



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NÍCOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS
FERROMAGNÉTICOS MEDIO-METÁLICOS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA**

PRESENTA:

M. C. TANIA ELIZABETH SOTO GUZMÁN

ASESORES

DR. ORACIO NAVARRO CHÁVES

DR. GONZALO VIRAMONTES GAMBOA

Morelia, Michoacán Febrero de 2019

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NÍCOLAS DE HIDALGO**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
ÓXIDOS FERROMAGNÉTICOS
MEDIO-METÁLICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
FÍSICA**

Presenta:

M. en C. Tania Elizabeth Soto Guzmán

Asesores:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa

Febrero 2019

A Frida Zoé

Agradecimientos

*Primera*mente agradezco a Dios por permitirme culminar este propósito profesional que me planteé desde hace un poco más 10 años. Con ello no sólo culmina un grado académico, sino uno de mis más grandes sueños.

Agradezco infinitamente a mis padres Margarita Guzmán y Armando Soto, sé que sin ellos nada de esto hubiera sido posible. En cada momento de angustia, nervios, cansancio e incluso pánico, durante este trayecto estuvieron siempre, para alentarme y apoyarme incondicionalmente al igual que mi esposo Guillermo Villaseñor. Han sido y serán siempre mi motivo para seguir adelante y no quebrantarme a pesar de las dificultades. Estoy y estaré eternamente agradecida.

Gracias a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a la facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y al posgrado en ciencias en Ingeniería Física por su apoyo profesional.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca durante el doctorado, a los proyectos 252677 de CONACYT y PAPIIT IN104616 al igual que al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM campus Morelia por el apoyo otorgado.

Agradezco al Dr. Oracio Navarro y a la Dra. Bertha Aguilar por su apoyo, amistad y contribuciones a este proyecto de investigación.

INDICE

1.- Resumen.....	13
2.- Introducción.....	15
3.- Objetivo general.....	20
4.- Objetivos específicos.....	21
5.- Marco teórico.....	22
5.1.- Técnicas experimentales utilizadas en la síntesis de la doble perovskita.....	22
5.1.1.- Estado sólido.....	22
5.1.2.- Sol-gel.....	23
5.2.- Especificaciones técnicas de los hornos utilizados en la síntesis.....	25
5.3.- Equipos de Caracterización.....	27
5.3.1.- Difracción de rayos X.....	27
5.3.1.1.- Propiedades de los rayos X.....	27
5.3.1.2.- Absorción.....	28
5.3.1.3.- Filtros.....	30
5.3.1.4.- Producción de rayos X.....	30
5.3.1.5.- Detectores de rayos X.....	31
5.3.1.6.- Ley de Bragg.....	31
5.3.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	33
5.3.3.- Análisis termogravimétrico.....	34
5.3.3.1.- Propiedades de la termogravimetría.....	34
5.3.3.2.- Otras aplicaciones termogravimétricas.....	36
5.3.4.-Microscopía electrónica (XPS).....	38
5.3.5.- Propiedades magnéticas.....	40
6.- Metodología experimental.....	43
6.1.- Estado sólido.....	43
6.2.- Sol-gel.....	46
6.3.- Dopaje del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con La.....	49
7.- Resultados.....	53
7.1.- Doble perovskita estequiométrica.....	53

7.1.1.- Difracción de rayos X.....	53
7.1.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	56
7.1.3.- Caracterización magnética.....	60
7.1.4.- Temperatura de Curie.....	61
7.2.- Doble perovskita no estequiométrica con exceso de Fe.....	64
7.2.1.- Difracción de rayos X.....	64
7.2.2.- Microscopía electrónica de barrido.....	68
7.2.3.- Caracterización magnética.....	76
7.2.4.- Temperatura de Curie.....	78
7.3.- Doble perovskita no estequiométrica con exceso de Mo.....	82
7.3.2.- Difracción de Rayos X.....	82
7.3.3.- Microscopía electrónica de barrido.....	83
7.4.- Análisis de los resultados de las composiciones sintetizadas.....	86
7.5.- Doble perovskita estequiométrica dopada con La.....	100
8.- Conclusiones.....	112
9.- Referencias.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Arreglo general de la perovskita simple y de la doble perovskita para el compuesto de Fe-Mo.....	17
Figura 2. Las bandas de espín \uparrow mayoritarias muestran una banda prohibida (0.5-0.8 eV).	18
Figura 3. Descripción gráfica de las etapas de los procesos de sol-gel.....	24
Figura 4.- Horno <i>Nabatherm</i> usado durante la calcinación de la doble perovskita.....	25
Figura 5. Horno <i>Carbolite</i> con atmosfera controlada para realizar la reducción de los precursores y formar la doble perovskita	26
Figura 6. Arreglo de las tapas del horno tubular para la entrada del gas de H ₂ y del gas inerte.....	26
Figura 7. Espectro electromagnético. Los límites entre cada región son arbitrarios.....	28
Figura 8. Espectro de rayos X del Mo en función de voltaje aplicado.....	29
Figura 9. Sección transversal de un tubo de filamento de r-X.....	31
Figura 10. Ley de Bragg.....	32
Figura 11. Esquema de un diseño de termobalanza.....	35
Figura 12.-Esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica.....	36
Figura 13. Termograma de una medición de Temperatura de Curie.....	37
Figura 14. Diagrama del proceso fotoelectrónico.....	39
Figura 15. Componentes de una curva de histéresis.....	41
Figura 16. Diagrama de Flujo del proceso de obtención de la doble perovskita Sr ₂ Fe _{1+x} Mo _{1-x} O ₆ por el método de estado sólido.....	44
Figura 17. Diagrama de Flujo del proceso de obtención de la doble perovskita Sr ₂ Fe _{1+x} Mo _{1-x} O ₆ por el método de sol-gel.....	48

Figura 18. Diagrama de Flujo del proceso de obtención de la doble perovskita por el método de estado sólido dopando el compuesto con La.....	51
Figura 19. Diagrama de Flujo del proceso de obtención de la doble perovskita por el método de sol-gel dopando el compuesto con La.....	52
Figura 20. Difractograma de la muestra Sr_2FeMoO_6 (doble perovskita estequiométrica) sintetizada por el método físico de estado sólido.....	54
Figura 21. Difractograma de la muestra Sr_2FeMoO_6 (doble perovskita estequiométrica) sintetizada por el método físico de estado sólido y el método químico sol-gel.....	55
Figura 22. Esquema de la estructura cristalina de la doble perovskita estequiométrica.....	56
Figura 23. Imágenes de la doble perovskita estequiométrica obtenida por estado sólido a) y b) y sol-gel c) y d).....	57
Figura 24. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido a) y por Sol-gel b).....	58
Figura 25. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido.....	60
Figura 26. Curva de histéresis de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.....	61
Figura 27. Temperatura de Curie de obtenida de termogravimetría por el método de las tangentes de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.....	62
Figura 28. Temperatura de Curie obtenida de termogravimetría por el método de las derivadas de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.....	63
Figura 29. Difractograma de la muestra $Sr_2Fe_{1.1}Mo_{0.9}O_6$ sintetizada por el método físico estado sólido.....	65
Figura 30. Difractograma de la muestra $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ sintetizada por el método físico estado sólido.....	66

Figura 31. Difractogramas de las muestras $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ sintetizada por el método de estado sólido.....	67
Figura 32. Difractogramas de las muestras $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ sintetizada por el método de sol-gel.....	68
Figura 33. Imágenes de la doble perovskita no estequiométrica.....	70
Figura 34. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita no estequiométrica....	71
Figura 35. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por estado sólido.....	72
Figura 36. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por sol-gel.....	74
Figura 37. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita no estequiométrica a) $x=0.1$ y b) $x=0.2$ sintetizado por el método de sol-gel.....	75
Figura 38. Curva de histéresis de la doble perovskita no estequiométrica sintetizada por estado sólido para $x=0.1$ y $x=0.2$	76
Figura 39. Curva de histéresis de la doble perovskita no estequiométrica sintetizada por sol-gel para $x=0.1$ y $x=0.2$	77
Figura 40. Termogramas para obtener la temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por estado sólido por el método de las tangentes.....	78
Figura 41. Termogramas para obtener la temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por estado sólido por el método de las derivadas.....	79
Figura 42. Termogramas para obtener la temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por sol-gel por el método de las tangentes.....	80
Figura 43. Termogramas para obtener la temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por sol-gel por el método de las derivadas.....	81
Figura 44. Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$ sintetizada por el método físico de estado sólido.....	82

Figura 45. Imágenes de la doble perovskita no estequiométrica ($x = -0.1$).....	83
Figura 46. Análisis EDS de la doble perovskita con composición $x = -0.1$	84
Figura 47. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por estado sólido.....	85
Figura 48. Difractogramas de las fases sintetizadas por: a) estado sólido y b) Sol-gel.....	86
Figura 49. Variación del parámetro de red y volumen de las composiciones sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.....	88
Figura 50. Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido para diferentes composiciones con distintos aumentos.....	89
Figura 51. Curvas de histéresis obtenidas para todas las composiciones sintetizadas por el método de estado sólido.....	90
Figura 52. Curvas de histéresis obtenidas para todas las composiciones sintetizadas por el método de sol-gel.....	91
Figura 53. Acercamiento de las curvas de histéresis para obtener el campo coercitivo de todas las composiciones sintetizadas por sol-gel y estado sólido.....	92
Figura 54. Cambio de la magnetización de saturación y del campo coercitivo con respecto a la composición para la doble perovskita sintetizada a) estado sólido y b) sol-gel.....	93
Figura 55. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la temperatura de Curie por el método de las tangentes de las composiciones sintetizadas por estado sólido.....	94
Figura 56. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la temperatura de Curie por el método de las derivadas de las composiciones sintetizadas por estado sólido.....	95
Figura 57. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la temperatura de Curie por el método de las tangentes de las composiciones sintetizadas por sol-gel.....	96

Figura 58. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la Temperatura de Curie por el método de las derivadas de las composiciones sintetizadas por sol-gel.....	97
Figura 59. Temperatura de Curie obtenida por el método de las tangentes de las dobles perovskitas no estequiométricas y estequiométricas sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.....	98
Figura 60. Temperatura de Curie obtenida por el método de las derivadas de las dobles perovskitas no estequiométricas y estequiométricas sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.....	99
Figura 61. Patrones de difracción de las muestras dopadas con La $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ sintetizada por sol-gel.....	101
Figura 62. Patrones de difracción de las muestras dopadas con La, $Sr_{2-x}La_xFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ sintetizada por sol-gel.....	102
Figura 63. Parámetros de red a y c (Å) y Volumen (Å ³) obtenidos de los refinamientos Rietveld.....	103
Figura 64. Espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X para el átomo Fe en el sistema dopado con La.....	104
Figura 65. Espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X para el átomo Mo en el sistema dopado con La.....	105
Figura 66. Imágenes obtenidas de Microscopía electrónica de barrido para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$. a) $x=0$, b) $x=0.25$ y c) $x=1.0$	106
Figura 67. Espectros de dispersión de energía obtenidos de Microscopía electrónica de barrido para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$	107
Figura 68. a) Curvas de histéresis a ± 2.5 T para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$	109
Figura 69. Curvas termogravimétricas para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita ordenada.....	59
Tabla 2. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica con $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizada por estado sólido.....	69
Tabla 3. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica con $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizada por sol-gel.....	73
Tabla 4. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica ($x= -0.1$).....	84

RESUMEN

Los óxidos ferromagnéticos medio-metálicos son compuestos ampliamente estudiados debido a la gran variedad de aplicaciones en espintrónica. En este trabajo se sintetizó la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, compuesto que presenta este tipo de aplicaciones, utilizando dos rutas de síntesis: por reacción en estado sólido y el método de sol-gel, para obtener en particular el sistema con la fórmula $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. Además de obtener el compuesto en su fase no estequiométrica, se dopó el sistema con La para conocer y estudiar las modificaciones al sustituir un átomo divalente (Estroncio) por un átomo trivalente (Lantano). La fórmula química generalizada para el sistema dopado con Lantano es $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. Una vez obtenidas las muestras por ambas metodologías de síntesis, se realizó la caracterización estructural, química, física y magnética del sistema con diferentes concentraciones de Fe, Mo y La. Los resultados obtenidos muestran un valor máximo de magnetización de saturación de $1.96 \mu_B/\text{f.u.}$. Este valor decrece con el aumento de Fe y con el dopaje de La en el sistema. En tanto a la Temperatura de Curie se observó un incremento al dopar la doble perovskita con La e incrementar la cantidad de Fe en el compuesto.

Palabras clave: espintrónica, medio-metálico, doble perovskita, magnetorresistencia, ferromagnético

ABSTRACT

The ferromagnetic half-metallic oxides are widely studied compounds due to the variety of applications in spintronics. In this work, the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ was synthesized, a compound that presents this type of applications, using two synthesis routes: by reaction in solid state and the sol-gel method, to obtain in particular the system with the formula $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. In addition to obtaining the compound in its non-stoichiometric phase, the system was doped with La to know and study the modifications when substituting a divalent atom (Strontium) for a trivalent atom (Lantano). The generalized chemical formula for the doped system with Lantano is $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. The samples were obtained by both synthesis methodologies, the structural, chemical, physical and magnetic characterization of the system was carried out with different concentrations of Fe, Mo and La. The results obtained show a maximum value of saturation magnetization of $1.96 \mu\text{B} / \text{f.u.}$ This value decreases with the increase in Fe and the doping of La in the system. For the Curie temperature, an increase was observed when doping the double perovskite with La and increasing the amount of Fe in the compound.

INTRODUCCIÓN

La magnetorresistencia colosal (MRC) ha tenido gran importancia en los últimos años, debido a la utilidad tecnológica que generan los materiales que poseen dicha característica. Entre sus posibles aplicaciones podemos mencionar a los sensores y dispositivos de almacenamiento, como memorias magnéticas. La magnetorresistencia no es más que la reducción de la resistividad al aplicar un campo magnético externo. La doble perovskita ordenada exhibe magnetorresistencia colosal a altas temperaturas y bajos campos magnéticos [1], lo que la hace atractiva para aplicaciones en dispositivos espintrónicos [2].

Los primeros materiales magnetorresistivos que se estudiaron fueron las manganitas con estructura tipo perovskita, las cuales presentan un cambio en la magnetorresistencia mayor al 60% [3]. Tiempo después se intentó dopar a las manganitas con el objetivo de incrementar la Temperaturas de Curie (T_C) y disminuir el campo magnético externo [4,5]. Kobayashi y colaboradores [6] reportaron que el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) presenta una temperatura de transición de ferromagnético a paramagnético, en aproximadamente 415 K y una magnetorresistencia colosal con un cambio en la resistividad de aproximadamente el 500%. La magnetorresistencia a bajo campo magnético en la doble perovskita está relacionada con el orden en los átomos de Fe y Mo [7], los átomos de Oxígeno forman alternadamente octaedros de FeO_6 y MoO_6 .

El sistema SFMO, está formado por iones alternados de Fe^{3+} ($3d^5$) y Mo^{5+} ($4d^1$) (figura 1) y presenta un estado ferromagnético medio metálico [3], el cual puede deducirse por medio de la estructura de bandas (figura 2) donde se observa que las bandas correspondientes a los electrones mayoritarios tienen una brecha (≈ 0.5 - 0.8 eV) en el nivel de Fermi que se origina porque la semi-banda del Fe se encuentra llena. Mientras que las bandas correspondientes a los estados minoritarios cruzan el nivel de Fermi, dando origen al carácter medio metálico del compuesto en el estado base. Cerca del nivel de Fermi, la zona ocupada de las bandas en el canal mayoritario, proviene de las bandas llenas t_{2g} y e_g debidas a los niveles d del Fe, aunque se encuentran ligeramente hibridizados con los niveles d del Mo. El estado

ferromagnético medio-metálico es el responsable de la MRC por el efecto túnel en las fronteras de grano. Dicho estado se debe posiblemente a los iones alternados de Fe y Mo en la red cristalina [8,9].

Los estudios experimentales del SFMO reportan un valor de la magnetización de saturación (M_s) de aproximadamente $3.7 \mu_B/\text{f.u.}$ [10], que es muy cercano a la magnetización de saturación de las bandas polarizadas en la doble perovskita ordenada [3]. Sin embargo, en este sistema, donde los átomos de Fe y Mo están alternados puede presentarse un fenómeno conocido como *mis-site disorder* o antisitios (AS) [11], que de acuerdo a la literatura, dependen de las cargas, radios iónicos entre ambos átomos y del proceso de síntesis [12]. Dichos AS, generan que la polarización de espín sea de aproximadamente 0.85 del valor máximo de uno y el cambio en el valor de la magnetización de saturación [13]. El decaimiento en la magnetización de saturación con el incremento de AS es resultado del acoplamiento antiferromagnético entre los átomos que rodean al Fe [14].

Debido a que es complicado tener un control exhaustivo de los antisitios, grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar compuestos no estequiométricos como el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{(1+x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$, para corroborar como dichos antisitios afectan las propiedades magnéticas [15], teniendo como referencia la composición ideal, $x=0$. Para x diferente de cero el desorden en los enlaces generado será Fe(S)-O-Fe(AS) y Mo(S)-O-Mo(AS); estos son los vecinos cercanos del compuesto y son claves para determinar las propiedades electrónicas y magnéticas [16, 17, 18]. En el régimen $x < 0$ tenemos un exceso de Mo y por lo tanto el enlace que prevalece es Mo(S)-O-Mo(AS). Por otra parte, cuando $x > 0$ tenemos un exceso de Fe en el sistema prevaleciendo el enlace Fe(S)-O-Fe(AS). Para el caso concreto, donde el compuesto presenta un exceso de Fe, el valor de la magnetización de saturación decrece, lo cual se debe al espín local del Fe [19]. Otra de las propiedades importantes del SFMO es la temperatura de Curie (T_C). Para entender mejor dicha propiedad es necesario analizar la densidad de estados de la figura 2, la cual establece que cerca del nivel de Fermi los estados electrónicos están conformados por spines \uparrow de las bandas t_{2g}^3 y e_g^2 para la configuración del Fe^{3+} y del electrón itinerante con spin \downarrow , ocupando parcialmente la banda t_{2g} del Mo^{5+} . Estas bandas están fuertemente hibridizadas con oxígenos en estado p. Las

bandas localizadas en el Fe y el Mo enfatizan que la interacción electrón-electrón es muy importante para el incremento de la T_C [20, 21].

Por otro lado, los antisitios se pueden controlar por medio del método de obtención [22], por lo que estudiar la reacción de formación de la doble perovskita es uno de los principales objetivos en la síntesis del $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ [23]. Es por ello que surge la necesidad de analizar la ruta de síntesis y establecer parámetros óptimos durante este proceso para tener un control exhaustivo de los antisitios o bien conocer que los produce y fundamentar cuáles son las características que más se ven afectadas por la presencia de dichos antisitios.

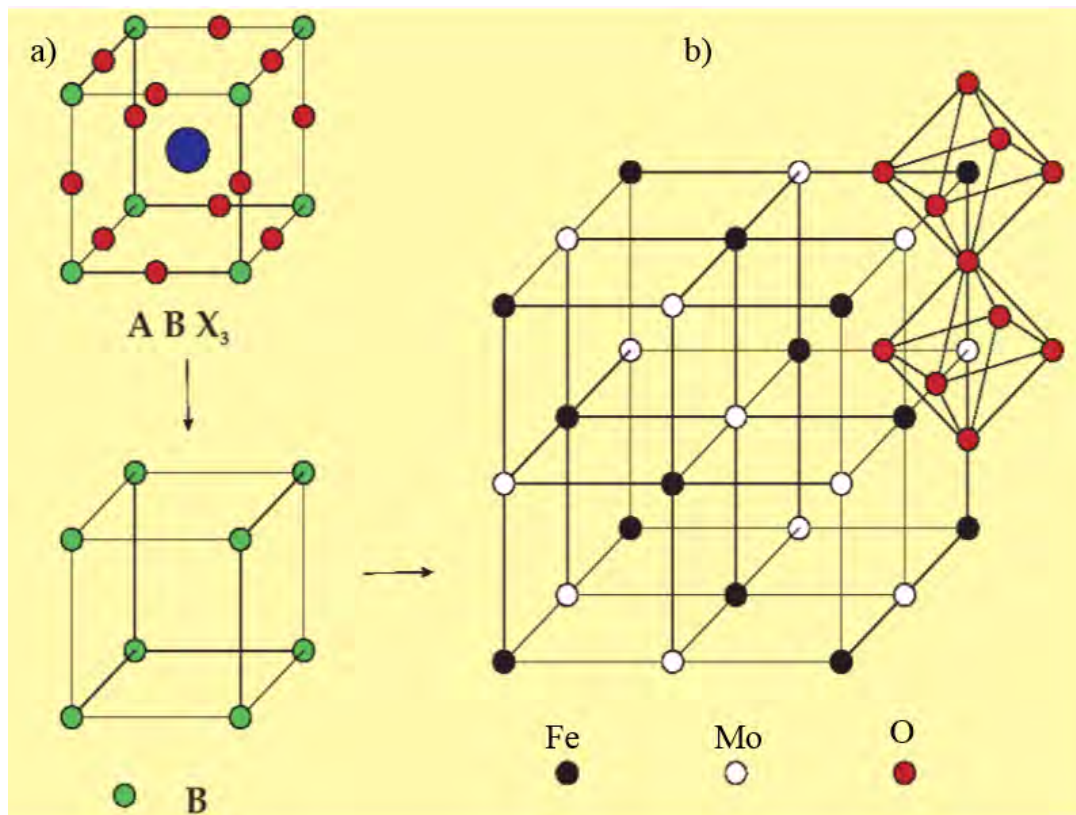


Figura 1. Arreglo general de la perovskita simple a) y de la doble perovskita b) para el compuesto de Fe-Mo.

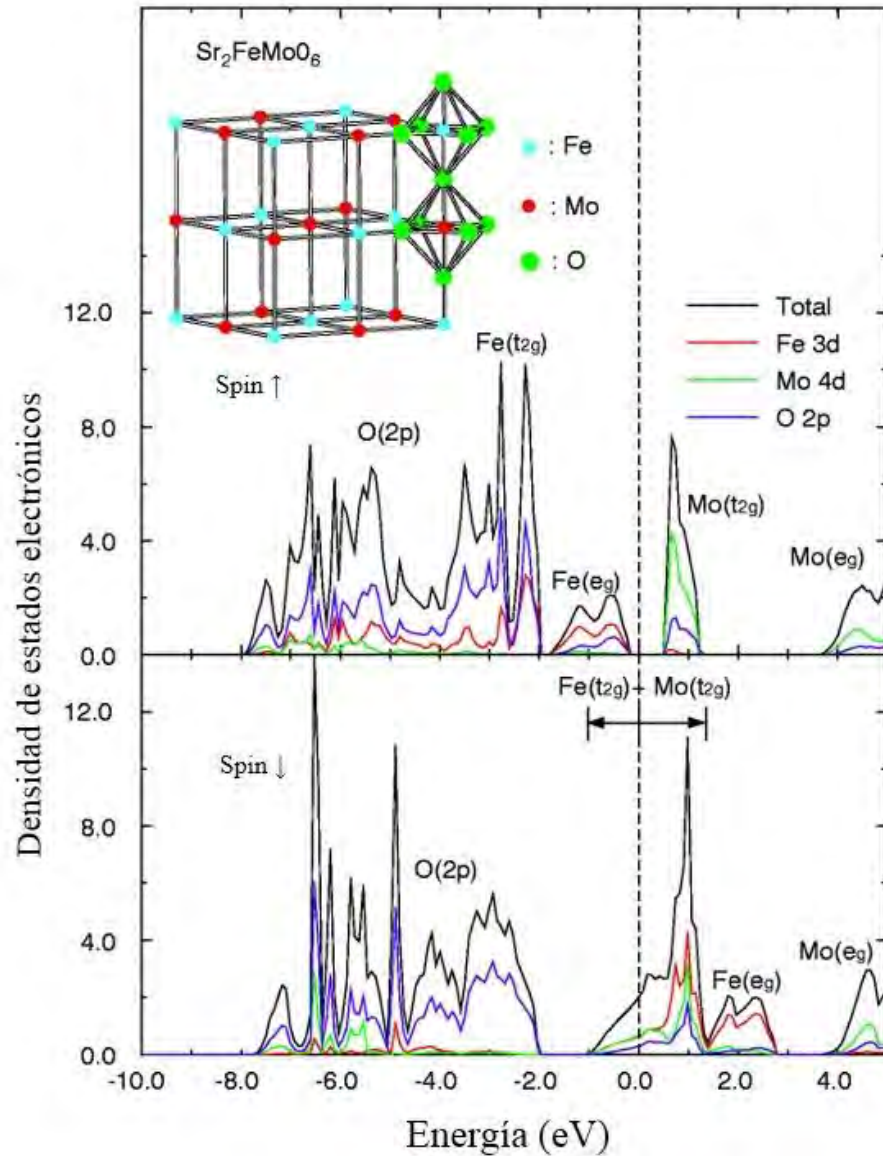


Figura 2. Las bandas de espín \uparrow mayoritarias muestran una banda prohibida (0.5-0.8 eV). Las bandas minoritarias de espín \downarrow cruzan el nivel de Fermi dando lugar al carácter medio-metálico del compuesto. La configuración es $3d^5$ para el Fe y $4d^1$ para el Mo. Debido al fuerte acoplamiento de Hund, los sitios de Fe estarán ocupados por espines paralelos en los orbitales t_{2g} y e_g dando $S=5/2$ (se considerará espín 1/2, orbital congelado y localizado). Los electrones itinerantes son del Mo en los orbitales t_{2g} (espín 1/2). Resultado que es consistente con espectroscopía de foto emisión [24] y experimentos de dicroísmo circular magnético de rayos X [25].

Otro de los desafíos de nuestra doble perovskita (SFMO) es el incremento de los electrones de conducción, que se consigue con la sustitución del átomo de Sr por cationes trivalentes, con el objetivo de dopar el sistema con electrones en la banda de conducción y que el sistema no trabaje con solamente un electrón por fórmula unitaria [26]. Se ha demostrado que el reemplazo en la SFMO de átomos de Sr^{2+} por átomos trivalentes como el La^{3+} no eleva propiedades como la T_C por más de 80 K. Sin embargo, este cambio de átomos en la estructura se acompaña con un aumento en la cantidad de AS [27].

En los materiales ferromagnéticos medio-metálicos, el desafío es obtener valores más altos de la temperatura de Curie (T_C) y de polarización de spin para obtener dispositivos potenciales a temperatura ambiente. Los compuestos $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) tienen una T_C de aproximadamente 450 K [2, 9, 26], cerca de la temperatura ambiente haciendo estos compuestos muy atractivos. Otro de los reportes de este tipo de dobles perovskitas con una alta Temperatura de Curie es el compuesto $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ el cual tiene una T_C de 635 K [19]. Resultados experimentales en la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ han demostrado que un aumento en la T_C de más de 70 K puede observarse incrementando el número de electrones de conducción derivado de la sustitución de Sr^{2+} (átomo divalente) por La^{3+} (átomo trivalente) en el sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ [28]. Sin embargo, los resultados recientes han demostrado que el estado ferromagnético de este sistema se vuelve inestable cuando la banda de conducción es dopada con composiciones de $x > 1$ y que la T_C disminuye [29]. Es por ello, que en el presente trabajo de tesis se estudia y discute el sistema SFMO dopado con La, se obtienen muestras y se caracterizan por diferentes técnicas, para poder realizar una discusión y analizar los efectos de dicho dopaje. Sin embargo, hay que señalar que el dopaje con La genera desorden en el sistema perjudicando la T_C [28]. Este efecto se debe a que los átomos de Fe migran a los sitios del Mo para equilibrar la carga introducida por el La en la celda. El aumento de electrones de conducción debida al La puede expresarse como: $n = (1 + x)$, donde n aumenta con el incremento del La en el sistema; mientras que el número de átomos de O se mantiene constante en la estructura [30].

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por el método de sol-gel y estado sólido los siguientes compuestos: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ y caracterizarlos química, morfológica y magnéticamente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtener el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{(1+x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$ a través de reacción en estado sólido y método de sol-gel para después reducir en un horno con atmósfera controlada.
- ✓ Obtener el compuesto $\text{Sr}_{(2-x)}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ a través del método sol-gel y reducir en un horno con atmósfera controlada.
- ✓ Una vez que se haya obtenido el compuesto tanto por sol-gel como por reacción en estado sólido y reduciendo en el horno con atmósfera controlada, caracterizar química, estructural, física y magnéticamente el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{(1+x)}\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$ y el $\text{Sr}_{(2-x)}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$.
- ✓ Realizar un análisis de los cambios en las propiedades de la doble perovskita SFMO al variar la composición de Fe y Mo en el sistema.
- ✓ Realizar un análisis de los cambios estructurales, químicos y magnéticos de la doble perovskita dopada con La.

Marco teórico

5.1.-Técnicas experimentales usadas en la síntesis de la doble perovskita

5.1.1.- Estado sólido

El método de síntesis por estado sólido consiste en varias etapas: molienda mecánica, calcinación y reducción.

En las reacciones en estado sólido se involucra la reacción de los componentes sólidos en las proporciones molares correctas, que reaccionan a elevadas temperaturas. Los fenómenos más importantes que ocurren en este tipo de reacciones son la densificación que se origina al cambiar la energía interfacial de la partícula, y el crecimiento de grano que se da al aumentar el área en la superficie específica (interfase). En ese sentido, la reacción ocurre en la interfase entre cristales que se encuentran en contacto. Primero, se reorganizan los sólidos en la interfase para formar el nuevo sólido (nucleación), el proceso continúa con el crecimiento debido a la reacción en las dos nuevas interfases que se formaron. Un análisis más detallado de lo que ocurre físicamente en la reacción se explica por el modelo del núcleo sin reaccionar; donde la reacción tiene lugar primeramente en la superficie de la partícula sólida; después la reacción se desplaza hacia el interior de la partícula dando lugar al material totalmente convertido. De este modo, en cualquier instante se puede decir que existe un núcleo de material sin reaccionar que se encoge durante la reacción.

El proceso de molienda mecánica consiste en continuos impactos de alta energía entre las partículas, donde uno de los objetivos es producir partículas de polvo de menor tamaño, cambiar su forma y homogeneizar los componentes que son sometidos a este proceso. El impacto que sufren las partículas, origina la modificación de la morfología de los polvos dando lugar a la formación de nuevas partículas por combinación de constituyentes o materia prima inicial. El aleamiento por medio de molienda mecánica de alta energía es una tecnología utilizada desde hace muchos años en la industria farmacéutica, por ejemplo; mejorando la homogeneización de los diferentes productos que después son compactados. En el área metalúrgica se utiliza en procesos como trituración y homogeneización de reactivos en forma de polvos y finalmente en el área de química para la preparación de

cementos, pinturas, pigmentos metálicos, etc. Existen diferentes procesos que ocurren durante la molienda mecánica de alta energía, como la deformación de los polvos que son sometidos a impactos y la aparición de partículas con estructura multicapa para finalmente obtener la homogeneización de los polvos para adquirir la composición deseada [31].

Las siguientes dos etapas: calcinación y reducción, son procesos en los que la formación de los precursores y del SFMO dependen de la temperatura para el caso de la calcinación y de la temperatura y del flujo de gases en el horno con atmósfera controlada para el caso de reducción. Estas etapas, se explicarán detalladamente en el apartado de experimentación.

5.1.2.- Sol-Gel

La técnica de sol-gel provee una metodología para controlar parámetros como: composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos. Durante el proceso existen redes poliméricas inorgánicas de óxidos metálicos a través de reacciones químicas de hidrólisis y condensación de precursores moleculares. Todo este proceso se lleva a cabo en solución y a bajas temperaturas. Los precursores metálicos que se utilizan son del tipo de sales inorgánicas como nitratos, cloruros y compuestos metalorgánicos; mientras que los solventes usados son agua y alcoholes.

La etapa de gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal, por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. Esta etapa del proceso requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las interacciones descritas.

Los xerogeles o geles secados por evaporación experimentan procesos como: disminución del volumen y por ende de la porosidad y del área superficial (figura 3). Este colapso de la estructura del gel se debe a la distribución interna de las presiones capilares del líquido contenido en los poros de diferente diámetro.

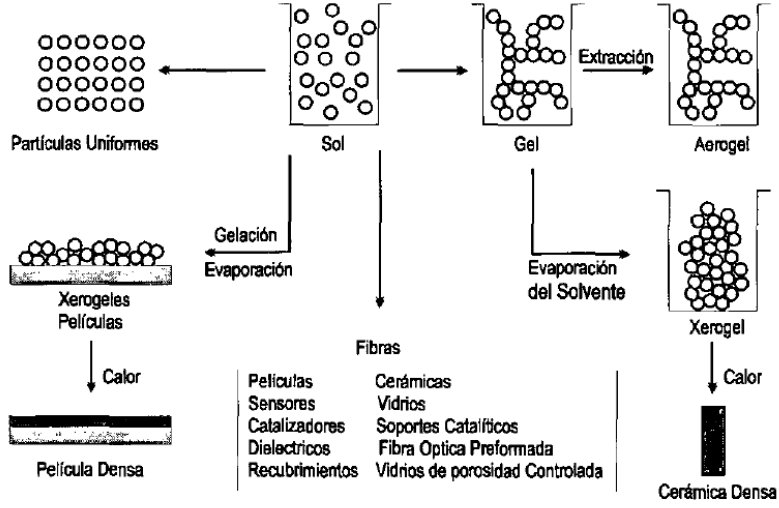


Figura 3. Descripción gráfica de las etapas del proceso de síntesis de sol-gel

La sustitución del solvente por un líquido de tensión superficial inferior antes del secado, contribuye parcialmente en la preservación de la matriz porosa. La sinterización del xerogel produce la densificación de la estructura mediante la eliminación parcial o completa de la porosidad, involucrando disminución del área interfacial sólido-vapor y contracción molecular. Las aplicaciones de los procesos de sol-gel provienen de las ventajas que ofrecen en la síntesis de materiales y en el control de sus propiedades, por lo cual en el estado de gel un material puede adquirir y mantener geometrías específicas [32].

5.2.- Especificaciones técnicas de los hornos utilizados en la síntesis

Para la síntesis del compuesto SFMO será necesario controlar de manera exhaustiva la temperatura de formación del compuesto, por lo que se utilizará para la etapa de calcinación un horno marca Nabertherm (figura 4), el cual alcanza una temperatura máxima de 1200 °C.



Figura 4.- Horno *Nabartherm* usado durante la calcinación de la doble perovskita.

El horno para la etapa de reducción es marca *CARBOLITE*, es un horno tubular con atmósfera controlada que puede alcanzar una temperatura máxima de 1500 °C (figura 5). Durante la síntesis, el tiempo máximo para la reducción fue de tres horas mientras que la temperatura máxima fue de 1200°C para poder formar la doble perovskita, ya que a temperaturas menores no se logra la formación del compuesto quedando fases no deseadas presentes en la muestra final. Respecto a la atmósfera controlada, se logra utilizando un tubo de Alúmina compacta de baja porosidad, ya que entre más poroso sea el material habrá más pérdida de flujo que dificultaría la formación de la doble perovskita.

Dos tapas de acero inoxidable sellan el tubo con orificios de aproximadamente 1 cm de diámetro (figura 6) para que ingresen el gas inerte (Ar o He) y el Hidrógeno. En las tapas está conectada la válvula de alta precisión para controlar la mezcla de gases de Ar de UAP (ultra alta pureza) y el H₂ para lograr una reducción total.

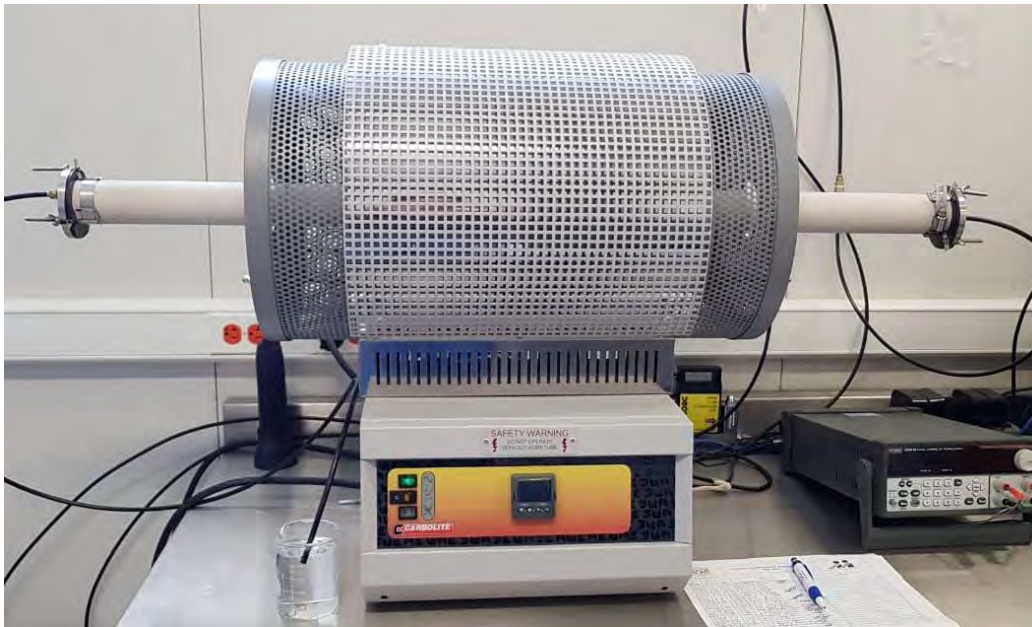


Figura 5. Horno *Carbolite* con atmósfera controlada para realizar la reducción de los precursores y formar la doble perovskita.

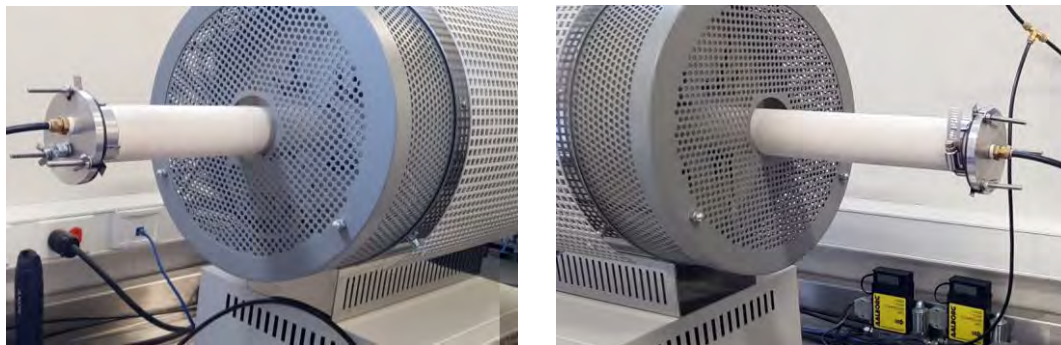


Figura 6. Arreglo de las tapas del horno tubular para la entrada del gas de H_2 y del gas inerte.

5.3.- EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

5.3.1.- Difracción de rayos X

5.3.1.1.- Propiedades de los r-X.

Los rayos X (R-X) fueron descubiertos en 1895 por el Físico Alemán Roentgen y fueron nombrados así por su naturaleza desconocida. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos son invisibles, pero viajan en líneas rectas. Por otro lado, eran mucho más penetrantes que la luz y fácilmente podrían pasar por el cuerpo humano, madera, piezas muy gruesas de metal y otros objetos "opacos". Fue hasta 1912 que la naturaleza exacta de los R-X se estableció y el fenómeno de difracción de rayos X fue descubierto. Este descubrimiento demostró la naturaleza ondulatoria de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura fina de la materia. Hoy sabemos que los rayos X es radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz pero con longitud de onda más corta.

Ahora bien, los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente de suficiente energía se frena rápidamente. Los electrones se utilizan generalmente para este fin, cuya radiación se produce en un tubo de rayos X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje se mantiene a través de estos electrodos, algunas decenas de miles de voltios rápidamente atraen los electrones hacia el ánodo, o destino, que golpean con velocidad muy alta. Así, los rayos X se producen en el punto de impacto e irradian en todas las direcciones. Cuando los rayos provenientes del blanco son analizados, se encuentra que consisten de una mezcla de diferentes longitudes de onda (figura 7); igualmente la variación de la intensidad con la longitud de onda que depende de la tensión del voltaje en el tubo. La Figura 8 muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta una cierta longitud de onda, llamada *short-wavelength limit* o como se conoce en español longitud de onda corta, λ_{SWL} , aumenta rápidamente a un máximo y luego decrece. Cuando el voltaje del tubo aumenta, la intensidad de todas las longitudes de onda se incrementan.

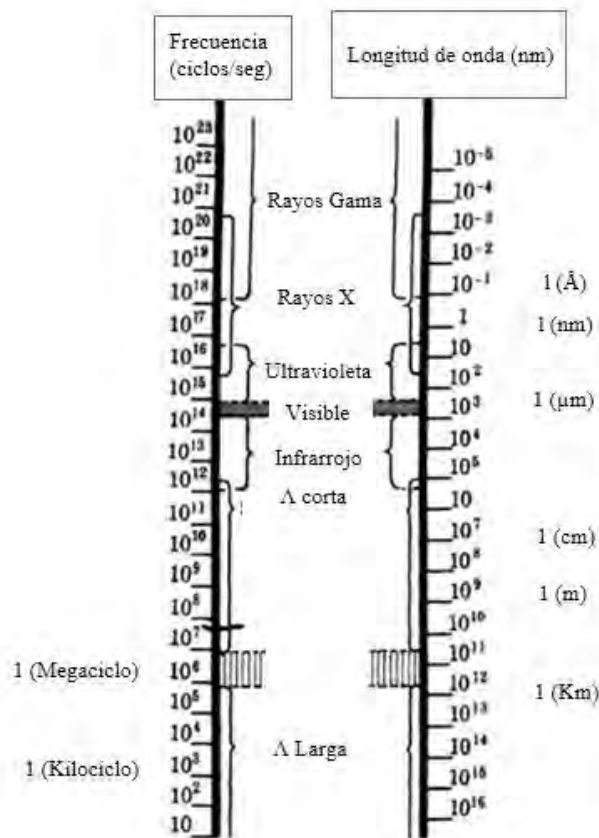


Figura 7. Espectro electromagnético. Los límites entre cada región son arbitrarios.

5.3.1.2.- Absorción

El coeficiente de absorción lineal (μ) es proporcional a la densidad (ρ), lo cual significa que la cantidad μ/ρ es una constante del material y es independiente de su estado físico. Ocasionalmente es necesario conocer el coeficiente de absorción de una sustancia que contiene más de 1 elemento. La forma en que el coeficiente de absorción varía con la longitud de onda da un indicio de cómo es la interacción de los rayos X con el átomo.

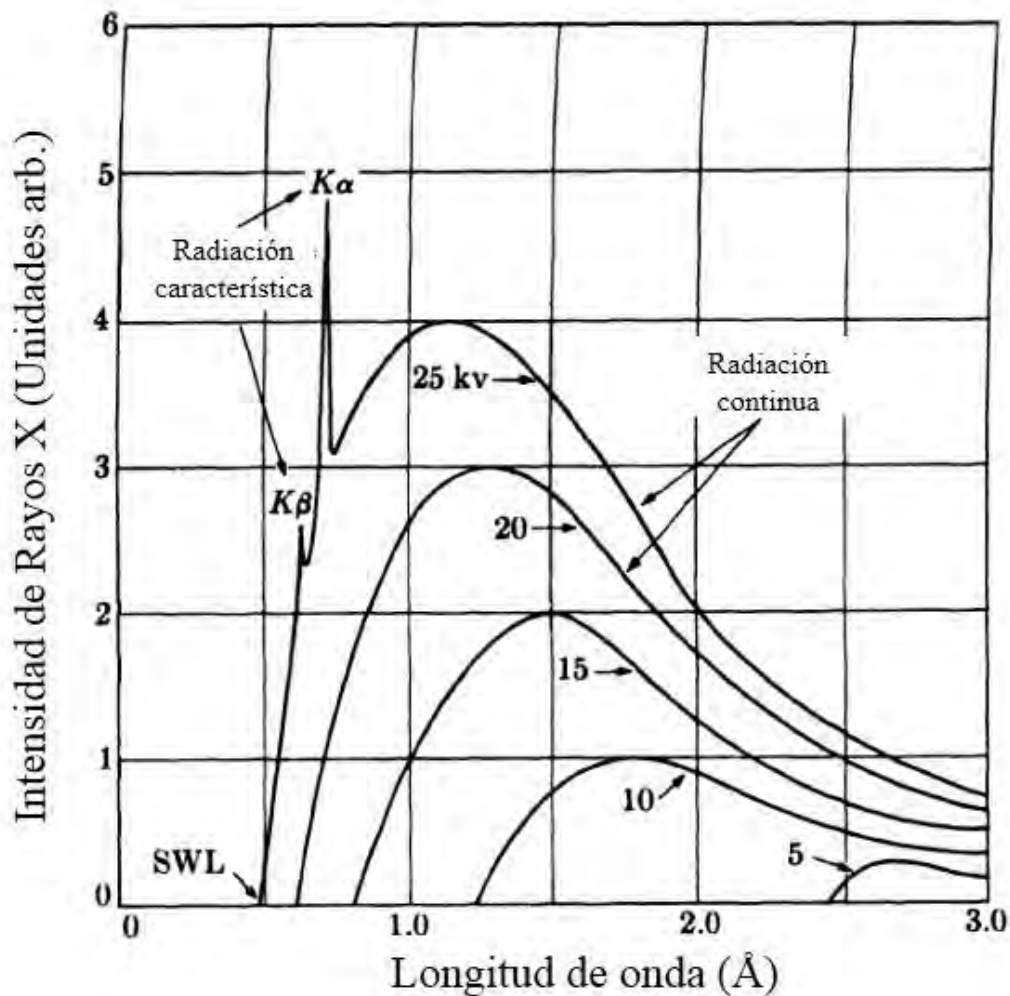


Figura 8. Espectro de rayos X del Mo para diferentes voltajes aplicados.

La materia absorbe rayos X de 2 formas distintas por dispersión y absorción. Estos procesos juntos dan como resultado la medida de absorción total dada por la cantidad μ/ρ . La dispersión se realiza de igual manera que se espere la luz visible en el aire, en todas direcciones. Entonces la absorción de un fotón de rayos X produce la expulsión de uno de los electrones más internos de un átomo y la consecuente producción de un ión excitado. En este proceso, la energía total ($h\nu$) de la radiación se divide entre la energía cinética del electrón (el fotoelectrón) y la energía potencial del ión excitado. La probabilidad más alta de

absorción tiene lugar cuando la energía del fotón es exactamente igual a la energía necesaria para llevar un electrón justo a la periferia del átomo (es decir, la energía cinética se acerca a cero para el electrón expulsado).

5.3.1.3.- Filtros

Muchos de los experimentos de r-X requieren radiación monocromática tanto como sea posible, sin embargo el haz de un tubo de r-X opera a un voltaje V_k que contiene radiación K_α y K_β en el espectro continuo. En muchas aplicaciones, es deseable utilizar un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda restringido. Para este propósito, se utilizan tanto filtros como monocromadores.

5.3.1.4.- Producción de Rayos X

Los r-X son producidos por electrones a alta velocidad que colisionan con una tarjeta metálica, por tanto los tubos de R-X deben contener: a) una fuente de electrones, b) un acelerador de voltaje y c) una tarjeta metálica. Se trata de un tubo de R-X a alto vacío en el que se monta un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo sólido. El ánodo normalmente consiste de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal dispuesto sobre o empotrado en la superficie del cobre. Los materiales del blanco incluyen metales como el tungsteno, el cromo, el cobre, el molibdeno, el rodio, la plata, el hierro y el cobalto. Para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco se utilizan circuitos separados. El circuito de calentamiento permite controlar la intensidad de los rayos X emitidos, mientras que el potencial de aceleración determina su energía o longitud de onda (figura 9). La producción de rayos X por bombardeo de electrones es un proceso muy poco eficaz: menos del 1% de la potencia eléctrica se convierte en potencia radiante, mientras que el resto se degrada a calor que debe ser disipado por equipos de refrigeración. El haz de radiación X pasa a través de una ventana de berilio o de un vidrio especial.

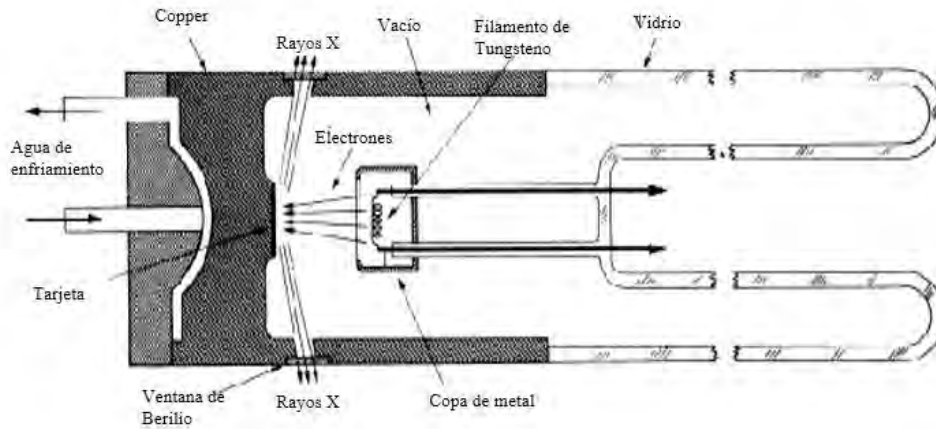


Figura 9. Sección transversal de un tubo de filamento de R-X.

5.3.1.5.- Detectores de Rayos X:

Los principales detectores de Rayos X son pantallas fluorescentes, películas fotográficas y dispositivos de ionización. Las pantallas fluorescentes son hechas de sulfato de Zn con una traza de Ni montada sobre un respaldo de cartón. Bajo la acción de la luz este compuesto fluoresce en la región visible, emite luz amarilla, específicamente.

En cuanto a las películas fotográficas absorben mucha de la radiación X incidente y pueden ser también efectivas para el oscurecimiento de películas. Por esta razón, las películas de rayos X son hechas con una proporción de capas de una emulsión en ambos lados para incrementar la absorción total.

Por otra parte, los dispositivos de ionización miden la intensidad del haz de rayos X por la cantidad de gas ionizado que producen [33].

5.3.1.6.- Ley de Bragg:

W. L. Bragg presentó una explicación simple de cómo difracta un haz de luz en un cristal. Suponiendo que la onda incidente es reflejada por los planos paralelos formados por los átomos que conforman un cristal, cada onda reflejada en el plano es sólo una pequeña

fracción de la radiación. El haz difractado se encuentra cuando las reflexiones ocurren en los planos paralelos que son conformados por los átomos e interfieren constructivamente como se muestra en la figura 10. Si consideramos una red de planos paralelos, separado cada plano por una distancia d , la radiación es incidente en el plano. La trayectoria de los rayos X reflejados está dado por: $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y la onda reflejada. La interferencia constructiva de la radiación de los planos sucesivos ocurre cuando la trayectoria del haz de rayos X es una integral con número n (entero) de longitud de onda λ , por tanto:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Está es la ley de Bragg. Aunque la reflexión de cada plano es específica para ciertos valores de θ , las reflexiones de todos los planos paralelos y periódicos se sumarán en fase para dar un sólo rayo reflejado. Si cada plano se reflejara perfectamente sólo el primer plano tendría incidencia en la radiación y cualquier longitud de onda podría ser reflejada. Pero cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente, de modo que, de 10^3 a 10^5 planos pueden contribuir a la formación del haz reflejado de Bragg en un cristal perfecto. La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de la red [34].

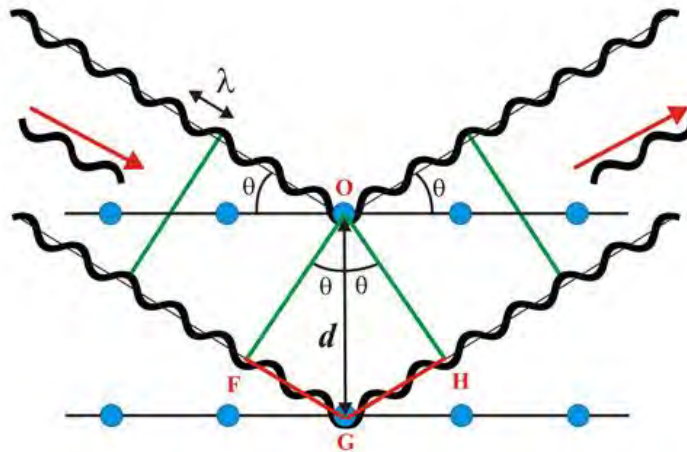


Figura 10. Ley de Bragg.

5.3.2.- Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido comenzó a utilizarse en el año de 1965 debido a la necesidad de observar imágenes en 3 dimensiones. En 1939 Knoll propuso los primeros conceptos para este tipo de microscopía y no fue hasta 1965 que se logró comercializar el primer Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La base del MEB radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} Å hasta unos 10^{-10} - 10^{-12} Å. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} Å supone una emisión de 1015 e⁻/seg, mientras que en la intensidad, 10^{-12} Å es de 6.106 e⁻/seg. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que irá barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, se hacen incidir sobre un "scintillator", donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en el fotomultiplicador, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes, produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios. En definitiva, lo que se consigue es una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales, o dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada por dichos electrones. Los electrones secundarios, finalmente, previo paso por un video-amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre su pantalla se producirá la imagen. Resumiendo, se puede decir que una de las principales características del MEB es la existencia de una correspondencia punto a punto establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada. Correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubrirá a la muestra en series de tiempo,

quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia tridimensional del material en estudio [35].

5.3.3.- Análisis Termogravimétrico

5.3.3.1.- Propiedades de la termogravimetría

En un análisis termogravimétrico se realiza la medición de la masa de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura. Existen en la actualidad más de diez métodos térmicos que varían en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Durante la medición termogravimétrica se registra de manera continua, la masa de una muestra en una atmósfera controlada en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis, entre ellos; termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o su derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría (figura 11) constan de: a) una balanza analítica sensible; b) un horno; c) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva y d) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Durante el proceso de medición se registran continuamente cambios en la masa de la muestra, lo cual provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F (figura 11).

El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve el brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

La figura 12 muestra un esquema sobre la manipulación de la muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

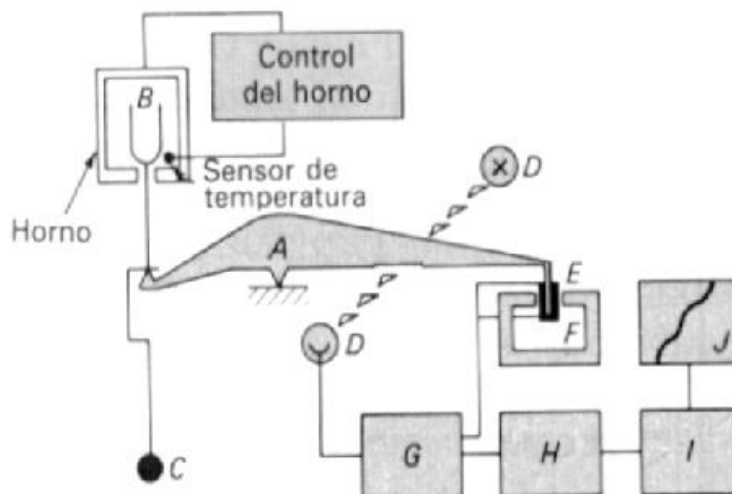


Figura 11. Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

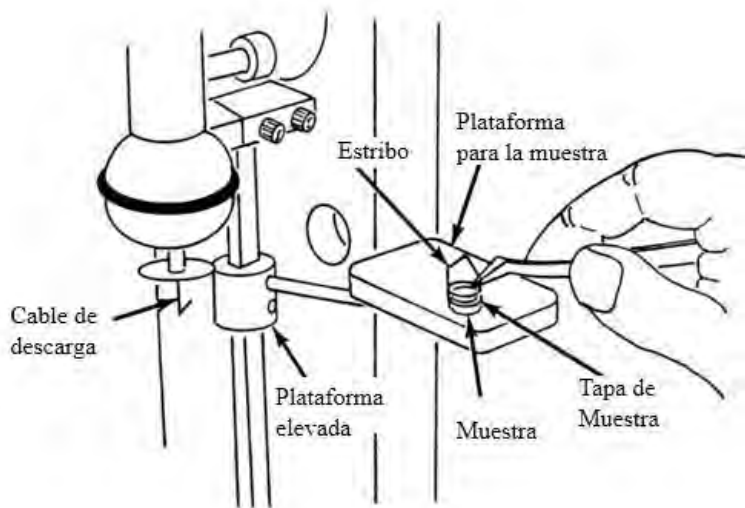


Figura 12.-Esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Imagen tomada de manual de DSC-7 de PERkinElmer.

5.3.3.2.- Otras aplicaciones termogravimétricas

Muchos efectos gravimétricos no se deben a reacciones químicas ni a procesos de fusión. Son muy frecuentes los escalones de desecación, normalmente al comienzo del programa de temperatura con una medida de aproximadamente 100 °C. También la desorción de otras sustancias como restos de disolventes o monómeros transcurre análogamente. Los compuestos orgánicos formados por moléculas relativamente pequeñas tienden a sublimar es decir, a pasar directamente de la fase sólida a la gaseosa.

Los líquidos se evaporan dentro del crisol completamente abierto con amplio intervalo de temperatura por debajo de su punto de fusión. En el crisol con orificio pequeño se produce la llamada atmósfera autogenerada, donde las moléculas de vapor están en equilibrio con la fase líquida, hasta que se alcanza el punto de fusión. El líquido se evapora rápidamente.

Durante la fusión no cabe esperar ningún efecto gravimétrico, la variación del empuje originada por la pequeñísima variación de la densidad durante la fusión es generalmente inferior a 1µg. No obstante, la fusión de la muestra se refleja a menudo en la curva termogravimétrica. El motivo es la creciente presión de vapor o la descomposición más rápida en la fase líquida (por completo) y da así un escalón termogravimétrico nítido que corresponde al punto de ebullición.

Las sustancias ferromagnéticas son paramagnéticas por encima de su temperatura de Curie, pudiendo así producir un efecto termogravimétrico como se muestra en la figura 13, ya que, aunque el campo magnético terrestre, tiene, fuera del ecuador, una componente vertical. En cualquier caso, éste es demasiado débil como para producir efecto alguno en la curva termogravimétrica. Lo ideal es colocar un imán permanente fuerte en un lugar fijo debajo del cuerpo del horno. El campo magnético ejerce una fuerza dirigida hacia abajo sobre la muestra ferromagnética. De esta forma el peso aparente aumenta para disminuir de nuevo al sobrepasar la Temperatura de Curie [36, 37].

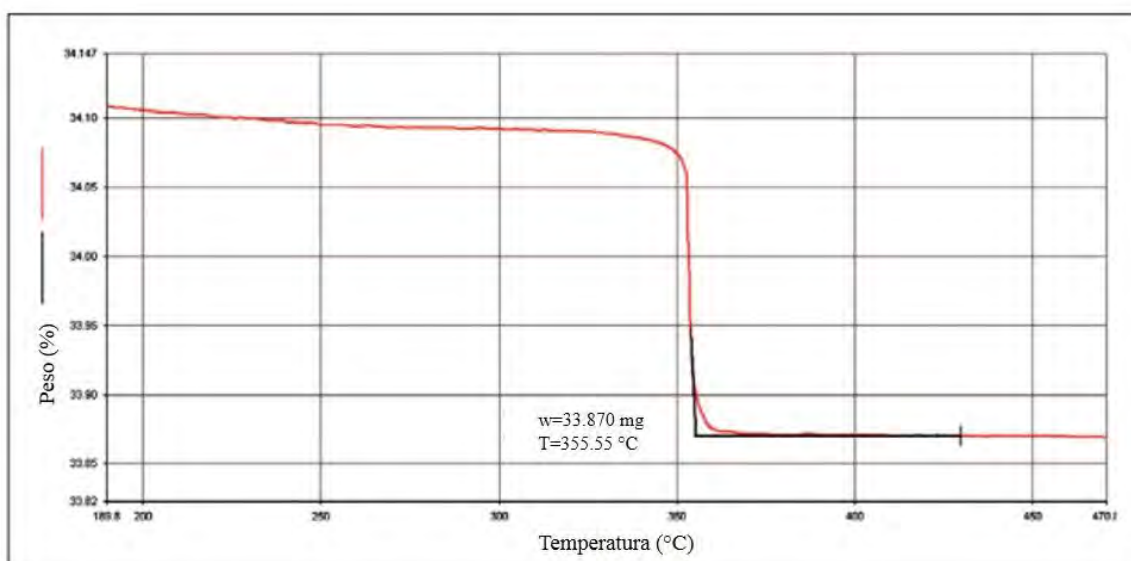


Figura 13. Termograma de una medición de Temperatura de Curie.

5.3.4.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) o ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $\pm 10\%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: 1) que pueda atravesarlo sin interacción alguna, 2) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía, 3) que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. El segundo proceso es conocido como dispersión Compton (Compton scattering) y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS. Si ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja, aumentando gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). Por otra parte, la energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy

superior al umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su Física básica se describe mediante la ecuación de Einstein: $E_B = h\nu - KE$, donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo.

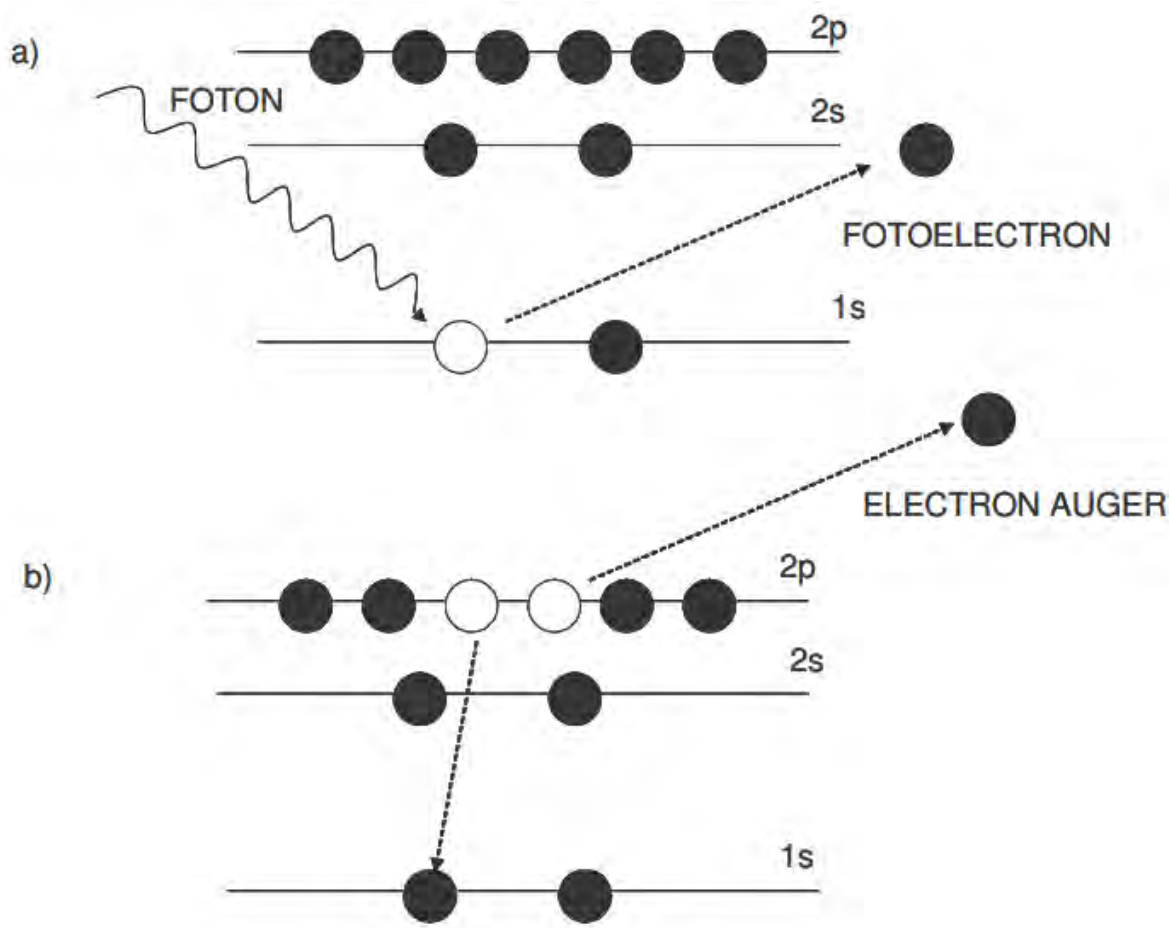


Figura 14. Diagrama del proceso fotoelectrónico.

Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los

isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización, en cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma. Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también pueden ocurrir la emisión de electrones Auger (figura 14). Estos electrones son diferentes a los fotoelectrones y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [38].

5.3.5.- Propiedades magnéticas

La manifestación más llamativa del magnetismo en los sólidos es la magnetización espontánea de materiales ferromagnéticos como el hierro o la magnetita [39]. El magnetismo espontáneo se asocia generalmente con histéresis, fenómeno estudiado por James Ewing y nombrado por él en 1881. La característica práctica esencial de cualquier material ferromagnético es la respuesta no lineal irreversible de la magnetización en un campo magnético impuesto. Esta respuesta se resume en la curva de histéresis (figura 15). La magnetización, el dipolo magnético y el campo magnético H se miden en amperes por metro ($A\ m^{-1}$). Dado que se trata de una unidad bastante pequeña, el campo magnético de la Tierra es de aproximadamente $50\ A\ m^{-1}$. El campo aplicado debe ser comparable en magnitud a la magnetización para trazar la curva de histéresis. Los valores de magnetización de elementos ferromagnéticos Fe, Co y Ni a 296 K son 1720, 1370 y 485 $kA\ m^{-1}$, respectivamente. Un gran electroimán puede producir un campo de $1000\ kA\ m^{-1}$.

Los materiales magnéticos duros tienen curvas de histéresis semi-cuadrados y pueden inclusive sustituir a imanes permanentes porque una vez magnetizados, al aplicar un campo suficiente para saturar la magnetización, permanecen en un estado magnetizado cuando se elimina el campo. Los materiales magnéticos suaves que tienen curvas muy estrechas, son imanes temporales que pierden rápidamente su magnetización. El campo aplicado sirve para

revelar el orden ferromagnético espontáneo que ya existe en la escala de los dominios microscópicos. Estos dominios se ilustran esquemáticamente en la curva de histéresis (figura 15).

Las partes que componen una curva de histéresis son:

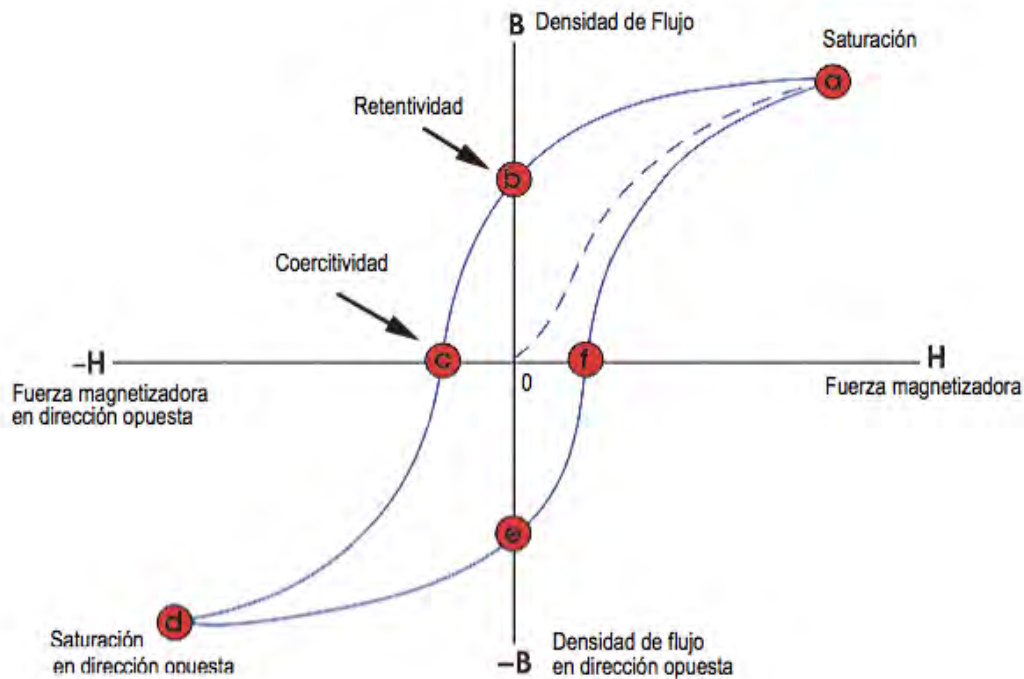


Figura 15. Componentes de una curva de histéresis

Retentividad – es la medida de la habilidad de un material a retener cierta cantidad de campo magnético residual cuando se extingue la fuerza de magnetización después de aumentarla hasta el punto de saturación.

Flujo Residual - es la densidad del flujo magnético que permanece en el material cuando la fuerza magnetizadora llega a cero. Este valor es menor que la retentividad si la fuerza magnetizadora no llegó al nivel de saturación.

Fuerza Coercitiva – es la fuerza de un campo magnético inverso que debe aplicarse al material para que su flujo magnético regrese a cero.

Permeabilidad (μ)– es la propiedad de un material que describe la facilidad con la que puede establecerse un flujo magnético en éste.

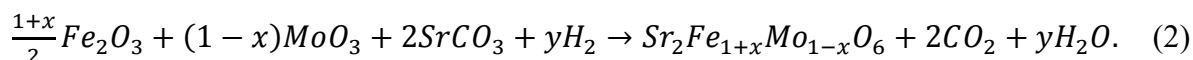
Reluctancia – es la oposición que un material ofrece al establecimiento de un flujo magnético. Esta fuerza es análoga a la resistencia en un circuito eléctrico. La unidad de la densidad del flujo magnético o la fuerza del campo magnético es el Gauss en el sistema CGS y el Tesla en el sistema SI [39].

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1.- Estado sólido

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ por reacción en estado sólido son: Carbonato de Estroncio, $SrCO_3$, grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99%, Óxido de hierro (III), Fe_2O_3 , grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.98% y Óxido de Molibdeno, MoO_3 , grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99%.

La metodología general de la síntesis de esta doble perovskita no-estequiométrica por el método de estado sólido se aprecia en la figura 16, donde se observa la dosificación de reactivos previamente deshidratados por un tiempo aproximado de 4 horas a una temperatura de 100 °C y se sigue el modelo estequiométrico de la siguiente reacción:



Es importante señalar que para obtener un exceso de Fe en el sistema, es necesario modificar el valor de x en la ecuación anterior considerando los pesos moleculares de cada uno de los reactivos para poder hacer el pesaje de la cantidad correcta que finalmente se colocará en el molino de bolas de alta energía. Una vez que se han pesado las cantidades estequiométricas se sigue el diagrama de la figura 16. Primeramente, los polvos se someten a una molienda mecánica de alta energía por un tiempo de alrededor de 5 horas, en un equipo marca 8000 M Spex Mixer Mill, el cual opera a 1725 rpm, con la finalidad de homogeneizar y reducir el tamaño de partícula de los reactivos, así como obtener la fase precursora de $SrMoO_4$ mientras que para la especie sin reaccionar, el reactivo Fe_2O_3 , se activará su energía para que en la siguiente etapa del procedimiento, la formación del precursor $SrFeO_{2-\alpha}$ se lleve a cabo de manera eficiente. La calcinación se realiza colocando una rampa de calentamiento del orden

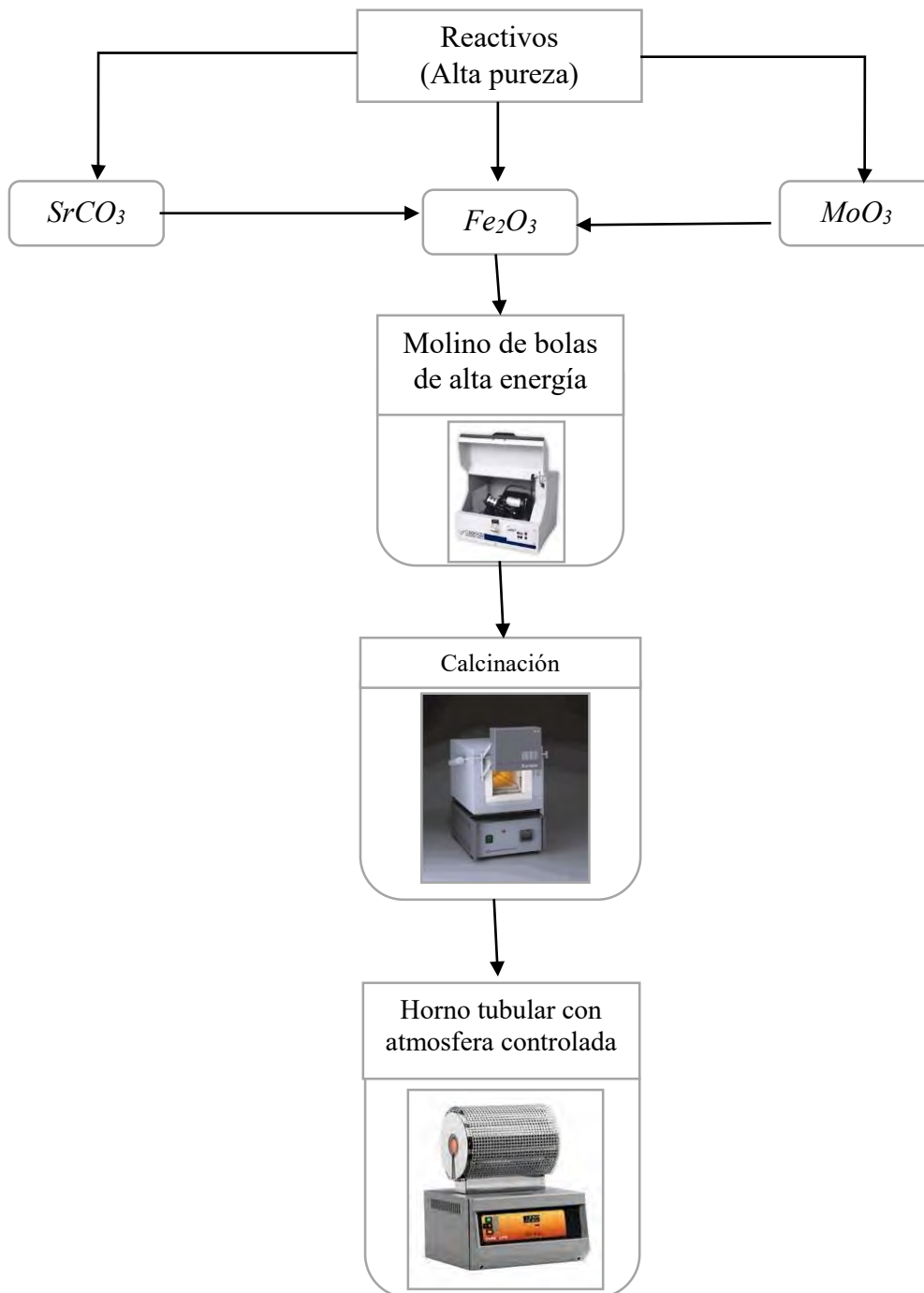
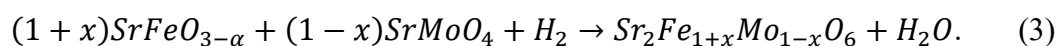


Figura 16. Diagrama de Flujo del proceso de obtención de la perovskita doble $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ por el método de estado sólido.

de 30 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, donde los polvos permanecerán por un tiempo de alrededor de 3 horas para finalizar la formación del segundo precursor. Debido a que hasta esta etapa tenemos la formación de los precursores, es necesario reescribir la reacción de la ecuación (1) partiendo de los precursores como reactivos, obteniendo:

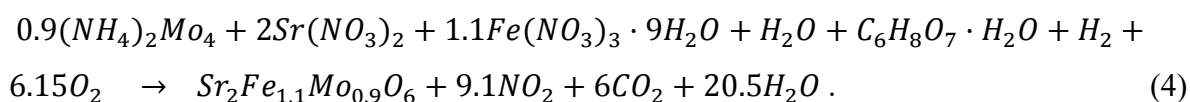


La reacción de la ecuación (2) es la que se lleva a cabo en el horno de atmósfera controlada. El proceso de reducción se realiza en una atmósfera inerte con 98% He y 2% de H₂ a un flujo constante de 200ml/min en un proceso no-isotérmico utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1200 °C. Dicha rampa de calentamiento se utilizó con el objetivo de promover la reacción entre los precursores para que estos reaccionen totalmente entre sí y obtener con ello la fase para el compuesto Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ sin subproductos o productos secundarios. Ya que se alcanza la temperatura de 1200 °C se realizó una isoterma por 3 horas para completar la reacción y finalmente enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. El horno utilizado durante el proceso de reducción es el horno *Carbolite* descrito en la sección 5.2.

6.2.- Sol-gel

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ por sol-gel son: Ácido cítrico monohidratado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.5%, óxido de molibdeno (IV) MoO_3 , grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.97%, nitrato de hierro nona-hidratado, $Fe_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.95% y nitrato de estroncio, $Sr(NO_3)_2$, grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99%.

La metodología general de la síntesis de la perovskita doble no-estequiométrica por el método químico de sol-gel se aprecia en la figura 17, donde se observa la dosificación de reactivos y se sigue la reacción estequiométrica siguiente:



Cabe destacar que esta reacción no se puede estandarizar como un modelo estequiométrico como en el caso de reacción por estado sólido, debido a que como se llevan a cabo numerosas reacciones orgánicas, hay desprendimiento de gases de los cuales no se lleva un registro preciso de cantidades, por lo que se establece como una reacción en lugar de un modelo estequiométrico. La composición que se toma como referencia es la de $x=0.1$. Para la preparación de las muestras, primeramente se colocó en un vaso de precipitados 50 ml de agua destilada con agitación constante y una temperatura de aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$, luego se agregó 0.5 ml de amoníaco (NH_3) para la formación del precursor $SrMoO_4$, seguido del óxido de molibdeno. Luego de estos reactivos, se agregaron los nitratos y se aforó con 200 ml de agua destilada para dejar la formación del xerogel por aproximadamente 4 horas manteniendo tanto la temperatura como la agitación constante. Finalmente se colocó en la estufa de secado por 72 horas para que se evaporaran todos los componentes orgánicos y así, continuar con la etapa de calcinación por 3 horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para la formación de los dos precursores, mismos que se forman en el método de estado sólido. La etapa de reducción, se llevó a cabo en el horno con atmósfera controlada

utilizando aproximadamente 0.75% de H₂ y 99.25% de Ar, dichas cantidades fueron medidas con las válvulas de alta precisión instaladas en el horno tubular *Carbolite*.

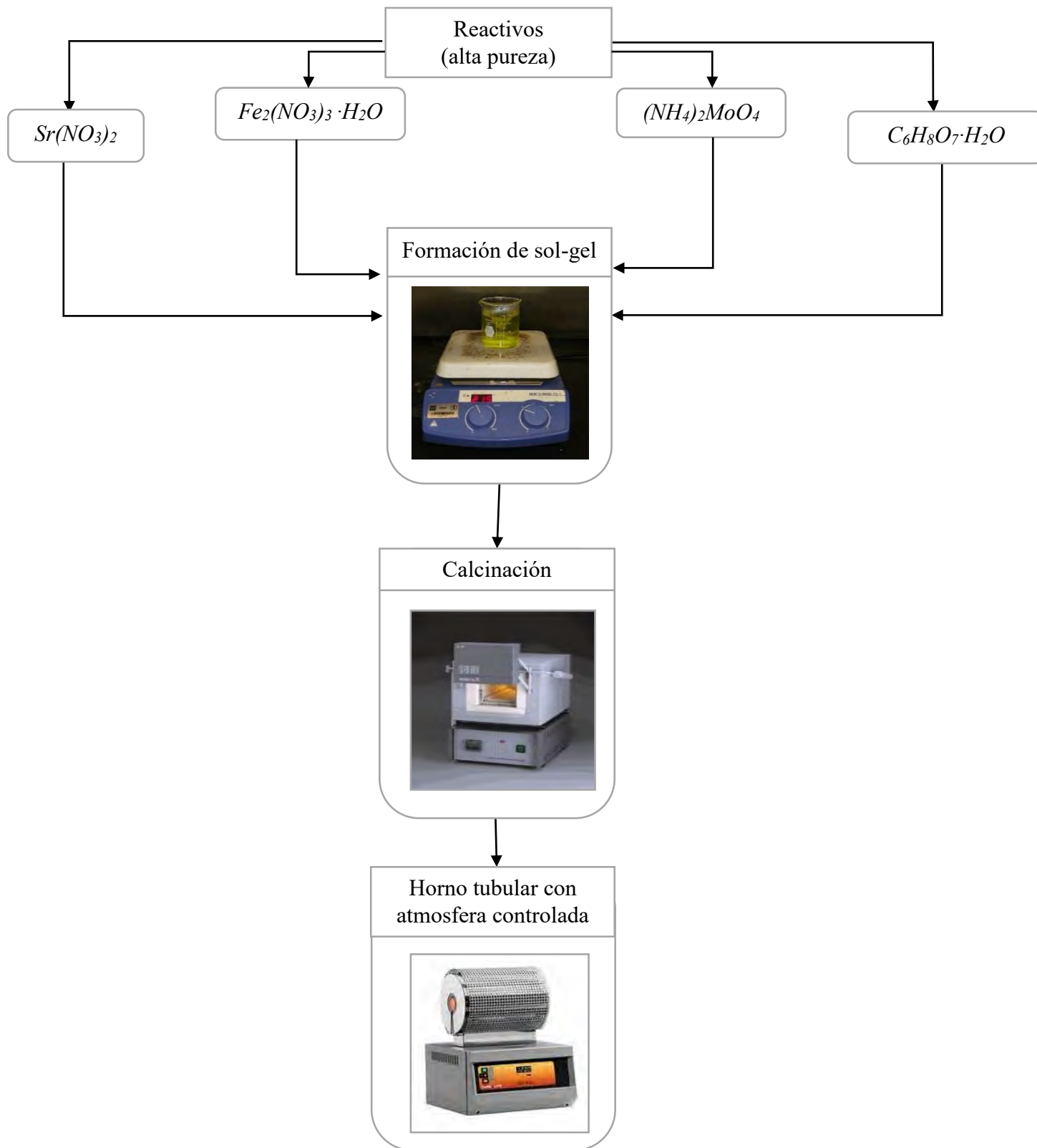


Figura 17. Diagrama de flujo del proceso de obtención de la doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ por el método de sol-gel.

6.3.- Dopaje del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con Lantano

Es importante resaltar que en este trabajo de tesis además de realizar el compuesto de manera no estequiométrica también se realizó el dopaje con Lantano, con la finalidad de que dichos átomos sustituyeran al Sr en el sistema. La finalidad de dicho dopaje es aumentar la cantidad de electrones itinerantes, ya que el Estroncio tiene una carga electrónica de +2 comparado con el Lantano el cual tiene una valencia de +3. Se pensaría que al tener un electrón más el número de electrones de conducción aumentaría y con ello se lograría aumentar la T_C del compuesto. El dopaje del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ se realizó por ambas técnicas, tanto por sol-gel como por estado sólido. Sin embargo, al realizar el estudio del compuesto se observó que para mantener la neutralidad de las cargas y mantener el compuesto en su mínimo estado de energía al dopar el compuesto con La se tenía que variar la cantidad de Fe y Mo en el sistema quedando la fórmula general del sistema como: $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1+x/2}\text{Mo}_{1-x/2}\text{O}_6$, por lo que se realizó nuevamente la síntesis de los compuestos con esta nueva consideración sin dejar de lado el trabajo ya realizado. Para llevar a cabo el dopaje los reactivos utilizados adicionalmente son:

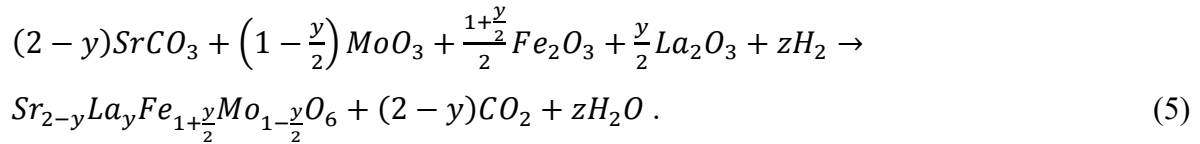
Para estado sólido; Óxido de Lantano (La_2O_3) grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99%.

Para sol-gel; Nitrato de Lantano hexa-hidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99%.

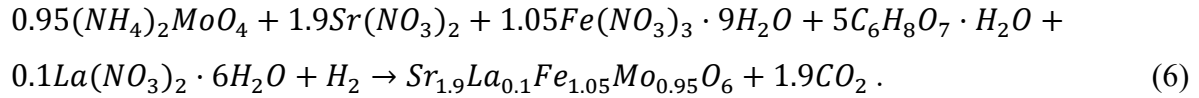
El procedimiento establecido se mantuvo (figura 16 y figura 17), agregando únicamente el compuesto que contiene el elemento con el que se dopa el sistema, los tiempos de reacción y rampas de calentamiento para cada etapa también se mantuvieron. Sólo se consideró el modelo o reacción estequiométrica para dosificar las cantidades de acuerdo a la cantidad de La que se quería adicionar al sistema.

Los modelos que se siguieron para la realización del compuesto dopados con La se muestran en las ecuaciones siguientes:

Para estado sólido:



Para sol-gel:



Nuevamente, como para la reacción de sol-gel del compuesto no estequiométrico sin dopaje no se establece un modelo estequiométrico general debido a que los gases que se desprenden de la reacción no se contabilizan y se ejemplifica con la composición de $x=0.1$.

Las figuras (18) y (19) muestran los diagramas de flujo del proceso de obtención para las dobles perovskitas dopadas con La por el método de estado sólido y de sol-gel respectivamente. En ambas figuras se aprecia que a diferencia de los procesos anteriormente mencionados, se agrega el Óxido de Lantano para el caso de estado sólido mientras que para el caso de sol-gel se agrega el Nitrato de Lantano hexa-hidratado. En ambos casos, además de la similitud en los procesos de obtención, se caracterizó magnéticamente, estructuralmente, químicamente y físicamente para tener un panorama general y así poder concluir de manera concreta si el hecho de dopar el material tenía una preminencia como se planteó en los objetivos del presente proyecto.

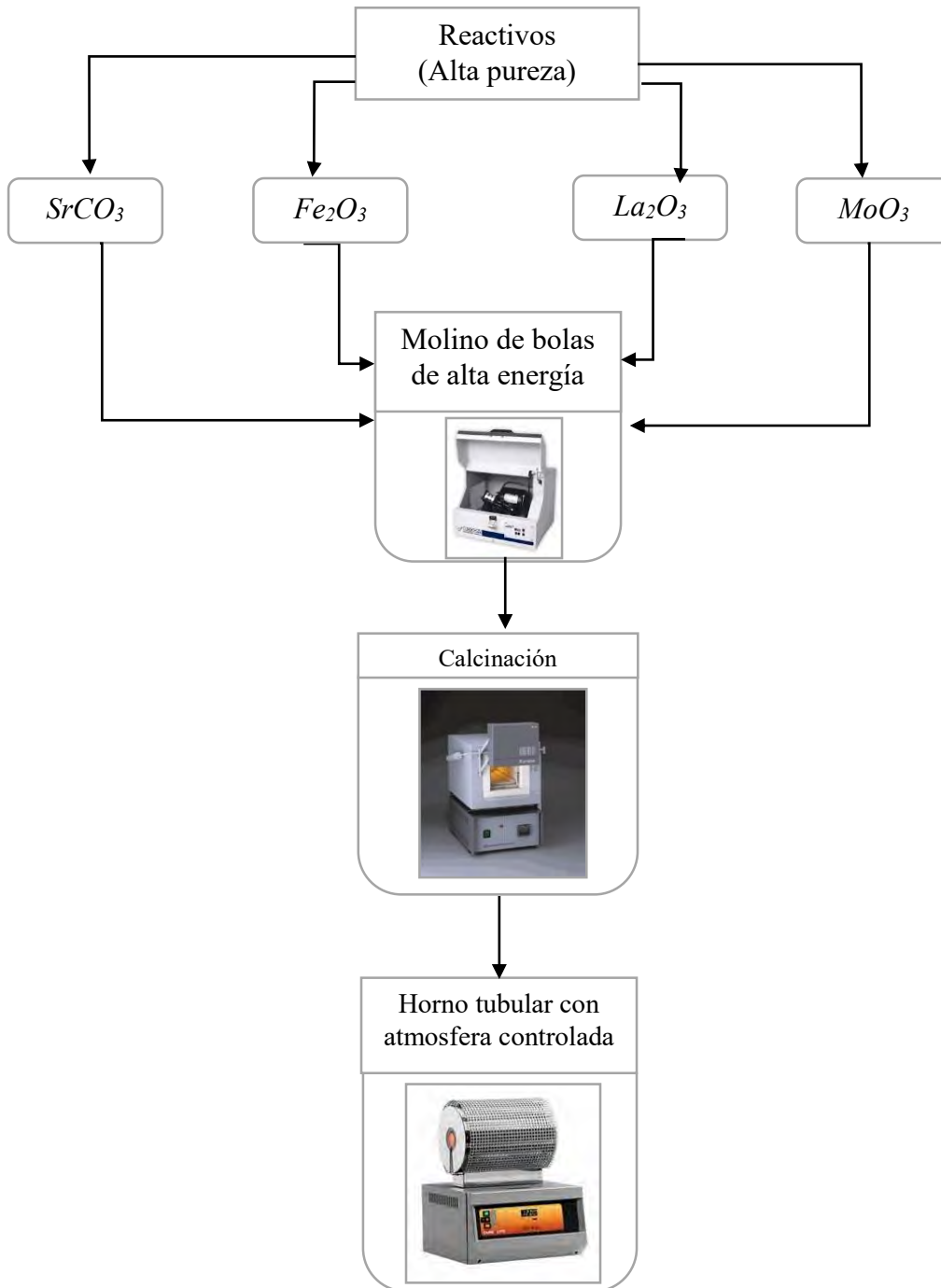


Figura 18. Diagrama de flujo del proceso de obtención de la perovsita doble por el método de estado sólido dopando el compuesto con La.

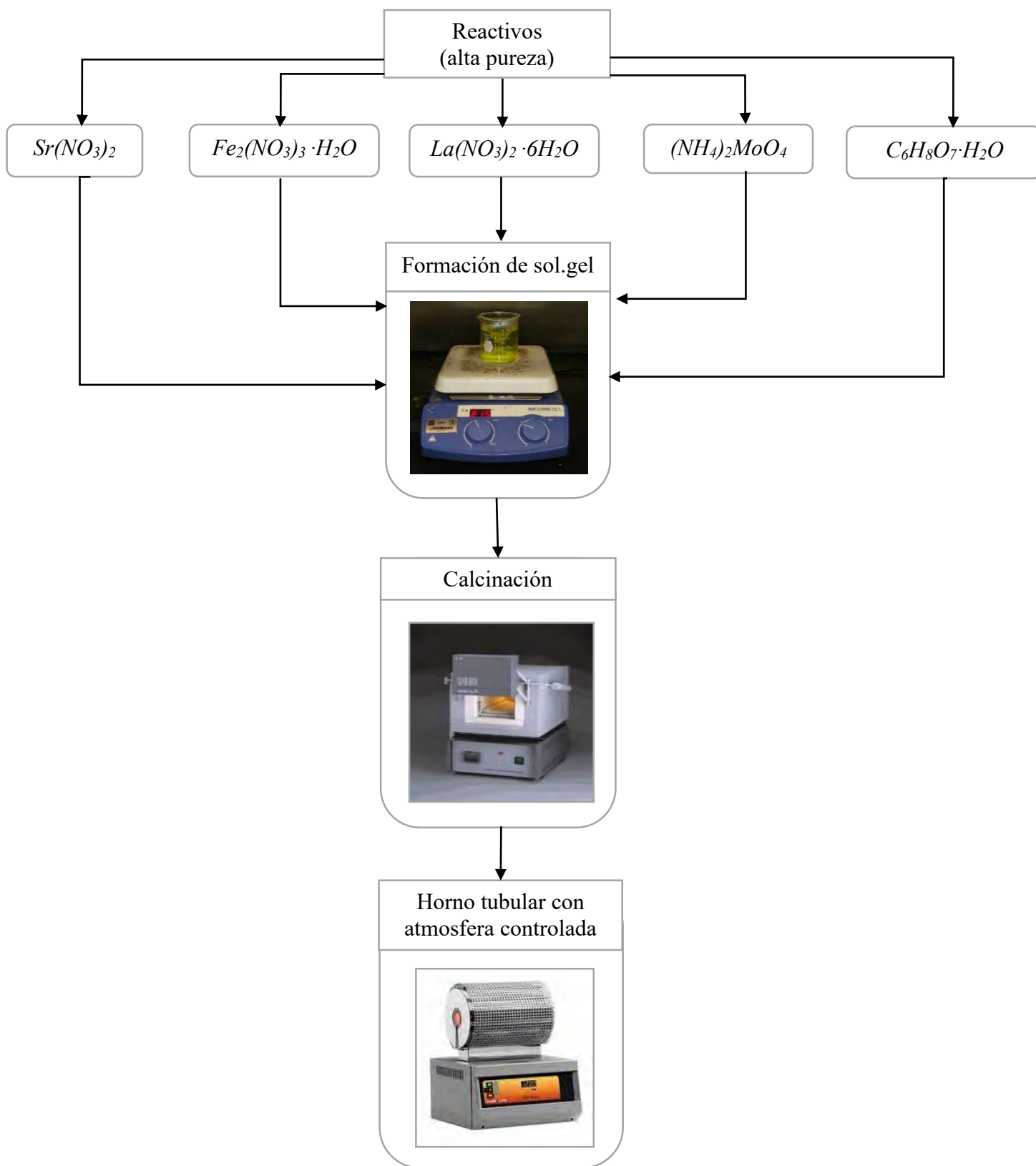
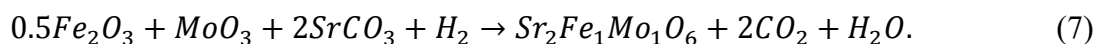


Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de obtención de la doble perovskita por el método de sol-gel dopando el compuesto con La.

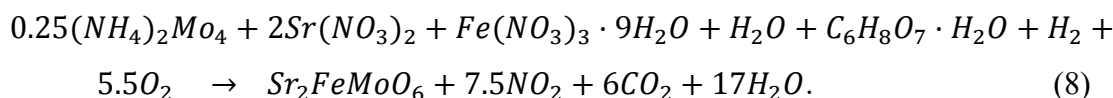
RESULTADOS

7.1.-Doble Perovskita estequiométrica Sr_2FeMoO_6

La reacción química que se utilizó para la composición $x=0$ por el método de reacción en estado sólido siguiendo la ecuación (1) es:



La reacción química utilizada para el método de sol-gel es:



Cabe señalar que para ambas técnicas, después de la etapa de calcinación se forman los precursores y finalmente se realiza la etapa de reducción.

7.1.1.- Difracción de rayos X

Una vez que se realizó la reacción como se detalla en las figuras 16 y 17, la muestra se caracterizó por difracción de rayos X, con un ángulo desde 2θ de 10° hasta 80° , debido a que en este rango es donde la estructura muestra los picos principales de la fase. Las características con las que se realizó el difractograma son: incremento de 0.02° , 3973 pasos, tiempo por paso 1.55 s y tiempo total del difractograma 6316.5 s, aproximadamente 2 horas para obtener cada difractograma. Los resultados de dicha medición se muestran en la figura 20. Se observa el difractograma de la doble perovskita estequiométrica representado por las líneas rojas, mientras que las líneas negras pertenecen a la tarjeta utilizada para realizar la indexación de la fase la cual tiene el código de referencia 98-010-1531. Dicha figura muestra que cada uno de los picos de la fase experimental con la tarjeta de referencia, tienen correspondencia. Con ello aseguramos que la fase sintetizada concierne a la fase reportada y se puede continuar con las siguientes técnicas de caracterización.

Los difractogramas que se obtuvieron de la doble perovskita ordenada por sol-gel y por estado sólido, se realizaron con las condiciones antes mencionadas. Los resultados de difracción de rayos X se muestran en la figura 21.

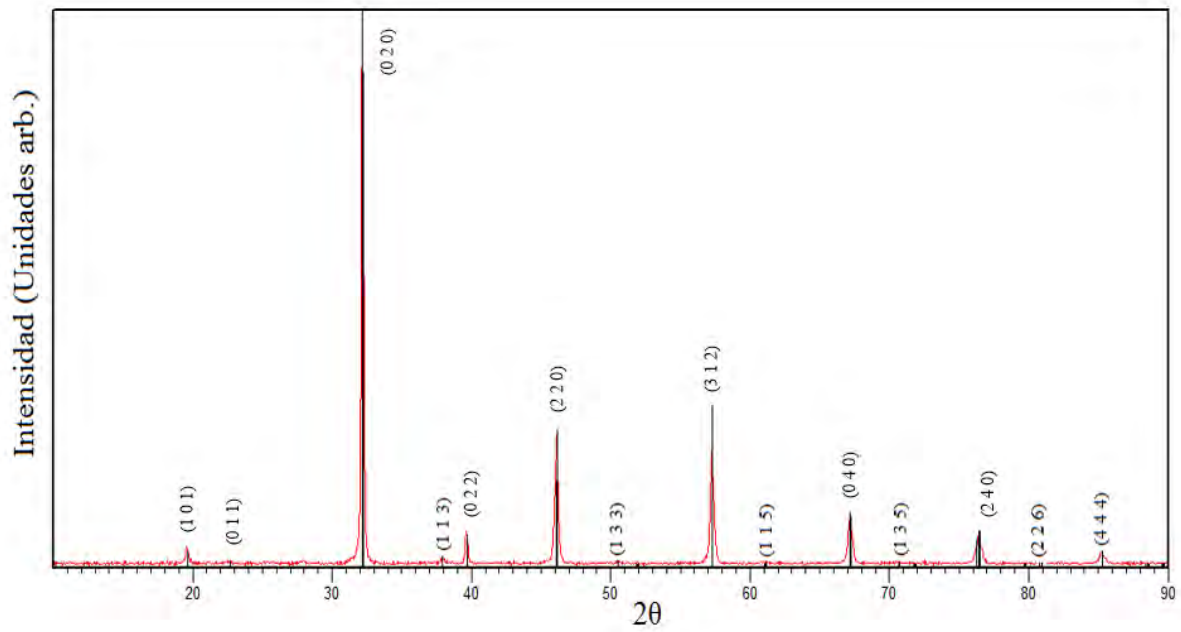


Figura 20. Difractograma de la muestra Sr_2FeMoO_6 (doble perovskita estequiométrica) sintetizada por el método de estado sólido.

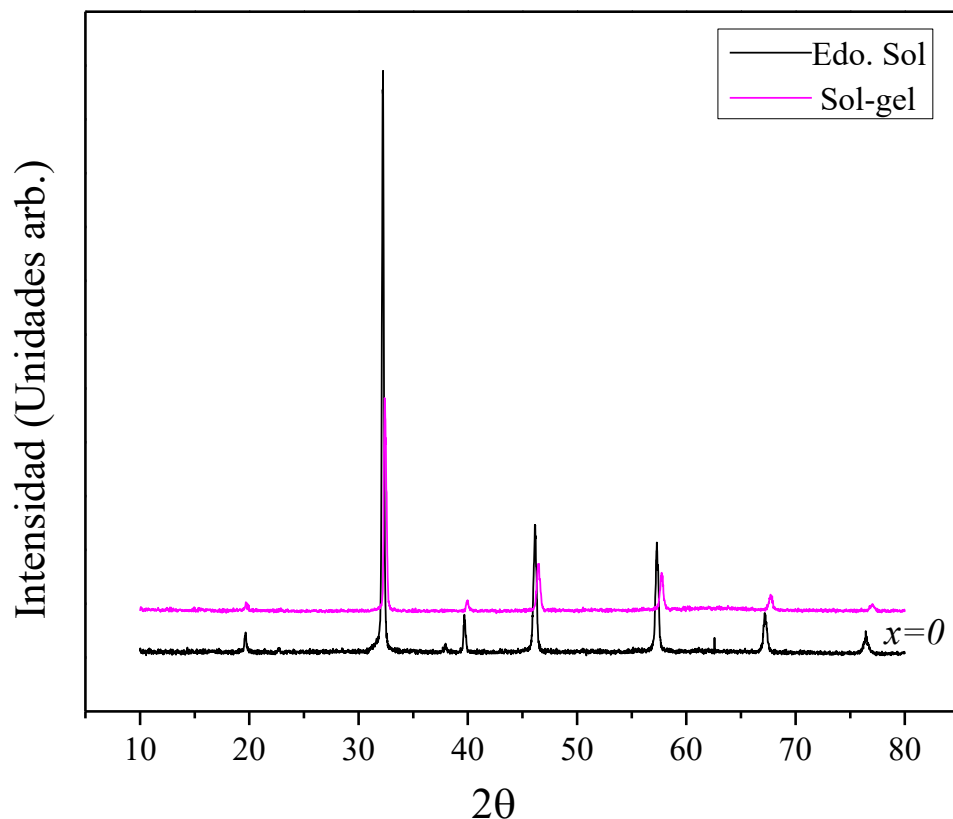


Figura 21. Difractograma de la muestra Sr_2FeMoO_6 (doble perovskita estequiométrica) sintetizada por el método de estado sólido y el método químico sol-gel.

En la figura 21 se observa que, indistinto de la técnica utilizada, la doble perovskita estequiométrica se obtiene sin presencia de fases secundarias. Una vez que se corrobora esta información, se continúa con la caracterización Rietveld.

Al realizar el refinamiento Rietveld para la muestra sintetizada por estado sólido, se encontró que los parámetros de red para $x=0$ son: $a=b=5.569 \text{ \AA}$ y $c=7.899 \text{ \AA}$, en tanto el volumen de celda es de $V=245.010 \text{ \AA}^3$, mientras que para sol-gel son: $a=b=5.563 \text{ \AA}$ $c=7.891 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda es $V=244.274 \text{ \AA}^3$. Los refinamientos se realizaron utilizando el programa *EXPGUI GSAS* y la tarjeta para realizar el ajuste de dicha fase fue 98-010-1531.

Los resultados obtenidos de rayos X y de refinamiento Rietveld indican que el método de obtención de la doble perovskita no causa una diferencia relevante para la composición $x=0$, ya que no existen fases secundarias por ninguna de las dos técnicas y además la variación en los parámetros de red y en el volumen de la celda es mínima entre las fases obtenidas por los dos diferentes métodos.

En la figura 22 se muestra un esquema de la estructura de la doble perovskita, donde en color azul está representado el átomo de Sr, gris y morado al átomo de Fe y Mo respectivamente y las esferas más pequeñas en color rosado representan los octaedros de O rodeando a los átomos de Fe y Mo. El programa con el que se realizó la simulación de la estructura es *Crystalmaker*. La tarjeta que se utilizó para realizar la simulación es la misma que la usada para realizar el refinamiento (98-010-1531).

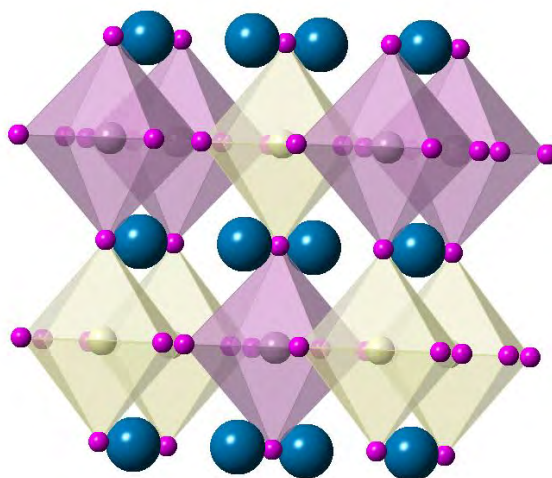
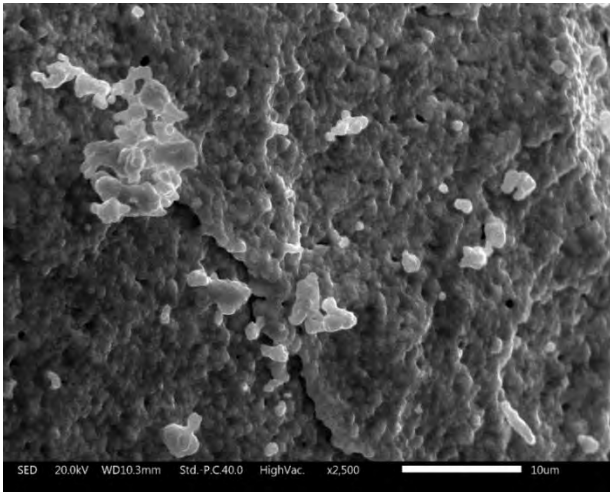


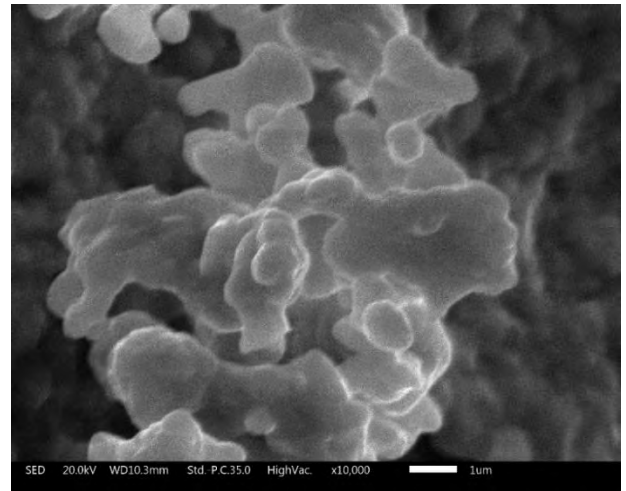
Figura 22. Esquema de la estructura cristalina de la doble perovskita estequiométrica.

7.1.2.- Microscopía electrónica de barrido

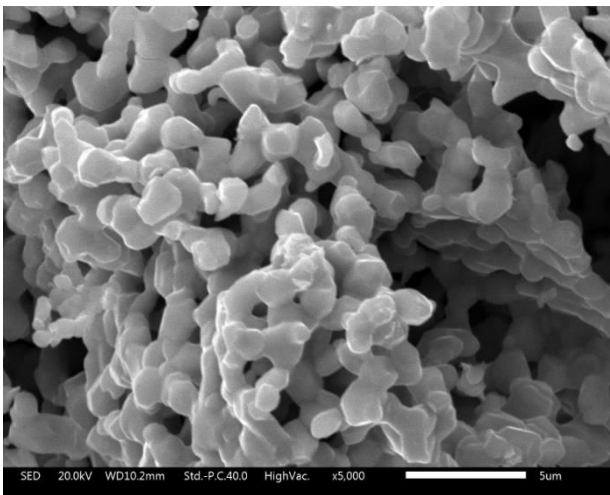
Luego de la caracterización por difracción de rayos X y del refinamiento Rietveld, se utilizó la microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología, realizar un análisis semi-cuantitativo de la muestra y un mapeo de la doble perovskita estequiométrica. Los resultados se muestran en la figura 23 y figura 24.



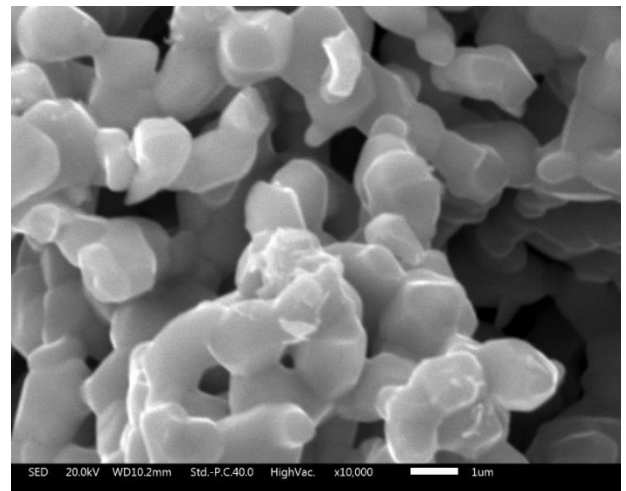
a)



b)



c)



d)

Figura 23. Imágenes de la doble perovskita estequiométrica obtenida por estado sólido a) y b), sol-gel c) y d).

En la figura 23 incisos a) y b) se aprecia que la morfología de las muestras, que está conformada por aglomerados de partículas de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de diámetro se deduce

que el tamaño de partícula es de alrededor de 50 nm. Para los incisos c) y d) se observa que por la técnica de sol-gel también se forman aglomerados de aproximadamente 2 μm de diámetro por lo que se deduce que el tamaño de partícula es nanométrico.

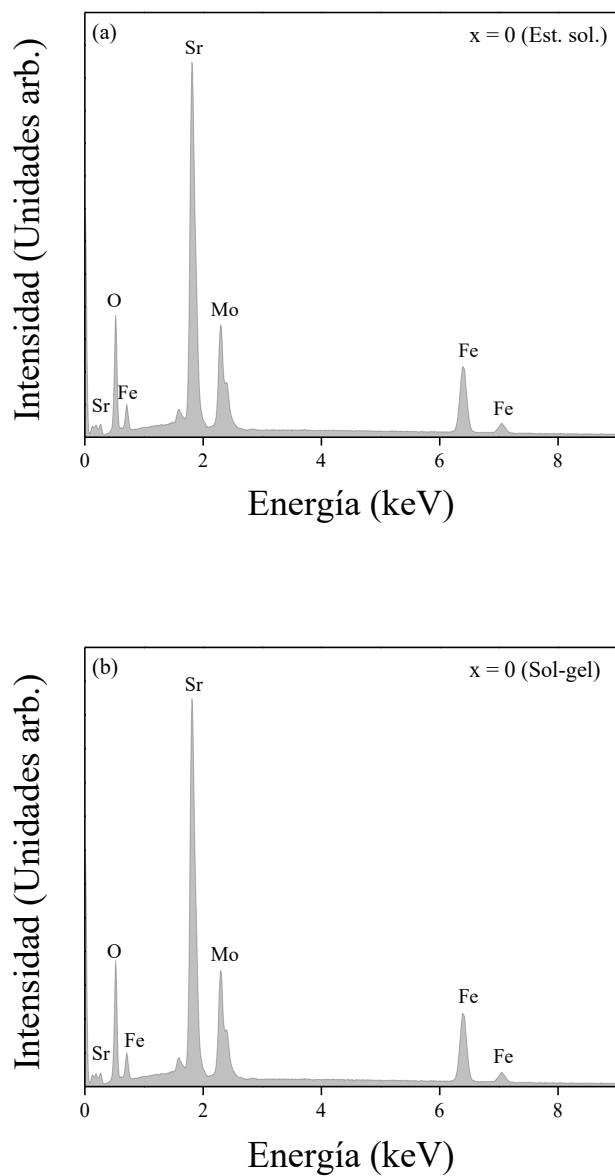


Figura 24. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido a) y por sol-gel b).

En la figura 24 se muestra el espectro de dispersión de energía de la doble perovskita estequiométrica sintetizada por a) estado sólido y b) sol-gel, los resultados del espectro muestran los elementos que componen el compuesto: Sr, Fe, Mo y O.

Para realizar el análisis cuantitativo de la muestra se tomó una sección del compuesto con la imagen a 7000 aumentos y se aprecia los porcentajes de los elementos que conforman la doble perovskita estequiométrica: Sr, Fe, Mo y O. Los resultados se muestran en la tabla 1 para estado sólido y sol-gel.

Elemento	Porcentaje en peso (Edo. Sólido)	Porcentaje en peso (Sol-gel)	Porcentaje atómico (Edo. Sólido)	Porcentaje atómico (Sol-gel)
O	25.83	25.54	63.40	62.70
Fe	16.18	18.35	11.38	12.91
Sr	38.35	36.29	17.19	16.27
Mo	19.64	19.82	8.04	8.12
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 1. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita doble.

Debido al peso molecular del Estroncio, el porcentaje en peso de este elemento es mayor comparado con el porcentaje en peso de los demás elementos que conforman la muestra, seguido del Oxígeno y finalmente los átomos de Molibdeno y Hierro. Para el caso del porcentaje atómico, el Oxígeno es el elemento con mayor porcentaje debido a que en la estequiometría de la fórmula, es el elemento que presenta mayor cantidad de átomos seguido del Estroncio y para finalizar el Hierro y el Molibdeno, sumando el 100 %, tanto de porcentaje en peso como atómico.

En la figura 25 se ve la homogeneidad de todos los elementos que conforman la muestra, excluyendo la formación de cúmulos que puedan modificar las propiedades magnéticas del material. La técnica de microscopía electrónica de barrido es contundente para ambas metodologías de síntesis.

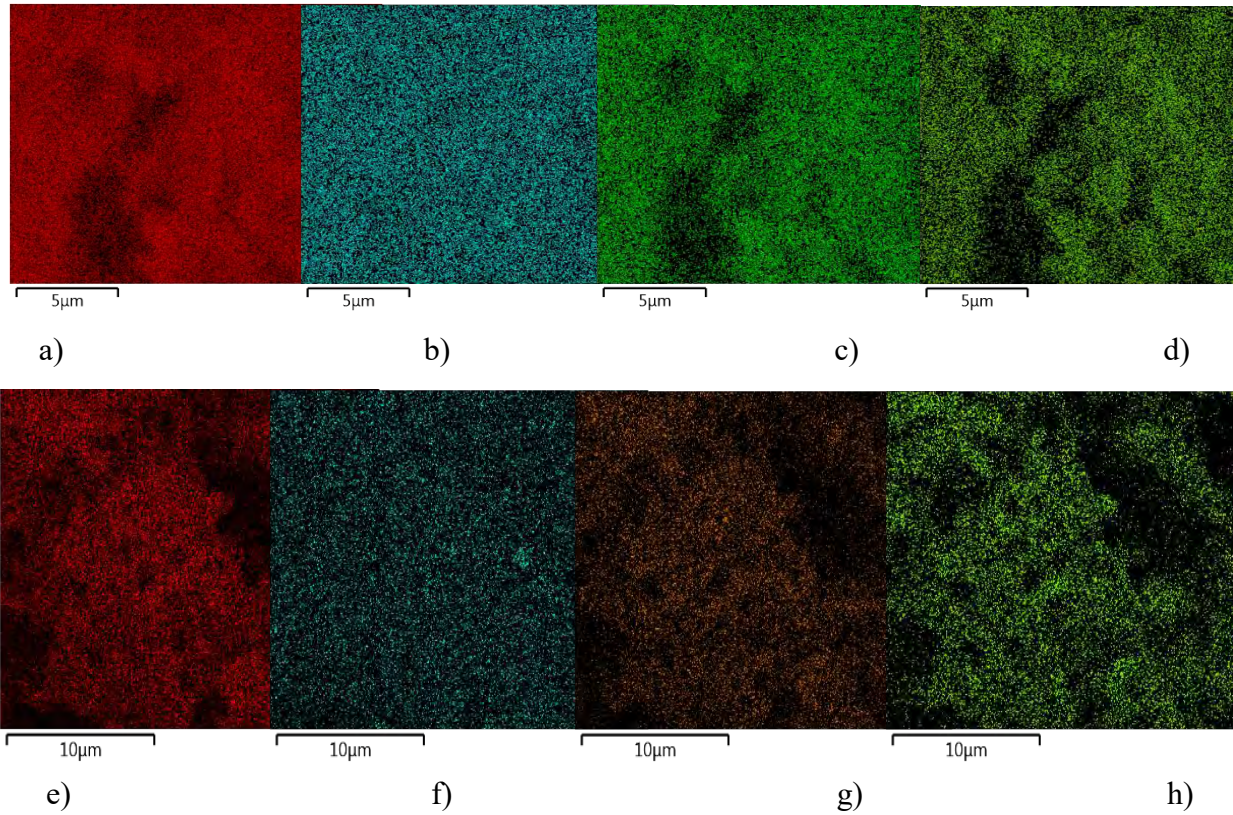


Figura 25. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido a), b), c) y d) y por sol-gel e), f), g) y h).

7.1.3.- Caracterización magnética

En cuanto a la caracterización magnética los resultados se muestran en la figura 26. La curva de histéresis de los compuestos se realizó aplicando un campo magnético externo en el rango de ± 0.5 T. La saturación magnética obtenida de los datos de la curva de histéresis es de $1.3617 \mu_B$, mientras que el campo coercitivo es de 7.082 mT para la doble perovskita

estequiométrica sintetiza por estado sólido. Por el método químico de sol-gel la saturación magnética se alcanza en $0.5018 \mu_B$ mientras que el campo coercitivo es de 4.058 mT .

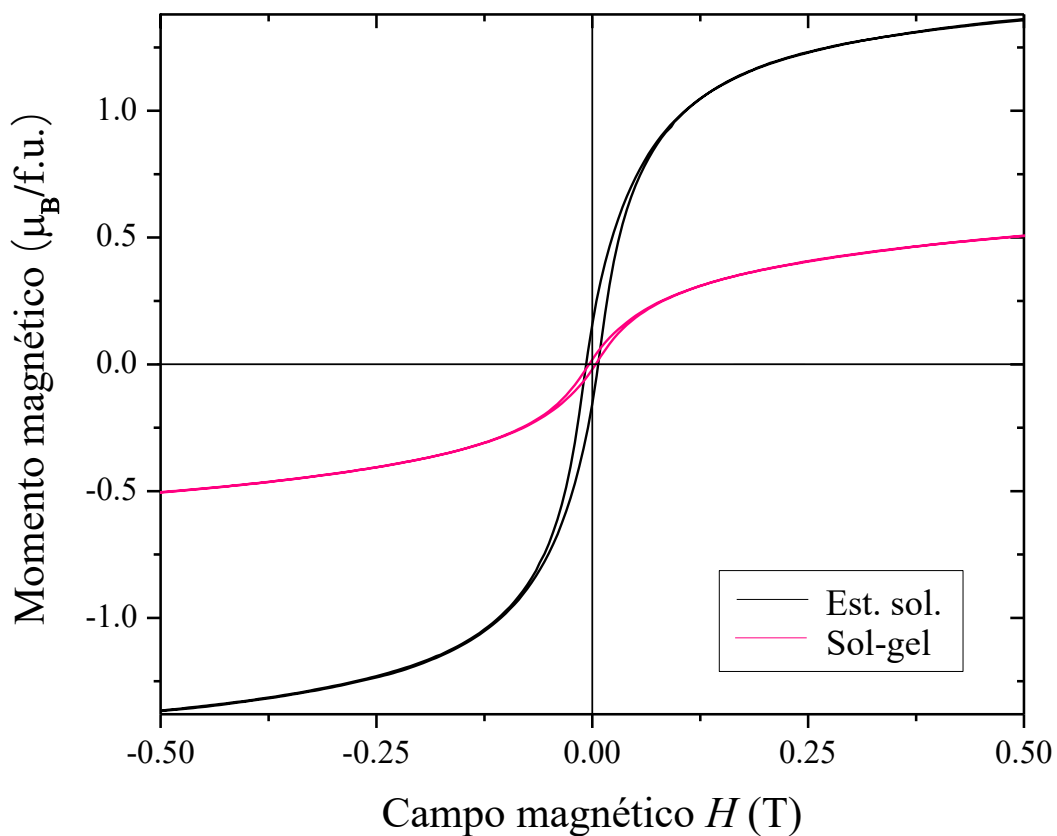


Figura 26. Curva de histéresis de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.

7.1.4.- Temperatura de Curie

Para obtener los valores de la temperatura de Curie se utilizó el método de las tangentes aplicado a los termogramas obtenidos de termogravimetría. El método consiste en prolongar dos líneas tangentes a la curva de termogravimetría, el punto donde se intercepten las rectas, es el valor de la T_C . Los valores de la temperatura de Curie obtenida por termogravimetría

por el método de las tangentes, con las curvas mostradas en la figura 27 para la doble perovskita estequiométrica sintetizada por estado sólido, es de 389.57 K, mientras que la T_C para $x=0$ sintetizada por sol-gel es de 385.49 K.

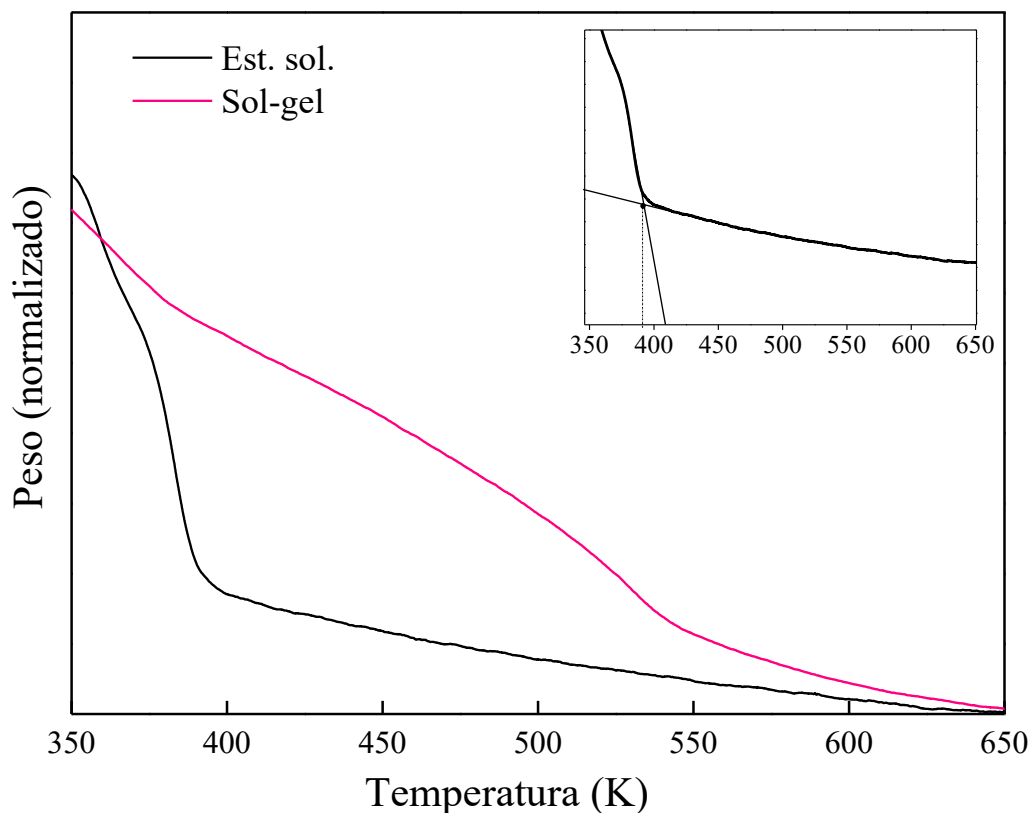


Figura 27. Temperatura de Curie obtenida de termogravimetría por el método de las tangentes de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.

Otra de las técnicas utilizadas para obtener la T_C y tener mayor confiabilidad en los resultados es el método de las derivadas. Los resultados son mostrados en la figura 28. El método consiste en obtener la derivada del peso respecto a la temperatura para obtener el punto más alto en el termograma, mismo que es equivalente a la T_C de la composición que está siendo analizada.

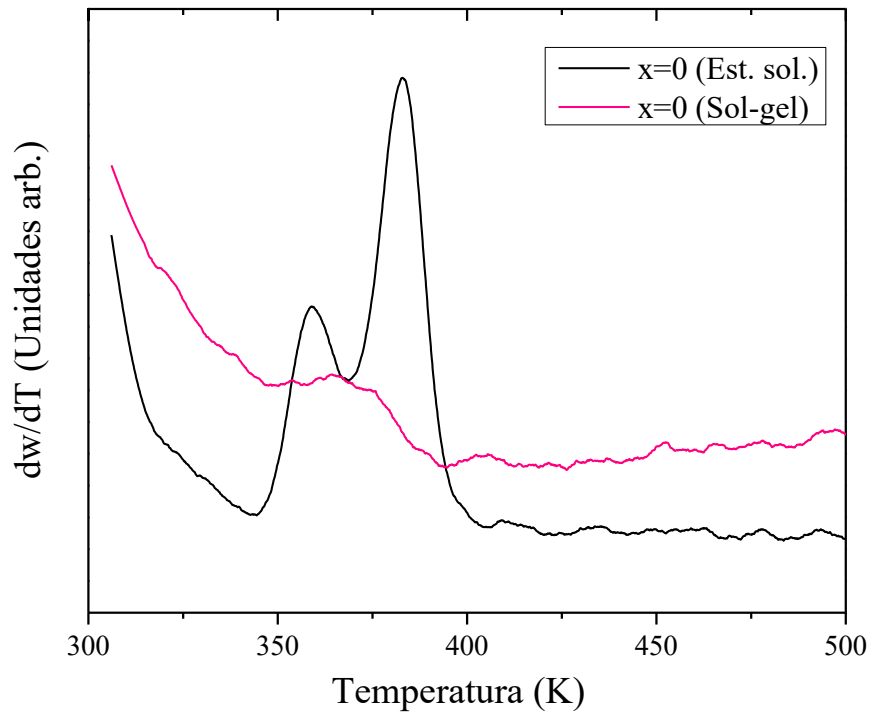


Figura 28. Temperatura de Curie obtenida de termogravimetría por el método de las derivadas de la doble perovskita ordenada obtenida por estado sólido y por sol-gel.

Una vez aplicado el método de las derivadas a los datos generados por termogravimetría para obtener las T_C de la doble perovskita estequiométrica se obtuvieron los siguientes valores: 382.95 K y 366.75 K por el método de estado sólido y sol-gel respectivamente.

7.2.- Doble perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con exceso de Fe

Las composiciones que se sintetizaron además de $x=0$, son: $x=0.1$ y $x=0.2$. Con estas composiciones, donde se adiciona un exceso de Fe, se realizó la caracterización magnética, química y estructural mientras que para las fases con exceso de Mo solamente se realizó la caracterización estructural debido a que presenta una fase adicional a la doble perovskita no estequiométrica. La fase secundaria corresponde al SrMoO_4 (Molibdato de Estroncio), es una de las fases precursoras obtenidas luego de la calcinación. Se realizaron múltiples intentos por tratar de eliminar dicha fase presente en la muestra; sin embargo, aunque se modificaron parámetros durante todo el proceso de síntesis, los intentos fueron nulos, ya que no se logró remover en su totalidad la fase de SrMoO_4 . Dicha fase también presenta comportamiento magnético; por tanto, si se realizaban las caracterizaciones química y magnética los resultados se verían afectados.

7.2.1.- Difracción de rayos X

Siguiendo la estequiometría de las reacciones, se logró obtener el sistema no estequiométrico sin fases secundarias como lo muestran los resultados de la caracterización estructural por difracción de rayos X. La figura 29 muestra el pico principal de la estructura con exceso de Fe, sintetizado por estado sólido, en aproximadamente 32° . Las líneas en color rojo muestran el difractograma de la doble perovskita con exceso de Fe mientras que las líneas negras pertenecen a la tarjeta con la que se realizó el refinamiento y se indexó el difractograma. El número de referencia de la tarjeta para esta composición es de 98-06-9931 [40].

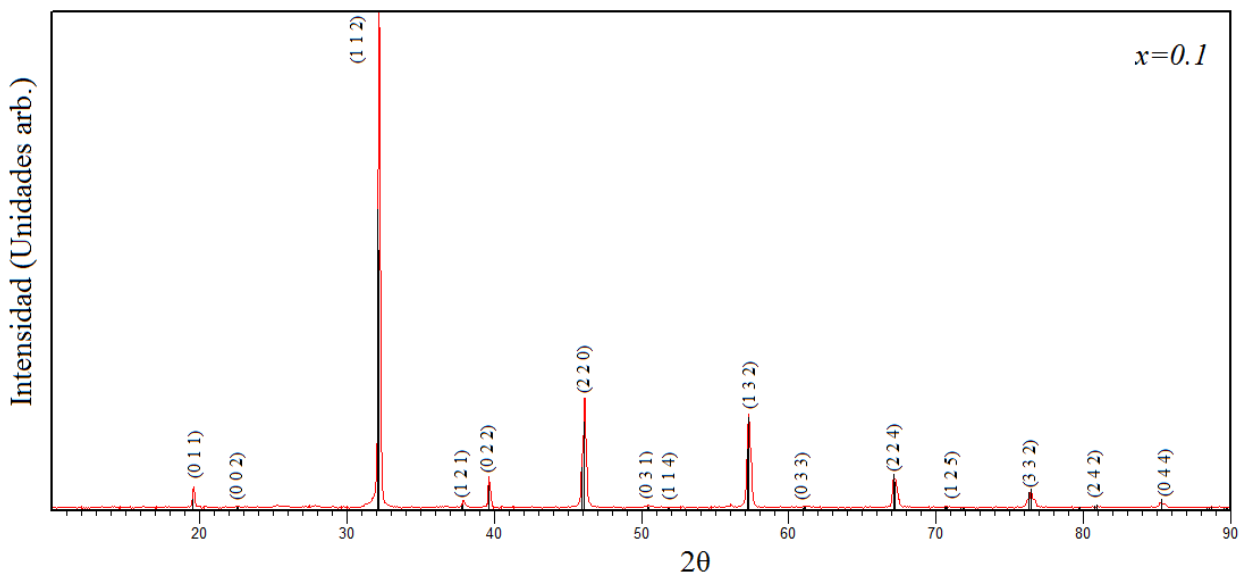


Figura 29. Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ sintetizada por el método estado sólido.

Para la composición de $x=0.2$, al igual que para $x=0.1$, no se obtuvo ninguna fase secundaria que pudiera modificar las propiedades magnéticas del compuesto. Esto se determinó con los resultados de rayos X mostrados en la figura 30. En el gráfico se observa el pico principal del compuesto con el exceso de Fe, en aproximadamente 32° . Las líneas negras del difractograma pertenecen a la tarjeta que se utilizó para indexar el compuesto. Dicha tarjeta tiene un número de referencia 98-006-9930 y corresponde a la composición de $x=0.2$.

Los difractogramas de la composición $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizados por estado sólido, se muestran en la figura 31, donde se observan cada uno de los picos característicos del sistema, sin la presencia de fases secundarias. Respecto al método de sol-gel, los resultados se muestran en la figura 32, para las composiciones de $x=0.1$ y $x=0.2$. En los difractogramas se aprecian los picos de cada una de las composiciones sin fases secundarias. Por lo anterior se puede determinar que por ambas técnicas utilizadas para la obtención de la doble perovskita en su fase no estequiométrica con exceso de Fe no existen fases precursoras en la muestra reducida.

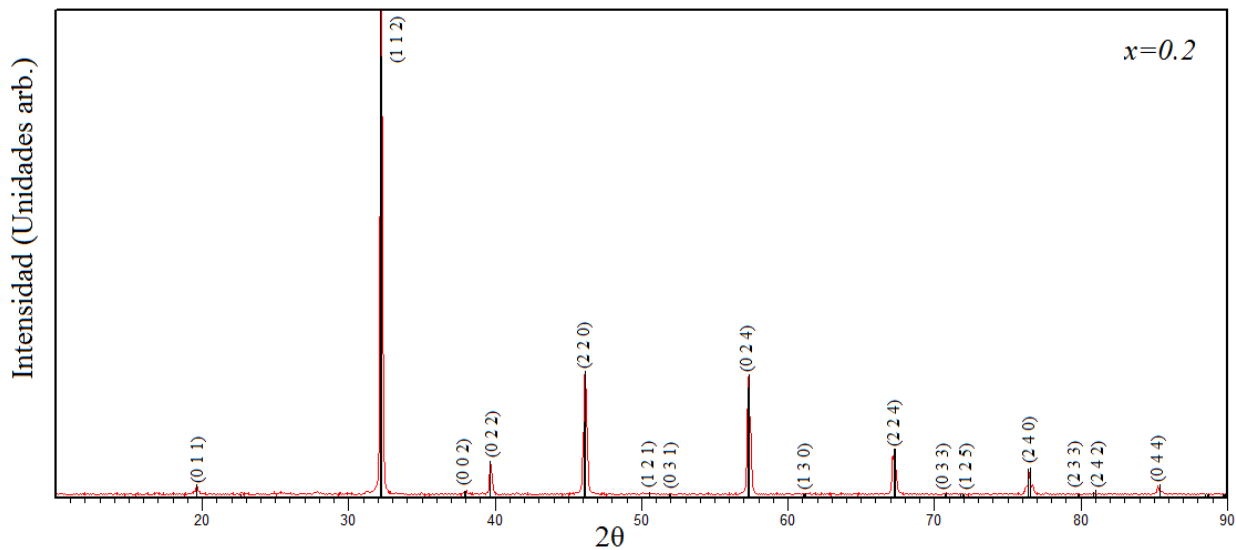


Figura 30. Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ sintetizada por el método físico estado sólido.

Se observan todos los picos de las dos composiciones por las 2 técnicas de obtención sin ninguna contrariedad. Cabe resaltar que hay un desplazamiento hacia la derecha debido al cambio en el parámetro de red entre las composiciones 0.1 y 0.2. Este comportamiento es consistente para las dos metodologías de síntesis: estado sólido y sol-gel.

Los resultados de refinamiento Rietveld para la composición $x=0.1$ sintetizadas por estado sólido de los parámetros de red, son: $a=b=5.568 \text{ \AA}$ y $c=7.900 \text{ \AA}$ mientras que el volumen de la celda es de $V=245.080 \text{ \AA}^3$. Para $x=0.2$: $a=b=5.570 \text{ \AA}$ y $c=7.900 \text{ \AA}$, el volumen de la celda es $V=245.141 \text{ \AA}^3$. Para el método químico de Sol-gel los resultados del refinamiento Rietveld son para $x=0.1$: $a=b=5.570 \text{ \AA}$ y $c=7.891 \text{ \AA}$ mientras que el volumen de la celda es de $V=245.24 \text{ \AA}^3$. Para $x=0.2$: $a=b=5.5703 \text{ \AA}$ y $c=7.903 \text{ \AA}$ el volumen de la celda es de $V=245.219 \text{ \AA}^3$.

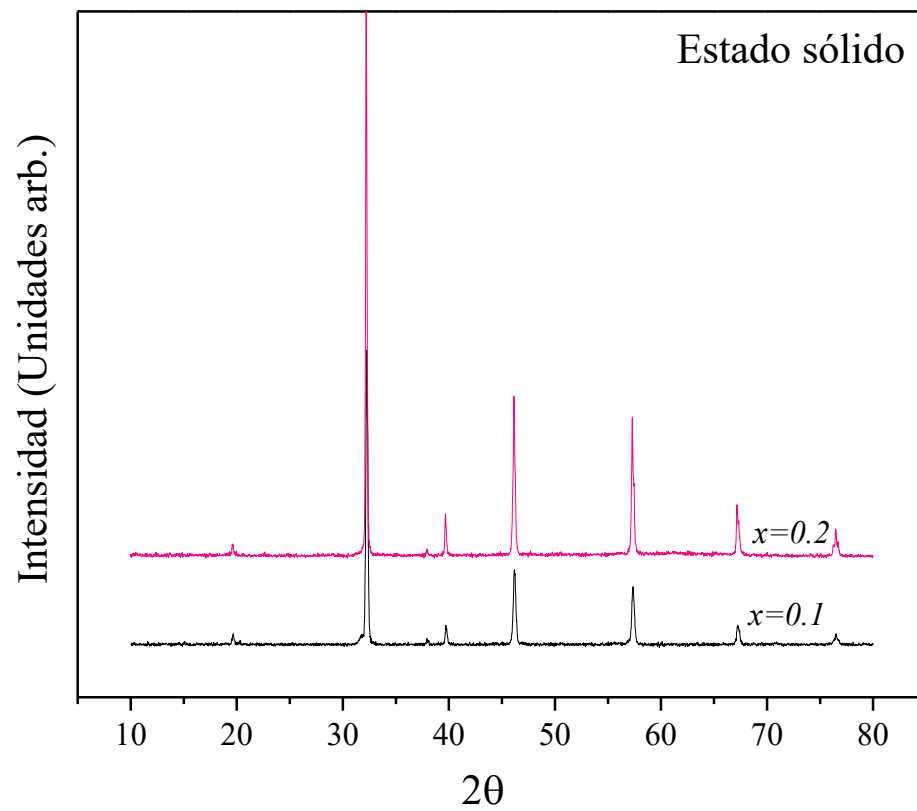


Figura 31. Difractogramas de las muestras $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ sintetizada por el método de estado sólido.

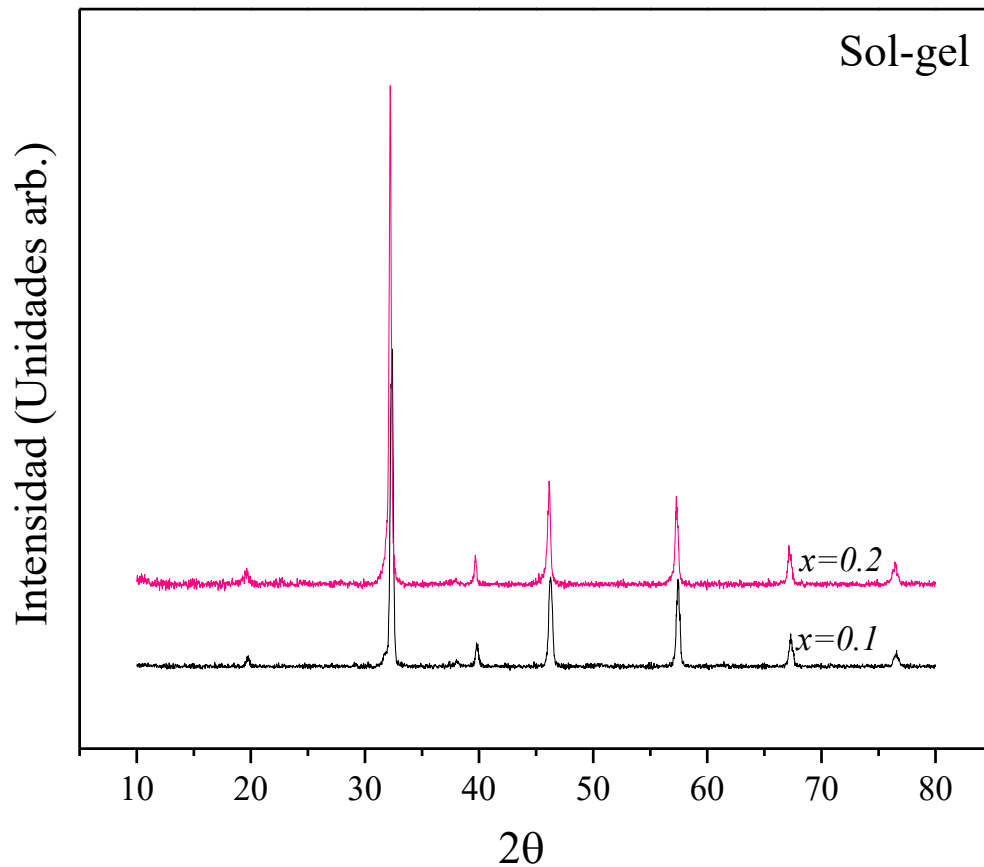


Figura 32. Difractogramas de las muestras $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ sintetizada por el método de sol-gel.

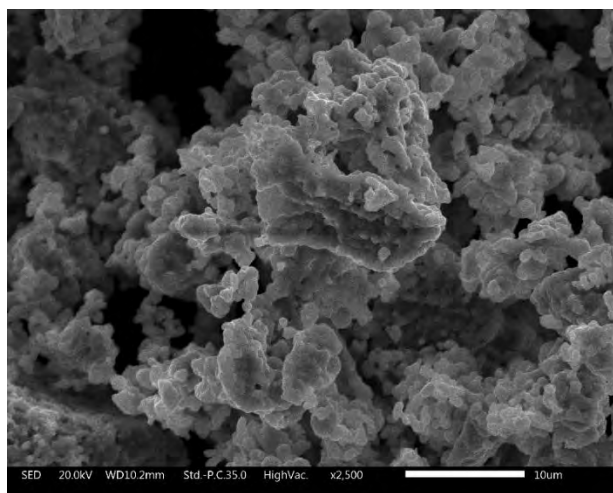
7.2.2.- Microscopía electrónica de barrido

Los resultados de la caracterización morfológica se muestran en la figura 33 y figura 34 que corresponde a microscopía electrónica de barrido. En las imágenes se aprecia que se mantienen los aglomerados de partículas de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de diámetro, el tamaño nanométrico de las partículas se conserva. Para realizar el análisis cuantitativo se tomó la imagen con 7000 aumentos al igual que para $x=0$. Los elementos presentes en la muestra son: Sr, Fe, Mo y O. Además, se realizó un análisis semi-cuantitativo con el MEB a la muestra, los resultados se muestran en la tabla 2.

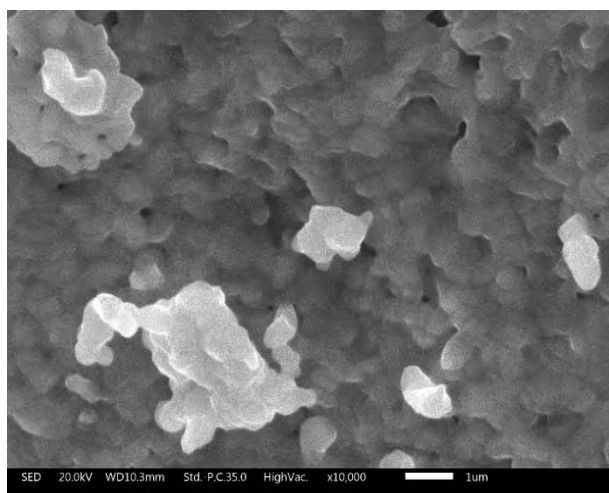
En cuanto al porcentaje en peso para $x=0.1$, el elemento que tiene mayor proporción es el Sr lo cual es consistente con los resultados de la doble perovskita estequiométrica y es debido a que este elemento es el que tiene mayor peso molecular, seguido del Fe que es el elemento que se colocó en exceso y por último el O y el Mo, respectivamente. Para la composición $x=0.2$ sintetizada por el método de estado sólido, el elemento que presenta mayor porcentaje en peso es el Estroncio al igual que la composición $x=0.1$. El Oxígeno es el segundo elemento seguido del Fe y por último el Mo, cabe resaltar que el error de la técnica aplicada en MEB es de $\pm 5\%$ por lo que la diferencia entre los porcentajes en peso entre el Oxígeno y el Hierro, en las composiciones 0.1 y 0.2, puede deberse a dicho error. Aun cuando se tiene este margen de error, en las composiciones con exceso de Fe, comparadas con las composiciones estequiométricas, se aprecia el cambio en las cantidades de Fe y Mo. Ya que tanto en el porcentaje en peso como en el porcentaje atómico la cantidad de Fe presente en la muestra aumenta y la de Mo disminuye resultados que son contundentes con la estequiometría de la fórmula de la doble perovskita.

Elemento	Porcentaje en peso ($x=0.1$)	Porcentaje atómico ($x=0.1$)	Porcentaje en peso ($x=0.2$)	Porcentaje atómico ($x=0.2$)
O	20.29	55.16	23.40	59.85
Fe	21.45	16.70	19.06	13.97
Sr	40.09	19.90	40.27	18.81
Mo	18.18	8.24	17.27	7.37
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

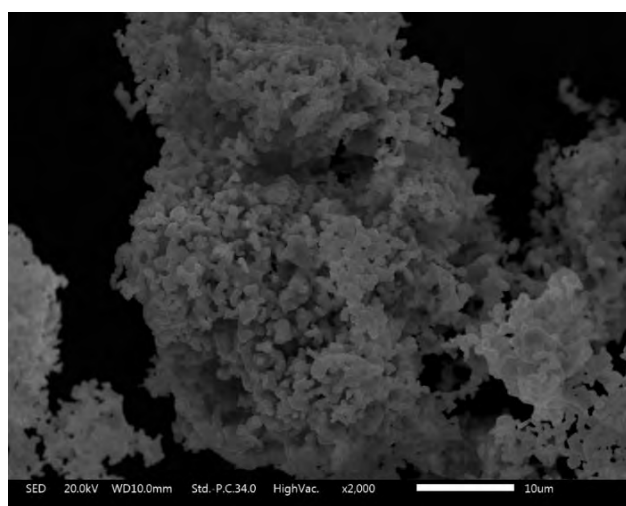
Tabla 2. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica con $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizada por estado sólido



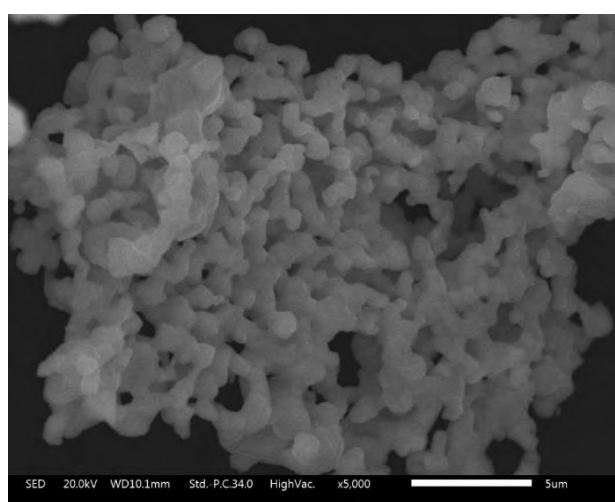
a)



b)



c)



d)

Figura 33. Imágenes de la doble perovskita no estequiométrica a) $x=0.1$ (*estado sólido*) a 2500 aumentos y b) $x=0.2$ (*estado sólido*) a 10000 aumentos, c) $x=0.1$ (*sol-gel*) a 2000 aumentos y d) $x=0.2$ (*sol-gel*) a 5000 aumentos.

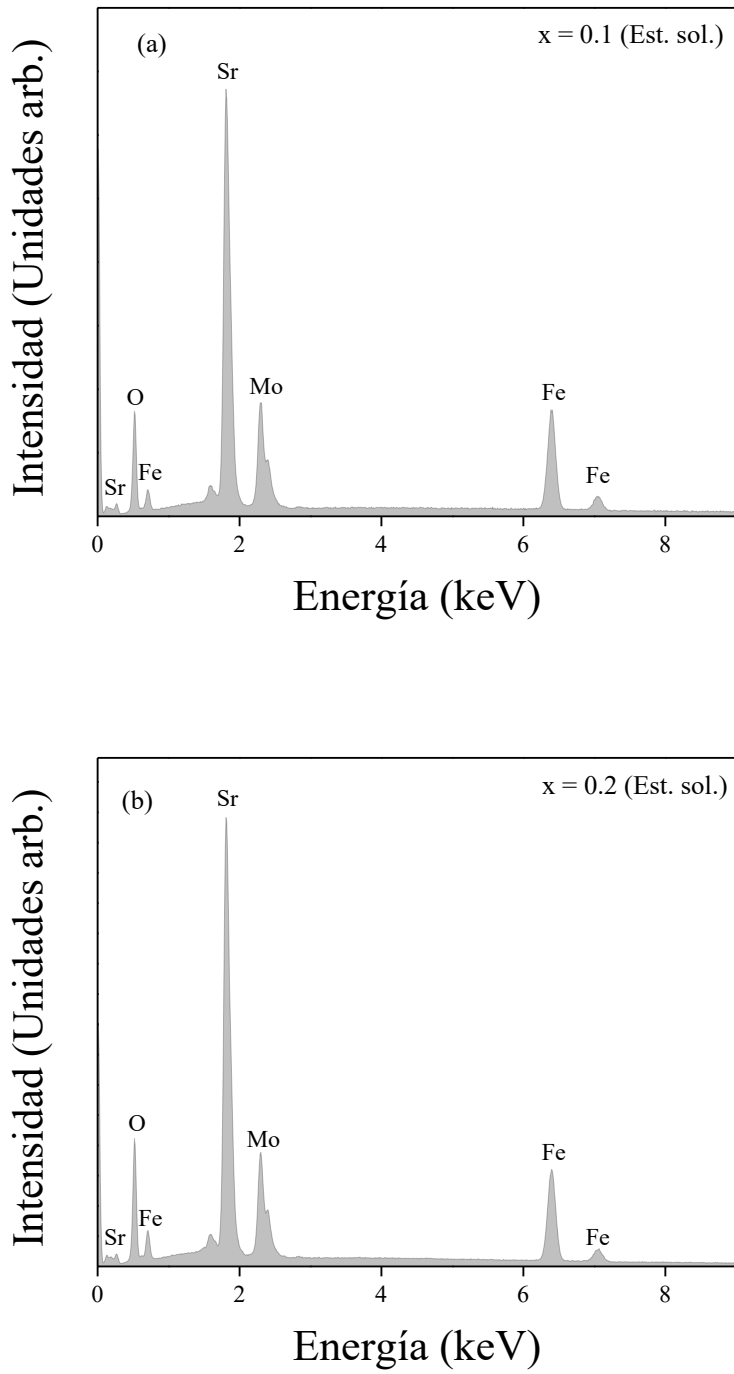


Figura 34. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita no estequiométrica a) $x=0.1$ y b) $x=0.2$ sintetizados por el método de estado sólido.

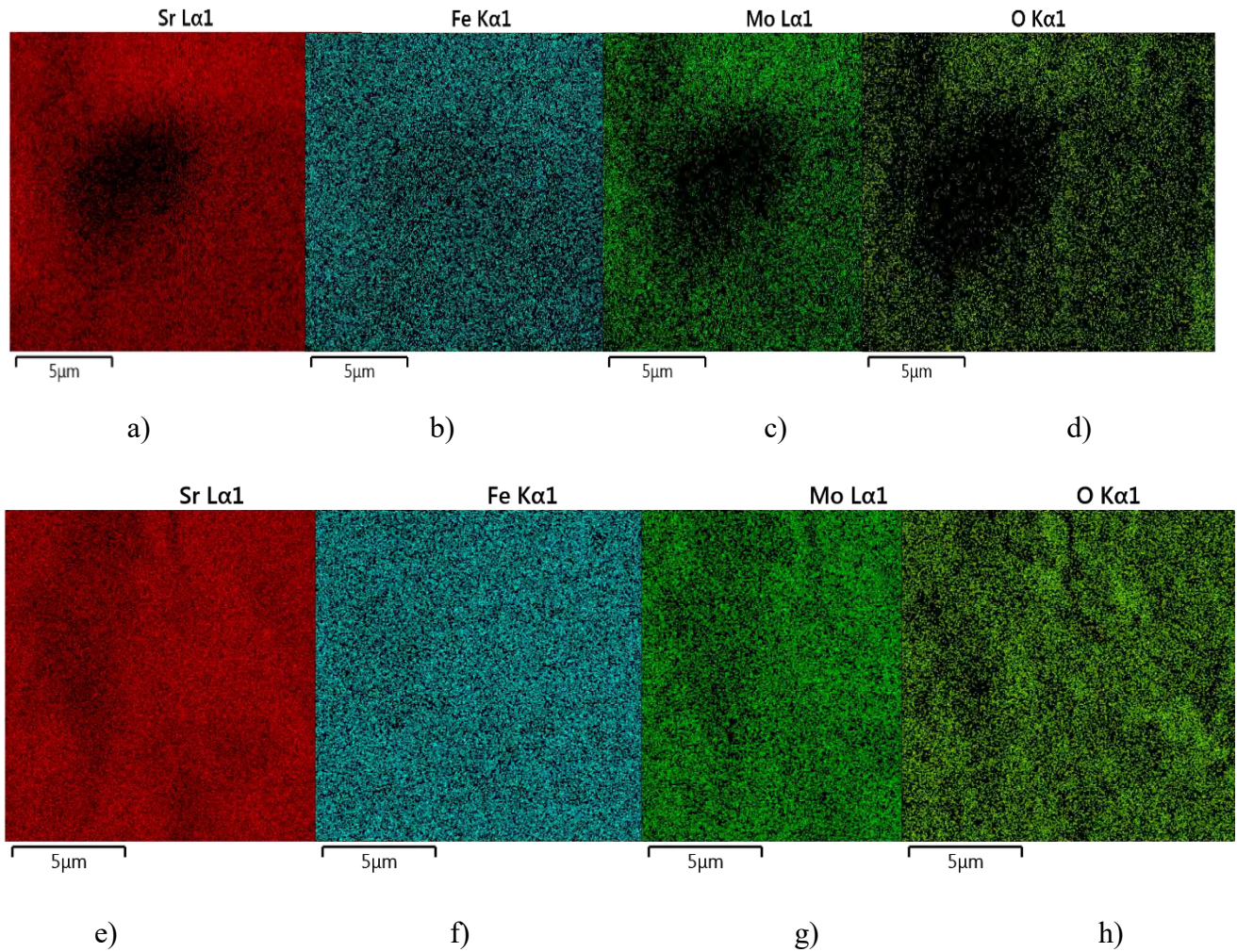


Figura 35. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por estado sólido: $x=0.1$ a) Sr, b) Fe, c) Mo y d) O y $x=0.2$ e) Sr, f) Fe, g) Mo y h) O.

El mapeo de la muestra se realizó en el MEB con el espectro de dispersión de rayos X acoplado, indica cómo están distribuidos los elementos en la muestra. En la figura 35, se observa que la distribución es homogénea para todos los elementos de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.2$ de la doble perovskita no-estequiométrica sintetizadas por estado sólido. Esto demuestra que no existen cúmulos de algún elemento de los que conforman la muestra, causa por la que se podrían modificar las propiedades magnéticas del compuesto.

La tabla 3 contiene los porcentajes en peso y atómico de las muestras con composiciones de $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizadas por sol-gel. Los resultados obtenidos de MEB para el análisis cuantitativo son congruentes con los resultados obtenidos por estado sólido. El elemento con mayor porcentaje en peso es el Sr seguido del O y por último el Fe y el Mo, para las dos composiciones. Para el porcentaje atómico, es primeramente el O seguido del Sr y finalmente el Fe y el Mo.

Elemento	Porcentaje en peso ($x=0.1$)	Porcentaje atómico ($x=0.1$)	Porcentaje en peso ($x=0.2$)	Porcentaje atómico ($x=0.2$)
O	33.72	74.16	30.92	68.48
Fe	14.33	8.29	17.79	11.28
Sr	36.32	12.29	37.12	15.01
Mo	15.63	5.26	14.16	5.23
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 3. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica con $x=0.1$ y $x=0.2$ sintetizada por sol-gel.

Los resultados del mapeo para las muestras obtenidas por el método de sol-gel (figura 36) muestran homogeneidad en las muestras con diferentes composiciones. Este resultado también coincide con la técnica de estado sólido para $x=0.1$ y $x=0.2$. No hay evidencia de que existan cúmulos de alguno de los elementos que componen la muestra y que podrían generar alteraciones a los resultados de la caracterización magnética o química.

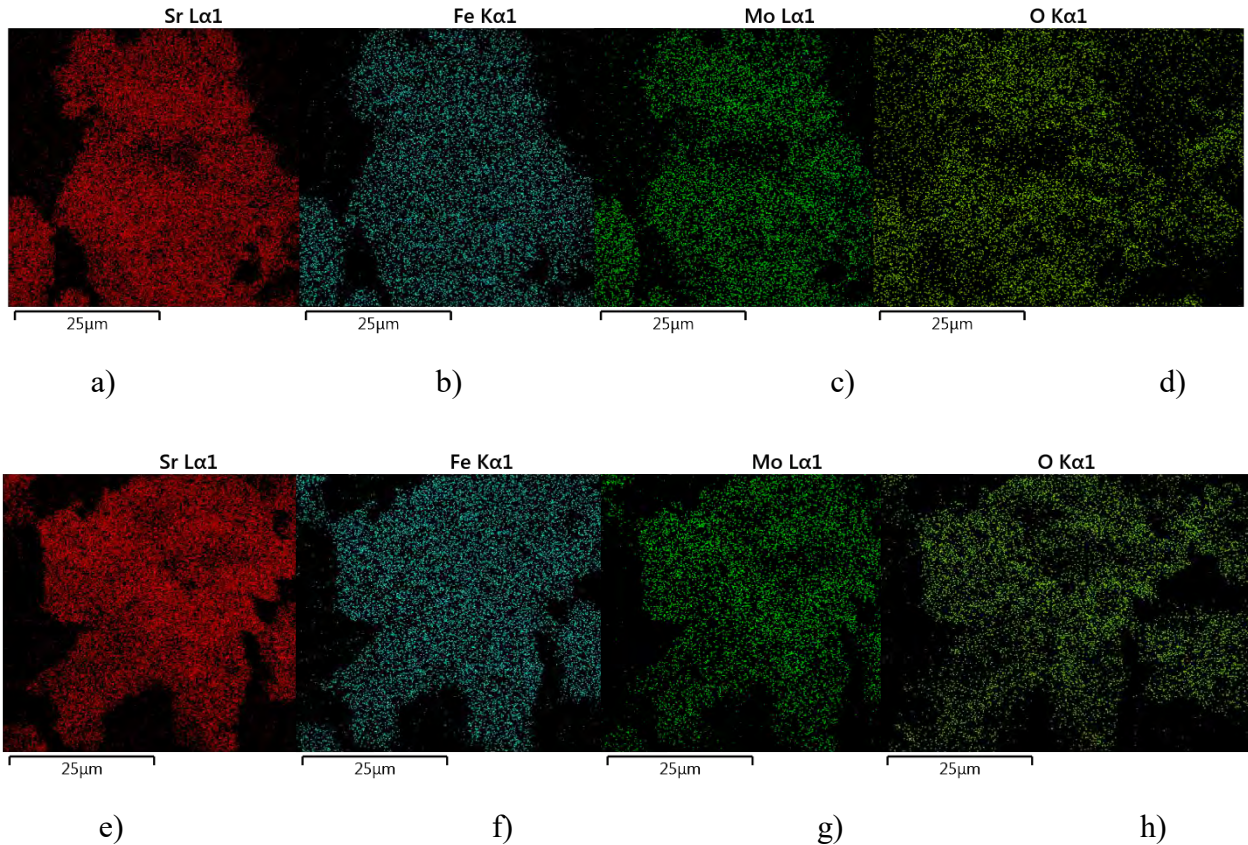


Figura 36. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por sol-gel. $x=0.1$ a) Sr, b) Fe, c) Mo y d) O y $x=0.2$ e) Sr, f) Fe, g) Mo y h) O

En el espectro de dispersión de energía obtenido de MEB se observan los elementos que componen la muestra sintetizada por método de sol-gel para la doble perovskita no estequiométrica con composiciones de $x=0.1$ y $x=0.2$. En la figura 37 se observa que los elementos presentes en la muestra son Sr, Fe, Mo y O, con diferentes porcentajes de composición en peso y atómico. Dichos porcentajes se muestran en la tabla 3.

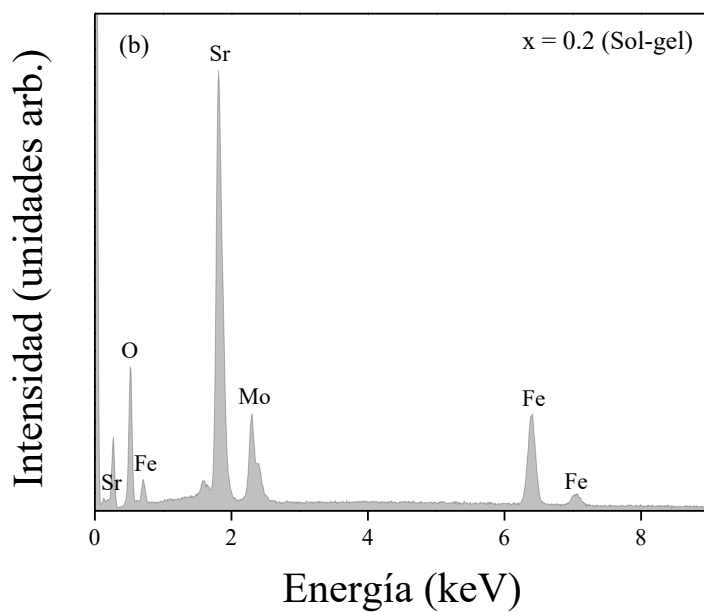
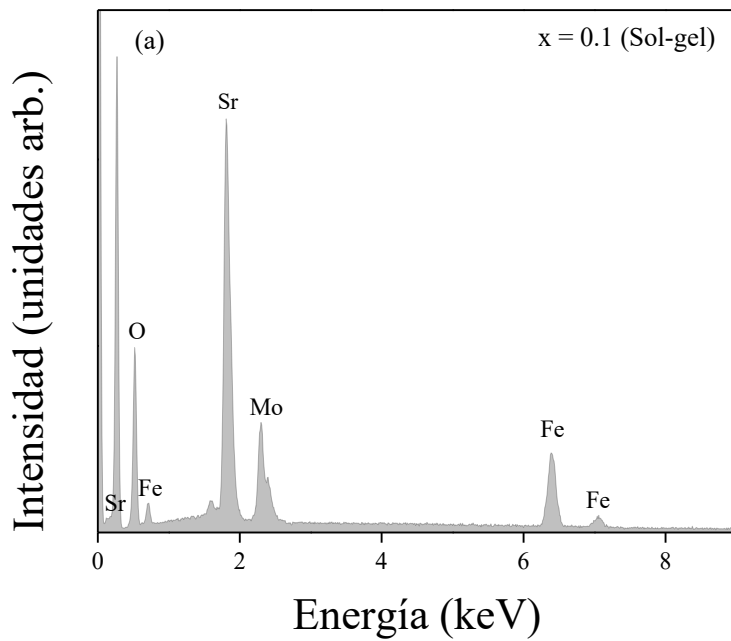


Figura 37. Espectro de dispersión de energía de la doble perovskita no estequiométrica a) $x=0.1$ y b) $x=0.2$ sintetizados por el método de sol-gel.

7.2.3.- Caracterización magnética

En cuanto a la caracterización magnética de la muestra, se obtuvieron las curvas de histéresis de las 4 composiciones sintetizadas: $x=0.1$ y $x=0.2$ por sol-gel y $x=0.1$ y $x=0.2$ por estado sólido. Los resultados para las dos composiciones sintetizadas por el método de estado sólido se muestran en la figura 38, donde se observa que el campo coercitivo para $x=0.1$ es de 7.499 mT y la magnetización de saturación es de $1.9645 \mu_B$ y para $x=0.2$ el campo coercitivo es de 5.611 mT y la magnetización de saturación es de $0.4016 \mu_B$.

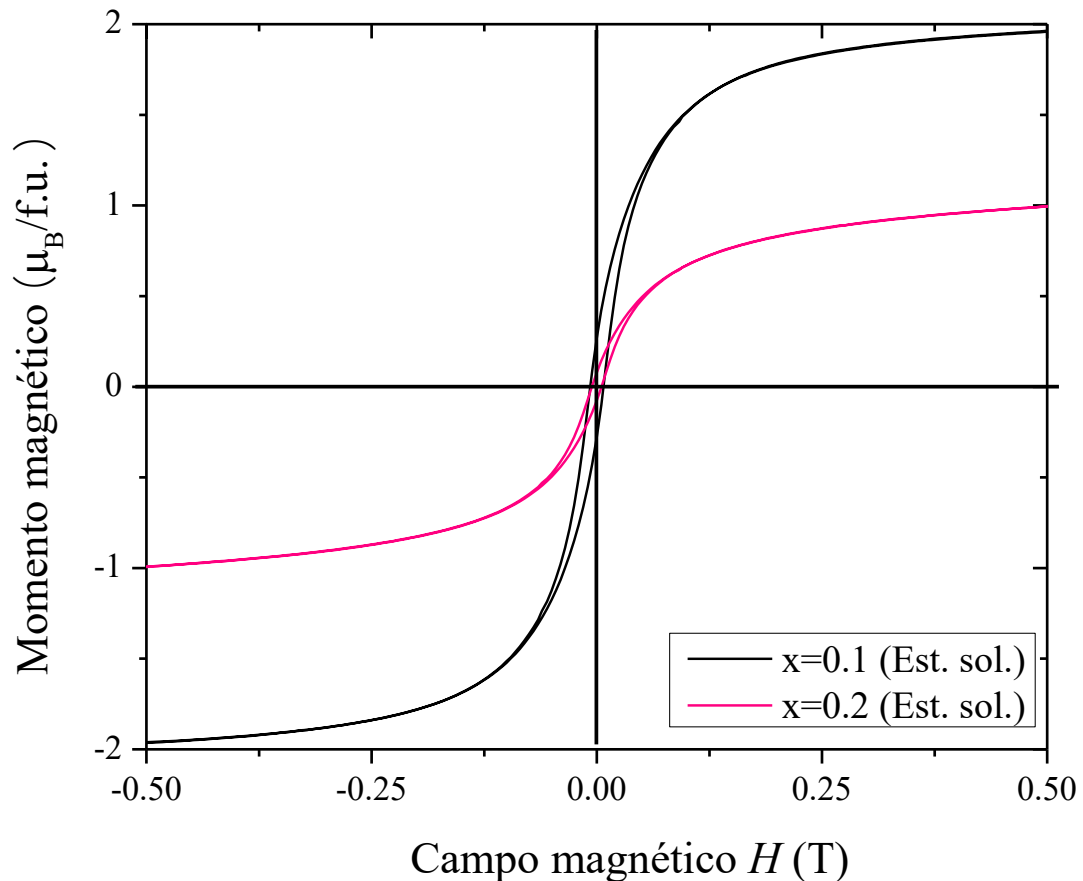


Figura 38. Curva de histéresis de la doble perovskita no estequiométrica sintetizada por estado sólido para $x=0.1$ y $x=0.2$.

La figura 39 muestra la curva de histéresis para la doble perovskita no estequiométrica sintetizada por sol-gel. Para la composición de $x=0.1$ el campo coercitivo tiene un valor de 6.128 mT y la magnetización de saturación es de $1.8789 \mu_B$ y para $x=0.2$ el campo coercitivo es de 0.5519 mT y la magnetización de saturación es de $0.0599 \mu_B$.

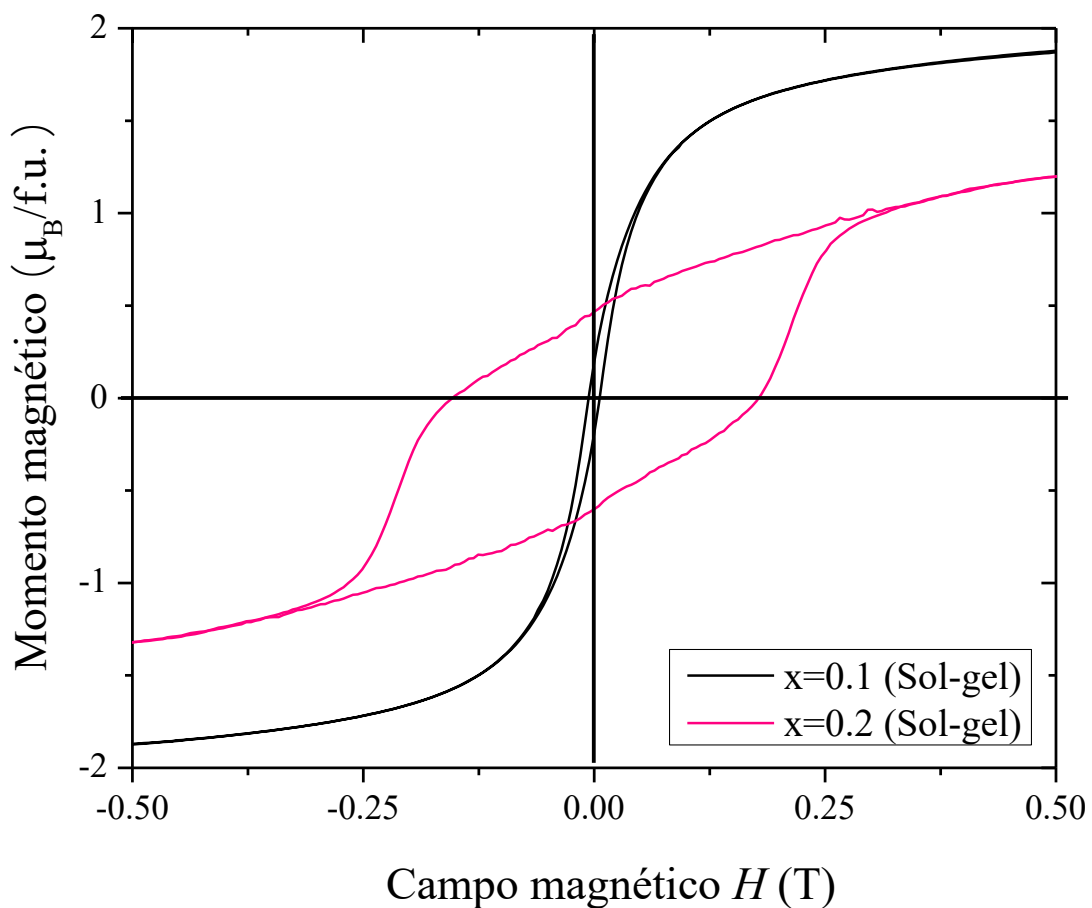


Figura 39. Curva de histéresis de la doble perovskita no estequiométrica sintetizada por sol-gel para $x=0.1$ y $x=0.2$.

7.2.4.- Temperatura de Curie

La figura 40 muestra las curvas obtenidas de termogravimetría para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por estado sólido de donde se obtuvieron, por el método de las tangentes, las Temperaturas de Curie.

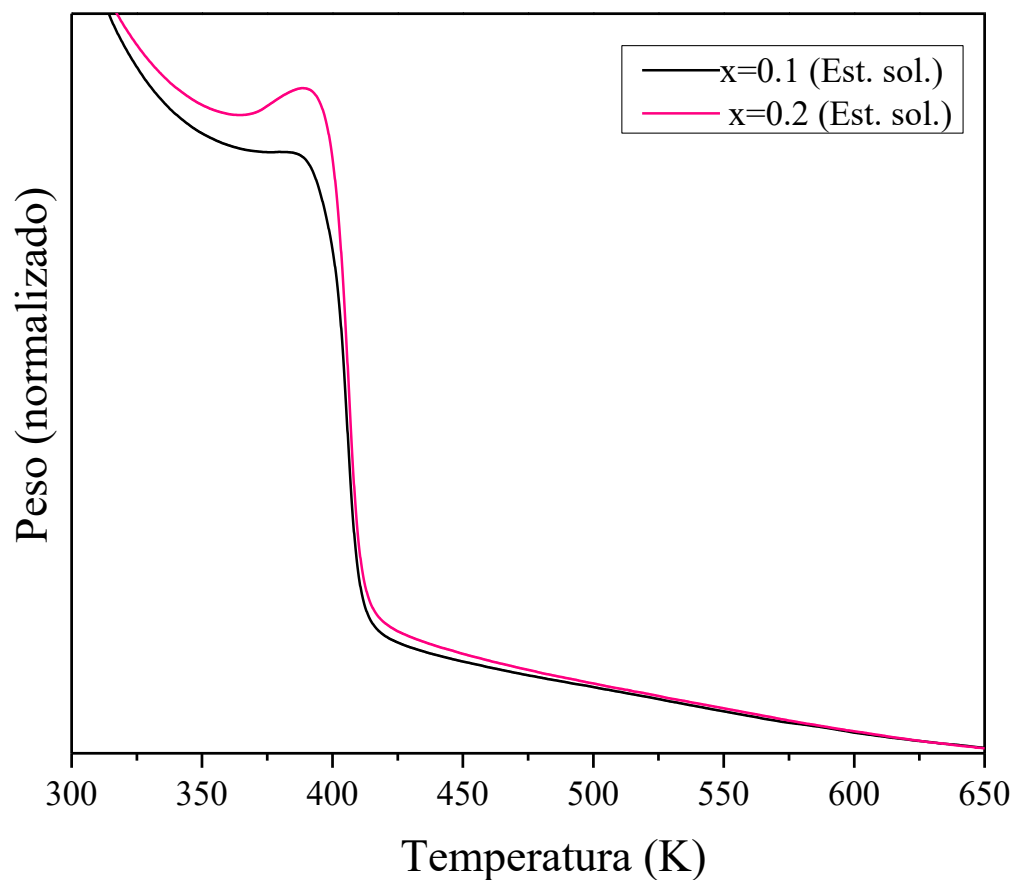


Figura 40. Termogramas para obtener la Temperatura de Curie de la dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por estado sólido, por el método de las tangentes.

Los valores de las T_C obtenidas por el método de las tangentes para cada composición sintetizada por estado sólido son: 410.21 K para $x=0.1$ y 411.48 K para $x=0.2$.

Para reiterar los resultados obtenidos por el método de las tangentes, se utilizó la técnica de las derivadas (figura 41) para las dobles perovskitas no estequiométricas. Los valores de la T_C por el método de las derivadas para $x=0.1$ es de 405.62 K mientras que para la composición de $x=0.2$ la T_C es de 405.45 K.

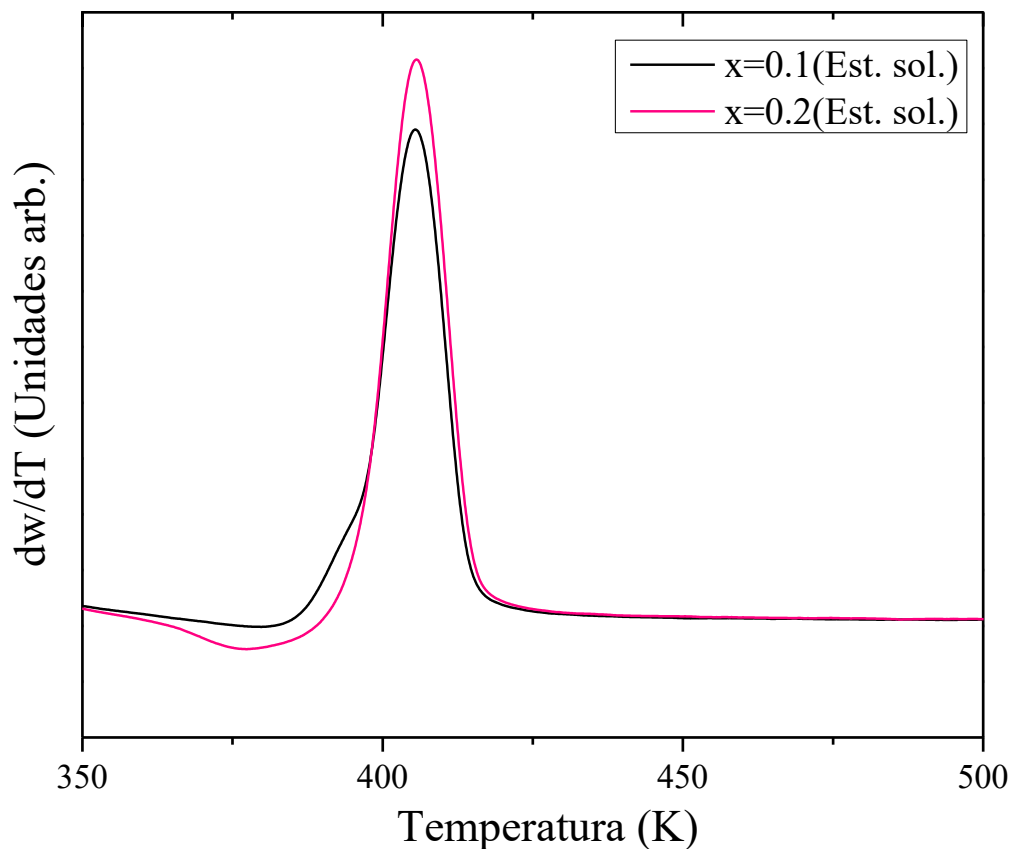


Figura 41. Termogramas para obtener la Temperatura de Curie de las perovskitas dobles no estequiométricas obtenida por estado sólido por el método de las derivadas.

Para las composiciones sintetizadas por el método de sol-gel las temperaturas de Curie obtenidas por el método de las tangentes (figura 41) son: 412.79 K para $x=0.1$ y 411.89 K para $x=0.2$.

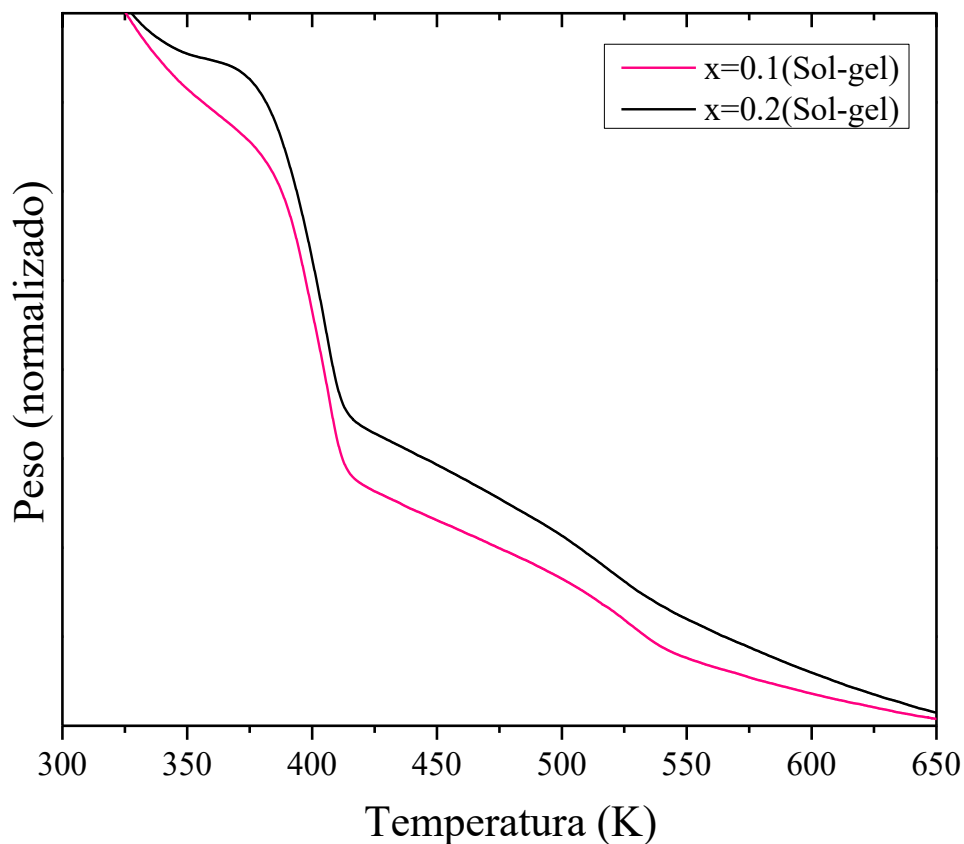


Figura 42. Termogramas para obtener la Temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por sol-gel por el método de las tangentes.

Por el método de las derivadas las temperaturas de Curie obtenidas (figura 43) de las muestras sintetizadas por sol-gel para $x=0.1$ es 405.8 K y para $x=0.2$ 404.41 K. Las técnicas para obtener la T_C de las composiciones sintetizadas para la doble perovskita no estequiométrica coinciden en un 98 %.

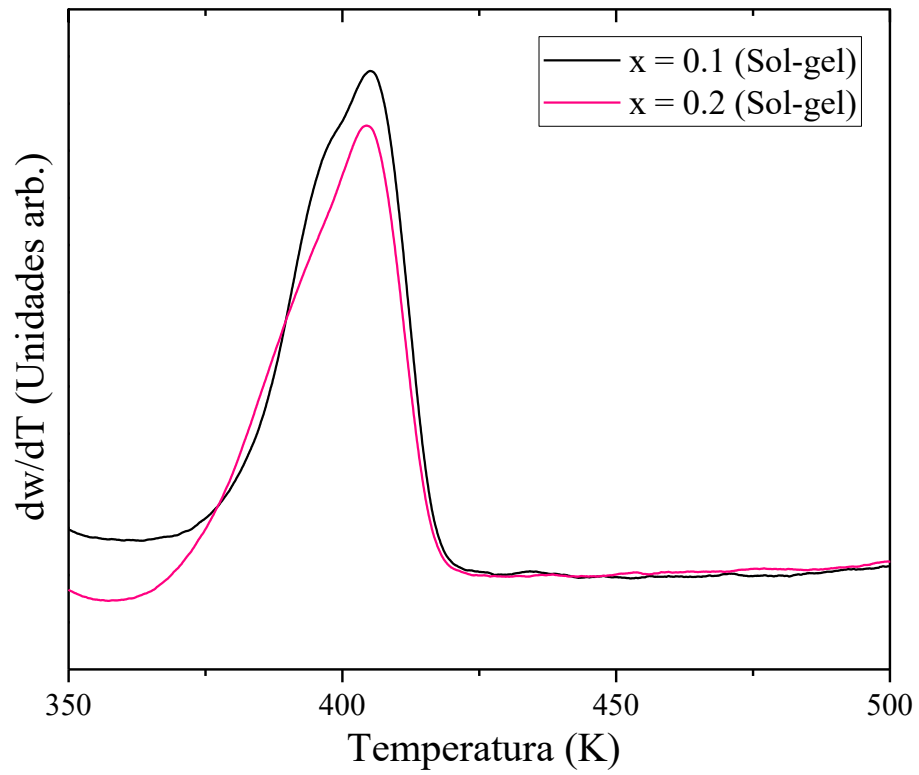


Figura 43. Termogramas para obtener la Temperatura de Curie de las dobles perovskitas no estequiométricas obtenida por sol-gel, por el método de las derivadas.

7.3.- Doble Perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con exceso de Mo

7.3.1 Difracción de Rayos X

Se realizaron muchos experimentos para sintetizar el compuesto con exceso de Mo por las dos técnicas con las que trabajamos durante el proyecto: sol-gel y estado sólido. Se realizaron numerosos intentos para obtener el compuesto; sin embargo no se logró obtener la fase pura con exceso de Mo como se muestra en el resultado de difracción de rayos X mostrado en la figura 44. En esta se observa la fase con $x = -0.1$ (exceso de Mo) representada por líneas negras e indexada con la tarjeta número 98-006-9935 mientras que las líneas rojas representan el difractograma experimental. Además de esta fase, se observa un pico en un ángulo de 28° aproximadamente. Este pico corresponde a la fase precursora de SrMoO_4 con número de tarjeta 98-011-4314.

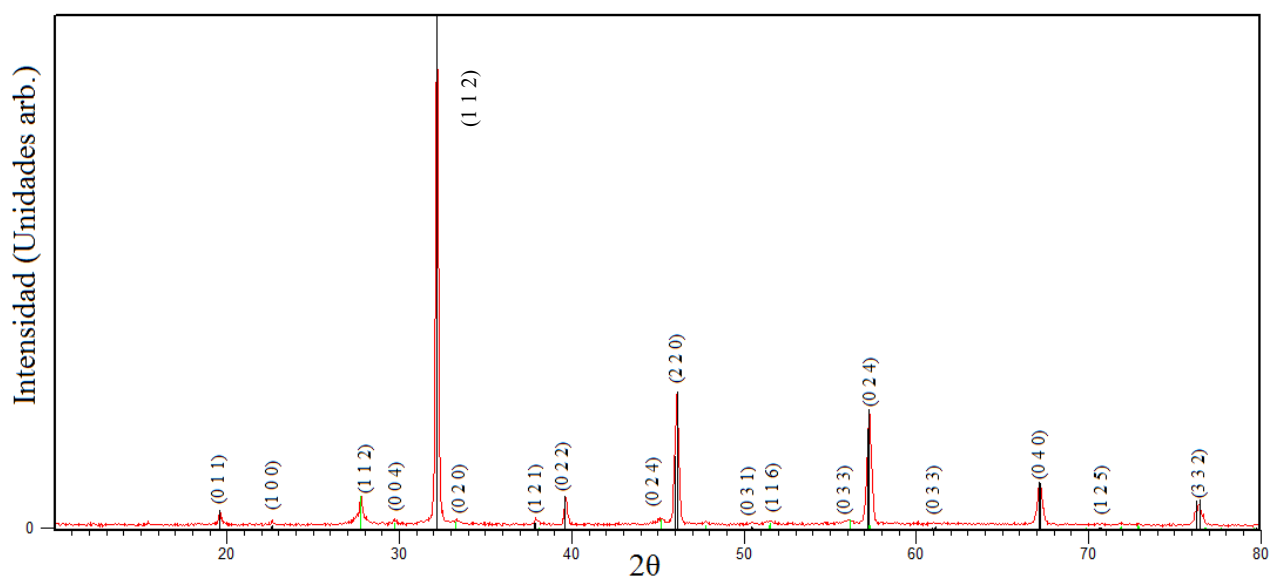
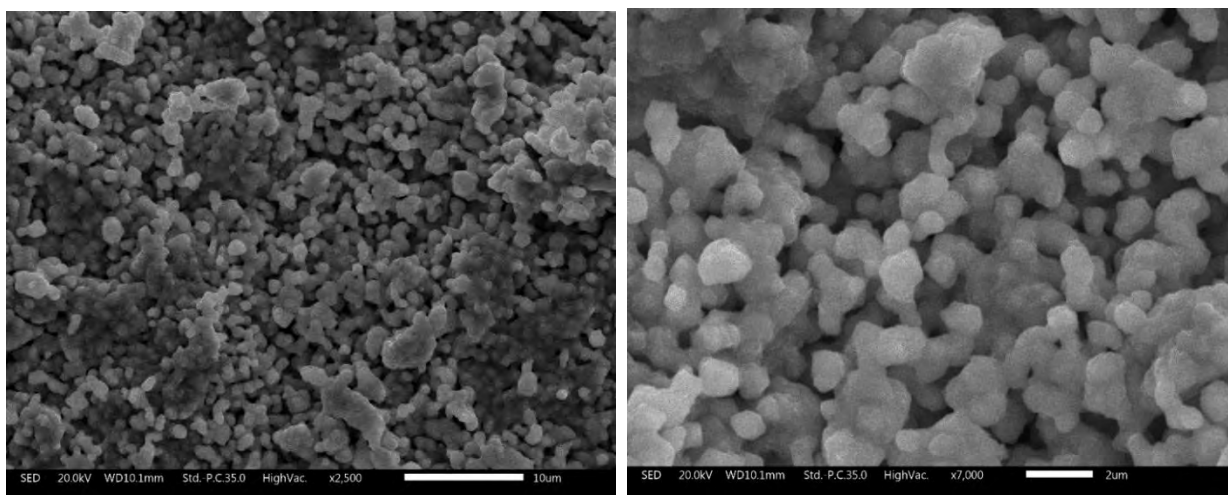


Figura 44. Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$ sintetizada por el método físico de estado sólido.

Esta fase debió de haber reaccionado en su totalidad en la fase de reducción; sin embargo se realizaron varias pruebas modificando parámetros como: tiempo de reducción, cantidad de H_2 , temperatura de la isoterma durante la reducción, entre otros, para lograr quitar dicha fase. La muestra obtenida con menor cantidad de $SrMoO_4$ presente para la composición $x = -0.1$, es la que se muestra en la figura 44. Cabe señalar que el Molibdato de Estroncio es un compuesto que su presencia en las muestras puede llegar a modificar las propiedades del compuesto.

7.3.2 Microscopia electrónica de barrido

Debido a la presencia de esta fase secundaria, sólo se realizó la caracterización estructural y morfológica del compuesto. Los resultados de MEB se muestran en la figura 45. Con lo que respecta a la morfología del material, ésta se conserva, aún cuando existe una fase que no pertenece a la doble perovskita no estequiométrica. En las imágenes a) y b) se aprecian aglomerados de aproximadamente $2 \mu m$ de diámetro formados por partículas de tamaño nanométrico de la doble perovskita con exceso de Mo.



a)

b)

Figura 45. Imágenes de la doble perovskita no estequiométrica ($x = -0.1$) a) 2500 aumentos y b) 7000 aumentos.

El resultado del análisis EDS obtenido del MEB muestra que los elementos que componen la muestra son: Sr, Fe, Mo y O; sin embargo la fase secundaria que está presente en la muestra está conformado por los mismos elementos por lo que no se aprecia su presencia en esta técnica de caracterización. El análisis cuantitativo de la muestra se aprecia en la tabla 4 y la figura 45. El mayor porcentaje en peso presente en la muestra es el Sr, seguido del O y por último el Mo y el Fe. En dichos porcentajes se aprecia que la cantidad de Mo es mayor que la del Fe, debido a la fase secundaria que aparece en la muestra y a que se coloca una estequiometría con un exceso de Mo.

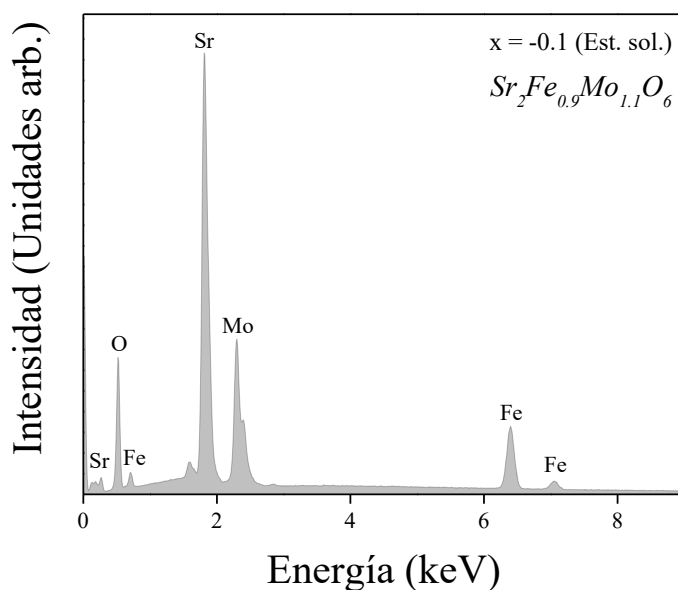


Figura 45. Análisis EDS de la doble perovskita con composición $x = -0.1$.

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
O	26.22	64.49
Fe	12.79	9.02
Sr	38.01	17.07
Mo	22.98	9.43
Total:	100.00	100.00

Tabla 4. Porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en la doble perovskita no estequiométrica ($x = -0.1$).

En el resultado del mapeo obtenido de la muestra (figura 47) se observa homogeneidad en los elementos que conforman la muestra, a pesar de la fase secundaria presente. Por lo tanto los resultados reportados de microscopía electrónica de barrido no muestran diferencia alguna entre las muestras que no presentan fases precursoras secundarias en la doble perovskita no estequiométrica y la muestra con exceso de Mo que sí presenta dicha fase; sin embargo por difracción de rayos X se corrobora la existencia de la fase de SrMoO_4 .

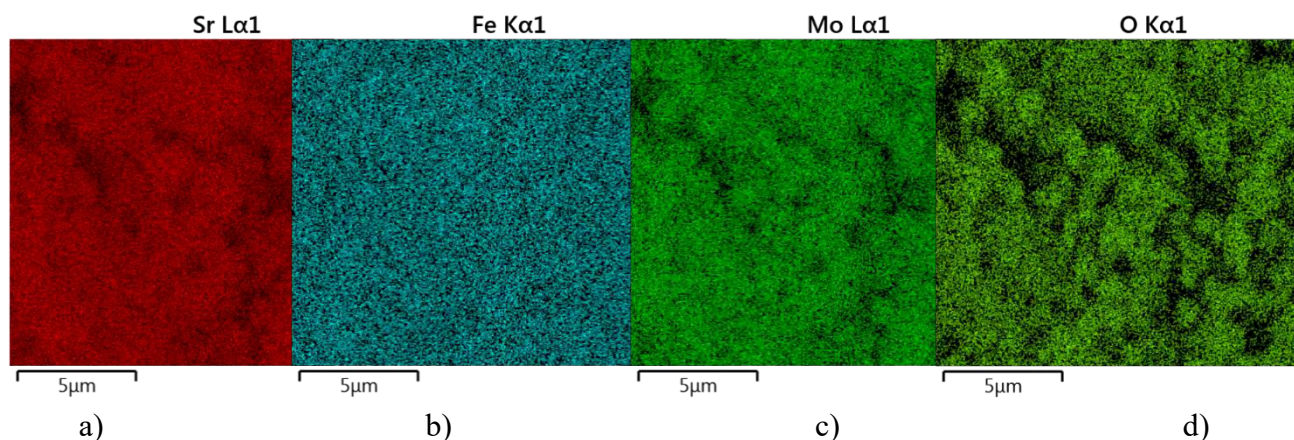
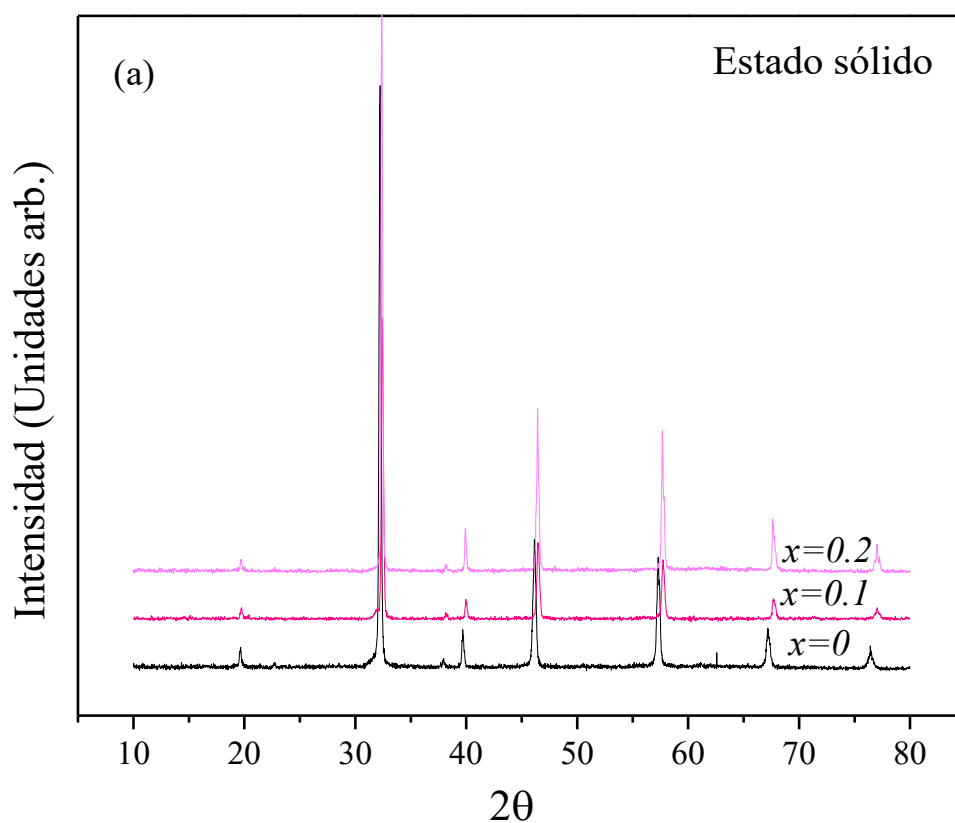


Figura 47. Mapeo obtenido del MEB para la doble perovskita no estequiométrica obtenida por estado sólido. a) Sr, b) Fe, c) Mo y d) O.

Debido a que se corroboró la presencia de la fase precursora en la muestra se decidió no realizar las caracterizaciones magnéticas, ya que estos se verían afectados por la presencia de dicha fase. Los factores a los que se puede atribuir que la doble perovskita no estequiométrica con exceso de Mo no se logró obtener sin la presencia de fases secundarias es que el flujo de hidrógeno con las válvulas de alta precisión es mayor al flujo necesario para obtener la fase y las limitantes del equipo no permiten reducir en mayor proporción el flujo de dicho gas.

7.4.- Análisis de los resultados de las composiciones sintetizadas

Para realizar un análisis detallado de las dobles perovskitas tanto en su fase estequiométrica como no estequiométrica, sintetizadas en el presente proyecto, en esta sección se realiza una recopilación de cada composición por cada técnica establecida para la obtención de los sistemas. Primeramente, para Rayos X por estado sólido y por sol-gel se lograron obtener las fases no estequiométricas y estequiométricas por ambas metodologías de síntesis. En ambas técnicas se aprecia un corrimiento de los picos de los difractogramas debido a los cambios en los parámetros de red de las estructuras cristalinas (figura 48). Esta apreciación se hace más evidente al realizar un gráfico con las características cristalográficas como son los parámetros de red y volumen de la celda, los cuales se obtuvieron de los refinamientos Rietveld.



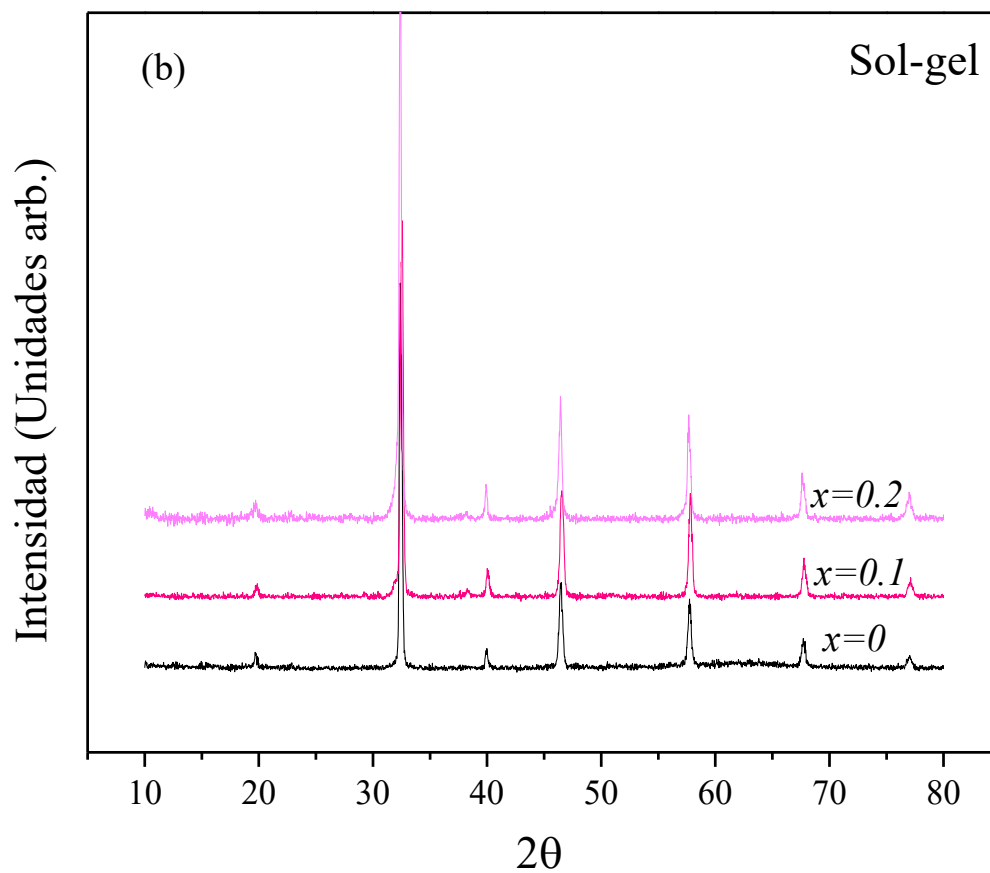


Figura 48. Difractogramas de las fases sintetizadas por: a) estado sólido y b) Sol-gel.

La disminución en el parámetro de red, resultado mostrado en la figura 49 inciso a) e inciso b) se debe a la inclusión de los átomos de Fe y disminución de los átomos de Mo, los cuales tienen un radio iónico de 0.64 Å y 0.62 Å respectivamente. Esta diferencia en los radios de los átomos es la principal causa de los corrimientos en los picos de los difractogramas de cada fase, al haber una disminución del parámetro de red por consecuencia el volumen de la celda también se ve modificado como lo muestra la figura 48.

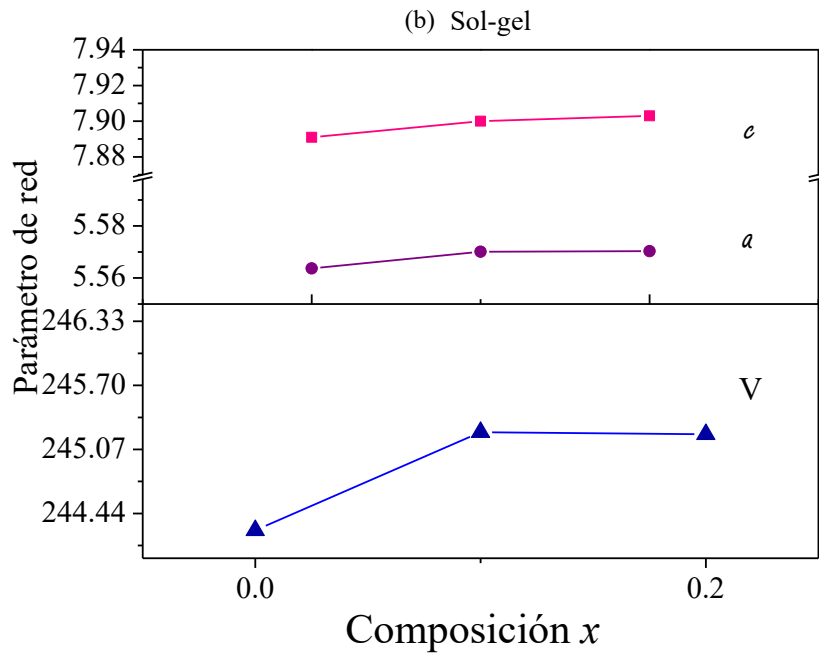
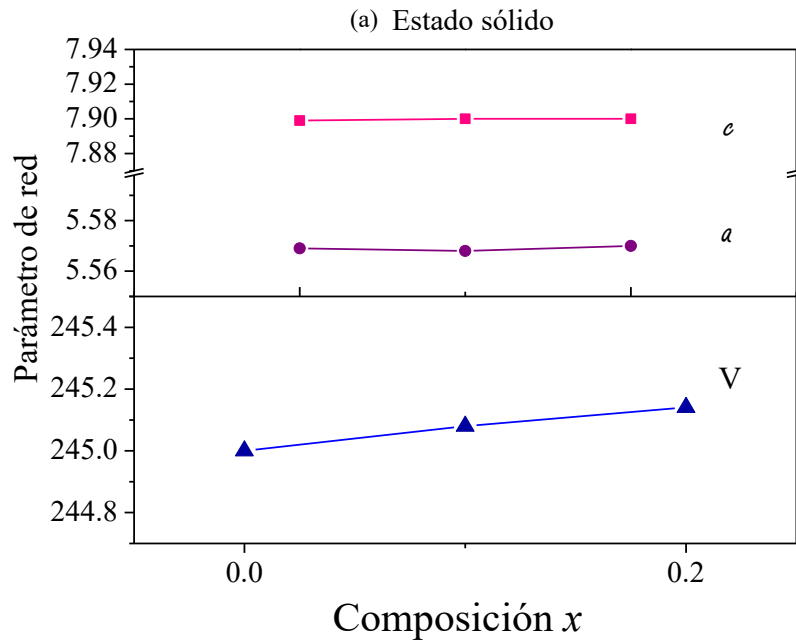


Figura 49. Variación del parámetro de red y volumen de las composiciones sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.

En cuanto a la morfología del material, indistintamente a la técnica de obtención de la doble perovskita y a la composición sintetizada, el análisis muestra que la morfología del material está conformada por aglomerados de partículas semi-esféricas de $\pm 2 \mu\text{m}$ de diámetro como lo muestran los incisos de la figura 50.

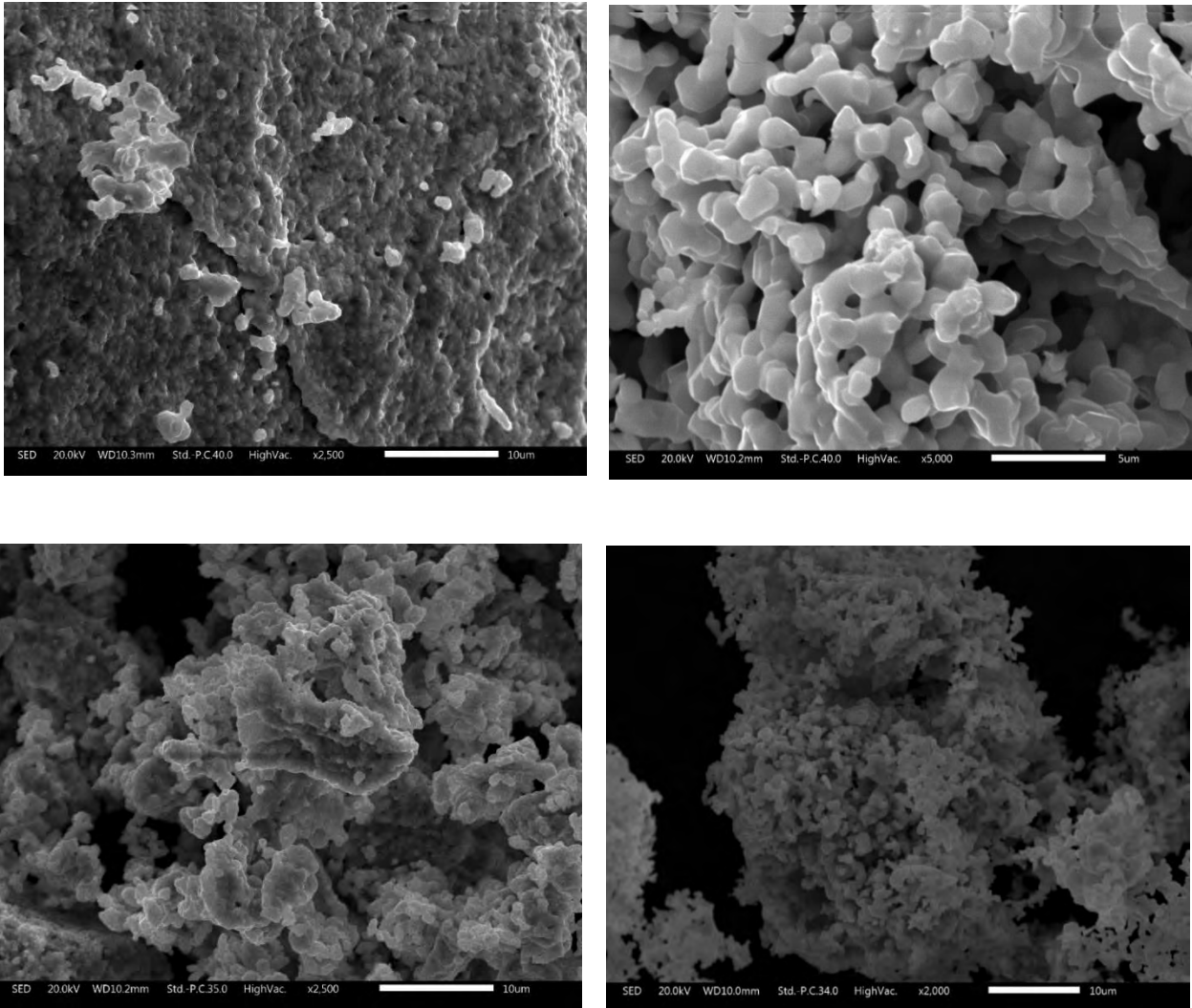


Figura 50. Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido para diferentes composiciones con 2000, 2500 y 5000 aumentos.

En cuanto a los resultados de la caracterización magnética, las curvas de histéresis de las composiciones sintetizadas, se muestran en la figura 51 para la ruta de síntesis de estado sólido y figura 52 para el método químico de sol-gel.

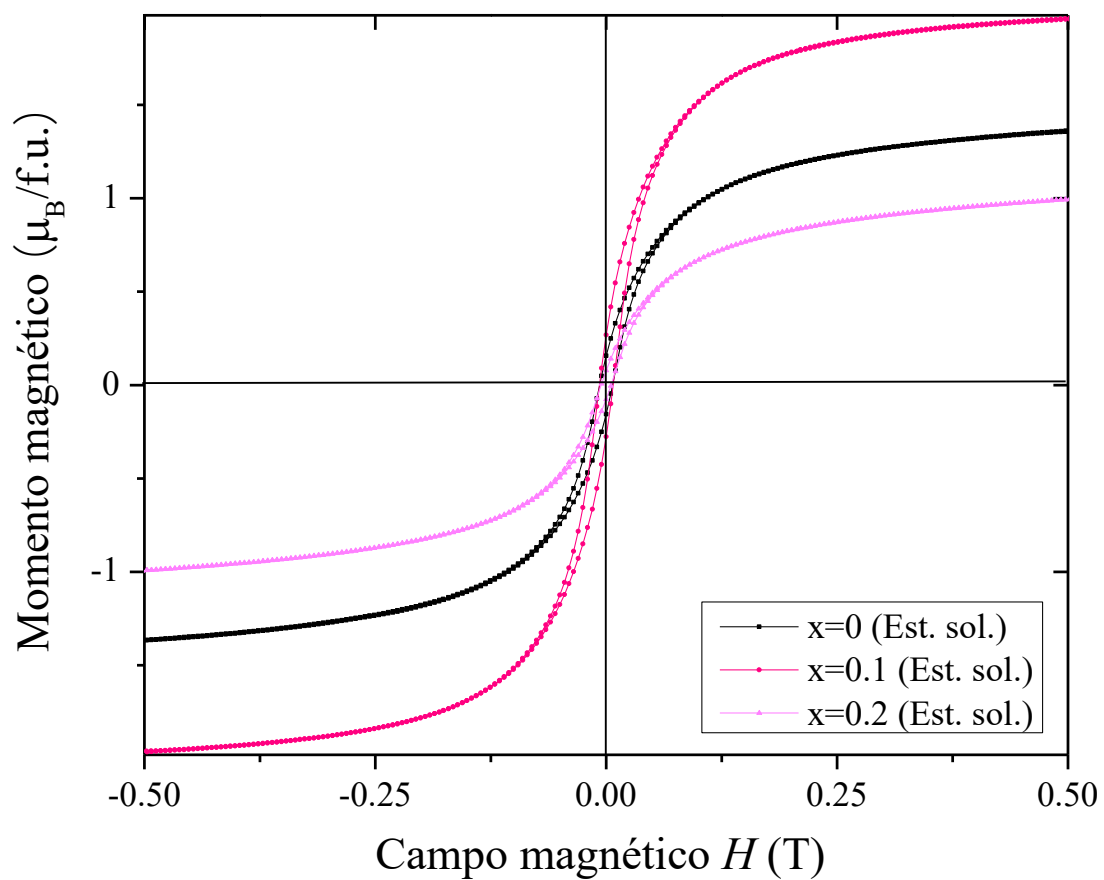


Figura 51. Curvas de histéresis obtenidas para todas las composiciones sintetizadas por el método de estado sólido.

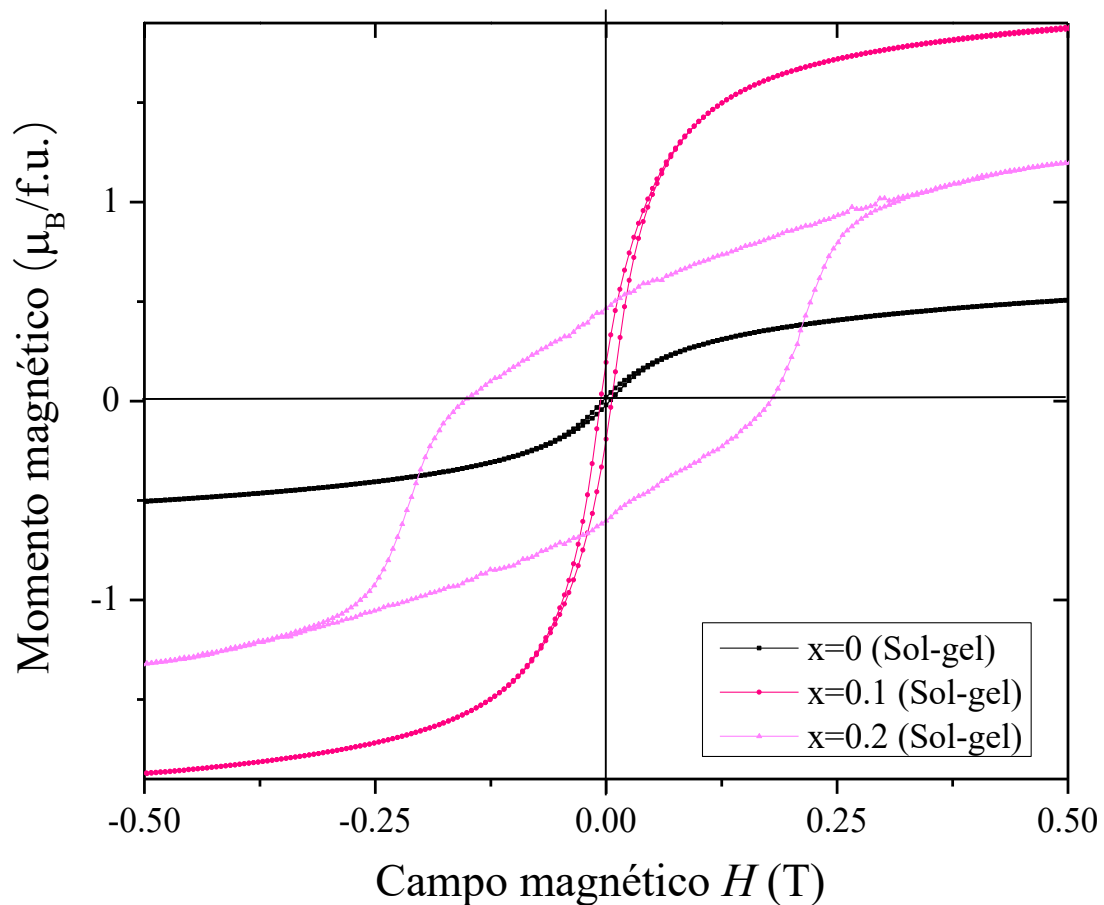


Figura 52. Curvas de histéresis obtenidas para todas las composiciones sintetizadas por el método de sol-gel.

El ensanchamiento mostrado en las curvas de histéresis de la figura 52 puede deberse al acoplamiento antiferromagnético de las muestras al incrementar la cantidad de Fe en el sistema. Se observa que cuando la composición cambia de 0 a 0.1 átomos de Fe en la doble perovskita no estequiométrica, el carácter ferromagnético del sistema se mantiene. Sin embargo, al aumentar 0.2 átomos de Fe en el compuesto el acoplamiento se torna antiferromagnético. Se debe considerar que además del acoplamiento entre los espines de la doble perovskita, la cantidad de AS aumenta con el incremento de Fe en el sistema no estequiométrico, lo que genera cambios en sus propiedades magnéticas.

La figura 53 es un acercamiento de todas las curvas de histéresis para todas las composiciones sintetizadas, tanto por sol-gel como por estado sólido, para apreciar de mejor manera los puntos del campo coercitivo de cada composición y poder obtener un valor preciso de dicho valor para cada composición que se sintetizó y caracterizó por esta técnica.

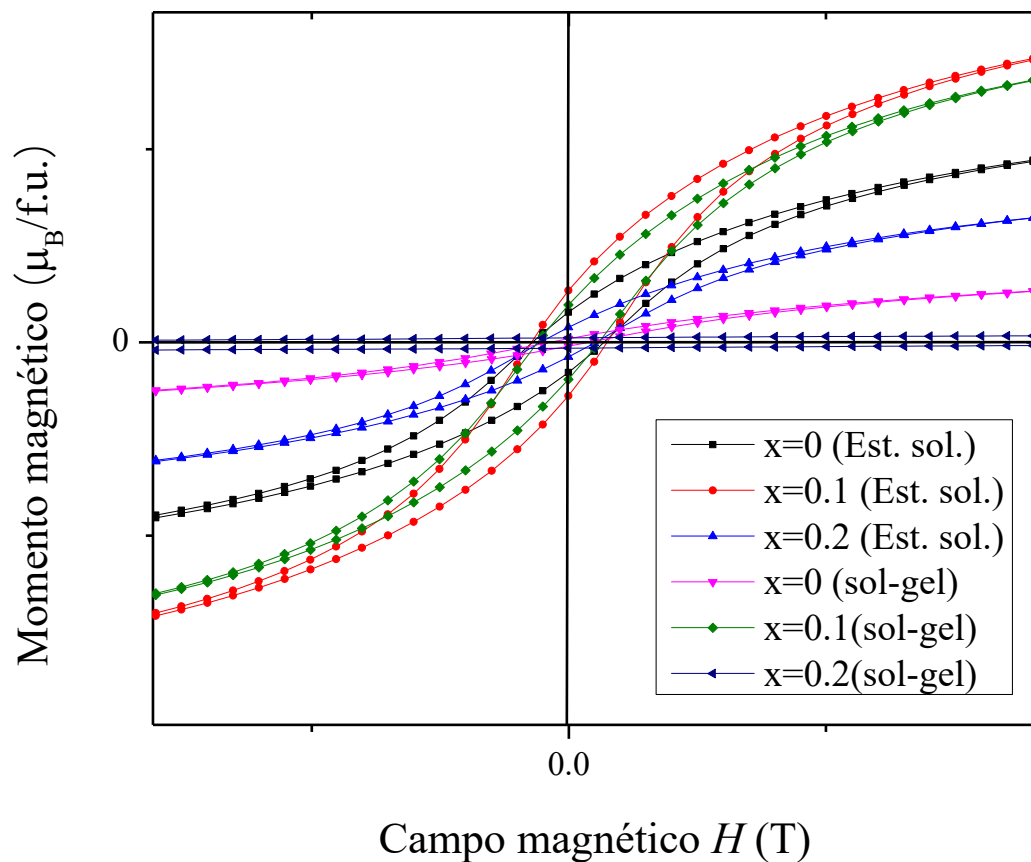


Figura 53. Acercamiento de las curvas de histéresis para obtener el campo coercitivo de todas las composiciones sintetizadas por sol-gel y estado sólido.

La figura 54 muestra el cambio del campo coercitivo y de la magnetización de saturación con respecto a la composición de cada una de las muestras por los dos métodos de obtención. En la figura 54 a) es de la técnica de estado sólido mientras que el inciso b) corresponde a la técnica química de sol-gel.

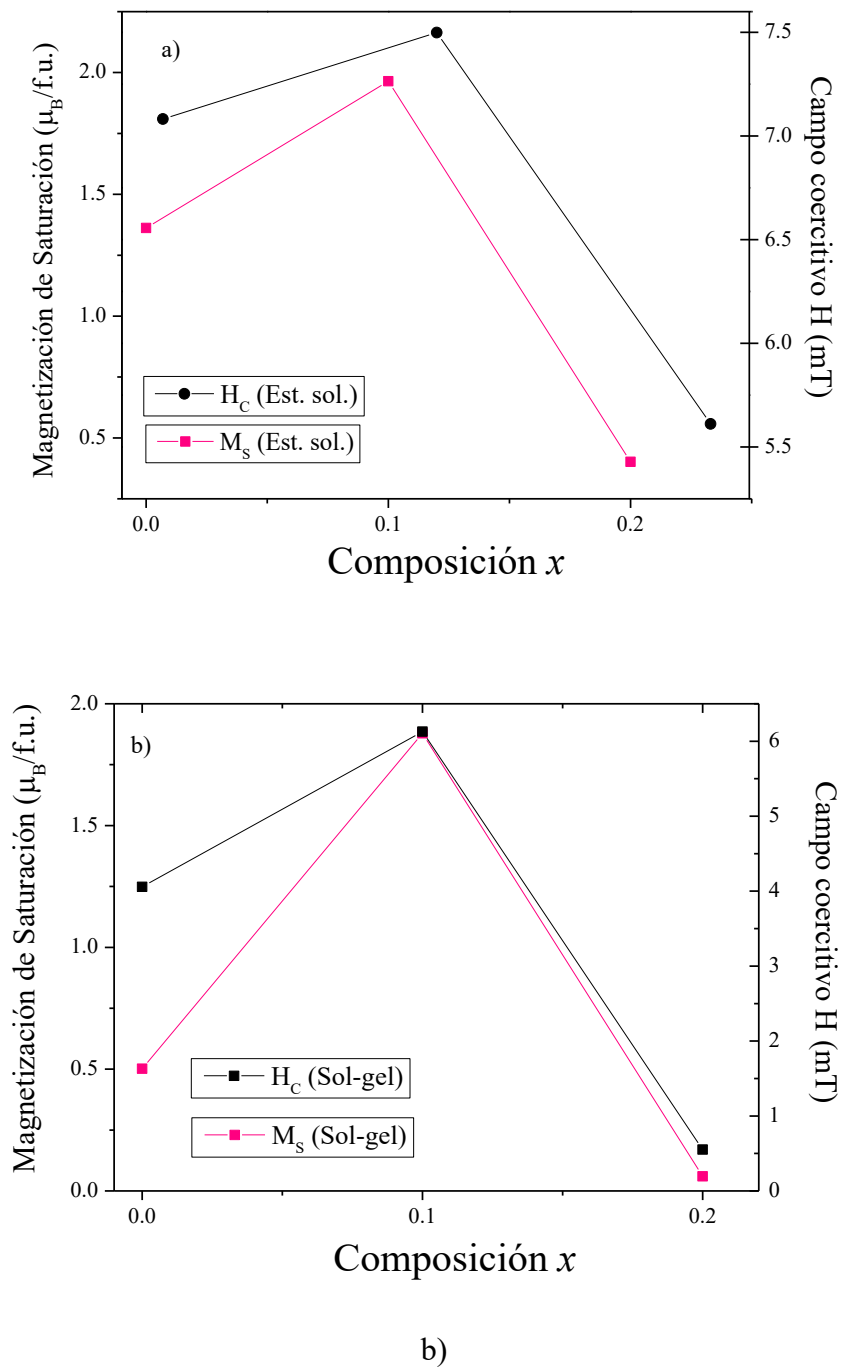


Figura 54. Cambio de la magnetización de saturación y del campo coercitivo con respecto a la composición para la doble perovskita sintetizada a) estado sólido y b) sol-gel.

Los resultados de la caracterización magnética son contundentes por ambas técnicas de síntesis. El campo coercitivo y la magnetización de saturación aumentan cuando se incrementa la composición de 0 a 0.1 átomos de Fe en el sistema. Sin embargo, cuando se aumenta a 0.2 átomos de Fe en el compuesto, el campo coercitivo y la magnetización de saturación disminuye. Este comportamiento se debe al acoplamiento ferromagnético y antiferromagnético de los espines. Cuando incrementamos 0.1 átomos de Fe en el compuesto el acoplamiento es ferromagnético de Fe a Fe; sin embargo, cuando se aumenta 0.2 átomos de Fe en el compuesto, el spin del Fe en exceso se coloca con posición antiferromagnética, debido a ello, es que el campo coercitivo y magnetización de saturación disminuyen al colocar un exceso de Fe en la doble perovskita no estequiométrica.

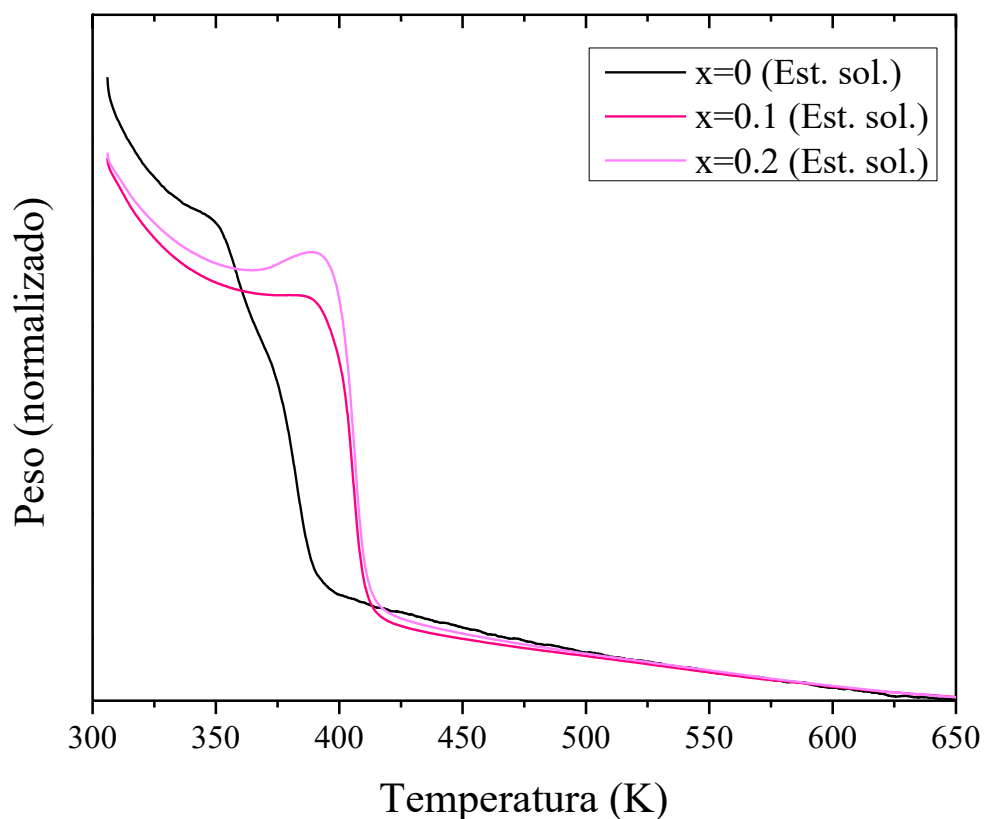


Figura 55. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la Temperatura de Curie por el método de las tangentes de las composiciones sintetizadas por estado sólido.

En la figura 55, se aprecia la variación de las curvas termogravimétricas con respecto a las composiciones de la doble perovskita en su fase estequiométrica y no estequiométrica sintetizadas por estado sólido para obtener la T_C . En la figura 56 se aprecian las derivadas de las curvas termogravimétricas con respecto a la T , para obtener la T_C de las composiciones sintetizadas por estado sólido.

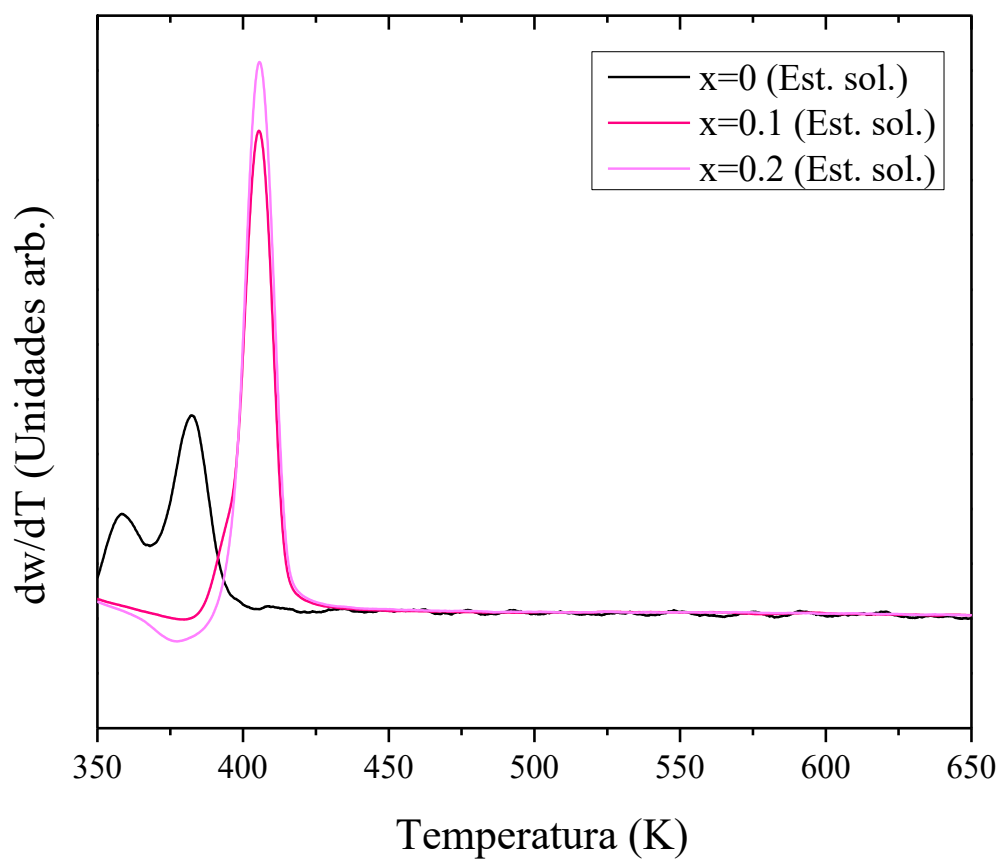


Figura 56. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la Temperatura de Curie por el método de las derivadas de las composiciones sintetizadas por estado sólido.

En la figura 57, se observa la variación de las curvas termogravimétricas con respecto a las composiciones de la doble perovskita en su fase estequiométrica y no estequiométrica, sintetizadas por el método químico sol-gel, para obtener la T_C por el método de las tangentes. En la figura 58 se aprecian las derivadas de las curvas termogravimétricas con respecto a la T , para obtener la T_C por el método de las derivadas de las composiciones sintetizadas por sol-gel.

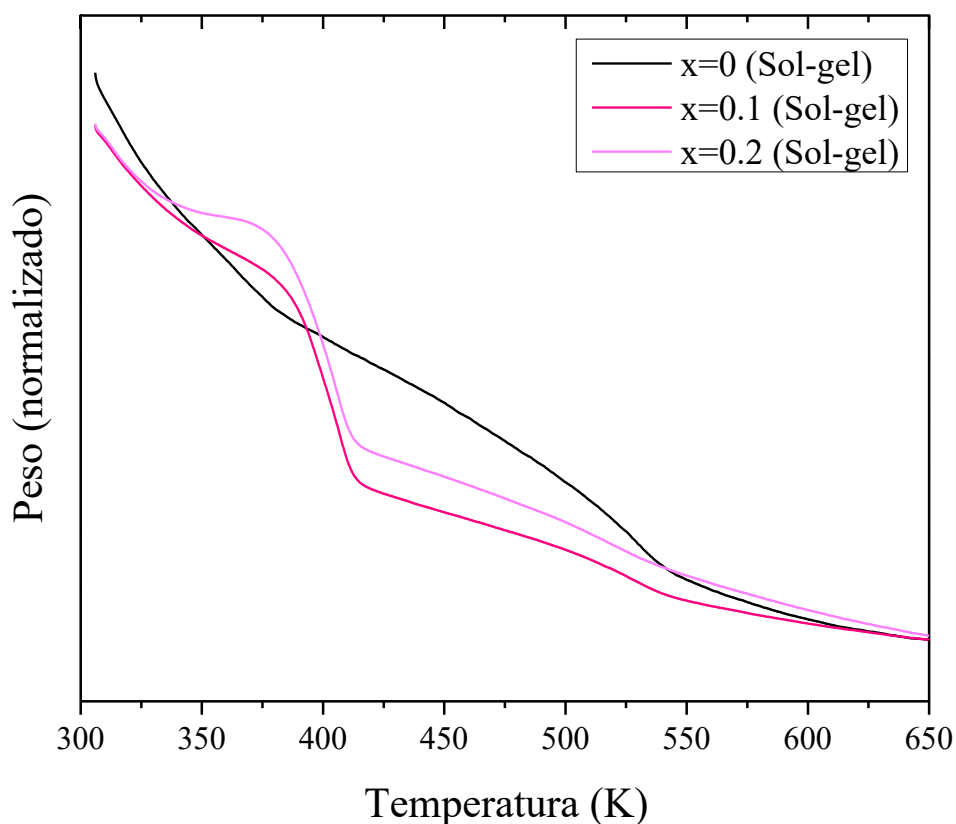


Figura 57. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la Temperatura de Curie por el método de las tangentes de las composiciones sintetizadas por sol-gel.

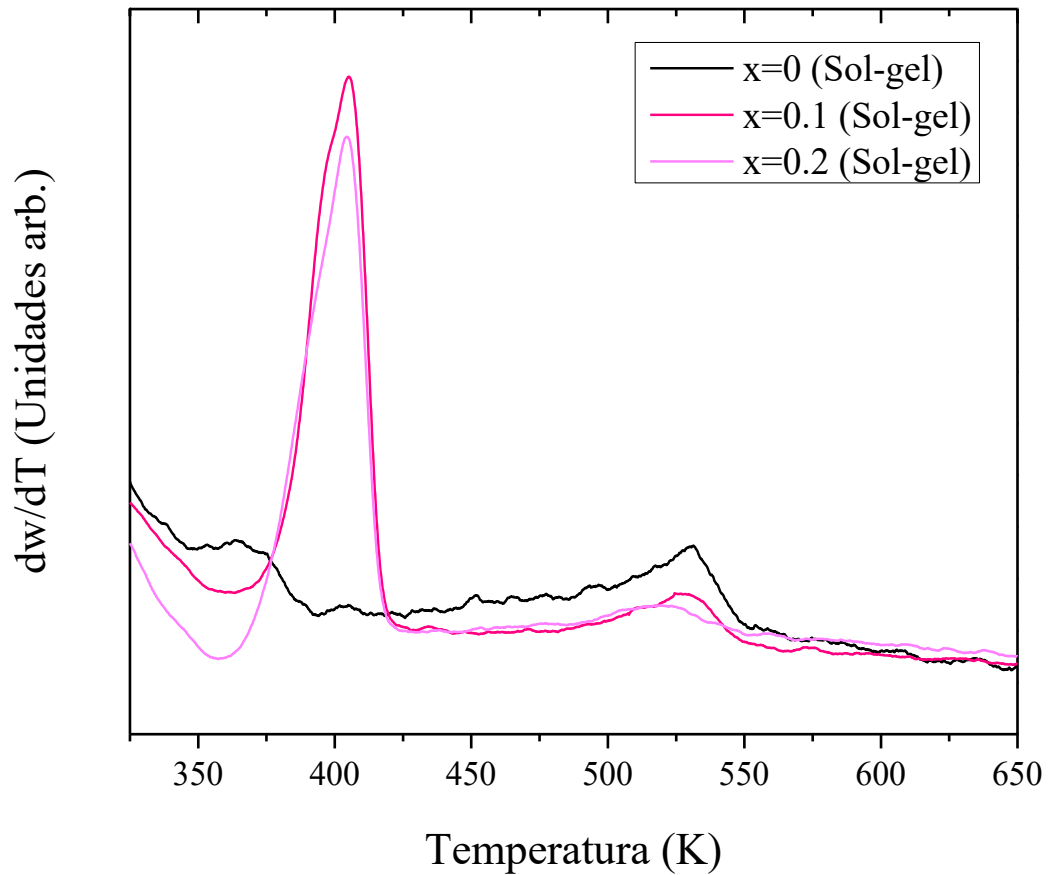


Figura 58. Curvas obtenidas de termogravimetría para obtener la Temperatura de Curie por el método de las derivadas de las composiciones sintetizadas por sol-gel.

Para realizar un análisis más evidente del cambio de la T_C con respecto a la composición y al método de obtención se realizaron la figura 59 y figura 60, donde se observa el cambio de la composición con respecto a la T_C

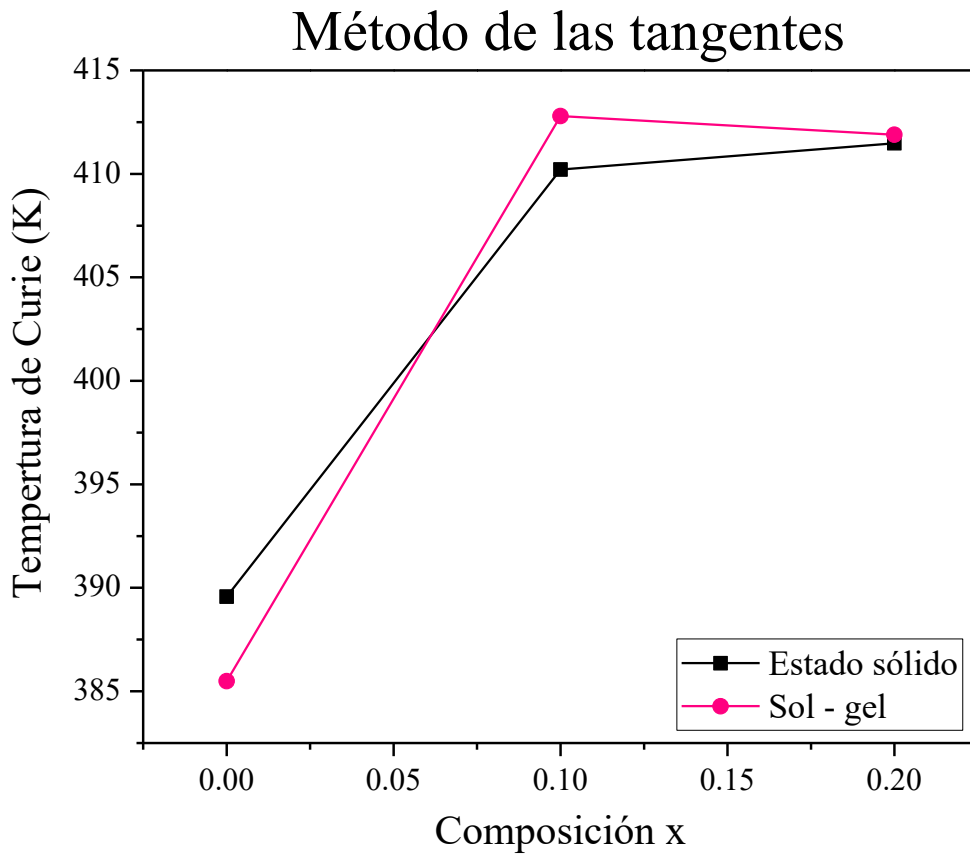


Figura 59. Temperatura de Curie obtenida por el método de las tangentes de las dobles perovskitas no estequiométricas y estequiométricas sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.

En las técnicas aplicadas para obtener la Temperatura de Curie de las curvas termogravimétricas se aprecia consistencia, por lo que podemos decir que los datos obtenidos de T_C son confiables y se observa que al incrementar la cantidad de Fe en el sistema la Temperatura de Curie aumenta, este incremento en la T_C puede deberse al modelo de doble intercambio [19].

Método de las derivadas

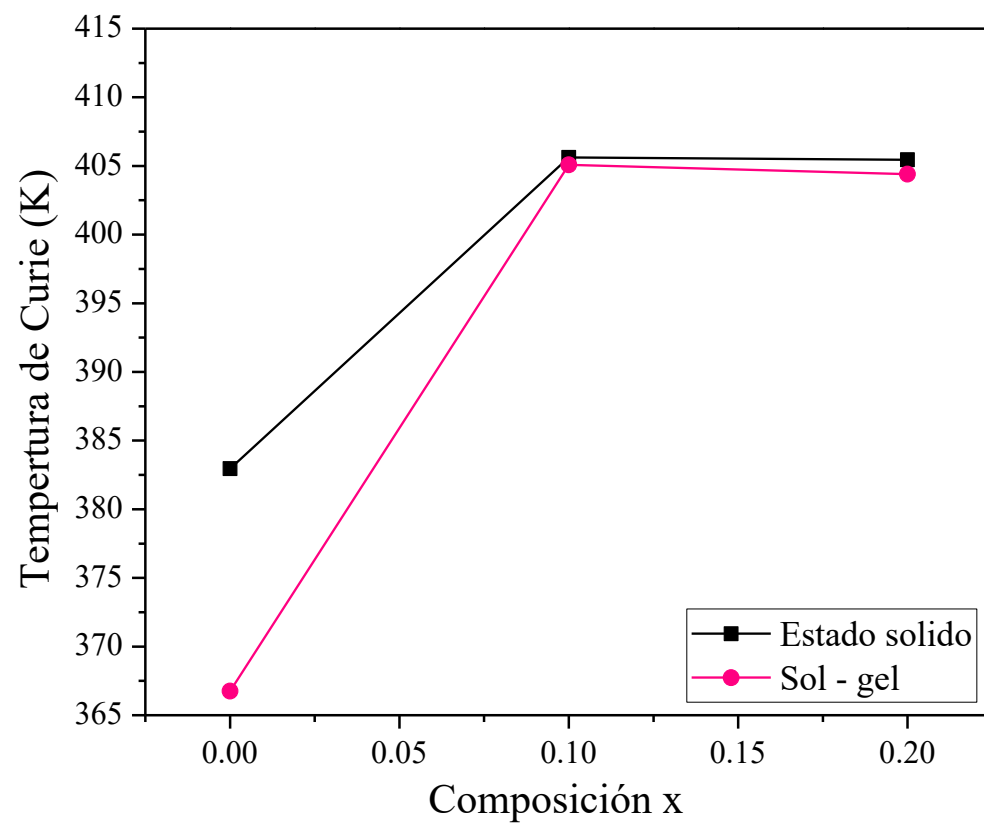


Figura 60. Temperatura de Curie de obtenida por el método de las derivadas de las dobles perovskitas no estequiométricas y estequiométricas sintetizadas por estado sólido y por sol-gel.

7.5.- Doble Perovskita estequiométrica $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ dopada con La.

Otro de los resultados importantes obtenidos en el trabajo de tesis realizado, es el dopaje de la doble perovskita estequiométrica con Lantano. Cabe resaltar que el átomo de La sustituye al átomo de Sr en el compuesto. El Lantano, a diferencia del Sr, es un átomo trivalente por lo que se esperaría que los portadores de carga o electrones itinerantes aumente y con ello se mejoren las propiedades eléctricas del compuesto además de considerar los antisitios realizar la sustitución del elemento.

Los resultados de rayos X para el rango de composiciones que fueron sintetizadas ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0) se muestran en la figura 61. Para $x=0$ los resultados muestran los picos característicos de la reflexiones correspondientes a la doble perovskita ordenada. Para el resto de las composiciones hay un desplazamiento hacia el lado izquierdo de los picos, dicho desplazamiento puede ser debido a que el La toma la posición del Sr por el incremento de tamaño de la celda unitaria por la diferencia de tamaño que existe entre los radios iónicos de La y Sr (1.15 \AA y 1.13 \AA respectivamente). Además en los difractogramas se observa que los picos que se encuentran en 19.6° y 38° en 2θ desaparecen, resultado que sugiere que al aumentar la cantidad de La en el sistema, los átomos de Fe y Mo comienzan a desordenarse. Cabe señalar que en las composiciones que se sintetizaron con Lantano, la fase precursora de $SrMoO_4$ aparece con reflexiones en 28° y la reflexión en 23° la fase pertenece al $LaFeO_3$ (para $x=1$) todo ello en un ángulo de 2θ . Como se mencionó anteriormente el número de electrones, al cambiar el átomo de Sr por el átomo de La aumenta $n=1+x$ por el estado trivalente del La. Es debido a ello que aparecen las dos fases secundarias ya que para mantener la neutralidad de la carga en el sistema los átomos de Fe reemplazan parcialmente los sitios ocupados por el Mo. Para realizar un mejor análisis de las fases secundarias presentes en el compuesto se realizó la síntesis de la doble perovskita no estequiométrica dopada con La, dicho compuesto tiene la formula general: $Sr_{2-x}La_xFe_{1+y}Mo_{1-y}O_6$ donde $x=2y$ donde $y = 0.0, 0.25$ y 0.5 y el número de electrones itinerantes es $n=1+x-2y=1$. Con este cambio realizado en el compuesto mostrado en la figura 62, los picos secundarios desaparecen en los sistemas, por tanto se reitera el hecho de que la aparición de las fases precursoras es debido a la neutralidad de la carga.

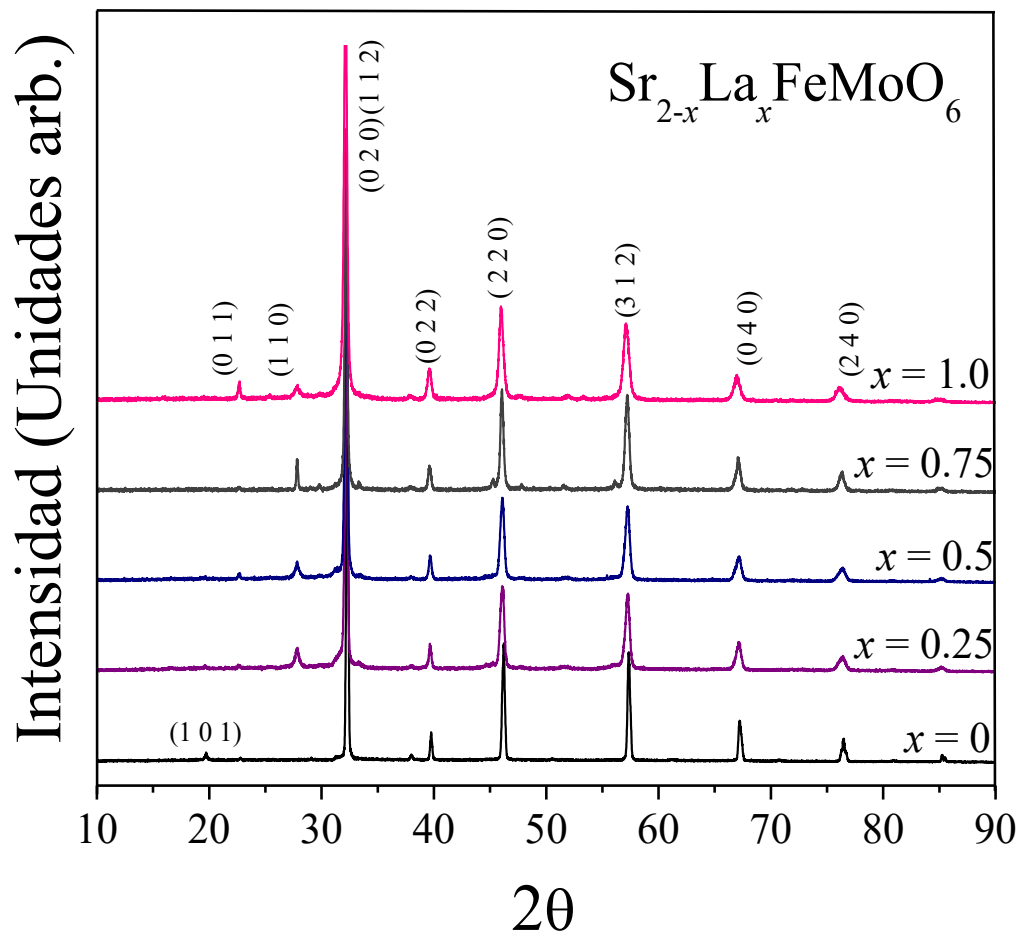


Figura 61. Patrones de difracción de las muestras dopadas con La $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ sintetizada por sol-gel.

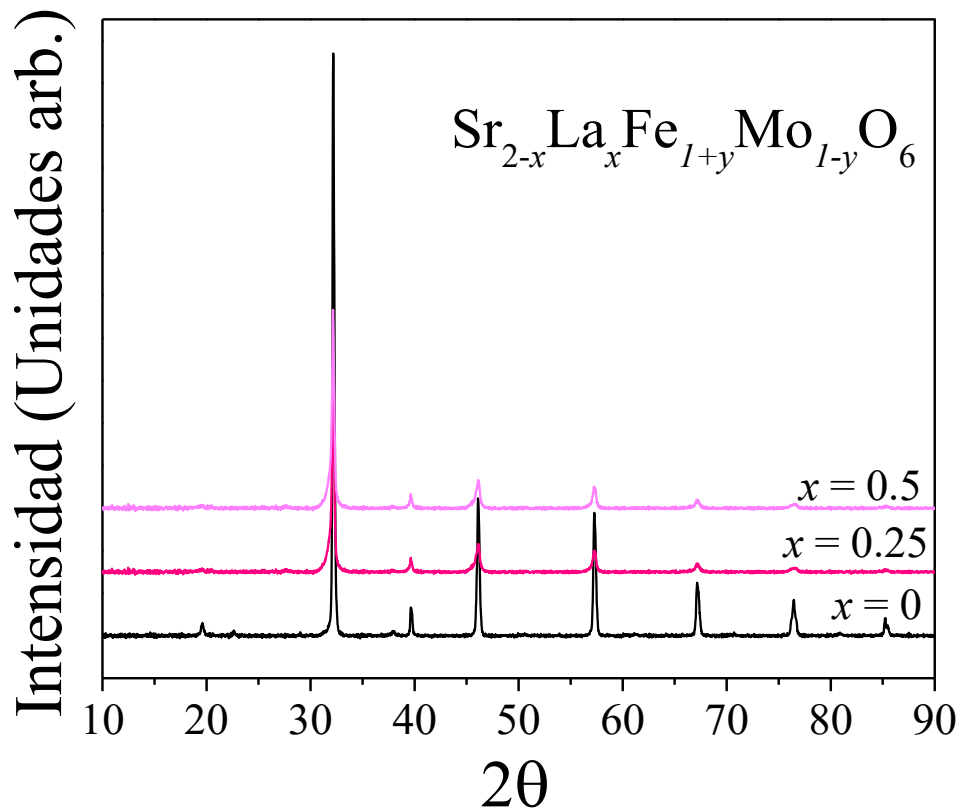


Figura 62. Patrones de difracción de las muestras dopadas con La, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1+y}\text{Mo}_{1-y}\text{O}_6$ sintetizada por sol-gel.

Otra de las caracterizaciones estructurales que se le realizó a la doble perovskita dopada con La es el refinamiento Rietveld de cada composición. Para realizar los ajustes de Rietveld la tarjeta que corresponde a la fase dopada con La es 98-010-7463, donde se reporta que la estructura tetragonal con grupo espacial $I4/m$ se mantiene aun cuando los iones de La son mayores que los de Sr. Se obtuvieron los parámetros de red de los refinamientos y el Volumen de la celda (figura 63) para cada composición donde se aprecia el incremento en los parámetros de red y en el volumen de la celda al incrementar la cantidad de La en el compuesto.

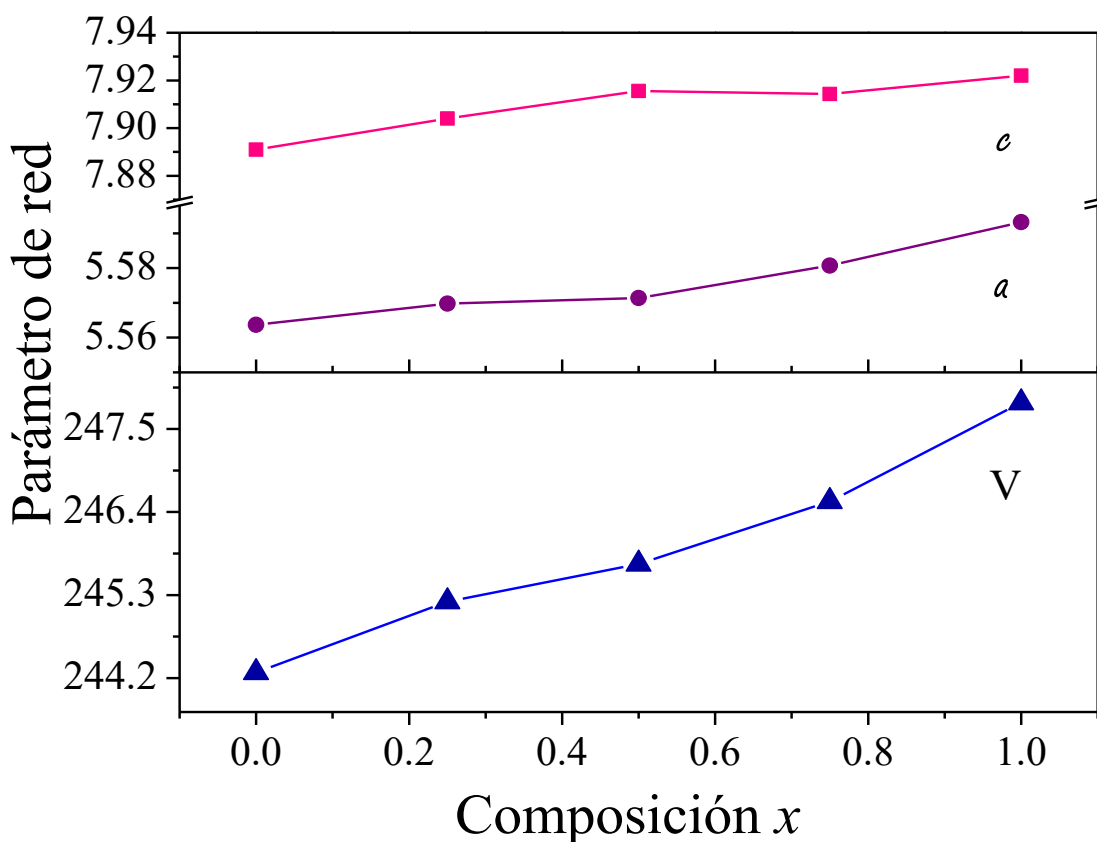


Figura 63. Parámetros de red a y c (Å) y Volumen (Å³) obtenidos de los refinamientos Rietveld.

Para conocer el desorden que genera el átomo de La en la estructura conforme se aumentaba la cantidad de dicho elemento en el sistema, se realizó una simulación en el programa Fullprof usando la tarjeta 98-010-7463, se introdujeron átomos de Mo en la posición (1 0 1) donde solamente se encontraban átomos de Fe y Mo, y con ello generar un desorden, el cual sería comparado con los datos experimentales para conocer el valor de desorden en la estructura al doparlo con el átomo de La. La proporción de las intensidades que se tomó para realizar la medición de AS (antisitios) es $I_{(1\ 0\ 1)}/I_{(1\ 1\ 2)} + I_{(0\ 2\ 0)}$. Finalmente de los datos simulados se realizó un ajuste lineal y con el dato obtenido de los difractogramas experimentales, se obtuvo el desorden que generaba el átomo de La en la estructura. Los

antisitios para las composiciones: $x=0$, $x=0.25$ y $x=0.5$ son 20.6%, 27.1% y 30.2% respectivamente. Estos resultados muestran que al aumentar la cantidad de La en el sistema, la cantidad de AS aumenta. Para las composiciones mayores a $x=0.5$ el pico con índice (1 0 1) desaparece por lo que no se puede calcular la cantidad de AS de las composiciones restantes.

Otra de las caracterizaciones estructurales que se realizó para las muestras dopadas con La es la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. Las figuras 64 y 65 muestran los espectros obtenidos por dicha técnica para el Fe y el Mo respectivamente. El espectro del Fe consiste de niveles de energía excitados de Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ a 708.4 eV y 721.8 eV respectivamente, con una separación energía-spin de 13.4 eV lo que indica que el Fe está trabajando con una valencia de 3+ (Fe^{3+}) [41, 42]. Además se aprecian los picos característicos de dicho elemento en 704.8 y 716.5 eV correspondientes a los cationes de Fe^{2+} [43]. Los picos característicos para el Fe^{3+} disminuyen conforme se aumenta la cantidad de La presente en el compuesto y por otra parte los picos de Fe^{2+} aumentan en intensidad, lo que significa que al dopar el sistema con Lantano la valencia del Fe se reduce de 3+ a 2+.

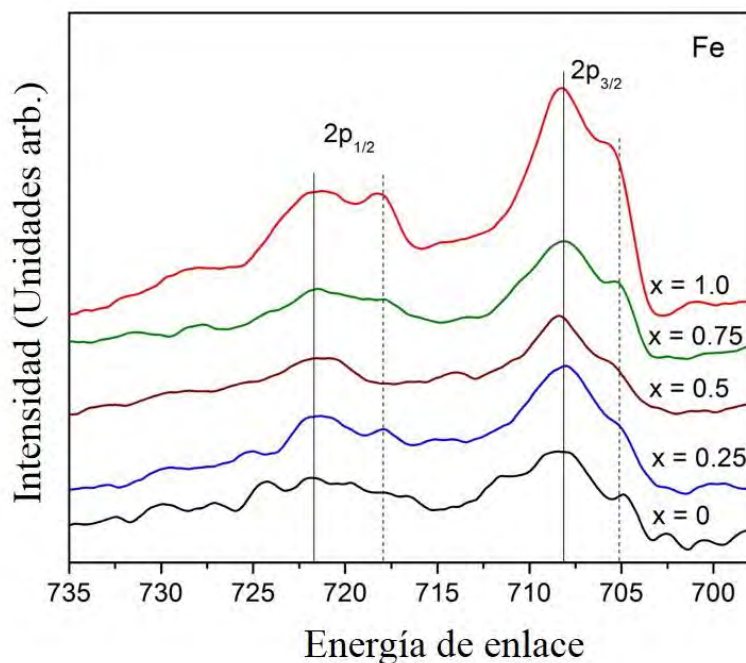


Figura 64. Espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X para el átomo Fe en el sistema dopado con La.

Por otra parte, los espectros excitados del Mo muestran dos picos característicos del elemento, Mo $3d_{5/2}$ y Mo $3d_{3/2}$ localizados en 280.9 eV y 234.0 eV respectivamente con una separación energía-spin de 3.1 eV [44]. Estos valores indican que la valencia con la que está trabajando el Molibdeno es 5+ y dicha valencia se mantiene para todas las composiciones.

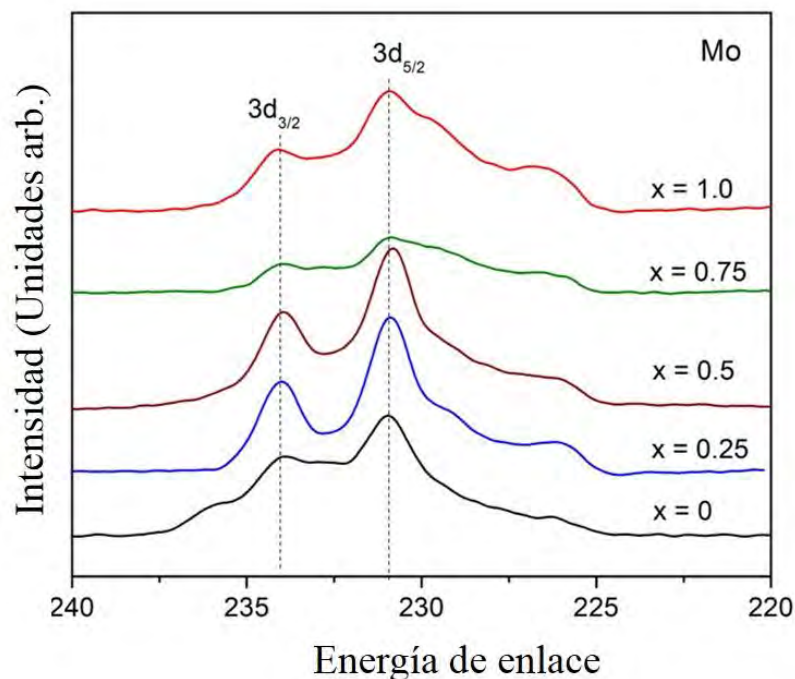


Figura 65. Espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X para el átomo Mo en el sistema dopado con La.

Para la caracterización morfológica y el análisis cuantitativo de la muestra se realizó microscopía electrónica de barrido. Los resultados se aprecian en las figura 66 y 67. En ellas se aprecia que al incrementar la cantidad de La en el sistema, el tamaño de los aglomerados formados por partículas de la doble perovskita aumenta sin apreciar los límites de grano [45]. Los aglomerados tienen un tamaño de aproximadamente 5 μm .

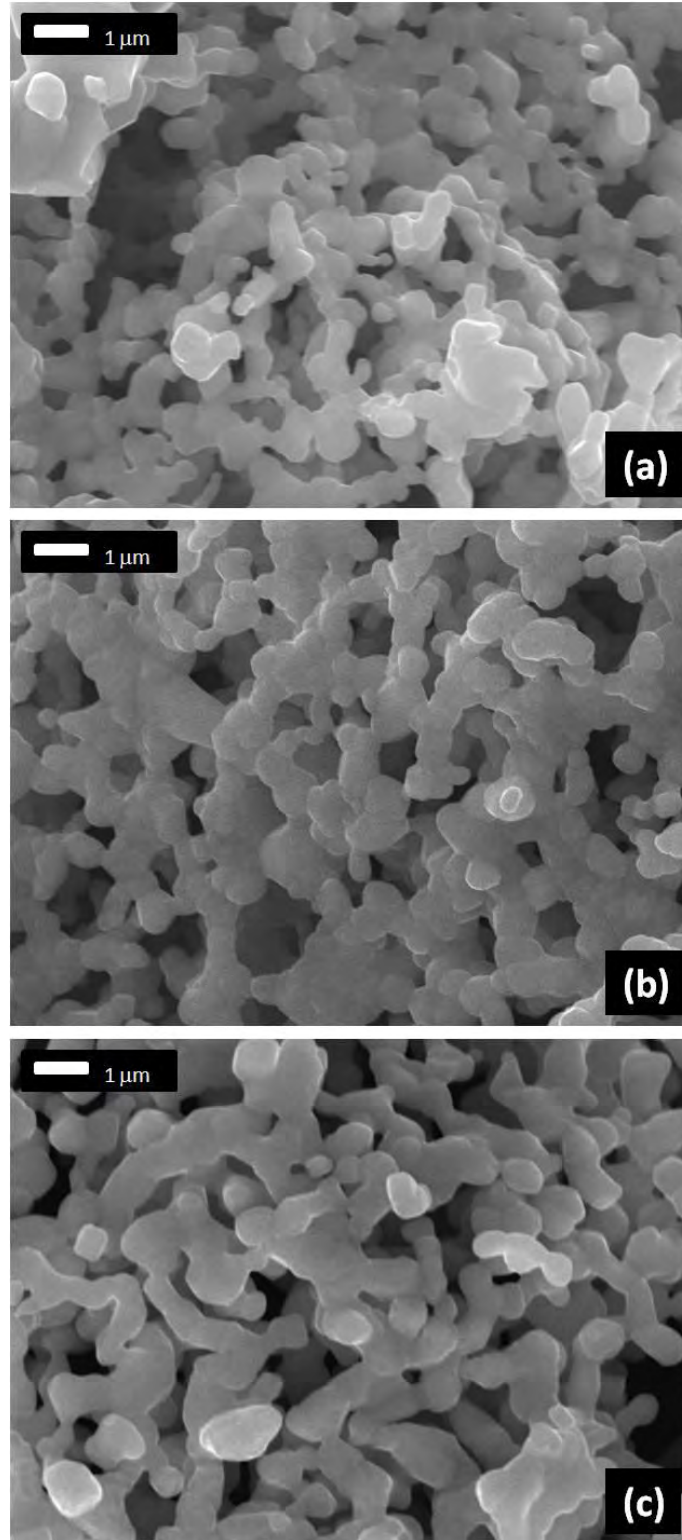


Figura 66. Imágenes obtenidas de Microscopia electrónica de barrido para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$. a) $x=0$, b) $x=0.25$ y c) $x=1.0$.

En cuanto el análisis cuantitativo (figura 66) para la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ hecho en diferente secciones de las muestras, se observa una composición homogénea en todo el sistema, donde a través del mapeo de los elementos químicos se observa un cambio en la proporción Sr/La de acuerdo a la estequiometría del compuesto.

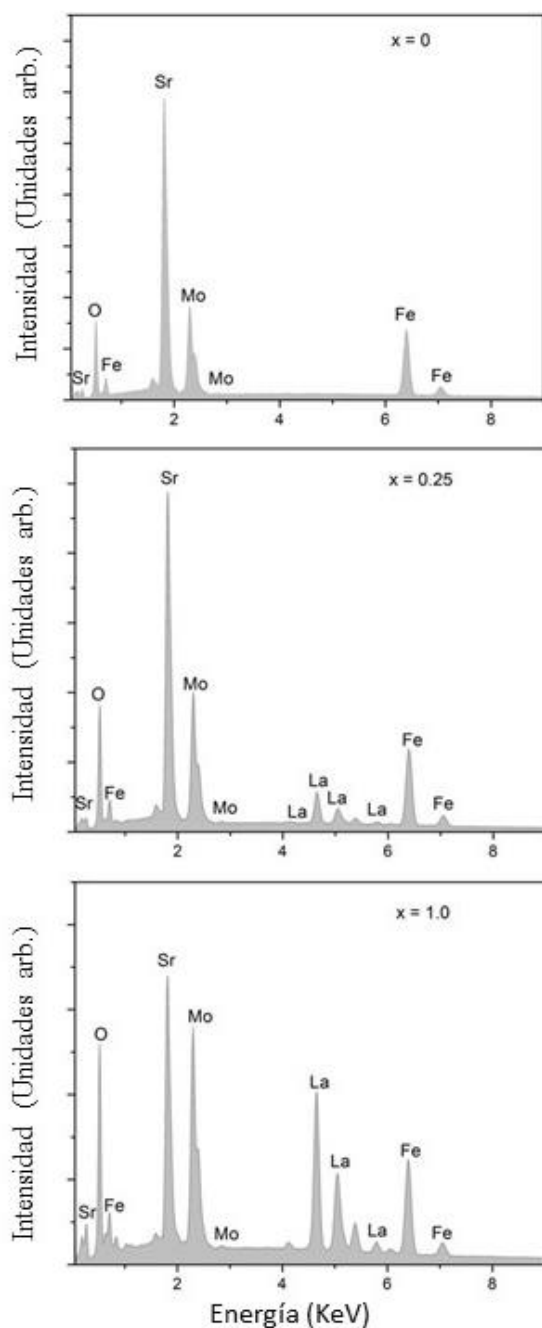


Figura 67. Espectros de dispersión de energía obtenidos de Microscopía electrónica de barrido para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$.

En lo que respecta a la caracterización magnética del compuesto, se obtuvieron las curvas de histéresis del sistema con un campo externo aplicado de aproximadamente 2.5 T para diferentes composiciones. La figura 68 muestra las curvas de magnetización del compuesto donde se observa que la magnetización decrece con el incremento de La en el compuesto, lo cual significa que el comportamiento ferromagnético del compuesto desaparece con el incremento de los átomos de Lantano en la doble perovskita. Además se aprecia que el valor de la magnetización de saturación es de $1.46 \mu_B / \text{f.u}$ para $x=0$. Dicho valor está por debajo de lo esperado y observado con publicaciones teóricas de $4\mu_B / \text{f.u}$. [2]. Esta reducción en la magnetización del compuesto se atribuye a los defectos o antisitios en la estructura.

En cuanto al campo remanente y al campo coercitivo, estos se incrementan con el aumento de dopaje de Lantano en el sistema como se observa en el recuadro de la figura 68 inciso a). Mientras que la magnetización de saturación para la composición $x=1.0$ donde la proporción de La y de Sr en la estructura es 1:1 quedando la fórmula química como $SrLaFeMoO_6$ que es de alrededor de $M_s=0.13 \mu_B / \text{f.u}$. y representa una magnetización de aproximadamente 91%, lo que significa que el compuesto tiende a ser no-ferromagnético. Otro resultado interesante es el incremento en el campo coercitivo para la composición $x=0.75$ mostrado en la figura 67 b), en contraste a la magnetización M_s de saturación de las otras composiciones. Al aumentar la cantidad de La en el sistema se incrementa la cantidad de antisitios. Por otra parte, se incrementan los dominios magnéticos en las fronteras de grano al invertir la magnetización. Esto se relaciona con el incremento en el campo coercitivo observado en la figura 66 porque el movimiento en el dominio de la frontera de grano está limitado por la gran cantidad de defectos estructurales o AS.

El análisis termogravimétricos muestran la influencia que tiene el átomo de La en la doble perovskita. En la figura 69 se observan los termogramas de las muestras sintetizadas con diferentes composiciones. Todo esto con la finalidad de conocer la Temperatura de Curie (T_C) para cada composición y analizar como modificaba dicha propiedad el incremento de La en el sistema en la transición de fase magnética. Se utilizaron dos metodologías para obtener la T_C . El primer método (figura 68 a)) es el método de las dos tangentes [46], donde dos líneas son extrapoladas en las curvas de los termogramas para que estas intersecten y así, obtener el valor de la T_C .

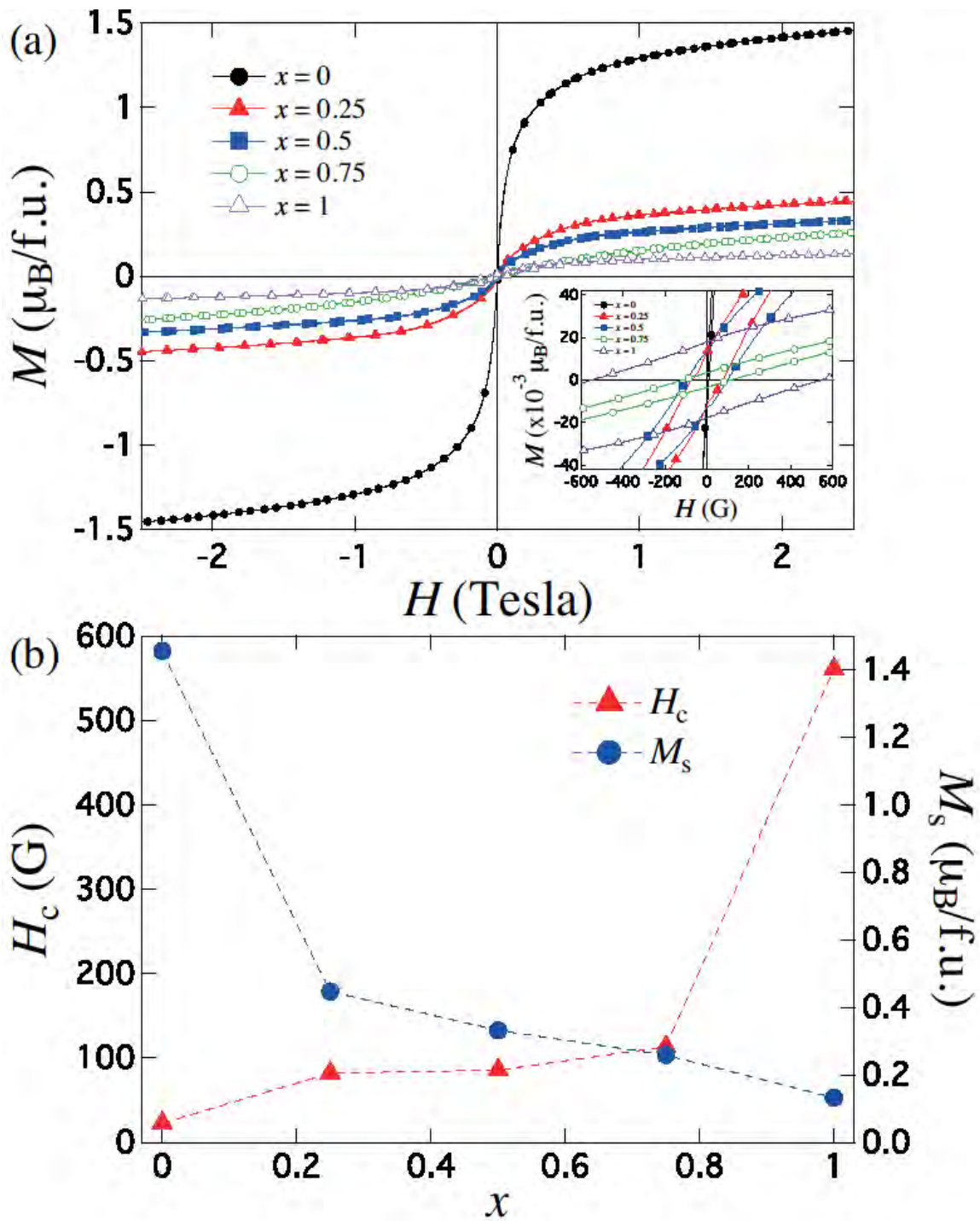


Figura 68. a) Curvas de histéresis a ± 2.5 T para diferentes composiciones de la doble perovskita $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. En el recuadro se observa el cambio de cada curva para la magnetización remanente y el campo coercitivo. b) Variación de la magnetización de saturación (M_s) y el campo coercitivo (H_c) en el compuesto al cambiar la cantidad de La.

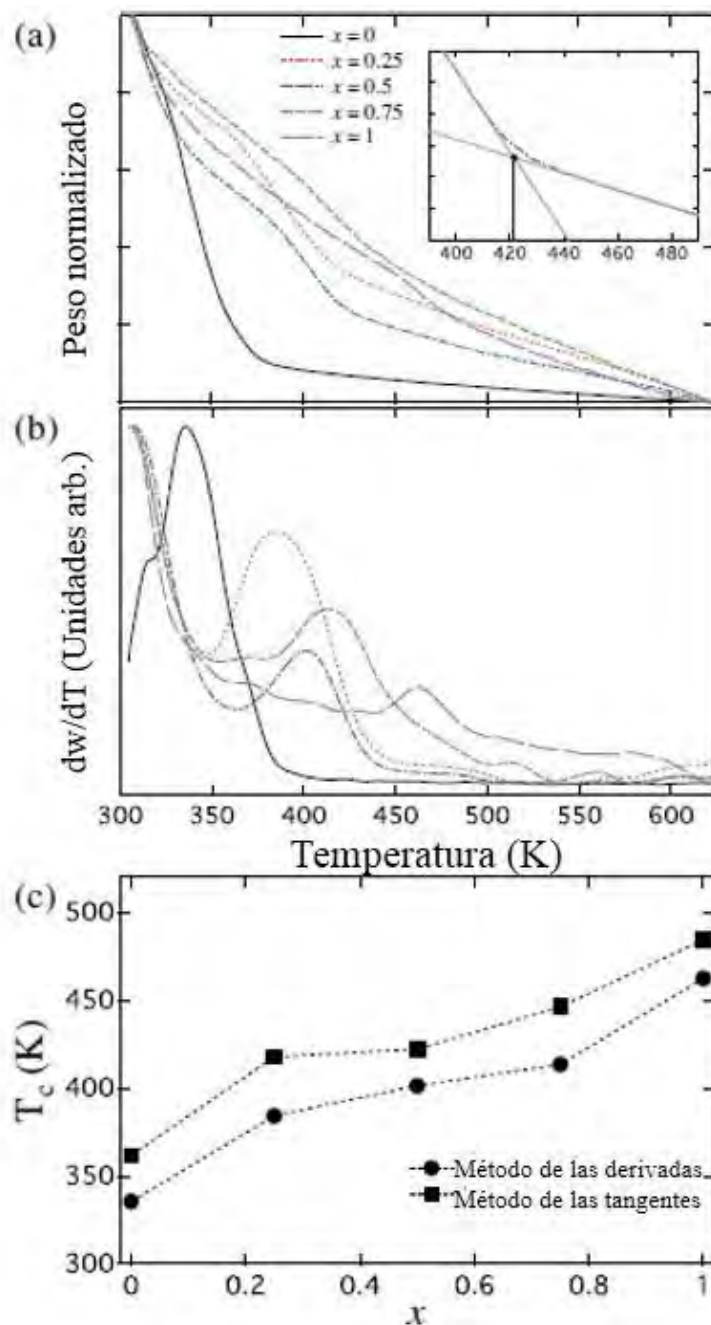


Figura 69. Curvas termogravimétricas para diferentes composiciones de la doble perovskita $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$. a) Obtención de la T_C por el método de las tangentes. En el recuadro se aprecia la extrapolación de las líneas que al intersectar permiten obtener el valor de la T_C para cada composición. b) Curva obtenida de la primera derivada de la curva termogravimétrica mostrada en el inciso a) para obtener la T_C . c) Variación de la T_C como función de la composición usando los métodos de dos tangentes y de la primera derivada.

El segundo método para obtener la T_C es el de la derivada de la curva termogravimétrica que se observa en la figura 69 b). Este segundo método valida lo obtenido en la metodología de las dos tangentes para corroborar la tendencia de los valores de la T_C con el dopaje de La en el sistema. Una vez que se utilizaron ambos métodos es posible obtener la T_C del compuesto, en donde se aprecia en la figura 69 c) un incremento en la transición de fase al incrementar la cantidad de La. Este incremento puede ser debido al modelo de doble intercambio que predice un aumento en la T_C con el incremento de banda llena [19]. El cual establece que las propiedades de transporte eléctrico y el magnetismo están fuertemente correlacionadas y describe el movimiento de electrones e_g del Fe^{3+} al O^{2-} y de un electrón 2p del O^{2-} al Fe^{3+} provocando un transporte neto de carga.

CONCLUSIONES

1. A través de la técnica de reacción en estado sólido y el método de sol-gel reduciendo en un horno con atmósfera controlada, se obtuvo la doble perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.
2. Se utilizó la técnica de caracterización de difracción de rayos X para corroborar las fases de la doble perovskita no estequiométrica sin la presencia de fases secundarias. Por la técnica de Rietveld se obtuvieron los refinamientos de los difractogramas para conocer los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria de la doble perovskita no estequiométrica para diferentes composiciones. Los resultados muestran una disminución en el parámetro de red y del volumen de la celda unitaria al aumentar el Fe en el sistema, debido a la diferencia entre el tamaño de radio iónico del Fe y del Mo. El tamaño de cristalito del $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ es de aproximadamente 50 nm.
3. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que la morfología del material está conformada por aglomerados de partículas de la doble perovskita no estequiométrica de aproximadamente 1-2 μm de diámetro. Independientemente de la metodología utilizada para la síntesis, la morfología del material se conserva.
4. En las curvas de histéresis de la caracterización magnética del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se observa que los valores del campo coercitivo y la magnetización de saturación aumentan para $x=0.1$, mientras que para $x=0.2$ disminuyen. Esto se debe al acoplamiento ferromagnético de las muestras sintetizadas tanto por sol-gel como por estado sólido. Al incrementar en pequeñas cantidades de Fe en el sistema, el acoplamiento ferromagnético del compuesto se fortalece mientras que para dopajes mayores de 0.1 el acoplamiento se vuelve antiferromagnético. En los resultados de la temperatura de Curie obtenidos por termogravimetría se observa un incremento al aumentar la cantidad de Fe en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ corroborando el carácter

ferromagnético de las muestras indistintamente de la metodología de síntesis utilizada para la doble perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

5. Para el compuesto dopado con La ($\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$), la síntesis se realizó por el método de sol-gel y se redujo en un horno con atmósfera controlada. Los resultados de difracción de rayos X muestran los picos correspondientes a la doble perovskita dopada con La más la presencia de una fase secundaria que pertenece al precursor SrMoO_4 , por lo que surgió la necesidad de realizar nuevamente la síntesis pero ahora variando además del La, la cantidad de Fe y de Mo quedando el compuesto $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1+y}\text{Mo}_{1-y}\text{O}_6$, todo ello con el objetivo de neutralizar la carga. Por el método de refinamiento Rietveld se obtuvieron los parámetros de red y el volumen para cada composición sintetizada. El parámetro de red y el volumen de la celda mostró un aumento al incrementar la cantidad de La en el compuesto. Esto se debe a la diferencia entre los radios iónicos del átomo de Sr y del átomo de La. El tamaño de cristalito para la doble perovskita $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ es de aproximadamente 50 nm.
6. Por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se observa que los picos característicos para el Fe^{3+} disminuyen en intensidad conforme se aumenta la cantidad de La en el compuesto y por otra parte los picos de Fe^{2+} crecen en intensidad, lo que significa que al dopar el sistema con Lantano la valencia del Fe se reduce de 3+ a 2+.
7. En las curvas de histéresis de la caracterización magnética del compuesto dopado con La ($\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$), la magnetización de saturación aumenta y el campo coercitivo decrece. Este comportamiento se debe al incremento de antisitios en el sistema originado por el aumento de átomos de La. La temperatura de Curie en las muestras dopadas con La se incrementa al aumentar la cantidad de La en el sistema, lo cual puede ser debido al modelo de doble intercambio.

Referencias

- [1] C. Meneghini, Sugata Ray, F. Liscio, F. Bardelli, S. Mobilio y D. D. Sarma. Phys. Rev. Lett. 103, 046403, 2009.
- [2] T. K. Mandal, M. Greenblatt, In Functional Oxides by D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, p. 257-293. Wiley 2010.
- [3] R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel and K. Samwer. Phys. Rev. Lett. 71-2331-2333. 1993.
- [4] M. B. Salomon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. 73, 583. 2001.
- [5] A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens Matter. 9, 8171. 1997.
- [6] K.-I Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura and Y Tokura. Nature, 395-677, 1998.
- [7] M. Garcia-Hernandez, J. L. Martínez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. A. Alonso, Phys. Rev. Lett, 86, 2443, 2001.
- [8] José Navarro Hernández. Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo $A_xSr_{2-x}FeMoO_6$ y su aplicación a un potenciómetro sin contactos. Universidad autónoma de Barcelona. Tesis doctoral. España, 2004.
- [9] Dinesh, D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini and T. N. Guru Row. Solid State Communications, 114, 465:465, 2000.
- [10] Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez and J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett., 78, 781, 2001.
- [11] D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, A. Mellergard. Phys. Rev. B65, 10426-8. 2002.
- [12] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura y Y Tokura, Appl. Phys. Lett. 81, 328, 2002.
- [13] M. Lorenz G. Benndorf J. Lenzner D. Spemann A. Setzer K.-W. Nielsen P. Esquinazi M. Diaconu H. Schmidt, H. Hochmuth and M. Grundmann. Thin Solid Films. 486, 117, 2005.

- [14] M. Bibes, F. Bouzehouane, A. Barthlmy, M. Besse, S. Fusil, M. Browen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cross, A. Vaures, J. P. Contour, A. Fert, *Apply. Phys. Lett.* 83, 2629, 2003.
- [15] D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, M. Avignon, *Phys. Rev. B* 73, 094419, 2006.
- [16] J. de la Torre Medina, L. Piraux, T. E. Soto, R. Morales y O. Navarro. *AIP Conference Proceedings*, 1934. 2018.
- [17] B. Aguilar, O. Navarro y M. Avignon, *Europhys Lett.* 88, 67003, 2009.
- [18] J. Suárez, F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. *The European Physical Journal B.* 84, 53–58, 2011.
- [19] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon y B. Alascio, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 242, 1942, 2005.
- [20] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki y Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* 81, 328, 2002.
- [21] F. Estrada, E. J. Guzman, O. Navarro y M. Avignon, *Phys. Rev. B* 97, 195155, 2018.
- [22] T. E. Soto, J. L. Valenzuela, R. Mondragon, R. Morales, J. Lemus-Ruiz, O. Navarro, *Physica B* 455, 6, 2014.
- [23] J. L. Valenzuela, T. E. Soto, J. Lemus, O. Navarro y R. Morales. *Physica B*, 455-6, 2014.
- [24] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakisaki, H. Nakajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada y Y. Aiura, *Phys. Rev. B* 66, 035112, 2002.
- [25] M. Besse, V. Cross, A. Berthelemy, H. Jaffres, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, T. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W. M. Temmerman, S. S. Dhesi, N. B. Brookes, A. Rogalev y A. Fert. *Europhys. Lett.* 60, 608, 2002.
- [26] P. Sanyal, H. Das y T. Saha-Dasgupta. *Phys Rev B* 80, 224412. 2009.
- [27] D. Rubi, C. Frontera, J. Nogués and J. Fontcuberta. Enhanced ferromagnetic interactions in electron doped $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ double perovskites. *Condensed Matter.* 16, 3173-3182, 2004.

- [28] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 59, 11159, 1999.
- [29] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Baecells, B. Matínez y F. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* 64, 092411, 2001.
- [30] S. Jana, C. Meneghini, P. Sanyal, S. Sakar, T. Sahadasgupta, O. Karis, y S. Ray. *Phys. Rev. B* 86, 29, 2012.
- [31] J. M. A. Smith. *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental, México 1986.
- [32] C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-Gel Science”. Academic Press, USA, 1990.
- [33] Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Addison Wesley 3a Edition. 2001.
- [34] C. Kittel. *Introduction to solid state Physics*. Wiley 5a. Edition. 1976.
- [35] Jaime Renau-Piqueras y Magdalena Faura. *Principios básicos de microscopia electrónica de barrido*. Sección de microscopia electrónica. Editado por Universidad de Coruña, Valencia España, 1994.
- [36] D.A. Skoog. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid, 2002.
- [37] R.G. Alamo, L. Mandelkern. *Termochimica Acta* 238, 155, 1994.
- [38] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and Surface Spectra Ltd, 2003.
- [39] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [40] Oikawa, K. Kamura, S., *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 3123. 2003.
- [41] Song Chol Ri y Gwang Su Kim, *Int. J. Mod. Phys. B* 29, 1550140, 2015.
- [42] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Beisinger y N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal* 36, 1564-1574, 2004.
- [43] L.V. Kovalev, M. V. Yarmolich, M. L. Petrova, J. Ustarroz, H. A. Terry, N. A. Kalanda y M. L. Zheludkevich, *Appl. Mater Interfaces* 6, 19201-19206, 2014.

[44] J. F. Wang, T. F. Shi, Z. T. Zhuang, Q. Q. Gao y Y. M. Zhang, RSC Adv 8, 29071-29077, 2018.

[45] A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmeereber, C. Leuvrey y A. Dinia, J. Appl. Phys 104, 123903, 2008.

[46] E. Petrovsky y A. Kapicka, J. Geophys. Res. 111, B12S27, 2006.