

1 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 1.1 se puede observar un diagrama del orden seguido.

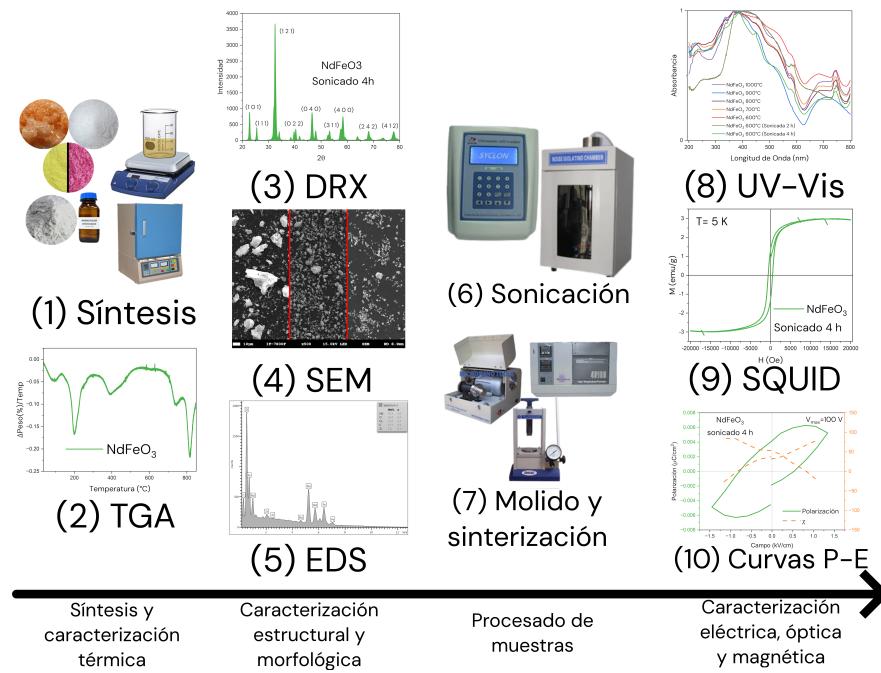


Figura 1.1: Resultados obtenidos mediante las técnicas de síntesis y caracterización descritas en el capítulo 4.

1.1. Muestras Sintetizadas

Se sintetizaron un total de 8 muestras de 1g de cada ortoferrita. Una muestra de cada una 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 1.2.1.1.

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 3 se aumentó la temperatura 100°C por cada una, es decir, se calcinaron a 700, 800 y 900°C respectivamente.

Por otro lado, para el SmFeO_3 se calcinaron 4 muestras a 700°C , aumentando la temperatura de la misma forma que en el caso del NdFeO_3 para las otras 3, es decir, se calcinaron a 800, 900 y 1000°C respectivamente.

1.2. Caracterización

1.2.1. Análisis Térmico

1.2.1.1. Análisis Termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico a ambas ortoferritas, lo cual dió como resultado las siguientes curvas de masa contra temperatura:

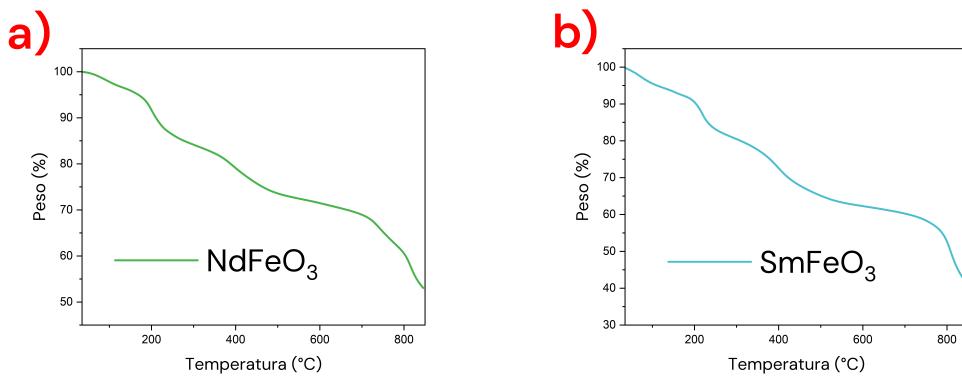


Figura 1.2: Análisis termogravimétrico de las ortoferritas. a) NdFeO_3 , b) SmFeO_3

Se obtuvo la derivada de la masa respecto a la temperatura:

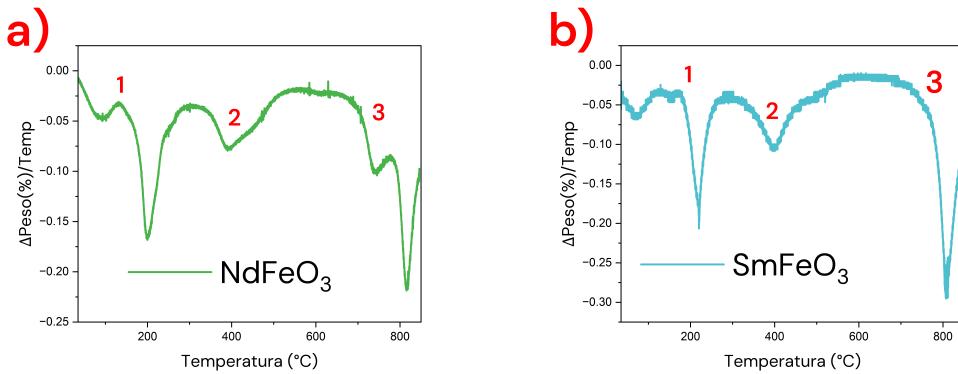


Figura 1.3: Derivada de la masa respecto a la temperatura para ambas ferritas. a) NdFeO_3 , b) SmFeO_3

Se pueden observar 3 regiones distintas donde ocurren cambios térmicos en la muestra:

Zona	Temperatura aproximada
1	100-200°C
2	300-500°C
3	>700°C

Tabla 1.1: Regiones donde cambia el comportamiento de la masa respecto a la temperatura para ambas muestras.

La región 1 coincide con las temperaturas a la que el agua se evapora y se combusiona la fase orgánica en la muestra. Se piensa que la formación de la fase cristalina ocurre en las regiones 2 y 3.

1.2.2. Análisis Estructural, Morfológico y de Composición

1.2.2.1. 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 las figuras 1.4, 1.5 y 1.6.

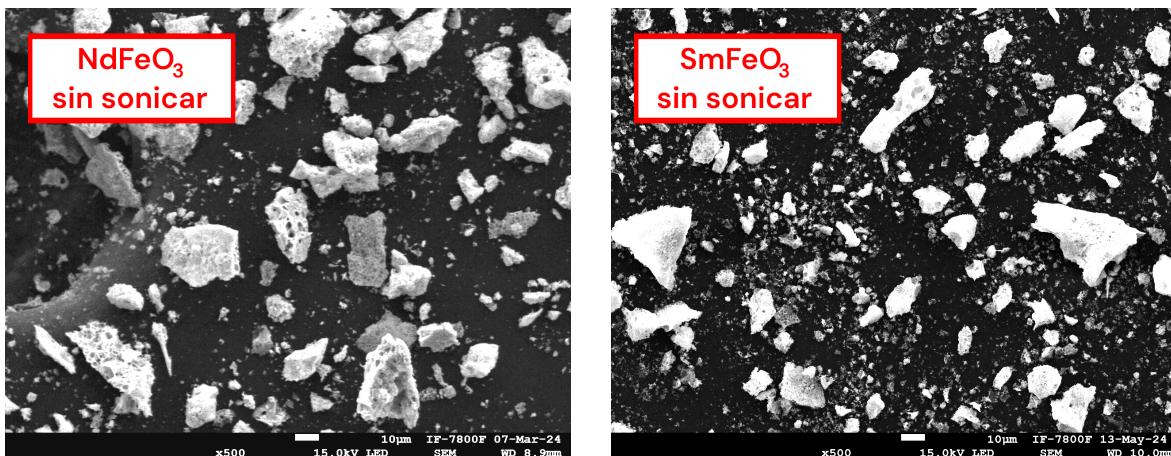


Figura 1.4: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sin sonicar. Amplificación ×500

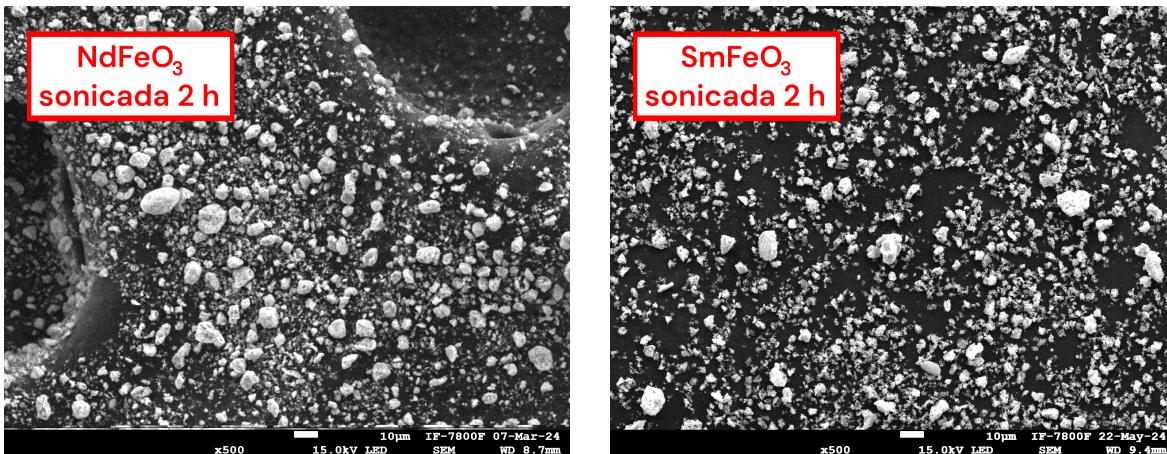


Figura 1.5: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 2 horas. Amplificación $\times 500$

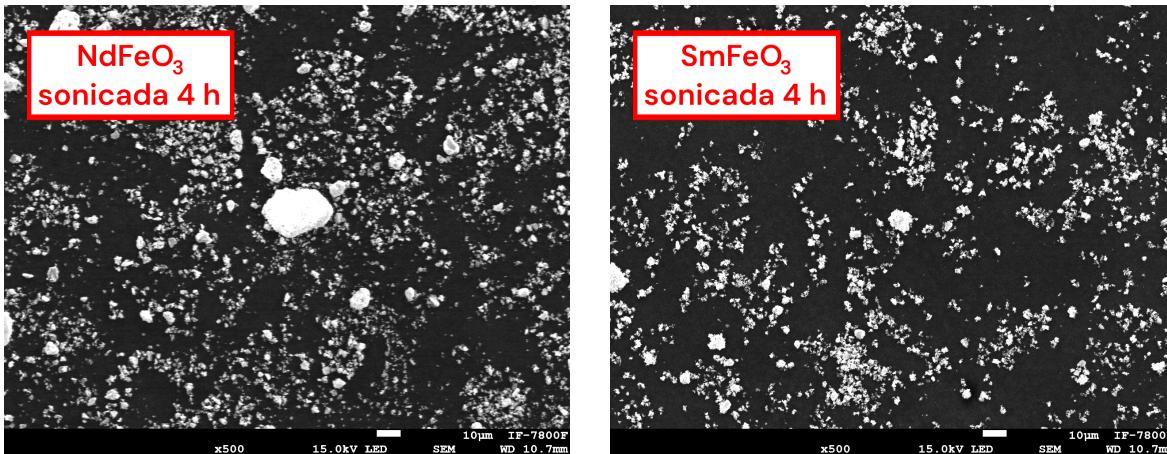


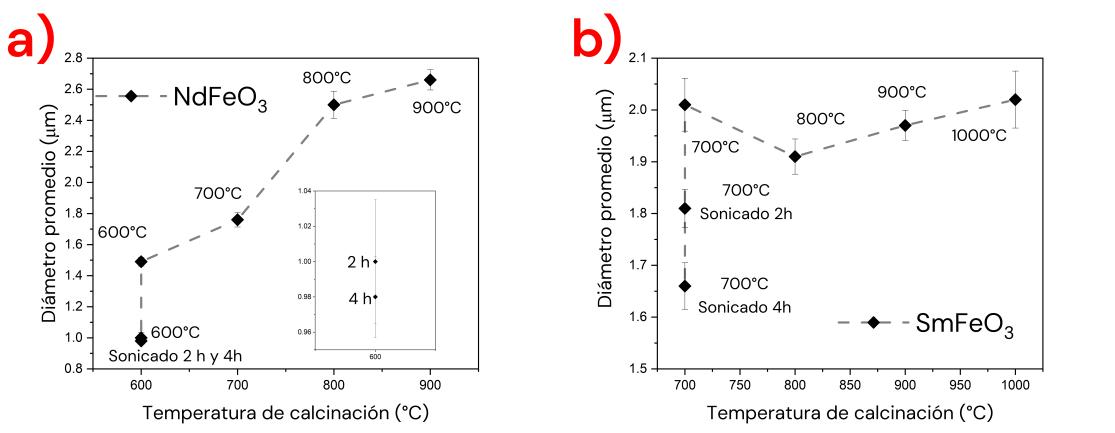
Figura 1.6: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 4 horas. Amplificación $\times 500$

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 imágenes de la figura 1.4, las cuales muestran a las ortoferritas de NdFeO₃ calcinada a 600°C y SmFeO₃ calcinada a 700°C respectivamente, con las que se encuentran en la figura 1.5, en donde se muestran éstas mismas muestras después de ser sonicadas por 2 horas a 292W, además de las de la figura figura 1.6, donde éstas muestras fueron sonicadas por 4 horas a la misma potencia. Como ya se describió en la sección ??, los tamaños de partícula fueron obtenidos haciendo uso de *ImageJ*.

El primer método descrito en esa sección dió como resultado los siguientes diámetros de partícula promedio:

Muestra	Temperatura de calcinación	Diámetro promedio
NdFeO_3	600°C	1.49 ± 0.028
	600°C, sonicada 2 h	1.00 ± 0.035
	600°C, sonicada 4 h	0.98 ± 0.023
	700°C	1.76 ± 0.047
	800°C	2.5 ± 0.087
	900°C	2.66 ± 0.065
SmFeO_3	700°C	2.01 ± 0.051
	700°C, sonicada 2 h	1.81 ± 0.037
	700°C, sonicada 4 h	1.66 ± 0.045
	800°C	1.91 ± 0.034
	900°C	1.97 ± 0.029
	1000°C	2.02 ± 0.055

Tabla 1.2: Tamaño promedio de partícula según la temperatura de calcinación para ambas ferritas.

Figura 1.7: Gráfica del tamaño promedio de partícula según la temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO_3 , b) muestras de SmFeO_3

Por otro lado, el segundo método descrito en la sección ?? dió como resultado los siguientes porcentajes:

Muestra	Temperatura de calcinación	Porcentaje $\leq 1 \mu\text{m}$
NdFeO_3	600°C	67.29 ± 4.0796
	600°C, sonicada 2 h	80.87 ± 0.79942
	600°C, sonicada 4 h	87.1 ± 1.29258
	700°C	58.8 ± 1.84167
	800°C	61.27 ± 1.80513
	900°C	53.85 ± 2.55817
SmFeO_3	700°C	55.18 ± 2.1034
	700°C, sonicada 2 h	88.13 ± 1.08097
	700°C, sonicada 4 h	92.62 ± 0.91496
	800°C	44.4 ± 2.5047
	900°C	62.28 ± 2.49791
	1000°C	44.46 ± 2.64018

Tabla 1.3: Porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación para ambas ferritas.

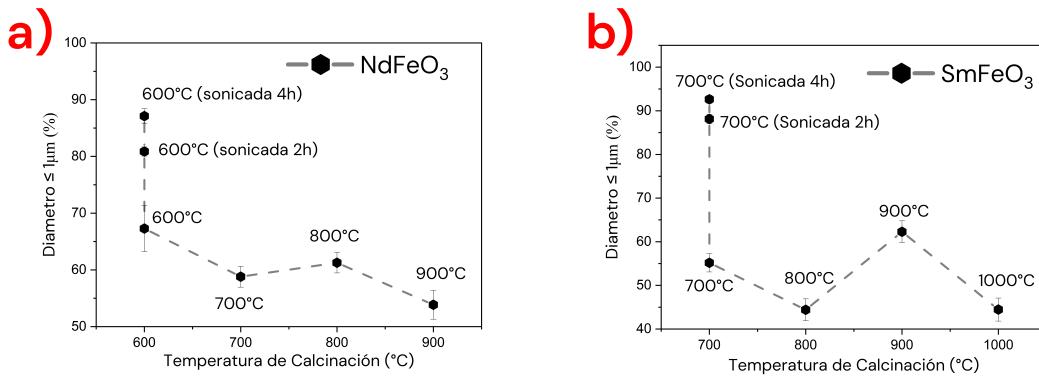


Figura 1.8: Gráfica del porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO_3 , b) muestras de SmFeO_3

Estos datos sugieren una correlación entre la temperatura de calcinación y el diámetro promedio, en particular para el NdFeO_3 .

Se observa que el tamaño de partícula decrece, al mismo tiempo que aumenta considerablemente el porcentaje de partículas de diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$.

Sin embargo, duplicar el tiempo de sonicación no cambia los resultados de manera significativa, por lo cual se piensa que este proceso sólo rompe las partículas más grandes, pero no es lo suficientemente potente para fragmentar las más pequeñas.

1.2.2.2. 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 1.2.2.3.

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 1.4 y 1.5.

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 1.4: 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 1.5: EDS de las muestras de SmFeO₃.

1.2.2.3. Difracción de Rayos X

A continuación se reportan los espectros obtenidos mediante la metodología descrita en ?? para cada temperatura de calcinación.

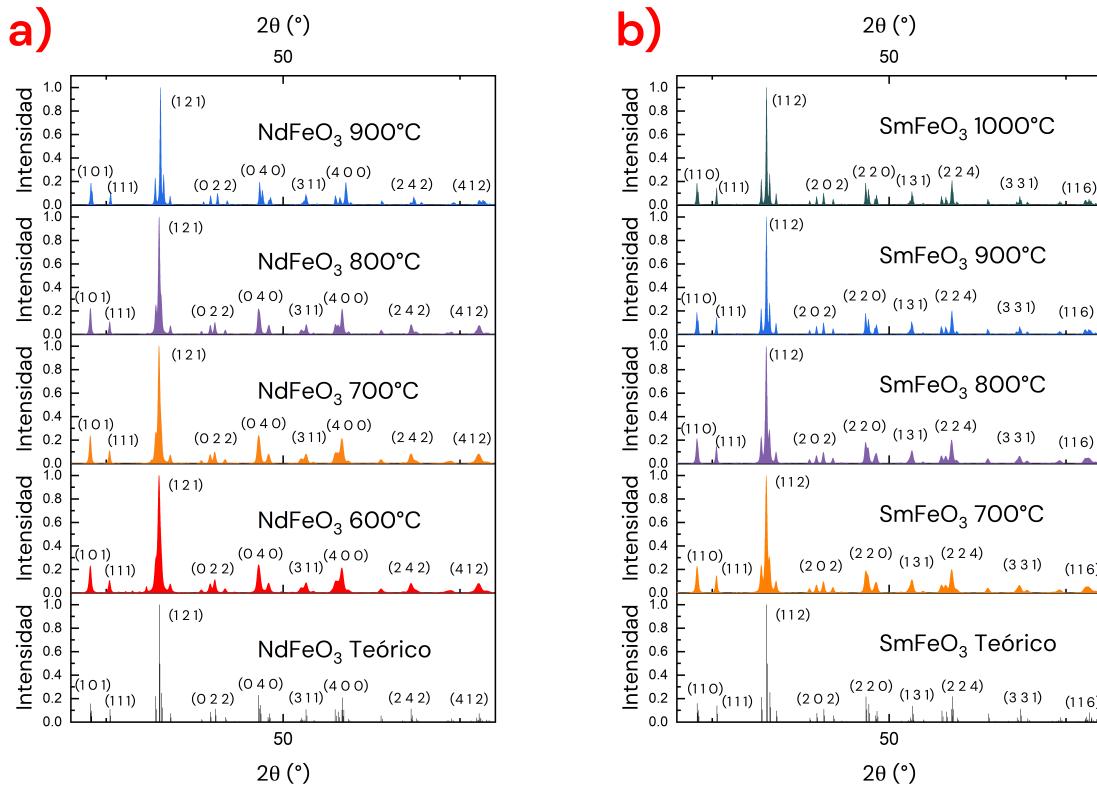


Figura 1.9: Espectros obtenidos mediante DRX de las muestras calcinadas a distintas temperaturas.
a) Muestras de NdFeO₃, b) Muestras de SmFeO₃.

Se puede observar que los picos obtenidos coinciden con el espectro de la estructura reportada en [1] para el NdFeO₃ y en [2] para el SmFeO₃.

Se observa el desdoblamiento del pico principal al aumentar la temperatura de calcinación, esto sugiere un cambio de fase cristalina al realizar la síntesis a mayor temperatura.

A continuación se reportan los espectros obtenidos para las muestras sonicadas

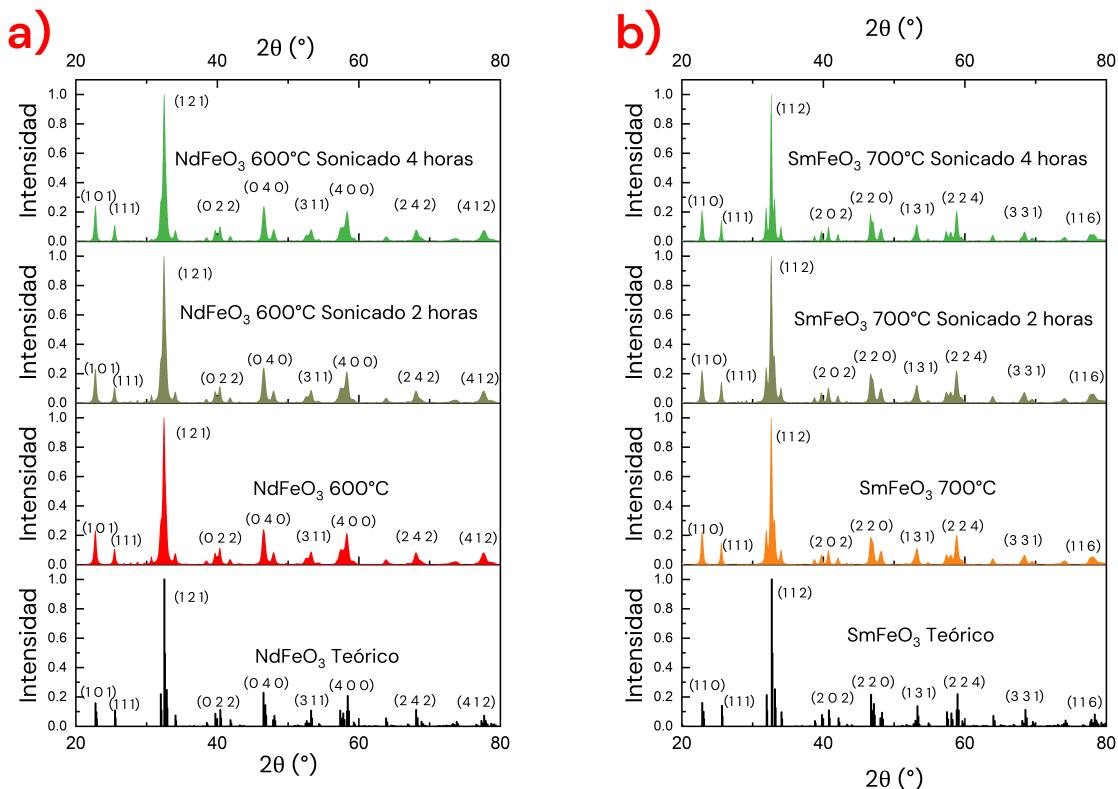


Figura 1.10: Espectros obtenidos mediante DRX de las muestras sonicadas. a) Muestras de NdFeO₃, b) Muestras de SmFeO₃.

No se observan cambios notorios entre los espectros al variar el tiempo de sonicación.

1.2.2.3.1 Refinamiento Rietveld

Mediante esta técnica se obtuvieron espectros como los siguientes:

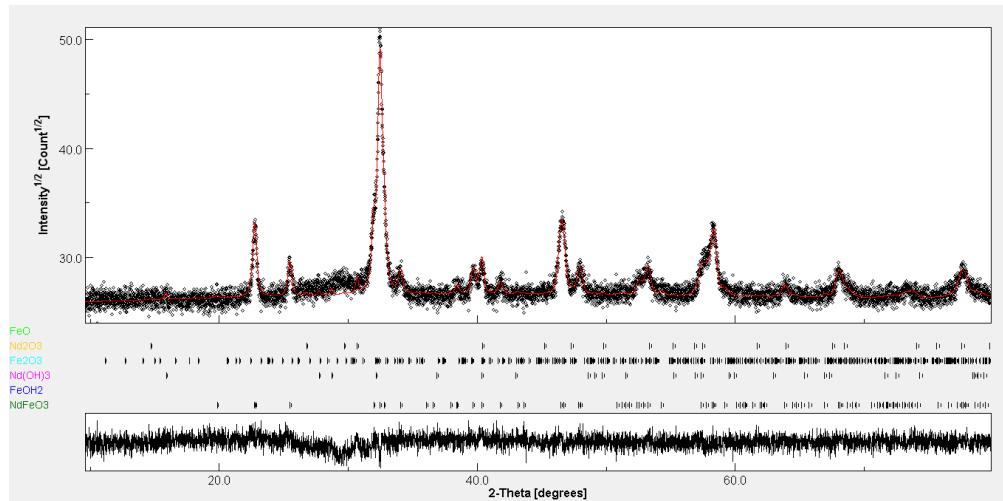


Figura 1.11: Refinamiento Rietveld de la muestra de NdFeO₃ calcinada a 600°C sin sonicar. Estructuras utilizadas: NdFeO₃ [1], Nd(OH)₃ [3], Fe(OH)₂ [4], Nd₂O₃ [5], Fe₂O₃ [6], FeO [7].

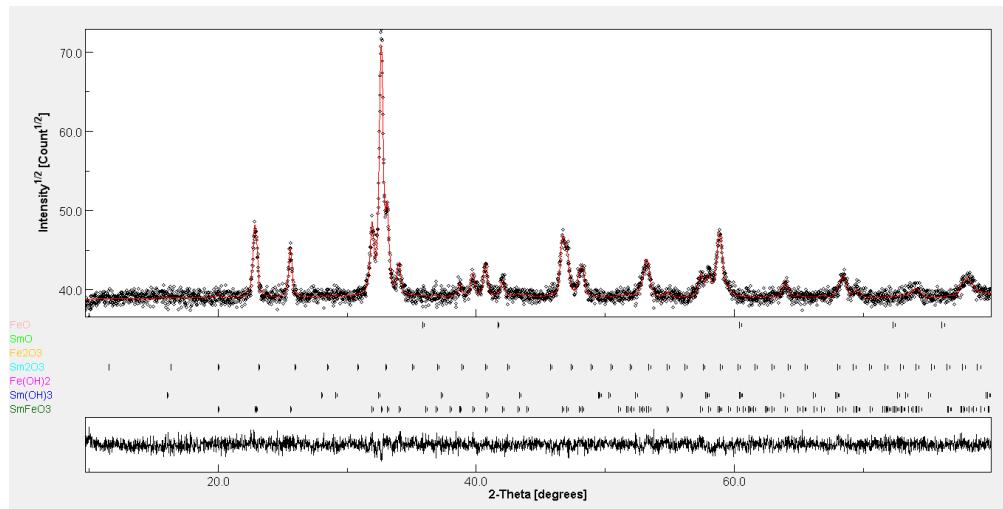


Figura 1.12: Refinamiento Rietveld de la muestra de NdFeO_3 calcinada a 600°C sin sonicar. Estructuras utilizadas: SmFeO_3 [2], $\text{Sm}(\text{OH})_3$ [8], $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [4], Sm_2O_3 [9], Fe_2O_3 [6], SmO [10], FeO [7].

El resto de refinamientos pueden encontrarse en el anexo ??.

Mediante estos refinamientos se encontró que las muestras contienen las siguientes estructuras:

Muestra	NdFeO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Nd}(\text{OH})_3$	Nd_2O_3	Fe_2O_3	FeO	χ^2
600°C S 4 h	98.81 ± 0.0	0.61 ± 0.782	0.26 ± 0.170	0.30 ± 0.111	0 ± 0	0 ± 0	1.08
600°C S 2 h	95.73 ± 0.0	0 ± 0	1.38 ± 0.231	2.62 ± 0.188	0.24 ± 0.649	0.00 ± 0.309	1.21
600°C	96.97 ± 0.0	0 ± 0	1.16 ± 0.163	1.49 ± 0.1312	0.37 ± 0.457	0 ± 0	1.12
700°C	98.67 ± 0.0	0 ± 0	0 ± 0	0.57 ± 0.096	0.74 ± 0.331	0 ± 0	1.07
800°C	98.67 ± 0.0	0.40 ± 0.632	0 ± 0	0.33 ± 0.088	0.58 ± 0.319	0 ± 0	1.05
900°C	99.20 ± 0.0	0 ± 0	0 ± 0	0.10 ± 0.100	0.10 ± 0.351	0.58 ± 0.414	1.12

Tabla 1.6: Porcentaje del peso que representa cada una de las estructuras cristalinas presentes en cada muestra de NdFeO_3 .

Muestra	SmFeO_3	$\text{Sm}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Sm_2O_3	Fe_2O_3	FeO	χ^2
700°C S 4 h	97.95 ± 0.0	0.40 ± 0.218	1.41 ± 1.011	0.22 ± 0.153	0 ± 0	0 ± 0	1.06
700°C S 2 h	98.19 ± 0.0	1.22 ± 0.260	0 ± 0	0.56 ± 0.184	0 ± 0	0 ± 0	1.10
700°C	99.17 ± 0.0	0.35 ± 0.176	0 ± 0	0.19 ± 0.150	0 ± 0	0.27 ± 0.358	1.07
800°C	98.90 ± 0.0	0.41 ± 0.175	0 ± 0	0.37 ± 0.149	0 ± 0	0.30 ± 0.353	1.06
900°C	98.65 ± 0.0	0.41 ± 0.178	0 ± 0	0.69 ± 0.151	0.23 ± 0.484	0 ± 0	1.08
1000°C	97.56 ± 0.0	0.70 ± 0.177	0 ± 0	0.64 ± 0.149	0 ± 0	1.08 ± 0.348	1.09

Tabla 1.7: Porcentaje del peso que representa cada una de las estructuras cristalinas presentes en cada muestra de SmFeO_3 .

Se observa que el método de síntesis utilizado produce muestras de pureza alta, $\geq (\min \text{ndfeo3})$ para el NdFeO_3 y $\geq (\min \text{smfeo3})$ para el SmFeO_3 .

1.2.3. Análisis Óptico, Magnético y Eléctrico

1.2.3.1. Espectroscopía UV-Vis

Mediante la metodología descrita en la sección ?? se obtuvieron las siguientes gráficas de absorbancia contra longitud de onda:

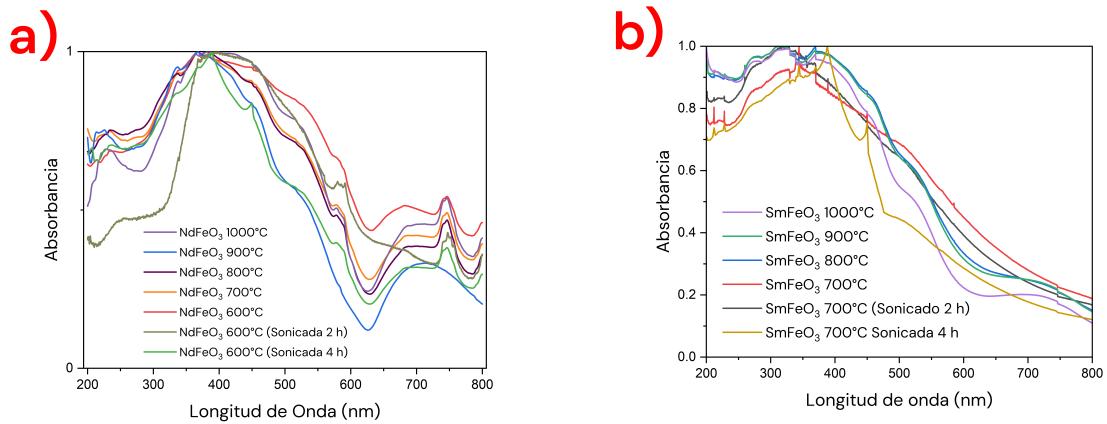


Figura 1.13: Gráficas de la absorbancia contra la longitud de onda para ambas ferritas.

Mediante los resultados anteriores se llegó a los siguientes *band gaps* para cada muestra:

Muestra	Temperatura de calcinación	<i>Band Gap</i>
NdFeO ₃	600°C	1.84±0.003
	600°C, sonicada 2 h	2.01±0.001
	600°C, sonicada 4 h	2.13±0.009
	700°C	2.05±0.004
	800°C	2.08±0.005
	900°C	2.29±0.004
SmFeO ₃	700°C	2.03±0.002
	700°C, sonicada 2 h	2.14±0.015
	700°C, sonicada 4 h	2.22±0.002
	800°C	2.20±0.001
	900°C	2.21±0.001
	1000°C	2.30±0.001

Tabla 1.8: *Band gaps* de las distintas muestras según su temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO₃, b) muestras de SmFeO₃

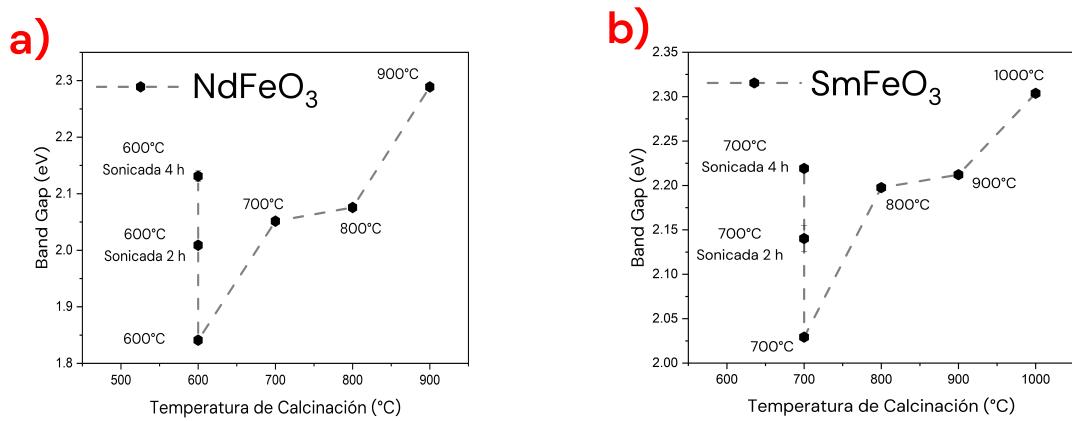


Figura 1.14: Gráfica del *band gap* de cada muestra según su temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO₃, b) muestras de SmFeO₃

En ambas ortoferritas se observa que el *band gap* aumenta con la temperatura y el tiempo de sonicación, teniendo en ambos casos un mínimo en la muestra calzinada a menor temperatura y sin sonicar.

1.2.3.2. Magnetometría SQUID

1.2.3.2.1 M v H

Se obtuvieron las siguientes mediciones:

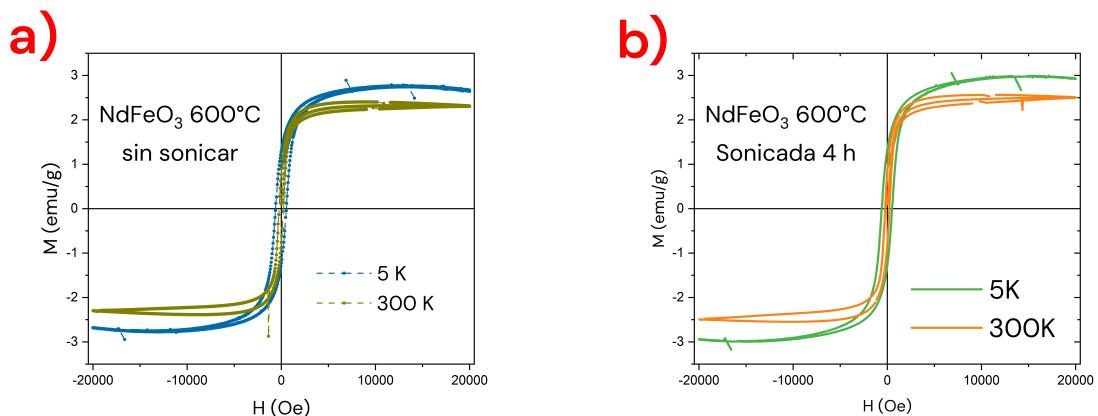


Figura 1.15: Curvas *M* contra *H* para las muestras de NdFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada.

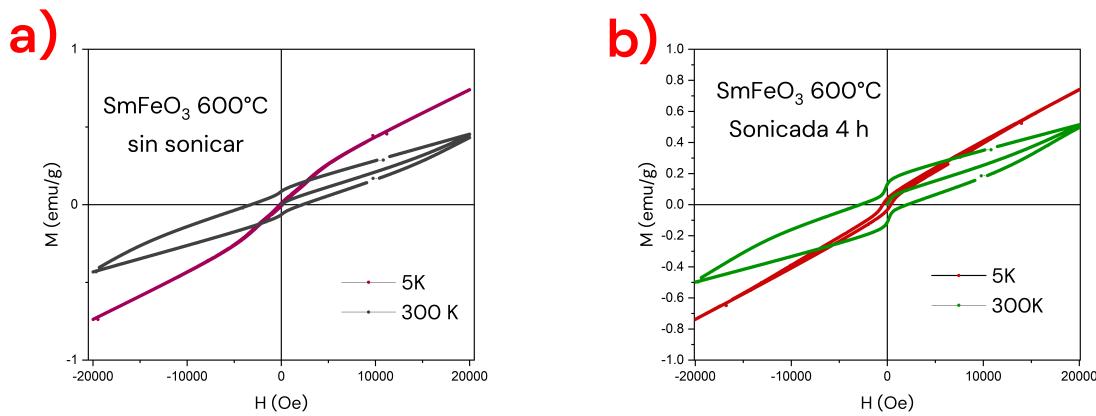


Figura 1.16: Curvas M contra H para las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

En ninguno de los casos se observa una diferencia significativa en el comportamiento de las muestras sonicadas y sin sonicar.

Las muestras de NdFeO_3 exhiben un comportamiento ferromagnético débil a $T = 5 \text{ K}$, el cual tiende a un paramagnético al aumentar la temperatura.

Por otro lado, las muestras de SmFeO_3 exhiben un comportamiento ferromagnético más fuerte a $T = 5 \text{ K}$, el cual tiende a un paramagnético al aumentar la temperatura. Sin embargo, la muestra de SmFeO_3 sonicada aún muestra un ciclo de histéresis débil a $T = 300 \text{ K}$.

A continuación se reportan los valores obtenidos para M_r , M_s y H_c .

$T = 5 \text{ K}$			
Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
NdFeO_3 sin sonicar	2.83 ± 0.006	1.74 ± 0.024	523.71 ± 23.818
NdFeO_3 sonicada	2.63 ± 0.011	1.44 ± 0.032	219.61 ± 17.736
SmFeO_3 sin sonicar	0.13 ± 0.002	0.01 ± 0.004	252.014 ± 5.531
SmFeO_3 sonicada	0.04 ± 0.001	0.08 ± 0.002	591.54 ± 20.834

Tabla 1.9: Valores obtenidos para las muestras a $T = 5 \text{ K}$.

$T = 300 \text{ K}$			
Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
NdFeO_3 sin sonicar	2.18 ± 0.001	0.83 ± 0.012	163.64 ± 74.669
NdFeO_3 sonicada	2.34 ± 0.001	0.92 ± 0.039	219.61 ± 17.736
SmFeO_3 sin sonicar	0.06 ± 0.001	0.07 ± 0.001	2206.76 ± 41.575
SmFeO_3 sonicada	0.17 ± 0.002	0.12 ± 0.001	1561.36 ± 20.612

Tabla 1.10: Valores obtenidos para las muestras a $T = 300 \text{ K}$.

1.2.3.2.2 Curvas ZFC y FC

Se obtuvieron las siguientes curvas:

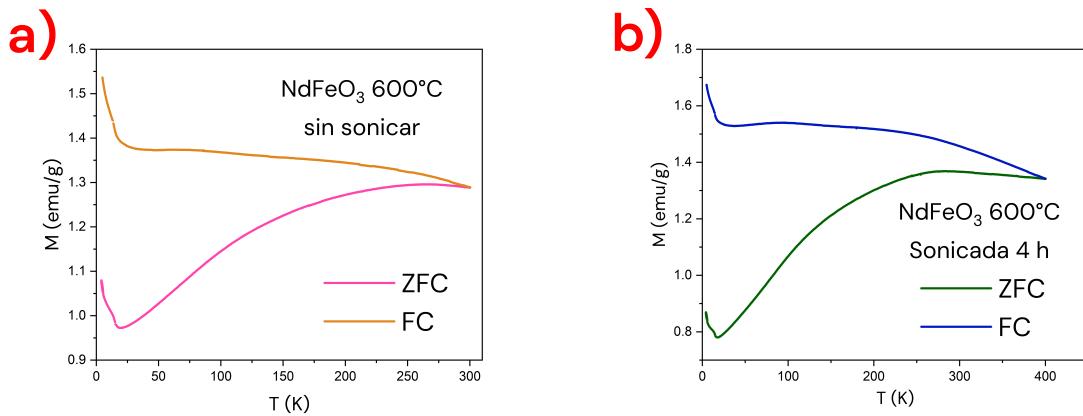


Figura 1.17: Curvas M contra T para las muestras de NdFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

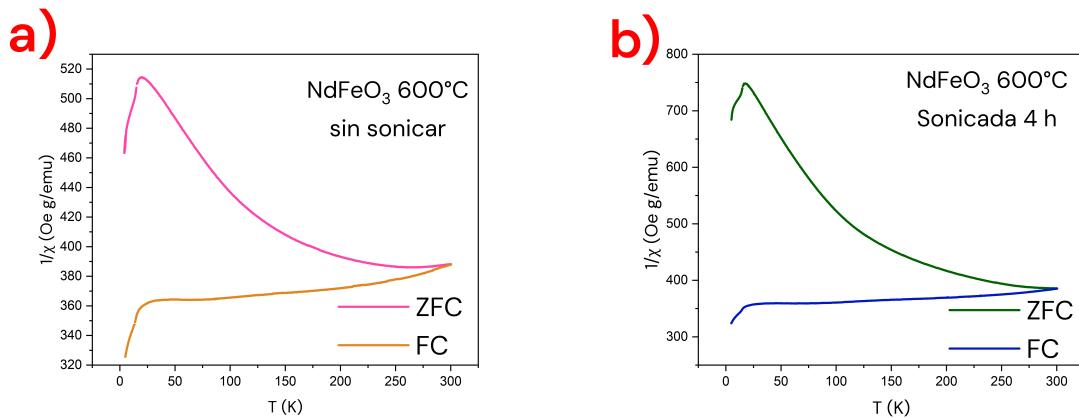


Figura 1.18: Curvas χ contra T para las muestras de NdFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

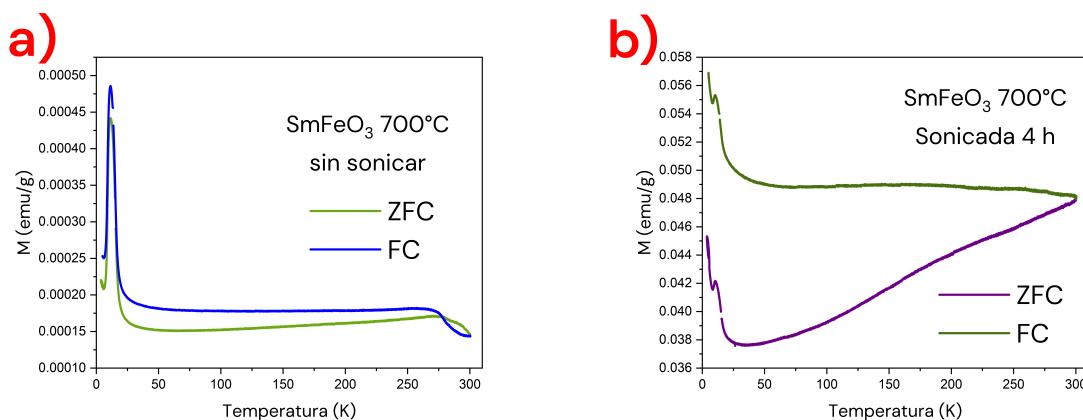


Figura 1.19: Curvas M contra T para las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

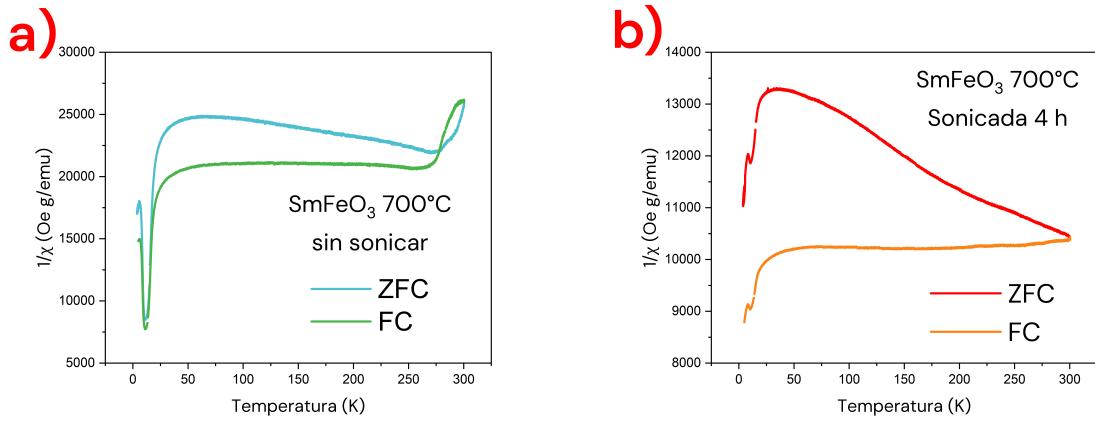


Figura 1.20: Curvas χ contra T para las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

En el caso de las muestras de NdFeO_3 no se observa un cambio significativo entre las muestras sonicada y sin sonicar. Se observa un reordenamiento magnético alrededor de los 10 K, donde ocurre un mínimo local de M y χ .

Se observa una separación considerable de las curvas ZFC y FC, la cual se reduce a medida que aumenta la temperatura. Esto sugiere un efecto considerable de la anisotropía para estas muestras.

Por otro lado, para las muestras de SmFeO_3 se observa un cambio considerable en el comportamiento de la muestra sonicada y sin sonicar. Ambas presentan reordenamientos magnéticos a baja temperatura, teniendo un máximo local de M y χ a alrededor de los 10 K, sin embargo este comportamiento es mucho menos pronunciado para la muestra sonicada.

En este caso, se observa una separación considerable de las curvas ZFC y FC sólo en el caso de la muestra sonicada, lo cual indica que este proceso aumentó el efecto de la anisotropía para esta muestra.

1.2.3.3. Curvas P-E

Se obtuvieron las siguientes gráficas:

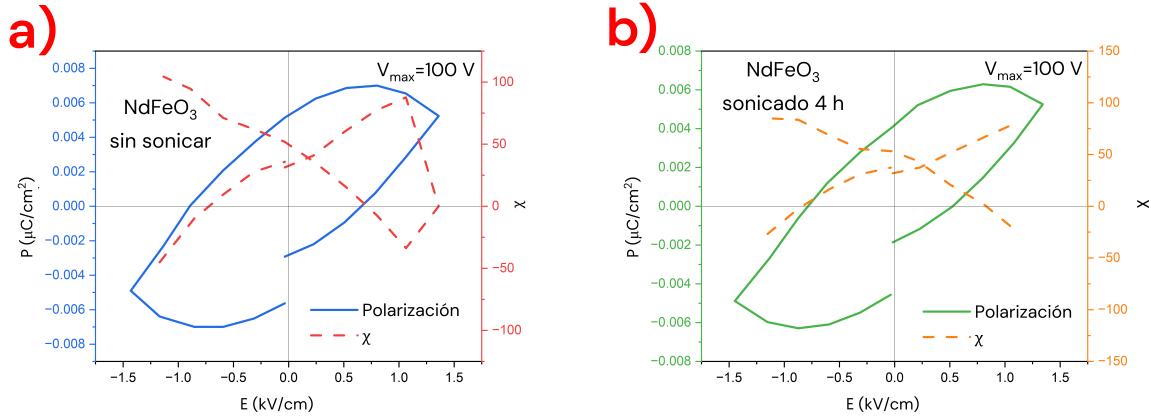


Figura 1.21: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de NdFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

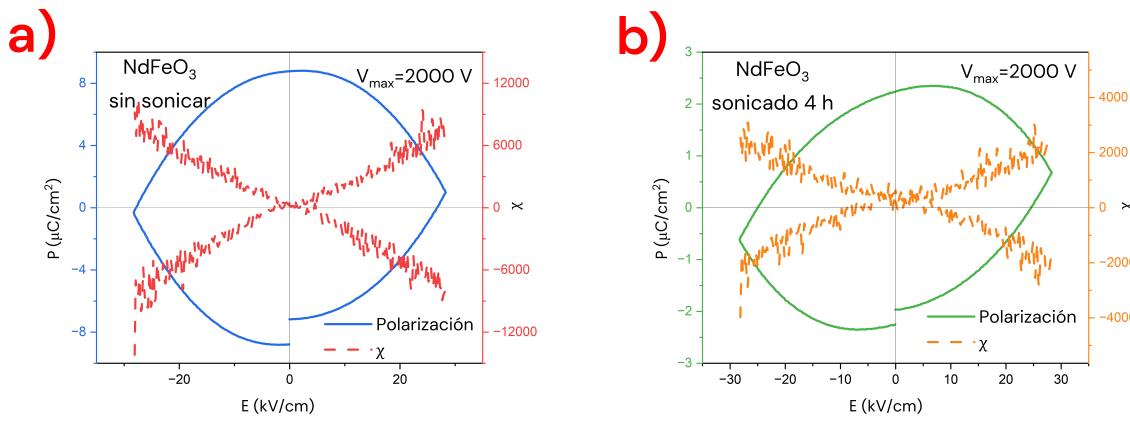


Figura 1.22: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 2000$ V de las muestras de NdFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada 4 h..

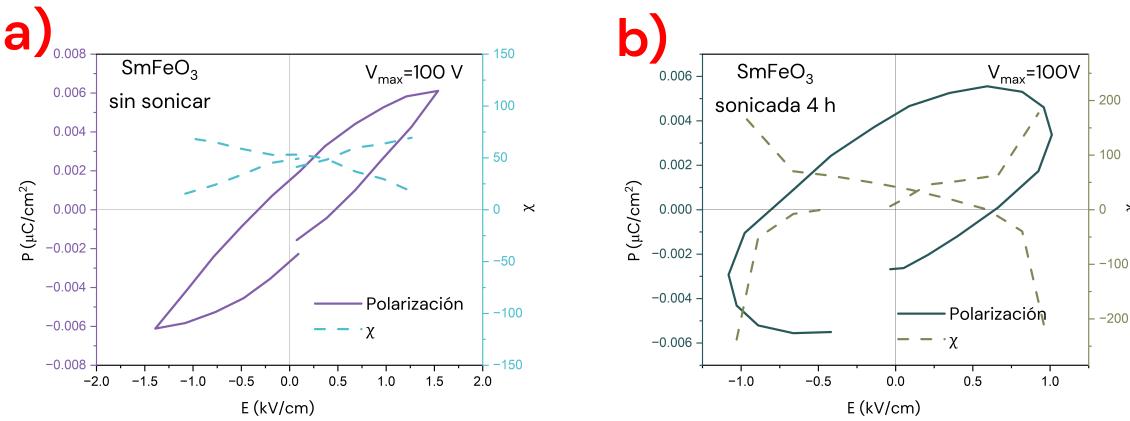


Figura 1.23: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de SmFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

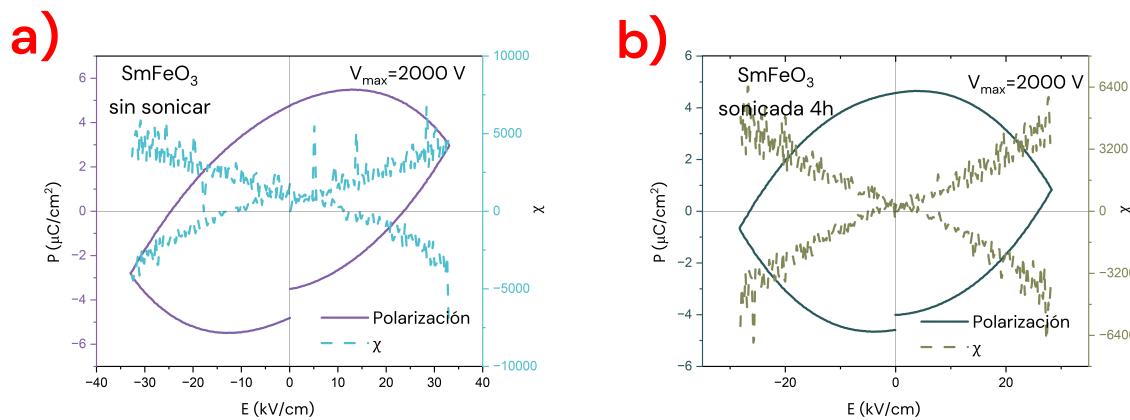


Figura 1.24: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 2000$ V de las muestras de SmFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

Se puede observar un comportamiento de histéresis sólo en las mediciones realizadas a $V_{\max} = 100$ V, el cual se pierde al aumentar el V_{\max} .

A continuación se reportan los valores obtenidos para P_r , P_s y E_c para las mediciones con $V_{\max} = 100$ V.

Muestra	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
NdFeO ₃ sin sonicar	0.0067 ± 0.00036	0.0054 ± 0.00012	0.7448 ± 0.01392
NdFeO ₃ sonicada	0.0062 ± 0.00018	0.0044 ± 0.00017	0.6651 ± 0.08038
SmFeO ₃ sin sonicar	0.0072 ± 0.00032	0.0022 ± 0.00062	0.3794 ± 0.04913
SmFeO ₃ sonicada	0.0054 ± 0.00018	0.0037 ± 0.00011	0.7354 ± 0.05652

Se observan valores pequeños en los valores de P_s , P_r y E_c para todas las muestras. La sonicación no tuvo un efecto notorio en las propiedades eléctricas.