

SINTESIS 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.

MARTHA ISABEL RUBIO SALAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

SINTESIS 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.

MARTHA ISABEL RUBIO SALAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero
Químico

Director:

GILLES HENRI GAUTHIER, Ph.D.

Co-directores:

ENRIQUE MEJÍA, Ph.D.

MARIO A. MACÍAS L., Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

AGRADECIMIENTO

Al Doctor Gilles Gautier por su guía y apoyo incondicional durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) de la UIS por medio del proyecto n.º 5465.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

A los PhD. Mario A. Macías y M.Sc. Mónica V. Sandoval por su colaboración en la realización de este trabajo.

Al estudiante de Ingeniería Química Julián Aguirre por su apoyo en la fase inicial del proyecto.

Este no es mi triunfo, realmente es de quien me enseñó a escribir con la pluma del éxito en el libro de la felicidad... TE AMO MADRE.

Dedicado:

A Dios por darme sabiduría y permitirme culminar gratamente este trabajo bajo su bendición.

A mis maravillosos padres Jesús y Jackeline, mis excelentes hermanos y mis adorados sobrinos.

A mi admirado director de proyecto y siempre ejemplo a seguir Gilles, por su confianza en mí.

A Ricardo, a mis amigos, maestros y demás personas que me acompañaron en esta bella etapa de mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	19
1.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA GLOBAL	19
1.2 ESTUDIO PRELIMINAR: SÍNTESIS POR EL MÉTODO CITRATO-NITRATO	19
1.3 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO	20
1.4 ESTUDIO ESTRUCTURAL	20
1.4.1 Identificación de las fases	20
1.5 MEDICIONES ESPECTROSCÓPICAS	21
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	21
2.1 ESTUDIO PRELIMINAR: SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POR EL MÉTODO CITRATO-NITRATO	21
3. CONCLUSIONES	39
4. RECOMENDACIONES	41
5. CITAS BIBLIOGRÁFICAS	42
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	46

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Representación de a) la estructura tipo ABO ₃ de simetría hexagonal y b) la estructura de tipo perovskita. Donde A es una Tierra Rara y B un metal de transición o post-transición en ambos casos	16
Figura 2: (Izquierda) Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ (x=0, , 0.02, 0.05, 0.10) obtenida por el método de síntesis SOL GEL.	22
Figura 3: (Abajo) Evolución con x de los parámetros de red a y c, y (arriba) de la relación c/a en la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ (x=0.0, 0.05 y 0.10).	23
Figura 4: Patrones de difracción de Rayos X de polvo de (a, b , c) las muestras YIn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃ en comparación a (a) YInO ₃ . Las muestras (b) y (c) corresponden a razones H3Cit:Y=9:1 y 3:1, respectivamente.	24
Figura 5: Patrones de difracción de Rayos X de polvo para YInO ₃ , YIn _{0.9} Cu _{0.1} O ₃ y Y _{0.9} Zr _{0.1} In _{0.9} Cu _{0.1} O ₃ (de abajo hacia arriba respectivamente)	25
Figura 6 Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ (x=0, 0.02, 0.05, 0.10), sintetizados por reacción al estado sólido	26
Figura 7: Evolución con x de los parámetros de red a y c en la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ (x=0.0, 0.02, 0.05 y 0.10)	28
Figura 8: Patrones de difracción de Rayos X de polvo de las muestras YIn _{1-x} Fe _x O ₃ (x=0.0, 0.02, 0.05 y 0.10)	29
Figura 9: Evolución con x de los parámetros de red a y c, en la serie YIn _{1-x} Fe _x O ₃ (x=0.0, 0.05 y 0.10 puros)	30
Figura 10: Patrones de difracción de Rayos X polvo para la serie Y _{1-x} Zr _x In _{1-x} Co _x O ₃ (x=0, , 0.02, 0.05, 0.10)	31

Figura 11: Evolución con x de los parámetros de red a y c, de $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Co_xO_3$ (x=0, 0.02, 0.05)	32
Figura 12: Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Cu_xO_3$ (x=0, 0.05, 0.10)	33
Figura 13: Evolución con x de los parámetros de red a y c, en la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Cu_xO_3$ (x=0, 0.05 y 0.1)	33
Figura 14: Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ (x=0.00, 0.02, 0.05 y 0.10)	34
Figura 15: Niveles de energía esquemáticos de los orbitales 3d en coordinación bipiramidal trigonal en Mn^{3+}	35
Figura 16. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $YIn_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.00, 0.02, 0.05 y 0.10)	36
Figura 17. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $(Y,Zr)In_{1-x}Co_xO_3$ (x=0.00, 0.02 y 0.05)	37
Figura 18. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $(Y,Zr)In_{1-x}Cu_xO_3$ (x=0.00, 0.05 y 0.10)	38

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Compuestos $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ ($A=Mn, Fe, Co$ y Cu , y $x= 0, 0.02, 0.05$ y/o 0.10) sintetizados por medio de síntesis al estado sólido	26
Tabla 2: Resultados del refinamiento Rietveld de los materiales obtenidos por el método de síntesis Reacción al Estado Sólido	27

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Nociones de Campo cristalino y relación a las propiedades ópticas, El caso del Rubí.	45
Anexo B: Refinamiento por el método de Rietveld	48
Anexo C: Refinamiento por el método de Rietveld para materiales sintetizados por Reacción al Estado Sólido	54

TITULO: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS (Y,Zr)In_{1-x}A_xO₃ (A=Mn, Fe, Co y Cu, y x= 0, 0.02, 0.05 Y/O 0.10) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS INORGÁNICOS.

AUTOR: RUBIO SALAS, Martha Isabel.

PALABRAS CLAVES: *Síntesis, Difracción de rayos x, Campo cristalino, Propiedades ópticas, Pigmentos.*

RESUMEN

Este trabajo se centra en la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades ópticas de los materiales pertenecientes a los sistemas (Y,Zr)In_{1-x}A_xO₃ (A = Mn, Fe, Co y Cu) (x= 0, 0.02, 0.05 y 0.1) con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos ambientalmente amigables. A partir de los resultados se confirmó que la sustitución de Mn³⁺ y Fe³⁺ en el sitio de geometría bipirámide trigonal (BPT) de la estructura YInO₃ genera un intenso color brillante azul y amarillo, respectivamente. La inserción de Co²⁺ y Cu²⁺ en el sitio BPT del ion In³⁺ se realiza sustituyendo el catión Y³⁺ por el dopante tetravalente Zr⁴⁺ y de esta se obtienen colores verde oscuro para los compuestos dopados con Co²⁺ y turquesa para los dopados con Cu²⁺. Los materiales obtenidos fueron analizados por Difracción de Rayos X de Polvo (DRXP) con la aplicación del método de Rietveld, el cual evidenció la existencia de la fase hexagonal formada a temperaturas superiores a 1200°C. Los colores varían su tono e intensidad de acuerdo al tipo y cantidad de dopante, encontrándose así novedosos pigmentos inorgánicos con una excelente estabilidad química y térmica, y medioambientalmente amigables, los cuales serían excelentes materias primas en industria de pinturas o plásticos.

*Tesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Codirectores: Ph.D. Enrique Mejía, Dr. Mario A. Macías L.

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW MATERIALS BELONGING TO SYSTEMS (Y, Zr) In_{1-x}A_xO₃ (A = Mn, Fe, Co and Cu, x = 0, 0.02, 0.05 AND / OR 0.10) WITH POTENTIAL APPLICATION AS INORGANIC PIGMENTS.

AUTOR: RUBIO SALAS, Martha Isabel.

Keywords: Oxide, Synthesis, XRD, Crystal field, Optical properties, Pigments.

ABSTRACT

This work focuses on the synthesis, structural characterization and study of the optical properties of (Y,Zr)In_{1-x}A_xO₃ materials (A = Mn, Fe, Co y Cu) (x= 0, 0.02, 0.05 y 0.1) with potential application as environmentally friendly inorganic pigments. The substitution of Mn³⁺ and Fe³⁺ for In³⁺ in the trigonal bipyramids (BPT) of YInO₃ structure generates an intense bright blue and yellow color, respectively. The insertion of Co²⁺ and Cu²⁺ in the BPT site of In³⁺ is obtained by replacing the Y³⁺ cation by the tetravalent Zr⁴⁺ and the dark green color is obtained for compounds doped with Co²⁺ and the turquoise color is obtained for doped with Cu²⁺. We conclude that the blue color is a consequence of both the crystal field splitting associated with the trigonal bipyramidal coordination and the short apical Mn-O bonds. The obtained materials were analyzed by X-Ray Powder Diffraction (XRPD) with the application of the Rietveld method, revealing the existence of a hexagonal phase formed at temperatures above 1200°C. The obtained colors vary in hue and intensity according to the type and amount of doping element, finding novel inorganic pigments with good chemical and thermal stability, and environmentally friendly, which would be excellent raw materials for paint and plastics industry.

*Tesis

**Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Industrial University of Santander. Director: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, co-directors: Ph.D. Enrique Mejía, Dr. Mario A. Macías L.

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos juegan un papel importante en la industria, teniendo un gran impacto en diversas aplicaciones tales como pinturas, plásticos, productos cerámicos y esmaltes. Son materiales que reproducen un color específico gracias a su selectividad para reflejar y absorber ciertas longitudes de onda en el visible. En los compuestos sólidos ideales, el espectro de absorción se compone de los espectros de los iones individuales. Para los metales de transición, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es tal que dan lugar a la absorción de una parte del espectro de luz visible, reflejando el resto del espectro y conduciendo a compuestos coloreados o pigmentos [1].

Algunos de los atributos que determinan la idoneidad de un pigmento para determinados procesos y aplicaciones industriales son, resistencia a daños causados por la luz ultravioleta, alta estabilidad térmica, alta coloración, excelente dispersión en la base, opacidad o transparencia, alta resistencia a condiciones ácidas o alcalinas, baja reactividad entre pigmentos, y sobre todo, una baja toxicidad debido a las regulaciones ambientales desarrolladas como medida de concientización a nivel mundial. Factores como el costo, nuevos procesos industriales, bienestar humano y un medio ambiente sano, han dirigido el mercado, y con ello la investigación, en el área de los pigmentos hacía el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con las características anteriormente mencionadas [1].

Sin embargo, la mayor parte de estos pigmentos son derivados de metales tóxicos, dentro de los cuales se destacan el cadmio, el cromo y el plomo [2]. Entre los pigmentos con altos niveles de toxicidad, se tienen los óxidos Pb_3O_4 (plomo rojo), $PbMoO_4$ (molibdato de plomo) y cromo naranja (mezcla de $PbCrO_4$ y PbO) [3]. Algunos materiales pueden también sufrir pérdidas de sus características estructurales y cromóforas debido a su poca resistencia a los daños por altas temperaturas, acción de la radiación UV, o simplemente su exposición al medio ambiente. Entre estos pigmentos es posible mencionar el azul de cobalto ($CoAl_2O_4$), el azul de Prusia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) o el azul ultramarino ($Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), el cual no solo presenta alto nivel de toxicidad sino que su

producción se ha convertido en fuente de contaminación, debido a la gran cantidad de SO_2 que se emite a la atmósfera durante su manufactura, entre otros [4].

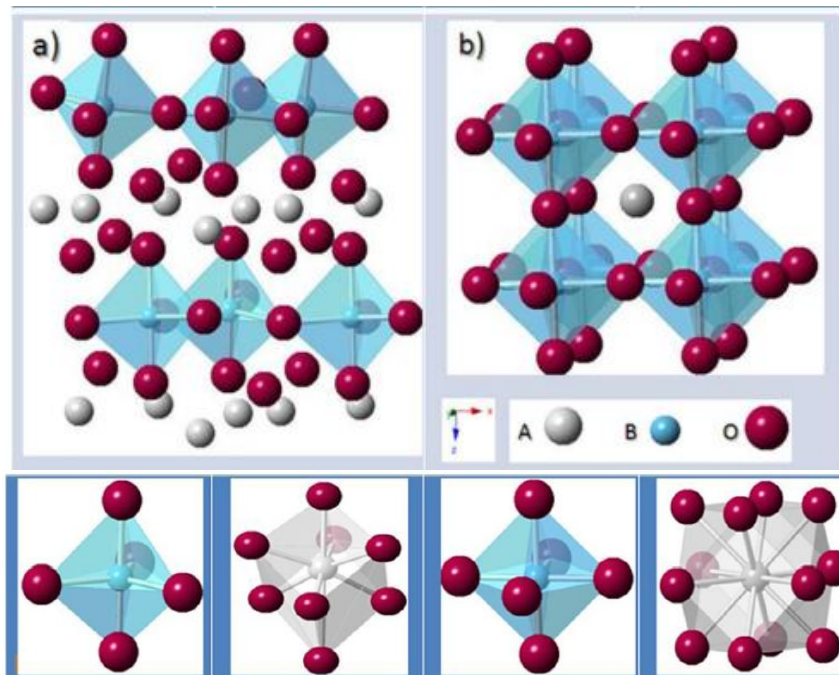
En la búsqueda de nuevos pigmentos que no solo sean ambientalmente amigables sino económicamente viables, que posean diversas aplicaciones industriales y que sean competentes en el mercado [1], se han presentado diferentes propuestas como la fabricación de algunos pigmentos orgánicos. Sin embargo, estos poseen ciertas limitaciones aplicativas debido a la inestabilidad que presentan ante condiciones térmicas elevadas o al ser expuestos por un tiempo prolongado a la acción de la radiación ultravioleta.

Los nuevos pigmentos inorgánicos cerámicos, hasta hace unas décadas, solo eran de interés para algunos investigadores especializados en el tema; ahora cumplen un papel muy importante en nuestro medio, gracias a su gran estabilidad térmica y excelente resistencia química [5-6]. Estas características permiten considerarlos como una excelente alternativa para la solución de los problemas presentados por los pigmentos actualmente utilizados en la industria, ya que pueden ser empleados en procesos y productos que requieren condiciones drásticas, además de ser de baja o nula toxicidad.

Se ha conocido recientemente una nueva familia de materiales cerámicos muy coloridos, de estequiometría ABO_3 , en los cuales un metal de transición está introducido en una coordinación de iones oxígeno de geometría bipirámide trigonal (BPT) dentro de una estructura hexagonal (Figura 1(a)) [4,7-8].

De hecho, los óxidos de estequiometría ABO_3 pueden cristalizar en una estructura cúbica tipo perovskita o en una estructura laminar de simetría hexagonal, según el tamaño de la tierra rara A con respecto al metal de transición B [9]. La estructura perovskita perfecta ABO_3 es cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ y consta de octaedros BO_6 que comparten sus vértices a lo largo de todo el cristal; los cationes B se ubican en el centro de estos octaedros y los cationes A se ubican en las esquinas de la celda cúbica, es decir, en sitios de coordinación 12 (Figura 1(b)) [10].

Figura 1. Representación de a) la estructura tipo ABO_3 de simetría hexagonal y b) la estructura de tipo perovskita. Donde A es una Tierra Rara y B un metal de transición o post-transición en ambos casos.



Por otra parte, la estructura ABO_3 de tipo hexagonal que nos interesa en este trabajo pertenece al grupo espacial $P6_3cm$ y se constituye de bipirámides trigonales BO_5 que comparten sus vértices con otros tres poliedros, formando láminas separadas por capas de cationes A (Figura 1(a)). Tres iones O^{2-} rodean a un catión B en el plano perpendicular al eje c, y otros dos se ubican encima y debajo de este según el mismo eje, formando así, bipirámides trigonales, las cuales se unen creando un espacio triangular que será ocupado por las bipirámides de la siguiente capa. El número de coordinación para los cationes A en este caso es 8 (no 12 como en la perovskita), seis iones O^{2-} ecuatoriales y dos apicales [11]. Hasta el momento, esta estructura es principalmente conocida para cationes trivalentes A de tamaño más pequeño respecto al caso de la perovskita, los cuales pueden ser Y^{3+} u otra tierra rara pequeña [7]. Los cationes B pueden ser metales de transición o post-transición tales como Al, Ga, In, Mn, Fe, Cu/Ti=1/1, Cu/V=2/1, o Cu/Mo=3/1 [7-8,12].

La estabilidad de la estructura hexagonal bipiramidal con respecto a la perovskita, está sujeta a un bajo valor del factor de tolerancia de Goldschmidt t ($t < 0.85$) [9],

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Donde R_A es el radio del sitio A, R_B el radio del sitio B y R_O el radio del oxígeno.

Uno de los materiales que presenta esta característica estructural es el óxido YInO_3 . El dopaje a bajas concentraciones de la estructura YInO_3 con algunos metales de transición cambia radicalmente sus propiedades ópticas por la aparición de niveles de energía discretos, específicos del ion de transición en la simetría BPT, dentro de la brecha del indato, normalmente blanco [4,7]. Así, se han encontrado sustituciones de ión In^{3+} por cationes de algunos metales de transición como $\text{Cu}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$, Fe^{3+} y Mn^{3+} , obteniendo colores brillantes como verde, amarillo y azul, respectivamente [4,8,12]. Estos nuevos materiales tienen mucha probabilidad de cumplir con todos los atributos de un pigmento ideal (resistencia a la radiación con luz ultravioleta, alta estabilidad térmica, alta resistencia a condiciones ácidas y baja toxicidad) y de hecho, se ha comprobado su gran eficiencia en coloración de vidrios con respecto a otros pigmentos industriales existentes [14].

La primera solución sólida con esas características fue la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.025-0.1$), la cual condujo a colores azules brillantes cuando el ion Mn^{3+} ocupa la coordinación BPT. Es interesante anotar que, en este caso, las longitudes de enlace M-O son casi iguales en ambos materiales YMnO_3 e YInO_3 (2,05 Å y 2,1 Å, respectivamente), lo que permite el reemplazo perfecto del uno por el otro, es decir una solución sólida sustitucional completa [4]. Un segundo estudio se enfocó en el reemplazo del ion In^{3+} por Fe^{3+} dentro de la estructura YInO_3 (serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con $x = 0.1$ a 0.3), conduciendo a colores intensos partiendo de amarillo a anaranjado, según la concentración de Fe^{3+} dentro de la matriz [7]. Finalmente, en la solución sólida hexagonal $\text{Y}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$ e In), se pudo obtener un color verde característico de la estructura inicial $\text{YCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.0$), el cual se hace más intenso al aumentar la concentraciones de dopante ($x = 0.1$) [12].

Otro trabajo muy interesante evaluó por primera vez el desempeño tecnológico de estos pigmentos azules $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, libres de plomo, para la industria cerámica. Para tal

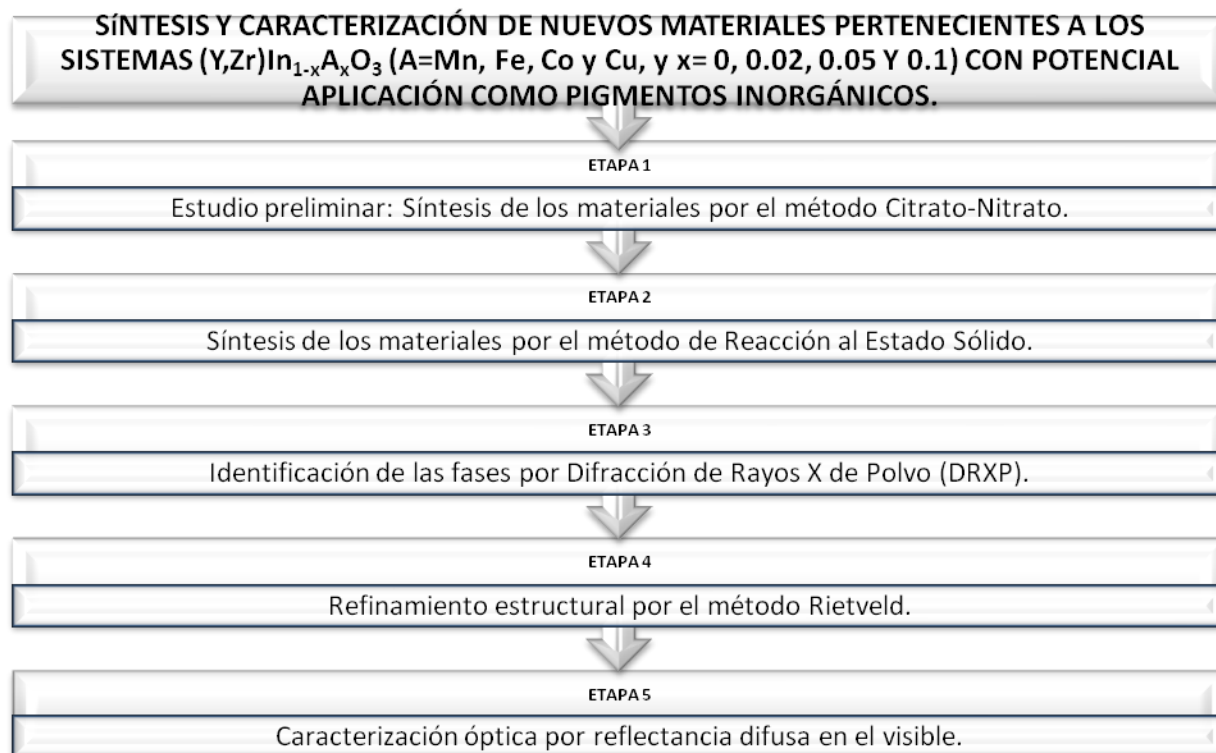
propósito, se probó la eficiencia para la coloración de esmaltes cerámicos de diferentes composiciones con respecto a los usados en la industria (bórico y plúmbico), obteniendo una mayor coloración para los materiales inorgánicos azules $YIn_{1-x}Mn_xO_3$, lo que promete nuevas y mejores opciones para la industria de los pigmentos [14].

Las características ópticas de este tipo de pigmentos se deben a la relación entre su estructura y el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales $3d$ del metal de transición dopante bajo la simetría del campo cristalino que ejercen los iones O^{2-} [15] (ver Anexo A). En el caso de la fase tipo $YInO_3$, se ha encontrado una posible relación entre las estructuras que permiten cationes en coordinación de BPT con la generación de colores intensos y brillantes [4,17]. En pocas palabras, la ausencia de un centro de simetría en esta coordinación BPT hace que se levanten algunas reglas de extinciones de las transiciones ópticas (no era el caso para el campo octaédrico, el cual es centrosimétrico). El dopaje a bajas concentraciones de la estructura $YInO_3$ con algunos metales de transición tal como Mn, altera sus propiedades ópticas por la aparición de niveles de energía discretos, específicos del ion de transición en la simetría BPT, dentro de la brecha del indato, normalmente blanco. De allí, uno de los primeros objetivos de esta investigación radica en reproducir estas metodologías para estudiar de manera más completa este efecto.

Por otra parte, teniendo en cuenta que la investigación de la estructura $YInO_3$ como matriz base para la obtención de nuevos pigmentos es limitada al dopaje con Mn^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}/Ti^{4+} , y considerando que existen numerosos trabajos que reportan sustituciones de Mn por Co, Ni, Cr, Ti, Ga y Al en $YMnO_3$ [18-20], se puede pensar en una posible sustitución del ion In^{3+} en $YInO_3$ por otros metales de transición como Co ó Cu (sin mezclar con Ti). Con base en lo anterior, y en caso de que no se pueda sustituir In por Co ó Cu, debido a la preferencia de los últimos, en algunos casos, para una valencia (II), surgió la idea de modificar la matriz para permitir tal dopado, sustituyendo el catión Y^{3+} por un dopante tetravalente como Zr^{4+} , como ha sido el caso reportado para la estructura $YMnO_3$ con el propósito de obtener la fase hexagonal deseada de $x = 0.1$ [21].

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

1.1 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA GLOBAL



1.2 ESTUDIO PRELIMINAR: SÍNTESIS POR EL MÉTODO CITRATO-NITRATO

Los materiales (Y,Zr)In_{1-x}A_xO₃ (A=Mn, Fe, Co y Cu, y x= 0, 0.02, 0.05 y/o 0.1) fueron sintetizados por el método de gel polimérico llamado Citrato-Nitrato. Los reactivos utilizados fueron Y₂O₃ (Alfa Aesar, ≥99.99%), In(NO₃)₃·3H₂O (Alfa Aesar, ≥99.99%), Mn(NO₃)₃·3H₂O (Alfa Aesar, ≥98.5%), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, ≥99.9%), Co(NO₃)₂ (Alfa Aesar, ≥98%), CuO (Alfa Aesar, ≥99%) y ZrO(NO₃)₂ (Alfa Aesar, ≥99.9%). Se disolvieron cantidades estequiométricas de reactivos en 0.65 M de HNO₃. Posteriormente, a la solución anterior se agregó ácido cítrico (H₃Cit), previamente disuelto en agua desionizada, con una razón molar de H₃Cit:Y=3:1. En el caso del hierro, se hicieron dos síntesis, la segunda con una relación más alta de H₃Cit:Y=9:1, dando resultados diferentes (ver análisis de resultados). Las mezclas se calentaron a 80°C y seguidamente se agregó etilenglicol (EG) en una relación molar EG:H₃Cit=3:2. Después

de secarse sobre la placa, los geles obtenidos se calcinaron preliminarmente durante 3 h a 500°C y finalmente por 6 h a 1100°C, 1200°C y 1300°C con molienda y prensado intermedios. En algunos casos, se usó un ciclo adicional de calcinación de 6 h a 1350°C.

1.3 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO

Los materiales $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ ($A = Mn, Fe, Co$ y Cu) ($x=0, 0.02, 0.05$ y/o 0.1) fueron preparados en su respectivo orden utilizando los reactivos correspondientes, Y_2O_3 (Alfa Aesar, $\geq 99.99\%$, precalcinado a 1000°C por 3 horas), In_2O_3 (Alfa Aesar, $\geq 99.99\%$, precalcinado a 800°C por 3 horas), Mn_2O_3 obtenido a partir de $Mn(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (Alfa Aesar, $\geq 98.5\%$), calcinado a 700°C por 6 horas, Fe_2O_3 (Aldrich, $\geq 99.9\%$), CuO (Alfa Aesar, $\geq 99\%$), Co_3O_4 obtenido a partir de $Co(NO_3)_2$ (Alfa Aesar, $\geq 98\%$), calcinado a 650°C por 6 h y ZrO_2 (Alfa Aesar, $\geq 99.9\%$). Las cantidades estequiométricas apropiadas de estos precursores se mezclaron en un mortero, se prensaron con una presión de 100 kg/cm². Posteriormente, se trataron térmicamente sobre una placa de alúmina a 1200°C y 1300°C durante 12 horas con molienda intermedia, en aire y a presión normal. La velocidad de calentamiento y enfriamiento en cada paso fue de 300°C/h.

1.4 ESTUDIO ESTRUCTURAL

1.4.1 Identificación de las fases

La identificación de las fases para cada una de las series de materiales se realizó por Difracción de Rayos X de polvo (DRXP) utilizando un difractómetro de referencia BRUKER D8 ADVANCE que se encuentra en el Laboratorio de Rayos X del centro de investigación de la UIS, sede de Guatiguará. El equipo funciona en geometría Bragg Brentano con radiación $Cu-K_{\alpha 1,2}$ y detector lineal LinxEye. Fue operado en un rango de 2° a 70° (2θ) para análisis cualitativo y de 2° a 140° (2θ) con paso de 0.01526° en 2θ y tiempo de 1s/paso para análisis estructural más profundo.

1.4.2 Refinamientos estructurales

El refinamiento estructural para cada uno de los materiales se llevó a cabo por el método de Rietveld usando el programa FullProf [22] y su interface gráfica WinPLOTR [23] (ver

Anexo B). Los parámetros de red a y c de cada uno de los materiales obtenidos se tabulan en el análisis de resultados.

1.5 MEDICIONES ESPECTROSCÓPICAS

Los espectros de reflexión difusa para todos los materiales obtenidos fueron registrados en la región del espectro correspondiente a la radiación visible (200 a 800 nm), con una velocidad de escaneado muy lenta; intervalos de 2 nm y un intervalo de muestreo igual a 2. Para ello, se empleó un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2401 PC. Este instrumento se encuentra ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander y pertenece al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

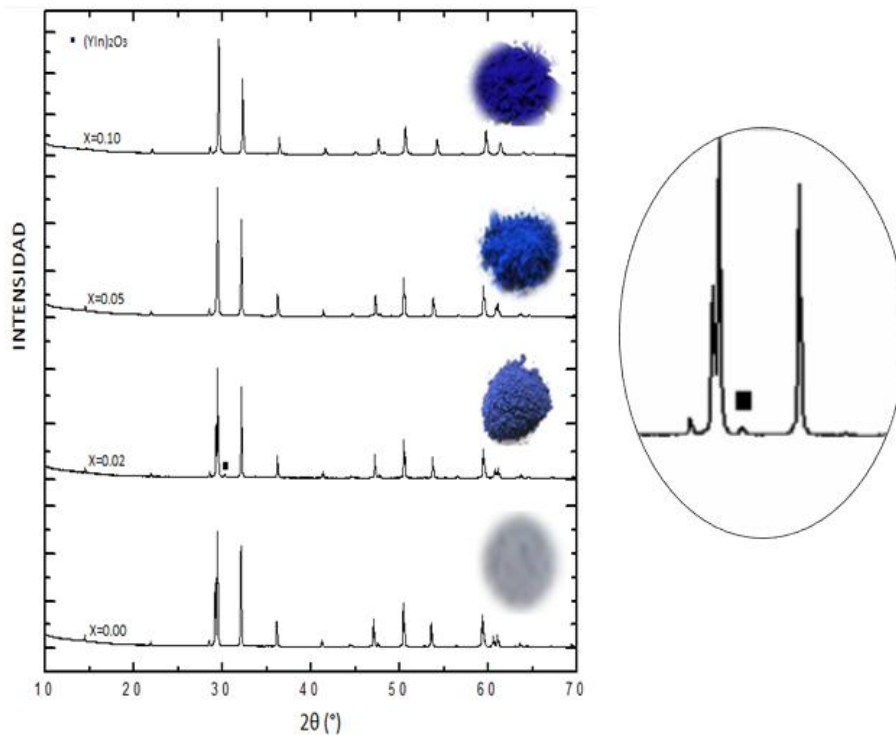
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 ESTUDIO PRELIMINAR: SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POR EL MÉTODO CITRATO-NITRATO

El análisis de los patrones de difracción de rayos X, empleando la base de datos del ICDD (PDF-2), permitió identificar las fases que se formaron en cada etapa de la calcinación, siendo necesarios, en algunos casos, varios tratamientos para disminuir la cantidad de impurezas.

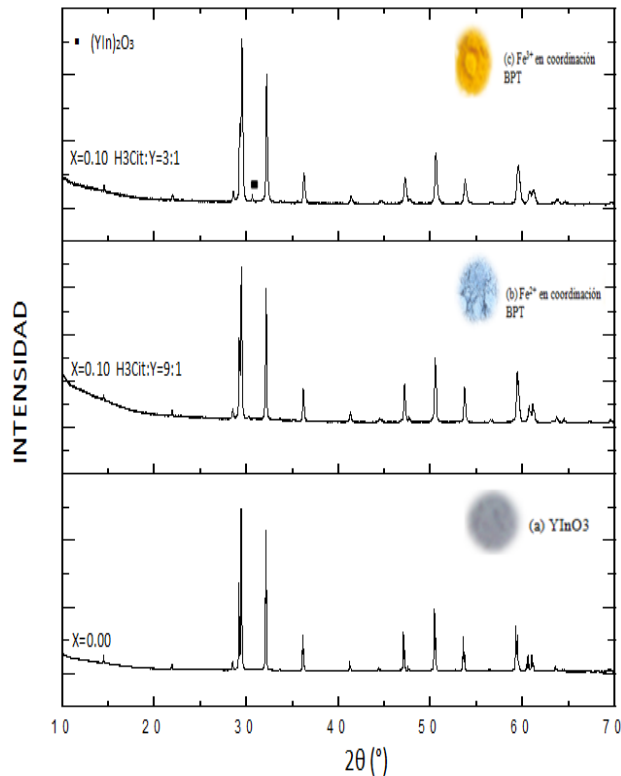
Las soluciones sólidas $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ obtenidas por el método sol-gel muestran un color azul rey. Al igual que en la literatura, se observó que a mayor sustitución del ión In^{3+} por el ión Mn^{3+} se intensifica el color, siendo blanco para $x=0.0$ [4]. Los resultados obtenidos por DRX a partir de las muestras con composición $x=0.02$, 0.05 y 0.10 , tratadas a $1100^\circ C$, presentaron la formación de la fase hexagonal acompañada de la fase secundaria $(Y,In)_2O_3$ en menor proporción. Con el objetivo de purificar las muestras, se realizó un tratamiento térmico adicional a 1200 y $1300^\circ C$. Como resultado, se observó que para las composiciones $x=0.05$ y $x=0.10$, la fase hexagonal se presenta pura, mientras que para la composición $x=0.02$ aún se observa la presencia de los picos característicos de la impureza, comportamiento que no desapareció incluso a $1350^\circ C$ (Figura 2).

Figura 2. (Izquierda) Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.10$) obtenida por el método de síntesis SOLGEL. (Derecha) Impureza tipo $(\text{Y,In})_2\text{O}_3$. Sobre cada curva se muestra el color del polvo obtenido.



Los patrones de DRX de dos materiales de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, ambos con $x=0.10$, se presentan en la Figura 3. Los dos productos muestran la presencia de la fase deseada, de estructura tipo YInO_3 , y uno de ellos, de color amarillo como lo reporta la literatura [7], presenta una impureza en poca proporción de tipo estructural $(\text{In,Y})_2\text{O}_3$. El material de composición $x=0.10$ que se obtuvo puro es el que ha sido preparado con una relación $\text{H}_3\text{Cit:Y}=9:1$ (mayor a la usualmente utilizada $\text{H}_3\text{Cit:Y}=3:1$). Esta muestra se obtuvo pura a 1300°C , mientras que para las concentraciones menores $x=0.02$ y $x=0.05$, a esta misma temperatura, se presentó la misma impureza $(\text{In,Y})_2\text{O}_3$, que previamente había sido observada en el caso de $\text{YIn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$. Todos estos materiales muestran un color azul opaco, diferente al amarillo brillante reportado por Peng en 2011 [7], pese a que se preparó utilizando el mismo método de síntesis donde cuya única variable fue la cantidad de ácido cítrico, mencionada anteriormente.

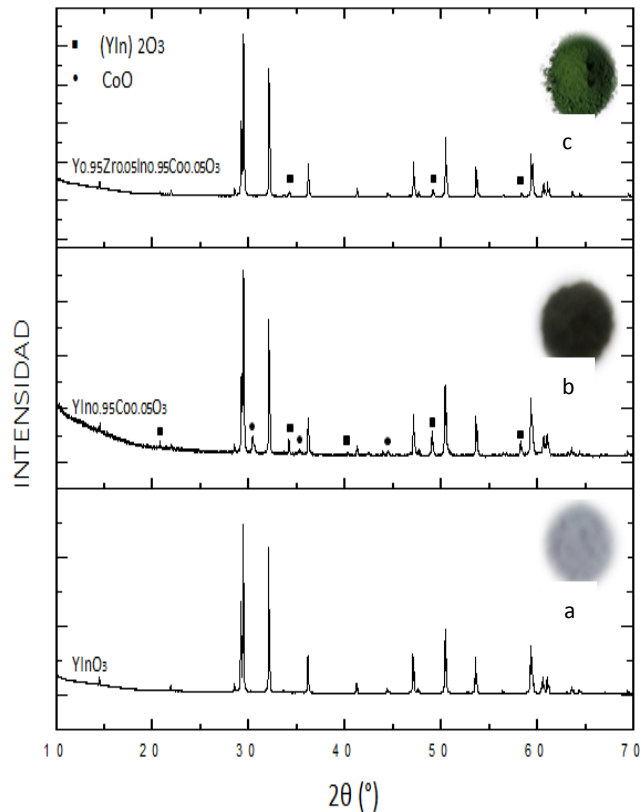
Figura 3. Patrones de difracción de Rayos X de polvo de (b,c) las muestras $\text{YIn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ en comparación a (a) YInO_3 . Las muestras (b) y (c) corresponden a razones $\text{H}_3\text{Cit}:\text{Y}=9:1$ y $3:1$, respectivamente.



Es interesante anotar que la muestra que presenta la impureza es de color amarillo, característico del ion Fe^{3+} en el sitio de coordinación BPT [7]. Por su parte, el color azul de la muestra pura no ha sido reportado. Tal diferencia de color entre los materiales podría deberse a la presencia del hierro con un grado de oxidación diferente a Fe^{3+} , típicamente Fe^{2+} . Una posible explicación sería la reducción del hierro durante la formación del gel, debido al medio ácido orgánico reductor, o durante la calcinación del mismo (medio orgánico más rico en ácido cítrico generando una atmosfera de descomposición del gel más reductora), el cual, posteriormente, se pudo haber estabilizado en los sitios BPT de la estructura hexagonal. Esta hipótesis tiene que confirmarse por otra técnica en el futuro, usando por ejemplo, espectroscopia Mössbauer.

Para la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, se obtuvo un color verde oscuro. Los patrones de DRX muestran principalmente la fase hexagonal de interés acompañada de una fase cubica de tipo $(\text{Y},\text{In})_2\text{O}_3$ y otra fase correspondiente a CoO (Figura 4).

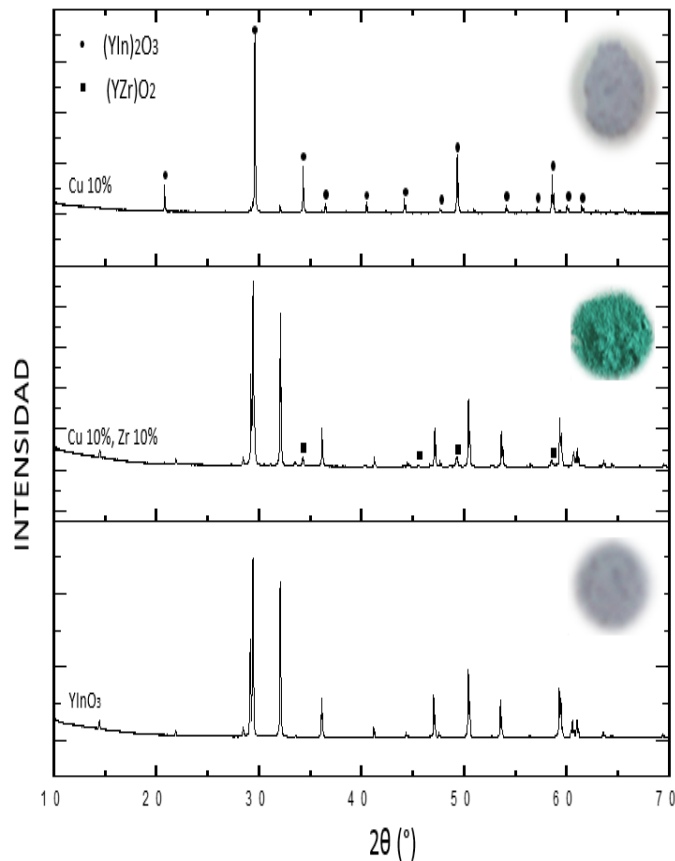
Figura 4. Patrones de difracción de Rayos X de polvo para (a) YInO_3 , (b) $\text{YIn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ e $\text{Y}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$.



La cantidad de estas impurezas disminuye al introducir en la matriz el ión Zr^{4+} para obtener la fase $\text{Y}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. De hecho, este material, casi puro, presenta un color verde *kaki* más brillante, lo que podría comprobar que el co-dopante Zr^{4+} ayuda a la sustitución de los cationes $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ en los sitios BPT de la matriz hexagonal.

Finalmente, cuando se trata de introducir el ion $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ en la estructura YInO_3 , se obtiene principalmente una fase cúbica de tipo $(\text{Y,In})_2\text{O}_3$ y muy poco de la fase hexagonal de interés, presentando un color blanco. Al modificar la matriz, se obtiene la solución sólida $\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, con mayor grado de pureza y estructura hexagonal que presenta un color turquesa brillante. La impureza observada corresponde a una fase cúbica de tipo fluorita y de composición $(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-\delta}$, lo cual podría deberse a que la relación $\text{Zr}:\text{Cu}$ que debe tenerse en cuenta no es 1:1 sino un poco menor para el ión Zr^{4+} (Figura 5).

Figura 5. Patrones de difracción de Rayos X de polvo para YInO_3 , $\text{YIn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ (de abajo hacia arriba respectivamente).



En los difractogramas de las muestras con contenido de dopante inferior al 5% de Mn^{3+} y Fe^{3+} se observa la presencia de las fases tipo $(\text{Y,In})_2\text{O}_3$. Esto podría deberse al método de síntesis, ya que en la bibliografía se reporta la síntesis por reacción al estado sólido. Esto también ocurre para las muestras dopadas con Co^{2+} , Cu^{2+} , cuya cantidad disminuye con la implementación del co-dopaje con Zr^{4+} para favorecer la presencia del catión M^{2+} en un sitio normalmente M^{3+} de la matriz YInO_3 . El origen de la formación de esta fase de tipo $(\text{Y,In})_2\text{O}_3$ parece difícil de controlar en este método de síntesis. Considerando que los primeros compuestos de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ reportados fueron preparados por el método al estado sólido [7], se decidió emplear de manera alternativa una síntesis de este tipo con el fin de obtener un mayor grado de pureza en los materiales y así realizar la respectiva caracterización óptica.

2.2 SÍNTESIS POR REACCIÓN AL ESTADO SÓLIDO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección anterior, se prepararon algunas muestras, cuya composición nominal se indica en la Tabla 1. Estos compuestos se sintetizaron por el método de estado sólido para tratar de aumentar el grado de pureza y poder determinar las propiedades ópticas intrínsecas de estos materiales.

Tabla 1 Compuestos $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ (A=Mn, Fe, Co y Cu, y $x= 0, 0.02, 0.05$ y/o 0.10) sintetizados por medio de síntesis al estado sólido.

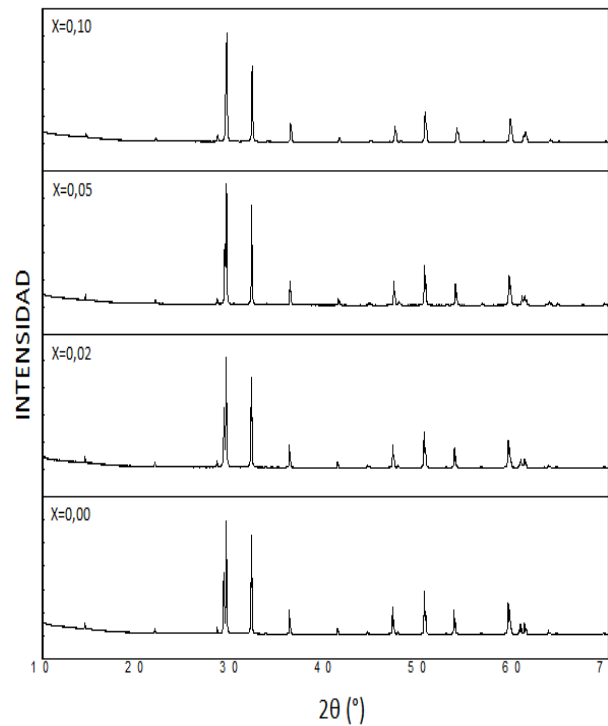
SERIE	COMPOSICIÓN X
$YInO_3$	$YInO_3$
$YIn_{1-x}Mn_xO_3$	0.02, 0.05 y 0.10
$YIn_{1-x}Fe_xO_3$	0.02, 0.05 y 0.10
$(Y,Zr)In_{1-x}Co_xO_3$	0.02 y 0.05
$(Y,Zr)In_{1-x}Cu_xO_3$	0.05 y 0.10

Los materiales citados anteriormente se trataron térmicamente a $1200^{\circ}C$ y $1300^{\circ}C$. El análisis de los patrones de difracción de rayos X se realizó empleando la base de datos del ICDD (PDF-2), con el programa *Crystallographica Search-Match*. Los materiales obtenidos presentaron colores más brillantes respecto a los sintetizados por el método Sol Gel.

De manera particular, las soluciones sólidas $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ obtenidas vía cerámica muestran un color azul brillante. Al igual que en la literatura y que en los materiales sintetizados por Sol Gel, se observó que a mayor sustitución del ión In^{3+} por el ión Mn^{3+} se intensifica el color [4]. A diferencia de las muestras con la misma estequiometría

sintetizadas por el método de gel polimérico, se obtienen los compuestos puros para todas las concentraciones utilizadas de dopante $x= 0, 0.02, 0.05$ y 0.10 (Figura 6).

Figura 6. Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.10$), sintetizados por reacción al estado sólido.



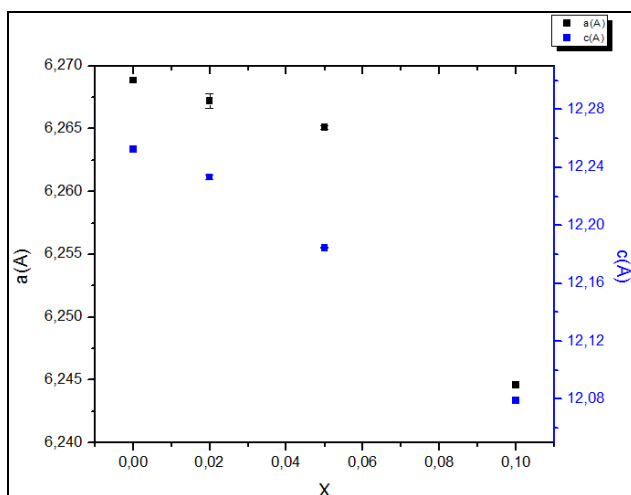
Los parámetros de red de las muestras puras obtenidos después de los refinamientos mediante el método de Rietveld se reportan en la Tabla 2, donde se observa una disminución de los parámetros a y c al sustituir In^{3+} por Mn^{3+} . Este comportamiento se debe a una fuerte disminución del radio iónico del sitio B de la estructura ABO_3 como se menciona en la literatura [3,4].

Los patrones de difracción de polvo para las muestras $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ puras que se muestran en la Figura 6, permiten identificar una fase de tipo estructural YInO_3 (Grupo Espacial $P6_3cm$). Estos resultados indican una gama completa de solubilidad para este sistema desde $x=0.0$ hasta $x=0.10$, tal como lo menciona la literatura [4].

Tabla 2 Resultados del refinamiento Rietveld para los materiales obtenidos por el método de síntesis Reacción al Estado Sólido (grupo espacial: $P6_3cm$)

		a= b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _P	R _{WP}	R _{EXP}	GOF
YInO ₃	x=0.00	6.26885(2)	12.2526(1)	416.999(5)	2.08	2.89	1.84	2.45
	x=0.02	6.2672(2)	12.2332(5)	412.252(5)	2.08	2.89	1.84	2.45
YIn _{1-x} Mn _x O ₃	x=0.05	6.26512(5)	12.1844(1)	414.154(6)	1.99	2.78	1.75	1.54
	x=0.10	6.24459(5)	12.0793(4)	408.222(4)	1.83	2.41	1.72	1.33
YIn _{1-x} Fe _x O ₃	x=0.02	6.2630(1)	12.2406(5)	415.911(4)	2.21	2.15	2.12	1.61
	x=0.05	6.2589(2)	12.2292(3)	414.453(21)	3.95	2.54	3.82	1.71
	x=0.10	6.2530(2)	12.2092(5)	413.428(13)	3.95	2.14	3.84	1.75
(Y,Zr)In _{1-x} Co _x O ₃	x=0.02	6.26436(2)	12.2416(1)	416.783 (5)	1.87	3.13	2.35	1.81
	x=0.05	6.26221(3)	12.2368(5)	415.954(5)	2.49	3.32	2.26	2.23
	x=0.05	6.2677(2)	12.2298(6)	416.117(5)	1.78	3.87	1.82	1.97
(Y,Zr)In _{1-x} Cu _x O ₃	x=0.10	6.2671(4)	12.2232(9)	415.708(5)	2.31	2.44	1.75	1.84

Figura 7. Evolución de los parámetros de red a y c en función de x de la serie YIn_{1-x}Mn_xO₃ (x=0.0, 0.02, 0.05 y 0.10).



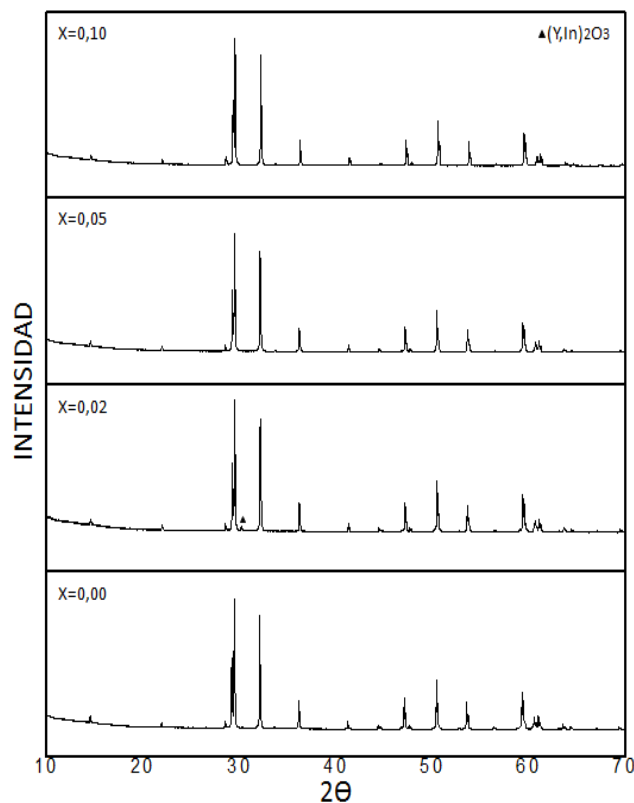
En la Figura 7, se observa una disminución de los parámetros a y c, lo cual resulta de la sustitución de In^{3+} por Mn^{3+} ($R_{\text{In}^{3+}}^{\text{Z=VI}} = 0.80\text{Å}$ y $R_{\text{Mn}^{3+}}^{\text{Z=VI}} = 0.645\text{Å}$) [24].¹ Sin embargo, la gran diferencia de tamaño entre los cationes In^{3+} y Mn^{3+} no es isotrópica y se manifiesta principalmente en las distancias M-O apicales. Esto se observa en la

¹Los radios iónicos de In^{3+} y Mn^{3+} no existen en coordinación V, así que la comparación se hizo en la coordinación octaédrica, la cual queda válida.

disminución más fuerte del parámetro de red c , en comparación al parámetro a , con el incremento de x , como resultado de las distancias apicales Mn-O más cortas respecto a In-O en los compuestos puros.

Para la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, se obtienen los materiales $x=0.05$ y $x=0.10$ puros por reacción al Estado Sólido, como lo muestra la Figura 8; sin embargo, para la concentración $x=0.02$ se presenta la misma impureza de tipo $(\text{Y},\text{In})_2\text{O}_3$ que se presentó en la muestra $\text{YIn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ sintetizada por la técnica Sol Gel, y en general en las muestras con bajo porcentaje del catión dopante.

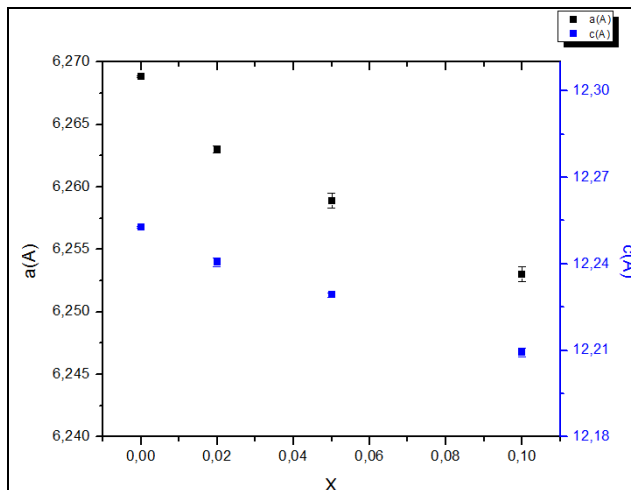
Figura 8. Patrones de difracción de Rayos X de polvo de las muestras $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.02, 0.05$ y 0.10).



Los parámetros de red de las muestras puras obtenidos después de los refinamientos de Rietveld (ver anexo C) se reportan también en la Tabla 2. La evolución de los parámetros de red a y c en función de x se observa en la Figura 9, donde se aprecia una disminución casi lineal de estos a medida que aumenta la

concentración de Fe en la estructura. Eso confirma la presencia del metal de transición en la estructura YInO_3 , siendo los valores refinados inferiores a las del compuesto puro ($R_{Fe^{3+}}^{Z=VI} = 0.645\text{\AA}$)¹ [24].

Figura 9. Evolución de los parámetros de red a y c en función de x de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.05$ y 0.10 puros).

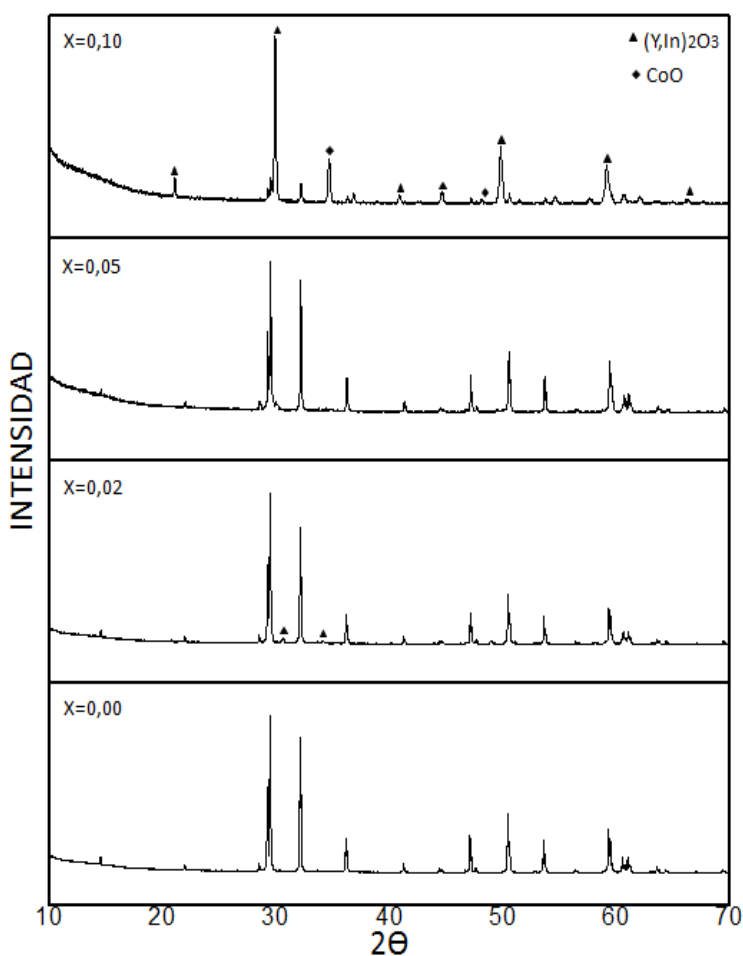


Es interesante notar que el color amarillo brillante reportado en la literatura [7], en esta serie, tan solo se tiene para la concentración correspondiente al 10% de Fe. Para las concentraciones más bajas, pese a que se tiene una totalmente pura (5%) y otra casi pura (2%), presentan un color marron-gris, a diferencia del dopaje con Mn^{3+} , donde se tienen colores brillantes, incluso a concentraciones bajas de Mn^{3+} .

Los patrones de DRX para la serie $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{In}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se muestran en la Figura 10. Se observa la fase hexagonal de interés para $x=0.05$ (impura por método Sol Gel) y esta misma fase acompañada de una fase cúbica de tipo $(\text{Y},\text{In})_2\text{O}_3$ para $x=0.02$. Con ello se confirma que la impureza disminuye al introducir en la matriz el ión Zr^{4+} , ayudando a la sustitución de los cationes $\text{Co}^{2+}(d^7)$ en los sitios BPT de la matriz hexagonal, al igual que se confirma la aparición de la impureza de tipo $(\text{Y},\text{In})_2\text{O}_3$ a bajas concentraciones de dopante. Para $x=0.10$ se realizaron dos síntesis, ambas

con los mismos resultados. Se presenta una fase cúbica de tipo $(Y,In)_2O_3$ mayoritaria, acompañada una fase tipo CoO y muy poco porcentaje de la fase hexagonal de nuestro interés. Esto sugiere que una concentración mayor a 10% de Co^{2+} no es permitida dentro de la matriz $YInO_3$ y que el límite de solubilidad está entre $x = 0.05$ y $x = 0.10$. En la Figura 10 sólo se muestra el difractograma de DRX del segundo ensayo.

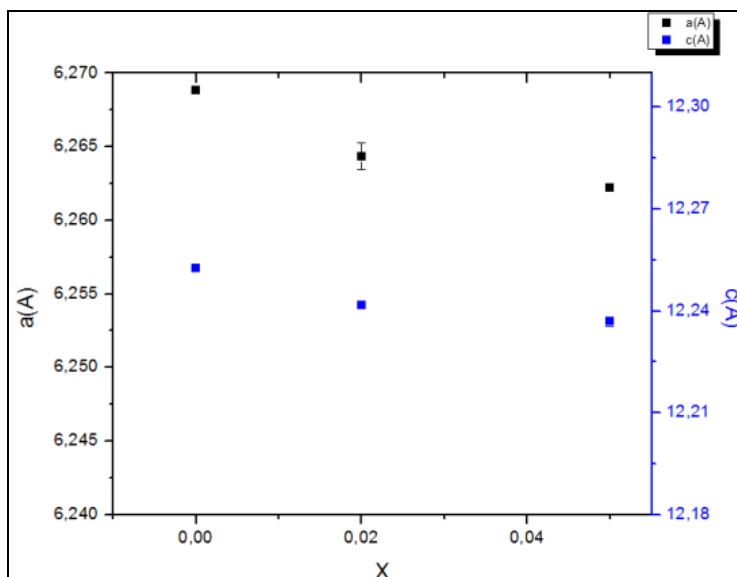
Figura 10. Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.10$).



Los parámetros de red obtenidos por refinamiento de Rietveld (ver Anexo C) para estos materiales se reportan en la Tabla 2, y su evolución con respecto a la concentración de dopante puede observarse en la Figura 11. Se observa que los

parámetros de red disminuyen con el aumento de dopante en la estructura ($R_{Zr^{4+}}^{Z=VI} = 0.792\text{\AA}$ y $R_{Y^{3+}}^{Z=VI} = 0.891\text{\AA}$; $R_{Co^{2+}}^{Z=VI} = 0.723\text{\AA}$ y $R_{In^{3+}}^{Z=VI} = 0.80\text{\AA}$)¹.

Figura 11. Evolución de los parámetros de red a y c en función de x de la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0, 0.02, 0.05$).



Al modificar la matriz por síntesis al estado sólido, para intentar obtener las soluciones sólidas $Y_{0.9}Zr_{0.1}In_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ y $Y_{0.95}Zr_{0.05}In_{0.95}Cu_{0.05}O_3$ de estructura hexagonal, se obtuvo de manera mayoritaria una fase cúbica de tipo fluorita y de composición $(Zr,Y)O_2$, lo cual podría deberse a que la relación $Zr:Cu$ que debe tenerse en cuenta no es 1:1 sino un poco menor para el ión Zr^{4+} (Figura 12). Sin embargo, las muestras presentaron un color turquesa brillante. A diferencia de los casos anteriores, la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0, 0.05, 0.10$) presenta un menor grado de pureza respecto al método sol-gel.

Figura 12. Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0, 0.05, 0.10$)

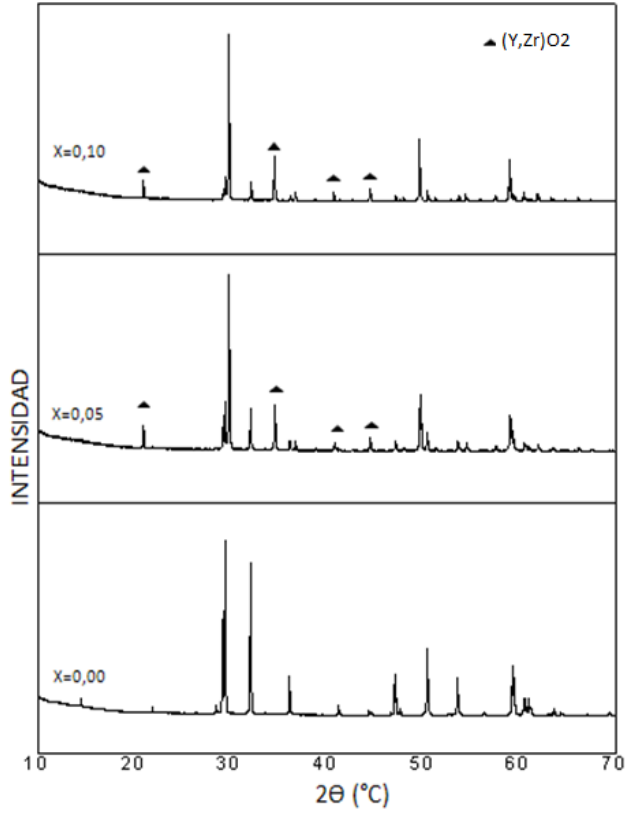
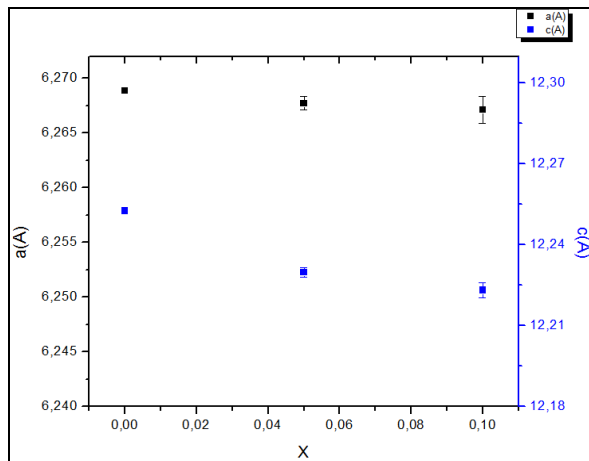


Figura 13. Evolución de los parámetros de red a y c en función de x de la serie $Y_{1-x}Zr_xIn_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0, 0.05$ y 0.1).



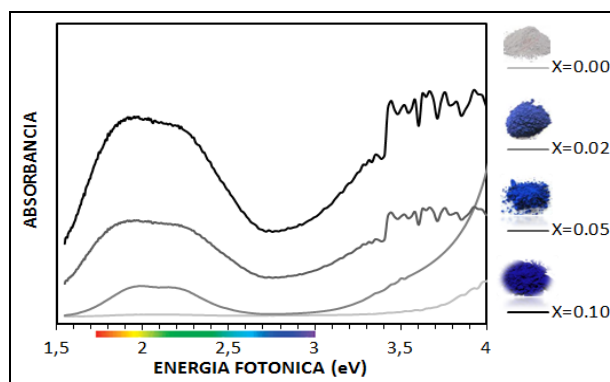
La evolución de los parámetros de red se presenta en la Figura 13, donde se observa la disminución de estos en función de x , al igual que como se observó en los demás casos.

2.3 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

2.3.1 Serie $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0$ a 0.10).

Los espectros de reflectancia difusa de los materiales obtenidos puros por síntesis al estado sólido se muestran en la Figura 14. A diferencia de los iones de transición en coordinación octaédrica, la ausencia de centro de simetría en la coordinación bipiramidal trigonal implica transiciones entre términos espectroscópicos más intensas por la ausencia de regla de Laporte. Se puede observar que a bajas concentraciones de dopaje existe una banda estrecha de absorción fuerte (~ 1 eV ancho), centrada en ~ 2 eV que absorbe en la región de rojo-verde del espectro visible. La absorción luego disminuye entre 2,5 y 3 eV antes de una segunda aparición cerca de 3 eV. La ausencia de absorción en la región de 2,5 a 3 eV (azul) da como resultado el color del material. A medida que aumenta la concentración de Mn, la banda de absorción de menor energía aumenta de intensidad y la segunda banda se desplaza a menor energía, consistente con el oscurecimiento gradual del color hacia el azul marino.

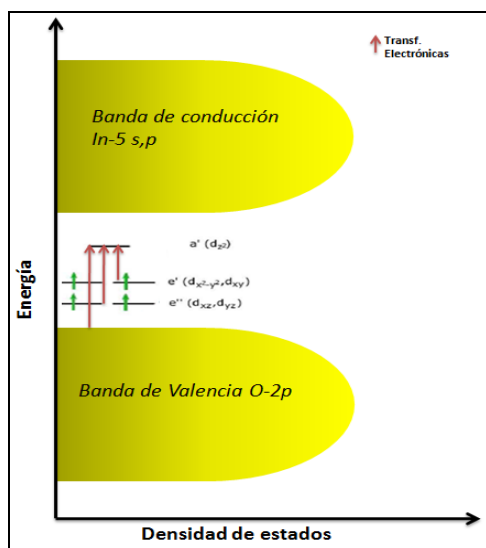
Figura 14. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05$ y 0.10)



Según la literatura [4], la banda de absorción presentada en ~ 2 eV se debe a la transición entre los niveles electrónicos ocupados, los más alto en energía, los cuales consisten en estados $Mn-3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ fuertemente hibridados con los estados

O-2p_{xy}, y el nivel de energía no ocupado más bajo, el cual, en bajas proporciones de dopaje-Mn, corresponde a una banda aguda formada a partir del estado Mn-3d_z² que se encuentra en la brecha de energía del YInO₃ (ver Figura 15).

Figura 15. Esquema de los niveles de energía electrónica dentro del sistema YInO₃ dopado con Mn³⁺ y transiciones electrónicas asociadas.

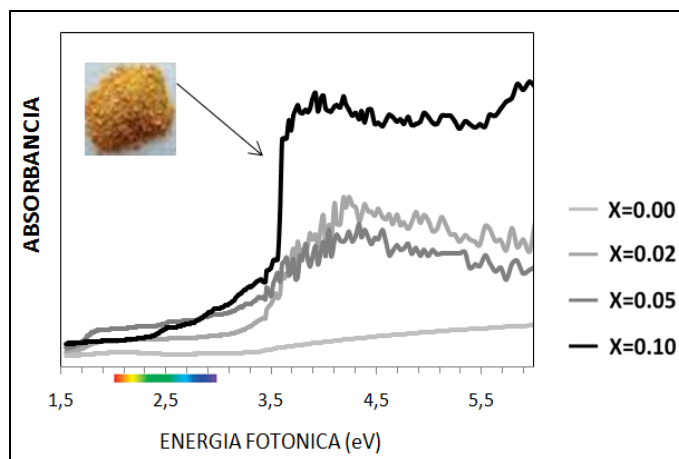


Por otro lado, la banda de absorción a más alta energía, muy intensa, corresponde a un mecanismo de transferencia de carga desde los niveles O-2p hacia los mismos niveles Mn-dz². La ausencia de estados de Mn 3d_z² en la brecha media del YInO₃ puro lo hace incoloro, considerando que los primeros niveles desocupados del indio están a aún más alta energía.

2.3.2 Serie YIn_{1-x}Fe_xO₃ (x=0 a 0.10).

En el caso de la serie YIn_{1-x}Fe_xO₃, como se puede apreciar en la Figura 16, existe en realidad una sola banda de absorción muy intensa en el visible, la cual se ubica a partir de aproximadamente 2.8-3.0 eV, abarcando todo el espectro azul/morado del visible; por lo cual, el material se ve de color complementario, es decir amarillo. Esta fuerte absorción óptica en el UV cercano corresponde con mucha certeza, y por analogía con el caso anterior, a una transferencia de carga desde los niveles O-2p hacia niveles vacíos Fe-3d.

Figura 16. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05$ y 0.10)

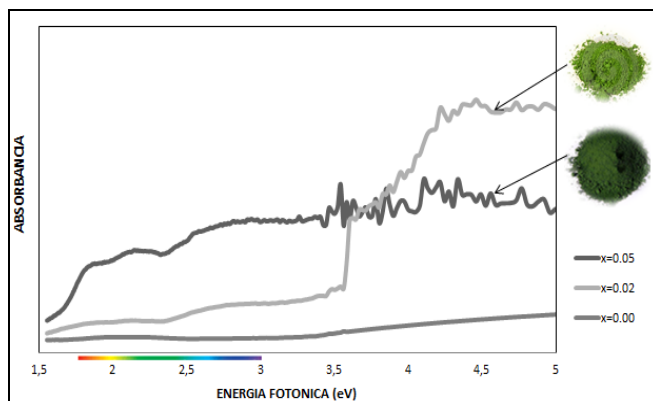


Esta banda se extiende típicamente lo suficiente dentro de lo visible para dar un color amarillo, el cual se intensifica con la concentración en Fe. A medida que la concentración en Fe aumenta, los niveles discretos de Fe^{3+} toman un carácter distorsionado y se vuelven bandas, lo que implica un leve desplazamiento del borde de esta banda hacia energías más bajas y una intensidad aumentando en esta absorción. El espectro no presenta ninguna otra absorción en el visible, lo cual se debe tal vez a la configuración particularmente estable $3d^5$ del Fe^{3+} .

2.3.3 Serie $\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{In}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($A=\text{Co}, \text{Cu}; x=0$ a 0.10).

El caso de la serie de muestras dopadas con Zr^{4+} y Co^{2+} parece un poco más complicado. En la Figura 17, se observa con respecto a la matriz YInO_3 la aparición de varias bandas. La primera banda, intensa y parecida a los casos anteriores, corresponde a una alta energía ($E > 3.5$ eV); esta transición se debe sin duda a la transferencia de carga O-2p hacia Co-3d, la cual es curiosamente más marcada para $x=0.02$, por lo cual no se tiene explicación sino tal vez una mejor cristalinidad o la presencia de defectos en las composiciones $x=0.05$ y $x=0.10$.

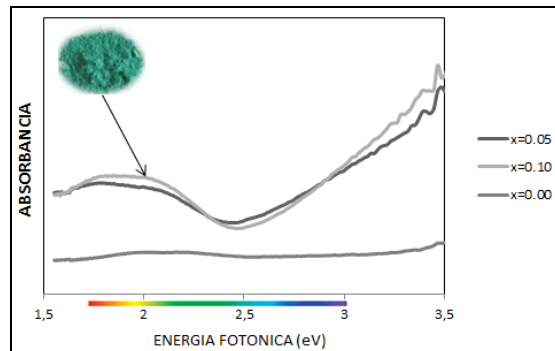
Figura 17. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $(\text{YZr})\text{In}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02$ y 0.05)



Adicionalmente, existen otras bandas pequeñas a menor energía, las cuales, al aumentar la concentración de Co, aumentan su intensidad, y crean un color más oscuro debido a que no dejan bien marcada una zona de baja absorción. En realidad, se distingue a bajas concentraciones de dopaje ($x=0.02$) tres bandas de absorción, una centrada en ~ 1.8 eV, que se solapa con una segunda, centrada en ~ 2 eV, la cual absorbe en la región de rojo-amarillo del espectro visible. La absorción disminuye notoriamente luego entre 2.3 y 2.5 eV antes de la aparición de una tercera banda que se centra en ~ 2.8 eV, absorbiendo en toda la región de azul del espectro visible. La ausencia de absorción fuerte en la región de 2.3 a 2.5 eV (verde) da como resultado el color del material. Atribuir precisamente esas bandas a transiciones específicas está fuera del alcance de este proyecto, pero es probable afirmar con certeza que están relacionadas a transiciones entre términos espectroscópicos dentro de la configuración $3d^7$ del Co^{2+} .

Algo parecido al caso del cobalto ocurre para la serie $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$ y 0.10), en la cual se observan varias bandas de absorción en el visible, dejando un mínimo de absorción en el verde-azul espectral (ver Figura 18).

Figura 18. Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.05$ y 0.10)



Se observa que para concentraciones de dopaje $x=0.05$ y 0.10 existe una banda de absorción centrada en ~ 1.8 eV, que se solapa con una segunda, centrada en ~ 2 eV, lo que corresponde a una absorción en la región de rojo-verde claro del espectro visible. La absorción disminuye notoriamente luego en los alrededores de 2.5 eV antes de la aparición de una última banda que se centra en ~ 3 eV, la cual se puede atribuir seguramente a una transferencia de carga desde niveles O-2p hacia niveles Cu-3d. La ausencia de absorción en la región de aproximadamente 2.5 eV (verde-azul) da como resultado el color turquesa brillante obtenido para este material. En este caso como en el precedente, las dos bandas observadas en los alrededores de 1.8 y 2.0 eV se deben necesariamente a transiciones entre términos espectroscópicos del ion Cu^{2+} ($3d^9$) en la simetría D_{3h} pero determinar cuáles son precisamente está fuera del alcance de este trabajo. Es importante resaltar que a pesar de la presencia de una gran cantidad de impureza en el material, no se vieron afectados los resultados ópticos debido a que esta fase $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_2$ es de color blanco.

3. CONCLUSIONES

- Los materiales pertenecientes a las soluciones sólidas $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ y $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0.02, 0.05$ y 0.1) se pueden obtener con un alto grado de pureza por la técnica de síntesis de Gel polimérico Citrato-Nitrato. La presencia de impurezas puede deberse a la dificultad de controlar perfectamente la estequiometría del producto usando esta técnica (dificultades para pesar los precursores nitratos, segregación durante la formación del gel). Por otro lado, se encontró que en el caso del hierro, las condiciones redox en solución durante la primera etapa del proceso de síntesis produjeron, como hipótesis, un cambio en la valencia del mismo ion de transición, el cual se estabilizó en su forma bivalente en vez de trivalente. Las impurezas presentes en estos materiales disminuyen o desaparecen totalmente cambiando la técnica de síntesis por el método al Estado Sólido, a excepción de la serie $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, la cual presentó un mayor grado de pureza mediante la técnica de sol-gel.
- La sustitución del ion In^{3+} en YInO_3 por otros metales de transición, como Co ó Cu (sin mezclar con Ti), es decir, metales que puedan tener una preferencia por una valencia +II, es factible al co-dopar la matriz con Zr^{4+} en los sitios de Y^{3+} . El dopaje con Zr^{4+} permite incrementar el grado de pureza, lo que no se logra dopando la matriz únicamente con el metal de transición.
- Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co y Cu}$, y $x= 0, 0.02, 0.05$ y/o 0.10) obtenidos en este trabajo de investigación, realizan aportes al entendimiento de la relación estructura-propiedad que da origen a la generación de color. Adicionalmente a una transición de tipo transferencia de carga, sistemáticamente presente en todos los materiales. La ausencia de centro de simetría en la coordinación bipiramidal trigonal en estos materiales implica (excepto en el caso del hierro) transiciones relativamente intensas (por la ausencia de la regla de

Laporte) entre términos espectroscópicos asociados a las configuraciones $3d^n$ del ion de transición, generando un color específico y de buena intensidad.

4. RECOMENDACIONES

- Un trabajo futuro podría consistir en tratar de incorporar esos nuevos pigmentos en matrices de vidrio o vidrio-cerámico así como en plásticos (en específico los que corresponden a Mn y Cu, los cuales dieron colores e intensidades muy interesantes) y estudiar la estabilidad de los materiales producidos en el tiempo y bajo condiciones de uso (temperatura, humedad entre otras).
- Sería particularmente interesante seguir estudiando al nivel de postgrado el origen de las transiciones electrónicas dadas en estos materiales, lo que permitiría un mayor entendimiento (y control) del color obtenido para cada metal de transición con el que se dopa la matriz. De la misma manera, sería interesante estudiar la posibilidad de que estos materiales presenten luminiscencia y puedan utilizarse como luminóforos inorgánicos.
- Un nuevo trabajo interesante es la sustitución del ion In^{3+} por Ni^{2+} en la matriz YInO_3 , lo cual genera un color violeta suave con una concentración del 2% de Níquel y sin dopaje con Zr^{4+} , obteniendo casi pura la fase hexagonal de nuestro interés.

5. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUXHAUM, G., Industrial Inorganic Pigments, VCH, Germany, 1993.
2. SREERAM, K., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*. Vol.75, 687-692, 2007.
3. SMITH, H., High Performance Pigments, 1st ed., 27-40, 2002.
4. SMITH, A., Mn³⁺ in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, 17084-17086, 2009.
5. KAR, J., STEVENS, R., BOWEN, C., Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 77–84
6. KHARASHVILI, E., Trends in developing ceramic pigments, *Glass Ceram.* 42 (9/10) (1985) 459.
7. PENG, J., New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe³⁺ in Trigonal-Bipyramidal Coordination. *Inorg. Chem.* Vol. 50, 5858–5860, 2011.
8. MIZOGUCHI, H., New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn³⁺ in Trigonal-Bipyramidal Coordination. *Inorg. Chem.*, Vol. 50, 10-15, 2011.
9. VAN AKEN, B., Hexagonal LuMnO₃. *Physical Review B*. Vol. 63, 125127-125139, 2001.
10. GARCÍA, J., Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión con geles de acrilamida. Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona. Barcelona, España. 2007.
11. GIBBS, A., Knight, K., y Lightfoot, P., High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Physical Review*. 2011.
12. SMITH, E., Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal YCu_{0.5}Ti_{0.5}O₃ with YMO₃ (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). *Materials Research*. Vol. 46, 1–5, 2011.
13. MOURE, C., *et al.*, Phase transitions induced on hexagonal manganites by the incorporation of alio valent cations on A or B lattice sites. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 417-420, 1999.

14. OCAÑA, M., ESPINÓS, J., CARDA, J., Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. *Dyes and Pigments*. Vol 91, 501-507, 2011.
15. SHRIVER & ATKINS. "Química Inorgánica", McGraw-Hill, 4. Ed., 2008.
16. MARINOVA, Y., Hohemberger, J.M., Cordocillo, E., Escribano, P., Carda, J.B. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 213–220
17. CHIANG, Y., BIRNIE III, D., KINGERY, W., *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
18. ZHOU, H., Effect of Ga doping on the multiferroic properties of $\text{RMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, R=Ho, Y. *Phys. Rev. B.*, Vol. 72, 224401-224405, 2005.
19. NUGROHO, A., Enhancing the magnetoelectric coupling in YMnO_3 by Ga doping. *Phys. Rev. B.*, Vol. 75, 174435-174439, 2007.
20. PEÑA, O., Critical behavior in the perovskite like system $\text{Y}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_3$. *Phys. Chem. Solids.*, Vol. 61, 2019-2024, 2000.
21. KATSUFUJI, T., Impurity effect on the charge ordered state in manganites in case of doped manganites.. *Phys. Rev. B.*, Vol. 69, 134434-134436, 2002.
22. RODRIGUEZ, J., Recent Developments of the Program Full Prof, Commission on Powder Diffraction [IUCr]. *Boletín* 26, 12-19, 2001,
23. RODRIGUEZ, J., y ROISNEI, T., WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference [EPDIC 7]*, 118-123 año?
24. SHANNON, R.D., *Acta Cryst.* A32, 751-767, 1976.

BIBLIOGRAFÍA

- BUXHAUM, G., Industrial Inorganic Pigments, VCH, Germany, 1993.
- CHIANG, Y., BIRNIE III, D., KINGERY, W., Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- GARCÍA, J., Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión con geles de acrilamida. Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona. Barcelona, España. 2007.
- GIBBS, A., Knight, K., y Lightfoot, P., Hig-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. Physical Review. 2011.
- KAR, J., STEVENS, R., BOWEN, C., Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. Journal of Alloys and Compounds 461 (2008) 77–84
- KATSUFUJI, T., Impurity effect on the charge ordered state in manganites in case of doped manganites.. Phys. Rev. B., Vol. 69, 134434-134436, 2002.
- KHARASHVILI, E., Trends in developing ceramic pigments, Glass Ceram. 42 (9/10) (1985) 459.
- MARINOVA, Y., Hohemberger, J.M., Cordocillo, E., Escribano, P., Carda, J.B. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 213–220.
- MIZOGUCHI, H., New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn³⁺ in Trigonal-Bipyramidal Coordination. Inorg. Chem., Vol. 50, 10-15, 2011.
- MOURE, C., *et al.*, Phase transitions induced on hexagonal manganites by the incorporation of aliovalent cations on A or B lattice sites. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 417-420, 1999.
- NUGROHO, A., Enhancing the magnetoelectric coupling in YMnO₃ by Ga doping. Phys. Rev. B., Vol. 75, 174435-174439, 2007.
- OCAÑA, M., ESPINÓS, J., CARDA, J., Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of YIn_{1-x}Mn_xO₃ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. Dyes and Pigments. Vol 91, 501-507, 2011.

PENG, J., New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe^{3+} in Trigonal-Bipyramidal Coordination. *Inorg. Chem.* Vol. 50, 5858–5860, 2011.

PEÑA, O., Critical behavior in the perovskite like system $\text{Y}(\text{Ni,Mn})\text{O}_3$. *Phys. Chem. Solids.*, Vol. 61, 2019-2024, 2000.

RODRIGUEZ, J., Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction [IUCr]. *Boletín* 26, 12-19, 2001,

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

SHANNON, R.D., *Acta Cryst.* A32, 751-767, 1976.

SHRIVER & ATKINS. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill, 4. Ed., 2008.

SMITH, A., Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, 17084-17086, 2009.

SMITH, E., Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $\text{YCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ with YMO_3 (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). *Materials Research.* Vol. 46, 1–5, 2011.

SMITH, H., *High Performance Pigments*, 1st ed., 27-40, 2002.

SREERAM, K., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments.* Vol.75, 687-692, 2007.

VAN AKEN, B., Hexagonal LuMnO_3 . *Physical Review B.* Vol. 63, 125127-125139, 2001.

ZHOU, H., Effect of Ga doping on the multiferroic properties of $\text{RMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, R=Ho,Y. *Phys. Rev. B.*, Vol. 72, 224401-224405, 2005.

Anexo A

Nociones de Campo cristalino y relación a las propiedades ópticas El caso del Rubí

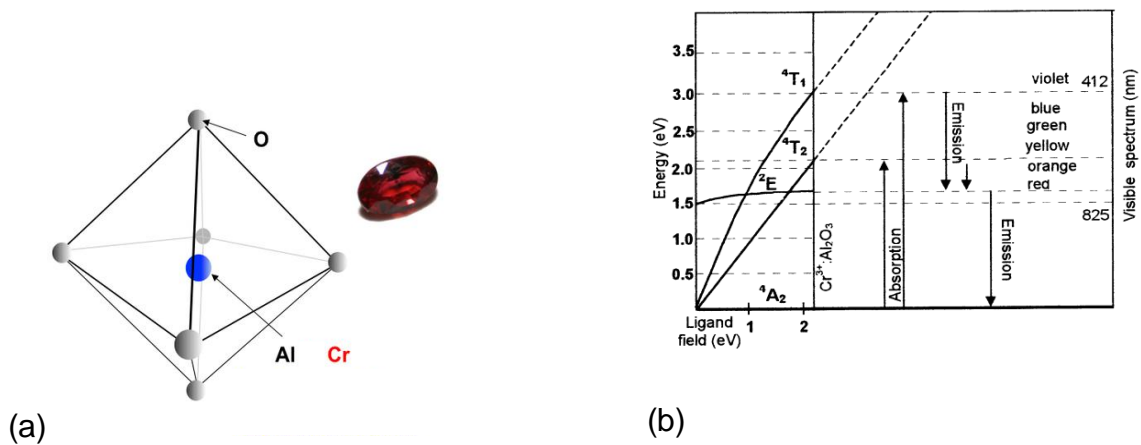
Al hablar de un ion cromóforo diluido en una estructura cristalina, se deben mencionar los complejos, es decir un átomo metálico central rodeado por un conjunto de ligandos; las diversas combinaciones entre los metales y los ligandos en una estructura da como resultado compuestos de diferentes propiedades, ya sean estructurales, químicas, ferromagnéticas, ópticas, entre otras. Los metales de transición, que son los átomos centrales en los compuestos de coordinación, contienen orbitales de valencia tipo nd parcialmente llenos que son capaces de coordinarse con ligandos para formar complejos [15].

Cuando el ligando se aproxima al metal, sus orbitales d son perturbados por la carga negativa de este. La energía del ión más los ligandos es menor cuando los ligandos son atraídos hacia el centro del metal, pero existe también una repulsión entre los electrones externos del metal y las cargas negativas de los ligandos. Esta fuerza de interacción se conoce como campo cristalino, e cambia la energía de los electrones d . Pero los orbitales d no se comportan todos de la misma manera bajo la influencia del campo cristalino. Por ello, ciertos tipos de coordinación catiónica permitida en los óxidos cerámicos resultan apropiados para desdoblar los orbitales d de los elementos de transición, derivando en diferentes simetrías del campo cristalino, algunos de los cuales proveen al material propiedades de absorción-emisión de la radiación visible.

Un ejemplo claro de ello es el ión Cr^{3+} que al sustituir el ión Al^{3+} en la estructura del corindón ($\alpha-Al_2O_3$), experimenta un campo cristalino octaédrico, dando lugar a transiciones electrónicas entre los orbitales d en Cr^{3+} , lo cual conlleva a una tonalidad roja [Chiang, 1997]; es el caso del rubí (Figura A1-1(a)). En realidad, en la

teoría del campo cristalino los niveles de energía no se describen más en términos de orbitales pero de términos espectroscópicos los cuales describen los estados posibles (fundamentales y excitados) del ion tomando en cuenta repulsiones entre electrones; en el caso del ión Cr^{3+} en simetría octaédrica, esos términos se llaman: $^4\text{A}_2$ (término fundamental, poblado a temperatura ambiente), $^4\text{T}_1$, $^4\text{T}_2$ y ^2E . Existen reglas de transición que precisan cuales son las transiciones que son permitidas (más intensas) y las que son prohibidas, lo que da nacimiento a un espectro de absorción característico de un ion en tal campo cristalino (simetría y fuerza, dependiente del tipo de ligando). En el caso del rubí, cuando la luz blanca pasa a través el cristal, la porción con valor de energía 2.2 eV, corresponde precisamente con el valor de energía atribuido a la diferencia entre los niveles $^4\text{A}_2$ y $^4\text{T}_2$ del ión Cr^{3+} en esta coordinación, de manera que logra ser absorbida. Otra porción de radiación con valor de energía 3.0 eV, es absorbida debido a la excitación del ión de $^4\text{A}_2$ hacia $^4\text{T}_1$. En cambio, la transición hacia el nivel ^2E es muy débil (Figura A1-1(b)).

Figura A1-1. (a) Sitio octaédrico del ion Cr^{3+} en el rubí (b) Diagrama de energía del ión Cr^{3+} en un campo ligando octaédrico [16]. [Fuente: autor].



La absorción resultante a partir de la primera transición ocurre en la región de color amarillo-verde del espectro visible y la segunda transición en la región violeta. Adicionalmente, debido a las interacciones de vibración, el diagrama

de energía de este material puede evidenciar la aparición de bandas anchas, las cuales se superponen parcialmente. La absorción en la región roja (energías bajo 2 eV) disminuye a cero, lo cual provee el color rojo a un cristal de rubí. Conforme la concentración de cromo aumenta en estas estructuras, se observa una transición de rojo a verde, pasando por un estado transitorio oscuro, a medida que el campo ligando se hace más débil [16].

Anexo B

Refinamiento por el método de Rietveld

El refinamiento estructural fue llevado a cabo por el método de Rietveld. Este método es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido 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 parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final.

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. En esta tesis, el refinamiento fue realizado usando el programa FullProf y su interface gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Bérar y Lelann.

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 (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas y desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio, microtensiones y defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero-point, factor

de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros U , V y W y coeficientes asimétricos.

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

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (17)$$

Donde; $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{ci} en la intensidad calculada para el paso i -ésimo. La definición matemática de y_{ci} se muestra en la ecuación (18), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k1}^{k2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (18)$$

Donde:

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

S_f representa el factor de escala de la fase f ,

j_k es el factor de multiplicidad de la k -ésima reflexión,

Lp_k contiene los factores de corrección de Lorentz-polarización,

O_{fk} es un factor de corrección que describe el efecto de orientación preferencial,

M es una función de corrección de absorción y/o microabsorción,

$|F_{fk}|$ es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f ,

Ω_{ifk} describe la función de forma de los picos.

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones k_1 a k_2 que contribuyen al i -ésimo paso.

2.2.1 Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El refinamiento correcto 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 . En esta tesis, para modelar la forma del pico, fue aplicada la función Pseudo-Voigt y para definir la evolución de la anchura de los picos respecto al ángulo de difracción se aplicó la función de Caglioti (ecuación 19).

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (19)$$

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos experimentales 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 de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD* (*International Centre Structural Database*) (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk) y la *IUCr* (*International Unión Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

2.2.2 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_{exp} (R-esperado), y factor de bondad χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum |y_i|} \quad (20)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

$$\chi^2 = GOF = \left[S_y / (N - P) \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (23)$$

Donde 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.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste ya que en su 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 da un indicio de la calidad del refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_{exp} 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_{exp} . 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 están intentando ajustar. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R -structure) 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).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (24)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum I_o^{1/2}} \quad (25)$$

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, dan un indicio de sí 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_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ vs. 2θ (Interfase grafica WinPLOT). 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 la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.

Referencias anexo B

[56] BÉRAR, J. F., and LELANN, P. E.S.D's and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. En: Journal of Applied Crystallography. 1991, vol. 24, p. 1-5.

[57] CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Wesley. United States of America. 1956

[58] PETRICK S. C. y CASTILLO R. B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.

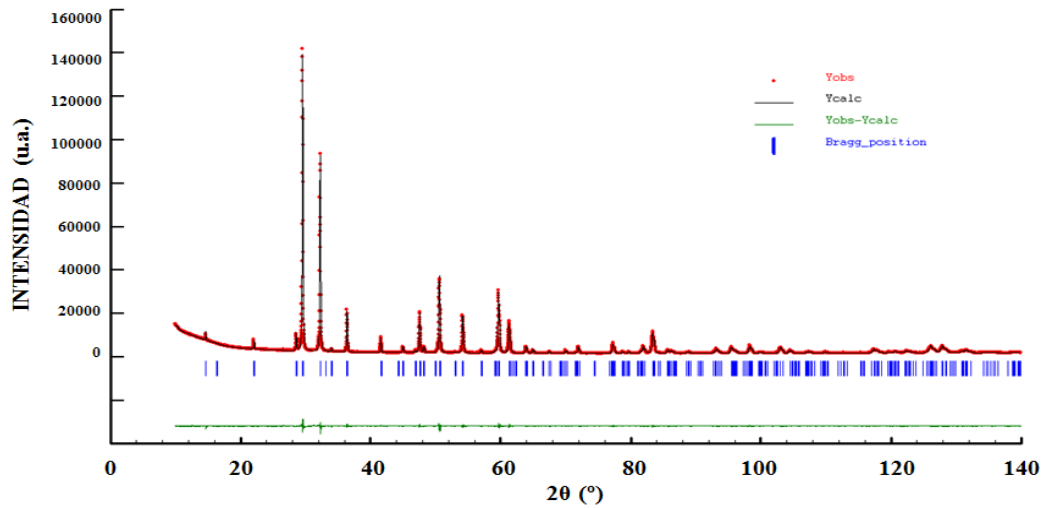
[59] PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas, tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2005.

Anexo C

Refinamiento por el método de Rietveld para materiales sintetizados por Reacción al Estado Sólido

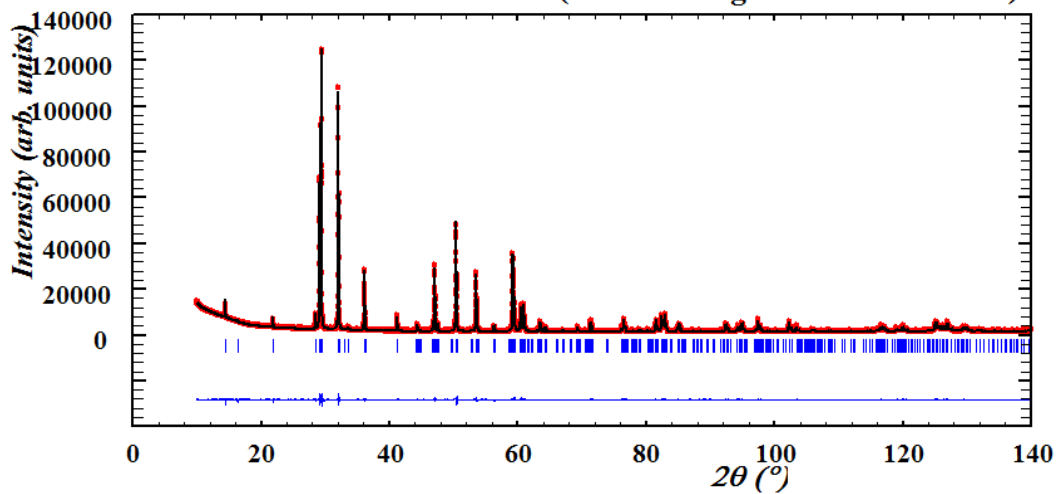
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$.

En rojo: puntos experimentales I_{obs} , en negro: el perfil calculado I_{calc} y en verde: la diferencia de intensidad $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$.

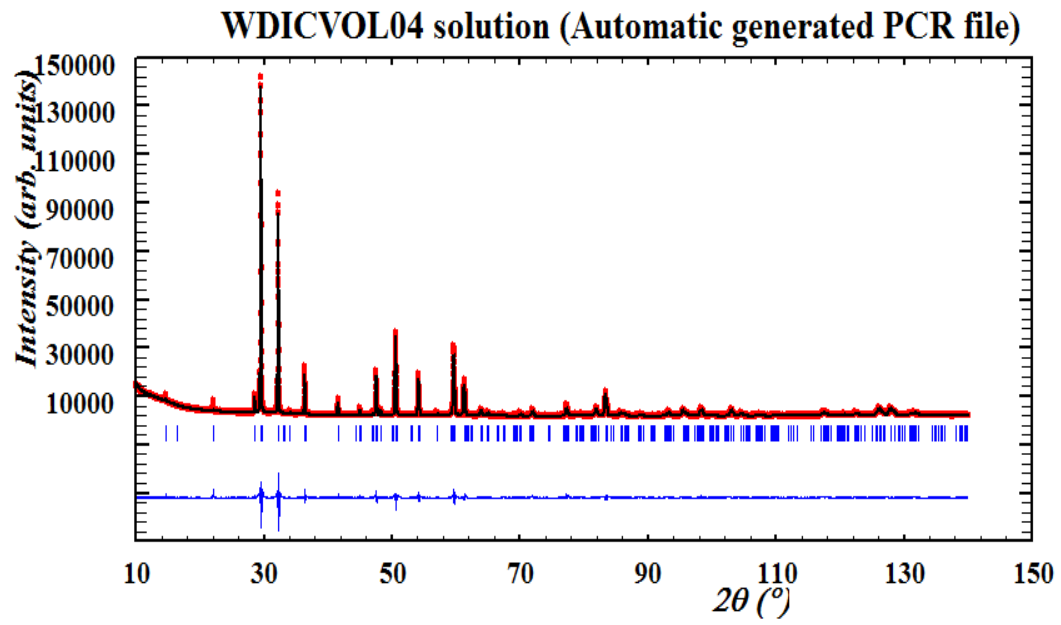


Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material YInO_3 .

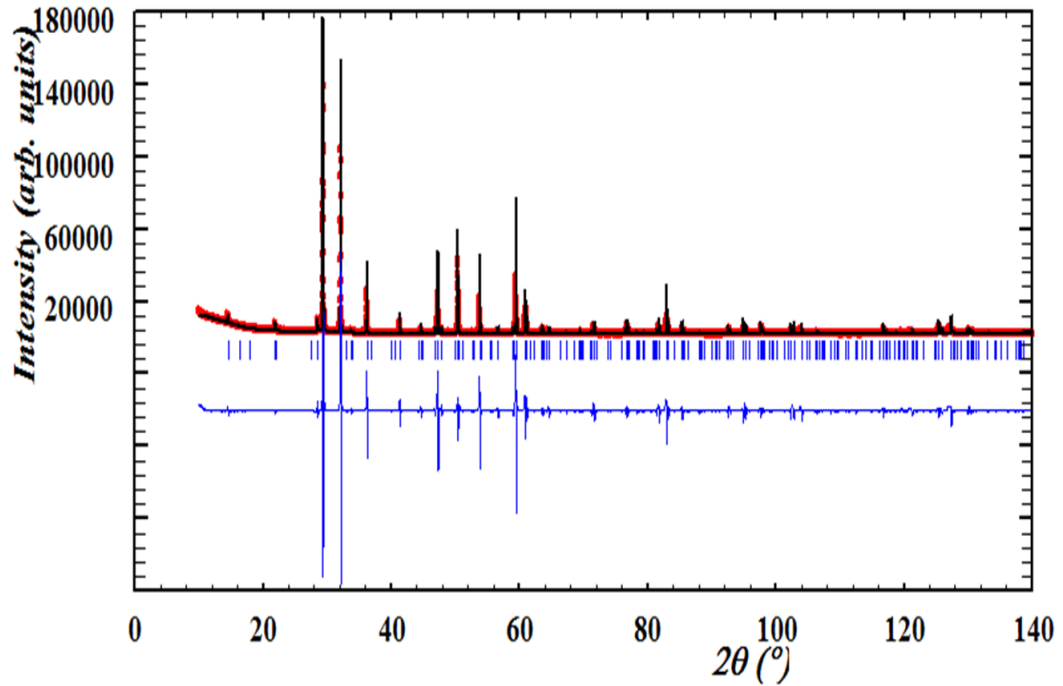
WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)



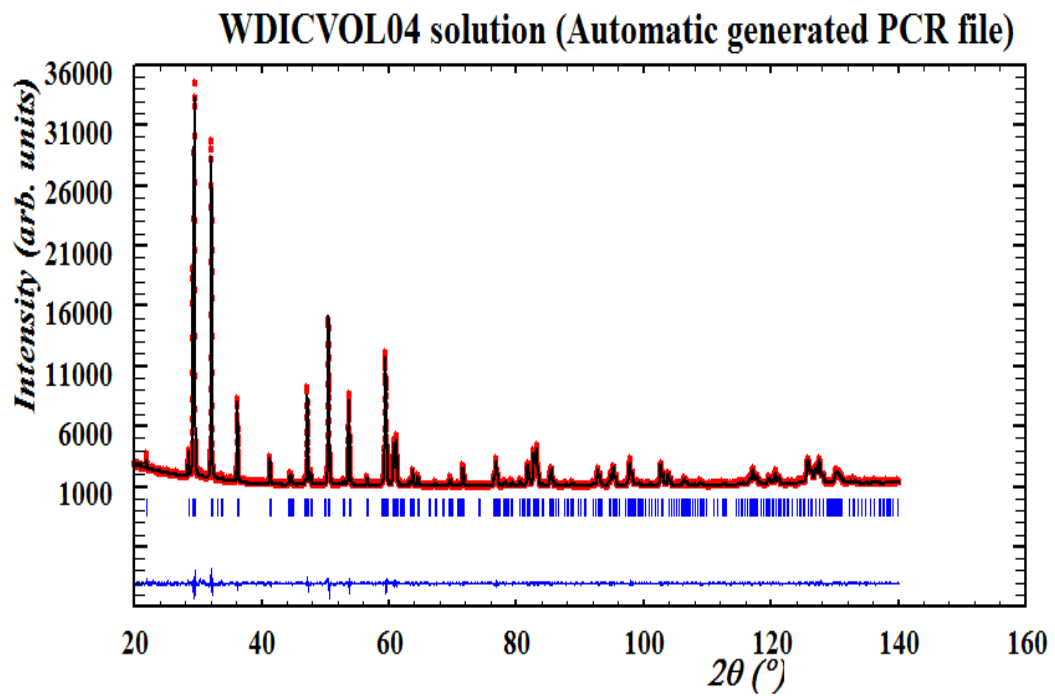
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$.



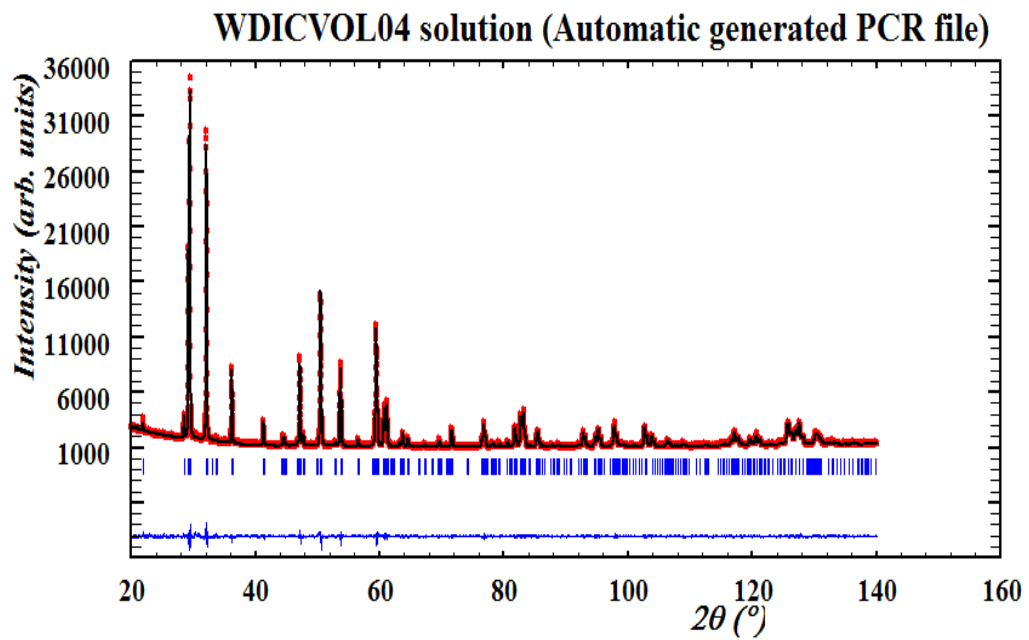
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.



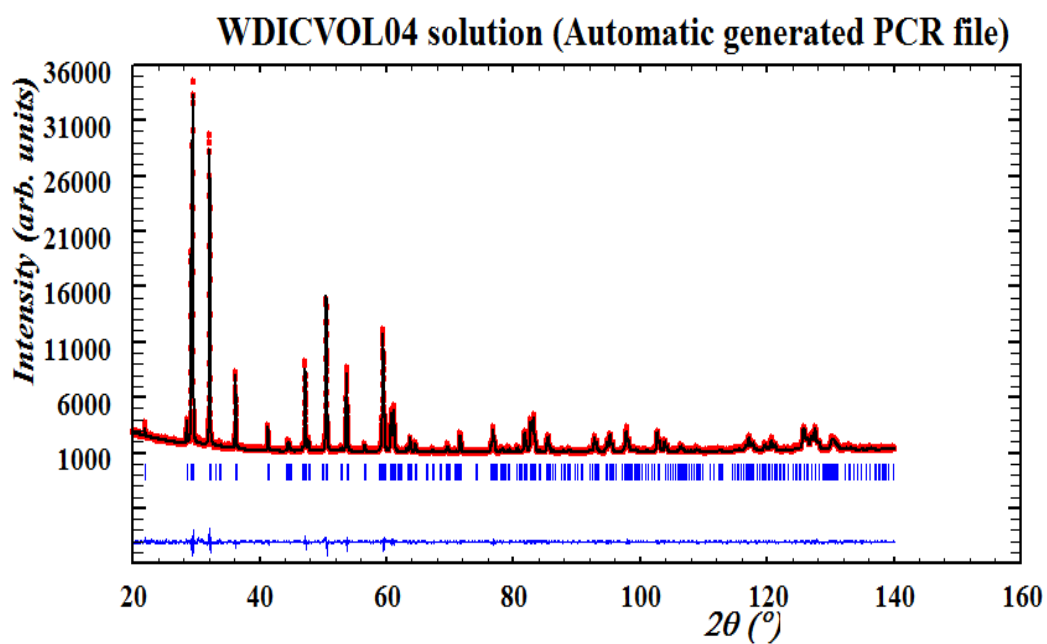
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.



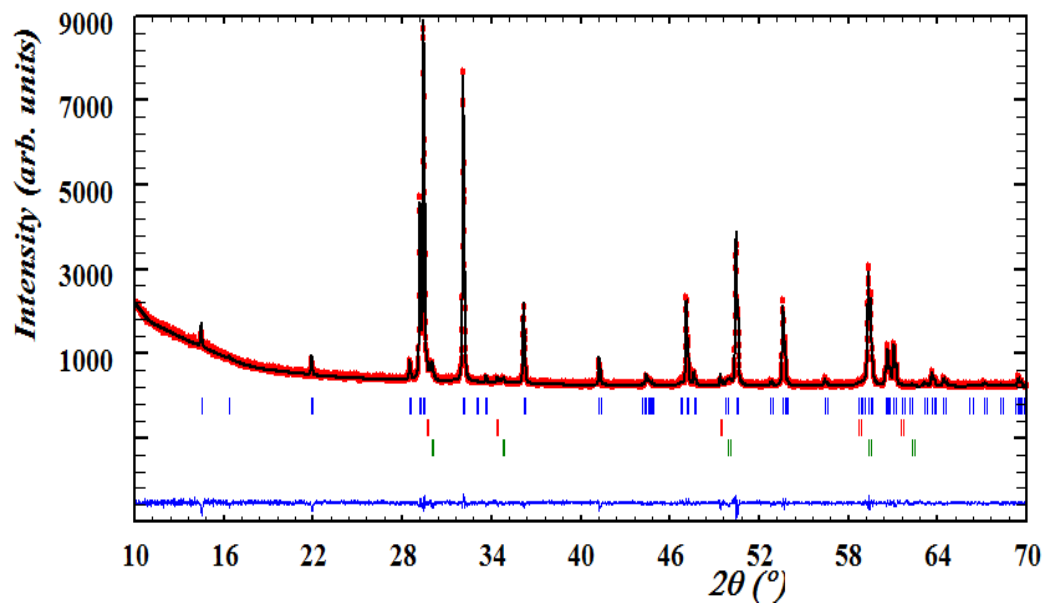
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.



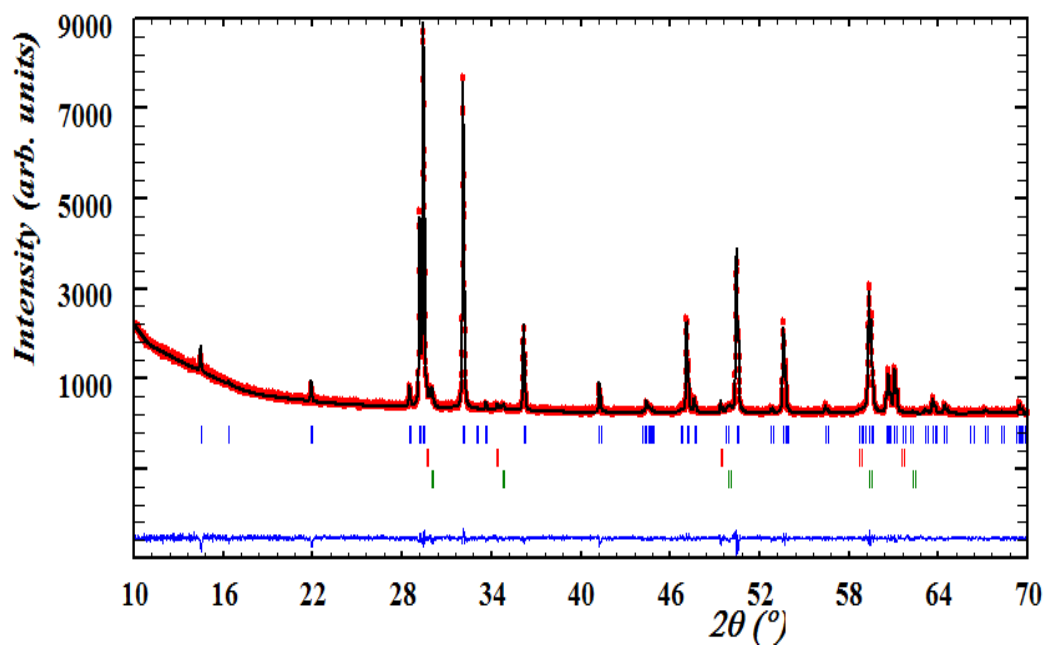
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material $\text{YIn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$.



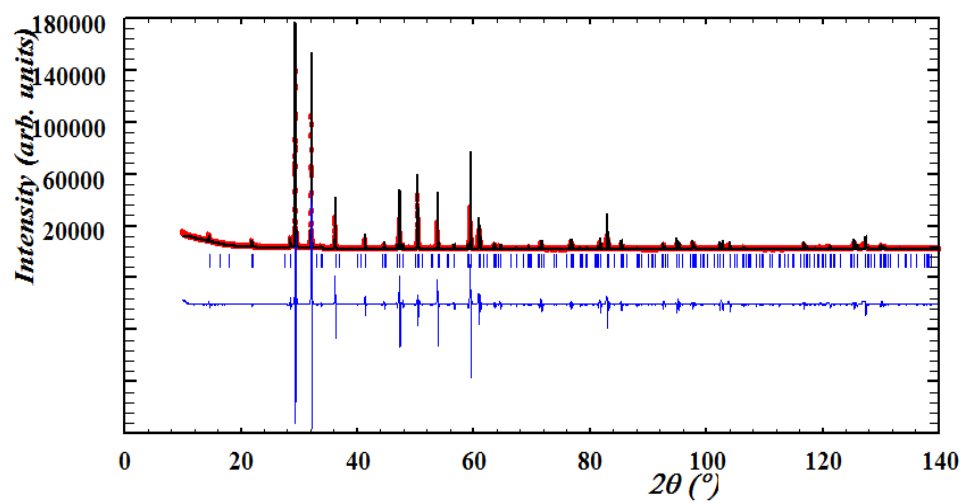
Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material
 $(\text{YZr})\text{In}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$.



Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material
(YZr)In_{0.95}Co_{0.05}O₃.



Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material
(YZr)In_{0.9}Cu_{0.1}O₃.



Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material
(YZr)In_{0.95}Cu_{0.05}O₃.

