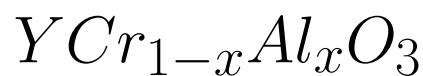


Universidad Autónoma de Baja California  
Facultad de Ciencias



# Caracterización estructural y morfológica del biferroíco



Que para obtener el título de

**Físico**

Que presenta  
**Rogelio Orozco Duarte**

Director del proyecto  
Alejandro César Durán Hernández

Ensenada, Junio del 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

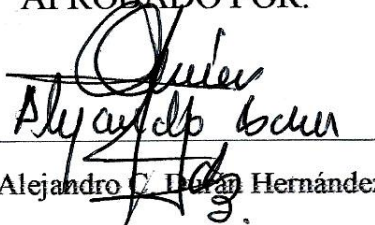
DEL BIFERRÓICO Y  $Cr_{1-x}Al_xO_3$

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

ROGELIO OROZCO DUARTE

APROBADO POR:



Dr. Alejandro C. Delgado Hernández

Director de tesis



Dr. Jorge O. Mata Ramírez

Sinodal



Dra. Priscilla E. Iglesias Vázquez

Sinodal

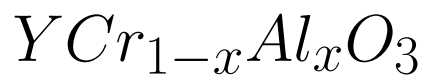


Dr. Rubén Villarreal Sánchez

Sinodal

Resumen de la tesis de Rogelio Orozco Duarte como requisito parcial para la obtención de la licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. Mayo de 2018.

## Caracterización estructural y morfológica del biferroíco



Se estudiaron las condiciones óptimas de síntesis y el efecto del catión  $Al^{+3}$  sobre el compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  cuando esta cerámica es producida por el método de combustión. Se encontró una fase pura cuando la presencia de  $Al^{+3}$  es de hasta un 50%. Se calcularon los parámetros de la celda unitaria y se encontró que los parámetros de red disminuyen y cuyo resultado neto es una disminución en el volumen de la celda unidad al introducir el  $Al^{+3}$ . Con estos resultados fue posible calcular y comparar la densidad teórica y aparente de la solución sólida  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ . Se analizó, también, la densificación aparente y la estabilidad de la fase cristalina usando dos tratamientos térmicos de sinterización. La densificación en pastillas del compuesto alcanza hasta un 80% del valor teórico y la estabilidad de la fase muestra que el compuesto es estable hasta  $x = 0.10$  a  $1600^\circ\text{C}$ . La morfología presente en este compuesto es en forma de "guisantes" cuando la temperatura de sinterización es de  $1450^\circ\text{C}$  y un crecimiento equiaxial es observado, junto con una disminución en la porosidad del compuesto cuando este es sinterizado a  $1600^\circ\text{C}$ . Estos resultados concluyen que el estudio dieléctrico deberá realizarse sobre pastillas sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$  y solo hasta el 50% de composición de  $Al^{+3}$ , ya que más allá de esta composición y temperatura la fase es inestable.



---

Dr. Alejandro César Luján Hernández  
Director de Tesis

---

## Agradecimientos:

A todos los que me apoyaron durante este trayecto, en especial a mis padres quienes siempre me motivaron a perseguir mis sueños.

Al Dr. Alejandro César Durán Hernández. Por aceptarme como tesista y por ser un gran mentor, de quien aprendí innumerables cosas durante este proyecto.

Al M.C Duilio Valdespino Padilla. Por el apoyo técnico brindado para la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de barrido.

Al Ing. Isarel Gradilla. Por el apoyo técnico brindado para la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de barrido.

A la M.C. Eloísa Aparicio Ceja. Por el apoyo técnico brindado para las medidas de difracción de rayos-x.

El Dr. Alejandro César Durán Hernández agradece al proyecto PAPIIT-IN103016 de cuyo proyecto se obtuvieron los materiales e insumos necesarios para el desarrollo de esta tesis.

*"El deseo natural de los hombres buenos es el conocimiento."  
Leonardo Da Vinci.*

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>1 Materiales cerámicos</b>	<b>12</b>
1.1 ¿Quiénes son estos materiales?	12
1.2 Tipos de materiales cerámicos	13
1.2.1 Cerámicos tradicionales	14
1.2.2 Cerámicos avanzados	14
1.3 Fuerzas de enlace en los materiales cerámicos	14
1.4 Propiedades de los materiales cerámicos	15
1.5 Aplicaciones de materiales cerámicos	17
<b>2 Procesos de obtención de materiales cerámicos</b>	<b>18</b>
2.1 Reacción al estado sólido (Método cerámico)	18
2.2 Método de Sol-Gel	20
2.3 Método de combustión	21
<b>3 Estructura cristalina tipo perovskita</b>	<b>23</b>
3.1 Generalidades y propiedades cristalinas	23
3.2 Perovskitas complejas	25
3.3 Factor de tolerancia de Goldschmidt	25
3.4 Distorsiones cristalinas en perovskitas	27
3.5 Aplicaciones de las perovskitas	27
<b>4 Metodología</b>	<b>29</b>
4.1 Síntesis por el método de combustión	30
4.2 Caracterización estructural por método de difracción de rayos-x (DRX) y caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
4.2.1 Caracterización por el método de difracción de rayos-x (DRX)	34
4.3 Estudio de morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
<b>5 Resultados</b>	<b>41</b>
5.1 Análisis estructural por difracción de rayos-x	41
5.1.1 Determinación de los parámetros de red de la celda unitaria del compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$	46
5.2 Estabilidad térmica, análisis de densidad y porosidad en el cerámico $YCr_{1-x}Al_xO_3$	48

---

5.3	Análisis de morfología por medio de microscopía de barrido (SEM) . . .	59
6	Conclusiones y trabajos futuros	63
	Anexos	67

# Índice de figuras

1.1	a) Enlace del tipo covalente, b) enlace del tipo iónico. . . . .	15
2.1	a) Mortero de agata y crisol de alumina empleados en el método de reacción al estado sólido, b) molino de bolas utilizado para homogeneizar los precursores para reacciones por el método cerámico. . . . .	19
2.2	Diagrama del método de síntesis por sol-gel. . . . .	20
2.3	Diagrama del método de síntesis por combustión. . . . .	21
3.1	Estructura ideal tipo perovskita con el catión $B$ posicionado en el centro de la estructura. . . . .	24
3.2	a) Octaedro ideal de la estructura perovskita, b) distorsión en fase en una estructura perovskita, c) distorsión antifase de una estructura perovskita. . . . .	27
4.1	Diagrama de la ruta empleada para la síntesis del compuesto cerámico de interés. . . . .	30
4.2	Tratamiento térmico empleado para el compuesto después de la combustión. . . . .	33
4.3	Esquema que muestra una interferencia constructiva de un haz de luz incidente sobre un cristal. . . . .	36
4.4	Difractómetro utilizado modelo Philips X'pert MPD (XRD), utilizado para obtener los patrones de DRX de las muestras para el estudio de caracterización. . . . .	38
4.5	Diagramas temperatura vs tiempo empleados, a) tratamiento térmico de sinterización de temperatura máxima de 1450°C, b) tratamiento térmico de sinterización de temperatura máxima de 1600°C. . . . .	39
4.6	a) Esquema interno de un microscopio electrónico de barrido, b) microscopio electrónico de barrido modelo IB-4500 MultiBeam SEM-FIB. . . . .	40
5.1	Figura 5.1 Estructura cristalina del compuesto $YCrO_3$ (ICDD 034-0365). a) Celda unidad del compuesto $YCrO_3$ con las dimensiones reportadas por el ICDD, b) Inclinación de los octaedros en antifase a lo largo de la dirección- $c$ y c) inclinación de los octaedros en fase a lo largo del plano $b-c$ . . . . .	42
5.2	Difractograma del compuesto $YCrO_3$ sintetizado por el método de combustión así como los principales planos cristalográficos identificados ( $hkl$ ) y patrón de difracción de cerámico $YCrO_3$ reportado por el ICDD. . . . .	44
5.3	Difractograma de rayos-x pertenecientes al compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$ con, $x \in [0.0, 0.2]$ . . . . .	45

---

5.4	Difractograma de rayos-x pertenecientes al compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$ con, $x \in [0.3, 1.0]$ . . . . .	46
5.5	Constantes de la celda unitaria del cerámico $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , a) parámetro $a$ de la celda unitaria en función de la concentración de $Al$ , b) parámetro $b$ en función de la concentración, c) parámetro $c$ en función de la concentración de $Al$ , d) volumen de la celda unidad en función de la concentración de $Al$ . . . . .	48
5.6	Cambio en la densidad aparente en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de $1450^\circ\text{C}$ . . . . .	52
5.7	Cambio en la densidad aparente en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de $1600^\circ\text{C}$ . . . . .	53
5.8	Cambio en la porosidad en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de $1450^\circ\text{C}$ . . . . .	55
5.9	Cambio en la porosidad en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de $1600^\circ\text{C}$ . . . . .	56
5.10	Estabilidad térmica de la fase cristalina del compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , a) difractograma del compuesto sinterizado a $1450^\circ\text{C}$ para concentraciones de $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ y b) difractograma del compuesto sinterizado a $1600^\circ\text{C}$ para concentraciones de $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ . . . . .	58
5.11	a) Histograma con la distribución del tamaño de grano con $x = 0.0$ , b) distribución de tamaño de grano para $x = 0.05$ , c) distribución de tamaño de grano para $x = 0.10$ , d) distribución de tamaño de grano para $x = 0.50$ , e) distribución de tamaño de grano para $x = 1.0$ . Con temperatura de sinterización de $1450^\circ\text{C}$ . . . . .	61
5.12	a) Histograma con la distribución del tamaño de grano con $x = 0.0$ , b) distribución de tamaño de grano para $x = 0.05$ , c) distribución de tamaño de grano para $x = 0.10$ , d) distribución de tamaño de grano para $x = 0.50$ , e) distribución de tamaño de grano para $x = 1.0$ . Con temperatura de sinterización de $1600^\circ\text{C}$ . . . . .	62

# Índice de tablas

1.1	Aplicaciones de algunos materiales cerámicos. . . . .	17
3.1	Factores de tolerancia con su efecto y posible estructura deformada. . .	26
4.1	Pesos moleculares de los precursores proporcionados por Sigma Aldrich.	33
4.2	Pesos moleculares de los elementos químicos obtenidos de la tabla periódica.	34
4.3	Pesos en gramos de las cantidades necesarias para generar 2g de $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ .	34
5.1	Ángulos $2\theta$ , intensidad relativa y planos cristalográficos más importantes del compuesto $YCrO_3$ . . . . .	43
5.2	Parámetros de red obtenidos de la síntesis del compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$ .	47
5.3	Peso molecular y densidad teórica para todas las concentraciones de aluminio. . . . .	49
5.4	Parámetros obtenidos de la solución sinterizada de $YCr_{1-x}Al_xO_3$ a una temperatura de sinterización de 1450°C. . . . .	50
5.5	Parámetros obtenidos de la solución sinterizada de $YCr_{1-x}Al_xO_3$ a una temperatura de sinterización de 1600 °C. . . . .	50
5.6	Porcentajes de densidad y porosidad para pastillas sinterizadas a 1450°C.	54
5.7	Porcentajes de densidad y porosidad para pastillas sinterizadas a 1600°C.	55

# Introducción

Las cerámicas complejas tipo perovskita ( $ABO_3$ ) presentan varios fenómenos interesantes, y muchos de estos fenómenos son aplicados en muchos dispositivos electrocerámicos. Por ejemplo, cerámicas del compuesto  $BaTiO_3$  el cual tiene una alta constante dieléctrica, funcionan como capacitores y ‘microchips’ en aplicaciones de alta frecuencia, resonadores, piezoeléctricos, etc. Estas estructuras también han jugado un papel central para entender el comportamiento magnético y eléctrico en muchos materiales y cuyas aplicaciones hoy en día están enfocadas al almacenamiento de energía, datos y la espintrónica [1, 2, 3]. Por ejemplo, materiales que son simultáneamente ferroeléctricos, magnéticos y también frecuentemente ferroelásticos han sido denominados multiferróicos. En el año 1959 Dzyaloshinskii [4] predijo teóricamente la existencia de materiales que podrían compartir estas propiedades, específicamente en el compuesto  $Cr_2O_3$ . Un año después Astrov confirmaría experimentalmente este fenómeno [5] en este compuesto ( $Cr_2O_3$ ). Estos experimentos dieron origen al efecto magneto-eléctrico lineal. Lo cual dio origen a la búsqueda de nuevos materiales, muchos de ellos con estructuras complejas, como son las boracitas con fórmula química  $M_3B_7O_{13}X$  (donde  $M$  = metal divalente, como  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $X$  un halógeno sea  $Cl$ ,  $Br$  e  $I$ ) y algunas perovskitas como  $Pb(Fe, Nb)O_3$  [6], siendo los primeros materiales magnetoeléctricos conocidos [7]. A pesar de esto, parecía que este campo ya no sería de gran interés, hasta la llegada de dos eventos importantes que harían renacer a los materiales magnetoeléctricos. En el año 2000, N. Spalding expuso argumentos teóricos en los cuales explicaba por qué existen tan pocos materiales en los cuales el magnetismo y la ferroelectricidad coexisten [8]. Y tres años después, Ramesh y su grupo [9] publicarían un estudio de películas delgadas de  $BiFeO_3$ , en donde confirmarían el estado multiferróico en  $BiFeO_3$ . Este descubrimiento determinaría el resurgimiento de los materiales multiferróicos. Esto daría pauta para que estos materiales constituyan un campo emergente de estudio y que se centra en la búsqueda de nuevos materiales para entender los mecanismos que permiten dicho acoplamiento.

Otra clase de materiales con propiedades biferroicas de reciente interés son las llamadas ortocromitas, denotadas por la fórmula química  $RCrO_3$  donde  $R$  es itrio o una tierra rara. De esta familia algunos miembros presentan la coexistencia de ferroelectricidad con ferromagnetismo y en otros no. En el año 2005 se reportan signos de ferroelectricidad y ferromagnetismo en el compuesto  $YCrO_3$  [10]. Los estudios realizados en este compuesto mostraron un comportamiento ferroeléctrico acompañado de un débil ferromagnetismo. En este tipo de compuestos las sustituciones catiónicas en los sitios

---

*R* y *Cr* de la estructura cristalina  $RCrO_3$  regularmente son un medio para modificar las propiedades físicas de los materiales, por lo que el compuesto cerámico  $YCrO_3$  es atractivo para ser sujeto a pruebas en las cuales la estructura cristalina principal sea impurificada con un catión ajeno. La sustitución parcial, o total, del átomo *Cr* de la estructura perovskita del  $YCrO_3$  ha generado nuevas ideas sobre cómo potenciar las propiedades eléctricas y magnéticas de este compuesto [11], [12], [13]. observar cambios en las propiedades térmicas [14] entre otras.

El presente proyecto de tesis tiene como finalidad encontrar las condiciones óptimas de síntesis para el compuesto  $YCrO_3$  impurificado con  $Al^{+3}$  para formar la solución sólida  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ . Este trabajo de tesis constituye la primera etapa del proyecto, el cual consiste en conocer las condiciones estructurales y térmicas óptimas de síntesis y con esto, en una segunda etapa se realizarán medidas de transporte eléctrico en la solución sólida del material de interés en bulto, cuando el sistema es impurificado con  $Al^{+3}$ . Para este propósito se utilizó el método de combustión, o también llamado método de la flama, en donde el material producido son polvos de orden nanométrico, lo cual permite una mayor solubilidad de cationes externos a la matriz de trabajo. El estudio estructural consistió en determinar los cambios en los parámetros de red cuando la matriz cristalina original es impurificada con el catión  $Al^{+3}$ . Se encontró que la introducción de  $Al^{+3}$  causa una disminución en el tamaño de la celda unidad, así como en la densidad teórica y aparente. La estabilidad de las fases y el control de la densificación con dos tratamientos térmicos de sinterización mostraron que el sistema es inestable por arriba del 50% de *Al* en la matriz con una temperatura de 1450 °C. Más arriba de esta temperatura, a 1600°C, la cerámica impurificada con  $Al^{+3}$  se hace inestable con valores mayores al 10% del catión introducido. El compuesto muestra cambios evidentes a nivel microestructural cuando es expuesto a estas dos temperaturas. Los estudios de microscopía electrónica (SEM) mostraron una microestructura en forma de “guisantes” cuando la temperatura de sinterización fue de 1450°C mostrando una disminución en el tamaño de grano del material y además mostrando signos de pequeñas fusiones entre granos. Mientras que a 1600°C se encontraron crecimientos equiaxiales de granos, con ausencia de la forma de guisante anteriormente mencionada y una disminución considerable de la porosidad en comparación a las porosidades obtenidas por las muestras sinterizadas a 1450°C.

El presente trabajo de tesis ha sido organizado de la siguiente manera. En el primer capítulo se comienza por definir y distinguir al grupo de materiales cerámicos con respecto a otros materiales, así como sus características químicas y físicas. Así como también el gran abanico de aplicaciones tecnológicas de este grupo de materiales. En el segundo capítulo se abordan algunos de los métodos mayormente empleados para la síntesis de los compuestos cerámicos, además de mencionar las facilidades y las desventajas que tiene el emplear cada uno de los procedimientos de síntesis. El tercer apartado de este trabajo contiene la descripción de la estructura cristalina característica de los materiales cerámicos, y del compuesto  $YCrO_3$  en particular, la

---

estructura perovskita, en este capítulo se abordan las propiedades fundamentales de esta red cristalina así como las aplicaciones de esta en la actualidad. En el cuarto capítulo se describe la metodología empleada para sintetizar y caracterizar los materiales bajo estudio, así como los instrumentos de medición utilizados, para encontrar los parámetros cristalinos y las características morfológicas. En el quinto capítulo se realizó una explicación detallada de los resultados obtenidos en los cuales las características estructurales de la celda cristalina del compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , así como los detalles de la morfología y las condiciones óptimas de síntesis. En el sexto capítulo se abordan las conclusiones preliminares del estudio de la caracterización y morfología, así como del resultado de la síntesis por el método de combustión del cerámico. Y por último, se muestran los trabajos a futuro, que combinados con los resultados y conclusiones aquí presentados, servirán para la realización de muestras para el estudio dieléctrico que constituirá la segunda parte de este proyecto.

# Capítulo 1

## Materiales cerámicos

### 1.1 ¿Quiénes son estos materiales?

Los elementos químicos son los principales constituyentes de los materiales. Ellos están agrupados y ordenados en la tabla periódica y tienen su origen en la naturaleza. Los recursos naturales, también llamada materia prima son los elementos a partir de los cuales obtenemos los materiales para la actividad técnica. La materia prima es de origen vegetal, animal y mineral. En este contexto de los materiales tecnológicos provienen de los minerales y ellos se encuentran en la corteza terrestre. De tal manera que a partir de la transformación de la materia prima, la humanidad ha obtenido productos útiles que en un principio eran para satisfacer sus necesidades básicas, en la actualidad estos son materiales con base tecnológica. Al día de hoy, este tipo de materiales los podemos agrupar en tres grandes grupos: materiales metálicos, materiales no-metálicos y materiales compuestos. Los materiales no-metálicos abordan dos grandes sub-grupos: los materiales cerámicos y los materiales poliméricos. De manera general podemos decir que estos materiales no presentan características físicas como la presentan los materiales metálicos, es decir no presentan lustre metálico, son opacos y malos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, estas características definen parcialmente a estos materiales ya que se han desarrollado materiales no-metálicos que poseen propiedades que eran exclusivas de los metales. Por ejemplo, las cerámicas superconductoras de alta temperatura.

El término cerámico es una palabra derivada del griego Keramos, que significa ‘cosa quemada’, además, con el descubrimiento de estos materiales la humanidad marcó un punto importante en el desarrollo tanto de las civilizaciones antiguas como en las modernas. En la vida cotidiana, el título de cerámico, se lo atribuimos a objetos como platos de cocina, vidrios, porcelana y todos aquellos elementos que han sido creados por medio del método tradicional para hacer alfarería, el cual consiste en el arte de fabricar vasijas u objetos similares de arcilla, o un material similar, por medio de calor a temperaturas mayores de los 500 grados centígrados. Este método, llamado tradicional, da pauta al desarrollo de los primeros materiales cerámicos, cuyo aprendizaje se dio de manera empírica miles de años atrás, cuando nuestros ancestros decidieron juntar

---

barro, agua y composta de los animales que utilizaban, vacas o caballos, secando esto al sol y quemarlos, para crear las primeras vasijas que sirvieron para almacenar los frutos de la agricultura que comenzaba a crecer en ese tiempo. Con el paso de los siglos esta práctica se incrementó, la tradición de la alfarería se desarrolló, pasando de una generación a otra. Con el desarrollo de la química y la física aplicada a la ciencia de los materiales el refinamiento de los cerámicos creció, la pureza de los materiales precursores fue mejorando, así como la complejidad de los métodos de síntesis. Esto repercutió de manera directa al presente, donde los procesos industrializados y la búsqueda de materiales cada vez más puros es necesaria para lograr hacer avances tecnológicos cada vez mejores. Aunque el querer catalogar el término de cerámico como algo asociado al arte y creación de objetos a base de la alfarería es algo tentador, esta es una idea equivocada. Un material cerámico, entrando en el dominio de la ciencia de materiales, lo podemos definir de la siguiente manera. Es aquel material de naturaleza inorgánica y el cual es ‘no-metálico’. Esto quiere decir que son materiales que no se comportan como metales. Sin embargo una definición más concreta define a estos materiales como compuestos formados por aniones y cationes (óxidos generalmente) con una fuerza de unión entre estos iones de naturaleza covalente, iónica o una combinación de ambas, y que desde el punto de vista estructural cristalizan en cualquiera de los 7 sistemas cristalinos básicos. Completando esta definición, es necesario agregar lo siguiente. No es posible definir a estos materiales en base a propiedades específicas, digamos por ejemplo, su fragilidad o su poca conducción térmica. ¿Por qué es esto? Supongamos por un momento que la escasez de conducción térmica es una condición que los cerámicos deben de cumplir de manera obligatoria para estar definido como tal. Esto nos llevaría a una contradicción de manera inmediata si analizamos el caso del diamante y los superconductores de alta temperatura crítica. El primero presenta la mejor conductividad térmica sobre cualquier otro material conocido en la tierra y el segundo presenta características conductoras (metálicas) y ambos son considerados como materiales cerámicos. De esta manera, especificar a un material cerámico en base a propiedades muy específicas no es la definición más exacta.

## 1.2 Tipos de materiales cerámicos

Una vez definidos estos materiales, es importante hacer notar que a los cerámicos se les puede clasificar en dos grandes grupos de acuerdo a distintos factores, como sus métodos de procesamiento, calidad de las materias primas con las que fueron elaborados, control de calidad en cada una de sus etapas de procesamiento, por mencionar algunas características. Antes de hablar de estas características físicas y químicas, con las cuales estos materiales son representados, es necesario hacer notar que regularmente los compuestos de esta clase son divididos en dos categorías como se definen a continuación.

---

### 1.2.1 Cerámicos tradicionales

Son los materiales de mayor antigüedad. Podríamos considerar a los cerámicos tradicionales, no sólo buscando una complejidad en su aplicación, pues esta categoría abarca a los materiales a base de arcilla que fabricaron las primeras generaciones humanas para almacenar los frutos de sus cosechas. Estos materiales son fabricados a base de precursores obtenidos de yacimientos naturales, en los que un estricto control de la pureza del material no es requerido. Podemos entonces definir a los cerámicos tradicionales como aquellos utilizados en la industria en los que los materiales de mayor uso con aquellos a base de, silicatos, los cementos y vidrios, por mencionar algunos a manera de ejemplo. Cerámicos tradicionales que componen esta categoría son, las vasijas de arcilla, la porcelana, ladrillos, los vidrios, tejas para casas, etc.

### 1.2.2 Cerámicos avanzados

Esta rama la componen materiales cerámicos complejos. Es decir la composición química de estos materiales está compuesta por cationes y aniones en su fórmula química, como lo son el piezoeléctrico  $BaTiO_3$ , los superconductores de alta temperatura  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , etc. Además de esto, las cerámicas avanzadas deben de tener un estricto control de calidad en su producción o síntesis. Es decir, se parte de materiales precursores de alta pureza, métodos de síntesis muy sistematizados y un estricto control de la microestructura y las fases cristalinas presentes durante el tratamiento térmico de sinterización. Lograr estas características en los materiales nos permitirá tener una mejor respuesta física del material cerámico. En la actualidad muchos dispositivos modernos utilizan cerámicas avanzadas y se catalogan por sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.

## 1.3 Fuerzas de enlace en los materiales cerámicos

Uno de los elementos fundamentales que caracterizan a los materiales cerámicos, de los cuales hemos mencionado poco, son las fuerzas de enlace que mantienen unidos a estos y que promueven la estabilidad del compuesto. Las fuerzas de enlace que mantienen unidos a estos compuestos son, los enlaces iónicos y los covalentes pudiendo existir una combinación de ambos en estos materiales y los cuales se encuentran definidos como:

- **Enlace covalente.** Muchos compuestos en la naturaleza tienen este tipo de enlace presente. Los materiales con este tipo de enlace comparten electrones entre dos o más átomos, figura 1.1 a). Por ejemplo si un átomo de silicio, con valencia +4, fué combinado con otros 4 átomos de este mismo elemento, los puntos de unión de los 8 electrones que obtendría en la capa energética del silicio serían los puntos donde se forma en enlace covalente. El enlace covalente es muy estable, lo que se traduce en que la mayoría de materiales que presentan este tipo de enlaces suelen presentar poca ductilidad y pobres conductividades térmicas y eléctricas. Esto explica la razón de que los ladrillos, principalmente formados de silicatos, sean buenos aislantes. Ya que estos materiales están formados principalmente por enlaces covalentes, y para que exista conducción de electrones, estos materiales

tienen que ser sujeto a altas temperaturas o voltajes, para así romper el enlace covalente y con ello generar conducción.

- **Enlace iónico.** Este enlace es aquel en que las fuerzas del tipo electrostáticas están envueltas. Cuando un material tiene presentes dos o más átomos distintos uno de los átomos puede ceder cargas desde su capa de valencia y de esta manera llenar la capa de valencia del otro átomo, figura 1.1 b). El elemento que cede las cargas de su capa de valencia, quedando solamente con cargas positivas, al otro átomo se denomina catión, mientras que el átomo que recibe los electrones, quedando con carga neta negativa, es llamado anión. Un ejemplo usual es de la sal de cocina, en este los iones de sodio y cloro son atraídos, entonces el sodio al ser un elemento con un electrón libre en su última capa energética puede compartir esta carga con un átomo de cloro, convirtiéndose así en un catión, mientras que el cloro se convierte en el anión del enlace entre ambos. Los materiales con estos enlaces tienen una mala conductividad.

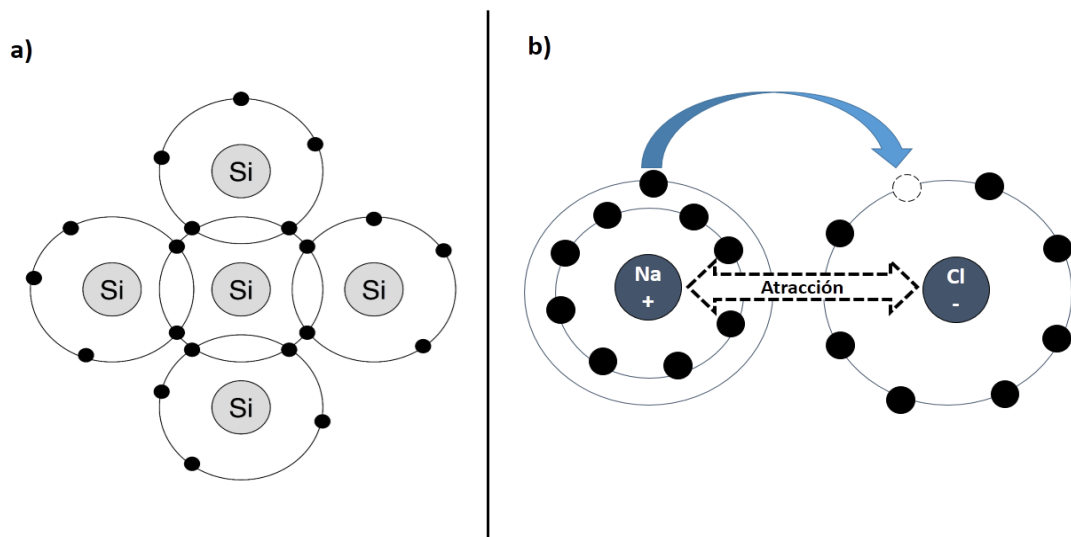


Figura 1.1: a) Enlace del tipo covalente, b) enlace del tipo iónico.

## 1.4 Propiedades de los materiales cerámicos

Podemos definir las propiedades de un material, de manera general, como el conjunto de características que llevan al material a comportarse en determinada manera debido a estímulos externos. Estos estímulos pueden ser mecánicos, eléctricos, térmicos, ópticos, acústicos, catalíticos, magnéticos, etc. Hablando de los materiales cerámicos, podemos decir que éstos presentan una gran versatilidad en cuanto a propiedades físicas se refiere. En la mayoría de estos materiales el origen de sus propiedades está relacionado con los enlaces químicos y la estructura cristalina. Es posible definir algunas de las propiedades específicas más importantes asociadas a estos materiales.

- 
1. Fragilidad. Es una propiedad mecánica que está directamente relacionada con la naturaleza química de los enlaces que mantienen unidos a los cationes y aniones que conforman al material cerámico. Hemos definido en el apartado anterior que las fuerzas primarias que existen en la estructura a nivel atómico son de naturaleza iónica, covalente o una combinación de ambas. La naturaleza de estos enlaces y la estructura cristalina son los principales factores que ocasionan el frágil comportamiento de los materiales cerámicos, por ejemplo, el vidrio. Dicho cerámico, principalmente está compuesto de  $Si^{+4}$  y  $O_{-2}$ , los cuales se encuentran unidos en su mayoría por enlaces covalentes. Estos enlaces covalentes producen un material duro y al mismo tiempo frágil, a temperatura ambiente [15]. Desde el punto de vista de la ingeniería, cuando el material es expuesto a una carga, el cerámico se rompe al sobrepasar el límite elástico, siendo este límite muy superior al de los metales.
  2. Fuerza compresiva. Esta es una propiedad mecánica y en general la fuerza compresiva mide el esfuerzo máximo por unidad de área que soporta el cerámico antes de que el material se rompa bajo el efecto de una fuerza de compresión. Los cerámicos tienen usualmente una alta fuerza compresiva. Por ejemplo, la fuerza compresiva de una cerámica soporta una presión del orden de miles de MPa, en comparación de un metal; el cual se encuentra alrededor de cientos MPa, este hecho implica que, "El peso de un camión de bomberos podría ser soportado por cuatro tazas de cerámica"[16].
  3. Conductividad eléctrica. Esta es una propiedad eléctrica, de manera general los cerámicos son considerados malos conductores eléctricos. La poca existencia de electrones libres que existen en los cerámicos, es producto del tipo de enlace que predomina en este tipo de materiales. Debido a que los cationes y aniones al compartir electrones quedan fuertemente localizados ocasionando la separación de bandas mediante la formación de una brecha energética. De esta manera los electrones, llamados de valencia están atados fuertemente en el material y por ello requieren de una alta cantidad de energía para poder pasar a la banda de conducción.
  4. Conductividad térmica. Esta propiedad térmica puede ser definida como la capacidad que tiene un material de transportar el calor de un punto a otro. En general, los materiales cerámicos son malos conductores del calor. Esta propiedad se origina debido a la del punto anterior, la localización de electrones en la banda de valencia y la existencia de una brecha hace que los materiales sean malos conductores de calor. Entre más grande sea esta brecha menos conductor suele ser el material cerámico. De esta manera se puede inferir que, menos electrones libres implica que menor será la conductividad térmica.
  5. Resistente a la Corrosión (Insensibilidad química). La mayoría de los materiales que caen dentro de la categoría de cerámicos son resistentes a algún medio. Por resistentes nos referimos a estables, es decir, no hay degradación química a ambientes corrosivos e incluso la estabilidad química es fuerte en ambientes térmicos.

---

Estas son algunas de las propiedades físicas más importantes de los materiales cerámicos. Sin embargo vale la pena mencionar que debido a muchas otras interesantes propiedades que existen en estos materiales, ellos están presentes en la industria de los semiconductores, materiales magnéticos, ópticos (transparentes), acústicos, etc.

## 1.5 Aplicaciones de materiales cerámicos

Las aplicaciones de estos materiales están prácticamente en muchas herramientas y dispositivos que usamos en la vida cotidiana, además de estar presentes en la industria. Por ejemplo, en la industria automotriz los cerámicos son utilizados en motores como componentes para fabricar inyectores, debido a la capacidad de los cerámicos de resistir altas temperaturas. En la electrónica sus aplicaciones son variadas, un ejemplo de esto es el  $SiO_2$  que encuentra su aplicación en memorias de acceso dinámico (DRAM) como un capacitor que realiza de manera más eficiente y segura el almacenamiento temporal de información a diferencia de otros tipos de memoria más convencionales. En el sector salud los materiales cerámicos como el fosfato de calcio encuentran aplicación sirviendo como sustituto a huesos o como recubrimiento de prótesis para personas que lo necesitan. Para dar una idea general de la variedad de sector en los que las cerámicas afectan de manera directa el desarrollo de la tecnología utilizada hoy en día se generó la siguiente tabla dividida en ciertas categorías que van desde las aplicaciones electrónicas hasta las térmicas.

Tabla 1.1: Aplicaciones de algunos materiales cerámicos.

Tipo de aplicación	Compuesto	Aplicación
Electrónica	$YBaCuO_7$	Dispositivos de interferencia cuántica.
Electrónica	$In_2OSn$	Electrodo transparente.
Refractarios	$SiO_3, Cr_2O_3$	Ladrillos para horno.
Magnética	$BaFe_{12}O_{19}$	Magnetos permanentes en altavoces permanentes.
Mecánica	C (diamante)	Herramientas de corte.
Óptica	$YAlO_3$	Láseres.
Térmica	$Al_2O_3$	Paquetes para circuitos integrados.
Dieléctrica	$SiO_2, SrTiO_3$	Capacitores y compuertas lógicas.

## Capítulo 2

# Procesos de obtención de materiales cerámicos

Los procesos de obtención de los materiales cerámicos han evolucionado notablemente en las últimas décadas. La posibilidad de contar con precursores con un mayor grado de pureza y un control más sistematizado de la microestructura permite obtener materiales aplicables a nuevas tecnologías y con un mejor rendimiento. En el laboratorio existen muchos métodos para sintetizar y procesar materiales cerámicos. Todos parten de polvos finos, los cuales son moldeados y tratados térmicamente con la finalidad de lograr la densificación y la forma del material deseado. Una de las grandes desventajas de estos materiales está relacionada con las propiedades mecánicas. La carencia de propiedades dúctiles y maleables hace que estos materiales sean difíciles de incorporar a dispositivos con formas caprichosas. En la actualidad existen diversos métodos por los cuales un material cerámico puede ser obtenido (sintetizado). En este capítulo se hace una revisión de algunos de los métodos más empleados, indagaremos en qué consisten y veremos las ventajas que conlleva el utilizar dichos procedimientos así como las desventajas de estos mismos.

### 2.1 Reacción al estado sólido (Método cerámico)

Este método se puede considerar como el más antiguo, puesto que es una técnica que se lleva utilizando desde hace mucho tiempo, aún es empleada tanto a nivel industrial como a nivel académico por la versatilidad que tiene a la hora de emplearse. Este consiste en tomar dos precursores, generalmente óxidos en forma de polvo, llevándolos a temperaturas altas en donde se efectúa el transporte de masa (reacción) por difusión de las especies químicas pero no tanto como para sobrepasar el punto de fusión de los reactivos. Al hacer esto, los materiales, generalmente óxidos, reaccionan entre sí para formar los enlaces necesarios con los que se genera un cerámico. Es un procedimiento de gran utilidad pues una gran variedad de materiales, no necesariamente cerámicos, se han generado con este procedimiento, un ejemplo perfecto de los materiales que se pueden obtener es el de los superconductores puesto que, “los primeros superconductores cerámicos de alta temperatura se obtuvieron por el método cerámico”. [17]

---

Explicuemos el método de una manera un poco más específica, antes de entrar en las ventajas y las desventajas de este, basta con solamente saber qué materiales van a ser necesarios para actuar como precursores, vertirlos en un recipiente y calentarlos para que obtengamos un nuevo material cerámico. Se realizan cálculos estequiométricos en unidades de g/mol. Es algo completamente necesario para llevar a cabo el procedimiento, es obligatorio no sólo para la reacción a estado sólido, sino para el resto de métodos de síntesis que se explicarán en las secciones siguientes. Después de conocer esto, es necesario moler los precursores en un mortero o en un molino especializado, generalmente molino de bolas o barras, figura 2.1 a) y b). Este procedimiento es de vital importancia, pues al homogeneizar los reactivos estos obtienen un tamaño de grano a nivel microscópico similar, lo que propicia la formación de los enlaces, ya sean iónicos o covalentes, como se vio en el capítulo anterior los cerámicos muestran estos enlaces por separado o mezclados. Después de esto, los precursores molidos se vierten en un crisol, normalmente hecho de alta-alumina, y son colocados en un horno a una temperatura generalmente por debajo del punto de fusión de los precursores. [17]

Este método a pesar de ser tan sencillo como se lee cuenta con desventajas. Por ejemplo, no necesariamente una fase cristalina pura será generada después de un primer tratamiento térmico aplicado, por lo que normalmente son requeridas una serie de continuas repeticiones de molienda y tratamientos térmicos para conseguir el producto con una fase libre de fases no deseadas. Además de esto, se mencionó que se requieren normalmente de altas temperaturas para conseguir una reacción exitosa, esto es considerado una desventaja pues el empleo de grandes cantidades de energía es necesario para conseguir las temperaturas deseadas.

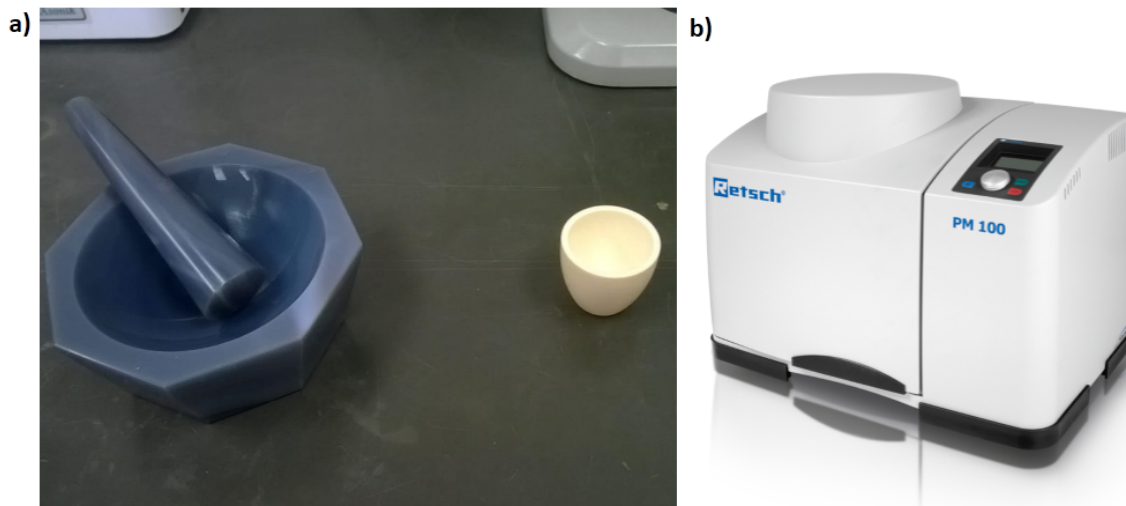


Figura 2.1: a) Mortero de ágata y crisol de alumina empleados en el método de reacción al estado sólido, b) molino de bolas utilizado para homogeneizar los precursores para reacciones por el método cerámico.

## 2.2 Método de Sol-Gel

La síntesis por Sol-Gel consiste en la generación de un gel por medio de una suspensión coloidal a la que llamaremos el sol. Una suspensión coloidal consiste en partículas, ya sean sólidas o líquidas, suspendidas en una segunda fase, líquida, sólida o gaseosa. El tamaño de los coloides puede ser de 1 hasta 100 nm. El sol es normalmente preparado en un líquido solvente, por ejemplo agua, con una mezcla estequiométrica de los precursores, los cuales regularmente son metales alcóxidos. El gel entra en juego cuando el sol pasa por una etapa a la que se le denomina de maduración. Durante esta sección del proceso, la suspensión coloidal es calentada hasta precipitar en una fase tipo gel (policondensación), a esta fase se le denomina *Xerogel*. Otra forma de obtener el gel es cuando la fase líquida del sol es removida y sustituida por una fase gaseosa que logra "encapsular" la red sólida del sol, esto puede ser apreciado en la figura 2.2. Es por esto que el nombre de este método de síntesis es Sol-Gel. Este gel es un material bifásico en el cual los materiales precursores encapsulan al solvente utilizado.

Entrando más en detalle en la producción del gel, vía la suspensión coloidal, es importante mencionar que este se puede obtener por dos caminos de condensación distintos, en los cuales los óxidos metálicos forman el compuesto polimérico, estas rutas son la olación o la oxolación. En el primero de estos, un puente hidroxil del tipo “-OH-” es formado entre dos centros metálicos. La condensación por oxolación es similar a la olación a diferencia de que en este caso un puente llamado *oxo* “-O-” es formado entre los dos centros de metálicos. Al terminar la etapa de policondensación y al haber obtenido el gel, es entonces cuando se aplica un tratamiento térmico para obtener el producto deseado, en este caso un material cerámico.

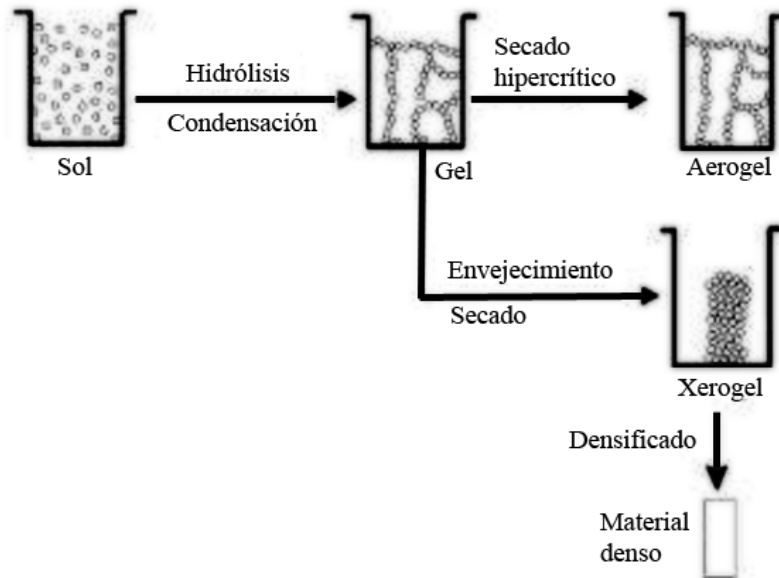


Figura 2.2: Diagrama del método de síntesis por sol-gel.

## 2.3 Método de combustión

Este método es conocido por su versatilidad, en los últimos años ha ganado fama debido a la facilidad que tiene de producir con éxito fases cristalinas puras de cerámicos con poco esfuerzo. La preparación de los cerámicos consiste en la mezcla de nitratos metales en una solución acuosa junto con un combustible, generalmente se utiliza glicina, urea, metoxietanol, etc, los cuales funcionan como carburantes. Estos reactivos son entonces disueltos por medio de agitación durante un determinado tiempo. Después de esto se evapora el líquido donde están los precursores y el carburante hasta conseguir una ignición del combustible, lo que genera una reacción altamente exotérmica y genera una onda de calor llamada onda de síntesis, temperaturas de hasta  $2700^{\circ}\text{C}$  son alcanzadas durante un extremadamente corto período de tiempo. El alcanzar este rango de temperaturas promueve la creación de los enlaces entre los cationes y aniones y puede llegar a generar de manera inmediata el producto cerámico deseado. En algunos casos un tratamiento térmico subsecuente es necesario para conseguir la fase cristalina deseada, figura 2.3.

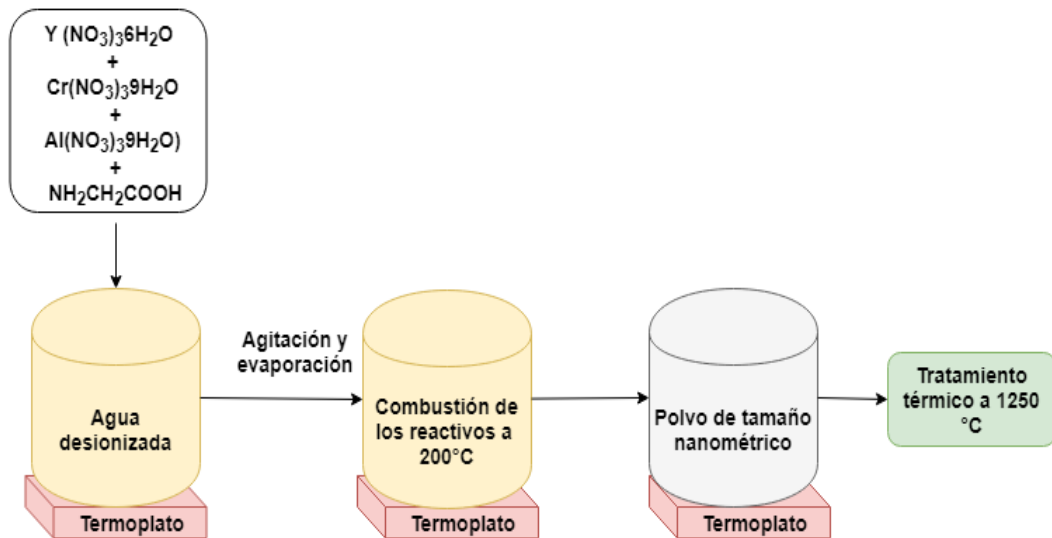


Figura 2.3: Diagrama del método de síntesis por combustión.

Dentro de las grandes ventajas de este método es la fácil obtención de una fase cristalina así como el poco costo que conlleva obtenerla, pues la ignición, a pesar de alcanzar temperaturas altas, se puede lograr con ayuda del carburante y en condiciones de baja temperatura. Por otro lado, las desventajas vienen dentro del gran desconocimiento de los procesos físicos que ocurren, el comportamiento de las variables termodinámicas para ser precisos, tales como el gasto de energía (entalpía), temperatura de la flama adiabática, esto es la temperatura máxima que se pueden alcanzar con los reactantes, y el número total de moles de gases generados con relación a las características del polvo. A pesar de no conocer este tipo de variables, es posible obtener polvos altamente homogéneos y puros, es por esto que el método de combustión es cada vez más empleado en industrias de todo el mundo e inclusive por investigadores, un dato de 2008 reveló

---

que en alrededor de 65 países el método de combustión es empleado [18]. Lo cual indica que este método es frecuentemente utilizado como vía para sintetizar compuestos que son sujeto de reciente investigación.

# Capítulo 3

## Estructura cristalina tipo perovskita

### 3.1 Generalidades y propiedades cristalinas

En la ciencia de materiales, existe una estructura cristalina que está por encima de todas las demás, pues a lo largo de la historia ésta ha probado ser lo suficientemente versátil como para generar la gran mayoría de compuestos cerámicos que existen hoy en día, esta es, la estructura tipo perovskita. Además, es bueno mencionar que desde su descubrimiento cambió la manera en la que la ciencia de materiales era impartida a los estudiantes, pues en el siglo pasado, la gran mayoría de los profesores que se encargaban de compartir sus conocimientos en el área de los materiales se guiaban por una verdad, que se podría decir era una verdad a medias. Ellos creían que la estructura era un factor necesario y determinante para predecir las propiedades de un material, hecho que es enteramente contradictorio al analizar el caso de las perovskitas. Antes de abordar esto, hablemos un poco del cómo esta estructura cristalina se ha desarrollado a través de los años y ha ganado un lugar en la enseñanza de la física y química de los materiales.

Para comenzar, el nombre de perovskita le es concedido a dos cosas. Al mineral  $CaTiO_3$ , y a una familia estructural de materiales. Estos últimos tuvieron un gran auge, durante el período que va del año 1924 al año 1926. El mineral  $CaTiO_3$  es un mineral escaso en la corteza terrestre y cristaliza en forma ortorrómbica (pseudocúbica). Fue descubierta en los montes Urales en Rusia (G. Rose, 1839) y es denominada perovskitas en honor al mineralogista L. A. Perovsky. También se le da el nombre a un grupo de cristales que toman la misma estructura cristalina, es decir tienen la disposición atómica del  $CaTiO_3$ . Así, podemos decir que las perovskitas son cerámicas, que por lo general forman estructuras cúbicas, en donde los cationes comparten las esquinas y el centro del cubo y el anión, en este caso el oxígeno, las caras del cubo.

Cuando este tipo de estructuras se encuentran en su forma ideal (cúbica) son descritas por la expresión generalizada  $ABX_3$ , la cual describe los tres elementos químicos en una proporción 1:1:3, la figura 3.1 esquematiza esta estructura ideal, los átomos  $A$  y  $B$  son los elementos catiónicos (cationes metálicos), mencionados anteriormente y los átomos  $X$  son aniones no metálicos, generalmente oxígeno. Existen dos maneras de visualizar la estructura perovskita. En la primera forma, los tres átomos son dis-

tribuidos de manera que, el átomo  $A$ , el cual contiene un mayor radio iónico que los otros dos elementos, ocupa el centro de la estructura,  $B$  es colocado en las esquinas y el anión  $X$  es posicionado en las caras del cubo. La otra variante de esta estructura, y la cual tomaremos como nuestro caso ideal, esquematizada en la figura 3.1, es en la que el catión  $A$  ocupa las esquinas de la celda unitaria, mientras que  $B$  ocupa una posición estable en el centro del cubo rodeado por seis aniones  $X$ , definiendo un octaedro entre los aniones con el átomo en la posición  $B$ . Entonces, el catión  $A$ , el cual antes formaba el centro del cubo, es ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, en cada uno de los cuales el átomo  $B$  ocupa el centro de la estructura ideal.

La disposición de los cationes en el sitio  $B$  puede provocar cambios en la carga de los elementos que conforman la perovskita. Si los átomos  $B$  pueden permanecer en el centro de los octaedros en la mayoría de los casos, pero un ligero desplazamiento de estos puede producir lo que se conoce como cristales polarizados, debido a que ocurre un desplazamiento de carga, lo que provoca que la celda unitaria del cristal se cargue con una polaridad en un extremo, digamos positivamente, y con una polaridad opuesta en el otro extremo, negativamente. Además, hablando un poco más del lado estructural, pueden llegar a existir perovskitas con sitios vacantes; lugares en donde normalmente se deberían de encontrar los átomos, o en los que existe una deficiencia de oxígeno, los cationes  $B$  no son rodeados por seis oxígenos como debería de ser y por ello estos se ordenan en forma de capas que tienen la configuración antes descrita. Dichas capas de octaedros incompletos se mezclan con aquellas que tienen octaedros normales.

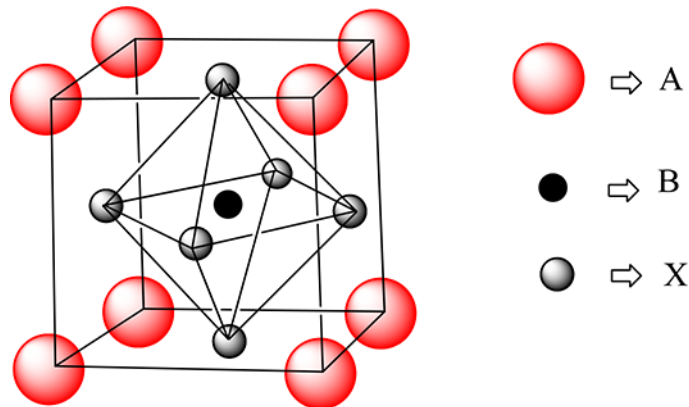


Figura 3.1: Estructura ideal tipo perovskita con el catión  $B$  posicionado en el centro de la estructura.

Las posiciones de la estructura ideal no pueden ser ocupadas por cualquier tipo de elemento químico, en la posición  $A$  solamente elementos como bario, potasio, estroncio, o de manera general elementos que pertenecen al grupo de los metales alcalinos pueden modificar una estructura perovskita en esta posición. Los elementos estables pertenecientes a los metales de transición, tales como hierro, manganeso, aluminio, etc. Pueden ocupar la posición  $B$  del cristal. Y por último, las posiciones de los aniones, la posición  $X$ , puede ser ocupada por la familia de los halógenos, cloro, bromo, yodo, pero de manera general, ésta es ocupada por oxígeno.

---

## 3.2 Perovskitas complejas

La estructura perovskita es susceptible a variaciones en los cationes  $A$  y  $B$ , dichas variaciones se pueden escribir como  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ . Estas variaciones proponen entonces cambios en las posiciones donde los cationes son encontrados y pueden propiciar la generación de compuestos complejos, debido a la forma que tiene esta estructura cristalina se hace propicio el acomodo de elementos con diferente estado de oxidación de manera que la suma de las concentraciones de los cationes siempre sea igual a la unidad, en notación esto es expresado como  $A(B'_xB''_y)O_3$  con  $x + y = 1$ . Sistemas donde el intercambio de los números de oxidación entre los cationes es llevado a cabo son conocidos como perovskitas complejas, los cuales pueden ser divididos como sigue.

1. **Tipo**  $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$ . En esta forma los cationes  $B'$  y  $B''$  tienen un mayor estado que aquél con una valencia mayor.
2. **Tipo**  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ . Los cationes  $B$  tienen un mayor estado de valencia que el elemento con mayor valencia.
3. **Tipo**  $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ .  $B$  se encuentra en iguales cantidades.
4. **Tipo**  $A(B'_xB''_y)O_{3-\delta}$ . Existen cantidades deficientes de oxígeno.
5. **Tipo**  $A_nB_{1-n}O_3$ . Estas son consideradas perovskitas hexagonales.

## 3.3 Factor de tolerancia de Goldschmidt

Uno de los principales científicos en dar un papel central a las perovskitas, y fundador de la primera escuela de cristalografía del mundo fue V.M Goldschmidt [19]. Sus descubrimientos en la caracterización de las primeras perovskitas sintéticas tuvieron un gran impacto en su época y sin duda sentaron las bases para lo que hoy en día es la ciencia de materiales. Existe un concepto introducido por Goldschmidt, que hasta el día de hoy lleva su nombre, por la implicación que tiene sobre los tres principios de la ciencia de materiales, el cual se llama *factor de tolerancia de Goldschmidt*. Hablando un poco de la estructura de una perovskita observemos la fórmula general  $ABX_3$ . Aquí  $A$  y  $B$  son cationes de gran y mediano tamaño respectivamente y  $X$  representa un anión, oxígeno generalmente como ya mencionamos. Pero realmente, ¿cómo podemos determinar la estabilidad de un grupo determinado de cationes y aniones? Es aquí donde entra en juego el factor de tolerancia,  $t$ . Este nos ayuda a determinar la estabilidad de una fase tipo perovskita, en la cual un determinado grupo de aniones y cationes ha sido seleccionado. Los cationes dentro de la estructura se encuentran conectados a los aniones de la estructura, tienen una coordinación bien definida. Dependiendo del radio iónico de los cationes  $A$  y  $B$  esta coordinación se verá afectada y provocará que existan desviaciones de la estructura ideal, la estructura cúbica. En otras palabras, la estructura sufrirá cambios si por ejemplo el catión  $A$  fuere más pequeño que el catión  $B$ . Para medir estos cambios estructurales, o tener una idea concreta de qué forma

estructural tiene la perovskita, Goldschmidt introdujo un factor de tolerancia [20], que está definido con la siguiente fórmula,

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (3.1)$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son los radios iónicos de los elementos que conforman a la estructura perovskita. Si el valor de  $t$  es cercano a la unidad, la fase perovskita ideal es formada, el compuesto tiene una forma cúbica, aunque cabe destacar que pueden llegar a formarse estructuras cúbicas dentro del intervalo  $[0.90, 1.10]$  tal es el caso del  $BaZrO_3$  [21]. Una tabla con los distintas distorsiones que pueden existir en las perovskitas es mostrada a continuación.

Tabla 3.1: Factores de tolerancia con su efecto y posible estructura deformada.

Valor de $t$	Efecto	Posible estructura
$> 1$	Los cationes $A$ son demasiado grandes para caber en los vértices de la estructura.	Perovskita tipo hexagonal.
$[0.91, 1]$	Condiciones ideales entre cationes y aniones	Estructura cúbica ideal.
$[0.71, 0.9]$	Los cationes $A$ son muy pequeños para caber en los vértices de la estructura.	Es posible obtener varias estructuras, las más comunes son, ortorrómbica y romboédricas.
$< 0.71$	Los cationes $A$ son del mismo tamaño que los cationes $B$	Estructuras de paquete cerrado como, $KNbO_3$ , entre otras.

Vemos entonces de la tabla 3.1 que la estructura cambia en simetría cuando el factor de tolerancia es distinto de 1. Cuando este es mayor a 1 los cationes  $A$  tienen un mayor tamaño y aquellos de la zona  $B$  tienen un espacio, lo cual permite un desplazamiento de estos cationes y ello puede llevar a perovskitas deformadas hexagonales. Por el contrario, cuando  $t$  es menor a la unidad los cationes  $B$  son mayor y los  $A$  son de menor tamaño, lo que genera una distorsión en estructuras del tipo ortorrómbicas o romboédricas.

---

### 3.4 Distorsiones cristalinas en perovskitas

Cuando los cationes de la perovskita tienen distintos tamaños estos generan distorsiones de lo que es la estructura cristalina ideal. Como se mencionó anteriormente, por ejemplo, cuando el catión  $A$  es pequeño en comparación a aquellos en el sitio  $B$ , genera un cambio en la posición de los octaedros, idealmente los octaedros deberían de tener una disposición como los de la figura 3.2 a). Pero cuando ocurre este cambio entre cationes, la estructura pierde simetría y hace que esta colapse alrededor de las posiciones  $A$ . Este tipo de cambios en la simetría de la estructura puede causar cambios en las propiedades físicas del cristal, por ejemplo, en propiedades ópticas, elásticas, eléctricas etc. Esto es conocido como distorsión estructural. Esta distorsión puede existir en fase, figura 3.2 b) o en antifase, figura 3.2 c), dependiendo de la energía con la que el sistema se encuentra y esto causa que los octaedros comienzan a inclinarse en direcciones de mayor estabilidad, en fase cuando los octaedros se alinean en la misma dirección y en antifase cuando estos se alinean en direcciones opuestas, figura 3.2.

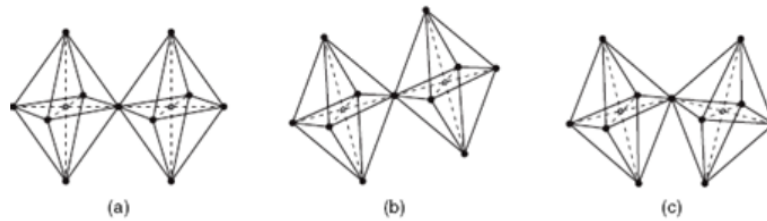


Figura 3.2: a) Octaedro ideal de la estructura perovskita, b) distorsión en fase en una estructura perovskita, c) distorsión antifase de una estructura perovskita.

### 3.5 Aplicaciones de las perovskitas

Las propiedades que las estructuras de este tipo pueden tener son diversas. Debido a que las distorsiones en las estructuras, además de los enlaces en estas, pueden hacer que las propiedades físicas manifestadas por estos cristales sean amplias. Estas pueden abarcar desde propiedades de tipo eléctrico y magnético, como la ferroelectricidad, el ferromagnetismo, y el comportamiento dieléctrico. Es por estas propiedades que las estructuras del tipo perovskita son propensas a aplicaciones tecnológicas novedosas. Por ejemplo, en las celdas de combustible las perovskitas, tales como el  $Y_{1-x}La_xCrO_3$  e  $YCr_{1-x}Zr_xO_3$  se aplican como porta ánodos o bien como ánodos en la solución electrolítica en dichas celdas. Pues en el caso la solución electrolítica, la meta del itrio con zirconio es conseguir aumentar la conductividad iónica a bajas temperaturas. Mientras que en el caso en el que estas estructuras son empleadas para mejorar los ánodos de una celda de combustible se busca hacer una inclusión de hidrocarburos como posibles combustibles.

Otro tipo de aplicaciones que las estructuras tipo perovskita han tenido es en la celdas solares. Donde valiéndose de sus propiedades ópticas y eléctricas estas estructuras

---

pueden ayudar a incrementar la eficiencia de dichos sistemas. Por ejemplo, es posible aplicar este tipo de estructuras como "cosechadores de luz" para obtener una mejor absorción de luz incidente y por lo que las perovskitas pueden ser utilizadas como buenos materiales fotovoltaicos. Además, debido a sus buenas propiedades eléctricas las perovskitas pueden ser usadas en las celdas solares como agentes que aportan huecos a la banda de conducción y con lo cual mejora las propiedades de transporte eléctrico en este tipo de dispositivos.

# Capítulo 4

## Metodología

En este apartado describiremos la metodología experimental para realizar la investigación estructural y morfológica de la solución sólida  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  con  $0 < x < 1.0$ , la cual constituye la primera parte del proyecto. Definir de manera estructurada un proceso de síntesis, así como la caracterización plena de los materiales bajo estudio, y en la ciencia de materiales en general, constituye una parte importante de la investigación, ya que indica las condiciones óptimas de síntesis y de sinterización con las cuales se planea trabajar en un futuro para estudiar las propiedades de transporte en el material de interés.

El procesamiento o síntesis de los materiales se realizó utilizando un método de síntesis por vía húmeda, es decir, los precursores son disueltos en una solución acuosa, para posteriormente efectuar la reducción de los materiales. El método empleado en esta investigación se denomina por combustión. Como hemos mencionado en apartados anteriores este método tiene ventajas sobre el método convencional (método cerámico) y si las condiciones termodinámicas son las propicias, es posible estabilizar la fase deseada encontrando el carburante apropiado. La segunda parte está relacionada con la caracterización de la estructura cristalina y los aspectos morfológicos de los materiales, la estabilidad térmica de sus fases cristalinas y su densificación cuando son compactadas en forma de “pastillas”, las cuales servirán como capacitores a los cuales les serán medidos sus propiedades dieléctricas. En este apartado se abordarán los principios básicos de las técnicas empleadas para la caracterización y la infraestructura relacionada. La finalidad es conseguir una completa caracterización del biferroico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ . Con ayuda de los espectros de difracción de rayos-x se obtendrán los parámetros de red, de la estructura reportada para este sistema. Para acceder a los aspectos morfológicos del material, como el tamaño de grano; se recurre a la microscopía de barrido como método de medición.

Es por ello que es necesario tener un control absoluto sobre aspectos de la preparación del compuesto, como grado de pureza de los reactivos empleados, se utilizan precursores con un alto grado de pureza, tiempo de agitación de los compuestos químicos utilizados, cantidad de combustible, en el caso del método de síntesis de combustión que fue el

---

método empleado para conseguir la fase pura deseada. A lo largo del siguiente capítulo abordaremos los métodos necesarios para sintetizar, medir y caracterizar el compuesto cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ .

## 4.1 Síntesis por el método de combustión

Se hicieron cálculos estequiométricos para producir la composición química  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , donde  $x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 0.90, 1.0$ . Este método, como se comentó en el capítulo 2, propone la rápida síntesis del material por medio de reactivos en forma de nitratos que disueltos y combinados con un agente explosivo (carburante), generarán una combustión la cual puede llegar a temperaturas por encima de los  $700^\circ\text{C}$  en una fracción de segundo. Esta es una reacción exotérmica donde se libera mucho calor y como resultado se obtienen cenizas de tamaño nanométrico, en muchos casos amorfas, las cuales cristalizan con un tratamiento térmico a alta temperatura ( $1200^\circ\text{C}$ ). Un diagrama que muestra la ruta seguida para la obtención de la completa solución sólida del  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  es mostrado en la figura 4.1.

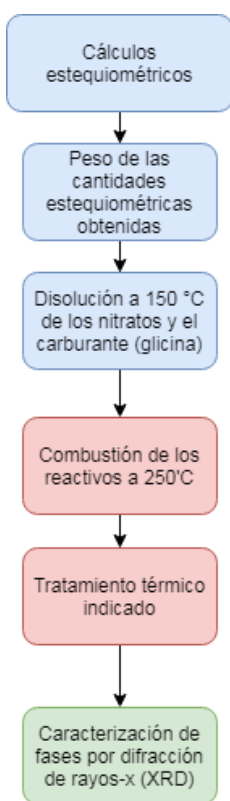


Figura 4.1: Diagrama de la ruta empleada para la síntesis del compuesto cerámico de interés.

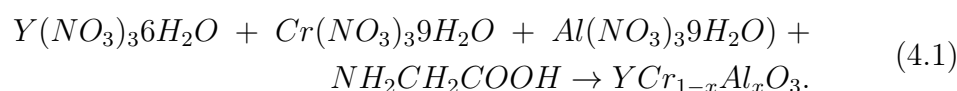
A continuación se abordará en detalle cada uno de los pasos mostrados en la figura 4.1. Con ello se pretende ilustrar de mejor manera cada uno de los pasos clave para lograr la

---

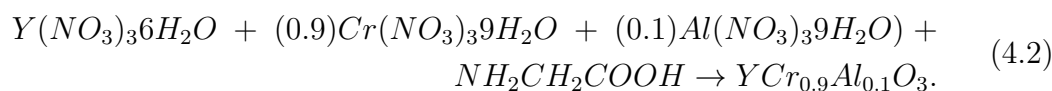
síntesis por combustión del cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ . Reactivos de alta puerza en forma de nitratos fueron previamente seleccionados como los precursores de la reacción. Se utilizaron:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  al 99.8%,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  al 99.0%,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  al 99.997% y  $NH_2CH_2COOH$  con un 99% de la marca Sigma Aldrich. El procedimiento que a continuación se describe es análogo para toda la solución sólida que se buscaba generar, por lo que se explicará el procedimiento para la concentración de  $x = 0.1$  y se tomará que los pasos son los mismos para todas las demás reacciones.

- **Reacción y balance de la ecuación química**

Para comenzar con la estequiometría, necesaria para conocer las cantidades molares de los reactivos que se emplearon se necesita balancear la siguiente reacción química.



Al observar detenidamente la reacción 4.1 se puede observar que un factor de  $1 - x$  y otro de  $x$  multiplicando al nitrato de cromo y al nitrato de aluminio respectivamente conseguirán un balanceo correcto de la ecuación química, para el caso que estamos abordando al momento  $x = 0.1$  por lo que la ecuación balanceada queda como.



- **Obtención de las cantidades estequiométricas**

Para la obtención de las cantidades estequiométricamente correctas mostradas en la reacción 4.1 es necesario conocer los pesos moleculares de los precursores. Esta información la obtenemos de la tabla periódica. Los pesos moleculares de los compuestos químicos utilizados se muestran en la tabla 4.1. Además de esto, el peso molecular del producto final, en este caso  $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$  es necesario conocerlo, esto se consiguió con los pesos moleculares de cada uno de los elementos que conforman el cerámico. La tabla 4.2, muestra los pesos obtenidos de la tabla periódica, así como la suma que representa el peso molecular del biferroico  $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ .

Una vez obtenidos estos datos se procedió a calcular las cantidades estequiométricas. Primeramente, por medio de una regla de tres se realizó una conversión a moles del peso molecular del cerámico  $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ , este valor sirve entonces como factor estequiométrico que nos permite conocer de manera precisa la cantidad necesaria con la cual se puede producir 2g de material. Traducido de manera sencilla el factor se obtiene como sigue,

---

$$factor\ molar = \frac{2g}{186.4501g/mol} = 0.01072673\ mol, \quad (4.3)$$

$$\rightarrow factor\ molar = 0.01072673\ mol.$$

Con esta nueva constante, que relaciona la cantidad en moles de los 2g que se buscan conseguir de material, es posible obtener de manera directa las cantidades necesarias para que los precursores generen por el método de combustión el cerámico  $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ . Multiplicando este factor por los pesos de cada uno de los precursores, se obtendrá inmediatamente la cantidad, medida en gramos, que es necesaria para obtener los 2g. Pero esto es un caso ideal, en el cual estaríamos trabajando con materiales con un grado de pureza del 100%. Para el caso presente, dependiendo de la pureza de los precursores realizamos una corrección del peso final de los reactantes mediante una simple regla de tres.

- **Proceso de agitación y reducción**

Una vez que los reactivos ya han sido pesados de manera correcta. existe cierta particularidad durante el proceso de formación de la fase del  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , ya que las cantidades estequiométricas de glicina no son suficientes para generar la llama de síntesis que se genera durante la combustión, por lo que se necesitó de un exceso en la cantidad de carburante para conseguir una explosión exitosa, en el caso que hemos estado trabajando  $x = 0.1$ , este exceso fue de alrededor del 250%, en todas las demás reacciones se manejó un exceso similar. Con esto en cuenta entonces, se colocan los reactivos en un vaso de precipitado de 250 ml junto con 50 ml de agua desionizada, después de esto, la mezcla de nitratos es colocada sobre un termoplato el cual es llevado a alrededor de 120°C y se agita a 120rpm con un agitador magnético, todo este procedimiento se realiza dentro de una campana de extracción puesto que existe una liberación constante de gases durante la reacción. Esto se mantuvo hasta que la solución acuosa se redujo por evaporación hasta la mitad de su cantidad original, 25ml. Llegado a este punto, la solución está lo suficientemente mezclada por lo que ya no es necesario seguir con este proceso y es entonces cuando se pasa a la etapa de combustión.

- **Combustión y calcinación**

En esta etapa la solución se sigue evaporando pero de manera más rápida, llevando la temperatura del termoplato hasta los 250°C. La solución comienza a secarse hasta tal grado de formar una masa de color verde oscuro la cual comienza a generar burbujas. En este punto la glicina evita que se libere energía por medio de estas burbujas y el material comienza a solidificarse hasta formar una masa viscosa. Después de un tiempo de aproximadamente una hora esta masa combustiona liberando gases al aire y generando una esponja de color verde, el presunto producto ha sido generado en forma de un polvo muy fino, parecido a un

talco. Este es cuidadosamente molido en un mortero de agata y es colocado dentro de un crisol de alumina, es entonces cuando el producto pasa por el tratamiento térmico mostrado en la figura 4.2, después de esto, es llevado a cabo el proceso de identificación del compuesto por medio de su patrón de difracción de rayos x. Este proceso será descrito en detalle en la siguiente sección de este capítulo, por lo que se omite su descripción a grandes rasgos en esta sección.

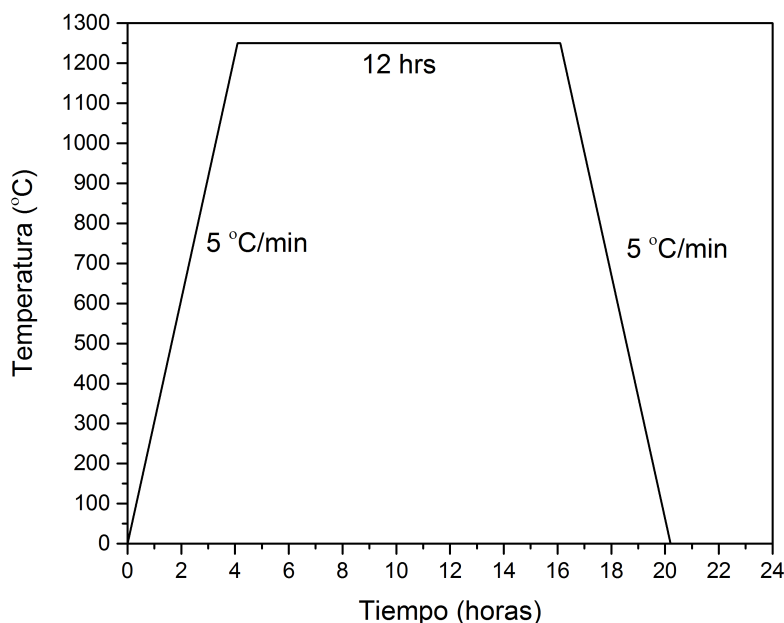


Figura 4.2: Tratamiento térmico empleado para el compuesto después de la combustión.

Tabla 4.1: Pesos moleculares de los precursores proporcionados por Sigma Aldrich.

Precursor	Peso (g/mol)
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.0068
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.15
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13
$NH_2CH_2COOH$	75.07

## 4.2 Caracterización estructural por método de difracción de rayos-x (DRX) y caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de caracterización morfológica y estructural impone un paso importante en el estudio de los materiales cerámicos. Cuando un nuevo material cerámico modificado

Tabla 4.2: Pesos moleculares de los elementos químicos obtenidos de la tabla periódica.

Elemento químico	Peso (g/mol)
$Y$	88.90585
$(0.9)Cr$	46.7965
$(0.1)Al$	2.6981
$O$	15.999
Total	186.4501

Tabla 4.3: Pesos en gramos de las cantidades necesarias para generar 2g de  $YCr_{0.9}Al_{0.1}O_3$ .

Precursor	Peso (g)
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	4.1166
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	3.90209
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	4.02403
$NH_2CH_2COOH$	0.80525

(dopado) es exitosamente sintetizado, es necesario conocer si existen cambios en la estructura cristalina y/o fases cristalinas no deseadas. Esto se logra por medio de la difracción de rayos-x (DRX), técnica con la que podremos conocer si el efecto de sustituir parcialmente en el sitio  $B$  de la estructura perovskita impone un cambio estructural y la aparición de segundas fases en el biferroíco original  $YCrO_3$ . Por este medio estudiaremos si existe una solución sólida, parcial o total de  $Al^{+3}$  en la matriz de  $YCrO_3$ . Con ello, además, se pretende observar los cambios directos en la estructura de la celda unitaria del cristal y con ello comprender de mejor manera cómo se ve afectado el cerámico original al introducir impurezas del catión  $Al^{+3}$ .

Por otro lado, otro aspecto relevante es el estudio de la microestructura por técnicas de microscopía. La que nos proporciona la topología y morfología del material bajo estudio también juega un rol importante, pues esta nos permite saber la porosidad del material en forma de bulto así como el tamaño de los granos del material. Esto se logra por medio de una técnica que ha causado gran impacto desde su invención, esta es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Llevar ambos tipos de estudio permite conocer las propiedades óptimas de sinterización del material, tanto como la forma en que el compuesto original se ve afectado en tamaño microscópico por el efecto del agente dopante, como lo es el aluminio en este caso.

#### 4.2.1 Caracterización por el método de difracción de rayos-x (DRX)

La caracterización de las fases cristalinas obtenidas por distintos métodos de síntesis a lo largo de la historia provocó el desarrollo de nuevas tecnologías para lograr obtener una mejor idea de cómo es que, a nivel estructural, los nuevos y complejos materiales se

---

encontraban formados. Obtener una idea de las características cristalinas fundamentales, como parámetros de la celda unitaria, volumen de la misma, así como geometría de la celda cristalina hizo, y actualmente aún hace deseable, el desarrollo e innovación de técnicas para conseguir una caracterización mejor de estos sistemas. En el siglo pasado, el descubrimiento de los rayos-x y la habilidad de poder ver más allá de lo que observamos a simple vista causó una gran revolución en diversas áreas de la ciencia y tecnología. Dispositivos científicos que comenzaron a hacer uso de las ondas electromagnéticas así como de conceptos físicos asociados a estas consiguieron mejorar de manera indudable la manera en la que podemos describir la estructura de un sistema a escala atómica. El método de difracción de rayos-x (DRX), muestra un antes y después en la investigación de las estructuras cristalinas, pues este nos ayuda desde lo más fundamental, como lo es catalogar la huella digital de un compuesto químico, complejo o simple, y también es un buen soporte para obtener características más complejas de una red cristalina, como el volumen de la celda unitaria. Entender entonces, aunque sea de manera básica, el funcionamiento de este método es de gran ayuda para poder caracterizar y entender de mejor manera las estructuras cristalinas que se forman por la reacción de precursores con la temperatura como es el caso de los materiales cerámicos complejos.

- **Ley de Bragg**

El punto de vista óptico juega un papel importante en el entendimiento de la DRX. Esto se vuelve evidente al tomar en cuenta que se está trabajando con luz. Una ley que trata este comportamiento y que fija directamente las bases de la DRX es la ley de Bragg. Esta fue propuesta por Sir William Bragg [22]. Él, analizando el trabajo propuesto por Laue durante el año de 1913, [23] propuso analizar un caso particular con el cual es posible obtener los ángulos en los que una dispersión coherente e incoherente de la luz ocurre, y por esta razón es la relación matemática utilizada para los análisis de difracción de rayos-x en polvo. Pues establece una relación directa entre el espaciamiento de los planos en un cristal (distancia interplanar), la longitud de onda del haz incidente y el ángulo al que ocurre la difracción, también conocido como ángulo de Bragg. Esta ley puede escribirse en la siguiente ecuación como,

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda. \quad (4.4)$$

La ecuación anterior impone de manera inmediata una condición. La condición en la que ocurre la difracción en una estructura cristalina en la que incide un haz de luz con una longitud de onda similar a la del tamaño de los átomos en la red cristalina, a esta imposición se le conoce como condición de Bragg. Esta condición dice entonces la manera en la que un material puede llegar a producir un patrón de difracción. Imaginemos que tenemos un material, y que podemos ver arreglos de los átomos distribuidos de manera uniforme a nivel atómico. Ahora lanzamos un haz de luz en dirección al material, con un ángulo  $\theta$  conocido. Como sabemos las ondas electromagnéticas, al colisionar con elementos cuyas dimensiones son similares a la longitud de onda del haz incidente, son dispersadas por el material con una frecuencia igual a la del haz de incidencia, en realidad existe un pequeño cambio en esta frecuencia pero este es demasiado pequeño para ser tomado en cuenta. Este rayo de luz será entonces dispersado por el átomo que

forma el material, ahora, esto puede ocurrir no solo para uno de los átomos sino para cada uno de los átomos individuales que forman el bulto de material que se analizará. La luz dispersada, por medio de dispersión de Rayleigh, puede llegar a formar interferencia constructiva y destructiva con las ondas electromagnéticas que están siendo dispersadas al mismo tiempo que esta por los cientos de millones de átomos que conforman el compuesto, en nuestro caso el cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ . Observando la figura 4.3, es posible ver esto de manera más clara. El punto Q y el punto P son lugares en los cuales un átomo se encuentran y reflejan los rayos-x incidentes en la muestra, ahora, la luz dispersada por los átomos, como acabamos de mencionar, generan un fenómeno de difracción y con ello un patrón. Como podemos ver, los ángulos a los cuales ocurre la dispersión electromagnética no son cualquier ángulo, de ahí el nombre de ángulo de Bragg, en la práctica la obtención de este ángulo, así como la intensidad de luz obtenida por un detector a este ángulo es lo que forma un patrón de difracción de rayos-x. Este patrón forma lo que se puede considerar una huella dactilar para los materiales, esto es debido a que, como los arreglos de los átomos que conforman un compuesto estable son únicos, un material no puede tener dos difractogramas distintos, un ejemplo de esto es el difractograma del compuesto  $YCrO_3$  que se mostrará más adelante, como veremos en el capítulo de resultados los difractogramas de cada una de las soluciones del compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  son distintos y muestran un claro ejemplo de que los patrones de difracción de un material son únicos.

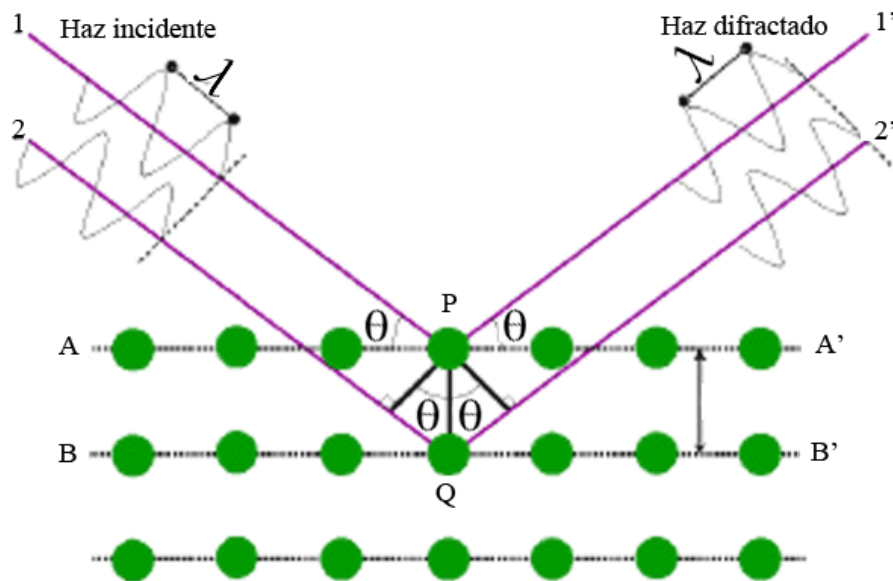


Figura 4.3: Esquema que muestra una interferencia constructiva de un haz de luz incidente sobre un cristal.

El conocer a qué ángulos, así como la longitud de onda de la luz incidente sobre la muestra, con la cual ocurre el fenómeno de difracción, abre puertas para comenzar con la caracterización de los compuestos de interés. Como mencionamos anteriormente el patrón de difracción no sólo nos ayuda a clasificar por medio de su difractograma al material, sino que también es posible obtener de este una serie de parámetros los cuales conforman la celda unitaria de un cristal, estos parámetros son conocidos como

parámetros de red. En el caso del biferroico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  los parámetros dictan las dimensiones de la celda unitaria la cual es una del tipo ortorrómbica, el factor de tolerancia de Goldschmidt está entre 0.71 y 0.9 por lo que nuestra estructura es una del tipo perovskita deformada. El conocer a qué tipo de estructura pertenece el material de interés ayuda en la caracterización, ya que es posible encontrar una ecuación que relaciona la distancia interplanar y los parámetros de la celda unitaria, en este caso la ecuación que describe la estructura ortorrómbica [24]. La ecuación 4.5 describe la relación entre la distancia interplanar, los parámetros de red y los planos cristalinos  $h$ ,  $k$  y  $l$ ,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.5)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red, las dimensiones de la celda unitaria. Conocer el valor de estas últimas constantes es posible por medio de la ecuación anterior y aquella que describe la ley de Bragg, la ecuación 4.4. Cuando una muestra es medida por un difractómetro de rayos-x, en nuestro caso se utilizó el difractómetro Philips X'pert MPD (XRD), veáse figura 4.4, es posible conocer las variables como el ángulo en el que ocurre un pico de intensidad, es decir, existe interferencia constructiva a nivel atómico, ver figura 4.3, cada pico de intensidad relativa identifica los planos cristalográficos. Con ello el valor de la distancia interplanar y los valores de  $h$ ,  $k$  y  $l$  pueden ser determinados y con ello el valor de los parámetros de red. Gracias a estas dimensiones es posible obtener el volumen de la celda unitaria,  $V_u$ , y con ello la densidad asociada al material, esto con la ecuación siguiente,

$$\rho_{teo} = \frac{PM}{V_u N_A}, \quad (4.6)$$

donde  $PM$  es el peso molecular del compuesto y  $N_A$  es la constante de Avogadro. El conocer este tipo de parámetros físicos ayuda a la caracterización, pues es posible generar pastillas del cerámico con un proceso de sinterización y con ello obtener una densidad aparente en bulto del material que se requiere estudiar y con ello observar si existe una relación directa entre las densidades en bulto y de la celda unitaria,

$$\rho_{aparente} = \frac{M_p}{V_p}, \quad (4.7)$$

siendo  $M_p$  la masa en gramos de la pastilla y  $V_p$  el volumen de esta. Esto además, nos permite conocer el porcentaje de porosidad del material, con la siguiente relación.

$$\%_{porosidad} = (1 - \rho_{aparente})100. \quad (4.8)$$

Donde  $\rho_{aparente}$  es la densidad aparente del material en forma de bulto, en este caso en forma de pastilla.

---

Para continuar con el proceso de caracterización es necesario que el material, además de ser identificado correctamente por medio de DRX, es importante que este pase por un proceso de sinterización. Este procedimiento ayuda al endurecimiento del material, hace evidente su forma cerámica, como discutimos un poco en el primer capítulo. El proceso de sinterizado es obligatorio en todos los cerámicos. En nuestro caso ayudará ya que el factor temperatura puede ocasionar cambios en la fase cristalina del material a medida que las rampas de temperatura se acercan al punto de fusión del material. Además de esto, el proceso de sinterización ayuda a observar cambios en la morfología del material y con ello será posible catalogar los cambios del tamaño de grano a medida que en el compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  se le agrega una concentración más grande de aluminio. Es por esto que a continuación se abordará de manera breve el proceso de sinterización y las dos rampas de temperatura utilizadas para sinterizar la solución sólida del cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ .



Figura 4.4: Difractómetro utilizado modelo Philips X'pert MPD (XRD), utilizado para obtener los patrones de DRX de las muestras para el estudio de caracterización.

Partimos del pesado del compuesto. Se pesaron  $0.1000g$  de material en una balanza de alta precisión. Es necesario que cada una de las pastillas cuente aproximadamente con la misma cantidad de masa ya que esto ayudará a llevar un control óptimo para obtener las densidades aparentes de cada una de las pastillas. Con el polvo pesado de manera correcta es necesario, que antes de prensarlo, este pase por un proceso en el cual el cerámico es humedecido con un aglutinante hecho a base de alcohol polivinílico. Lo cual promueve y facilita la compactación de los polvos y la creación de una pequeña

pastilla. El polvo es depositado entonces en un mortero con el aglutinante y estos son molidos cuidadosamente hasta conseguir un polvo que aparenta estar completamente seco. El polvo humedecido entonces pasa a ser depositado en un troquel de 1mm, el cual es comprimido con una prensa hidráulica a aproximadamente 2kPa. La pastilla producida, es colocada en un horno de alta temperatura y es llevada a una pequeña rampa a 500°C para conseguir evaporar el aglutinante. Es necesario este paso antes de ceramizar (sinterizar) la pastilla, pues el llevarla directamente a altas temperaturas puede ocasionar puntos de alta tensión y crear grietas en la pastilla. La pastilla es endurecida por medio de altas temperaturas (sinterización), como se puede observar en las figuras 4.5 (a) y (b), las temperaturas superan los 1000°C.

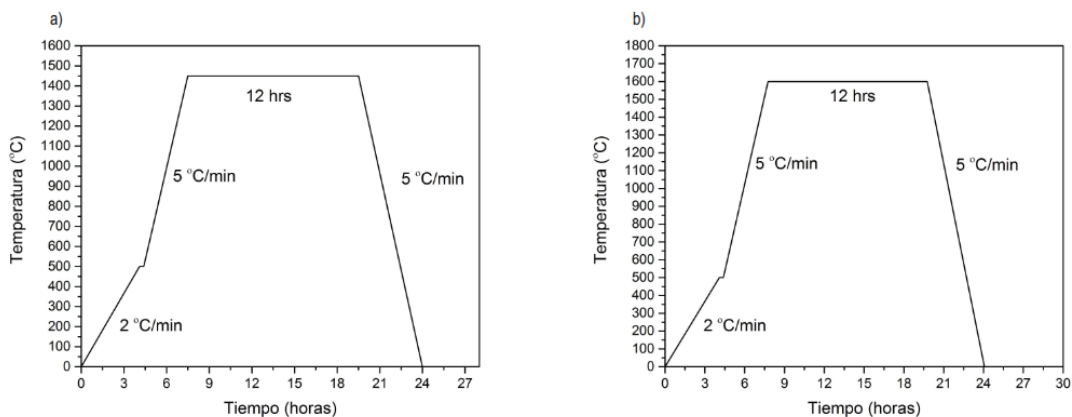


Figura 4.5: Diagramas temperatura vs tiempo empleados, a) tratamiento térmico de sinterización de temperatura máxima de 1450°C, b) tratamiento térmico de sinterización de temperatura máxima de 1600°C.

### 4.3 Estudio de morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es capaz de producir imágenes en alta resolución de las superficies en los materiales cerámicos, es por esta técnica que es posible conocer la microestructura del material. A grandes rasgos la obtención de imágenes por medio de SEM consiste en hacer uso de la dualidad de los electrones. Una descripción general para producir una imagen consiste en que electrones son acelerados por medio de un campo eléctrico, generando una diferencia de potencial que llega a variar de entre 5V hasta los 30kV, en una sección a la que llamaremos cañón de electrones, los electrones generados por esta fuente son enfocados por medio de lentes condensadores (lentes magnéticos) y deflectores, por medio de una sonda (deflector de haz) los electrones enfocados barren una zona designada por el operador del microscopio, los electrones que impactan se dividen en electrones secundarios, estos son los que abandonan la parte más superficial del material, y los electrones retrodispersados, los electrones que son dispersados por la interacción con los núcleos atómicos que componen el material,

---

detectores dedicados a recoger cada tipo de estos electrones son colocados al final del microscopio y con ello se logra formar una imagen en alta resolución de la morfología de la muestra a estudiar, un diagrama con los componentes antes mencionados se muestra en la figura 4.6 a).

Las muestras utilizadas para este estudio fueron las pastillas sinterizadas a dos temperaturas distintas, 1450°C y 1600°C, en un microscopio SEM modelo JEOL JIB-4500, figura 4.6 b). Imágenes por medio de electrones enfocados a 2000 y 10,000 aumentos fueron generadas por medio de la técnica descrita anteriormente.

Con este método de obtención de imágenes es posible conseguir imágenes desde 5X hasta 300,000X. Esto permite observar tanto la formación de los granos y los cambios que estos tienen con la temperatura y además permite realizar estudios estadísticos del comportamiento en la morfología la otorgarnos la ventaja de poder medir las dimensiones de los granos que componen al material y con ello obtener idea de la distribución, por medio de la generación de histogramas basados en las imágenes de 10,000 aumentos obtenidas con el microscopio SEM.

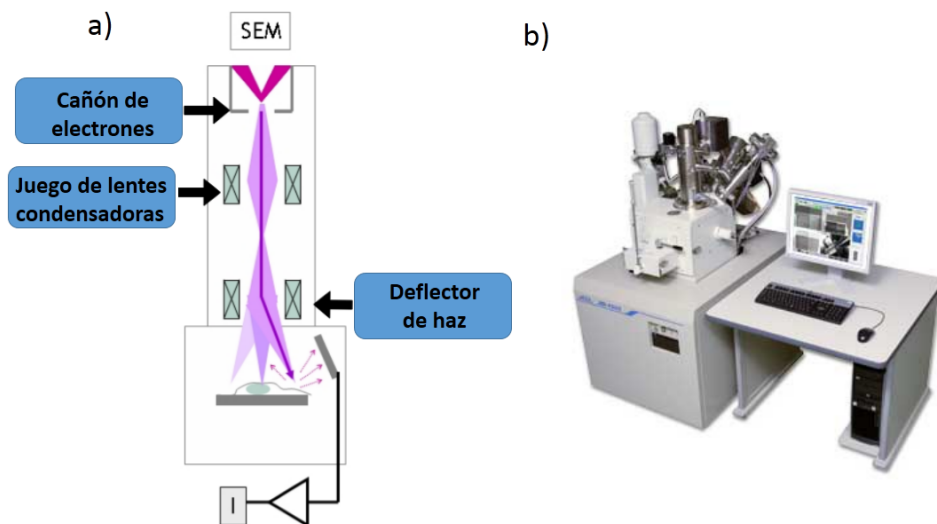


Figura 4.6: a) Esquema interno de un microscopio electrónico de barrido, b) microscopio electrónico de barrido modelo IB-4500 MultiBeam SEM-FIB.

# Capítulo 5

## Resultados

En el siguiente apartado se presentan los resultados de la síntesis del cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  con sustituciones parciales de  $Al^{+3}$  para  $x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 0.90, 1.0$ . Los resultados comprenden la caracterización estructural por difracción de rayos-x, así como la evolución de los parámetros de la celda cristalina y el volumen cuando se adiciona  $Al^{+3}$ . También se analiza la estabilidad térmica de las fases cristalinas a diferentes temperaturas de sinterización. Por microscopía de barrido fue posible registrar la morfología de los granos cristalinos, su distribución de tamaño así como el grado de porosidad del material a diferentes temperaturas de sinterización en cada una de las sustituciones realizadas.

### 5.1 Análisis estructural por difracción de rayos-x

La técnica de difracción de rayos-x (DRX) nos permite identificar el arreglo estructural de los átomos y por este medio identificar al compuesto cerámico. Como hemos mencionado en el apartado anterior, cada material, ya sea cerámico o no, tiene una marca distintiva que lo hace único en la naturaleza y este va a depender de su arreglo atómico. No existen dos compuestos con el mismo patrón de difracción. Esto quiere decir que el proceso de DRX ayuda a confirmar si la solubilidad del  $Al^{+3}$  es completa o parcial en la matriz de  $YCrO_3$  al utilizar este método de síntesis.

De acuerdo a los datos cristalográficos reportados por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) el compuesto  $YCrO_3$ , con referencia ICDD #034-0365, cristaliza en una estructura ortorrómbica, con un grupo espacial  $Pbnm$ . En la figura 5.1 se muestran las principales características de dicha estructura cristalina. Observamos que la celda unitaria pertenece a un sistema ortorrómbico y que básicamente está formado por cuatro celdas unidad tipo perovskita  $ABO_3$  ( $Z = 4$ ), el cual se aprecia por los cuatro átomos de itrio (figura 5.1 a)). Esto indica que para conseguir crear un espacio cristalográfico en el que operaciones de simetría estén definidas, el cerámico  $YCrO_3$  debe de contener el número de celdas unitarias mencionadas. Además, otra serie de datos que se deben notar es que esta celda unitaria está conformada por octaedros de  $CrO_6$ , tal como se muestra en la figura 5.1 c). Estos octaedros tienen la característica de que estos se inclinan en fase a lo largo de la dirección  $a$  y antifase en el plano  $a-b$ ,

entre los oxígenos apicales, como se observa en ambas figuras 5.1 c) y 5.1 b). Los parámetros de red reportados en la tarjeta ICDD #034-0365 son  $a = 5.5237\text{\AA}$ ,  $b = 5.2427\text{\AA}$  y  $c = 7.5343\text{\AA}$ , como se puede apreciar en la figura 5.1. Estos valores producen un volumen de la celda unidad de  $218.19\text{\AA}^3$  y una densidad teórica de  $5.75\text{ g/cm}^3$ . Esta celda unitaria repetida en el espacio tridimensional produce un espectro de difracción de rayos-x característico y único. En la tabla 5.1 se tabulan los planos cristalográficos más intensos, la intensidad relativa así como los ángulos en  $2\theta$  en los que aparece el pico característico.

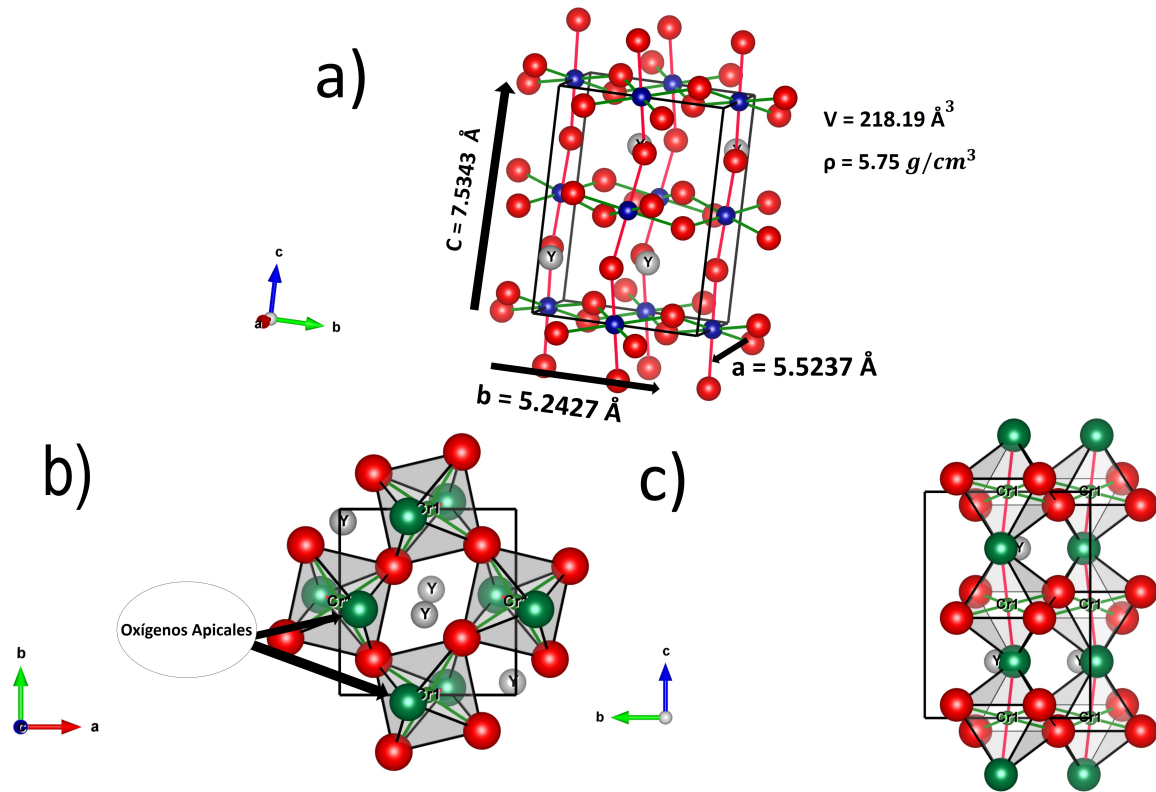


Figura 5.1: Figura 5.1 Estructura cristalina del compuesto  $YCrO_3$  (ICDD 034-0365). a) Celda unidad del compuesto  $YCrO_3$  con las dimensiones reportadas por el ICDD, b) Inclinación de los octaedros en antifase a lo largo de la dirección- $c$  y c) inclinación de los octaedros en fase a lo largo del plano  $b$ - $c$ .

Tabla 5.1: Ángulos  $2\theta$ , intensidad relativa y planos cristalográficos más importantes del compuesto  $YCrO_3$

$2\theta$	Intensidad relativa (%)	Planos cristalográficos (hkl)
26.221	22.0	111
32.388	22.0	200
33.459	100	121
34.183	27.0	002
39.871	9.0	112
43.109	11.0	131
47.800	24.0	202
54.118	20.0	311
60.731	27.0	123
65.258	8.0	331
70.299	10.0	242

Una vez que hemos descrito las características cristalográficas principales de la cerámica  $YCrO_3$ , estamos en posibilidades de identificar el compuesto cuando es impurificado con  $Al^{+3}$ . Empezaremos por identificar el espectro DRX para la muestra sintetizada por combustión sin  $Al^{+3}$ . El patrón de DRX de la figura 5.2 en negro corresponde a la muestra que ha sido sintetizada en el laboratorio, mientras que la gráfica en color rojo es el patrón con la tarjeta ICDD #034-0365 y que corresponde al compuesto bajo estudio. Como se puede observar todos los picos del patrón de difracción experimental concuerdan con el espectro reportado en la tarjeta ICDD. Esto indica que la síntesis del cerámico  $YCrO_3$  es exitosa por el método con el que fue generada. Así, podemos decir que la energía liberada por el carburante durante la reacción por combustión es la suficiente para generar una fase cristalina pura después de hacerlo pasar por el tratamiento térmico mostrado en la figura 4.2 del capítulo anterior, recordando que fue necesario un exceso del 250% para llevar a cabo la reacción, usar otra relación de glicina, como por ejemplo la cantidad estequiométrica correcta, llevó a resultados con fases cristalinas secundarias: fases no deseadas en el compuesto.

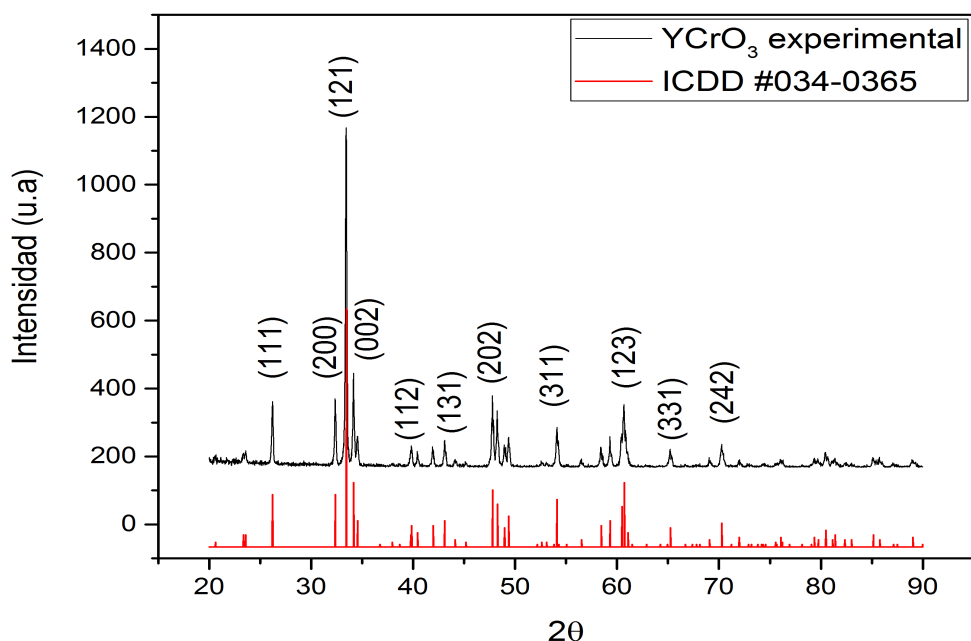


Figura 5.2: Difractograma del compuesto  $YCrO_3$  sintetizado por el método de combustión así como los principales planos cristalográficos identificados ( $hkl$ ) y patrón de difracción de cerámico  $YCrO_3$  reportado por el ICDD.

Después de obtener las condiciones óptimas de síntesis, y cuyo resultado es una fase pura, como las mostradas en la figura 5.2, se procedió a sintetizar colocando impurezas de  $Al$  en la matriz del compuesto  $YCrO_3$ . El análisis de DRX mostró inmediatamente una solubilidad total del catión  $Al^{+3}$  el cual abarca valores de  $x = 0.01$  hasta  $x = 0.5$ . Esto se puede apreciar en los espectros de DRX de las figuras 5.3 y 5.4. Ya que todos los picos se indexan con la tarjeta ICDD #034-0365 sin la presencia de picos extras que pudieran indicar fases secundarias. En la figura 5.4 se muestran los espectros de DRX para las composiciones  $x = 0.75, 0.90$  y  $1.0$ . Los asteriscos en los picos localizados entre los ángulos en  $2\theta$  de 25 a 35 grados corresponden a fases secundarias. Al realizar una búsqueda con la base de datos Match!, se encontró que dichos picos pertenecen al compuesto  $Y_4Al_3O_9$  con referencia ICDD #034-0368. Estas son atribuidas a falta de energía liberada, ya que durante las síntesis de estas composiciones de  $YCr_{1-x}Al_x$  las ondas de energía que la reacción produce fuerpn demasiado pobres. Esto condujo directamente a la formación de fases secundarias en los materiales con concentraciones de  $x = 0.75, 0.90$  y  $1.0$ . Esto lleva a concluir directamente que no es posible formar una solución sólida completa bajo estas condiciones de síntesis, particularmente para composiciones arriba del 50% de  $Al^{+3}$ . Algo que vale la pena remarcar en la figura 5.4 es el patrón perteneciente a la composición final de  $YAlO_3$ . Se puede apreciar en esta figura que la presencia de segundas fases es pequeña en comparación a los otros dos compuestos con 75% y 90% de concentración de aluminio. Esto pudiera ser ocasionado a la falta de  $Cr$  en ésta última composición. Cuando ambos cationes,  $Al^{+3}$  y  $Cr^{+3}$

intentan ocupar el centro del octaedro en la estructura cristalina durante el proceso de síntesis existe una competencia por parte de ambos átomos para ocupar el centro de la estructura perovskita, véase figura 3.1, lo que lleva al compuesto a estabilizarse en otra composición ( $Y_4Al_3O_9$ ) completamente distinto al que se busca. Al no existir esta competencia entre átomos durante la reacción para generar  $YAlO_3$  el átomo de aluminio ocupa el centro de la celda unitaria sin problema alguno, la dificultad nuevamente reside en que el método empleado no libera la suficiente energía para promover la formación de enlaces entre los elementos constituyentes del material y por ende no se forma una fase completamente pura.

Parte de la caracterización estructural, consiste también en encontrar los parámetros de red asociados a cada una de las sustituciones que se llevaron a cabo. Si bien, los difractogramas mostrados en la figura 5.3 muestran de manera concisa que existe solubilidad del  $Al^{+3}$  y debido a esto los espectros de difracción de rayos-x entre los compuestos  $YCrO_3$  e  $YAlO_3$  son los mismos, es decir son isoestructurales. Sin embargo, una manera de diferenciarlos es a través del cambio en los parámetros de red. Observando los insertos en las figuras 5.3 y 5.4 se aprecia que existe un corrimiento de los picos de difracción hacia la derecha a medida que el aluminio es introducido en la matriz de  $YCrO_3$ .

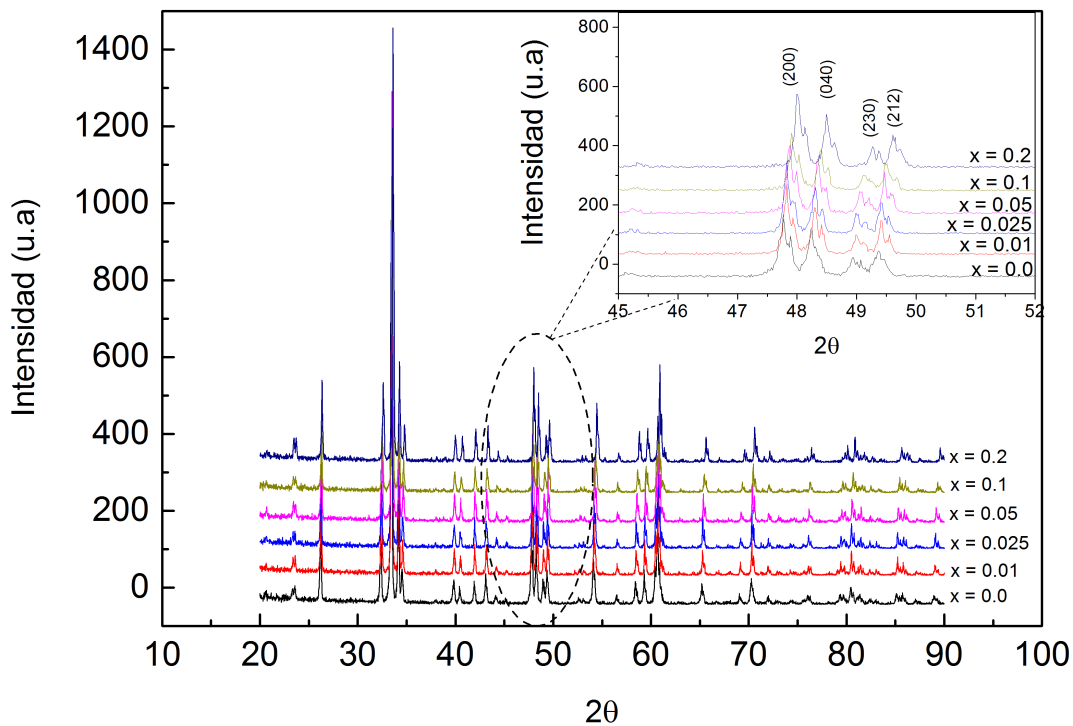


Figura 5.3: Difractograma de rayos-x pertenecientes al compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  con,  $x \in [0.0, 0.2]$ .

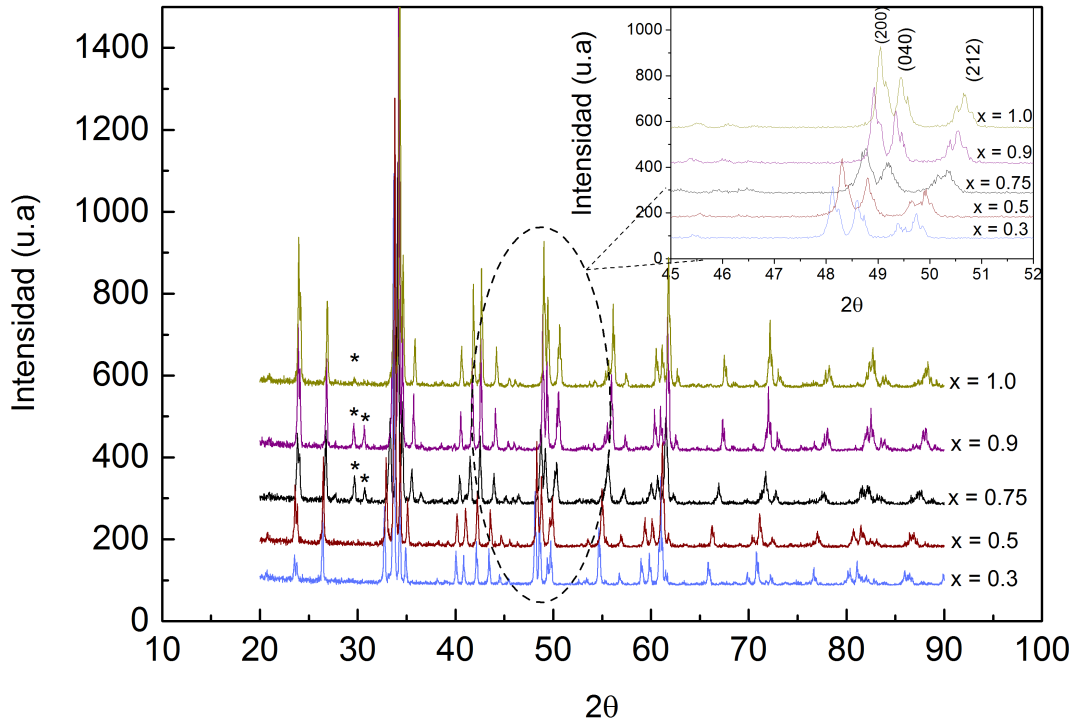


Figura 5.4: Difractograma de rayos-x pertenecientes al compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  con,  $x \in [0.3, 1.0]$

### 5.1.1 Determinación de los parámetros de red de la celda unitaria del compuesto $YCr_{1-x}Al_xO_3$

Se calcularon los parámetros de red pertenecientes a la solución  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  con  $x = 0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 0.90, 1.0$ . Utilizando las ecuaciones 4.4 y 4.5 se realizó de manera directa el cálculo de las dimensiones de la celda unitaria, tomando en consideración los índices de Miller de los picos más intensos y calculando la distancia interplanar por la ley de Bragg. De esta manera fue posible obtener un valor promedio de los parámetros de red para cada una de las composiciones estudiadas. En la tabla 5.2 se muestran los valores obtenidos por cada composición. Nótese que para el compuesto  $YCrO_3$  los valores obtenidos son muy similares a los reportados a la tarjeta ICDD #034-0865 y en la literatura [25]. Se observa que los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y el volumen de la celda disminuye a medida que el  $Al$  es introducido en la matriz de  $YCrO_3$ .

Tabla 5.2: Parámetros de red obtenidos de la síntesis del compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ .

Concentración de Al	Parámetro $a$ (Å)	Parámetro $b$ (Å)	Parámetro $c$ (Å)	Volumen (Å)
0.0	5.5235	7.5544	5.2433	218.79
0.01	5.517	7.5309	5.2379	217.63
0.025	5.514	7.5383	5.2394	217.78
0.05	5.5044	7.5255	5.2362	216.9
0.1	5.497	7.5257	5.2351	216.57
0.2	5.4811	7.5003	5.2301	215.01
0.3	5.4633	7.4878	5.2242	213.71
0.5	5.4343	7.4699	5.2154	211.71
0.75	5.361	5.1762	7.4611	207.04
0.90	5.3288	5.1701	7.4393	203.91
1.0	5.3091	5.1622	7.403	202.89

El corrimiento que existe de los picos característicos, figuras 5.3 y 5.4, en los espectros de difracción para cada una de las muestras obtenidas por el método de combustión es explicado por una disminución en el volumen de la celda unitaria. Microscopicamente este comportamiento es explicado por la diferencia de los radios iónicos del aluminio y el cromo. El  $Al^{+3}$  tiene un radio de  $0.535\text{Å}$  y el cromo utilizado tiene un valor adjunto de  $0.615\text{Å}$ . Como se intuye entonces, la sustitución de un elemento con un radio iónico menor que aquél que se encuentra en el centro de la estructura, supone una disminución paulatina en la estructura cristalina, lo que a su vez implica un decremento del volumen total de la celda para conseguir un compuesto energéticamente más estable. El comportamiento de los parámetros de red así como el volumen de la celda unitaria como función de la sustitución de aluminio puede ser mejor visualizado en la figura 5.5. Como se puede observar, a medida que aumenta la concentración de  $Al^{+3}$ , los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y el volumen de la celda disminuye linealmente. Este comportamiento es una evidencia directa de que la sustitución del ion  $Al^{+3}$  se está realizando exitosamente.

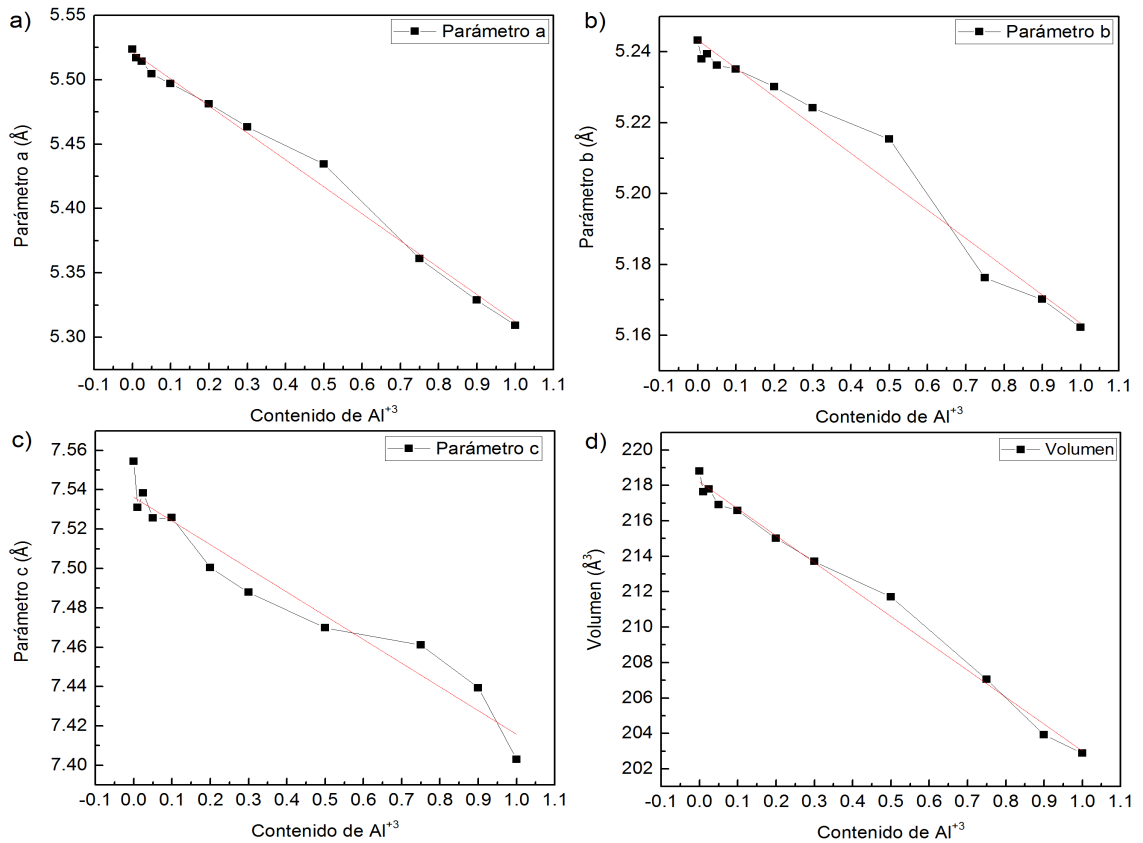


Figura 5.5: Constantes de la celda unitaria del cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , a) parámetro  $a$  de la celda unitaria en función de la concentración de  $Al$ , b) parámetro  $b$  en función de la concentración, c) parámetro  $c$  en función de la concentración de  $Al$ , d) volumen de la celda unidad en función de la concentración de  $Al$ .

En la figura 5.5 a), b), c) y el volumen se puede apreciar además variaciones en los valores característicos de la celda unitaria, en algunas concentraciones de  $Al^{+3}$ , cuando estos son vistos en comparación a la línea de tendencia sobre cada valor obtenido. Dichos cambios son provocados por los resultados obtenidos para los últimos tres compuestos de  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  sintetizados. La presencia de segundas fases presentes en esta serie de muestras ocasiona que las dimensiones de los parámetros  $b$  y  $c$  tengan crecimientos aparentes a nivel nanométrico o disminuciones muy pronunciadas.

## 5.2 Estabilidad térmica, análisis de densidad y porosidad en el cerámico $YCr_{1-x}Al_xO_3$

El estudio de la densificación es importante para conseguir un mejor control de los dispositivos electrocerámicos (capacitores) y por tanto una mejor respuesta física. Los cerámicos, al ser buenos aislantes y algunos de ellos con buenas propiedades dieléctricas,

son empleados como capacitores para diversas aplicaciones. Cerámicos como el  $YCrO_3$  son materiales con propiedades dieléctricas pobres y las cuales decrecen cuando estos materiales son utilizados en bulto. La idea de sustituir aluminio en este sistema se centra en ver si existen cambios o no en las propiedades de transporte del cerámico. Sin embargo, es importante realizar un estudio microestructural que nos ayude a identificar las condiciones óptimas de sinterización y de estabilidad de fases. Es por esto que el entender el punto en el que ocurre una mayor densificación es importante para futuros estudios en este tipo de materiales. El análisis de la densificación sobre pastillas sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$  y  $1600^\circ\text{C}$  se llevó a cabo sobre la completa solución sólida del material bajo estudio. Para esto, primero se calcula la densidad teórica del material en función del contenido de aluminio el cual es comparado posteriormente con la densidad aparente obtenida experimentalmente. Posteriormente, en base a estos resultados, se hizo un estudio de la porosidad en estas pastillas, así como un estudio de la estabilidad térmica de la fase del cerámico  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ .

El punto central de determinar tanto la densidad teórica y la densidad aparente del compuesto de interés es encontrar finalmente el grado de porosidad y el efecto que tiene con el  $Al^{+3}$  y la temperatura. Con este propósito en mente, se determinó la densidad teórica en toda la solución sólida de  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  utilizando la ecuación 4.5. Cada uno de los valores encontrados se tabularon en la tabla 5.3. Se observa que la densidad teórica de la red cristalina decrece casi linealmente, este comportamiento era de esperarse debido a la tendencia que se encontró en la sección anterior en la cual se observaron estos mismos cambios en los parámetros y volumen de la celda unitaria, este comportamiento se puede apreciar de mejor manera en la gráfica superior de las figuras 5.6 y 5.7, con esto se encontró que el rango de valores de densidad en los que la solución sólida varía es de los  $5.73\text{ g/cm}^3$ , en muy buena concordancia con la densidad reportada en la carta cristalográfica ICDD #034-0365, la cual es de  $5.75\text{g/cm}^3$ , y se llegó a un valor de  $5.36\text{g/cm}^3$  cuando la concentración de aluminio es de  $x = 1.0$ .

Tabla 5.3: Peso molecular y densidad teórica para todas las concentraciones de aluminio.

Concentración de $Al$	Peso molecular ( $g/mol$ )	$\rho_{teorica}$ ( $g/cm^3$ )
0.0	188.899	5.7348
0.01	188.651	5.7576
0.025	188.276	5.7424
0.05	187.648	5.7464
0.1	186.397	5.7168
0.2	183.896	5.6808
0.3	181.394	5.6376
0.5	176.391	5.534
0.75	170.1395	5.4584
0.90	166.3864	5.392
1.0	163.885	5.3652

Con la finalidad de observar el efecto que tiene la estabilidad de la fase y la densificación con la temperatura. Las pastillas fueron expuestas a dos procesos de sinterización. Las temperaturas empleadas en estos procesos fueron de 1450°C y 1600°C, con las rampas mostradas en las figuras 4.4 a) y 4.4 b). Sobre estas pastillas se realizaron cálculos para encontrar la densidad aparente utilizando la ecuación 4.7, los resultados obtenidos de masa, volumen y densidad aparente se capturaron en las tablas 5.4 y 5.5, las cuales muestran las densidades aparentes con las temperaturas de sinterización a 1450°C y 1600°C, respectivamente.

Tabla 5.4: Parámetros obtenidos de la solución sinterizada de  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  a una temperatura de sinterización de 1450°C.

Concentración de $Al$	Masa ( $g$ )	Volumen ( $cm^3$ )	$\rho_{aparente}(g/cm^3)$
0.0	0.0896	0.02620	3.41885
0.01	0.0937	0.02441	3.83825
0.025	0.0964	0.03052	3.15891
0.05	0.0834	0.02492	3.34676
0.1	0.097	0.02837	3.41946
0.2	0.0967	0.02688	3.59695
0.3	0.0939	0.02643	3.55266
0.5	0.0972	0.02861	3.39747
0.75	0.0974	0.02866	3.39806
0.90	0.0965	0.02501	3.85904
1.0	0.096	0.02812	3.41348

Tabla 5.5: Parámetros obtenidos de la solución sinterizada de  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  a una temperatura de sinterización de 1600 °C.

Concentración de $Al$	Masa ( $g$ )	Volumen ( $cm^3$ )	$\rho_{aparente}(g/cm^3)$
0.0	0.0991	0.02606	3.8031
0.01	0.0953	0.02146	4.44039
0.025	0.0856	0.02068	4.13929
0.05	0.0968	0.02052	4.71791
0.1	0.0901	0.01898	4.74781
0.2	0.0974	0.02092	4.65616
0.3	0.0971	0.01961	4.95068
0.5	0.0941	0.01939	4.85346
0.75	0.0959	0.01994	4.80865
0.90	0.0938	0.01986	4.72235
1.0	0.0964	0.02214	4.35313

En la serie de pastillas con una temperatura de sinterización a 1450°C se encontraron densificaciones que tienen un rango que varía de los 3.41885  $g/cm^3$  hasta los 3.41348

---

$g/cm^3$ . Estas densificaciones representan aproximadamente un 60% de la densidad teórica reportada en la carta cristalográfica (ICDD #034-0365) del compuesto. Para observar con mayor claridad la tendencia de la densidad experimental obtenida se grafica (gráfico inferior) y se compara con la densidad teórica (gráfico superior) en la figura 5.6. Además, como se observa, no hay una tendencia clara de los valores obtenidos entre las composiciones de 0.0 a 0.05. Después de esta concentración, en el rango de puntos que abarcan desde  $x = 0.1$  a  $x = 0.75$ , se puede apreciar una densificación aparentemente sin cambios significativos, lo cual indica que la población de poros presentes en estas muestras puede mantenerse casi constante a la temperatura de sinterización de  $1450^\circ C$ .

En la tabla 5.5 se listan la serie de pastillas con una temperatura de sinterización de  $1600^\circ C$ . Como se puede apreciar para todas las composiciones, una mayor densificación es alcanzada a esta temperatura. También es posible observar en la gráfica inferior de la figura 5.7 que al incrementar el contenido de aluminio la densificación también se incrementa tomando valores casi constantes para composiciones de  $Al^{+3}$  entre 0.3 y 0.9. Estos valores representan un promedio de aproximadamente el 80% de la densidad teórica. En la figura 5.7 se graficó de igual manera que en el caso anterior la densidad aparente en función de la concentración de  $Al^{+3}$ , en este gráfico adjunto se puede vislumbrar que existe una tendencia constante en la densificación de manera más definida en comparación a la figura 5.5, pues este comportamiento se mantiene casi constante en valores de  $x = 0.05$  hasta  $x = 0.90$ , lo cual es bastante considerable en comparación al caso anterior. Entonces es posible inferir que a una mayor temperatura las densidades que se obtienen deben de ser cada vez más parecidas a las de la celda unitaria del compuesto  $YCrO_3$ .

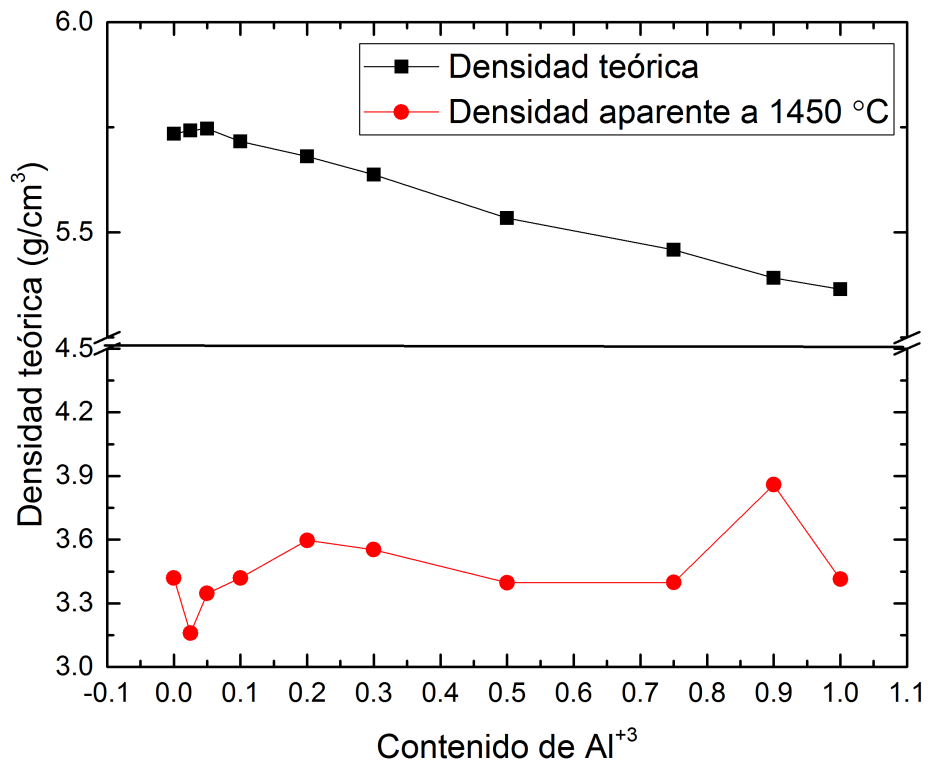


Figura 5.6: Cambio en la densidad aparente en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de 1450°C.

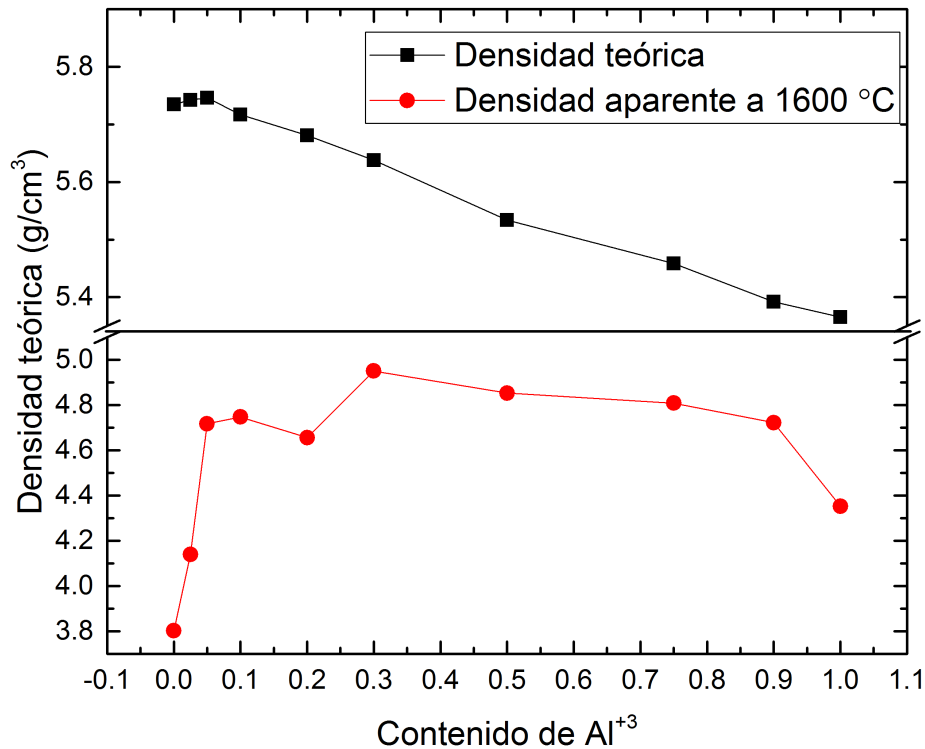


Figura 5.7: Cambio en la densidad aparente en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de  $1600^\circ C$ .

Con el conocimiento de las densidades obtenidas tanto teórica como experimentales es posible conocer de manera aproximada el nivel de porosidad en las muestras y su efecto con los tratamientos de sinterización. Como se mencionó anteriormente, resulta necesario conocer las condiciones óptimas de síntesis y sinterización del compuesto bajo estudio, ya que llevar un control de estas propiedades, ayuda a la creación de mejores dispositivos. Entender las propiedades de transporte, bajo las mejores condiciones posibles, en un material cerámico como el  $YCrO_3$  cuando es impurificado con  $Al^{+3}$  se convierte en un objetivo importante de este estudio. Esto se debe a que es posible la generación de corrientes parásitas en dispositivos electrocerámicos cuando el grado de porosidad es alto, debido a la ausencia de material promueve centros de carga a nivel microscópico.

Porcentajes de densidad aparente y de porosidad fueron calculados para ambas series de pastillas sinterizadas y los resultados fueron descritos en las tablas 5.6 y 5.7. Cuando la solución sólida fue expuesta a una temperatura de sinterización de  $1450^\circ C$  se encontró que el porcentaje de porosidad oscila entre 45% y 28%, sin presentar una tendencia aparente de manera general, como se visualiza claramente en la figura 5.8 donde los porcentajes obtenidos se muestran en función del contenido de  $Al^{+3}$ . Como la porosidad

está asociada directamente con la densidad aparente, como se aprecia en la ecuación 4.8, se espera que un porcentaje de porosidad relativamente constante se encuentre en el rango de 20% de  $Al^{+3}$  hasta un 75%. Esto es consistente con el porcentaje de porosidad mostrado en la figura 5.8, la cual muestra que la cantidad de huecos mantiene la consistencia que se esperaba debido a la densidad aparente obtenida con anterioridad. Además de mostrar un decremento considerable cuando un 90% de  $Al^{+3}$  fue introducido en la matriz de  $YCrO_3$ , caso que coincide nuevamente con lo observado en la densidad aparente y lo cual puede ser atribuido a que el compuesto  $YCr_{0.10}Al_{0.90}O_3$  no muestra una fase cien por ciento pura.

A una temperatura de sinterización de  $1600^{\circ}C$  la solución sólida del cerámico de interés mostró también consistencia con los datos obtenidos para la densidad aparente. Como se aprecia en la tabla 5.7, los porcentajes de porosidad, por consecuencia de la densificación, tienen una disminución considerable en comparación a aquellos valores encontrados cuando la temperatura de sinterización fue de  $1450^{\circ}C$ , los cuales oscilan en porcentajes del 33% hasta porosidades del 12% aproximadamente. Lo que en comparación a  $1450^{\circ}C$  es un decremento considerable en la porosidad. Además, una porosidad notablemente constante se puede apreciar en concentraciones de  $Al^{+3}$  que van desde  $x = 0.3$  hasta  $x = 0.90$ , lo cual coincide con la densificación obtenida para este tratamiento térmico. En la figura 5.6 se puede apreciar que algunos de los valores menores a  $x = 0.30$  mantienen también cierta consistencia en su densidad aparente; decrece de  $x = 0.0$  a  $x = 0.01$  para luego mantener un crecimiento casi lineal, pero esta diferencia se hace más evidente cuando se observa el porcentaje de porosidad: figura 5.7, en donde los porcentajes de porosidad obtenidos difieren notablemente cuando va de  $x = 0.0$  hasta  $x = 0.2$  de concentración de  $Al^{+3}$ .

Tabla 5.6: Porcentajes de densidad y porosidad para pastillas sinterizadas a  $1450^{\circ}C$ .

Concentración de $Al$	% de $\rho_{aparente}$	% de porosidad
0.0	59.615	40.384
0.01	66.664	33.335
0.025	55.010	44.989
0.05	58.240	41.759
0.1	59.814	40.185
0.2	63.317	36.682
0.3	63.017	36.982
0.5	61.392	38.607
0.75	62.253	37.746
0.90	71.569	28.430
1.0	63.622	36.377

Tabla 5.7: Porcentajes de densidad y porosidad para pastillas sinterizadas a 1600°C.

Concentración de Al	% de $\rho_{aparente}$	% de porosidad
0.0	66.31618	33.68382
0.01	77.12225	22.87775
0.025	72.08288	27.91712
0.05	82.10203	17.89797
0.1	83.05015	16.94985
0.2	81.96308	18.03692
0.3	87.81542	12.18458
0.5	87.70255	12.29745
0.75	88.0963	11.9037
0.90	87.58073	12.41927
1.0	81.13648	18.86352

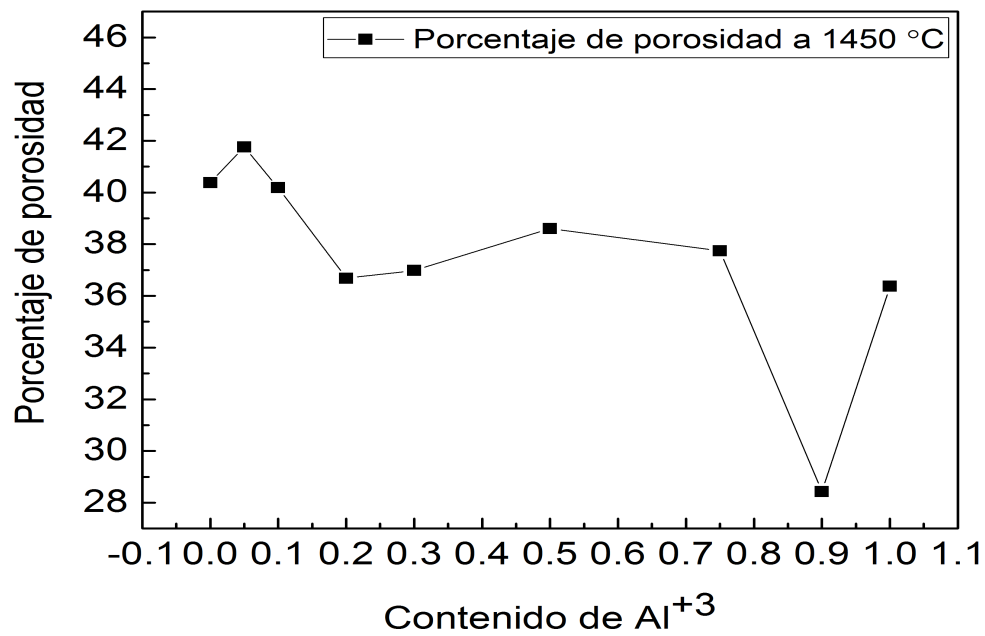


Figura 5.8: Cambio en la porosidad en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de 1450°C.

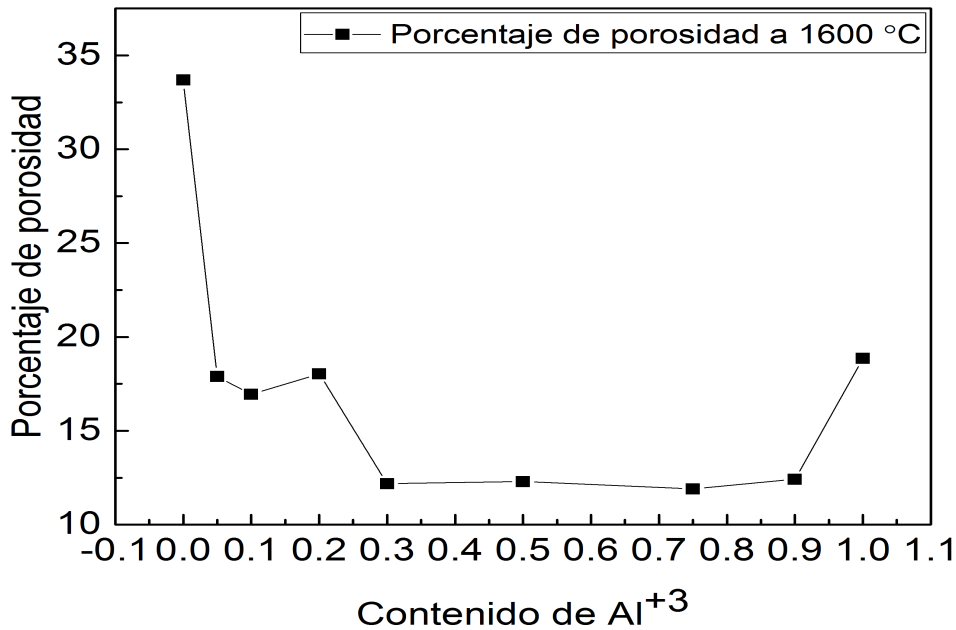


Figura 5.9: Cambio en la porosidad en función de la concentración de aluminio, con una temperatura de sinterización de 1600°C.

Se han encontrado tanto las densidades alcanzadas a distintas temperaturas como los porcentajes de porosidad generados cuando el material bajo estudio ha sido sujeto a los tratamientos de sinterización propuestos. Pero con las disminuciones en la porosidad observadas a 1600°C una pregunta que surge de manera inmediata es, ¿A esta temperatura, la fase cristalina pura se sigue manteniendo? De manera general, y no solo tomando de manera particular el caso del tratamiento térmico de 1600°C. Es necesario ver hasta qué grado de temperaturas la fase cristalina sigue siendo estable. Difractogramas de rayos-x fueron realizados en pastillas con concentraciones de  $x = 0.0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$  para observar la estabilidad de la fase cristalina del compuesto  $YCr_{1-x}AlxO_3$  en las dos temperaturas de sinterización manejadas durante el estudio, los difractogramas se encuentran mostrados en la figura 5.9 a) y b). Primeramente se analizará el caso de una temperatura de sinterización a 1450°C, en este caso, al observar los espectros DRX del gráfico 5.9 a) se encontró que la fase cristalina, al compararla con los picos más intensos del patrón reportado en la tarjeta cristalográfica ICDD #034-0365 no muestra cambios aparentes en la posición donde se encuentran los picos de mayor intensidad por lo que es posible afirmar que la fase cristalina se mantiene estable con un tratamiento térmico de 1450°C a 12 horas, recordando que esta temperatura solamente es 200 grados mayor que la temperatura utilizada para generar la fase cristalina, luego de que el compuesto es sometido al proceso de síntesis de combustión. Por otra parte, cuando el cerámico es sometido a una temperatura de sinterización de 1600°C, este no muestra la presencia de fases secundarias solamente en la primera parte de la solución,  $x = 0.0$ . Mientras que, cuando la concentración supera este número comienzan a originarse fases de otro tipo, en las regiones donde se

---

identificaron el par de picos pertenecientes al compuesto  $Y_4Al_2O_9$  en concentraciones de  $x = 0.30$  y  $x = 0.50$ , además de este pico intenso, un pico extra se hace presente cercano al pico más grande en el compuesto, por lo que se puede inferir que a temperaturas de  $1600^\circ\text{C}$  a pesar de generar una buena densificación y porcentaje de porosidad, el compuesto no logra mantener una fase pura.

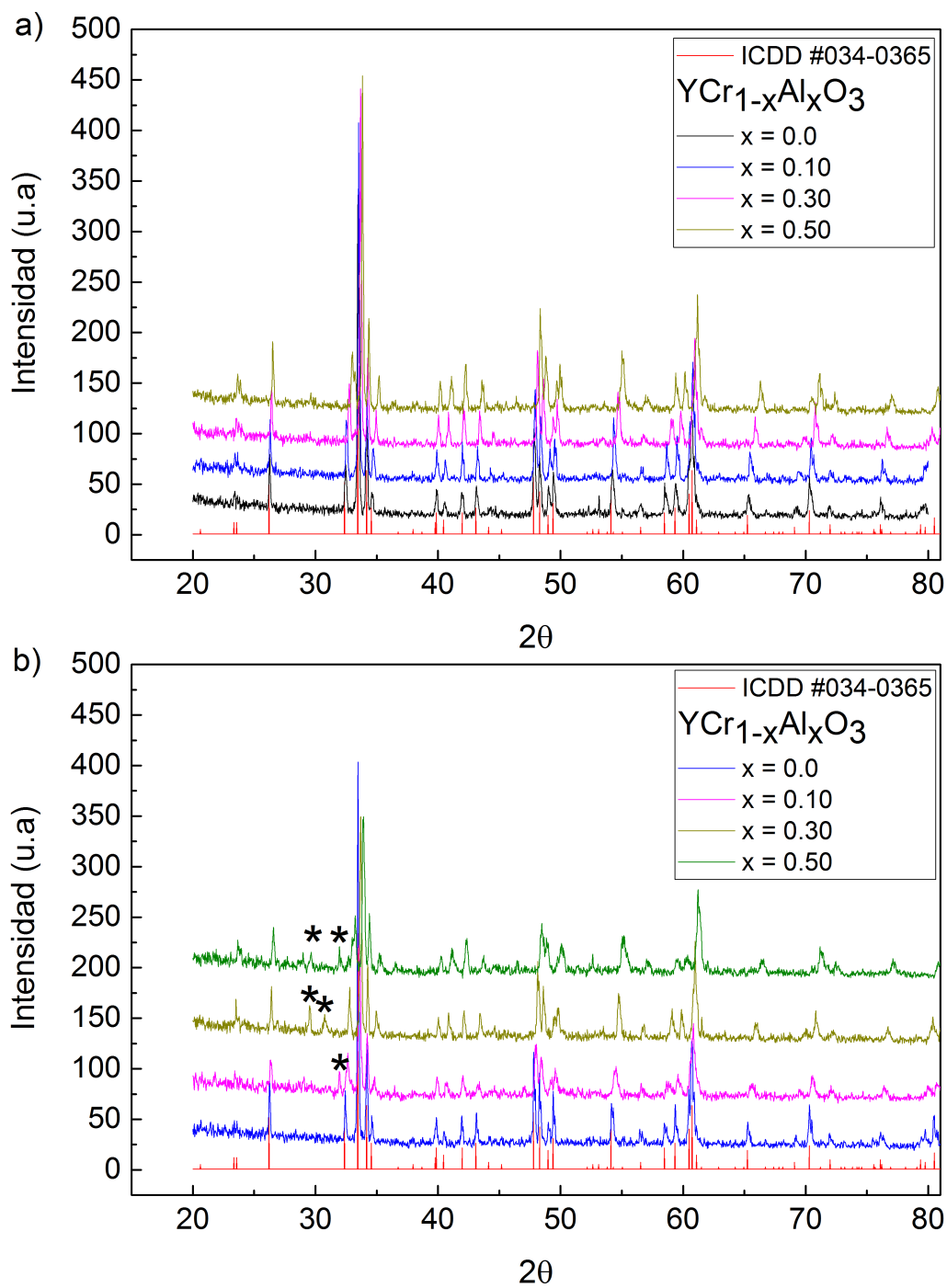


Figura 5.10: Estabilidad térmica de la fase cristalina del compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$ , a) difractograma del compuesto sinterizado a 1450°C para concentraciones de  $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$  y b) difractograma del compuesto sinterizado a 1600°C para concentraciones de  $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

---

### 5.3 Análisis de morfología por medio de microscopía de barrido (SEM)

Como parte final, el análisis morfológico del compuesto sinterizado por el método de combustión fue requerido. Esto con la finalidad de tener una mejor perspectiva del cómo en forma de bulto el cerámico estudiado cambia en su topología a nivel microscópico. Micrografías realizadas con microscopía de barrido (SEM) se llevaron a cabo sobre toda la solución sólida y en ambas series de pastillas sinterizadas con sus respectivas temperatura para conseguir observar los posibles cambios en la estructura a pequeña escala. Se realizaron histogramas en los cuales es posible ver la distribución del tamaño de grano en el compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  y con ello observar las variaciones del tamaño del grano en cada uno de los puntos de concentración de aluminio.

Los histogramas mostrados en la figura 5.11 pertenecen al cerámico con un tratamiento térmico de  $1450^\circ\text{C}$ . Estas gráficas muestran una distribución de granos variada entre cada concentración de aluminio y además un grado de porosidad grande reflejando las porosidad obtenidas en las estimaciones analizadas en el apartado anterior. Como se puede apreciar en la figura 5.11 existen variaciones entre los tamaños de grano. Por ejemplo mientras que a  $x = 0.0$  existe una media ligeramente mayor a los  $1.0 \mu\text{m}$  en el tamaño de grano a nivel microscópico, existe una disminución de la media del tamaño (medias menores a los  $1.0 \mu\text{m}$ ) de grano en muestras con un contenido mayor de  $Al^{+3}$  cuando  $x > 0.0$ , con una misma temperatura de sinterización. Esto indica una disminución promedio en el tamaño del grano. Además de esto, observando cada una de las micrografías a 10,000 aumentos adjuntas a los histogramas, es posible apreciar los cambios a plena vista. Se observa de manera clara un cambio entre cada nivel de concentración de aluminio, con esta misma magnificación se puede apreciar además, una forma similar a la de un “guisante”, forma que se va perdiendo en los granos cuando se incrementa el contenido de aluminio, con la temperatura aplicada a las muestras. Por otra parte existen pequeños aumentos y decrementos del tamaño de grano entre las concentraciones de  $x = 0.05$  y  $1.0$ , en las imágenes tomadas por medio de SEM se puede observar que los granos comienzan a juntarse, haciendo difícil distinguir entre uno grano y otro, lo que podría indicar la combinación de varias de estas aglomeraciones, dos o más granos uniéndose para formar un grano más grande, lo cual podría explicar la existencia en las variaciones entre los tamaños.

A temperaturas de  $1600^\circ\text{C}$  también se realizaron una serie de histogramas, además de adjuntar también una micrografía tomada a la pastilla. De manera inmediata cabe destacar el drástico aumento en los tamaños alcanzados después de la sinterización de las pastillas, por ejemplo para concentraciones de  $x = 0.0$  con una temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  la media de grano fue de  $1.0 \mu\text{m}$  y para el caso de  $1600^\circ\text{C}$  la media fue aproximadamente de  $3.5 \mu\text{m}$ . A manera de ejemplo gráfico veamos las micrografías mostradas en las figuras 5.11 a) y 5.12 a). En estas imágenes se puede apreciar un cambio evidente en el tamaño de los granos entre una y otra temperatura, además de mostrar una disminución entre los huecos (poros) lo que corrobora los resultados presentados en el apartado anterior. Además de esto, se puede apreciar una sinterización

---

equiaxial en las primeras dos concentraciones mostradas, figuras 5.12 a) y b), en donde la morfología presentada en la figura 5.12 a) concuerda con la reportada en la literatura en el año 2007 [25], pero a medida que la concentración de  $Al^{+3}$  este crecimiento uniforme en el grano comienza a perderse dando lugar a granos con formas pronunciadas, en los que se observa una combinación (fusión) de los granos acompañados también por la presencia de pequeñas grietas las cuales podrían deberse a la energía aplicada sobre el cerámico durante el proceso de sinterización y a una disminución en punto de fusión del material cuando el catión dopante comienza a introducirse en la matriz original de  $YCrO_3$ .

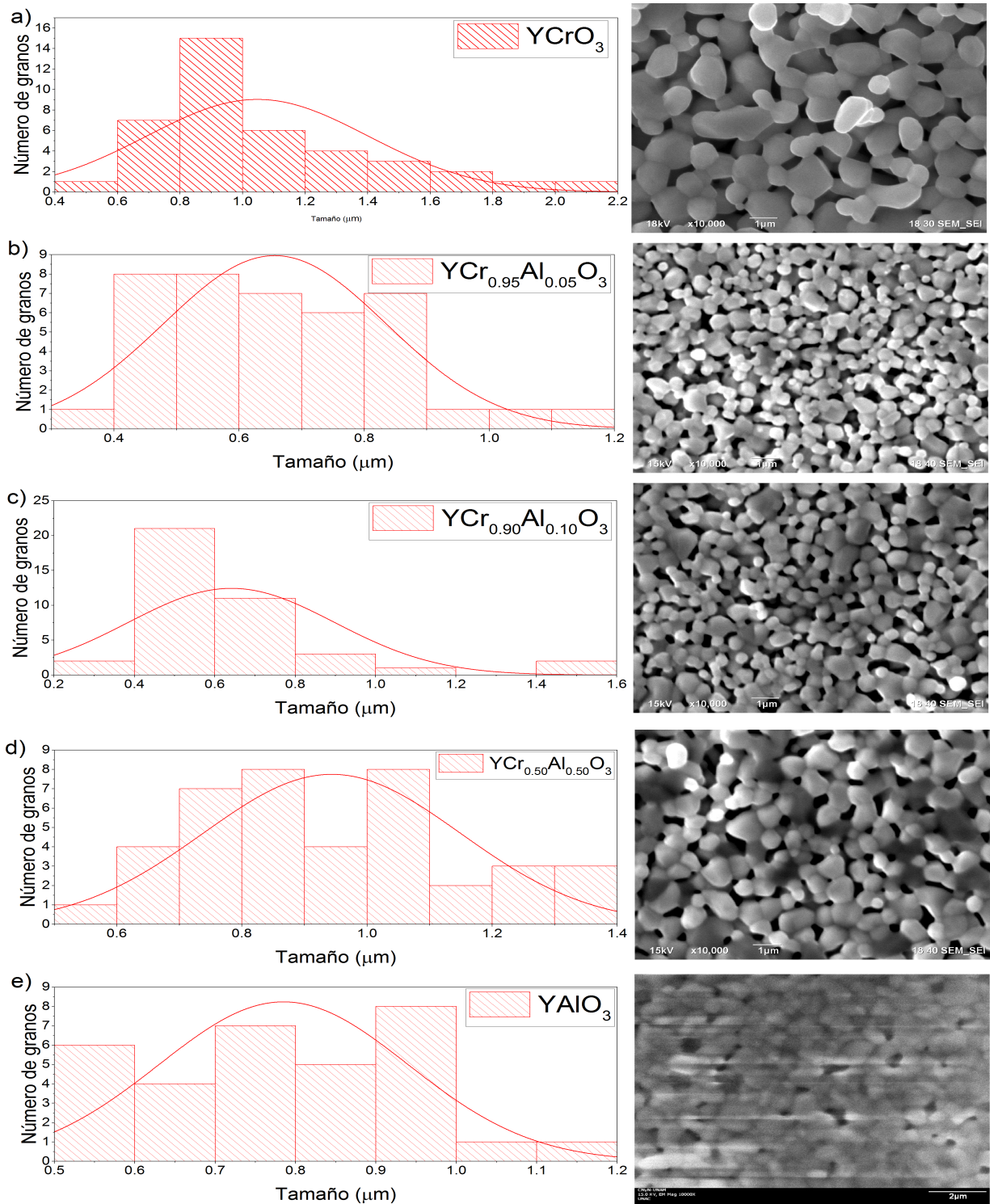


Figura 5.11: a) Histograma con la distribución del tamaño de grano con  $x = 0.0$ , b) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.05$ , c) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.10$ , d) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.50$ , e) distribución de tamaño de grano para  $x = 1.0$ . Con temperatura de sinterización de  $1450^\circ\text{C}$ .

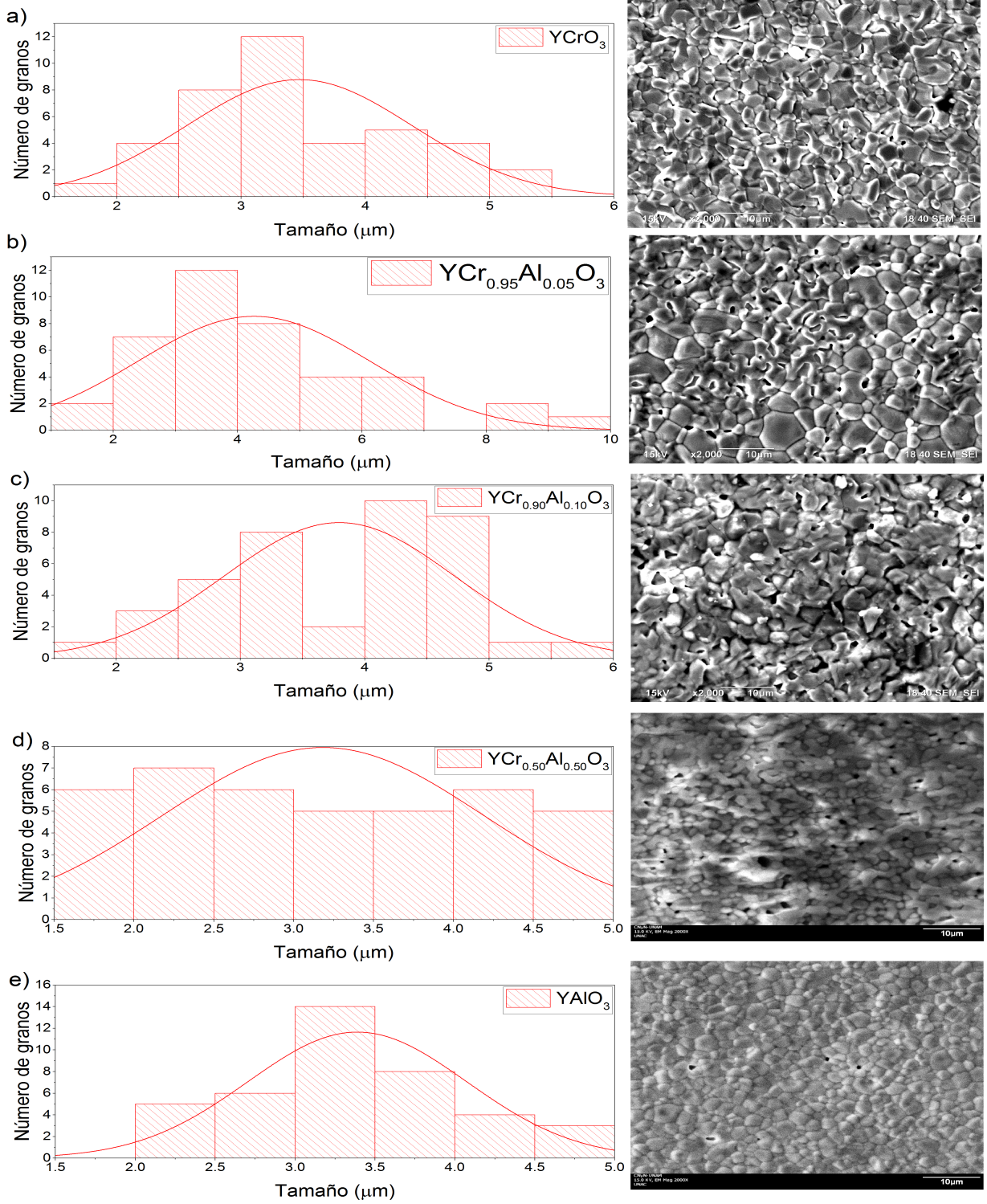


Figura 5.12: a) Histograma con la distribución del tamaño de grano con  $x = 0.0$ , b) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.05$ , c) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.10$ , d) distribución de tamaño de grano para  $x = 0.50$ , e) distribución de tamaño de grano para  $x = 1.0$ . Con temperatura de sinterización de  $1600^{\circ}C$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones y trabajos futuros

Se ha estudiado el efecto del catión  $Al^{+3}$  sobre la matriz del compuesto  $YCrO_3$ , se encontró que cuando el cerámico es sintetizado por medio del método de combustión, este proceso prueba ser estable y reproduce la fase cristalina reportada en la literatura: el compuesto sintetizado pertenece a una estructura ortorrómbica con un grupo espacial  $Pbnm$ . El estudio por difracción de rayos-x mostró que existe una solubilidad hasta el 50% del  $Al^{+3}$  en la matriz de  $YCrO_3$  cuando se utiliza glicina como carburante con un exceso de 250%. El catión  $Al^{+3}$  tiene el efecto de disminuir las dimensiones de la celda unidad del compuesto  $YCrO_3$ , debido a la diferencia de radios iónicos que existe entre los cationes  $Cr^{+3}$  (0.615Å) y  $Al^{+3}$  (0.535 Å). La densidad del compuesto en bulto se incrementa cuando la temperatura de la sinterización se incrementa, llegando a representar 80% del valor de la densidad teórica cuando el compuesto es expuesto a una temperatura de 1600°C. Este incremento de densificación, por consiguiente disminuyó la porosidad del material. También se encontró que la fase cristalina es térmicamente estable a temperaturas de 1450°C hasta una concentración del 50% de  $Al^{+3}$  pero esta se vuelve inestable con temperaturas de sinterizaciones de 1600°C para concentraciones mayores al 0.5%. Se encontró que el compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  muestra una morfología de “guisantes” cuando es sujeto a un tratamiento de 1450°C y a 1600°C expone un crecimiento equiaxial en concentraciones de  $x = 0.0$  y 0.01, pero fusión de los granos en concentraciones mayores de  $x = 0.1$ , lo que muestra evidencia de una posible disminución en el punto de fusión del cerámico cuando este es impurificado con  $Al^{+3}$ . El estudio tanto de la morfología y la densificación del compuesto sugieren, que una temperatura óptima para realizar procesos de sinterización deberán ser de 1450 °C. Estos resultados muestran que si se requiere hacer capacitores para realizar medidas dieléctricas la temperatura de sinterización deberá de ser menor a 1600°C para composiciones menores al 50% de Al.

Como se mencionó al comenzar este texto, el presente trabajo es la primera parte de un proyecto que consta de dos partes. Se buscaron las condiciones en las que el compuesto bajo estudio puede ser sintetizado con éxito. Para el trabajo a futuro de este proyecto, la segunda parte, se plantea estudiar la estabilidad del compuesto en temperaturas de 1500°C o 1550°C en donde se espera encontrar una condición óptima de sinterización y

---

con la cual será posible realizar las medidas de transporte electrónico en el compuesto  $YCr_{1-x}Al_xO_3$  y con ello realizar una completa caracterización del espectro dieléctrico del cerámico de interés.

# Referencias

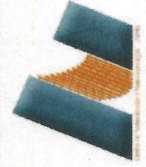
- [1] Xihong Hao. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. *Journal of Advanced Dielectrics*, 03(01):1330001, 2013.
- [2] Indrani Coondoo, Neeraj Panwar, and Andrei Kholkin. Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives. *Journal of Advanced Dielectrics*, 03(02):1330002, 2013.
- [3] Manuel Bibes and Agnès Barthélémy. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature materials*, 7(6):425, 2008.
- [4] IE Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets. *Soviet Physics JETP*, 10:628–629, 1960.
- [5] D. N. Astrov. Magnetolectric effect in chromium oxide. *Soviet Physics JETP*, 13:729–733, October 1961.
- [6] GA Smolenskiĭ and IE Chupis. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*, 25(7):475, 1982.
- [7] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stossel. Some properties of ferro-magnetolectric nickel iodine boracite,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ . *Journal of Applied Physics*, 37(3):1404–1405, 1966.
- [8] Nicola A Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics?, 2000.
- [9] JBNJ Wang, JB Neaton, H Zheng, V Nagarajan, SB Ogale, B Liu, D Viehland, V Vaithyanathan, DG Schlom, UV Waghmare, et al. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures. *science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [10] Claudy Rayan Serrao, Asish K. Kundu, S. B. Krupanidhi, Umesh V. Waghmare, and C. N. R. Rao. Biferroic  $\text{YCrO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 72:220101, Dec 2005.
- [11] A. Durán, A.M. Arévalo-López, E. Castillo-Martínez, M. García-Guaderrama, E. Moran, M.P. Cruz, F. Fernández, and M.A. Alario-Franco. Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic  $\text{YCrO}_3$  prepared by combustion synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(8):1863 – 1871, 2010.
- [12] A Durán, H Tiznado, JM Romo-Herrera, D Domínguez, R Escudero, and JM Siqueiros. Nanocomposite  $\text{YCrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ : characterization of the core-shell, magnetic properties, and enhancement of dielectric properties. *Inorganic chemistry*, 53(10):4872–4880, 2014.

- 
- [13] Shuijin Lei, Lei Liu, Chunying Wang, Chuanning Wang, Donghai Guo, Suyuan Zeng, Baochang Cheng, Yanhe Xiao, and Lang Zhou. General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38):11982–11991, 2013.
- [14] William J. Webber, Curtis W. Griffin, and J. Lamber Bates. Effects of cation substitution on electrical and thermal transport properties of  $\text{YCrO}_3$  and  $\text{LaCrO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 70(4):265–270.
- [15] C Barry Carter and M Grant Norton. *Ceramic materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [16] Donald R Askeland and Pradeep Prabhakar Phulé. *The science and engineering of materials*. Springer, 2006.
- [17] Lesley E Smart and Elaine A Moore. *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press, 2012.
- [18] Singanahally T. Aruna and Alexander S. Mukasyan. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3):44 – 50, 2008.
- [19] A.S. Bhalla, Ruyan Guo, and Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1):3–26, 2000.
- [20] V. M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, May 1926.
- [21] Igor Levin, Tammy G. Amos, Steven M. Bell, Leon Farber, Terrell A. Vanderah, Robert S. Roth, and Brian H. Toby. Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the  $\text{BaZrO}_3$ – $\text{CaZrO}_3$  system. *Journal of Solid State Chemistry*, 175(2):170 – 181, 2003.
- [22] W. H. Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 88(605):428–438, 1913.
- [23] W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue. Interferenzererscheinungen bei röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 346(10):971–988, 1913.
- [24] A Kelley and GW Groves. Crystallography of crystal defects (1970). *Longmann, London*, 1970.
- [25] Vinila Bedekar, R Shukla, and A K Tyagi. Nanocrystalline  $\text{YCrO}_3$  with onion-like structure and unusual magnetic behaviour. *Nanotechnology*, 18(15):155706, 2007.

# Anexos

El trabajo realizado se presentó en formato póster en el IV simposio de nanociencias y nanomateriales con la siguiente información.

- Presentación de cartel. " $YCr_{1-x}Al_xCrO_3$  solid solution: crystal characterization, microstructure, electric and magnetic properties". R. Orozco, R. Escamilla, M. E. Verdín, A. Durán. IV Symposium of Nanoscience and Nanomaterials. Abril 23 – 27, 2018. Ensenada, B.C., México.



IV SYMPOSIUM OF NANOSCIENCE AND NANOMATERIALS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**The Organizing Committee of IV SNN certifies that**

*R. Orozco, R. Escamilla, M. E. Verdín, Elias M. Tejeda, A. Durán*

**Presented the following poster contribution**

**" $\text{YCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{CrO}_3$  solid solution: crystal characterization, microstructure, electric and magnetic properties."**



Dr. Roberto Sanginés de Casas  
IVSNN President  
Ensenada, B. C. April 23rd - 27th 2018

CENTRO DE NANOCIENCIAS  
UNAM  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
ENSENADA, BAJA CALIFORNIA