



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**Síntesis y caracterización de la doble perovskita
 $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$**

**Tesis para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Física**

**Alumno:
IEM. Ricardo González Cárabes**

**Asesor:
Dr. Oracio Navarro Chávez**

Morelia, Michoacán, enero de 2017

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por ser una institución seria de alta calidad y por haberme acogido durante esta etapa de mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular al Instituto de Investigaciones de Materiales campus Morelia y todo su personal tanto docente como administrativo por haberme facilitado los equipos con los cuales me fue posible llevar a cabo mi proceso de experimentación de este trabajo de tesis.

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de posgrado.

Gracias al Dr. Oracio Navarro Chávez por haberme dado la oportunidad de trabajar con él al haber fungido como mi asesor, por su apoyo tanto académico como personal, y por haberme hecho participe de su grupo de investigación.

Gracias a la Maestra Adriana Tejeda Cruz por el apoyo en la realización de los rayos x de mis muestras de polvos.

Al proyecto PAPITT-INI04616 de la UNAM por el apoyo en el desarrollo de esta investigación.

Gracias al Dr. Ricardo Morales Estrella y al Ingeniero Emmanuel Reyes Gordillo por su apoyo en la realización de la reducción de mis muestras.

Gracias al Dr. Rigoberto López Juárez por su apoyo en la etapa de refinamiento de mis muestras.

Al laboratorio de Microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia, UNAM, por el apoyo en la realización del micro-análisis de mis muestras de polvos, en especial al Dr. Orlando Hernández Cristóbal encargado de dicho laboratorio por facilitarme el uso del equipo y por brindarme su más sincera amistad.

A todo el personal académico y administrativo de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en especial a la Señora Marcela Valdez secretaria del posgrado de Ciencias en Ingeniería Física por todo su apoyo y consejos a lo largo de estos más de dos años en donde demostró ser una mujer trabajadora y ejemplar, también quiero agradecer al Dr. Armando López Miranda por su apoyo tanto académicamente como en lo personal, por sus consejos y brindarme su más sincera amistad.

A mis compañeros del posgrado por haberme brindado su amistad y haber recorrido este camino conmigo.

A mis familiares y amigos, en especial a mi amigo León Guillermo Torres Arreola por su apoyo en momentos difíciles de mi estancia en Morelia y a mis padres por la confianza y su apoyo incondicional en los buenos y malos momentos que tuve en esta etapa de mi vida.

RESUMEN

La importancia de la investigación en policristales de aleaciones de dobles perovskitas radica en sus propiedades electrónicas incluyendo la magnetorresistencia, la cual es de gran relevancia debido a su utilidad en los dispositivos de almacenamiento de datos.

En este trabajo de investigación se analiza la sustitución Mo-W como método para dopar electrónicamente el sistema de doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, el cual resulta interesante debido a la transición metal-aislante. Para llevar a cabo la síntesis de dicho material se utilizó la técnica de reacción de estado sólido, logrando sintetizar la muestra para los valores de $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 , usando los reactivos Fe_2O_3 , SrCO_3 , WO_3 y MoO_3 . En la primera etapa de la síntesis se obtuvieron las fases precursoras SrWO_4 y SrMoO_4 ; esto mediante molienda mecánica de alta energía en un tiempo aproximado de 3 horas para cada valor de x . Posteriormente se obtuvo la fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ mediante calcinación en una mufla por un tiempo de 3 horas a 900°C . Para eliminar el exceso de oxígeno y obtener el producto deseado para cada valor de x , el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ se sinterizó a una temperatura de 1100°C con una atmosfera de 98% de He y 2% de H_2 . La caracterización estructural se lleva a cabo mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

Palabras clave: doble perovskita, magnetorresistencia, transición metal-aislante.

ABSTRACT

The importance of polycrystals double perovskites alloys lies in their electronic properties including magnetoresistance, which is one of the most important because of its great usefulness in data storage device. In this research, the Mo-W replacement is performed as a method to doping electronically the double perovskite system $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, which is very interesting due to its metal-insulator transition. To carry out the synthesis of such material, the solid state reaction technique was used, the synthesis was done for $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ and 0.4 , using Fe_2O_3 , SrCO_3 , MoO_3 and WO_3 reactive. In the first step of the synthesis the two precursor phases SrWO_4 and SrMoO_4 were obtained using the high-energy mechanical milling for approximately 3 hours. The third precursor phase $\text{SrFeO}_{2.5}$ of the synthesis was found by a calcination in a furnace for 3 hours at $900\text{ }^\circ\text{C}$. To achieve the final double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ compound, the above phases were calcinated at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ within an atmosphere of 98% He and 2% H_2 . Structural characterization was carried out by X-ray diffraction and Scanning Electron Microscope.

Keywords: double perovskite, magnetoresistance, metal-insulator transition.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS	xi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVOS	5
1.1.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.2 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	6
1.3 JUSTIFICACIÓN	7
1.4 ANTECEDENTES	8
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	10
2.1 MAGNETORRESISTENCIA.....	10
2.1.1 TIPOS DE MAGNETORRESISTENCIA	10
2.2 PEROVSKITAS SIMPLES Y DOBLES	16
2.3 ESPINTRÓNICA.....	21
2.4 TEMPERATURA DE CURIE (T _c)	22
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	23
3.1 SÍNTESIS	23
3.1.1 REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	23
3.1.2 MOLIENDA MECÁNICA.....	23
3.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	25
3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	26
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	26
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	28
3.2.3 MÉTODO RIETVELD.....	30
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
4.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS	36
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42

5.1 OBTENCIÓN DE LAS FASES PRECURSORAS	42
5.2 REDUCCIÓN	46
5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	58
5.4 REFINAMIENTO RIETVELD “FULLPROF”	63
CONCLUSIONES	74
TRABAJOS A FUTURO.	75
BIBLIOGRAFIA.	76
ANEXO A. ESPECIFICACIONES DE EQUIPO	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de bandas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, donde se muestra un ancho de banda prohibida entre 0.5 y 0.8 eV.

Figura 2.1 Fuerza de Lorentz debido a la aplicación de un campo magnético B.

Figura 2.2 La dirección de magnetización anti paralela de las capas del material ferromagnético impide que los electrones pasen a las otras capas.

Figura 2.3. La dirección de magnetización paralela de las capas de material ferromagnético permite el paso de los electrones a las capas adyacentes.

Figura 2.4. Mecanismo comparativo del funcionamiento de la GMR y TMR.

Figura 2.5. Estructura ideal de la perovskita simple ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y X es un anión.

Figura 2.6. Estructura ideal de la perovskita simple ABX_3 , donde se muestra al catión A anteriormente visto en el centro del cubo o celda, ahora rodeado de por ocho octaedros con vértices.

Figura 2.7. Estructura ideal de la doble perovskita $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$, donde A es un catión alcalinotérreo o ion de tierra rara mientras los sitios B están ocupados por diferentes cationes B' y B'' los cuales son iones o metales de transición.

Figura 2.8. Momento angular de espín el cual se manifiesta como un estado de energía magnética que puede tomar solo dos valores, $+\hbar/2$ (spin up) y $-\hbar/2$ (spin down).

Figura 3.1. Gráfica del análisis termogravimétrico, en donde se ilustra el porcentaje de pérdida de peso o masa (m) de una muestra en función del incremento de la temperatura (T).

Fig.3.2. Ley de Bragg.

Figura 3.3. Ejemplo de una imagen de microscopia electrónica de barrido de $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$.

Figura 4.1. Ruta de la técnica de reacción por estado sólido, incluyendo la caracterización por DRX en cada una de las etapas de esta técnica, además de la caracterización por MEB, para determinar el grado de homogeneidad de la muestra.

Fig. 4.2. Balanza analítica de alta precisión de 0.001g.

Figura 4.3. Mortero y pistilo de ágata con la muestra.

Figura 4.4. Cilindro de acero Spex Sample Prep 8007.

Figura4.5. Vista del interior del cilindro, donde se percibe la muestra y los balines.

Figura 4.6. Molino vibratorio de bolas de alta energía, es decir, energía suficiente para inducir una reacción.

Figura 4.7. Horno mufla B-180.

Figura 4.8. Analizador Termogravimétrico.

Figura 5.1 Difractogramas de las dos fases precursoras SrWO_4 (denotado por 1) y SrMoO_4 (denotado por 4), además de los reactivos Fe_2O_3 (denotado por 2) y SrCO_3 (denotado por 3) los cuales prevalecen ya que no alcanzan a reaccionar en su totalidad para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$ molidos durante 3 horas en molienda mecánica, a 1725 rpm.

Figura 5.2. Difractogramas de las tres fases precursoras SrMoO_4 (denotado por 1), $\text{SrFeO}_{2.5}$ (denotado por 2) y SrWO_4 (denotado por 3), para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$, calcinados por 3h a 900 °C.

Figura 5.3. Difractogramas de polvos del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$, después de la reducción isotérmica.

Figura 5.4. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$.

Figura 5.5. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$.

Figura 5.6. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$.

Figura 5.7. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$.

Figura 5.8. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$.

Figura 5.9. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto Sr_2FeWO_6 .

Figura 5.10. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$.

Figura 5.11. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$.

Figura 5.12. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$.

Figura 5.13. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$.

Figura 5.14. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$.

Figura 5.15. Difractogramas de los polvos ($x= 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$), después de la reducción isotérmica.

Figura 5.16. Porta muestras donde se observa la cinta que contiene las diferentes muestras a las que se someterán a Microscopia electrónica de barrido.

Figura 5.17. Micrografía tomada al compuesto Sr_2FeWO_6 , a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

Figura 5.18. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.15}\text{W}_{0.85}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

Figura 5.19. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

Fig.5.20. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

Figura 5.21. Distribución en conjunto de elementos para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

Figura 5.22. Distribución de elementos de manera individual para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

Figura 5.23. Espectro de emisión de rayos X para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

Figura 5.24. Programa de FullProf procesando los ciclos y los parámetros a refinar.

Figura 5.25. Difractograma refinado mostrado por el programa de FullProf.

Figura 5.26. Patrón de difracción obtenido mediante el refinamiento para Sr_2FeWO_6 , los puntos rojos indican el patrón experimental, la línea negra nos da los resultados teóricos y la línea azul nos muestra la diferencia de ambos patrones.

Figura 5.27. Estructura tetragonal de la fase SrWO_4 .

Figura 5.28. Estructura Ortorrómica de la fase Sr_2FeWO_6 .

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Diferentes tipos de magnetoresistencia y materiales que la producen.
- Tabla 2.** Constantes de red, estructuras temperatura de Curie de algunos compuestos con estructura doble perovskita.
- Tabla 3.** Se muestran las cantidades en gramos de los diferentes reactivos para cada valor de x del compuesto final.
- Tabla 4.** Resultados de la reducción donde se muestran la masa inicial de cada una de las muestras, la cantidad de masa perdida durante el proceso y los porcentajes de pérdida de peso.
- Tabla 5.** Resultados de la reducción donde se muestra un comparativo entre la perdida teórica y la perdida experimental de cada uno de los productos.
- Tabla 6.** Distancias interplanares con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.
- Tabla 7.** Porcentajes de cada elemento en nuestro compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para los valores de (x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 y 0.4).
- Tabla 8.** Posiciones atómicas de la fase precursora SrWO_4 .
- Tabla 9.** Parámetros cristalográficos de la fase precursora SrWO_4 .
- Tabla 10.** Posiciones atómicas de la estructura doble perovskita Sr_2FeWO_6 .
- Tabla 11.** Parámetros cristalográficos de la estructura doble perovskita Sr_2FeWO_6 .
- Tabla 12.** Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld.
- Tabla 13.** Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento.
- Tabla 14.** Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6$.
- Tabla 15.** Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.1}\text{W}_{0.9}\text{O}_6$.
- Tabla 16.** Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.15}\text{W}_{0.85}\text{O}_6$.

Tabla 17. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.15}\text{W}_{0.85}\text{O}_6$.

Tabla 18. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_6$.

Tabla 19. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_6$.

Tabla 20. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

Tabla 21. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

Tabla 22. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_6$.

Tabla 23. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_6$.

Tabla 24. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_6$.

Tabla 24. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_6$.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales se ocupa de investigar la relación que existe entre la estructura y las propiedades de los materiales. Desde hace varias décadas las investigaciones en materiales con propiedades magnéticas han ido en un constante ascenso debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas, relacionadas con el spin de los portadores de carga electrónica [1], fundamental para lograr entender los orígenes del magnetismo en la materia, uno de estos materiales son los óxidos ferromagnéticos o mejor conocidos como perovskitas, las cuales son ampliamente estudiadas en física del estado sólido debido a que exhiben importantes e interesantes propiedades físicas y químicas, tales como; estructuras electrónicas que van desde aislantes a metales, también ordenamientos magnéticos partiendo de antiferromagnéticos hasta ferromagnéticos, incluso pueden mostrar superconductividad, desplazamientos atómicos férricos, conductividad iónica y propiedades catalíticas, éstas pueden mostrar propiedades de manera simultánea, lo cual aumento el interés científico en estos sistemas [2]. Sin embargo, una tarea fundamental de la ciencia de los materiales es encontrar materiales adecuados para aplicaciones en la magnetoelectrónica, debido a esto desde finales de la década de los 90's se ha incrementado el estudio en óxidos conocidos como dobles perovskitas que combinan alta temperatura de Curie y un comportamiento medio- metálico, en particular el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [1-4], conocido como óxido ferromagnético con alta temperatura de transición ferromagnética (~ 450 K), formado por iones alternados de Fe^{3+} ($3d^5$) y Mo^{5+} ($4d^1$). Este compuesto posee magnetorresistencia colosal (MRC) superior a la magnetorresistencia gigante (MRG) que poseen otros óxidos de manganitas [5].

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presenta un estado ferromagnético medio-metálico responsable de la magnetorresistencia colosal debido al proceso de dispersión de los electrones. Dicho estado se debe a los iones alternados de Fe^{3+} y Mo^{5+} en la red cristalina [6], el cual muestra un comportamiento metálico para un tipo de espín electrónico y un comportamiento aislante para el otro, dando lugar a una densidad de estados polarizados [7].

El comportamiento medio-metálico, puede ser deducido por medio de la estructura de bandas (Fig. 1.1) [1]. Las bandas correspondientes a los electrones mayoritarios “*up spin*” muestran un gap entre 0.5 y 0.8 eV, mientras que las bandas correspondientes a los electrones minoritarios “*down spin*” cruzan el nivel de Fermi, dando origen al carácter medio-metálico del compuesto en el estado base. La banda “*up spin*” está compuesta principalmente por electrones 3d del Fe apareados con electrones 2p de oxígeno y en menor cantidad por electrones 4d del Mo, las bandas t_{2g} y e_g en “*up spin*” están por encima del nivel de Fermi, por el contrario la banda “*down spin*” está ocupada principalmente por electrones 2p de oxígeno y alrededor del nivel de Fermi por los electrones 4d del Mo y 3d del Fe [1,7].

Debido a sus propiedades magnéticas otra estructura de doble perovskita ampliamente estudiada es la Sr_2FeWO_6 , la cual se podría esperar que mostrará propiedades físicas similares a la $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ debido a que W esta justo por debajo de Mo en la tabla periódica. Sin embargo, exhiben propiedades electrónicas y magnéticas completamente diferentes. En el sistema a base de W el Fe se encuentra en estados de oxidación 2+ y el W en 6+ a diferencia del sistema a base d Mo donde el Fe se encuentra en estados 3+ aun cuando el Mo también se encuentra en estados de oxidación 6+, así que los niveles de energía y covalencias de Mo y W en orbitales 4d y 5d respectivamente juegan un papel muy importante para determinar la valencia del Fe, al igual que para determinar las propiedades conductoras. La susceptibilidad magnética y mediciones del efecto Mössbauer de Fe muestran que este compuesto con W es anti-ferromagnético con $T_N = 37 \text{ K}$ [8,9].

En este trabajo se estudian tanto la doble perovskita a base de Fe-Mo como a base de Fe-W ya que se analizará la transición metal-aislante en la aleación $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, donde a medida que se intercambia Tungsteno por Molibdeno el sistema pasa de un material anti ferromagnético a un ferromagnético [5, 10,11].

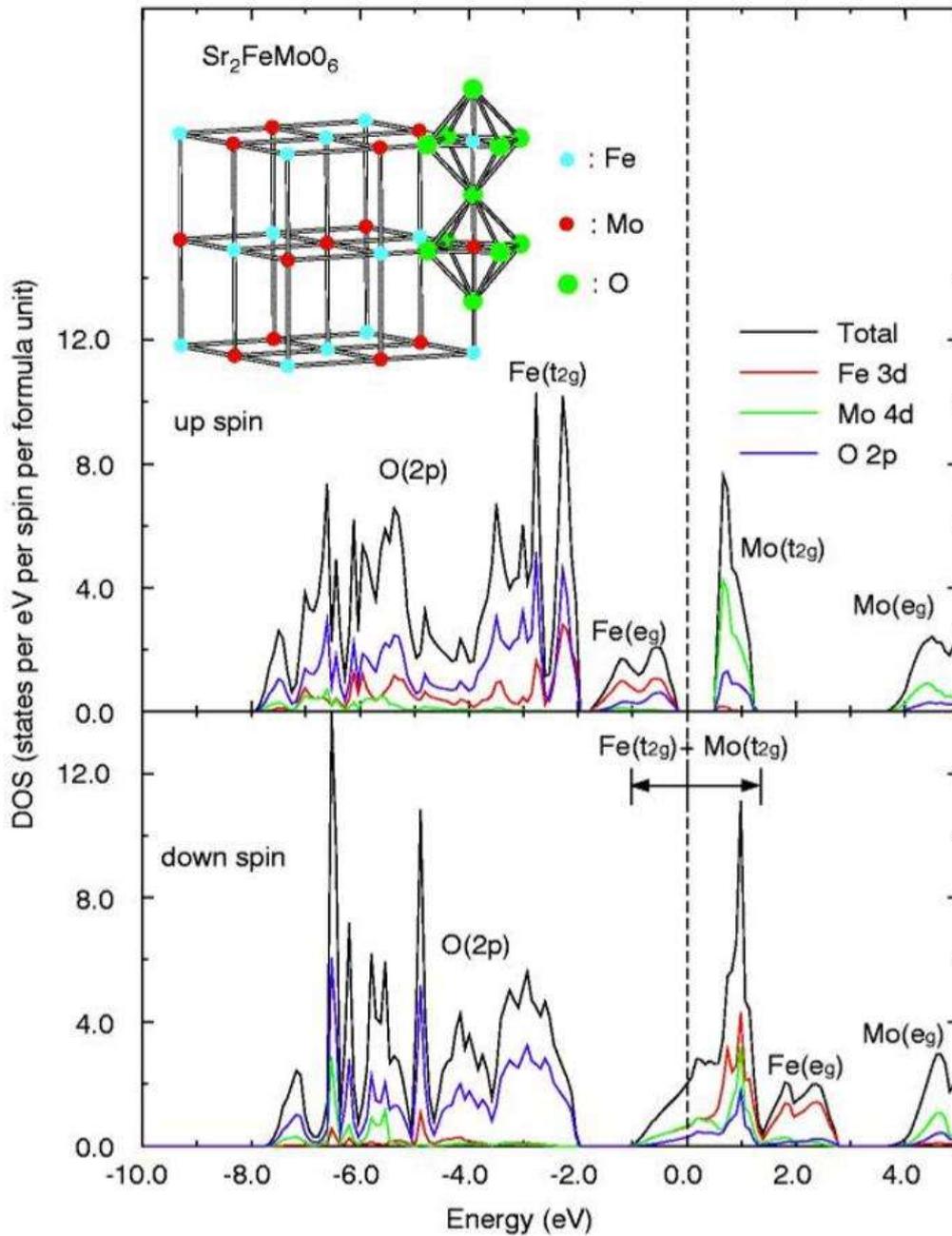


Figura 1.1 Estructura de bandas de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, donde se muestra un ancho de banda prohibida entre 0.5 y 0.8 eV para un solo canal de espín [1].

A lo largo de las investigaciones se ha logrado descubrir diferentes tipos de magnetorresistencias (MR) tales como, la magnetorresistencia Ordinaria (OMR del orden del 1%) o Anisotrópica (MRA del orden del 20%), Gigante (MRG del orden del 105%), Colosal (MRC del orden del 50%), y la magnetorresistencia tipo túnel (MRT del orden del 400%), las cuales se diferencian entre sí por el porcentaje de disminución de su resistencia eléctrica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ usando la técnica de reacción en estado sólido y realizar su caracterización física.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener de forma analítica y experimental la estructura doble perovskita Sr_2FeWO_6 usando para ello los compuestos:
 - Fe_2O_3 Hematita u Óxido de Hierro III.
 - SrCO_3 Estroncianita o Carbonato de Estroncio.
 - WO_3 Trióxido de Tungsteno.
- Sintetizar el compuesto, $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para los valores de $x=0.0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 .
- Realizar la caracterización de la estructura doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$.

1.2 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

La finalidad de este trabajo radica en la producción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ y el análisis de la transición metal-aislante mediante la variación del valor de x en dicho compuesto, el cual se producirá a partir de las fases precursoras SrMoO_4 , SrWO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, las cuales se obtienen a partir de la técnica de reacción en estado sólido y corroboradas por medio de la caracterización de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). El experimento se llevará a cabo para un intervalo de valores $0 \leq x \leq 0.4$.

La primera etapa de la síntesis consiste en someter a los reactivos Fe_2O_3 , SrCO_3 , WO_3 y MoO_3 a una molienda mecánica llevada a cabo en un molino de bolas durante 3 horas a 1725 rpm. Esto con la finalidad de disminuir las temperaturas de calcinación y reducción debido a la gran energía de activación que aporta el molino, además de provocar que los reactivos reaccionen y se produzcan las primeras dos fases precursoras SrMoO_4 y SrWO_4 , la tercera fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ se espera obtener en la segunda etapa de la síntesis, esto debido a que se necesita una mayor energía para lograr que esta reaccione, por lo cual se someterá a una calcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 3 horas en un horno. Finalmente, las muestras serán reducidas en una atmósfera controlada bajo la manipulación correcta de parámetros como lo son la velocidad de calentamiento y el flujo de gas en un equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

1.3 JUSTIFICACIÓN

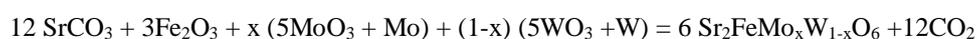
El avance tecnológico fundamental para el desarrollo de la humanidad y el aumento en el consumo de energía a nivel mundial, ha provocado una intensa búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones industriales, los cuáles optimicen procesos, reduzcan costos y consuman menos energía, en especial en la rama de la electrónica, la cual, pese a su crecimiento continuo, se prevé que alcanzará un límite en los próximos años debido a retos en la disipación de calor y efectos cuánticos entre otros, debido a lo anterior surge una alternativa a estos limitantes de la electrónica convencional, la cual sólo tomaba en cuenta la carga electrónica, considerando ahora los estados de espín como una representación binaria de acuerdo a su orientación (up o down). De esta manera surgió la espintrónica, cuyo objetivo principal es construir dispositivos capaces de generar y mantener una corriente de electrones con espín polarizado.

1.4 ANTECEDENTES

Las propiedades electrónicas incluyendo la magnetorresistencia han sido investigadas en policristales de aleaciones de estructura doble perovskita ordenadas tal como $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, sistema que nos permite analizar la transición de estado fundamental metal-aislante, esto en función de la composición de Mo y W [10,12]. La transición se presenta para $x=0.25$, del mismo modo podemos ver que cuando $x = 1$ tenemos un metal ferromagnético con estructura doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, en cambio cuando $x=0$ tenemos un aislante con estructura Sr_2FeWO_6 [13].

K.I. Kobayashi et al., reportaron en el año 2000 un trabajo de investigación sobre la estructura $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, en la cual detallan cómo esta muestra policristalina, fue preparada por reacción en estado sólido. La mezcla de SrCO_3 , Fe_2O_3 , WO_3 y MoO_3 fue calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas en un flujo de gas de argón, presionada dentro de pastillas, seguido de la síntesis a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas en una corriente de 0.1% H_2/Ar . El espectro de difracción de rayos X (XRD) exhibió que los componentes de polvos en el rango $0 \leq x \leq 1$, forman una buena solución sólida de alta calidad. Los resultados muestran que la temperatura de transición ferromagnética o temperatura de Curie (T_c) aumenta notablemente cuando se incrementa el contenido de Mo [10].

En noviembre del año 2000 Sugata Ray et al., reportaron un trabajo de investigación de las propiedades magnéticas en la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, donde hacen uso de la técnica de reacción de estado sólido para preparar el sistema. En particular para $x = 1$, se preparó el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, usando como materiales de partida SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 los cuales se mezclaron y fueron calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas y posteriormente fue reducida en un flujo de 10 % en Ar a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas, el espectro de difracción de rayos X (XRD) establece la presencia de una sola fase con un alto grado de ordenamiento en los sitios de cationes Fe y Mo. Otros valores de x (0.8, 0.6, 0.3, 0.2 y 0) fueron preparados en base a la reacción:



por el método de extinción de masa fundida bajo una atmósfera de Ar. Después de la síntesis, todos estos compuestos se recocieron a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante seis horas en una atmósfera de Ar a fin de lograr una fase homogénea confirmada por el análisis de

dispersión de energía de rayos X (EDAX) para diferentes granos de la muestra. Los resultados nos muestran que para valores $x \geq 0.3$ se tiene una baja resistividad y el material exhibe un comportamiento metálico, en cambio cuando $x \leq 0.2$ tiene un comportamiento aislante. Estos resultados establecen que la transición aislante-metal del compuesto está en $0.3 > x_c > 0.2$ [5].

F. Bardelli et al., reportaron en 2009 para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ resultados similares al trabajo de Sugata Ray [5], donde la resistividad eléctrica está en función de la temperatura, se muestran claramente dos regímenes: $x \geq 0.3$ presenta baja resistividad y exhibe comportamiento metálico, $x \leq 0.2$ son aislantes, donde la transición se da en $x_c = 0.25$, caracterizado por DRX revela una fase homogénea simple, sin impurezas y con alto grado de ordenamiento, cuando se dopa con W cambia rápidamente el ordenamiento químico desde (90-95%) en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Las pruebas experimentales se realizaron con valores de $x = 0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3, 0.6, 0.8, \text{ y } 1$ [13].

La importancia de este trabajo radica en que se estudia la transición metal aislante usando la técnica por reacción de estado sólido, además de la molienda mecánica de alta energía para evitar la sublimación del molibdeno.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 MAGNETORRESISTENCIA

La magnetorresistencia (MR) es uno de los avances en la física de los materiales, fue descubierta en 1857 por el científico William Thomson Kelvin. Este fenómeno refleja la capacidad que poseen ciertos materiales para modificar su resistencia eléctrica al ser sometidos a un campo magnético externo y se define como:

$$MR = \left(\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right) \times 100, \quad (1)$$

donde $\rho(H)$ y $\rho(0)$ son las resistividades en presencia del campo magnético y sin un campo magnético, respectivamente. En un principio el cambio en la magnetorresistencia era sólo del 1% hasta que Lord Kelvin modificó la dirección del campo aplicado de perpendicular a paralelo con respecto a la dirección de la corriente y pudo observar que el cambio podría ser hasta de un 20% en el caso del hierro metálico. Más tarde, en la década de los 80's se observaron cambios de la magnetorresistencia hasta del 50% en multicapas metálicas, en las que capas ferromagnéticas se alternan con capas no ferromagnéticas, y se le llamo magnetorresistencia gigante (MRG). Finalmente, en la década de los 90's las manganitas (óxidos de metales de transición) con estructura perovskita mostraban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta entonces a la que se llamó magnetorresistencia colosal (MRC) debido a la gran magnitud que puede alcanzar hasta un 105% [14,15].

2.1.1 TIPOS DE MAGNETORRESISTENCIA

En esta sección discutiremos los diferentes tipos de magnetoresistencia, desde la ordinaria hasta la colosal que se presentan en óxidos ferromagnéticos con estructura de doble perovskita.

➤ MAGNORRESISTENCIA ORDINARIA

Es la magnetorresistencia peculiar que poseen los metales comunes, estos conductores exhiben un comportamiento magnetorresistivo débil, típicamente inferior al 1%, debido a que los electrones en la banda de conducción son sometidos a un campo magnético perpendicular a su velocidad (Fig. 2.1) generando una fuerza sobre los electrones de acuerdo a la dirección y la magnitud del campo magnético externo B , influyendo esto directamente a la resistencia eléctrica del material.

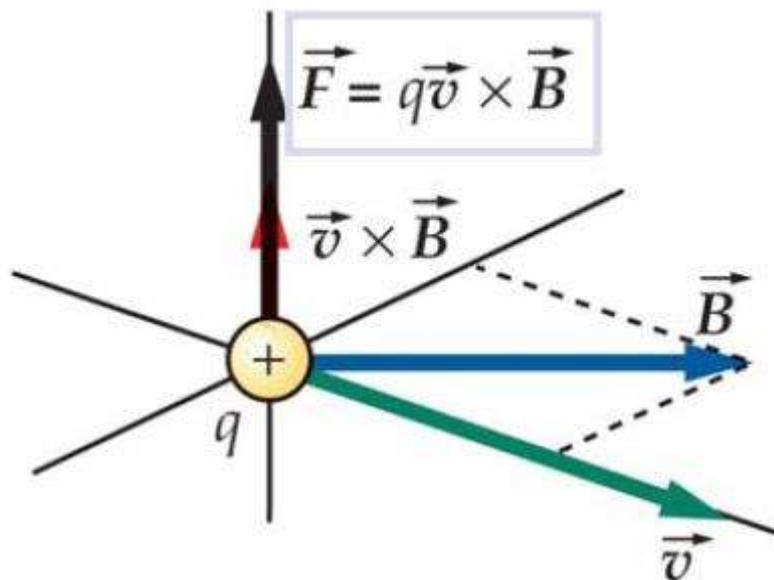


Figura 2.1 Fuerza de Lorentz debido a la aplicación de un campo magnético B sobre una partícula en movimiento.

➤ MAGNORRESISTENCIA ANISOTRÓPICA

Este tipo de magnetorresistencia se presenta solo en materiales ferromagnéticos y fue descubierta en pruebas con hierro metálico, donde al modificar la dirección del campo aplicado de perpendicular a paralelo respecto a la dirección de la corriente se puede observar una magnetorresistencia hasta del 20%. Esto debido a que una corriente de

circulación paralela al campo aplicado implica una resistencia mayor, ya que la probabilidad de colisión es mayor en comparación de la que se tendría si el campo aplicado fuera perpendicular a la corriente. Su origen físico está dado por la interacción Spin-orbita de los electrones de conducción, debido a que la nube electrónica alrededor de cada núcleo se deforma ligeramente conforme varía la dirección de la magnetización, y esto cambia la cantidad de electrones de conducción dispersados, por lo que se cambia también la resistencia eléctrica del material.

➤ **MAGNETORRESISTENCIA GIGANTE**

El efecto de la magnetorresistencia gigante se observó por primera vez en sistemas de multicapas metálicas a finales de los años 80's, descubierta por dos grupos de investigadores de manera independiente, un grupo dirigido por el físico alemán Peter Grünberg [16], y el otro grupo dirigido por el físico francés Albert Fert [17]. Ellos descubrieron lo que sería uno de los efectos más significativos para la ingeniería en la última década del siglo XX, por lo cual se les otorgó el premio nobel en el año 2007.

En 1986 el grupo de Grünberg descubrió mediante el uso de dispersión de luz, que las capas monocristalinas de hierro (Fe) pueden acoplarse antiferromagnéticamente a través de una intercapa ultra delgada de cromo (Cr). En 1988 el grupo de Fert encontró un gran cambio en la resistencia de las multicapas de Fe/Cr, cuando un campo magnético externo es aplicado [16].

Este fenómeno puede explicarse de manera sencilla si imaginamos el sistema de multicapas metálicas como una especie de sándwich, formado por dos capas de materiales ferromagnéticas (Co-F, Ni-F), separadas por una película ultradelgada de un material no magnético (Cr, Au, Ru). En ausencia de un campo magnético externo las capas ferromagnéticas tienen sus direcciones de magnetización de manera alternada, lo cual obstaculiza el paso de los electrones de una capa a otra, dando como resultado una alta resistencia eléctrica (Fig. 2.2), esto debido a que la cercanía de estos materiales y su origen magnético dan lugar a un acoplamiento paralelo, es decir, estas capas magnéticas presentan una magnetización espontánea de dirección contraria una con la otra.

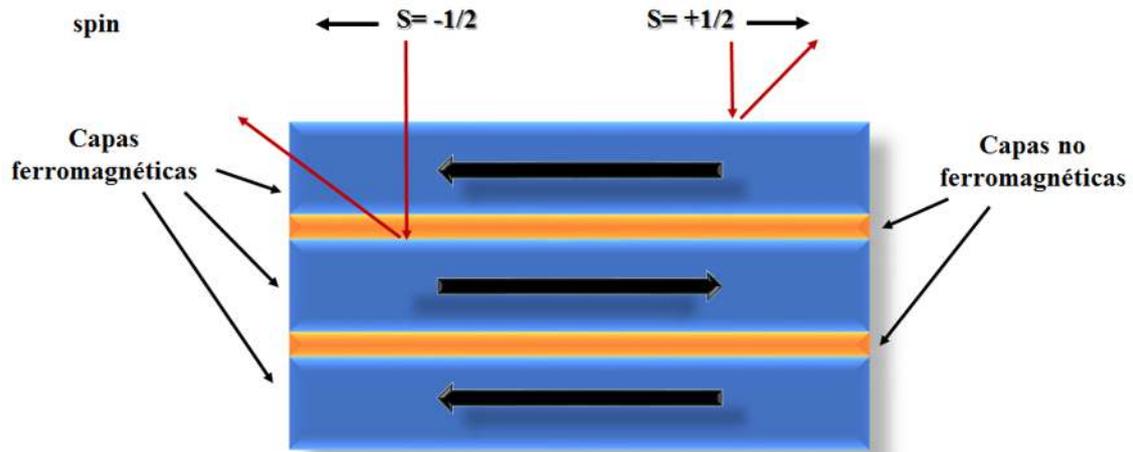


Figura 2.2 La dirección de magnetización antiparalela de las capas del material ferromagnético impide que los electrones pasen a las otras capas.

Cuando se aplica un campo magnético externo, las capas ferromagnéticas se alinean en la dirección del campo magnético aplicado lo que facilita el tránsito de los electrones y por ende reducen la resistencia eléctrica (Fig. 2.3), con efectos magnetoresistivos mayores que la magnetorresistencia anisotrópica, ya que la magnetorresistencia gigante puede llegar hasta un 200% a bajas temperaturas y cambios considerables a temperatura ambiente [16 ,17].

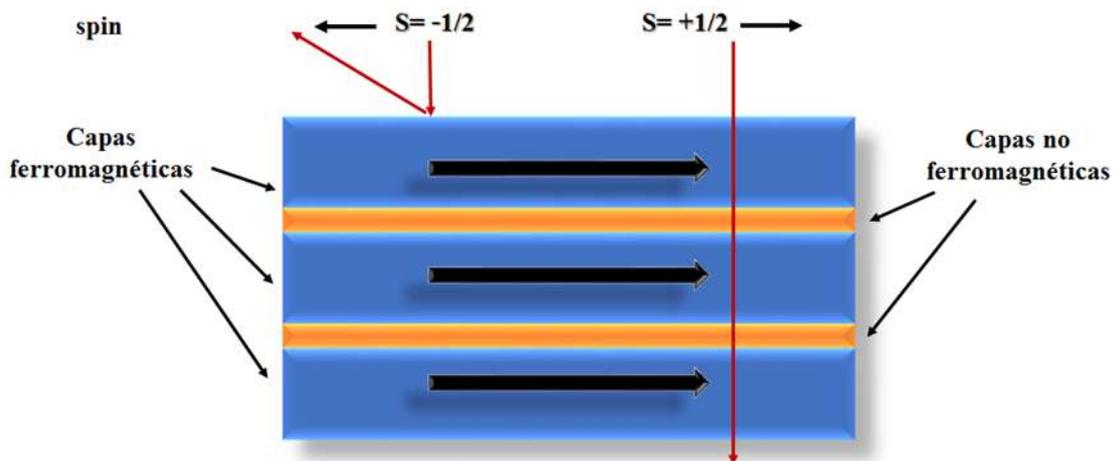


Figura 2.3. La dirección de magnetización paralela de las capas de material ferromagnético permite el paso de los electrones a las capas adyacentes.

➤ MAGNETORESISTENCIA TÚNEL

La magnetoresistencia tipo túnel (TMR) se constituye básicamente por los mismos componentes que el efecto GMR, con la diferencia de que en lugar de tener capas de metales no magnéticos se tienen capas aislantes [18]. Este fenómeno, que se produce en una unión túnel magnética está compuesto por dos ferromagnetos separados por un aislante muy delgado para que los electrones creen un tunelamiento de un material ferromagnético en otro. La magnetoresistencia tipo túnel está prohibida en la física clásica, así que se remite estrictamente a la física cuántica.

La Fig. 2.4 muestra las diferencias entre los arreglos de la GMR (A) y la TMR (B), en ambos casos se utilizó un antiferromagneto para mantener constante la magnetización del ferromagneto con el que está en contacto. La Fig. 2.4 B nos muestra un arreglo que mejora el rendimiento del dispositivo a altas temperaturas. Esto debido al Rutenio el cual junto con los dos ferromagnetos que lo rodean, constituyen un ferromagneto sintético más potente.

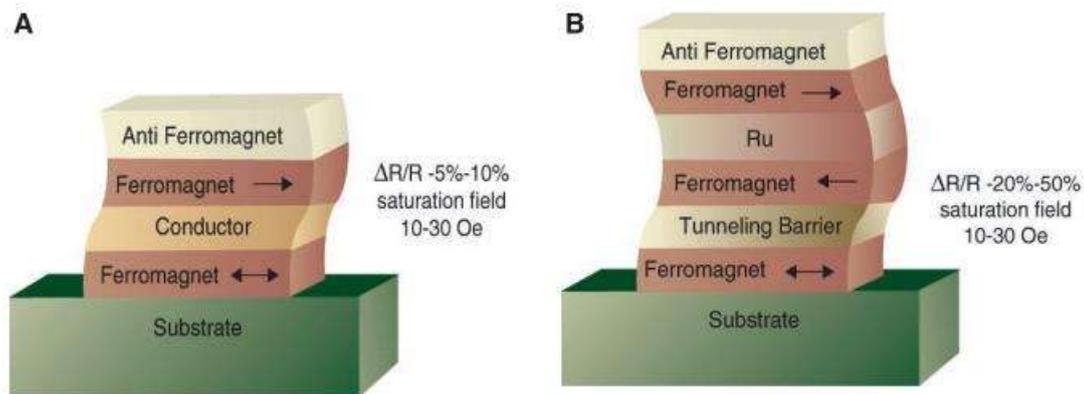


Figura 2.4. Mecanismo comparativo del funcionamiento de la GMR y TMR [18].

El efecto TMR fue descubierto por primera vez en 1975 por M. Jullière, físico francés de la universidad de Rennes con un cambio de alrededor del 14% en uniones Fe/Ge-O/Co [19].

En 1991 el Japonés Terunobu Miyazaki de la Universidad de Tohoku Japón encontró un efecto de 2.7% a temperatura ambiente y más tarde, en 1994, Miyazaki obtuvo un 18% en los cruces de hierro separados por un aislante de óxido de aluminio amorfo, incluso se ha observado que pueden llegar hasta un 70% a temperatura ambiente [20].

➤ **MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL**

La magnetorresistencia colosal descubierta en la década de los 90's. Fué observada principalmente en óxidos con estructura perovskita, basados en manganeso, mejor conocidas como manganitas (oxo-hidroxido de manganeso, $Mn^{3+}O(OH)$ cristalizado en un sistema monoclinico), tales como $La_{1-x}D_xMnO_3$, con $D= Ba, Ca$. Otro material en el cual se observa dicho fenómeno son los óxidos ferromagnéticos con estructura de doble perovskita, como $La_xM_{1-x}MnO_6$ con $M= Ba, Sr, Co$ [21,22], además del sistema Sr_2FeMoO_6 [1], El origen de la magnetorresistencia colosal es similar al de la GMR, es decir, el sistema sufre un alineamiento ferromagnético cuando es sometido a un campo magnético externo lo que da como consecuencia un decremento en la resistividad, alcanzando magnitudes de hasta un 400% por lo cual se denomina magnetoresistencia colosal (CMR). Se ha encontrado que las mayores magnitudes de CMR se alcanzaron en materiales crecidos epitaxialmente, lo que provoca que la distancia entre los iones se vea afectada, y está a su vez afecta las interacciones de intercambio indirecto responsables de la conductividad en materiales. Lo anterior nos dice que la aplicación de un campo magnético afecta las distancias entre iones, lo que a su vez afecta la frecuencia del acoplamiento del intercambio, y como consecuencia la resistencia eléctrica. El comportamiento magnetorresistente de este tipo de material se presenta a bajas temperaturas y con la aplicación de altos campos magnéticos, del orden de varios teslas y cerca de la temperatura de Curie (T_c), limitando esto su aplicación industrial [23].

TIPO	Materiales en que se presenta	Magnitud de MR (%)
OMR	Metales comunes	1
AMR	Metales ferromagnéticos (Fe,Ni,Co,W,Al, etc)	20
GMR	Multicapas de materiales magnéticos y no magnéticos intercaladas (Fe/Cr)	105
TMR	Multicapas de materiales magnéticos y aislantes intercaladas	50
CMR	Óxidos ferromagnéticos con estructura de perovskita simple y dobles ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$)	400

Tabla 1. Diferentes tipos de magnetoresistencia y materiales que la producen.

2.2 PEROVSKITAS SIMPLES Y DOBLES

La perovskita es un mineral relativamente raro en la corteza terrestre y forma una de las principales familias de óxidos cristalinos. Fue descubierta en los montes Urales de Rusia en 1839 por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose y nombrada de esta manera en honor al mineralogista ruso, Lev Alexevitch Perovskite.

Perovskita es también el nombre que recibe un grupo de cristales que toman la misma estructura CaTiO_3 (Titanato de calcio). Las perovskitas son cerámicos (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que cristalizan en una estructura ortorrómbica (pseudocúbica). Presentan comportamientos diversos que van desde los aislantes, semiconductores, conductores metálicos hasta superconductores. La fórmula química básica sigue el patrón ABO_3 .

En su forma ideal las perovskitas simples son descritas por la expresión generalizada ABX_3 como se muestra en la Fig. 2.5, donde los átomos A y B representan dos cationes metálicos de diferentes tamaños (iones con carga positiva) y los átomos de X (generalmente oxígenos) son aniones no metálicos (iones con carga negativa). El catión A es el de mayor radio atómico y está localizado en el centro del cubo, mientras el catión B ocupa los ocho vértices y los aniones X se encuentran en el centro de las aristas

de la celda cúbica, la Fig. 2.6 muestra al catión A rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro. En algunas perovskitas los cationes B no permanecen en el centro de los octaedros provocando una producción de cristales polarizados eléctricamente debido al desplazamiento de la carga asociada a cada ion. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas induce la existencia de nuevas propiedades eléctricas y magnéticas.

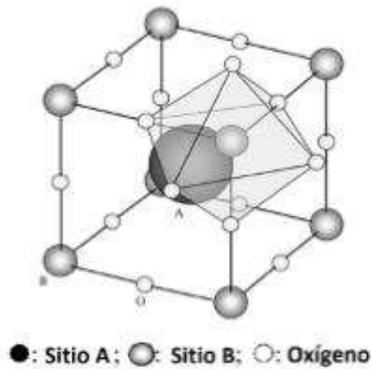


Figura 2.5. Estructura ideal de la perovskita simple ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y X es un anión.

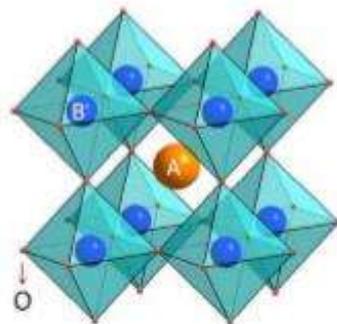


Figura 2.6. Estructura ideal de la perovskita simple ABX_3 , donde se muestra al catión A anteriormente visto en el centro del cubo o celda, ahora rodeado de por ocho octaedros con vértices.

Los materiales tipo perovskita constituyen una de las estructuras básicas fundamentales que se han estudiado, su simplicidad y las distintas sustituciones químicas que la estructura ABO_3 permite establecer en los sitios A, B y O en función de los radios iónicos, es por esto que presentan diversas propiedades químicas y físicas. Las perovskitas tienen diversas aplicaciones tecnológicas e industriales tales como: la elaboración de materiales piezoeléctricos utilizados como transductores para

dispositivos de comunicación, materiales dieléctricos o capacitores, usados como sensores de oxígeno debido a sus altas resistividades eléctricas, además de materiales termoeléctricos, usados como electrodos en celdas de combustibles. Recientemente se ha empleado la perovskita en la fabricación de celdas solares debido a que el silicio que es el material base de dichas celdas es demasiado caro a diferencia de los compuestos de perovskita, los cuales son relativamente fáciles y baratos de producir [24]. La eficiencia de estos ha experimentado un incremento desde 3.8% 2009 [25], hasta un 20% en 2014, convirtiéndose esta tecnología en la de mayor avance hasta la fecha [26]. Análisis detallados calculan que el límite de la eficiencia de estas celdas es cerca de 31% [27]. En resumen, las celdas solares a base de perovskita jugarán un papel muy importante en la demanda de energía limpia contribuyendo al desarrollo tecnológico e industrial de nuestra sociedad.

Sin embargo, la combinación tanto en la sustitución catiónica como en la relación estequiométrica, no logra provocar que las perovskitas alcancen temperaturas de Curie superiores a 390 K [28]. Debido a esto desde la década de los 60's se comenzaron a estudiar otros óxidos con estructura de doble perovskita $A_2B'B''O_6$ o también conocidos como perovskitas complejas [29-31], en donde A es un catión alcalinotérreo o ión de tierra rara (Ca, Sr, Ba, La, etc.), mientras los sitios B están ocupados por diferentes cationes B' (Fe, Cu, Co, Mn, Re, Cr, Y, Ni) y B'' (Mo, W, Re, Te) los cuales son iones o metales de transición alternados como se muestra en la Fig. 2.7, interviniendo los puentes de oxígeno B' y B'' átomos par, formando de manera alterna octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$ [1,21]. La diferencia de carga, radios iónicos y relación de tamaño de los iones A/B, son algunos de los factores que controlan la disposición de los cationes B en la estructura de la doble perovskita, siendo el factor más influyente la diferencia de carga, debido a que los efectos de orden-desorden se observan frecuentemente cuando la carga entre B y B' es dos o menos.

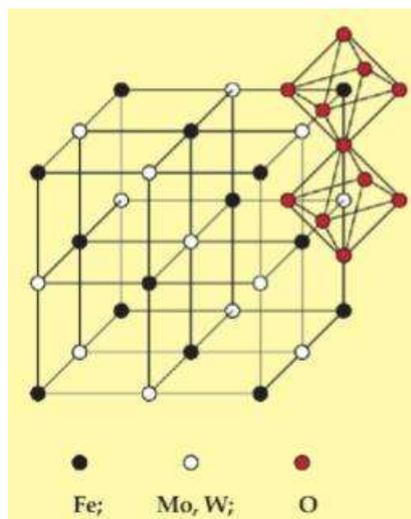


Figura 2.7. Estructura ideal de la doble perovskita $A_2B'B''X_6$, donde A es un catión alcalinotérreo o ión de tierra rara mientras los sitios B están ocupados por diferentes cationes B' y B'' los cuales son iones o metales de transición.

Una de las primeras publicaciones del sistema $A_2B'B''O_6$ se dio en 1962 cuando Frank K. Patterson et al., reportan temperaturas de Curie del compuesto Sr_2FeMoO_6 de 419 K y en el compuesto Sr_2CrMoO_6 de 473 K entre otras [Tabla 2], [31].

Compuesto	Estructura	a	b	a	Tc (°C)
Ba_2FeMoO_6	Cúbica	8.08			64
Sr_2FeMoO_6	Cúbica	7.89			146
Ca_2FeMoO_6	Ortorrónica	5.53	7.73	5.42	104
$Ba_2FeMoO_{5.5}$	Cúbica	8.08			
$Ba_3Cr_2MoO_9$	Hexagonal	5.72		14.02	
Sr_2CrMoO_6	Cúbica	7.82			200
Ca_2FeMoO_6	Ortorrónica	5.49	7.70	5.36	-125
$Ba_3Cr_2WO_9$	Hexagonal	5.75			
Sr_2FeWO_6	Cúbica	7.82		14.35	180
Ca_2CrWO_6	Ortorrónica	5.47	7.70	5.35	-130
Sr_2MnMoO_6	Cúbica	7.98			

Tabla 2. Constantes de red, estructuras temperatura de Curie de algunos compuestos con estructura doble perovskita.

En la actualidad existen casi 1000 estructuras doble perovskita reportadas en la literatura debido a sus propiedades. Algunas de las dobles perovskitas más importantes son:

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, Sr_2FeWO_6 , $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ y $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$.

En 1988 Kobayashi et al., reportaron el cálculo de la estructura electrónica de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dando a conocer sus propiedades medio metálicas con magnetorresistencia colosal, mostrando un nivel de fermi con densidad electrónica únicamente en la banda espín down, obtenida mediante reacción por estado sólido, y donde se reportó una $T_c = 450 \text{ K}$ [1].

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ muestra características de magnetorresistencia similares a $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a pesar de su diferencia en el número de electrones de conducción 4d/5d, para la cual se reporta un $T_c = 410 \text{ K}$ [32].

Las estructuras doble perovskita $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ son consideradas aislantes [15], al igual que el compuesto Sr_2FeWO_6 el cual posee una temperatura de transición anti ferromagnética de 37 K (T_N) [8,9]. Este compuesto al ser dopado electrónicamente con Mo en la estructura $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ exhibe una transición aislante-metal alrededor de $x_c=0.25$ [10, 11, 12, 13]. A partir de x_c la temperatura de Curie comienza a aumentar, al igual que el momento magnético.

La doble perovskita $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ es ferromagnética con T_c de 540 K , y presenta magnetorresistencia hasta los 300 K . Su estructura cristalografía es muy similar a la del $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ pero tiene un radio iónico menor con respecto al $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, lo que produce una distorsión de la red, la cual consiste en la rotación de los octaedros de coordinación formados por los oxígenos alrededor de los cationes B, cambiando de tetragonal a monoclinico su simetría de red, la cual produce un estrechamiento de la banda de valencia lo que explica su T_c [15]. La Temperatura de Curie más alta reportada para este tipo de compuesto es de 635 K en el $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [33].

El descubrimiento de estas dobles perovskitas fue un gran avance para la industria de los materiales magnéticos y magnetorresistivos, debido a sus numerosas aplicaciones en el campo de la tecnología asociada al procesamiento de la información, en la creación de dispositivos de almacenamiento, procesamiento y transmisión de la información, entre las cuales destacan, la fabricación de cabezas de lectura y escritura para discos duros de computadoras, las memorias magnéticas, sensores magnéticos, interruptores magnéticos, entre otros.

2.3 ESPINTRÓNICA

En 1922 Otto Stern y Walther Gerlach realizan un experimento en el que intentan separar, según sus estados de espín un haz de átomos de plata con un campo magnético, pero fue hasta 1927 que se logró comprender el experimento y el concepto de espín gracias a Ronald Fraser, quien apuntó que el estado fundamental de los átomos de plata es $l=0$ por lo que el desdoblamiento sólo puede ser debido a una nueva propiedad a la que se le denominó “espín” [18].

En la década de los 80's fue descubierto un nuevo efecto electrónico llamado magnetorresistencia gigante, con este nace una nueva área de investigación en la física del estado sólido que tiene una particular forma de concebir la carga eléctrica de los electrones, llamada espintrónica (neologismo a partir de “espín” y “electrónica” y conocida como magneto electrónica).

El espín es un concepto cuántico, el cual es la propiedad de las partículas subatómicas (electrones, protones, antimateria) de girar sobre su propio eje, a este giro se le denomina momento angular de espín, que se manifiesta como un estado de energía magnética que puede tomar sólo dos valores, $+\hbar/2$ (*spin up*) y $-\hbar/2$ (*spin down*) (Fig. 2.8).

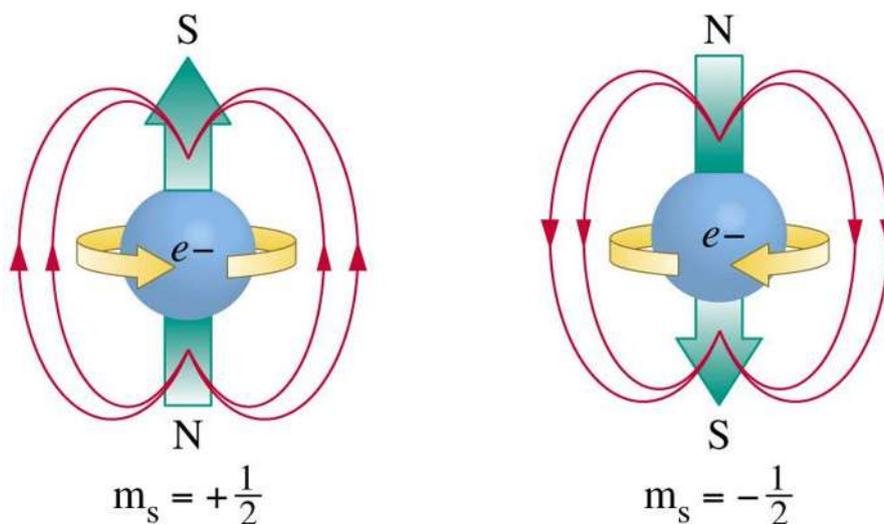


Figura 2.8. Momento angular de espín el cual se manifiesta como un estado de energía magnética que puede tomar solo dos valores, $+\hbar/2$ (*spin up*) y $-\hbar/2$ (*spin down*).

2.4 TEMPERATURA DE CURIE (T_c)

La temperatura de Curie es la temperatura por encima de la cual desaparece la imanación espontánea, es decir, separa la fase paramagnética desordenada para $T > T_c$ de la fase ordenada ferromagnética a $T < T_c$ [34]. Esta temperatura característica lleva el nombre de los físicos franceses Pierre y Jaques Curie que la descubrieron en 1895.

Los hermanos Curie establecieron que la susceptibilidad magnética de las sustancias paramagnéticas depende del inverso de la temperatura, es decir, que las propiedades magnéticas cambian en función de la temperatura. En todos los ferromagnetos encontró un descenso de la magnetización hasta que la temperatura llegaba a un valor crítico, llamada temperatura de Curie (T_c), donde la magnetización se hace igual a cero; por encima de la temperatura de Curie, los ferromagnetos se comportan como sustancias paramagnéticas.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 SÍNTESIS

3.1.1 REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La síntesis de materiales por el método de reacción de estado sólido es un procedimiento sencillo el cual permite obtener materiales con composiciones químicas deseadas a partir de cierto tipo de reactivos.

Este método también se conoce como método cerámico. Es un método de síntesis de altas temperaturas donde se ponen en contacto los reactivos sólidos (povos) de proporciones molares correctas, mezclados previamente en un molino de bolas o un mortero para después someterse a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido [35].

Este proceso se puede dividir en dos etapas fundamentales: primero el proceso de nucleación, en la cual se lleva a cabo una reorganización estructural de la red cristalina de los reactivos, esto con la finalidad de homogeneizar la estructura de los mismos, como la del producto. Éste proceso se simplifica cuando alguno de los reactivos tiene una estructura similar a la del producto de la reacción.

Este método tiene la ventaja de ser extremadamente simple, y su uso es esencial en la preparación de óxidos mixtos tales como las perovskitas. Una de las desventajas que tiene esta técnica de síntesis es la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren a velocidades bajas y por ende se requiere de temperaturas muy altas como ya se mencionó, lo que provoca un gran consumo de energía [35].

3.1.2 MOLIENDA MECÁNICA

Este proceso fue desarrollado en la década de los 60's por John Benjamín. La molienda mecánica es un proceso usado en la síntesis de materiales realizado en molinos de bolas de alta energía, el cual consiste en someter a las partículas de la muestra a continuos

impactos de alta energía por parte de los cuerpos moledores (balines), donde las partículas de polvo se deforman fácilmente por las fuerzas de compresión debido a dichas colisiones entre los balines. Posteriormente se causan microforjas, en donde dichas bolas adhieren, unen y fracturan las partículas de polvo, con la finalidad de disminuir el tamaño de grano de nuestra muestra del orden de hasta 10 nm o 10^6 granos/ μm^3 , de alta densidad de límites de grano, llamados nanogramos. Finalmente se produce una soldadura en frío en la cual se lleva consigo la aglomeración de las partículas, donde las láminas van soldándose e incrementando el espesor de las partículas debido a la acción de los balines, modificando su morfología. En este proceso se genera una gran cantidad de calor, la temperatura máxima medida en un molino spex ha sido 50 C con 13 balines; la temperatura del polvo justo después del impacto o colisión puede ser muy alta, con frecuencia excede el punto de fusión de algunos de los metales componentes; sin embargo, la mayor cantidad de calor generado es en el motor y los rodamientos [36].

El tamaño de la partícula se da en función de la velocidad de la molienda, la cual disminuye conforme va disminuyendo el tamaño de grano de la muestra, y a medida que la molienda avanza la partícula de grano se vuelve más fina.

Unas de las ventajas de este proceso son: el aumento de la velocidad de reacción y que se evita la formación de fronteras de grano, sin embargo este método tiene la desventaja de que las partículas de polvo se adhieren a los balines y al cilindro lo que por ende provoca pérdidas de muestra hasta en un 20% a 25%, otro problema de este método es la facilidad de adherencia de impurezas en los balines, debido a lo anterior es de suma importancia que este procedimiento se lleve a cabo en un lugar libre de partículas de polvo.

La molienda mecánica de alta energía es una tecnología utilizada desde hace mucho tiempo en la industria farmacéutica, con la finalidad de mejorar la homogeneización de los diferentes productos. En la industria de la metalurgia es utilizado en procesos de trituración y homogenización de reactivos sólidos (polvos), y finalmente en el área de química extractiva para la preparación de cementos, hormigón, pinturas, pigmentos metálicos entre otros.

3.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La termogravimetría (TGA) o análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para medir la variación de la masa de una muestra cuando está se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, dicha variación de masa se da en función del tiempo y la temperatura. El equipo utilizado en TGA es una termobalanza la cual consta de 5 partes principales:

- Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
- Un horno y sensores de temperatura, comúnmente un termopar colocado en las proximidades dela muestra.
- Un programador de temperatura.
- Un controlador de la atmosfera ya sea de tipo gas o de caudal.
- Un dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura.

El principio básico del funcionamiento del análisis termogravimétrico consiste en colocar una muestra en un extremo de la microbalanza de precisión en un crisol previamente tarado, y en el otro extremo un contrapeso para que la muestra se encuentre estable. Dicha microbalanza es controlada por un microprocesador, programado con una rampa de calentamiento adecuado hasta la temperatura final del análisis. Una vez que la masa de la muestra fue registrada, es introducida en el horno donde es calentada o enfriada durante el experimento.

La primera etapa de descomposición es la desolvatación (pérdida de agua de hidratación), posteriormente se lleva a cabo la descomposición térmica. El peso de la muestra es monitoreado durante todo el proceso, la atmosfera del horno es controlada mediante flujos de uno o varios gases. El registro de los datos obtenidos representa el cambio del porcentaje de la masa en función del tiempo o temperatura [37].

Los hornos especialmente diseñados permiten velocidades de calentamiento y enfriamiento rápido, así como un control de temperatura de alta precisión de 0.1 °C en un intervalo de temperatura de -150 °C hasta 2400 °C.

Para estudiar la temperatura de Curie de los materiales, la técnica de TGA considera el peso inicial del sistema, el peso de la muestra es sometida a un campo magnético creado por un imán. Conforme la temperatura aumenta y ésta se acerca a la temperatura de Curie, la fuerza magnética pierde intensidad, y cuando la temperatura en la cámara de la

balanza es superior a la temperatura de Curie del material, el peso registrado es sólo el de la muestra.

Los resultados del análisis termogravimétrico se representan mediante curvas de masa (m) en función de la temperatura (T) o el tiempo (t), denominadas curvas termogravimétricas. (Fig.3.1)

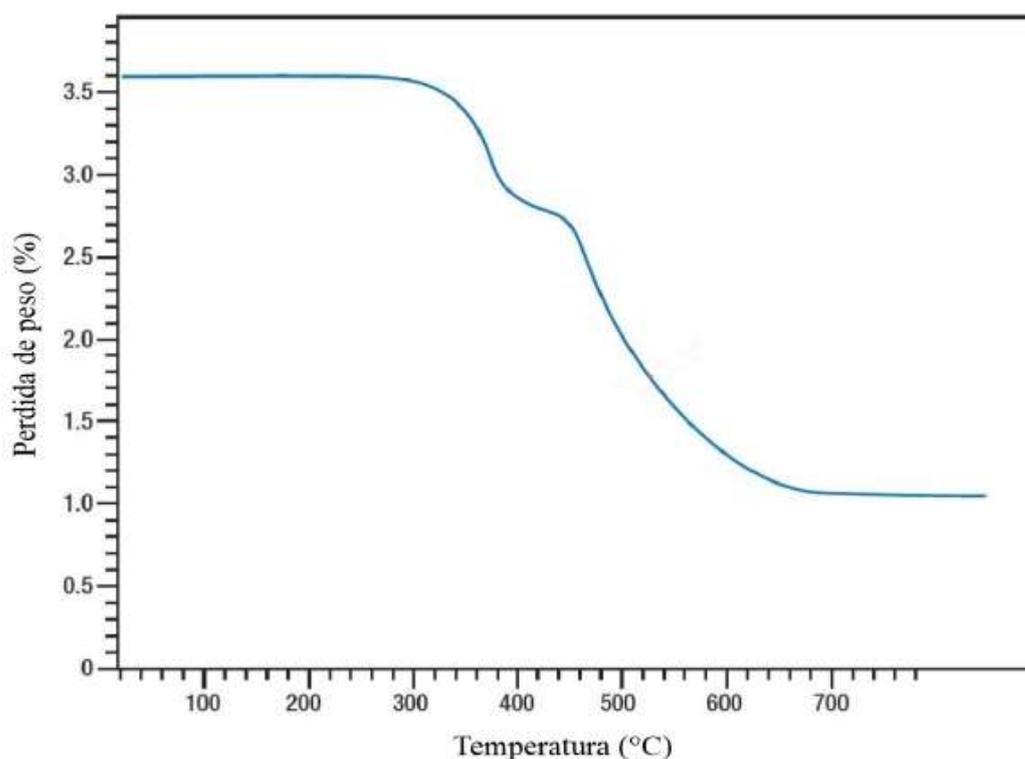


Figura 3.1. Gráfica del análisis termogravimétrico, en donde se ilustra el porcentaje de pérdida de peso o masa (m) de una muestra en función del incremento de la temperatura (T).

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos a finales de 1895 por un profesor de la Universidad de Würtzburg Alemania, llamado Wilhelm Konrad Roentgen (1845-1923) mientras trabajaba con un tubo de rayos catódicos, los llamo rayos X debido a su naturaleza desconocida [38]. La naturaleza ondulatoria de los rayos X fue establecida por primera vez por Borkla en 1906 [39]. En la actualidad se tiene el conocimiento de que los rayos X son ondas electromagnéticas de alta frecuencia producidas por la desaceleración de

los electrones cuando se detienen en un blanco. Partiendo del espaciamiento conocido entre los átomos en un cristal, se pudo entonces calcular las longitudes de onda de los rayos X incidentes, y se encontró que están entre 1 y 5×10^{-11} m. Con equipos modernos pueden producir rayos X con longitudes de onda entre 10^{-9} y 10^{-11} m.

El uso de la difracción de los rayos X como técnica para analizar la estructura de los cristales data del año 1912 cuando Max Von Laue descubrió los efectos de difracción de rayos X en muestras de un monocristal. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirán la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, dando origen a una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerán de la estructura reticular y la composición química del cristal [40]. Estas predicciones fueron confirmadas por Walter Friedrich y Paul Knipping cuando demostraron que los rayos X se difractaban por el arreglo atómico regular en una red cristalina, del mismo modo que la luz visible se difractaba por medio de una rejilla [38].

Consideremos un haz de rayos X que interaccionan con los átomos ordenados de forma periódica como se muestra en la Fig. 3.2, los átomos representados por los círculos pueden considerarse como formados por diferentes conjuntos de planos en el cristal, para un conjunto de planos dado con un espaciado interplanar. La condición para que se produzca un pico de difracción puede expresarse como:

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

Dónde:

- λ = Longitud de onda
- θ = Ángulo entre el plano de la red cristalina y el haz incidente
- d = distancia entre los planos reflejantes en el cristal
- $n = 1, 2, 3, \dots$, es el orden de reflexión.

Los átomos dispersan la radiación en todas direcciones, pero sólo en las direcciones en la que se cumple esta condición se produce un fenómeno de interferencia constructiva. Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg, y fue propuesta en 1923 [37].

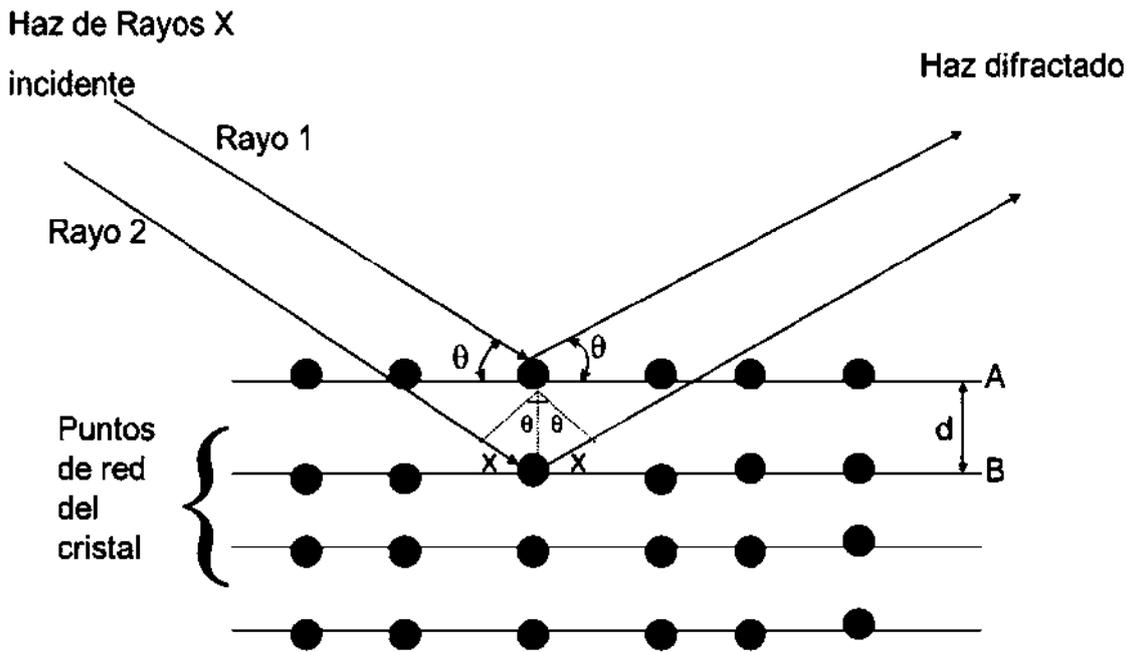


Figura 3.2. Ley de Bragg.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope fue inventado en 1937 por Manfred von Ardenne en su laboratorio en Berlín, para llevar a cabo su propia investigación en tecnología de radio y televisión y microscopía electrónica.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis superficial, que utiliza un haz de electrones para obtener imágenes tridimensionales, permite obtener información relacionada con la morfología, tamaños de grano, porosidad, microestructura, composición, (Fig.3.3). Además de corroborar de manera cualitativa las fases presentes en las muestras, lo cual depende de algunos parámetros como: el tipo de muestra, composición de la muestra y tipo de preparación.

Consiste en enfocar sobre una muestra electro densa (opaca a los electrones) un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV.

El haz que sale del cañón de electrones y cruza una lente magnética condensadora, cuya función es concentrar aún más el ancho del haz, pasa a través de una bobina de barrido que tiene la función de redireccionar el haz para barrer la muestra. Varias cosas pueden

sucedierles a los electrones que llegan a la muestra, pueden ser reflejados elásticamente sin pérdida de energía, absorbidos y producir electrones secundarios de baja energía, absorbidos y producir rayos X, o absorbidos y producir emisión de luz visible.

El cañón de barrido y el cinescopio están sincronizados de modo que cada punto que se ve en la pantalla, corresponde a un punto sobre la muestra.

Los electrones secundarios que son emitidos por la muestra son captados por un colector de electrones, que registra la intensidad.

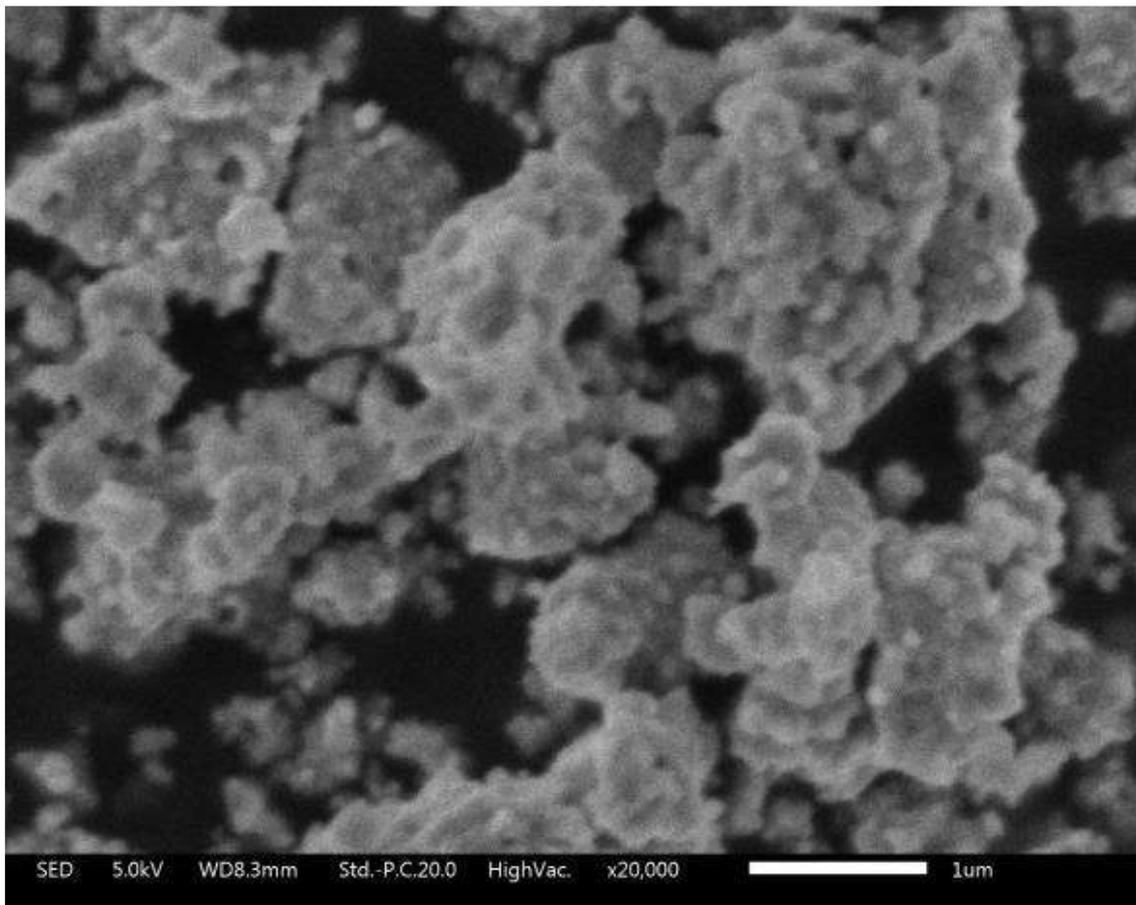


Figura 3.3. Ejemplo de una imagen de microscopía electrónica de barrido de Sr_{1.5}La_{0.5}FeMoO₆.

3.2.3 MÉTODO RIETVELD

El refinamiento por el método de Rietveld es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en 1969 [40], utilizada ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos, diseñados originalmente para analizar patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados.

Este método utiliza una aproximación de mínimos cuadrados para ajustar teóricamente los parámetros experimentales, tales como: parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, así como tensiones de la red, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [41].

La función que se obtiene de la comparación del patrón experimental con el teórico por el método de mínimos cuadrados, se denomina residuo (S_y), y se define como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2, \quad (3)$$

en donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad del patrón de difracción experimental o intensidad observada en el paso i -ésimo y $y_{i(cal)}$ representa la intensidad calculada en el paso i -ésimo, mientras que W_i indica el peso porcentual de cada fase, la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos en el difractograma que se desea ajustar [42].

Para aplicar el método rietveld, se calcula la intensidad total de cada uno de los puntos del difractograma, empleando la siguiente formula:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}, \quad (4)$$

donde s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, de la intensidad de radiación, de la eficiencia del detector, así como del arreglo óptico dispuesto en el equipo, k representa los índices de Miller (h k l) que producen la difracción para la reflexión de Bragg, L_k representa los factores de Lorentz, de

polarización y el factor de multiplicidad, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$, es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_K$, P_K es un término de orientación preferencial, el cual se hace importante cuando los cristales no se encuentran en la forma aleatoria deseada, A es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción, y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción, F_K es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg, y se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]} e^{\left[\frac{-\beta_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]} . \quad (5)$$

En la Ec. (5), N_j es el sitio de ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico del j -ésimo átomo, h, k, l son los índices de Miller que producen la difracción, x_j, y_j, z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria, β_j es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originada por el efecto de la temperatura, mediante la relación $\beta_j = 8\pi^2 u_s^{-2}$, u_s^{-2} es el parámetro del desplazamiento cuadrático medio del j -ésimo átomo provocado por vibraciones térmicas, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X, λ es la longitud de onda del rayo incidente.

La forma de los picos de difracción depende de factores como el tamaño del microcristal, microdeformaciones, defectos, además del instrumento de medición, su fuente de radiación y la geometría utilizada o el tamaño de la rejilla. Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas que generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros: su posición ($2\theta_K$), una intensidad I_0 , y el ancho de la función representado por el ancho a media altura de la reflexión K -ésima (H_K) [41]. Algunas funciones perfil simétricas son:

➤ Gaussiana (G):

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} e^{\left(\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_k^2}\right)} . \quad (6)$$

➤ Lorentziana (L):

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi} \left(\frac{1}{\left[1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \right). \quad (7)$$

➤ Pseudo-Voigt (pV):

$$\eta L + (1 - \eta)G, \quad (8)$$

donde η puede ajustarse mediante una función lineal de 2θ

$$\eta = NA + NB(2\theta). \quad (9)$$

➤ Pearson VII.

$$\frac{C_2}{H_k} \left[\frac{1 + 4 \left(2^{1/m} - 1 \right) (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}, \quad (10)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}, \quad (11)$$

aquí NA , NB y NC son los parámetros a refinar.

En las funciones anteriores tenemos que:

$$C_0 = 4 \ln(2), \quad (12)$$

$$C_1 = 4, \quad (13)$$

$$C_2 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{1/m} - 1 \right)^{1/2}}{\sqrt{(m - 0.5)} \pi^{1/2}}, \quad (14)$$

En la Fig. 3.4 se muestra un ejemplo del perfil de las funciones Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt.

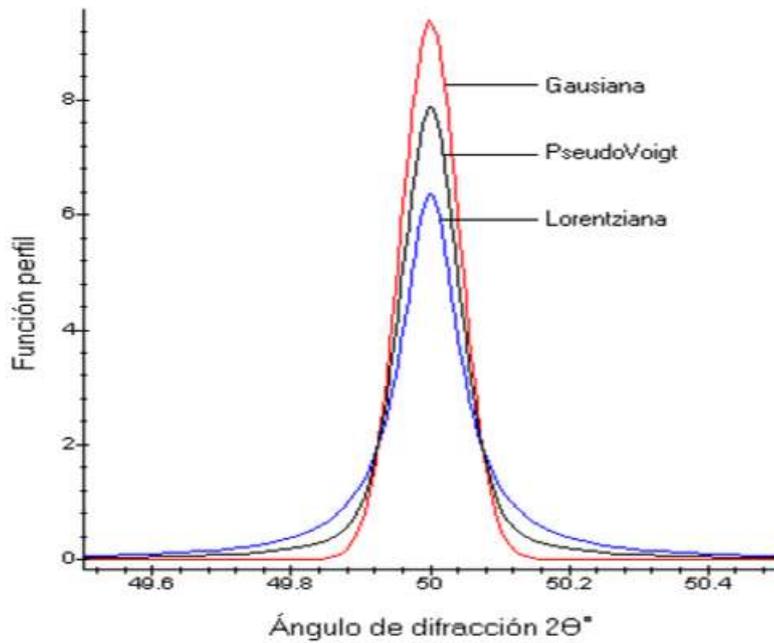


Figura 3.5. Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta_k = 50^\circ$, [39].

Otra función de modelado importante para el patrón de difracción es la intensidad del fondo (y_{bi}), la cual puede tener diferentes orígenes, debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Por ello es importante el modelado de y_{bi} , para ello se emplea una función polinomio que lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo a la complejidad del fondo; también aumenta el número de variables a refinar. La siguiente función es un ejemplo de un polinomio de quinto orden que se usa para el refinamiento del fondo [42].

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right) \right]^m, \quad (15)$$

donde, y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i , B_m son las variables que se van a refinar, $2\theta_i$ es el punto de patrón de difracción y $BKPOS$ es el origen del polinomio.

Con la finalidad de juzgar si los resultados del proceso de refinamiento son satisfactorios o saber si se ha caído en un falso mínimo, además de percatarse cuándo se debe detener el proceso, existen los criterios de ajuste para el refinamiento, los cuales de manera sencilla se pueden analizar al comparar el difractograma experimental y el obtenido a partir del refinamiento. Los criterios numéricos de ajuste más utilizados son:

- Residuo del patrón pesado (R_{wp}). Es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que muestra el progreso del mismo, debido a que el numerador contiene a la función residuo, el cual a medida que va disminuyendo indica que la calidad de refinamiento es mayor, y se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

donde, $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada, $y_{i(cal)}$ es la intensidad calculada, w_i es el peso asignado.

- Valor esperado (R_{exp}). Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón (conteos estadísticos), se calcula como:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

donde, N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

- Residuo del factor de Bragg (R_B). Este valor indica la calidad del modelo en virtud de los datos cristalográficos de la celda unitaria, parámetros de red, velocidad del grupo espacial, posiciones atómicas y número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |I_{k(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum |I_{k(obs)}|}, \quad (18)$$

donde, $I_{k(obs)}$ es la intensidad observable asignada a la k -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento, $I_{i(calc)}$ es la intensidad calculada asignada a la k -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento.

- R_p . Este parámetro evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma, aunque el esquema de computo es diferente a R_{wp} ,

$$R_p = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum |y_{i(obs)}|} . \quad (19)$$

- Ajuste de “bondad” (χ^2). Es el cociente entre el residuo del patrón pesado (R_{wp}) y el valor esperado (R_{exp}),

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} . \quad (20)$$

Los valores de los residuos χ^2 , R_{wp} , R_{exp} y R_B son los indicadores más útiles para la evaluación de un refinamiento.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la síntesis del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ con estructura doble perovskita son: hematita u óxido de hierro III, Fe_2O_3 , (99.98% Aldrich), estroncianita o carbonato de estroncio, SrCO_3 , (99.99% Aldrich), trióxido de tungsteno, WO_3 , (99.99 Aldrich), trióxido de molibdeno, MoO_3 (99.99% Aldrich).

La metodología general de la síntesis mediante la técnica de reacción de estado sólido se aprecia en la figura 4.1, en donde se muestra el diagrama de flujo, en el cual se observan los reactivos utilizados para obtener nuestro compuesto, siguiendo el modelo estequiométrico de la siguiente reacción:



Los detalles de esta reacción se explican a continuación. Los valores de x se modifican en el intervalo $0 \leq x \leq 0.4$, esto con la finalidad de variar la cantidad de tungsteno y molibdeno de nuestro sistema. Para un total de 2 gramos por muestra, en la tabla 3 se ilustra cada una de las cantidades en gramos para los diferentes reactivos.

x	(1-x)	Fe_2O_3 (gr)	SrCO_3 (gr)	MoO_3 (gr)	WO_3 (gr)	TOTAL (gr)
0.4	0.6	0.2792	1.0327	0.2013	0.4865	2
0.3	0.7	0.2750	1.0171	0.1487	0.5590	2
0.25	0.75	0.2729	1.0094	0.1230	0.5450	2
0.2	0.8	0.2709	1.0019	0.0976	0.6294	2
0.15	0.85	0.2689	0.9945	0.0727	0.6637	2
0.1	0.9	0.2669	0.9872	0.0481	0.6976	2
0	1	0.2631	0.9729	0	0.7639	2

Tabla 3. Se muestran las cantidades en gramos de los diferentes reactivos para cada valor de x del compuesto final.

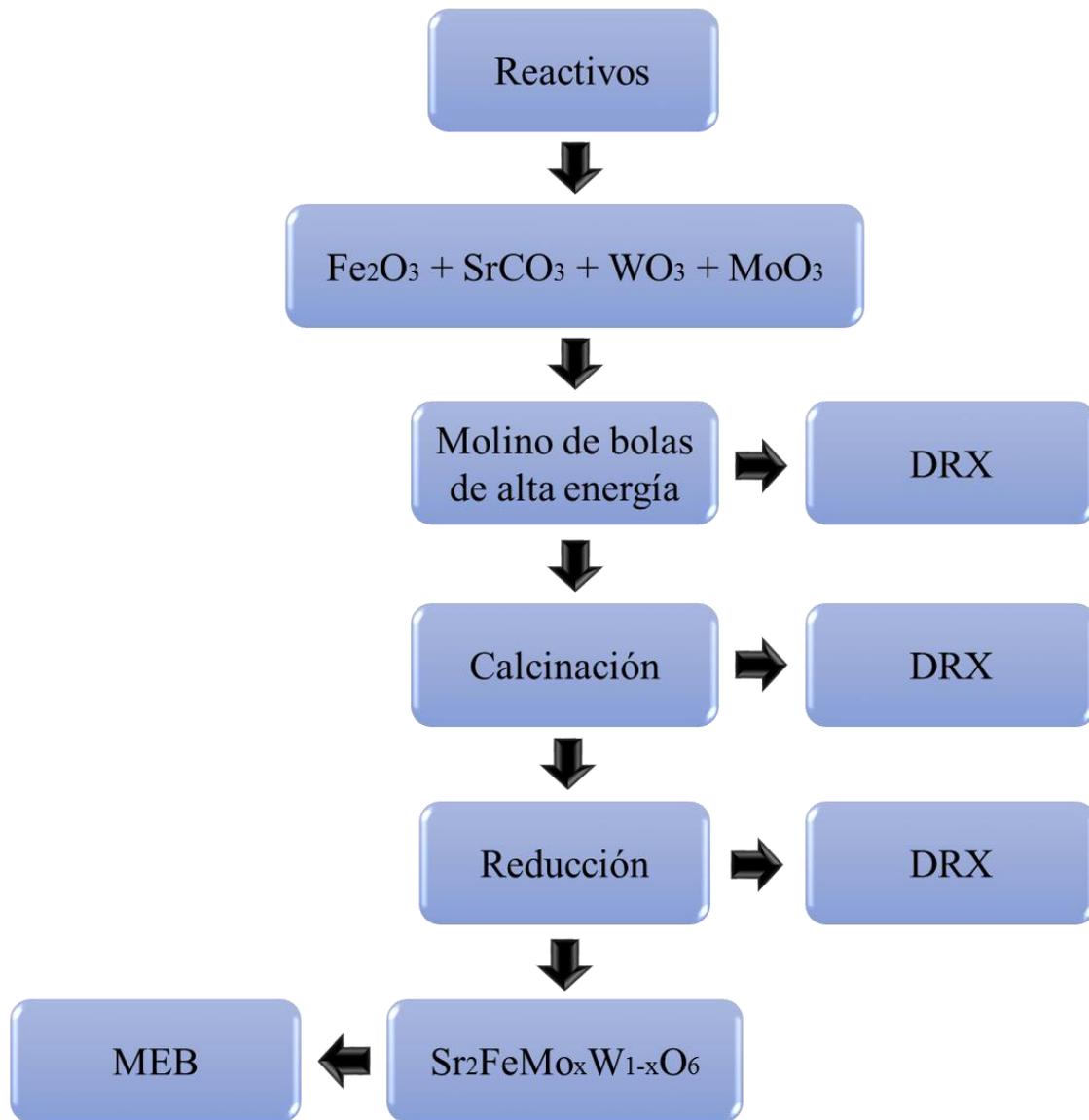


Figura 4.1. Ruta de la técnica de reacción por estado sólido, incluyendo la caracterización por DRX en cada una de las etapas de esta técnica, además de la caracterización por MEB, para determinar el grado de homogeneidad de la muestra.

El pesado de cada uno de los reactivos basándonos en los valores de x proporcionados por la tabla 3, esto se lleva a cabo en una balanza analítica (Fig. 4.2) con precisión de 0.001g.

Se realiza una mezcla de los reactivos que fueron pesados, para cada valor de x , de un mortero con pistilo de ágata por un tiempo de 15 minutos con la finalidad de lograr una muestra uniforme (Fig. 4.3). Las muestras presentan una textura más fina y un color rojizo debido al Fe_2O_3 .



Figura 4.2. Balanza analítica de alta precisión de 0.001g.



Figura 4.3. Mortero y pistilo de ágata con la muestra.

La mezcla que se obtuvo en el mortero es vaciada en un cilindro de acero (viales) en donde se encuentran cuatro balines (Figs. 4.4 y 4.5), estos viales con la muestra son colocados en un molino marca 8000 M Spex Mixer Mill, durante 3 horas, a 1725 rpm (Fig. 4.6). Este proceso de síntesis nos arrojó la primer y segunda fase precursora SrWO_4 y SrMoO_4 , de acuerdo con la ecuación:

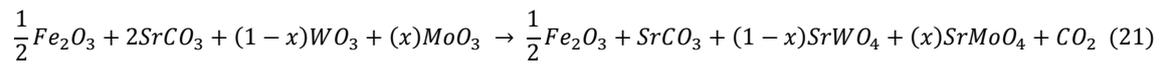


Figura 4.4. Cilindro de acero Spex Sample Prep 8007.



Figura 4.5. Vista del interior del cilindro, donde se percibe la muestra y los balines.



Figura 4.6. Molino vibratorio de bolas de alta energía, es decir, energía suficiente para inducir una reacción.

La muestra de textura fina obtenida después de la molienda mecánica es calcinada dentro de un horno (Fig. 4.7), la calcinación se realizó durante un tiempo de 3hrs a 900 °C, temperatura que se alcanzó mediante una rampa de calentamiento de 30 °C/min. La finalidad de la calcinación es la de eliminar los carbonatos y promover la interdifusión de los cationes para obtener la tercera fase precursora SrFeO_{2.5}, en acuerdo con la ecuación:

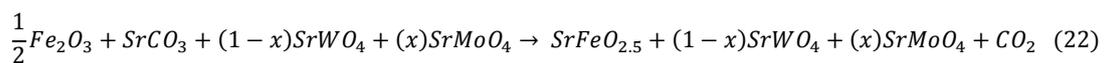


Figura 4.7. Horno mufla B-180.

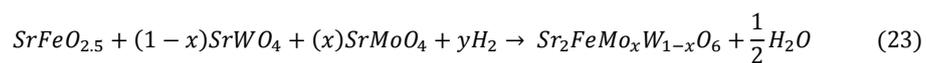
Para finalizar el proceso de síntesis la muestra calcinada fue sometida a un proceso de reducción en un analizador termogravimétrico (Fig.4.8), la reducción se llevó a cabo inicialmente en una atmosfera inerte controlada con un flujo de gas de 98% He y 2% de

H₂ el flujo es constante de 100 ml/min durante 3 h en un proceso isotérmico utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1100 °C.



Figura 4.8. Analizador Termogravimétrico.

Después del proceso de reducción se obtuvo el compuesto final de acuerdo con la reacción:



Al mismo tiempo, se llevó a cabo la segunda etapa de experimentación la cual consiste en la caracterización estructural de la muestra calcinada y reducida, mediante rayos X, donde se pudo observar las fases precursoras para ambos procesos.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN DE LAS FASES PRECURSORAS

Se obtuvieron las fases precursoras de la estructura doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, es decir, se realizó una molienda mecánica de alta energía para poder obtener las primeras dos fases precursoras, SrWO_4 y SrMoO_4 . Dicha molienda mecánica fue necesaria con el fin de evitar la sublimación del molibdeno. La tercera fase precursora, $\text{SrFeO}_{2.5}$, se obtiene durante la calcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. La verificación de cada una de las fases precursoras se realizó mediante difracción de rayos X (Figs. 5.1-5.2), en el cual se emplean los parámetros de medición de 2θ de 10° a 80° con una velocidad de $0.02^\circ/2$ segundos, con un potencial de 34 KV, radiación $\text{CuK}\alpha$ y con una longitud de onda $\lambda=1.5406\text{ \AA}$, llevado a cabo en un difractómetro marca RIGAKU modelo siemens D5000.

Durante la molienda mecánica los reactivos fueron mezclados hasta obtener un producto con tamaño de grano nanométrico de color rojizo, lo cual beneficia el proceso de síntesis ya que el área superficial aumenta provocando que las partículas sean más reactivas. Éste proceso de molienda se realizó utilizando una relación de carga de balines/peso de muestra de 10:1. Se usaron 4 balines con un peso total de 20 gramos para 2 gramos de muestra.

En la Fig. 5.1 se ilustran los difractogramas obtenidos después de la molienda mecánica, esto para valores de $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 , en donde se puede observar las intensidades de los picos de las primeras dos fases precursoras SrWO_4 y SrMoO_4 , ambas fases se encuentran en todos los valores de x con excepción de $x=0$, donde no se tiene molibdeno (Mo) en el sistema por lo cual la fase SrMoO_4 no aparece, sin embargo para $x=0.1, 0.15$ y 0.2 pese a que si se tiene Mo solo se coloca la fase con W debido a que las posiciones interplanares de ambas fases se empalman, mientras que para $x=0.25, 0.3$ y 0.4 se coloca la fase con Mo, lo anterior obedece a que la transición metal-aislante se da en 0.25 para el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$.

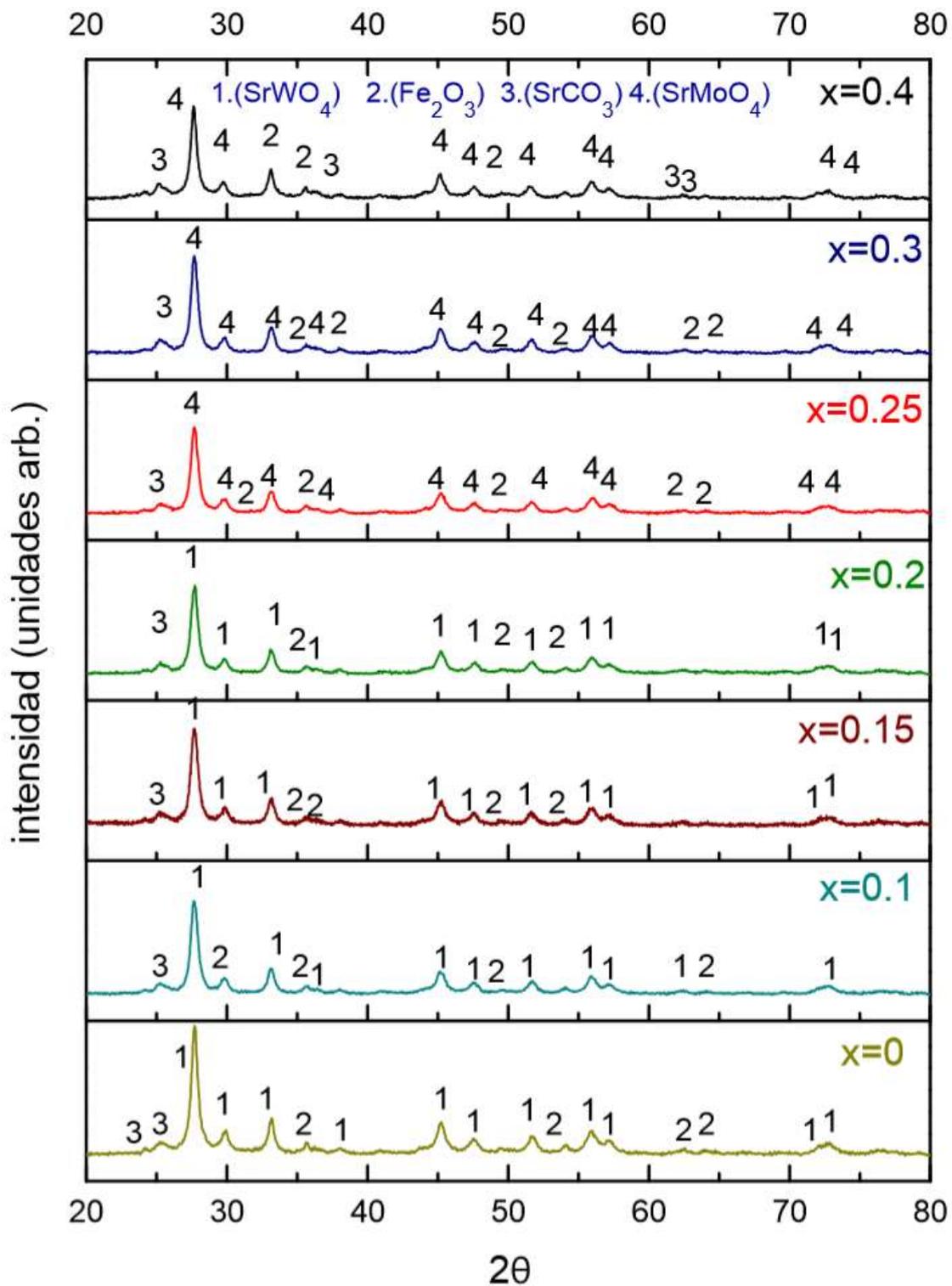
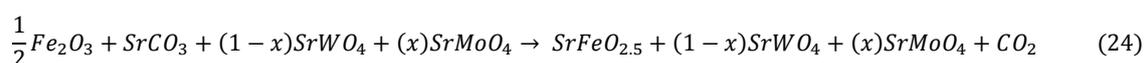


Figura 5.1 Difractogramas de las dos fases precursoras SrWO₄ (denotado por 1) y SrMoO₄ (denotado por 4), además de los reactivos Fe₂O₃ (denotado por 2) y SrCO₃ (denotado por 3) los cuales prevalecen ya que no alcanzan a reaccionar en su totalidad para x= 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4 molidos durante 3 horas en molienda mecánica, a 1725 rpm.

Además de las fases precursoras, los difractogramas nos muestran que los reactivos Fe_2O_3 y SrCO_3 prevalecen ya que no alcanzan a reaccionar en su totalidad, debido a lo cual permanecen en pequeñas cantidades, esto se ve reflejado en las intensidades menores de sus picos comparadas con las de las fases precursoras SrWO_4 y MoO_4 .

La segunda etapa de la síntesis se llevó a cabo con la finalidad de eliminar carbonatos y de esta manera se obtuvo la tercera fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$ de acuerdo con la ecuación (24):



La primera parte de la ecuación nos muestra los productos que se obtuvieron en la molienda y la segunda parte nos muestra el residuo de la calcinación donde se observa la aparición de la tercera fase precursora junto a las dos primeras. Éste proceso se realizó para los valores de $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 . Al calcinarse las muestras cambian su aspecto físico de color rojizo a un color negro.

Con la finalidad de corroborar la aparición de la tercera fase precursora después de la calcinación, nuevamente se hizo un estudio de difracción de rayos X. En la Fig. 5.2 se ilustran los difractogramas obtenidos después de la calcinación, en donde se puede percibir la aparición de esta fase precursora $\text{SrFeO}_{2.5}$, además se observa que el pico de mayor intensidad para los valores de x es el correspondiente a las fases con SrWO_4 y con SrMoO_4 , cabe recordar que ambas fases se encuentran en la misma posición interplanar, por lo cual sus picos se empalman, debido a esto y a la transición aislante-metal en $x=0.25$ la fase de SrWO_4 se antepone de la fase SrMoO_4 para $x = 0, 0.1, 0.15$ y 0.2 y de igual manera para valores de $x = 0.25, 0.3$ y 0.4 se antepone la fase con Mo de la fase con W.

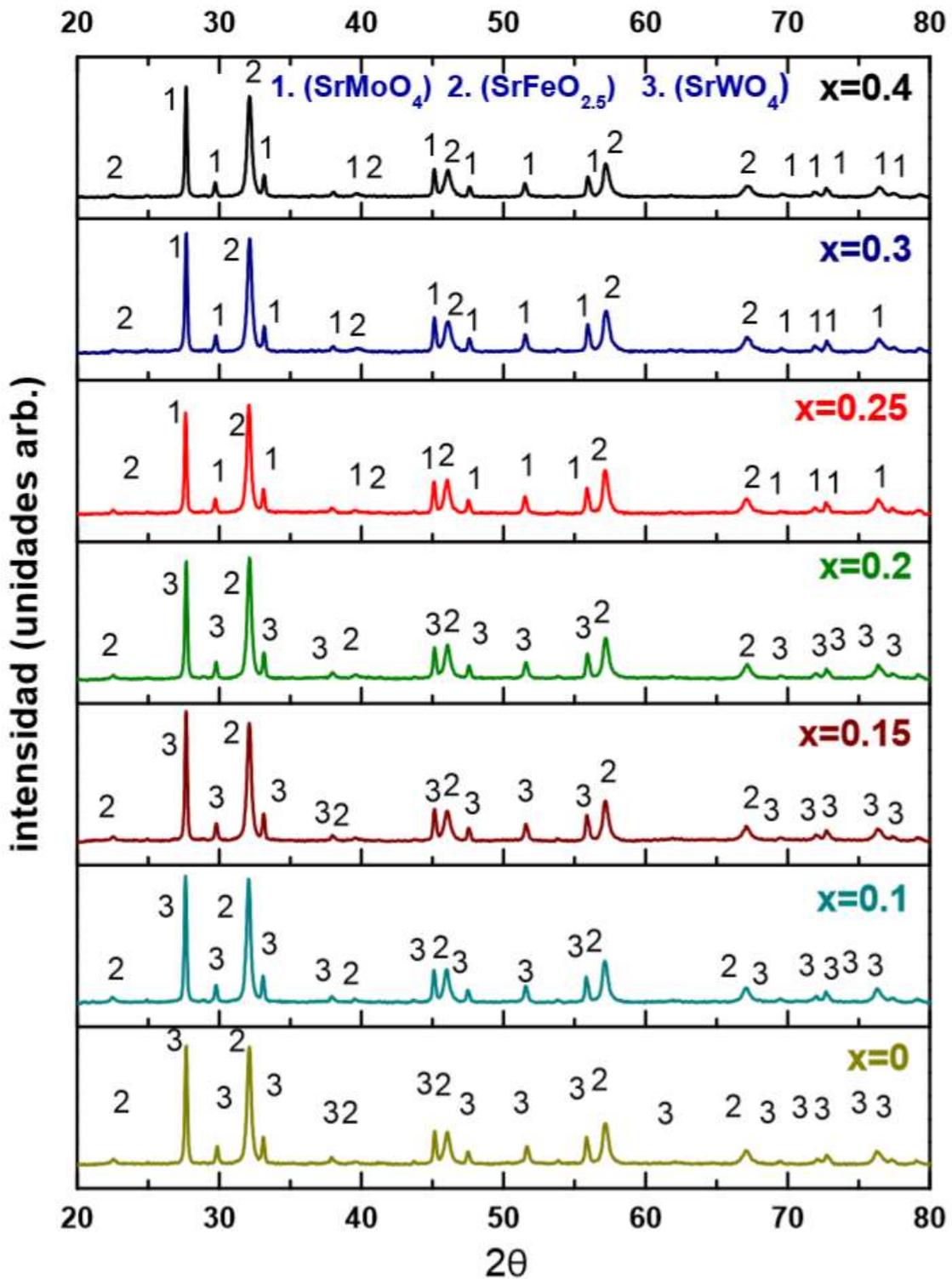


Figura 5.2. Difractogramas de las tres fases precursoras SrMoO_4 (denotado por 1), $\text{SrFeO}_{2.5}$ (denotado por 2) y SrWO_4 (denotado por 3), para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$, calcinados por 3h a 900°C .

5.2 REDUCCIÓN

Previo al inicio del análisis termogravimétrico, se llevó a cabo un análisis de las muestras a reducir y del producto esperado. Esto con la finalidad de definir los parámetros a los cuales se van a someter las muestras, tales como la rampa de temperatura, los porcentajes de los gases He y H₂, entre otros.

La muestra calcinada se vierte en un pequeño crisol de alúmina templado en cantidades que variaron desde los 30 mg hasta los 50 mg. La muestra se pesó primero en una balanza de precisión y posteriormente fue llevada a la microbalanza del TGA, en donde se coloca el crisol con la muestra en uno de los extremos que se encuentra suspendido por medio de un alambre de platino de 0.4 mm de diámetro y en el otro extremo se colocan los contrapesos con la finalidad de equilibrar dicha balanza, la precisión de la misma es de 0.03 mg, dichos valores se registran en la computadora del equipo.

El extremo de la microbalanza, donde se encuentra la muestra, se introduce dentro del horno vertical del reactor el cual está hecho de alúmina, y tiene un diámetro de 18 mm, la temperatura del horno fue controlada por medio de un termopar Pt-Pt/13%Rh (tipo-S), colocada debajo del crisol con la muestra a medir.

Para llevar a cabo el proceso de reducción isotérmico, se evacuó el oxígeno de la cámara del horno a una presión menor a los 10 Pa, posteriormente la cámara fue llenada con Helio hasta llegar a la presión atmosférica, entonces se comenzó a calentar con una velocidad de 15 °C/min. Una vez llegado a la temperatura de reducción 1100 °C se mantuvo una isoterma de 10 minutos con la finalidad de estabilizar la temperatura del horno y del flujo del gas de trabajo. Posteriormente se introduce el flujo predeterminado de H₂ para iniciar la etapa de reacción.

El proceso de reducción concluye cuando finaliza la conversión del producto y es determinada por el comportamiento horizontal de la curva termogravimétrica. Una vez finalizado cada uno de los procesos el horno es enfriado a una velocidad de 50 °C/min, hasta llegar a la temperatura ambiente.

El termograma o curva termogravimétrica para la composición $x=0$ se exhibe en la Fig. 5.4. Dicha curva presenta la pérdida de peso (mg) en el eje de la temperatura (°C) la cual está representada por una línea discontinua de color rojo que indica el ciclo

térmico, mientras que la pérdida de peso está representada por una curva verde correspondiente al termograma.

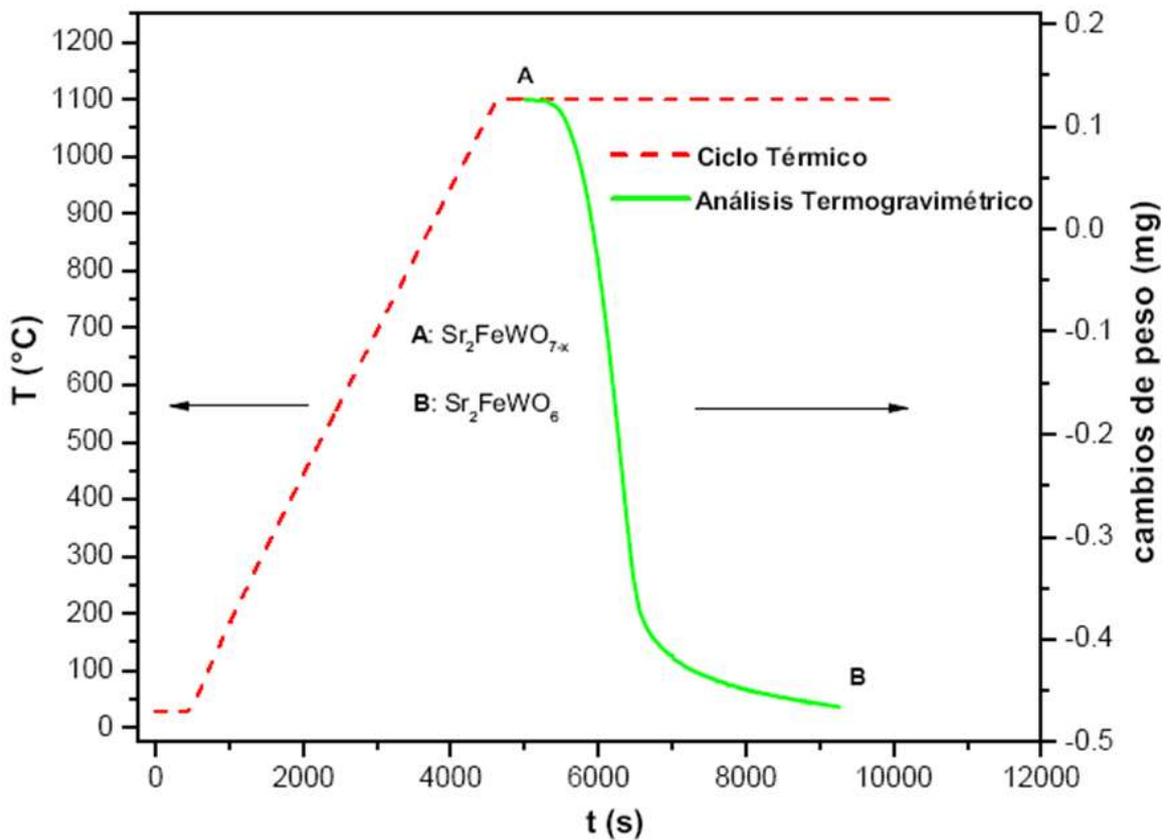


Figura 5.3. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita Sr_2FeWO_6 .

De forma similar se obtuvieron las pérdidas de peso para los demás valores de x es decir ($x= 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4) los resultados se muestran en las Figs. 5.4-5.8.

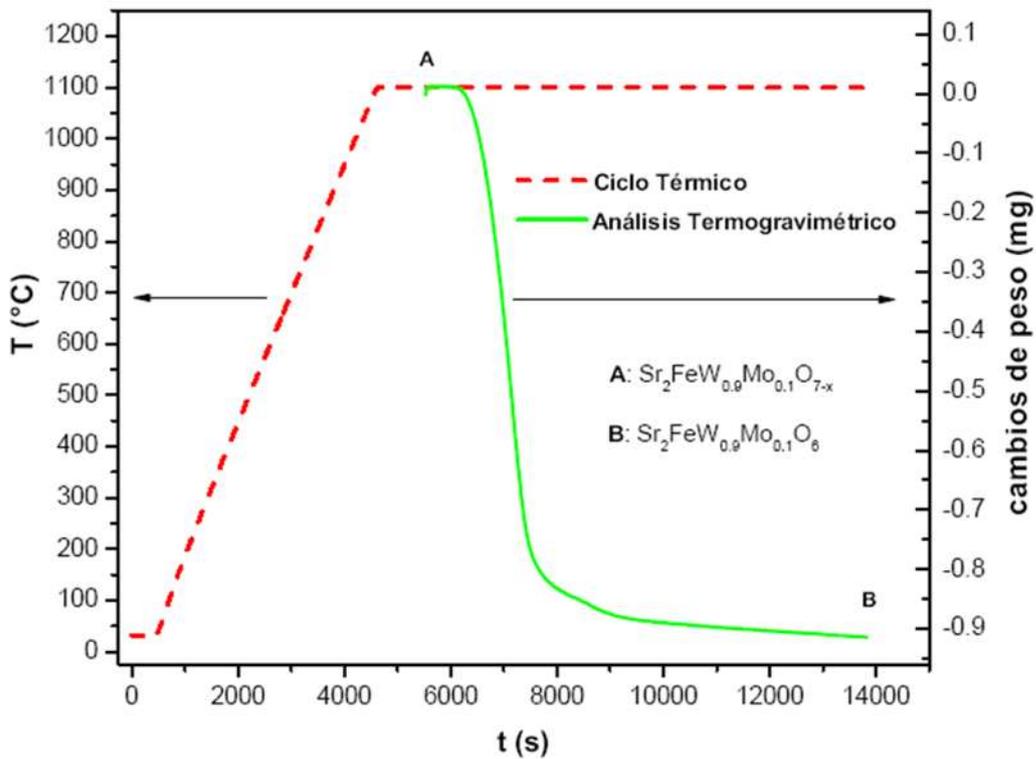


Figura 5.4. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$.

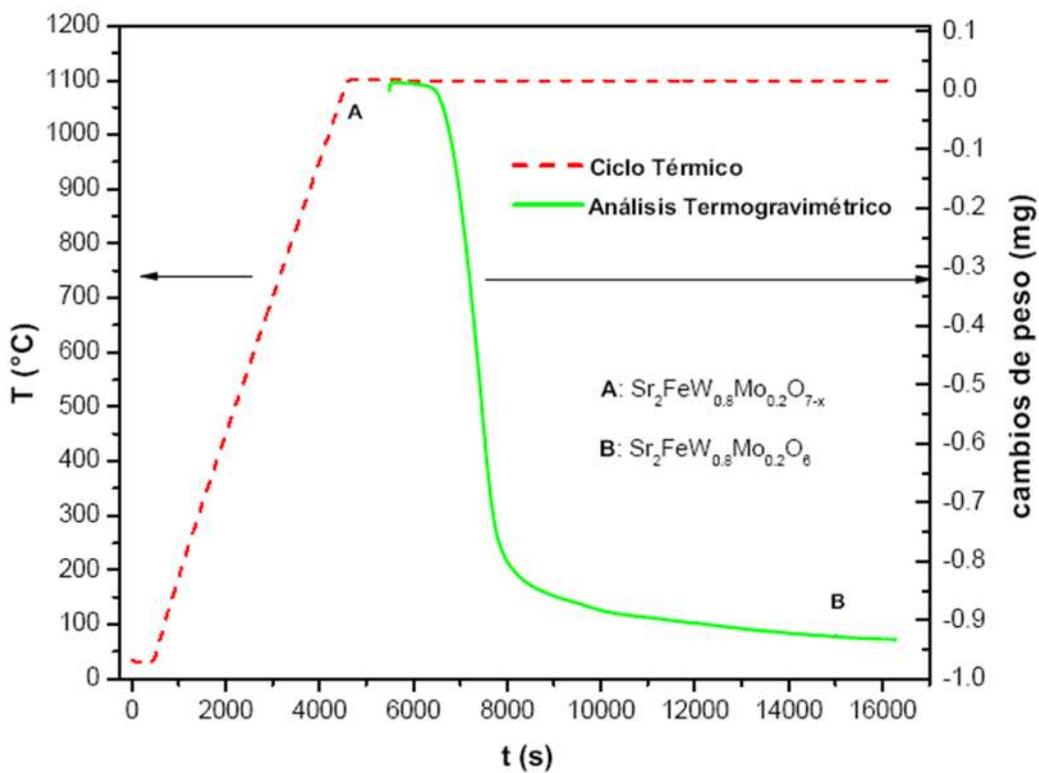


Figura 5.5. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$.

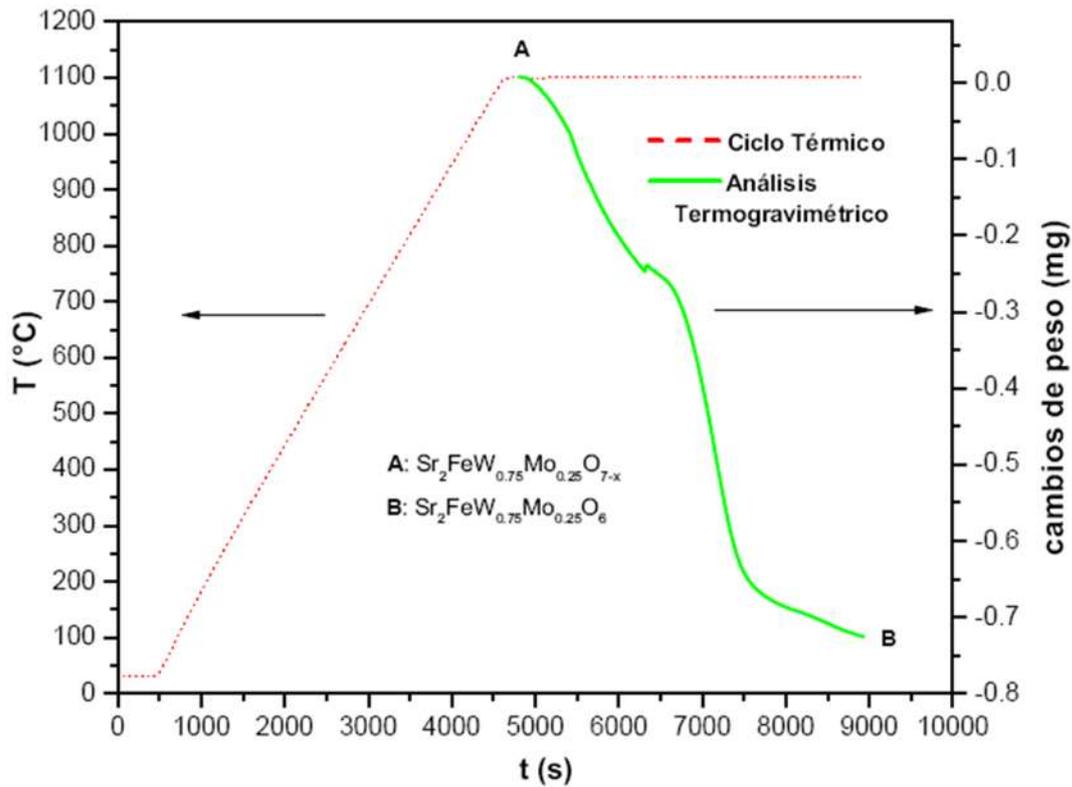


Figura 5.6. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$.

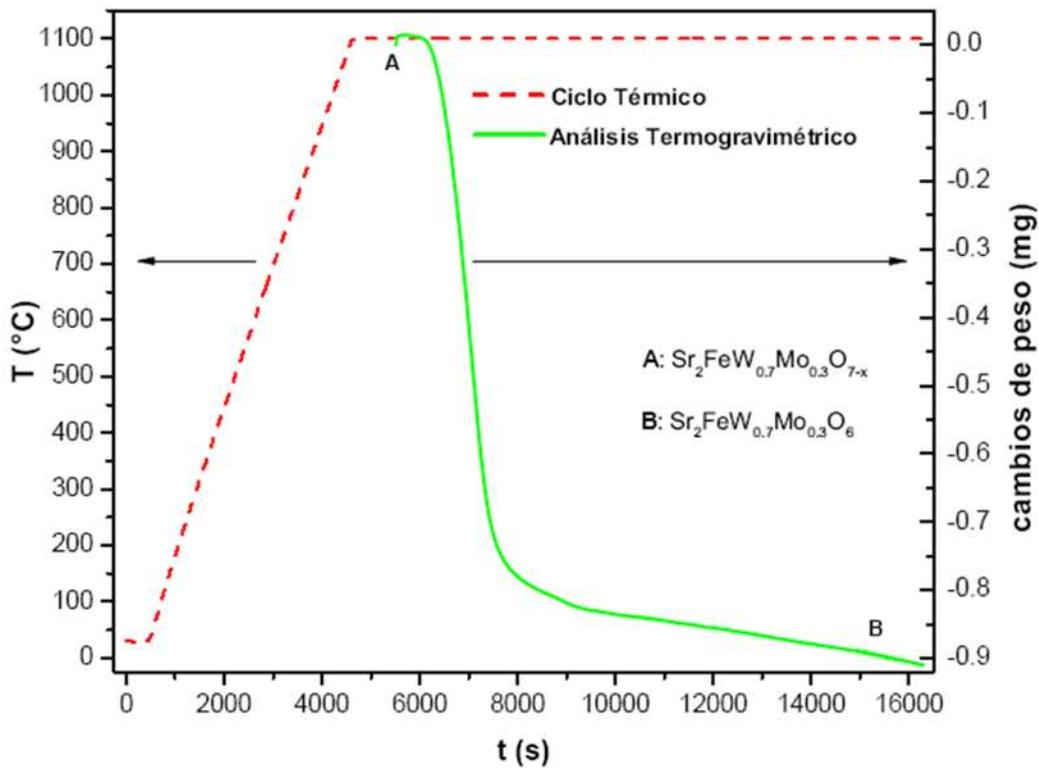


Figura 5.7. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$.

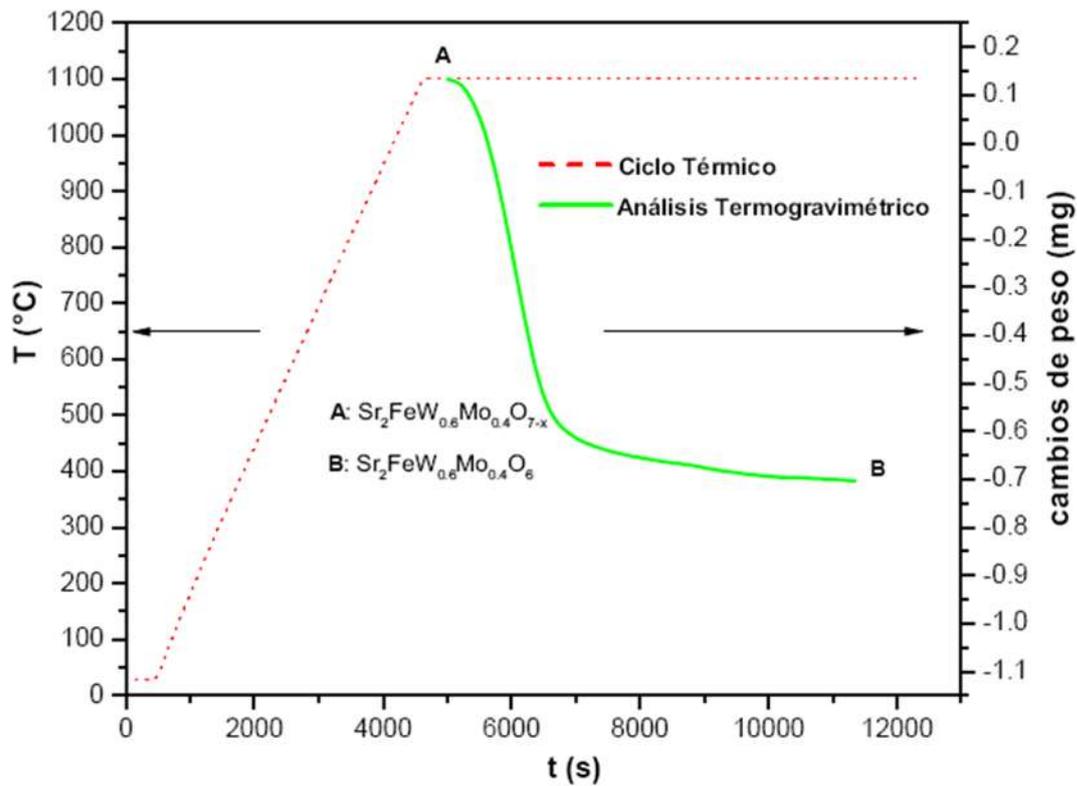


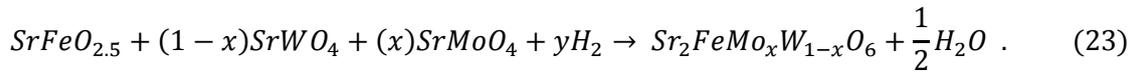
Figura 5.8. Curva del análisis termogravimétrico del tiempo y temperatura de reducción de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$.

Los porcentajes de la pérdida de peso de las muestras se ilustran en la tabla 4:

Producto	Masa inicial (mg)	Tiempo de formación (hrs)	Pérdida de peso (mg)	Pérdida de peso (%)
Sr_2FeWO_6	40.9	2.22	0.70	1.71
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$	58.6	2.50	0.92	1.56
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$	58.6	2.77	0.95	1.62
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$	54.3	2.36	0.75	1.38
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$	53.8	2.77	1.05	1.95
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$	52.4	2.22	0.73	1.39

Tabla 4. Resultados de la reducción donde se muestran la masa inicial de cada una de las muestras, la cantidad de masa perdida durante el proceso y los porcentajes de pérdida de peso.

La reacción generada en el analizador termogravimétrico ésta descrita en la ecuación 23:



La primera parte de la ecuación nos muestra los productos obtenidos después de la calcinación, mientras la segunda parte muestra el residuo donde se observa la formación de la doble perovskita esperada. El H₂ agregado desprende el exceso de oxígeno del sistema que ingresa al análisis dando como resultado el producto deseado.

La curva termogravimétrica de las Fig. 5.9 muestra la fracción de conversión alcanzada para la muestra x= 0 llevada a reducción, esto nos indica que cantidad de las fases precursoras se convierte en el sistema Sr₂FeMo_xW_{1-x}O₆. La pérdida teórica es ligeramente mayor que la experimental, para obtener la pérdida teórica se utiliza la ecuación 42, mientras que para calcular el porcentaje de la perdida experimental se hace uso de:

$$x = \frac{\Delta W_e}{\Delta W_t}, \quad (25)$$

$$\Delta W_{exp} = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100, \quad (26)$$

donde W₀ es la masa inicial de la muestra y W_i es la masa final de esta misma.

De forma similar se obtuvieron las distintas reducciones isotérmicas para los demás valores de x es decir (x= 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 y 0.4) los resultados se muestran en las Figs. 5.8-5.14.

El comparativo entre la perdida teórica y experimental se muestra en la tabla 5:

Producto	% Perdida teórica	% Perdida experimental
Sr_2FeWO_6	1.734	1.50
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$	1.764	1.543
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$	1.795	1.55
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$	1.811	1.01
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$	1.827	1.69
$\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$	1.86	1.565

Tabla 5. Resultados de la reducción donde se muestra un comparativo entre la pérdida teórica y la pérdida experimental de cada uno de los productos.

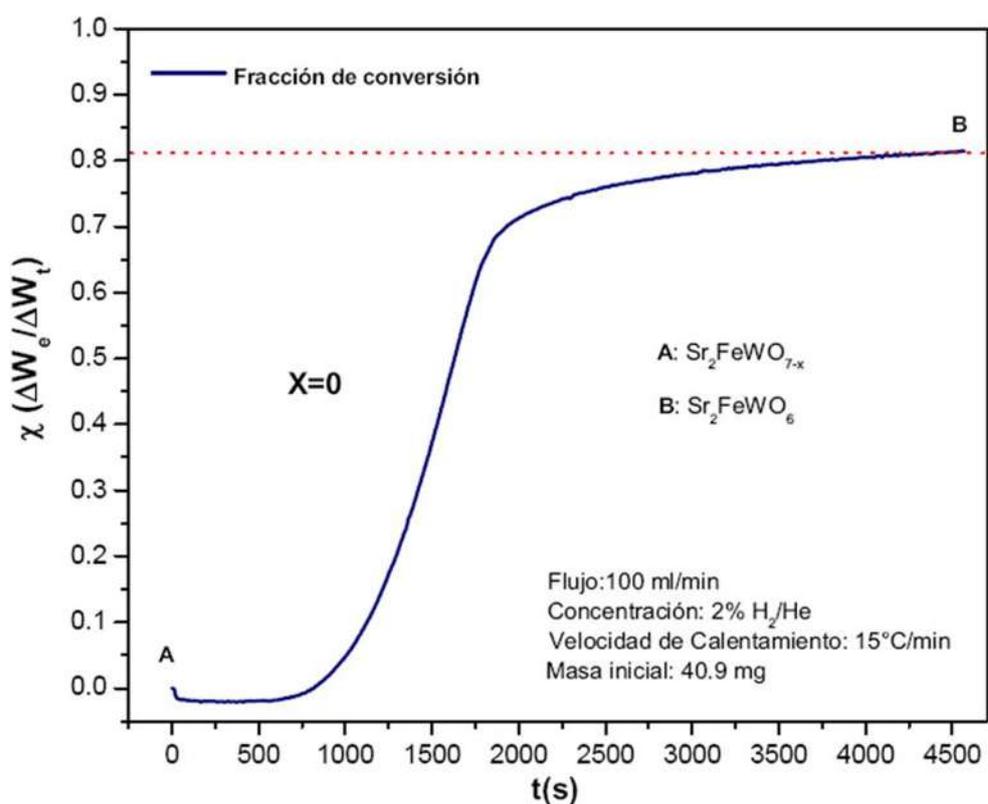


Figura 5.9. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto Sr_2FeWO_6 .

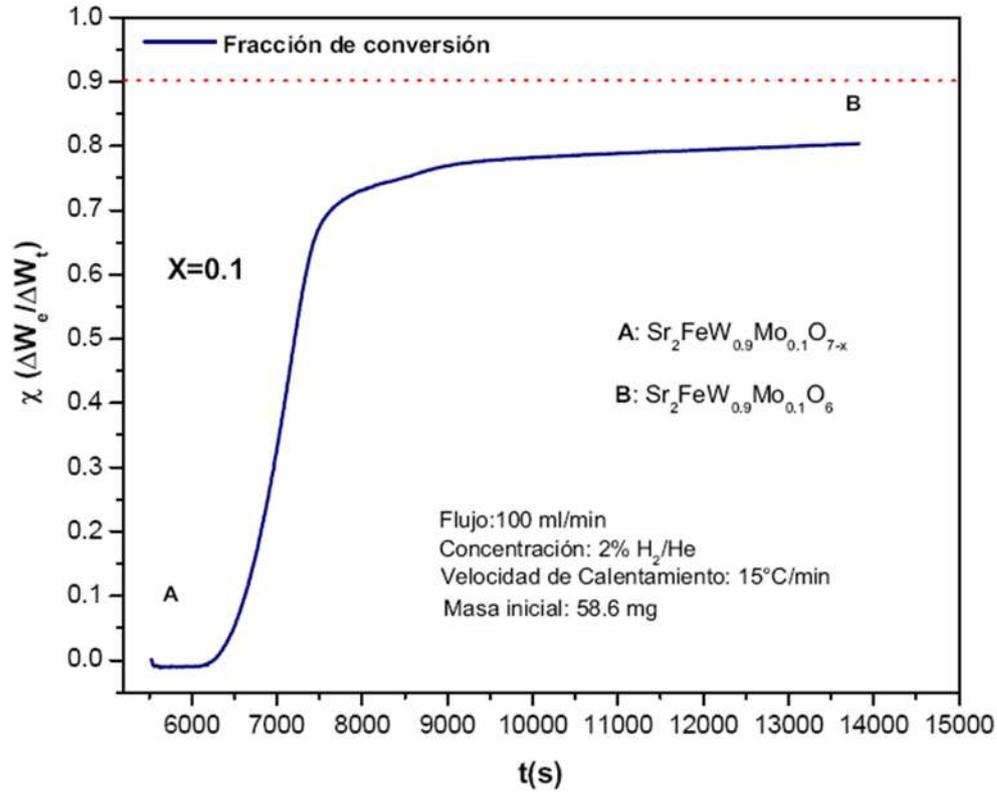


Figura 5.10. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_6$.

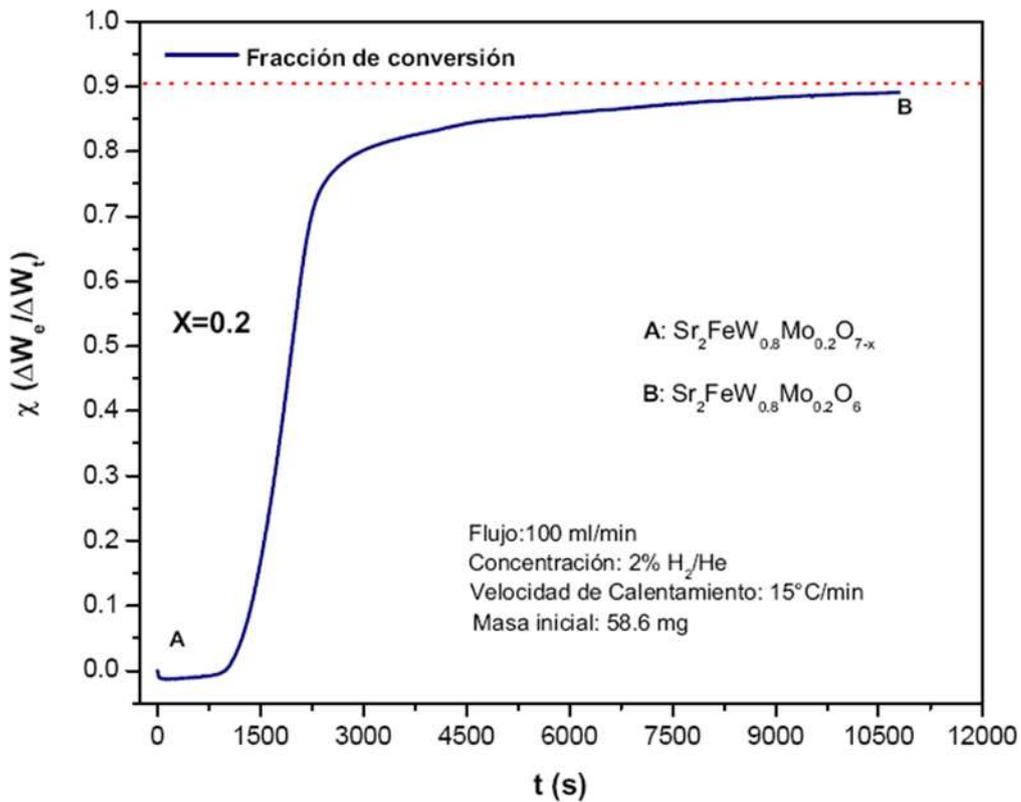


Figura 5.11. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_6$.

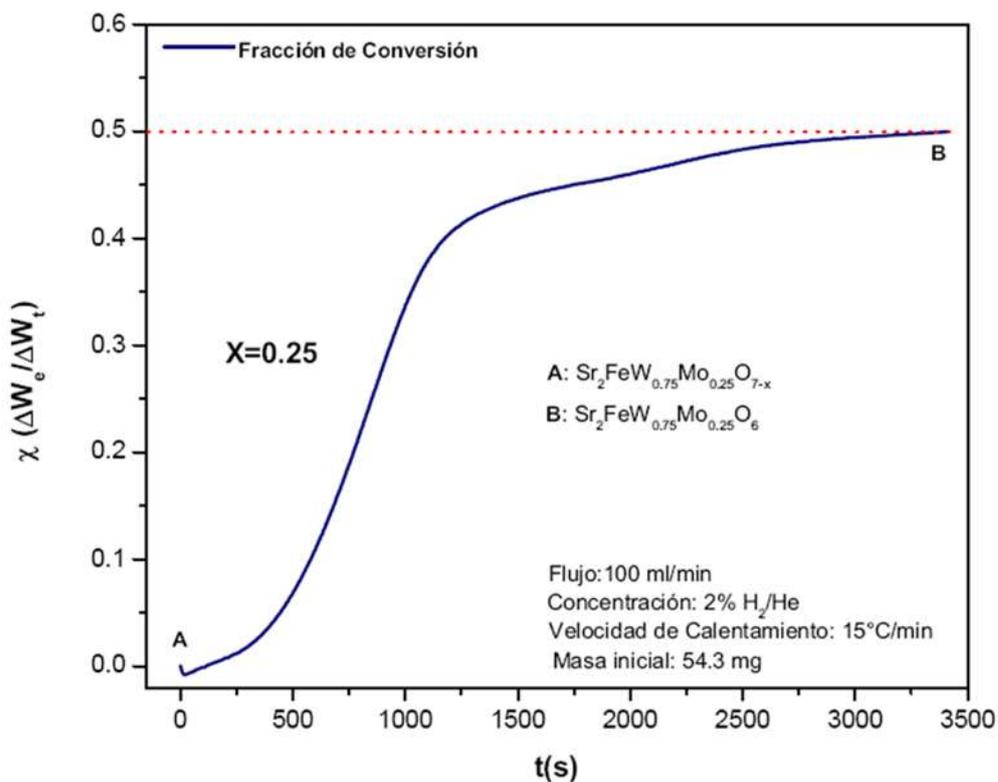


Figura 5.12. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$.

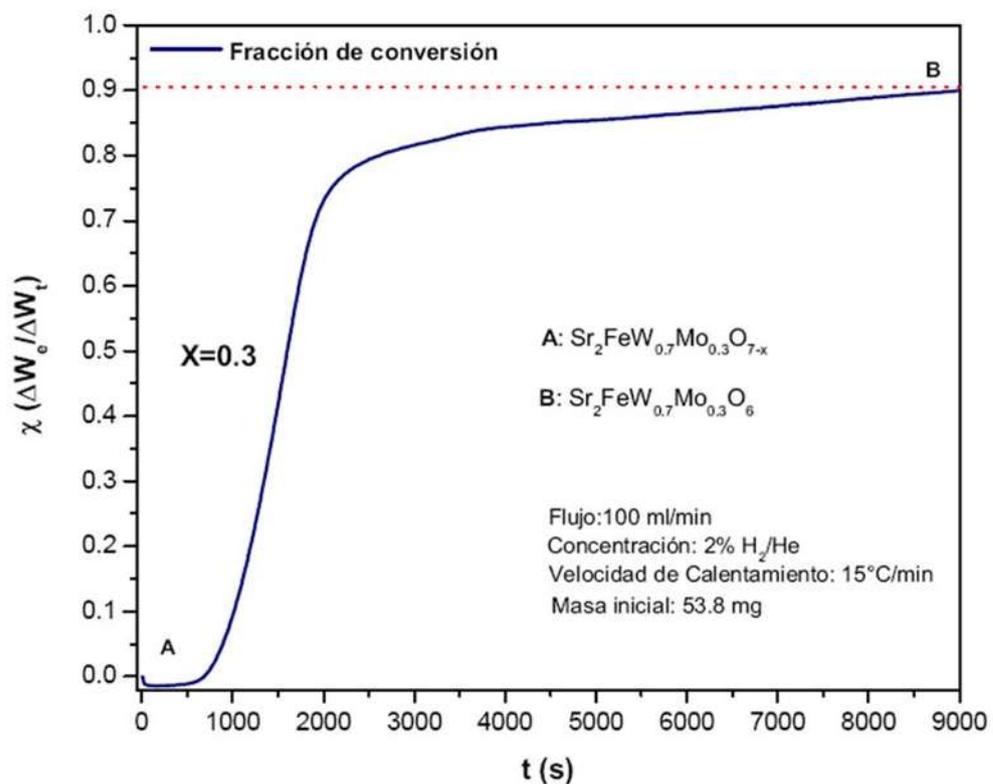


Figura 5.13. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_6$.

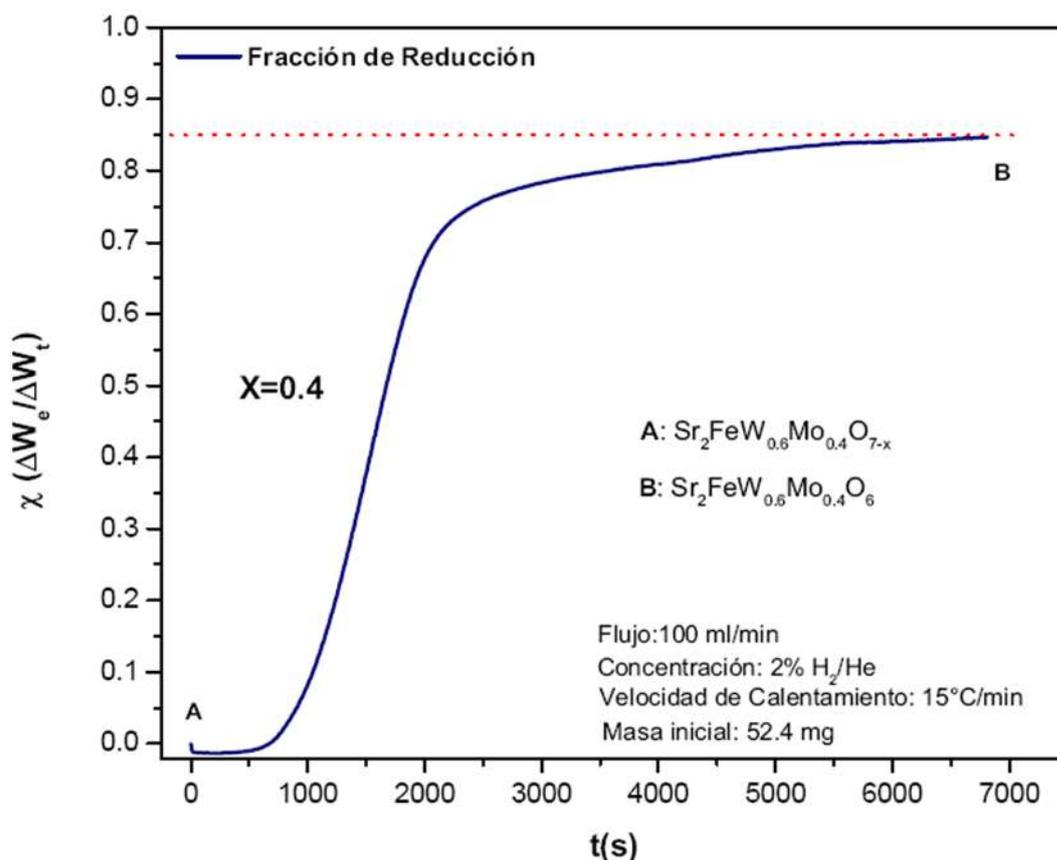


Figura 5.14. Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica del producto $\text{Sr}_2\text{FeW}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_6$.

Con la finalidad de comprobar que el producto que se obtuvo de la reducción para cada una de las muestras es el deseado, se llevó a cabo nuevamente un análisis de difracción de rayos X. En la Fig. 5.15 se puede observar que hemos obtenido la fase pura del sistema $\text{Sr}_2\text{FeW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ para cada una de las concentraciones, lo anterior se encuentra analizando la coincidencia de los diferentes picos del difractograma con el patrón para dicho compuesto.

A partir de la Ley de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ se puede obtener los valores de las distancias interplanares de los picos del difractograma de la Fig. 5.15.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (27)$$

En la tabla 6 se muestran las distancias interplanares para los difractogramas de la Fig. 5.15.

Picos 2θ	32	37	46	57	66	71
Angulo θ	16	18.5	23	28.5	33	35.5
Sin θ	0.27	0.32	0.39	0.47	0.54	0.58
d (Å)	2.58	2.41	1.97	1.64	1.42	1.32

Tabla 6. Distancias interplanares con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

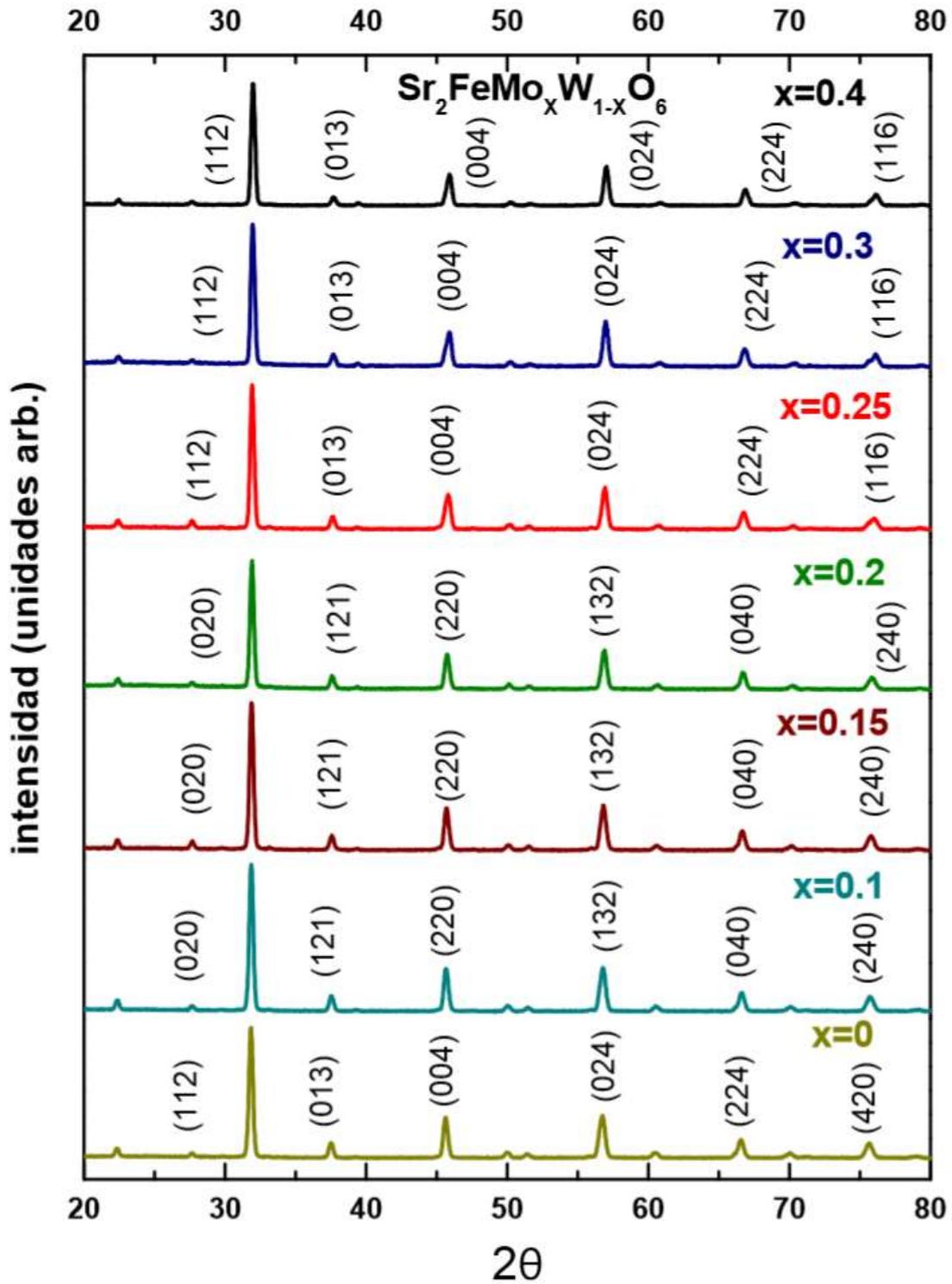


Figura 5.15. Difractogramas de polvos del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4$, después de la reducción isotérmica.

5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Como última etapa de la experimentación se realizó la caracterización morfológica de las muestras ya reducidas del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, para los valores de $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 , mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) para dicho compuesto. Esto con la finalidad de obtener información más precisa acerca de la morfología y tamaño de grano de dichos materiales, las muestras fueron colocadas en un porta muestras por medio de una cinta (Fig. 5.16), para posteriormente introducirlas en el MEB, y de esa manera llevar a cabo el análisis, en donde se hizo un barrido de cada una de las superficies de las muestras colocadas en la cinta, analizando detalladamente la superficie de las mismas a lo largo de las coordenadas XY, el cual se realizó a $\times 10\,000$ y $\times 20\,000$.

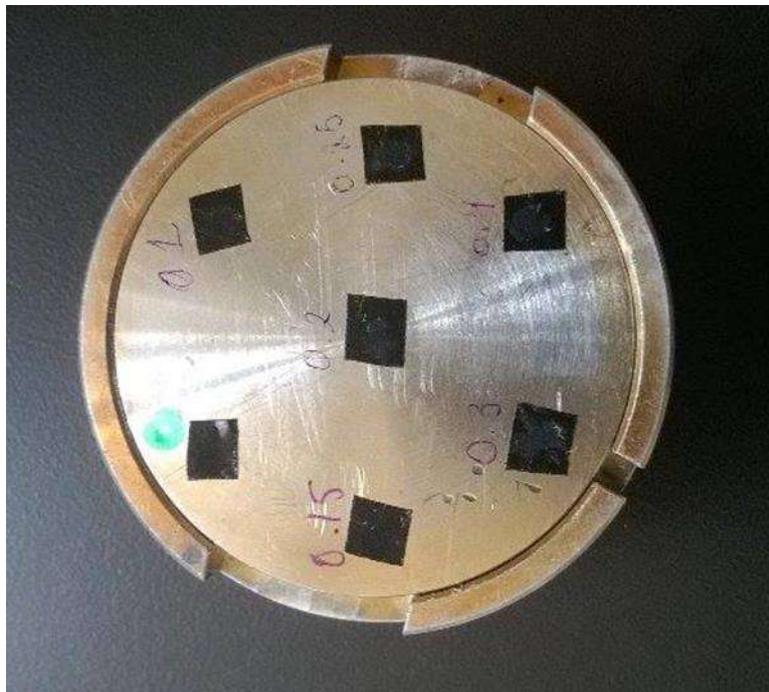


Figura 5.16. Porta muestras donde se observa la cinta que contiene las diferentes muestras a las que se someterán a Microscopía electrónica de barrido.

En las figuras 5.17 - 5.20 se muestra una comparación entre las muestras del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ a $\times 10000$ y $\times 20000$ esto con la finalidad de tener una ilustración más clara de la morfología de grano, en donde se puede observar los diferentes tamaños de los mismos, los tamaños van desde $0.3\ \mu\text{m}$ a $1.55\ \mu\text{m}$.

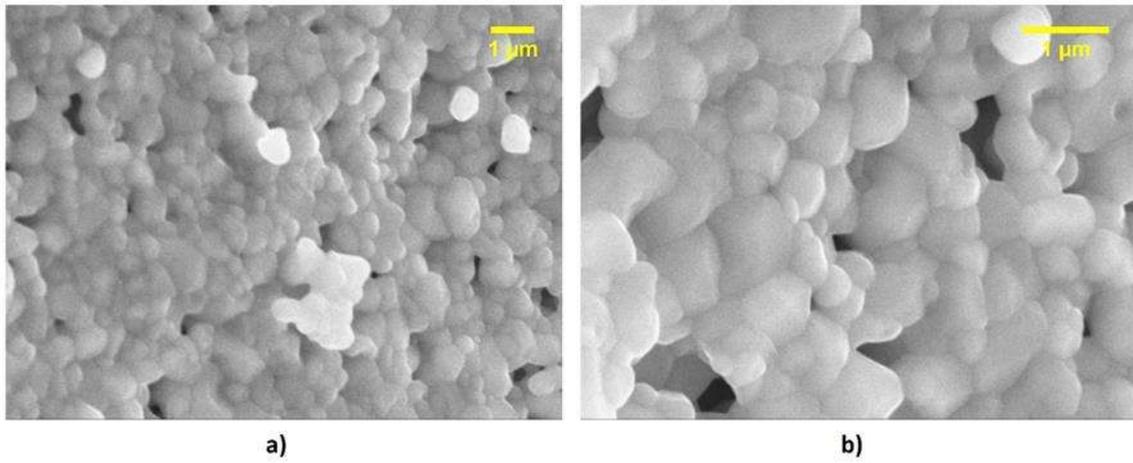


Figura 5.17. Micrografía tomada al compuesto Sr_2FeWO_6 , a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

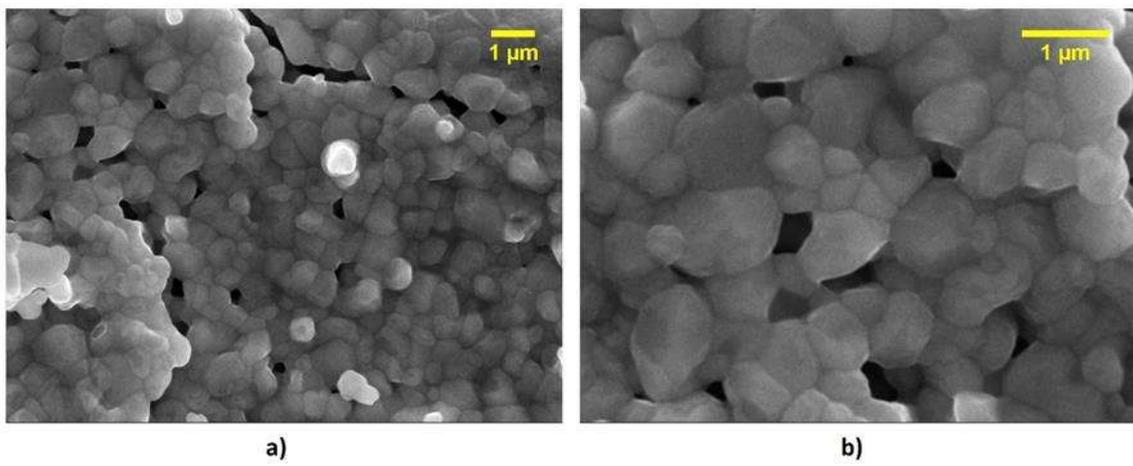


Figura 5.18. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.15}\text{W}_{0.85}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

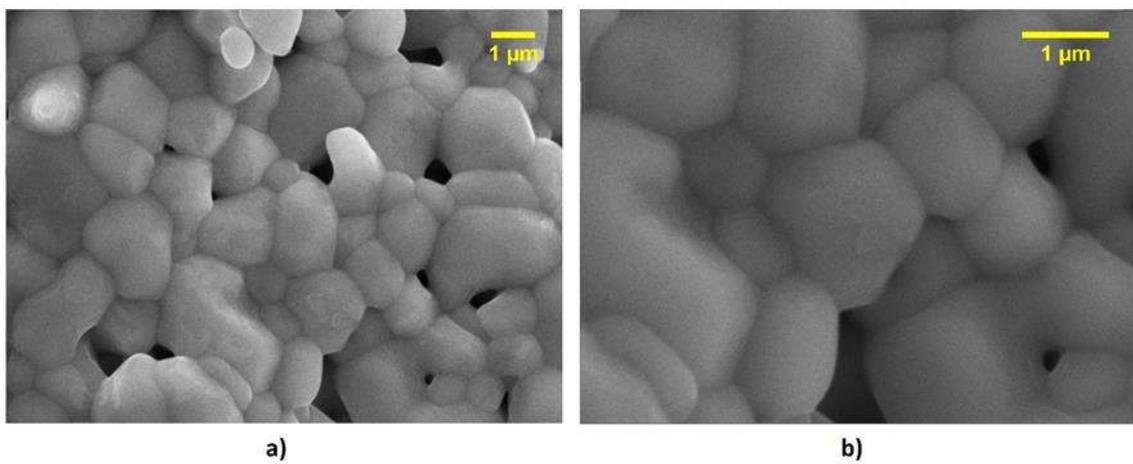


Figura 5.19. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

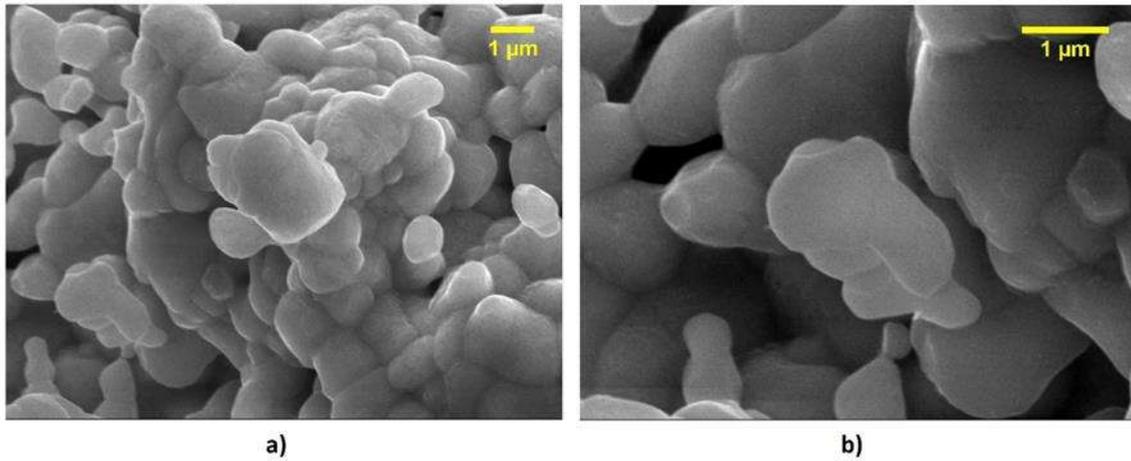


Figura 5.20. Micrografía tomada al compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$, a) $\times 10000$, b) $\times 20000$.

Con la finalidad de conocer la distribución de las diferentes especies atómicas tanto en conjunto como de forma individual se realizó un mapeo. En la figura 5.21 se muestra la distribución en conjunto para la muestra $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$, mientras que en la Fig. 5.22 se puede observar la distribución individual de cada uno de los elementos dentro de nuestra muestra, indicando que la misma es homogénea.

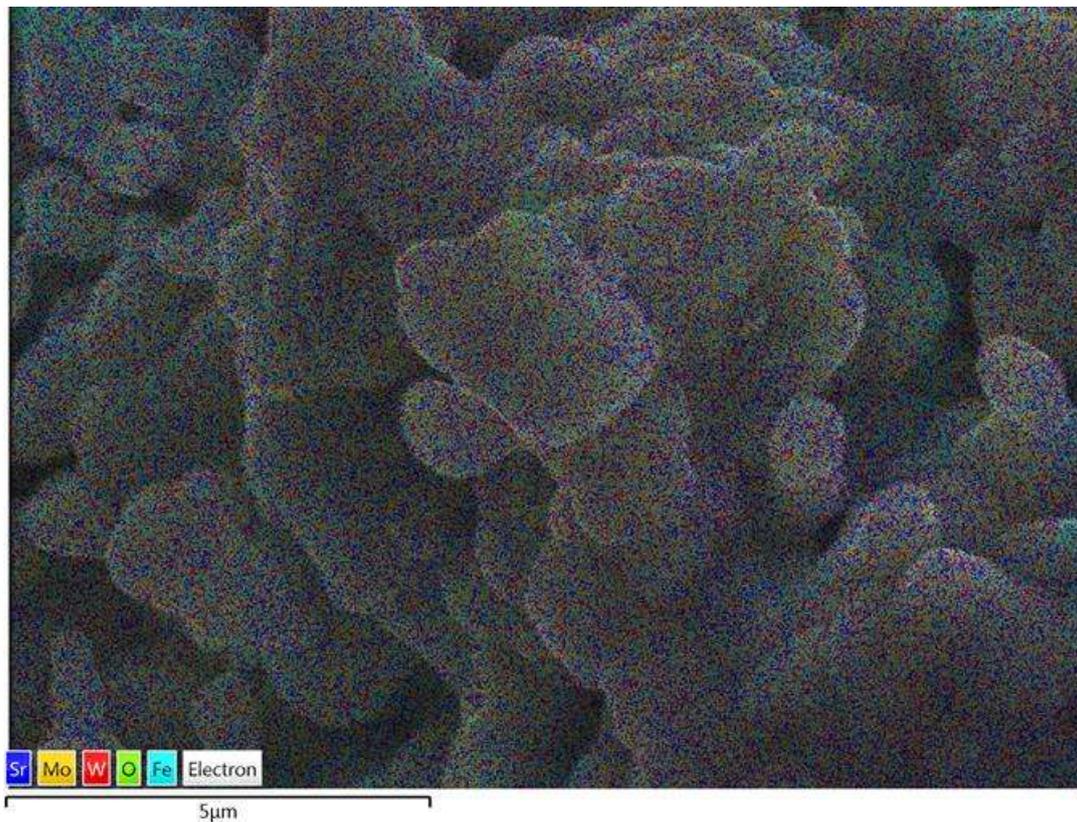


Figura 5.21. Distribución en conjunto de elementos para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

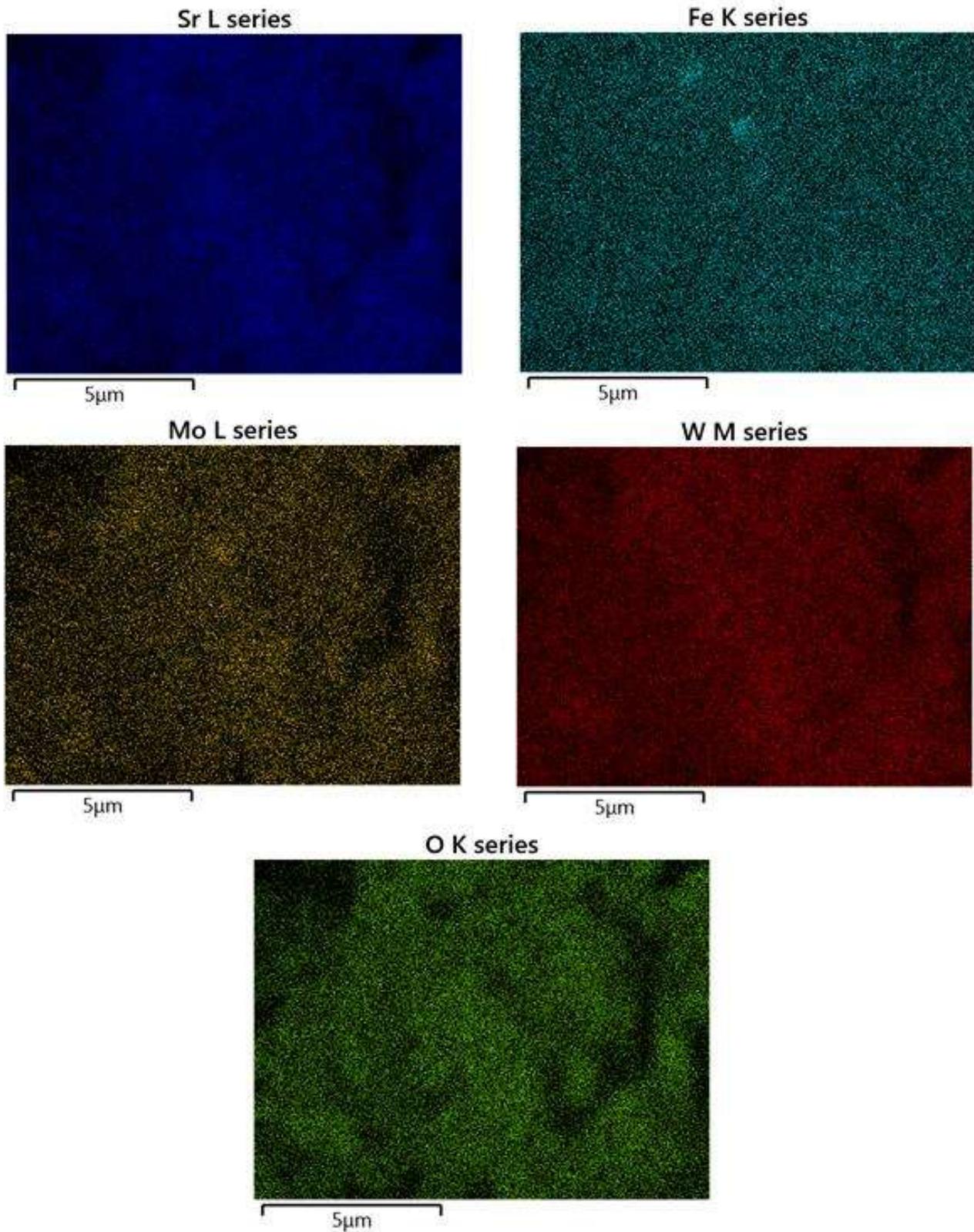


Figura 5.22. Distribución de elementos de manera individual para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

El análisis de distribución de elementos o mapeo se llevo a cabo para todas las muestras ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ y 0.4) del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$.

El análisis inicial EDS (Energía de dispersión de espectroscopía de rayos X) por lo general implica la generación de un espectro de emisión de rayos X de toda el área de escaneo del MEB (Fig. 5.23). El eje Y muestra el número de cuentas o número de radiografías recibida y procesada por el detector y el eje X muestra el nivel de energía de los recuentos. En la parte superior derecha se pueden observar los porcentajes individuales de peso para cada material en esta estructura doble perovskita.

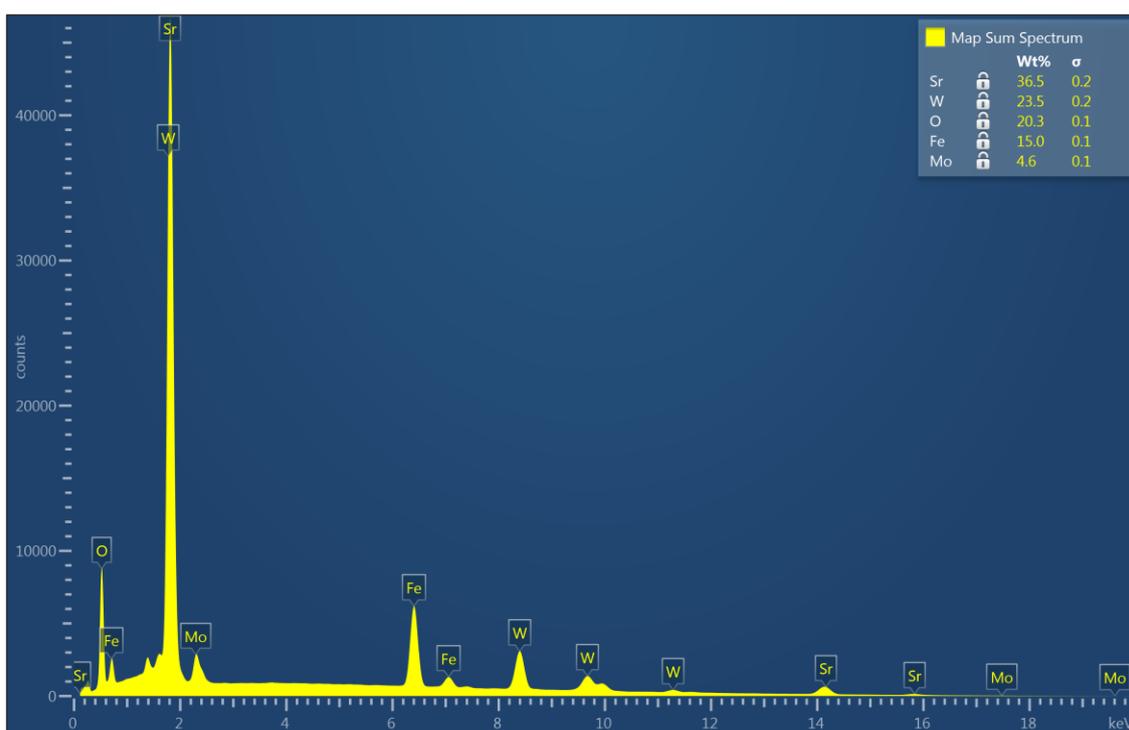


Figura 5.23. Espectro de emisión de rayos X para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.

El análisis de Espectroscopia de emsión de rayos X se llevó a cabo para todas las muestras ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ y 0.4) del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$. Los porcentajes individuales para cada valor de x de cada uno de los elementos se muestra en la tabla 7.

Compuesto	Wt% O (K series)	Wt% Fe (K series)	Wt% Sr (L series)	Wt% Mo (L series)	Wt% W (M series)	Wt% total
x=0	19.92	13.35	35.09	0.00	31.69	100
x=0.1	17.80	14.14	36.82	1.80	29.44	100
x=0.15	15.35	16.32	38.13	1.9	28.27	100
x=0.2	19.31	13.40	37.33	3.69	26.28	100
x=0.25	20.3	15.0	36.5	4.6	23.5	100
x=0.3	19.39	13.9	37.93	6.54	22.34	100
x=0.4	20.44	16.51	36.83	6.79	19.43	100

Tabla 7. Porcentajes de cada elemento en nuestro compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para los valores de (x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 y 0.4).

5.4 REFINAMIENTO RIETVELD “FULLPROF”

De manera simultánea al análisis del MEB se llevó a cabo el proceso de refinamiento de las muestras obtenidas de la reducción, el cual consiste en analizar de manera cuantitativa las estructuras cristalinas a partir de los patrones de difracción obtenidos mediante rayos X para dichas muestras. Esto con la finalidad de determinar con una mayor precisión sus parámetros estructurales, mediante la construcción de un modelo teórico el cual se ajusta al patrón de difracción experimental, usando el método de mínimos cuadrados.

Se requiere de tres archivos iniciales los cuales contienen los diferentes datos para llevar a cabo el refinamiento:

- Archivo instrumental (.irf)

En este archivo se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica el equipo de difracción de rayos X sobre la medición, este archivo modela el ancho de los picos de difracción debido al instrumento.

- Archivo del patrón de difracción de rayos X (.dat)

Este archivo contiene los datos del patrón de difracción de rayos X.

➤ Archivo de control (.new)

Permite el control del refinamiento, contiene los parámetros o aspectos estructurales que serán refinados, tales como estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones.

Además de los tres archivos anteriores se debe crear un archivo .pcr el cual es una copia del archivo .new, y es en el cual se va a modelar el refinamiento (Fig. 5.24 y Fig. 5.25). Esto con la finalidad de no modificar el archivo .new, hasta que el refinamiento muestre un resultado deseado, es decir, cuando el residuo es mínimo.

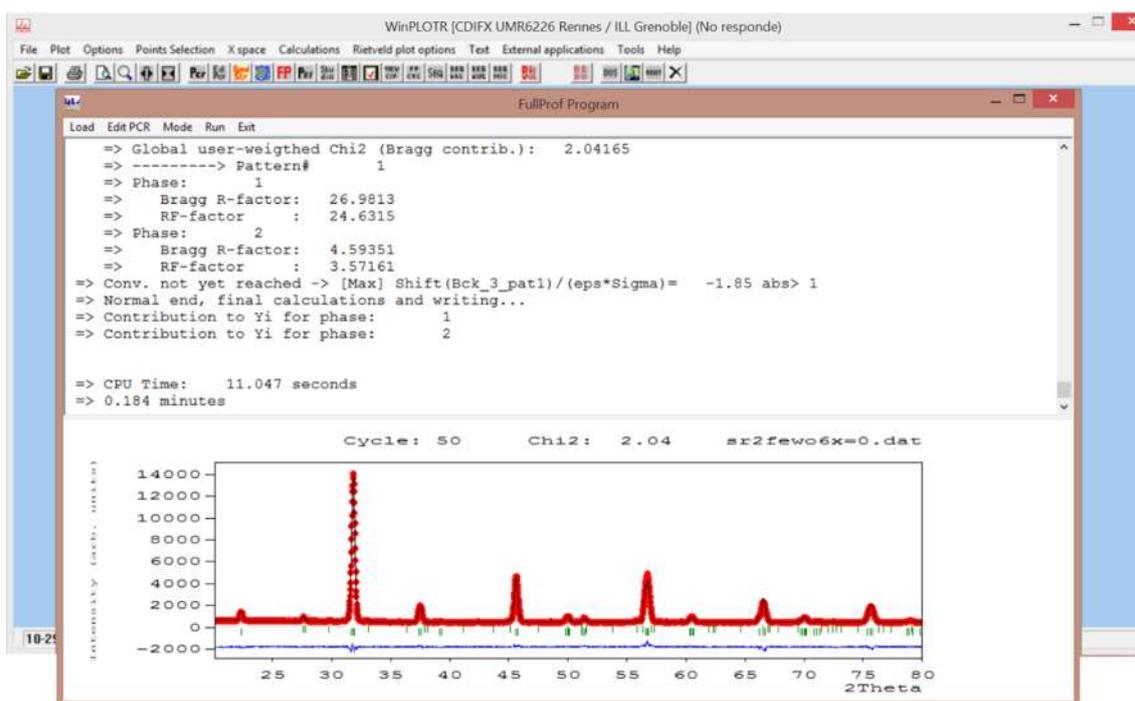


Figura 5.24. Programa de FullProf procesando los ciclos y los parámetros a refinar.

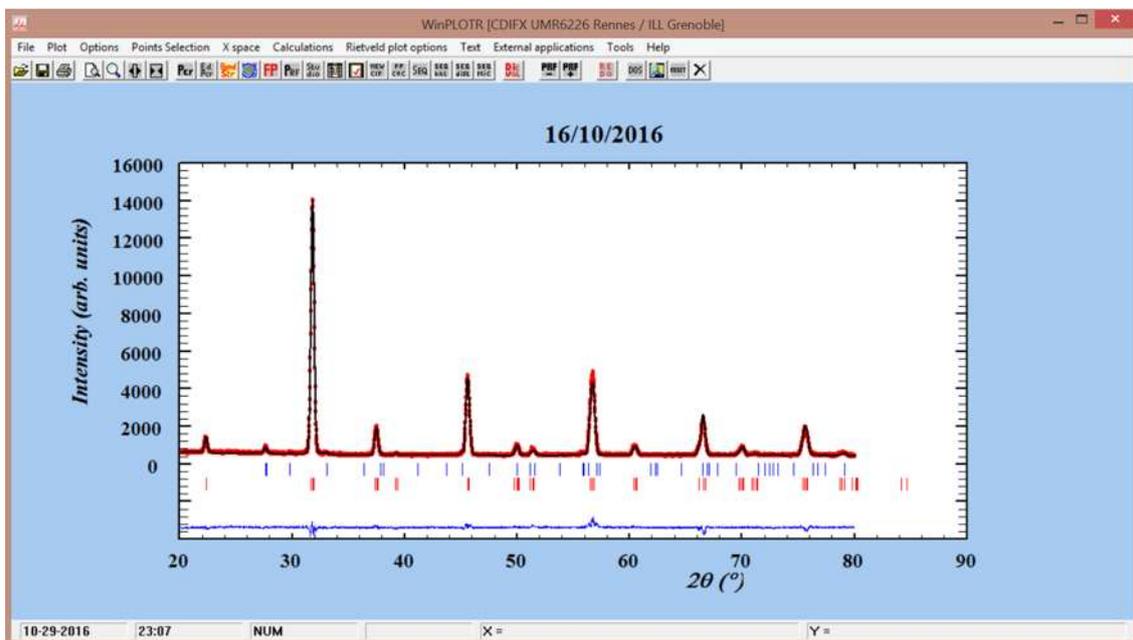


Figura 5.25. Difractograma refinado mostrado por el programa de FullProf.

El refinamiento Rietveld mediante FullProf constituye una herramienta por medio de la cual se realiza un ajuste de parámetros estructurales, atómicos y de red, al perfil completo del difractograma obtenido por medio de los rayos X, para esto es necesario contar con los datos iniciales mostrados en las tablas 8, 9, 10 y 11.

Átomo	Símbolo	x	y	Z	Wyckoff	Contenido (%)
Estroncio	Sr	0	0.25	2.625	4b	3.44
Tungsteno	W	0	0.25	0.125	4a	
Oxígeno	O	0.2395	0.1062	0.0453	16f	

Tabla 8. Posiciones atómicas de la fase precursora SrWO₄.

PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS	
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I 41/A
Número de grupo espacial	88
a (Å)	5.4276
b (Å)	5.4276
c (Å)	11.9761
Alpha	90°
Beta	90°
Gamma	90°

Tabla 9. Parámetros cristalográficos de la fase precursora SrWO₄.

Átomo	Símbolo	x	y	Z	Wyckoff	Contenido (%)
Estroncio	Sr	0.5	0.5	0.2508(4)	4j	96.56
Hierro	Fe1	0.5	0.5	0	2c	
Tungsteno	W2	0	0	0	2a	
Tungsteno	W1	0.5	0.5	0	2c	
Hierro	Fe2	0	0	0	2a	
Oxígeno	O1	0.2400(2)	0.2405(2)	0	8n	
Oxígeno	O2	0	0	0.2432(2)	4i	

Tabla 10. Posiciones atómicas de la estructura doble perovskita Sr₂FeWO₆.

PARÁMETROS CRISTALOGRÁFICOS	
Sistema Cristalino	Ortorrómbica
Grupo espacial	I mmm
Numero de grupo espacial	71
a (Å)	5.604468
b (Å)	5.639658
c (Å)	7.928779
Alpha	90°
Beta	90°
Gamma	90°

Tabla 11. Parámetros cristalográficos de la estructura doble perovskita Sr_2FeWO_6 .

Los resultados experimentales obtenidos por medio de rayos X después de la reducción nos arrojan dos fases: SrWO_4 la cual se encuentra en una proporción muy pequeña en todos los intervalos de x en la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ debido a lo cual las tablas 8-9 se utilizaron en todos los refinamientos en este trabajo, la segunda fase que se obtuvo fue el producto final deseado, la tablas 9-10 ilustran los datos para un valor de $x=0$ (Sr_2FeWO_6) en nuestro compuesto, de el mismo modo se utilizaron los valores de las tablas 9-10 para cada uno de las demás composiciones.

Una vez ingresados los datos de las tablas 8-11 en el programa de refinamiento Rietveld se obtuvieron los valores de varias características cristalográficas como lo son los parámetros de red, volumen de la celda, residuo del patrón pesado (R_{wp}), residuo del valor esperado (R_{exp}) y el residuo de Bragg (R_B) como se observa en las Tablas 12-13.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO_4	5.409112	5.409112	11.977324	350.438	2.79
Sr_2FeWO_6	5.603251	5.641095	7.929119	250.627	97.21

Tabla 12. Parámetros de red volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

N. Ciclos	N. Parámetros	R_B	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
50	23	12.9	10.9	7.64	1.426

Tabla 13. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento.

El resultado del refinamiento se puede observar de forma gráfica en la Fig. 5.26, donde se muestra una comparación entre el patrón experimental y el simulado mediante el programa. Se puede observar la excelente concordancia entre ambos patrones.

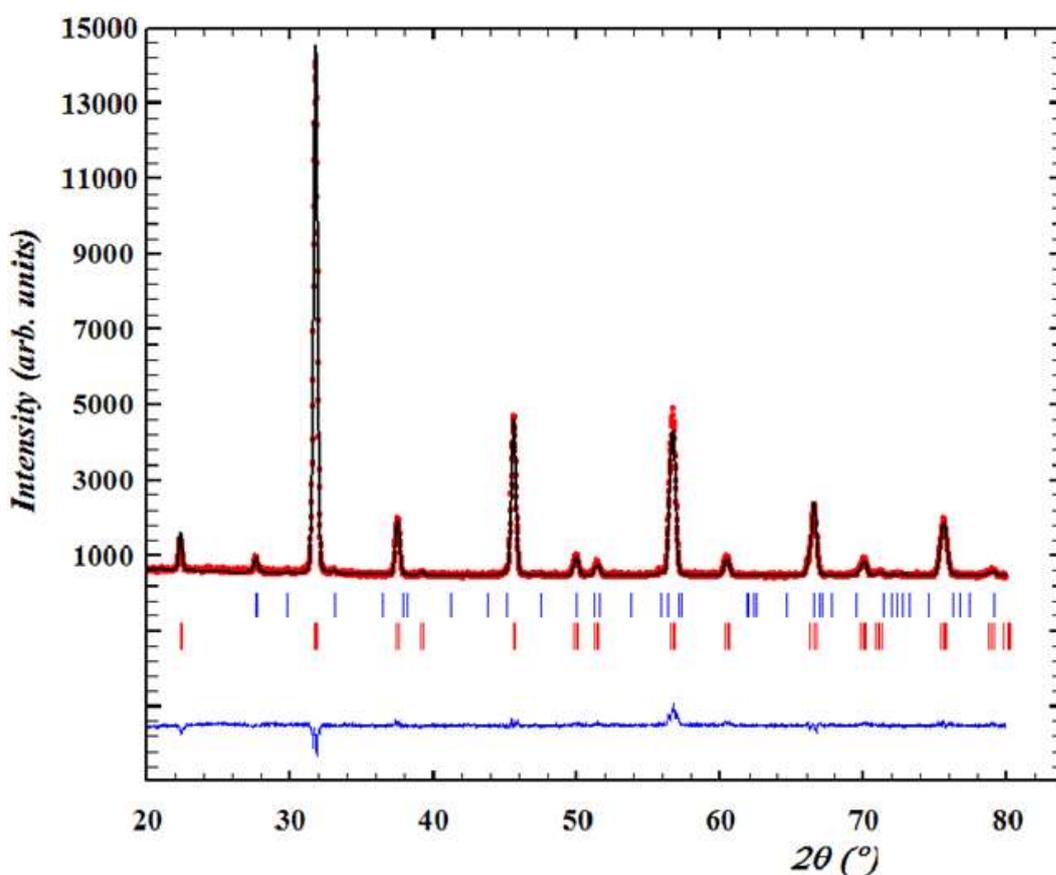


Figura 5.26. Patrón de difracción obtenido mediante el refinamiento para Sr_2FeWO_6 , los puntos rojos indican el patrón experimental, la línea negra nos da los resultados teóricos y la línea azul nos muestra la diferencia de ambos patrones.

La línea negra en los picos de difracción representa el patrón simulado obtenido por medio de los datos ingresados de las tablas 8-13, los puntos rojos representan el patrón experimental, mientras que la línea azul es el patrón residual entre el patrón simulado y el patrón experimental.

Finalmente se construyó la estructura para la fase SrWO_4 dando como resultado una estructura tetragonal de igual forma para la fase Sr_2FeWO_6 obteniéndose una estructura ortorrómbica (Figs. 5.27-5.28) utilizando los parámetros de red, posiciones atómicas y grupo espacial encontrados en el refinamiento.

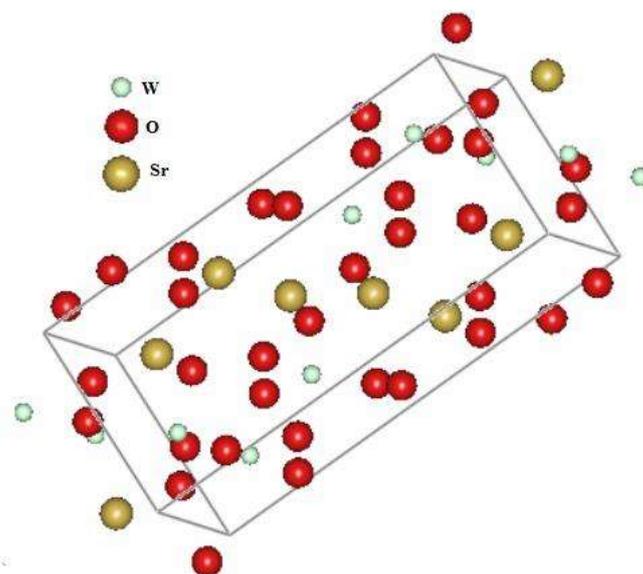


Figura 5.27. Estructura tetragonal de la fase SrWO_4 .

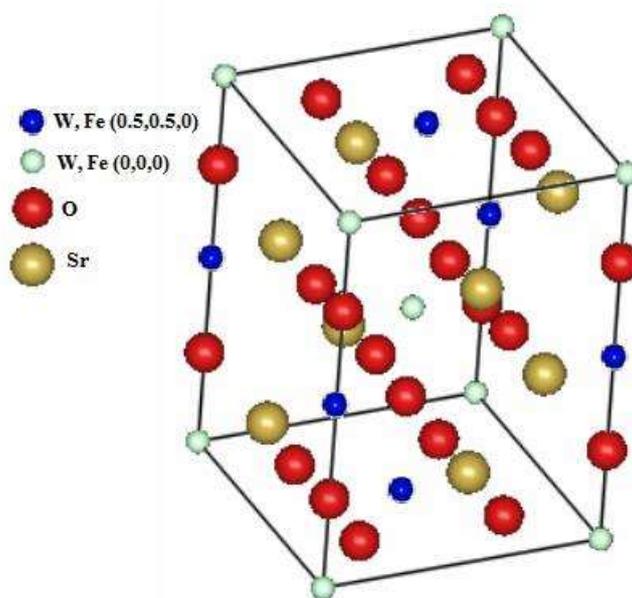


Figura 5.28. Estructura ortorrómbica de la fase Sr_2FeWO_6 .

De manera similar se llevó a cabo el refinamiento para el resto de los valores de x, los valores obtenidos se ilustran en las tablas 14-25. Es importante señalar que la estructura ortorrómbica se mantiene para los diferentes valores de x.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.404422	5.404422	11.984551	350.042	3.13
Sr ₂ FeMo _{0.1} W _{0.9} O ₆	5.600812	5.636116	7.920268	250.018	96.87

Tabla 14. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.1}W_{0.9}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R _B	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
50	18	12.1	10.3	7.74	1.33

Tabla 15. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto Sr₂FeMo_{0.1}W_{0.9}O₆.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.398952	5.398952	11.998593	349.743	5.21
Sr ₂ FeMo _{0.15} W _{0.85} O ₆	5.599689	5.632210	7.914568	249.615	94.79

Tabla 16. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.15}W_{0.85}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R _B	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
50	18	12.9	11.0	7.75	1.419

Tabla 17. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto Sr₂FeMo_{0.15}W_{0.85}O₆.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.398139	5.398139	11.99712	349.595	5.10
Sr ₂ FeMo _{0.2} W _{0.8} O ₆	5.596994	5.625782	7.906279	248.949	94.9

Tabla 18. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.2}W_{0.8}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R _B	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
50	19	17.4	13.7	9.24	1.482

Tabla 19. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto Sr₂FeMo_{0.2}W_{0.8}O₆.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.397841	5.397841	12.00133	349.679	5.06
Sr ₂ FeMo _{0.25} W _{0.75} O ₆	5.581190	5.597443	7.945867	248.232	94.94

Tabla 20. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.25}W_{0.75}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R _B	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
50	21	12.4	10.6	8.03	1.32

Tabla 21. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto Sr₂FeMo_{0.25}W_{0.75}O₆.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.403359	5.403359	11.991224	350.099	2.81
Sr ₂ FeMo _{0.3} W _{0.7} O ₆	5.577840	5.589067	7.941897	247.588	97.19

Tabla 22. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.3}W_{0.7}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R _B	R _{wp}	R _{exp}	χ ²
50	18	18.6	13.9	9.67	1.437

Tabla 23. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto Sr₂FeMo_{0.3}W_{0.7}O₆.

Fase	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Contenido (%)
SrWO ₄	5.397305	5.397305	12.019943	350.152	2.85
Sr ₂ FeMo _{0.4} W _{0.6} O ₆	5.571952	5.588390	7.930990	246.957	97.15

Tabla 24. Parámetros de red, volumen y porcentajes de cada una de las fases obtenidas mediante refinamiento Rietveld para el compuesto Sr₂FeMo_{0.4}W_{0.6}O₆.

N. Ciclos	N. Parámetros	R_B	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
50	17	13.9	11.0	8.73	1.26

Tabla 25. Indicadores de ajuste obtenidos mediante el Refinamiento para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_6$.

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ para los valores de $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ y 0.4 . Esto a través de la técnica de molienda mecánica implementada en el método de reacción de estado sólido.
- Las fases precursoras SrWO_4 , SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$, se obtuvieron en la etapa de la síntesis a través de molienda mecánica de alta energía y calcinación en una mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 3 horas para cada proceso. Posteriormente las fases precursoras fueron corroboradas por difracción de rayos X.
- La reducción se realizó mediante un proceso isotérmico en un equipo TGA, se llevó a cabo en una atmósfera controlada con un flujo de gas al 2% H_2 y 98% He, a una temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo aproximado de 2.3 horas, en donde se obtuvo la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ esperada, la cual se corroboró mediante difracción de rayos X.
- Los resultados de microscopía electrónica de barrido nos muestran que la incorporación de molibdeno no parece tener una incidencia bastante significativa en las diferentes imágenes, además, se muestra que la morfología se conforma por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$.
- El refinamiento Rietveld por medio del programa de FullProf de los difractogramas obtenidos por rayos X, fue de gran importancia para obtener diversos datos con mayor exactitud, tales como porcentaje de fases, parámetros de red y estructuras de fases tetragonal y ortorrómbica.

TRABAJOS A FUTURO.

- Determinación de la magnetización de saturación mediante un lazo de histéresis en un magnetómetro.
- Determinar la temperatura de Curie para el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$.
- Realizar una reducción no isotérmica, para corroborar si se obtendrá la misma pérdida de peso y el producto deseado.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Kobayashi, K. I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1998). Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, **395**(6703), 677-680.
- [2] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015). A 2 B' B "O 6 perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, **43**(1), 1-36.
- [3] Sarma, D. D., Sampathkumaran, E. V., Ray, S., Nagarajan, R., Majumdar, S., Kumar, A. Nalini G. & Row, T. N. (2000). Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, Sr 2 FeMoO 6. *Solid State Communications*, **114**(9), 465-468.
- [4] Sarma, D. D., Mahadevan, P., Saha-Dasgupta, T., Ray, S., & Kumar, A. (2000). Electronic Structure of Sr 2 FeMoO 6. *Physical review letters*, **85**(12), 2549.
- [5] Ray, S., Kumar, A., Majumdar, S., Sampathkumaran, E. V., & Sarma, D. D. (2001). Transport and magnetic properties of Sr₂FeMo_xW_{1-x}O₆. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(4), 607.
- [6] Soto, T. E., Valenzuela, J. L., Mondragón, R., Morales, R., Lemus-Ruíz, J., & Navarro, O. (2014). Synthesis of the off-stoichiometric oxide system Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ with - 1 ≤ x ≤ 0.25. *Physica B: Condensed Matter*, **455**, 6-9.
- [7] Tania Soto Guzmán Síntesis y caracterización del Sistema no- estequiometrico Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆, Tesis de Maestria UMSNH.
- [8] Kawanaka, H., Hase, I., Toyama, S., & Nishihara, Y. (2000). Anomalous spin state of Fe in double perovskite oxide Sr₂FeWO₆. *Physica B: Condensed Matter*, **284**, 1428-1429.
- [9] Kawanaka, H., Hase, I., Toyama, S., & Nishihara, Y. (1999). Electronic State of Fe in Double Perovskite Oxide Sr₂FeWO₆. *Journal of the Physical Society of Japan*, **68**(9), 2890-2893.
- [10] Kobayashi, K. I., Okuda, T., Tomioka, Y., Kimura, T., & Tokura, Y. (2000). Possible percolation and magnetoresistance in ordered double perovskite alloys Sr₂Fe(W_{1-x}Mo_x)O₆. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **218**(1), 17-24.

- [11] Aguilar, B., Navarro, O., Carvajal, E., & Avignon, M. (2007). Effect of Mo/W disorder on the Curie temperature of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ double perovskite. *REVISTA MEXICANA DE FISICA S*, **53**(7), 146.
- [12] Carvajal, E., Navarro, O., Allub, R., Avignon, M., & Alascio, B. (2004). Electronic and magnetic properties of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, 1774-1775.
- [13] Bardelli, F., Meneghini, C., Mobilio, S., Ray, S., & Sarma, D. D. (2009). Local structure of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ double perovskites across the composition-driven metal to insulator transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**(19), 195502.
- [14] A.M. Reyes. (2014). Estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema con estructura doble perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ mediante cálculos de primeros principios. Tesis de Maestría, FCFM de la UMSNH.
- [15] J.N. Hernández. (2003). Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo $\text{AXSr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$, y su aplicación a un potenciómetro sin contactos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de física, Instituto de ciencia de Materiales de Barcelona.
- [16] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., & Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, **39**(7), 4828.
- [17] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, **61**(21), 2472.
- [18] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Von Molnar, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A.Y. & Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, **294**(5546), 1488-1495.
- [19] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, **54**(3), 225-226.
- [20] Miyazaki, T., & Tezuka, N. (1995). Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **139**(3), L231-L234.

- [21] Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., & Chen, L. H. (1994). Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition-including Guide to Scientific Information*, **264**(5157), 413-414.
- [22] von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., & Samwer, K. (1993). Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La $2/3$ Ba $1/3$ MnO_x ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, **71**(14), 2331.
- [23] Ramirez, A. P. (1997). Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**(39), 8171.
- [24] Feng, X. M., Liu, G. Y., Huang, Q. Z., & Rao, G. H. (2006). Influence of annealing treatment on structural and magnetic properties of double perovskite Sr₂FeMoO₆. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**(1), 122-126.
- [25] Collavini, S., Völker, S. F., & Delgado, J. L. (2015). Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**(34), 9757-9759.
- [26] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**(17), 6050-6051.
- [27] Wei, E. I., Ren, X., Chen, L., & Choy, W. C. (2015). The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, **106**(22), 221104.
- [28] Coey, J. M. D., Viret, M., & Von Molnar, S. (2009). Mixed-valence manganites. *Advances in physics*, **58**(6), 571-697.
- [29] Sleight, A. W., & Ward, R. (1961). Compounds of heptavalent rhenium with the perovskite structure. *Journal of the American Chemical Society*, **83**(5), 1088-1090.
- [30] Sleight, A. W., Longo, J., & Ward, R. (1962). Compounds of osmium and rhenium with the ordered perovskite structure. *Inorganic Chemistry*, **1**(2), 245-250.
- [31] Patterson, F. K., Moeller, C. W., & Ward, R. (1963). Magnetic oxides of molybdenum (V) and tungsten (V) with the ordered perovskite structure. *Inorganic Chemistry*, **2**(1), 196-198.

- [32] Kobayashi, K. I., Kimura, T., Tomioka, Y., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1999). Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. *Physical Review B*, **59**(17), 11159.
- [33] Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y., Takenoya, Y., Ohkubo, A., & Tokura, Y. (2002). Metallic ordered double-perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ with maximal Curie temperature of 635 K. *Applied physics letters*, **81**(2), 328-330.
- [34] Charles Kittel. (2005). *Introducción a la física del estado sólido*. Ed Reverté.
- [35] Santos, L. A. P. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (032), 51-61.
- [36] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, **46**(1), 1-184.
- [37] Frank J. Blatt. (1991). *Fundamentos de Física*. Ed Prentice Hall. Tercera edición.
- [38] Arthur Beiser. (1986). *Conceptos de Física Moderna*. Ed Mc Graw Hill.
- [39] J.P. Mckelvey. (1994). *Física del estado sólido y de semiconductores*. Ed Limusa.
- [40] Rodriguez-Carvajal, J. (1997). Structural analysis from powder diffraction data. The Rietveld method. Lecture courses, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay. France, 1-25.
- [41] Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
- [42] García, M. L. R. (2007). *Introducción al Método Rietveld*. CdIe Energía., Editor, 12.

ANEXO A. ESPECIFICACIONES DE EQUIPO

- Analizador Termogravimétrico Marca: Seratem Instrumentation, versión Setys Evolution 16; precisión 0.01 μg ; temperatura máxima, 1200 C; resistencias calefactoras de grafito; crisoles de platino.
- Balanza Analítica Marca: Denver Instrument APX-200; peso máximo, 200 g; sensibilidad, 0.1 mg.
- Difractómetro de Rayos X Marca: Siemens D500; radiación $K\alpha$; lámpara de Cu; intervalo de medición $2\theta=20$ a 800, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, paso = 0.02°; tiempo por paso, 1.2 s; 34 kV; 25 mA.
- Microscopio Electrónico de Barrido Marca: Jeol Scanning Microscope, modelo JSM-6400, 15 a 20 kV Filamento de W; potencial de funcionamiento, 30 kV usando detector de electrones secundarios; presión en cámara de muestra, 10 a 100 Pa; filamento de W, que se calienta hasta 2700 K.
- Molino Vibratorio Marca: Spex; modelo, 8000 M Mixer Mill, serie 8000M-115-10269; motor eléctrico de 1/3 HP, 1725 rpm; contenedores de acero inoxidable de 65 cm³ de capacidad; diámetro interno, 57.15 mm; 76.2 mm de longitud.
- Balines de acero inoxidable endurecido 440 C de 12.7 mm y de 6.35 mm de diámetro.
- Mortero y Pistilo de Ágata Mortero de diámetro interno, 60 mm; diámetro externo, 75 mm; capacidad, 25 cm³.