

Índice general

1. Estado del Arte	1
1.1. Ortoferritas de Tierras Raras	1
1.2. Electromagnetismo en Sólidos	2
1.2.1. Magnetización en Sólidos	2
1.2.2. Polarización en Sólidos	7
1.2.3. Propiedades de las Ortoferritas de Tierras Raras	9
2. Metodología	10
2.1. Síntesis	10
2.1.1. Sonicación	11
2.2. Caracterización	12
2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	12
2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	13
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	17
2.2.4. Espectroscopía UV-Vis	21
2.2.5. Magnetometría	23
2.2.6. Mediciones Ferroeléctricas	24
2.2.7. Clasificación metodológica y de muestras	26
3. Resultados	28
3.1. Muestras Sintetizadas	28
3.2. Caracterización	29
3.2.1. Análisis Térmico	29
3.2.2. Análisis Estructural, Morfológico y de Composición	29
3.2.3. Análisis Óptico, Magnético y Eléctrico	31
Bibliografía	32

1 Estado del Arte

1.1. Ortoferritas de Tierras Raras

Los óxidos de tipo perovskita (ABO_3 con A una tierra rara o metal alcalinotérreo y B un metal de transición) son estructuras estudiadas muy comúnmente en el campo de la ciencia de materiales debido a sus propiedades electromagnéticas, ópticas y catalíticas, además de su estabilidad [1].

El objeto de estudio de este trabajo son las ortoferritas RFeO_3 , con R una tierra rara, específicamente $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$, debido a que presentan un orden magnético intrínseco proveniente de su estructura cristalina, la cual se observa en la figura 1.1.

Esta estructura, con grupo espacial Pbnm , es decir, una celda primitiva ortorrómbica, un plano de deslizamiento tipo b, el cual es perpendicular al eje \hat{a} , un plano de deslizamiento tipo n, el cual es perpendicular a \hat{b} y un plano de reflexión perpendicular al eje \hat{c} .

La geometría de esta misma estructura favorece también la aparición de momentos dipolares en las celdas cristalinas, lo hace posible la presencia de ferroelectricidad, haciendo de estas ferritas posibles materiales multiferroicos. [2].

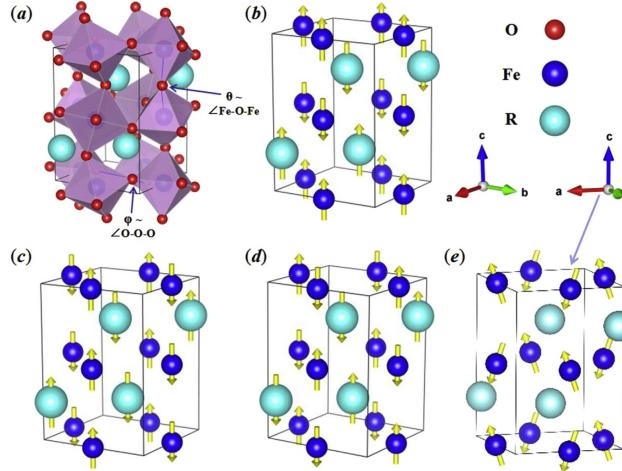


Figura 1.1: Estructura y posibles alineaciones de las subredes magnéticas de los compuestos RFeO_3 . Tomado de [1]

Como se observa en la figura 1.1 (a), la estructura puede pensarse como una red de octahedros de FeO_6 , superpuesta a una red de átomos de R. El ángulo formado por los enlaces Fe-O-Fe es dependiente del radio iónico de R, mientras que la temperatura de Néel, la cual se discutirá a detalle en la sección 1.2.1.1, depende de ambos parámetros, como se muestra en la figura 1.2.

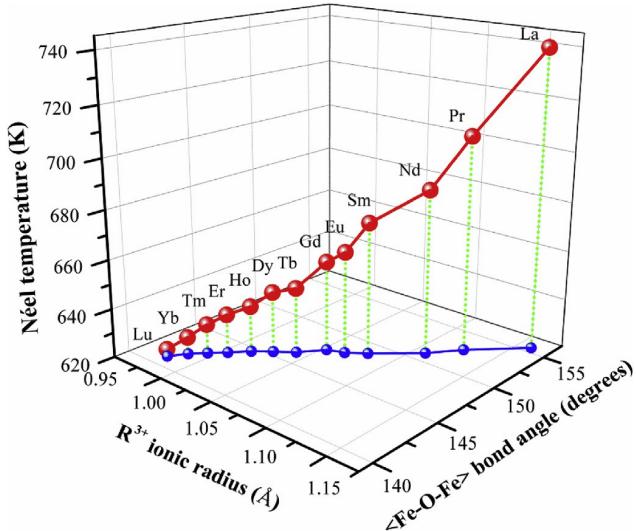


Figura 1.2: Relación entre el radio iónico de R, el ángulo formado por los enlaces Fe-O-Fe y la temperatura de Néel. Tomado de [1]

1.2. Electromagnetismo en Sólidos

La respuesta de un sólido al aplicar un campo externo, sea éste magnético o eléctrico, depende de las propiedades intrínsecas de la estructura cristalina de éste. A pesar de esto, las interacciones a nivel cuántico se manifiestan macroscópicamente como propiedades extensivas, las cuales pueden estudiarse mediante la electrodinámica clásica.

Las ecuaciones de Maxwell pueden modificarse para incluir las contribuciones dependientes de las propiedades del material, considerando que las cargas y corrientes dentro de un éste pueden moverse libremente, o estar ligadas.

Así, se puede escribir:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} - \vec{M})\end{aligned}\tag{1.1}$$

Donde la fuente de los campos \vec{D} y \vec{H} son las cargas (o corrientes) libres, determinadas por la configuración del sistema, mientras que para los campos \vec{P} y \vec{M} son las cargas (o corrientes) ligadas, determinadas por las propiedades del material [3].

1.2.1. Magnetización en Sólidos

Esta propiedad depende de las contribuciones de los momentos magnéticos \vec{m}_i de cada electrón dentro del volumen estudiado V , es decir:

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{m}_i}{V} \quad (1.2)$$

Macroscópicamente, se puede observar que el campo de magnetización depende del campo aplicado \vec{B} y de la susceptibilidad, la cual es un tensor con componentes χ_{ij} , es decir:

$$M_j = \chi_{ij} H_i \quad (1.3)$$

Para materiales en los que $\chi_{ij} = \chi\delta_{ij}$, es decir, el tensor de susceptibilidad es diagonal, se puede escribir:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.4)$$

Al medir la magnetización de muestras policristalinas, o muestras en polvo, se miden simultáneamente todas las direcciones, debido a las diversas orientaciones de cada cristal. Esto arroja un promedio escalar de manera similar a la ecuación 1.4, perdiendo en el proceso información sobre la dependencia direccional de la magnetización [4].

1.2.1.1. Clasificación y Comportamiento de Materiales Magnéticos

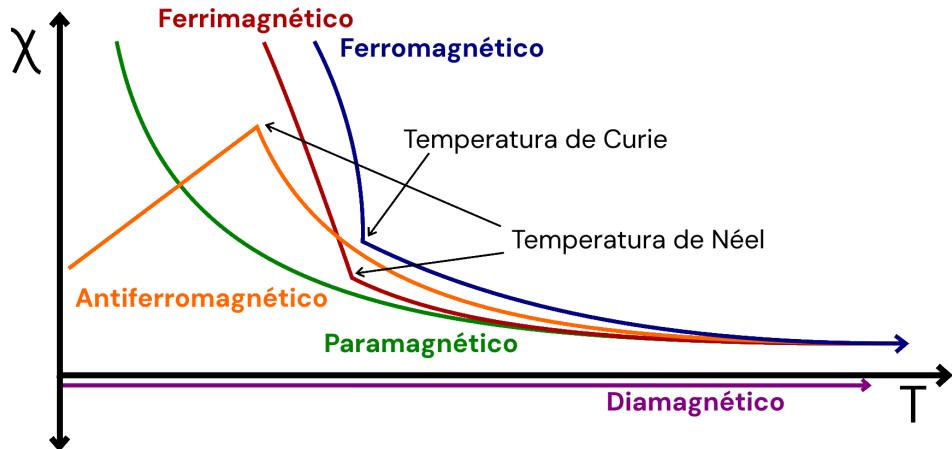


Figura 1.3: Comportamiento de la susceptibilidad respecto a la temperatura para cada tipo de material. Adaptado de [5].

Los materiales magnéticos pueden clasificarse a través de su respuesta a los campos externos y a la temperatura a la que se encuentran. Es posible dividirlos en dos grupos:

A. Materiales sin orden magnético intrínseco

- **Diamagnéticos:** Cuando los electrones son expuestos a un campo magnético externo (H), la torca que éste ejerce sobre el momento magnético del electrón ocasiona que éste rote periódicamente, lo cual a su vez genera un campo magnético en sentido opuesto al que fue aplicado debido a la Ley de Lens. La susceptibilidad se expresa como:

$$\chi_{\text{orb}} = \frac{-n\mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \quad (1.5)$$

$$\chi_L = \frac{-n\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (1.6)$$

Donde la contribución del diamagnetismo orbital (χ_{orb}) toma en cuenta los electrones ligados, y la del diamagnetismo de Landau (χ_L) los electrones libres. Además, n es el número de electrones del tipo correspondiente, μ_0 la permeabilidad del vacío, μ_B el magnetón de Bohr, k_B la constante de Boltzmann, m_e y e la masa y la carga del electrón respectivamente, $\langle r^2 \rangle$ el promedio del cuadrado de la posición de los electrones y T_F la temperatura de Fermi.

Observe que ambas son menores a 0 y son constantes en la temperatura, como se observa en la línea morada de la figura 1.3 [6].

- **Paramagnéticos:** Cuando un material que posee electrones desapareados en su capa de valencia es expuesto a un campo magnético externo (H), favorecerá el alineamiento de los momentos magnéticos de cada electrón en el mismo eje. En particular, para los electrones desapareados, el campo favorecerá a la población paralela sobre la antiparalela, provocando una magnetización en el mismo sentido que el campo, la cual puede modelarse a través de las funciones de Brillouin y Langevin [6].

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.7)$$

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (1.8)$$

Donde J es el momento angular total de los átomos que conforman el material. Cabe mencionar que L es el límite de las funciones B_J cuando $J \rightarrow \infty$. Por otro lado, se tiene

$$x = \frac{g\mu_B\mu_0 M_J H}{k_B T} \quad (B_J(x)) \quad (1.9)$$

Por simpleza, a partir de este punto, las ecuaciones que contengan a $B_J(x)$ incluirán a $L(x)$.

Para un campo H en el eje z se tiene que, en el caso del paramagnetismo:

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B J B_J(x) \implies M = n g\mu_B J B_J(x) \quad (1.10)$$

$$\implies \chi = \frac{n g\mu_B J B_J(x)}{H} = \frac{n g^2 \mu_B^2 J^2 \mu_0}{k_B T} \left(\frac{B_J(x)}{x} \right) \quad (1.11)$$

Cuando $x \ll 1$, $B_J \approx (J+1)x/3J$, por lo que

$$\chi \approx \frac{n g^2 \mu_B^2 J (J+1) \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.12)$$

Esto se conoce como la ley de Curie, la cual da el comportamiento que se muestra en la curva verde de la figura 1.3 [6].

B. Materiales con orden magnético intrínseco

Es necesario introducir dos conceptos para entender estos materiales.

El primero de estos es la interacción de intercambio. Cuando se tiene un enlace metálico, en el cual los electrones pueden moverse libremente en el cristal a través de un orbital compartido, la energía de estos se degenera, producto del principio de exclusión de Pauli.

Los electrones en este estado de energía, debido a que son indistinguibles entre sí, pueden decaer a cualquier orbital de cualquier átomo en la red. Este comportamiento puede modelarse mediante el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_H = -2\mathcal{J}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.13)$$

Donde \mathcal{H}_H se conoce como el hamiltoniano de Heisenberg, \vec{S}_i y \vec{S}_j los espines totales de dos átomos vecinos y \mathcal{J} es la integral de intercambio:

$$\mathcal{J} = \int \psi_i^*(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}) \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) d^3r d^3r' \quad (1.14)$$

El signo de esta integral determina qué orientación relativa de espines de átomos vecinos será favorecida por el cristal, si $\mathcal{J} > 0$, será más energéticamente favorable que haya espines paralelos, mientras que con $\mathcal{J} < 0$ lo mismo ocurrirá para espines antiparalelos, esto a su vez genera regiones del cristal con espines alineados, conocidas como dominios [6].

El segundo concepto necesario para entender el comportamiento de los materiales con un orden magnético intrínseco es la teoría de campo medio de Weiss.

Esta supone que el efecto de la magnetización al aplicar un campo H da como resultado un campo neto H^i de la forma:

$$H^i = n_w M + H \quad (1.15)$$

Esto permite extender el análisis realizado para el paramagnetismo a través de funciones de Brillouin a los materiales con orden magnético intrínseco.

- **Ferromagnéticos ($\mathcal{J} > 0$) :** El signo de \mathcal{J} provoca que los espines se alineen de forma paralela, lo cual produce que los dominios tengan una magnetización neta distinta de 0. Cuando se aplica un campo externo H , los dominios cuya magnetización es paralela al campo aplicado comienzan a crecer a costa de aquellos con otra orientación. Estos materiales presentan un cambio de fase en una temperatura determinada conocida como la temperatura de Curie, esto pues, al realizar el análisis hecho para el paramagnetismo con H^i en lugar de H , se encuentra lo siguiente:

$$\begin{aligned} M &= \frac{C}{T} H^i = \frac{C}{T} (n_w M + H) \\ \implies M &= \frac{C}{T - T_C} H, \quad n_w C = T_C \\ \implies \chi &= \frac{C}{T - T_C} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Donde T_C se conoce como temperatura de Curie. Esta expresión se conoce como la ley de Curie-Weiss.

Por debajo de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos presentan orden magnético intrínseco, cuando rebasan esta temperatura tienen un comportamiento paramagnético, como se muestra en la curva azul de la figura 1.3 [6].

- **Antiferromagnéticos ($\mathcal{J} < 0$):** De manera similar a los materiales ferromagnéticos, existen dominios magnéticos producto de la interacción de intercambio en este tipo de material, sin embargo, los espines se alinean de manera antiparalela, puesto que $(\mathcal{J}) < 0$. Esto genera dos subredes, cuyos espines apuntan en direcciones opuestas y son de igual magnitud. Al modelar estas dos subredes como campos medios independientes, se puede llegar a un análogo de la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad \text{Cuando } T > T_N \quad (1.17)$$

Donde T_N es la temperatura de Néel. Esto representa un comportamiento paramagnético cuando $T > T_N$, cuando T es menor, χ se vuelve menor debido al alineamiento antiparalelo de los espines, por lo que se tiene un máximo en $T = T_N$. Este comportamiento se muestra en la curva amarilla de la figura 1.3 [6].

Cabe mencionar que, además de la interacción descrita por el hamiltoniano de Heisenberg, existe otra componente significativa para este tipo de material, descrita por el hamiltoniano de Dzyaloshinskii-Moriya:

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = -\vec{\mathcal{D}} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (1.18)$$

Esta interacción tiende a alinear los espines de forma perpendicular, sin embargo, es mucha menor magnitud al efecto del hamiltoniano de Heisenberg ($\mathcal{D}/\mathcal{J} \approx 10^{-2}$), lo cual produce una desviación de alrededor de 1° . Esto provoca que los materiales antiferromagnéticos presenten un momento ferromagnético pequeño [6].

- **Ferrimagnéticos ($\mathcal{J} < 0$):** De manera similar a los materiales antiferromagnéticos, presentan dos subredes producto de la alineación antiparalela debido al signo de \mathcal{J} , tienen un comportamiento paramagnético sobre la temperatura de Néel, la cual se define como la que se muestra en la ecuación 1.17, sin embargo, las subredes no son de la misma magnitud, sino que una de ellas es mayor a la otra, provocando una magnetización neta distinta de 0 en los dominios cuando $T < T_N$, de forma similar a los materiales ferromagnéticos. Este comportamiento se observa en la curva roja de la figura 1.3 [6].

1.2.1.2. Curvas M contra H

El comportamiento de la magnetización contra el campo externo depende del tipo de material. Esta dependencia puede explicarse con la ecuación 1.4, donde se observa que la susceptibilidad define la relación entre ambos campos.

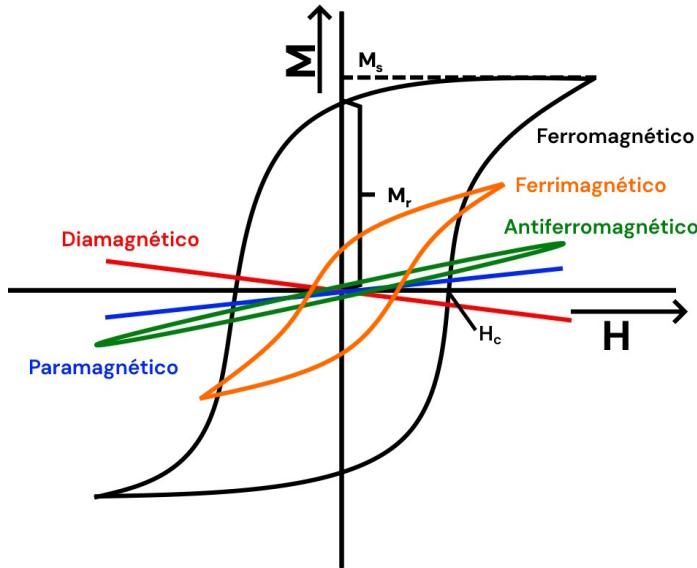


Figura 1.4: Comportamiento de la magnetización contra el campo para los distintos tipos de materiales magnéticos. Adaptado de [7].

Los materiales sin orden magnético intrínseco tienen un comportamiento simple, el diamagnetismo tiene un comportamiento lineal con una pendiente negativa, como se ve en las ecuaciones 1.5 y 1.6, y el paramagnetismo puede aproximarse como lineal con una pendiente

positiva en la región descrita para la ecuación 1.12. Ambos comportamientos pueden observarse en la figura 1.4, la línea roja ilustra el comportamiento de un diamagneto, y la azul la de un paramagneto.

Por otro lado, los materiales con orden magnético intrínseco presentan histéresis, es decir, su estado actual no depende sólo de las condiciones en las que se encuentran, sino también de las condiciones pasadas del sistema.

Esto tiene su origen en la interacción de intercambio, dado que esta hace energéticamente más favorable que los espines estén alineados de cierta forma, como se describió en la sección 1.2.1.1 [6].

Para estos materiales podemos definir:

- **Magnetización de saturación (M_s):** Esta se refiere al valor constante que toma la magnetización cuando todos los espines se han alineado con el campo externo, impidiendo que esta crezca más.
- **Magnetización remanente (M_r):** Cuando un material con orden magnético intrínseco es expuesto a un campo externo y posteriormente este es retirado, la magnetización no regresa a 0, sino que el material mantiene una magnetización remanente.
- **Campo coercitivo (H_c):** Se refiere al campo necesario para que la magnetización de un material con orden magnético intrínseco regrese a 0 después de haberle aplicado un campo externo.

Aunque todos los materiales con momento magnético intrínseco exhiben histéresis, las características del ciclo en la curva de magnetización varían significativamente entre diferentes tipos de materiales, como se ilustra en la Figura 1.4. Los materiales ferromagnéticos (representados por la curva negra) presentan los valores más altos de M_r , M_s y H_c , superando notablemente a los observados en sistemas ferrimagnéticos (curva naranja) y antiferromagnéticos (curva verde). Este último grupo muestra un comportamiento distinto, los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por ciclos estrechos con apariencia elíptica, mientras que los ferrimagnéticos presentan curvas intermedias entre ambos comportamientos.

1.2.2. Polarización en Sólidos

Podemos distinguir dos categorías de sólidos, conductores, donde las cargas eléctricas pueden desplazarse libremente, y dieléctricos, donde existen cargas ligadas. Son éstas últimas las que dan lugar a la polarización, por lo cual, esta sólo existe en dieléctricos.

En sólidos cristalinos dieléctricos anisótropos, podemos expresar las componentes vectoriales de la primer ecuación 1.1 como:

$$D_i = P_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k \quad (1.19)$$

Con \vec{P}_0 la polarización espontánea del cristal y ε_{ik} un tensor de rango 2 que representa la permitividad eléctrica según la dirección.

Por simetría, esta polarización debe ser invariante ante las mismas transformaciones que la celda unitaria, esto sólo es posible para una polarización espontánea diferente de 0 si la dirección \vec{P}_0 permanece constante ante estas transformaciones lo cual se conoce como simetría polar.

Si el sólido es centrosimétrico, es decir, tiene un punto de simetría, $P = 0$, se considera un paraeléctrico, su polarización está dada completamente por el campo externo, es decir, tienen una respuesta lineal, análoga a los materiales paramagnéticos.

La polarización espontánea de un sólido deforma a las cargas ligadas de la misma forma en la que lo haría el aplicar un campo externo, dando lugar a carga en la superficie del sólido, lo cual provoca un campo de depolarización \vec{E}_{dep} en el sentido opuesto a \vec{P}_0 . Estas cargas ligadas provocan el movimiento de cargas libres en el sistema, por lo cual, al llegar al equilibrio, el campo externo es 0.

Sin embargo, al variar la temperatura, las posiciones de los átomos en la celda cristalina cambian ligeramente, lo cual provoca un movimiento de las cargas superficiales, generando una corriente, este fenómeno se conoce como piroelectricidad.

Las modificaciones a una red cristalina pueden incluir fases piroeléctricas y fases paraeléctricas, si el cambio de una a otra se da a través de una transición de segundo orden, cerca del punto de transición, conocido como punto de Curie, se tienen propiedades distintas de las esperadas de un piroeléctrico.

En un cristal piroeléctrico, el cambio de dirección de la polarización espontánea requiere de un cambio muy grande en la estructura cristalina, lo cual requiere de una gran cantidad de energía, incluso si el resultado fuese energéticamente favorable.

Cerca de el punto Curie, la energía necesaria para cambiar la dirección de polarización no es tan grande debido a que \vec{P}_0 es más pequeño, además de que la estructura cristalina está cerca de una configuración paraeléctrica, lo cual produce un comportamiento conocido como ferroelectricidad.

El hecho de que esta deformación sea posible, hace que el campo de depolarización pueda cambiar la dirección de polarización espontanea de las celdas cristalinas.

La energía U_{dep} proveniente del campo de depolarización se puede escribir como:

$$U_{\text{dep}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon \int |E_{\text{dep}}|^2 dV \propto \frac{P^2}{2\varepsilon_0\varepsilon} V \quad (1.20)$$

Se observa que esta depende del volumen, es decir, se ve minimizada con este, lo cual favorece energéticamente la aparición de dominios de polarización.

La energía libre F de un ferroeléctrico se expresa de la siguiente manera:

$$F = \underbrace{\alpha(T - T_c)P^2 + \beta P^4}_{\text{Potencial de Landau}} + \underbrace{\frac{1}{2\varepsilon_0\varepsilon}P^2}_{\text{Depolarización}} + \dots \quad (1.21)$$

Esto tiene un mínimo en $P = \pm P_0$, además, es estable en $P = 0$ (fase paraeléctrica) $P = \pm P_0$ (fase ferroeléctrica) [8].

1.2.2.1. Curvas P contra E

Al realizar mediciones de polarización contra campo, es importante considerar la corriente suministrada para generar el campo, debido a que la carga (Q) puede expresarse como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (1.22)$$

Donde I es la corriente que se hace pasar a través de la muestra en el tiempo t . Con esto, podemos expresar el desplazamiento dieléctrico (D) como:

$$D(t) = \frac{Q}{A} \quad (1.23)$$

Donde A es el área superficial de la muestra.

$$P(t) = D(t) - \epsilon_0 E(t) \quad (1.24)$$

Finalmente, debido a que E es una función de t cuyo valor se controla a través del dispositivo, es posible graficar $P(E)$, lo cual es la medición buscada [9]. A través de estas mediciones es posible determinar el tipo de material que se tiene.

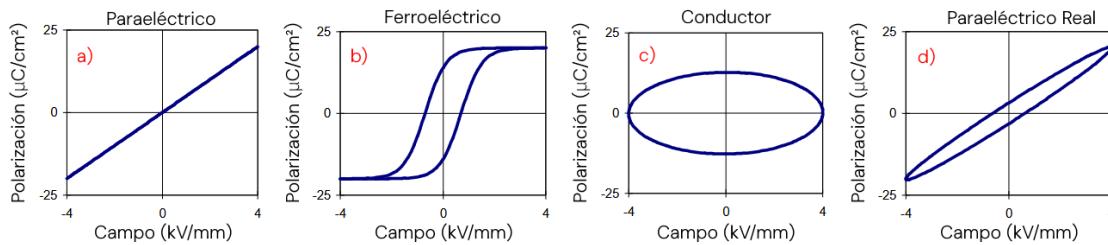


Figura 1.5: Curvas de Polarización para distintos tipos de Material. Adaptado de [9].

- **Paraeléctricos:** Tienen una relación lineal entre P y E , independiente de la forma de $I(t)$, como se observa en la figura 1.5a.
- **Ferroeléctricos:** Presentan histéresis, dando como resultado curvas de polarización como la que se observa en la figura 1.5b.
- **Resistores:** No tienen una relación entre P y E independiente de la corriente aplicada, sino que su comportamiento depende de esta. Dada la integral con la que se obtiene Q , si se aplica un campo senoidal, la polarización será cosenoidal, dando como resultado una curva como la que se observa en la figura 1.5c.

Finalmente, es necesario mencionar que la polarización de los paraeléctricos reales pueden tener cierta dependencia con la corriente, dando lugar a un comportamiento intermedio en la curva de polarización, como se observa en la figura 1.5d.

1.2.2.2. Multiferroicidad

1.2.3. Propiedades de las Ortoferritas de Tierras Raras

1.2.3.1. Magnetismo

1.2.3.2. Electricidad

2 Metodología

En este capítulo se describe el proceso de síntesis de ambas ortoferritas, así como las técnicas de caracterización utilizadas y las herramientas utilizadas para tratar los datos obtenidos a partir de éstas.

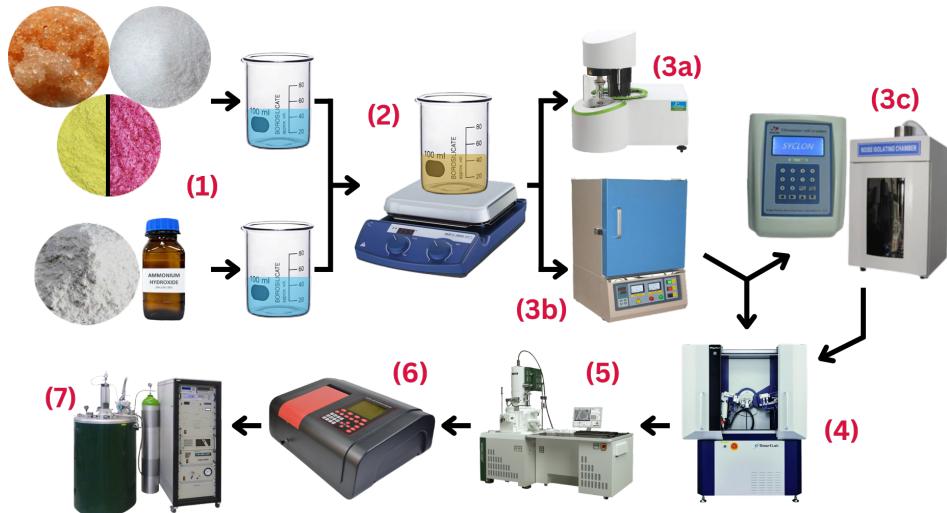
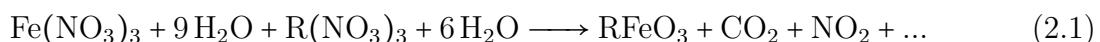


Figura 2.1: Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización seguido.

2.1. Síntesis

En el caso del NdFeO₃ se utilizaron los reactivos Fe(NO₃)₃·9H₂O (Nitrato de Hierro (III)) (Meyer, 98 %), Nd(NO₃)₃·6H₂O (Nitrato de Neodimio (III)) (Sigma-Aldrich, 99.9 %), C₆H₈O₇ (ácido cítrico) (Meyer, 99.5 %) y C₁₀H₁₆N₂O₈ (EDTA) (Meyer, 99.4 %), además de NH₄OH (Hidróxido de Amonio) (J. T. Baker 28.0-30.0 %), que se utiliza para disolver el EDTA en agua desionizada, además de neutralizar el pH de la mezcla. Por otro lado, para la síntesis del SmFeO₃ se utilizaron los mismos reactivos a excepción del Nd(NO₃)₃·6H₂O, el cuál fue sustituido por Sm(NO₃)₃·6H₂O (Nitrato de Samario (III)) (Sigma-Aldrich, 99.999 %). Esto con el fin de obtener la siguiente reacción:



Donde R=Nd, Sm.

Mediante una relación estequiométrica, se obtuvieron las cantidades que se muestran en la Tabla 2.1 por cada gramo de NdFeO₃ sintetizado:

Compuesto	Masa
Fe(NO ₃) ₃	1.628g
Nd(NO ₃) ₃	1.7665g
C ₆ H ₈ O ₇	0.774g
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	1.1775g

Tabla 2.1: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1 g de NdFeO₃.

Por su parte, la relación estequiométrica por cada gramo de SmFeO₃ es la que se muestra en la Tabla 2.2:

Compuesto	Masa
Fe(NO ₃) ₃	1.5875g
Sm(NO ₃) ₃	1.7465g
C ₆ H ₈ O ₇	0.755g
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	1.1485g

Tabla 2.2: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1 g de SmFeO₃.

En cada caso, los reactivos se mezclaron en dos vasos de precipitados con 20 ml de agua desionizada cada uno, el EDTA y el hidróxido de amonio en un vaso y el resto de los compuestos en otro, como se observa en la figura 2.1 (1), se calentó el vaso que contenía EDTA a alrededor de 60°C mientras éste se disolvía y posteriormente se añadió el contenido del otro vaso de precipitados. Una vez hecho ésto, se comprobó que se tuviera un pH neutro y se subió la temperatura gradualmente hasta que la mezcla alcanzó alrededor de 80°C, lo cual se ilustra en la figura 2.1 (2), ésto con el fin de que se combustionara. Finalmente, el producto de esta combustión se molvió haciendo uso de un mortero.

Se separó una muestra por cada tierra rara para realizar un análisis termogravimétrico, mostrado en la figura 2.1 (3a), del cual se hablará en una sección posterior.

El resto de muestras se calcinó por 12 horas, indicado en la figura 2.1 (3b) haciendo uso de un horno BR-12N-3 de la marca Brother Furnace, con una rampa de calentamiento de 10°C/min al subir la temperatura y 720 minutos constante en la temperatura objetivo. En cada muestra se utilizó una temperatura de calcinación distinta, ésta fue variada con intervalos de 100°C entre cada muestra, empezando en 500°C (600°C en el caso del SmFeO₃) y terminando en 1000°C.

2.1.1. Sonicación

Se sintetizaron dos muestras adicionales de NdFeO₃ calcinadas a 600°C y SmFeO₃ calcinadas a 700°C, a éstas se les sometió a un proceso de sonicación a 292 W con una punta ultrasónica modelo UH-650W de la marca HNZXIB Lab, una por 2 h y otra por 4 h, lo cual se muestra en la figura 2.1 (3c).

Esta técnica funciona a través de un generador electrónico que transforma una entrada de corriente alterna a una señal de 20 kHz, la cual controla un convertidor piezoelectrónico para generar vibraciones mecánicas de alta frecuencia, las cuales son transmitidas a una punta ultrasónica la cual se sumerge en una solución que consiste en la muestra a sonicar y agua destilada. Las vibraciones de la punta generan burbujas microscópicas, en un fenómeno

conocido como cavitación. Éstas, al colapsar, liberan una gran cantidad de energía, la cual es suficiente para romper las partículas en suspensión [10].

La potencia de sonicación está limitada por la punta utilizada, en este caso el fabricante indica que el máximo para la punta utilizada es el 45 % de la potencia máxima del equipo, lo que equivale a 292 W [11].

2.2. Caracterización

2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica de caracterización, cuyo equipo se observa en la figura 2.1 (3a), y un diagrama de su estructura en la figura 2.2, consiste en pesar continuamente una muestra mientras se calienta, la cuál se encuentra en una atmósfera de gas inerte. Muchos sólidos experimentan reacciones que producen subproductos gaseosos, estos subproductos gaseosos se eliminan y se registran los cambios en la masa restante de la muestra. Mediante éste es posible encontrar la temperatura a la que ocurren distintas transformaciones en la sustancia, sean estas reacciones químicas, o cambios físicos, como la cristalización.

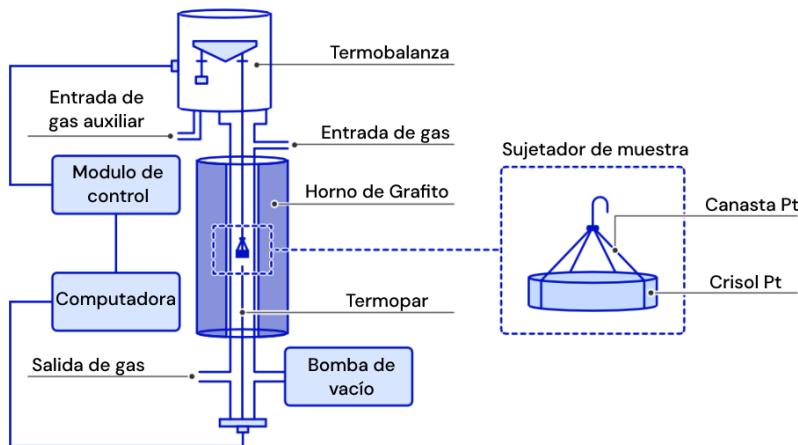


Figura 2.2: Diagrama de las partes que componen al equipo necesario para realizar un TGA. Adaptado de [12].

Los procesos que se observan mediante esta técnica pueden ser endo o exotérmicos, debido a que tienen un efecto en el cambio de temperatura del material, sin embargo, dado que esta técnica no mide directamente la energía térmica de la muestra, no es posible diferenciar entre estos procesos sólo con los datos obtenidos mediante esta técnica [13].

Sin embargo, es posible inferir información sobre la posible temperatura a la que ocurre la cristalización al comparar los datos obtenidos con la temperatura de los cambios que se espera ocurran en la muestra. En este caso, se espera que haya una combustión de la fase orgánica y la evaporación del agua contenida en la muestra entre los 100 y 200°C, mientras que la fase metálica es estable hasta temperaturas mucho más altas que las máximas alcanzadas por el equipo ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$), por lo que es posible asociar un proceso que ocurra a una temperatura mayor a 200°C a la cristalización.

Se utilizó un *detector*, el cual se configuró con una rampa de calor de 10°C/min que fue de 30°C hasta 845°C.

2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica, cuyo equipo se puede observar en la figura 2.1 (4) se basa en la interferencia constructiva que ocurre al irradiar una muestra cristalina con un haz de rayos X monocromados en ángulos que dependen de las fases que contenga la muestra. Funciona a través de un tubo de rayos catódicos que bombardea con electrones a un objetivo, los cuales, al tener la energía suficiente, desplazarán los electrones más internos de los átomos del objetivo a niveles energéticos más altos, los cuales a su vez, al regresar al estado de menor energía liberan rayos X de una longitud de onda característica que depende del material objetivo utilizado, los cuales irradian la muestra que se quiere medir en un arreglo como el que se ilustra en la figura 2.3, lo cual brinda información sobre las fases contenidas en la muestra, como se explicará en las siguientes secciones [14].

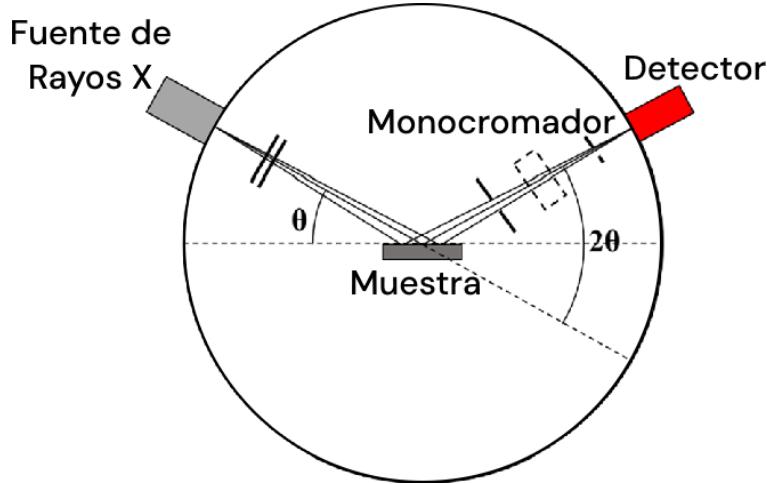


Figura 2.3: Arreglo experimental utilizado para la obtención de espectros de difracción de rayos X. Adaptado de [15]

Se utilizó un *detector* para las muestras en polvo, y un difractómetro *Rigaku Ultima IV* para las muestras sinterizadas, ambos con fuentes de Cobre ($K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), la medición se realizó con $2\theta \in (20^\circ, 80^\circ)$.

2.2.2.1. Estructura Cristalina

Los átomos y moléculas que conforman la mayoría de sólidos, como el cuarzo, la sal, los metales o los óxidos, se encuentran en un arreglo periódico regular, ésto se conoce como cristalinidad, y a la estructura periódica como estructura cristalina.

Pensando en cada átomo pertenecientes a un cristal como un punto, podemos expresar un cristal en 3 dimensiones como el conjunto de puntos que cumplen:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (2.2)$$

Donde \vec{a}_i son vectores no colineales que representan cada dirección del cristal, cuyo tamaño es la separación entre átomos en esa dirección, además, $0 \leq n_i < N_i$ es un número entero, donde N_i es el tamaño máximo del cristal en esa dirección.

La estructura que forma esta construcción, incluyendo los ángulos entre cada vector \vec{a}_i , se conoce como red de Bravais. Existen sólo 14 posibles redes, como se puede ver en la figura 2.4 las cuales pueden definirse a través de su celda unitaria, que representa la unidad mínima del cristal que, al repetirse periódicamente en todas direcciones, genera el cristal entero [16].

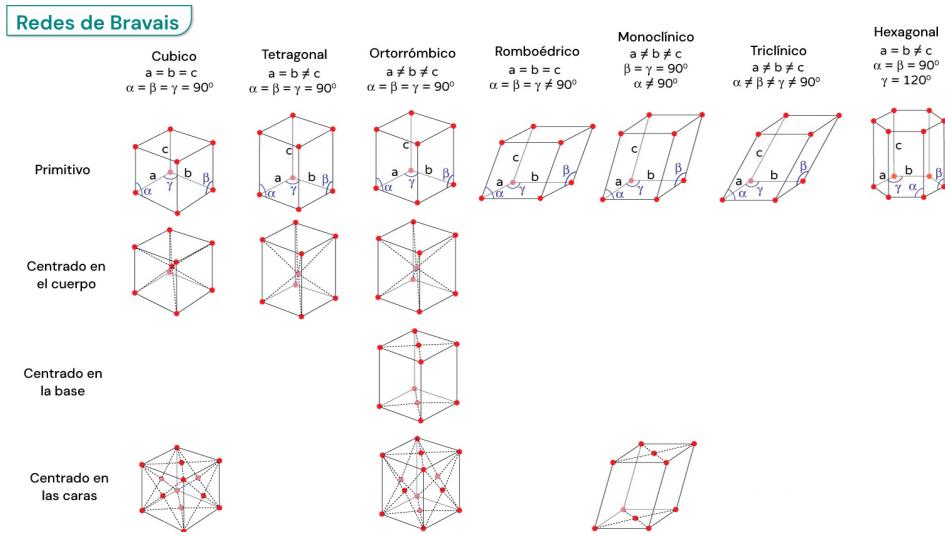


Figura 2.4: Redes de Bravais. Adaptado de [17].

Es posible expresar la orientación de cualquier plano que corte la estructura cristalina a través de los índices de Miller, éstos se obtienen a partir de las distancias entre el origen y los puntos en los que el plano intersecta a los ejes, expresado como fracciones de la distancia entre átomos en ese eje. Si se tomaran directamente estas distancias, no se podría tratar directamente con planos perpendiculares a los generados por los ejes, debido a que la intersección entre estos ocurre en el ∞ , por esta razón, los índices de Miller se definen a través del recíproco de estas distancias, tomando 0 como recíproco de ∞ , dando como resultado 3 números h, k, l , que se expresan como (hkl) , si alguno fuese negativo se escribe con una barra encima, $(\bar{h}kl)$. Finalmente, los 3 números obtenidos se multiplican por una constante para obtener el conjunto de enteros más pequeños generable con la menor cantidad de números negativos para ese trío de números [18].

2.2.2.1.1 Ley de Bragg

Si se tienen dos ondas que inicialmente están en fase, y se hace que una de éstas tome un camino más largo que la otra, para posteriormente reunirlas, éstas tendrán ahora una diferencia de fase igual a la diferencia en longitud de ambos caminos. Ésto es relevante para la derivación de la ley de Bragg debido a la estructura periódica del cristal, debido a la forma en la que éstos difractan rayos X.

La figura 2.5 muestra la sección de un cristal, cuyos átomos se encuentran ordenados en los planos paralelos A, B, \dots , los cuales están separados por una distancia d' . A éste cristal se le irradia con una fuente de rayos X monocromática de longitud de onda λ en un ángulo θ . Considerando dos rayos cualesquiera que golpeen al cristal, éstos al ser dispersados estarán

en fase, y por lo tanto interferirán sólo de manera constructiva, si y sólo si la diferencia entre la longitud de sus caminos es de $n\lambda$, lo cuál se conoce como difracción.

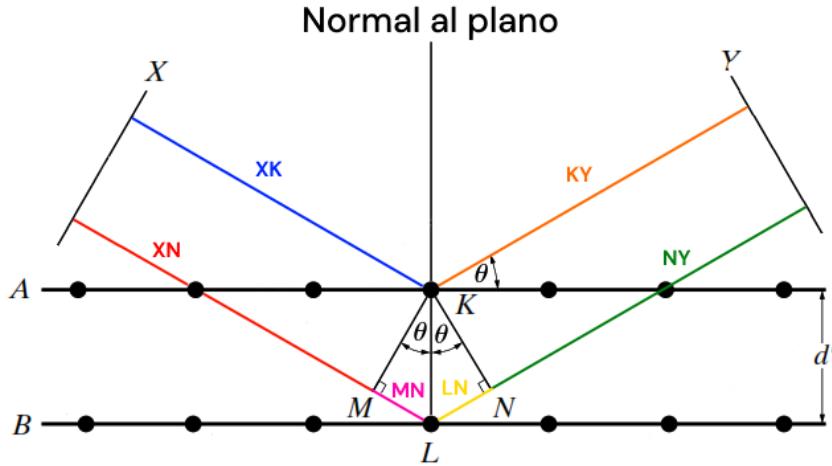


Figura 2.5: Difracción de rayos X por un cristal. Adaptado de [18].

En la figura 2.5, la recta X representa el emisor de fotones, mientras que la recta Y el detector de éstos.

Se tienen en esta figura dos rayos, uno compuesto por los segmentos \overline{XK} (azul) y \overline{KY} (naranja), y otro compuesto por los segmentos \overline{XN} (rojo), \overline{MN} (rosa), \overline{LN} (amarillo) y \overline{NY} (verde), como se muestra en la figura 2.5.

Tomando en cuenta que los segmentos \overline{XK} y \overline{XN} son iguales, lo cual también ocurre para los segmentos \overline{NY} y \overline{KY} , la diferencia en la distancia recorrida por ambos rayos se puede expresar como:

$$\begin{aligned} (\overline{XM} + \overline{ML} + \overline{LN} + \overline{NY}) - (\overline{XK} + \overline{KY}) &= (\overline{XK} + \overline{ML} + \overline{LN} + \overline{KY}) + (\overline{XK} + \overline{KY}) \\ &= \overline{ML} + \overline{LN} = 2d' \sin \theta \end{aligned} \quad (2.3)$$

Es decir, éstos forman un rayo difractado si y sólo si:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (2.4)$$

Esta ecuación se denomina ley de Bragg [18].

2.2.2.2. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que permite estudiar los patrones de difracción generados por rayos X de manera cuantitativa. Esta técnica permite encontrar información sobre la composición de la muestra, las fases cristalinas existentes en ésta y la posible presencia de contaminantes que posean una fase cristalina.

Consiste en utilizar el método de mínimos cuadrados para ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de rayos X. Para este modelo se deben tomar en cuenta factores tales como aspectos estructurales (geometría de la celda unitaria, posiciones atómicas, vibraciones térmicas), microestructurales (mezcla de fases, concentración, deformaciones) e instrumentales (anchura de las rejillas utilizadas, tamaño de la muestra irradiada) [19]. La función a minimizar se define entonces como

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{i,c})^2 \quad (2.5)$$

Donde y_i , $y_{i,c}$ son las intensidades observadas y calculadas respectivamente y W_i es el peso dado a cada una de éstas, usualmente $1/y_i$ [20].

Por su parte, es posible expresar $y_{i,c}$ de la siguiente forma [19]:

$$y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2.6)$$

Donde:

- $y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción.
- $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j .
- S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j .
- k representa al pico de difracción k -ésimo del patrón de difracción.
- $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.
- $F_{k,j}^2$ es el factor de estructura de la fase j .
- $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el pico de difracción centrado en el ángulo $2\theta_{k,j}$ de la fase j . Ésta puede ser gaussiana, lorentziana o una combinación lineal de ambas.
- $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.
- A es un factor de absorción que depende del espesor de la muestra y la geometría del equipo de difracción.
- $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Para realizar éste análisis, se utilizó el programa *MAUD - Materials Analysis Using Diffraction* [21], el cual permite importar datos teóricos de cada una de las fases cristalinas, obtenidos de [22], para calcular las intensidades teóricas utilizadas en el método Rietveld y utilizar éstas en conjunto con los datos experimentales en el refinamiento para minimizar S_y (ecuación 2.6) a través de los parámetros descritos anteriormente. Ésto dando como resultado gráficas como la que se muestra en la figura 2.6, además del porcentaje que representa cada fase en la muestra y la calidad del ajuste a través de los criterios que se discutirán en la sección 2.2.2.1.

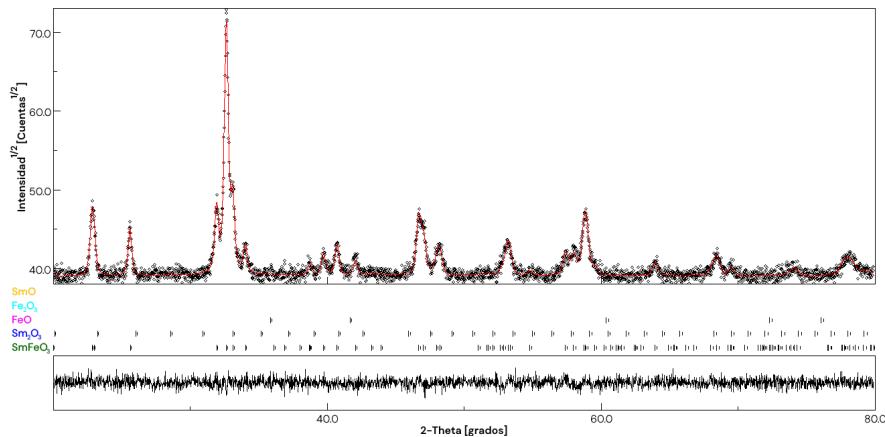


Figura 2.6: Modelado de picos de difracción utilizando *MAUD*.

2.2.2.2.1 Criterios de Refinamiento

Existen diversos criterios de refinamiento cuyo valor permite conocer la calidad de éste. Los que se utilizaron para evaluar los resultados obtenidos son [19]:

- a) Residuo del patrón pesado (R_{wp}): Éste muestra el progreso del refinamiento, debido a que en el numerador contiene la función que se está minimizando (ecuación 2.6). Se expresa de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{i,c})^2}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

- b) Valor esperado (R_{exp}): Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. Se expresa de la siguiente manera:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

Donde N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar.

- c) Ajuste de bondad (χ^2): Éste permite comparar el tamaño de los errores estadísticos (R_{exp}) con los errores producto del proceso de refinamiento (R_{wp}). Para que se considere que este método produjo un ajuste correcto, se busca que este criterio tenga un valor entre 1 y 1.3. Se expresa de la siguiente manera:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.9)$$

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos de barrido, de los cuales se muestra un diagrama en la figura 2.7 y se ilustran en la figura 2.1 (5), permiten lograr amplificaciones mucho mayores que las de un microscopio óptico a través del uso de electrones para generar la imagen.

Estos funcionan haciendo uso de una fuente de electrones, los cuales son acelerados con un potencial de 30 kV y posteriormente son focalizados haciendo uso de lentes magnéticos. Se utilizan comúnmente tres de éstos, dos condensadores y un objetivo, siendo éste un determinante en la calidad de la imagen. Ésto produce un haz de electrones con un diámetro de entre 1 y 10 nm.

Se generan campos magnéticos utilizando bobinas conectadas a generadores de ondas de escalera de n y m pasos, éstos cambian la dirección del haz, permitiendo escanear con éste una superficie rectangular dividida en $n \cdot m$ pixeles [23].

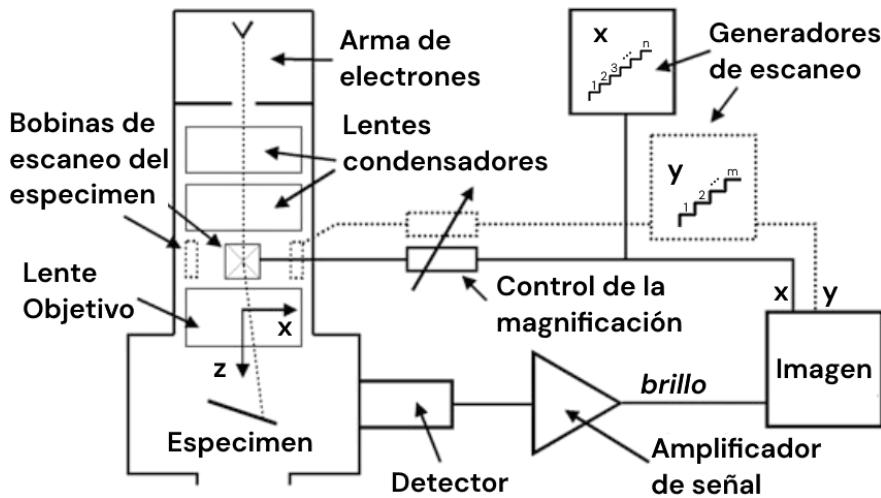


Figura 2.7: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [23].

Se utilizó un microscopio *JEOL JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope*, haciendo uso de un voltaje de 15 kV, una corriente de 8 unidades arbitrarias y un vacío de $9.6 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Las muestras fueron preparadas colocando cada una en un portamuestras de aluminio cubierto con cinta de carbono, éstos materiales se utilizan debido a que no son magnéticos pero sí conducen la electricidad.

Estos portamuestras fueron colocados en una platina, la cual fue ingresada a la cámara de vacío del microscopio, donde se realizó la medición.

2.2.3.1. Interacciones Electrón-Sólido

Los electrones utilizados en un microscopio electrónico de barrido se conocen como electrones primarios cuando forman parte del haz generado. Una vez que éste entra a un sólido, cada electrón puede interactuar con los átomos presentes de diversas formas. Sin embargo, solamente tres son de interés, debido a que el resto no es medible por el microscopio electrónico. Éstas interacciones son las siguientes [23]:

- **Electrones Retrodispersados:** Al darse una colisión elástica, producto de la interacción electrostática electrón primario-núcleo, los electrones del haz se ven dispersados. La mayoría de estas deflexiones tienen un ángulo menor a 90°, lo cual implica que el haz permanece en el sólido, sin embargo, también pueden darse con un ángulo mayor, conservando la mayor parte de su energía inicial, esto haciendo muy probable que los electrones salgan del sólido, como se puede ver en la figura 2.8a.

- **Electrones Secundarios:** En el caso de las colisiones inelásticas, producto de la interacción entre los electrones primarios y los electrones de valencia y conducción del sólido, cuando éstos colisionan, una pequeña parte de la energía se usa como energía potencial permitiendo al electrón salir de su orbital, conservando el resto de la energía perdida por el electrón primario como energía cinética. Aún así, la energía de los electrones producidos por este tipo de interacción es mucho menor a la anterior, permitiendo que escapen del sólido sólo aquellos más cercanos a la superficie. Ésto se ilustra en la figura 2.8b.
- **Rayos X Característicos:** En éste caso, la colisión inelástica ocurre entre el electrón primario y un electrón de una capa interna del átomo, lo cual hace que éste pase brevemente a un estado de energía más alto y rápidamente decaiga de nuevo, liberando un fotón en el proceso. Este fotón estará en el rango de frecuencias de los rayos X, dependiendo el valor exacto de ésta solamente del número atómico Z del átomo, permitiendo conocer la composición química de la muestra. A ésta técnica se le conoce como Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés). Un ejemplo de esta interacción se muestra en la figura 2.8c.

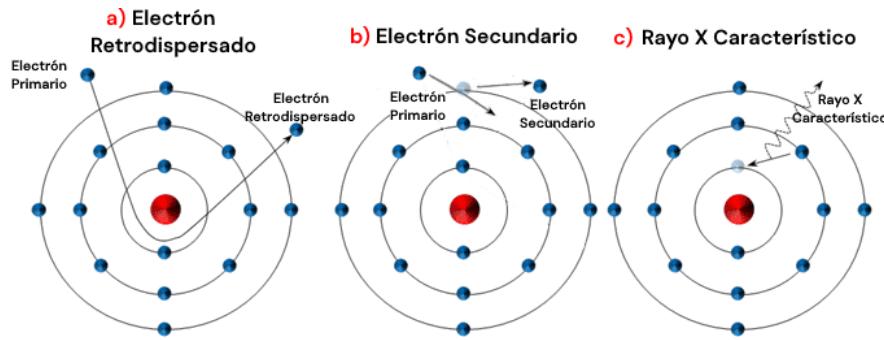


Figura 2.8: Tipos de interacciones electrón-sólido en un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [24].

En el caso de los EDS realizados, se utilizaron las mismas condiciones que en la obtención de imágenes, es decir, voltaje de 15 kV, corriente en 8 unidades arbitrarias, presión de $9.6 \cdot 10^{-5}$ Pa. Se registraron los rayos X emitidos por la muestra durante un minuto en cada medición.

2.2.3.2. Análisis Estadístico del Tamaño de Partículas

Las imágenes obtenidas a través de SEM fueron analizadas a través de ImageJ [25], éstas fueron procesadas definiendo la escala correcta en μm , en éste caso se tomaron las imágenes obtenidas en una amplificación de x500 debido a que éstas muestran de manera completa las partículas grandes mientras siguen siendo visibles las más pequeñas, como se puede ver en la figura 2.9a. Se prosiguió utilizando la función *Threshold* para definir la posición de las partículas en la imagen, como se observa en la figura 2.9b, seguido de la función *Analyze Particles* para seleccionarlas y medirlas, esto se puede ver en la figura 2.9c, lo cual dió como resultado una tabla que registra el diámetro de cada partícula detectada por el programa.

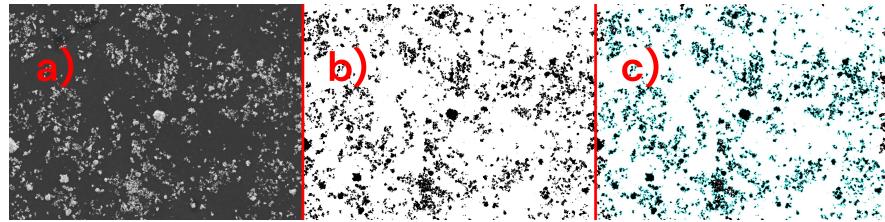


Figura 2.9: Procesado de Imágenes con ImageJ.

Para visualizar los datos obtenidos mediante este método, se empleó un histograma del diámetro de las partículas de cada muestra, como se observa en la figura 2.10.

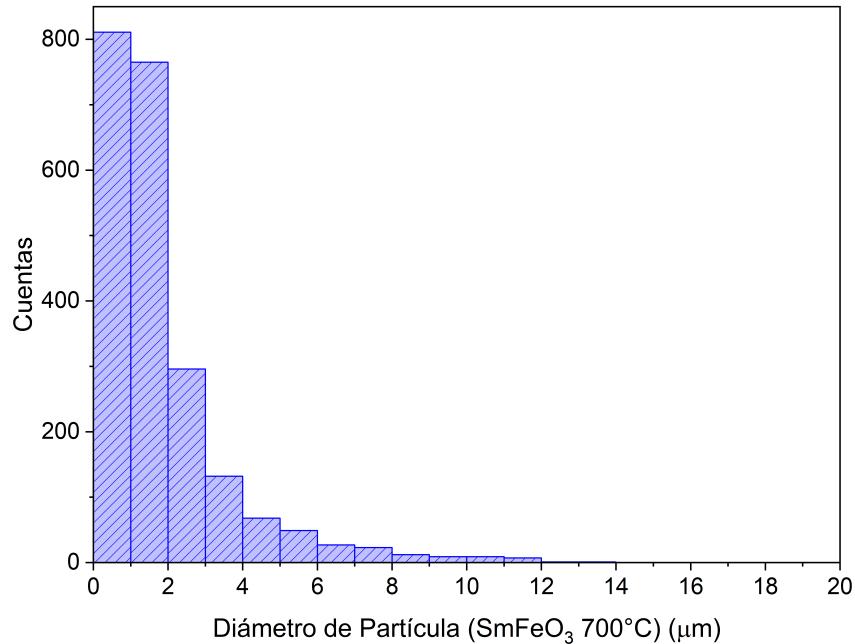


Figura 2.10: Histograma de los datos obtenidos con ImageJ.

Se obtuvo a partir de éste el porcentaje de partículas con un diámetro menor o igual a $1\mu\text{m}$. Éste se puede expresar de la siguiente manera:

$$P = \frac{n}{N} \cdot 100 = p \cdot 100 \quad (2.10)$$

Donde n es el número de partículas con diámetro $\leq 1\mu\text{m}$, N es el número total de partículas y $p = n/N$ es la proporción entre n y N .

Suponiendo que cada medición tiene una probabilidad constante a de estar en una determinada barra y que cada tamaño es independiente de los demás, la probabilidad A de observar exactamente n partículas de diámetro $\leq 1\mu\text{m}$ es de:

$$A(n) = \binom{N}{n} a^n (1-a)^{N-n} \quad (2.11)$$

Es decir, las barras siguen una distribución binomial, por lo que es posible utilizar la siguiente forma de la varianza [26]:

$$\text{Var}(n) = N \cdot p \cdot (1-p) \quad (2.12)$$

Cuyas variables son las mismas que las descritas en la ecuación 2.10. Finalmente, la raíz cuadrada de esta cantidad es la desviación estándar, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma_n = \sqrt{\text{Var}(n)} = \sqrt{N \cdot p \cdot (1 - p)} \quad (2.13)$$

Debido a que se busca encontrar la desviación estándar del porcentaje y no del número de partículas, se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} P &= \frac{100}{N} \cdot n \implies \sigma_P = \frac{100}{N} \cdot \sigma_n \\ \iff \sigma_P &= \frac{100}{N} \sqrt{N \cdot p \cdot (1 - p)} = \frac{100}{\sqrt{N}} \sqrt{p \cdot (1 - p)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Se puede utilizar el doble de la desviación estándar para asignar un valor de incertidumbre a ésta medición, debido a que ésta especifica cuantitativamente la precisión de una medida, ésto debido a que, para distribuciones binomiales, se tiene cerca del 95.45 % de los valores en el intervalo $(\bar{X} - 2\sigma, \bar{X} + 2\sigma)$, teniendo éste porcentaje en el límite en el que la distribución es normal [27].

2.2.4. Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica, cuyo equipo se puede observar en la figura 2.1 (6), mide la cantidad de luz UV o visible que es absorbida o transmitida a través de una muestra en comparación con una referencia o una muestra en blanco.

Cuando un fotón interactúa con la materia éste puede ser absorbido, lo cuál sólo ocurre si éste tiene la energía correcta para llevar un electrón de un estado a otro. Es por ésto que la absorción depende de la longitud de onda de la luz.

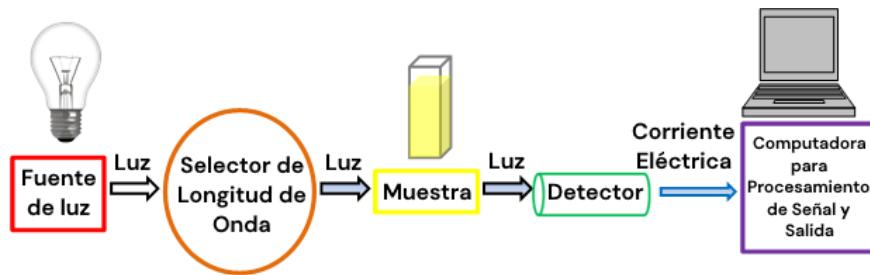


Figura 2.11: Diagrama de un espectrómetro UV-Vis. Adaptado de [28].

En la figura 2.11 se observa un diagrama simplificado del funcionamiento del equipo necesario para esta técnica. Comienza con una fuente de luz, comúnmente utilizándose dos lámparas, una de deuterio para la luz UV y una halógena para la luz visible. Ésto causa que el equipo cambie de lámpara alrededor de los 300-350 nm, lo cual es necesario tomar en cuenta al analizar los datos.

Posteriormente, se hace pasar el haz de luz a través de monocromadores, además de filtros de absorción, de interferencia y de corte, ésto permite seleccionar un rango de frecuencias, el cual puede variarse y así analizar por separado las frecuencias que las lámparas emiten.

Después, el haz resultante se incide primero en una muestra en blanco para medir el fondo y restar éste de los datos que se obtengan, para luego incidir el haz sobre la muestra y registrar ya sea la absorbancia o reflectancia a través de detectores, los cuales funcionan

haciendo uso de semiconductores o una capa fotoeléctrica, debido a que ambos generan una corriente proporcional a la intensidad de la luz incidente [28].

En el caso de las mediciones realizadas, se utilizó un espectrómetro modelo *Macylab UV-1800CPC* en modo de absorción en precisión normal, utilizando luz de 200 a 800 nm, con un paso de 0.2nm.

2.2.4.1. Método Tauc

Una de las propiedades ópticas más importantes en los semiconductores se conoce como brecha de energía prohibida o *band gap*. Esta nos habla de la separación entre el estado más energético ocupado por los electrones del material (banda de valencia) y el estado siguiente (banda de conducción), este concepto se ilustra en la figura 2.12. El *band gap* es la energía requerida para que un electrón pase de una banda a la otra [16].

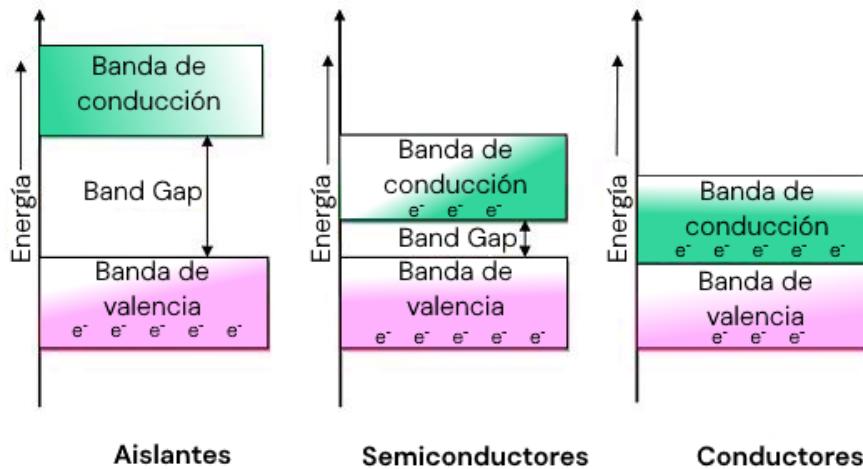


Figura 2.12: Diagrama del *band gap* de distintos tipos de materiales. Adaptado de [29].

Sin embargo, los datos obtenidos a través de la espectroscopía UV-Vis no proporcionan esta propiedad directamente, sino que es necesario analizar los resultados a través del método Tauc.

Éste permite obtener el *band gap* del material estudiado partiendo de suponer que la absorbancia (α) puede expresarse como:

$$\begin{aligned} (\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} &= B h\nu - E_g \\ \iff (\alpha \cdot E_\nu)^{1/\gamma} &= B E_\nu - E_g \end{aligned} \quad (2.15)$$

Donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, B es una constante, $\gamma = 1/2, 2$ según se tenga un *band gap* directo o indirecto respectivamente, E_ν es la energía de un fotón de frecuencia ν y E_g es la energía del *band gap* [30].

El espectrómetro, al medir absorbancia, permite conocer α respecto a ν , por lo tanto basta con encontrar una zona de la gráfica de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ respecto a $h\nu$ que tenga un comportamiento lineal para así ajustar una recta por mínimos cuadrados y encontrar los valores que este ajuste arroje para E_g , como se puede observar en la figura 2.13.

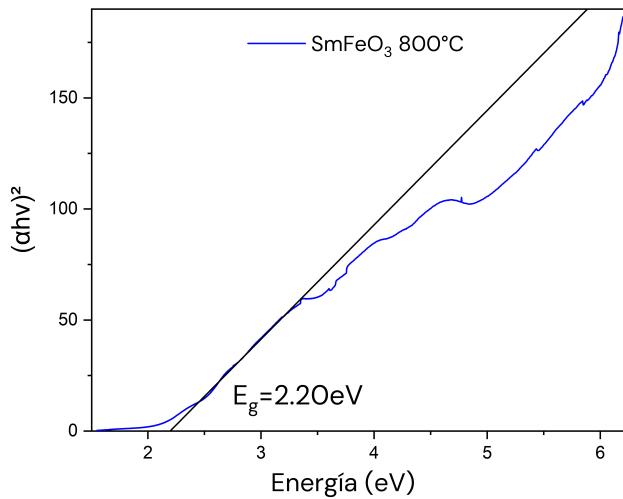


Figura 2.13: Aplicación del método Tauc para la muestra de SmFeO₃ calcinada a 800°C.

2.2.5. Magnetometría

2.2.5.1. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)

Estos instrumentos son capaces de medir flujos magnéticos del orden del cuanto de flujo ($\Phi_0 = h/2e \approx 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb). Estos funcionan a través del efecto Josephson.

Éste es un efecto cuántico que ocurre cuando dos superconductores están unidos por una capa aislante delgada (de aproximadamente 1 nm), la cual representa una barrera de potencial. Debido al tunelamiento cuántico, al hacer pasar una corriente por el superconductor, esta atravesará la barrera, sin embargo, tendrá una fase distinta del otro lado.

En ausencia de voltaje ($V = 0$), la corriente que fluye por los superconductores está dada por:

$$I = I_c \sin(\delta) \quad (2.16)$$

Donde I_c se conoce como la corriente crítica de la unión y δ es la diferencia de fase [31].

Un dispositivo SQUID, como el de la figura 2.14, consiste en un bucle superconductor interrumpido por uniones Josephson, lo que permite una interferencia cuántica altamente sensible a los cambios en el campo magnético.

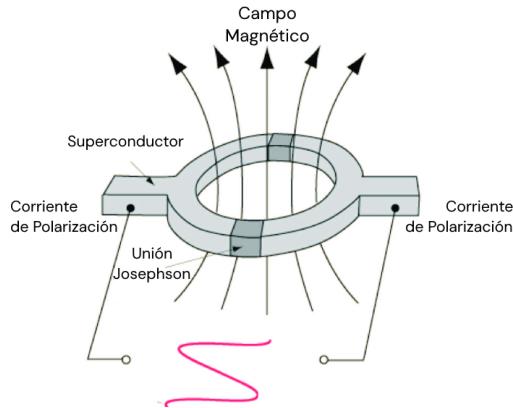


Figura 2.14: Diagrama del funcionamiento de un SQUID. Tomado de [32].

En esta configuración, el flujo magnético total a través del anillo (Φ_{total}) modifica las diferencias de fase (δ_1, δ_2) en cada unión, siguiendo la relación:

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_{\text{total}} \quad (2.17)$$

Por lo tanto, la corriente total que fluye a través de los superconductores es

$$I_{\text{total}} = I_c \left| \sin \left(\frac{\pi \Phi_{\text{total}}}{\Phi_0} \right) \right| \quad (2.18)$$

Lo cual explica la precisión del SQUID, cada oscilación de I_{total} es provocada por un cambio de Φ_{total} de un solo cuanto de flujo Φ_0 .

2.2.5.1.1 Mediciones Magnéticas Realizadas

Existen diversas curvas que pueden obtenerse a través de SQUID, entre estos están las curvas de histéresis (M vs. H), la medición de la susceptibilidad magnética (χ vs. T) y la magnetización contra la temperatura (M vs. T).

Las mediciones que varían en temperatura se realizaron entre 5 y 350K para el caso del SmFeO₃ y entre 5 y 300K para el NdFeO₃, además, las curvas FC se obtuvieron con un campo externo de 50mT en un equipo *PPMS DYNACOOL* de *QUANTUM DESIGN* con la opción de VSM.

2.2.5.1.2 Zero Field Cooling y Field Cooling

Las mediciones en SQUID que dependen de la temperatura pueden ser realizadas de dos maneras, puede enfriarse la muestra en ausencia de campo magnético (Zero Field Cooling, ZFC), o bien, en presencia de éste (Field Cooling, FC), dando como resultado curvas distintas debido a que la presencia del campo alinea los espines de manera que se reducen los efectos por anisotropía [33].

2.2.6. Mediciones Ferroeléctricas

2.2.6.1. Preparación de la Muestra

Para conseguir medir la polarización contra la carga aplicada es necesario que la muestra sea un sólido. Para conseguir esto a partir de los polvos sintetizados cada muestra fue molida

a través del proceso que se explica en la sección 2.2.6.2 y moldeada a través de un proceso conocido como sinterización, que consiste en la aplicación de presión y calor con el fin de obtener un sólido, como se detalla en la sección 2.2.6.3. Ésto se realizó con las ortoferritas calcinadas a temperatura más baja (600°C para el NdFeO_3 y 700°C para el SmFeO_3), tanto a las muestras sin procesar como a las sonicadas por 4 horas a 292 W.

2.2.6.2. Molienda

La molienda se realizó haciendo uso de un molino de bolas vibratorio de alta velocidad modelo *HVBM-1200* de la marca *MicroNano Tools*, que tiene una velocidad de 1200 rpm [34].

Los molinos de bolas, en su forma más simple, consisten de un cilindro hueco, el cual se llena con la muestra a moler, las bolas a utilizar y opcionalmente un solvente o lubricante para limitar el calor generado.

Éste se monta en un motor que lo hace rotar, lo cual genera colisiones entre las bolas, el material y las paredes debido a la fuerza centrífuga, lo cual tiene como resultado el molido del material, lo que se ilustra en la figura 2.15 [35].

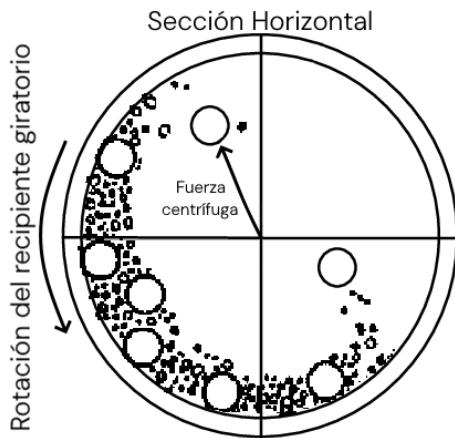


Figura 2.15: Diagrama de un molino de bolas. Adaptado de [35].

Se colocaron 0.6 g de la muestra a moler dentro de un reactor de circonio con bolas del mismo material, con un diámetro de alrededor de 1 cm, además de 30 ml de isopropanol. Posteriormente se montó el reactor en un soporte de acero inoxidable y finalmente se aseguró en el molino, el cual se hizo funcionar por 20 minutos para cada muestra.

2.2.6.3. Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico de polvos metálicos o cerámicos en objetos sólidos a través de procesos de transporte de masa a nivel atómico, haciendo uso de presión y temperatura, sin que esta última llegue a la temperatura de fusión del material [36].

Un sólido debe tener una energía mayor en su superficie que en el resto del material pues la fuerza que la mantiene unida es menor. Esta energía libre de superficie (G_s) se describe a través de la energía libre de Gibbs G y la tensión superficial γ en una superficie A de la siguiente manera:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad G_s = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i + \gamma A \quad (2.19)$$

Donde n_i es la cantidad de moles de la sustancia i -ésima y μ_i es su potencial químico. Debido a que, al aumentar la superficie, n_i es creciente para cualquier i , y debe ser estrictamente creciente para al menos una i , para alguna función $N(A)$ estrictamente creciente podemos escribir

$$\sum_{i=1}^m n_i \mu_i = N(A) G_s(A) = N(A) + \gamma A \quad (2.20)$$

Donde $G_s(A)$ es estrictamente creciente. Debido a que ambos términos que componen a G_s dependen de

Este proceso funciona a través de la difusión de los átomos en las fronteras entre granos, uniéndolos en el proceso, esto debido a la energía aplicada en forma de presión y calor, la cual provoca un reordenamiento de los cristales a una configuración de menor energía libre en su superficie, es decir, se eliminan las fronteras y las porosidades, como se muestra en la figura 2.16 [37].

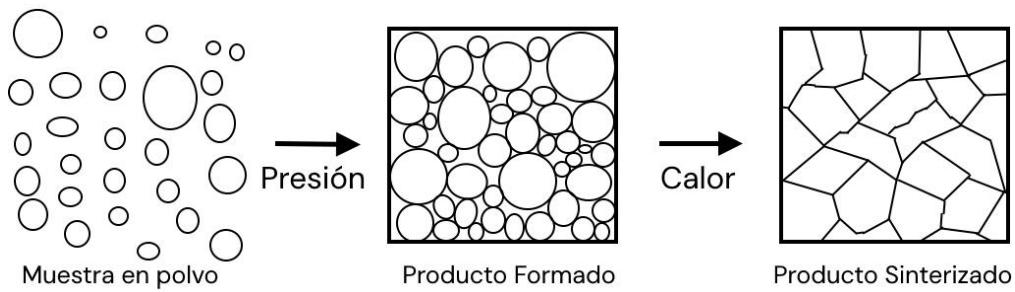


Figura 2.16: Diagrama del proceso de sinterización. Adaptado de [37].

Los resultados de este proceso dependen de la temperatura, presión aplicada, tiempo de sinterización e incluso de la presión atmosférica. En este trabajo se tomaron como condiciones de sinterización una presión de 5 t aplicada por 15 minutos, realizado con una prensa hidráulica manual de 15 t de marca *SPECAC*, y una temperatura de 1000°C aplicada por 2 horas, haciendo uso de un horno (*nombre*) [38].

2.2.6.4. Mediciones de Polarización (Curvas P-E)

2.2.7. Clasificación metodológica y de muestras

Las técnicas descritas en esta sección pueden dividirse en tres apartados.

1. Análisis térmico (sección 3.2.1): Permite optimizar las condiciones de síntesis a través de TGA.
2. Análisis estructural, morfológico y de composición (sección 3.2.2): Permite comprobar la presencia de la fase que se busca y estudiar la forma física de las muestras sintetizadas, esto a través de SEM, EDS y DRX.
3. Análisis óptico, magnético y eléctrico (sección 3.2.3): Permite relacionar estas propiedades con las estudiadas en la sección anterior, esto se obtiene a través de espectroscopía UV-Vis, mediciones con SQUID y obteniendo las curvas P-E.

En conjunto, estos análisis permiten una caracterización apropiada de las muestras obtenidas en función del tamaño de partícula, las cuales se describen a continuación:

■ Muestras de NdFeO₃:

- Calcinada a 600°C
- Calcinada a 600°C, sinterizada como se describe en las secciones 2.2.6.2 y 2.2.6.3
- Calcinada a 600°C, sonicada a 292 W por 6 h
- Calcinada a 600°C, sonicada a 292 W por 12 h
- Calcinada a 600°C, sonicada a 292 W por 12 h, sinterizada como se describe en las secciones 2.2.6.2 y 2.2.6.3
- Calcinada a 700°C
- Calcinada a 800°C
- Calcinada a 900°C
- Calcinada a 1000°C

■ Muestras de SmFeO₃:

- Calcinada a 700°C
- Calcinada a 700°C, sinterizada como se describe en las secciones 2.2.6.2 y 2.2.6.3
- Calcinada a 700°C, sonicada a 292 W por 6 h
- Calcinada a 700°C, sonicada a 292 W por 12 h
- Calcinada a 700°C, sonicada a 292 W por 12 h, sinterizada como se describe en las secciones 2.2.6.2 y 2.2.6.3
- Calcinada a 800°C
- Calcinada a 900°C
- Calcinada a 1000°C

3 Resultados

Para conseguir resultados significativos, no sólo debieron seguirse los métodos descritos en el capítulo anterior, sino que también estos se realizaron en un orden particular, que permitió determinar las condiciones de las técnicas subsecuentes además de prevenir mediciones innecesarias. En la figura 3.1 se puede observar un diagrama del orden seguido.

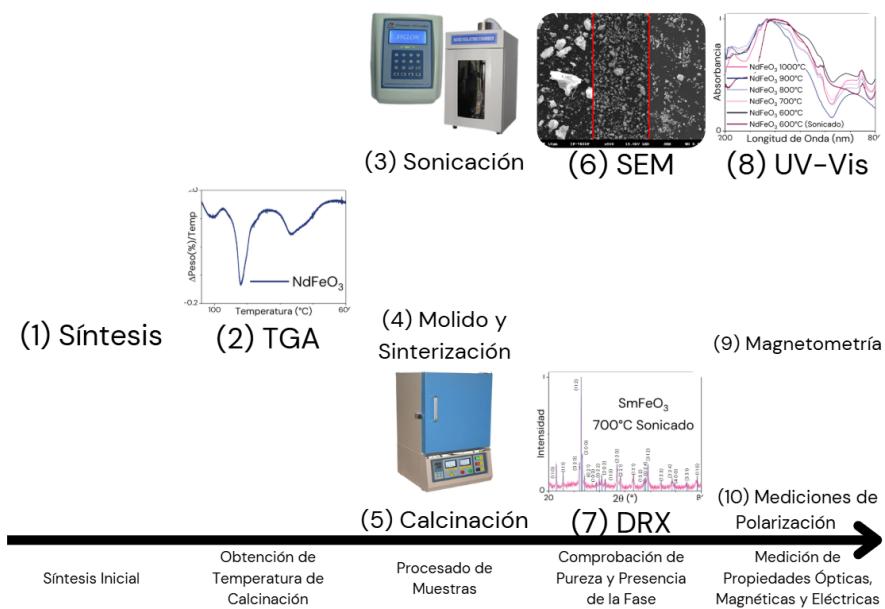


Figura 3.1: Resultados obtenidos mediante las técnicas de síntesis y caracterización descritas en el capítulo 4.

3.1. Muestras Sintetizadas

Se sintetizaron un total de 9 muestras de 1gr de NdFeO₃ y 8 de SmFeO₃. Una muestra de cada ortoferrita fue reservada para realizar un análisis termogravimétrico. A través de éste, se determinó la temperatura mínima de calcinación para ambas ortoferritas, como se reporta en la sección 3.2.1.1.

Con estas temperaturas en mente, 600°C para el NdFeO₃ y 700°C para el SmFeO₃, se calcinaron el resto de muestras, 4 muestras de NdFeO₃ se calcinaron a 600°C, para las otras 4 se aumentó la temperatura 100°C por cada una, es decir, se calcinaron a 700, 800, 900 y 1000°C respectivamente.

Por otro lado, para el SmFeO₃ se calcinaron 4 muestras a 700°C, aumentando la temperatura de la misma forma que en el caso del NdFeO₃ para las otras 3, es decir, se calcinaron

a 800, 900 y 1000°C respectivamente.

3.2. Caracterización

3.2.1. Análisis Térmico

3.2.1.1. Análisis Termogravimétrico

3.2.2. Análisis Estructural, Morfológico y de Composición

3.2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Se estudió la morfología de las partículas sintetizadas a través de esta técnica, dando como resultado imágenes como las que se muestran en la figura

Inicialmente se comparó sólo el tamaño de partícula según el tamaño de calcinación, lo cual, como se muestra en la figura 3.3, no dió como resultado una relación clara. A raíz de ésto, se prepararon muestras sonicadas a partir de las calcinadas a más baja temperatura para cada tierra rara.

En general, se observa que estas partículas presentan una estructura porosa, la cual se rompe después de ser sometida a un proceso de sonicación, siendo esto evidente al comparar las figuras 3.2 (a) y 3.2 (b), las cuales muestran a las ortoferritas de NdFeO_3 calcinada a 600°C y SmFeO_3 calcinada a 700°C respectivamente, con las figuras 3.2 (c) y 3.2 (d), en donde se muestran éstas mismas muestras después de ser sonicadas por 2 horas a 292W, además de las figuras 3.2 (e) y 3.2 (f), donde éstas muestras fueron sonicadas por 4 horas a la misma potencia.

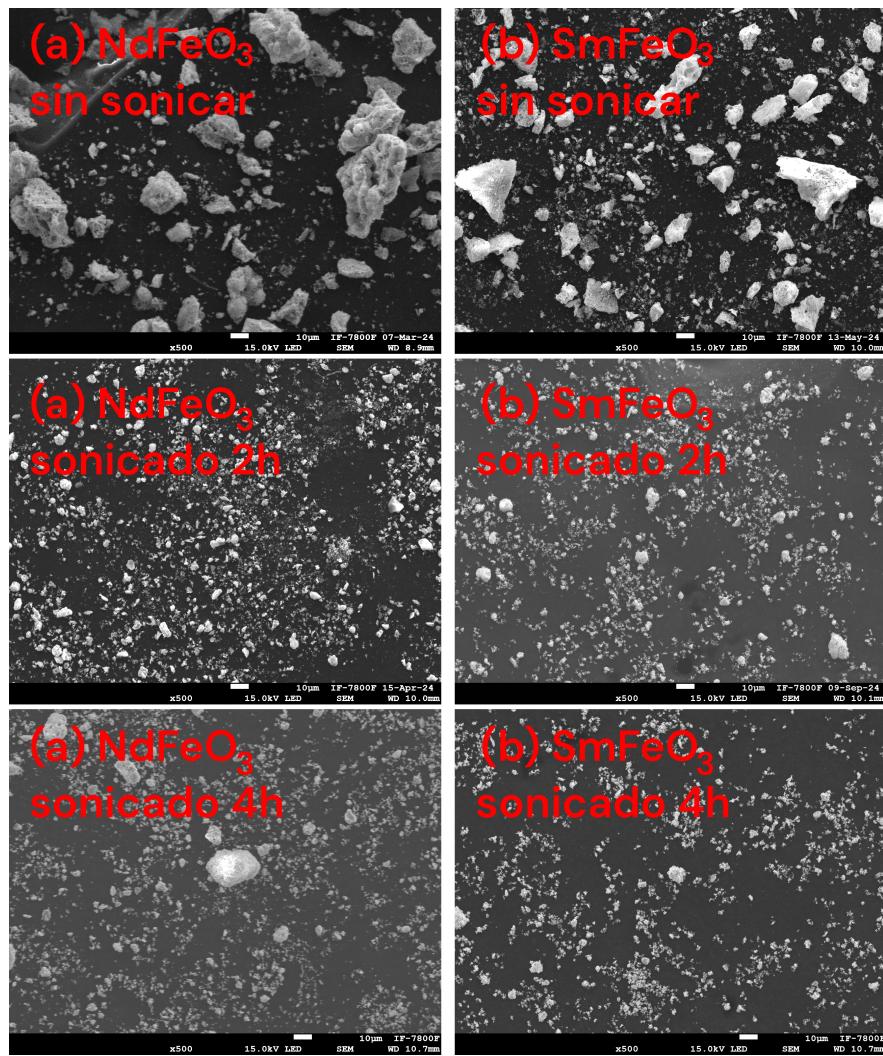


Figura 3.2: Imágenes obtenidas a través de SEM. Amplificación x500.

Como ya se describió en el capítulo 2.2.3.2, los tamaños de partícula fueron obtenidos haciendo uso de *ImageJ*, dando como resultado los histogramas presentados en la figura Finalmente, a través de los datos obtenidos, se siguió el método ya descrito en la sección 2.2.3.2, lo cual dió como resultado los siguientes datos.

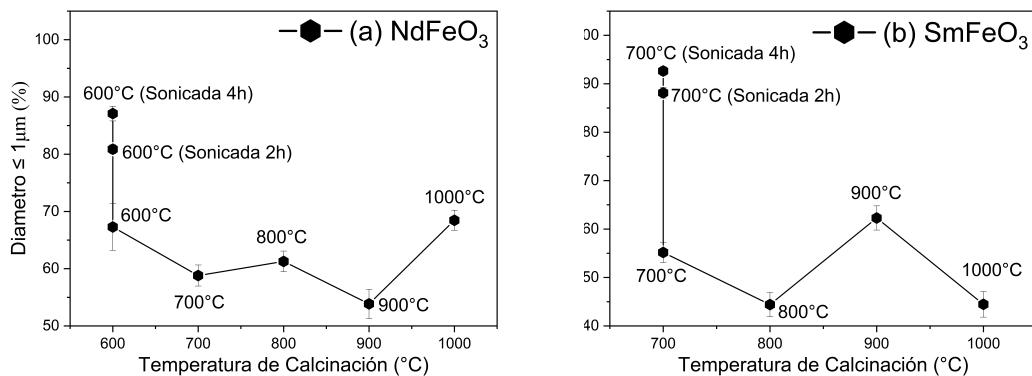


Figura 3.3: Tamaño de partícula según su temperatura de calcinación.

3.2.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía

Esta técnica reveló los elementos presentes en las muestras introducidas al microscopio electrónico de barrido, lo cual permite hallar posibles contaminantes, además de delimitar las posibles estructuras cristalinas a tomar en cuenta en el análisis de la difracción de rayos X de la sección 3.2.3.

En ninguna de las mediciones se encontraron contaminantes externos, a excepción de carbono, el cuál puede explicarse debido a que la cinta utilizada para la preparación de muestras está hecha de este material, esto se reporta en las tablas 3.1 y 3.2.

Elem.	600°C Son. 2h wt %	600°C Son. 4h wt %	600°C wt %	700°C wt %	800°C wt %	900°C wt %	1000°C wt %
Fe	20.33±0.78	21.00 ± 0.77	19.94±0.68	22.23±1.01	20.31±0.67	21.0±1.04	18.37±2.06
Nd	47.88±0.92	58.44 ± 0.87	50.45±0.85	58.93±1.21	56.47±0.83	44.7±1.18	78.72±2.12
O	31.79±0.70	20.56 ± 0.56	21.71±0.54	11.04±0.57	15.06±0.45	20.4±0.57	2.92±0.60
C	0	0	7.91±0.64	7.8±0.82	8.16±0.56	13.4±0.67	0

Tabla 3.1: EDS de las muestras de NdFeO₃.

Elem.	700°C Son. 2h wt %	700°C Son. 4h wt %	700°C wt %	800°C wt %	900°C wt %	1000°C wt %
Fe	13.78 ± 0.52	19.48 ± 1.48	7.51±0.42	22.31±0.93	22.51±3.03	17.44±0.83
Sm	38.42 ± 0.74	48.22 ± 1.95	21.84±0.69	61.28±1.03	63.03±3.57	57.71±1.82
O	18.74 ± 0.45	15.64 ± 1.00	15.95±0.47	16.41±0.58	14.46±1.78	20.81±0.78
C	29.16 ± 0.62	16.66 ± 1.53	0	54.68±0.77	0	4.13±2.17

Tabla 3.2: EDS de las muestras de SmFeO₃.

3.2.2.3. Difracción de Rayos X

3.2.3. Análisis Óptico, Magnético y Eléctrico

3.2.3.1. Espectroscopía UV-Vis

3.2.3.2. Magnetometría VSM

3.2.3.2.1 M vs T

3.2.3.2.2 χ vs T

3.2.3.2.3 M v H

3.2.3.3. Espectroscopía de Impedancia

Bibliografía

- [1] Wang, Z. Q.; Lan, Y. S.; Zeng, Z. Y.; Chen, X. R. y Chen, Q. F. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R = Ho, Er, Tm and Lu). *Solid State Communications* **2019**, *288*, 10-17.
- [2] Sharma, S. y Khan, S. Tailoring the structural, optical, electrical and multiferroic properties of Sm_{1-x}R_xFeO₃ (x = 0.0 and 0.5; R = Pr, Nd, and Gd) and their synergistic photocatalytic activity. *Ceramics International* **2024**, *50*, 9185-9205.
- [3] Griffiths, D. J., *Introduction to electrodynamics*; Cambridge University Press: 2023, págs. 255-258.
- [4] Mugiraneza, S. y Hallas, A. M. Tutorial: a beginners guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics* **2022**, *5*, 95.
- [5] Ohl, B. Magnetic Susceptibility vs Temperature for Different Types of Magnets, <https://msestudent.com/wp-content/uploads/2021/01/types-of-magnetism-susceptibility.svg>, 2021.
- [6] Coey, J. M., *Magnetism and magnetic materials*; Cambridge University Press: 2010.
- [7] Buschow, K. H. J., *Handbook of Magnetic Materials*, 1st; Elsevier: 2003; vol. 15.
- [8] Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. Electrodynamics of Continuous Media (Second Edition Revised and Enlarged). *Course of Theoretical Physics* **1984**, *8*, 460.
- [9] Stewart, M. y Cain, M. G. Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis. *NPL Report* **1999**.
- [10] Qsonica, L., *Sonicator ULTRASONIC PROCESSOR Part No. Q500 OPERATION MANUAL*, Rev. 4-16, págs. 7-8.
- [11] UH-650W Ultrasonic cell crusher (Instructions).
- [12] Measurlabs Thermogravimetric analysis <https://measurlabs.com/methods/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [13] Garcia-Herrera, L. F. Thermogravimetric analysis (TGA) [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/THERMOGRAVIMETRIC_analysis_\(TGA\).](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/THERMOGRAVIMETRIC_analysis_(TGA).)
- [14] Dutrow, B. y Clark, C. X-ray Powder Diffraction (XRD), https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [15] Jung, H.; Jeong, S.; Park, Y.; Shin, Y. y Jeong, H. X-ray Diffraction Analysis of Damaged Layer During Polishing of Silicon Carbide. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2023**, *24*, 25-32.

- [16] Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D., *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers: 1976, págs. 64-68.
- [17] ScienceFacts Bravais Lattice: Definition, Types, and Structure, <https://www.sciencefacts.net/bravais-lattice.html>, 2024.
- [18] Cullity, B. D. y Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3.^a ed.; Pearson: 2014.
- [19] García, L. R., *Introducción al Método Rietveld*; Centro de Investigación en Energía: 2007.
- [20] Fuentes, L., *Introducción al Método de Rietveld*, 3.^a ed.; Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C.: 2004, págs. 97-104.
- [21] Lutterotti, L. MAUD - Material Analysis Using Diffraction, 2024.
- [22] Day, N. Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [23] Egerton, R. F., *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*; Springer US: 2005.
- [24] Jensen, W. Interpreting Images from Scanning Electron Microscopy - Deringer Ney, <https://deringerney.com/interpreting-images-from-scanning-electron-microscopy/>, 2022.
- [25] Rasband, W. S. ImageJ, 2018.
- [26] Stephenson, D. Example 2: Binomial distribution, <https://empslocal.ex.ac.uk/people/staff/dbs202/cat/courses/MT37C/course/node43.html>, 2005.
- [27] Oda, B., *Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales*, 3.^a ed.; UNAM, Facultad de Ciencias: 2017.
- [28] Tom, J. UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications. *Analysis & Separations* **2023**, <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>.
- [29] Büyüklü, O. Manufacturing and characterization of perovskite thin films using novel methods. **2020**.
- [30] Makuła, P.; Pacia, M. y Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 6814-6817.
- [31] Kirtley, J. R. y Wikswo, J. P. SCANNING SQUID MICROSCOPY. *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 117-148.
- [32] Marcon, P. y Ostanina, K. Overview of Methods for Magnetic Susceptibility Measurement. *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings* **2012**, 420-424.
- [33] Ali, I. What is basic difference between ZFC and FC curves? and what type of information we can be obtained from these curves? — ResearchGate, <https://www.researchgate.net/post/What-is-basic-difference-between-ZFC-and-FC-curves-and-what-type-of-information-we-can-be-obtained-from-these-curves>, 2014.

- [34] MicroNanoTools Bench-top High Speed Vibrating Ball Mill with Speed Control (HVB-M-1200V) Incl. one 80ml SS Jar - 2-year Warranty, <https://www.micronanotools.com/products/copy-of-bench-top-high-speed-vibrating-ball-mill-hvbm-1200v-with-one-80ml-ss-jar-2-year-warranty>.
- [35] Baheti, V.; Abbasi, R. y Miltky, J. Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose. *World Journal of Engineering* **2012**, *9*, https://www.researchgate.net/publication/244483920_Ball_milling_of_jute_fibre_wastes_to_prepare_nanocellulose, 45-50.
- [36] Banerjee, S. y Joens, C. J. Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. *Handbook of Metal Injection Molding* **2019**, 129-171.
- [37] Ou, H.; Sahli, M.; Gelin, J. C. y Barrière, T. Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components. *Powder Technology* **2014**, *268*, 269-278.
- [38] Room temperature dual ferroic behaviour of ball mill synthesized NdFeO₃ orthoferrite. *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*, 34101.