Ordering and Octahedral Tilting in Perovskites**, Chemistry Faculty Publications, University of North Florida, 2004.
- [44] H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, **The Jahn-Teller Effect**, Springer, 2009.
- [45] Sitio WEB: Imagen de las posibles distorsiones que le pueden ocurrir al octaedro  $\text{BO}_6$  en el efecto Jahn-Teller:  
<http://www.chemtube3d.com/TM-distortedpolyhedra.htm>

# APÉNDICES

## ANEXO A La difracción de Rayos X

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), físico alemán de la Universidad de Würzburg, logró producir una radiación electromagnética dentro de la longitud de onda correspondiente a lo que actualmente se conoce como Rayos X, y que en aquel momento eran de origen desconocido (de ahí su nombre) y que además, tenían la propiedad de penetrar todos los cuerpos. Para 1913, los físicos ingleses Sir W.H. Bragg y su hijo Sir W.L. Bragg desarrollaron una fórmula para explicar porqué en los cortes de las caras de un cristal se reflejaban los haces de Rayos X para ciertos ángulos de incidencia  $\theta$ , conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Donde la variable  $d$  es la distancia entre las capas atómicas de un cristal, lo que se conoce actualmente como planos cristalográficos; la variable  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de Rayos X incidente y  $n$  es un entero cualquiera.

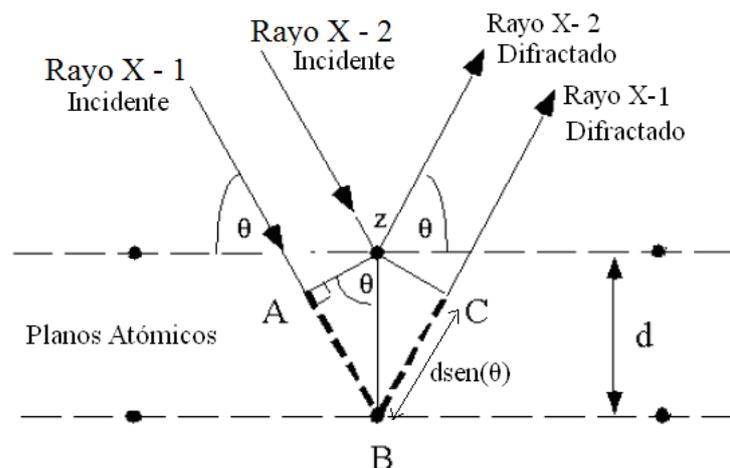


Figura A1. Descripción del camino óptico en la difracción de Rayos X.

Si tenemos un haz de Rayos X incidiendo sobre un cristal, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción; esto es, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrá reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección, teniendo entonces interferencia constructiva de la longitud de onda del haz. Entonces, para tener interferencia constructiva se tiene que cumplir que:

$$n\lambda = \overline{AB} + \overline{BC}$$

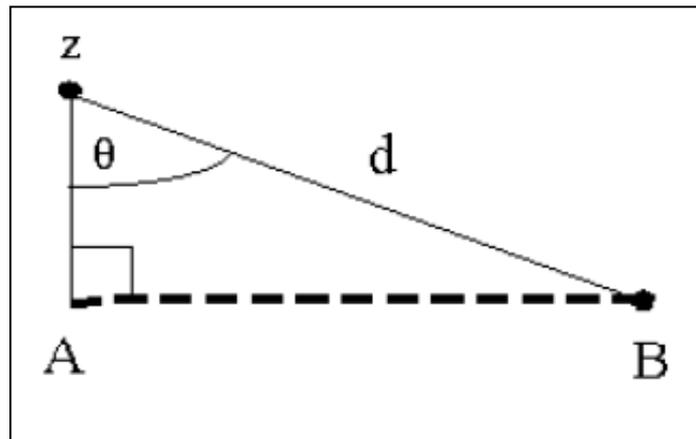


Figura A2. Diferencia del camino óptico en la difracción de Rayos X.

De la figura A1, se observa que:  $\overline{AB} = \overline{BC} \Rightarrow n\lambda = 2\overline{AB}$  y de la figura A2, se tiene que:  $\text{sen}(\theta) = \frac{\overline{AB}}{d}$ , entonces  $\overline{AB} = d\text{sen}(\theta) \Rightarrow n\lambda = 2\overline{AB} = 2d\text{sen}(\theta)$ , es decir, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de  $2d\text{sen}(\theta)$  y para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz:  $n\lambda$ ; teniendo finalmente la condición de Bragg para los rayos X:  $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$ . Esto no solo permitió entender los patrones de difracción de Rayos X en cristales, también demostró que la evidencia de la estructura periódica de los cristales postulada siglos atrás era verdadera.

## ANEXO B

### Trabajo previo de síntesis y caracterización

La síntesis de perovskitas nanoestructuradas  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  por el método de mecanosíntesis, se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)/UNAM. Por otro lado, la caracterización de las muestras policristalinas por Difracción de Rayos X se realizó en el equipo Siemens D5000 del departamento de Estado Sólido de la FES Cuautitlán/UNAM. Finalmente la caracterización por espectroscopia RAMAN en el equipo Nicolet Almega XR del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT/UNAM, donde se llevó a cabo un estudio de los modos vibracionales de la perovskita  $\text{BiFeO}_3$ , analizando su comportamiento en un ciclo de temperatura. El estudio del  $\text{YFeO}_3$  arroja resultados poco favorables tanto en la síntesis, como en su caracterización por Difracción de Rayos X, ya que el difractograma mostraba una fase con demasiadas impurezas, por lo tanto, no se llevó a cabo ningún estudio por espectroscopia RAMAN.

Se determinó también, que los espectros generados por el equipo Nicolet Almega resultaban con una resolución poco óptima, ya que al realizar una comparación de los modos vibracionales de este trabajo con los obtenidos en artículos relacionados, resultó que este equipo no alcanzaba el intervalo deseado de lectura para obtener todos los picos, ya que los más importantes están por debajo de los  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas por el método de mecano-síntesis de los óxidos nanoestructurados tipo perovskita, se emplearon los siguientes compuestos, con sus respectivas cantidades:

- 10 mMol = 3.03 gr. de Cloruro de Ytrio -  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% Aldrich)
- 10 mMol = 3.86 gr. de Acetato de Bismuto -  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (99% Aldrich)
- 10 mMol = 2.70 gr. de Cloruro de Hierro Hexahidratado -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% Aldrich)
- 10 mMol = 2.4gr. de Hidróxido de Sodio - (NaOH) (99% Baker)
- Acetona -  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- Agua tridestilada

La mecano-síntesis es una ruta de síntesis del tipo Top-Down, en la cual se usan reactivos (NaOH) para crear las nanopartículas, teniendo como base la mezcla de los principales compuestos. Para lograr esto se utilizó un mortero de ágata, mezclando todo por dos horas, hasta que la mezcla alcanza un color que no cambia con el tiempo. Para el caso exclusivo del  $\text{YFeO}_3$ , se agregó un poco de acetona al realizar la mezcla, ya que se utilizaron cloruros en la síntesis, los cuales se hidratan muy rápidamente. Las reacciones en la síntesis de estos materiales, fueron las siguientes:

Para el  $\text{BiFeO}_3$  es:



Para el  $\text{YFeO}_3$  es:



Finalmente las mezclas se lavan primero con agua tridestilada y luego con acetona. En ambos procesos se centrifugan los polvos después de cada lavado, centrifugando a 3000 RMP por 5 minutos. Finalmente las muestras se calcinan a  $600^\circ\text{C}$  por 1hr. en una mufla Barnstead Thermolyne 1400. Entonces los polvos ya están listos para su estudio por difracción de rayos X.

Después de completarse la reacción por mecano-síntesis, su posterior lavado y calcinación, quedan alrededor de 3 a 4 gramos de cada óxido nanoestructurado. Luego estos polvos son guardados dentro de un vial para su posterior caracterización.

Los espectros Raman de los óxidos tipo perovskita obtenidos por mecano-síntesis se obtuvieron usando un equipo Raman Dispersivo Nicolet Omega XR. Dicho sistema está equipado con un láser de Vanadato de Ytrio dopado con Neodimio (Nd:YVO4), el láser tiene una longitud de onda de 532 nm, y una potencia de 20 mW. Este equipo se encuentra en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)/UNAM.



Figura. B1. Equipo Dispersivo Nicolet Omega

Las variaciones in situ de temperatura se hicieron al colocar las muestras de estudio en una platina Linkam THMS 600, dentro del mismo sistema óptico del equipo Raman Dispersivo Nicolet Omega XR. La interfaz Linkam y la temperatura de la platina es operada con el software Linksys 32X, mediante una computadora externa.



Fig. B2. Interfaz Linkam para variación de temperatura

A continuación se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas por la ruta mecano-síntesis. La identificación de la estructura cristalina la realiza el software del mismo equipo Siemens D5000.

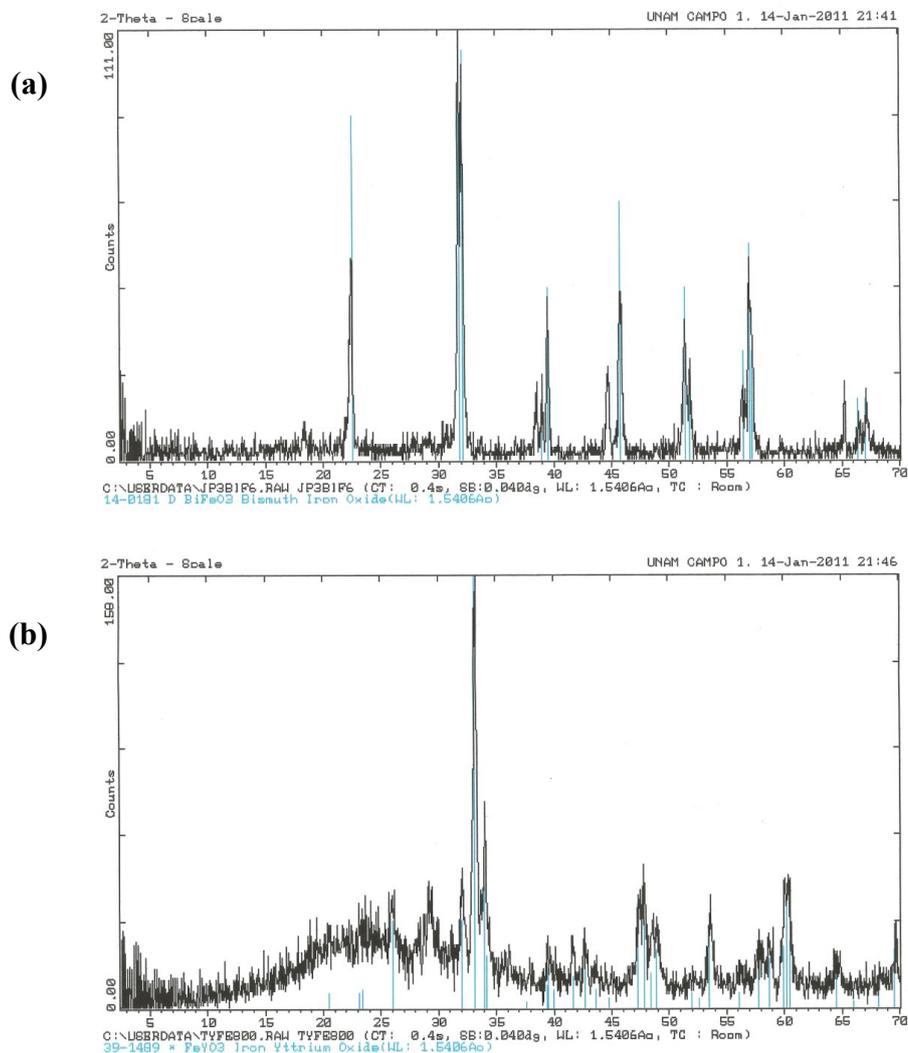


Figura. B3. Difractogramas de las perovskitas en (a)  $\text{BiFeO}_3$  y (b)  $\text{YFeO}_3$

Como se puede observar en el primer difractograma del óxido  $\text{BiFeO}_3$ , existen picos de otras fases, de las cuales solo se incluye su identificación usando el software del equipo Siemens D500; observado una mayoría en los principales picos identificados con la tarjetas cristalográficas número 14-0181 y la 20-169 de la base de datos del equipo Siemens D5000. En el segundo difractograma del óxido  $\text{YFeO}_3$ , se pueden observar muchas otras fases también, aunque también se observa que logran alcanzar los picos principales que marca la tarjeta cristalográfica con número 39-1489. En ambas síntesis se considera que es una fase no totalmente lograda, por lo

que se procede a calcinar por segunda vez a 800°C para tratar de eliminar esas fases extrañas, pero solamente en caso del óxido BiFeO<sub>3</sub> se tuvo un mejor resultado. Como ya se había comentado con anterioridad, la obtención de la perovskita YFeO<sub>3</sub> por la ruta mecano-síntesis, siempre resultó poco favorable, La síntesis de la perovskita BiFeO<sub>3</sub>, se logró pese a la presencia de otras fases. Un estudio por espectroscopia Raman a temperatura variable se presentó en el congreso Nanomex 2011. Los espectros Raman en función de la temperatura para el BiFeO<sub>3</sub> son los siguientes:

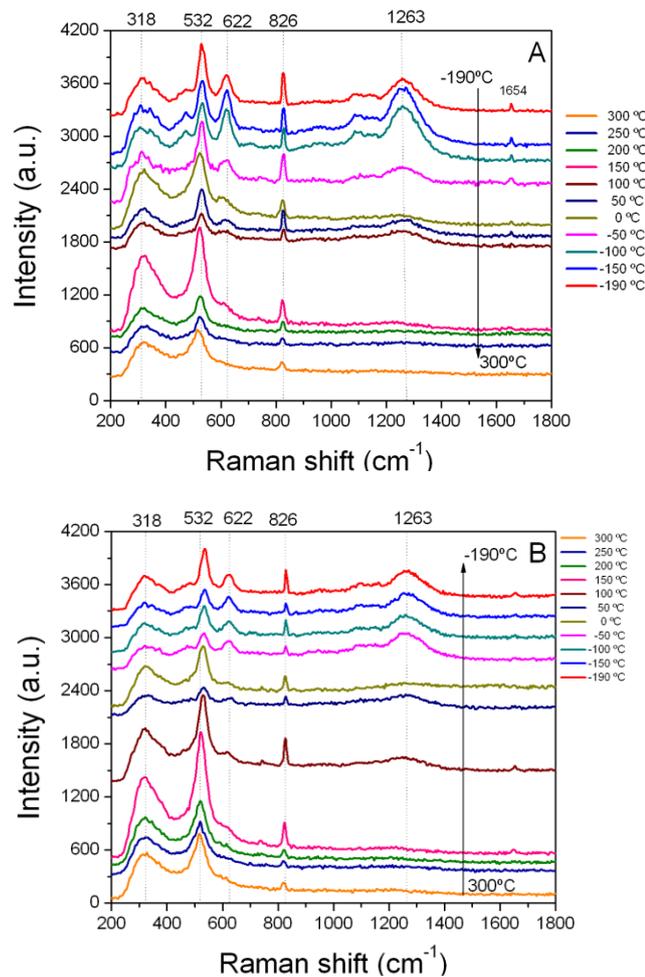


Figura. B4. Espectros Raman por temperatura presentados en el congreso NANOMEX-2011

Se omite una discusión del estudio realizado, ya que las fases son demasiado impuras, sobre todo para la perovskita YFeO<sub>3</sub>, además de que los espectros Raman obtenidos carecen de los picos que representan a las vibraciones de la red cristalina y que están por debajo de los 200 cm<sup>-1</sup>.

## ANEXO C

### Tarjetas Cristalográficas

Las siguientes tarjetas cristalográficas fueron obtenidas mediante el software PCPDF-WIN Ver. 2.2, dando como entrada en el menú del usuario la composición química del material, y cuyo resultado o salida son los diversos compuestos con la combinación solicitada de los elementos del menú.

Figura. C1. Tarjeta Cristalográfica #71-2494 del BiFeO<sub>3</sub>

		Wavelength = 1.54060			C				
2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
22.387	850	0	1	2	80.231	56	2	2	6
31.725	997	1	0	4	80.536	38	0	4	2
32.010	999*	1	1	0	83.609	6	0	0	12
37.588	13	1	1	3	84.815	41	4	0	4
38.938	91	0	0	6	87.779	1	1	3	7
39.413	297	2	0	2	88.390	63	2	1	10
45.690	413	0	2	4	89.290	34	2	3	2
50.278	3	2	1	1					
51.260	286	1	1	6					
51.643	162	1	2	2					
56.334	142	0	1	8					
56.873	334	2	1	4					
57.052	332	3	0	0					
60.597	1	1	2	5					
66.278	66	2	0	8					
66.931	113	2	2	0					
69.630	1	1	1	9					
69.950	1	2	1	7					
70.599	69	1	0	10					
71.234	85	0	3	6					
71.550	59	3	1	2					
75.507	95	1	2	8					
75.971	111	1	3	4					
79.230	2	3	1	5					
79.622	33	0	2	10					

Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated
Cut off: 17.7		Int.: Calculated	I/Icon: 8.77
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)			
Ref: Moreau, J.M et al., J. Phys. Chem. Solids. 32, 1315 (1971)			
Sys.: Rhombohedral		S.G.: R3c (161)	
a: 5.5876(3)	b:	c: 13.867(1)	A: C: 2.4817
α:	β:	γ:	Z: 6 mp:
Ref: Ibid.			
Dx: 8.313	Dm:	ICSD #: 015299	

Peak height intensity, R-factor: 0.090, PSC: hr10. At least one TF missing. Structural reference: Moreau, J.M et al., J. Phys. Chem. Solids. 32, 1315 (1971). Mwt: 312.83. Volume[CD]: 374.94.

Figura. C2. Tarjeta Cristalográfica #73-1345 del YFeO<sub>3</sub>

73-1345		Wavelength = 1.54060						C			
YFeO3		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Yttrium Iron Oxide		20.456	17	1	0	1	53.756	9	1	1	4
		23.138	22	1	1	0	54.601	4	3	1	0
		23.377	28	0	0	2	56.031	22	3	1	1
		25.968	173	1	1	1	57.705	69	1	3	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		31.962	206	0	2	0	58.664	83	0	2	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 5.45		33.125	999*	1	1	2	59.900	107	2	0	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		33.917	238	2	0	0	60.187	208	3	1	2
Ref: Coppens, P., Eibschuetz, M., Acta Crystallogr., 19, 524 (1965)		34.119	98	0	2	1	61.476	2	1	2	4
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbn2 <sub>1</sub> (33)		36.306	1	1	2	0	62.081	1	2	3	1
a: 5.2819(5) b: 5.5957(2) c: 7.6046(4) A: 0.9439 C: 1.3590		37.632	5	2	1	0	62.253	7	3	2	0
α: β: γ: Z: 4 mp:		38.248	5	1	2	1	62.379	3	2	1	4
Ref: Ibid.		39.396	19	1	0	3	63.613	4	3	2	1
Dx: 5.696 Dm: ICSD #: 023822		39.518	62	2	1	1	63.613	1	0	0	5
Peak height intensity. R-factor: 0.105. C.D. Cell: a=5.596, b=7.605, c=5.282, a/b=0.7358, c/b=0.6946, S.G.=Pn21a(33). PSC: oP20. See PDF 19-1447. At least one TF implausible. Structural reference: Coppens, P., Eibschuetz, M., Acta Crystallogr., 19, 524 (1965). Mwt: 192.75. Volume[CD]: 224.76.		39.976	26	0	2	2	64.426	63	3	0	3
		41.603	46	2	0	2	64.426	1	3	3	3
		42.704	75	1	1	3	66.012	8	2	3	2
		43.633	20	1	2	2	66.012	1	1	5	5
		44.776	9	2	1	2	66.822	5	3	1	3
		47.293	195	2	2	0	66.822	0	4	0	0
		47.804	142	0	0	4	67.451	4	3	2	2
		48.417	64	0	2	3	68.094	25	0	4	1
		48.873	99	2	2	1	69.518	78	2	2	4
		51.598	5	1	2	3	70.404	7	0	2	5
		51.949	18	1	3	0	71.373	21	4	0	0
		52.608	12	2	1	3	71.849	10	0	4	2
		53.427	136	2	2	2	72.298	4	2	3	3
		53.427	136	1	3	1	72.972	1	1	2	5

2θ	Int	h	k	l	
73.260	6	1	3	4	
73.650	4	4	1	0	
73.650		3	2	3	
73.804	7	2	1	5	
73.974	4	3	3	0	
74.396	1	1	4	2	
74.871	13	0	0	6	
74.871		4	1	1	
75.194	26	3	3	1	
75.468	16	3	1	4	
76.272	1	4	0	2	
77.089	3	2	4	0	
77.942	8	0	4	3	
78.292	27	2	4	1	
78.497	14	4	1	2	
78.815	19	3	3	2	
79.583	61	1	1	6	
80.340	18	4	2	0	
80.490	24	1	4	3	
80.490		2	2	5	
80.769	13	2	3	4	
81.531	16	4	2	1	
81.873	14	2	4	2	
82.112	10	3	2	4	
83.705	1	0	2	6	
84.069	31	3	0	5	
84.069		1	3	5	
84.444	10	4	1	3	
84.758	28	3	3	3	
84.758		2	0	6	
85.083	14	4	2	2	
86.202	9	3	1	5	
86.202		9	0	4	4
86.951	1	2	1	6	
87.779	29	2	4	3	
88.698	1	1	4	4	
89.430	13	1	5	0	
89.430		3	4	0	