

Síntesis por el método de combustión en solución y caracterización del $YCrO_3$

Alejandro Huaman[†], Antonio Lazo[‡], Carmen Eyzaguirre[¶], Michael Morales[♯], Hector Loro[§]
Facultad de Ciencias.

Universidad Nacional de Ingeniería;

[†]*alejandrohuanman31@yahoo.es, ‡tony2530@hotmail.com, ¶ceyza001@yahoo.com.br,*

[♯]*michael.71g@hotmail.com, §hloro@uni.edu.pe*

Recibido el 27 de Octubre del 2014; aceptado el 27 de Noviembre de 2014

Se presenta el proceso seguido para la síntesis de partículas policristalinas del multiferróico $YCrO_3$ por el método de combustión en solución y su caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). El proceso de combustión se realizó a $350^\circ C$, y se obtuvo un material de color verde oscuro de consistencia suave y esponjosa. El material fue tratado térmicamente, después de lo cual las imágenes TEM muestran partículas de alrededor de 250 nm, con planos cristalinos ordenados. Los datos obtenidos por XRD se usaron para un refinamiento Rietveld del espectro obtenido. Los parámetros estructurales así como las coordenadas atómicas fraccionarias muestran una excelente correspondencia con la estructura ortorrómbica distorsionada de perovskita reportada en la literatura [1].

Palabras Claves: materiales biferróicos, método de combustión.

The process for the synthesis of multiferroic polycrystalline particles $YCrO_3$ by the combustion method in solution is presented and its characterization by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The combustion process was carried out at $350^\circ C$, and a dark green soft and fluffy material was obtained. The material was heat treated, after which the TEM images shown particles of about 250 nm, with ordered crystal planes. Data obtained by XRD was used for a Rietveld refinement of the obtained spectrum. As well as structural parameters fractional atomic positions show excellent correspondence with distorted orthorhombic perovskite structure reported in literature [1].

Keywords: biferric materials, combustion method.

1 Introducción

La Cromita de itrio, $YCrO_3$, es un material recientemente reconocido como multiferróico, el cual exhibe ferromagnetismo débil debajo de $140 K$ y una transición ferroeléctrica a $473 K$ acompañados por un loop de histéresis [2], [3], [4]. Los materiales multiferróicos tienen aplicaciones como elementos de control, interruptores, sensores de campo magnético o nuevos tipos de dispositivos de memoria.

El $YCrO_3$ cristaliza en una estructura ortorrómbica del tipo perovskita centro simétrica de grupo espacial $Pnma$ y ha sido sintetizada por varios métodos, entre ellos el sol-gel [5] y el de microondas [6]. Dentro de estos métodos destaca el método de combustión en solución por su sencillez y porque permite obtener cantidades significativas del material.

El interés por la síntesis por combustión, que combina las características de una reacción química y altas temperaturas, ha mostrado un incremento notable por ser una técnica sencilla y económica para la síntesis de nanomateriales oxidados [7], [8] y [9]. Hasta el momento, varios óxidos complejos de diferentes tipos de estructuras cristalinas, incluyendo algunas perovskitas [10] han sido sintetizados por varias versiones de esta técnica.

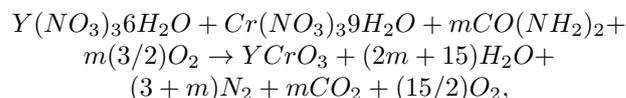
La capacidad de sintetizar materiales polifuncionales, como es el caso del biferróico $YCrO_3$, en cantidades significativas para poder caracterizarlo y usarlo en aplica-

ciones tecnológicas, constituyen motivaciones por demás suficientes para estudiar las características de este material obtenido por el método de combustión.

2 Detalles experimentales

Usando una reacción convencional de estado sólido y el método de combustión se sintetizó una muestra policristalina de $YCrO_3$ [2]. En esta síntesis se disolvió nitrato de itrio $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y nitrato de cromo $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en etanol. A esta mezcla se le agregó urea, $CO(NH_2)_2$, disuelta en agua desionizada. La mezcla fue calentada a $350^\circ C$ en un recipiente abierto, dentro de una cámara que permitía la extracción de gases. Se observó una fuerte emisión de gases durante el proceso de evaporación de los solventes, hasta obtener una fina capa con los elementos restantes, momento en el cual se produjo la combustión dando como resultado una muestra de gran volumen dentro del recipiente.

La reacción química de esta síntesis es la siguiente:



En el proceso que se siguió se usó $m = 10$ moles para compensar pérdidas en el proceso.

Con el fin de obtener una muestra limpia de impurezas, se realizó un tratamiento térmico al material obtenido. Este tratamiento consistió en calentar la muestra a 700°C por un periodo de 3 horas con pendiente de calentamiento de 60°C por hora.

La muestra fue analizada usando un microscopio electrónico de transmisión marca Thermo scientific modelo Jeol, JEM-2100. La estructura de la muestra fue estudiada usando un Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advanced con ánodo de cobre acoplado a un monocromador Johansson para $K\alpha_1$.

3 Resultados obtenidos

Después del proceso de combustión se obtuvo una muestra de gran volumen. Una imagen de la misma se da en la figura 1. La muestra obtenida es de color verde oscuro, muy liviana. A partir de esta muestra se obtienen pequeñas hojuelas que servirán para su caracterización.



Figura 1: Muestra de YCrO_3 obtenida luego de la combustión.

La muestra así obtenida fue analizada usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD). Una de las imágenes obtenidas por TEM y el espectro de difracción se muestran en la figura 2. Las imágenes TEM muestran una estructura amorfa. Esto se atribuye a impurezas presentes en la muestra. Esto se confirma observando el espectro XRD donde aparecen algunos picos intensos sobre un gran ruido de fondo como se observa en la figura 2. El pico más intenso se observa aproximadamente a $33,5^{\circ}$ en el espectro de XRD. Otros dos picos de menor intensidad aparecen aproximadamente a $26,5^{\circ}$ y 48° . Estos picos también se observan como los más intensos luego de limpiar de impurezas.

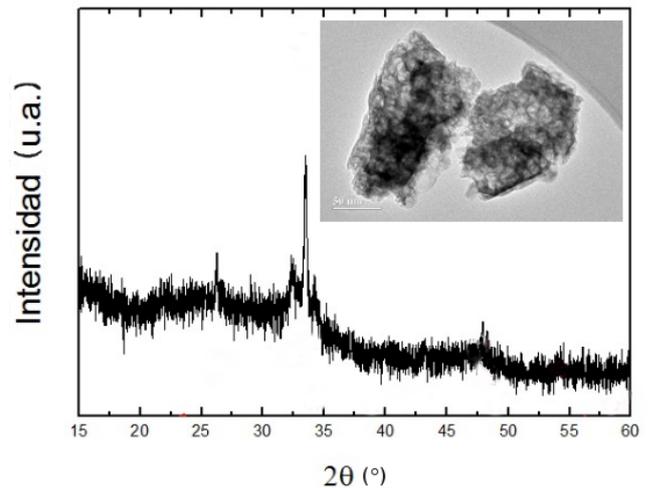


Figura 2: Imagen TEM, insertada dentro del Espectro de difracción de rayos X de la muestra de YCrO_3 sin tratamiento térmico.

Luego del tratamiento térmico se logró eliminar residuos orgánicos y se consiguió una estructura ordenada de nanocristales de YCrO_3 .

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra tratada térmicamente se observan en la figura 3. En a) de la figura 3 se pueden observar planos cristalinos del material lo que demuestra que la muestra analizada es una estructura ordenada. Un análisis por TEM de alta resolución (HRTEM), como en la referencia [6], confirma esta afirmación. El tamaño aproximado de los granos obtenidos es de 250 nm como se muestra en b) de la figura 3.

La muestra analizada se presenta preferentemente de forma alargada con una relación aproximada de 1 a 5 al comparar su ancho con su largo. Esto se confirma al analizar c) y d) en la figura 3.

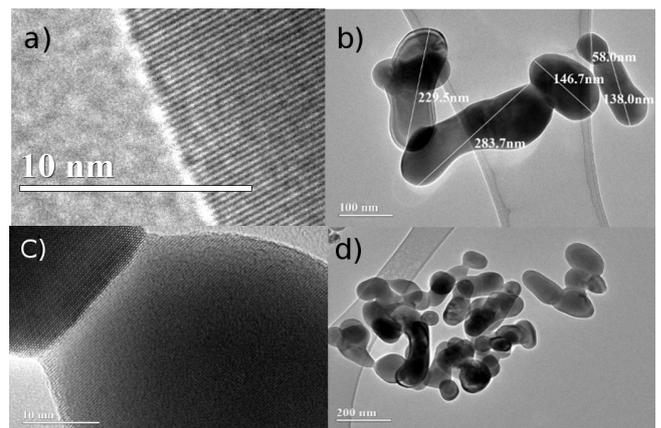


Figura 3: Imagen TEM de YCrO_3 , con tratamiento térmico.

Con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra tratada térmicamente, se obtuvo un espectro de difracción de rayos X de la muestra. El espectro fue tomado con un paso de 0.010522° , lo cual permitió obtener un espectro con la calidad suficiente para hacer un refinamiento Rietveld del mismo. Esto se confirma al observar el espectro de difracción de rayos X de

la muestra sintetizada. El espectro XRD del $YCrO_3$ sintetizado por el método de combustión se muestra en la figura 4. En general se observan los mismos picos intensos observados en la muestra no tratada térmicamente pero sin el ruido de fondo. En este espectro aparecen nuevos picos que no se apreciaban en el XRD de la muestra sin tratamiento térmico.

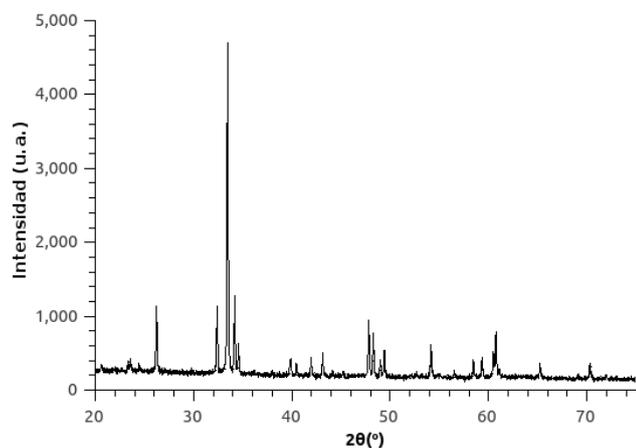


Figura 4: Espectro XRD del $YCrO_3$ obtenido por el método de combustión, con tratamiento térmico.

El espectro es muy similar al obtenido para el $YCrO_3$ sintetizado con otras técnicas [1] es decir que los datos confirman una fase simple con estructura cristalina ortorómbica distorsionada de perovskita. ($Pnma$). Esta estructura se muestra en la figura 5.

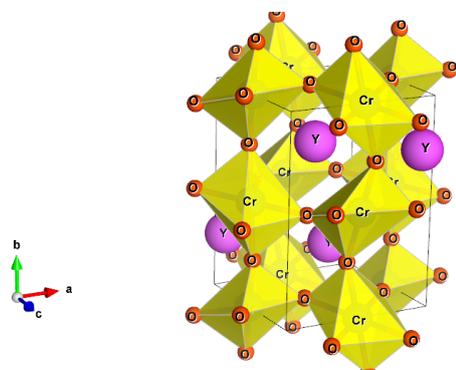


Figura 5: Estructura cristalina ortorómbica distorsionada de perovskita para el $YCrO_3$. Esta imagen fue obtenida usando el software libre VESTA.

Con el fin de obtener los parámetros cristalográficos de la muestra estudiada se realizó un refinamiento Rietveld usando el espectro de difracción de rayos X obtenido. El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda

unitaria, entre otros, así como factores instrumentales.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción respectivamente, W_i es el peso dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

Para realizar el refinamiento Rietveld de los datos obtenidos por XRD se utilizó el software libre Fullprof-Suite [11]. Para usar este programa se necesitan los datos XRD como un archivo con extensión **.dat* y el modelo teórico inicial, el cual se encuentra en el archivo **.pcr*. De manera general, el archivo **.pcr* contiene los siguientes datos: Título de la muestra a refinar, título del fichero *pcr*, variables de control, datos del experimento, variables de convergencia, átomos en la celda y parámetros de microestructura. Para mayor información sobre el funcionamiento del software y la elaboración del archivo **.pcr* revisar el manual de fullprof [11].

Para el Refinamiento Rietveld se usaron los parámetros estructurales reportados en [1] para el $YCrO_3$, como parámetros iniciales.

El ajuste se realizó usando 25 parámetros. La rutina del ajuste fue la siguiente:

Se ajustó en primer lugar el factor de escala. A continuación se añadieron los parámetros del background ajustado con un polinomio de 6 coeficientes. Luego se añadió el punto zero de temperatura. A continuación se incorporó el parámetro W , base en el refinamiento del ancho de la función perfil. Luego se incorporó el parámetro $Shape$ 1, parámetro para dar forma a la función perfil y a continuación el parámetro X , denominado parámetro isotrópico de Lorentz para la deformación. Los parámetros del refinamiento del ancho de la función perfil U y V fueron incorporados luego sucesivamente. Una vez ajustados se fijó el parámetro V . Luego se incorporó en el ajuste el parámetro $Pref1$, denominado parámetro de orientación preferencial. Se incorporó luego el parámetro de asimetría aplicado a ángulos menores que el valor del ángulo definido por $Asylim$ y a continuación el factor total del desplazamiento isotrópico, Bov . Se añadieron luego los parámetros de red a , b , c en forma sucesiva, las coordenadas x , y del átomo de Y , x , z de $O1$ y por último x , y , z del átomo $O2$, sucesivamente. Finalmente se volvió a incorporar en el ajuste el parámetro V .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. El χ^2 encontrado en el ajuste final es 1,32, lo cual indica que el espectro obtenido en la ajuste es muy cercano al resultado obtenido experimentalmente. Los parámetros

de red y los posiciones de los átomos hallados se dan en la Tabla 1 y se observa que son muy cercanos a los valores reportados en otros artículos[1].

| Parámetros | |
|----------------------------------|---|
| χ^2 | 1,32 |
| wRp | 7,72 |
| Rp | 5,93 |
| $a(\text{Å})$ | 5,521(3) |
| $b(\text{Å})$ | 7,532(5) |
| $c(\text{Å})$ | 5,240(3) |
| Y posición 4c (x, 1/4,z) | x 0,066(3) z 0,017(5) |
| $O(1)$ posición 4c (x, 1/4,z) | x -0,042(2) z 0,606(2) |
| $O(2)$ posición 8d (x,y,z) | x 0,713(2) y -0,053(1) z 0,302(2) |
| Cr-O1-Cr (grados) | 144,5 |
| Densidad: $5,759 \text{ g/cm}^3$ | |

Tabla 1: Parámetros estructurales de red refinados, posiciones atómicas fraccionales y densidad del $YCrO_3$ obtenidos a partir de los datos del XRD. Grupo espacial $Pnma$: 4c (x, 1/4, z), 4b (0, 0, 1/2) y 8d (x,y,z).

El espectro calculado usando los datos de la Tabla 1 es muy cercano al observado por difracción de rayos X como se puede ver en las figuras 6, 7 y 8.

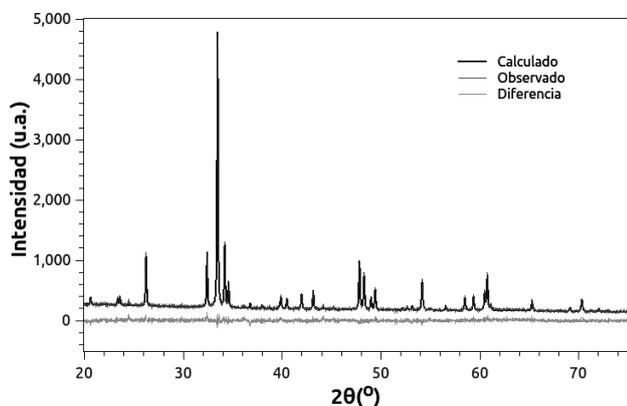


Figura 6: Espectro XRD del $YCrO_3$ observado, calculado y su diferencia.

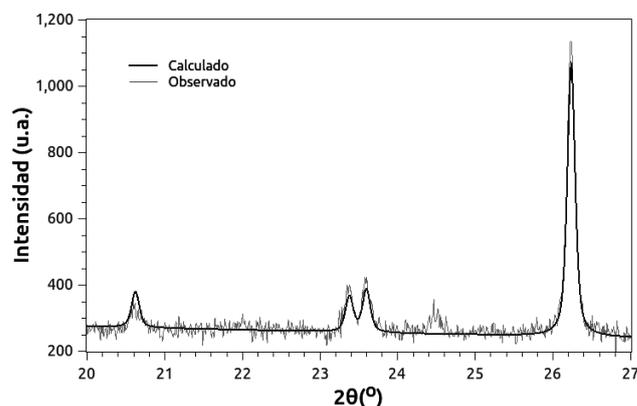


Figura 7: Sección del espectro XRD del $YCrO_3$ observado y calculado entre 20° y 27° .

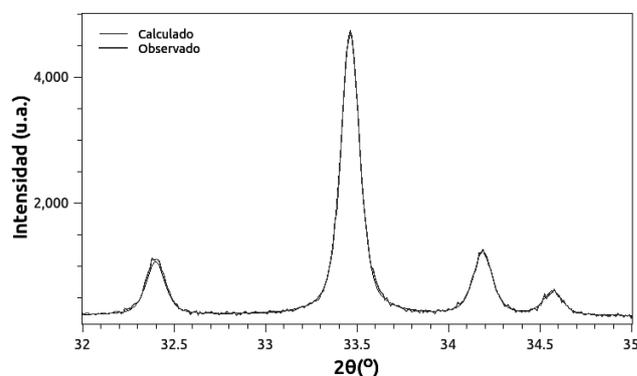


Figura 8: Sección del espectro XRD $YCrO_3$ observado y calculado entre 32° y 35° .

En el ajuste se observó pequeños picos atribuidos a trazas, como se muestra en la figura 7. Asimismo la mayor parte del espectro de difracción es ajustado con excelente acercamiento como se observa en la figura 8.

4 Conclusiones

Se sintetizó cromita de itrio por el método de combustión. Se establecieron las condiciones más favorables antes y después de el proceso de combustión. Un tratamiento térmico a 700° por 3 horas permitió obtener la fase única ortorrómbica. Las partículas obtenidas tienen un tamaño medio de 250 nm y el refinamiento Rietveld confirma la fase con grupo espacial $Pnma$ y parámetros de red $a = 5,521(\text{Å})$, $b = 7,532\text{Å}$, $c = 5,240\text{Å}$.

5 Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico del Instituto de Investigación de la FIIS, UNI, a la Universidad Federal de Goiania, Brasil, donde se realizaron los experimentos de XRD y TEM y a la Facultad de Ciencias, UNI, donde se realizó la síntesis del material y el refinamiento Rietveld.

1. BRAJESH TIWARI, M KRISHNA SURENDRA AND M S RAMACHANDRA RAO, *HoCrO₃ and YCrO₃ : a comparative study*. J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013).
2. A. DURÁN, A.M. ARÉVALO-LÓPEZ, E. CASTILLO-MARTÍNEZ, M. GARCÍA-GUADERRAMAC, E. MORANB, M.P. CRUZA, F. FERNÁNDEZ, M.A. ALARIO-FRANCO. *Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO₃ prepared by combustion synthesis*. J. of Solid State Chemistry, Volume 183, Issue 8, August 2010.
3. C.R. SERRAO, A.K. KUNDU, S.B. KRUPANIDHI, U.V. WAGHMARE, C.N.R. RAO, *Biferroic YCrO₃*. Phys. Rev. 72, 220101 R (2005).
4. J.R. SAHU, C.R. SERRAO, N. RAY, U.V. WAGHMARE, C.N.R. RAO, *Rare earth chromites: A new family of multiferroics*. J. Mater. Chem.(Commun.), 17,42 (2007).
5. TOKUMATSU TACHIWAKIA, YOSHIYUKI KUNIFUSAB, MASARU YOSHINAKAA, KEN HIROTAB, OSAMU YAMAGUCHIB, *Formation, powder characterization and sintering of YCrO₃ prepared by a sol-gel technique using hydrazine*. International Journal of Inorganic Materials, 3, 2 (2001).
6. RAINER SCHMIDT, JESÚS PRADO-GONJAL, DAVID ÁVILA, ULISES AMADOR AND EMILIO MORÁN, *Electron microscopy of microwave-synthesized rare-earth chromites*. Microscopy: advances in scientific research and education (A. Méndez-Vilas, Ed.), Vol.2, pp. 819-826 FORMATEX, Badajoz (Spain) 2014.
7. K.C. PATIL, S.T. ARUNA, T. MIMANI, *Combustion synthesis: an update*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6 (2002).
8. L.E. SMART, ELAINE A. MOORE, *Solid State Chemistry, an introduction*. Taylor & Francis Group, Third edition, 2005.
9. B.I. LEE, E.J.A. POPE, *Chemical Processing of Ceramic*, Marcel Dekker Inc., 1994.
10. J.B. GOODENOUGH, W. GRAPER, F. HOLTZBERG, D.H. HUBER, R.A. LEFEVER, J.M. LONGO, T.R. MCGUIRE, S. METHFESSEL, *Landolt-Börnstein-Band 4: Magnetische And Andere Eigenschaften Von Oxide Und Verwandten Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970.
11. J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, *Fullprof Suite program* <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>