

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $Y\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Mn, Cu) CON
POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS
INORGÁNICOS**

**JOSÉ JULIÁN AGUIRRE PINZÓN
TANIA DAYANA DÍAZ RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $\text{YGa}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Mn, Cu) CON
POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS
INORGÁNICOS**

Presentado por:

**JOSÉ JULIÁN AGUIRRE PINZÓN
TANIA DAYANA DÍAZ RODRÍGUEZ**

**Trabajos de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTOR:

Ph.D. GILLES HENRI GAUTHIER (UIS)

CODIRECTORES:

**Ph.D. ENRIQUE MEJÍA OSPINO (UIS)
Ph.D. MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ (UIS)**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

Al personal de las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander que colaboró en el desarrollo de este proyecto: al laboratorio de difracción de Rayos X, al laboratorio instrumental de análisis químicos y, especialmente, al laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química, a cargo de los técnicos Luis Eduardo Pérez Carreño y Wilson Eduardo Pérez Soler por prestarnos su colaboración durante nuestro proceso de investigación.

Al doctor Jader Enrique Guerrero Bermúdez por toda su colaboración y sus aportes en la toma de mediciones para la caracterización óptica.

Al Doctor Mario Alberto Macías López que nos compartió sus conocimientos y siempre estuvo dispuesto a brindarnos su apoyo.

A la Doctora Zulma Liliana Moreno Botello por todo el tiempo que nos dedicó; porque sus consejos, enseñanzas y explicaciones nos ayudaron en el desarrollo de todas las etapas de investigación de este proyecto. Zulmita: muchas gracias especialmente por su valiosa amistad.

A nuestros padres por el gran esfuerzo que hicieron al darnos la oportunidad de recibir una educación que nos traerá un mejor futuro.

A la persona sin cuya invaluable guía no hubiera sido posible la realización de este proyecto, por confiar en nosotros y por enseñarnos el valor del trabajo en equipo. Gracias, profesor Gilles.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	12
CONTEXTO HISTÓRICO.....	12
REQUERIMIENTOS DE UN PIGMENTO.....	13
ESTADO DEL ARTE.....	14
1. METODOLOGÍA.....	18
1.1. SÍNTESIS DE MATERIALES.....	18
1.1.1. Preparación.....	18
1.1.2. Caracterización y medidas ópticas.....	19
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	20
2.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE CALCINACIÓN.....	20
2.1.1. Análisis termogravimétrico.....	20
2.1.2. Ensayos preliminares.....	22
2.1.3. Matriz de síntesis de la fase YGaO ₃	23
2.2. BÚSQUEDA DE LA FASE HEXAGONAL.....	25
2.2.1. Naturaleza de la impureza.....	25
2.2.2. Estabilización de la fase hexagonal.....	26
2.2.3. Serie subestequiométrica YGa _{1-x} O ₃ (x = 0 – 0.5).....	28
2.3 SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES YGa _{0.8} M _x O ₃ (M = Mn, Cu).....	30
2.3.1. Síntesis y caracterización de las fases YGa _{0.8} M _x O ₃ (M = Mn, Cu).....	30
2.3.2. Caracterización óptica de los materiales.....	31
3. CONSLUSIONES.....	35
4. RECOMENDACIONES.....	36
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS.....	41

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de las transiciones electrónicas entre las bandas de energía.....	15
Figura 2. Estructura cristalina del compuesto YInO_3	16
Figura 3. Descomposición por TGA de las cenizas del gel citrato/nitrato precursor de YGaO_3	21
Figura 4. Patrones de DRX de materiales YGaO_3 calcinados a diferentes temperaturas durante 15 min	22
Figura 5. Patrones de DRX de materiales YGaO_3 calcinados a 850°C y 900°C	23
Figura 6. Patrones de DRX de materiales YGaO_3 calcinados a 950°C	24
Figura 7. Ocupación de los cationes de Ga^{3+} en sitios octaédricos y tetraédricos dentro de la celda del granate $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	25
Figura 8. Geometrías correspondientes a la bipiramide trigonal y el carbonato trigonal	26
Figura 9. Espectroscopia infrarroja para la muestra YGaO_3 preparada a 850°C -15 min.....	27
Figura 10. Patrones de DRX de materiales $\text{YGa}_{1-x}\text{O}_3$ calcinados a 850°C por 15 min.....	28
Figura 11. Espectro infrarrojo y análisis termogravimétrico de la muestra $\text{YGa}_{0.8}\text{O}_{3\delta}$	29
Figura 12. Patrones de DRX para la solución sólida $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	31
Figura 13. Espectros de reflexión difusa de los óxidos $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ e $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ después de la transformación Kubelka-Munk ($T=298\text{K}$).....	32
Figura 14. Comparación entre los espectros de Reflexion Difusa de la muestra $\text{YGa}_{0.78}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ calcinada a 850°C ó 1000°C	32
Figura 15. Espectro de reflexión difusa de los óxidos $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ después de la transformación Kubelka-Munk.($T = 298\text{K}$).....	33
Figura 16. Comparación entre los espectros de la muestra $\text{YGa}_{0.78}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ calcinada a 850°C ó 1000°C	34

Lista de Anexos

ANEXO A. Teoría del Campo Cristalino.....	41
ANEXO B. Diagrama de fases del sistema $Y_2O_3 - Ga_2O_3$	43
ANEXO C. Generalidades del programa fullprof.....	44
ANEXO D. Resultado del refinamiento Le Bail para la muestra $YGa_{0.8}O_3$ calcinada a $850^\circ C$ durante 15 minutos.....	49
ANEXO E. Resultados análisis EDXS.....	50
ANEXO F. Fotografías de las muestras.....	51

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $Y\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Cu}$) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINÓFOROS INORGÁNICOS ¹

AUTORES: JOSÉ JULIÁN AGUIRRE PINZÓN, TANIA DAYANA DÍAZ RODRÍGUEZ ²

PALABRAS CLAVES: PIGMENTO INORGÁNICO, MATERIAL CERÁMICO, $Y\text{GaO}_3$, ESTRUCTURA HEXAGONAL, SÍNTESIS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, PROPIEDADES ÓPTICAS.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos pertenecientes al sistema $Y\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02; 0.05$ y 0.10) donde el sitio cristalográfico ocupado por los cationes Ga^{3+} fue dopado con cationes de Mn^{3+} o Cu^{2+} . Todas las muestras se prepararon por el método Sol-Gel usando reactivos de alta pureza ($\geq 99\%$). La caracterización por difracción de rayos X indica la presencia de un sistema bifásico entre un material de estructura hexagonal de grupo espacial $P63cm$ (esperado) y cúbico de grupo espacial $1a-3d$ (tipo granate), este último correspondiente a una impureza. A pesar de la manipulación de variables de síntesis, tales como la temperatura y el tiempo de calcinación, así como la razón molar entre los precursores itrio y la suma de galio con el metal de transición, $Y/(Ga+M)$ ($M=\text{Mn}$ o Cu), no se logró eliminar completamente la impureza presente en el material; sin embargo, el cambio de estequiometría reveló una mejoría considerable en la reducción de la cantidad de fase cúbica; la correcta estequiometría y el pesaje de la cantidad de reactivos se verificaron mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva. Para los sistemas $Y\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e $Y\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, se obtuvieron tonalidades verdes-cyan y moradas, respectivamente, que varían su intensidad al aumentar la cantidad de metal de transición dopante. Se concluyó que la impureza no aportaba color mediante el análisis de sus propiedades ópticas.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de ingenierías Físico-Química. Director Gilles Henri Gauthier Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF NEW MATERIALS BELONGING TO $Y\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ SYSTEMS (M=Mn,Cu) WITH POTENTIAL APLICACION AS PIGMENTS OR INORGANIC LUMINOPHORES ³

AUTHORS: JOSÉ JULIÁN AGUIRRE PINZÓN, TANIA DAYANA DÍAZ RODRÍGUEZ ⁴

KEYWORDS: INORGANIC PIGMENT, CERAMIC MATERIAL, $Y\text{GaO}_3$, HEXAGONAL STRUCTURE, SYNTHESIS, X-RAY POWDER DIFRACTION, OPTICAL PROPERTIES.

DESCRIPTION:

This work presents the synthesis and characterization of compounds belonging to the system $Y\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02; 0.05$ y 0.10), in which the crystallographic site occupied by Ga^{3+} cations was doped with Mn^{3+} or Cu^{2+} ions. All the samples were prepared by sol-gel method using high purity reactants ($\geq 99.99\%$). X ray powder diffraction indicates the presence of a biphasic system composed of a hexagonal-structured material with space group $P63cm$ (expected) and a cubic one with space group $Ia-3d$ (garnet structure-typed), the latter being an impurity. Despite the manipulation of some synthesis parameters such as heat treatment temperature and duration, as well as molar ratio between the reactants yttrium and the sum of gallium and the transition metal, $Y/(Ga+M)$ (M=Mn o Cu), it was not possible to eliminate completely the impurity phase within the material; however, reactants stoichiometry change turned in an improvement by minimizing the amount of cubic phase; the correct stoichiometry and the weighing of reactants amount were checked by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). The $Y\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $Y\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ compounds were prepared and exhibit green-cyan and purple hues, respectively, which varied their intensity when increasing the amount of doping transition metal. By optical properties analysis, it was concluded that the impurity does not provide the main part of the color.

³ Degree project

⁴ Facultad de ingenierías Físico-Química. Director Gilles Henri Gauthier PhD.

INTRODUCCIÓN

CONTEXTO HISTÓRICO

El origen de los pigmentos tuvo lugar en la prehistoria con el desarrollo de una de las primeras formas de arte: la pintura rupestre. Hace 40 000 años, según estimaciones, los humanos primitivos expresaban en las paredes de las cavernas la relación especial que tenían con las criaturas de su entorno al plasmar figuras humanoides cazando grandes animales salvajes [1].

Elementos como el carbón vegetal, el ocre, el marrón de manganeso y las arcillas, todos ellos presentes en la naturaleza, fueron los materiales que hicieron posibles las pinturas descubiertas en las cavernas en el sur de Francia, el Norte de España y África (regiones donde se encuentran las pinturas de mayor importancia) [2]. Es así como este conjunto de materiales se convirtió en el primer grupo de pigmentos alguna vez usados por la humanidad: los pigmentos naturales.

Con el progreso de la humanidad también progresó el arte, y fueron las grandes civilizaciones del mundo antiguo las que promovieron la evolución de los pigmentos ante la implementación de nuevos colores en sus elaboradas obras de arte. Es así como se hizo necesaria la transición de sencillos óxidos a minerales más complejos o a sustancias de origen orgánico.

En cuanto a las sustancias de origen orgánico, hacia el año 1 600 a.C. las secreciones de los caracoles marinos *Murex brandaris* eran utilizadas como tintes por los antiguos fenicios en la ciudad de Tiro [3]. Esta sustancia es un indicio de los primeros pigmentos de origen biológico de los que la humanidad ha hecho uso. Sin embargo, la producción de un solo gramo requería alrededor de 9000 caracoles. Por razones como ésta es que se promovería la búsqueda de diferentes métodos para obtener tintes y la nueva alternativa que reemplazaría a los métodos orgánicos y a la explotación de los materiales minerales sería preparar nuevos materiales sintéticos, entre los que se pueden nombrar el azul

egipcio, primer pigmento sintético conocido [4], y el amarillo de Nápoles, pigmento elaborado en la antigua ciudad de Tebas y cuyo uso data del año 1 500 a.c. [5].

A partir del siglo XVIII se implantó una industria que incluía entre su manufactura productos como azul de Prusia ($\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$), el azul cobalto (CoAl_2O_4), el verde de Scheele (CuHAsO_3), y el amarillo cromo (PbCrO_4), todo sellos sintéticos; su objetivo principal era satisfacer las necesidades de las áreas más importantes del uso de los pigmentos, entre los que se incluían las pinturas, los barnices, las tintas de impresión para papel y textiles, la decoración de cuero, el revestimiento de suelos, caucho, los cosméticos, la cerámica vidriada y los esmaltes [2,6,7].

REQUERIMIENTOS DE UN PIGMENTO

Se considera que para que un pigmento pueda satisfacer la demanda a la que está sometido, la industria debe optimizar en sus productos las características que muestren efectividad, economía y ecología [8].

Efectividad: hace referencia a las propiedades ópticas (brillo, tonalidad, etc.), resistencia ante la exposición a radiación y estabilidad en presencia de calor o en condiciones ácidas, así como en las condiciones de procesado.

Economía: mejor economía podría significar la ampliación de los ámbitos de aplicación de pigmentos a partir de elementos de abundancia natural de una manera financieramente posible y rentable.

Ecología: la mayoría de los pigmentos en pinturas comerciales son hasta cierto grado tóxicos e históricamente los pigmentos a base de metales pesados son los que han presentado mayor disponibilidad: aquellos derivados del plomo, del cadmio, del arsénico y algunos cromatos; incluso en algunas ocasiones el proceso de manufactura involucra la emisión de sustancias contaminantes al medio ambiente [2,9]. Sin embargo, la preocupación por el impacto negativo de los metales pesados en la salud humana ha desarrollado a una tendencia a reemplazarlos en algunas áreas industriales.

Con el objetivo de potenciar estos tres factores y, con ello, el desempeño que tienen en su área respectiva de uso, se ha despertado el interés por desarrollar nuevos materiales que cumplan los requerimientos de la demanda actual.

ESTADO DEL ARTE

Los pigmentos son materiales que reproducen un color específico gracias a su selectividad para reflejar y absorber ciertas longitudes de onda (λ) en la región visible del espectro electromagnético [10]. Muy seguido, estas absorciones están relacionadas a transiciones entre niveles de energía electrónica que pueden ser bandas de niveles extendidos como niveles discretos de átomos, moléculas o iones.

En un cristal en el que un gran número de átomos forma una red, los electrones están influenciados por un número de núcleos adyacentes asociados a orbitales de valencia. El número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía tan pequeña que se considera que estos se unen para formar bandas continuas de energía permitidas; este punto de vista de los niveles de energía en los sólidos se conoce frecuentemente como la teoría de bandas [11]. Existen dos clases de bandas de energía, la banda de valencia, que está ocupada por los electrones del último nivel energético de los átomos, y la banda de conducción que está vacía de electrones en los materiales no metálicos.

Entre estas bandas existen brechas energéticas que son zonas no permitidas, es decir lugares (en energía) que los electrones no pueden ocupar. Las transiciones electrónicas entre las dos bandas previamente mencionadas es lo que explica el color de algunos materiales cuando la banda prohibida está dentro del rango del espectro visible (Figura 1).

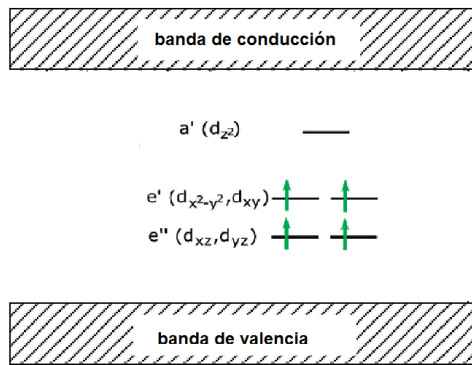


Figura 1. Esquema de las transiciones electrónicas entre las bandas de energía (AUTORES).

Para el caso particular en el cual se dopa un material con metales de transición, sus niveles electrónicos permanecen discretos y la manera como se separan en energía se estudia a través de la teoría del campo cristalino (Anexo A). De esta forma, las absorciones se relacionan a transiciones entre niveles discretos de energía electrónicos en lugar de bandas, y ocurren de manera más apreciable en la región visible del espectro.

El ejemplo más famoso de esta teoría es el color del rubí o de la esmeralda, proveniente del ion Cr^{3+} en el campo cristalino de iones oxígeno de la estructura de la alúmina corindón o del berilio, respectivamente [12]. En todos estos casos, el color que puede percibir el ojo humano viene del color complementario de lo que se absorbe en cada transición.

Teniendo en cuenta las características que exhiben los materiales cerámicos, surge la posibilidad de explorar el potencial de nuevas estructuras que puedan hospedar iones metálicos en su interior y estudiar los eventuales efectos ópticos que se produzcan de estos. Una clase de materiales cerámicos que ha sido estudiada recientemente para tal fin corresponde a la familia ABO_3 , en la que, en la posición B, un metal de transición reemplaza elementos como aluminio, galio e indio [13]. Tal es el caso del óxido $YInO_3$ que adopta una estructura hexagonal (grupo espacial $P6_3cm$) constituida por capas de iones Y^{3+} que separan capas

formadas por poliedros $[\text{InO}_5]$ en coordinación de bipirámide trigonal, los cuales se unen por las esquinas (Figura 2) [14].

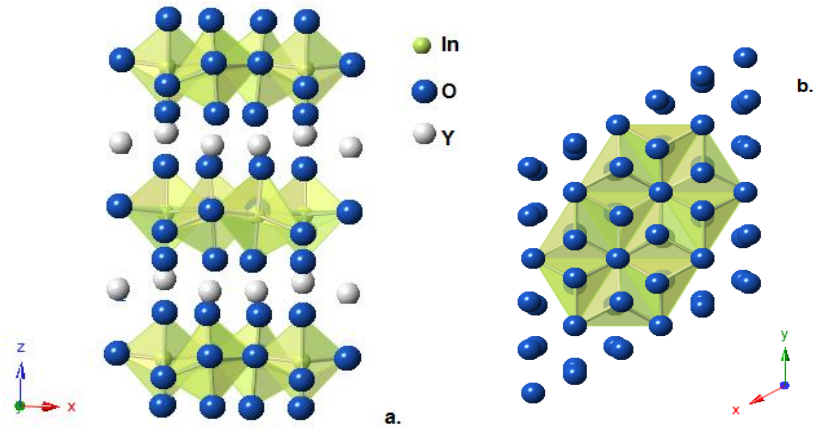


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto YInO_3 .

Ahora bien, cuando se introduce el ion Mn^{3+} en sitios con coordinación de bipirámide trigonal en la estructura hexagonal $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se logra una gama de tonalidades azules. Debido a la simetría singular del campo cristalino que ejercen los iones O^{2-} en los alrededores del ion Mn^{3+} y, particularmente, a la ausencia de centro de simetría en los grupos $[\text{MnO}_5]$, las transiciones ópticas son notablemente intensas, lo que resulta en un color muy vivo únicamente con algunos porcentajes de dopante, color que resulta óptimo al tomar el valor de $x=0.1$ [14].

Debido a la semejanza química entre los elementos de la misma columna del indio, es interesante considerar el estudio de materiales de matrices YGaO_3 e YAlO_3 , aparentemente similares al caso YInO_3 por presentar los mismos poliedros $[\text{BO}_5]$. En teoría, esos materiales deberían llevar a propiedades ópticas semejantes, económicamente más atractivas en el caso del aluminio por su precio más bajo. De hecho, en el mismo trabajo de Smith *et al.* se menciona que YAlO_3 presenta un color gris azul cuando se dopa con Mn^{3+} pero la diferencia de resultados reside en (i) la dificultad de síntesis de este compuesto puro debido a una cierta inestabilidad a alta temperatura (ii) un color en realidad no tan intenso

como el caso precedente, lo que debe tener un origen de orden estructural que no está claro en el momento.

De manera análoga, el material YGaO_3 puro y dopado ya ha sido sintetizado y estudiado, aunque no muy ampliamente, y se tiene evidencia de que puede cristalizar en una estructura hexagonal $P6_3cm$ [15]. Desafortunadamente, este material se ha obtenido mediante reacciones del estado sólido de los óxidos que lo componen y su síntesis involucra temperaturas superiores a los 1950°C . En vista de que la obtención de materiales bajo estas condiciones no resultaría energéticamente viable, se hace necesaria otra ruta de síntesis a temperaturas inferiores. Este logro fue alcanzado por Tamilarasan *et al.* [16], quienes obtuvieron, mediante el uso de precursores en solución y calcinaciones a baja temperatura, una serie de materiales $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ que exhiben un color morado aparentemente intermedio entre $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ e $\text{YAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, variando su intensidad dependiendo de la cantidad de manganeso que se introduce. La explicación del color en las muestras obedece a la variación del campo cristalino del ión dopante, aunque no parece tan intensa como en la familia del indato.

La obtención de esos materiales resulta aparentemente algo complejo porque, como en el caso del aluminato, el diagrama de fases $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [Anexo B] señala la existencia de cierta variedad de fases que pueden aparecer de manera alterna a la formación de cualquier fase individual [17], entre las que se pueden señalar Y_3GaO_6 , $\text{Y}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Específicamente, en el caso de la obtención de YAlO_3 hexagonal, Smith plantea que todos los intentos efectuados resultaron en la formación adicional de una fase $\text{Y}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Normalmente, la obtención de fases hexagonales involucra síntesis a altas temperaturas [15,17], como es el caso de YInO_3 ; sin embargo, las rutas de síntesis mediante gel citrato-nitrato de precursores ofrecen la posibilidad de disminuir el nivel energético requerido para la formación de este tipo de materiales. De hecho, dado que normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas, Tamilarasan *et al.*

modificaron su método de síntesis sol-gel haciendo calcinaciones instantáneas a 850°C durante cortos períodos de tiempo. Efectivamente, este cambio hizo posible la obtención de la fase hexagonal deseada, sin embargo los ensayos de calcinación a los que se recurrió, dieron como resultado una fase adicional aún no identificada y cuya presencia aún no ha sido explicada. Una posible explicación a la necesaria calcinación de corto tiempo a baja temperatura podría ser la necesaria presencia de grupos carbonatos en la matriz cerámica, ayudando a estabilizar dicha fase metaestable, hipótesis que ya se mencionó en el caso de $YAlO_3$ [17].

Uno de los objetivos de este trabajo consiste en determinar las condiciones de síntesis de la familia $YGa_{1-x}Mn_xO_3$ y estudiar de manera más detallada la relación entre su estructura y sus propiedades ópticas. Adicionalmente, se plantea la posibilidad de dopar la misma estructura con diferentes cationes de transición (en este trabajo Cu) para estudiar los efectos cromóforos que pudieran existir en ellos.

1. METODOLOGÍA

1.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

1.1.1 Preparación

Los óxidos $YGa_{1-x}M_xO_3$ ($x=0.02$; 0.05 y 0.10) y ($M= Mn, Cu$) se prepararon a partir del método Sol Gel mezclando cantidades estequiométricas de los reactivos Y_2O_3 (Alfa Aesar, $\geq 99.99\%$ precalcinado a 1000°C por 1 hora), Ga_2O_3 (Alfa Aesar, $\geq 99.99\%$ precalcinado a 1000°C por 1 hora), $MnCO_3$ (Alfa Aesar, $\geq 99.9\%$) y CuO (Alfa Aesar, $\geq 99\%$ precalcinado a 700°C por 1 hora) con ácido cítrico (H_3Cit), relación molar $H_3Cit:cación = 3:1$, en una solución de ácido nítrico (HNO_3), (con relaciones molares $HNO_3:Y_2O_3$ de 6:1 ; $HNO_3:CuO$ 2:1), y agua desionizada (relación másica ácido cítrico:agua=0.592). Esta mezcla se vertió en un balón

conectado a un sistema de reflujo, se sometió a agitación de 300 r.p.m. y calentamiento de 110°C. Posteriormente, cuando los precursores estuvieron disueltos, se desarmó el montaje y se agregó etilenglicol (EG) a la solución en una relación molar $H_3Cit:EG = 3:2$, todo esto a temperatura de 80°C sin variar agitación. Una vez formado el gel, se secó a una temperatura de 300°C hasta obtener cenizas que se sometieron a una molienda en un mortero de ágata para lograr un polvo fino y homogéneo.

Inicialmente, el proceso de síntesis de la fase pura $YGaO_3$ fue estudiado mediante el análisis de 2.6 mg de cenizas de gel citrato en una termobalanza de alta precisión TA INSTRUMENTS modelo DISCOVERY, entre 30°C y 1200°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min suministrando aire a razón de 50 ml/min. Basado en este análisis TGA y tomando en cuenta los estudios realizados por Tamilarasan *et al.*, se hicieron calcinaciones instantáneas durante 15 min a diferentes temperaturas entre 750°C y 900°C con el fin de encontrar las condiciones de síntesis óptimas para la fase hexagonal $YGaO_3$. Estas calcinaciones iniciales sugirieron el estudio de una nueva serie de experimentos, correspondiente a una matriz en la cual se varió tiempo y temperatura de manera más sistemática, y usando un solo lote de cenizas, en busca de la fase hexagonal pura. A partir de esos resultados se escogieron las condiciones consideradas como la mejores para obtener la fase $YGaO_3$, a partir de las cuales los materiales dopados se pudieron preparar.

1.1.2 Caracterización y medidas ópticas

Los polvos fueron caracterizados por diferentes técnicas incluyendo la difracción de rayos X de muestras policristalinas, la espectroscopía infrarroja, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las propiedades de absorción óptica fueron evaluadas usando la técnica de Reflectancia difusa.

Los patrones de difracción se tomaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Bragg Bentano, equipado con un tubo de rayos-X (radiación de Cu-K $\alpha_{1,2}$, 40 kV y 40 mA), filtro de Ni y detector unidimensional LynxEye. La adquisición de datos se realizó generalmente en el rango de 5-70° (2 θ) con un paso de 0,015° (2 θ) y un tiempo de conteo de 0,2 a 2 segundos por paso. El refinamiento de los datos estructurales se hizo por el método Rietveld usando el programa FullProf [18] y su interface gráfica WinPLOTR [19].

Los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR marca BRUKER modelo TENSOR.

Los espectros de reflectancia difusa (R) se tomaron en un espectrofotómetro marca OCEAN OPTICS USB4000 dotado de una esfera integradora en un intervalo de longitud de onda $\lambda = (480 - 850)$ nm. Los datos de reflexión fueron convertidos en datos de absorción aplicando la transformación de Kubelka-Munk (K.M.) la cual permite determinar la razón adimensional K/S:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Con K el coeficiente de absorción y S el coeficiente de difusión del material

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE CALCINACIÓN DE YGaO₃

2.1.1. Análisis termogravimétrico de las cenizas

Para determinar la temperatura de síntesis del óxido YGaO₃, las cenizas resultantes del secado del gel citrato se analizaron por termogravimetría en aire para estimar el momento en el que la calcinación eliminaría los residuos orgánicos e iniciara la cristalización del material. Los resultados de la prueba se muestran en la figura 3.

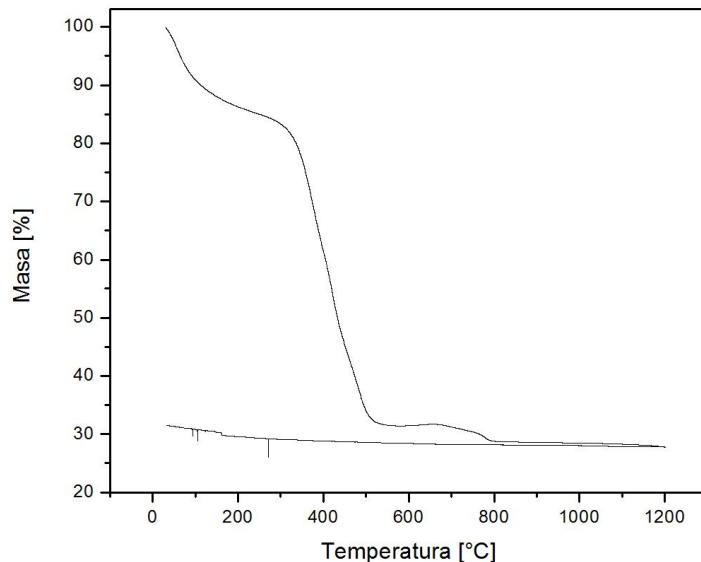


Figura 3. Descomposición por TGA de las cenizas del gel citrato/nitrato precursor de YGaO₃.

En el diagrama se puede apreciar una pérdida inicial de masa, probablemente asociada a la eliminación de residuos orgánicos que intervinieron en la reacción de formación del material. Esta descomposición finaliza en 800°C donde se alcanza estabilidad. Es interesante resaltar que existen en realidad dos regímenes de pérdidas de masa, uno mayoritario hasta 500°C y uno más leve en los alrededores de 700-800°C (ver más tarde por una posible explicación). Teniendo en cuenta estos resultados, se resuelve hacer ensayos preliminares con calcinaciones a 750°C, 800°C, 850°C, 900°C y 950°C, para probar temperaturas menores y superiores al punto crítico en el que cambia la tendencia de la gráfica y donde probablemente sucede la etapa determinante de formación de la fase cristalina buscada. De manera particular, la temperatura de 750°C se tomó teniendo en cuenta las diferencias que se podían presentar en cuanto al valor de temperatura real que tuviese el polvo dentro de la mufla. Las calcinaciones se realizaron durante 15 min con un horno precalentado, considerando la experiencia de Tamilarasan *et al.* [16].

2.1.2. Ensayos preliminares

En la Figura 4 se muestran los diagramas de DRX de las diferentes muestras calcinadas de 750 a 950°C por 15 min.

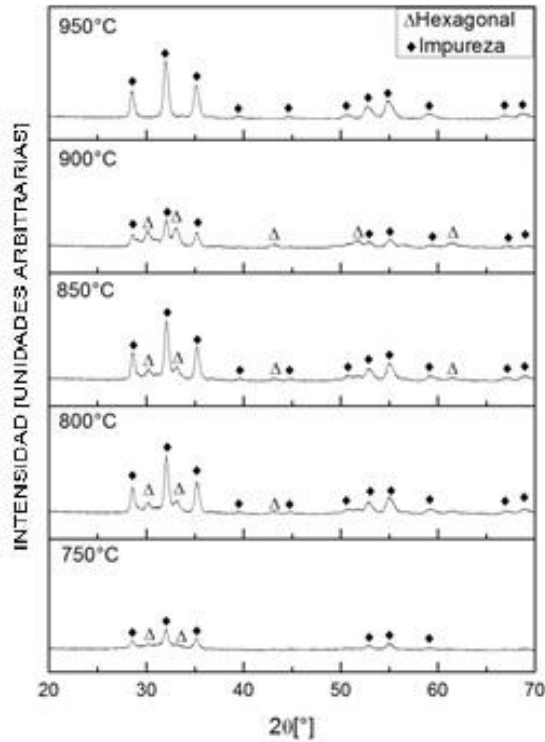


Figura 4. Patrones de DRX de materiales YGaO₃ calcinados a diferentes temperaturas durante 15 min.

Del examen de esos patrones, se puede concluir que para las temperaturas de 750°C, 800°C y 850°C la fase hexagonal se presenta en bajas proporciones y es acompañada de una impureza de tipo granate Y₃Ga₅O₁₂ que hasta ahora sólo se ha logrado identificar de manera cualitativa utilizando la base de datos PDF-2 del ICDD (International Centre for Diffraction Data). Para la temperatura de 950°C no se aprecia la presencia de la fase hexagonal, sin embargo para las condiciones de 900°C la fase de interés se encuentra en mayor proporción comparada con las demás mediciones.

Teniendo en cuenta que 900°C y 15 min corresponden a las condiciones de calcinación que permiten obtener la fase hexagonal en mayor proporción, se diseñó una matriz de calcinación que rodeara estas condiciones de temperatura y tiempo, para la cual se presentan los resultados a continuación.

2.1.3. Matriz de síntesis de la fase YGaO_3 usando las variables temperatura y tiempo

Considerando estas proposiciones experimentales se realizaron pruebas en un horno precalentado a 850°C, 900°C y 950°C, variando tres tiempos de calcinación: 5, 10 y 20 min, respectivamente.

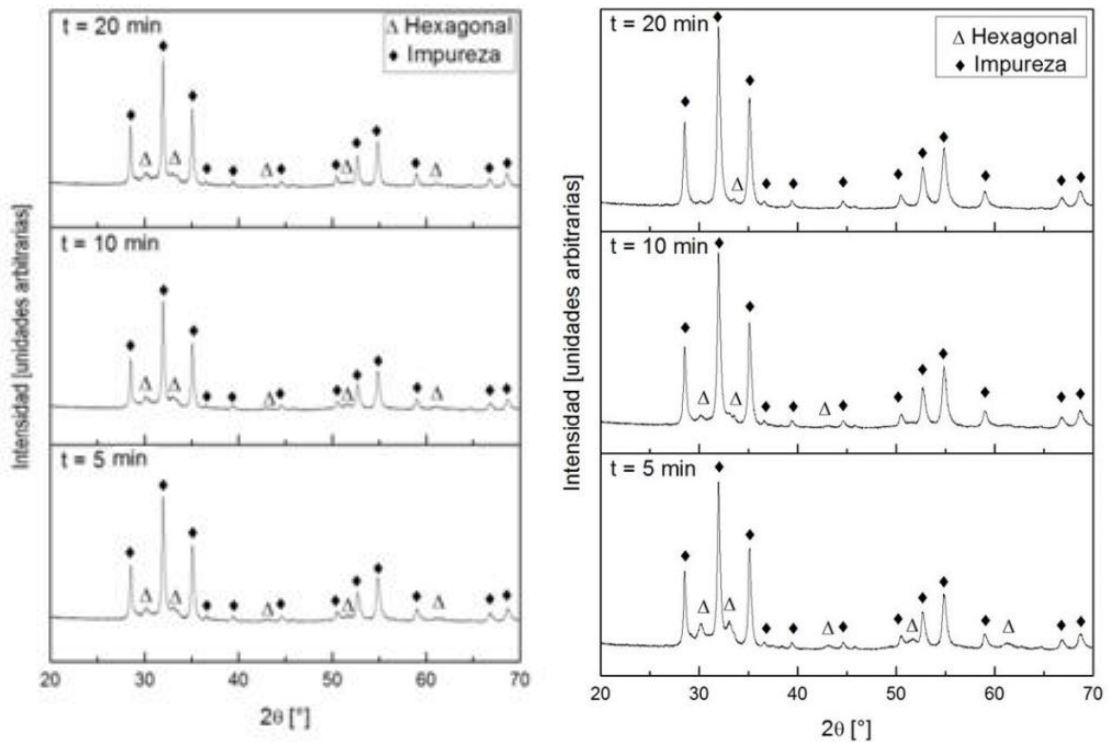


Figura 5. Patrones de DRX de materiales YGaO_3 calcinados a 850°C (izquierda) y 900°C (derecha).

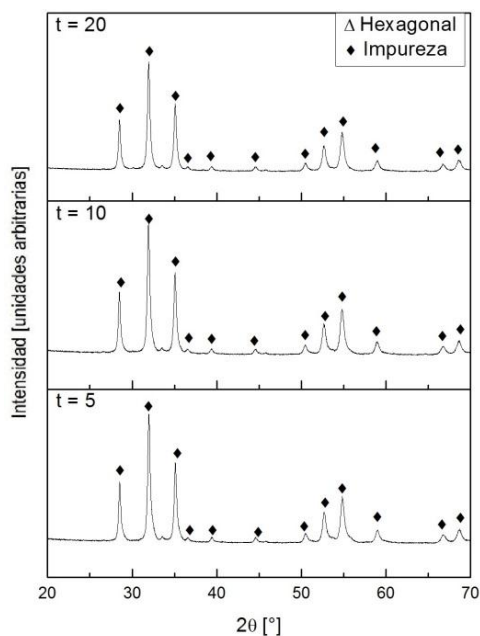


Figura 6. Patrones de DRX de materiales YGaO_3 calcinados a 950°C .

A 850°C se encuentra la fase hexagonal en todos los tiempos, acompañada de la impureza en mayor proporción. A 900°C se aprecia la fase de interés en baja proporción solamente a 5 min. Sin embargo, la tendencia en las intensidades de los picos de difracción correspondientes a esta fase sugiere que a tiempos superiores no es estable, dejando como única fase la impureza. A 950°C la fase hexagonal no se forma en ningún valor de temperatura.

Teniendo en cuenta el análisis anterior se puede deducir que la formación de la fase de interés es altamente sensible a las condiciones de calcinación y quizás del secado preliminar del gel, el cual es difícilmente controlable. Adicionalmente, se plantea que la síntesis a temperatura de 900°C conlleva cierta dificultad debido a que la formación de la fase está más sujeta a variabilidad y tiende a condiciones en las que el material es más inestable. Para evitar el uso de tiempos muy cortos se propone como mejores condiciones de síntesis los tiempos entre 10 y 20 min (promedio 15 min) a 850°C , dada la formación de la fase hexagonal en todo el rango planteado.

2.2 BÚSQUEDA DE LA FASE HEXAGONAL

2.2.1 Naturaleza de la impureza

Debido a que en las síntesis a diferentes temperaturas no se logró aislar la estructura hexagonal pura y que siempre se observó la existencia de una misma impureza de tipo granate como fase mayoritaria, fue indispensable conocer su identidad y la forma en que puede acoger a los metales de transición.

El granate $Y_3Ga_5O_{12}$ es un material que cristaliza en el sistema cúbico con grupo espacial $Ia-3d$ y parámetros de red $a = b = c = 12.28 \text{ \AA}$ [20], que obedece a la fórmula general de los granates $A_3B_2(CO_4)_3$, donde los átomos de Y^{3+} ocupan la posición A en una coordinación dodecaédrica y los de Ga^{3+} ocupan las posiciones B (con un radio iónico de 76.0 pm) y las posiciones C (con radio iónico de 61.0 pm) en una coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente [21,23,24]. (Figura 7).

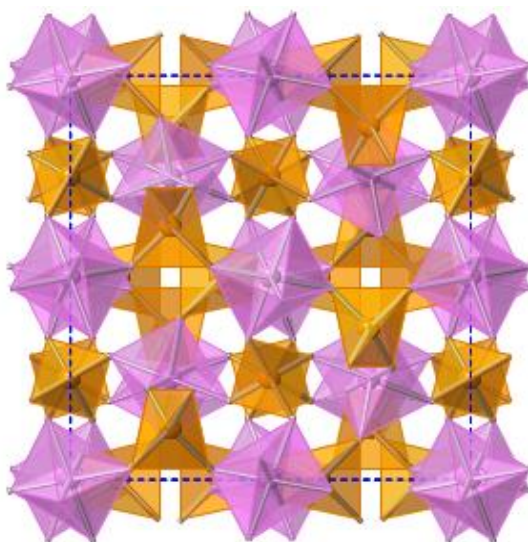


Figura 7. Ocupación de los cationes de Ga^{3+} en sitios octaédricos (magenta) y tetraédricos (naranja) dentro de la celda del granate $Y_3Ga_5O_{12}$. La ocupación de los átomos de Y se omitió para una mejor comprensión.

En esta estructura los octaedros $[\text{GaO}_6]$ y los tetraedros $[\text{GaO}_4]$ se unen por las esquinas formando una red compacta y tridimensional que define las cavidades que llenan los Y^{3+} . Es interesante anotar que aunque la estequiometría de la composición preparada corresponde a una razón $\text{Y}:\text{Ga}=1:1$, se forma mayoritariamente (en unos casos de manera exclusiva) un granate que no necesariamente puede corresponder a la estequiometría teórica con razón $\text{Y}:\text{Ga}=3:5$.

2.2.2 Estabilización de la fase hexagonal

Para intentar explicar la aparición de la fase impureza en el material, se parte del hecho que la fase de interés es un compuesto metaestable estabilizado por medio de la presencia de grupos carbonatos presentes durante la descomposición del gel en los alrededores de $800\text{-}900^\circ\text{C}$. . Esta hipótesis se basa en un análisis breve que aparece en la tesis de doctorado de A. Smith en el sistema YAlO_3 [17].

Analizando al arreglo que adopta el poliedro formado por los átomos $[\text{GaO}_5]$, se estima que la posible localización del carbonato sea reemplazando el plano ecuatorial de las bipirámides pentagonales por triángulos planos formados por los grupos carbonatos $[\text{CO}_3]^{2-}$. La forma en que el carbonato se ubica en la estructura se muestra en la figura 8.

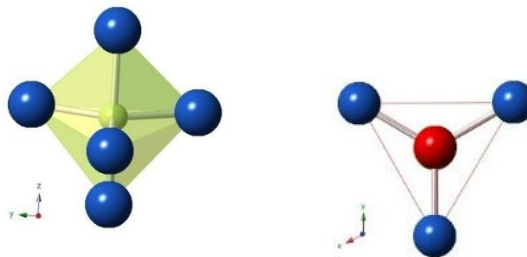


Figura 8. Geometrías correspondientes a la bipiramide trigonal (izquierda) y el carbonato trigonal (derecha).

Así pues, si existen grupos carbonatos que se alojan en la estructura desplazando a los átomos de Ga^{3+} , los cationes libres se unirán con el precursor de Y_2O_3 formando una fase rica en galio, es decir, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Esto permite imaginar que si su formación se atribuye a la cinética de la cristalización del material en dos posibles configuraciones, la forma más efectiva de minimizar la presencia de la fase granate sería disminuir la cantidad de óxido de galio necesario para su formación.

La aparición de estos grupos carbonatos puede ocurrir en la etapa de calcinación de las muestras porque, como se observó en la curva del análisis termogravimétrico (Figura 3), por debajo de 850°C se observa una pérdida de masa que podría corresponder con la presencia de una especie química, probablemente carbonato. Esto llevó a la necesidad de realizar ensayos de espectroscopia infrarroja para corroborar esta hipótesis (Figura 9).

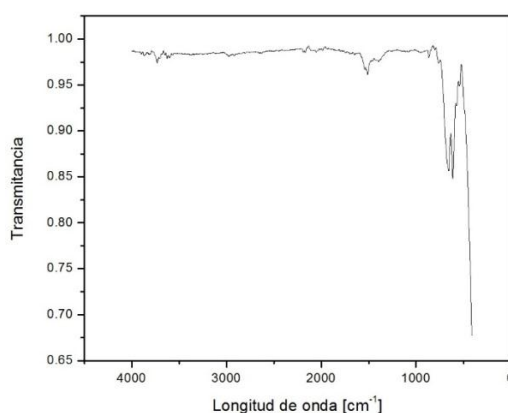


Figura 9. Espectroscopia infrarroja para la muestra YGaO_3 preparada a 850°C -15 min.

Al analizar la gráfica se nota la presencia de la huella característica de carbonato alrededor de un número de onda igual a 1500 cm^{-1} . Aunque es pequeña, permite concluir que la presencia de carbonato está afectando la formación de la fase hexagonal.

Considerando las reglas básicas de química estructural, las unidades de carbonato estarían desplazando la ubicación de los átomos de Ga en la parte central de la bipirámide triangular, dejando átomos de Ga libres para formar la impureza de tipo $Y_3Ga_5O_{12}$. A partir de esta hipótesis se propone la posibilidad de preparar una serie de materiales de composición $YGa_{1-x}O_3$ ($x = 0-0.5$), esperando eliminar por completo la presencia de la impureza.

2.2.3 Serie subestequiométrica $YGa_{1-x}O_3$ ($x = 0-0.5$)

Los materiales subestequiométricos, $YGa_{1-x}O_3$ ($x = 0 - 0.5$), fueron sintetizados de manera que pudiera ser corroborada la hipótesis planteada de la presencia de carbonatos para estabilizar el arreglo hexagonal. Los difractogramas obtenidos en cada caso se muestran en la Figura 10. Para la composición correspondiente a $x = 0.5$, la baja cristalinidad del material no permitió la identificación de los picos.

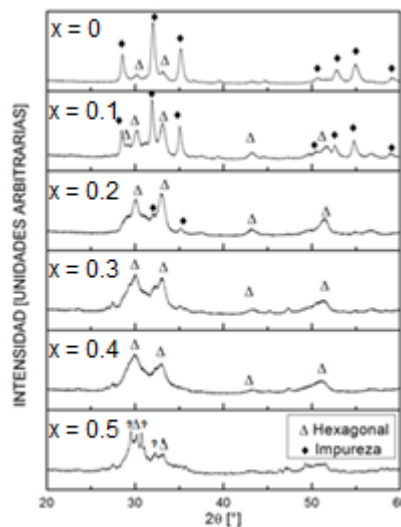


Figura 10. Patrones de DRX de materiales $YGa_{1-x}O_3$ calcinados a 850°C por 15 min.

A medida que se reduce la cantidad de galio en el óxido, va disminuyendo la intensidad relativa de los picos correspondientes a la impureza; no obstante, aunque la tendencia sugiere la probabilidad de obtener la fase hexagonal pura, el refinamiento de los datos mediante el método Rietveld (refinamiento de *Le Bail*.

Ver anexos C y D) revela que aún hay presencia de la fase granate, aunque sus picos no puedan apreciarse claramente a causa de la baja cristalinidad del material. Siguiendo la metodología planteada, se determina que la estequiometría óptima para preparar la fase hexagonal obedece a $YGa_{0.8}O_{3-\delta}$, donde δ corresponde a vacancias de oxígeno. Con el fin de verificar la presencia de carbonato en la muestra subestequiométrica $YGa_{0.8}O_{3-\delta}$ se realizaron dos análisis, uno mediante espectroscopia infrarroja y el otro por ATG (Figura 11).

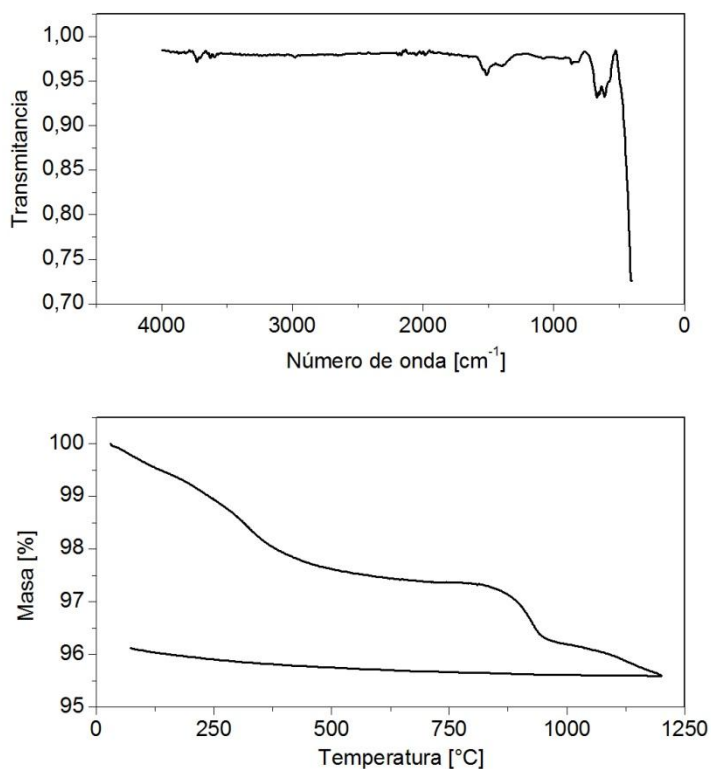


Figura 11. Espectro infrarrojo de la muestra $YGa_{0.8}O_{3-\delta}$ (arriba) y análisis termogravimétrico de la muestra $YGa_{0.8}O_{3-\delta}$ (abajo).

El análisis del IR indica la presencia de la huella característica del carbonato ubicada en los alrededores de 1500 cm^{-1} y el ATG confirma una pérdida de masa entre el rango de 800°C a 950°C , posiblemente debido al mismo carbonato, análoga a la pérdida observada en la Figura 3 (ATG de las cenizas).

Considerando la subestequiometría en el compuesto sintetizado, de manera adicional, se realizó una cuantificación de la relación porcentual de los metales presentes, usando para ello la espectroscopia EDXS, con el fin de verificar la homogeneidad y estequiometría real del material.

El resultado fue una relación promedio para el porcentaje atómico (At%) Y/Ga de 0.89 ± 0.33 [Anexo E]. Estos valores corroboran la deficiencia de Ga en la estructura.

2.3. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LOS MATERIALES $Y\text{Ga}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Mn, Cu)

Considerando los resultados anteriores, los materiales preparados fueron subestequiométricos en el sitio Ga/M (M=Mn, Cu) y preparados a 850°C-15 min. Además, para determinar el aporte que pudiera hacer la impureza a las propiedades ópticas del sistema bifásico se separó una pequeña fracción de las cenizas de cada gel citrato $Y\text{Ga}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_3$ y se calcinó en una atmósfera de aire a 1000°C durante 12 horas con una velocidad de calentamiento de 500°C/h.

2.3.1 Síntesis y caracterización de las fases $Y\text{Ga}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Mn, Cu)

En la Figura 12 se muestran los patrones de difracción de las muestras dopadas $Y\text{Ga}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Mn, Cu) con $x=0.02, 0.05$ y 0.10 , obtenidos después de calcinarlas a 850°C-15 min.

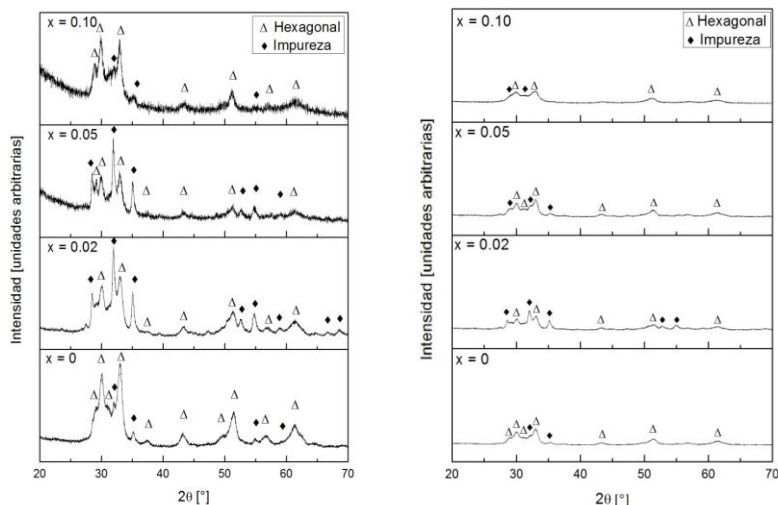


Figura 12. Patrones de DRX de $YGa_{0.8-x}Cu_xO_3$ (izquierda) e $YGa_{0.8-x}Mn_xO_3$ (derecha) calcinados a $850^\circ C$ - 15 min.

Se presentan, como en el caso de $YGa_{0.8}O_3$, dos fases en cada una de las muestras, siendo éstas la fase hexagonal y la fase cúbica tipo granate. A medida que aumenta la cantidad de dopante contenido en las muestras, comienzan a apreciarse cada vez menos los picos de la fase adicional (impureza), sin embargo, los difractogramas también muestran una pérdida de la cristalinidad de las muestras, lo que dificulta aplicar modelos matemáticos para determinar si la introducción del Mn^{3+} o Cu^{2+} ayuda o no a disminuir la presencia de la fase cúbica.

2.3.2 Caracterización óptica de los materiales

Sistema $YGa_{0.8-x}Mn_xO_3$ ($x=0-0.10$)

En la figura 13 se muestra el espectro de absorción de cada muestra de composición $YGa_{0.8-x}Mn_xO_3$, con $x=0, 0.02, 0.05$ y 0.10 , tomados a temperatura ambiente (298 K). Se observa que la introducción del ión Mn^{3+} resulta en la

aparición de una banda de absorción entre 2.0 y 2.5 eV lo que corresponde a la generación de color violeta-morado. Estos resultados están de acuerdo a los valores previamente reportados para la composición $\text{YGa}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ [16], de manera que las bandas pueden atribuirse a la presencia de Mn en la coordinación de bipirámide trigonal.

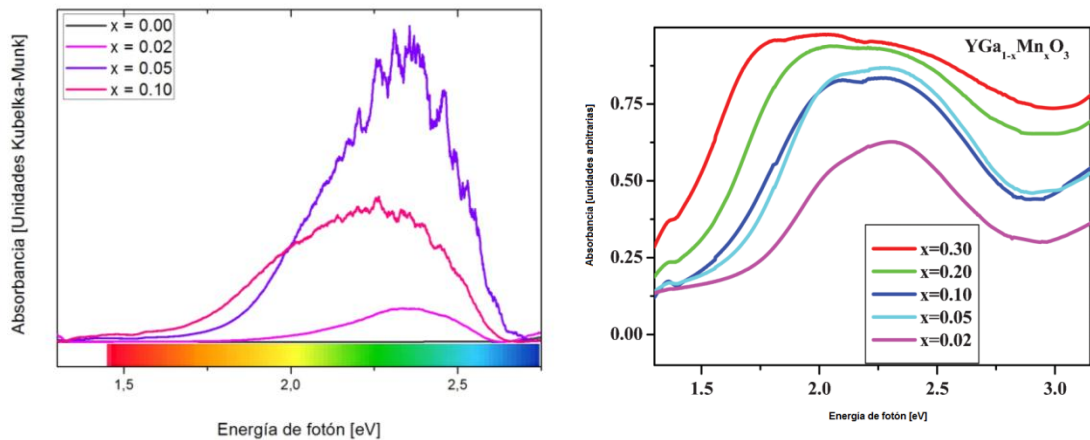


Figura 13. Espectros de reflexión difusa de los óxidos $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (derecha) (adaptado de tamilarasan *et al.*) e $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (izquierda) después de la transformación Kubelka-Munk ($T = 298\text{K}$).

En la figura 14 se muestra el espectro de absorción del óxido $\text{YGa}_{0.78}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ calcinado a 850°C (muestra bifásica) y a 1000°C (muestra cúbica).

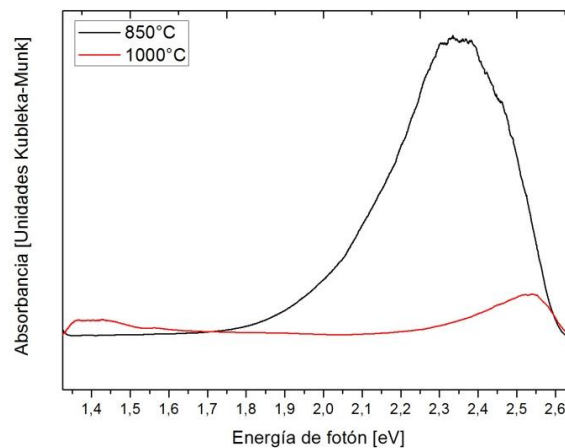


Figura 14. Comparación entre los espectros de Reflexion Difusa de la muestra $\text{YGa}_{0.78}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ calcinada a 850°C ó 1000°C .

Se observa que el espectro de la muestra cúbica presenta dos bandas de baja intensidad centradas en 1.4 eV y 2.55 eV, sin embargo, la banda de la muestra calcinada a 850°C, centrada en 2.3-2.4 eV y asociada en primera aproximación al manganeso en coordinación bipirámide trigonal, no coincide con ninguna de las bandas de la fase cúbica, lo que sugiere que el aporte de la muestra cúbica al sistema bifásico es relativamente despreciable. La gran diferencia entre los dos espectros se debe a la diferencia de coordinación del ion Mn^{3+} en cada una de las fases: la fase hexagonal presentando sitios de coordinación no-centrosimétricos (bipirámides trigonales), mientras que el Mn^{3+} se ubica preferencialmente en sitios octaédricos de la fase impureza, como fue demostrado en el caso de iones similares [24].

Sistema $YGa_{0.8-x}Cu_xO_3$ ($x=0-0.10$)

En la Figura 15 se muestran los espectros de absorción de los óxidos $YGa_{0.8-x}Cu_xO_3$ con $x=0, 0.02, 0.05$ y 0.1 preparados a 850°C en los que se observan principalmente tres bandas de absorción centradas en 1.4, 1.65 y 2.5 eV, lo que corresponde a la percepción de color verde *cyan*.

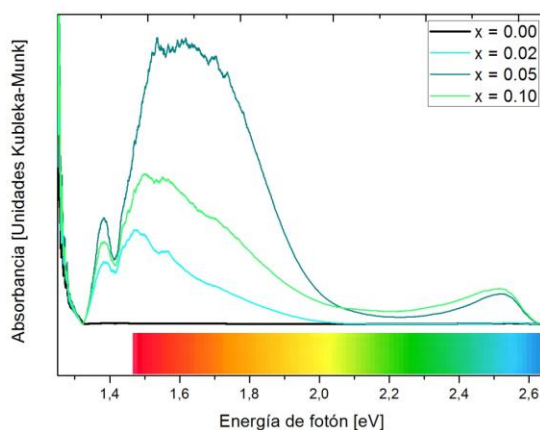


Figura 15. Espectros de reflexión difusa de los óxidos $YGa_{0.8-x}Cu_xO_3$ después de la transformación Kubelka-Munk ($T = 298K$).

Siendo más difícil en este caso atribuir esas bandas a las respectivas fases, debido a la presencia de una proporción más alta de impureza cúbica con respecto al caso anterior, es necesario hacer la comparación entre los espectros de absorción del óxido $\text{YGa}_{0.78}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ calcinado a 850°C (muestra bifásica) o a 1000°C (muestra cúbica únicamente), como se ve en la Figura 16.

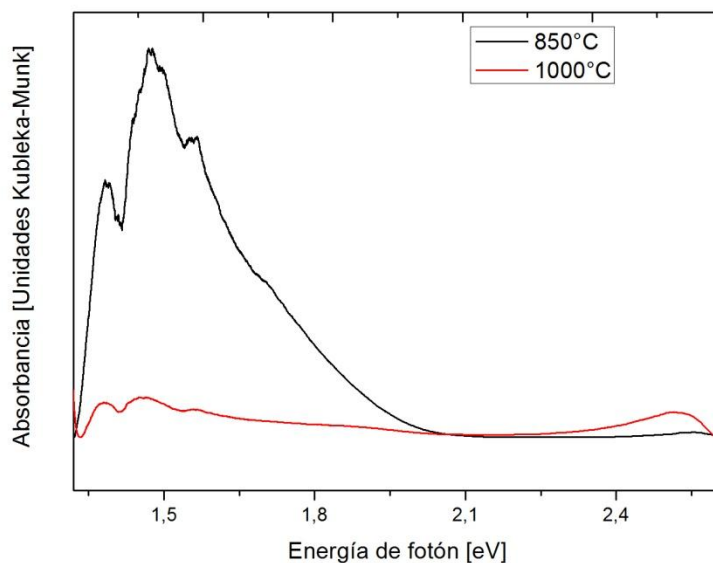


Figura 16. Comparación entre los espectros de la muestra $\text{YGa}_{0.78}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_3$ calcinada a 850°C ó 1000°C .

De manera similar al caso del manganeso, la banda de la muestra calcinada a 850°C tiene un mayor intervalo de energía de fotón por ser de mayor intensidad, principalmente correspondiente a las dos bandas de baja energía. En cambio, la banda a alta energía, similar al caso anterior ($E=2.5$ eV), se resalta en intensidad en la fase puramente cúbica. Se sugiere que el aporte de la muestra cúbica en términos de color en las muestras de cobre preparadas a 850°C es casi despreciable. De nuevo, se puede apreciar la intensidad más alta (y el color más definido) de las muestras que contienen la fase hexagonal con respecto a la fase puramente cúbica.

Teniendo en cuenta la teoría de campo cristalino, la diferencia en la posición de las bandas en los espectros para las muestras dopadas con Mn y Cu (fase hexagonal vs. fase cubica) se debe necesariamente a cambios en la simetría y la fuerza del campo ligando alrededor de los respectivos iones, ocasionado por diferencias en distancias de enlace, variando la energía de separación de los orbitales d participantes en el fenómeno, $e'(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \rightarrow a'(d_{z^2})$. La diferencia entre los casos Cu y Mn está relacionada a la diferencia de configuración electrónica de ambos iones, las cuales dan lugar a diferentes términos espectroscópicos, según la teoría del campo cristalino (Anexo A).

3 CONCLUSIONES

El material $YGaO_3$ no pudo obtenerse completamente puro mediante las condiciones experimentadas debido a que la impureza presente, de tipo granate, es muy estable y se formó en todas las muestras aún variando la temperatura y el tiempo de síntesis, sin embargo, la manipulación de la estequiometría fue la única variable que logró un cambio considerable en la disminución de dicha impureza.

Debido a que se redujo la cantidad estequiométrica del precursor de galio en la preparación de las muestras en un 20% ($YGa_{0.8}O_3$), se sospecha que la estabilización estructural del material se logró mediante su sustitución con algunos grupos carbonatos formados a partir del material orgánico involucrado en la síntesis del compuesto. Se estima que incluyendo la cantidad de carbonato formado, la fórmula completa del material es $YGa_{0.8}(CO_3)_{0.2}O_{3.5}$.

La inclusión de metales de transición en el material $YGaO_3$ carbonatado ocasiona una alteración en el espectro de absorción de la matriz. Para el caso del cobre se observa la aparición de dos bandas centradas en 790 y 840 nm, que corresponden a la parte roja del espectro visible, lo que concuerda con la gama de tonalidades verdes observadas. Para el caso del manganeso la banda de absorción principal

se presenta entre 500 y 600 nm lo que corresponde a la generación de color violeta-morado.

Aún presente una cantidad apreciable de impureza cubica, se atribuye el color principalmente a los iones de transición ubicados en una coordinación no-centrosimétrica de oxígeno, de simetría bipiramidal trigonal.

4 RECOMENDACIONES

Entre las variables no estudiadas en el desarrollo de este trabajo se citan aquellas que podrían representar una mejoría de los resultados ya obtenidos.

- ✓ Retomar la matriz de temperatura en busca de la fase hexagonal pura, pero probando esta vez, el polvo que la serie subestequiométrica determinó como óptimo una estequiometría $Y\text{Ga}_{0.8}\text{O}_3$.
- ✓ Caracterizar las muestras mediante difracción de neutrones con el fin de identificar plenamente la estructura de la fase hexagonal y en particular la presencia de los grupos carbonatos en el arreglo.
- ✓ Incorporar nuevos metales de transición (Fe, Co, Ni) a la matriz para estudiar sus propiedades ópticas.
- ✓ Realizar pruebas para determinar la estabilidad química de los materiales frente a los diferentes medios a los que se someten los pigmentos tradicionales. Por ejemplo solventes orgánicos como la turpentina muy usados en la industria de pinturas.
- ✓ Realizar pruebas de luminiscencia en los materiales para extender su aplicación en diferentes áreas.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.rtve.es/noticias/20120614/pinturas-mas-antiguas-europa-espana/535820.shtml>
- [2] Buxhaum G., *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd edn., Wiley-VCH, Germany, 2005.
- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/P%C3%BArpura_de_Tiro.
- [4] Smith, A.E.; Mizoguchi, H.; Delaney, K.; Spaldin, N. A.; Sleight, A.W.; Subramanian, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17084
- [5] http://es.wikipedia.org/wiki/Amarillo_N%C3%A1poles#cite_note-StAndre-6 (Enero 15 de 2013).
- [6] Sreeram, K.J.; Srinivasan, R.; Devi, J.M.; Nair, B.U.; Ramasami, T., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 687-692.
- [7] Kar, J.K.; Stevens, R.; Bowen, C.R. Processing and characterisation of Pr-zircon pigment powder. *Advances in Applied Ceramics* 2005 VOL 104 NO 5 233
- [8] Smith, H.M., *High Performance Pigments*, 1st ed., Wiley/VCH Verlag/GmbH, Weinheim, Germany, 2002.
- [9] AZUL ULTRAMAR C-29, Código: PC01130000087. Ficha de datos de seguridad. PROQUIMAC. Fecha de revisión: 05/09/2011.
- [10] Rubio Salas, M.I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales pertenecientes a los sistemas $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ (A=Mn, Fe, Co y Cu, y x= 0, 0.02, 0.05 y/o 0.10) con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2014.
- [11] *Diccionario de ciencias*. 2000 Editorial Complutense, Traducción: domingo de Agustín Vázquez, Alejandra Ibarra Sixto, Inmaculada Julián, Juan María L. de Sá Madariaga, Susana Martínez y Regio Sáez. ISBN: 84-89784-80-9

- [12] Stillwell, C. W. The color of ruby. *J. Phys. Chem.*, **1926**, 30 (11), pp 1441–1466
- [13] Vasylechko, L.; Senyshyn, A.; Bismayer, U.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2009, Volume 39
- [14] Smith, A. E.; Mizoguchi, H.; Dlaney, K.; Spaldin, N. A.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17086. Mizoguchi, H.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10.
- [15] Geller, S., Jeffries, J.B. and Curlander, P.J. The crystal structure of a new high-temperature modification of YGaO₃. *Acta Cryst.* (1975). B31, 2770.
- [16] Tamilarasan, S., Sarma Debajit, Reddy, M. L. P., Natarajan, S. and Gopalakrishnan, YGa_{1-x}Mn_xO₃: A novel purple inorganic pigment. *RSC Adv.*, 2013, 3, 3199–3202 | 3199
- [17] Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. AN ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF Andrew E. Smith for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry presented on June 10, 2010.
- [18] Rodríguez Carvajal, J., “Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction [IUCr]”. *Boletín* 26, 12-19, 2001, <http://www.ill.eu/sites/fullprfo/>.
- [19] Rodríguez Carvajal, J. y Roisnel, T., WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference [EPDIC 7]*, 118-123,2000.
- [21] Xu, H., Guo, H. *Thermal Barrier Coatings*. ISBN: 978-1-84569-658-0
- [22] Venkatramu, V. *et al.* Synthesis, structure and luminescence of Er³⁺-doped Y₃Ga₅O₁₂ nano-garnets. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 13788.
- [23] Verma, A., Malhan N., Ganguli, A.K. Preparation, structure and characterization of nanocrystalline-Nd:Y₃Ga₅O₁₂. *Materials Letters* 81 (2012) 242–
- [24] Singh, V., Srivastava, A.K., Kripal, R., Jirimali, H. D., Kokate, S., Gundu Rao, T. K., Kim, S. H. Optical absorption and electron paramagnetic resonance

studies of Cr³⁺-doped Y₃Ga₅O₁₂ phosphor. *Research on Chemical Intermediates*.

23 Jul 2014

BIBLIOGRAFÍA

Buxhaum G., *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd edn., Wiley-VCH, Germany, 2005.

Diccionario de ciencias. 2000 Editorial Complutense, Traducción: domingo de Agustín Vázquez, Alejandra Ibarra Sixto, Inmaculada Julián, Juan María L. de Sá Madariaga, Susana Martínez y Regio Sáez. ISBN: 84-89784-80-9.

Smith, A. E., AN ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF,. Functional Transition Metal Oxides: Structure-property Relationships. Presented on June 10, 2010.

Geller, S., Jeffries, J.B. and Curlander, P.J. The crystal structure of a new high-temperature modification of YGaO₃. *Acta Cryst.* (1975). B31, 2770.

Kar, J.K.; Stevens, R.; Bowen, C.R. Processing and characterisation of Pr–zircon pigment powder. *Advances in Applied Ceramics* 2005 VOL 104 NO 5 233.

Mizoguchi, H.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10.

Rodríguez Carvajal, J., “Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction [IUCr]”. *Boletín* 26, 12-19, 2001, <http://www.ill.eu/sites/fullprfo/>.

Rodríguez Carvajal, J. y Roisnel, T., WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum*, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference [EPDIC 7], 118-123,2000.

Rubio Salas, M.I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales pertenecientes a los sistemas $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ ($A=Mn, Fe, Co$ y Cu , y $x= 0, 0.02, 0.05$ y/o 0.10) con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2014.

Singh, V., Srivastava, A.K., Kripal, R., Jirimali, H. D., Kokate, S., Gundu Rao, T. K., Kim, S. H. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of Cr^{3+} -doped $Y_3Ga_5O_{12}$ phosphor. *Research on Chemical Intermediates*. 23 Jul 2014.

Smith, A.E.; Mizoguchi, H.; Delaney, K.; Spaldin, N. A.; Sleight, A.W.; Subramanian, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17084

Smith, H.M., *High Performance Pigments*, 1st ed., Wiley/VCH Verlag/GmbH, Weinheim, Germany, 2002.

Sreeram, K.J.; Srinivasan, R.; Devi, J.M.; Nair, B.U.; Ramasami, T., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 687-692.

Stillwell, C. W. The color of ruby. *J. Phys. Chem.*, **1926**, 30 (11), pp 1441–1466.

Tamilarasan, S., Sarma Debajit, Reddy , M. L. P., Natarajan, S. and Gopalakrishnan , $YGa_{1-x}Mn_xO_3$: A novel purple inorganic pigment. *RSC Adv.*, 2013, 3, 3199–3202 | 3199.

Vasylechko, L.; Senyshyn, A.; Bismayer, U.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2009, Volume 39.

Venkatramu, V. *et al.* Synthesis, structure and luminescence of Er^{3+} -doped $Y_3Ga_5O_{12}$ nano-garnets. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 13788.

Verma, A., Malhan N., Ganguli, A.K. Preparation, structure and characterization of nanocrystalline-Nd: $Y_3Ga_5O_{12}$. *Materials Letters* 81 (2012) 242–

ANEXOS

ANEXO A. Teoría del campo cristalino

Según este modelo electrostático, los cationes metálicos actúan uniéndose a los iones o moléculas de la estructura huésped (llamándose *ligandos* después de esta unión) formando complejos de coordinación poliédrica. La acción repulsiva de los electrones en los ligandos actúa sobre los electrones asociados a los orbitales **d** del catión, que en su estado basal tendrían iguales energías, haciendo que se deformen siguiendo un patrón determinado por la disposición y el tipo de ligandos.

Así, en un complejo octaédrico, por ejemplo, seis ligandos se ubican en los vértices de un octaedro en torno al ion metálico, cada uno orientado hacia las direcciones de los ejes cartesianos. Si el campo electrostático (cristalino) fuera esférico, la energía de los cinco orbitales **d** se modificaría en la misma proporción, no obstante, dado que en la disposición octaédrica los ligandos y los orbitales atómicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se orientan en la misma dirección (Figura A1), éstos últimos resultarían más deformados que los orbitales restantes, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} .

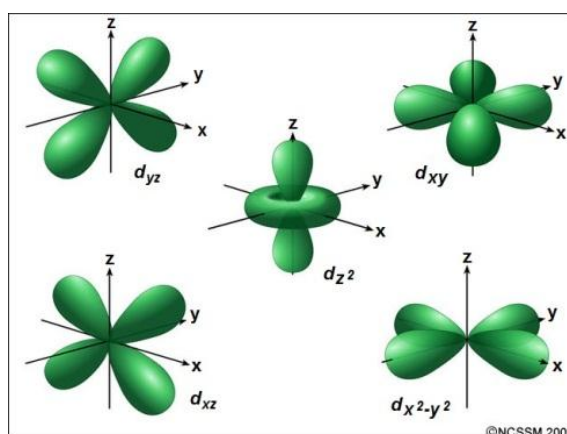


Figura A1. Esquema geométrico de los orbitales atómicos **d**. Tomada de http://javiheisenberg.blogspot.com/2011_11_01_archive.html

De manera similar, cuando los ligandos se orientan en un arreglo bipiramidal trigonal, estos señalan directamente al orbital d_{z^2} que es quien está desestabilizado en mayor medida, seguido por los orbitales relacionados con el plano horizontal, es decir, $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} , y finalmente, los orbitales d_{xz} y d_{yz} (Figura A2).

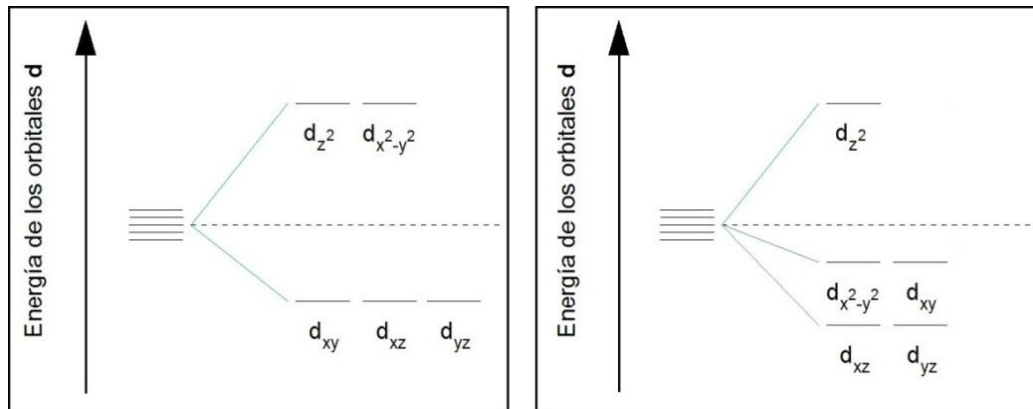
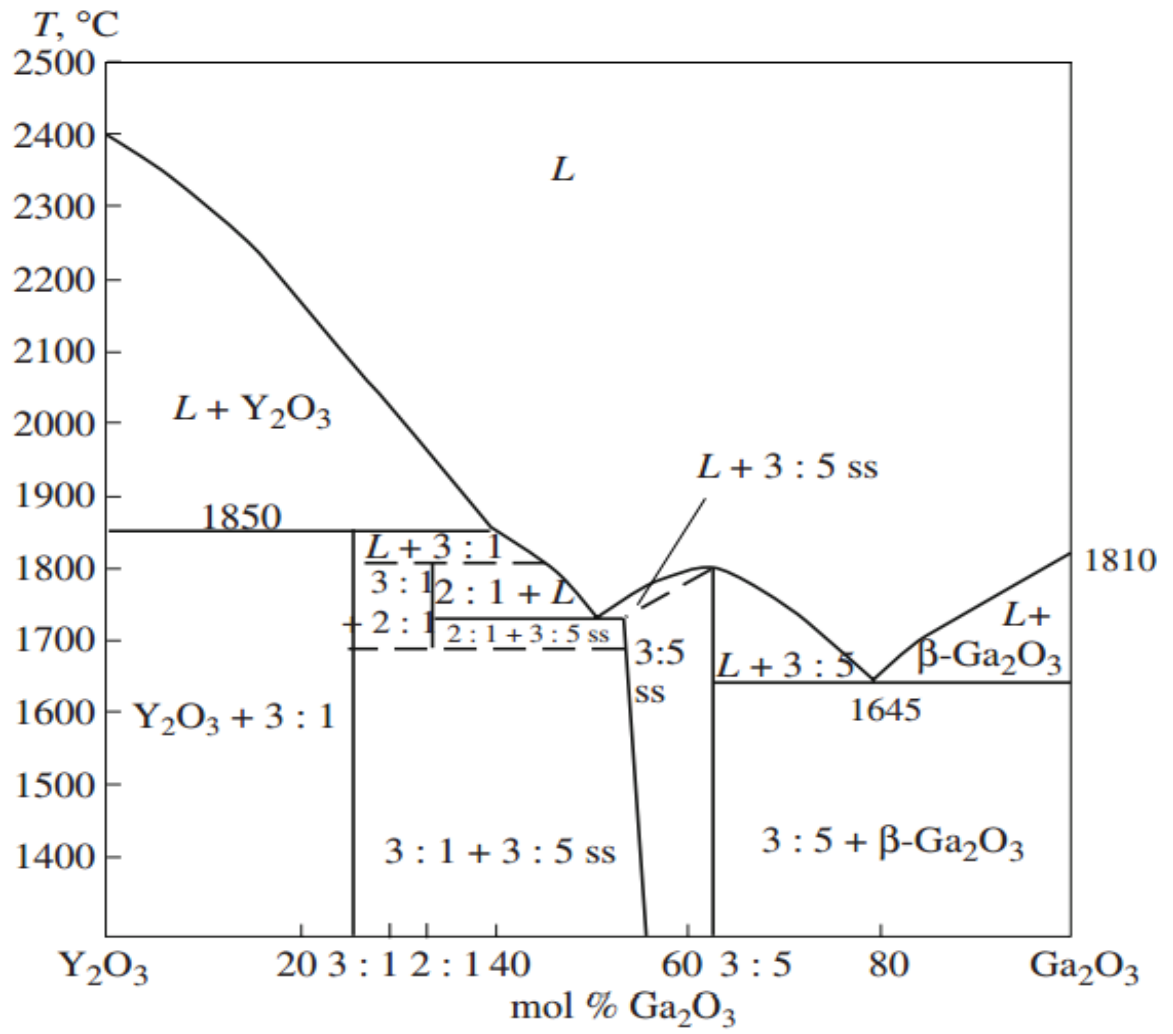


Figura A2. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico (izquierda) y bipiramidal trigonal (derecha).

ANEXO B. Diagrama de fases del Y_2O_3 - Ga_2O_3



ANEXO C. Generalidades del programa FULLPROF

El programa *FullProf* ha sido diseñado principalmente para realizar el análisis Rietveld de los datos de la difracción en polvo de neutrones o de rayos X recolectados a pasos constantes o variables en el ángulo de dispersión 2θ o usando la técnica tiempo-de-vuelo de neutrones (TOF).

El método de Rietveld

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma. Permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, los programas que desarrollan este método son FullProf, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo S_y el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

Donde; $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y y_{cal} es la intensidad calculada para el paso i-ésimo. La definición matemática de y_{cal} se muestra en la siguiente ecuación, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi}$$

Donde:

(hkl) representan los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s.

y_{bi} , la intensidad de *background* en el punto $2\theta_i$

s representa el factor de escala.

L_{hkl} contiene los factores de corrección del Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$ es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s.

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables (X_1, \dots, X_{m-n})₀ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (X_{m-n+1}, \dots, X_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk). También existe una base de datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la IUCr (*International Union Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Frases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (X_1, \dots, X_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R- experimental), y el X^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \sum |y_i - y_{cal}| / \sum |y_i|$$

$$R_{wp} = \left[\sum w_i (y_i - y_{cal})^2 / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si y_i es siempre alto.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en un numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_e es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test de bondad de ajuste (GOF: goodness of fit)*. Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (**N**) y el número de parámetros ajustados (**P**). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende

a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo y obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R-Bragg) y el R_F (Factor R-estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

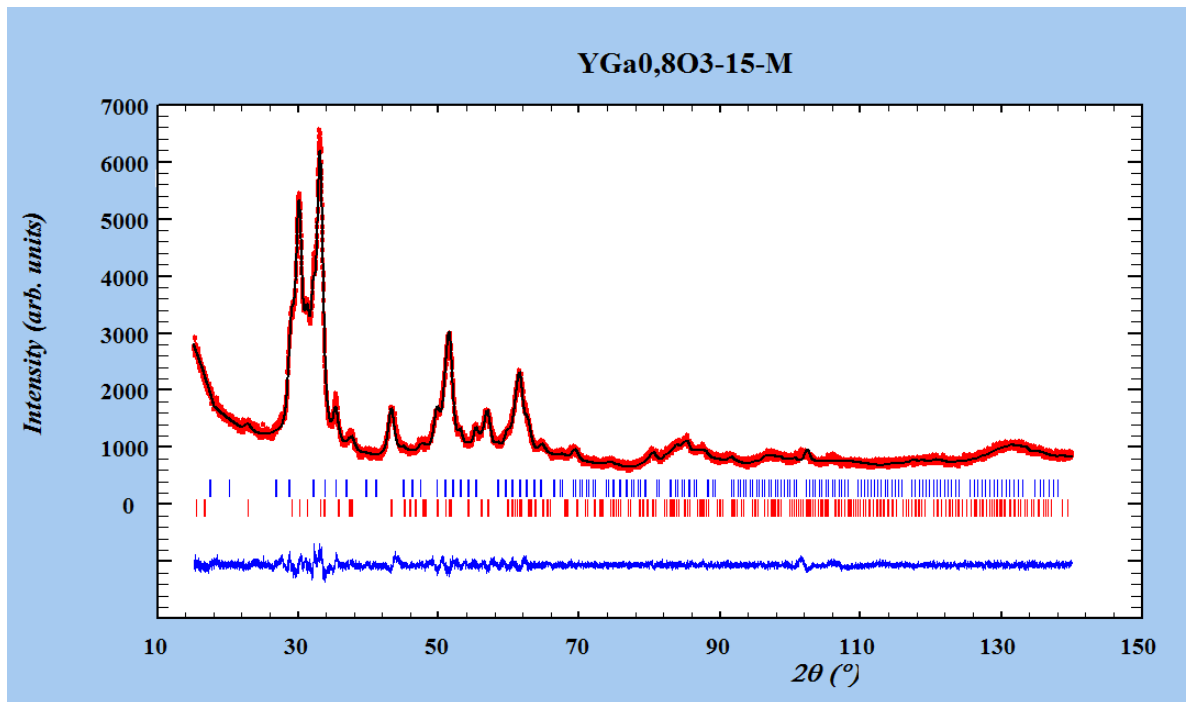
$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|}$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la Figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{cal}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el *background*, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

REFERENCIA: SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012).

ANEXO D. Resultado del refinamiento Le Bail para la muestra YGa_{0.8}O₃ calcinada a 850°C durante 15 minutos.



A causa de la baja cristalinidad de la muestra se presenta cierta dificultad para diferenciar plenamente los picos más pequeños del difractograma y el ruido de la medición. Sin embargo, se observa que algunos de los picos más grandes pueden atribuirse a la fase hexagonal (barras verticales azules) y otros a la fase cúbica adicional (barras verticales rojas)

ANEXO E. Resultados análisis EDXS

Wt%		At%		Razon	
YL	GaK	YL	GaK	Wt%	At%
67,26	32,74	61,7	38,3	0,49	0,62
65,37	34,63	59,68	40,32	0,53	0,68
50,97	49,03	44,91	55,09	0,96	1,23
59,23	40,77	53,26	46,74	0,69	0,88
51,32	48,68	45,26	54,74	0,95	1,21
61,4	38,6	55,51	44,49	0,63	0,80
64,79	35,21	59,07	40,93	0,54	0,69
61,42	38,58	55,52	44,48	0,63	0,80
70,14	29,86	64,82	35,18	0,43	0,54
58,68	41,2	52,69	47,31	0,70	0,90
45,05	54,95	39,13	60,87	1,22	1,56
63,94	36,06	58,16	41,84	0,56	0,72
64,07	35,93	58,3	41,7	0,56	0,72
60,92	39,08	55	45	0,64	0,82
41,21	58,79	35,47	64,53	1,43	1,82
67,04	32,96	61,46	38,54	0,49	0,63
63,59	36,41	57,8	42,2	0,57	0,73
59,06	40,94	53,08	46,92	0,69	0,88
64,94	35,06	59,23	40,77	0,54	0,69
58,17	41,83	52,16	47,84	0,72	0,92
Media Aritmética					
59,93	40,07	54,11	45,89	0,70	0,89
Desviación Estándar					
7,51	7,51	7,62	7,62	0,26	0,33

Anexo F. Fotografías de las muestras

Sistema $YGa_{0.8-x}Mn_xO_3$. Muestras calcinadas a $850^\circ C$.



Fotografía # 1. $YGa_{0.78}Mn_{0.02}O_3$



Fotografía # 2. $YGa_{0.75}Mn_{0.05}O_3$



Fotografía # 3. $YGa_{0.70}Mn_{0.10}O_3$

Sistema $YGa_{0.8-x}Mn_xO_3$. Muestras calcinadas a $1000^\circ C$. Impureza



Fotografía # 4. $YGa_{0.78}Mn_{0.02}O_3$

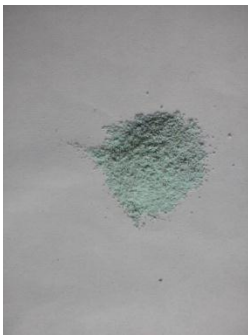


Fotografía # 5. $\text{YGa}_{0.75}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$



Fotografía # 6. $\text{YGa}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

Sistema $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Muestras calcinadas a 850°C .



Fotografía # 7. $\text{YGa}_{0.72}\text{Cu}_{0.08}\text{O}_3$



Fotografía # 8. $\text{YGa}_{0.75}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$



Fotografía # 9. $\text{YGa}_{0.70}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$

Sistema $\text{YGa}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Muestras calcinadas a 850°C. Impurezas



Fotografía # 10. $\text{YGa}_{0.72}\text{Cu}_{0.08}\text{O}_3$



Fotografía # 11. $\text{YGa}_{0.75}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$



Fotografía # 12. $\text{YGa}_{0.70}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$