



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
“MAT. LUIS MANUEL RIVERA GUTIÉRREZ”

SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LAS
PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN
LOS SISTEMAS Sr_2XWO_6 ,
 $X = Co, Ni, Cu$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

PRESENTA:

SALMA CRISTINA LUNA RAMOS

ASESOR:

DOCTOR

JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

CO-ASESOR:

DOCTORA

YESENIA ARREDONDO LEÓN



Índice general

Resumen/Abstract	ii
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTOS	viii
AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES	ix
1 INTRODUCCIÓN	1
2 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS DOBLES PEROVSKITAS	6
2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS DOBLES PEROVSKITAS . .	8
2.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	11
2.2.1 MEDIO METALICIDAD	12
2.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS	13
2.3.1 MAGNETORRESISTENCIA	15
2.4 APLICACIONES DE LAS DOBLES PEROVSKITAS	16
2.5 EFECTO DEL VALOR DE pH EN LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS	19
3 SÍNTESIS DE DOBLES PEROVSKITAS Sr_2XWO_6, $X = Co, Ni, Cu$	21
3.1 SÍNTESIS VÍA SOL-GEL	21
3.2 DEPENDENCIA DEL VALOR INICIAL DEL PH	25
3.2.1 Sr_2CoWO_6	29
3.2.2 Sr_2NiWO_6	34
3.2.3 Sr_2CuWO_6	38
4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	43
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	43
4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS	44
4.1.2 PROCEDIMIENTO DRX	45
4.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (MBE)	45
4.2.1 PROCEDIMIENTO DE SEM	47
4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS) . . .	48
4.3 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE	49

5	RESULTADOS EXPERIMENTALES	52
5.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	52
5.1.1	DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2CoWO_6	53
5.1.2	DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2NiWO_6	57
5.1.3	DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2CuWO_6	61
5.2	MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (MBE)	65
5.2.1	ESPECTROSCOPIA (EDS)	65
5.2.2	TAMAÑO DE PARTÍCULA	81
5.2.3	IMÁGENES SEM TAMAÑO DE PARTÍCULA	82
5.3	TAMAÑO DE CRISTAL POR EL MÉTODO DE SCHERRER	87
5.4	PROPIEDADES MAGNÉTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE	88
6	CONCLUSIONES	92
A	ANEXOS	94
A.1	Redes de Bravais	94
A.2	Radios Iónicos	96
A.3	Comportamiento medio-metálico	96
A.4	Refinamiento Rietveld	97
	Bibliografía	99

Resumen

Las perovskitas dobles son una clase fascinante de materiales dentro del ámbito de la física de la materia condensada, que muestran características estructurales y propiedades electrónicas únicas. Estos compuestos pertenecen a la estructura cristalina de perovskita simple, que se caracteriza por una disposición tridimensional de octaedros que comparten esquinas. A diferencia de las perovskitas tradicionales con un solo catión, las perovskitas dobles tienen dos cationes diferentes, lo que da lugar a una estructura más compleja y versátil.

Físicamente, las perovskitas dobles suelen exhibir una variedad de propiedades magnéticas y electrónicas, lo que las hace muy interesantes para la investigación en el campo del magnetismo y los sistemas de electrones altamente correlacionados. La presencia de diferentes cationes y sus diferentes estados de oxidación pueden dar lugar a complejas interacciones magnéticas y configuraciones electrónicas, lo que conduce a estados fundamentales y comportamientos magnéticos únicos.

Químicamente, la diversidad de elementos en las perovskitas dobles permite adaptar sus propiedades mediante síntesis controlada. La elección de cationes, por ejemplo, permite la modulación de la estructura de bandas, el acoplamiento de espín-órbita y magnetización controlada. Esta flexibilidad proporciona a los investigadores un rico campo de juego para explorar nuevos fenómenos cuánticos y diseñar materiales con las funcionalidades deseadas.

En términos de aplicaciones tecnológicas, las perovskitas dobles han llamado la atención en áreas como la espintrónica, el aprovechamiento de materiales magnetorresistivos, catálisis y celdas solares. Sus propiedades electrónicas y magnéticas los convierten en candidatos prometedores para dispositivos electrónicos de próxima generación, especialmente en la búsqueda de un almacenamiento y procesamiento de datos eficiente. Además, se ha explorado la actividad catalítica de ciertas perovskitas dobles para aplicaciones en la remediación ambiental y la conversión de energía, mostrando su versatilidad más allá del ámbito de los materiales electrónicos. A medida que se continúa profundizando en las complejidades de estos materiales, el potencial de avances tecnológicos innovadores sigue siendo alto.

En este trabajo exploramos específicamente el efecto de otro parámetro, a saber, la dependencia de la acidez en la síntesis de perovskitas dobles sobre sus características y propiedades. Los compuestos Sr_2XWO_6 , con $X = Co, Ni, Cu$, se sintetizaron mediante sol-gel y se obtuvieron muestras con diferentes valores de pH agregando hidróxido de amonio a la solución inicial. Nuestra hipótesis de trabajo es que las características cristalinas y propiedades físicas de nuestros materiales mejoran para valores de pH distintos al inicial.

Palabras Clave: síntesis, dobles perovskitas, sol-gel, pH, propiedades magnéticas.

Abstract

Double perovskites are a fascinating class of materials within the realm of condensed matter physics, showcasing unique structural features and electronic properties. These compounds belong to the simple perovskite crystal structure, which is characterized by a three-dimensional arrangement of corner-sharing octahedra. Unlike traditional perovskites with a single cation, double perovskites have two different cations, leading to a more complex and versatile structure.

Physically, double perovskites often exhibit a range of magnetic and electronic properties, making them highly interesting for research in the field of magnetism and highly correlated electron systems. The presence of different cations and their varying oxidation states can result in intricate magnetic interactions and electronic configurations, leading to unique ground states and magnetic behaviors.

Chemically, the diversity of elements in double perovskites allows for tailoring their properties through controlled synthesis. The choice of cations enables tunability in terms of band structure, spin-orbit coupling, and modulated magnetization. This flexibility provides researchers with a rich playground for exploring novel quantum phenomena and designing materials with desired functionalities.

In terms of technological applications, double perovskites have gained attention in areas such as spintronics, magnetoresistance, catalysis and solar cells. Their tunable electronic and magnetic properties make them promising candidates for next-generation electronic devices, especially in the pursuit of efficient data storage and processing. Additionally, the catalytic activity of certain double perovskites has been explored for applications in environmental remediation and energy conversion, showcasing their versatility beyond the realm of electronic materials. As researchers continue to delve into the intricacies of these materials, the potential for groundbreaking technological advancements remains high.

In this work we specifically explore the effect of another parameter, namely the acidity dependence at synthesizing double perovskites on their characteristics and properties. Our compounds, Sr_2XWO_6 with $X = Co, Ni, Cu$ were synthesized via sol-gel and samples with different pH values were obtained by adding ammonium hydroxide to the initial solution. Our working hypothesis is that the crystalline characteristics and physical properties of our materials improve for pH values other than the initial.

Keywords: synthesis, double perovskites, sol-gel, pH, magnetic properties.

DEDICATORIA

Con infinito agradecimiento y profundo amor, dedico este trabajo de tesis a mis padres Ma. Salud Ramos Meza y Jerónimo Luna Monge , quienes han sido una fuente constante de apoyo, aliento y comprensión a lo largo de mi trayectoria académica. Especialmente a mi madre por su inquebrantable respaldo y sus palabras de aliento que me han impulsado a seguir adelante.

A mis hermanos Dani y Saúl Luna, quienes siempre me han motivado a perseverar en la búsqueda del conocimiento.

A Jairo Flores quien siempre me ha acompañado en mi crecimiento tanto profesional como personal, y por ser una persona muy importante en mi vida.

Cada logro alcanzado también es suyo, con amor y admiración Salma.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer profundamente a mis padres y hermanos por todo el apoyo a lo largo de este tiempo, por siempre motivarme y darme su apoyo de manera incondicional.

También, quiero expresar mi profundo agradecimiento a la Dra. Yesenia Arredondo, por su paciencia, su orientación, sus consejos, y apoyo han sido fundamentales para mi desarrollo profesional, gracias por todo, siempre será de una gran admiración para mí, jamás olvidaré los valiosos aprendizajes que he obtenido a su lado.

Agradezco también a mis grandes compañeros de estudio, Martha Lemus y Daniel Corona, quienes sin duda se han convertido en grandes amigos y aliados en este viaje académico, su apoyo ha sido invaluable, les tengo un gran aprecio y admiración, me llevo muchos de sus consejos los cuales han sido de gran ayuda. Así mismo, quiero agradecer a mi compañero Jonathan Vera quien ha compartido sus conocimientos y han sido de un valor invaluable para mi trabajo de tesis.

Agradezco a Jairi Jared Flores, quien me ha acompañado en este gran viaje y me ha dado palabras de motivación, acompañamiento, y apoyo total para continuar adelante, siempre estaré muy agradecida.

Finalmente quiero agradecer al Dr. Rojas y a mis profesores, cuyo conocimientos y pasión por transmitir el saber, han sido una fuente de mucha inspiración.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

SCLR, YAL agradecen el apoyo del proyecto de supercómputo LANCAD-UNAM-DGTIC-325 con el cual se realizaron cálculos DFT; así como el apoyo del proyecto DGPA-PAPIIT-UNAM IA104019, que permitió la disponibilidad de equipo y reactivos.

SCLR y YAL agradecen el apoyo a la Dra. Claudia Briones Jurado por su invaluable generosidad al dedicar tiempo a discusiones en el área de química inorgánica siempre que surgieron dudas.

SCLR y YAL agradecen el apoyo al Dr. Juan Julio Morales Contreras, Investigador de la Unidad Michoacán del Instituto de Geofísica de la UNAM. Este trabajo se enriqueció con su tiempo para discutir sobre el tema y para realizar pruebas magnéticas en las muestras obtenidas.

Agradezco plenamente al CONAHCYT por la beca de manutención otorgada mientras cursaba la maestría.

También quiero agradecer a mi asesor el Dr. José Luis Rivera Rojas por todo su apoyo y respaldo con el trabajo realizado.

Finalmente, agradezco los todos y cada uno de los miembros del jurado por sus comentarios y observaciones así como su apoyo para con el presente trabajo.

Chapter 1

INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales experimentó una profunda transformación con la llegada de la mecánica cuántica, particularmente a través de la comprensión del espín de las partículas. Esta relación ha dado lugar a descubrimientos innovadores y al desarrollo de nuevos materiales con propiedades extraordinarias. La mecánica cuántica surgió a principios del siglo XX como una teoría revolucionaria que explicaba el comportamiento de las partículas a nivel atómico y subatómico. El desarrollo de la mecánica cuántica proporcionó un marco teórico para comprender la estructura de la materia a partir de las interacciones electrónicas de átomos y moléculas, lo cual es fundamental para dar cuenta de las diversas propiedades de los materiales. El modelo mecánico cuántico del átomo, en el que los electrones ocupan niveles de energía discretos, permitió a los científicos predecir y explicar las propiedades químicas y físicas de elementos y compuestos.

El descubrimiento del espín de las partículas entre 1921 y 1925 a través de una serie de experimentos conducidos por Otto Stern y Walther Gerlach fue un momento crucial en la mecánica cuántica [1.1]. El espín, una forma intrínseca de momento angular transportado por partículas elementales, influyó profundamente en el campo de la ciencia de los materiales. Condujo al desarrollo de la física estadística y a la distinción entre partículas que obedecen una estadística de fermiones o una de bosones, lo que a su vez explicó el comportamiento microscópico de los electrones en los sólidos y el origen de fenómenos como la conductividad eléctrica y el magnetismo.

El espín de las partículas tiene un origen puramente cuántico y es una propiedad física que sólo poseen los sistemas cuánticos; es decir, no existe ninguna propiedad similar en el asociada a sistemas en la escala macroscópica y su proyección en la dirección z (m_s) es considerada el cuarto número que indica el estado cuántico de toda partícula, junto con el número cuántico principal (n), el número cuántico orbital (l), y el número cuántico magnético, m_l . La proyección del espín en la dirección z está cuantizada como sigue,

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar. \quad (1.0.1)$$

Se suelen representar estos dos estados, también llamados estados de *espín up* o *espín down*, como:

$$|\uparrow\rangle \text{ y } |\downarrow\rangle. \quad (1.0.2)$$

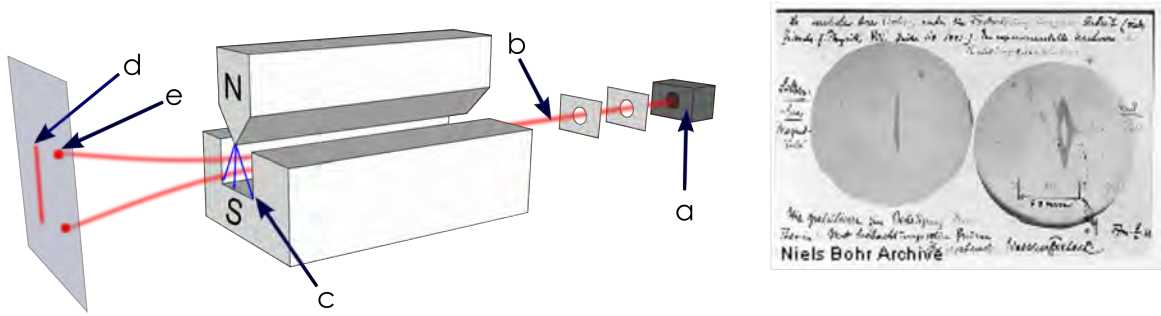


Figure 1.1: A la izquierda, diagrama descriptivo del experimento de Otto Stern y Walther Gerlach. Basados en la idea de que la interacción de partículas cargadas, como los electrones, con un campo magnético no uniforme arrojaría información sobre dichas partículas cargadas. (a) Fuente de electrones obtenidos a partir del calentamiento de un filamento metálico, (b) haz de electrones colimado, (c) campo magnético no homogéneo. La predicción inicial contemplaba que la distribución de los electrones sobre la pantalla sería una distribución arbitraria en una región dada, como en (d). El resultado observado consiste en una distribución en exactamente dos regiones bien definidas, dando lugar al origen de la existencia de una nueva propiedad, con dos valores observables, asociada a los electrones. Ahora lo reconocemos como el espín de las partículas. A la derecha de esta imagen se reproduce el registro de la observación original como la resguarda el archivo Niels Bohr en el sitio <https://nbarchive.ku.dk/>.

Lo anterior es de crucial importancia para el desarrollo de dispositivos electrónicos, ya que estos se basan en la programación de señales eléctricas codificadas en un lenguaje binario de valores 0 y 1. Por ejemplo, el hecho de que una computadora personal funcione con un procesador de 64bits significa que tiene 64 espacios para escribir combinaciones de ceros y unos, hasta 2^{64} combinaciones, lo cual es del orden de 10^{19} . Con una computadora cuántica, basada en estados de espín, este número incrementaría hasta un número infinito de combinaciones gracias a la superposición de estados cuánticos,

$$|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle. \quad (1.0.3)$$

Al día de hoy se han logrado construir las primeras computadoras cuánticas, y aún queda mucho trabajo por realizar en esta dirección [34, 48]. Sin embargo, la aplicación de estados de espín en dispositivos electrónicos, dio lugar al surgimiento del área de estudio llamada *espintrónica* desde hace ya unos 50 años.

La espintrónica significa que se extiende la electrónica, basada en el movimiento de las cargas eléctricas, para incluir el estudio y aplicación del momento intrínseco de espín $\vec{S}$ asociado a los portadores de carga. Lo anterior ofrece ventajas sobre la electrónica tradicional, como un menor consumo de energía y mayores velocidades de procesamiento de datos. El primer dispositivo electrónico que aprovechó las propiedades magnéticas generadas por el espín es la *válvula de espín* (figura 1.2). El dispositivo consiste en el arreglo en capas de un material paramagnético, un material aislante y

un material ferromagnético. Al hacer pasar una corriente eléctrica, ya sea en el plano horizontal xy o a lo largo de dirección vertical z , Albert Fert y Peter Grünberg (en trabajos independientes) descubrieron que la conducción eléctrica se ve modificada en función del espín de los electrones de conducción. Debido a que el cambio de resistencia eléctrica es del orden de $10^4\%$, por lo cual se le llama a esta observación el *efecto de magnetorresistencia gigante* (GMR, por sus siglas en inglés).

Magnetorresistencia Gigante (GMR)

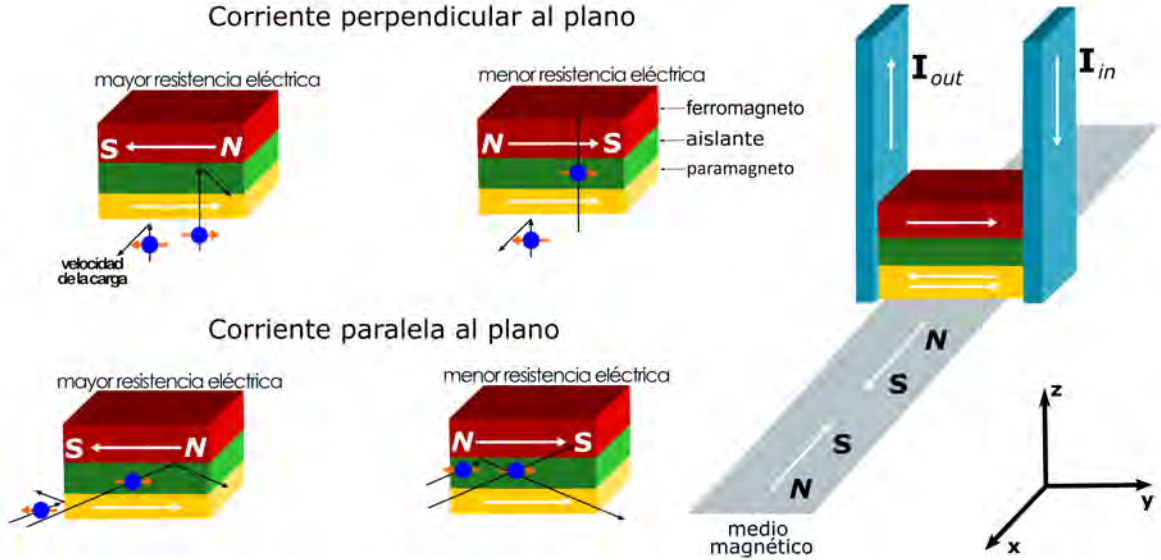


Figure 1.2: Válvula de espín bajo distintas configuraciones de corriente y de espín de los electrones. A la derecha del diagrama se describe cómo se implementó este fenómeno para su uso en procesos de lectura y escritura en los discos duros mecánicos.

El estudio de diversos materiales en la actualidad se ha vuelto un reto para la comunidad científica, ya que en algunos casos se tiene por primera vez acceso a fenómenos cuánticos con aplicaciones macroscópicas que seguramente permitirán realizar grandes avances tecnológicos, por ello es importante seguir estudiándolos, conocer cada vez más sobre sus orígenes microscópicos y entender las propiedades a las cuales dan lugar. Las dobles perovskitas, compuestos con una fórmula general con hasta 5 tipos distintos de especies atómicas, $A'A''B'B''O_6$, pertenecen actualmente a uno de los grupos de materiales más estudiados por la Física del Estado Sólido debido a que poseen propiedades eléctricas y magnéticas útiles en el desarrollo de dispositivos como celdas solares [81], catalizadores para la obtención de hidrógeno [33] y materiales superconductores [17]. Entre las aplicaciones más novedosas se encuentra el uso de estos materiales en espintrónica, el área de investigación electrónica en la cual el espín de las partículas se convierte en un nuevo parámetro [57, 21]. Por lo anterior, es importante seguir estudiando las técnicas de obtención a través de distintos métodos de síntesis y modulación de sus propiedades. Algunos métodos son por estado sólido, vía sol-gel, y síntesis hidrotérmica [62]. Para hacer un cuidadoso análisis de la dependencia los compuestos seleccionados en este trabajo, estos se sintetizarán vía sol-gel. [20, 76].

Las perovskitas son materiales con una gran versatilidad para modificar sus propiedades físicas debido a su estructura cristalina, lo cual ha permitido su síntesis en diferentes compuestos con propiedades como piezoelectricidad, magnetorresistencia, medio-metalicidad y ferro-electricidad [10, 56, 70]. De acuerdo a resultados previos hallados en la literatura, se sabe que los compuestos Sr_2CoWO_6 y Sr_2CuWO_6 son medio-metálicos [20, 52]. En el caso del compuesto Sr_2CoWO_6 , el análisis de la densidad de estados de conducción indica que es el canal de espines *up* el que conduce, ver figura 1.3, mientras que para Sr_2CuWO_6 es el canal de espines *down*, ver figura 1.4.

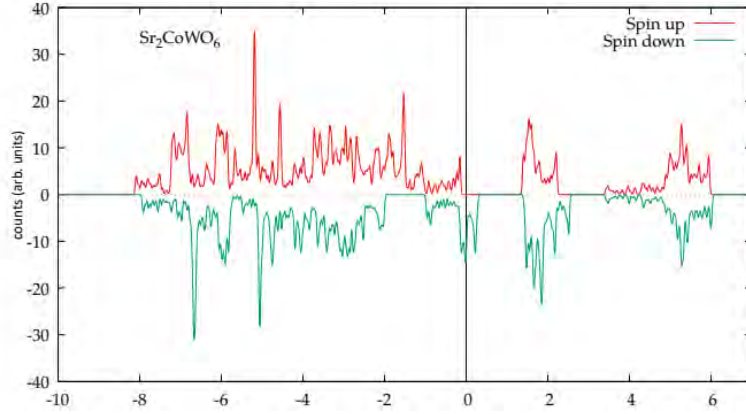


Figure 1.3: Densidad de estados a nivel de Fermi para cada canal de espín el material Sr_2CoWO_6 (La línea vertical indica la energía en el nivel de Fermi).

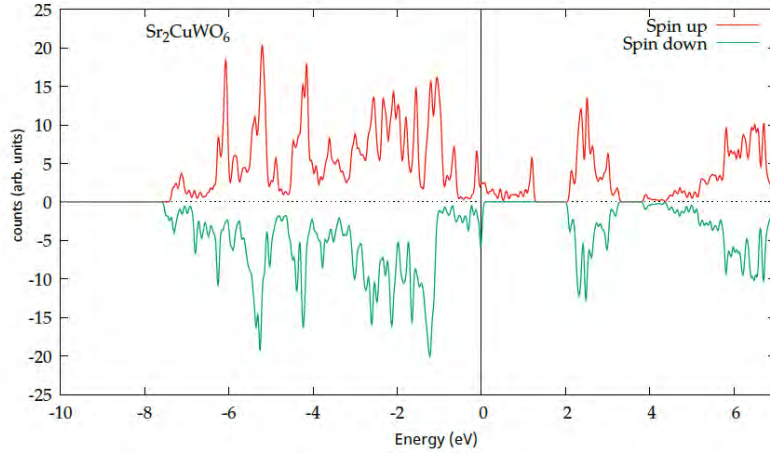


Figure 1.4: Densidad de estados a nivel de Fermi para cada canal de espín el material Sr_2CuWO_6 (La línea vertical indica la energía en el nivel de Fermi).

Tan sólo entre 1950 y 1993, se tenían registradas las síntesis de más de 300 compuestos con estructura de doble perovskita, $A'A''B'B''O_6$ [3]. Ahora se sabe que diferentes tipos de cationes, A' , A'' , B' y B'' , así como sus distintos estados de oxidación, las sustituciones catiónicas, entre ellos o con otras especies atómicas, y vacancias en sitios

de oxígeno, entre otros, son factores que afectan las propiedades cristalinas y físicas de estos compuestos [12, 16, 66].

Por otra parte, el método sol-gel es una técnica versátil y ampliamente utilizada para la síntesis de una variedad de materiales de óxido complejos, incluidas las perovskitas dobles. Esta ruta química ofrece varias ventajas sobre las reacciones tradicionales en estado sólido, lo que la convierte en la opción adecuada para la fabricación de compuestos de doble perovskita de alta calidad.

Uno de los beneficios clave del método de sol-gel es su capacidad para lograr un control excelente sobre la estequiometría y la homogeneidad del producto final. La mezcla de los materiales precursores a nivel molecular durante el proceso sol-gel garantiza un alto grado de uniformidad composicional, lo cual es crucial para la formación de estructuras de perovskita doble de una sola fase cristalina. Este nivel de control es particularmente importante para estos materiales complejos, ya que el equilibrio preciso de los dos cationes del sitio B y B'' diferentes es esencial para la aparición de las propiedades físicas y electrónicas deseadas.

Además, el método sol-gel permite la síntesis de perovskitas dobles a temperaturas relativamente más bajas en comparación con las reacciones tradicionales en estado sólido [79]. Esto es ventajoso ya que puede ayudar a minimizar la formación de defectos y fases secundarias no deseadas, que pueden afectar significativamente el rendimiento de estos materiales en diversas aplicaciones, como la optoelectrónica y el almacenamiento de energía. La capacidad de ajustar los parámetros de procesamiento como el tiempo de reacción y las condiciones de calcinación, mejora aún más la síntesis en la fabricación de compuestos de perovskita doble de alta calidad. En este trabajo, por ejemplo, estudiamos la variación de la acidez; es decir, del valor del pH de la solución inicial, en el método de síntesis de dobles perovskitas a través del método sol-gel.

Chapter 2

CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS DOBLES PEROVSKITAS

Las perovskitas conforman un grupo de compuestos iónicos con estructura ABX_3 ordenados en una red cristalina cúbica como se muestra en la imagen de abajo.¹

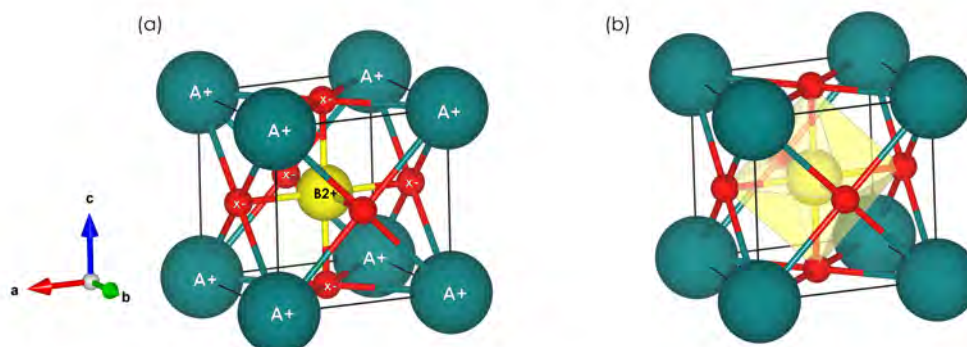


Figure 2.1: Red cúbica de una perovskita simple. (a) Los cationes A^+ suelen ser la especie atómica más grande y ocupan los vértices del cubo, mientras que los cationes divalentes más pequeños, B^{2+} , se ubican en el centro, y los aniones X^- en las caras de la estructura cúbica. (b) Los aniones y el átomo central dan forma a una estructura octaédrica.

El primer compuesto descubierto con esta estructura fue el titanato de calcio, $CaTiO_3$. La primera muestra de este mineral, proveniente de los Montes Urales, en Rusia, fue llevada de San Petesburgo a Berlín en 1939 por el mineralista alemán Alexander Kämmerer para dársela a su colega Gustav Rose, quien a su vez acuñó el nombre de *perovskita* para denotar a este tipo de estructuras en honor a Lev Aleksevich Perovski. [40]

¹Las imágenes de estructuras cristalinas fueron generadas usando el programa VESTA3 [44].

Actualmente, las perovskitas se clasifican en dos grupos principales. El primero de ellos está conformado por compuestos inorgánicos como óxidos metálicos, nitruros y fluoruros. El segundo grupo consiste en perovskitas híbridas que incorporan a su composición moléculas orgánicas, como es el caso de las perovskitas de haluros de plomo.

Las perovskitas dobles híbridas incorporan componentes orgánicos en su estructura, dando lugar a una combinación de capas orgánicas e inorgánicas. Estos materiales están representados por la fórmula $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$, donde A es un catión orgánico, A' es un catión inorgánico monovalente, M es un catión metálico divalente, y X es un anión haluro. La presencia de cationes orgánicos introduce características versátiles adicionales a sus propiedades estructurales y electrónicas, como por ejemplo, su flexibilidad física. Además, son particularmente notables por su dimensionalidad reducida, lo que puede conducir a propiedades optoelectrónicas mejoradas debido a los efectos del confinamiento cuántico. Los cationes orgánicos también pueden inducir distorsiones en la estructura inorgánica, lo que podría conducir a propiedades únicas como la división de espín de Rashba-Dresselhaus, que es de interés para aplicaciones espintrónicas. La diversidad estructural y compositiva de las perovskitas dobles híbridas permite ajustar sus propiedades optoelectrónicas, lo que las convierte en candidatas prometedoras para aplicaciones en energía fotovoltaica y diodos emisores de luz, entre otros.[11]

Las perovskitas dobles que dan lugar a este trabajo son materiales cristalinos inorgánicos que pueden ser óxidos metálicos, estos suelen estar unidos por un enlace iónico mayormente para perovskitas simples, o bien enlace covalente para otros tipos de perovskitas aunque esto lo dictan los elementos que la componen. Estos materiales poseen diferentes propiedades como superconductividad en la doble perovskita $(Na_{0.25}K_{0.45})(Ba)_3(Bi)_4O_{12}$ [69], o ferroelectricidad como en Pb_2CoWO_6 . En general, los óxidos metálicos poseen puntos de fusión altos con valores de conductividad eléctrica en un amplio intervalo. Ver Tabla 2.1. [23].

Compuesto	Temperatura de fusión (°C)	Conductividad eléctrica σ (S/m)
La_2NiMnO_6	1300	1×10^{-2}
Sr_2FeMoO_6	1400	1.64×10^5
Sr_2TiMoO_6	1450	1.0×10^5
Ba_2YMoO_6	1450	***
Sr_2FeReO_6	1500	1.0×10^3

Table 2.1: Punto de fusión y conductividad eléctrica de algunos óxidos metálicos inorgánicos con estructura de doble perovskita. En el caso de Ba_2YMoO_6 no se reportan valores consistentes de la conductividad eléctrica hasta el momento. [46, 7, 54]

2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS DOBLES PEROVSKITAS

Los materiales cristalinos son resultado de una red periódica (redes de Bravais) y una distribución de especies atómicas asociada a dicha red. A la mínima unidad de repetición necesaria para generar cada material se le conoce como *celda unitaria*. Tanto las especies atómicas, como los posibles defectos cristalinos, determinarán en cada caso las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, entre otras.

Las perovskitas son materiales cerámicos los cuales tienen una forma específica dada por la fórmula estequiométrica ABX_3 , esta es para identificar las perovskitas simples, las cuales están compuestas por 2 cationes de tal forma el catión más grande quede en posición A , y un anión que no sea metálico colocado en la posición X , el cual por lo regular suele ser el oxígeno lo cual nos dará origen a los óxidos metálicos, cabe mencionar que el catión A es voluminoso que el catión B y el catión B más que el anión X .

- Catión A pertenece a la familia de los elementos pertenece al grupo de los elementos alcalinos o alcalinotérreos (Sr, Cs, Ba).
- Catión B pertenece a los elementos metales de transición (Ti, W, Cu).
- Anión X es un halógeno o un elemento no-metálico (Si, O, Sb).

Las perovskitas simples se definirán como aquellos materiales que tengan estructura tipo $CaTiO_3$.

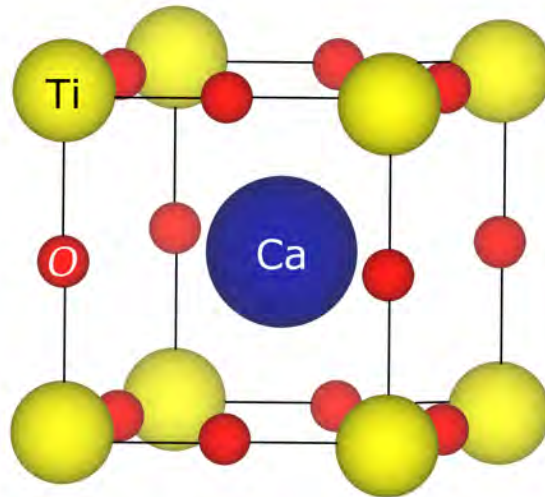


Figure 2.2: Estructura cristalina de perovskita simple $CaTiO_3$, titanato de calcio. Las perovskitas ideales son aquellas que cristalizan con una simetría cúbica con grupo espacial $Pm-3m$ no. (221) y un parámetro de red de $a_0 \approx 4\text{\AA}$ [60].

De este modo, entendiendo ahora cómo se conforma una perovskita simple, podemos construir dobles perovskitas. Estas se definen con estructura $A_2B'B''O_6$, donde B' y B''

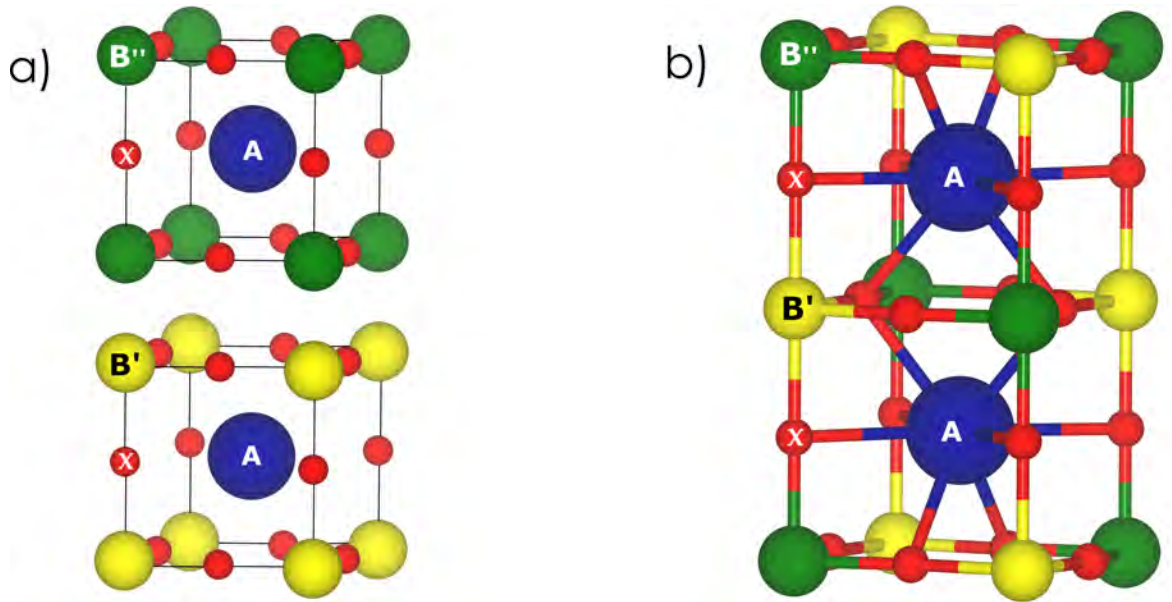


Figure 2.3: En (a) se muestran dos unidades de perovskita simple, por otro lado en (b) mantenemos el catión A, pero se introducen dos tipos distintos de cationes B, etiquetados ahora como B' y B'', con lo cual se obtiene la doble perovskita $A_2B'B''X_6$.

son cationes de metales de transición. Podemos visualizar las dobles perovskitas como el resultado de una combinación del 50% de dos cationes, B' y B'', en una perovskita simple $ABX_3 \rightarrow AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3 \rightarrow A_2B'B''O_6$, ver figuras 2.3 y 2.4. [20]

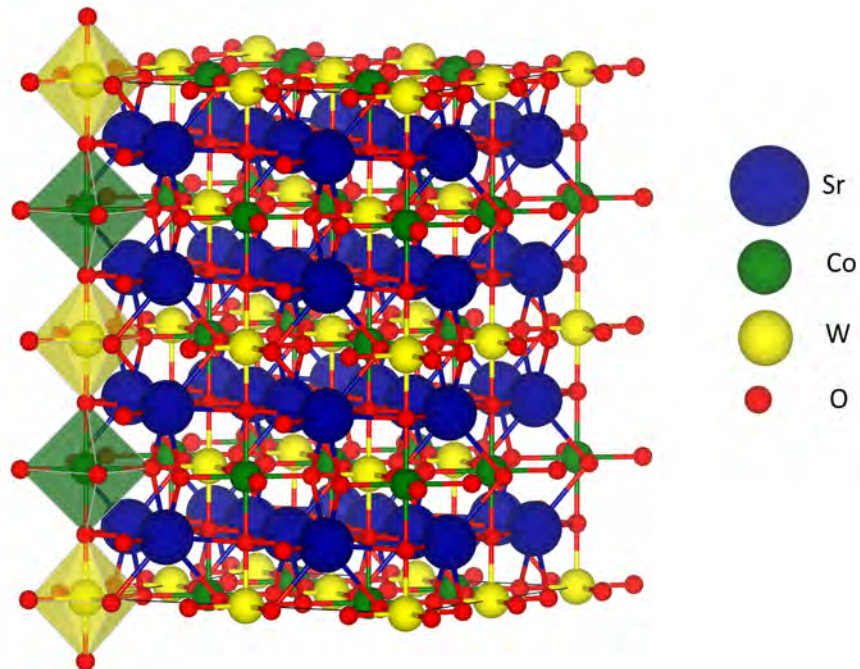


Figure 2.4: Estructura cristalina de perovskita doble del compuesto Sr_2CoWO_6 . Se indican los octaedros intercalados de Co y W formados con átomos de oxígeno.

En 1926, Victor Moritz Goldschmidt, un científico noruego especializado en geoquímica y mineralogía, publicó el trabajo titulado *Las leyes de la Cristaloquímica*. [30] En este, enumera 13 hallazgos cristalográficos. El hallazgo no. 8, sobre estructuras isomorfas, es el siguiente:

8. El isomorfismo se produce cuando el tamaño relativo de los elementos constitutivos del cristal y la intensidad relativa de su polarización, dentro de ciertos límites, son iguales o semejantes para dos cuerpos siempre que las fórmulas químicas y el sentido de la carga sean análogos para ambos cuerpos.

Goldschmidt ejemplifica esta regla usando perovskitas simples, ABX_3 , y define la siguiente ecuación

$$r_A + r_X = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (2.1.1)$$

donde se indican los radios iónicos de cada especie atómica. Al factor constante t se le conoce ahora como *el factor de tolerancia* de Goldschmidt, convirtiéndose en un parámetro que evalúa la estabilidad y la compatibilidad estructural de los materiales de perovskitas simples, por lo que la ec. 2.1.1 se suele expresar como.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}. \quad (2.1.2)$$

En el caso de las perovskitas dobles, $A_2B'B''X_6$, la inclusión de una especie atómica más se integra en la ecuación 2.1.2 a través de considerar el promedio de los radios iónicos de las especies B' y B'' , por lo que la ecuación original se re-escribe como [53]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}\left(\frac{r_{B'} + r_{B''}}{2} + r_X\right)}. \quad (2.1.3)$$

Se sabe que las distintas polarizaciones efectivas en cada caso generan elongaciones o rotaciones de los octaedros asociados a los átomos B' y B'' . Estas posibles distorsiones modifican la estructura efectiva de cada perovskita, lo cual se refleja en el valor del factor de tolerancia t dando lugar a las siguientes categorías:

Para perovskitas simples, ABX_3 ,

- $0.75 \leq t < 0.95$ corresponde a estructuras ortorrómbicas o tetragonales.
- $0.95 \leq t \leq 1$ corresponde a una estructura cúbica simple.
- $t > 1$ corresponde a estructuras hexagonales que ya no son perovskitas.

Para dobles perovskitas, $A_2B'B''X_6$, no es tan clara la separación categórica, ya que se han observado compuestos con valores semejantes de factores de tolerancia y grandes diferencias cristalográficas. Por ejemplo, para Ba_2YIrO_6 con estructura cúbica, $t = 0.9789$; mientras que para Sr_2ZnWO_6 con estructura tetragonal, $t = 0.9792$. Otros ejemplos son los compuestos con estructura cúbica ideal, Ba_2MgWO_6 and Ba_2ZnWO_6 , con t igual a 1.0380 y a 1.0351, respectivamente. [49]

En el caso de los compuestos que son de nuestro interés, Sr_2XWO_6 , con $X = Co, Ni, Cu$, se muestran sus correspondientes factores de tolerancia calculados con los datos de radios iónicos obtenidos de [72].

Compuesto Químico	Factor de Tolerancia (Å)
Sr_2CoWO_6	0.9288
Sr_2NiWO_6	0.9108
Sr_2CuWO_6	0.9198

Table 2.2: Valores de los factores de tolerancia de Goldschmidt para los diferentes compuestos.

De acuerdo a la clasificación arriba indicada, estos compuestos tendrían una estructura cristalina tetragonal u ortorrómbica. En el apéndice A se describen las redes cristalinas de Bravais. Una vez con los resultados de difracción de rayos X, podremos identificar si existe una correspondencia entre el valor de t y la estructura cristalina de los compuestos sintetizados.

2.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

De acuerdo a la teoría de bandas de Félix Bloch, los estados electrónicos se aglutinan en bandas y serán ocupados dependiendo del número de electrones disponibles en el sistema y de su energía. La figura 2.5 es una imagen simplificada de esta teoría en la cual se indican las bandas de valencia y de conducción separadas por el nivel de Fermi. Este nivel se refiere a la energía del último estado electrónico ocupado. En el caso de los materiales metálicos, existen inmediatamente estados electrónicos vacíos y disponibles para ser ocupados; esto se observa en la facilidad con la cual los metales conducen la corriente eléctrica. En el caso de los materiales semiconductores y aislantes, existe una brecha entre las bandas de valencia y de conducción. Una más grande que la otra. Esto significa que, para que se pueda generar una corriente eléctrica en estos materiales, es necesario dar energía suficiente a los electrones de la banda de valencia para que logren alcanzar los estados desocupados. Por convención, la brecha de energía de los semiconductores se establece alrededor de 4 eV ². Para considerar a un material como un aislante eléctrico, la brecha de energía deberá ser mayor a 4 eV.

Los materiales con estructura de doble perovskita presentan todo un intervalo de diversas propiedades electromagnéticas, lo cual enriquece su potencial versatilidad en aplicaciones. Aunque varios de estos compuestos son semiconductores, es de especial interés el fenómeno de medio-metalicidad y el de magnetorresistencia presentes en algunos de ellos.

²Un electronvolt, 1eV, es la cantidad de energía necesaria para mover un electrón de un punto a otro con una diferencia de potencial de un volt.

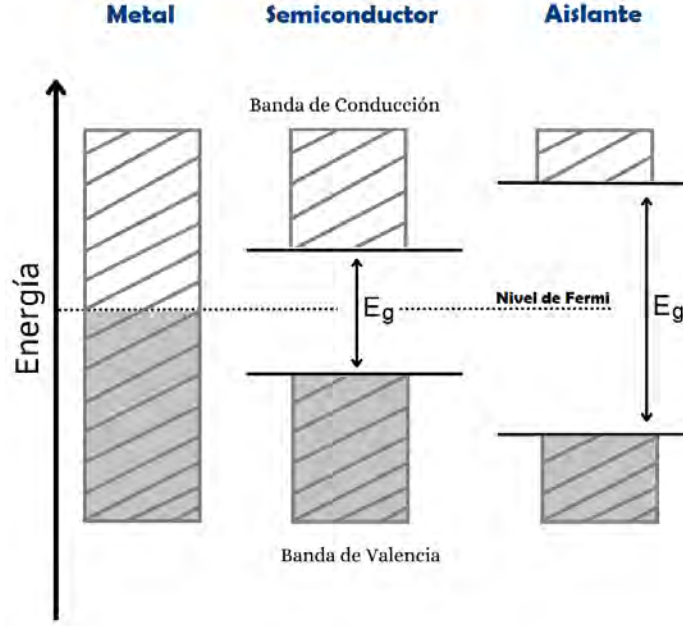


Figure 2.5: Esquema del modelo de bandas de Bloch. Las secciones sombreadas indican estados electrónicos ocupados. La brecha de energía, E_g (band gap), alrededor del nivel de Fermi da lugar a los materiales semiconductores y aislantes.

2.2.1 MEDIO METALICIDAD

Observemos que la teoría de Bloch no introduce en absoluto el espín de las partículas, es así que los estados electrónicos que conforman las bandas no distinguen el espín de los mismos y toda corriente eléctrica es resultado del movimiento de las cargas independientemente de su estado de espín. A diferencia de esto, la medio-metalicidad distingue el estado de espín de los electrones, dando lugar a estados de conducción en el nivel de Fermi sólo a electrones con un valor específico de espín, mientras que el resto de los electrones, con el otro valor de espín, se enfrentan a una brecha de energía.

Los óxidos metálicos, en especial aquellos que cuentan con metales de transición en su estructura, han sido el fundamento de la ciencia e ingeniería de materiales de estado sólido. Entre los comportamientos eléctricos y magnéticos de interés se encuentran los fenómenos de superconductividad, piezoelectricidad, ferroelectricidad, magnetorresistencia gigante y medio-metalicidad. Por ejemplo, la doble perovskita Sr_2FeMo_6 posee propiedades de medio-metalicidad como se ve en la figura 2.6 adaptada de [42], en la cual se observa que a nivel de Fermi (línea vertical quebrada en el valor de energía cero) sólo se cuenta con estados electrónicos disponibles con espín down, mientras que no hay estados disponibles para espines up. Esto significa que, al integrar este material a un circuito eléctrico, la corriente eléctrica a través de este material es una corriente donde podemos garantizar que todos los electrones tiene espín down. El canal de espín que conduce no siempre es el de espines down. Esto puede ser distinto para cada material. Experimentalmente, se ha identificado que los compuestos Sr_2XWO_6 $X = Co, Ni$ son medio-metales a bajas temperaturas [20].

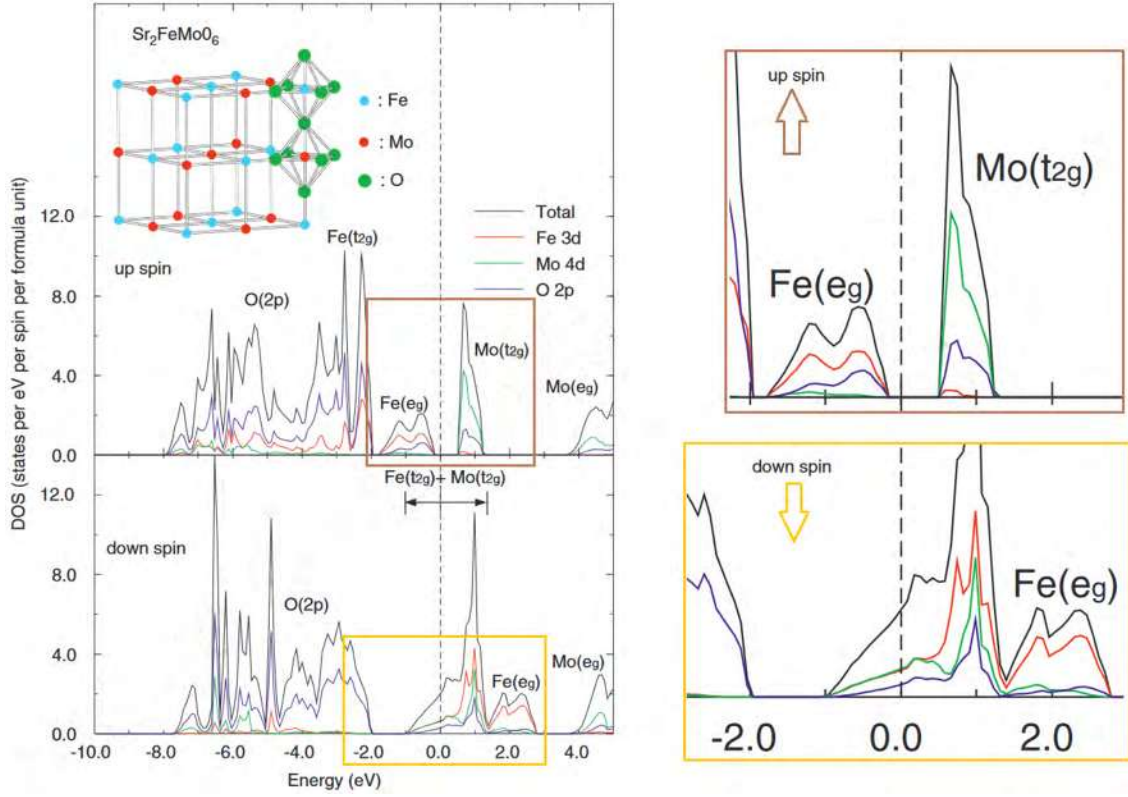


Figure 2.6: La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, como se reportó en [42], conduce sólo en el canal de espín down, mientras que es aislante en el canal de espín up. En la imagen se ve a la izquierda la densidad de estados electrónicos para cada especie de espín, up y down, de los orbitales de cada átomo en el compuesto. La línea vertical quebrada, en el valor de energía igual a cero es el nivel de Fermi. En las ampliaciones, a la derecha de la imagen, se enfatiza que los electrones con espín up presenta una brecha de energía de un poco menos de 1 eV, mientras que los electrones con espín down, sin importar de que especie atómica provengan, cuentan con estados electrónicos disponibles para conducir corriente eléctrica.

2.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

El magnetismo en los materiales tiene su origen en dos fenómenos, el espín de las partículas y las interacciones de acoplamiento del espín con el movimiento de las partículas al rededor de los núcleos atómicos. Semejante a la teoría de bandas de Bloch sobre la conducción eléctrica, la existencia del espín de las partículas dan lugar a una clasificación inicial de los materiales en términos ahora de la magnetización, $\mathbf{M}$, que adquieren en presencia de un campo magnético externo de magnitud $\mathbf{H}$. Estas cantidades son proporcionales entre sí de la siguiente manera,

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H},$$

donde a la cantidad χ_m se le llama *susceptibilidad magnética* y es una propiedad característica de cada material.

La clasificación de los materiales magnéticos se basa en la respuesta magnética de estos ante la presencia de un campo magnético externo de magnitud $\mathbf{H}$. En la figura 2.7 la dirección del campo aplicado está indicado en todos los casos con dirección vertical hacia arriba. En el caso de un material diamagnético, con espines inicialmente en sentidos aleatorios y magnetización cero, la respuesta de este es que los momentos de espín se alinean en sentido opuesto al campo aplicado. Por el contrario, en un material paramagnético, también con espines inicialmente en sentidos aleatorios y magnetización cero, estos tienen a alinearse con el campo aplicado. El caso de los ferromagnetos es un poco más especial, porque estos materiales ya poseen una magnetización inicial (y en muchos casos, permanente), así que al ser expuestos a un campo alineado con esta magnetización el material ferromagnético alcanza una magnetización de saturación. Los materiales ferrimagnéticos parten de un estado inicial con cierta magnetización efectiva que resulta de la interacción entre espines de distinta magnitud y sentidos que se alternan antiparalelamente. Finalmente, los materiales antiferromagnéticos son materiales aislantes cuyos electrones, de la misma magnitud, se ordenan antiparalelamente resultando en una magnetización efectiva igual a cero.

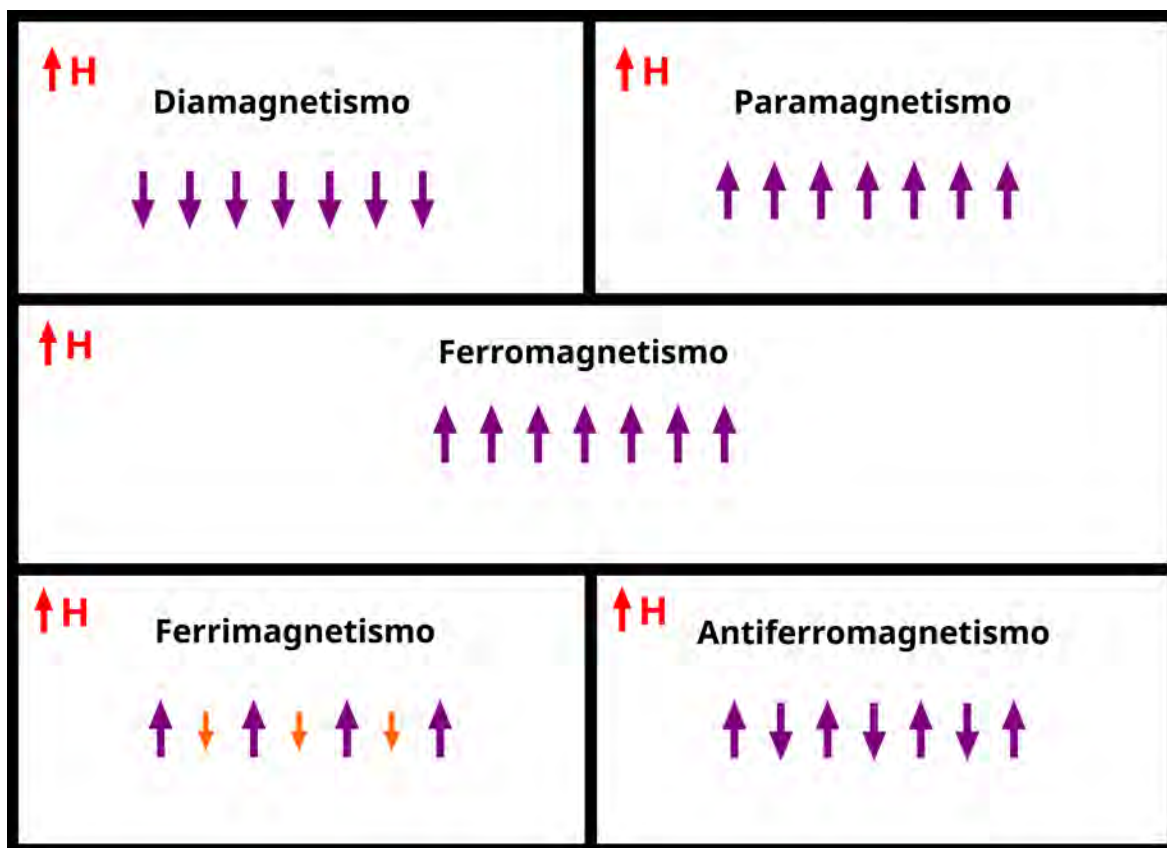


Figure 2.7: Fases magnéticas en materiales. En todos los casos se aplica un campo magnético externo con sentido vertical hacia arriba, el cual denotamos por $\uparrow \mathbf{H}$. En la fila superior se muestra el estado adquirido por los diamagnetos (los espines se alinean en sentido opuesto al campo aplicado), y los paramagnetos (los espines se alinean en el sentido de $\mathbf{H}$).

Es importante enfatizar que no todos los espines de todos los electrones responden exactamente de la misma forma, sino que se cuentan o se crean dominios magnéticos en el volumen del material. Estos dominios magnéticos se refieren a regiones en el material en el cual los momentos magnéticos están alineados de acuerdo a su respuesta magnética.

En la tabla 2.3 se muestran los valores de los distintos intervalos de la susceptibilidad magnética, χ_m , asociados a los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

Diamagnetismo	Paramagnetismo	Ferromagnetismo
$-1 \leq \chi_m < 0$	$0 < \chi_m < \varepsilon$	$\chi_m \gg 1$

Table 2.3: La susceptibilidad magnética χ_m es una cantidad adimensional electromagnética que mide cuánto se magnetiza un material en respuesta a un campo magnético aplicado. En esta tabla, ε se refiere a un valor mucho menor que 1.

Pierre Weiss y Pierre Curie estudiaron, entre otras cosas, el magnetismo en los materiales y concluyeron que los materiales ferro-, ferri- y antiferri-magnéticos modificaban su comportamiento magnético transitando a un estado paramagnético al alcanzar una temperatura crítica llamada la *temperatura de Curie*, T_C , dada por lo que ahora conocemos como la *ley de Curie-Weiss*,

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c},$$

donde C es una constante asociada a cada material y T es la temperatura absoluta. [4]

2.3.1 MAGNETORRESISTENCIA

La magnetorresistencia (MR) fue observada en 1857 por William Thomson,³ es un fenómeno en el cual la resistencia eléctrica de un material se modifica debido a la presencia de un campo magnético externo. [61] La ecuación de magnetorresistencia está definida como la cantidad adimensional:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}, \quad (2.3.1)$$

donde $\rho(H)$ es resistividad del material medida bajo la influencia de un campo magnético externo y $\rho(0)$ es la resistividad sin campo magnético externo. La magnetorresistencia es un fenómeno anisotrópico debido a que el campo externo tiene una dirección específica, además de que la estructura cristalina de cada material puede incorporar otros efectos magnéticos como resultado de la polarización de sus átomos. De acuerdo a la magnitud del cambio de resistencia, se han acuñado términos como

³A quien la corona británica, en tiempos de la reina Victoria, le otorgó el título *Lord Kelvin*

magnetorresistencia gigante (GMR), *magnetorresistencia colosal* (CMR), *magnetorresistencia extraordinaria* (EMR). Además, este fenómeno también se ha observado como resultado del efecto túnel, por lo que se le llama *magnetorresistencia de tunelaje* (TMR). [37, 18, 65] En la siguiente tabla se indican los órdenes de magnitud de magnetorresistencia.

Tipo de MR	Magnitud
GMR	1 – 100% [85]
TMR	10 – 10 ³ % [15]
CMR	10 ³ – 10 ⁴ % [64]
EMR	10 ⁶ % [32]

Table 2.4: Intervalos o aproximaciones de los órdenes de magnitud de cambio de la resistencia de materiales debido a la presencia de un campo magnético externo.

En general la magnetorresistencia es un área que ayuda a la creación de dispositivos como válvulas y elementos para almacenamiento de memoria, entre otros. [18] A continuación se muestra una lista de valores MR para algunas perovskitas dobles:

1. Sr_2FeMoO_6 . TMR. [73]
2. Sr_2CrWO_6 . GMR en películas delgadas. [82]
3. Tl_2NiMnO_6 . CMR. [19]
4. Ba_2FeMoO_6 . MR de baja intensidad de campo. [82]

2.4 APLICACIONES DE LAS DOBLES PEROVSKITAS

Las dobles perovskitas son materiales los cuales tienen exhiben diferentes propiedades de gran interés del tipo tecnológico. Como se mencionó anteriormente sus estructuras electrónicas tienen propiedades aislantes, semiconductoras, conductoras, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras, entre otras. Por otro lado, también presentan propiedades magnéticas que van desde lo diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético, magnetorresistencia y coercitividad magnética. Por todo lo anterior se conoce que pueden emplearse en aplicaciones tecnológicas entre ellas como dieléctricos, piezoeléctricos, componentes de memoria magnética [37], para celdas de combustible de óxido sólido [22], o bien en sistemas de celdas solares y películas delgadas de doble perovskita [14]. En lo que sigue, se describen brevemente algunas de las principales aplicaciones en tecnología espintrónica de estos materiales. [86, 68, 13, 58, 50, 87]

Uniones túnel magnéticas

las perovskitas dobles como Sr_2FeMoO_6 presentan una alta polarización de espín y pueden utilizarse como electrodos para memoria de acceso aleatorio magnético (MRAM) y los cabezales de lectura en las unidades de disco duro.

Dispositivos de válvula de espín

la alta polarización de espín y las propiedades magnéticas ajustables de las perovskitas dobles las hacen adecuadas para su uso como capas activas en dispositivos de válvula de espín para aplicaciones de detección magnética y lógica.

Dispositivos multiferroicos

ciertas perovskitas dobles presentan propiedades tanto ferromagnéticas como ferroeléctricas, lo que permite el desarrollo de dispositivos multiferroicos que pueden controlarse mediante campos eléctricos y magnéticos.

Dispositivos de filtrado de espín

Las perovskitas dobles con alta polarización de espín se pueden utilizar como materiales de filtrado de espín en dispositivos que transmiten selectivamente una orientación de espín, lo que permite una inyección y detección de espín eficientes.

Dispositivos magneto-ópticos

El fuerte acoplamiento espín-órbita y los efectos magneto-ópticos observados en las perovskitas dobles se pueden aprovechar para aplicaciones en el almacenamiento de datos magneto-ópticos y aisladores ópticos.

Transistores de espín

La capacidad de controlar el espín de los portadores de carga en las perovskitas dobles se puede utilizar en el desarrollo de transistores de espín, que pueden cambiar entre estados de resistencia alta y baja según la orientación del espín.

Dispositivos de par espín-órbita

El gran acoplamiento espín-órbita en las perovskitas dobles puede generar pares espín-órbita eficientes, lo que permite la manipulación de la magnetización en dispositivos de par espín-órbita para aplicaciones de memoria y lógica.

Dispositivos caloritrónicos de espín

Las propiedades termoeléctricas y magnetotermoeléctricas de las perovskitas dobles se pueden aprovechar en dispositivos caloritrónicos de espín, que utilizan el acoplamiento entre las corrientes de espín y calor para aplicaciones de recolección de energía y detección.

Dispositivos de acoplamiento espín-órbita

El fuerte acoplamiento espín-órbita en las perovskitas dobles se puede utilizar para generar y manipular corrientes de espín, lo que permite el desarrollo de dispositivos de acoplamiento espín-órbita para aplicaciones de espintrónica y computación cuántica.

Dispositivos de onda de espín

Las propiedades magnéticas de las perovskitas dobles se pueden utilizar para generar y controlar ondas de espín, lo que permite el desarrollo de dispositivos de onda de espín para aplicaciones lógicas y de procesamiento de señales de microondas.

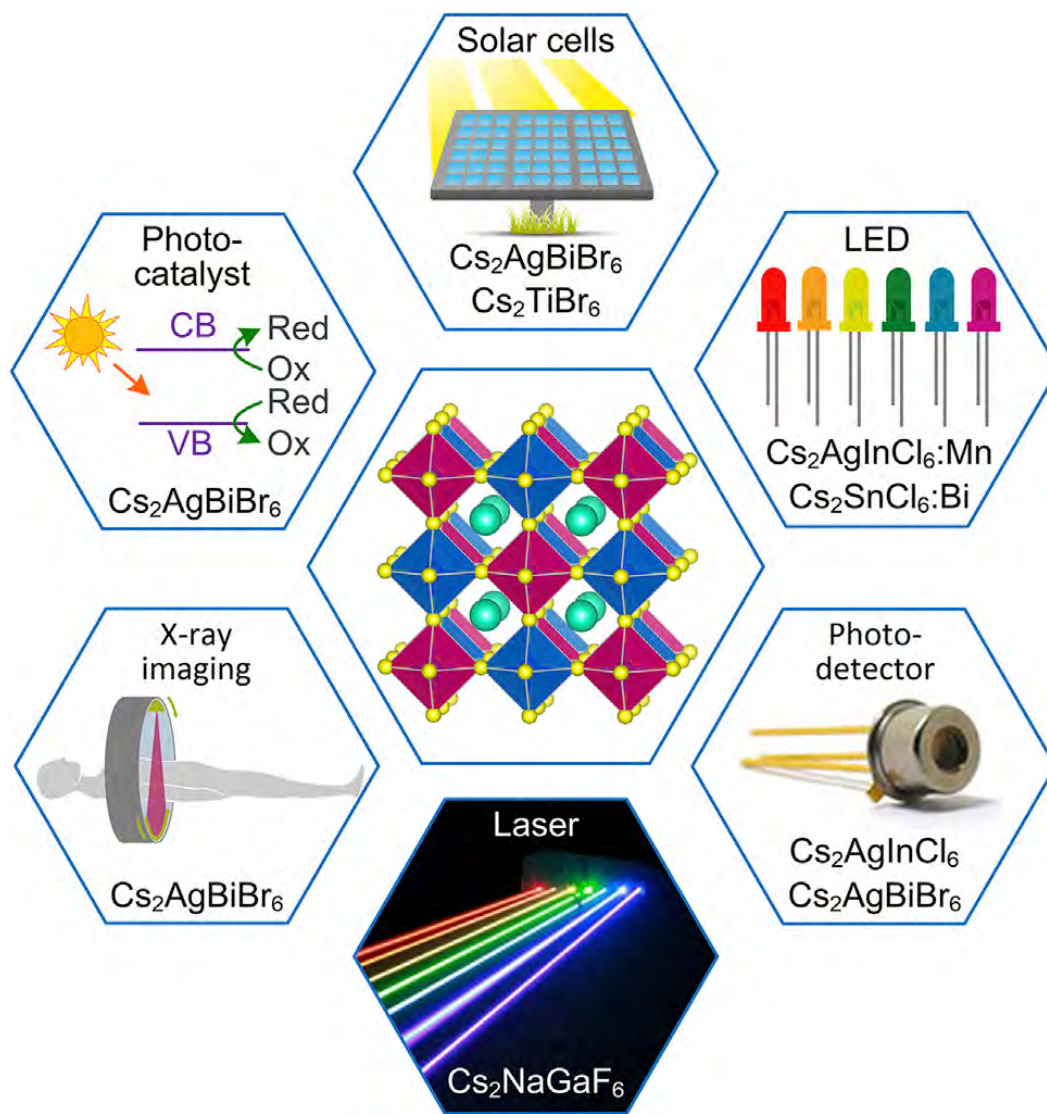


Figure 2.8: Algunas de las aplicaciones de compuestos con estructura de doble perovskita. Imagen tomada de [87]

2.5 EFECTO DEL VALOR DE pH EN LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS

Se ha observado que el pH juega un papel fundamental en la síntesis de diferentes compuesto entre ellos las perovskitas, se sabe que el pH modifica la hidrólisis de los iones metálicos y esto forma un citrato de metal, el gel se construye debido a los enlaces inter-moleculares, y este puede ser ajustado con pH y temperatura. La literatura nos indica que el pH influye en el tamaño de muestra de los compuestos obtenidos de acuerdo a diferentes pH usados, esto es muy importante ya que se tiene que el tamaño de muestra obtenido influye muy estrechamente con el valor de temperatura de Curie. En la fig. 2.9 se muestra el difractograma obtenido para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 , la cual nos da su estructura cristalina debido a los diferentes pH dados:

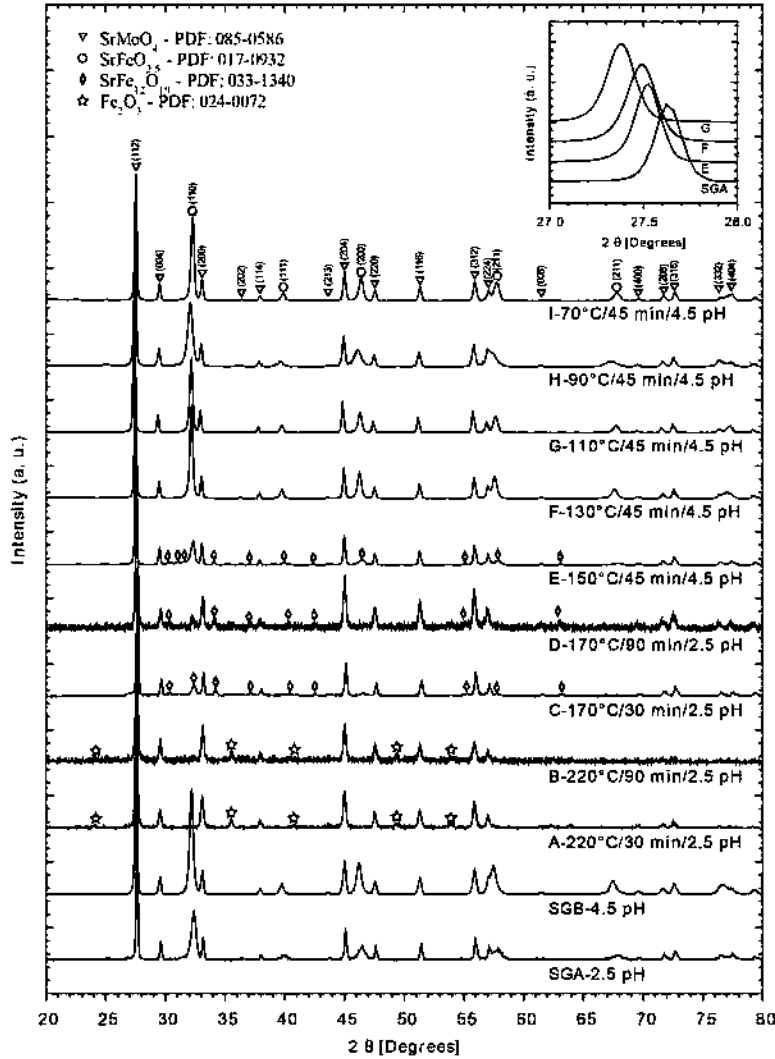


Figure 2.9: Difractograma obtenido con DRX de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 en relación a pH distintos.

El valor de pH de la solución inicial en la síntesis sol-gel influye significativamente en los procesos químicos involucrados, afectando las propiedades de los materiales resultantes. Por ejemplo, bajo condiciones ácidas, es decir, con valores de pH 2-3 el proceso de gelificación tiende a ser más lento, lo que puede ser beneficioso para lograr una formación más controlada de la red de gel. Por el contrario, bajo condiciones básicas se acelera la gelificación, lo que conduce a una condensación más rápida y a la formación de estructuras más pequeñas y ramificadas. Esta gelificación rápida puede dar como resultado una distribución más uniforme de partículas. [5, 38]

El valor del pH influye también en la formación de fases de los materiales sintetizados mediante el método sol-gel. Por ejemplo, en la síntesis de dióxido de titanio, las condiciones básicas favorecen la formación de la fase anatasa, mientras que las condiciones ácidas pueden dar lugar a una mezcla de fases anatasa y rutilo. El tamaño y la morfología de los cristales también se ven afectados, y las condiciones básicas suelen producir partículas más pequeñas con áreas superficiales más altas.

En cuanto a la composición química y morfología, se sabe que a valores bajos de pH, la presencia de especies con carga positiva puede estabilizar la solución, lo que conduce a la formación de partículas más grandes y menos ramificadas. Por el contrario, a pH alto, predominan las especies con carga negativa, lo que promueve la formación de partículas muy ramificadas y más pequeñas. [6, 59]

Usar diferentes valores de pH influye en otros valores como lo son la homogeneidad, porcentaje de aglomeración, así como el tamaño de grano [57], y sobre todo influye estrechamente en la temperatura de Curie [76], la cual nos ayuda a ver el comportamiento de cuando un material ferromagnético pasa a ser un material paramagnético, esto es importante ya que esto juega un papel importante para las posibles aplicaciones en dispositivos espintrónicos .

Chapter 3

SÍNTESIS DE DOBLES PEROVSKITAS Sr_2XWO_6 , $X = Co, Ni, Cu$

Nuestro trabajo lo dividiremos en la parte experimental que es la síntesis de los materiales deseados los cuales son Sr_2XWO_6 con $X = Co, Cu, Ni$, por lo cual se explicará a detalle el método utilizado que es el procedimiento sol-gel, posteriormente se tendrá la parte de caracterización la cual nos ayudará a conocer las propiedades de nuestros materiales obtenidos en relación de los distintos pH usados.

3.1 SÍNTESIS VÍA SOL-GEL

El método sol-gel fue descrito por primera vez a mediados del siglo XIX por Ebelman el cual sintetizó el Óxido de Silicio. Este es un método de sintetización de materiales cristalinos en particular cerámicos y vítreos, el cual consiste en tomar partículas sólidas de tamaños entre nanómetros y micras (polvos) y disolverlas en un solvente esto se le conoce como la preparación de soluciones.

El *sol* es una suspensión de partículas sólidas coloidales dispersas en un líquido. El *gel* es un sólido bifásico ¹, una sólida que forma una red que atrapa a una fase líquida.

De los precursores más utilizados son las sales inorgánicas como nitratos, cloruros y compuestos metalorgánicos como alcóxidos $M(OR)_n$ donde R es un alquilo, n la valencia del metal, y etóxidos. El proceso sol-gel se produce por la mezcla de soluciones líquidas, estas reacciones vía hidrólisis y polimerización, finalmente deshidratación generando así el gel.

Los alcóxidos metálicos se hidrolizan en agua y después se policondensan ², obteniendo así el gel, después se obtendrá aerogel. ³. Cabe resaltar que se tomarán las concentraciones molares (M) propuestas en [47].

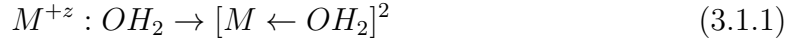
La hidrólisis es el proceso en el cual se lleva a cabo cuando de los iones metálicos en

¹Consta de dos fases, una líquida y otra sólida.

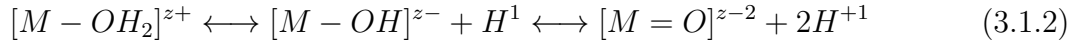
²Las sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, que dará como resultado un polímero.

³Resultado del gel calcinado

agua al cambiar la concentración de iones hidronio e hidroxilo, dan un cambio de pH, este cambio es debido a que la en esta reacción ocurre transferencia de carga del orbital 3 a al orbital d vacío del metal, esto ocasiona que la carga del hidrógeno se incremente haciendo que en la molécula de agua la esfera del catión se vuelva más ácida, y se desprotone un H^+ , como se puede observar la siguiente ecuación:



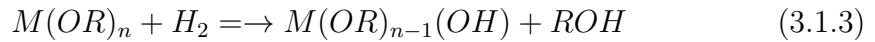
Debido a las condiciones del agua, y del pH de esta, el sistema puede establecerse como sigue:



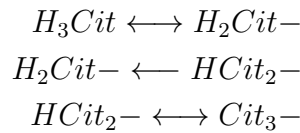
De acuerdo a lo anterior se observa como se hidroliza el catión (acu, oxo, hidrox). Los cationes que vienen de los dos primeros grupos de la tabla periódica (1A y 2A) y los aniones de los ácidos fuertes no interactúan en la reacción de hidrólisis [31].

Podemos describir como es la hidrólisis para los medios ácido y básicos por lo cual los describiremos, empezando por el medio ácido, pues este nos servirá para entender las primeras muestras de nuestras síntesis.

- Hidrólisis en medio ácido: El agua (H_2O) cede un par de electrones al átomo metal; con metales alcóxidos, los ácidos aumentan la electrofilia del metal y transforman los grupos OR en ROH .
- Hidrólisis en medio básico: Se basa en un ataque electrofílico del grupo hidroxil al átomo de metal, por lo que las bases aumentan la nucleofilia del agua, produciendo OH .



Recordemos que este proceso sol se le agrego un ácido cítrico, la disociación del ácido cítrico para que posteriormente pueda formar el complejo metal-citrato, como se muestra en las ecuaciones [20]:



Se tendrán efectos de agentes quelantes ⁴, los cuales están dadas por aquellas moléculas o iones que se enlazan al metal ⁵, las que están ligadas de manera directa se les conoce como *número de coordinación*, al conjunto de moléculas unidas al metal

⁴Ayuda a que los iones metálicos reaccionen sin quitarlos de la mezcla en nuestro caso (ácido cítrico y etilenglicol).

⁵Un ligando está unido con un átomo al metal se le denomina monodentado, mientras ambidentado cuando está unido un átomo, pero podría unirse con cualquier otro de esta molécula de forma indistinta, y cuando están unidos por dos o más átomos se le denomina ligando polidentado

central se le conoce como *esfera de coordinación*, como se muestra en la fig. 3.1. Los quelatos al rodear casi en su totalidad al metal central ocupando los enlaces de coordinación, dando lugar al efecto homónimo: efecto quelato y esto le da una mayor estabilidad comparado con los ligandos monodentados [31].

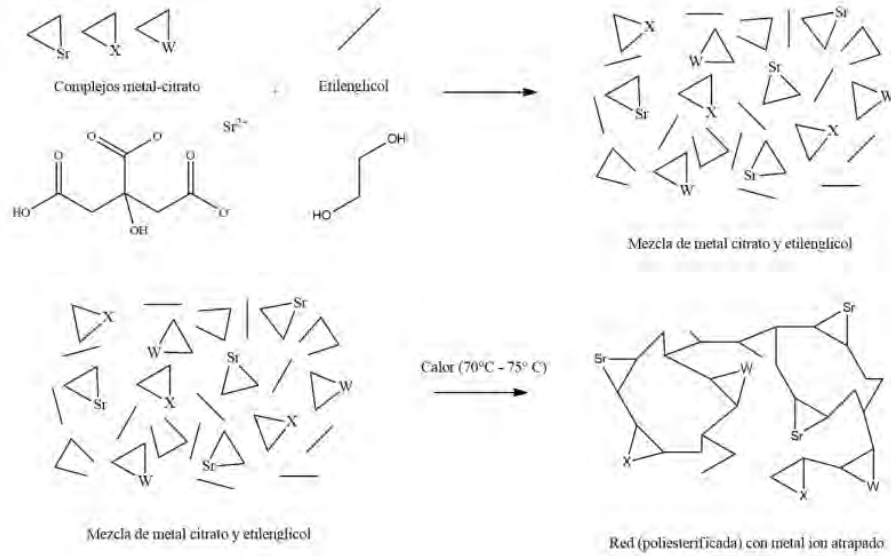
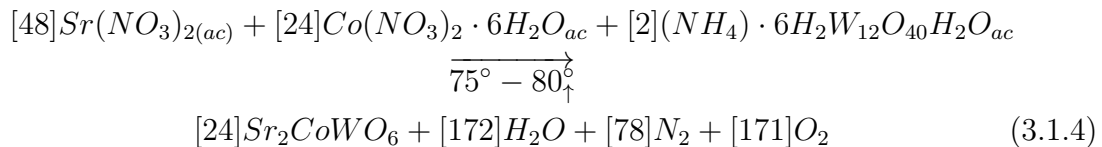


Figure 3.1: Reacción entre ácido cítrico y etilenglicol mediante calor durante agitación magnética 75°C - 80°C

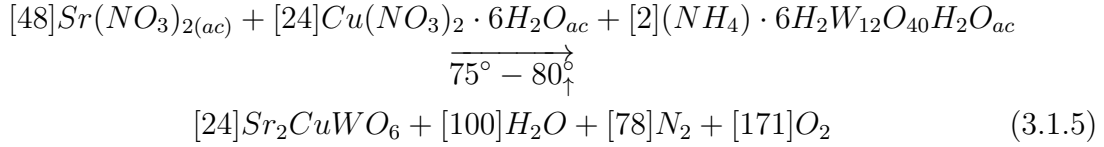
En este paso se lleva a cabo la gelación es el paso donde se obtiene el gel, es decir que la muestra se reduce de tal forma que la viscosidad aumenta, nos damos cuenta que ya se obtiene el gel cuando movemos el recipiente y este queda adherido a las paredes de este, es decir se pierde su fluidez, en este paso se lleva a cabo la sinéresis que es la expulsión del líquido lo cual hace que la muestra reduzca considerablemente su tamaño en volumen, esto ocurre debido a la formación de enlaces de polímeros inorgánicos. Posteriormente a este paso de la obtención del gel, este se meterá a un horno de secado para de esta manera conseguir un xerogel, lo cual nos dará como resultados unos polvos, a estos se les hace posteriormente tratamientos térmicos, que mediante el proceso de pirolisis se llegan a los compuestos Sr_2XWO_6 con $X = Co, Ni, Cu$, destacando que entre cada proceso de tratamiento térmico se hace una molienda manual que favorece la homogeneidad del producto.

Posteriormente se pueden observar la reacción química llevadas a cabo en el proceso sol-gel para los diferentes materiales.

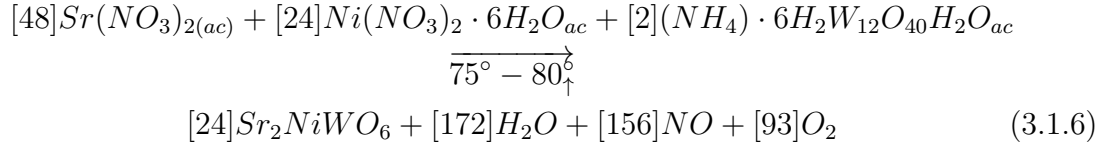
Reacción química para el compuesto Sr_2CoWO_6 :



Reacción química para el compuesto compuesto Sr_2CuWO_6 :

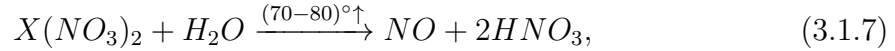


Finalmente se presenta la reacción química para el compuesto Sr_2NiWO_6 :

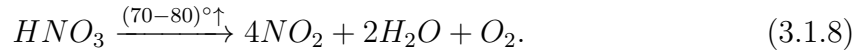


Posteriormente se lleva a cabo la condensación, este paso se lleva a cabo la poli-condensación la cual puede ser olación y oxolación. En este paso se observa como el la solución maestra va evaporándose y finalmente reduce hasta llegar a obtener el gel deseado.

Para la formación de los óxidos metálicos se proponen reacciones las cuales implican la disolución de os nitratos metálicos lo cual da como origen el ácido nítrico como se muestra en la ec. 3.1.7:



para X= Co, Ni, Cu, los nitratos vienen hidratados es decir se tienen, $X(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para Co y Ni, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, esto favorece una fácil disolución. Se propone para el ácido cítrico la ec. 3.1.8:



Notemos que se podrán formar productos como el CO_2 entre otros.

La metodología del procedimiento sol-gel como se muestra en el cuadro 3.1:

- 1.-Preparación de “solución maestra”
- 2.- Agregar la solución de NH_4OH para modificar el pH inicial
- 3.-Mantener en constante agitación y entre $75^\circ C$ a $80^\circ C$ por 3h
- 4.-Tratamiento térmico (2 h) a 250°
- 5.- Molienda mecánica (20 m)
- 6.- Calcinación a $700^\circ C$ (5 h)
- 7.-Tratamiento térmico $1100^\circ C$ (24 h)
- 8.- Molienda Final (50 m).

3.2 DEPENDENCIA DEL VALOR INICIAL DEL PH

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales Sr_2XWO_6 con $X = Co, Ni, Cu$ se usaron las concentraciones molares o molaridad (M) propuestas en el artículo [47] , para los cálculos para los iones metálicos, así como para los agentes quelantes: ácido cítrico: 0.24 (mol/L) $Sr(NO_3)_2$, 0.12 (mol/L) para X_2+ (X=Co,Ni,Cu), 0.12 (mol/L) $W_{12}+$, 1.44 (mol/L) $C_6H_8O_7$. En el cuadro 3.1 se muestra los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis.

Nomenclatura Química	Nombre	Proveedor
$Sr(NO_3)_2$	Nitrato de estroncio	Sigma-Aldrich
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nitrato de Cobre hexahidratado	Sigma-Aldrich
$(NH_4)_2W_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$	Metatungstato de Amonio hidratado	Sigma-Aldrich
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico	Sigma-Aldrich
$C_2H_6O_2$	Etilenglicol	Sigma-Aldrich

Table 3.1: Reactivos utilizados en el proceso sol-gel con su respectiva fórmula química.

Se muestra en las tablas los reactivos con sus respectivas cantidades en gramos así como cantidad de agua destilada para llevar a cabo la síntesis, esto para la obtención de 5g de Sr_2XWO_6 $X = Co, Ni, Cu$, las cantidades estequiométricas fueron sacadas de acuerdo a las reacciones [3.1, 3.1, 3.1].

Table 3.2: Cantidades en gramos de los reactivos y volumen de agua destilada para el compuesto Sr_2CoWO_6 .

$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2W_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$	$C_6H_8O_7$
4.117 g	2.831 g	2.411 g	0.5561 g
H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada
80.25 ml	79.44 ml	6.56 ml	2 ml

Table 3.3: Cantidades en gramos de los reactivos y volumen de agua destilada Sr_2CuWO_6 .

$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2W_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$	$C_6H_8O_7$
4.117 gr	2.831 gr	2.411 gr	0.3893 gr
H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada
80.25 ml	79.44 ml	6.65 ml	1.40 ml

En la síntesis de nuestros compuestos se utilizó la misma cantidad de etilenglicol que en volumen fueron utilizados 11 mL con una pureza mayor a 99.99%.

Table 3.4: Cantidades en gramos de los reactivos y volumen de agua destilada Sr_2NiWO_6 .

$Sr(NO_3)_2$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2W_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$	$C_6H_8O_7$
4.1192 g	2.8300 g	2.4122 g	0.5561 g
H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada	H_2O destilada
80.29 ml	79.48 ml	6.57 ml	2 ml

Primero se prepara todo el material de laboratorio necesario para llevar a cabo el proceso, es decir los vasos de precipitado, vidrios de reloj y las espátulas de plástico (para evitar alguna reacción) necesarias para cada uno de los reactivos a usar, un termómetro de mercurio, un soporte universal, parrilla de calentamiento con agitación magnética (marca Prendo). Para empezar el procedimiento se realizan los pesajes adecuados de los diferentes reactivos a usar dados por las tablas [3.2, 3.3, 3.4] respectivamente, los cuales fueron pesados en una báscula con 3 dígitos de precisión como se muestra en la fig. 3.2.



Báscula con 4 dígitos de precisión.



Cantidades necesarias de los reactivos para el compuesto con Cobre, pesadas en la báscula.

Figure 3.2: Báscula de la marca **ViBRA** con 4 dígitos de precisión así como cantidades de reactivo necesaria para Sr_2CuWO_6 .

Una vez que se tienen los reactivos pesados estos se disuelven en la cantidad de agua destilada propuesta en las tablas anteriores, cabe mencionar que en el penúltimo lugar se vertió el $(NH_4)_2W_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ es decir el metatungstato (el cual se observó

que es muy soluble en agua), y finalmente el $C_2H_6O_2$ etilenglicol, esto en todas las muestras realizadas, finalmente obtenemos la llamada “solución maestra” .

Posteriormente una vez obtenida la “solución maestra” se monta el set el cual es utilizado en todos los experimentos que se realizaron, es decir para muestras con cambio y sin cambio de pH, notemos que este set es simple consta de una parrilla de agitación magnética, soporte universal, el vaso de precipitado con la “solución maestra” , un termómetro y finalmente del potenciómetro el cual nos ayudará con las mediciones del pH.



Figure 3.3: Set montado con potenciómetro para medir el pH de la muestra de acuerdo al NH_4OH agregado.

Una vez dada la “solución maestra” se procede a medir su pH, para después modificarlo y subirlo a los pH deseados los cuales son pH= 4, 6, 8, y 10 lo cual se explicará a mayor detalle más adelante. Se requirió montar el set dado en la fig. ?? para poder ir midiendo el pH cuando vamos agregando hidróxido de amonio (NH_4OH), esto usando un potenciómetro de la marca **HANNA** con 3 dígitos de precisión, cabe mencionar que este nos indica el cambio de pH por lo cual esperamos la indicación del potenciómetro para ir vertiendo más del NH_4OH , se utilizaron diferentes molaridades de este entre ellas 1 y 2M esta última para convertir la “solución maestra” en una solución muy básica la cual es de nuestro interés.

Una vez llegado el pH deseado se coloca el termómetro y en constante agitación magnética se llega a una temperatura de 70° a 80° esto para que se realice la hidrólisis y condensación, y se mantiene así por lo cual se esta en todo momento revisando para que esto se cumpla hasta que reduzca lo suficiente que parezca un gel, sin que me

queme o llegue a no reducirse.

A continuación se presentan los geles dados por Sr_2XWO_6 con $X = Co, Ni, Cu$ en la fig.3.4, notemos que cada uno posee el color característico del metal $X = Co, Ni, Cu$, siendo el gel de Co de un color rojizo el cual comparado con el reactivo $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es más intenso, Cu de un color azul claro que comparado con el color azul de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ es más tenue, y finalmente Ni de un color verdoso que comparado con el reactivo $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ es más intenso.



Figure 3.4: Se muestra los diferentes geles para sintetizar el material Sr_2XWO_6 con $X = Co, Cu, Ni$ respectivamente (a estos no se les modifico su pH inicial).

Posteriormente de haberse obtenido el gel, este se lleva a un primer tratamiento térmico por 2h a una temperatura de 250° con una rampa de temperatura de $(1^\circ C/m)$, esto se realizó en el horno de secado marca **Prendo Modelo HS-60**, al gel ya secado se le conoce como xerogel, en la fig. 3.5 se muestran los xerogeles obtenidos para los 3 distintos compuestos esto es para los geles sin cambio de pH.

Se puede observar que los xerogeles presentan un tipo de formación de cúpula, esto es debido a los gases que se desprendieron de la mezcla, al momento de salir empezó a inflarse, es más evidente para el xerogel del cobre esto podría ser debido a que sufrió una evaporación más rápida, este también presentó un color más brillante a diferencia de los otros.

Una vez obtenidos los xerogeles pasamos a darles una molienda mecánica en un mortero de ágata, esto para garantizar la homogeneidad de los polvos. Después a estos polvos obtenidos se colocaron en crisoles para realizarles un segundo tratamiento



Figure 3.5: Los gel seco o xerogels correspondientes para Co, Cu, Ni respectivamente, después del tratamiento de secado.

térmico de 700° por 5h, esto es para que los precursores empiecen a descomponerse, el proceso se realizó con una rampa de temperatura de $(1^{\circ}\text{C}/\text{m})$, estos polvos se dejaban enfriar para posteriormente sacarlos y nuevamente realizar una molienda mecánica con el fin de ayudar a los puntos de nucleación.

Finalmente se lleva a cabo un último tratamiento térmico de 1100° por 24 h, con una rampa de $(1^{\circ}\text{C}/\text{m})$.

Una vez terminado este proceso pasamos finalmente nuevamente a una molienda mecánica en el mortero (50 m) para de esta forma obtener polvos homogéneos e uniformes, que posteriormente fueron tamizados para poder ser analizados con las técnicas de caracterización propuestas.

3.2.1 Sr_2CoWO_6

Como ya se mencionó anteriormente se modificó el pH inicial de los diferentes compuestos, esto para poder observar las propiedades que presenta de acuerdo al cambio, por ello se modificó el pH inicial agregando una base que en este caso fue el hidróxido de amonio con una pureza de 99%, ya que el hidróxido de amonio posee un $\text{pH} = 13.0$ con una molaridad $M=1$, dado esto se pudo subir el pH de nuestra “solución maestra”.

Se empezó con preparar la “solución maestra”, para posteriormente hacer las mediciones del pH, como se menciona se agregó NH_4OH hidróxido de amonio, fue agregado ml a ml hasta llegar al pH deseado. En la fig.3.6 se muestra el arreglo que se utilizó para medir el pH (el potenciómetro nos daba la medición de pH al instante).



Figure 3.6: Arreglo implementado con potenciómetro para medir el pH de acuerdo a cantidad de hidróxido de amonio (NH_4OH) agregado a la “solución maestra”.

En la siguiente tabla 3.5 se tiene los pH iniciales hasta llegar al deseado, aunque no se tuvo el pH deseado de manera exacta los valores obtenidos son muy buenos.

Sr_2CoWO_6	pH inicial	pH final	Volumen NH_4OH (ml)
1	2.180	2.180	0
2	2.180	4.100	9.0 (0.1M)
3	2.120	6.015	15.97 (1M)
4	2.115	8.002	25.805 (1M)
5	2.164	10.001	108 (2M)

Table 3.5: Valores de pH antes y después de agregar el volumen de hidróxido de amonio (NH_4OH) para obtener pH más básico, también se muestra la molaridad requerida.

Podemos apreciar como se va moviendo el pH de acuerdo a la cantidad en volumen de NH_4OH como se muestra en la fig. 3.7, cabe resaltar que cada vez que aumentábamos el vol de hidróxido de amonio (NH_4OH) la solución cambiaba de color, esto debido a la liberación de grupos hidroxilo.

De acuerdo a los cambios de pH se tuvo más dificultad para llegar al pH 10 ya que se observo que la solución de hidróxido de amonio a 1M no lo hacía más básico por lo cual se tuvo que utilizar una solución de hidróxido con mayor molaridad la cual fue efectiva pues se logró llegar al pH deseado. El cambio de colores presenta diferentes tonalidades de entre rojo y morado, nos damos cuentas que para el pH original se muestra un gel muy brillante y transparente, mientras que para los pH posteriores ese color rojizo del original se convierte en morado, y se tienen geles más opacos, observando podemos apreciar que el gel con pH= 2.180 es muy similar al pH= 4.100 y pH= 6.015 esto si comparamos densidad y color, mientras que para los pH más básicos estos se parecen entre sí teniendo un color morado intenso pero muy opacos.

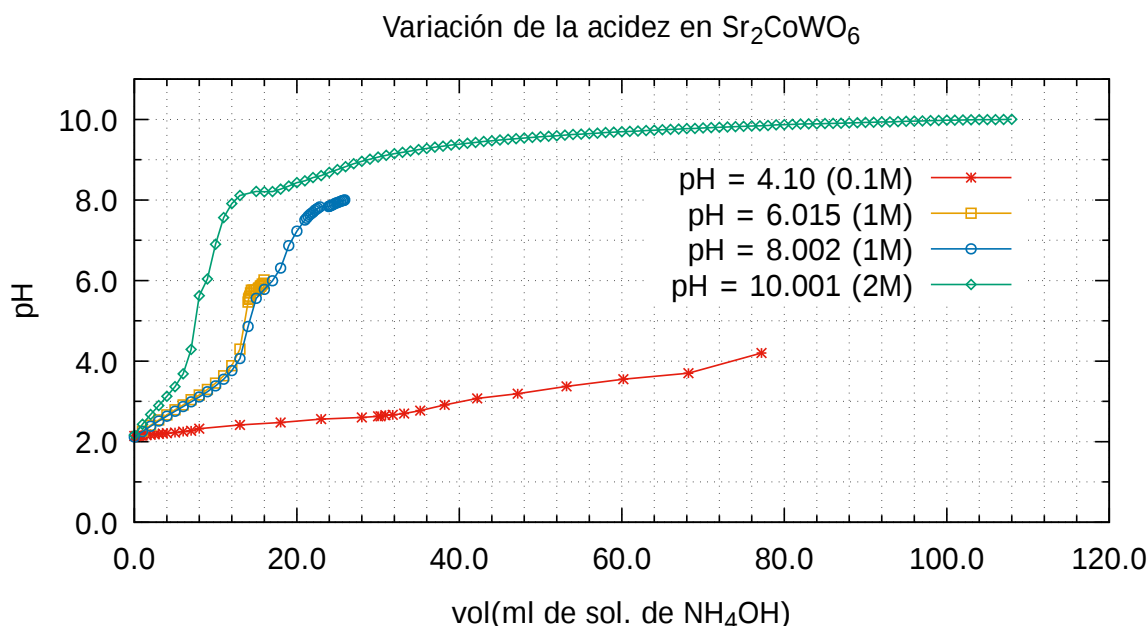


Figure 3.7: Curva de Titulación de Sr_2CoWO_6 (esta gráfica se realizó midiendo el pH de acuerdo al volumen de NH_4OH), fue de gran importancia utilizar el potenciómetro.

Se lleva a cabo el proceso realizado hasta ahora para poder obtener el gel deseado para cada uno de las soluciones con pH distinto, en la fig.3.8 se muestran los geles obtenidos por los distintos pH.

Una vez obtenido el gel húmedo lo metimos a la mufla para el tratamiento de secado por 2 h a 250° para obtener el xerogel, en la fig. 3.9 se puede observar los xerogel obtenidos para los distintos pH. Al observar los xerogel obtenidos nos damos



Muestra con el pH= 2.180



Muestra con el pH= 6.015



Muestra con el pH= 8.002



Muestra con el pH= 10.002

Figure 3.8: Geles obtenidos con diferentes valores de pH para la formación del compuesto Sr_2CoWO_6

cuenta que lucen de un café muy intenso que llega a parecer quemado esto se debe a que probablemente tenga residuos orgánicos.

Se le hicieron posteriormente otros 2 tratamientos térmicos para garantizar homogeneidad de los compuestos, cabe resaltar que después de cada proceso se llevó a cabo una molienda mecánica en el mortero de ágata, la formación de las perovskitas, y finalmente se obtuvieron los polvos.

Se tienen los diferentes pesajes que mostraron los compuestos en cada secado y calcinación aplicada, lo muestra en el cuadro 3.6.

Sr_2CoWO_6	pH	1er. pesaje (g)	2do. pesaje (g)	3er. pesaje (g)
1	2.180	7.774	5.1788	4.4631
2	4.100	7.3205	5.0028	4.4031
3	6.015	7.200	4.4756	4.2031
4	8.002	5.1810	4.7234	4.0711
5	10.001	5.1810	4.5911	3.9748

Table 3.6: Cantidades obtenidas de polvos Sr_2CoWO_6 en gramos.

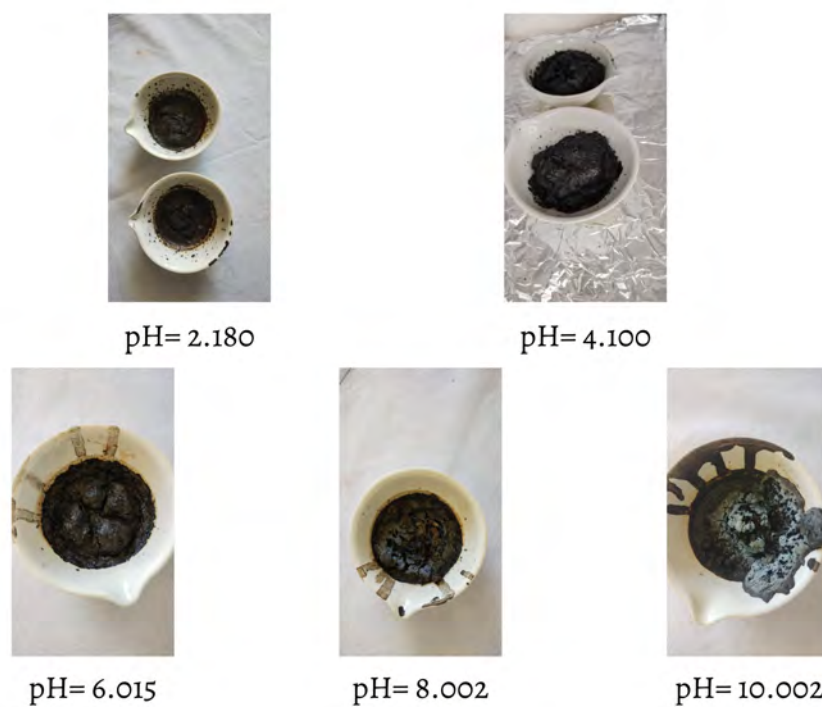


Figure 3.9: Geles obtenidos con diferentes valores de pH para la formación del compuesto Sr_2CoWO_6

Se tienen las muestras terminadas para Sr_2CoWO_6 para los diferentes pH en la fig. 3.10.

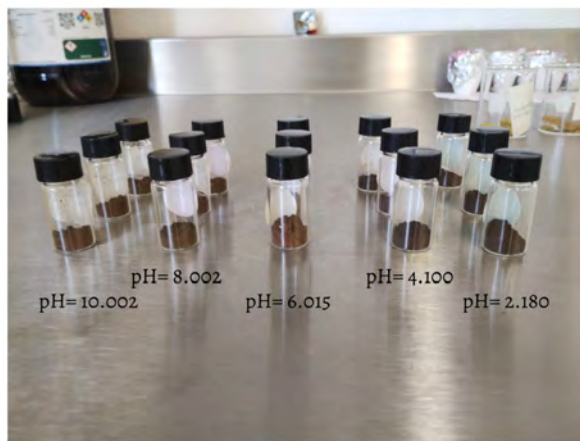


Figure 3.10: Muestras terminadas de Sr_2CoWO_6 con los pH distintos.

3.2.2 Sr_2NiWO_6

Para la síntesis de el compuesto Sr_2NiWO_6 es el procedimiento análogo a los otros dos compuestos sintetizados, se obtuvo el cuadro 3.7 donde se tienen las cantidades requeridas de hidróxido de amonio para llegar al pH deseado que en la tabla se muestra como pH final. Veamos que para obtener pH de la solución maestra muy básicos se necesitaron mayor cantidad de vol de NH_4OH pero comparado con la cantidad de hidróxido de amonio (NH_4OH) fue menor.

Sr_2NiWO_6	pH inicial	pH final	Volumen NH_4OH (ml)
1	1.866	1.866	0
2	1.860	4.102	14.00 (1M)
3	1.917	6.275	15.00 (1M)
4	1.894	8.002	33.00 (1M)
5	1.760	10.002	42.3 (2M)

Table 3.7: Valores de pH antes y después de agregar el volumen de hidróxido de amonio (NH_4OH) para obtener pH más básico, también se muestra la molaridad requerida.

De manera gráfica podemos apreciar como varía el pH de acuerdo al volumen (ml) de NH_4OH en la fig. 3.11.

En la fig.3.12 se tiene los geles húmedos para los distintos pH deseados. Por lo que se

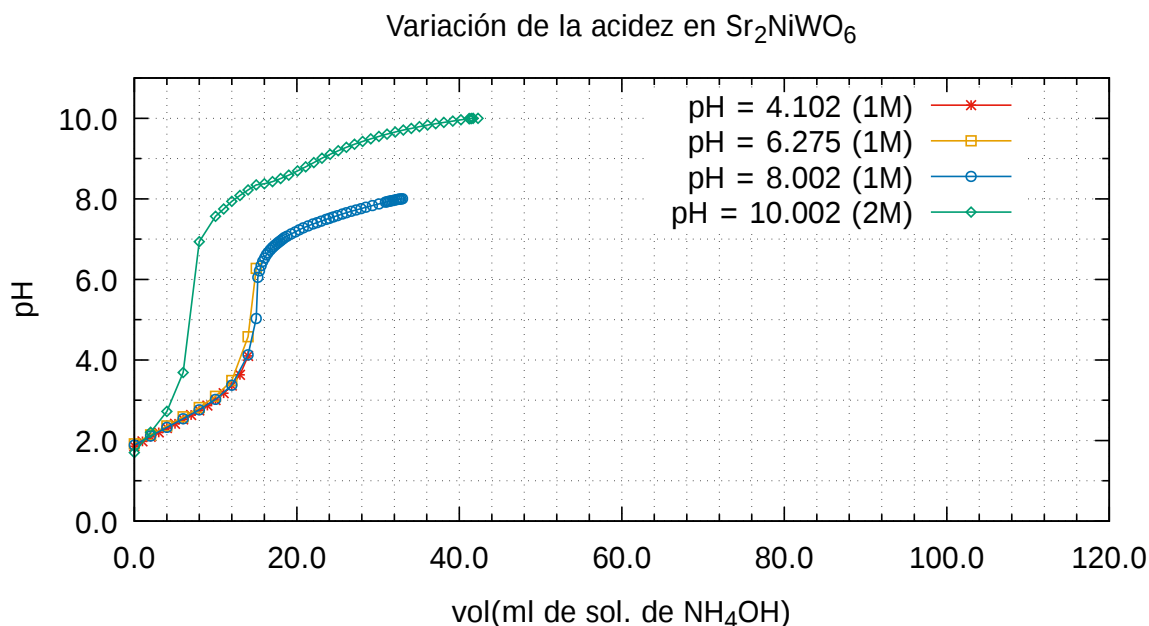


Figure 3.11: Gráfica para la preparación de Sr_2NiWO_6 de Vol vs pH (esta gráfica se realizó midiendo el pH de acuerdo al volumen de NH_4OH).

puede apreciar de acuerdo a las imágenes obtenidas es que que el gel húmedo obtenido para el gel original se muestra de un tono verde claro y transparente siguiéndole pH= 4.046 muy parecido y posteriormente el de pH= 6.005 este solo varía un poco pues el color verde es más intenso, los geles en pH= 8.010 y pH=10.010 son geles muy similares los cuales se ven de un color verde pastel, estos se presentaron un poco más densos que los anteriores.

Notemos que los xerogeles que tienen el reactivo con el níquel se formó un xerogel muchísimo más esponjoso que en los otro casos, probablemente se deba a que este compuesto tenga una reacción más rápida y violenta. Posteriormente se secaron los geles a una temperatura de 250° por 2 h los cuales se muestran en la fig. 3.13 o bien como sabemos el xerogel para los diferentes valores del pH, los cuales a simple vista son distintos.

Sr_2NiWO_6	pH	1er. pesaje (g)	2do. pesaje (g)	3er. pesaje (g)
1	1.866	7.6434	4.2972	4.0184
2	4.102	7.5947	4.9360	4.4810
3	6.275	7.5396	4.9684	4.4778
4	8.002	7.0354	4.7029	4.3545
5	10.002	6.968	4.600	4.4253

Table 3.8: Cantidades obtenidas de polvos Sr_2NiWO_6 en gramos

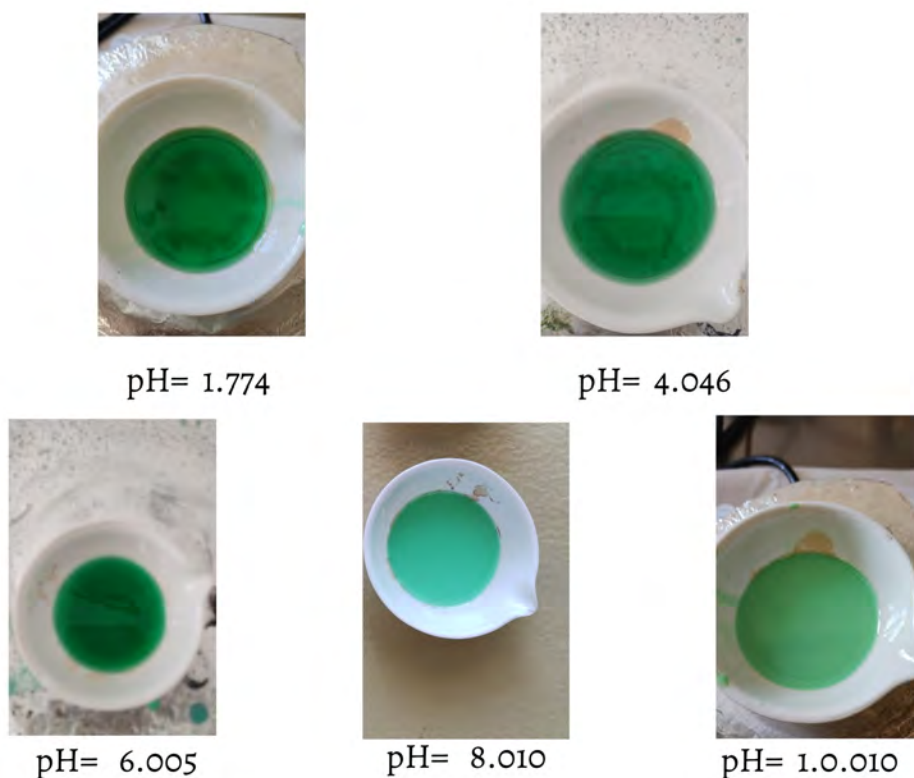


Figure 3.12: Proceso realizado para la obtención del gel para el compuesto Sr_2NiWO_6 .

Finalmente se muestran las imágenes de los polvos después de la calcinación final la cual fue de 1100° por 24 h, para Sr_2NiWO_6 de acuerdo a los distintos pH, esto en la fig. 3.14 , observamos polvos de un tono grisáceo donde el tono grisáceo se presentó de manera más intensa para pH menos básicos, y se tienen polvos de color más suave para los pH= 8.002 y pH =10.002, las pruebas de caracterización nos dirán posteriormente las propiedades de estos materiales.



pH= 1.774



pH= 4.102



pH= 6.275



pH= 8.002

Figure 3.13: Xerogels obtenidos para el compuesto Sr_2NiWO_6 con sus distintos pH.

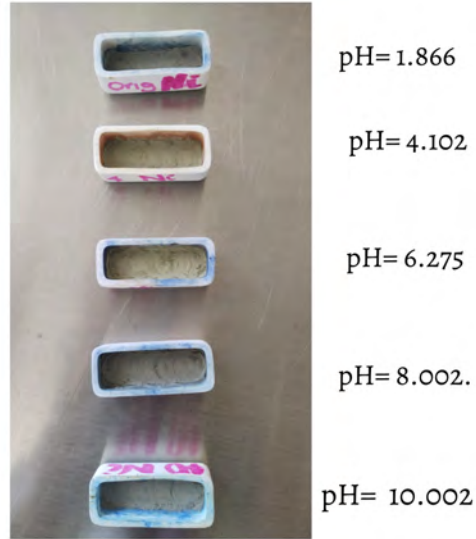


Figure 3.14: Muestra de Sr_2NiWO_6 para los distintos pH, después de calcinación final a $1100^\circ C$.

3.2.3 Sr_2CuWO_6

La metodología implementada para la síntesis del compuesto Sr_2CuWO_6 fue la misma usada anteriormente, por lo cual mostramos en el cuadro 3.9 la cantidad en volumen requerido de hidróxido de amonio (NH_4OH) para llegar a los pH deseados, los cuales son $pH = 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$, nuevamente no se tuvieron valores exactos pero si bastante cercanos.

Sr_2CuWO_6	pH inicial	pH final	Volumen NH_4OH (ml)
1	1.774	1.774	0
2	2.550	4.046	22 (1M)
3	2.505	6.005	40.6 (1M)
4	1.720	8.010	66.6 (1M)
5	1.758	10.000	112 (2M)

Table 3.9: Valores de pH antes y después de agregar el volumen de hidróxido de amonio (NH_4OH) para obtener pH más básico, también se muestra la molaridad requerida.

Gráficamente podemos ver la variación del pH de acuerdo al volumen de NH_4OH

como se observa en la fig.3.15, observamos que llega a tener una tendencia logarítmica. Posteriormente se tiene en la fig. 3.16 se muestran los geles húmedos para la obtención

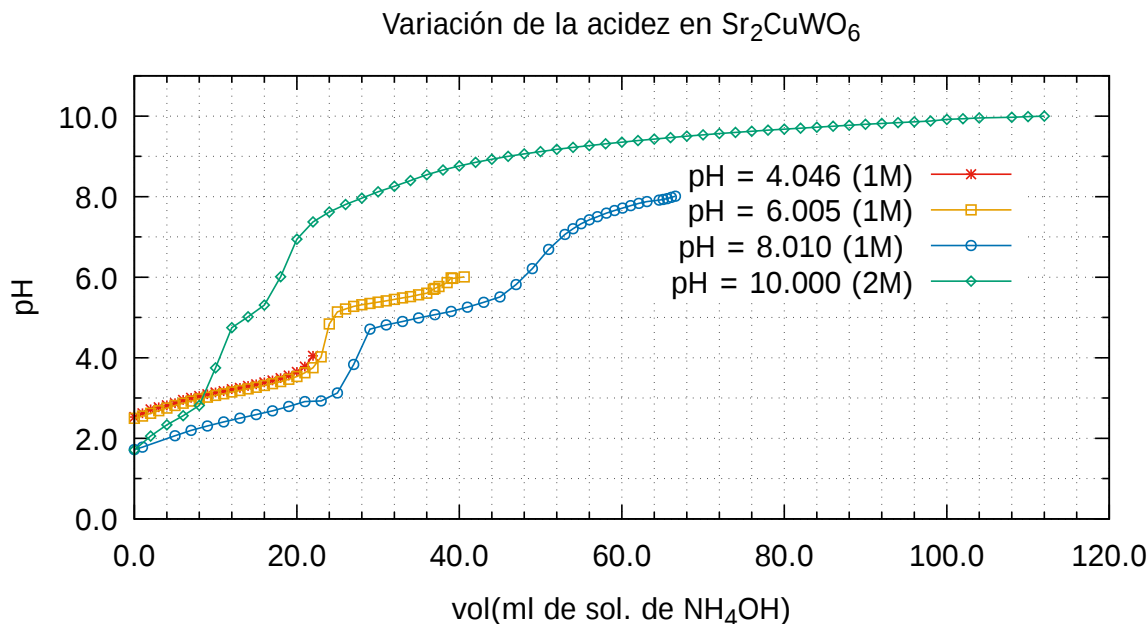


Figure 3.15: Gráfica para preparación de Sr_2CuWO_6 de Vol vs pH (esta gráfica se realizó midiendo el pH de acuerdo al volumen de NH_4OH).

del material Sr_2CuWO_6 , viendo estos geles vemos que para cada pH muestra colores distintos esto se debe al hidróxido de amonio agregado, notamos que la mezcla se va haciendo más espesa, pues para el gel para el pH original muestra un gel transparente y brillante, pero vemos que de acuerdo aumenta el pH los otros geles se ven más espesos, esto podría explicarse por que al agregar más hidróxido de amonio hay más iones hidroxilo, los colores que se muestran para el pH= 4.046 es de un azul más intenso que el original y para el pH= 6.005 y pH=8.010 el color parece azul chicle, finalmente para el pH= 10.010 rescatamos un poco el color del gel original, pero el gel es denso como los demás. Por otro lado después de la obtención de los geles húmedos los metemos al secado a 250° con rampa de temperatura de $\frac{1^\circ C}{m}$, y en la fig. 3.17 observamos los xerogel obtenidos para cada pH diferente.

La tabla 3.10 muestra los distintos pesajes dados después del secado y las respectivas calcinaciones, esto es importante conocerlo por que nos damos cuenta de cuanto material se va yendo de acuerdo a las calcinaciones y poder obtener el material deseado. En la fig. 3.18 se presentan las muestras de Sr_2CuWO_6 para los distintos pH están ya listas para ser molidas y tamizadas, notemos que estás presentan un color un tanto

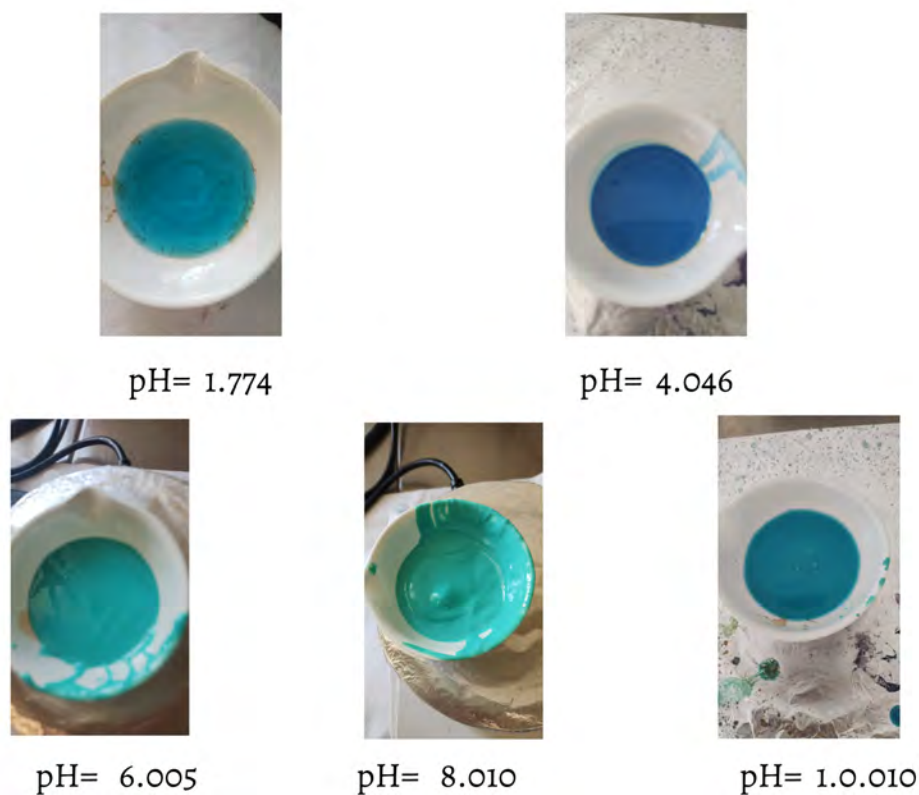


Figure 3.16: Proceso realizado para la obtención del gel para el compuesto Sr_2CuWO_6 .

Sr_2CuWO_6	pH	1er. pesaje (gr)	2do. pesaje (gr)	3er. pesaje (gr)
1	1.774	7.269	4.7775	4.5097
2	4.046	7.999	5.1245	4.8987
3	6.005	5.5295	4.2695	4.0957
4	8.010	4.3938	4.0871	3.8170
5	10.010	5.2355	4.0309	4.9500

Table 3.10: Cantidades obtenidas de polvos Sr_2CoWO_6 en gramos.

verde, notemos que el color de verde más intenso se da para los pH ácidos mientras que a partir de pH= 8.010 y pH= 10.010 se muestran más parecidas con un tono más suave o tenue.



pH= 4.046



pH= 6.005



pH= 8.010



pH= 10.010

Figure 3.17: Xerogel obtenidos para los distintos pH para la obtención del compuesto Sr_2CuWO_6 .



Figure 3.18: Muestras de Sr_2CuWO_6 sacadas de la mufla después de su último tratamiento térmico a 1100°C .

Chapter 4

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización de materiales no destructiva la cual nos ayuda a determinar las estructuras y orientaciones cristalinas. La difracción de rayos X ocurre cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra en una posición angular θ , de tal manera que ocurra la ley de Bragg, una parte del haz incidente será difractado por los electrones de la muestra y los otros serán transmitidos, los electrones que nos interesa analizar son los difractados, por barrido angular para obtener las direcciones en cuales difracta, llegando a un patrón de difracción.

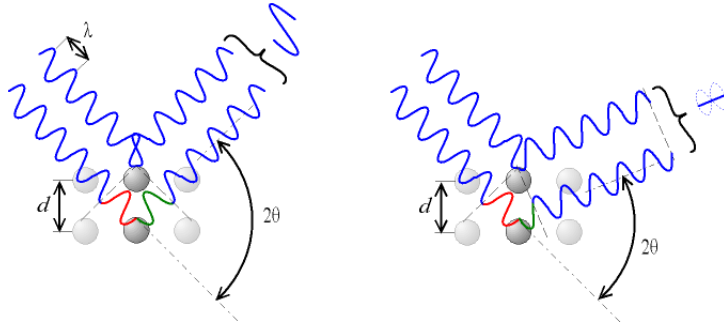


Figure 4.1: Ley de Bragg

La difracción se puede ver con la ecuación de Bragg que se da cuando existe una interferencia constructiva es decir el ángulo de incidencia es igual al ángulo de salida, la cual esta dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

donde d es la distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia, y λ la longitud de onda, $\lambda \leq 2d$. Los rayos X usados en la difracción de rayos X tienen una longitud de onda λ entre 0.5 y 2.5 Å, esta depende del voltaje del tubo. Esta ley habla solo de la distancia entre planos y no de especies atómicas, para ciertos ángulos θ se da la interferencia

constructiva es decir se formaran picos en el difratograma, entre más alto es el pico con mayor intensidad se da el efecto.

4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Para obtener la en polvo se utiliza un difractómetro con una configuración Bragg-Brentano, se utiliza una longitud de onda λ aproximadamente del orden de $1 \text{ \AA}$, ya que esta longitud podrá interactuar con los electrones de valencia del compuesto. La DRX nos ayudará a encontrar estructuras, fases, orientaciones cristalinas preferidas (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la tensión y los defectos del cristal [63]. El difratograma de rayos X usa un detector de Centello, en el caso de la configuración Bragg-Brentano la fuente y el detector se colocan a una misma distancia y ángulo de superficie de la muestra, y el ángulo varía como 2θ , como se observa en la fig. 4.2.

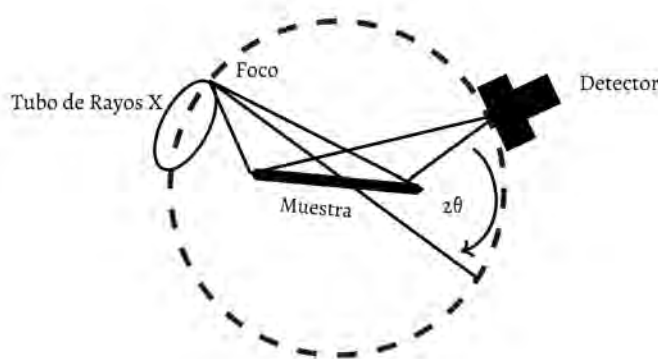


Figure 4.2: Geometría de Bragg-Brentano.

La DRX se compone de diferentes partes las cuales ayudan a crear la lectura o difratograma del material, primero tiene un tubo de rayos X el cual se encarga de liberar los e^- los cuales salen de un filamento de tungsteno (W) los cuales se aceleran en un vacío con un alto voltaje (aprox. 30 kV), este haz de e^- inciden en un blanco metálico que suele ser de Mo, Cu para posteriormente crear el difratograma. Se tiene los detectores de los cuales se tiene alrededor de 4 tipos distintos entre ellos el Geiger, semiconductores, entre otros, estos ayudan a ionizar átomos de un gas o sólido respectivamente.

El haz de e^- ioniza a los átomos metálicos de la capa K (1s), posteriormente mediante el llenado de los orbitales más energéticos L (2p) M 3p se emiten los rayos X. Debido a lo anterior se forman líneas de emisión características, donde la más común es la que genera una emisión con más intensidad. Las muestras y portamuestras es la

parte donde se coloca un poco de la muestra alrededor de 5mG, esta se mantiene de manera horizontal y va rotando para minimizar efectos de orientación preferente.

4.1.2 PROCEDIMIENTO DRX

Se empieza trabajando con las muestras es decir se colocan en el porta muestras de vidrio de tal forma que queden posicionadas de una manera lisa y uniforme en especial al medio ya que es ahí de donde se toma la lectura, después se coloca el porta muestras dentro y se seleccionan los ángulos los cuales se quieren tomar las mediciones, en nuestro caso fueron para $2\theta = 10^\circ$ a 160° , esto para tener una medición completa. Se utilizó un voltaje de $30kV$ con una corriente de $25mA$.

4.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (MBE)

La microscopía de barrido electrónico (SEM) será un complemento a nuestro otro método de caracterización que implementaremos. La microscopía de barrido electrónico ayuda a identificar la composición química.

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que utiliza un haz de electrones los cuales tienen alta energía a diferencia de los microscopios ópticos convencionales, el haz de alta energía interactúa con la superficie de la muestra para obtener varias señales, las cuales definirán la superficie con una imagen. El microscopio de barrido electrónico obtiene medidas desde una escala de nanómetros (nm) hasta micrómetros (μm).

El microscopio electrónico de barrido nos ayuda a identificar morfología superficial, textura y composición química del material, el funcionamiento es de manera análoga de un microscopio óptico, la diferencia es que utiliza un haz de electrones, el cual se genera en la parte superior del microscopio el cual tiene un filamento de tungsteno generador de electrones, este es reflectado a través de lentes magnéticas hasta que llega a la muestra, esto se realiza mediante un alto vacío. Los electrones son dirigidos a unos lentes de condensador y concentrados en un punto focal esto para poder disminuir el tamaño del haz y controlar su intensidad, después llegará a una apertura la cual determinará el tamaño del haz que llegará a la muestra, cuando se disminuye el tamaño del haz se aumenta la resolución y la profundidad con la que los electrones entran en la muestra y se pierde brillo, mientras que lo contrario al aumentar el diámetro.

El microscopio está compuesto por 3 lentes, los cuales 2 son condensadores y el otro es un lente objetivo, estos son magnéticos, los cuales direccionan los electrones al eje axial [41].

Se forma un espectro de energía debido a las señales dadas por los e^- secundarios y electrodispersados, los e^- secundarios (SE) estos nos dan información sobre la morfología de la muestra ya que estos se dan debido a que los e^- del haz pasan muy cerca del núcleo de los átomos de la muestra, los cuales les dan energía (alrededor de 50 eV) para saltar a la superficie. Los e^- retrodispersados (BSE) se producen cuando el e^- del

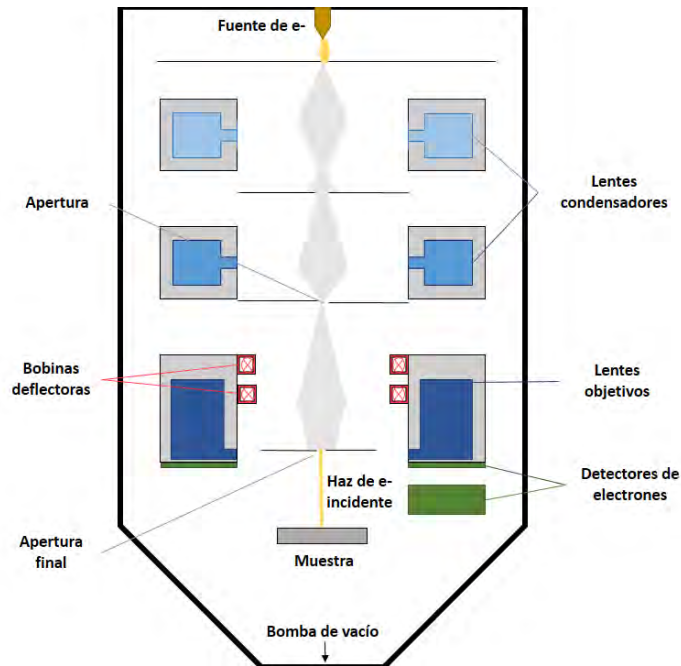


Figure 4.3: Componentes internos del microscopio electrónico de barrido SEM.

haz choca de manera directa con el núcleo de los átomos de la muestra, la intensidad depende directamente del número atómico o bien de la especie atómica de la muestra por ellos estos e^- retrodispersados nos dan información sobre la composición química, en la fig. 4.4 podemos observar las interacciones que surgen que se muestran como las clasificaciones de los e^- .

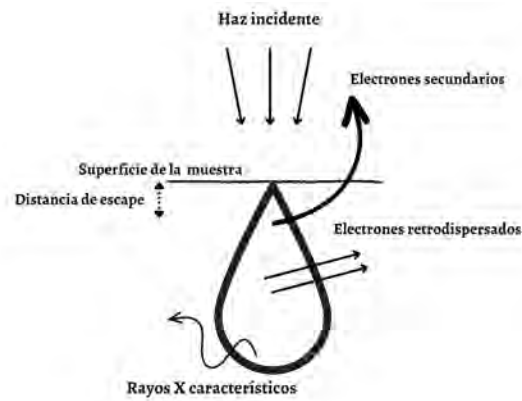


Figure 4.4: Esquema de interacción de los e^- con la muestra da resultado a los e^- secundarios, e^- retrodispersados, y rayos X característicos.

4.2.1 PROCEDIMIENTO DE SEM

Se empieza por colocar muy poca de la muestra de nuestro material en el portamuestras alrededor de 5mG, nuestros polvos se colocan sobre cintas de carbono para adherirse, el portamuestras el cual posee 7 cilindros para colocar distintas muestras como se observa en fig. 4.5, después de esto se le puede colocar una capa de nanopartículas oro (Au) con un equipo recubridor por pulverización catódica fig. 4.6, esto para las muestras que no son conductoras, para nuestro caso lo requerimos para los compuestos Sr_2XWO_6 con $X=Co, Cu, Ni$.



Figure 4.5: Portamuestras con el compuesto Sr_2CoWO_6 recubierto de oro.



Figure 4.6: Equipo de pulverización catódica del laboratorio de microscopía de la ENES UNAM Unidad Morelia.

El portamuestras se deposita dentro del equipo de pulverización, esto se hace para materiales semiconductores, los cuales al no conducir e^- pueden cargarse al recibir los e^- primarios(haz incidente) y provocar líneas que hacen que se pierda la calidad de la imagen.

Una vez obtenidas las muestras recubiertas por nanopartículas de oro (Au) pasamos al microscopio de barrido electrónico fig. 4.7, y la ponemos en el centro de cámara, se

hacen los debidos ajustes a los parámetros es decir voltaje de aceleración, el tamaño del área a analizar, enfoque, brillo, contraste y aumentos. Se tomaron micrografías de 3000, 5000, 10000, y 20000 aumentos, para tener imágenes claras se van modificando los parámetros de brillo y contraste.



Figure 4.7: Equipo de microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-IT300, actualmente se encuentra en el laboratorio de Microscopía de la ENES Campus Morelia.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es una técnica de analítica no destructiva de rayos X, la cual nos ayuda a obtener datos de tipos cualitativos y cuantitativos, nos permite identificar los elementos que conforman la muestra esto dado por la posición de los picos, por otra parte nos permite identificar las intensidades de los picos lo cual ayuda a cuantificar las concentraciones de los elementos que conforman a la muestra. Este técnica viene acoplada a los microscopios de barrido electrónico y transmisión. Un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos X, el e^- expulsado se convierte en un electrón secundario (SE).

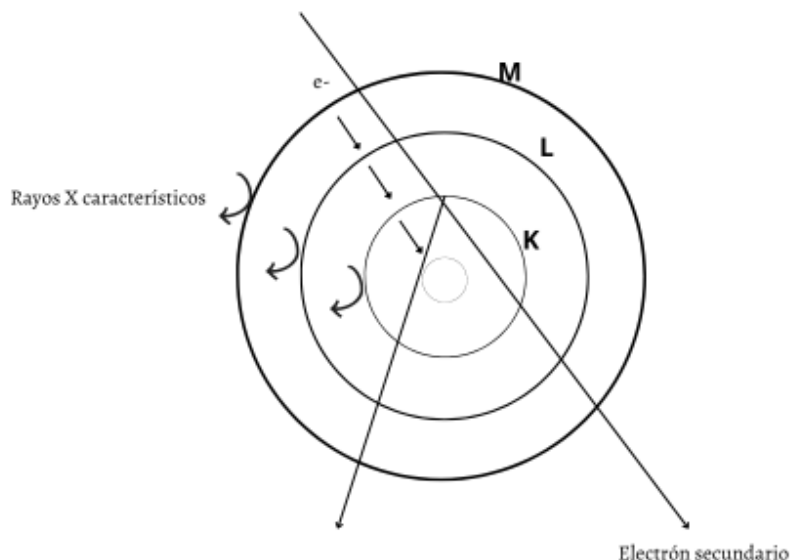


Figure 4.8: Átomo genera rayos X característicos cuando el incidente la partícula de alta energía se saca un e^- de la capa interna y por lo tanto un e^- de la capa externa se mueven hacia el órbita vacía, K, L, M son estados más internos de los e^- .

4.3 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE

El magnetómetro de muestra vibrante (MMV) es un instrumento de medición el cual nos ayuda a determinar las propiedades magnéticas de los materiales, ayudando así a su caracterización. Este instrumento nos ayuda a determinar las propiedades magnéticas de diferentes estructuras de materiales entre ellos: sólidos, polvos, cristales, películas delgadas, o bien líquidos. El funcionamiento de este aparato consiste en mandar vibraciones de alta frecuencia, esto produce un campo magnético secundario el cual induce una tensión en una bobina de detección cercana que es proporcional a la magnetización de la muestra, pueden usarse desde muy bajos campos magnéticos 10^{-8} emu hasta muy altos 10^3 emu, esta señal es la que será analizada para poder determinar las propiedades magnéticas (magnetización remanente, coercitividad, curva de histéresis) del material que esta siendo estudiado, algunos de sus componentes principales son: bobinas de campo magnético (encargadas de generar el campo magnético), sistema de vibración (genera vibraciones a la muestra en una frecuencia en específica), bobina de detección (detectora del campo magnético secundario generado por la muestra), sistema de análisis (procesa las señales y ayuda a determinar la naturaleza del material).

Una forma de caracterizar estos materiales magnéticos es através de su curva de histéresis la cual esta dada por la magnetización del material vs el campo magnético $\mathbf{H}$

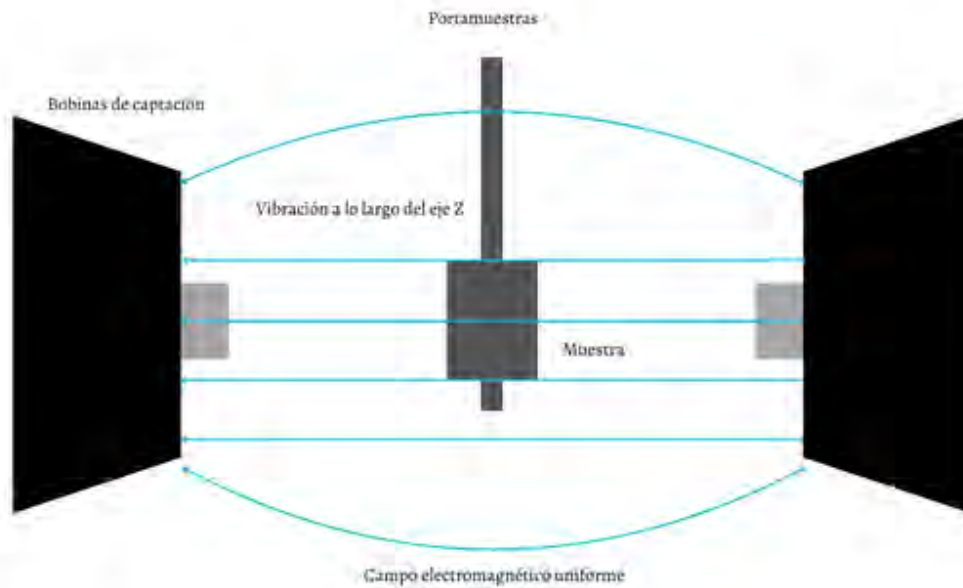


Figure 4.9: Se muestra la estructura funcional de un magnetómetro de muestra vibrante, se pueden observar las componentes internas para llevar a cabo la recolección de la información de la muestra.

aplicado. Una curva de histéresis para materiales ferromagnéticos se puede ver como en la fig. (4.9); Cuando se le aplica a un material ferromagnético un campo magnético externo $\mathbf{H}$ este se magnetiza, esta magnetización no vuelve a 0, si no que traza una curva llamada histéresis, donde el punto b acuerdo a la gráfica se conoce como punto de saturación, cuando se retira el campo magnético del material este se quedará con un valor de remanancia M_r . El área encerrada por el ciclo es la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso cíclico de imanación al que se le ha sometido. Entre los materiales ferromagnéticos más conocidos se encuentran el hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), tungsteno (W), en los cuales se presenta una imanación de saturación aproximadamente de 1T.

El comportamiento irreversible que se tiene le da el nombre de histéresis, este se debe a la interacción entre los momentos magnéticos, ya que al quitar el campo externo $\mathbf{H}$ es decir $\mathbf{H}=0$ la imanación disminuye pero no se vuelve cero. El valor del campo necesario para anular la imanación es el campo coercitivo intrínseco $\mathbf{H}_c$. Para obtener un estado de saturación en sentido contrario se debe aumentar el campo en sentido negativo.

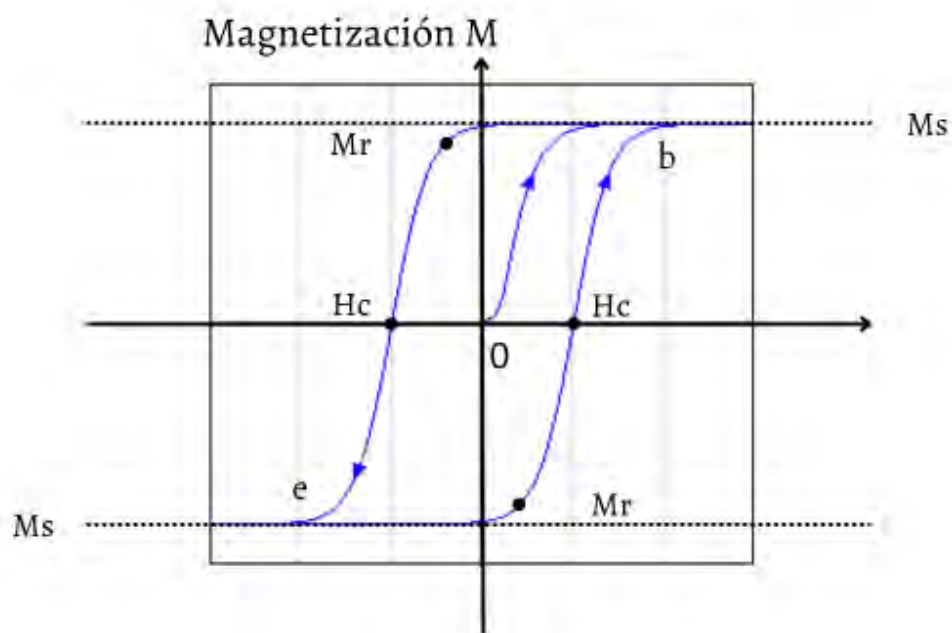


Figure 4.10: Curva de histéresis magnética de un material ferromagnético, en el punto b la curva llega a la saturación por primera vez. Cuando se retira el campo magnético externo $\mathbf{H}$, el material queda imanado con un valor de remanencia M_r .

Chapter 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para revisar algunas de las propiedades interesantes de los compuestos que se sintetizaron y, en especial, para identificar la influencia del valor inicial de pH sobre dichas propiedades se muestran en este capítulo los resultados obtenidos a partir de tres técnicas de investigación: difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), y magnetometría de muestra vibrante (MMV).

Primero discutiremos y analizaremos los resultados obtenidos empleando la técnica de DRX, con la cual se tuvo acceso a información sobre la estructura cristalina de las muestras a través del análisis de los difractogramas y la distribución de señales intensas. Con lo anterior, podremos identificar fases cristalinas presentes en los compuestos sintetizados y parámetros de las redes cristalinas. En segundo lugar mostraremos los resultados obtenidos con la técnica de MEB, la cual nos brindará información sobre la morfología, el tamaño de grano de cada una de las muestras, y la composición y distribución de elementos químicos presentes. Finalmente pasaremos a la revisión de los resultados de la prueba de magnetometría de muestra vibrante para identificar el tipo de magnetismo, a temperatura ambiente, de los compuestos de interés.

5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En esta sección se muestran los difractogramas obtenidos para los compuestos Sr_2XWO_6 con $X = Co, Ni, Cu$. En general, las condiciones fueron las mismas para el total de los experimentos. El intervalo de medición en 2θ se mantuvo entre 5 y 80 grados, bajo un barrido continuo del goniómetro, con un incremento en 2θ de 0.03 grados, con un tiempo de medición por punto de 56.7 segundos, un tiempo total de medición de 5 horas, con voltaje y corriente del tubo de 30 kV y 25 mA, respectivamente.

Los resultados se analizaron usando el software *Xpert Highscore 2.0*, para identificar la fase, o fases cristalinas presente, y en qué porcentaje se detectan. Este programa permite también realizar el refinamiento Rietveld de los datos e indicar la diferencia entre las intensidades de los picos (indicativos de planos de interés en los cristales) observado y calculado, $I_{obs} - I_{calc}$.

5.1.1 DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2CoWO_6

En la tabla (5.1) se muestra el porcentaje de la fase cristalina deseada, es decir, la fase tetragonal, para cada una de las muestras con diferentes valores de pH . Se observa que el aumento de pH , de un valor de 2 a un valor de 6, significa una mejora incremental en la obtención de la fase cristalina deseada. En los casos de las muestras *Co 1*, *Co 2* y *Co 4* se encontró una segunda fase del mismo compuesto, se trata de una fase cúbica de Sr_2CoWO_6 presente en un máximo de un 12% para el compuesto sintetizado sin modificación de su valor inicial de pH .

Sr_2CoWO_6	Fase	Porcentaje (%)	Fase	Porcentaje (%)
<i>Co 1</i>	tetragonal	88.0	cúbica	12.0
<i>Co 2</i>	tetragonal	94.0	cúbica	6.0
<i>Co 3</i>	tetragonal	100.0		
<i>Co 4</i>	tetragonal	94.6	cúbica	5.4
<i>Co 5</i>	tetragonal	100.0		

Table 5.1: Descripción de las fases halladas vía DRX para las cinco muestras del compuesto Sr_2CoWO_6 .

En las figuras 5.1 a 5.3 se muestran tanto los resultados experimentales como los resultados del refinamiento Rietveld para cada una de las muestras del compuesto Sr_2CoWO_6 .

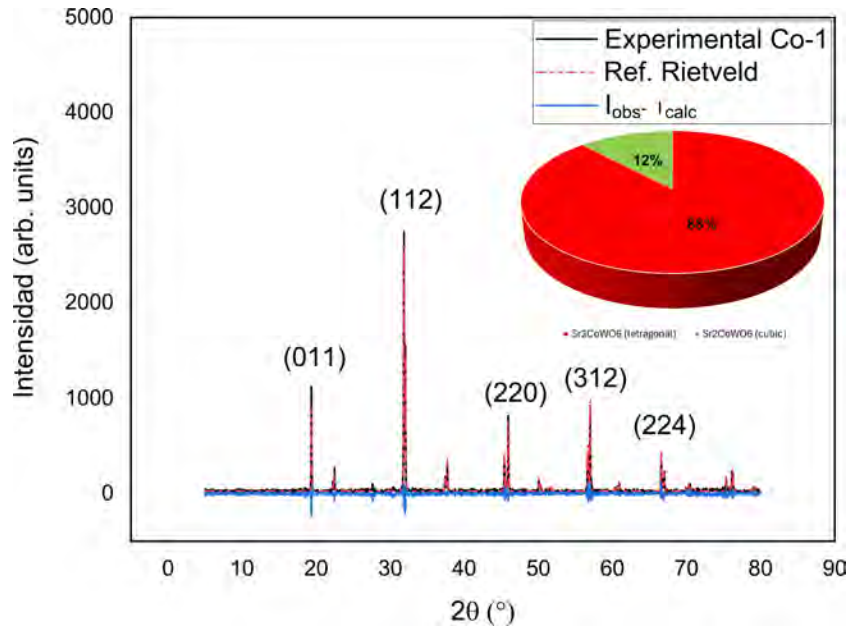


Figure 5.1: Patrón de difracción para la muestra *Co 1* sintetizado sin modificación del valor inicial de pH . Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 .

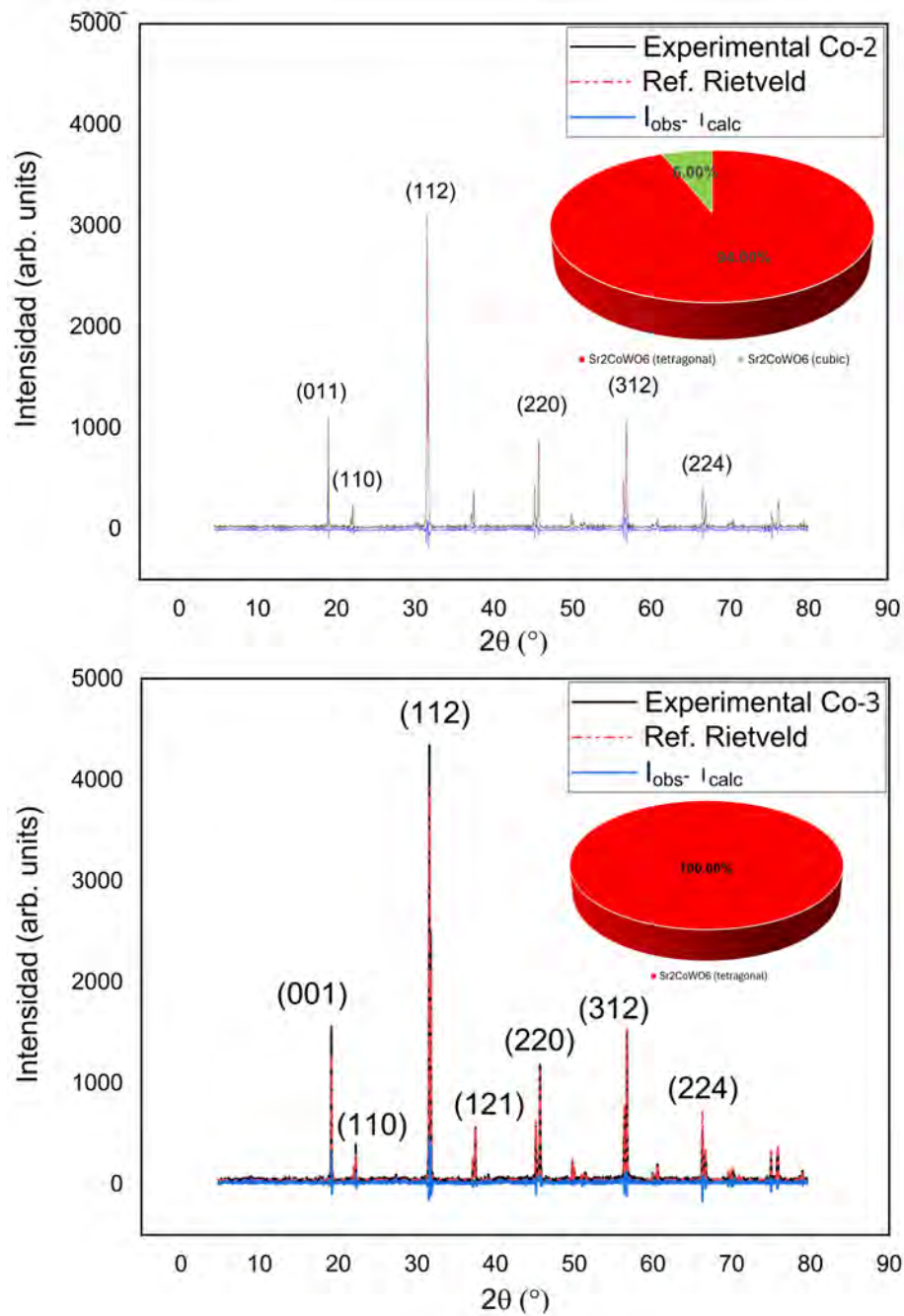


Figure 5.2: Imagen superior. Patrón de difracción de la muestra Co 2 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 4.1. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 94%. Se observó una segunda fase cristalina correspondiente al mismo compuesto con una red cúbica presente en un 6%. Imagen inferior. Patrón de difracción de la muestra Co 3 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 6.15. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 100%.

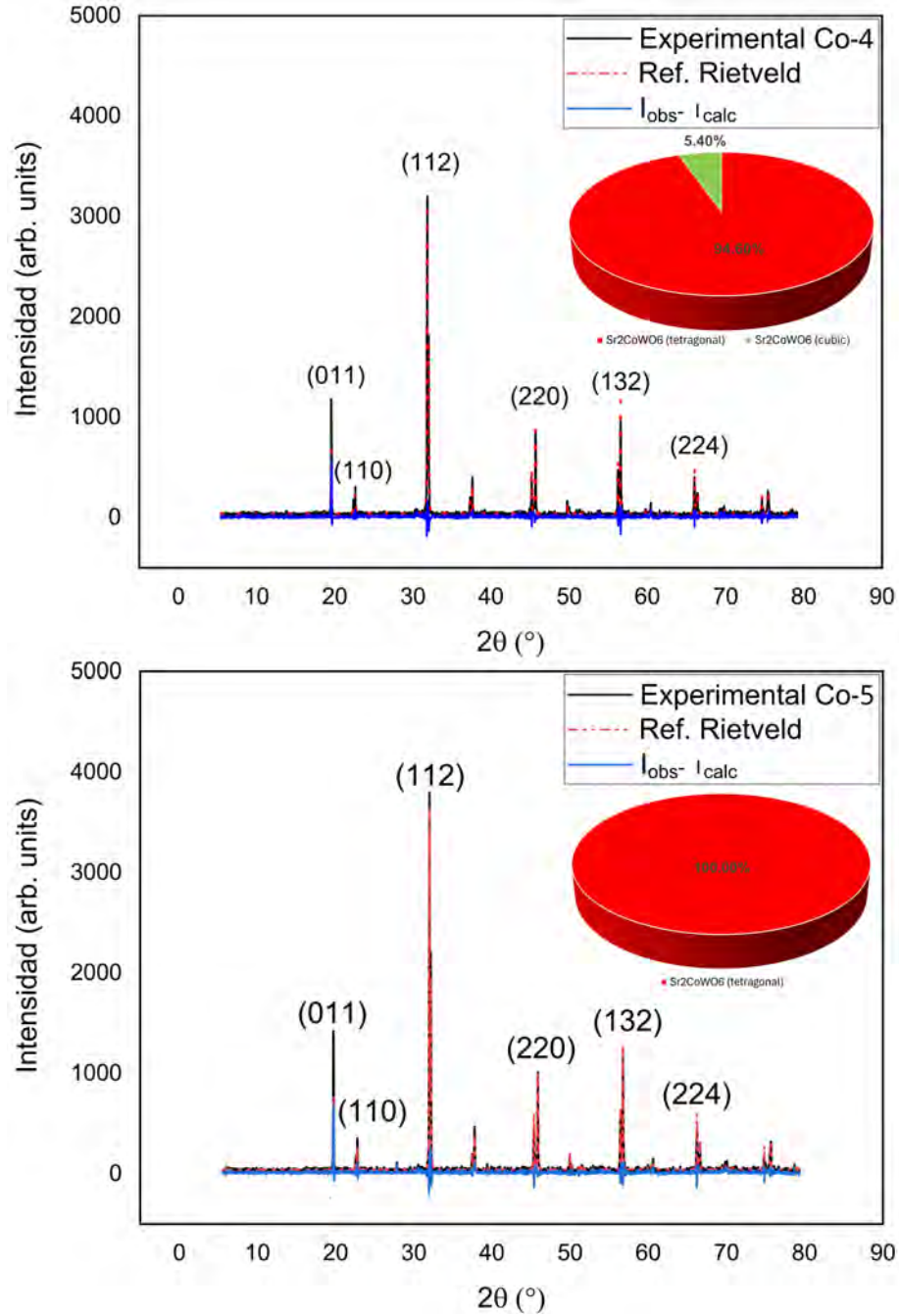


Figure 5.3: Imagen superior. Patrón de difracción de la muestra Co 4 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 8.002. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 94.6%. Se observó una segunda fase cristalina correspondiente al mismo compuesto con una red cúbica en un 5.4% de la muestra. Imagen inferior. Patrón de difracción de la muestra Co 5 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 10.001. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 100%.

En general, los difractogramas que contienen el cobalto muestran que, tanto los resultados experimentales, como los resultados del refinamiento Rietveld, se obtuvo en todos los casos el compuesto deseado junto con una segunda fase cristalina, cúbica, del mismo compuesto. En el caso del sistema tetragonal, que corresponde a grupo espacial I4/m (no. 87), tiene una densidad calculada de 6.87 g/cm^3 , con un volumen de celda de $248.38 \times 10^6 \text{ pm}^3$, y parámetros de red descritos en la tabla 5.2.

Sr_2CoWO_6			
	Este trabajo	Viola (2003) [78]	Tian (2006) [75]
a(Å)	5.5790	5.61267	5.5858
b(Å)	5.5790	5.58753	5.5858
c(Å)	7.9800	7.8994	7.9773
α	90.0		
β	90.0	90.041	
γ	90.0		

Table 5.2: Parámetros de red del compuesto Sr_2CoWO_6 . Resultados de este trabajo y reportados por otros autores.

Una de las primeras observaciones que se puede hacer dados los resultados en este grupo de resultados es que, en efecto, se puede identificar un valor ideal del pH de la solución en un proceso de síntesis via sol-gel de tal manera que las estructuras cristalinas obtenidas sean de mejor calidad.

5.1.2 DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2NiWO_6

En la tabla (5.3) se muestra el porcentaje de la fase cristalina deseada, es decir, la fase tetragonal, para cada una de las muestras con diferentes valores de pH . Se observa que el aumento de pH , a partir de un valor $pH=6.275$, significa una mejora incremental en la obtención de la fase cristalina deseada. Además, este resultado se mantiene estable para mayores valores del pH . En el caso de la muestra *Ni* 1 se encontró una segunda fase cúbica de la estructura $SrWO_4$ presente en un máximo de un 7% para el compuesto sintetizado sin modificación de su valor inicial de pH . En el caso de la muestra *Ni* 2 se encontró, en un 1.5%, una segunda fase cúbica de la estructura $Sr_2Rh_5O_{15}$. Este resultado se puede considerar como un error derivado de la interacción entre los iones de níquel y de tungsteno, especialmente porque no se empleó en esta investigación rodio, ni se encontró en los resultados de las otras 14 muestras.

Sr_2NiWO_6	Fase	Porcentaje (%)	Fase	Porcentaje (%)
<i>Ni</i> 1	tetragonal	93.0	$SrWO_4$ tetragonal	7.0
<i>Ni</i> 2	tetragonal	98.5	$Sr_6Rh_5O_{15}$ hexagonal	1.5
<i>Ni</i> 3	tetragonal	100.0		
<i>Ni</i> 4	tetragonal	100.0		
<i>Ni</i> 5	tetragonal	100.0		

Table 5.3: Descripción de las fases halladas vía DRX para las cinco muestras del compuesto Sr_2NiWO_6 .

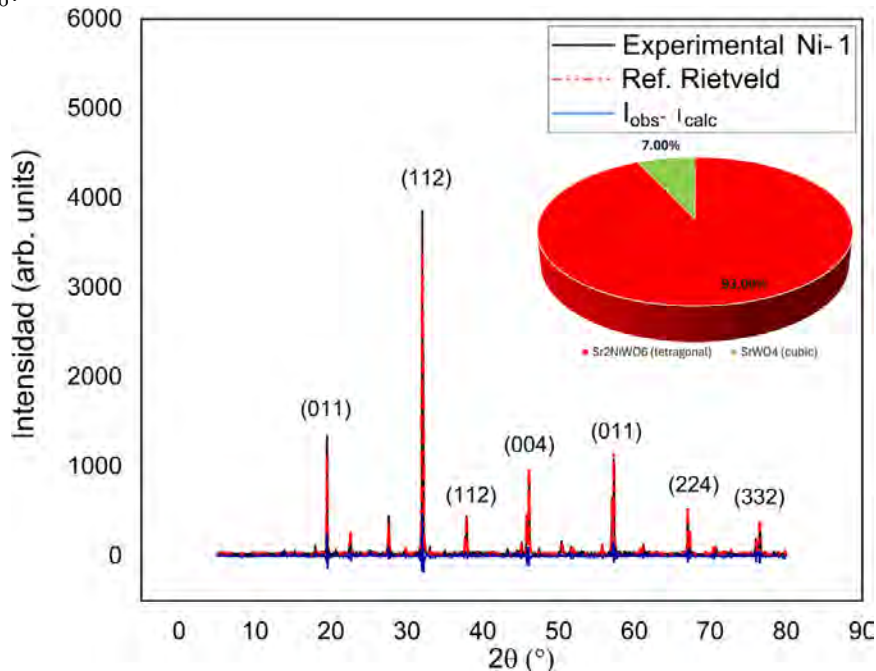


Figure 5.4: Patrón de difracción para la muestra *Ni* 1 sintetizado sin modificación del valor inicial de pH . Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 . un 7% de otro compuesto $SrWO_4$ tetragonal, lo cual indica que el níquel no se integró en la estructura.

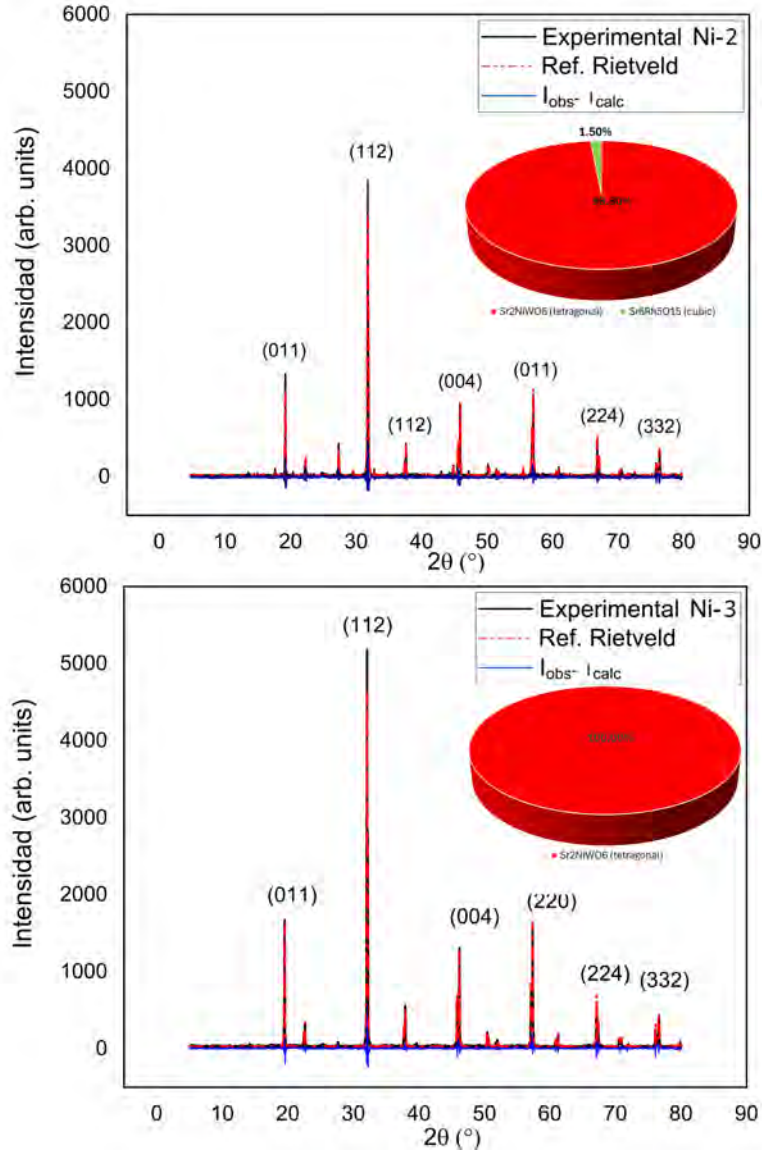


Figure 5.5: Imagen superior. Patrón de difracción para la muestra Ni 2 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 4.102. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 98.5 %. Además de la fase deseada, se encontró, en un 1.5%, una segunda fase cúbica de la estructura $Sr_2Rh_5O_{15}$. Este resultado se puede considerar como un error derivado de la interacción entre los iones de níquel y de tungsteno, especialmente porque no se empleó en esta investigación rodio, ni se halló en los resultados de las otras 14 muestras. Imagen inferior. Patrón de difracción para la muestra Ni 3 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 6.275. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 100%.

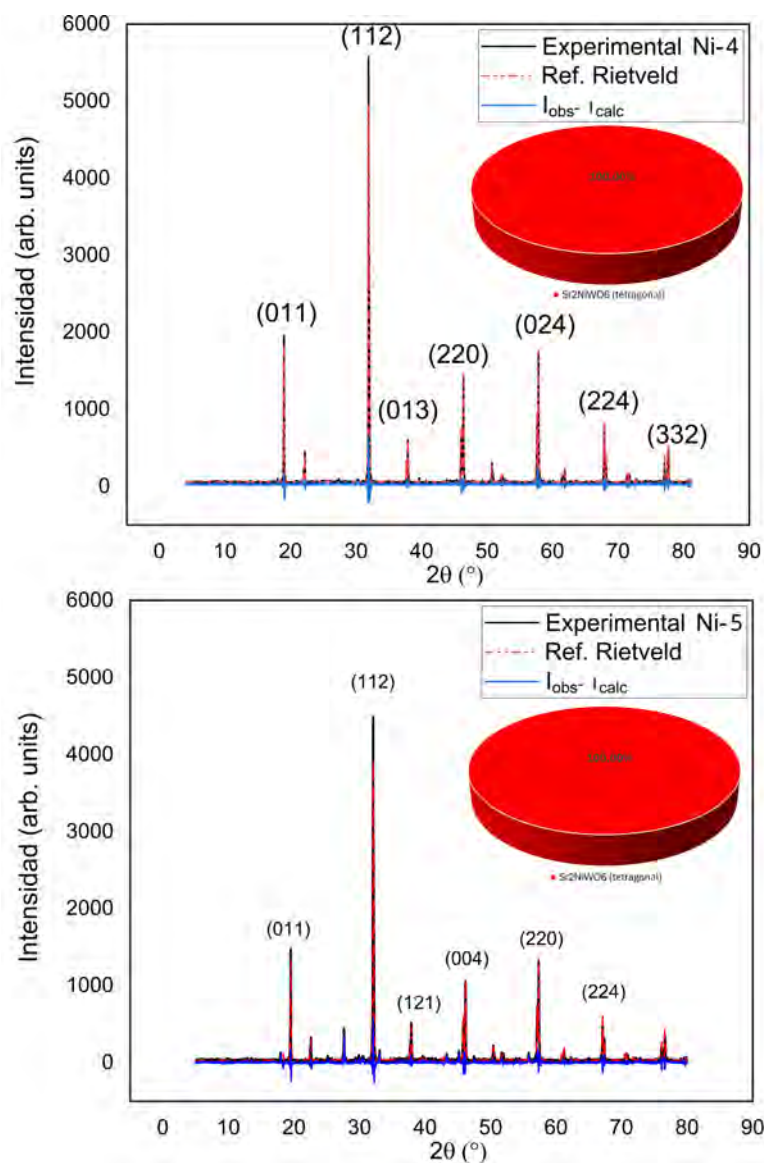


Figure 5.6: Imagen superior. Patrón de difracción de la muestra Ni 4 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 8.002. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en la totalidad de la muestra. Imagen inferior. Patrón de difracción de la muestra Ni 5 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 10.002. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 100%.

En general, los difractogramas de las muestras que contienen níquel arrojaron resultados estables a partir de un pH=6.275. De acuerdo a los refinamientos podemos terminar que obtuvimos un sistema tetragonal, con grupo espacial I4/m (no. 87), la densidad calculada de 6.97 g/cm^3 , volumen de celda $244.89 \times 10^6 \text{ pm}^3$, y parámetros de red reportados en la tabla 5.4.

Sr_2NiWO_6			
	Este trabajo	Tian (2006) [75]	Blum (2015) [8]
a(Å)	5.5610	5.5586	5.5590
b(Å)	5.5610	5.5586	
c(Å)	7.9190	7.8993	7.9167
α	90.0		91.28
β	90.0		91.10
γ	90.0		90.1

Table 5.4: Parámetros de red del compuesto Sr_2NiWO_6 . Resultados de este trabajo y reportados por otros autores.

Observamos que los porcentajes para obtener el compuesto Sr_2NiWO_6 son mayores a un 90%, con el porcentaje más bajo para la muestra de Ni 1, para la cual no se modificó su pH inicial. El porcentaje mínimo de obtención de la muestra con estructura cristalina deseada en este caso fue de 93.0% para el valor inicial de pH=1.886 de la solución sin modificar.

5.1.3 DIFRACTOGRAMAS DE Sr_2CuWO_6

En la tabla (5.5) se muestra el porcentaje de la fase cristalina deseada, es decir, la fase tetragonal, para cada una de las muestras con diferentes valores de pH . En el caso de estas muestras se observa una variación más amplia de presencia de otras fases cristalinas. En todos los casos se observa la presencia del compuesto $SrWO_4$ en fase tetragonal, además de fases incompletas del compuesto objetivo. En este caso, el aumento de pH no significó una mejora incremental y sistemática en la obtención de la fase cristalina deseada. Las muestras con mayor contenido de la fase objetivo fueron las muestras no. 3 y no. 4; sin embargo, al aumentar el valor del pH de la solución, el resultado no fue el esperado.

Sr_2CuWO_6	Fase	Porcentaje (%)	Fase	Porcentaje (%)
<i>Cu</i> 1	tetragonal	90.2	$SrWO_4$ tetragonal	5.09
<i>Cu</i> 2	tetragonal	77.4	$SrWO_4$ tetragonal	22.6
<i>Cu</i> 3	tetragonal	97.7	$SrWO_4$ tetragonal	6.8
<i>Cu</i> 4	tetragonal	98.0	$SrWO_4$ tetragonal	5.20
<i>Cu</i> 5	tetragonal	78.6	$SrWO_4$ tetragonal	21.4

Table 5.5: Se muestra la cantidad de porcentajes de nuestra estructura deseada Sr_2CuWO_6 y una segunda fase presente en todos los casos, la del compuesto $SrWO_4$.

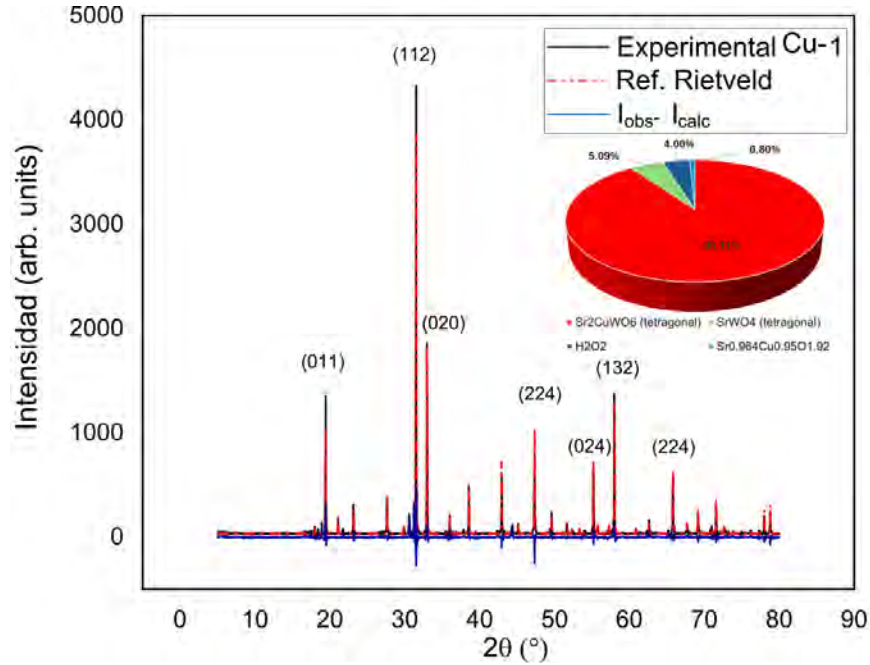


Figure 5.7: Patrón de difracción para la muestra *Cu* 1 sintetizado sin modificación del valor inicial de pH . Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CoWO_6 presente en un 90.2%. Esta muestra, aunque no fue la primera que se sintetizó, presenta tres fases cristalinas distintas a la fase objetivo. Además de las fases incompletas, $SrWO_4$ y $Sr_{0.964}Cu_{0.95}O_{1.92}$, ambas con estructura cristalina tetragonal. La presencia del compuesto orgánico H_2O_2 puede deberse a los solventes orgánicos correspondientes al método sol-gel.

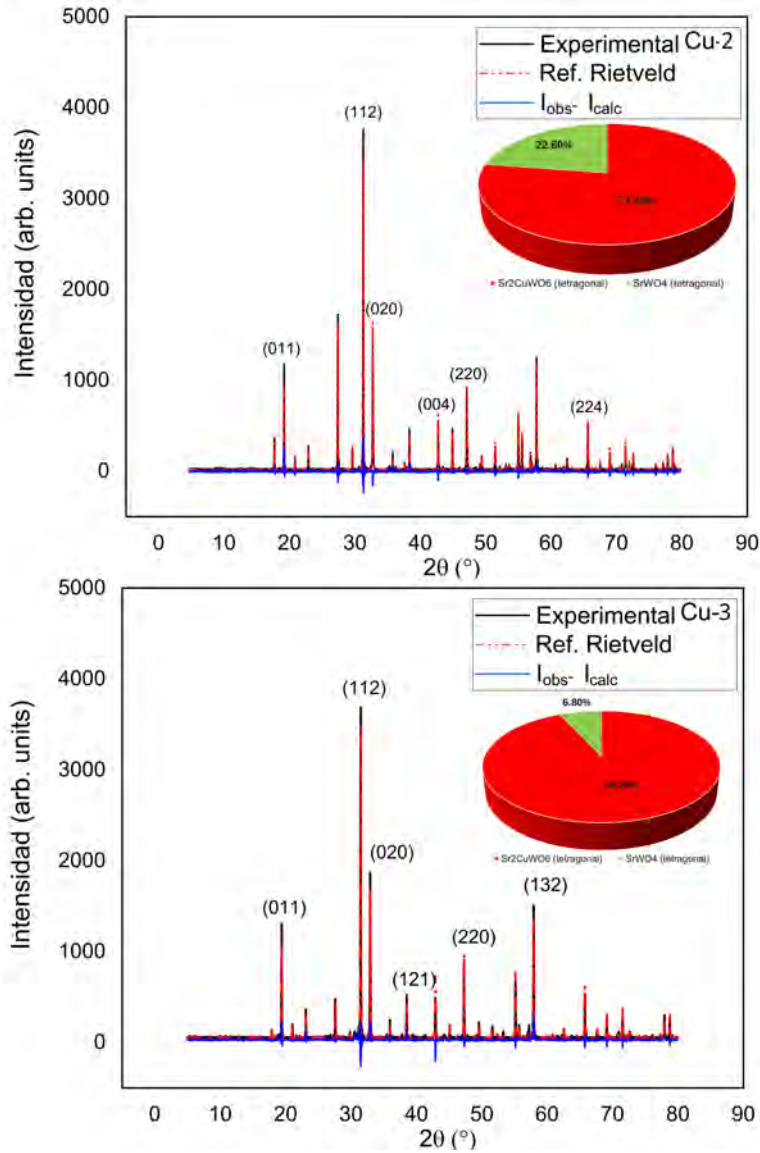


Figure 5.8: Imagen superior. Patrón de difracción de la muestra Cu 2 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 4.064. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CuWO_6 presente en un 77.40%. Se observó una segunda fase cristalina correspondiente al compuesto $SrWO_4$ presente en un 22.6%. Imagen inferior. Patrón de difracción de la muestra Cu 3 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 6.005. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CuWO_6 presente en un 93.2%. Se observó, de manera similar al caso anterior, una segunda fase cristalina correspondiente al compuesto $SrWO_4$ presente en un 6.8%.

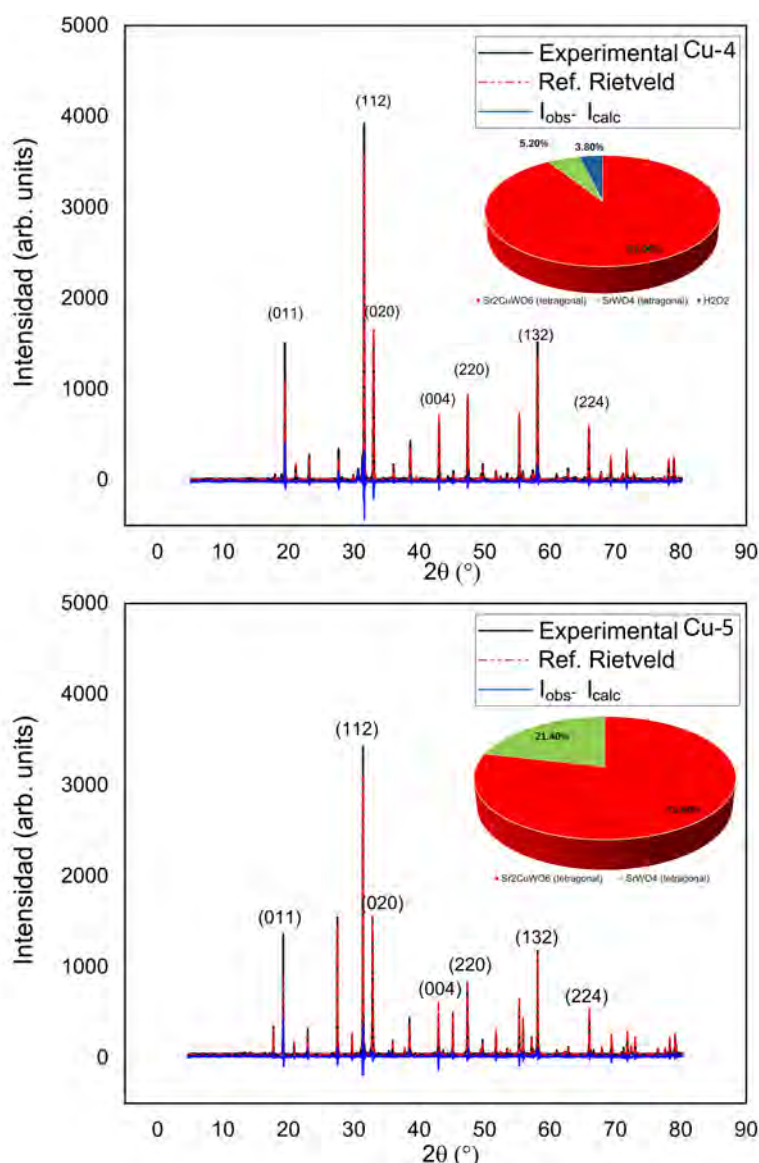


Figure 5.9: Imagen superior. Patrón de difracción de la muestra Cu 4 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 8.010. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CuWO_6 presente en un 91.0%. Se observó una segunda fase cristalina correspondiente al compuesto $SrWO_4$ presente en un 5.20%, y una tercera fase de H_2O_2 en un 3.8%. Imagen inferior. Patrón de difracción de la muestra Cu 5 sintetizada con un valor de pH inicial igual a 10.00. Los índices de Miller señalados corresponden a la fase tetragonal de Sr_2CuWO_6 presente en un 78.6%. Se observó, de manera similar al caso anterior, una segunda fase cristalina correspondiente al compuesto $SrWO_4$ presente en un 21.4%.

Se ha señalado en los resultados de difracción de rayos X de las muestras previas que una de las fases que surge en algunas de ellas, es decir, la del compuesto $SrWO_4$ con red cristalina tetragonal es resultado de que el catión B' , en este caso, los iones de cobre, no alcanzan a ocupar su lugar en la estructura de doble perovskita. Se considera que la fase del compuesto orgánico H_2O_2 posiblemente se debió al tiempo de calcinación. Finalmente, la fase $Sr_{0.95}Cu_{0.95}O_{1.92}$ presente en la muestra Cu 1 indica que la especie atómica del tungsteno fue la que no se logró colocar adecuadamente.

En el caso del sistema tetragonal, del compuesto objetivo, corresponde al grupo espacial I4/m (no. 87), tiene una densidad calculada de 6.94 g/cm^3 , con un volumen de celda de $248.05 \times 10^6 \text{ pm}^3$, y parámetros de red descritos en la tabla 5.6.

Sr_2CuWO_6			
	Este trabajo	Zhu (2024)	Iwanaga (1999)
a(Å)	5.4290	5.436	5.4290
b(Å)	5.4290		
c(Å)	8.4160	8.400	8.4155
α	90.0		
β	90.0		
γ	90.0		

Table 5.6: Parámetros de red del compuesto Sr_2CuWO_6 . Resultados de este trabajo y reportados por otros autores.

Se observa que para el compuesto Sr_2CuWO_6 se obtuvieron un porcentaje de 77.40% y 78% como el porcentaje más bajo de obtención de nuestro compuesto deseado esto para las muestras Cu 2 y Cu 5, respectivamente (dados anteriormente), por otro lado en las muestras restantes es decir Cu 1, Cu 3, Cu 4 se tienen porcentajes mayores a un 90%.

5.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (MBE)

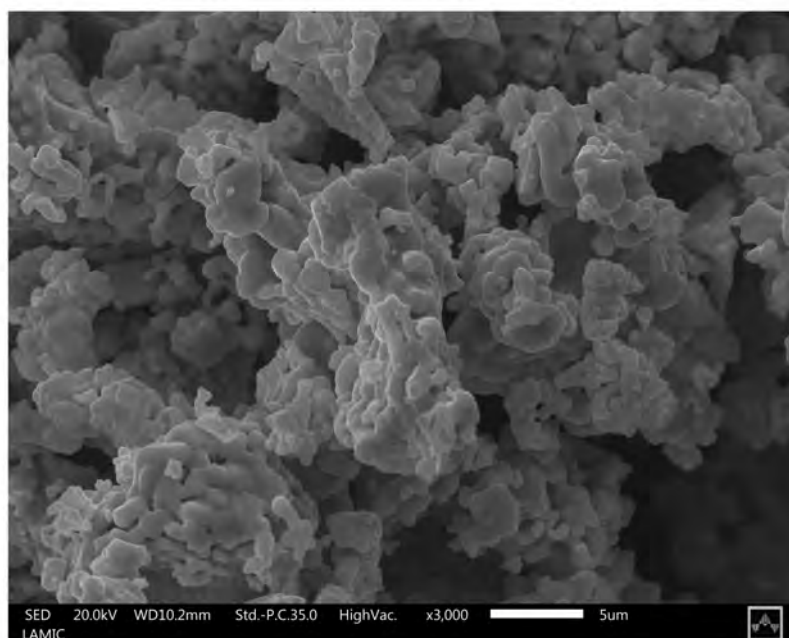
Se analizaron un total de 15 muestras sintetizadas por el método vía sol-gel en grupos de 5 muestras con diferentes valores iniciales del pH de la solución para cada compuesto de Sr_2XWO_6 con $X = Cu, Co, Ni$. En las siguientes subsecciones se muestran las imágenes y resultados obtenidos a partir del uso de la técnica MBE.

5.2.1 ESPECTROSCOPIA (EDS)

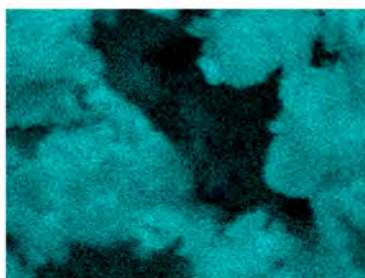
La espectroscopía de rayos X de energía de dispersión nos ayuda a saber la composición química de compuesto, para ellos se observa la imagen dada por los electrones retrodispersados (BSE) nos da una imagen nítida de las partículas o granos del compuesto, que nos ayudará a ver la homogeneidad de esta en los mapeos del espectro. A partir de la micrografía BSE se obtiene una gráfica de espectro EDS, que nos da la composición química del material, un porcentaje aproximado y el error estimado σ .

Notemos que para los elementos *Co*, *Cu*, *Ni* y *O* se tendrá menor porcentaje de composición debido a que estos elementos químicos tienen un número atómico pequeño y esto nos lleva a tener menor interacción con el núcleo, esto genera menos cuentas por lo cual se registrará un menor porcentaje de las cuentas para sus picos.

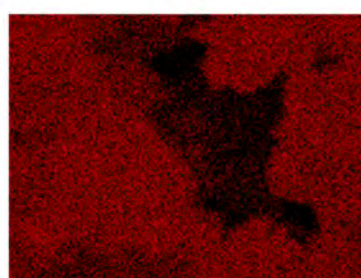
Sr_2CoWO_6 Muestra 1 (Co 1) pH= 2.180



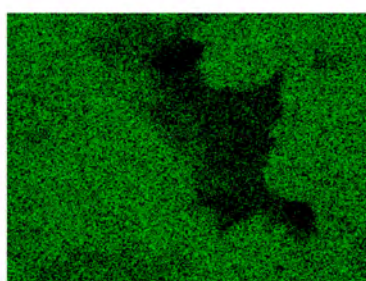
Sr



Co



W



O

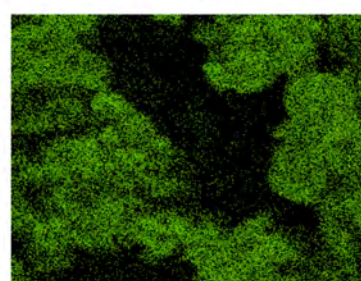
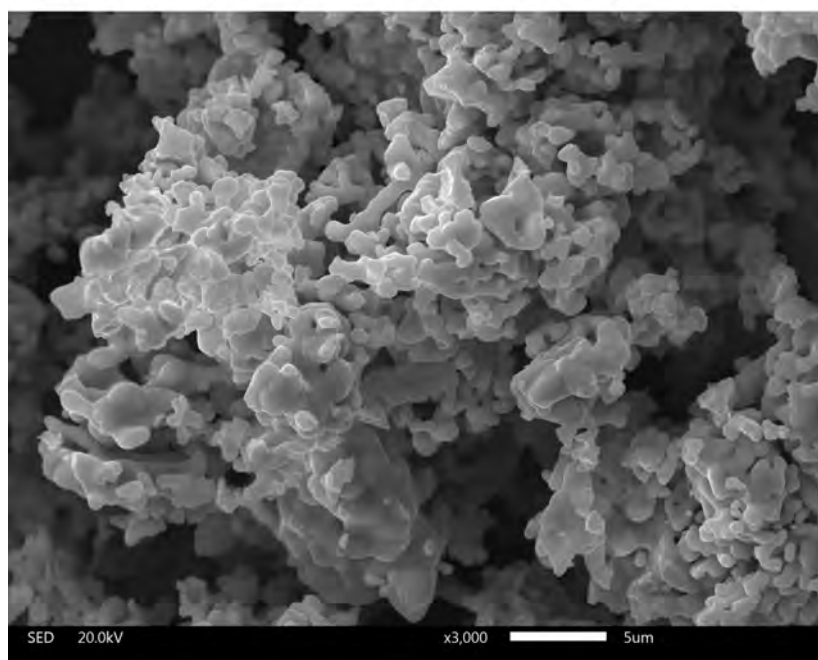
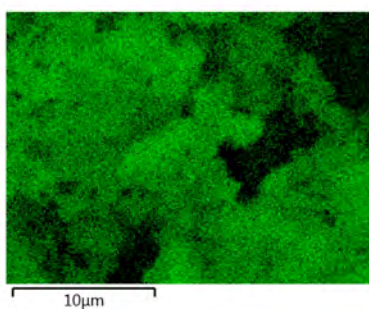


Figure 5.10: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 la muestra 1-Co.

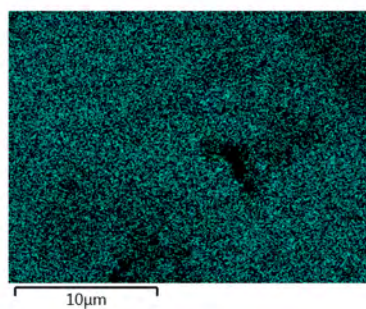
Sr_2CoWO_6 Muestra 2 (Co 2) pH= 4.100



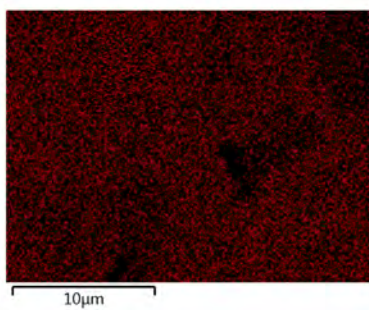
Sr



Co



W



O

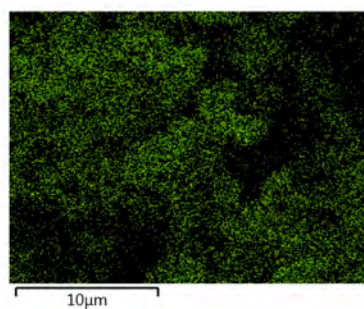
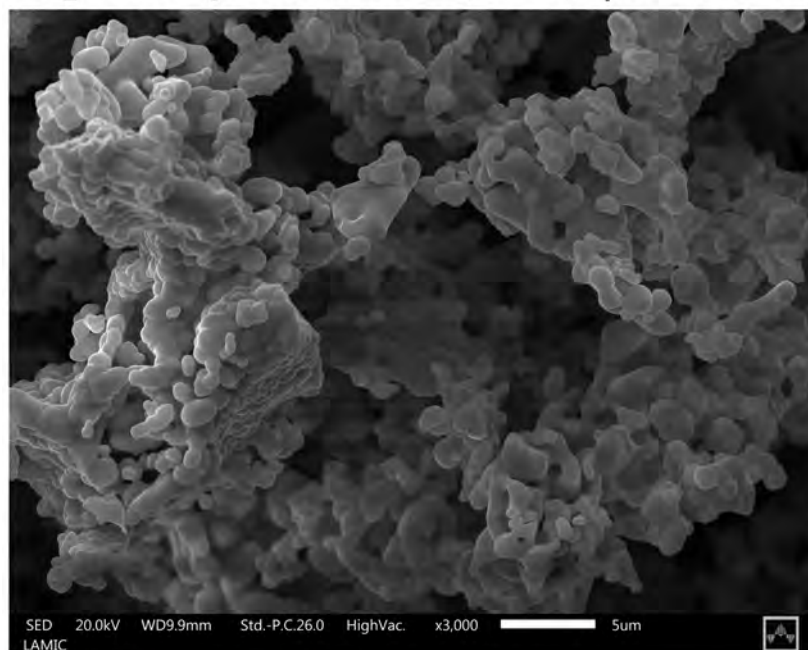
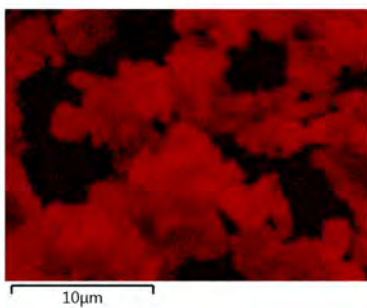


Figure 5.11: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 la muestra 2-Co.

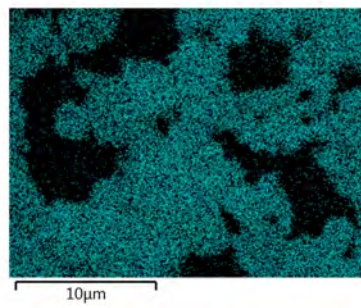
Sr_2CoWO_6 Muestra 3 (Co 3) pH= 6.015



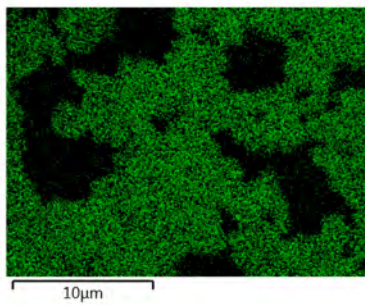
Sr



Co



W



O

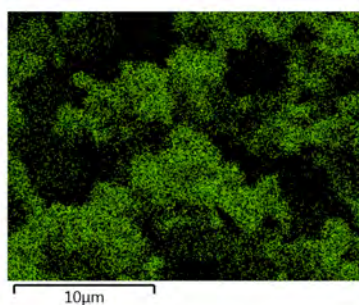


Figure 5.12: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 la muestra 3-Co.

Sr_2CoWO_6 Muestra 4 (Co 4) pH= 8.002

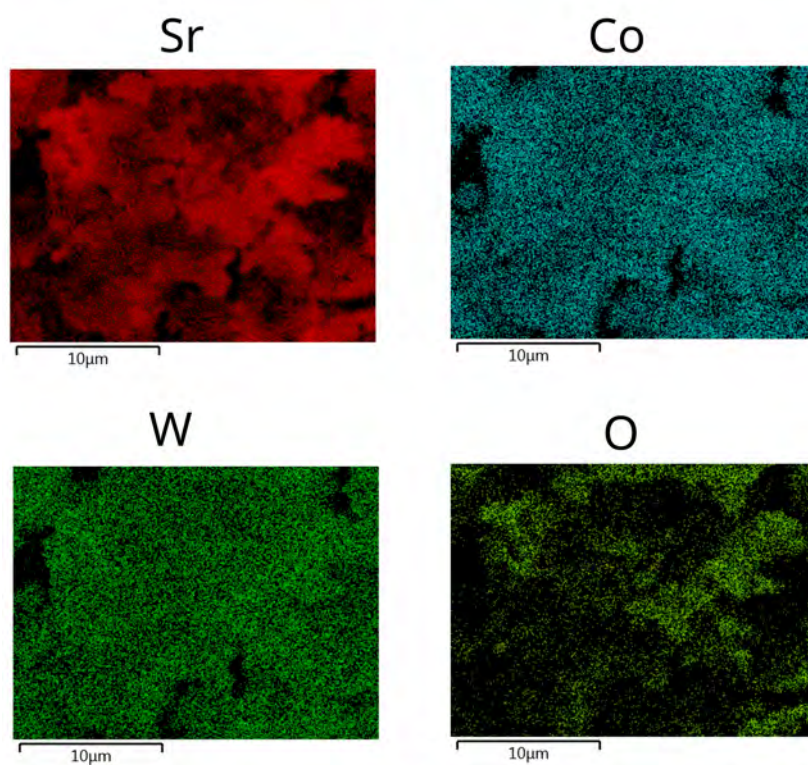
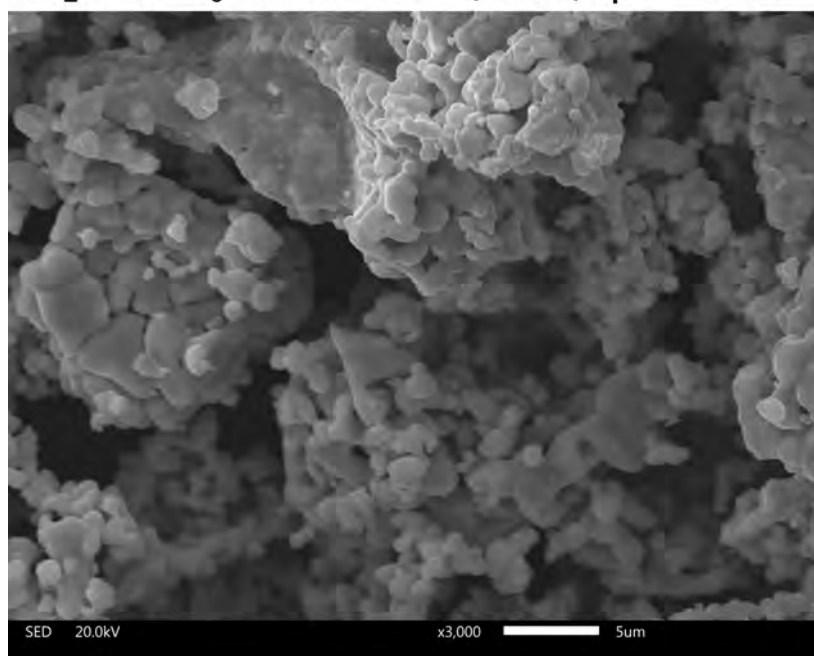
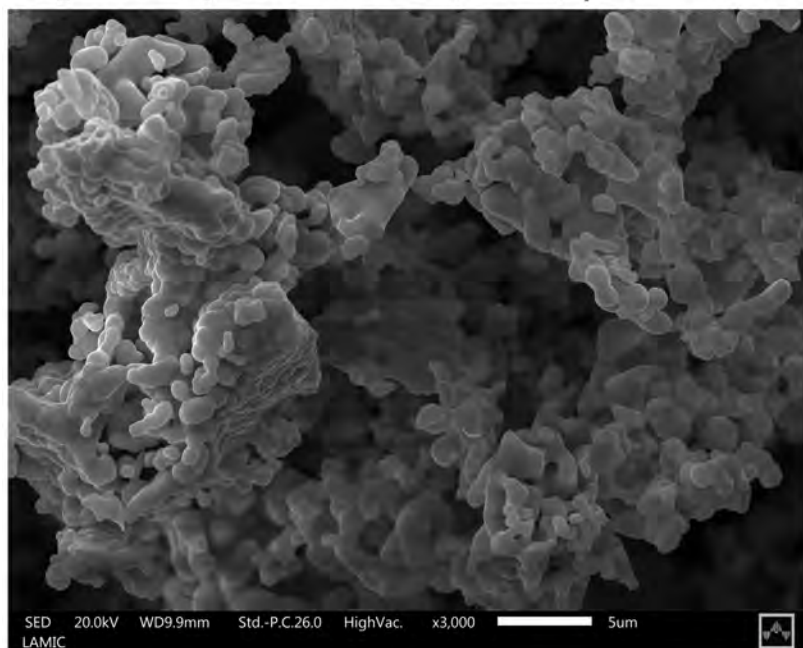
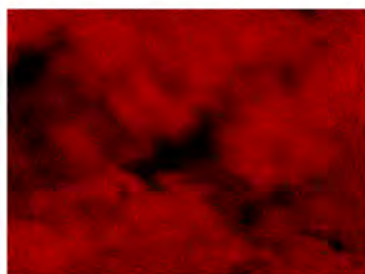


Figure 5.13: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 la muestra 4-Co.

Sr_2CoWO_6 Muestra 5 (Co 5) pH= 10.001

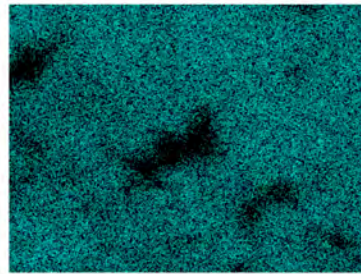


Sr



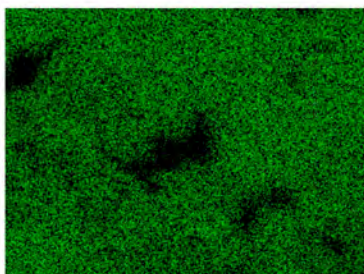
10μm

Co



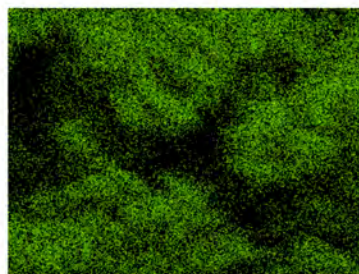
10μm

W



10μm

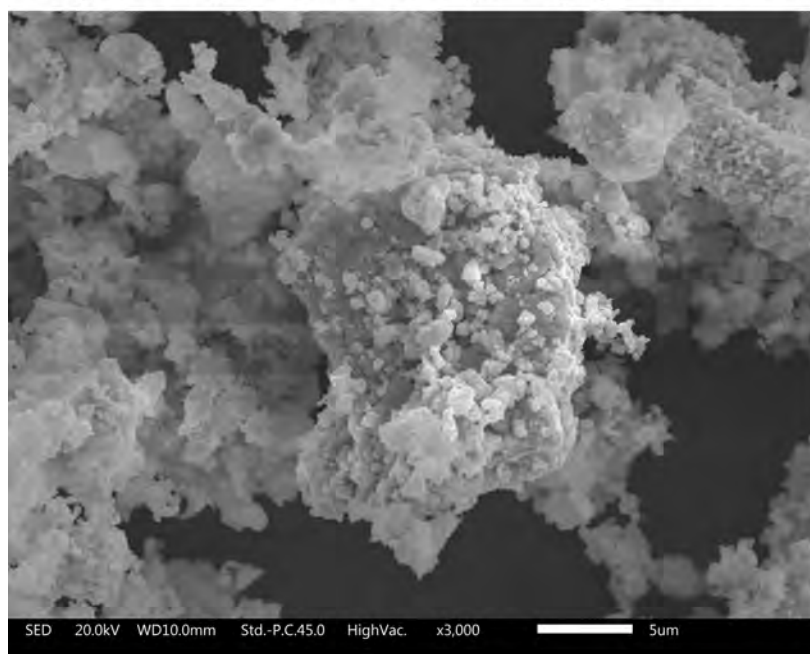
O



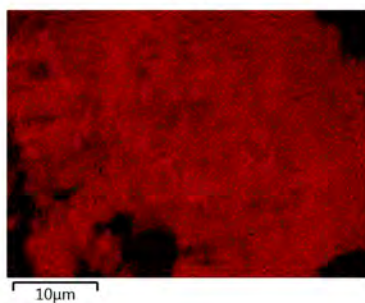
10μm

Figure 5.14: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 la muestra 5-Co.

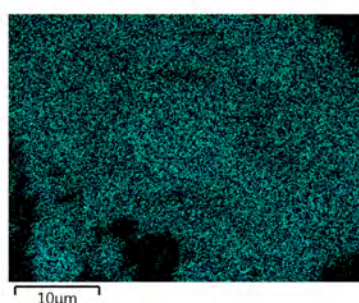
Sr_2NiWO_6 Muestra 1 (Ni 1) pH= 1.866



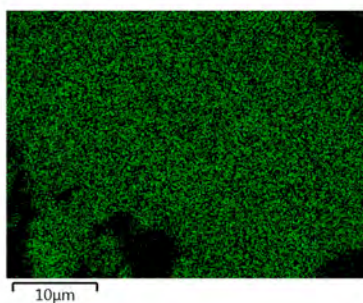
Sr



Ni



W



O

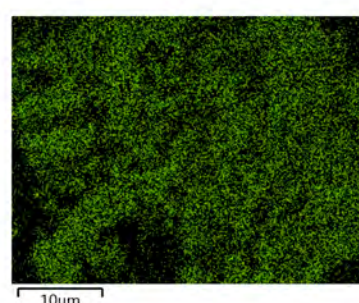
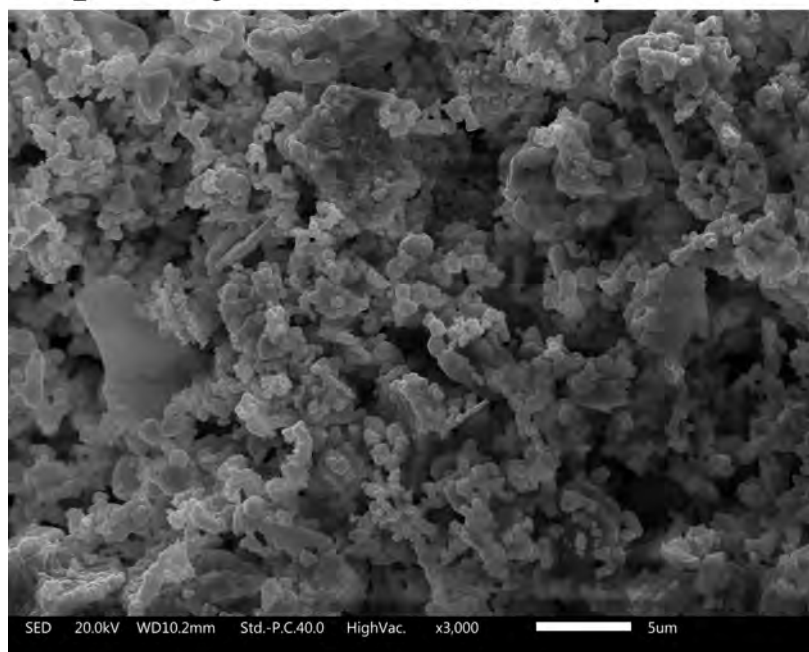
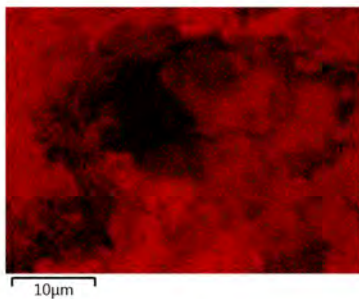


Figure 5.15: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 la muestra 1-Ni.

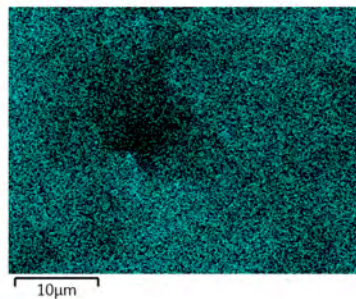
Sr_2NiWO_6 Muestra 2 (Ni 2) pH= 4.102



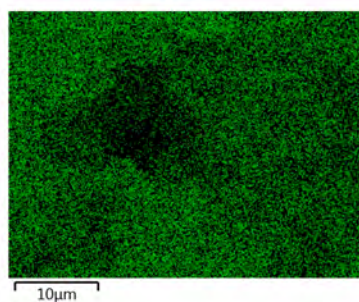
Sr



Ni



W



O

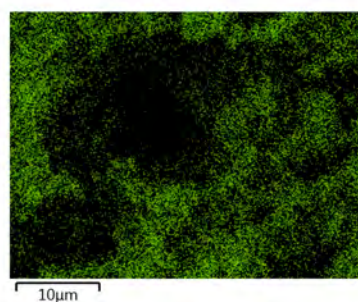
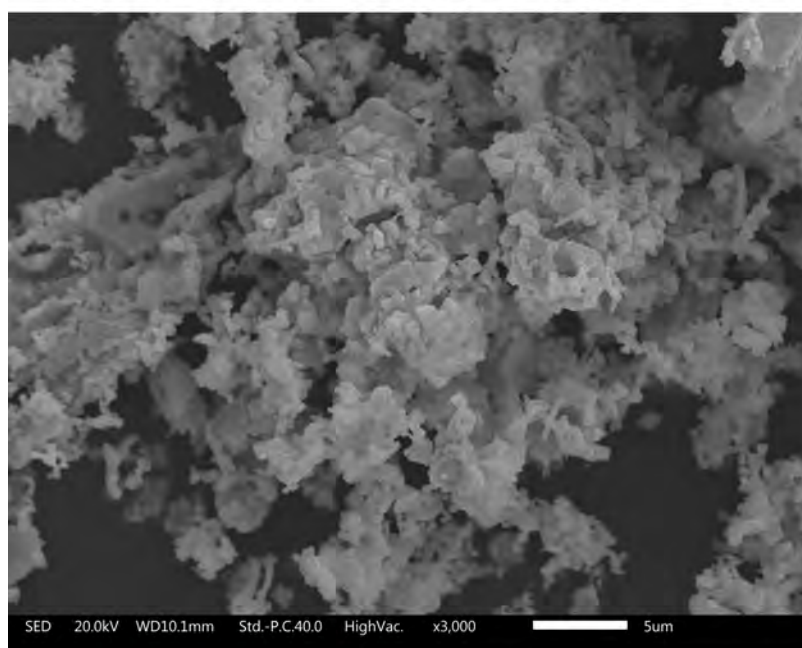
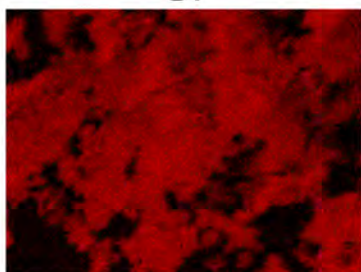


Figure 5.16: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 la muestra 2-Ni.

Sr_2NiWO_6 Muestra 3 (Ni 3) pH= 6.275

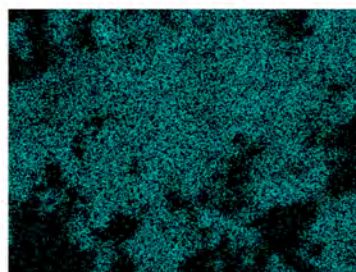


Sr



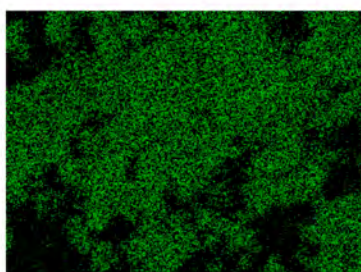
10μm

Ni



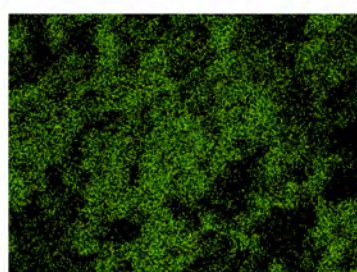
10μm

W



10μm

O



10μm

Figure 5.17: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 la muestra 3-Ni.

Sr_2NiWO_6 Muestra 4 (Ni 4) pH= 8.002

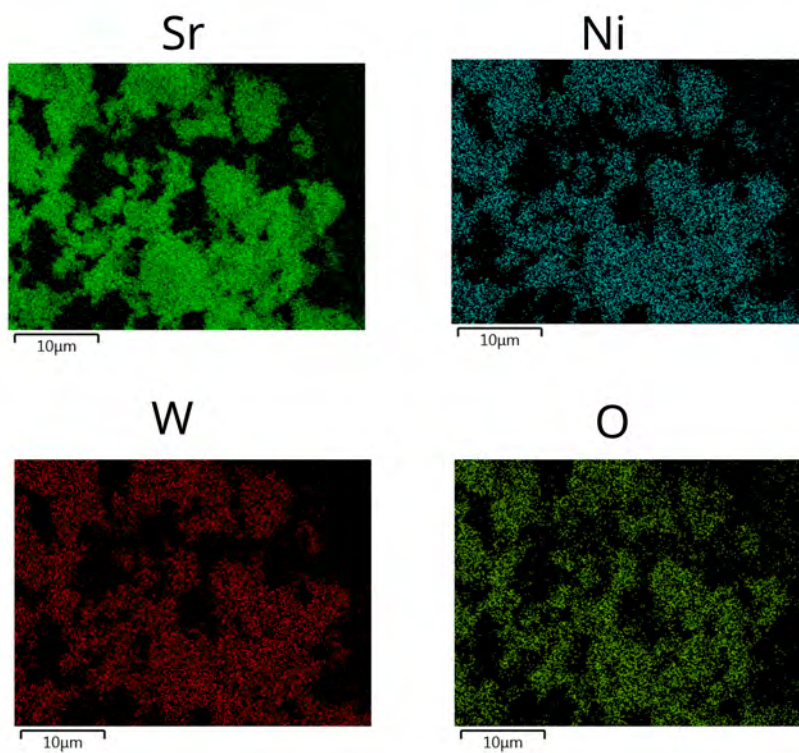
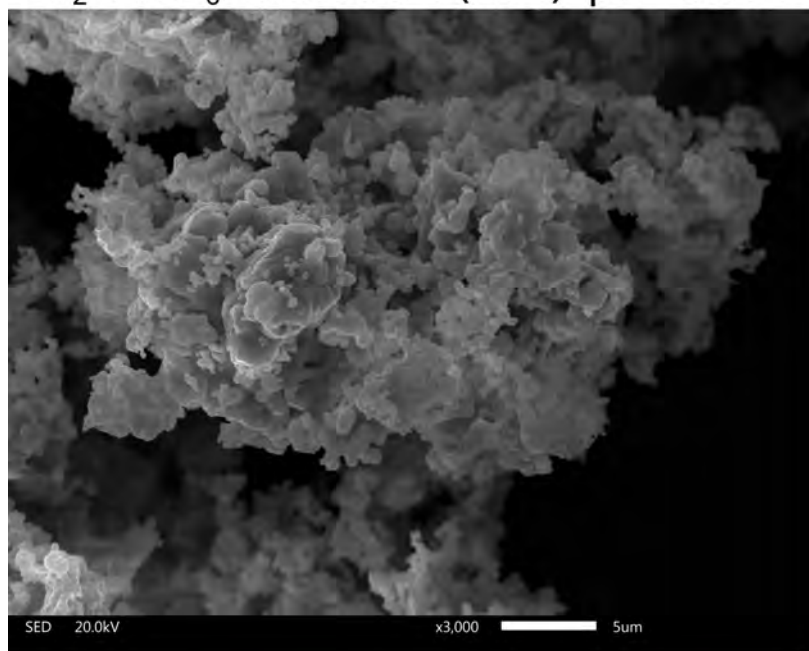


Figure 5.18: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 la muestra 4-Ni.

Sr_2NiWO_6 Muestra 5 (Ni 5) pH= 10.002

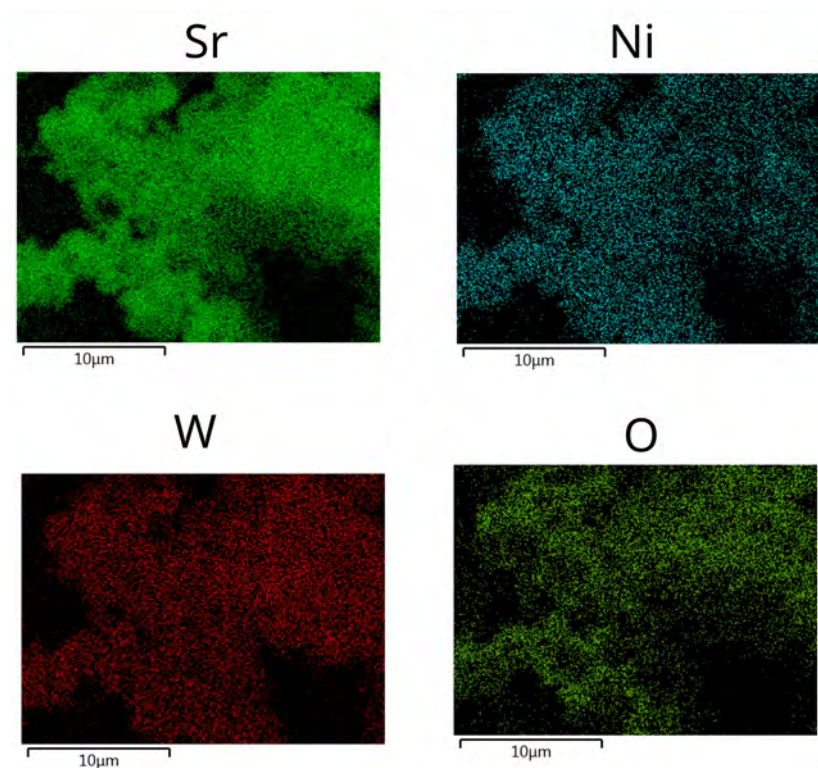
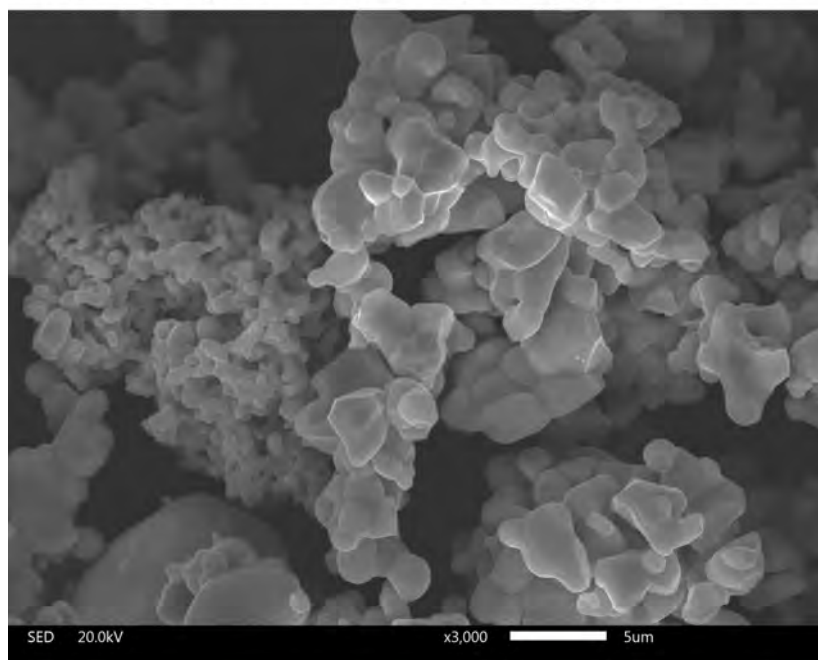
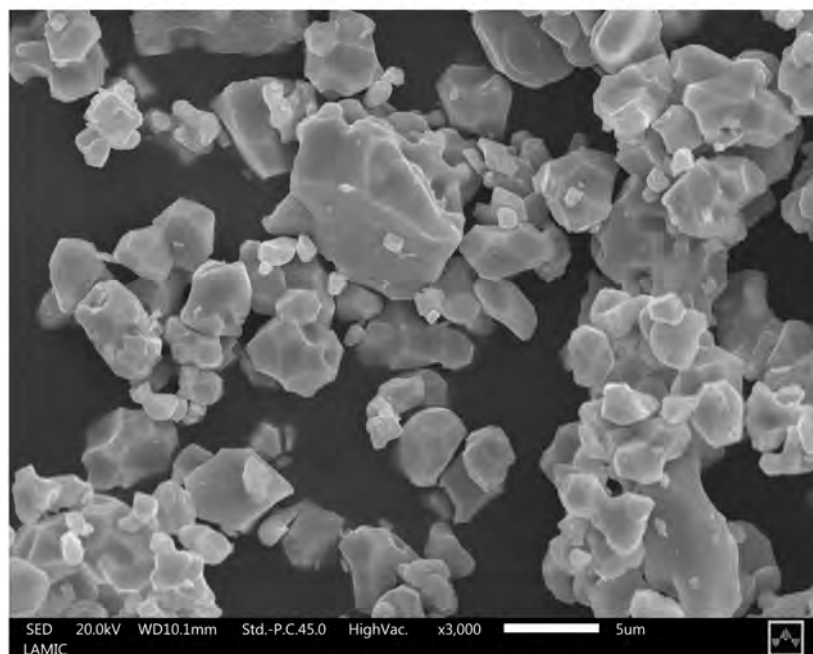
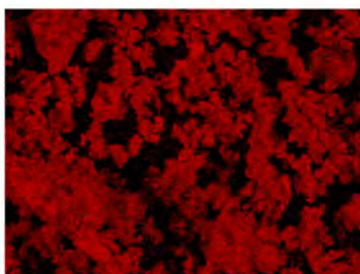


Figure 5.19: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 la muestra 5-Ni.

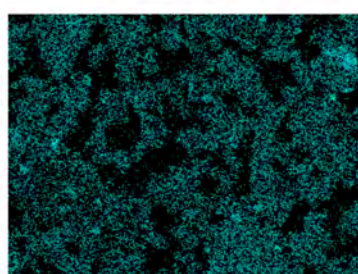
Sr_2CuWO_6 Muestra 1 (Cu 1) pH= 1.774



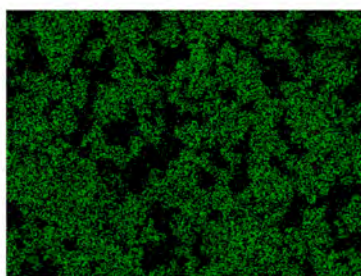
Sr



Cu



W



O

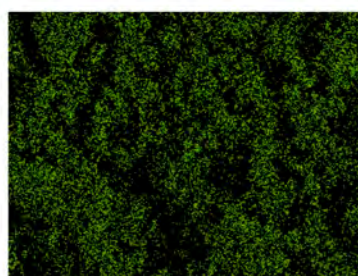
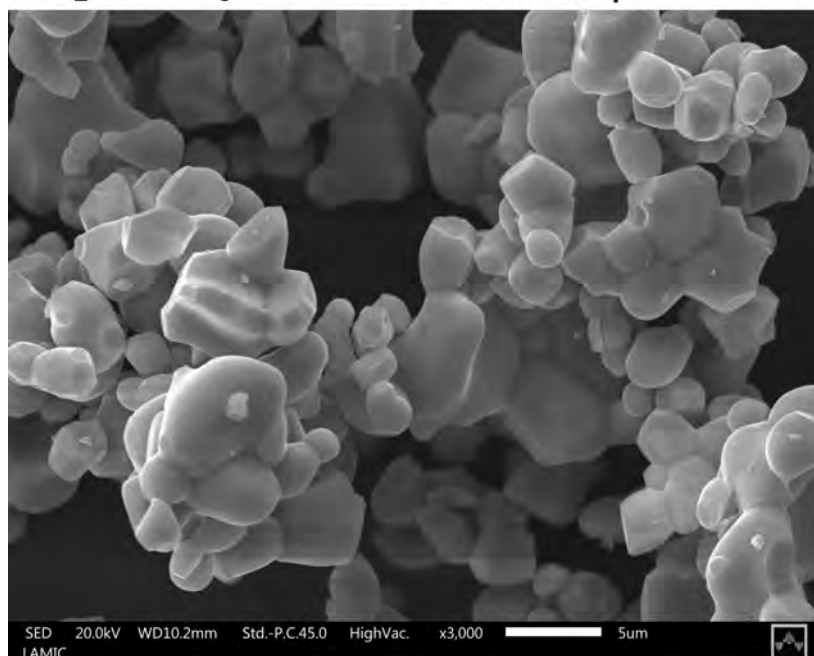
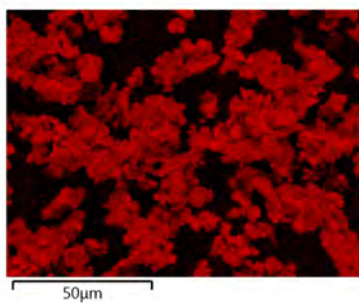


Figure 5.20: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 la muestra 1-Cu.

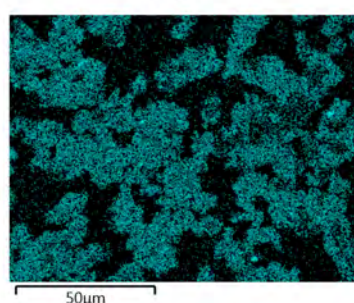
Sr_2CuWO_6 Muestra 2 (Cu 2) pH= 4.046



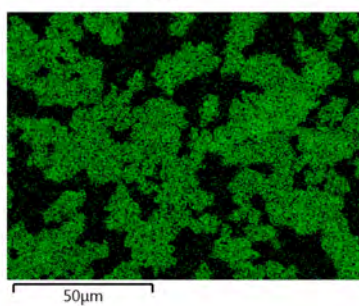
Sr



Cu



W



O

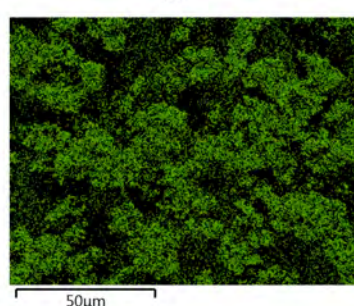
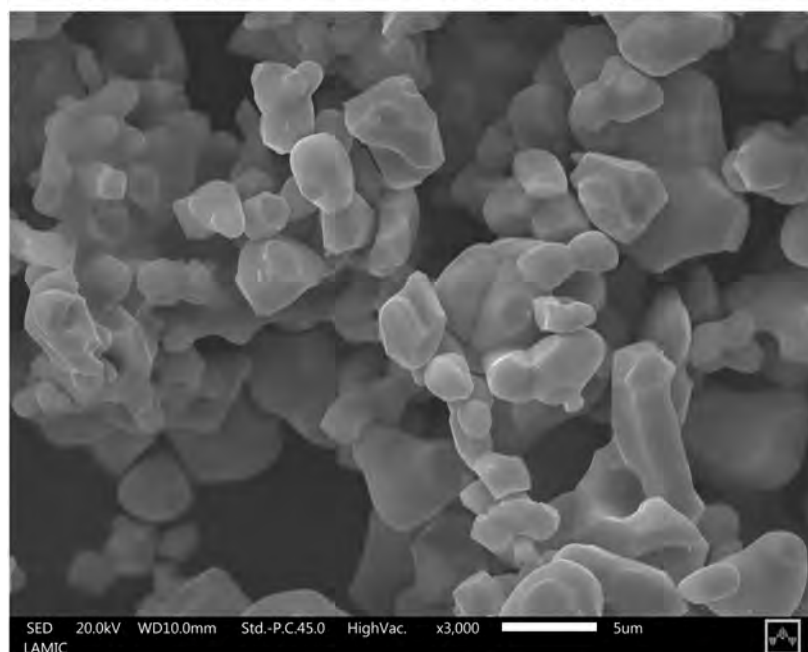
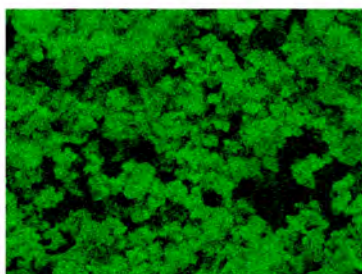


Figure 5.21: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 la muestra 2-Cu.

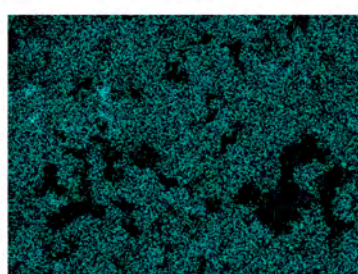
Sr_2CuWO_6 Muestra 3 (Cu 3) pH= 6.005



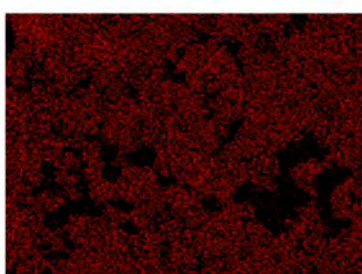
Sr



Cu



W



O

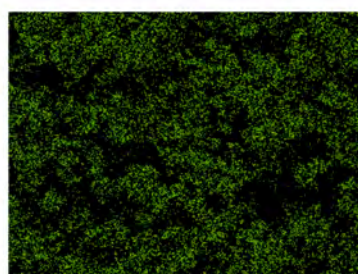
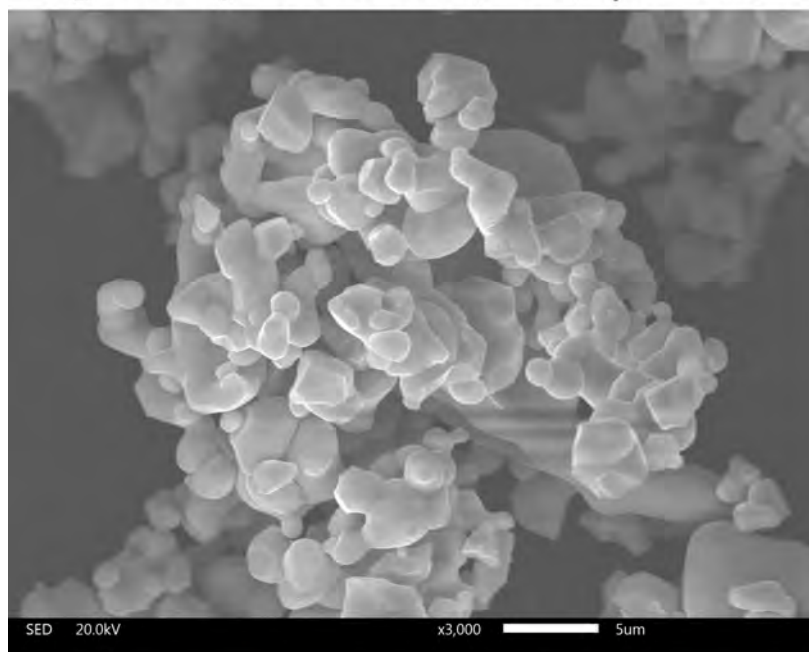
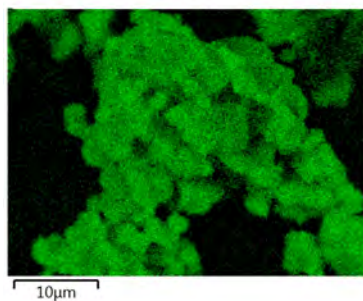


Figure 5.22: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 la muestra 3-Cu.

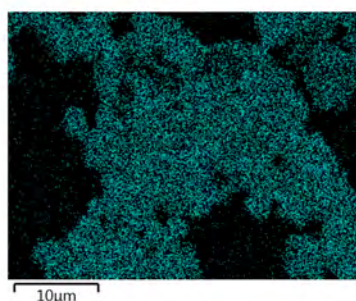
Sr_2CuWO_6 Muestra 4 (Cu 4) pH= 8.010



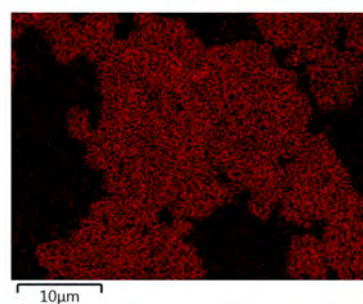
Sr



Cu



W



O

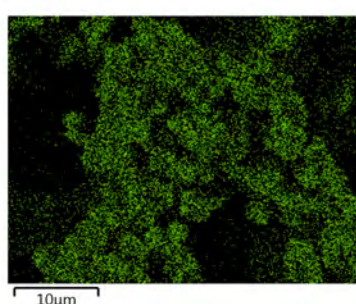
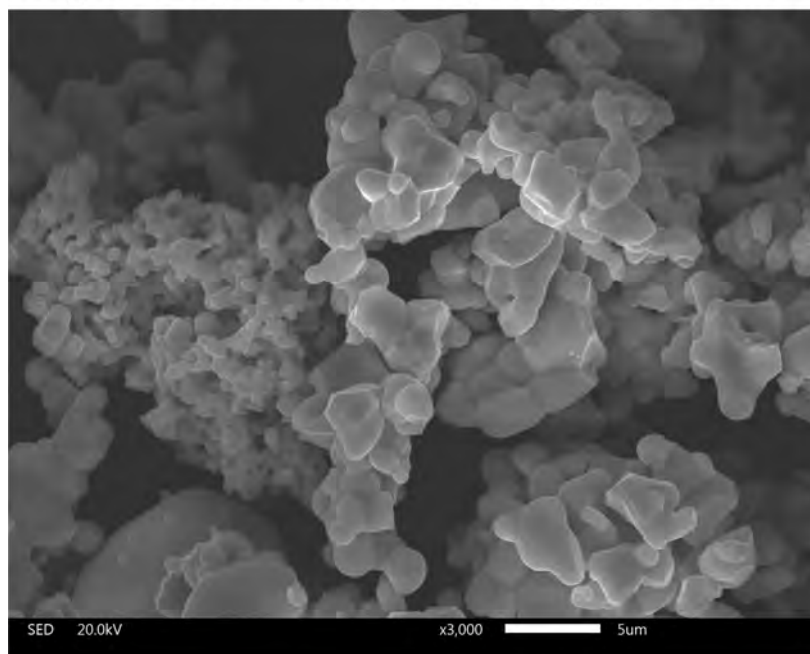
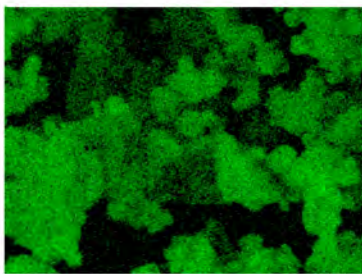


Figure 5.23: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 la muestra 4-Cu.

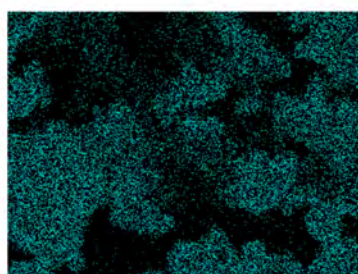
Sr_2CuWO_6 Muestra 5 (Cu 5) pH= 10.000



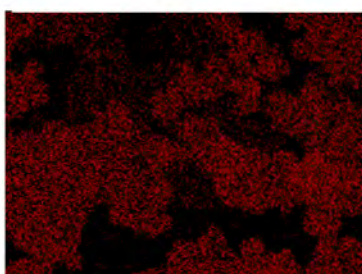
Sr



Cu



W



O

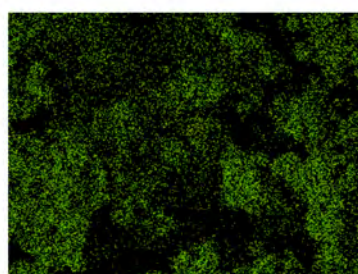


Figure 5.24: Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 la muestra 5-Cu.

5.2.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para obtener los tamaños de partícula se estudiaron las micrografías con el *software: ImageJ* [35]. Para cada muestra se promediaron alrededor de 200 tamaños de grano (ver tablas 5.7, 5.8, 5.9) para obtener un valor más preciso. Las tablas nos da la nomenclatura que se utilizó para identificar las muestras, es decir de la muestra 1 a la 5 para cada compuesto diferente lo cual corresponde a los distintos pH mencionados anteriormente.

Sr_2CoWO_6	Prom. del diámetro (μm)	Desv. Estándar σ (μm)	Varianza σ^2	Coef. de Var.
Co_1	0.68635	0.0711	0.0050	10.36%
Co_2	1.43572	0.6378	0.4067	44.42%
Co_3	0.51003	0.0512	0.0026	10.04%
Co_4	1.27141	0.2041	0.0416	16.05%
Co_5	0.96531	0.30526	0.09318	31.62%

Table 5.7: Promedio de tamaño de partícula del compuesto Sr_2CoWO_6 , para los distintos pH, para el cobalto.

Sr_2CuWO_6	Prom. del diámetro (μm)	Desv. Estándar σ (μm)	Varianza σ^2	Coef. de Var.
Cu_1	0.9925	0.4665	0.6830	47.0%
Cu_2	3.0944	1.1735	1.08331	37.92%
Cu_3	2.7933	1.9306	1.3894	69.12%
Cu_4	2.11395	0.8968	0.94704	42.42%
Cu_5	1.52691	1.0056	1.00284	66.20%

Table 5.8: Promedio de tamaño de partícula del compuesto Sr_2CuWO_6 , para los distintos pH, para el cobre.

Sr_2NiWO_6	Prom. del diámetro (μm)	Desv. Estándar σ (μm)	Var. σ^2	Coef. de Var.
Ni_1	0.41024	0.0221	0.14895	5.4%
Ni_2	0.50784	0.0349	0.1868	6.9%
Ni_3	0.54276	0.0349	0.18704	6.4%
Ni_4	0.9684	0.3814	0.61762	3.3%
Ni_5	0.77132	0.1243	0.35264	16.1%

Table 5.9: Promedio de tamaño de partícula del compuesto Sr_2NiWO_6 , esto para los distintos pH para el níquel.

Las unidades de medida de variabilidad estadística son la varianza σ^2 , desviación estándar σ y el coeficiente de variación, como se muestra en las tablas anteriores, estas nos ayudan a determinar que tan variables o diferentes son los tamaños de grano obtenidos en la síntesis esto de acuerdo a los diferente pH usados, el coeficiente de variación es adimensional nos ayudará a a comparar las variaciones relativas.

Con base a lo anterior nos damos cuenta que obtuvimos valores del coeficiente de variación dispersos, podemos analizar los valores obtenidos para cada una de las muestras empezando por las muestras de cobalto (Co), podemos rescatar las muestras tanto 1, 3, y 4 las cuales son bastante homogéneas, a diferencia de la muestra 4 y 5 la cuales presentan mucha heterogeneidad. Para el caso de el cobre se tiene en todas las muestras bastante heterogeneidad, mayormente para la muestra 1, la que presenta mayor consistencia es la muestra de Co 2. En las muestras de Níquel tenemos coeficientes de variación bajos, lo que indica bastante consistencia en los tamaños, mayormente en la muestra de cobalto 4, podemos decir que los tamaños de grano son coincidentes para la mayoría de muestras analizadas.

5.2.3 IMÁGENES SEM TAMAÑO DE PARTÍCULA

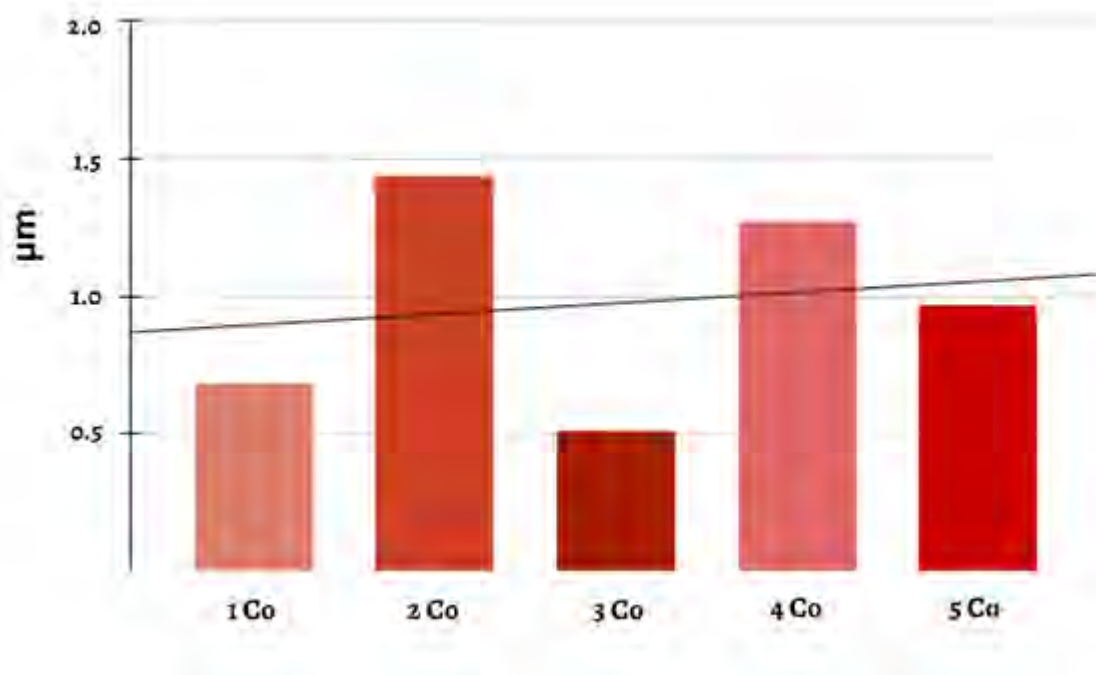


Figure 5.25: Gráfica de tamaño de partícula para el compuesto Sr_2CoWO_6 .

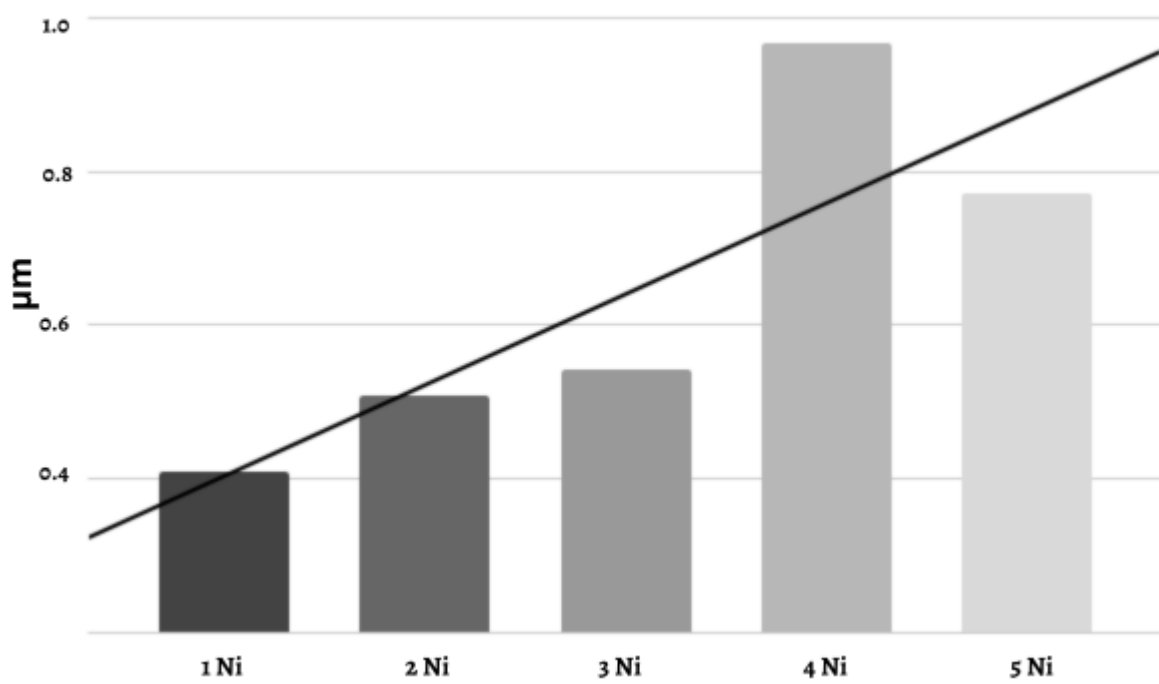


Figure 5.26: Gráfica de tamaño de partícula para el compuesto Sr_2NiWO_6 .

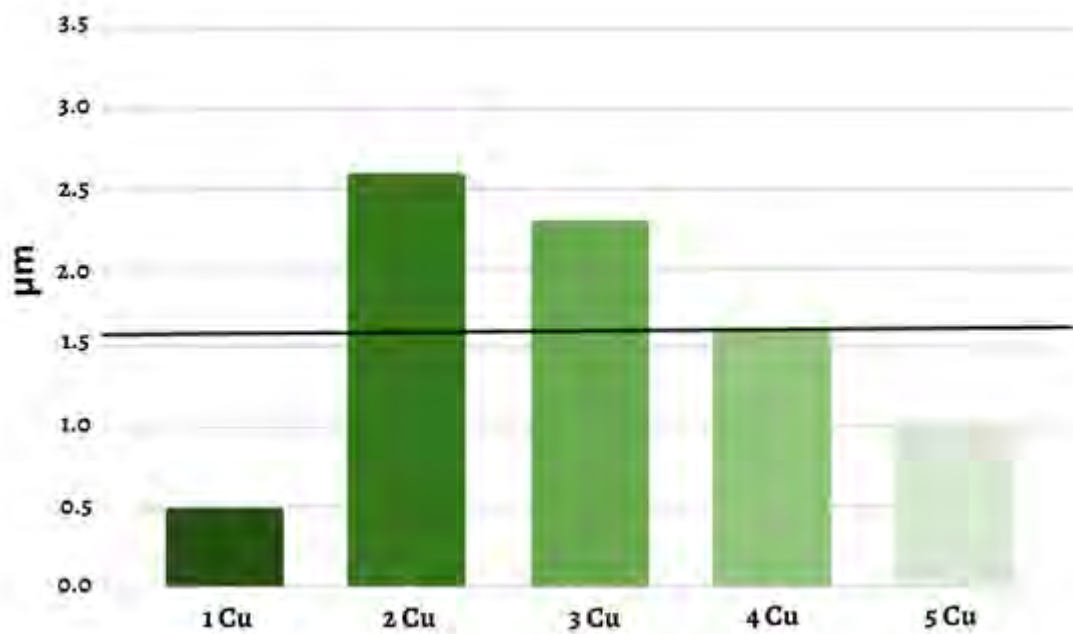


Figure 5.27: Gráfica de tamaño de partícula para el compuesto Sr_2CuWO_6 .

Se muestran también las gráficas que se obtuvieron al comparar pH vs tamaño de partícula para cada uno de los compuestos:

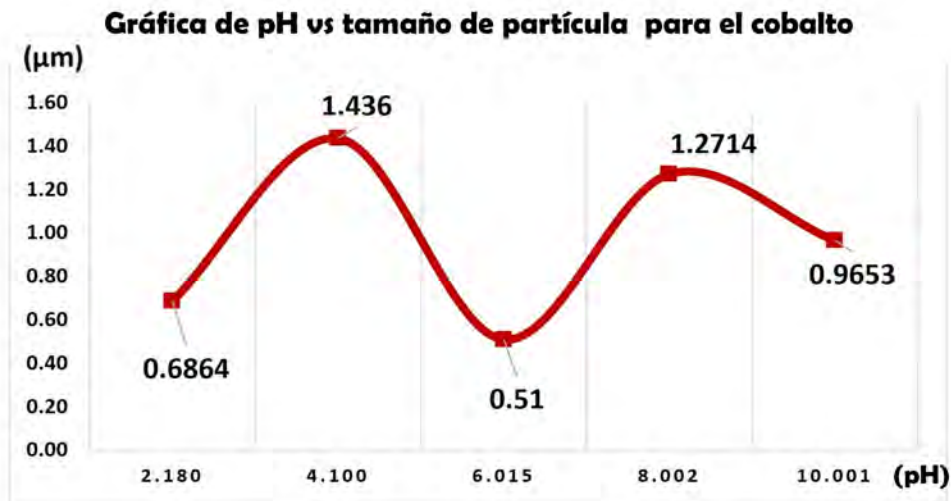


Figure 5.28: Gráfica de pH vs tamaño de partícula para el cobalto.

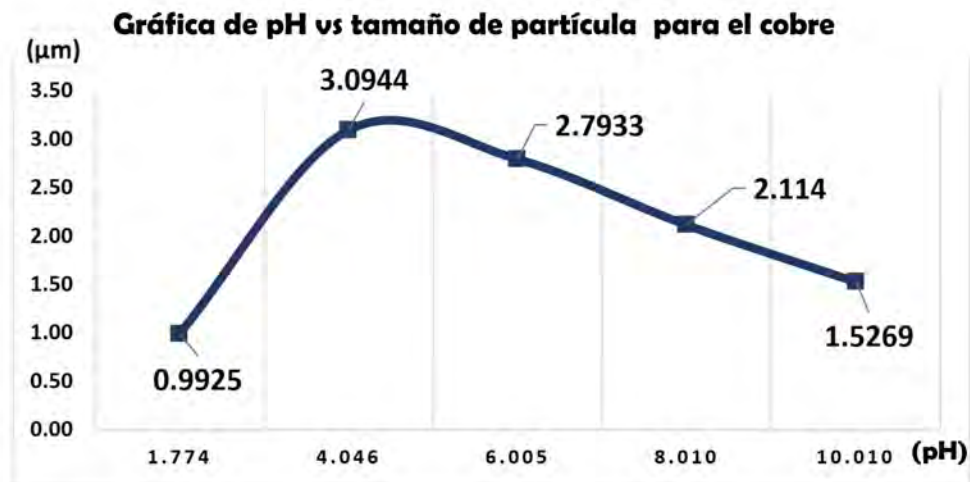


Figure 5.29: Gráfica de pH vs tamaño de partícula para el cobre.

De lo anterior podemos concluir que las muestras de níquel tiene un tamaño de partícula más pequeño que las muestras de cobalto y cobre, y se mantiene el tamaño de grano similar a diferencia que las muestras de cobalto y cobre que varía un poco más; Por otro lado las muestras de cobre tienen tamaño de partícula mayor, se puede determinar que esto es debido a que la temperatura de fusión del óxido de cobre II dista

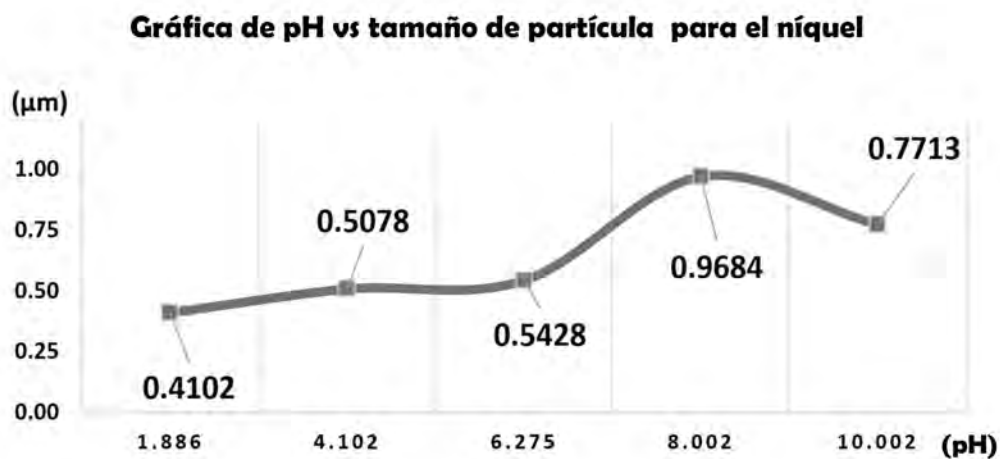


Figure 5.30: Gráfica de pH vs tamaño de partícula para el níquel.

muy poco de la temperatura del último tratamiento final de la síntesis la cual fue de 1100° , esto promueve que se empiece a fundir en lugar de solo llevar acabo una difusión, esto no se presenta en los otros compuesto es decir el Sr_2XWO_6 con $X = Co, Ni$.

5.3 TAMAÑO DE CRISTAL POR EL METÓDO DE SCHERRER

El método de Scherrer nos ayuda a analizar la distribución del tamaño del cristal con los análisis de rayos X de los polvos obtenidos. Se considera que el ensanchamiento de los perfiles de difracción los cuales se relacionan con el tamaño de los cristales, con la ecuación:

$$\mathbf{D} = \frac{\kappa\lambda}{B\cos\theta} \quad (5.3.1)$$

Teniendo κ con valor de 0.9, y λ la longitud de los rayos Xes de 0.15406 nm, B es el ensanchamiento del pico a mitad de su máxima altura (FWHM), y finalmente $\mathbf{D}$ es el tamaño de los cristales, y θ la posición de los picos (en radianes).

Los resultados que conseguimos para cada uno de los compuestos fueron los siguientes: Resultados del tamaño del cristal para el compuesto con cobalto:

Sr_2CoWO_6	Tamaño del cristal D (nm)	Error D (nm)	Error Relativo
Co_1	44.25	1.49	3.28 %
Co_2	44.16	1.51	3.31 %
Co_3	45.35	1.78	3.85 %
Co_4	45.26	1.62	3.48 %
Co_5	44.99	1.59	3.53 %

Table 5.10: Resultados del tamaño del cristal por el método Scherrer para las muestras del cobalto (Co).

Resultados del tamaño del cristal para el compuesto con cobre:

Sr_2CuWO_6	Tamaño del cristal D (nm)	Error D (nm)	Error Relativo
Cu_1	83.62	3.43	3.85 %
Cu_2	59.89	2.35	4.14 %
Cu_3	61.13	2.30	3.91 %
Cu_4	60.25	2.45	4.33 %
Cu_5	58.70	2.06	3.70 %

Table 5.11: Resultados del tamaño del cristal por el método Scherrer para las muestras de cobre (Cu).

Finalmente los resultados del tamaño del cristal para el compuesto con níquel:

Sr_2NiWO_6	Tamaño del cristal D (nm)	Error D (nm)	Error Relativo
Ni_1	40.58	1.04	2.68 %
Ni_2	37.88	1.12	2.90 %
Ni_3	41.98	1.13	2.83 %
Ni_4	117.95	5.18	3.06 %
Ni_5	167.65	4.30	2.59 %

Table 5.12: Resultados del tamaño del cristal por el método Scherrer para las muestras de níquel (Ni).

5.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS A TEMPERATURA AMBIENTE

Se puede obtener información sobre las propiedades magnéticas de un material estudiando su correspondiente ciclo de histéresis. Un ciclo de histéresis muestra la relación entre la densidad de flujo magnético inducido (B) y la intensidad del campo magnético (H). A menudo se lo denomina *ciclo B-H* o *ciclo de histéresis*. En la figura 5.31 se muestra el ejemplo de un ciclo de histéresis.

El principio experimental para obtener este tipo de resultados es sencillo y consiste en mantener una muestra sujeta a un campo aplicado de intensidad H , cuya magnitud y sentido se puede manipular y a la vez se registra la respuesta magnética, B de la muestra.

En la figura 5.31 se indica una trayectoria entre los puntos 1 y 2 hasta un momento de saturación en la respuesta de la muestra. Una vez en el punto 2, se procede a disminuir la magnitud del campo aplicado y se encuentra que para $H = 0$ existe un campo magnético remanente, B_R , en la muestra, lo cual se indica con el número 3. A partir de este momento, se invierte el sentido del campo magnético aplicado y se mantiene aumentando su intensidad. Esto permitirá alcanzar el punto 4, en el cual se encuentra el llamado *campo coercitivo*, H_C ; lo cual se refiere al campo inverso necesario para dejar a la muestra con un campo magnético nulo. Entre los puntos 4 y 5 se aumenta la magnitud del campo inverso aplicado hasta alcanzar una respuesta de saturación, después de lo cual se comienza a disminuir el valor de H hasta cero y luego invierte nuevamente su sentido e incrementa su magnitud para volver a alcanzar un punto de saturación. Sin embargo, en esta parte del experimento no se recupera la línea original (entre los puntos 1 y 2).

Dependiendo del tipo magnético del material, ferromagnético, el cual cuenta con una magnetización permanente; paramagnético, cuyos momentos magnéticos se alinean en el mismo sentido del campo magnético aplicado; o diamagnético, cuyos momentos magnéticos se alinean antiparalelamente al campo magnético aplicado, el resultado del experimento anterior arrojará resultados como los que se ejemplifican en la figura 5.32 [45] En las figuras 5.33-5.35 presentamos los resultados de las mediciones del ciclo $H - B$, donde la respuesta magnética se muestra por unidad de masa para nuestros compuestos de interés. La primera observación que registramos es el comportamiento paramag-

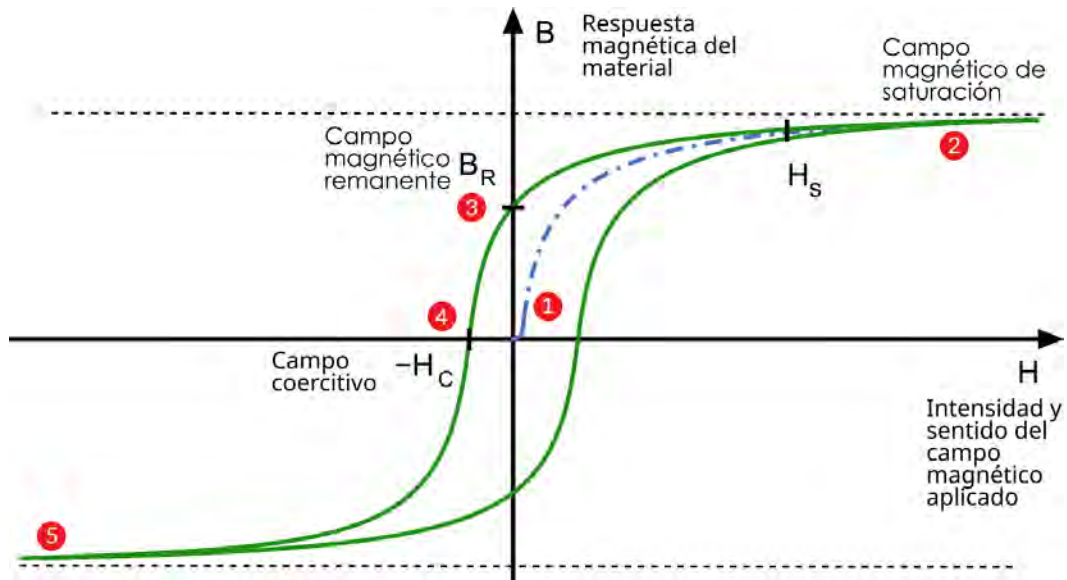


Figure 5.31: Ejemplo de un ciclo de histéresis para un material ferromagnético. Los números en círculos rojos indican el orden de un ejemplo de ruta del experimento magnético.

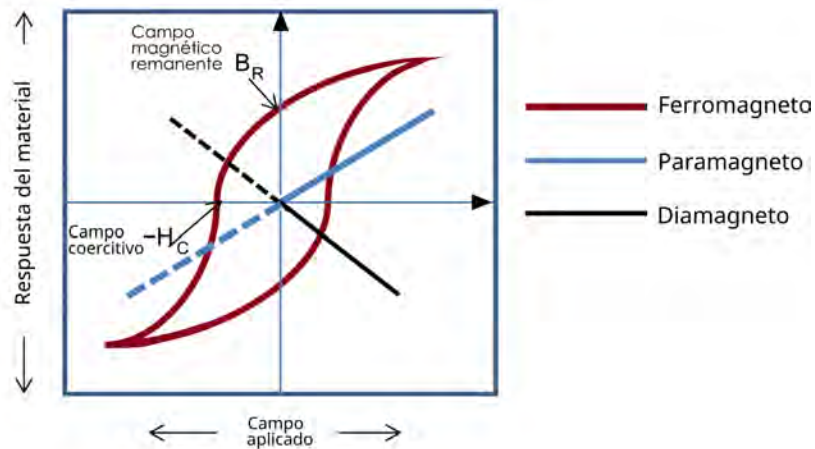


Figure 5.32: Ejemplo del ciclo de histéresis para materiales ferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos.

nético de estos compuestos, tal y como lo refieren Tian et al ([75]), y en Burrows et al ([9]). En el caso del compuesto con cobalto, este comportamiento es independiente del valor inicial del pH de la muestra. Los valores máximos del campo obtenido son aproximadamente de 0.025 Oe/g.

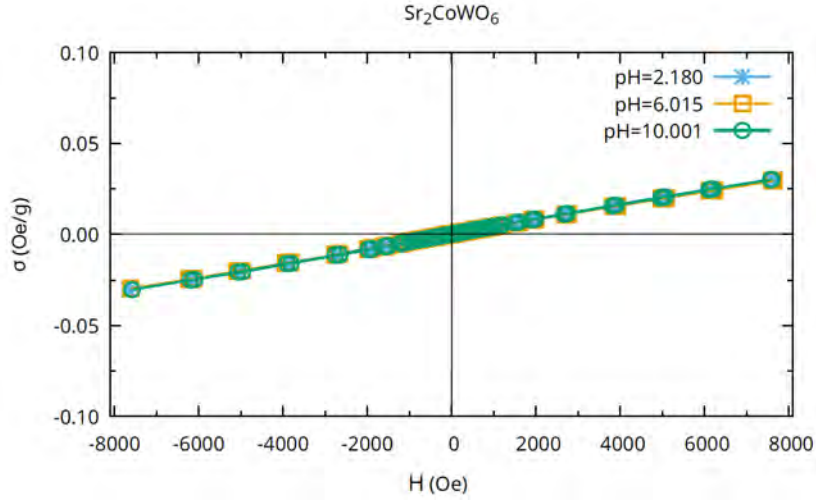


Figure 5.33: Respuesta magnética por unidad de masa para el compuesto Sr_2CoWO_6 .

De manera semejante al caso anterior, para el compuesto con níquel se obtiene una respuesta magnética independiente del valor inicial del pH de la muestra. Sin embargo, los valores máximos del campo de respuesta son de aproximadamente 0.010 Oe/g.

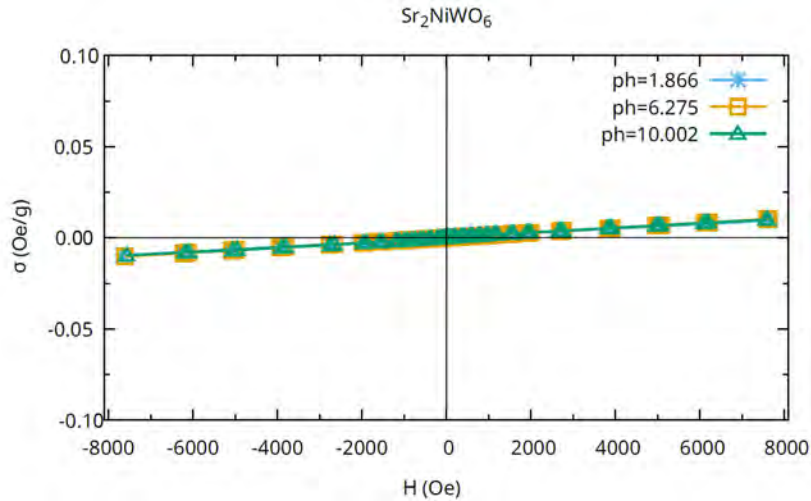


Figure 5.34: Respuesta magnética por unidad de masa para el compuesto Sr_2NiWO_6 .

En el caso del compuesto de cobre, resaltan los resultados para la muestra con pH inicial de 6.005, para la cual los valores extremos del campo de respuesta son de aproximadamente 0.010 Oe/g, mientras que para las muestras con pH=1.774 y pH=10.010 la respuesta magnética es del orden de 1×10^{-3} Oe/g.

Dado el hecho de que el comportamiento es paramagnético, el sencillo modelo entre la magnetización y el campo aplicado es

$$M = \chi H, \quad (5.4.1)$$

donde el factor de proporción, χ , es la susceptibilidad magnética del material. En la

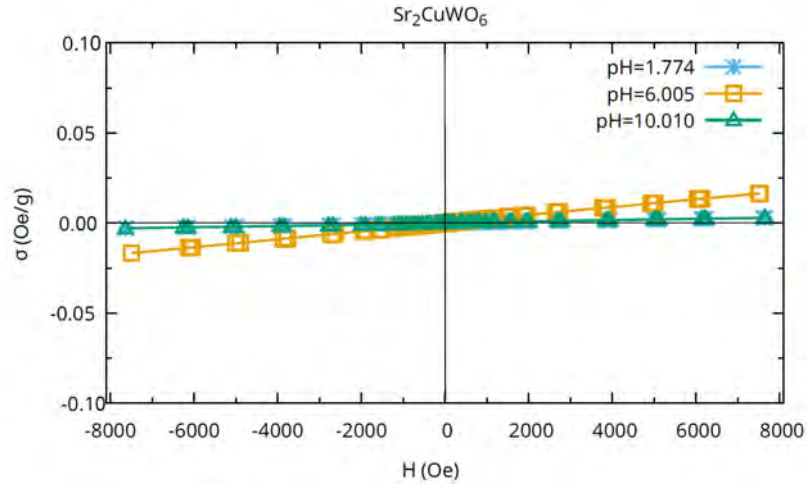


Figure 5.35: Respuesta magnética por unidad de masa para el compuesto Sr_2CuWO_6 .

siguiente tabla desglosamos los resultados de la susceptibilidad para las tres muestras seleccionadas de las dobles perovskitas y distintos valores .

Susceptibilidad magnética, χ		
Sr_2CoWO_6		
pH=2.180	pH =6.015	pH=10.001
3.82	3.77	3.78
Sr_2NiWO_6		
ph=1.866	ph =6.275	ph=10.002
1.21	1.33	1.21
Sr_2CuWO_6		
ph=1.774	ph =6.005	ph=10.000
0.365	2.13	3.23

Table 5.13: Valores de la susceptibilidad magnética en múltiplos de 1×10^{-8} .

Estos resultados se obtuvieron a una temperatura de $18^\circ C$.

Chapter 6

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis y análisis de características de los compuestos inorgánicos, del grupo de óxidos metálicos con estructura de doble perovskita, Sr_2CoWO_6 , Sr_2NiWO_6 y Sr_2CuWO_6 . Estos compuestos son de especial interés por sus potenciales aplicaciones en el área de espintrónica debido a que en estos materiales suceden fenómenos físicos como magnetorresistencia y medio-metalicidad.

La síntesis de estos compuestos se realizó usando el método de sol-gel porque este método permite controlar el valor inicial del pH de la solución esperando encontrar una correlación entre dicho parámetro inicial y la calidad de los productos de la reacción. Para ello, se produjeron 5 muestras de cada compuesto; es decir, un total de 15 muestras finales. La primera muestra de cada compuesto se mantuvo con su valor de pH sin modificar, encontrando que el valor es ligeramente menor, o cercano a, pH=2.0. El valor de pH de las subsecuentes muestras se modificó utilizando soluciones de amoníaco para pasar de valores ácidos a valores alcalinos del pH.

La obtención de los productos se comprobó al observar los resultados de la difracción de rayos X. Inicialmente, consideramos dos hipótesis en relación a los productos de la síntesis bajo variación de la acidez. Nuestra hipótesis no. 1 consideraba que existía un valor crítico de la acidez a partir del cual la calidad de los productos sólo mejoraría. En la hipótesis no. 2 considerábamos que para cada compuesto existiría un valor específico de acidez para obtener productos de mejor calidad. Entendiendo como calidad, la pureza de la fase cristalina de interés. Después de observar los resultados de las fases obtenidas en las tablas 5.1, 5.3, y 5.5, concluimos que la hipótesis no. 1 se puede asociar al comportamiento presentado por los compuestos Sr_2CoWO_6 y Sr_2NiWO_6 , si consideramos que el resultado para la muestra *Co 4* se desvió del resultado deseado debido a errores humanos. Por otra parte, los resultados para el compuesto Sr_2CuWO_6 son indicativos de un comportamiento más cercano al de nuestra hipótesis no. 2.

La fase cristalina esperada, con red tetragonal, estuvo presente en todas las muestras. Su presencia más reducida sucedió en el caso del compuesto Sr_2NiWO_6 , con un 93% para el caso de la muestra con pH inicial de 1.886, lo cual mejoró al aumentar el valor a un pH= 6.275. Podemos concluir que esto se debe a que estos pH que denominamos como óptimos, permiten una mejor nucleación y crecimiento de las partículas, favoreciendo así la formación de una estructura más ordenada, notemos que para los 3 compuestos el pH óptimo es a partir de pH alcalinos, esto se debe a la naturaleza de

los precursores y a las interacciones químicas que generan en estas condiciones.

Los resultados de MEB de cada una de las 15 muestras permitieron analizar la topografía de estas y estimar el tamaño de grano en cada caso. Las muestras que contienen cobalto Sr_2CoWO_6 presentan mayor homogeneidad, exceptuando la muestra *Co* 3 que tiene un pH neutro. Las muestras de Ni también presentan una alta homogeneidad, exceptuando la muestra de *Ni* 4, la cual tiene un pH muy básico. Por otro lado, las muestras de cobre se presentan heterogéneas mostrándonos que la muestra *Cu* 5 es la que tiene tamaños de granos más variantes.

Con la técnica de espectroscopía se obtuvo también la composición química del material, es decir cómo se encuentra la distribución de los elementos, la cual se presentó de manera uniforme en todas las muestras para el tungsteno (W) y el catión X ($X=Co$, Ni , Cu), mientras que para las muestras que contienen cobre, se presentaron cúmulos lo que sugiere que en donde hay más concentración de estos elementos es más probable que se ubiquen los compuestos Sr_2WO_4 y en los otros sitios (más vacíos) las fases distintas a estos.

Finalmente se mostraron los resultados de las pruebas de magnetismo mediante magnetometría de muestra vibrante. Recordando que para valores de pH entre 6 y 10 se encontraron los mejores resultados en términos de la fase dominante, esta prueba se realizó para las muestras números 1, 3 y 5 de cada compuesto; es decir, para las muestras con pH original, cercano al valor de 6.0 y cercano al valor de 10. Estas muestras se mantuvieron estables en su comportamiento magnético, todas ellas mostrando un comportamiento paramagnético. Se sabe, por ejemplo, que la medio-metalicidad de estos materiales se presenta a temperaturas por debajo de la temperatura de licuefacción del nitrógeno. Esto integra un grado más de complejidad en la experimentación.

Se concluye que al sintetizar los compuestos Sr_2CoWO_6 , Sr_2NiWO_6 y Sr_2CuWO_6 vía sol-gel, el valor del pH de la solución inicial tiene un efecto que puede ser en beneficio de mejorar la calidad de los productos. En especial, se observa una tendencia a obtener mejores resultados con valores neutros del pH.

*

Appendix A

ANEXOS

A.1 Redes de Bravais

El concepto de redes de Bravais se originó a partir del trabajo del físico francés Auguste Bravais en 1850. Bravais demostró que existe un número finito de formas de organizar los átomos en una estructura cristalina manteniendo la simetría traslacional.

En 2 dimensiones, Bravais identificó 5 tipos de redes, cuadrada, rectangular, rectangular centrada, oblicua y hexagonal. En 3 dimensiones, demostró que hay 14 redes de Bravais posibles, que se obtienen combinando uno de los siete sistemas de redes con uno de los tipos de centrado: primitivo (P), centrado en la base (C), centrado en el cuerpo (B), o centrado en las caras (F). La idea clave de Bravais fue que se puede construir un cristal infinito trasladando una pequeña unidad repetitiva, ahora llamada celda unitaria, en tres dimensiones. Las 14 redes de Bravais representan los 14 grupos de simetría posibles de estas celdas unitarias, ver figura A.1. Estas redes son un subconjunto de los 230 grupos espaciales posibles que describen todas las posibles simetrías cristalinas.

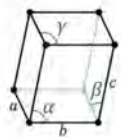
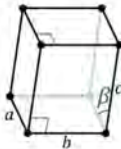
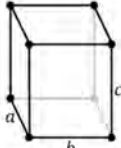
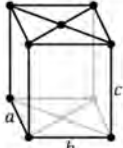
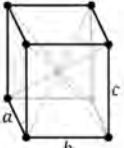
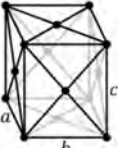
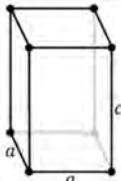
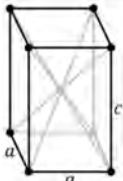
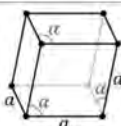
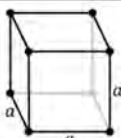
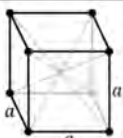
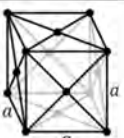
Sistema cristalino	Redes de Bravais			
Triclínico	P			
				
Monoclínico	P	C		
				
Ortorrómbico	P	C	B	F
				
Tetragonal	P	B		
				
Romboédrico (trigonal)	P			
				
Hexagonal	P			
				
Cúbica	P	B	F	
				

Figure A.1: Redes cristalinas de Bravais. a , b y c son los parámetros cristalinos, junto con los ángulos α , β y γ .

A.2 Radios Iónicos

El radio iónico se define como la medida del tamaño de un ion en una red cristalina, específicamente la distancia desde el núcleo del ion hasta la capa más externa de electrones que influyen en su nube electrónica. Puede entenderse como la mitad de la distancia entre los núcleos de dos iones adyacentes en una estructura cristalina. Cuando un átomo pierde electrones para formar un catión, su radio iónico disminuye debido al aumento de la carga nuclear efectiva que actúa sobre los electrones restantes, acercándolos al núcleo. Por el contrario, cuando un átomo gana electrones para formar un anión, el radio iónico aumenta debido a la repulsión electrón-electrón adicional entre los electrones externos, lo que expande la nube electrónica. Los radios iónicos de todas los elementos de la tabla periódica se reportan en la referencia [72]. En la tabla A.1 reportamos los radios iónicos de los compuestos de interés para este trabajo.

Elemento Químico	Radio Iónico (Å)
Cobalto (Co)	0.745
Níquel (Ni)	0.690
Cobre (Cu)	0.730
Estroncio (Sr_2)	1.120
Oxígeno (O_6)	1.400
Tungsteno (W)	0.620

Table A.1: Radios iónicos para las especies atómicas de los compuestos de interés. [72]

A.3 Comportamiento medio-metálico

El comportamiento medio-metálico en las perovskitas dobles es un área de investigación relevante para la espintrónica debido a que los materiales presentan distintos comportamientos de conductividad eléctrica en los diferentes estados de espín. Esta propiedad se caracteriza por tener un canal de conducción metálico para una orientación de espín mientras actúa como aislante para la orientación de espín opuesta, lo que conduce a una total polarización de espín en el nivel de Fermi.

Los cálculos se realizaron usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) implementada vía el conjunto de programas computacionales de Quantum Espresso [28, 27, 29].

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es un método de modelado mecánico cuántico computacional utilizado en física, química y ciencia de los materiales para investigar la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos, como átomos, moléculas y fases condensadas, a partir de mapear el problema de muchos cuerpos en un problema de un cuerpo efectivo. Si bien se necesitan aproximaciones para la función de correlación de intercambio, la DFT se ha convertido en un método confiable en la ciencia y la química de los materiales [26, 43, 55].

Dentro de la metodología de DFT se empleó el método *ondas planas aumentadas*, (PAW) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof para los potenciales de correlación e intercambio. Se incluyó también una corrección de interacción propia, U , para los electrones en los orbitales d de los átomos de cobalto ($U = 0.329 Ry$), níquel ($U = 0.347 Ry$), cobre ($U = 0.485 Ry$), y tungsteno $U = 0.193 Ry$ [80, 67, 77].

En las imágenes A.2-A.4 se muestran los resultados teóricos del cálculo de la densidad electrónica de estados (DOS) para los compuestos Sr_2CoWO_6 , Sr_2CuWO_6 y Sr_2NiWO_6 . Se indica la DOS por tipo de espín y la DOS por tipo de orbital electrónico. En todos los casos se obtuvo la DOS como función de la energía (eV). El eje vertical indica el conteo de estados electrónicos disponibles, en unidades arbitrarias, para cada tipo de espín. La línea vertical en energía cero indica, en todos los casos, el nivel de Fermi por lo que se concluye que sólo los electrones con un tipo de espín conducen. En los casos de los compuestos de cobalto y cobre, el canal de espín conductor es el de espín hacia abajo (spin down). En el caso del compuesto de níquel, los resultados teóricos indican que se trata de un material semi-conductor. En todos los casos, el eje horizontal tiene unidades de eV, mientras que el eje vertical tiene unidades arbitrarias que indican el número de estados electrónicos disponibles.

En el caso de los compuestos medio-metálicos, Sr_2CoWO_6 y Sr_2CuWO_6 , los orbitales que contribuyen significativamente a la densidad de estados son los orbitales $3d$, tanto de cobalto como de cobre, y los orbitales de los orbitales $2p$ de los átomos de oxígeno. Estos resultados se obtienen para $T = 0K$.

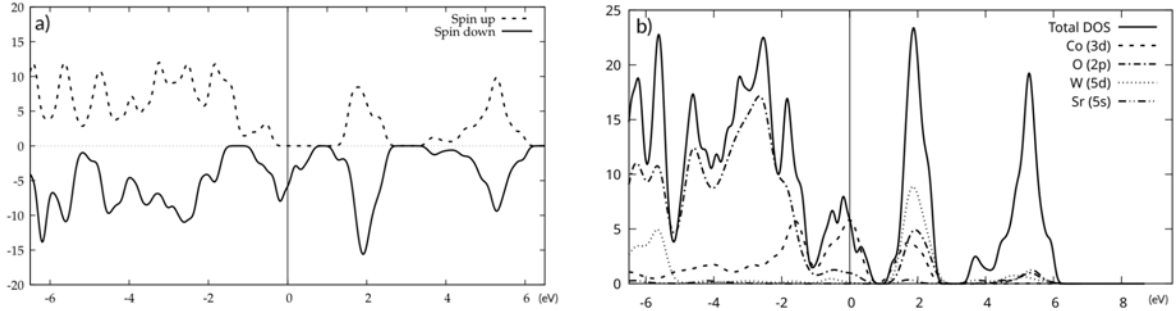


Figure A.2: La doble perovskita de cobalto, Sr_2CoWO_6 . a) Se muestra la densidad electrónica de estados por tipo de espín. b) Densidad electrónica total por tipo de orbital.

A.4 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica robusta que se utiliza para el refinamiento de datos de difracción de rayos X y neutrones, y se aplica principalmente al análisis de materiales cristalinos. Desarrollado por Hugo Rietveld a fines de la década de 1960, este método permite la extracción de información estructural detallada de los patrones de difracción de polvos. Este método se utiliza ampliamente en la ciencia de los materiales, la química y la geología para caracterizar materiales cristalinos, determinar estructuras cristalinas y analizar composiciones de fases, lo cual es posible al ajustar un patrón

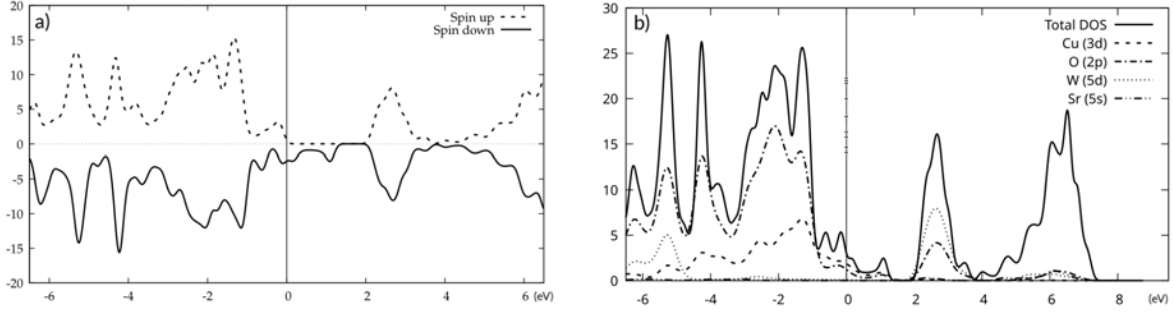


Figure A.3: Doble perovskita de níquel, Sr_2NiWO_6 . a) Se muestra la densidad electrónica de estados por tipo de espín. b) Densidad electrónica total por tipo de orbital.

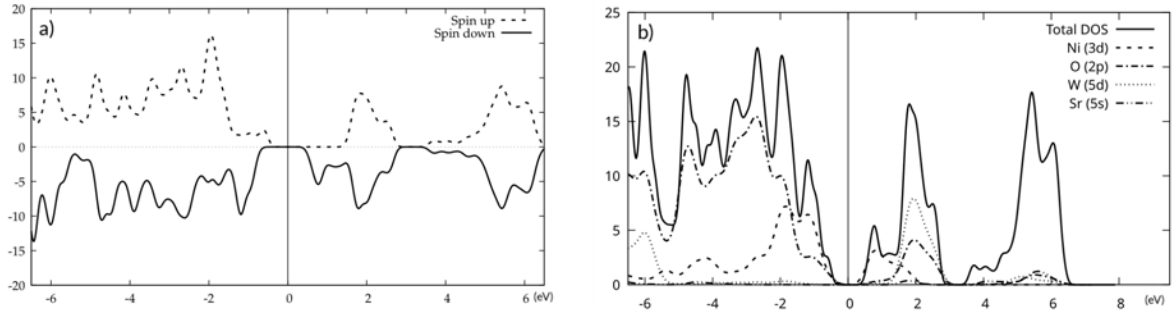


Figure A.4: Doble perovskita de cobre, Sr_2CuWO_6 . a) Se muestra la densidad electrónica de estados por tipo de espín. b) Densidad electrónica total por tipo de orbital.

de difracción calculado a todo el conjunto de datos observados. Este enfoque tiene en cuenta las reflexiones superpuestas y proporciona un análisis exhaustivo de la muestra. El método emplea una técnica de ajuste de mínimos cuadrados no lineal para minimizar la diferencia entre los patrones de difracción observados y calculados. La función planteada, M , se define como:

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{\text{obs}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{calc}} \right\}^2$$

donde W_i representa una ponderación estadística, y_i^{obs} es la intensidad observada, y_i^{calc} es la intensidad calculada y c es un factor de escala. El proceso de refinamiento requiere estimaciones iniciales de varios parámetros, incluyendo la simetría del grupo espacial, las posiciones atómicas, las ocupaciones del sitio y los parámetros de red. Estos parámetros se ajustan iterativamente para lograr el mejor ajuste entre los patrones observados y calculados.

El método de Rietveld puede utilizar varias funciones analíticas para describir la forma de los picos de difracción, como las funciones de Voigt, pseudo-Voigt y Pearson VII. Estas funciones ayudan a modelar las formas de los picos con precisión, teniendo en cuenta las características instrumentales y de la muestra.

Este método no solo se utiliza para el refinamiento estructural, sino también para el análisis cuantitativo de fases, lo que permite determinar las abundancias relativas de diferentes fases dentro de una muestra.

Bibliography

- [1] Reyes A, Arredondo Y, and Navarro O. First principles study of the effects of disorder in the SrTiO_3 perovskite. *Rev. Mex. Fís.*, 62:160–163, 2016.
- [2] Faik Abdessamad. *Estudio de las estructuras cristalinas y de las transiciones de fase en nuevos materiales de wolframio (SrTiO_3) y de antimonio (Sb_2S_3) con estructura de perovskita doble*. PhD thesis, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, 2009.
- [3] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, and K.R. Poeppelmeier. B-cation arrangements in double perovskites. *Progr. Sol. State Chem.*, 22:197–233, 1993. 4
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, and D. Wei. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2016. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=1-MSwQEACAAJ>. 15
- [5] John D. Wright (Author); Nico A.J.M. Sommerdijk (Author). *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. CRC Press, 2000. 20
- [6] R. S. Azis, S. Sulaiman, I. R. Ibrahim, A. Zakaria, J. Hassan, N. N. C. Muda, R. Nazlan, N. M. Saiden, Y. W., M. S. Mustaffa, and K. A. Matori. Influence of pH adjustment parameter for sol-gel modification on structural, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline strontium ferrite. *Nanoscale research letters*, 13(1):160, 2018. URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2562-x>. 20
- [7] Manasa G. Basavarajappa and Sudip Chakraborty. Rationalization of double perovskite oxides as energy materials: A theoretical insight from electronic and optical properties. *ACS Materials Au*, 2(6):655–664, 2022. 7
- [8] C.G.F. Blum, A. Holcombe, M. Gellesch, M.I. Sturza, S. Rodan, R. Morrow, A. Maljuk, P. Woodward, P. Morris, A.U.B. Wolter, B. Büchner, and S. Wurmehl. Flux growth and characterization of Sr_2NiWO_6 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 421:39–44, 2015. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024815002869>, doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.04.004. 60
- [9] Oliver Burrows, Gøran J. Nilsen, Emmanuelle Suard, Mark T.F. Telling, J. Ross Stewart, and Mark A. de Vries. From 3d static order to 2d dynamic correlations in the tetragonal double perovskite Sr_2CuWO_6 . *arXiv: Strongly Correlated Electrons*, 2016. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:118625266>. 89

- [10] Delgado J Carlos. *Síntesis y caracterización de Perovskitas LaTi1-XXO3 (M= Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de Metil Naranja y Fenol en medio acuoso diluido*. PhD thesis, Universidad de Nariño-SIREDA, 2007. 4
- [11] Qi Chen, Nicholas De Marco, Yang (Michael) Yang, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Hongxiang Zhao, Ziruo Hong, Huanping Zhou, and Yang Yang. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 10(3):355–396, 2015. 7
- [12] Kaibin Chu, Wei Zong, Guohao Xue, Hele Guo, Jingjing Qin, Haiyan Zhu, Nan Zhang, Zhihong Tian, Hongliang Dong, Yue-E. Miao, Maarten B. J. Roeffaers, Johan Hofkens, Feili Lai, and Tianxi Liu. Cation substitution strategy for developing perovskite oxide with rich oxygen vacancy-mediated charge redistribution enables highly efficient nitrate electroreduction to ammonia. *Journal of the American Chemical Society*, 145(39):21387–21396, 2023. PMID: 37728869. doi:10.1021/jacs.3c06402. 5
- [13] Liang Chu, Waqar Ahmad, Wei Liu, Jian Yang, Rui Zhang, Yan Sun, Jianping Yang, and Xingao Li. Lead-free halide double perovskite materials: A new superstar toward green and stable optoelectronic applications. *Nano-Micro Letters*, 11:16, 2019. 16
- [14] Matías Andrés Córdoba. *Desarrollo de sistemas de caracterización de celdas solares y films de perovskita por métodos de imágenes de electroluminiscencia y red fotogenerada de estado estacionario*. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Comahue. Facultad de Ingeniería., Febrero 2022. Available at <http://rdi.uncoma.edu.ar/handle/uncomaid/16685?locale-attribute=en>. 16
- [15] Zhou Cui, Yinggan Zhang, Rui Xiong, Cuilian Wen, Jian Zhou, Baisheng Sa, and Zhimei Sun. Giant tunneling magnetoresistance in two-dimensional magnetic tunnel junctions based on double transition metal mxene sccr2c2f2. *Nanoscale Adv.*, 4:5144–5153, 2022. 16
- [16] Athrey C. Dakshinamurthy and C. Sudakar. Influence of the octahedral cation on the evolution of lattice phonons in metal halide double perovskites: Raman spectroscopic investigation of $\text{Cs}_2\text{B}'\text{B}''\text{Cl}_6$ ($\text{B}' = \text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x$; $\text{B}'' = \text{Bi}_{1-x}\text{In}_x$). *Phys. Rev. Mater.*, 7:065401, Jun 2023. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.7.065401>, doi:10.1103/PhysRevMaterials.7.065401. 5
- [17] Correa Muriel Daniela. Desarrollo de catalizadores bimetalicos basados en ni sintetizados a partir de precursores de perovskitas para la obtención de hidrógeno mediante la reacción de reformado de compuestos modelo del bio-oil. In *Encuentro de Becarios de Posgrado de la UNLP (EBEC 2022)(Modalidad virtual, 23 de noviembre de 2022)*, 2022. 3
- [18] Rubi Diego. *Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. 16

- [19] Lei Ding, Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Joseph Blake, Fabio Orlandi, Wei Yi, and Alexei A. Belik. Colossal magnetoresistance in the insulating ferromagnetic double perovskites $\text{tl}_2\text{nimno}_6$: A neutron diffraction study. *Acta Materialia*, 173:20–26, 2019. 16
- [20] Arredondo Páramo E and Arredondo León Y. *Síntesis y Análisis Teórico de los sistemas Sr_2XWO ($X = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)*. Tesis de licenciatura, ENES Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Junio 2022. 3, 4, 9, 12, 22
- [21] Dogan Fatih, Lin Hong, Guilloux-Viry Maryline, and Peña Octavio. Focus on properties and applications of perovskites, 2015. 3
- [22] José Juan Alvarado Flores. Análisis de la estructura perovskita $\text{laxsr}_1\text{-xcrymn}_{1-\text{yo}3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2):73–82, 2017. 16
- [23] Baldinozzi G, Sciau Ph, and Buffat P-A. Investigation of the orthorhombic structures of pb_2mgwo_6 and pb_2cowo_6 . *Solid state communications*, 86(9):541–544, 1993. 7
- [24] Arrieta Gamarra and Diana Isolina. *Efectos de la transición de fase sólido líquido en sistemas de nanopartículas magnéticas en medios líquidos*. PhD thesis, Universidad Nacional de La Plata, 2022.
- [25] Ma Luisa Ramón García. Introducción al método rietveld. *CdIe Energía.*, Editor, 12, 2007.
- [26] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. Conceptual density functional theory. *Chemical Reviews*, 103(5):1793–1874, 2003. PMID: 12744694. **arXiv:** <https://doi.org/10.1021/cr990029p>, doi:10.1021/cr990029p. 96
- [27] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901>. 96
- [28] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj,

- Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502 (19pp), 2009. URL: <http://www.quantum-espresso.org>. 96
- [29] Paolo Giannozzi, Oscar Basergio, Pietro Bonfà, Davide Brunato, Roberto Car, Ivan Carnimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano de Gironcoli, Pietro Delugas, Fabrizio Ferrari Ruffino, Andrea Ferretti, Nicola Marzari, Iurii Timrov, Andrea Urru, and Stefano Baroni. Quantum espresso toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics*, 152(15):154105, 2020. arXiv:<https://doi.org/10.1063/5.0005082>, doi:10.1063/5.0005082. 96
- [30] V. M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14:477–485, 1926. 10
- [31] L. Brown H., Eugene LeMay, Bruce E Bursten, and Julia R. Burgen. *Química*. Pearson Education, 9 edition, 2009. 22, 23
- [32] T. H. Hewett and F. V. Kusmartsev. Geometrically enhanced extraordinary magnetoresistance in semiconductor-metal hybrids. *Phys. Rev. B*, 82:212404, Dec 2010. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.212404>, doi:10.1103/PhysRevB.82.212404. 16
- [33] Rubel Mirza HK, Takei Takahiro, Kumada Nobuhiro, Ali M Mozahar, Miura Akira, Tadanaga Kiyoharu, Oka Kengo, Azuma Masaki, Magome Eisuke, Moriyoshi Chikako, et al. Hydrothermal synthesis, structure, and superconductivity of simple cubic perovskite (ba0. 62k0. 38)(bi0. 92mg0. 08) o3 with t c 30 k. *Inorganic Chemistry*, 56(6):3174–3181, 2017. 3
- [34] IBM. Quantum computing, 2024. <https://www.ibm.com/quantum> [Último acceso: 11 de abril de 2024.]. 2
- [35] ImageJ. Imagej: Imagej processing and analysis in java. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>. 81
- [36] Daisuke Iwanaga, Yoshiyuki Inaguma, and Mitsuru Itoh. Crystal structure and magnetic properties of b-site ordered perovskite-type oxides a2cub’o6 (a=ba, sr; b’=w, te). *Journal of Solid State Chemistry*, 147:291–295, 1999. URL: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8273>.
- [37] Pilo González J, Carvajal Quiroz E, and Salazar Posadas F. *Las perovskitas en la espintrónica*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2013. 16
- [38] J Jaramillo, B A Garzón, and L Tirado Mejía. Influence of the ph of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of tio2. *Journal of Physics: Conference Series*, 687(1):012099, feb 2016. 20

- [39] Bautista Ruiz JH, Ortiz Otálora CA, Parada Albarracín BC, and Vera López E. *Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2008. URL: <https://librosaccesoabierto.uptc.edu.co/index.php/editorial-uptc/catalog/download/104/131/3313?inline=1>.
- [40] Eugene A. Katz. Perovskite: Name puzzle and german-russian odyssey of discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6):e2000061, 2020. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.202000061>, arXiv: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/hlca.202000061>, doi:10.1002/hlca.202000061. 6
- [41] A. Khursheed. *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*. World Scientific, 3 edition, 2011. 45
- [42] K Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura, and Y Tokura. Room temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double perovskite structure. *Nature*, 395:677–680, 1998. 12, 13
- [43] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980, 1996. arXiv: <https://doi.org/10.1021/jp9606691>, doi:10.1021/jp9606691. 96
- [44] Momma Koichi and Izumi Fujio. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011. doi:10.1107/S0021889811038970. 6
- [45] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, and T. Randall Lee. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(8):15977–16009, 2013. URL: <https://www.mdpi.com/1422-0067/14/8/15977>, doi:10.3390/ijms140815977. 88
- [46] Sergey S. Kozlov, Olga V. Alexeeva Anna, B. Nikolskaia, Oleg I. Shevaleevskiy, Denis D. Averkiev, Polina V. Kozhuhovskaya, Oksana V. Almjasheva, and Liudmila L. Larina. Double perovskite oxides $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ and $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ for inorganic perovskite solar cells. *Phys. Chem. Math.*, 13(3):314–319, 2022. 7
- [47] Harnagea L, Jurca B, and Berthet P. Low field magnetoresistance up to 400 k in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ synthesized by a citrate route. *Journal of Solid State Chemistry*, 211:219–226, 2014. 21, 25
- [48] SpinQ LATAM. Quantum computing, 2024. <https://www.spinq.mx/> [Último acceso: 11 de abril de 2024.]. 2
- [49] Nana Li, Qian Zhang, Yonggang Wang, and Wenge Yang. Perspective on the pressure-driven evolution of the lattice and electronic structure in perovskite and double perovskite. *Applied Physics Letters*, 117(8):080502, 08 2020. 10

- [50] Xinlong Li, Suxian Fu, Mengyan Li, Kuan Cheng, and Shujuan Xiao. Effect of bimetallic and halogen ions on performance in inorganic double perovskites. *Academic Journal of Science and Technology*, 2(2):68–77, 2022. 16
- [51] Aguilera-Domínguez Lianet and Arada-Pérez María de los Á. Influencia del ph en la obtención de nanopolvos de titanato de bario. *Revista Cubana de Química*, 25(2):229–234, 2013.
- [52] Y.P. Liu, H.R. Fuh, and Y.K. Wang. Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of $\text{Sr}_2\text{Bb}'\text{O}_6$ ($\text{B}=\text{Co, Cu, and Ni}$; $\text{B}'=\text{Mo, W, Ta, and Re}$; and $\text{Bb}'=\text{Fe, Co}$). *Computational Materials Science*, 92:63–68, 2014. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614003310>, doi:10.1016/j.commatsci.2014.05.013. 4
- [53] Michael W. Lufaso and Patrick M. Woodward. Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 60(1):10–20, Feb 2004. 10
- [54] T. Maiti, M. Saxena, and R. Pinku. Double perovskite ($\text{Sr}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$) oxides for high-temperature thermoelectric power generation - a review. *Journal of Materials Research*, 34:107–125, 2019. 7
- [55] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2 edition, 2020. 96
- [56] Díaz Acosta Cristian Moisés, Martínez Luevanos Antonia, Estrada Flores Sofía, Cano Salazar Lucia Fabiola, Aguilera Gonzalez Elsa Nadia, and Ibarra Alonso María Cristina. Perovskitas ABX_3 de haluros inorgánicos para celdas solares: estabilidad química y estructural. *Matéria Rio de Janeiro*, 26, 2022. 4
- [57] Ghulam M. Mustafa, M. Hassan, Nuriyah Mohammed Aloufi, Sadaf Saba, Samah Al-Qaisi, Q. Mahmood, Hind Albalawi, S. Bouzgarrou, H.H. Smaili, and Abeer Mera. Half metallic ferroamagnetism, and transport properties of vacancy ordered double perovskites $\text{Rb}_2(\text{Os/Ir})\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) for spintronic applications. *Ceramics International*, 48(16):23460–23467, 2022. doi:10.1016/j.ceramint.2022.04.341. 3, 20
- [58] Sindhu S. Nair, Lucky Krishnia, Alex Trukhanov, Preeti Thakur, and Atul Thakur. Prospect of double perovskite over conventional perovskite in photovoltaic applications. *Ceramics international*, 48:34128–34147, 2022. 16
- [59] Abolhassan Najafi, Fahimeh Sharifi, Saloumeh Mesgari-Abbasi, and Gholamreza Khalaj. Influence of pH and temperature parameters on the sol-gel synthesis process of meso porous ZrO_2 nanopowder. *Ceramics International*, 48(18):26725–26731, 2022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222019629>, doi:10.1016/j.ceramint.2022.05.367. 20

- [60] Kayser González P., Alonso Alonso J.A., and Sánchez Benítez J. *Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura*). Tesis de doc., Universidad Complutense de Madrid, 2014. 8
- [61] A. B. Pippards. *Magnetoresistance in metals*. Cambridge University Press, 1989. 15
- [62] Madueno Q, Moreno L-C, Téllez DA, and Roa-Rojas J. Caracterización estructural de la perovskita BaSnO_3 sinterizada por diferentes métodos. *Revista Colombiana de Física*, 39(2), 2007. 3
- [63] Kohli Rajiv. Applications of ionic liquids in removal of surface contaminants. In *Developments in surface contamination and cleaning: applications of cleaning techniques*, pages 619–680. Elsevier, 2019. 44
- [64] A P Ramirez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171, sep 1997. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/005>, doi:10.1088/0953-8984/9/39/005. 16
- [65] C. Reig, S. Cardoso, and S.C. Mukhopadhyay. *Giant Magnetoresistance (GMR) Sensors: From Basis to State-of-the-Art Applications*. Smart Sensors, Measurement and Instrumentation. Springer Berlin Heidelberg, 2013. 16
- [66] A. M. Reyes, Y. Arredondo, and O. Navarro. Effect of cationic disorder on the magnetic moment of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(7):4048–4052, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00100. 5
- [67] Nafise Rezaei, Tayebhehsadat Hashemifar, Mojtaba Alaei, Farhad Shahbazi, S. Javad Hashemifar, and Hadi Akbarzadeh. Ab initio investigation of magnetic ordering in the double perovskite Sr_2NiWO_6 . *Phys. Rev. B*, 99:104411, Mar 2019. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.104411>, doi:10.1103/PhysRevB.99.104411. 97
- [68] Md Roknuzzaman, Chunmei Zhang, Kostya Ostrikov, Aijun Du, Hongxia Wang, Lianzhou Wang, and Tuquabo Tesfamichael. Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. *Scientific Reports*, 718:9, 2019. 16
- [69] Mirza H. K. Rubel, Akira Miura, and et al. Superconducting double perovskite bismuth oxide prepared by a low-temperature hydrothermal reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(14):3599–3603, 2014. 7
- [70] Chakraverty S, Yoshimatsu K, Kozuka Y, Kumigashira H, Oshima M, Makino T, Ohtomo A, and Kawasaki M. Magnetic and electronic properties of ordered double-perovskite La_2VMO_6 thin films. *Physical Review B*, 84(13):132411, 2011. 4
- [71] Vasala Sami and Karppinen Maarit. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: a review. *Progress in solid state chemistry*, 43(1-2):1–36, 2015.

- [72] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976. 11, 96
- [73] Gunnar Suchaneck, Evgenii Artiukh, and Gerald Gerlach. Resistivity and tunnel magnetoresistance in double-perovskite strontium ferromolybdate ceramics. *physica status solidi (b)*, 259(8):2200012, 2022. 16
- [74] Peng SZ, Zhang Y, Wang MX, Zhang YG, and Zhao Weisheng. Magnetic tunnel junctions for spintronics: Principles and applications. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, pages 1–16, 1999.
- [75] S.Z. Tian, J.C. Zhao, C.D. Qiao, X.L. Ji, and B.Z. Jiang. Structure and properties of the ordered double perovskites Sr_2MWO_6 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) by sol-gel route. *Materials Letters*, 60(21):2747–2750, 2006. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06001327>, doi:10.1016/j.matlet.2006.01.083. 56, 60, 89
- [76] Valdés, Jesús, Reséndiz, Daniel, ángeles Cuán, Nava Rufino, Aguilar Bertha, Cortés-Romero Carlos M, and Navarro Oracio. Sol-gel synthesis of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by microwave technique. *Materials*, 14(14):3876, 2021. 3, 20
- [77] Sami Vasala, Hassan Saadaoui, Elvezio Morenzoni, Omar Chmaissem, Ting-Shan Chan, Jin-Ming Chen, Ying-Ya Hsu, Hisao Yamauchi, and Maarit Karppinen. Characterization of magnetic properties of Sr_2CuWO_6 and $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, 89:134419, Apr 2014. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.134419>, doi:10.1103/PhysRevB.89.134419. 97
- [78] M. C. Viola, M. J. Martínez Lope, J. A. Alonso, J. L. Martínez, J. M. De Paoli, S. Pagola, J. C. Pedregosa, M. T. Fernández Díaz, and R. E. Carbonio. Structure and magnetic properties of Sr_2CoWO_6 : An ordered double perovskite containing $\text{Co}^{2+}(\text{HS})$ with unquenched orbital magnetic moment. *Chemistry of Materials*, 15(8):1655–1663, 2003. doi:10.1021/cm0208455. 56
- [79] A. R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley, 2 edition, 2014. 5
- [80] W. Wong-Ng, G. Y. Liu, D. D. Shi, Y. Q. Yang, R. Derbeshi, D. Windover, and J. A. Kaduk. Crystal chemistry, x-ray diffraction reference patterns, and bandgap studies for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoWO}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, \text{ and } 0.9$). *Powder Diffraction*, 35(3):197–205, 2020. doi:10.1017/S0885715620000342. 97
- [81] Liyan Wu, Xiaoyan Mei, and Wenjun Zheng. Hydrothermal synthesis and characterization of double perovskite Ba_2YsBO_6 . *Materials Letters*, 60(19):2326–2330, 2006. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06000292>, doi:10.1016/j.matlet.2005.12.135. 3
- [82] J.B. Yang, J. Kim, Y.S. Woo, C.S. Kim, and B.W. Lee. Magnetoresistance in double perovskites $\text{Ba}_2\text{XLa}_x\text{FeMoO}_6$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):e664–e665, 2007. 16

- [83] Kim Jin Young, Lee Jin-Wook, Jung Hyun Suk, Shin Hyunjung, and Park Nam-Gyu. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, 120(15):7867–7918, 2020.
- [84] Ruiz Barrera Yuritzi. *Síntesis y caracterización de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 dopada con Nd*. PhD thesis, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, 2020.
- [85] Andrei Zadorozhnyi, Raz Rivlis, and Yuri Dahnovsky. Giant magnetoresistance in helimagnets. *Phys. Rev. B*, 108:014405, Jul 2023. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.014405>, doi:10.1103/PhysRevB.108.014405. 16
- [86] Lixiu Zhang, Luyao Mei, Kaiyang Wang, Yinhua Lv, Shuai Zhang, Yaxiao Lian, and et al. Advances in the application of perovskite materials. *Nano-Micro Letters*, 15:177, 2023. 16
- [87] Xin-Gang Zhao, Dongwen Yang, Ji-Chang Ren, Yuanhui Sun, Zewen Xiao, and Lijun Zhang. Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications. *Joule*, 2(9):1662–1673, 2018. 16, 18
- [88] J. Zhu, Y. Zhang, C. Zitao, Z. Zhang, X. Tian, M. Huang, X. Bai, X. Wang, Y. Zhu, and H. Jiang. Superexchange-stabilized long-distance cu sites in rock-salt-ordered double perovskite oxides for co2 electromethanation. *Nature Communications*, 15:1565, 2024. doi:10.1038/s41467-024-45747-5.

Salma Cristina Luna Ramos

SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LOS SISTEMAS Sr_2XWO_6 , $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:520993135

Fecha de entrega

31 oct 2025, 7:48 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

31 oct 2025, 7:54 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LOS SISTEMAS Sr_2XWO_6 , $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$.pdf

Tamaño del archivo

4.3 MB

117 páginas

24.287 palabras

124.027 caracteres

10% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 9%  Fuentes de Internet
- 6%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
24 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Ciencias de la Ingeniería Física	
Título del trabajo	"Síntesis y análisis de las propiedades magnéticas en los sistemas Sr_2XWO_6 con X= Co, Ni, Cu"	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Salma Cristina Luna Ramos	1209547@umich.mx
Director	José Luis Rivera Rojas	jlrivera@umich.mx
Codirector	Yesenia Arredondo León	yesenia.arredondo@umich.mx
Coordinador del programa	Dr. Dagoberto Cardona Ramírez	dagoberto.cardona@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	NO	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	NO	
Traducción a otra lengua	NO	
Revisión y corrección de estilo	NO	
Análisis de datos	NO	Se utilizaron diferentes programas para obtener algunos resultados como lo que Xpert (para la obtención de el refinamiento de la difracción de los rayos X), ImageJ (para analizar el tamaño de partícula de los polvos), Origin (para la obtención de tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer).
Búsqueda y organización de información	NO	
Formateo de las referencias bibliográficas	SÍ	Se utilizó la herramienta de Google académico para obtener la referencia en formato Bibtex.
Generación de contenido multimedia	NO	
Otro	NO	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Salma Cristina Luna Ramos
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 20 de octubre de 2025.