



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“Síntesis y Caracterización de la Doble  
Perovskita  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**EDGAR LAGUNAS SUAZO**

**ASESORES:**

**DR. REGINALDO MONDRAGÓN SÁNCHEZ**

**DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ**

**MORELIA, MICHOACÁN, JUNIO DE 2016**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por ser una institución de alta calidad, por su grandeza y cobijo durante tanto tiempo, que acoge y hace posible la realización de los sueños a quienes deseamos seguir adelante.

A la Facultad de Ingeniería Química, dependencia de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios dentro de su programa.

A mis asesores de tesis, Dr. Reginaldo Mondragón Sánchez y al Dr. Oracio Navarro Chávez, por la confianza que han depositado en mí, por su apoyo, y la gran oportunidad que me han brindado haciéndome partícipe del trabajo realizado dentro de un grupo de Investigación. Por sus aportes a mi formación y por acompañarme hasta el final de esta investigación. Por todo lo que me enseñaron, y porque tengo en ellos el modelo de cómo hacer las cosas con rigor y seriedad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, particularmente al Instituto de Investigación de Materiales, por el servicio y la facilidad de utilizar el equipo para llevar a cabo la experimentación de este trabajo, por darme todas las herramientas y todo el apoyo para la elaboración de la tesis.

Adriana Tejeda Cruz por el apoyo en la realización de los rayos x de todas nuestras muestras.

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

A mis sinodales, Dr. Reginaldo Mondragón Sánchez, Dr. Agustín Castro Montoya e I.Q. Roberto Pedraza Espinoza, gracias por el tiempo dedicado a la tesis, sus observaciones y consejos.

## DEDICATORIA

Quiero dedicar esto a Dios y a la Santísima Virgen por bendecirme con la vida, la salud y una familia que me ha amparado siempre. Gracias por lo increíble que es este pasaje llamado vida y por estos frutos de mi esfuerzo y perseverancia.

A mis padres Rosalinda y Amado, gracias por su apoyo incondicional por creer siempre en mí y por querer siempre lo mejor para mí y mis hermanos, por sus trabajos incansables y por todos sus consejos.

A mis hermanos por su apoyo, cariño y comprensión ante toda circunstancia presente en mi vida, y porque sé que en cualquier momento podre contar con ellos.

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,  
la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

**Albert Einstein**

## RESUMEN

El creciente interés en el desarrollo de dispositivos de espintrónica ha estimulado la búsqueda de materiales con alta polarización de espín y orden ferromagnético por encima de la temperatura ambiente. En particular, mucho esfuerzo se ha dedicado durante los últimos años al estudio de dobles perovskitas ferromagnéticas de fórmula  $AA'FeMoO_6$  ( $A, A' = La, Ca, Sr, Ba$ ) y se han investigado diferentes estrategias para aumentar la temperatura de Curie. En particular, la sustitución de un catión divalente por un catión trivalente ( $La^{3+}, Nd^{3+}$ ) ha sido reportada como un éxito. Esta estrategia ha sido comprobada en diferentes sistemas, tales como  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ,  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ,  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ,  $La_xBa_{2-x}FeMoO_6$ , etc.

En este trabajo se utilizó la molienda mecánica como un paso para sintetizar la doble perovskita  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ , usando como reactivos  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ , y  $La_2O_3$ , con este proceso se evita la sublimación del  $MoO_3$ , a 700 C.

Se investigaron los efectos de la activación mecánica sobre la formación de la doble perovskita, como el tiempo de molienda, el orden en el uso de los reactivos, etc.

Una vez realizada la molienda mecánica, las muestras se sometieron a una calcinación en una mufla a alta temperatura, para posteriormente llevar a cabo una reducción en un analizador termogravimétrico, además se comprobó el tamaño de partícula a través de microscopía electrónica de barrido, así como la presencia de las fases o compuestos intermedios y finales por medio de rayos x.

**Palabras clave:** Doble perovskita, molienda mecánica, temperatura de Curie.

## ABSTRACT.

The growing interest in the development of spintronic devices has stimulated the search for materials with high spin polarization and ferromagnetic order above room temperature. In particular, much effort has been devoted in recent years to the study of ferromagnetic double perovskite of formula  $AA'FeMoO_6$  ( $A, A' = La, Ca, Sr, Ba$ ) and different strategies have been investigated to increase the Curie temperature. In particular, the substitution of a divalent cation by a trivalent cation ( $La^{3+}, Nd^{3+}$ ) has been reported as successful. This strategy has been tested in different systems, such as  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ,  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ,  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ,  $La_xBa_{2-x}FeMoO_6$ , etc.

In this work the mechanical grinding is used as a step to synthesize the double perovskite  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  is used, using as reagents  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ , and  $La_2O_3$ , this process  $MoO_3$  sublimation is avoided, 700 C.

The effects of mechanical activation for the formation of the double perovskite investigated, as the milling time, the order in the use of reagents, etc.

Once the mechanical samples grinding, were subjected to calcination in a muffle furnace at high temperature, for subsequently carrying out a reduction in a thermogravimetric analyzer, also the particle size was found by scanning electron microscopy and as the presence of the intermediate and final phases or compounds by x-ray.

**Keywords:** Double perovskite, mechanical grinding, and Curie temperature.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	i
<b>DEDICATORIA</b> .....	ii
<b>RESUMEN</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>GLOSARIO</b> .....	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xiv
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2 JUSTIFICACIÓN</b> .....	15
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	15
3.1 Objetivo General.....	15
3.2 Objetivos particulares .....	15
<b>4 HIPÓTESIS</b> .....	15
<b>5 DESARROLLO DEL TRABAJO</b> .....	16
5.1 REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO .....	16
5.2 MOLIENDA MECÁNICA .....	18
5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	21
5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	22
5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	24
5.6 MAGNETORRESISTENCIA.....	27
<b>6 EXPERIMENTACIÓN</b> .....	29
<b>7 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN RESULTADOS</b> .....	35
7.1 MOLIENDA MECÁNICA .....	35
7.2 CALCINACIÓN .....	37
7.3 REDUCCIÓN .....	41
7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	51
<b>8 CONCLUSIONES</b> .....	55
<b>9 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO</b> .....	56

<b>10 BIBLIOGRAFÍA</b> .....	57
<b>11 APENDICES</b> .....	61
11.1 Apéndice A .....	61
11.2 Apéndice B .....	64

## GLOSARIO

**Antiferromagnético:** Es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra, en la misma dirección pero en sentido inverso. La interacción antiferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándolos si tienen el mismo valor absoluto o reduciéndolos si son distintos.

**Dopaje en semiconductor:** Añadir pequeñas cantidades de una sustancia, como impurezas, a otra para mejorar sus propiedades o dotarla de alguna característica específica, pero sin cambiar su estructura atómica, generalmente en cantidades menores al 5%.

**Diamagnetismo:** Propiedad de los materiales por la cual se magnetizan débilmente en sentido opuesto a un campo magnético aplicado. Los materiales diamagnéticos son repelidos débilmente por los imanes. El magnetismo inducido desaparece si lo hace el campo aplicado. Todos los materiales poseen diamagnetismo, pero el término diamagnético sólo se utiliza para aquéllos en los que esta propiedad no está enmascarada por otro tipo de efecto magnético.

**Espintrónica:** Los dispositivos que se basan en el espín del electrón para ejecutar sus funciones, forman lo que se denomina espintrónica.

**Efecto estérico:** Es un impedimento causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química.

**Ferromagnetismo:** Es un fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra en la misma dirección y sentido, el cual ha de extenderse por todo el sólido.

**Límite de grano:** Es la superficie de separación entre dos cristales de un mismo grano policristal.

**Magnetización de saturación:** Se produce cuando todos los dominios están orientados en la misma dirección al campo magnético, bajo esta condición la permeabilidad se vuelve realmente pequeña. La permeabilidad aumenta a un punto máximo cuando el campo magnético es lo suficientemente intenso.

**Magnetorresistencia:** Es un fenómeno físico relacionado con la magnetoelectrónica y consiste en la capacidad de algunos materiales o sistemas de cambiar su resistencia eléctrica al someterse en un campo magnético.

**Material cerámico:** Son aquellos productos (piezas, componentes, etc.) constituidos por compuestos inorgánicos, policristalinos, no metálicos, cuya característica fundamental es que son consolidados en estado sólido mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas.

**Microforjas:** Cuando las bolas del molino adhieren, unen y fracturan partículas de polvo.

**Paramagnetismo:** Propiedad de los materiales por la que se magnetizan en la misma dirección que un campo magnético aplicado. Los materiales paramagnéticos son atraídos por imanes. Si el campo magnético aplicado desaparece, también lo hace el magnetismo inducido.

**Radiación monocromática:** Es aquella que está formada por componentes de un solo color. Es decir, que tiene una sola longitud de onda, correspondiente al color.

**Recristalización:** Proceso que se obtiene mediante calentamiento, en el que los granos deformados se sustituyen por un nuevo conjunto de granos que forman núcleo y crecen hasta que los granos originales han sido completamente consumidos.

**Superaleación:** Es una aleación que exhibe una excelente resistencia mecánica y a la fluencia (tendencia de los sólidos a moverse lentamente o deformarse bajo tensión), resistencia a altas temperaturas, estabilidad y una gran resistencia a la corrosión y la oxidación.

**Temperatura de Curie:** Temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

**Transistor:** El transistor es un dispositivo electrónico que controla una transferencia de electrones mediante un campo eléctrico aplicado al dispositivo, es decir, una acumulación de carga eléctrica.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura ideal de una perovskita  $ABX_3$ .
- Figura 2.** Estructura cristalina de una doble perovskita del tipo  $A_2BB'O_6$ .
- Figura 3.** Elementos que se utilizan en la formación y en el dopaje de las dobles perovskitas de la forma  $A_2BB'O_6$ .
- Figura 4.** Defecto catiónico de sitio.
- Figura 5.** Defectos catiónico de antifase.
- Figura 6.** Aplicaciones de las dobles perovskitas en dispositivos de uso múltiple.
- Figura 7.** Tamaño de partícula vs tiempo de molienda.
- Figura 8.** Interacción de los electrones al chocar con la materia.
- Figura 9.** Proceso de difracción de rayos x.
- Figura 10.** Ley de Bragg.
- Figura 11.** Estufa de secado.
- Figura 12.** Balanza analítica de alta precisión.
- Figura 13.** Mortero de ágata para el premezclado.
- Figura 14.** Molino vibratorio de alta energía.
- Figura 15.** Horno mufla B-180.
- Figura 16.** Analizador termogravimétrico.

**Figura 17.** Síntesis de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 18.** Difractograma de los polvos ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, \text{ y } 1$ ) molidos en molienda mecánica, a 1725 rpm. Aparición de las primeras fases precursoras  $\text{SrMoO}_4$  y  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_2\text{O}_3$ .

**Figura 19.** Muestras calcinadas a 900C por 3 h.

**Figura 20.** Difractograma de los polvos ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, \text{ y } 1$ ) calcinados por 3 h a 900 C. Aparición de la segunda fase precursora  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeO}_7$ .

**Figura 21.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .

**Figura 22.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 23.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 24.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 25.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .

**Figura 26.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 27.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 28.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 29.** Difractograma de la reducción isotérmica de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

**Figura 30.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido para:  
**a)**  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ , **b)**  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ , **c)**  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$   
**d)**  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .

**Figura 31.** Distribución de las diferentes especies atómicas en el polvo analizado para la muestra  $x=1$  ( $\text{SrLaFeMoO}_6$ ).

**Figura 32.** Distribución de cada especie atómica para la muestra  $x=1$  ( $\text{SrLaFeMoO}_6$ ). **a)** Carbono, **b)** Oxígeno, **c)** Hierro, **d)** Estroncio, **e)** Molibdeno, **d)** Lantano.

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Pérdida de peso de las muestras durante la calcinación.

**Tabla 2.** Masa inicial de las muestras antes de la reducción.

**Tabla 3.** Resumen de los resultados de la reducción.

**Tabla 4.** Comparación de % pérdidas de peso de las muestras reducidas.

**Tabla 5.** Distancias interplanares con  $\lambda=1.78889 \text{ \AA}$

**Tabla 6.** Distancias interplanares con  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$

**Tabla 7.** Distancias interplanares de esta investigación, con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ .

**Tabla 8.** Masa molecular de los elementos.

**Tabla 9.** Masa molecular de los reactivos para la síntesis.

**Tabla 10.** Masa de reactivos para cuando  $x = 1$

**Tabla 11.** Masa de reactivos para cuando  $x = 0.75$

**Tabla 12.** Masa de reactivos para cuando  $x = 0.5$

**Tabla 13.** Masa de reactivos para cuando  $x = 0.25$ .

## 1 INTRODUCCIÓN

Una de las principales aportaciones de la química al desarrollo tecnológico de las sociedades modernas, ha sido su contribución al descubrimiento y elaboración de todo tipo de materiales con los que están hechos la gran variedad de objetos y herramientas de las cuales se sirve la humanidad.

El estudio de nuevos materiales con características novedosas ha despertado un gran interés en el desarrollo de la ciencia a nivel mundial por las múltiples aplicaciones e innovaciones tecnológicas, la disminución de costos y el perfeccionamiento de las tecnologías de uso diario. El desarrollo tecnológico ha impulsado nuevos desafíos, como obtener materiales con nuevas prestaciones debido a sus peculiares características o que permitan la miniaturización de los sistemas existentes. La síntesis y desarrollo de materiales cerámicos es de interés mundial dado que sus nuevas propiedades han incrementando su uso y aplicaciones.

Fue en el año de 1947 cuando William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain dan a conocer al mundo un dispositivo de estado sólido al que le llaman resistencia de transferencia, que será más conocido como transistor [1].

Desde la invención del transistor en la década de los 40's, los dispositivos electrónicos han basado su funcionamiento en la manipulación de la carga electrónica para almacenar y procesar información.

La ciencia de los materiales se ocupa de investigar la relación que existe entre la estructura y las propiedades de los materiales. Una tarea formidable de la ciencia de los materiales es encontrar materiales adecuados para aplicaciones magnetoelectrónicas. Los candidatos dentro del gran grupo de las perovskitas son las dobles perovskitas ferromagnéticas, que combinan alta temperatura de Curie y un comportamiento medio metálico.

Desde el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante en manganitas hubo un creciente interés en preparar nuevos materiales que podrían tener esta propiedad debido a que este efecto es de interés tecnológico para almacenar información en los dispositivos de memoria magnética. La física de los sistemas medio metálicos se ha vuelto muy atractiva a la luz de sus posibles aplicaciones magnetoelectrónicas, por lo que los materiales con magnetorresistencia gigante a bajo campo magnético y a temperatura ambiente son altamente deseables.

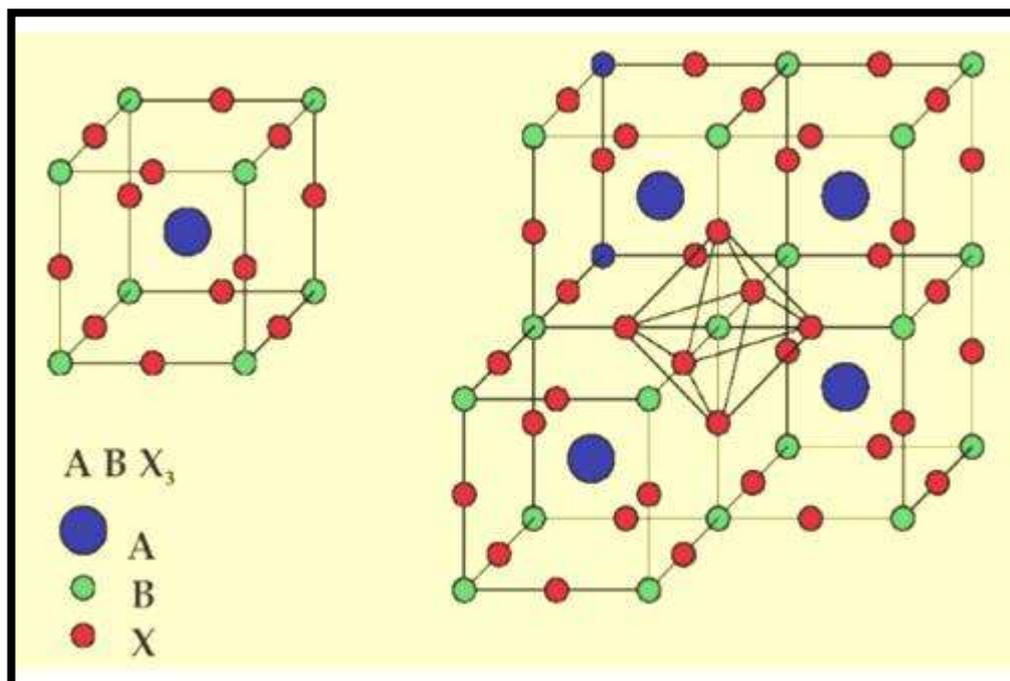
Los primeros materiales magnetorresistivos estudiados en los últimos tiempos fueron las manganitas tipo perovskita [2]. Ha sido una intensa búsqueda de compuestos con temperatura de Curie sustancialmente alta a la temperatura en las manganitas. En 1998, K. I. Kobayashi y colaboradores [3] reportaron que la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , que no contiene manganeso, presenta una temperatura de Curie de 415 K y magnetorresistencia a bajos campos magnéticos en comparación con las manganitas.

La más básica de todas las propiedades inesperadas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  es la alta temperatura de transición magnética. Es inusual en vista del hecho de que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  estén muy separados en este compuesto, lo que sugiere una interacción magnética débil. Además de estos atributos tecnológicamente deseables en el material, esta doble perovskita presenta también un gran interés desde el punto de vista de la investigación básica que define los aspectos fundamentales a nivel estructural, electrónico y magnético, que permiten explicar las sorprendentes propiedades de estas perovskitas.

Gran parte del interés en las dobles perovskitas surge de obtener óxidos medio-metálicos con altas temperaturas de Curie. Recordando que la máxima magnetorresistencia en las manganitas con estructura perovskita se encuentra en los límites inferiores a la temperatura de Curie, esta temperatura en las dobles perovskitas las hace buenos candidatos para ser utilizados como materiales magnetorresistivos a temperatura ambiente.

La perovskitas simples son materiales que poseen un variado espectro de propiedades y aplicaciones. La fórmula química básica sigue el patrón  $ABX_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños (por ejemplo, Sr y Ti). A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición y X es, en general el oxígeno [4]. Estructuralmente, la organización en las manganitas es tal que los átomos de oxígeno ocupan los vértices de octaedros, en cuyo centro se encuentran los átomos de manganeso, mientras que los átomos de hidrógeno se distribuyen en los espacios entre los octaedros mencionados.

Como se muestra en la figura 1, el catión A se encuentra rodeado por 12 aniones formando un cubo-octaedro, mientras que el catión B se sitúa en el centro de un octaedro; los aniones X están coordinados con dos cationes B y con cuatro A. Cada catión B se encuentra en un vértice de los cubos, está fuertemente unido a los seis aniones que lo rodean, ubicados sobre las aristas del cubo, que tienen un arreglo octaédrico alrededor de él. Así, mientras que los aniones definen los vértices de los octaedros, el catión A no solamente se ubica en el centro del cubo, estará rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos, cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro.



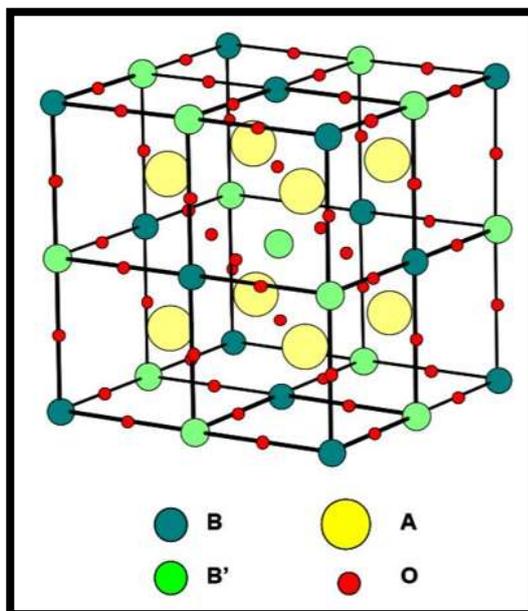
**Figura 1.** Estructura ideal de una perovskita  $ABX_3$ .

Los sitios A y B son ocupados por cationes, mientras que los sitios X son ocupados por aniones, usualmente átomos de O. En la figura 1 del lado izquierdo se muestra la unidad básica, mientras que a la derecha aparecen cuatro de esas unidades, destacando la coordinación octaédrica del átomo en un sitio B.

Estas dobles perovskitas son de la forma  $A_2BB'O_6$ , donde A y B son dos cationes de tamaño iónico muy diferente, A es un metal alcalino o un elemento del grupo de tierras raras, di o trivalente, como Ca, Sr, Ba, La, etc.; B es un ión metálico de transición, el que determina las propiedades físicas deseadas, como Y, Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ni, el átomo A es más grande que B; B' es también un ión metálico de transición y puede ser Mo, Re, Te, o W. Algunos ejemplos pueden ser  $Sr_2FeMoO_6$ ,  $Sr_2FeReO_6$ ,  $Sr_2CrWO_6$ ,  $Sr_2CrReO_6$ ,  $Ba_2FeReO_6$ ,  $Ca_2CrWO_6$ ,  $Sr_2CrOsO_6$ , etc. Los factores que controlan la disposición de los cationes B en la estructura de la doble perovskita doble son cuatro: diferencia de carga, radios iónicos y relación de tamaño de los iones A/B. El factor más influyente es 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 [5]. Estos materiales han atraído la atención, debido a su comportamiento electrónico, ya que han revelado que la estructura electrónica, tanto como la orientación de los espines, define la clase del material, si es ferromagnético, antiferromagnético o ferrimagnético, etc.

Dentro del grupo de las dobles perovskitas, el compuesto líder en estos materiales es el  $Sr_2FeMoO_6$ , del que se conoce una gran cantidad de información, por ejemplo, se sabe que sus propiedades son las de un compuesto medio metálico con una temperatura de ordenamiento magnético o de Curie elevada (comparada con las manganitas), se conocen sus constantes de red, su grupo espacial, las valencias con las que trabajan el Fe y Mo, la temperatura de ordenamiento magnético, distorsión tetragonal, estructura tetragonal, transiciones endotérmicas, el tamaño de partícula o de grano en función de la temperatura, espectro de rayos X, resistividad, magnetorresistencia a diferentes temperaturas y campo magnéticos, etc. [6].

La estructura cristalina de la doble perovskita del tipo  $A_2BB'O_6$  se muestra en la figura 2. La particularidad de las dobles perovskitas es que la posición B es compartida por dos cationes, para el caso de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$ , está compartida por Fe y Mo, los que, idealmente se ordenan alternativamente en las tres direcciones del espacio.

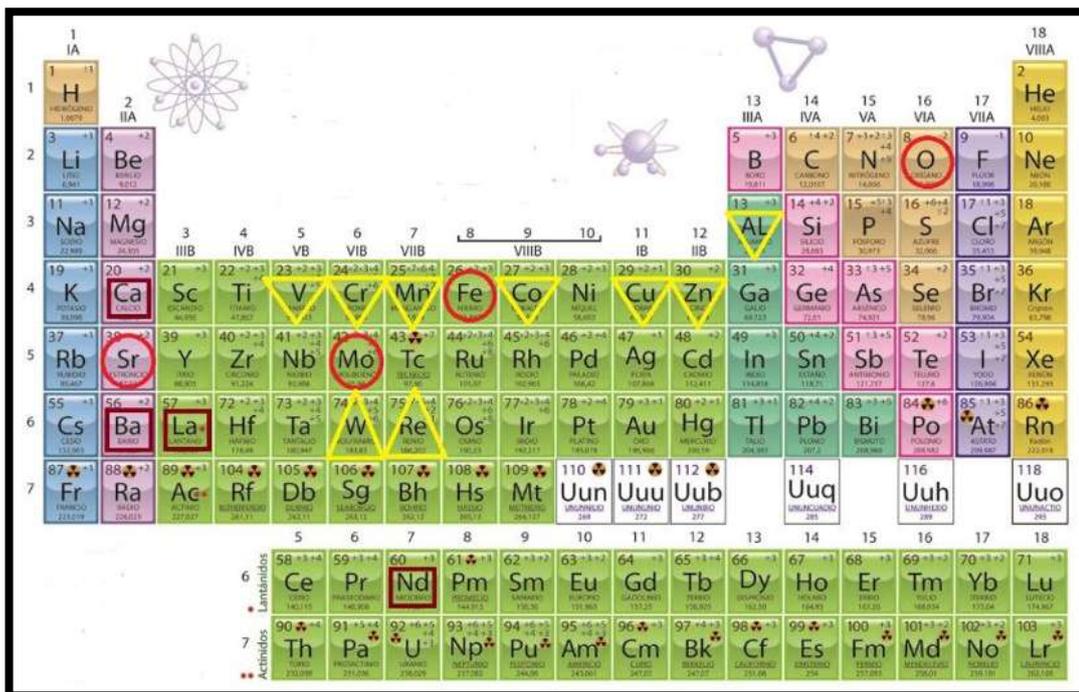


**Figura 2.** Estructura cristalina de una doble perovskita del tipo  $A_2BB'O_6$

Debido a que el intercambio de los iones mencionados puede tener efectos sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de estos materiales, puede generarse una gran variedad de materiales, cuyas propiedades sean útiles en la elaboración de dispositivos: pueden comportarse como semiconductores y, en términos magnéticos, pueden ser antiferromagnéticos, debido a ese intercambio; así, es posible aprovechar dicho comportamiento para ser aplicado en dispositivos de almacenamiento de datos, ahorro de energía e incluso en el incremento de las velocidades de procesamiento de información.

Se han investigado diferentes estrategias para aumentar la temperatura de Curie de dobles perovskitas. En particular, el aumento de electrones, logrado por medio de la sustitución del catión divalente por un trivalente. El éxito de esta estrategia ha sido ampliamente comprobado en diferentes sistemas, como  $La_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ,  $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ ,  $Nd_xCa_{2-x}FeMoO_6$ ,  $La_xBa_{2-x}FeMoO_6$  [7].

Las propiedades de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  cambian significativamente con el dopaje o sustitución de iones, en la figura 3, se muestran los elementos más apropiados para estos casos de dopaje. El dopaje induce un aumento de la temperatura de Curie de 425 K para  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a 475 K para  $\text{Sr}_{2-x}\text{LaFeMoO}_6$ , lo que indica un refuerzo de la interacción ferromagnética entre los iones  $\text{Fe}^{2+}$  [8, 9]. Esto va acompañado de una reducción sustancial de la magnetización de saturación, debido principalmente al aumento del desorden en los sitios de Fe y Mo, además hay una disminución en la magnetorresistencia.



**Figura 3.** Elementos que se utilizan en la formación y en el dopaje de las dobles perovskitas de la forma  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ .

- Elementos del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .
- Elementos adecuados para sustituir el  $\text{Sr}^{2+}$
- ▽ Elementos del sitio B utilizados para la sustitución de Fe en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .
- △ Elementos B utilizados para la sustitución del Mo.

El dopaje de los iones ha sido una herramienta muy eficaz para revelar algunos de los fenómenos más importantes de los materiales en los últimos años [10]. Como consecuencia de esta sustitución en el óxido  $A_{2-x}Ln_xBB'O_6$ , aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción, formada por los orbitales atómicos de B o B'.

La sustitución catiónica ha resultado un método eficaz para modificar ciertas propiedades de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  como lo es la temperatura de Curie [11]. El efecto de dopaje electrónico en las propiedades magnéticas y electrónicas es importante para la comprensión de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$ . La sustitución de lantano en el sitio de estroncio es una manera de dopar electrones en el sistema [12].

La modificación de las propiedades de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  mediante sustituciones catiónicas es una técnica ampliamente utilizada en el campo de los óxidos, sobre todo en aquellos que se consideran sistemas fuertemente correlacionados o superconductores de alta temperatura crítica. Es típico de estos sistemas que pequeños cambios de dopajes puedan producir grandes cambios apreciables macroscópicamente [13]. El objetivo de sustituir estroncios divalentes por iones lantano es intentar dopar con electrones la banda de conducción. Se espera que, las interacciones magnéticas se refuercen y exista un aumento de la temperatura [11, 14].

También se ha encontrado que el volumen de la celda aumenta con el dopaje de  $La^{3+}$ . El radio iónico de  $La^{3+}$  es 1,15 Å y es más grande que el de  $Sr^{2+}$  1,13 Å, por lo tanto la expansión de celda depende de los efectos estéricos asociados con los tamaños iónicos [9].

Por lo tanto, la inyección de electrones en la banda de conducción por dopaje emerge como una estrategia natural reforzar las interacciones ferromagnéticas y eventualmente elevar la temperatura de Curie en las dobles perovskitas. De hecho, se ha demostrado que el reemplazo en  $Sr_2FeMoO_6$  de un ion divalente por un trivalente conduce a un aumento de la temperatura de Curie por más de 80 K para  $x=1$  [1, 15]. Sin embargo, esta elevación está acompañada

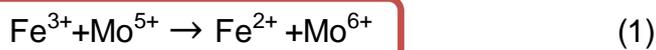
por un gran aumento en la concentración de defecto de sitio, lo que disminuye la magnetización de saturación [16]. Por tanto, las alternativas para el dopaje de electrones y la aparición de estos defectos deben explorarse. En esta dirección, el uso de  $\text{La}^{3+}$  como un ion dopante en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  puede ser doblemente interesante.

Las dobles perovskitas ferromagnéticas de composición  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ , han llamado la atención recientemente, debido a su alta temperatura de Curie, carácter medio metálico, magnetorresistencia gigante [9, 10]. Estos hechos las hacen muy atractiva desde el punto de vista de las aplicaciones magnetoelectrónicas, y han dado lugar a un creciente interés en ésta y otras familias de dobles perovskitas.

Las dobles perovskitas con composición  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  admiten una descripción sencilla en las estructuras magnéticas y electrónicas, debido a que los iones  $\text{Mo}^{5+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran alternados en los nodos de una red cubica simple [17]. Debido a que el aumento de la temperatura de Curie está acompañada en todos los casos por una fuerte disminución de la magnetorresistencia, se han encontrado los siguientes dos mecanismos responsables de este efecto no deseado [7]:

1. En primer lugar, una pérdida de polarización de espín, originada por el aumento en el desorden catiónico después de la inyección de electrones.
2. En segundo lugar, la existencia de canales de conducción intergranulares de espín independiente, posiblemente relacionado con la modificaciones químicas en los límites de grano. Aparte de esta descripción, la razón física para el decremento de la magnetorresistencia sigue siendo desconocida.

El número de electrones en la banda de conducción, por celda unitaria, es  $1 + x$ , donde  $x$  es la concentración de iones trivalentes  $\text{La}^{3+}$  [18]. El volumen de la celda unitaria es mayor que en la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , lo que se atribuye al tamaño de la subcelda B, debido a la inyección de electrones. El aumento del volumen de la celda surge debido a la diferencia de radios iónicos del  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ , que introduce distorsiones estructurales que pueden alterar la estructura de bandas y cambiar la densidad de estados. La distancia de enlace Fe-Mo-O crece con el aumento de  $\text{La}^{3+}$ , provocando el aumento del enlace Mo-O, mientras el enlace Fe-O permanece constante, esto implica que el dopaje electrónico se destina principalmente a Mo en lugar de Fe. Esto haría que la valencia de Fe y Mo se comporte de manera similar a la de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sin dopar [19]. El orden perfecto de los iones alternos de Fe y Mo en los sitios octaédricos promueve el equilibrio de la reacción (1), ya que el electrón itinerante de espín minoritario es compartido por ambos tipos de átomos.



La reducción del orden catiónico en la posición B parece indicar que los electrones extra que provienen del lantano son captados por el molibdeno. Efectivamente la disminución de la diferencia de cargas eléctrica entre los cationes B-B' está directamente relacionada con la aparición del desorden catiónico. Además, existen estudios de compuestos similares, a saber,  $\text{LaSrFeMoO}_6$  y  $\text{LaBaFeMoO}_6$ , donde estiman que el estado de carga de los cationes B está mucho más cerca del estado  $\text{Fe}^{3+} : \text{Mo}^{5+}$  que del estado  $\text{Fe}^{2+} : \text{Mo}^{5+}$ , mostrando tendencia del Mo a captar electrones [8].

Si bien la estructura de los compuestos con  $x > 0.6$  de la serie  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  para esos niveles de dopaje la subred Fe-Mo es un total desorden, por lo que la estructura de estos compuestos se puede considerar como los de una perovskita simple [20].

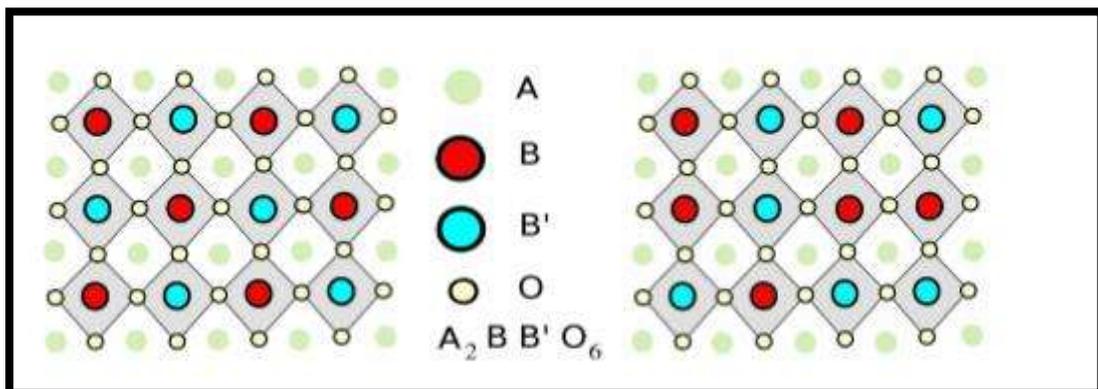
Las dobles perovskitas suelen presentar distintos tipos de defectos catiónicos. En particular, hay que mencionar a los defectos de sitio y de antifase, los que se describen a continuación.

### Defecto de sitio

Si bien en una doble perovskita ideal los cationes B y B' se encuentran ordenados alternativamente en las tres direcciones del espacio, es común la existencia de defectos catiónicos en los que un catión B (B') ocupa la posición B' (B), en lo que se denomina un defecto de sitio.

La aparición del trastorno de sitio (cationes Fe ocupan sitios Mo y viceversa) es muy común en este tipo de dobles perovskitas con una diferencia de carga de 2 entre los cationes B ( $\text{Fe}^{+3}$ ) y B' ( $\text{Mo}^{5+}$ ).

Este trastorno influye drásticamente en los lazos magnéticos del material, lo que provoca reducción de la magnetización de saturación. El efecto estérico juega un papel importante, efecto que viene de la sustitución de  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ , que es acompañada por una expansión del volumen de la celda y una distorsión de los octaedros de oxígeno [21].



**Figura 4.** Defecto catiónico de sitio.

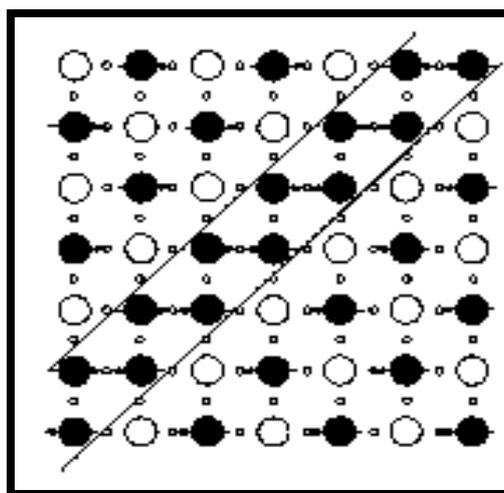
Donde dos átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{5+}$  intercambian sus posiciones en la red cristalina (elementos color rojo y azul) del lado izquierdo (modelo ideal) y en el derecho se presenta el defecto de sitio.

Por otra parte, se ha demostrado que es posible controlar la cantidad de defectos de sitio mediante una adecuada elección de la síntesis, obteniéndose muestras con mayor grado de orden para procesos a más alta temperatura [22]. El trastorno catiónico aumenta con el dopaje, comportamiento que está relacionado con la localización selectiva de los electrones inyectados en los sitios de Mo, lo cual reduce la diferencia de carga entre los cationes Fe y Mo y, por tanto, debilita la fuerza que controla el acoplamiento de Fe-Mo [23].

La doble perovskita  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  es de una sola fase con un grupo espacial  $I4/mmm$  y con una estructura tetragonal, siendo los valores de los parámetros de red  $a = 5,59 \text{ \AA}$  y  $c = 7,90 \text{ \AA}$ , siempre y cuando no exista una sustitución máxima del 25% de  $Sr^{2+}$  [24].

### Defecto de antifase

Consiste en un desfase o pérdida de coherencia en la periodicidad de los dominios cristalinos, como se ilustra en la figura 5. Los átomos de Fe y Mo se muestran en negro y blanco, respectivamente; se observa en la diagonal una pérdida de coherencia espacial en la periodicidad Fe-Mo.



**Figura 5.** Defecto catiónico de antifase.

A diferencia de los defectos de sitio, estos defectos no son puntuales sino extendidos, pudiéndose detectar por medio de microscopía electrónica de transmisión [20].

El descubrimiento de estas dobles perovskitas se enmarca en el sector de los materiales magnéticos y magnetorresistivos, los cuales tienen numerosas aplicaciones en el campo de la tecnología, como, por ejemplo:

1. Cabezas de lectura y escritura para discos duros de computadoras.
2. Grabación magnética.
3. Interruptor magnético.
4. Medidores de corriente eléctrica.
5. Memorias magnéticas.
6. Sensores magnéticos.

Las aplicaciones de los fenómenos físicos en la electrónica han jugado un papel relevante en la tecnología asociada al procesamiento de la información, desde las viejas aplicaciones del bulbo hasta el uso extensivo de la magnetorresistencia, propiedad que ha generado gran interés en la tecnología de almacenamiento, procesamiento y transmisión de la información.



**Figura 6.** Aplicaciones de las dobles perovskitas en dispositivos de uso múltiple.

La parte introductoria de esta investigación aborda el estudio de la estructura de las dobles perovskitas  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , orígenes, su composición, sus aplicaciones, los cambios que se presentan al dopar o sustituir al  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{La}^{3+}$ .

En las generalidades se analizan las bases teóricas del método por el cual se sintetizó la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ , y se presenta una descripción de la molienda mecánica, la magnetorresistencia de las dobles perovskitas y las técnicas de caracterización.

En la metodología experimental se describe la síntesis de obtención de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  por medio de la molienda mecánica, desde definir la cantidad a utilizar de cada reactivo hasta la caracterización de la doble perovskita.

En análisis y resultados se presentan y analizan los resultados de la microscopía electrónica de barrido de polvos iniciales mezclados y molidos en molino de alta energía, comparando tamaños y formas, la difracción de rayos X de la síntesis por molienda mecánica, comparando con lo que se esperaba y lo que se ha publicado.

La originalidad de esta investigación consiste en la simplicidad del proceso, las condiciones de síntesis y el uso de la molienda mecánica. A continuación se hace una comparación de las condiciones de síntesis de obtención de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ , con las que han publicado:

1. Se utilizan como precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , los cuales se mezclan en un mortero; se calcinan en aire a 900 C por 8 h, el tratamiento final de síntesis se realiza a 1250 C, durante 16 h y en una atmósfera reductora de 1%  $\text{H}_2$ - 99% Ar, con un flujo de 40 ml/s [20].

2. Se mezclan cantidades estequiométricas de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , y  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , la mezcla resultante se comprime a  $7 \text{ tons/cm}^2$ . Las pastillas son sintetizadas a  $1100 \text{ C}$  en un crisol de platino, durante  $3 \text{ h}$  en una corriente de  $5\% \text{ H}_2 - 95\% \text{ N}_2$  [9].
3. Se mezclan los reactivos iniciales en un mortero, a saber  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (deshidratado a  $1000\text{C}$ ,  $5 \text{ h}$ ), se calcinan en aire a  $900 \text{ C}$  por  $8 \text{ h}$ , se hacen pastilla, se repite la calcinación y se reducen durante  $16 \text{ h}$  a  $1200 \text{ C}$  en una atmósfera controlada de  $1\% \text{ H}_2 - 99\% \text{ Ar}$  con un flujo de  $20 \text{ ml/s}$  [8].
4. Se mezclan los polvos de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  en un mortero, la muestra se calcina a  $900 \text{ C}$  y se lleva a reducción durante  $12 \text{ h}$  a  $1200 \text{ C}$  en una atmósfera de  $2\% \text{ H}_2 - 98\% \text{ Ar}$ , con un flujo de  $150 \text{ ml/min}$  [13].
5. Los polvos de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{MoO}_3$  se mezclan en relaciones, se calcinan en aire a  $900 \text{ C}$ , se hacen pastilla y se reducen durante  $12 \text{ h}$  a  $1200 \text{ C}$  bajo una atmósfera controlada compuesta de  $5\% \text{ H}_2 - 95\% \text{ Ar}$ . El proceso se repite varias veces para completar la reacción [10].

En las referencias existen coincidencias en el método de obtención de la doble perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ , además se puede observar que en las referencias no se hace uso de la molienda mecánica, sólo muelen en el mortero de ágata. La molienda, además de evitar la sublimación del  $\text{MoO}_3$ , es una contribución original de este trabajo.

## 2 JUSTIFICACIÓN

Las dobles perovskitas que más han atraído la atención poseen una alta temperatura de Curie y presentan una magnetorresistencia colosal a bajo campo a temperatura ambiente, por lo que tienen gran potencial de aplicación en la magnetoelectrónica, pero presentan problemas para obtener las fases puras, pues las impurezas afectan sus propiedades físicas.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo General

- Sintetizar la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

### 3.2 Objetivos particulares

1. Caracterizar la doble perovskita a través de difracción de rayos x.
2. Obtener información relacionada con la morfología, porosidad, microestructura a través de microscopía electrónica de barrido.
3. Investigar los efectos de la activación mecánica sobre la formación de la doble perovskita, como el tiempo de molienda.

## 4 HIPÓTESIS

La molienda mecánica disminuye las temperaturas de calcinación y reducción porque la gran energía impartida a los polvos en el molino aporta energía de activación al sistema.

## 5 DESARROLLO DEL TRABAJO

### 5.1 REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La síntesis de materiales por reacción en estado sólido ó reacción solida es un procedimiento sencillo que permite obtener materiales con composiciones químicas deseadas a partir de algún tipo de reactivos, proceso que se lleva a cabo con un adecuado tratamiento térmico y con presión que garantice la formación de los productos de tal manera que las propiedades físicas del compuesto final sean las esperadas.

Este método, también conocido como síntesis en estado sólido, es el procedimiento más usado en la preparación de sólidos policristalinos. Consiste en la reacción directa entre óxidos u otras sales de los metales involucrados (carbonatos, óxidos, nitratos, oxalatos, etc.) en las proporciones adecuadas y a temperaturas suficientemente altas, que favorezcan la difusión en estado sólido de los cationes y aniones a través de la red cristalina, dando lugar a la fase deseada.

Las reacciones en estado sólido, además de tener gran aplicación en el ámbito de la investigación, también lo tienen en el industrial, por ejemplo;

1. La fabricación de nitruro de aluminio, un material importante tecnológicamente, ya que es muy demandado por la industria electrónica debido a su propiedad de aislante eléctrico.
2. La obtención de zeolita y catalizadores para el refinamiento de petróleo, basados en platino, silicio de alta pureza como un componente básico de los dispositivos de microelectrónica.
3. La fabricación de minerales de silicatos y aluminatos que están siendo utilizados como catalizadores bastante específicos en diferentes procesos industriales.

El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos, como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales, tales como monocristales o capas delgadas.

La reacción de estado sólido se utiliza normalmente para sintetizar compuestos inorgánicos, tales como los óxidos. Este método sintético se basa en el principio de la termodinámica; se hace una estructura cristalina energéticamente estable (cristal), cuando algunas clases de átomos se mezclan en ciertas relaciones estequiométricas definidas, se calientan a cierta temperatura, y se equilibran.

Este método se va a utilizar para sintetizar perovskitas termodinámicamente estables siempre que los reactivos de partida reaccionen en fase sólida con facilidad, sin riesgo de descomposición o volatilización.

El proceso de reacción en estado sólido se puede dividir en dos etapas: la nucleación del producto de reacción y su posterior crecimiento.

1. **El proceso de nucleación** es normalmente complejo, ya que los reactivos y el producto suelen tener estructuras muy diferentes y por lo tanto esta etapa comprende una reorganización estructural de la red cristalina de los reactivos. El proceso de nucleación se simplifica bastante cuando alguno de los reactivos tiene una estructura similar a la del producto de la reacción, distancias de enlace y ordenamientos atómicos parecidos.
2. Una vez formados los núcleos, **el crecimiento** del producto está limitado por la difusión de los iones desde los reactivos, a través de la capa de producto ya formada, hasta el final de la reacción, el cual consiste en que se realice el agrupamiento de moléculas afines para formar granos de mayor volumen.

## 5.2 MOLIENDA MECÁNICA

La molienda mecánica es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía, consiste en continuos impactos a las que son sometidas las partículas, con el objetivo de reducir su tamaño, cambiar su forma y homogeneizar los componentes que son sometidos a este proceso.

El proceso involucra tres etapas.

1. **Deformación:** El polvo que adquiere forma aplastada al estar entre las bolas, los polvos de materiales dúctiles, debido a, la colisión con las bolas se deforman fácilmente por las fuerzas de compresión.
2. **Fractura:** Se apareja una reducción de los tamaños de partículas y la iteración de los dos fenómenos conducen a un refinamiento y homogeneización de los constituyentes.
3. **Soldadura:** La soldadura en frío se lleva consigo la aglomeración de partículas; las láminas van soldándose e incrementando el espesor de las partículas por la acción de los cuerpos molidores.

El proceso se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de la partícula se reduce. En este proceso se genera gran cantidad de calor, que puede producir cuando se usan en tiempos excesivos procesos de soldadura, debido a los choques con el medio y la recristalización del polvo ya tratado.

El proceso de molienda mecánica fue desarrollado en los años 60's por John Benjamín [25], buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones a base de hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. La primera vez que se usó la molienda mecánica para sintetizar  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  fue en 2006, pero a partir de óxidos solamente [26].

**Ventajas:**

1. Evita la formación de fronteras de grano con respecto a la fundición.
2. El mecanismo es activado mecánicamente sin requerir altas temperaturas.
3. Aumenta la velocidad de reacción.
4. Evita la sublimación del  $\text{MoO}_3$ , que ocurre a 700 C.

**Desventaja:**

1. Incorporación de impurezas de los balines.

La molienda generalmente se caracteriza por obtener una aleación microestructuralmente homogénea y alcanzar grano de tamaño nanométrico; la cinética y transformación inducida durante el proceso dependen de la energía transferida del medio de molienda al polvo, y la energía transferida depende de los principales parámetros del proceso.

El tamaño de partícula depende de la velocidad de molienda. La velocidad disminuye con la disminución del tamaño de partícula y, a medida que la molienda avance y las partículas se vuelvan más finas, se volverá más y más difícil lograr mayor reducción del tamaño llegando al límite de la molienda, lo que se muestra en la figura 7.

En la síntesis de  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MoO}_6$  por molienda mecánica toma menos tiempo, la temperatura de calcinación es más alta que por la vía húmeda; en mayor escala, no hay que eliminar residuos o solventes del proceso, ni existe un paso de purificación del producto, es menos contaminante, aunque se pueden tener problemas con la homogeneidad del producto, cuyo tamaño de partícula o grano es de hasta varios micrómetros [6].

**Mecanismo de molienda mecánica**

El proceso de molienda mecánica consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de los cuerpos molidores, causando repetidas microfórmulas (donde las bolas adhieren, unen y fracturan partículas de polvo) con el objetivo de producir partículas nanométricas del orden de hasta 10 nm, ó  $10^6$  granos/ $\mu\text{m}^3$ , llamados nanogranos.

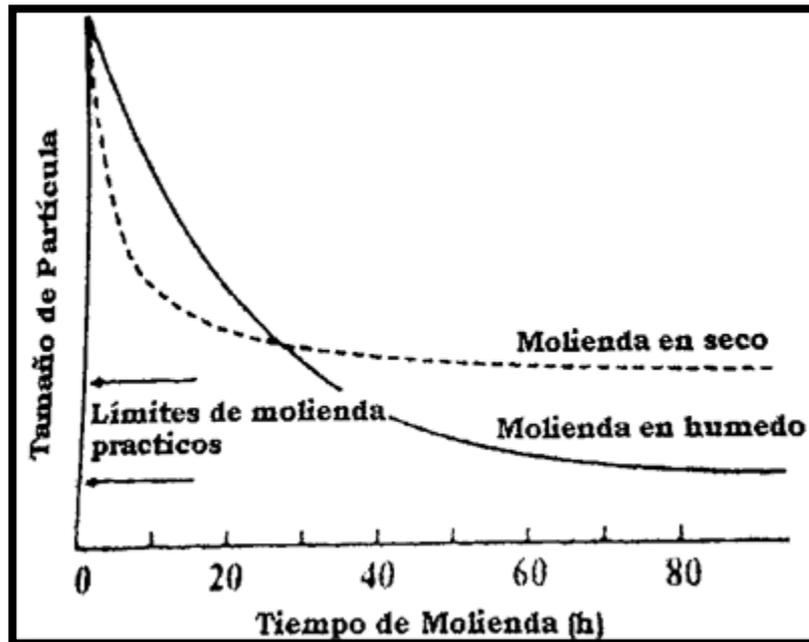


Figura 7. Tamaño de partícula vs tiempo de molienda.

Las reacciones de intercambio estudiadas por mecanoquímica se pueden representar por la ecuación del tipo:



Donde un óxido metálico es reducido por un metal más reactivo (reductor, R) al metal puro M. También se han reducido cloruros y sulfuros metálicos a metales puros de esta manera. Estas reacciones se caracterizan por un gran cambio negativo de energía libre y son, por lo tanto, termodinámicamente factibles a la temperatura ambiente. Sin embargo, todavía hoy existe la necesidad de estudio y entendimiento detallados de los mecanismos que influyen en forma mecánica en la reacción química.

### 5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura. Mediante este estudio se puede analizar la pureza de los reactivos a ser utilizados o conocer las temperaturas mínimas necesarias para la obtención de los productos deseados. Los reactivos químicos pueden sufrir variaciones en su composición (cambiar su estado de hidratación o generar reacciones de hidrólisis) cuando están en contacto con la atmósfera.

Se mide la variación de masa de una muestra cuando es sometida a alta temperatura en una atmósfera controlada. La pérdida o ganancia de masa proveen información sobre procesos de descomposición, deshidratación, reducción, vaporización, oxidación, etc.

Sus resultados pueden representarse por curvas de masa contra temperatura o tiempo, llamadas curvas termogravimétricas, o curvas de rapidez de pérdida de masa contra temperatura, llamadas curvas termogravimétricas diferenciales.

#### Componentes del Analizador Termogravimétrico

1. Balanza.
2. Horno.
3. Controlador de flujo.
4. Sistema de gas.
5. Programador para medición y control de temperatura.
6. Registrador automático de cambios de masa y de temperatura.

#### **Principio de operación:**

El equipo consiste en una microbalanza insertada en un horno, controlado por un microprocesador, que se programa con una rampa de calentamiento adecuada hasta la temperatura final del análisis. Se tara la balanza con el crisol de alúmina vacío sobre el platillo de la balanza.

La muestra se coloca sobre el platillo dentro del crisol de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se procede a comenzar el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si no es estable térmicamente. La primera etapa de descomposición es la desolvatación, pérdida de agua de hidratación, a continuación proceden los pasos de descomposición térmica, que dependen de la sustancia en estudio. A medida que procede el análisis se registra el cambio de masa mediante el microprocesador que controla al equipo. Sobre el registro gráfico se analiza la pérdida de masa.

La cámara de la balanza tiene atmosfera controlada, utilizando un flujo de hidrógeno y argón para evitar la oxidación del  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  a alta temperatura. 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 este tipo de materiales, el aparato 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. Este sistema sólo puede utilizarse con materiales que tengan una temperatura de Curie mayor a la temperatura ambiente. Típicamente las muestras requeridas van de 1 a 100 mg, se pueden detectar cambios de 0.1 g, el aumento de temperatura es lineal, pueden alcanzarse hasta 2400 C con una rapidez de 1 hasta 100 C/min.

## 5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía permite obtener imágenes aumentadas de un determinado espécimen, dependiendo de parámetros, como el tipo de muestra, la composición y la preparación de la misma, se puede obtener información relacionada con la morfología, porosidad, microestructura, composición, entre otros. Esta técnica

ayuda a corroborar cualitativamente las fases presentes en las muestras, así como poder observar los tamaños de grano y el cambio de su morfología. En esta técnica de microscopía se utilizan haces de electrones, en lugar de radiación visible en el caso del microscopio óptico. La microscopía electrónica de barrido es una microscopía electrónica de reflexión y una de las herramientas de investigación más importantes en la actualidad. La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz que es retrodispersado se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar al monitor de la TV).

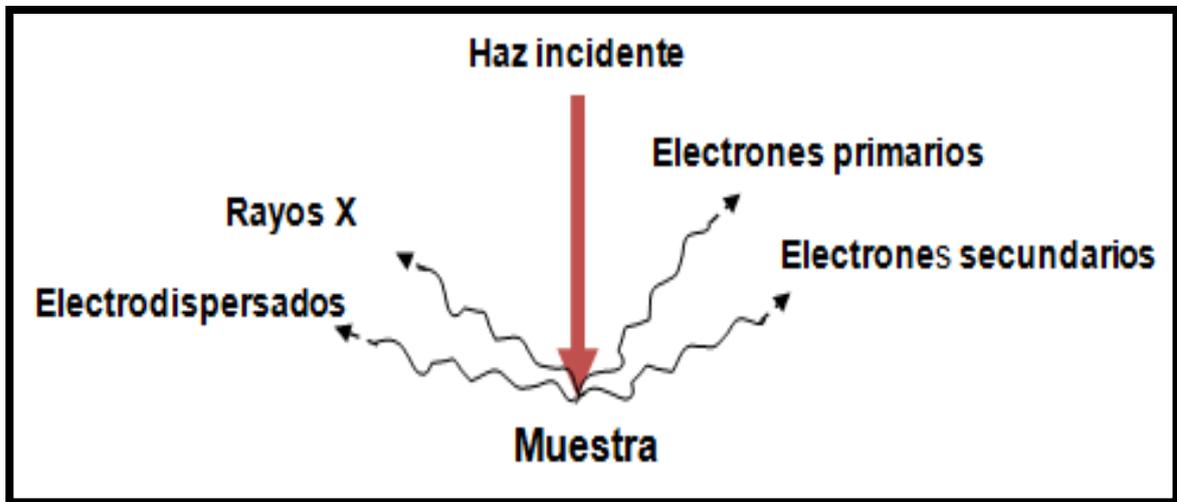
Es posible lograr aumentos en intervalos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. El microscopio electrónico de barrido se usa para la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos permitiendo ver la forma, tamaño y la organización de sus partículas.

### **Principio de operación:**

Su funcionamiento consiste en enfocar un haz de electrones a lo largo y ancho de la superficie de una muestra efectuando un barrido. Un detector recoge estas señales que dan lugar a la imagen de dicha superficie o bien a su composición elemental. Las ventajas que tiene frente a otro tipo de técnicas, como puede ser la microscopía óptica, es la diferencia entre la longitud de onda del haz de luz y la de electrones, lo cual permite obtener una mayor resolución y profundidad de campo. Los campos electromagnéticos que se utilizan como lentes, además, hacen que el haz de electrones no se desvíe. El microscopio electrónico de barrido se destaca por la alta resolución, excelente impresión tridimensional y la sencillez de preparación de las muestras.

Las señales que proporcionan mayor información son las que provienen de los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y los rayos X, como se muestra en la figura 8. Los electrones primarios expulsan a los electrones de la muestra con los que interactúan. Cuando estos electrones están débilmente ligados se les denomina electrones secundarios. Éstos, producen una imagen impenetrable de la superficie. Sin embargo, cuando los electrones primarios interactúan con el corte de un átomo, pueden ser dispersados en cualquier dirección dando lugar a los electrones retrodispersados.

Éstos son más energéticos que los secundarios y pueden provenir de una mayor profundidad de la muestra. Sin embargo, no aportan tanta información topográfica ni la resolución de la imagen es tan buena como la de los electrones secundarios.



**Figura 8.** Interacción de los electrones al chocar con la materia.

## 5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de una sustancia cristalina. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según el ángulo de ubicación de los átomos.

Actualmente sabemos que los rayos x son radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz, pero con una longitud de onda mucho más pequeña, que se encuentra aproximadamente en el intervalo de  $1.54 \times 10^{-10}$  m [27], mientras que la luz visible se encuentra dentro del orden de los 6000 Å. Por lo tanto, los rayos x ocupan una región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta dentro del espectro electromagnético completo.

Las principales aplicaciones de la difracción de rayos x son: identificación de fases, cuantificación de fases, determinación de tamaño de cristal, arreglos atómicos y microdeformaciones. La cantidad de muestra es sólo algunos decimos de gramo. Las principales ventajas de usar este método son las siguientes:

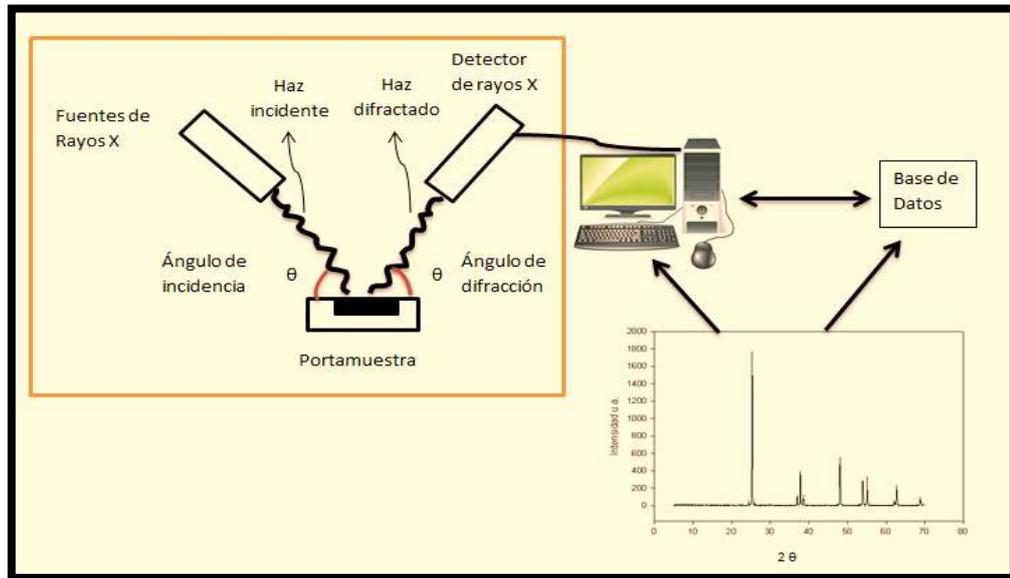
1. La identificación de un compuesto puro o los componentes de una mezcla.
2. No hay destrucción del espécimen.
3. Facilidad de identificación de polimorfos.
4. Estudio de compuestos no estequiométricos.
5. Cuantificación de fases cristalinas.

### **Principio de operación:**

El método consiste en hacer incidir sobre una muestra radiación monocromática de rayos X, los cuales se producen en un tubo de vacío, al bombardear un blanco metálico, generalmente Mo o Cu, con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 kV. Como resultado de la interacción del haz que incide con los átomos de la muestra, se produce un haz difractado cuya intensidad es medida con un detector como el mostrado en la parte superior de la figura 9; esta señal se almacena en una computadora junto con el valor de  $\theta$ . Se produce entonces un conjunto de pares de valores de intensidades y ángulo de difracción ( $2\theta$ ), cuya representación gráfica se llama patrón de difracción de rayos X o difractograma de la sustancia analizada.

Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L. Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.



**Figura 9.** Proceso de difracción de rayos x.

Cuando un haz monocromático de rayos x de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre un material cristalino con un ángulo  $\theta$ , ocurre la difracción solamente cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se indica en la figura 10 [28].

De acuerdo con la ley de Bragg (figura 10), la difracción ocurre cuando se satisface lo siguiente;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Donde

$n$  = Entero, como 1, 2, 3,....., y da el orden de difracción o espectro

$\lambda$  = Longitud de onda que incide sobre la muestra y que es constante

$d$  = Distancia que existe entre cada uno de los planos dentro del arreglo cristalino que presenta la muestra y que le es característica

$\theta$  = Ángulo con el que incide  $\lambda$ .

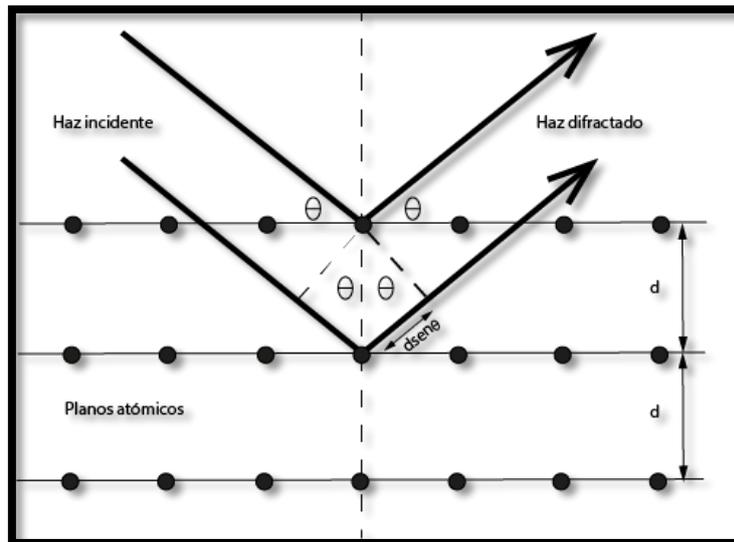


Figura 10. Ley de Bragg.

## 5.6 MAGNETORRESISTENCIA

La magnetorresistencia (MR) se define como la variación en porcentaje de la resistividad en presencia de un campo magnético,  $H$ , respecto a la resistividad en ausencia de campo  $H_0$  ( $H=0$ ):

$$MR(H) = \frac{r(H) - r(H_0)}{r(H_0)} \times 100\% \quad (4)$$

Donde:

$r(H)$  = Resistencia que depende del campo como una función del campo aplicado

$r(H_0)$  = Resistencia a campo cero.

Esta propiedad ha generado gran interés tanto en la física como en la ingeniería de dispositivos electrónicos, por múltiples aplicaciones tecnológicas de sensores y grabación magnética.

Aunque el efecto magnetorresistivo es grande en los óxidos con estructura tipo perovskita, ni la sensibilidad ni la dependencia de la temperatura (pequeña MR a temperatura ambiente) son suficientes para explicar el fenómeno. En consecuencia los compuestos que exhiben magnetorresistencia colosal también se encontrarán vinculados a una elevada polarización del espín de los electrones de conducción. La máxima polarización de espín es del 100%, lo cual significa que el material es ferrimagnético.

La magnetorresistencia es un fenómeno físico relacionado con la magnetoelectrónica. Este fenómeno puede originarse por varios motivos, que dan lugar a varios tipos de magnetorresistencia, las cuales son:

1. **Ordinaria (OMR):** Es la magnetorresistencia típica de los metales en los que los electrones de conducción se ven sometidos a la componente magnética, obedeciendo la ley de Lorentz. Esta magnetorresistencia es positiva y muy pequeña, típicamente inferior a 1%.
2. **Anisotrópica (AMR):** Es debida a cambios en la resistencia de metales ferromagnéticos, puede llegar hasta el 20% y se observa al cambiar la dirección del campo aplicado respecto a la dirección de la corriente.
3. **Gigante (GMR):** Este tipo de magnetorresistencia fue observado por primera vez en sistemas multicapas metálicas en los que las capas ferromagnéticas puede llegar hasta un 200% a baja temperatura y presentar valores considerables a temperatura ambiente.
4. **Colosal (CMR):** Este tipo de magnetorresistencia está relacionado con una fuerte correlación entre los electrones de conducción y el estado de la red cristalográfica, presentándose generalmente acompañada de transiciones metal-aislante. En la década de los 90's se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios que presentan un tipo de magnetorresistencia no vista hasta entonces a la que se le llamó colosal, debido a la gran magnitud que puede alcanzar, hasta un 105%.

## 6 EXPERIMENTACIÓN

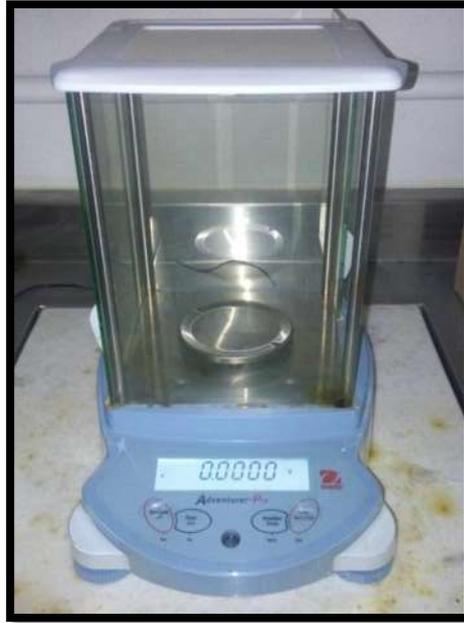
La doble perovskita a sintetizar es una de la forma  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ , la cual se obtuvo a partir de diferentes composiciones  $x= 0.25, 0.5, 0.75, y 1$ . Los reactivos a utilizar son polvos de  $SrCO_3$  (+99.9 %, Aldrich),  $MoO_3$  (99.99 %, Aldrich),  $Fe_2O_3$  (99.98 %, Aldrich) y  $La_2O_3$  (99.99 %, Aldrich), los cuales se pesaron secos para dar en total  $2.0000\pm 0.0002g$

La metodología general de la síntesis de la perovskita doble  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  se aprecia en figura 17, en la cual se observa que en el primer nivel se encuentran los reactivos previamente deshidratados por un tiempo aproximado de 6 h a una temperatura de 100 C, en una estufa, como la que se muestra en la figura 11, con la finalidad de eliminar el agua libre, que aloja mediante adsorción en la superficie de los polvos y en sus poros, aunque durante 10 min a 100 C parecen ser suficientes. Cabe destacar que el reactivo  $La_2O_3$ , a diferencia de los demás, es altamente higroscópico. Se llevó a la estufa de secado por 45 min a 100 C.



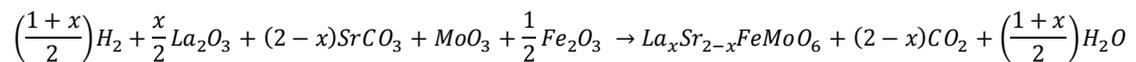
**Figura 11.** Estufa de secado.

Ya secos los reactivos, se procedió a pesarlos en una balanza analítica como la que se muestra en la figura 12, de precisión de 0.1 mg, de acuerdo con los requerimientos estequiométricos.



**Figura 12.** Balanza analítica de alta precisión.

La obtención de la doble perovskita  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  se hará mediante la siguiente reacción:



Posteriormente se lleva a cabo el premezclado de reactivos, el cual se realizó mediante un mortero con pistilo de ágata durante 10 min, como se muestra en la figura 13.

La muestra adquirió el siguiente aspecto físico; un color rojizo, el tamaño de grano es más diminuto y una textura más fina.



**Figura 13.** Mortero de ágata para el premezclado.

La mezcla homogeneizada o premezclada se lleva al molino marca 8000 M Spex Mixer Mill, durante 6 h, el cual opera a 1725 rpm, como el que se muestra en la figura 14, con intervalos de 30 min, con la finalidad de homogeneizar y reducir el tamaño de partícula de los reactivos, así como obtener la primera fase precursora el  $\text{SrMoO}_4$ , mientras que para la especie sin reaccionar, el reactivo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se activará su energía para que la siguiente fase del procedimiento.



**Figura 14.** Molino vibratorio de alta energía.

La mezcla se somete a una calcinación en aire en un mufla como la que se muestra en la figura 15, colocando una rampa de calentamiento del orden de 15 C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 C, donde los polvos permanecerán por un tiempo de alrededor de 3 h, con la finalidad de eliminar los carbonatos y promover la interdifusión de los cationes de los granos, finalizando con la formación del segundo precursor.



**Figura 15.** Horno mufla B-180

Enseguida la muestra es sometida a una reducción en un analizador termogravimétrico, como se muestra en la figura 16, dicho análisis se realiza en una atmósfera inerte con 98% He y 2% de H<sub>2</sub> a un flujo 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 16.** Analizador termogravimétrico

Figura 17. SINTESIS DE LA DOBLE PEROVSKITA  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$



## 7 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN RESULTADOS

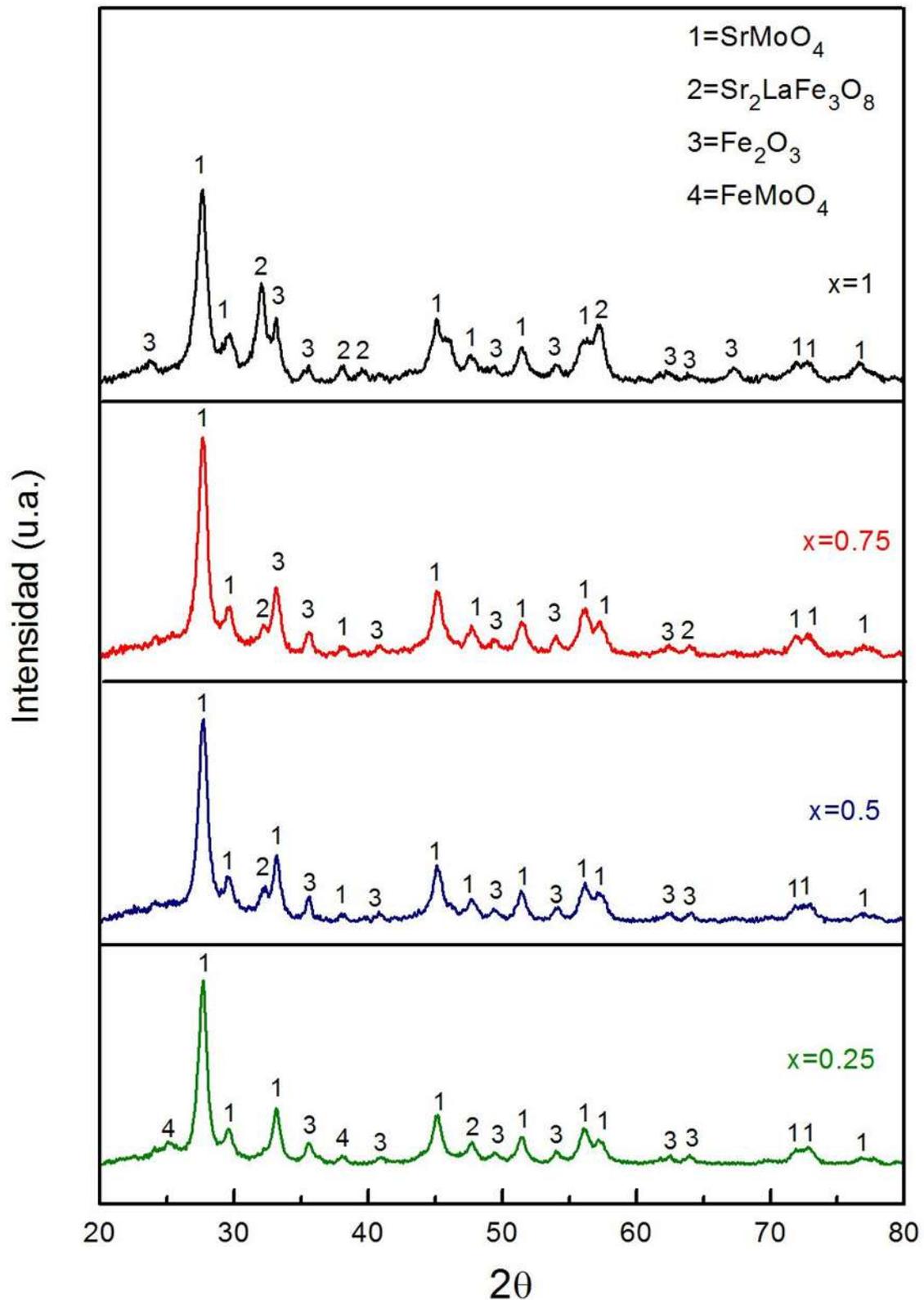
Las fases precursoras obtenidas en cada etapa del proceso de síntesis de la doble perovskita  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  fueron estudiadas en un difractómetro de rayos x Siemens D-5000, el cual se utilizó con un intervalo de medición  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con un velocidad de  $0.02^\circ/2\text{ s}$ , con un potencial de 34 KV y con una longitud de onda  $\lambda=1.5406\text{ \AA}$ .

### 7.1 MOLIENDA MECÁNICA

Como resultado de la molienda se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia el proceso de síntesis, aumenta el área superficial y provoca que las partículas sean más reactivas, generando la aparición de las primeras fases precursoras de la doble perovskita, según la siguiente reacción durante la molienda:



En la figura 18 se muestran los difractogramas obtenidos a través del análisis de difracción de rayos x, para cada una de las composiciones de la muestra.



**Figura 18.** Difractogramas de los polvos ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, y 1$ ) molidos durante 6 h en molienda mecánica, a 1725 rpm. Aparición de las primeras fases precursoras  $\text{SrMoO}_4$  y  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_2\text{O}_3$ .

En los difractogramas de la figura 18 se puede observar que existen picos grandes que se asocian a la aparición de la primera fase precursora  $\text{SrMoO}_4$ . El reactivo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  persiste durante la molienda de alta energía, a diferencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y el  $\text{MoO}_3$ , que han reaccionado para dar el resultado señalado en la reacción (5).

En el difractograma para la muestra con la composición de  $x=0.25$  aparece un nuevo componente, que es el molibdato de hierro ( $\text{FeMoO}_4$ ), debido a que en esas muestras los reactivos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el  $\text{MoO}_3$  parecen tener moles en exceso y además posiblemente el tiempo para que reaccionen por completo no fue el suficiente.

Se ha expresado que el  $\text{SrMoO}_4$  no puede ser obtenido por molienda de alta energía [26], contrario a lo que se comprueba en esta investigación mediante los difractogramas se puede apreciar la formación de esta fase precursora.

El  $\text{SrMoO}_4$  es una fase común que se encuentra en la síntesis de compuestos del tipo  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  [8, 9, 10, 13]. El  $\text{SrMoO}_4$  puede ser reducido por debajo de 800 C a  $\text{SrMoO}_3$  [22], que tiene una alta conductividad. Esta fase  $\text{SrMoO}_4$  tiene la función de aumentar el transporte de “spin” polarizado, incrementando sustancialmente la magnetorresistencia a bajo campo.

## 7.2 CALCINACIÓN

De acuerdo a la figura 17, después de la molienda mecánica se pesaron cada una de muestras para ser introducidas a una estufa, donde se realizó la calcinación, con una rampa de calentamiento del orden de 15 C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 C, los polvos permanecieron por un tiempo de alrededor de 3 h a esta temperatura con la finalidad de activar la energía de la especie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para que reaccione y se genere la segunda fase precursora  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

Transcurrido el tiempo de calcinación, las muestras se volvieron a pesar y hubo pérdida de peso, debido al desprendimiento de  $\text{CO}_2$  y de la humedad de los reactivos  $\text{La}_2\text{O}_3$  y el  $\text{MoO}_3$ , que son altamente higroscópicos [20], ya que tienen la capacidad de absorber humedad del medio circundante. El porcentaje de pérdida de peso durante la calcinación se puede observar en la tabla 1.

**Tabla 1. Pérdida de peso de las muestras durante la calcinación**

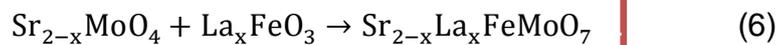
Muestra	Peso antes de calcinar, g	Peso después de calcinar, g	% Pérdida de peso
x=1	0.6675	0.6107	8.5
x=0.75	0.8291	0.7411	10.6
x=0.5	0.4469	0.3969	11.1
x=0.25	0.3213	0.2892	10

Al calcinarse las muestras cambiaron su aspecto físico de color rojizo (figura 13), a un color negro, como se observa en la figura 19.



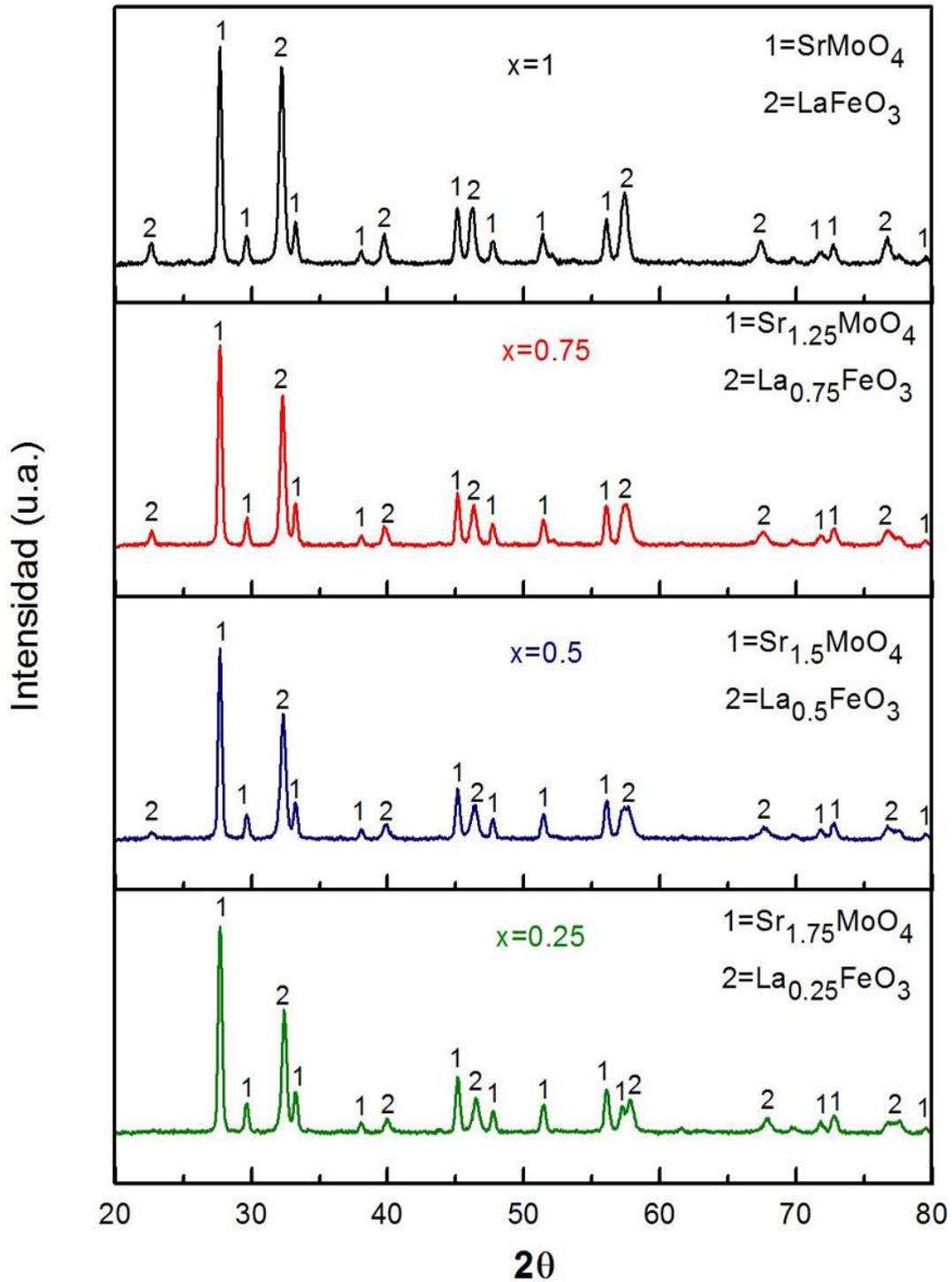
**Figura 19.** Muestras calcinadas a 900 C por 3 h.

El reactivo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aún persiste después de la molienda mecánica, pero después de la calcinación fue parte fundamental para la aparición de la segunda fase precursor  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_7$ , de acuerdo a la siguiente reacción:



La figura 20 muestra los difractogramas obtenidos para cada una de las composiciones que se sometieron a calcinación.

El patrón de difracción de rayos x mostrado en la figura 20 confirma la transformación total de todos los precursores a la segunda fase precursora. Para cada diferente composición de la muestra se obtiene su respectiva fase precursora.



**Figura 20.** Difractogramas de los polvos ( $x= 0.25, 0.5, 0.75,$  y  $1$ ) calcinados por 3 h a 900 C. Aparición de la segunda fase precursora  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

## 7.3 REDUCCIÓN

Antes de iniciar los análisis termogravimétricos se debe tarar el brazo de transporte de muestras, definir la razón de calentamiento, comprobar que se está registrando la temperatura, establecer la rampa de temperatura del análisis y verificar nuevamente el flujo de He y del H<sub>2</sub>.

Una vez comprobado el sistema se le indica al programa que registre la masa de la muestra. Luego el sistema eleva la cámara térmica hacia la posición de la muestra, cierra el sistema e inicia con las condiciones establecidas por el usuario.

Las condiciones de operación de la balanza termogravimétrica son: una precisión del equipo de 0.003 mg, donde todo el proceso es controlado por una computadora, y los cambios de pesos son reportados en intervalos de 2 seg. La cámara de reacción tiene una presión de 10 Pa durante los 10 primeros minutos, después que el equipo es encendido, para después ser llenada con los gases He e H<sub>2</sub>

Las masas iniciales introducidas en el analizador termogravimétrico para cada una de las muestras se presentan en la tabla 2. El contenedor del analizador permite reducir muestras de hasta 40 mg.

**Tabla 2. Masa inicial de las muestras antes de la reducción**

<b>Muestra</b>	<b>Masa Inicial (mg)</b>
<b>X=1</b>	31.5
<b>X=0.75</b>	38.9
<b>X=0.5</b>	31.5
<b>X=0.25</b>	31.8

La reducción se realizó bajo un proceso isotérmico, se inició calentando el horno a una velocidad de 8 C/min. Una vez llegada a la temperatura de 1100 C se mantuvo la temperatura 10 min con la finalidad de estabilizar la temperatura del horno y el flujo del gas He; posteriormente se introduce el flujo de H<sub>2</sub>, que es menor al que se ha publicado [8, 9, 10, 13], el cual es determinante para iniciar la etapa de reacción (7), ya que arrancará un oxígeno de la celda unitaria formando vapor de H<sub>2</sub>O, es por ello que se debe de utilizar el flujo adecuado; de lo contrario, no se obtendrá el producto esperado

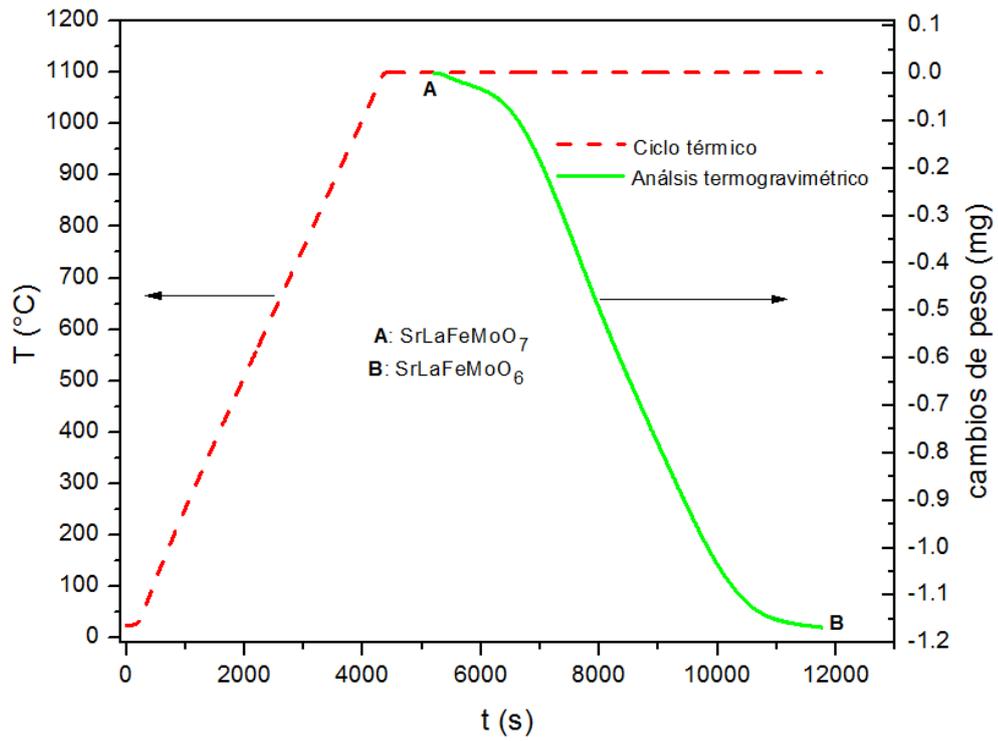
La reacción finaliza cuando la conversión del producto haya terminado y es determinada por la porción horizontal de la curva termogravimétrica en el punto B. Al finalizar el proceso se enfrió el horno a una velocidad de 50 C/min hasta la temperatura ambiente.

El termograma resultante contiene toda la información de la muestra, masa de la muestra inicial, la fecha, el operador del equipo e incluso la ruta donde se almacena el termograma.

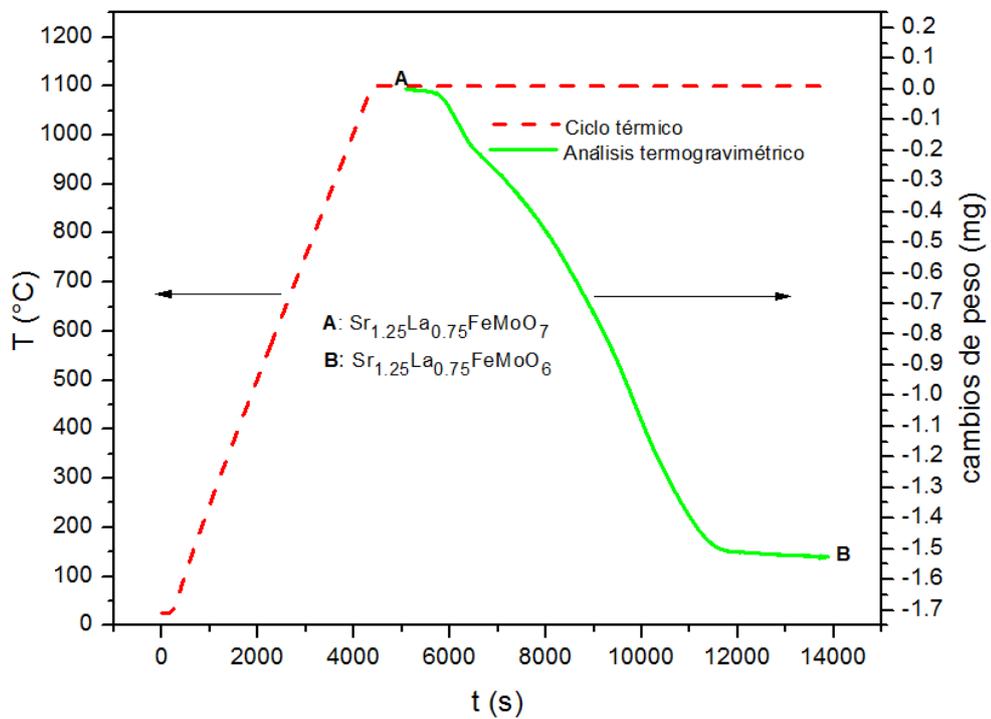
En las figuras 21 a 24 se muestran las gráficas de las diferentes composiciones de la muestra, conocidas como termogramas o curvas termogravimétricas. En ellas se presenta la pérdida de peso en el eje y-y', frente a la temperatura y al tiempo en el eje x-x'. En este caso las unidades elegidas han sido mg, T en °C y t en s. La curva verde corresponde al termograma y la línea de color rojo indica el ciclo térmico del proceso. Estos resultados se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3. Resumen de los resultados de la reducción**

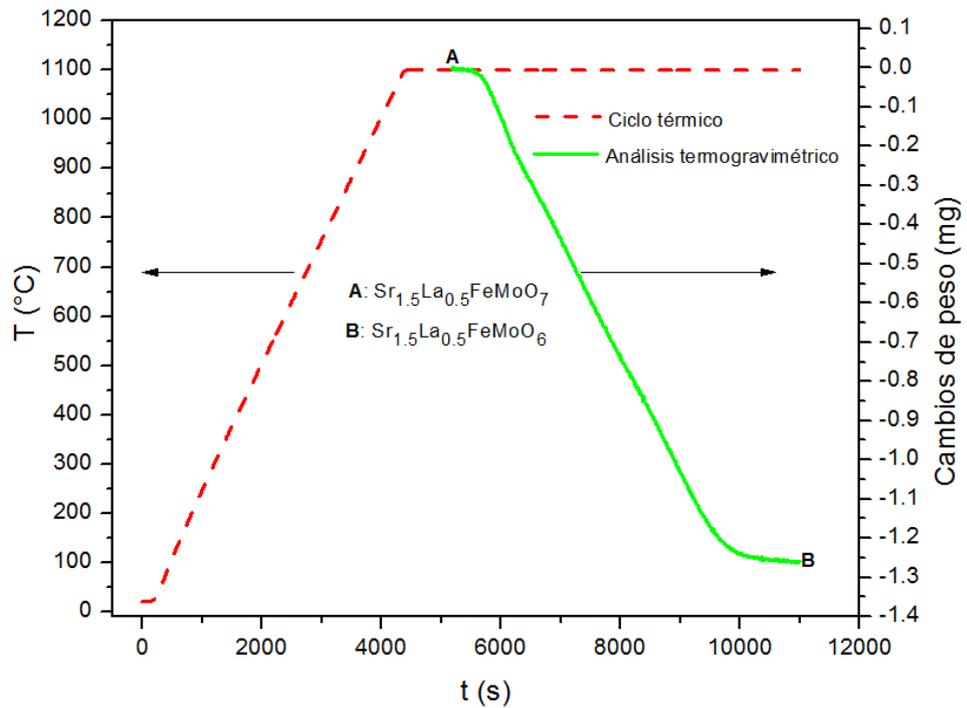
Producto	Tiempo de formación (h)	Pérdida de peso, mg	Pérdida de peso %
SrLaFeMoO <sub>6</sub>	3.05	1.17	3.71
Sr <sub>1.25</sub> La <sub>0.75</sub> FeMoO <sub>6</sub>	3.3	1.55	3.98
Sr <sub>1.5</sub> La <sub>0.5</sub> FeMoO <sub>6</sub>	2.8	1.25	3.96
Sr <sub>1.75</sub> La <sub>0.25</sub> FeMoO <sub>6</sub>	2.8	1.28	4.02



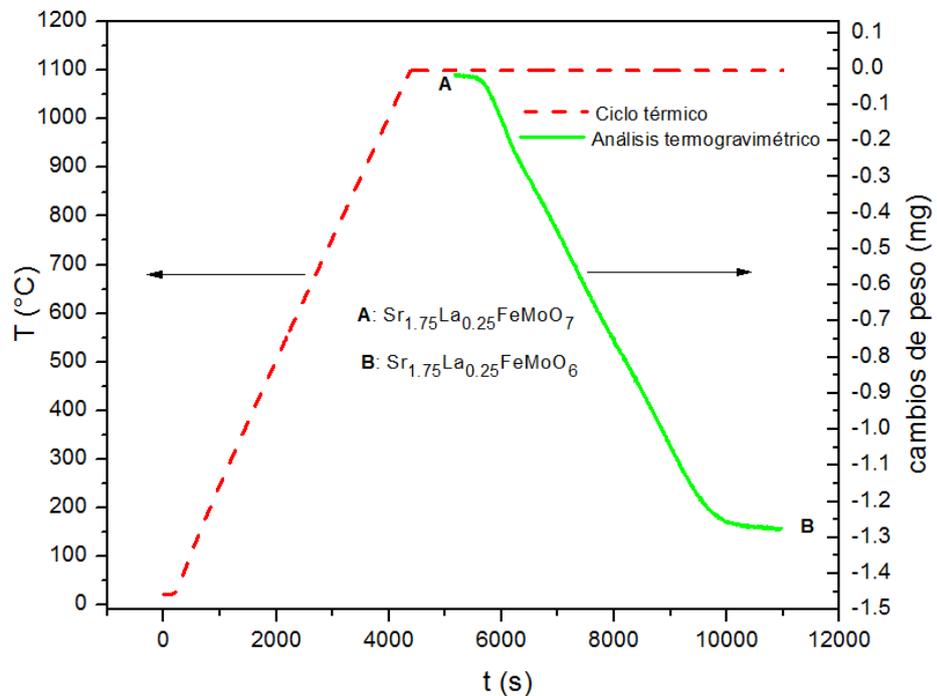
**Figura 21.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .



**Figura 22.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$ .

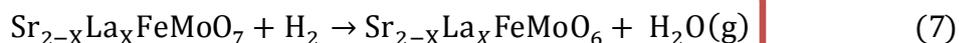


**Figura 23.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$



**Figura 24.** Curva termogravimétrica del tiempo y de temperatura de reducción para las perovskitas  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ .

La reacción generada en el analizador termogravimétrico es la siguiente:



donde el Mo cambia de valencia +6 a +5 y el Fe de +2 a +3 reaccionando con el H<sub>2</sub>. A partir de la reacción (7) se puede calcular la pérdida teórica de agua para cada muestra y de pérdida real de masa se estima ecuación (8).

$$\Delta W_{exp} = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (8)$$

donde W<sub>0</sub> es la masa inicial de la muestra, W<sub>i</sub> es la masa final de esta misma y ΔW<sub>exp</sub> es el porcentaje de pérdida experimental.

**Tabla 4. Comparación de % pérdidas de peso de las muestras reducidas**

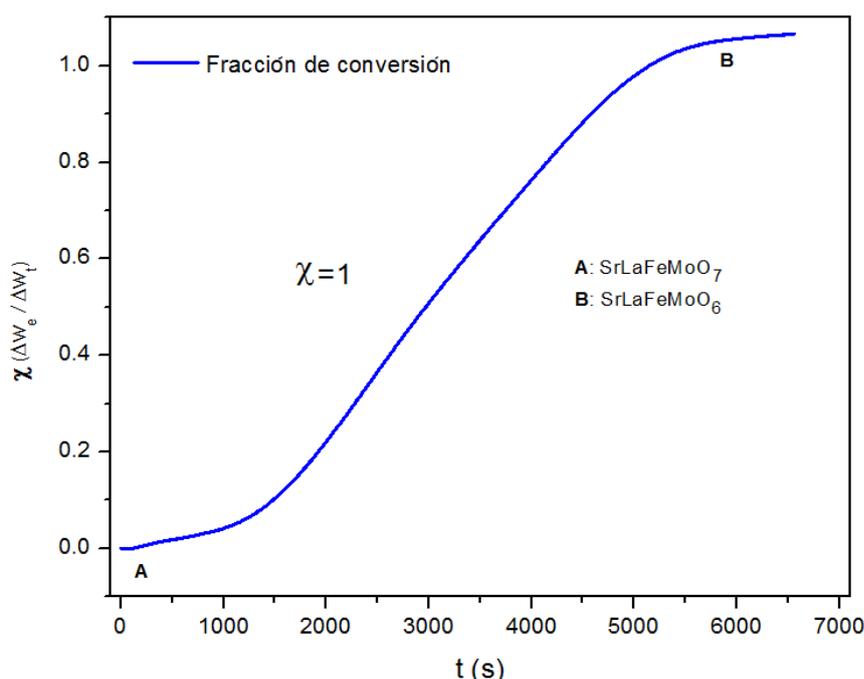
Composición	% pérdida teórica	% pérdida experimental
<b>x=1</b>	3.67	3.71
<b>X=0.75</b>	3.77	3.98
<b>x=0.5</b>	3.87	3.96
<b>x=0.25</b>	3.98	4.02

En la tabla 4 se observa que la pérdida experimental es mayor a la pérdida teórica, lo que podría significar que existen otras pérdidas de peso, no sólo por agua. Se ha publicado que el H<sub>2</sub> reducirá a altas temperaturas compuestos que contengan O<sub>2</sub>, como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además el carácter higroscópico de los reactivos será origen de otra pérdida de peso [29].

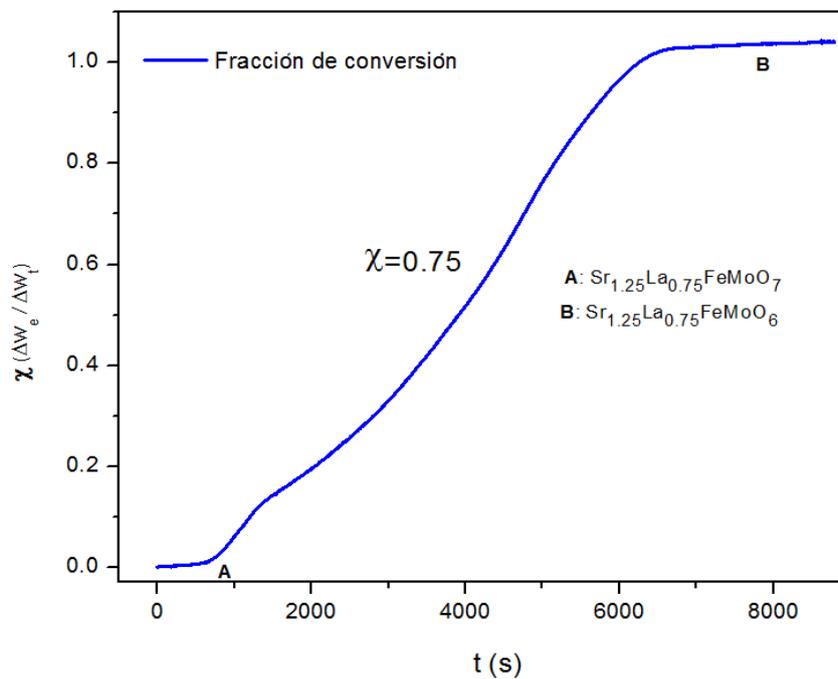
Las curvas termogravimétricas de las figura 25 a 28 muestran que la reacción se ha completado satisfactoriamente; se ha obtenido un producto muy puro debido a que se ha alcanzado una conversión aproximada al 100%. La velocidad de conversión aumenta al iniciar la reacción hasta llegar a una máxima. Este comportamiento y la cantidad de peso perdido dan evidencia de que la conversión experimental está regida por la reacción (7).

Para la doble perovskita  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$  se alcanza una conversión del 94% y una conversión aproximada a un 90% para  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ , indicando que la cinética es muy rápida y el hidrógeno fácilmente puede desprender los átomos de oxígeno de la muestra para llevar a cabo la reacción esperada. Sin embargo para  $\text{SrLaFeMoO}_6$  y  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$  se puede observar en las figuras 25 y 26 que la conversión esta por arriba del 100%, consecuencia de alguna impureza que haya prevalecido en la muestra o puede atribuirse a la medición y calibración del equipo, etc. La pérdida experimental es mayor a la teórica, de acuerdo con la ecuación (9), donde  $x$  es el grado de conversión.

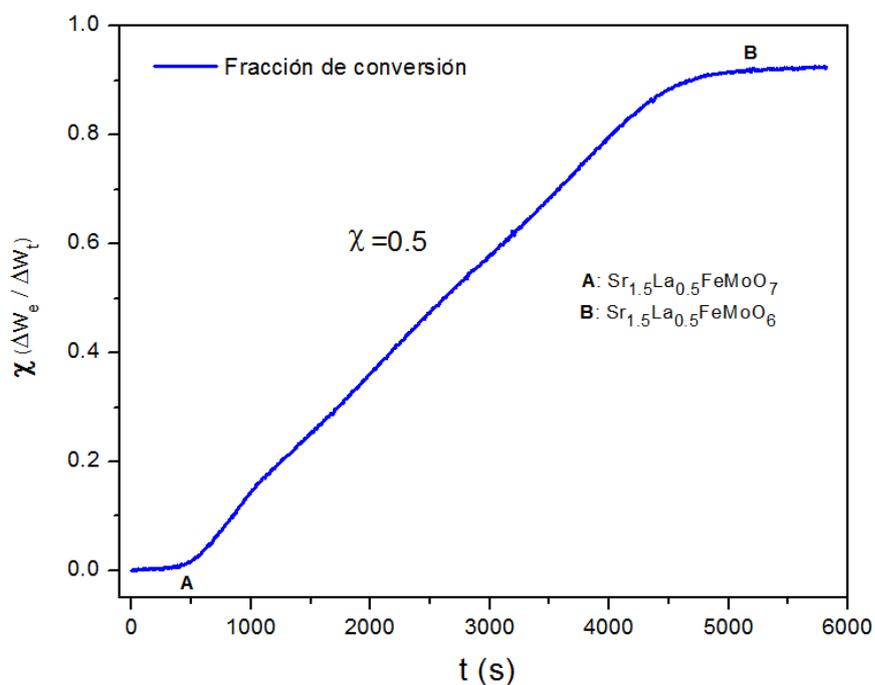
$$x = \frac{\Delta W_e}{\Delta W_t} \quad (9)$$



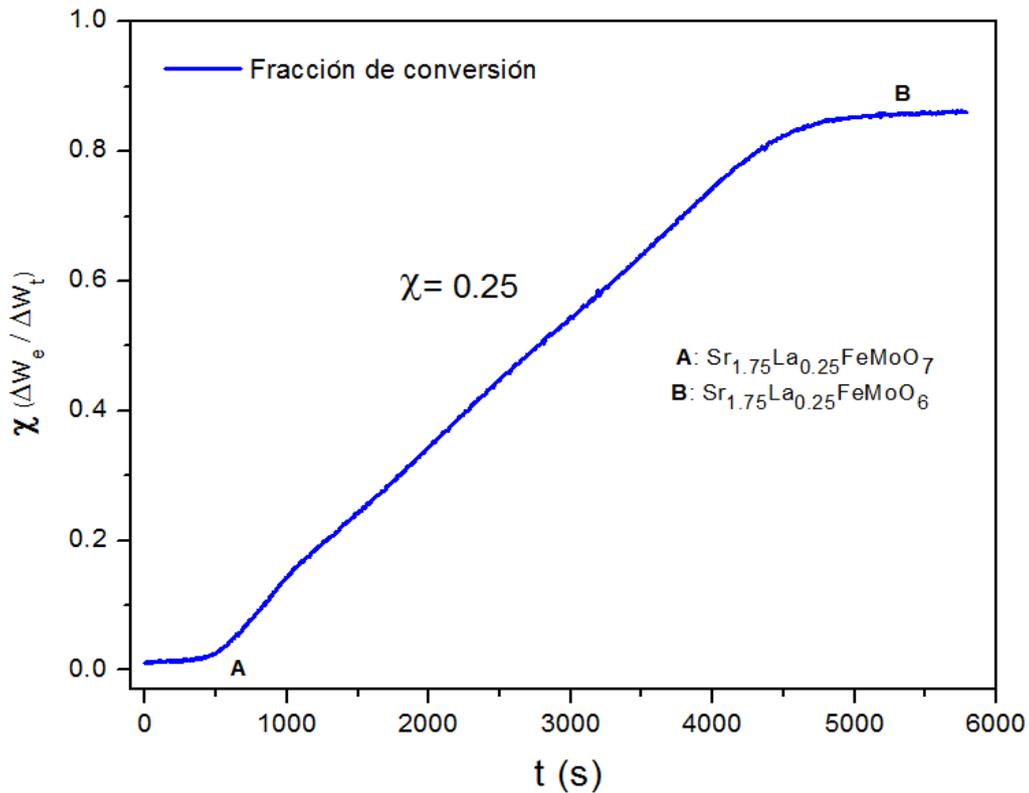
**Figura 25.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .



**Figura 26.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$ .



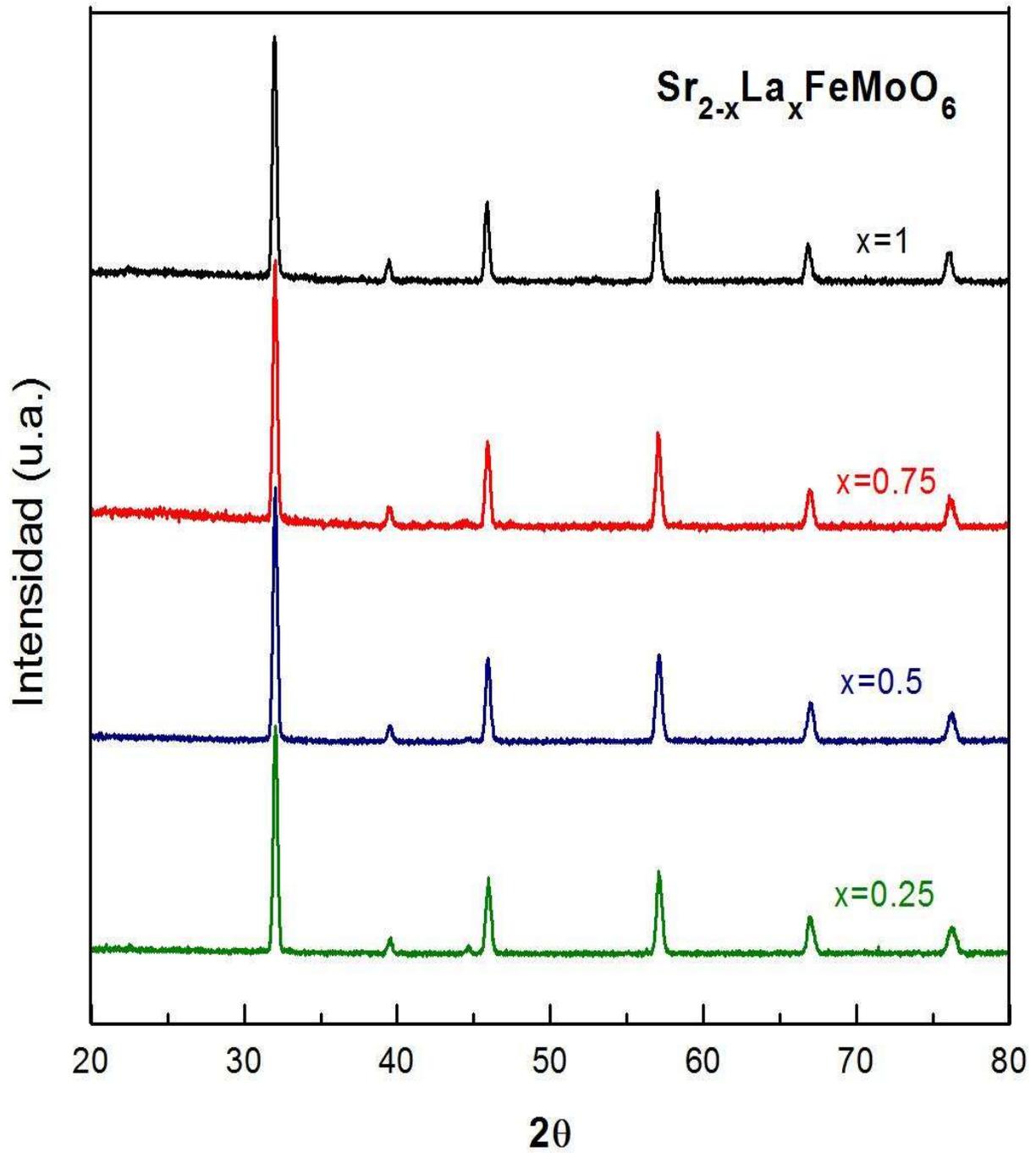
**Figura 27.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ .



**Figura 28.** Curva termogravimétrica de la reducción isotérmica para formar el producto  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ .

Para comprobar que mediante la reducción se ha obtenido el producto esperado, se realizó nuevamente un análisis de difracción de rayos x a cada una de las diferentes composiciones de la muestra. La figura 29 muestra los difractogramas obtenidos de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ , para  $x= 0.25, 0.5, 0.75$ , y 1.

La diferencia que existe en los difractogramas en la figura 29 consistiría en el hecho de que conforme aumenta el contenido de lantano existe una disminución de la intensidad en el pico [1]. Respecto a la presencia de impurezas, no se observan trazas de  $\text{SrMoO}_4$ , Fe metálico o carbonatos en los difractogramas.



**Figura 29.** Difractograma de la reducción isotérmica de la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

Los resultados de los difractogramas de la figura 29 coinciden en general con los que se han publicado [9, 24], las pequeñas diferencias se deben al tipo de radiación usada que unas veces es Cu  $K\alpha_1$  y otras Co  $K\alpha_1$ .

Recordando que la Ley de Bragg, relaciona la longitud de onda incidente con el ángulo asociado, la distancia interplanar del difractograma de esta investigación debe de ser igual con las que se han reportado, independientemente de la lámpara que se use, pues esa es propia de la estructura del material. A partir de la Ley de Bragg,  $\lambda = 2d \sin \theta$  se puede obtener los valores de d:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (10)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo con el que incide  $\lambda$  y d es la distancia interplanar.

**Tabla 5. Distancias interplanares con  $\lambda=1.78889 \text{ \AA}$**

<b>Picos <math>2\theta</math></b>	37	47	54	68	80	93
<b>Angulo <math>\theta</math></b>	18.5	23.5	27	34	40	46.5
<b>Sen <math>\theta</math></b>	0.32	0.40	0.45	0.56	0.64	0.73
<b>d (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>2.80</b>	<b>2.24</b>	<b>1.97</b>	<b>1.60</b>	<b>1.40</b>	<b>1.23</b>

**Tabla 6. Distancias interplanares con  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$**

<b>Picos <math>2\theta</math></b>	32	39	46	57	67	77
<b>Angulo <math>\theta</math></b>	16	19.5	23	28.5	33.5	38.5
<b>Sen <math>\theta</math></b>	0.27	0.33	0.39	0.47	0.55	0.62
<b>d (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>2.85</b>	<b>2.33</b>	<b>1.98</b>	<b>1.64</b>	<b>1.40</b>	<b>1.24</b>

**Tabla 7. Distancias interplanares de esta investigación, con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$**

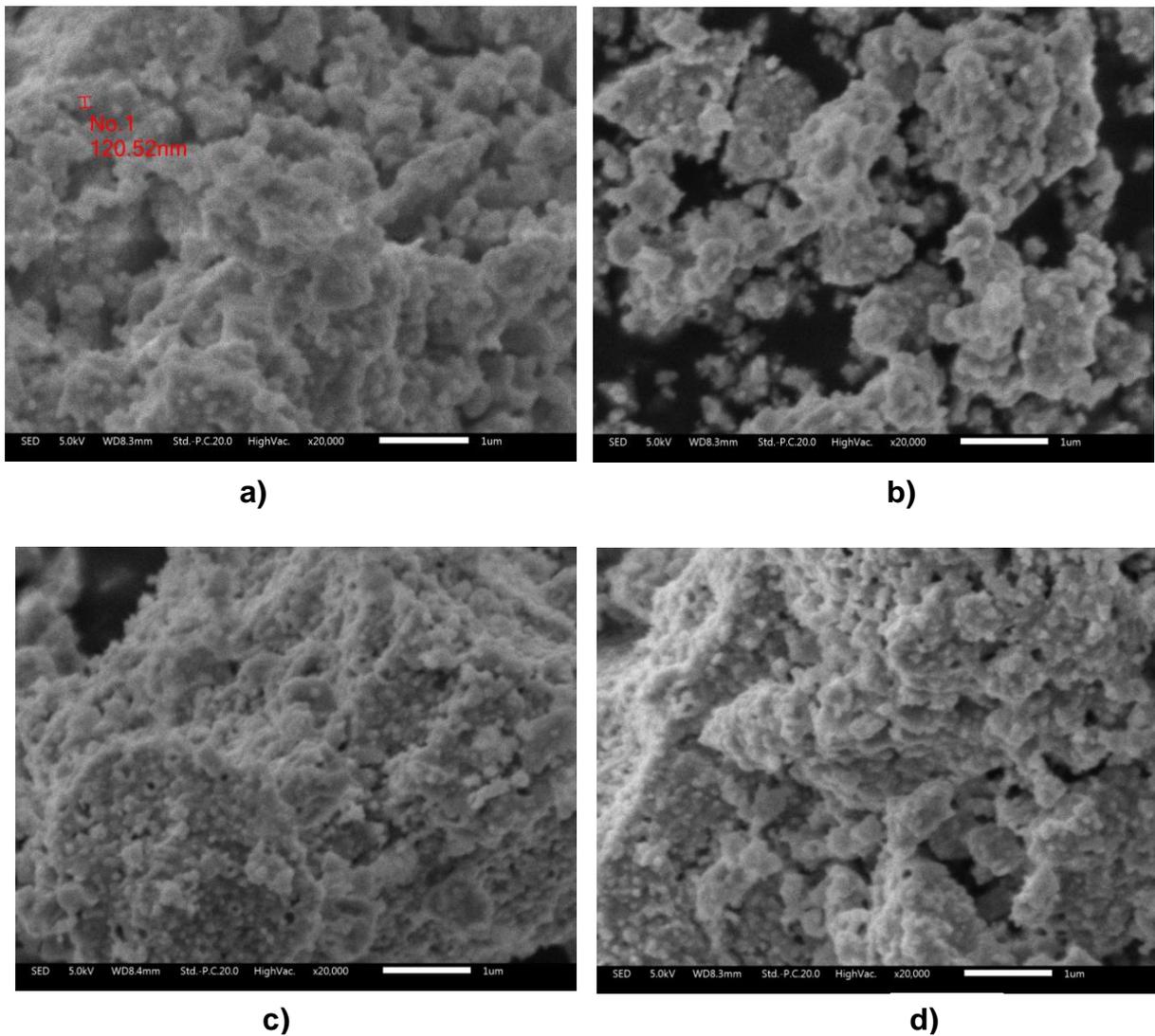
<b>Picos <math>2\theta</math></b>	32	39	46	57	67	77
<b>Angulo <math>\theta</math></b>	16	19.5	23	28.5	33.5	38.5
<b>Sen <math>\theta</math></b>	0.27	0.33	0.39	0.47	0.55	0.62
<b>d(<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>2.85</b>	<b>2.33</b>	<b>1.98</b>	<b>1.64</b>	<b>1.40</b>	<b>1.24</b>

En las tablas 5 a 7 se observa que se tiene un valor muy aproximado entre las distancias interplanares de lo publicado con lo respecto a esta investigación, lo cual indica que se tiene la misma estructura del material.

## 7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

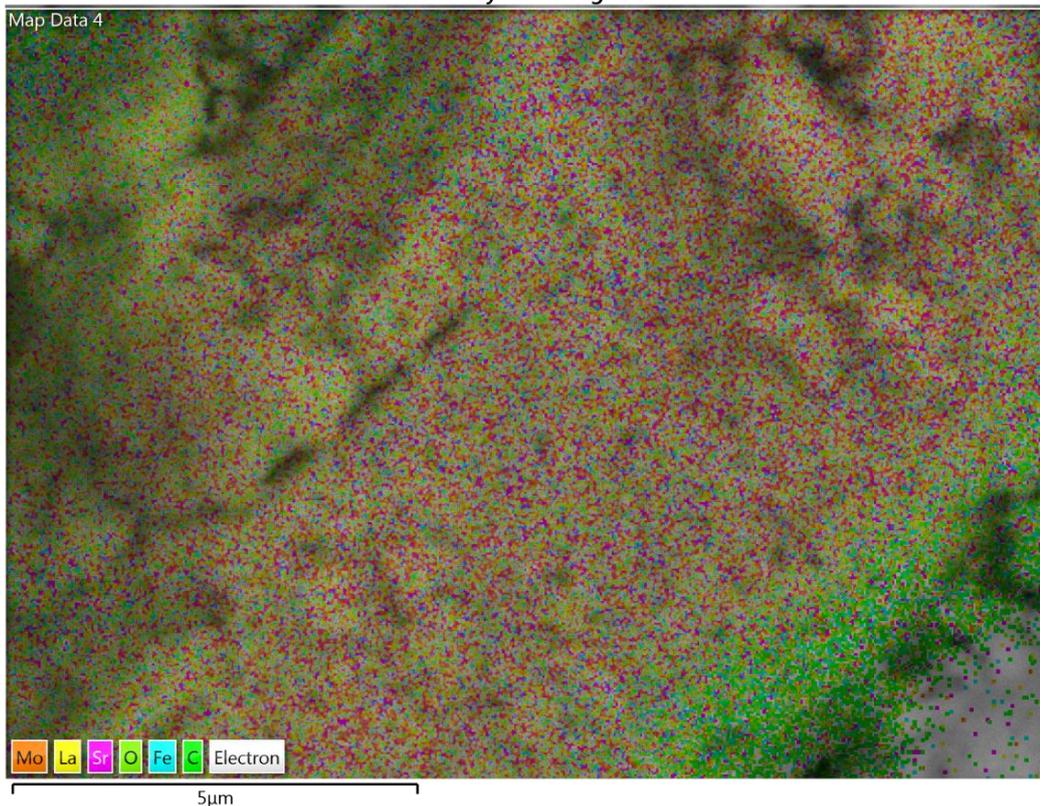
Con la finalidad de analizar la morfología y tamaño de este material, se le ha realizado un análisis de microscopía de barrido, cuyos resultados se muestran en las figuras 30 a 32.

Los resultados de la caracterización estructural muestran que indistintamente de la composición, la morfología de las muestras está conformada por aglomerados de partículas de  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ . El tamaño de las partículas en las diferentes composiciones se encuentra en el rango de 80 a 120 nm que es más pequeño al que se ha publicado [9], debido al uso del molino de alta energía. Además se observa que la incorporación de lantano con diferente composición no parece tener una dependencia clara en las diferentes imágenes.

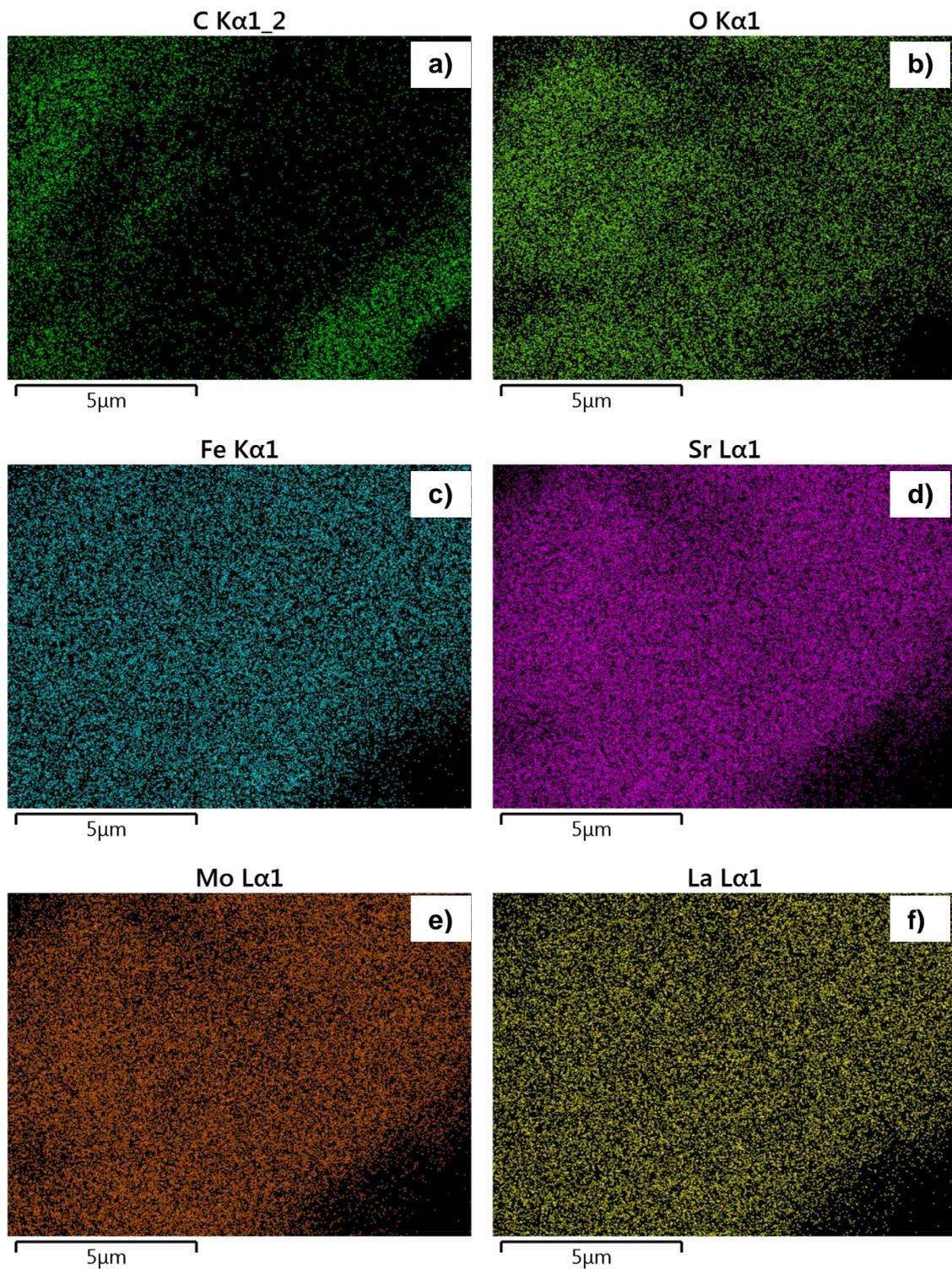


**Fig. 30.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido para: **a)**  $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{FeMoO}_6$ , **b)**  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{FeMoO}_6$ , **c)**  $\text{Sr}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{FeMoO}_6$ , y **d)**  $\text{SrLaFeMoO}_6$ .

En la figura 31 se observa la distribución de todas las especies atómicas en conjunto para la muestra  $\text{SrLaFeMoO}_6$ , sin embargo en la figura 32 se observa la distribución individual de cada una de especies atómicas para esta misma muestra, indicando que ésta es totalmente homogénea. Se hizo el mismo análisis para los demás valores estequiométricos.



**Fig. 31.** Distribución de las diferentes especies atómicas en el polvo analizado para la muestra  $x=1$  ( $\text{SrLaFeMoO}_6$ ).



**Fig. 32.** Distribución de cada especie atómica en el polvo para la muestra SrLaFeMoO<sub>6</sub>.  
**a)** Carbono, **b)** Oxígeno, **c)** Hierro, **d)** Estroncio, **e)** Molibdeno, **f)** Lantano

## 8 CONCLUSIONES

- ✚ A través de la técnica de molienda mecánica implementada en el método de reacción en estado sólido, se logró sintetizar la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  para diferente composición  $x = 0.25, 0.5, 0.75, \text{ y } 1$ .
- ✚ Se investigaron cada una de las fases precursoras formadas después de la molienda, de la calcinación y de la reducción, así como las reacciones no estequiométricas para cada una de diferentes etapas de la síntesis. Las reacciones y precursores en cada etapa no se han reportado.
- ✚ La reducción se realizó en un proceso isotérmico, se llevo a cabo a una temperatura de reducción de 1100 C por aproximadamente un tiempo de 3.5 h, se utilizó un flujo de gas al 2%  $\text{H}_2$  - 98% He.
- ✚ Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que la incorporación de lantano con diferente composición no parece tener una dependencia clara en las diferentes imágenes, además se mostró que morfología se conforma por aglomerados de partículas de  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .

## 9 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO.

- ✚ Obtener la doble perovskita  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  por medio de la técnica de sol-gel, citrato-gel y por coprecipitación; para analizar el grado de homogeneidad a escala molecular y nanométrica, factores determinantes de estas dobles perovskitas.
  
- ✚ Llevar a cabo un refinamiento de Rietveld con la finalidad de obtener información más precisa del difractograma de rayos x de la cerámica sintetizada, como sería: el grupo de espacio al que pertenece la simetría de la red de la doble perovskita, los parámetros de red, las posiciones atómicas, la determinación del ordenamiento estructural, tamaño y forma del cristal, orientación preferencial, densidad y volumen de la celda unitaria.
  
- ✚ Determinación de la magnetización de saturación mediante un lazo de histéresis en un magnetómetro, para comprobar que ésta disminuye con el aumento de lantano.
  
- ✚ Determinar la temperatura de Curie para el sistema  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ .
  
- ✚ Llevar a cabo el estudio de la cinética química de la reacción con diferentes rutas de experimentación, donde existan modificaciones de las variables que intervienen directamente en la velocidad de reacción, como lo son: la temperatura, presión, composición, constante de velocidad y mecanismo de la reacción.
  
- ✚ Realizar una reducción no-isotérmica, para corroborar si se obtendrá la misma pérdida de peso y el producto deseado.
  
- ✚ Como la síntesis es una reacción heterogénea, su análisis siempre es más complejo, pero se podría estudiar el orden de la reacción al ver cómo cambian los moles con el tiempo a temperatura constante, y también cómo afecta el tiempo a la conversión.

## 10 BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J. Navarro, **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MAGNETORRESISTIVOS DEL TIPO  $A_xSr_{2-x}FeMoO_6$  Y SU APLICACIÓN A UN POTENCIÓMETRO SIN CONTACTOS”**, tesis de doctorado, Instituto de Materiales de Barcelona, Departamento de Física, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, 2003.
- [2]. N. Furukawa, **PHYSICS OF MANGANITES**, eds. T.A Kaplan y S.D. Mahanti (Nueva York: Kluwer Academic), pp. 1-38, 2002.
- [3]. K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura y Y. Tokura, **“ROOM TEMPERATURE MAGNETORESISTANCE IN AN OXIDE MATERIAL WITH AN ORDERED DOUBLE PEROVSKITE STRUCTURE”**, Nature, No.395, 1998, pp.667
- [4]. K.I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, K. Sawada, K. Terakura, y Y. Tokura, **“INTERGRAIN TUNNELING MAGNETORESISTANCE IN POLYCRYSTALS OF THE ORDERED DOUBLE PEROVSKITE  $Sr_2FeReO_6$ ”**, Physical Review B, Vol. 59,1999, pp.11159-11162.
- [5]. D. Martínez, D. Landínez, y J. Roa-Rojas, **“MAGNETIC, STRUCTURAL AND MORPHOLOGIC STUDY OF THE  $RE_2TiMgO_6$  DOUBLE PEROVSKITE (RE = Dy, Gd)”**, Revista Mexicana de Física, vol.58, 2013, pp. 93–96.
- [6]. R. Mondragón, **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS CON ESTRUCTURA DE DOBLE PEROVSKITA”**, tesis de doctorado en ciencia de materiales; Centro de Investigación en Materiales Avanzados Chihuahua,2014.

- [7]. D. Rubi y J. Fontcuberta, “**DISCLOSING THE ORIGIN OF THE REDUCED MAGNETORESISTANCE IN ELECTRON-DOPED DOUBLE PEROVSKITES**”, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.18, 2006, pp. 7991–7998.
- [8]. J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martinez, y J. Fontcuberta, “**RAISING THE CURIE TEMPERATURE IN  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITES BY ELECTRON DOPING**”, Physical Review B, Vol. 64, 2001, pp. 092411-4.
- [9]. A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvre y A. Dinia, “**EFFECT OF LA DOPING ON THE PROPERTIES OF  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITE**”, Journal of Applied Physics , Vol.104, 2008, pp. 123903-8.
- [10]. P. Sanya, “**ANTIFERROMAGNETIC METAL PHASES IN DOUBLE PEROVSKITES HAVING STRONG ANTISITE DEFECT CONCENTRATIONS**”, Physical Review B, Vol.88, 2015, pp.294.
- [11]. J. Alonso, L. Fernández, F. Guinea, F. Lesmes, y V. Martín, “**PHASE DIAGRAM AND INFLUENCE OF DEFECTS IN THE DOUBLE PEROVSKITES**”, Physical Review B, Vol.67, 2004, pp.214423-5.
- [12]. E. Hemery, G. Williams y H. Trodahl, “**LA INDUCED CHANGES IN THE MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$** ”, Physical Review B, vol. 74, 2006, pp. 054423-5.
- [13]. H. Kawanishi, A. Hirano, N. Imanishi y Y. Takeda “**CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE-TYPE ANODE MATERIALS,  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$  ( $x= 0.05$ ) SOFCs**”, Graduate School of Engineering, Mie University 1577 Kurimamachiya-cho, Tsu, Mie, 514-8507, Japón, 2010, pp.3112-3114.
- [14]. D. Serrate, J. Teresa, J. Blasco, M. Ibarra, L. Morellon y Ritter, “**INCREASE OF CURIE TEMPERATURE IN FIXED IONIC RADIUS  $\text{Ba}_{1+x}\text{Sr}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITES**”, Physical Review J, Vol.39, 2004, pp.35-40.

- [15]. C. Frontera, D. Rubi, J. Navarro, J. Garcia, C. Ritter, y J. Fontcuberta, **“MECHANISM FOR CURIE TEMPERATURE VARIATION IN  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  AND  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ ”**, Physical Review B, Vol. 350, 2004, pp. 285-288.
- [16]. D Rubi, C, J. Frontera y J. Fontcuberta: **“ENHANCED FERROMAGNETIC INTERACTIONS IN ELECTRON DOPED  $\text{Nd}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITES”**, Physical Review B, Vol.64, 2004, pp. 092411-4.
- [17]. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Dasgupta, S. Ray, y A. Kummar, **“ELECTRONIC STRUCTURE OF  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ”**, Physical Review B, Vol. 85, 2000, pp. 2549-3.
- [18]. A. Taraphder y F. Guinea, **“ORBITAL ORDERING AND MAGNETIC STRUCTURES IN  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$  AND  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeWO}_6$  DOUBLE PEROVSKITES”**, Physical Review B, Vol.70, 2004, pp. 224438-6.
- [19]. J. Navarro y J. Fontcuberta, **“CURIE TEMPERATURE ENHANCEMENT OF ELECTRON DOPED  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  PEROVSKITES STUDIED BY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY”**, Physical Review B, Vol. 69, 2000, pp. 115101-5.
- [20]. D. Rubi, **“NUEVOS ÓXIDOS FERROMAGNÉTICOS”**, tesis de doctorado, Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona, Departamento de Física, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, 2006.
- [21]. D. Sánchez, J. Alonso, M. García, M. Martínez, M. Casais, J.Martínez y M. Fernandez Diaz, **“ELECTRON AND HOLE DOPING EFFECTS IN  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITE”**, Physical Review B, Vol. 272, 2004, pp.1772-1773.
- [22]. LI Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A Roig, B Martinez y J Fontcuberta, **“CATIONIC ORDERING CONTROL OF MAGNETIZATION IN  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  DOUBLE PEROVSKITE”**, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, 2001, pp.781.

- [23]. Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto,, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori y M. Takata, **“ELECTRON DOPING EFFECTS IN CONDUCTING  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ”**, Physical Review B, Vol.62, 2000, pp. 14224-14228.
- [24]. E. Hemery, G. Williams y H. Trodahl, **“LA-INDUCED CHANGES IN THE MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ”**, Physical Review B, Vol. 74, 2006, pp. 0544231-5.
- [25]. G. Rosas, N. Vargas, y C. Patiño, **“STRUCTURAL PROPERTIES OF TIC OBTAINED BY MECHANO-SYNTHESIS”**, Revista Mexicana de Física, Vol.55, 2009, pp. 114-117.
- [26]. Ch. Li, Y. Cailei, X. Junmin, y J. Wuang, **“PHASE FORMATION AND MAGNETORESISTANCE OF DOUBLE PEROVSKITE  $\text{SR}_2\text{FEMOO}_6$ ”**, The Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88, 2005, pp.3279-3282.
- [27]. Nuffield, **“CIENCIAS FISICAS AVANZADAS”**, ed. REVERTÉ S. A., Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, pp.1-25, 1971.
- [28]. C. Kittel, **“INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS”**, ed. John Wiley & Sons Inc, University of California, Berkeley, 2004.
- [29]. I. Puig, **“CURSO GENERAL DE QUIMICCA”**, ed. Marín, S.A., México, 1963

## 11 APENDICES

### 11.1 Apéndice A

**Cálculo de cantidad de gramos de reactivos a utilizar, para obtener 2 gr de producto.**

**TABLA 8. Masa molecular de los elementos.**

ELEMENTOS	MASA MOLECULAR (g/mol)
La	<b>138.905</b>
Sr	<b>87.62</b>
Mo	<b>95.94</b>
O	<b>16</b>
Fe	<b>55.845</b>

**TABLA 9. Masa molecular de los reactivos para la síntesis**

COMPUESTO	MASA MOLECULAR (g/mol)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>159.69</b>
MoO <sub>3</sub>	<b>143.94</b>
SrCO <sub>3</sub>	<b>147.63</b>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>325.81</b>

**Peso de los reactivos para dar un total de 2 g de mezcla seca.**

1. Para cuando x =1

Balance de reacción:

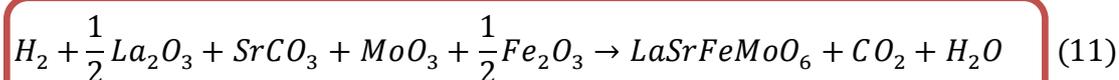


TABLA 10. Masa de reactivos para  $x=1$ 

compuesto	g reactivo	pureza %	g reales
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.2986	99.98	0.2987
<b>MoO<sub>3</sub></b>	0.5387	99.99	0.5388
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0.5525	99.9	0.5531
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.6097	99.99	0.6098
total			<b>2.0002</b>

De manera similar se presentan los requerimientos en gramos de los reactivos para  $x \neq$  de 1:

TABLA 11. Masa de reactivos para  $x=0.75$ 

compuesto	g reactivo	pureza %	g reactivo reales
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3010	99.98	0.3011
<b>MoO<sub>3</sub></b>	0.5427	99.99	0.5427
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0.6957	99.9	0.6965
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.4606	99.99	0.4607
total			<b>2.0001</b>

TABLA 12. Masa de reactivos para  $x=0.5$ 

compuesto	g reactivo	pureza %	g reactivo reales
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3033	99.98	0.3035
<b>MoO<sub>3</sub></b>	0.5466	99.99	0.5467
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0.8409	99.9	0.8412
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3093	99.99	0.3092
total			<b>2.0006</b>

TABLA 13. Masa de reactivos para  $x=0.25$ 

compuesto	g reactivo	pureza %	g reactivo reales
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.3054	99.98	0.3055
<b>MoO<sub>3</sub></b>	0.5506	99.99	0.5506
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	0.9882	99.9	0.9893
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1558	99.99	0.1558
total			<b>2.0012</b>

## 11.2 Apéndice B

### Especificaciones de Equipo

#### **Analizador Termogravimétrico**

Marca: Seratem Instrumentation, versión Setys Evolution 16; precisión 0.01  $\mu\text{g}$ ; 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  $80^\circ$ ,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , paso =  $0.02^\circ$ ; tiempo por paso, 1.2 s; 34 kV; 25 mA

#### **Estufa de Secado**

Marca: Rios. Rocha, S. A., modelo: HS-41; serie: HSML; medidas internas: 41x35x30 cm; temperatura de funcionamiento, 50-200 C, potencia: 1080 W; consumo de corriente, 6 A a 127 V.

#### **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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>