



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA DOBLE
PEROVSKITA $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ DOPADA CON Nd**

**Tesis para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA**

PRESENTA:

Yuritzi Ruiz Barrera

ASESOR:

Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez

ASESOR EXTERNO:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Morelia, Michoacán; julio de 2020

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Principalmente a mi hija Ashley Sofía y mi esposo Ramiro Herrera González por ser el motivo y la inspiración de este trabajo.

A mis padres Carolina Barrera Villegas[†] y Ricardo Ruíz Marín[†] por todas sus enseñanzas y esfuerzo, pero sobre todo por su amor incondicional.

A mi hermano Carlos Ruíz Barrera por acompañarme con cariño en cada etapa.

A toda mi familia por apoyarme y hacer lo posible para que este trabajo fuera una realidad.

A mis asesor y amigo Luis Mariano Hernández Ramírez por la confianza que depositó en mí durante el proceso de los tres grados académicos.

A mi asesor Oracio Navarro Chávez por mostrarme un visión hacia la investigación desde una perspectiva totalmente distinta.

A todos mis amigos que siempre me apoyaron compartiendo su conocimiento durante la realización de este trabajo, pero sobre todo por brindarme su cariño y acompañarme en momentos importantes. Hago mención en especial a la Dra. Bertha Aguilar, Tania Soto, Carlos Corona y Rogelio Tena.

A todos los investigadores de Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México que nunca dudaron en apoyarme con gentileza en cada consulta que tuve hacía ellos.

AGRADECIMIENTOS OFICIALES

Investigación realizada en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Investigación realizada gracias al proyecto PAPIIT IN105019.

Investigación realizada gracias al proyecto CONACyT No. 252677.

Se agradece a CONACyT por la beca recibida para la culminación del presente trabajo de tesis. Número de registro 490418.

Se agradece al Dr Orlando Hernández, del laboratorio de microscopía de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, por su asesoría técnica y experimental en la caracterización de la morfología de las muestras.

Agradecimiento a la Universidad Pierre y Marie Curie ubicada en París Francia por su apoyo en la caracterización magnética de las muestras.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 7 |
| 1.2 OBJETIVO PRINCIPAL..... | 8 |
| 1.3 OBJETIVOS PARTICULARES | 9 |
| 2. MARCO EXPERIMENTAL..... | 10 |
| 2.1 MÉTODO POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO | 10 |
| 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 12 |
| 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X..... | 12 |
| 2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) | 18 |
| 2.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) | 23 |
| 2.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)..... | 24 |
| 2.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES | 25 |
| 3. DETALLES EXPERIMENTALES | 32 |
| 3.1 DOPAJE DE LAS MUESTRAS | 32 |
| 3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS | 33 |
| 3.2.1 REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE LAS DOBLES PEROVSKITAS..... | 33 |
| 3.2.2 CÁLCULO DE PORCENTAJE DE MASA DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE LAS DOBLES PEROVSKITAS | 34 |
| 3.2.3 FORMACIÓN DE LAS FASES PRECURSORAS DE LA DOBLE PEROVSKITA..... | 36 |
| 3.2.4 FORMACIÓN DE LOS SISTEMAS DE DOBLES PEROVSKITAS $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ y $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ | 38 |

| | |
|---|----|
| 3.3 CARACTERIZACIÓN..... | 39 |
| 3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X..... | 39 |
| 3.3.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM) | 40 |
| 3.3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) | 41 |
| 3.3.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA | 42 |
| 3.3.5 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)..... | 44 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSION..... | 45 |
| 4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 45 |
| 4.2 REFINAMIENTO RIEDVELD | 49 |
| 4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X | 53 |
| 4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA | 55 |
| 4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO..... | 63 |
| 4.6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA..... | 66 |
| 4.7 CICLOS DE HISTÉRESIS..... | 68 |
| 5. CONCLUSIONES | 70 |
| 6. REFERENCIAS | 72 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Valencias de los elementos utilizados en las dobles perovskitas | 33 |
| Tabla 2. Información de los precursores utilizados en la síntesis de las dobles perovskitas. | 33 |
| Tabla 3. Información de los elementos utilizados en la síntesis de las dobles perovskitas | 34 |
| Tabla 4. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria de la doble perovskita $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ | 51 |
| Tabla 5. Distribución de elementos para cuatro diferentes espectros de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ | 57 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura cristalina de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 . Los octaedros de FeO_6 y MoO_6 se alternan a lo largo de las tres direcciones, con los iones de estroncio localizados en el intersticio. | 4 |
| Figura 2. Densidad de estados de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 | 5 |
| Figura 3. Tubo simple de rayos X. | 13 |
| Figura 4. a) Distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno. Los números sobre las curvas indican los voltajes de aceleración. b) Espectro de línea para un rayo X con un blanco de molibdeno. | 14 |
| Figura 5. Difracción de rayos X por medio de un cristal. | 15 |
| Figura 6. Elementos de un espectrómetro de rayos X. | 18 |
| Figura 7. Esquema de los elementos de un microscopio electrónico de Barrido (MEB).... | 20 |
| Figura 8. Diagrama de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido. | 21 |
| Figura 9. Componentes de una termobalanza (1) brazo de la balanza, (2) copa y porta muestras, (3) contrapeso, (4) lámpara y fotodiodos, (5) bobina magnética, (6) imán permanente, (7,8,9) sistemas de adquisición de datos, proceso de datos y control de la computadora y (10) pantalla. | 23 |
| Figura 10. curvas de magnetización de (a) un material diamagnético; (b) un material paramagnético; y (c) un material ferromagnético..... | 27 |
| Figura 11. a) Configuración del dipolo atómico para un material diamagnético con y sin un campo magnético. b) configuración del dipolo atómico con y sin campo magnético para un material paramagnético. c) ilustración del alineamiento de los dipolos atómicos para un material ferromagnético, el cual existe aún con ausencia de un campo magnético externo. | 28 |
| Figura 12. Curva de histéresis característica de un material ferromagnético. Se ilustra en a) la magnetización de saturación, b) la inducción de remanencia y c) el campo coercitivo... | 30 |
| Figura 13. Curvas de magnetización de diferentes materiales. | 31 |

| | |
|--|----|
| Figura 14. Estufa de secado..... | 34 |
| Figura 15. Balanza analítica..... | 35 |
| Figura 16. a) Molino de alta energía. b) Vial y balines de acero..... | 36 |
| Figura 17. Horno Nabertherm..... | 37 |
| Figura 18. Proceso térmico para la calcinación requerida en la síntesis de la doble perovskita | 37 |
| Figura 19. Horno Carbolite..... | 38 |
| Figura 20. Proceso término de la reducción del compuesto para formación de la doble perovskita..... | 38 |
| Figura 21. Difractómetro Bruker..... | 39 |
| Figura 22. Microscopio electrónico de barrido (SEM). Equipado con microanálisis de rayos X (EDS, Energy Dispersive Spectrometry)..... | 41 |
| Figura 23. Analizador Termogravimétrico..... | 41 |
| Figura 24. a) Método de las tangentes para encontrar T_c ; b) Método de la derivada para encontrar T_c | 42 |
| Figura 25. Magnetómetro de muestra vibrante..... | 43 |
| Figura 26. Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X..... | 44 |
| Figura 27. Difractograma de los polvos molidos durante 4.5 h en molienda para $y = 0.5$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ | 45 |
| Figura 28. Difractograma de los polvos calcinados por 3hr a 900 C para $y = 0.5$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ | 46 |
| Figura 29. Patrones de difracción de Rayos X para las diferentes composiciones del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ | 47 |
| Figura 30. Difractograma de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ | 48 |
| Figura 31. Patrones de difracción de Rayos X para las diferentes composiciones del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 32. Parámetros de red $a(\text{Å})$, $b(\text{Å})$, $c(\text{Å})$ y el volumen de la celda unitaria $V (\text{Å}^3)$ para las diferentes composiciones de sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ | 49 |
| Figura 33. Parámetros de red $a(\text{Å})$, $b(\text{Å})$, $c(\text{Å})$ y el volumen de la celda unitaria $V (\text{Å}^3)$ para las diferentes composiciones de sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ | 50 |
| Figura 34. esquema de las estructuras cristalinas (a) tetragonal y (b) monoclinica de la doble perovskita | 52 |
| Figura 35. Espectros (XPS) para el Fe y Mo de la doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. Para el Fe (a) las líneas sólidas corresponden a Fe^{3+} y para el Mo (b) las líneas sólidas corresponden a Mo^{5+} y las líneas punteadas a Mo^{4+} | 54 |
| Figura 36. Imágenes MEB de las muestras con concentraciones $y = 0.0, 0.75$ y 1.0 para el sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$. Las micrografías de lado izquierdo fueron proporcionadas con detector de electrones retrodispersados y las micrografías del lado derecho con detector de electrones secundarios. | 55 |
| Figura 37. Imágenes MEB de diferentes zonas de la muestra con $y = 1.0$ del sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ | 56 |
| Figura 38. Mapeo elemental de la muestra $y = 1$ del sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ | 59 |
| Figura 39. Imágenes MEB de las muestras con concentraciones $y = 0.25, 0.75$ y 1.0 para el sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. Las micrografías de lado izquierdo fueron proporcionadas con detector de electrones retrodispersados y las micrografías del lado derecho con detector de electrones secundarios. | 60 |
| Figura 40. Mapeo elemental de la muestra $y = 1$ del sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ | 61 |
| Figura 41. Espectros de dispersión de energía (EDS) de la doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ para las concentraciones a) $y = 0.25$, b) $y = 0.5$ y c) $y = 1.0$ | 62 |
| Figura 42. (a) Curvas termogravimétricas registradas con el máximo campo magnético aplicado para el compuesto $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ en el intervalo $0 \leq y \leq 1$. (b) Curvas de la primera derivada obtenidas de los termogramas mostradas en (a). (c) Variación de TC en función de y obtenida usando los métodos de las dos tangentes y de la primera derivada. . | 64 |
| Figura 43. (a) Curvas termogravimétricas registradas con el máximo campo magnético aplicado para el compuesto $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ en el intervalo $0 \leq y \leq 1$. (b) Curvas de la primera derivada obtenidas de los termogramas mostradas en (a). (c) Variación de TC en función de y obtenida usando los métodos de las dos tangentes y de la primera derivada. . | 65 |

Figura 44. Mediciones de susceptibilidad magnética y temperatura de Curie para diferentes composiciones del sistema de doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($y = 0.0$, $y = 0.25$ y $y = 0.5$). El caso no estequiométrico ($x = 0$) se muestra en (a) y el caso estequiométrico en ($x \neq 0$) (b). 67

Figura 45. Ciclos de histéresis en el intervalo ± 1.8 T para las composiciones de doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ (a) no estequiométrica $x = 0$ y (b) estequiométrica $x = 0$ para sus diferentes concentraciones y de Nd. Variación de (c) la magnetización de saturación y (d) el campo coercitivo 69

RESUMEN

El compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presenta un carácter ferromagnético medio-metálico donde la temperatura de Curie (T_C) es de gran interés para la aplicación de este material en dispositivos de espintrónica. Se espera que la T_C pueda modificarse con el incremento de los electrones itinerantes en el nivel de Fermi. El dopaje con Nd en este compuesto aumenta la densidad de dichos electrones, debido a esto, se realizó la sustitución del Sr por Nd para tal efecto. En este trabajo se estudió la serie de perovskitas dobles $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ con valores para $y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 . Debido a que no se consideró la neutralidad de la carga en el sistema, se procedió a realizar la síntesis del compuesto estequiométrico $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x = y/2$ para las mismas concentraciones. Se estudiaron los efectos del dopaje con Nd para ambos sistemas, exhibiéndose una modificación en las propiedades estructurales, químicas y magnéticas incluyendo el comportamiento de la temperatura de Curie. Estos compuestos se sintetizaron por reacción de estado sólido. Mediante el análisis de difracción por rayos X se encontró, para ambos compuestos, una transición de estructura cristalina de tetragonal a monoclínica. Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se encontró que la valencia predominante del Fe es Fe^{3+} y el Mo cambia de Mo^{5+} a Mo^{4+} con el dopaje de Nd. La temperatura de Curie obtenida tanto termogravimetría como por susceptibilidad magnética muestra un comportamiento creciente con el aumento del dopaje.

Palabras clave: Neodimio, ferromagnético, Curie, estequiométrico, espintrónica.

ABSTRACT

The compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ presents a medium-metallic ferromagnetic behavior where the Curie temperature (T_C) is of great interest for the application of this material in spintronic devices. It is expected that the T_C could be modified with the increase of itinerant electrons at the Fermi level. Nd doping in this compound increases the electron density, due to this, the substitution of Sr by Nd was made. In this work, we studied the double perovskite series $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ with values for $y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 ; because the neutrality of the charge in the system was not considered, the synthesis of the stoichiometric compound $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ whit $x = y/2$ was carried out for the same concentrations. Effects of doping with Nd for both systems were studied, exhibiting a modification in the structural, chemical and magnetic properties including the behavior of the Curie temperature. These compounds were synthesized by solid state reaction. By X-ray diffraction analysis, a transition of crystalline structure from tetragonal to monoclinic was found for both compounds. By X-ray photoelectron spectroscopy it was found that the predominant valence of Fe is Fe^{3+} and the Mo changes from Mo^{5+} to Mo^{4+} with doping of Nd. The Curie temperature obtained both thermogravimetry and magnetic susceptibility shows an increasing behavior with the increase of doping.

1. INTRODUCCIÓN

Las dobles perovskitas con fórmula general $A_2BB'O_6$ son compuestos cerámicos formados a base de tierras alcalinas representados por la letra A (como el Sr, La, Nd, Ba,...), además de metales de transición representados por B y B' (como el Fe, Mo, Re, W,...). Dependiendo del sistema, la doble perovskita presenta diferentes propiedades, por ejemplo: con Sr_2FeMoO_6 el carácter es ferromagnético medio-metálico [1], mientras que para el caso Sr_2FeWO_6 el sistema presenta un carácter de aislante antiferromagnético [2].

El óxido ferromagnético Sr_2FeMoO_6 (SFMO) se considera un compuesto fundamental para comprender el papel de las propiedades electrónicas y magnéticas en sistemas medio-metálicos [1]. El compuesto SFMO se ha investigado en años recientes debido a sus propiedades peculiares tales como alta polarización de espín, magnetorresistencia de bajo campo (MR) y alta temperatura de Curie (T_C), por lo que tiene una amplia gama de aplicaciones en espintrónica, principalmente en dispositivos de grabación y sensores magnéticos [3]. El compuesto SFMO tiene una estructura ordenada donde los iones de oxígeno enlazan a los átomos de Fe y Mo formando octaedros alternados de FeO_6 y MoO_6 (Figura 1).

Los resultados experimentales de la polarización de espín dan valores de $P \approx 0.85$ [4] estimación muy cercana a la polarización total $P = 1$ alcanzada para la magnetización de saturación (M_s) esperada de $4\mu_B$ por unidad de fórmula. Uno de los mejores valores experimentales para la M_s en SFMO es $\approx 3.7\mu_B$ [5], discrepancia que se ha atribuido al desorden entre la alternancia de los átomos de Fe y Mo. Para comprender este fenómeno e inferir como afectan las propiedades magnéticas, grupos de investigación han estudiado sistemas no estequiométricos tal como $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ [6, 7, 8, 9].

Los metales de transición Fe^{3+} y Mo^{5+} tienen una configuración electrónica de $3d^5$ y $4d^1$ respectivamente, sus números cuánticos de spin son $s = 5/2$ y $s = 1/2$ en el mismo orden. Las bandas electrónicas de valencia y conducción de SFMO involucran los estados d localizados

en Fe y Mo los cuales enfatizan la fuerte correlación electrónica que aumenta la temperatura de Curie [10, 11]. Estas bandas están ligeramente híbridadas con los estados p de oxígeno que se encuentran entre los iones Fe y Mo.

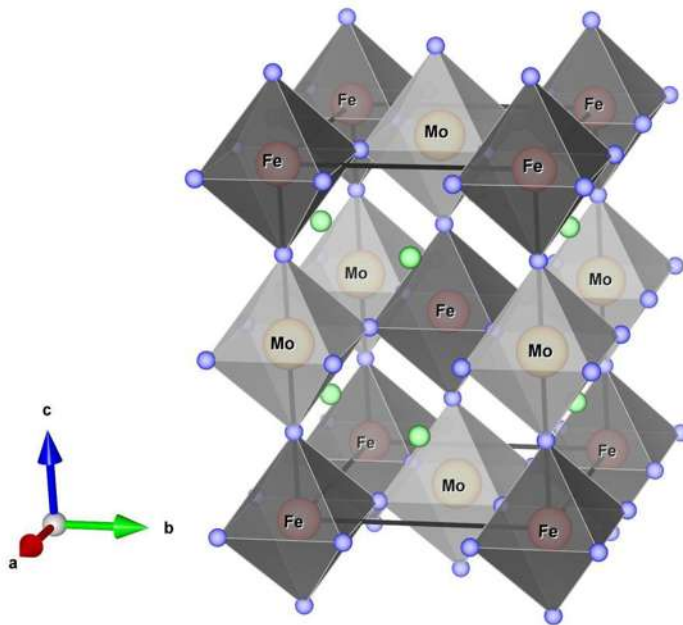


Figura 1. Estructura cristalina de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 . Los octaedros de FeO_6 y MoO_6 se alternan a lo largo de las tres direcciones, con los iones de estroncio localizados en el intersticio.

En la Figura 2, se muestra la estructura electrónica de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 y se observa que la densidad de estados para la banda *spin-down* está presente al nivel de Fermi, mientras que la banda *spin-up* forma un *gap* al nivel de Fermi, de aquí la naturaleza medio-metálica del estado fundamental de este compuesto [1]. Además, se ha descrito el carácter medio-metálico en este compuesto dentro de una fuerte interacción electrón-electrón entre los estados localizados de Fe y los de conducción de Mo [10, 12, 13], consistente con los resultados experimentales para el estado ferromagnético, como la espectroscopía de fotoemisión [14] y el dicroísmo magnético circular de rayos X [15].

Otro de los desafíos es obtener valores altos para la T_C , con el propósito de emplearlo en dispositivos a temperatura ambiente. Con este objetivo se ha logrado sintetizar varios materiales [16, 17, 18], algunos ejemplos son Sr_2CrReO_6 con T_C alrededor de 635 K [19], Sr_2FeReO_6 y Sr_2FeMoO_6 con T_C aproximadamente de 450 K [1, 20, 21]. Resultados experimentales han demostrado que compuestos dopados con electrones presentan aumento

sustancial de T_C [22, 23]. Una de las formas de incrementar el número de electrones de conducción en el sistema es la sustitución de Sr^{2+} divalente por otra tierra alcalina A^{3+} trivalente; uno de los elementos más utilizados para este propósito es el La^{3+} [19, 24, 25, 26]. Sin embargo, se evidenció que el estado ferromagnético del sistema con La se vuelve magnéticamente inestable cuando se dopa en exceso y, por lo tanto, la T_C disminuye [27]. Además, se encontró que estos compuestos contienen fases secundarias correspondientes a

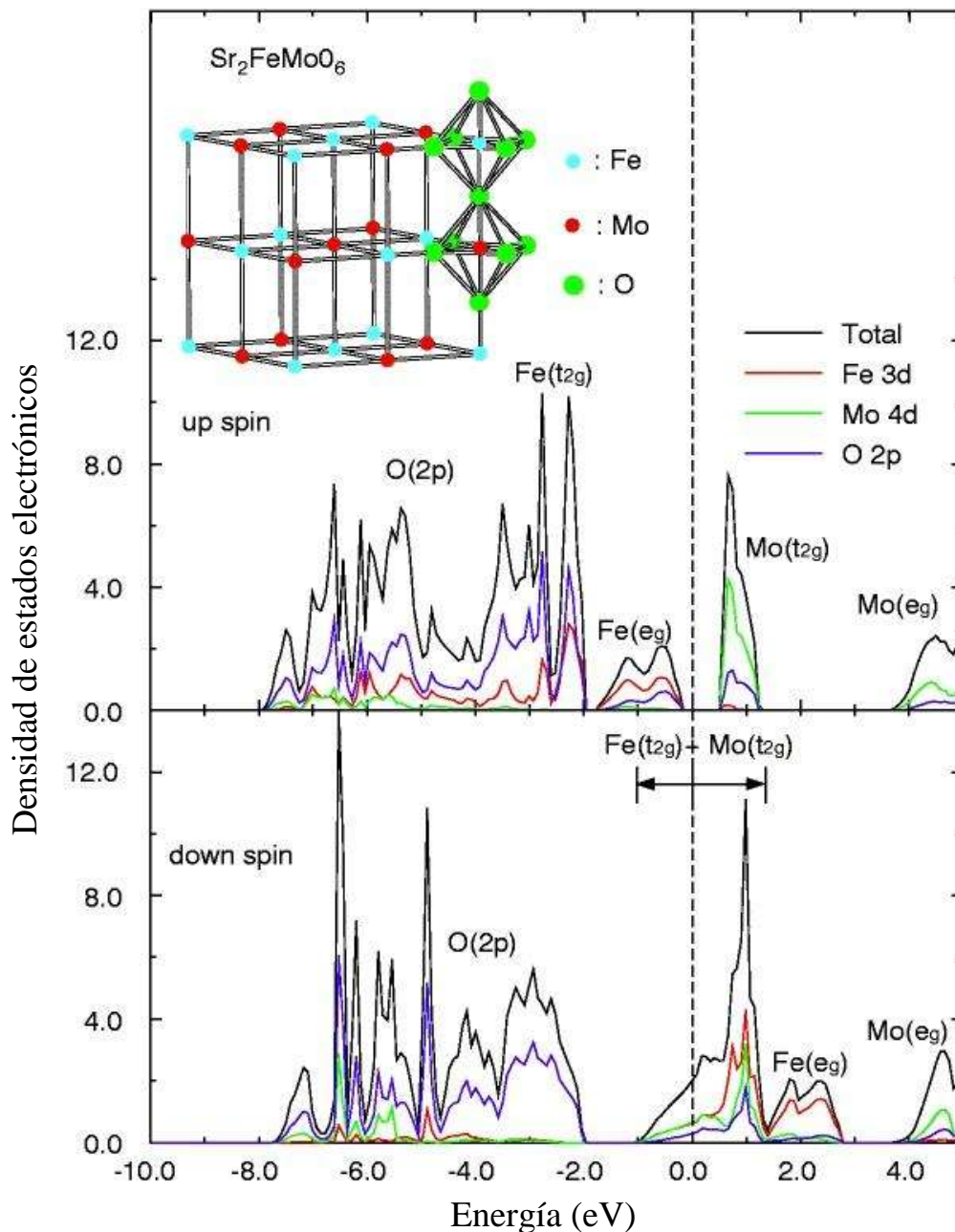


Figura 2. Densidad de estados de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 .

los precursores que no completaron el proceso de reducción [28]. El La no es el único elemento trivalente que se ha empleado para sustituir el Sr; el Nd también ha sido utilizado como donador de electrones itinerantes al dopar el sistema SFMO, induciendo un aumento sustancial en la T_c , igualmente se ha reportado una distorsión en la estructura cristalina, debido a la sustitución del Sr por Nd, pasando de tetragonal ($I4/m$) a monoclinica ($P2_1/n$) [29]. Así mismo, se encontró que la magnetorresistencia de bajo campo descendía bruscamente con la sustitución hasta llegar a ser insignificante [30, 31]. Este efecto en la magnetorresistencia se pudo observar en el compuestos SFMO al sustituir el Fe por Co [32].

En este trabajo, analizaremos experimentalmente la sustitución de Sr^{2+} por Nd^{3+} en la doble perovskita SFMO teniendo en cuenta la neutralidad de la carga, lo que significa que consideraremos la estequiometría en el sistema quedando como fórmula química $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con la condición $x = y / 2$.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En este trabajo de investigación se pretende realizar un estudio experimental exhaustivo, principalmente en la síntesis de sistemas a base de Fe-Mo dopados con neodimio, que contribuirá a entender en detalle las propiedades electrónicas y magnéticas de las dobles perovskitas ferromagnéticas medio-metálicas de gran relevancia actual por sus aplicaciones dentro de la computación cuántica, como en el grabado magnético de información en los discos duros de las computadoras usando el reciente descubrimiento de la magnetorresistencia gigante y colossal.

1.2 OBJETIVO PRINCIPAL

Realizar un estudio experimental de las propiedades electrónicas y magnéticas de sistemas ferromagnéticos medio-metálicos con estructura de doble perovskita a base de Fe-Mo, con el fin de comprender en detalle no solamente los efectos del desorden en este tipo de compuestos sino también aumentar la temperatura de Curie al dopar el sistema con Nd.

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los compuestos $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ por el método de reacción en estado sólido.
- Caracterizar estructural, eléctrica y magnéticamente los sistemas mencionados.
- Discutir los resultados y envío de un primer artículo para su publicación.
- Analizar la posibilidad de realizar otro tipo de caracterización que nos permitiría un estudio más completo.
- Escritura y defensa de la tesis.

2. MARCO EXPERIMENTAL

El marco teórico, que se desarrolla a continuación, permite conocer los conceptos básicos necesarios para el entendimiento del desarrollo de este proyecto.

Primero partiremos con la descripción del método por reacción en estado sólido con el fin de exponer las ventajas de utilizarlo en la síntesis de las muestras de dobles perovskitas, ya que la realización correcta de este material nos permite llevar a cabo el proceso de investigación de sus propiedades de forma idónea.

Posteriormente, se detallan los fundamentos teóricos de las técnicas en las cuales se rigen los instrumentos empleados en la caracterización de las muestras.

Por último, se expone un resumen de la información pertinente que proporcionará al lector una idea más clara del tema y de las soluciones del problema planteado que se desarrollan durante el trabajo de investigación.

2.1 MÉTODO POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La síntesis de materiales por reacción en estado sólido es un procedimiento sencillo que permite obtener materiales con composiciones químicas deseadas a partir de algunos 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 sin usar disolventes para

solubilizar los reactantes, que favorezcan la difusión en estado sólido de los cationes y aniones, dando lugar a la fase deseada.

El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad. Se utiliza normalmente para sintetizar compuestos inorgánicos, esencialmente para preparar óxidos mixtos. Este método sintético se basa en el principio de la termodinámica; se hace una estructura cristalina energéticamente estable, cuando algunas clases de átomos se mezclan en ciertas reacciones estequiométricas definidas, se calientan a cierta temperatura y se equilibran.

Las reacciones en estado sólido ocurren en la superficie de contacto entre las partículas sólidas. Para que las reacciones ocurran con mayor facilidad, es necesario preparar los reactantes de modo que **aumente la superficie de contacto** entre ellos y la **velocidad de difusión** entre sus moléculas. Algunas de las técnicas más comunes son:

- **Pulverizado y horneado:** conocido como método cerámico y se utiliza para reactantes sólidos termoestables. Primero, los reactantes se pulverizan finamente para aumentar la superficie de contacto entre ellos y se hornean a altas temperaturas para que aumente la interdifusión y reacción.
- **Fundido:** los reactantes se funden juntos y reaccionan en estado líquido para luego enfriar y volver a estado sólido.
- **Liofilizado:** los reactantes se disuelven y luego se someten a la liofilización para eliminar el disolvente y obtener un precipitado donde los reactantes están muy mezclados y con una gran superficie de contacto entre sí.
- **Reacciones de gas:** algunos sólidos reaccionan fuertemente en la presencia de algún gas, como el cloro, yodo, oxígeno, monóxido de carbono o etileno. Por ejemplo, el sodio metálico reacciona con el gas cloro para formar cloruro sódico.
- **Síntesis flux:** a la mezcla de reactantes sólidos se incorpora alguna sal también sólida pero que a altas temperaturas se funde y hace de solvente.

Para la síntesis de nuestro compuesto se utilizó la técnica de Pulverizado y horneado. Para el proceso de pulverizado se empleó una molienda mecánica de alta energía que consiste en

continuos impactos a los que son sometidas las partículas, con el objetivo de reducir el tamaño, cambiar su forma u homogeneizar los componentes utilizados en este proceso. El impacto que sufren las partículas, origina la modificación de la morfología de los polvos dando lugar a la formación de nuevas partículas por combinación de constituyentes o materia prima inicial.

Las ventajas que presenta este método son:

- Evita la formación de fronteras de grano con respecto a la fundición.
- El sistema se activa mecánicamente sin requerir altas temperaturas.
- Aumenta la velocidad de reacción.
- Evita la sublimación del MoO_3 que ocurre a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Para continuar y finalizar la síntesis de la doble perovskita por reacción en estado sólido, después de la molienda, los polvos homogeneizados se someten a dos tratamientos térmicos donde se aumenta la interdifusión y reaccionan completamente. Estos tratamientos son descritos detalladamente en el capítulo 0.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el intervalo de 10^{-5} a 100 \AA y las longitudes de onda utilizadas en difracción de rayos X son de 0.5 a 2.5 \AA . Se producen cuando un haz de electrones que se mueven rápidamente golpea un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación. La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones.

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. Este tubo se muestra

esquemáticamente en la Figura 3 y es básicamente un tubo de vacío con dos electrodos: el cátodo (filamento de tungsteno y emisor de electrones) y el ánodo metálico (el blanco). Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones por emisión termoiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, así colisionan con el blanco metálico, lo cual origina la emisión de rayos X.

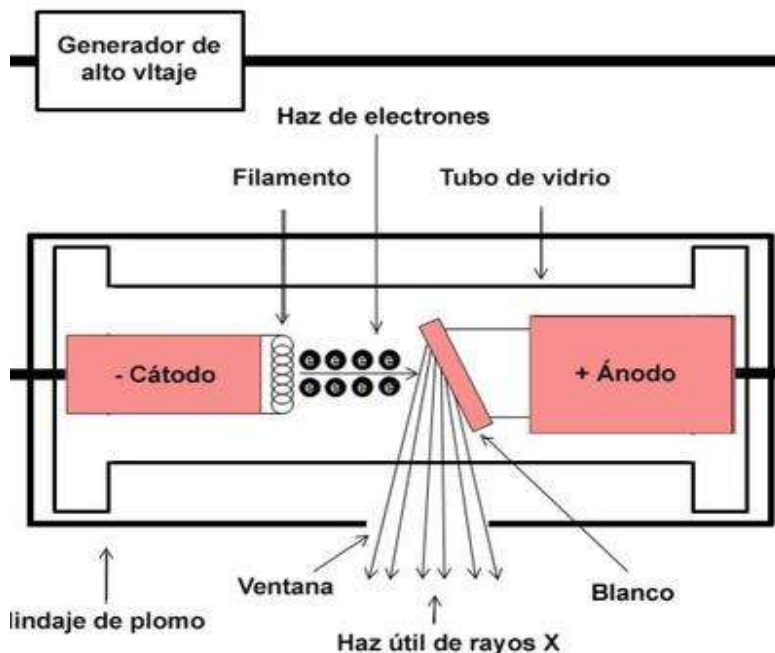


Figura 3. Tubo simple de rayos X.

Los rayos X emitidos son una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La Figura 4 muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_0 , la cual depende del voltaje, pero es independiente del material que constituye el blanco; después aumenta la intensidad rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de longitud de onda larga. Las curvas mostradas en la Figura 4 (a) para un blanco de tungsteno se llaman espectro continuo. Cuando el voltaje de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo; tal como se muestra en la Figura 4 (b), donde el bombardeo de un blanco de molibdeno produce líneas de emisión intensas alrededor de 0.63 \AA y 0.71 \AA . Dado que los picos son estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se

denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco.

Normalmente, únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de λ más larga son

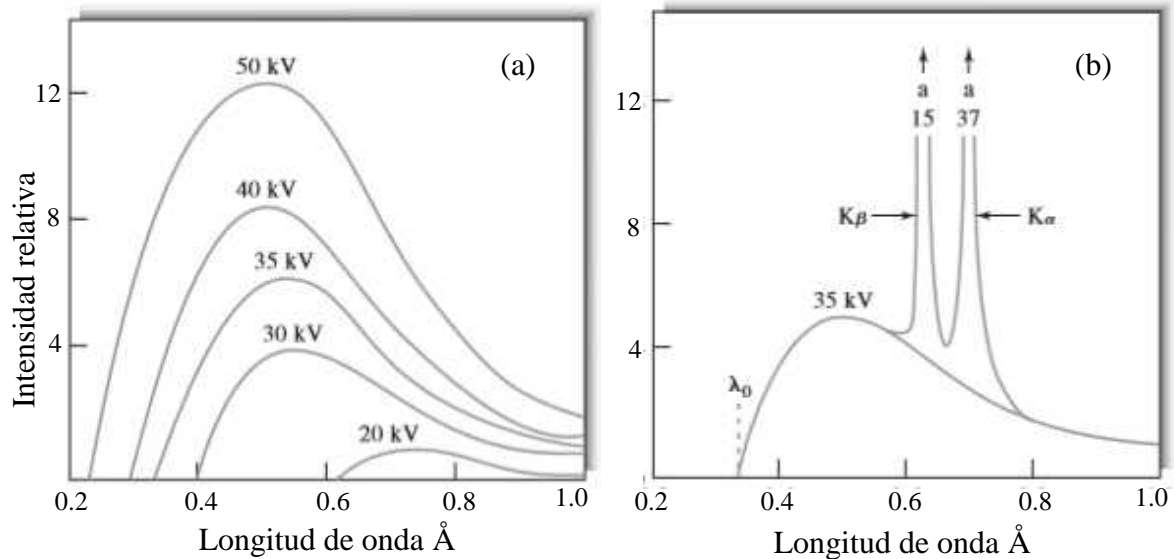


Figura 4. (a) Distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno. Los números sobre las curvas indican los voltajes de aceleración. (b) Espectro de línea para un rayo X con un blanco de molibdeno.

absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta$ [33, 34].

Difracción

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- 1) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.
- 2) Algunos fotones del haz incidente son difundidos por el entorno ordenado de un cristal sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente.

Cuando el segundo proceso es el que ocurre, entre los rayos incidentes dispersados se originan interferencias tanto constructivas como destructivas; el conjunto de rayos que están completamente en fase dan como resultado la difracción.

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X colisiona contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es esparcida, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 5), y así sucesivamente.

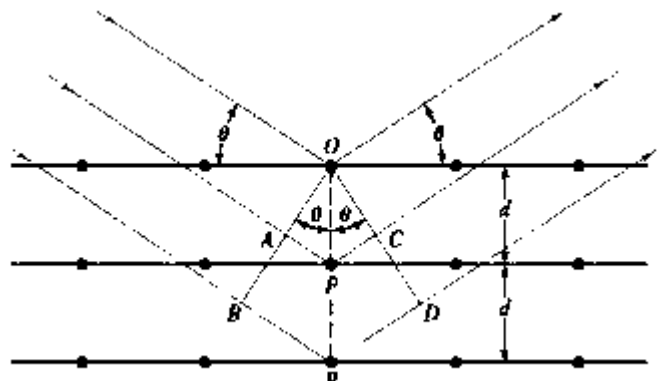


Figura 5. Difracción de rayos X en de un cristal.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales, como se muestra en la Figura 5, donde un haz angosto de radiación colisiona contra la superficie del cristal a un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda,$$

donde n es un número entero, la radiación esparcida está en fase en OCD, y además

$$AP = PC = d \operatorname{sen}\theta,$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, la condición para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ es:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta.$$

A esta última expresión se le llama ecuación de Bragg. Cabe señalar que los rayos X se reflejan sólo si el ángulo con el que inciden cumple la condición

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}.$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas [33, 35].

Métodos experimentales de difracción

Todo experimento de difracción de rayos X requiere una fuente de rayos X, la muestra que se investiga y un detector para recoger los rayos X difractados. Las variables que caracterizan las diferentes técnicas de rayos X son:

- a) Radiación: monocromática o de λ variable
- b) Muestra: monocristal, polvo o pieza sólida
- c) Detector: contador o película fotográfica.

Las técnicas de difracción más importantes en base a las variables son:

| <u>Longitud de onda</u> | <u>Muestra</u> | <u>Detector</u> | <u>Método</u> |
|-------------------------|----------------|-----------------|--|
| Variable | Pieza sólida | Película | Laue |
| Fija | Monocristal | Película | Rotación (Oscilación) Weissenberg Precesión |
| | | Contador | |
| | Polvo | Película | Debye-Scherrer |
| | | Contador | Guinier Difractométrico |

Contadores de centelleo

La luminiscencia que se produce cuando la radiación choca con una sustancia luminiscente, también llamada centelleador, representa uno de los métodos más antiguos para detectar radiactividad y rayos X. En sus primeras aplicaciones, la técnica consistía en el conteo manual de los destellos que resultaban cuando fotones individuales o partículas radioquímicas chocaban contra una pantalla de sulfuro de zinc. La invención del tubo fotomultiplicador y la mejor calidad de los centelleadores dieron nueva vida a la técnica, por lo que el contador de centelleo es otra vez uno de los métodos importantes para detectar radiación. El detector de centelleo moderno que más se utiliza consta de un cristal transparente de yoduro de sodio que se ha activado mediante la introducción de yoduro de talio al 0.2%. A menudo, al cristal se le da forma de cilindro de unos 7.5 a 10 cm en cada dimensión. Una de las superficies planas está situada enfrente del cátodo de un tubo fotomultiplicador. Conforme la radiación incidente atraviesa el cristal, en primer lugar, pierde su energía en el centelleador; esta energía se libera después en forma de fotones de radiación fluorescente. Los destellos de luz producidos en un cristal centelleador se transmiten al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador y luego se convierten en pulsos eléctricos que se pueden amplificar y contar. Una característica importante de los centelleadores es que el número de fotones que se produce en cada destello es proporcional a la energía de la radiación entrante. Por tanto, la incorporación de un analizador de altura de pulsos para vigilar la salida de la señal de un contador de centelleo constituye la base de los fotómetros dispersores de energía [36].

Difractómetros

El espectrómetro de rayos X es un instrumento que mide la intensidad de las reflexiones de rayos X desde un cristal con un dispositivo electrónico, tal como un contador de Geiger o contador de Centelleo.

Para el análisis de una muestra se requiere que el cristal esté alineado con el haz de rayos X y entonces el difractómetro medirá y refinará las dimensiones de la celda unitaria, registrando todas las reflexiones hasta un ángulo θ máximo seleccionado, y calculará los valores de hkl y la intensidad para cada reflexión. El instrumento está dispuesto con la geometría Bragg-

Brentano, donde la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra, tanto el cristal como el contador giran de tal forma que el contador se mueve a una velocidad del doble que la de la muestra. El ángulo 2θ se varía de forma continua manteniendo el ángulo apropiado durante la rotación de manera que pueda capturar cada reflexión de Bragg según aparezca. A través de un amplificador la señal se manda a una computadora, la cual cuenta con una base de datos que ayuda a la identificación de los planos reflectantes, la estructura cristalina y el material del cual se trata (Figura 6).

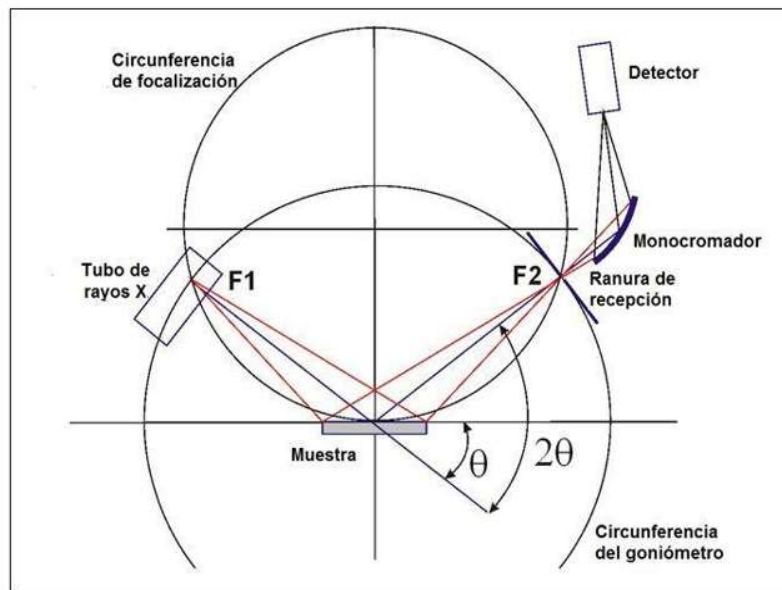


Figura 6. Elementos de un espectrómetro de rayos X.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El método que ha sido usado para obtener información acerca de la naturaleza física de las superficies es el microscopio óptico, pero, debido a la resolución limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz, fue preferible utilizar algún método de microscopía electrónica. Las más importantes son la microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficies de la muestra sólida y se hace un recorrido de la siguiente manera:

- 1) Barre la superficie en línea recta en la dirección x .
- 2) Vuelve a la posición inicial.
- 3) Se desplaza hacia abajo un incremento estándar en la dirección y .

El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida.

En los instrumentos más recientes el efecto se consigue mediante control digital para ubicar el haz sobre la muestra, se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en una computadora. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger que al ser detectados el instrumento para microscopía electrónica de barrido los utiliza para construir imágenes. Para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos también están equipados con detectores de rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X.

La parte fundamental del SEM es la denominada columna de electrones la cual contiene en su interior los siguientes elementos:

- a) El cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación por semejanza con un microscopio óptico y común con el de transmisión.
- b) El sistema de lentes electromagnéticas encargadas de focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones producido por el filamento.
- c) El sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focaliza por la superficie de la muestra.
- d) Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- e) La salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que en conjunto funcione adecuadamente.
- f) Además, diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de RX, etc.

En la Figura 7, se muestra el esquema de un instrumento para microscopía electrónica de barrido. Tanto el detector de electrones como el detector de rayos X están presentes. Para simplificar la explicación se ilustra el sistema de barrido analógico. La fuente de electrones

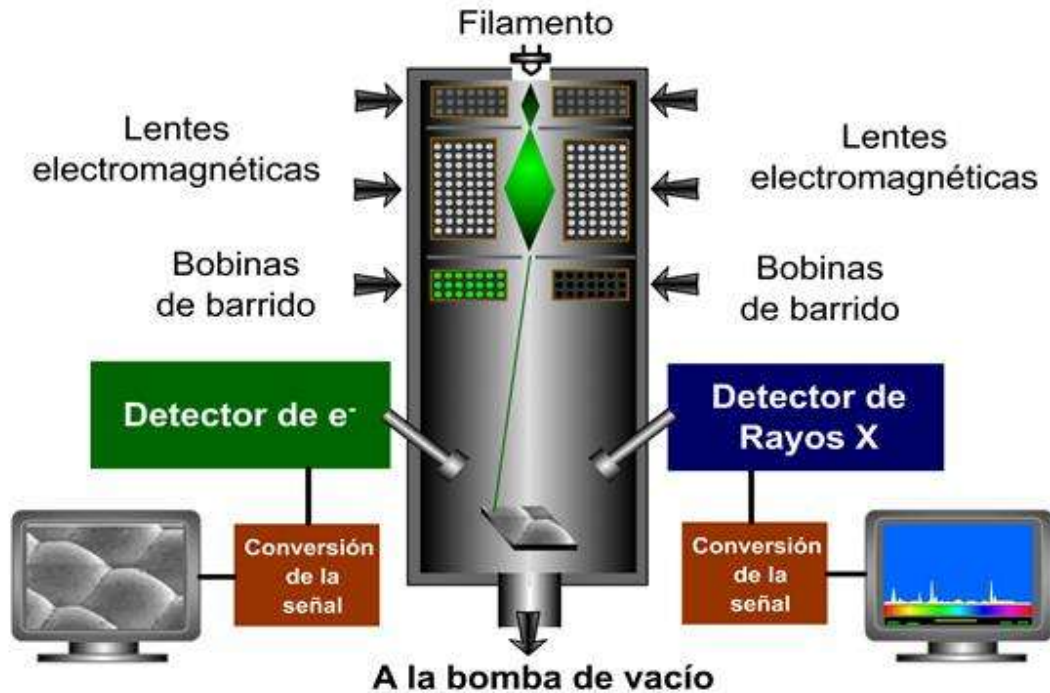


Figura 7. Esquema de los elementos de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

es un filamento de tungsteno y los electrones son acelerados hasta una energía de entre 1 y 30 keV. Los sistemas magnéticos de las lentes reducen las dimensiones del punto a un diámetro de 2 a 10 nm cuando llega a la muestra. El barrido con un microscopio electrónico se efectúa mediante los dos pares de bobinas electromagnéticas, un par desvía el haz en la dirección x de la muestra y el otro par lo desvía en la dirección y y en el ciclo explicado anteriormente. El barrido se controla aplicando una señal eléctrica.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido en el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con el sólido. En la Figura 8 se ilustran las señales que pueden resultar. Se consideran sólo tres de estas señales: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la emisión de rayos X. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden clasificar en dos categorías:

- 1) **Interacciones elásticas.** Cuando un electrón colisiona elásticamente con un átomo, cambia la dirección del electrón, pero se mantiene intacta la velocidad del mismo, de modo que la energía cinética del electrón permanece en esencia constante. Con el tiempo, algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido, sin embargo, la mayoría experimenta numerosas colisiones y a la larga abandonan la superficie como electrones retrodispersados.

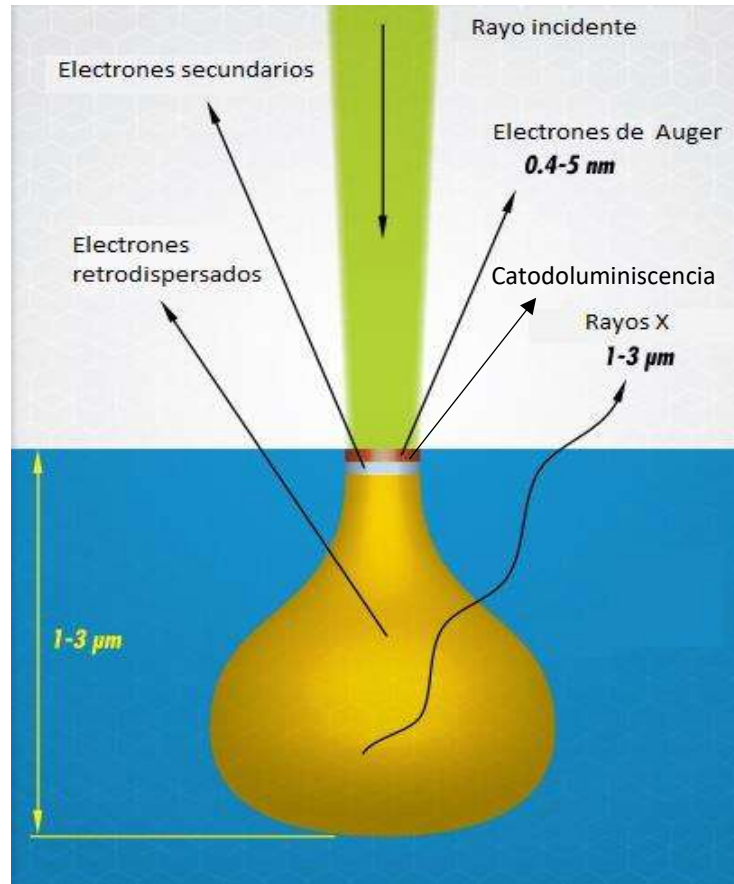


Figura 8. Diagrama de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.

- 2) **Interacciones inelásticas.** Resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger y rayos X.

Los electrones emitidos son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la

intensidad del punto correspondiente. Esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

No es habitual que un microscopio esté equipado con los detectores necesarios para utilizar todas las señales generadas, lo más común es que cuenten con los detectores para electrones secundarios, retrodispersados y rayos X. Los electrones retrodispersados son los que rebotan en la muestra, llevan información acerca del número atómico promedio de la zona bombardeada, hasta de 1 μm , bajo la superficie, por lo que son útiles para distinguir entre fases de diferente composición. Se da el nombre de electrones secundarios a los que son arrancados de los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario; proporcionan información acerca de la topografía superficial, provienen de sólo 10 nm bajo la superficie. Estos electrones son los que proporcionan una imagen más real de la superficie en estudio.

Cuando los electrones inciden sobre la muestra con una energía adecuada se producen rayos X y estos se originan en zonas profundas donde el haz de electrones primario termina difundiéndose. Este fenómeno permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración. A esto se le conoce normalmente como microanálisis. Dentro de los tipos de microanálisis se encuentra el de dispersión de energías (EDS), en el cual la emisión de RX se discrimina electrónicamente. Para el análisis se obtiene un espectro de RX, el cual consiste en recoger durante un determinado tiempo los fotones de RX que proceden de la muestra. Clasificándolos según su energía, se grafican en un histograma donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), y en el eje vertical número de cuentas o intensidad relativa, el histograma se va ajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. Además del histograma se obtiene una tabla del microanálisis, con los porcentajes atómicos y en peso. Una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo; es decir la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos [36, 37].

2.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría pertenece a las técnicas de análisis térmico, las cuales se basan en medir una propiedad física o química de una sustancia, en función de la temperatura que, por lo regular, es controlada durante el análisis.

El método TGA consiste en realizar mediciones continuas de la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en el que aumenta su temperatura. A la representación de los registros de estas mediciones se les llama termograma o curva de descomposición térmica.

La balanza termogravimétrica consta de una balanza analítica con un alto grado de sensibilidad capaz de detectar pérdidas de orden de mg; además de ello cuenta con un horno, un programador de temperatura, un sistema de control de atmósfera y un microprocesador con el que captura, visualiza y analizan los datos. La Figura 9 muestra el esquema del diseño. En la termobalanza, un cambio en la masa de la muestra causa una desviación del brazo (1), que interpone un obturador luminoso entre una lámpara y uno de dos fotodiodos (4). El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina (5), que

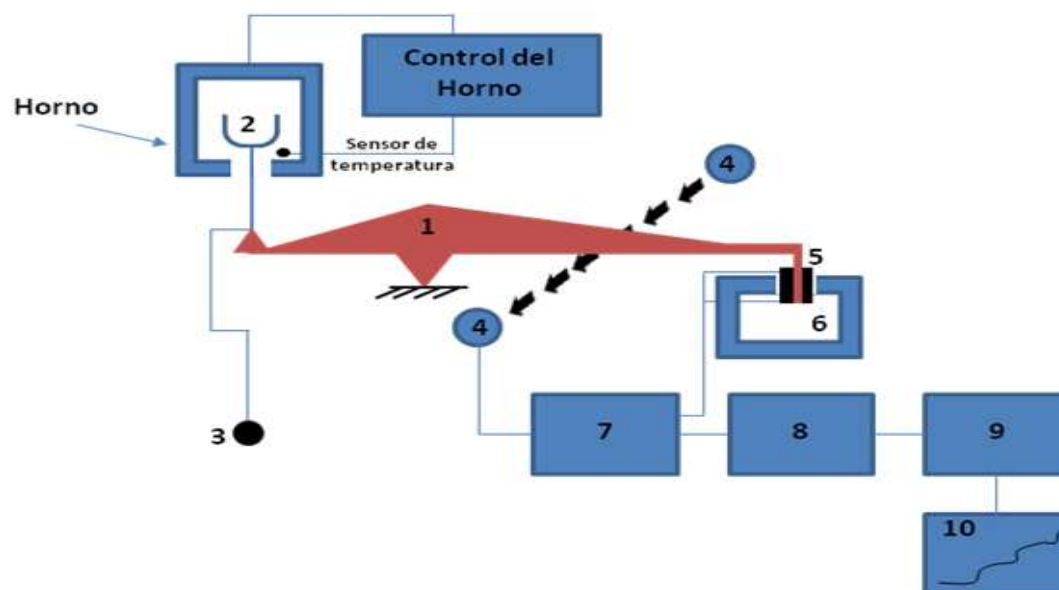


Figura 9. Componentes de una termobalanza (1) brazo de la balanza, (2) copa y porta muestras, (3) contrapeso, (4) lámpara y fotodiodos, (5) bobina magnética, (6) imán permanente, (7,8,9) sistemas de adquisición de datos, proceso de datos y control de la computadora y (10) pantalla.

está situada entre los polos de un imán permanente (6). El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se verifica y transforma en información sobre la masa o la pérdida de ella en el sistema de adquisición de datos.

Además de realizar el análisis de datos como la temperatura de formación y de estabilización de un compuesto, se pueden realizar análisis de fases magnéticas. Las sustancias ferromagnéticas se transforman en paramagnéticas por encima de su temperatura de Curie, pudiendo así producir un efecto termogravimétrico. Se coloca un imán permanente fuerte en un lugar fijo debajo del cuerpo del horno, de tal manera que una componente vertical de la fuerza magnética actúa sobre la muestra suspendida en el campo magnético orientado. Este a su vez ejerce una fuerza equivalente dirigida hacia abajo sobre el brazo de la balanza termogravimétrica para indicar una masa aparente de la muestra. Cuando la muestra se calienta y se deja que alcance su punto Curie, se pierde la masa magnética y la balanza indica una pérdida aparente de masa [36, 38, 39].

2.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La técnica XPS consiste en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y de la naturaleza de cada átomo emisor. Principalmente se basa en el estudio de las curvas de distribución de energía de los electrones emitidos por una superficie cuando es irradiada con fotones de energía definida. La energía del fotón es el parámetro importante en los experimentos de fotoemisión, ya que la información obtenida es en función de la radiación utilizada. Puesto que la energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_K , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura E_L del átomo en particular, característica de cada elemento [40]. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro:

$$E_L = h\nu - E_K.$$

Para ello es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (*ultra high vacuum*). Por tanto, para obtener el espectro de fotoelectrones se tiene que considerar que cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones, pero igual carga nuclear, por tanto, no varía la energía de enlace. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización, en cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma. Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también pueden ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones son diferentes a los fotoelectrones y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [41].

2.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES

Consideremos un medio magnético compuesto de átomos con momentos dipolares magnéticos μ . En general, estos dipolos apuntan en varias direcciones del espacio, definiendo la magnetización M del material como el momento dipolar neto por unidad de volumen obtenemos la expresión:

$$M = \frac{\mu}{V}$$

Si aplicamos un campo magnético H , la magnetización en el material es proporcional a dicho cambio

$$M \propto H$$

y la constante de proporcionalidad que relaciona estas dos cantidades se le llama susceptibilidad magnética χ , con lo cual se da la igualdad siguiente:

$$M = \chi H$$

Esta constante adimensional, χ , indica el grado de sensibilidad a la magnetización de un material influenciado por un campo magnético.

Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos se clasifican de acuerdo con su susceptibilidad magnética en tres grupos principales, los cuales son: diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. En el primer grupo la χ se encuentra en el intervalo de $0 < \chi \approx -10^{-5}$ y se les llaman diamagnéticos debido a la respuesta magnética que presenta el material al oponerse al campo magnético aplicado sobre ellos. Ejemplos de este tipo de materiales son el cobre, la plata, el oro, el bismuto y el berilio. Los superconductores forman un subgrupo de diamagnéticos para el cual la $\chi \approx -1$, también se les conocen como diamagnéticos perfectos.

En el segundo grupo, se encuentran los materiales paramagnéticos, para los cuales χ es pequeño y positivo, típicamente con una susceptibilidad entre $\chi \approx 10^{-3}$ a $\chi \approx 10^{-5}$. La magnetización de estos materiales es débil pero alineada paralelamente a la dirección del campo magnético. Ejemplos de ellos son el aluminio, el platino y el manganeso.

Los materiales magnéticos más reconocidos son los ferromagnéticos para los cuales la susceptibilidad es positiva, mucho mayor que 1, generalmente tienen valores de $\chi \approx 50$ a $10\ 000$. Ejemplos de estos materiales son el hierro, cobalto, níquel, varios metales de tierras raras y sus aleaciones.

Las propiedades magnéticas de un material no sólo se caracteriza por la magnitud y signo de χ , si no también por M y la forma en que varía con H . Las curvas de M vs H se llaman curvas de magnetización, en la Figura 10 se muestran algunos ejemplos para varios tipos de sustancias. Las curvas (a) y (b) se refieren a sustancias que tienen susceptibilidades de volumen de -2×10^{-6} y 20×10^{-6} respectivamente; estas sustancias (dia- y paramagnéticas) tienen curvas lineales M - H en circunstancias normales y no retienen magnetismo cuando se elimina el campo. El comportamiento que se muestra en la curva (c) es de un ferromagnético

típico, es bastante diferente, la curva de magnetización es no lineal, por lo que χ varía con H .

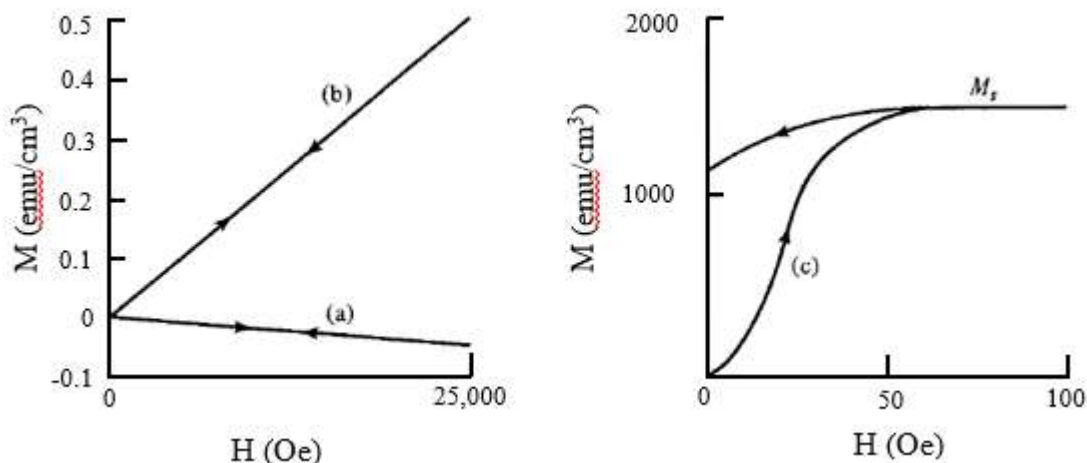


Figura 10. Curvas de magnetización de (a) un material diamagnético; (b) un material paramagnético; y (c) un material ferromagnético.

Hablando de momentos magnéticos, los diferentes materiales tienen distintas características (Figura 11). Los materiales diamagnéticos son los que no tienen ningún momento magnético, sin embargo, cuando se someten a un campo magnético externo, ocurre un reacomodo de sus orbitales electrónicos, y tienden a producir un momento magnético que se opone al campo aplicado. Los materiales paramagnéticos poseen un momento magnético asociado a cada átomo; a una temperatura finita, la agitación térmica mantiene desordenados los momentos magnéticos. En estos materiales un campo externo tiende a orientar todos los espines. En los ferromagnéticos no solamente los átomos poseen momentos magnéticos, sino que estos se ordenan espontáneamente, aquí todos los espines se ordenan apuntando en una sola dirección, aún en ausencia de un campo aplicado, este orden puede romperse por la agitación térmica cuando la temperatura aumenta. Esto ocurre a una temperatura característica de cada material conocida como *Temperatura de Curie* (T_C), la cual se definirá más adelante.

Una propiedad característica de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ es que pertenece al grupo de los materiales ferromagnéticos, esta es una razón de peso en sus aplicaciones. En el estudio de SFMO dopada con algún elemento portador de electrones itinerantes no sólo se espera

que se aumente la T_C del sistema, sino que además no pierda sus propiedades magnéticas. Entonces, sólo nos enfocaremos en las características de los ferromagnéticos, dejando un poco de lado los materiales diamagnéticos y paramagnéticos.

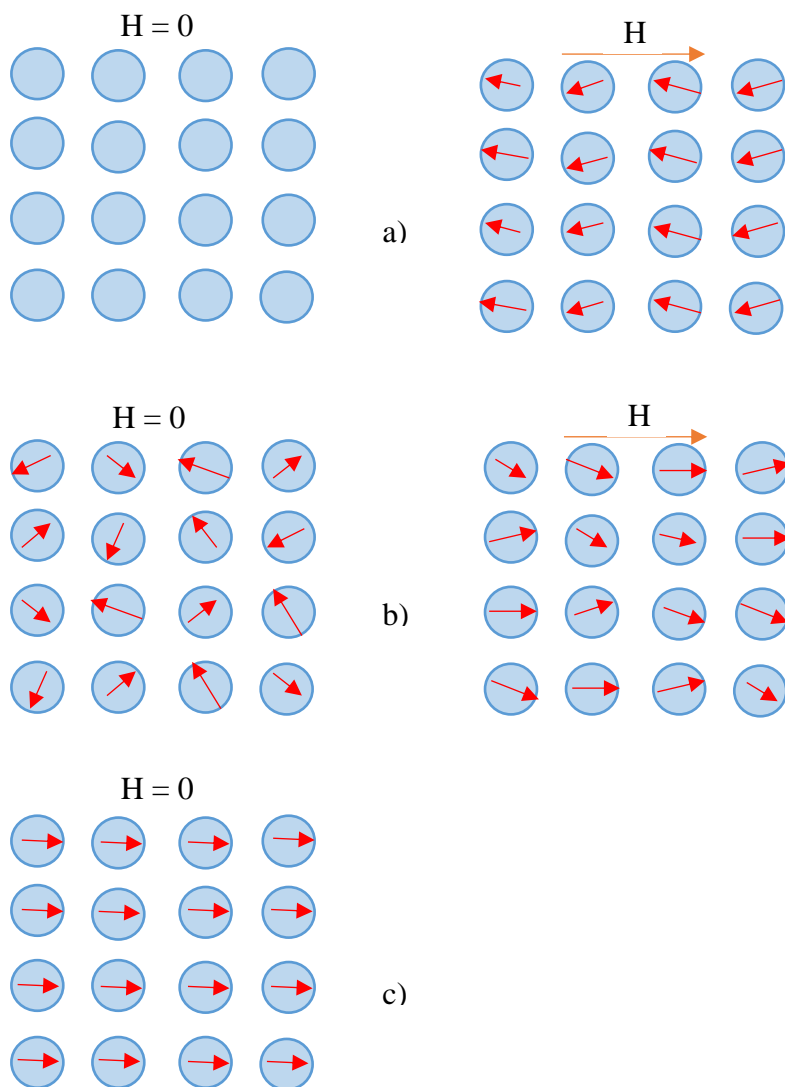


Figura 11. a) Configuración del dipolo atómico para un material diamagnético con y sin un campo magnético. b) Configuración del dipolo atómico con y sin campo magnético para un material paramagnético. c) Ilustración del alineamiento de los dipolos atómicos para un material ferromagnético, el cual existe aún con ausencia de un campo magnético externo.

Propiedades de los materiales Ferromagnéticos.

a) Retentividad magnética

Es bien sabido que los materiales ferromagnéticos pueden ser magnetizados; es decir, una vez expuestos a un campo magnético, retienen su magnetización incluso cuando se elimina

el campo. La retención de la magnetización distingue a los ferromagnetos de los paramagnetos que, aunque adquieren un momento magnético en un campo aplicado H , no pueden mantener la magnetización después de eliminar el campo.

b) Histéresis

Al magnetismo que se retiene en un material ferromagnético se le llama magnetismo residual. Para poder eliminar éste, es decir, desmagnetarlo será precisa la aplicación de un campo contrario al inicial. este fenómeno se llama histéresis magnética, que quiere decir, inercia o retardo. Este término fue introducido por Ewing [42].

La forma más común de representar las propiedades magnéticas de un material ferromagnético es mediante una gráfica de la inducción magnética B para varias intensidades de campo H . Alternativamente, se utilizan gráficos de magnetización M contra H , los cuales contienen la misma información ya que $B = \mu_0 (H + M)$. La Figura 12 muestra un ciclo de histéresis típico y la línea punteada corresponde al comportamiento de un material ferromagnético que nunca ha sido previamente magnetizado.

c) Magnetización de saturación

El ferromagneto en su estado inicial no está magnetizado. La aplicación de un campo H hace que la inducción magnética B aumente en la dirección del campo; si nunca ha sido previamente magnetizado, (o ha sido totalmente desmagnetizado), seguirá la línea punteada mostrada en la figura 12. Si H aumenta indefinidamente, la magnetización eventualmente alcanza la saturación en un valor que designaremos M_s (punto a en la Figura 12) y a partir de este valor se vuelve constante; esto representa una condición en la que todos los dipolos magnéticos dentro del material están alineados en la dirección del campo magnético H .

d) Remanencia magnética

Cuando el campo se reduce a cero después de magnetizar un material magnético, la inducción magnética restante se llama inducción remanente B_R (punto b de la Figura 12) y la magnetización restante se llama magnetización remanente M_R , es decir, la remanencia se usa para describir el valor de la inducción o magnetización restante cuando el campo se ha eliminado después de que el material magnético se haya magnetizado a la saturación.

e) Coercitividad

La inducción magnética se puede reducir a cero aplicando un campo magnético de fuerza inversa. Esta intensidad de campo se conoce como la coercitividad H_C (punto *c* de la Figura 12). La coercitividad es una propiedad magnética sensible a la estructura, lo que quiere decir que se puede alterar al someter la muestra a diferentes tratamientos térmicos y mecánicos.

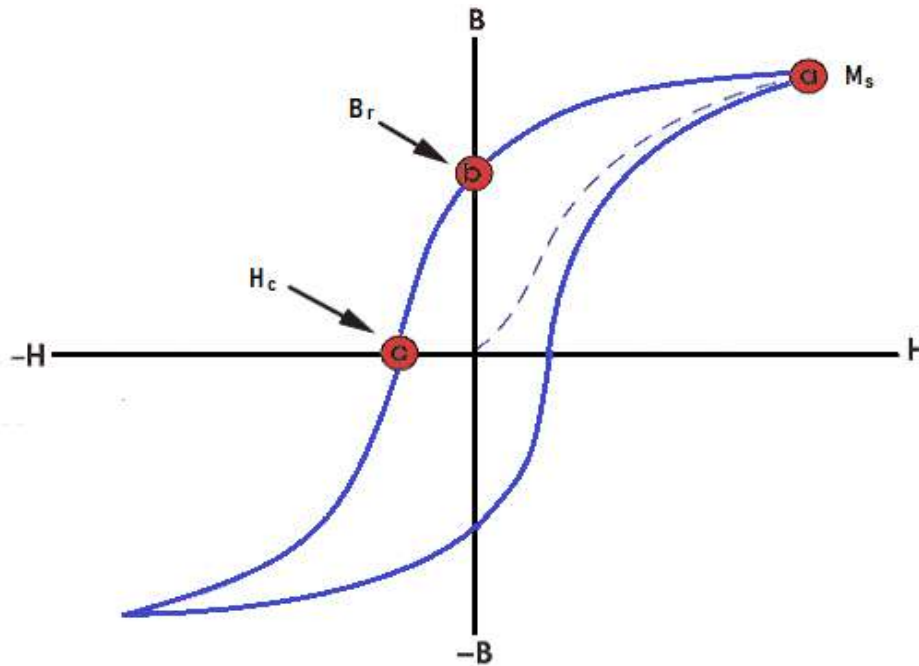


Figura 12. Curva de histéresis característica de un material ferromagnético. Se ilustra en a) la magnetización de saturación, b) la inducción de remanencia y c) el campo coercitivo.

f) Temperatura de Curie

Todos los ferromagnetos, cuando se calientan a temperaturas suficientemente altas, se vuelven paramagnéticos. Esta temperatura de transición se llama temperatura de Curie (T_C). A esta temperatura, tanto la permeabilidad como la susceptibilidad del material cae repentinamente y tanto la coercitividad como la remanencia se vuelven cero.

g) Clasificación de los materiales ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos se clasifican por su facilidad a ser magnetizados. Si un pequeño campo aplicado es suficiente para producir saturación, se dice que el material es

magnéticamente blando, como se muestra en la curva (a) de la Figura 13. Si otro material, requiere campos muy grandes para alcanzar su saturación se dice que es magnéticamente duro (curva (c) de la Figura 13). A veces, un mismo material, dependiendo de su condición física, puede comportarse magnéticamente blando o duro, como el representado en las curvas (a) y (b) de la Figura 13, que bien podrían relacionarse, por ejemplo, con un material no trabajado y trabajado en frío respectivamente [43, 44, 45, 46].

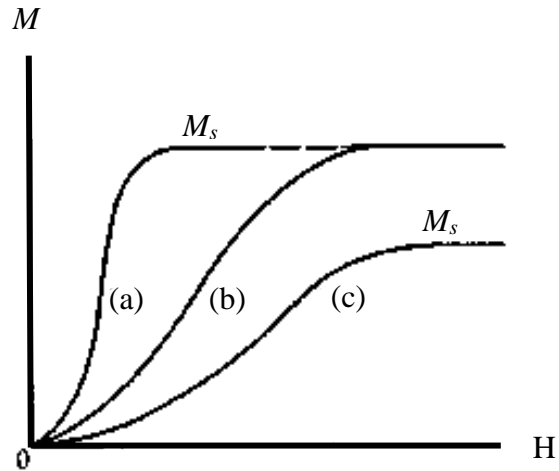


Figura 13. Curvas de magnetización de diferentes materiales.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

En este capítulo se dan a conocer los detalles de la preparación de muestras con estructura de dobles perovskita, así como las características y especificaciones de los instrumentos utilizados para sus diferentes caracterizaciones.

3.1 DOPAJE DE LAS MUESTRAS

Como ya se explicó en el capítulo 1, en este trabajo se realizó una sustitución de átomos de estroncio por átomos de neodimio en el sistema Sr_2FeMoO_6 y así obtuvimos el compuesto $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$, donde la variable y representa la cantidad de dopaje. Debido a que el Nd tiene un electrón más que el Sr , se vió modificada la carga del compuesto, entonces, para mantener la neutralidad de la carga, se varió la cantidad de hierro y molibdeno, quedando una composición con fórmula general $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

Basándonos en la condición de neutralidad de carga para nuestro sistema y conociendo las valencias con las que trabaja cada elemento reportadas para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 (tabla 1) [1], pudimos conocer la relación de la variable x con respecto a y :

$$(2 - y)(2) + (y)(3) + (1 + x)(3) + (1 - x)(5) + (6)(-2) = 0,$$

de donde se obtiene

$$y - 2x = 0,$$

por lo tanto,

$$x = y/2.$$

Se obtuvieron cinco muestras para cada sistema con distintas concentraciones de dopaje, $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 .

| ELEMENTO | FORMULA QUIMICA | VALENCIA |
|-----------|-----------------|----------|
| Estroncio | Sr | +2 |
| Neodimio | Nd | +3 |
| Hierro | Fe | +3 |
| Molibdeno | Mo | +5 |
| Oxigeno | O | -2 |

Tabla 1. Valencias de los elementos utilizados en las dobles perovskitas

3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.2.1 REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE LAS DOBLES PEROVSKITAS

Las muestras se prepararon mediante el método de reacción en estado sólido a partir de mezclas de los reactivos en polvos mostrados en la Tabla 2. Todos los reactivos son suministrados por Aldrich.

| PRECURSOR | FÓRMULA QUÍMICA | PUREZA | P _M (gr/mol) |
|------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------|
| Carbonato de Estroncio | SrCO ₃ | 99.9% | 147.6 |
| Óxido de Molibdeno | MoO ₃ | 99.99% | 143.91 |
| Óxido de Hierro | Fe ₂ O ₃ | 99.98% | 159.66 |
| Óxido de Neodimio | Nd ₂ O ₃ | 99.9% | 336.48 |

Tabla 2. Información de los precursores utilizados en la síntesis de las dobles perovskitas.

Los reactivos se deshidrataron a una temperatura de 100 °C, en una estufa de secado marca *Thermo Scientific*, modelo *Heratherm oven*, la cual opera a una temperatura máxima de 250 °C (Figura 14).



Figura 14. Estufa de secado.

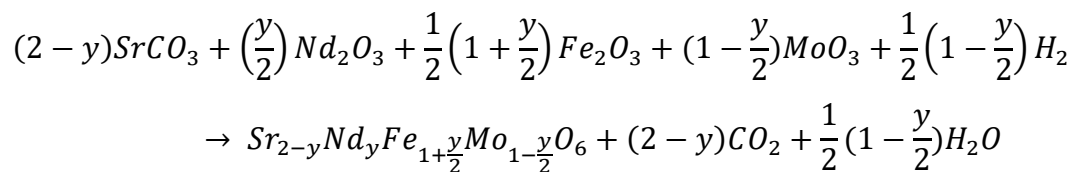
3.2.2 CÁLCULO DE PORCENTAJE DE MASA DE CADA REACTIVO PARA LA SÍNTESIS DE LAS DOBLES PEROVSKITAS

Se ocupan de dos requerimientos para realizar este cálculo. El primero consiste en determinar el número total de moles que tiene la masa total de la muestra que se sintetizará, para ello se calcula el peso molecular del compuesto considerando la información química de los elementos involucrados (Tabla 3).

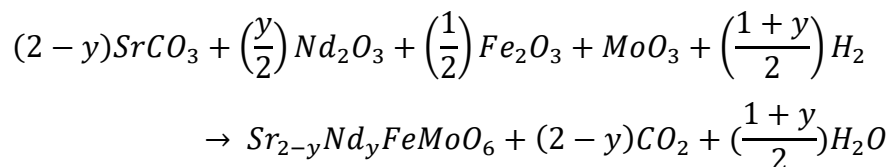
| ELEMENTO | FORMULA QUIMICA | P _M (g/mol) |
|-----------|-----------------|------------------------|
| Estroncio | Sr | 87.62 |
| Neodimio | Nd | 144.242 |
| Hierro | Fe | 55.845 |
| Molibdeno | Mo | 95.94 |
| Oxígeno | O | 15.99 |

Tabla 3. Información de los elementos utilizados en la síntesis de las dobles perovskitas.

El segundo requerimiento se refiere al balance en el cuál se basará la reacción. Para el sistema estequiométrico se tiene:



y para el sistema no estequiométrico es:



Finalmente se procede a pesar en una balanza analítica de alta precisión marca *Ohaus*, modelo *Adventurer Pro AV64C* (Figura 15)



Figura 15. Balanza analítica.

3.2.3 FORMACIÓN DE LAS FASES PRECURSORAS DE LA DOBLE PEROVSKITA.

Los reactivos deshidratados y pesados de acuerdo a los requerimientos estequiométricos para las diferentes concentraciones se llevaron a un molino vibratorio de alta energía durante 4.5 horas, operando de la siguiente manera:

- Se colocan los polvos y los balines metálicos dentro del vial, estos pesan aproximadamente 20 g en conjunto. Debido a que la relación de la cantidad de masa de la muestra y el peso de los balines es de 1/10 g respectivamente, se introdujo 2 g de muestra. Se cierra de manera segura el vial, se monta en la molienda y se programa para trabajar durante 1.5 horas.
- Al termino del molido se desmonta el vial para abrirlo y liberar el dióxido de carbono (CO_2) generado dentro de él, evitando así que la reacción se revierta.
- Se deja descansar el motor de la molienda por 1 hora para permitir enfriarse.

El procedimiento anterior se repite tres veces originando la aparición de la primera fase precursora SrMoO_4 .

El molino utilizado es un SPEX SamplePrep, modelo 8000 M Spex Mixer Mill; el cual opera a 1725 rpm (Figura 16 (a)). El vial del molino es de acero endurecido; contiene cuatro balines de acero (Figura 16 (b)).



Figura 16. a) Molino de alta energía. b) Vial y balines de acero.

Para la continuación del proceso, los polvos resultantes de la molienda mecánica se sometieron a una calcinación. En este tratamiento térmico se colocó el compuesto en un crisol de porcelana y se introdujo en una mufla *Nabertherm* (Figura 18), la cual se programó con una rampa de calentamiento de 30 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C y se



Figura 18. Horno Nabertherm.

mantuvo así por tres horas. Al finalizar se enfría sin necesidad de programar una rampa de enfriamiento (Figura 17). Con esta etapa eliminamos los carbonatos restantes y se forma el segundo precursor $SrFeO_{3-\delta}$.

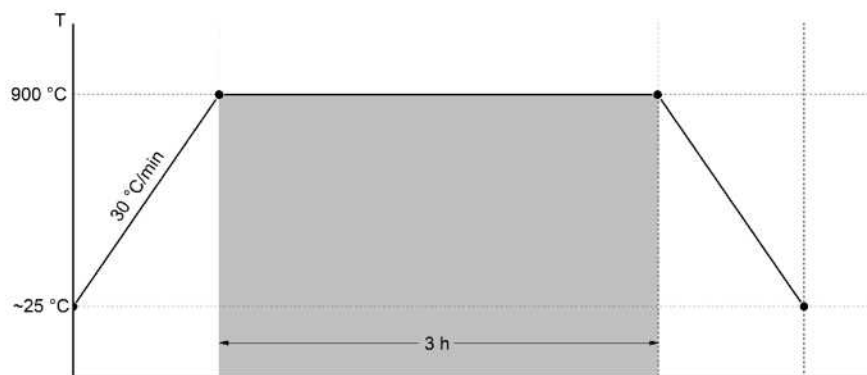


Figura 17. Proceso térmico para la calcinación requerida en la síntesis de la doble perovskita.

3.2.4 FORMACIÓN DE LOS SISTEMAS DE DOBLES PEROVSKITAS $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ y $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

El tratamiento final de la síntesis, en el cual se forma la fase de doble perovskita, consistió en un proceso térmico llevado a cabo en un horno tubular de atmósfera controlada marca *Carbolite* que puede alcanzar una temperatura máxima de 1500 °C (Figura 19). Los polvos resultantes de la calcinación, se colocaron en un portamuestras de alúmina y se introdujeron en el centro del tubo del horno. Se programó la mufla con una rampa de calentamiento de 10



Figura 19. Horno Carbolite

°C/min hasta alcanzar 1200 °C, durante esta fase se inyectó flujo constante de 190 ml/min de argón. Llegado a la temperatura se agregó flujo de hidrogeno y se mantuvo así por tres horas (Figura 20). Para el sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ la atmósfera reductora fue 3 ml/min de H_2 y

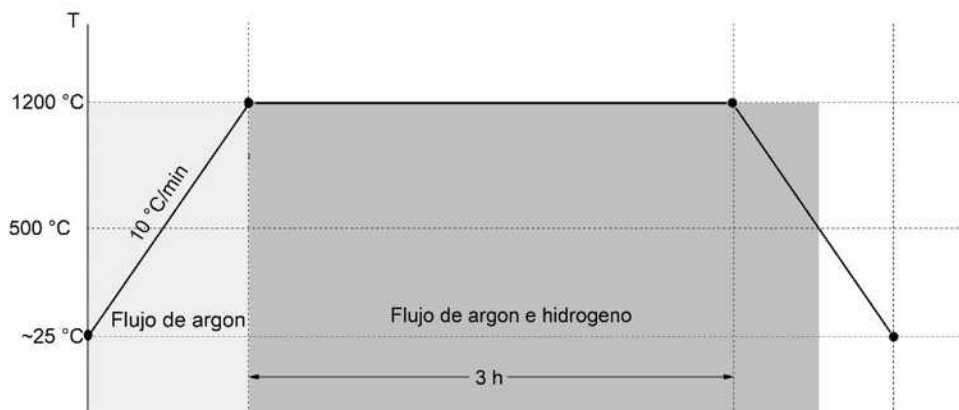


Figura 20. Proceso término de la reducción del compuesto para formación de la doble perovskita

para el sistema $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ fue de 1 ml/min. El enfriamiento del equipo se hizo sin programación.

Los porcentajes de flujo de gas es controlado por el software *Control Flujo v3* y por dos flujómetros marca *AALBORG* modelo *GFC*. El controlador de argón tiene un rango de flujo de 0-200 mL/min mientras que el del hidrógeno es de 0-50 mL/min.

3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La composición de las fases precursoras y la fase final, así como la pureza de cada muestra se determinaron a partir de DRX.

El equipo utilizado fue un generador de rayos X Bruker D2 Phase (Figura 21) ubicado en el instituto de Investigaciones en materiales (IIM) de la UNAM unidad Morelia, con un tubo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$) que tiene una longitud de onda de $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$. El voltaje de operación fue de 10 kV y una corriente de 30 mA. Los parámetros que se utilizaron para el análisis fueron, para 2θ en un rango de 20° a 90° ; la cantidad total de pasos fueron 3973, cada uno con un tamaño de 1.55 segundos (en total, aproximadamente, 2 h) y un incremento de

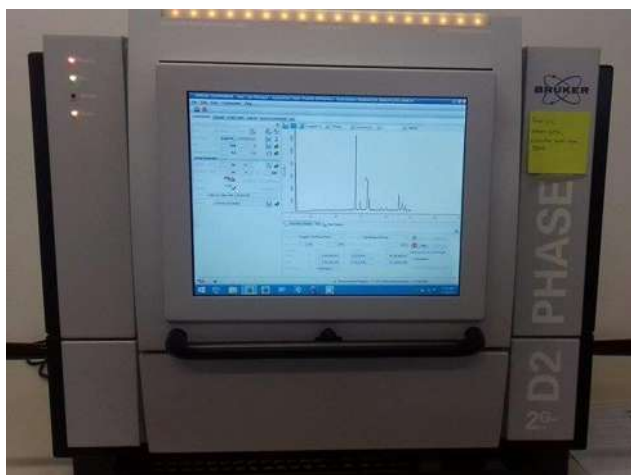


Figura 21. Difractometro Bruker

0.02°. Todos los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron a temperatura ambiente. Las muestras se montaron en un soporte de silicio, que no contribuyó a la señal de fondo.

Después de la medición, se utilizó la base de datos del *software* de *Eva* versión 4.2.1 e *inorganic crystal structure database (ICSD)* para la identificación de las fases de las muestras. Las mediciones se realizaron para cada etapa del proceso de síntesis, es decir, se obtuvieron los difractogramas para identificar las fases precursoras, tanto la obtenida con el molino mecánico, así como la obtenida en el primer proceso térmico con la mufla *Nabertherm*. esto para asegurarnos que las reacciones se estaban produciendo de manera correcta. Finalmente se caracterizaron los polvos resultantes del proceso.

Obtuvimos los difractogramas de todas las muestras sintetizadas, se analizó cada uno para poder elegir sólo los polvos que se lograron con éxito para nuestros fines. Una vez ratificada esta información continuamos con la caracterización del material.

Estos mismos difractogramas se emplearon tanto para obtener el tamaño del cristal utilizando el mismo software *Eva*, así como los refinamientos de la estructura cristalina por el método de *Ritveld* con el software *EXPGUI GSAS*.

3.3.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de la doble perovskita fue caracterizada usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300 ubicado en la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) unidad Morelia, el cual trabaja con un rango de voltaje de aceleración de 0.3 kV a 30 kV y una magnificación de desde 5X hasta 300000X (Figura 22).

La muestra fue montada sobre una cinta de carbón sin necesidad de ninguna preparación adicional. A cada muestra de los dos sistemas se hicieron observaciones por electrones secundarios (SE) y por electrones dispersados (BSE); además se analizaron por microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) que permitió estimar la concentración de cada especie atómica presente en la muestra y la obtención de mapeos elementales libres de zonas

oscuras.



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido (SEM). Equipado con microanálisis de rayos X (EDS, Energy Dispersive Spectrometry)

3.3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se realizó la caracterización térmica de las muestras mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), con un analizador modelo Q5000 IR marca *TA Instruments* ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (Figura 23). Las mediciones se realizaron con una atmósfera de Nitrógeno y un campo al 100%, teniendo una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a 400 °C.



Figura 23. Analizador Termogravimétrico.

De los resultados adquiridos se obtuvo la temperatura de Curie (T_c) por dos métodos; el *método de las tangentes* [47] y el *método de la derivada*. En el primero se obtuvo el valor de la T_c ubicando la intersección de las dos rectas tangentes a la curva termogravimétrica justo en el cambio abrupto de la pendiente; se muestra un ejemplo en la Figura 24 (a). En el segundo método se calculó y graficó la primera derivada del peso con respecto a la temperatura, la cresta del pico más alto en esta curva nos indica el valor de la T_c , este procedimiento se muestra en la Figura 24 (b).

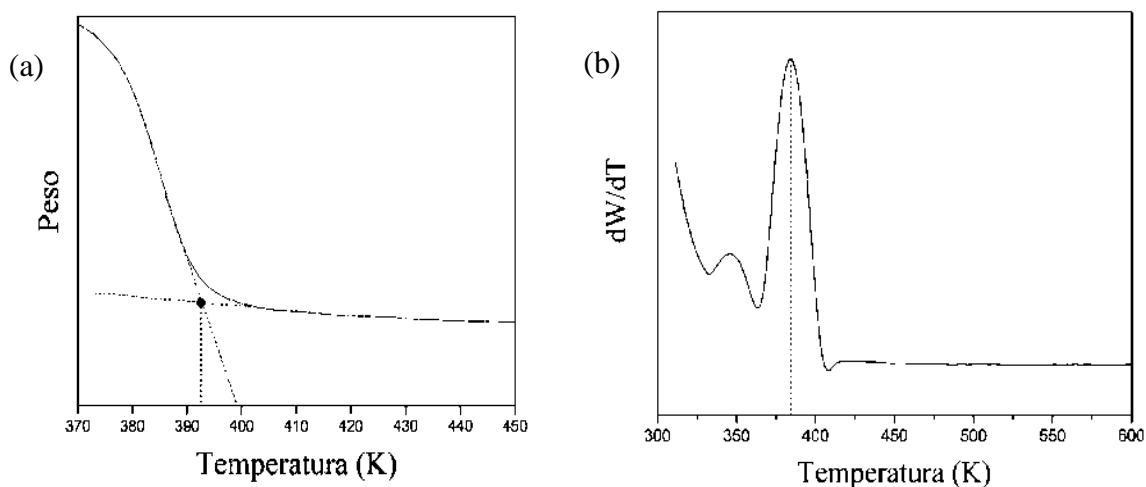


Figura 24. a) Método de las tangentes para encontrar T_c ; b) Método de la derivada para encontrar T_c

3.3.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Las mediciones se realizaron en el *Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie* (IMPMC) en la Universidad *Pierre y Marie Curie*, París Francia. El equipo usado es un Magnetómetro de muestra vibrante (Figura 25) aplicando un campo magnético en el intervalo de ± 1.8 T.

Respecto a las propiedades magnéticas, se obtuvieron las curvas de susceptibilidad magnética y los ciclos de histéresis de las muestras y con ello la variación de la magnetización de

saturación (M_s) y del campo coercitivo (H_c) para las diferentes composiciones de las dobles perovskitas con diferentes valores de contenido de Nd.



Figura 25. Magnetómetro de muestra vibrante.

Para fines comparativos con publicaciones anteriores, se realizó una conversión de unidades a nuestros resultados de M_s . La información se recibió en unidades de $A \cdot m^2/kg$ y nuestro interés es en unidades de magnetones de Bohr (μ_B).

El cambio de unidades se elaboró en base a la siguiente conversión:

$$M_s(\mu_B) = M_s(emu/gr) * m_{f.u} * F_{emu \rightarrow \mu_B},$$

Donde

- $M_s(\mu_B)$ es la magnetización de saturación en unidades de magnetones de Bohr.
- $M_s(emu/gr)$ es la magnetización de saturación dada, sabiendo que $A \cdot \frac{m^2}{kg} = \frac{emu}{gr}$.
- $m_{f.u}$ es la masa de la muestra por fórmula unitaria. Para nuestro caso esta cifra se calculó de la siguiente manera:

$$m_{f.u} = \frac{1}{N_A} [(2-x)m_{Sr} + (x)m_{Nd} + \left(1 + \frac{x}{2}\right)m_{Fe} + \left(1 - \frac{x}{2}\right)m_{Mo} + (6)m_O]$$

- $F_{emu \rightarrow \mu_B}$ es el factor de conversión de emu a μ_B . Este factor se calcula basándose en la definición de magnetón de Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

e es la carga del electrón

\hbar es la constante de Planck normalizada

m_e es la masa del electrón en reposo

Todos los factores son valores establecidos y conocidos. Haciendo las operaciones correspondientes, resulta

$$\mu_B = 9.278 \times 10^{-24} \frac{J}{T} = 9.278 \times 10^{-21} emu$$

Por lo tanto, el factor de conversión es $1.0783 \times 10^{20} \mu_B / emu$.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Los estados de oxidación de los iones Nd , Fe y Mo se determinaron a partir de experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los espectros se midieron utilizando un *VERSAPROBE II* de *Physical Electronics* (Figura 26) ubicado en el Instituto Investigaciones en Materiales de la UNAM.



Figura 26. Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 27 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los polvos resultantes de la molienda para el sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ con $y = 0.5$. En la esquina superior derecha aparece señalado el color de fase correspondiente a cada compuesto y se observa que el carbonato $SrCO_3$ y los óxidos Fe_2O_3 y Nd_2O_3 iniciales persisten y aparece la primera fase precursora $SrMoO_4$. Este análisis se realizó a las muestras los dos sistemas para las diferentes concentraciones, mostrando el mismo resultado y con ello comprobando que la primera reacción se logró de manera exitosa en cada una.

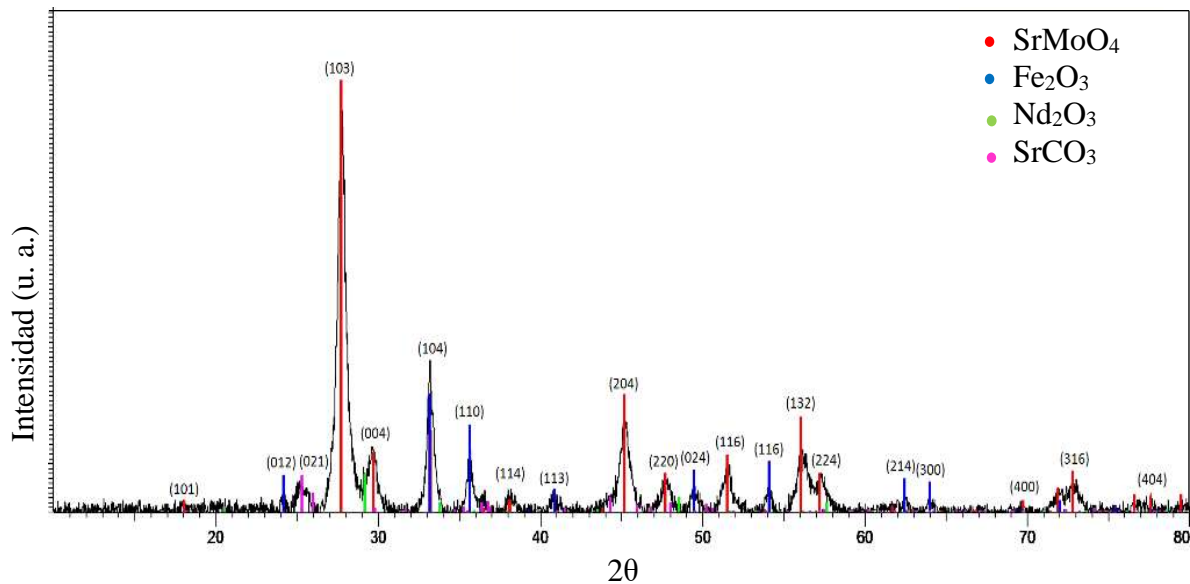


Figura 27. Difractograma de los polvos molidos durante 4.5 h en molienda para $y = 0.5$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

Al introducir los polvos molidos a la estufa donde se realizó la primera calcinación, se activa la energía de estos completando la reacción para formar así el segundo precursor

$Sr_{1-y}Nd_yFeO_{3-\delta}$. Este resultado se ilustra con el difractograma de la Figura 28 y es el mismo para ambas series.

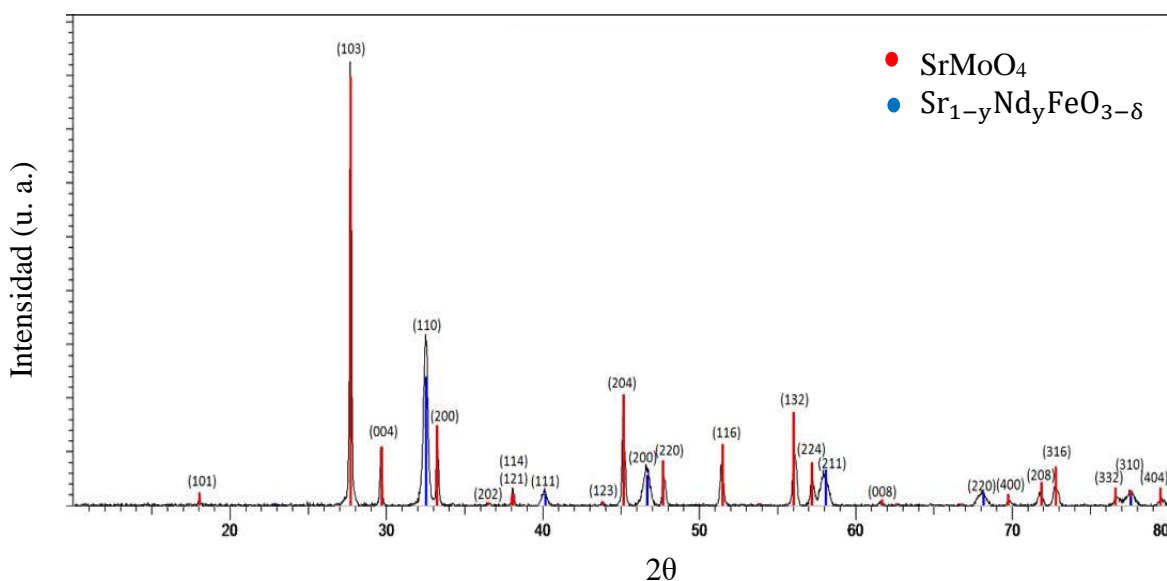


Figura 28. Difractograma de los polvos calcinados por 3h a 900 °C para $y = 0.5$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

Finalmente, en la Figura 29 se muestran los patrones DRX característicos de la doble perovskita $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ para sus diferentes concentraciones ($y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0). En el caso $y = 0$ se observan las reflexiones características reportadas para la fase ordenada SFMO [21]. Además, se aprecia que los demás patrones presentan desplazamientos debidos a la variación del tamaño de los parámetros de red provocado por la sustitución del Sr por Nd. Es importante notar que a partir de $y = 0.5$ aparecen picos adicionales pertenecientes a las fases de $SrMoO_4$ y $Sr_{1-y}Nd_yFeO_{3-\delta}$. estas fases se atribuyen a que el número de electrones ($n = 1 + y$) aumenta cuando el compuesto está dopado con Nd, por lo tanto, para mantener la neutralidad de carga en el compuesto, los precursores no reaccionan por completo en el proceso de reducción. Para mostrar claramente este último resultado se presenta el difractograma de la Figura 30, donde se indican con distintos colores las tres fases encontradas en el sistema.

Para satisfacer la condición de neutralidad de carga aún dopando el sistema con Nd, se realizó la síntesis con un exceso de contenido de Fe, así estos iones tienden a reemplazar parcialmente los sitios ocupados por los iones Mo y el sistema se vuelve estequiométrico $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

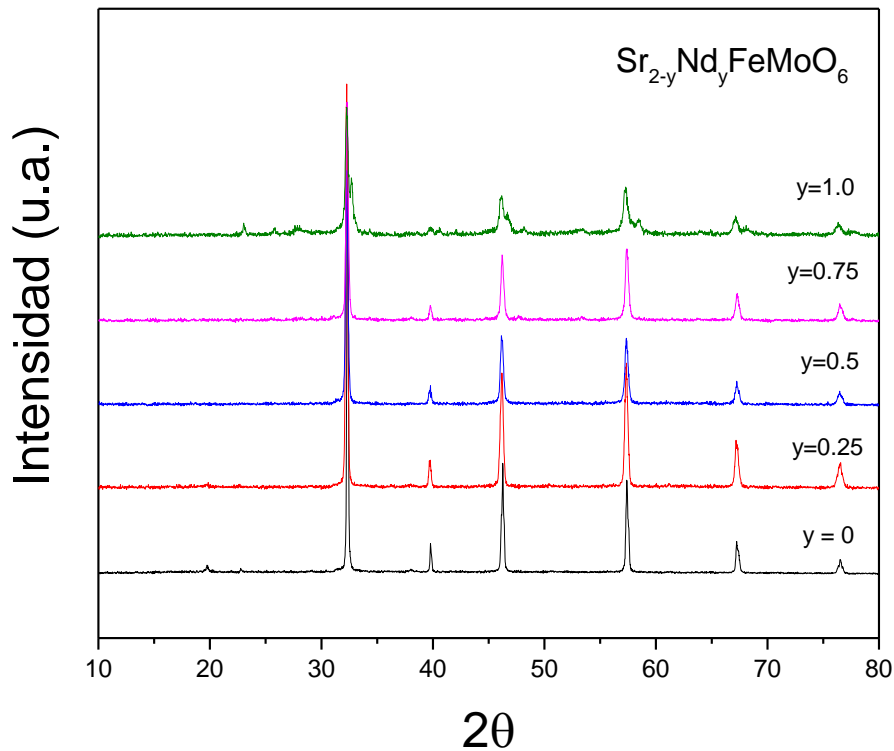


Figura 29. Patrones de difracción de Rayos X para las diferentes composiciones del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

Los patrones DRX para las diferentes composiciones ($y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0) del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, con $x = y/2$, se presentan en la Figura 31. Para todas las muestras se identificó una sola fase correspondiente a la doble perovskita. Para concentraciones altas de Nd se observa una reflexión aproximadamente en 23° perteneciente a impurezas menores de $NdFeO_3$ con una intensidad límite de 9% en comparación con la intensidad máxima para la fase pura. Sin embargo, la fase correspondiente a $SrMoO_4$ desaparece por completo, debido al exceso de Fe incluido en el sistema. La muestra para $y = 0$ es la misma que se caracterizó para el sistema no estequiométrico. Con respecto al patrón DRX de esta muestra, nuevamente, los demás patrones muestran desplazamientos de los picos: para $y < 0.5$ el desplazamiento ocurre hacia la izquierda indicando un aumento de los parámetros de la red, por el contrario, para $y > 0.5$ existe corrimiento hacia la derecha indicando disminución en los parámetros.

Se determinó el tamaño cristalino utilizando *DRX* basado en la ecuación de *Scherrer*, el tamaño del cristal promedio para ambos sistemas está en el intervalo de 30–40 nm.

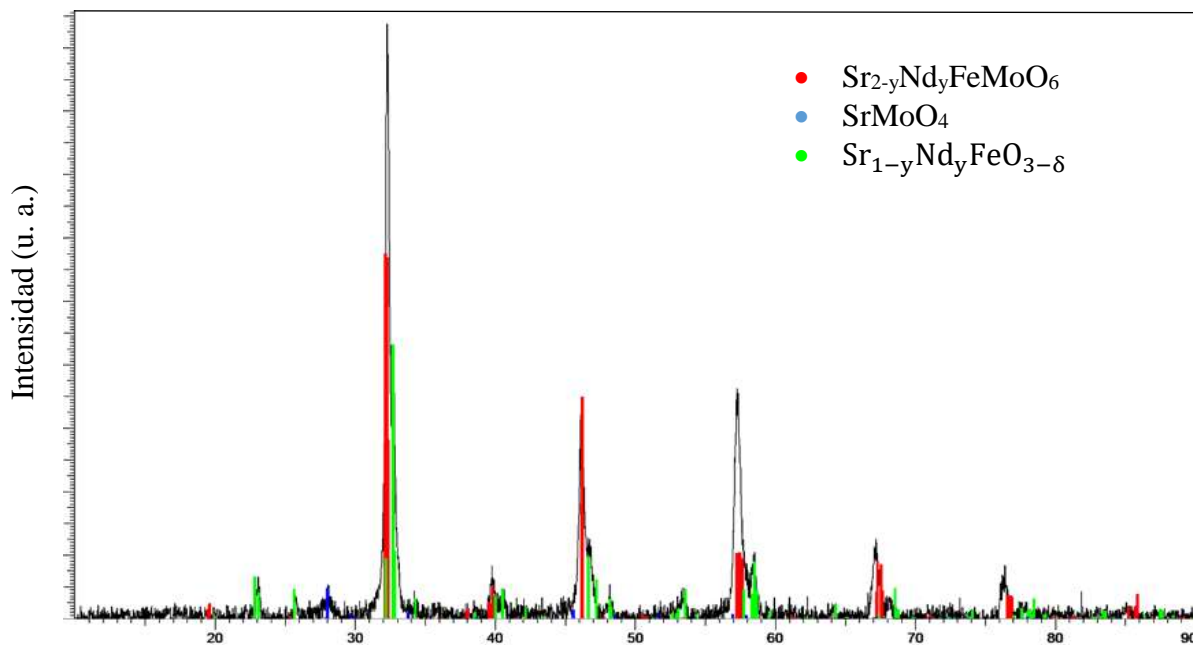


Figura 30. Difractograma de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$.

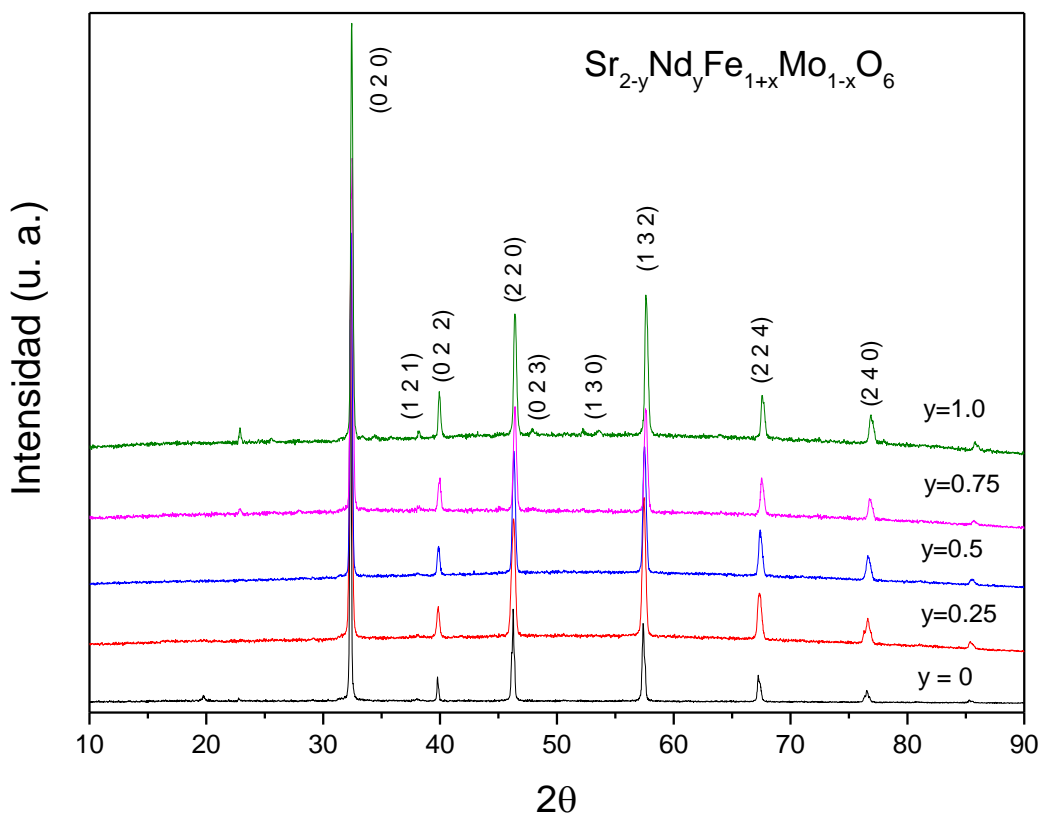


Figura 31. Patrones de difracción de Rayos X para las diferentes composiciones del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

4.2 REFINAMIENTO RIEDVELD

Los refinamientos de la estructura cristalina se realizaron a través del método Rietveld. Ambos sistemas, tanto el estequiométrico como no estequiométrico, se indexaron utilizando una estructura de doble perovskita con simetría del grupo espacial tetragonal $I4/m$ para concentraciones con $y < 0.5$. Sin embargo, para $y \geq 0.5$ fue necesario usar el grupo espacial monoclinico $P21/m$, es decir, el sistema tiene una transición estructural en $y = 0.5$.

Para el sistema no estequiométrico $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$, la variación de los parámetros de la celda unitaria se muestra en la Figura 32. Se aprecia la fluctuación asociada con el

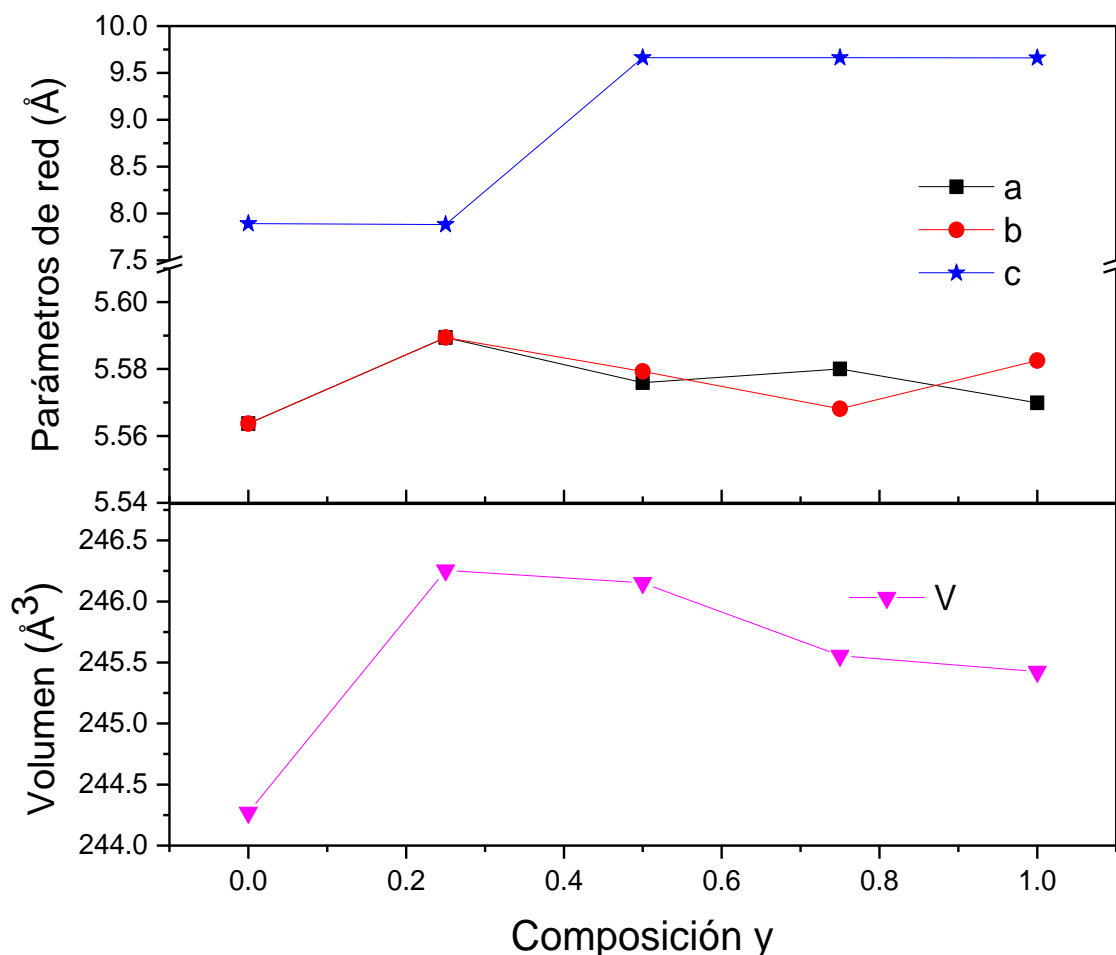


Figura 32. Parámetros de red a (Å), b (Å), c (Å) y el volumen de la celda unitaria V (Å³) para las diferentes composiciones de sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

desplazamiento de los picos de los difractogramas correspondientes al sistema, discutidos en la sección anterior. El volumen de la celda muestra una variación creciente en niveles bajos de dopaje a partir de valores de $y > 0.25$ tiene un decrecimiento correspondiente a la transición de estructura, además de la introducción de un catión más pequeño en los lugares del Sr.

En la Figura 33 se muestran los resultados del sistema estequiométrico, observando que para la estructura tetragonal los parámetros de red a , b y c aumentan, mientras que para la estructura monoclinica disminuyen. En la composición de transición $y = 0.5$, el volumen de la celda unitaria disminuye aun cuando los tres parámetros de la red aumentan y esto se atribuye a un cambio importante en el ángulo γ entre los ejes a y c de 90° a 125° , consulte la Tabla 4.

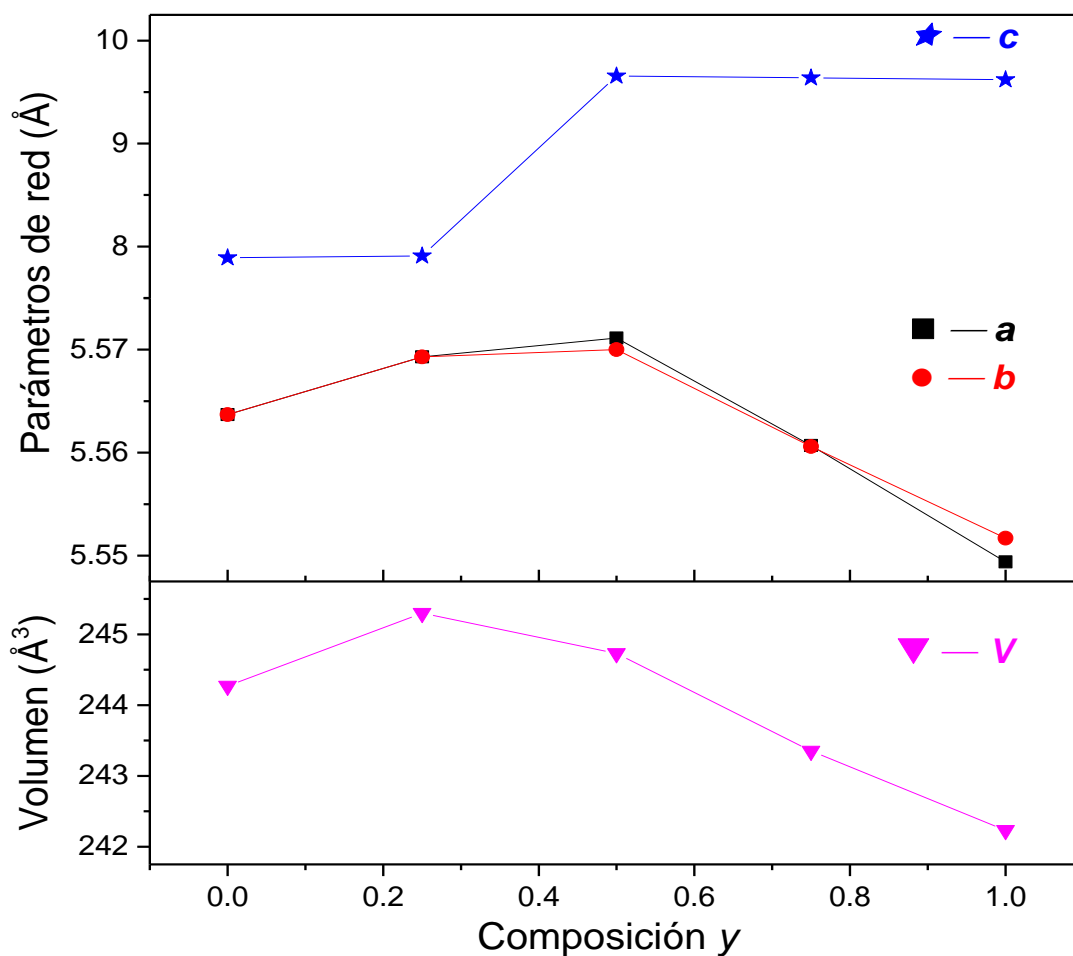


Figura 33. Parámetros de red a (Å), b (Å), c (Å) y el volumen de la celda unitaria V (Å³) para las diferentes composiciones de sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

| DOPAJE (y) | GRUPO ESPACIAL | a (Å) | b(Å) | c (Å) | α, β, γ (°) | v (Å³) |
|-----------------------|---------------------------|--------------|-------------|--------------|---|--------------------------|
| 0.0 | I4/m | 5.5637 | 5.5637 | 7.8910 | 90, 90, 90 | 244.270 |
| 0.25 | I4/m | 5.5693 | 5.5693 | 7.9083 | 90, 90, 90 | 245.300 |
| 0.50 | P2 ₁ /m | 5.5711 | 5.5700 | 9.6563 | 90, 125, 90 | 244.730 |
| 0.75 | P2 ₁ /m | 5.5607 | 5.5606 | 9.6386 | 90, 125, 90 | 243.353 |
| 1.0 | P2 ₁ /m | 5.5494 | 5.5517 | 9.6602 | 90, 125, 90 | 242.232 |

Tabla 4. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria de la doble perovskita $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

En la Figura 34 se presenta un esquema de las dos estructuras cristalina que adquiere la doble perovskita: (a) tetragonal y (b) monoclinica. El color gris representa los átomos de estroncio y neodimio; rojo y morado los átomos de hierro y molibdeno respectivamente y las esferas de color azul representan los oxígenos. En la parte superior de la Figura 34 se muestra una celda unitaria de cada estructura dejando ver la distorsión que se genera con la inclinación del ángulo β debido al incremento de Nd en el sistema; la parte inferior muestra de cada estructura, los octaedros de O rodeando a los átomos de Fe y Mo. El programa con el que se realizó la simulación de las estructuras es *Crystalmaker*.

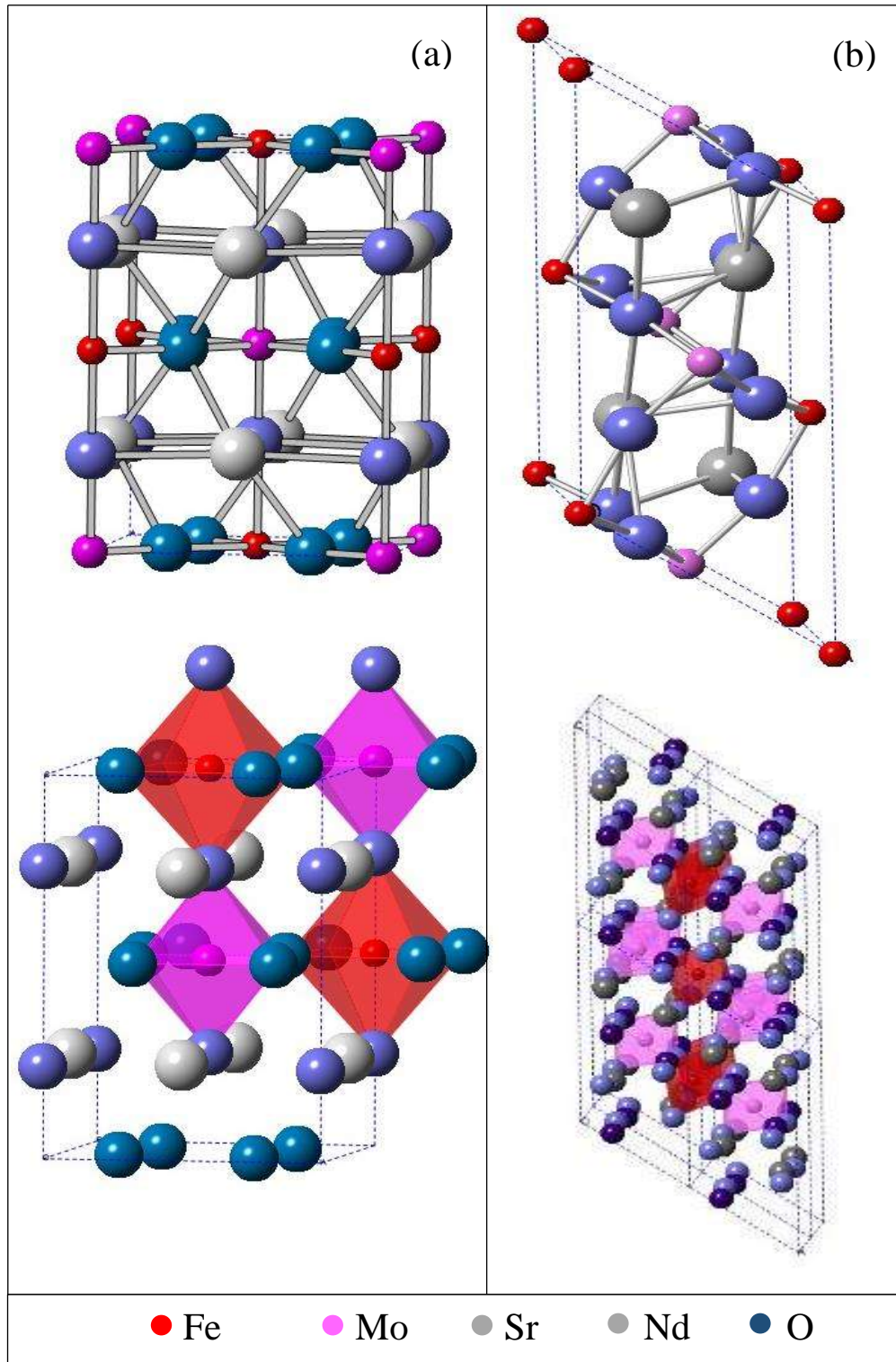


Figura 34. esquema de las estructuras cristalinas (a) tetragonal y (b) monoclinica de la doble perovskita

4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

En la Figura 35 se representan los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para el Fe (a) y el Mo (b) en la doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. La Figura 35 (a) muestra que el espectro de Fe 2p consiste en excitaciones de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} a 708.4 eV y 721.8 eV respectivamente, lo que indica que los cationes Fe son principalmente Fe³⁺, la separación de energía del espín entre las dos excitaciones es de 13.4 eV. Es importante notar que no se observan cambios en los picos, lo que demuestra que casi no hay efecto de dopaje en la valencia de Fe y que el estado de oxidación 3+ permanece sin cambios. La Figura 35 (b) muestra el espectro de Mo 3d que consiste en dos picos de Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2}, las excitaciones se ubican a 230.9 eV y 234.0 eV respectivamente. La intensidad de estos picos aumenta a medida que aumenta la concentración y, mostrando un cambio de Mo⁵⁺ a Mo⁴⁺ con el dopaje de Nd. La separación de energía del espín de las dos excitaciones principales en Mo son 3.1 eV. El comportamiento de la valencia de Mo está de acuerdo con el obtenido para el sistema dopado con Nd no estequiométrico, donde el estado de oxidación para Mo cambia de Mo⁵⁺ a Mo⁴⁺ [48].

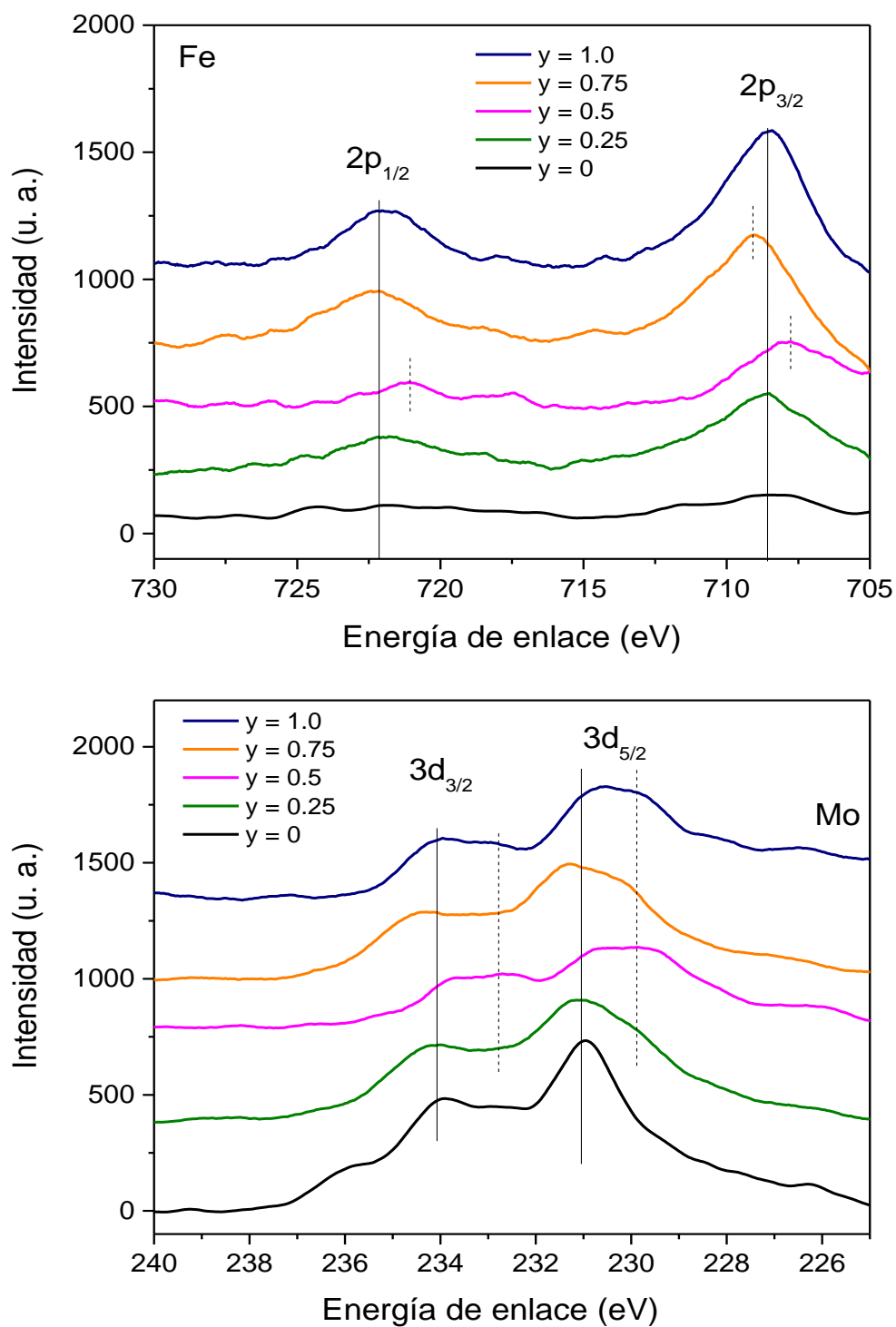


Figura 35. Espectros (XPS) para el Fe y Mo de la doble perovskita $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. Para el Fe (a) las líneas sólidas corresponden a Fe^{3+} y para el Mo (b) las líneas sólidas corresponden a Mo^{5+} y las líneas punteadas a Mo^{4+}

4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE ENERGIA

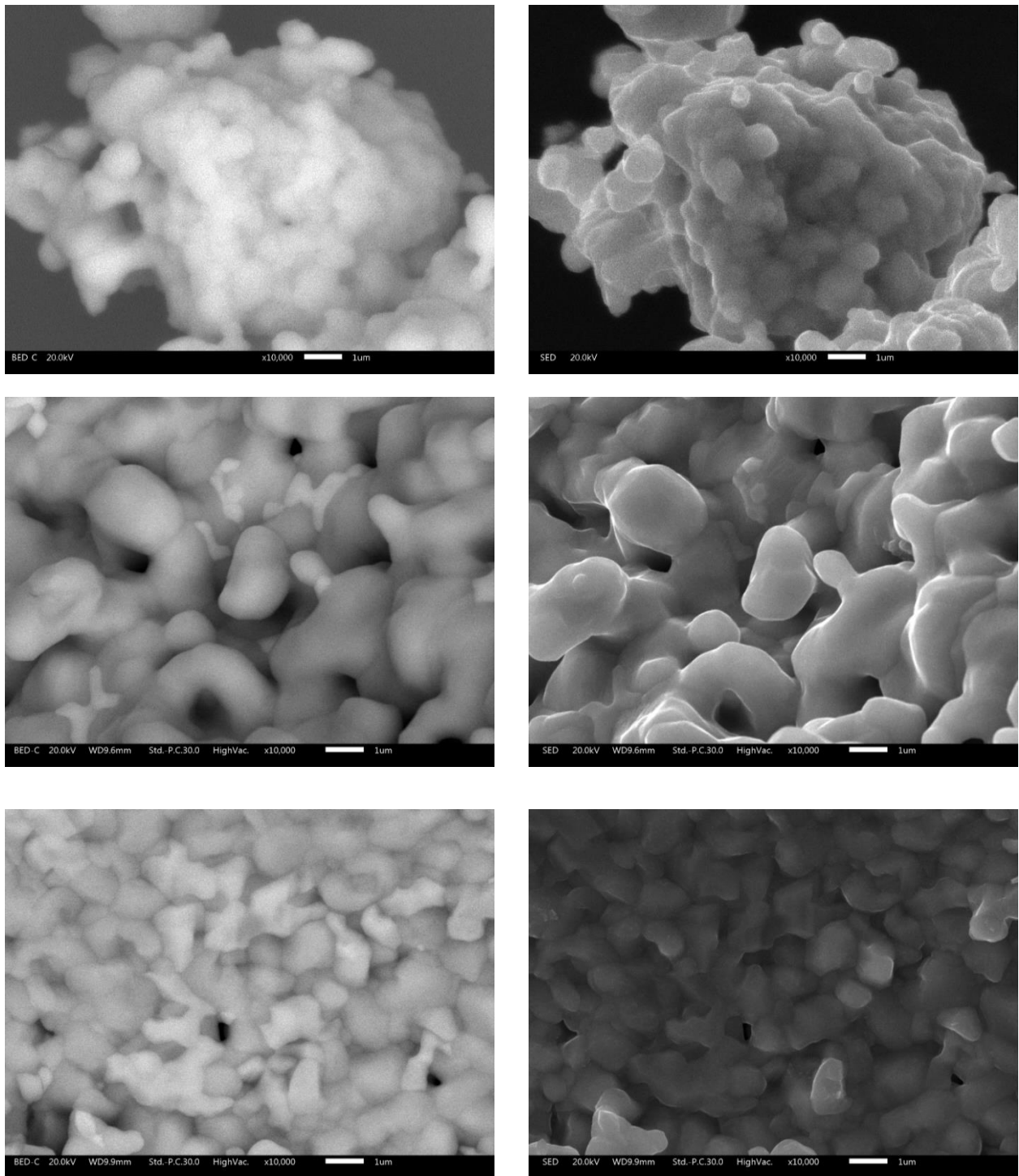


Figura 36. Imágenes de MEB de las muestras con concentraciones $y = 0.0, 0.75$ y 1.0 para el sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$. Las micrografías de lado izquierdo fueron proporcionadas con detector de electrones retrodispersados y las micrografías del lado derecho con detector de electrones secundarios.

Se realizaron mediciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) y por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para obtener información sobre la morfología superficial, fases encontradas y distribución y composición de los elementos químicos de las dobles perovskitas.

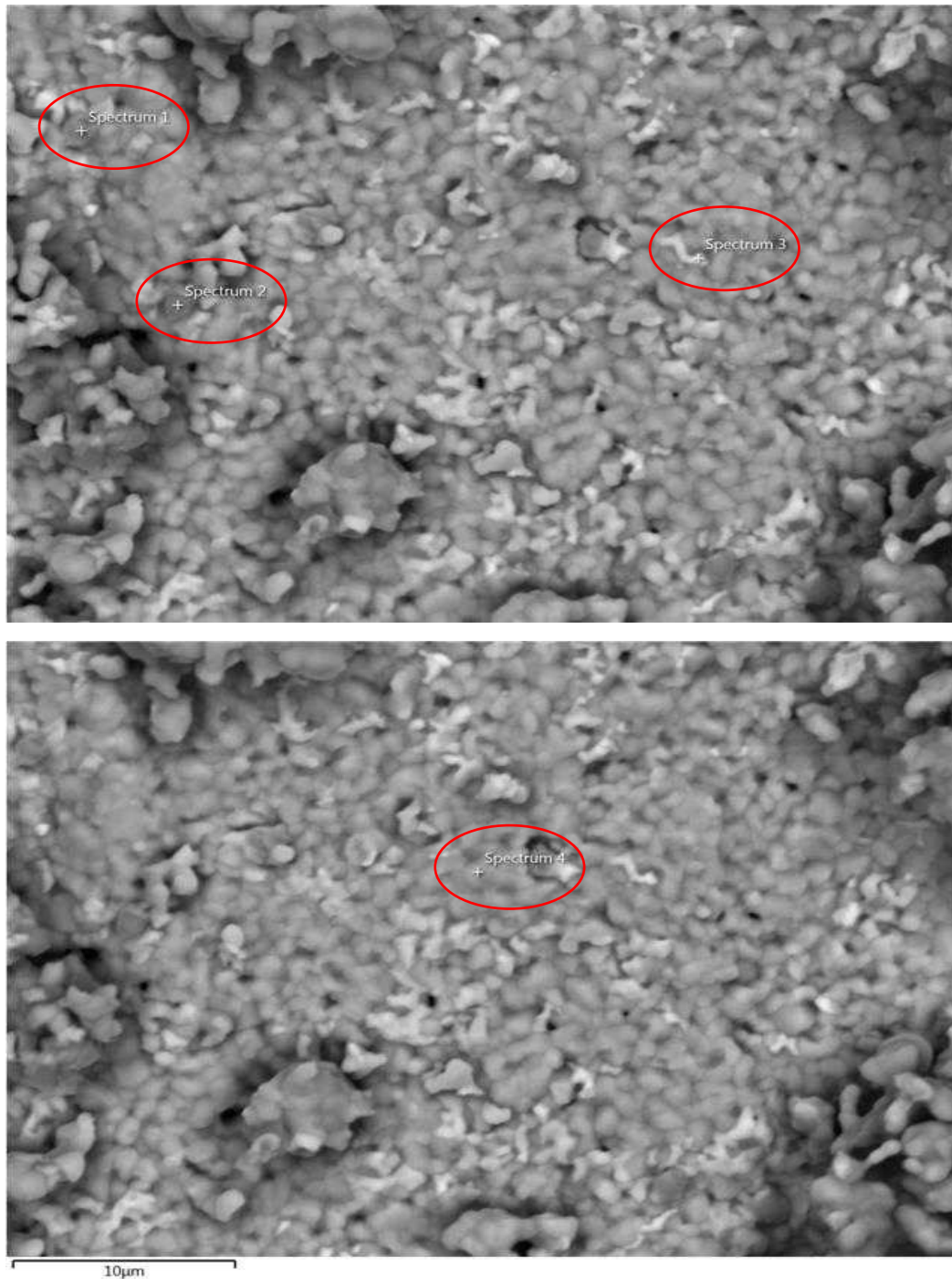


Figura 37. Imágenes de MEB de diferentes zonas de la muestra con $y = 1.0$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

Se tomaron varias micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras. En la Figura 36 se exhibe una selección de algunas de ellas para el sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$. Las imágenes de lado derecho fueron proporcionadas con el detector de electrones secundarios, se observa que las morfologías son homogéneas, están conformadas por aglomerados de partículas de diferentes tamaños. En las muestras con concentraciones $y = 0.0$ y 1.0 se obtuvieron los aglomerados de menor tamaño y en la muestra con $y = 0.75$ los de mayor tamaño. Las imágenes de lado izquierdo corresponden al detector de electrones retrodispersados, en ellas se resaltan aglomerados en tonos más claros y brillosos en las muestras de $y = 0.75$ y 1.0 , lo cual nos indica que no tenemos una fase pura.

Las micrografías de la Figura 37 muestran cuatro secciones encerradas con rojo, que de manera apreciativa tienen diferentes tamaños y tonalidad, con análisis de distribución de elementos en estos espectros (Tabla 5) se infiere que existen tres fases distintas en la muestra; el espectro 1 y 2 pertenecen a la misma fase y los espectros 3 y 4 a dos fases diferentes.

| ELEMENTO | ATOMIC % | | | |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| | ESPECTRO 1 | ESPECTRO 2 | ESPECTRO 3 | ESPECTRO 4 |
| O | 57.17 | 59.04 | 64.28 | 56.41 |
| Fe | 34.72 | 32.75 | 5.03 | 11.51 |
| Sr | 1.57 | 1.70 | 7.28 | 10.78 |
| Mo | 3.83 | 3.67 | 6.41 | 10.40 |
| Nd | 2.71 | 2.85 | 17.00 | 10.91 |
| Total: | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Tabla 5. Distribución de elementos para cuatro diferentes espectros de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$.

Como complemento del análisis de MEB se realizó un análisis por EDS a todas las muestras de las dobles perovskitas tanto estequiométricas como no estequiométricas. La *Figura 38* muestra el mapeo de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$, donde se distingue claramente la irregularidad de la distribución del compuesto; se detecta la presencia de Nd y Fe en desequilibrio con los demás elementos.

Los resultados descritos en los párrafos anteriores concuerdan con los obtenidos y discutidos en la sección de DRX para el sistema sin exceso de Nd, acertando la presencia de fases adicionales a la doble perovskita, siendo más evidentes con el aumento en el dopaje.

El problema de fases secundarias se solucionó incorporando un exceso de Fe en el sistema. En la *Figura 39* se muestra la morfología de la superficie de las muestras $y = 0.25, 0.5, 1.0$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ tanto con detector de electrones secundarios (lado derecho) como de retrodispersados (lado izquierdo); se observa una morfología homogénea constituida por aglomerados de partículas de tamaño comparables en las diferentes composiciones (aproximadamente de $1 \mu\text{m}$), además los matices en las micrografías no varían, indicando la ausencia de fases secundarias y de impurezas.

El análisis por EDS para este sistema estequiométrico se realizó en dos partes, para la primera se obtuvo el mapeo químico representado por la muestra $y = 1$ en la *Figura 40*, donde a diferencia del sistema no estequiométrico (*Figura 38*), expone una homogeneidad en la distribución de los elementos excluyendo la formación de cúmulos que puedan modificar las propiedades del material. En la segunda parte, se obtuvieron los espectros para cada muestra exhibiendo los elementos que constituyen al compuesto. La *Figura 41*, muestra los espectros de las muestras $y = 0.25, 0.5$ y 1.0 , donde se observa que la relación Sr/Nd y Fe/Mo cambia según la estequiometría.

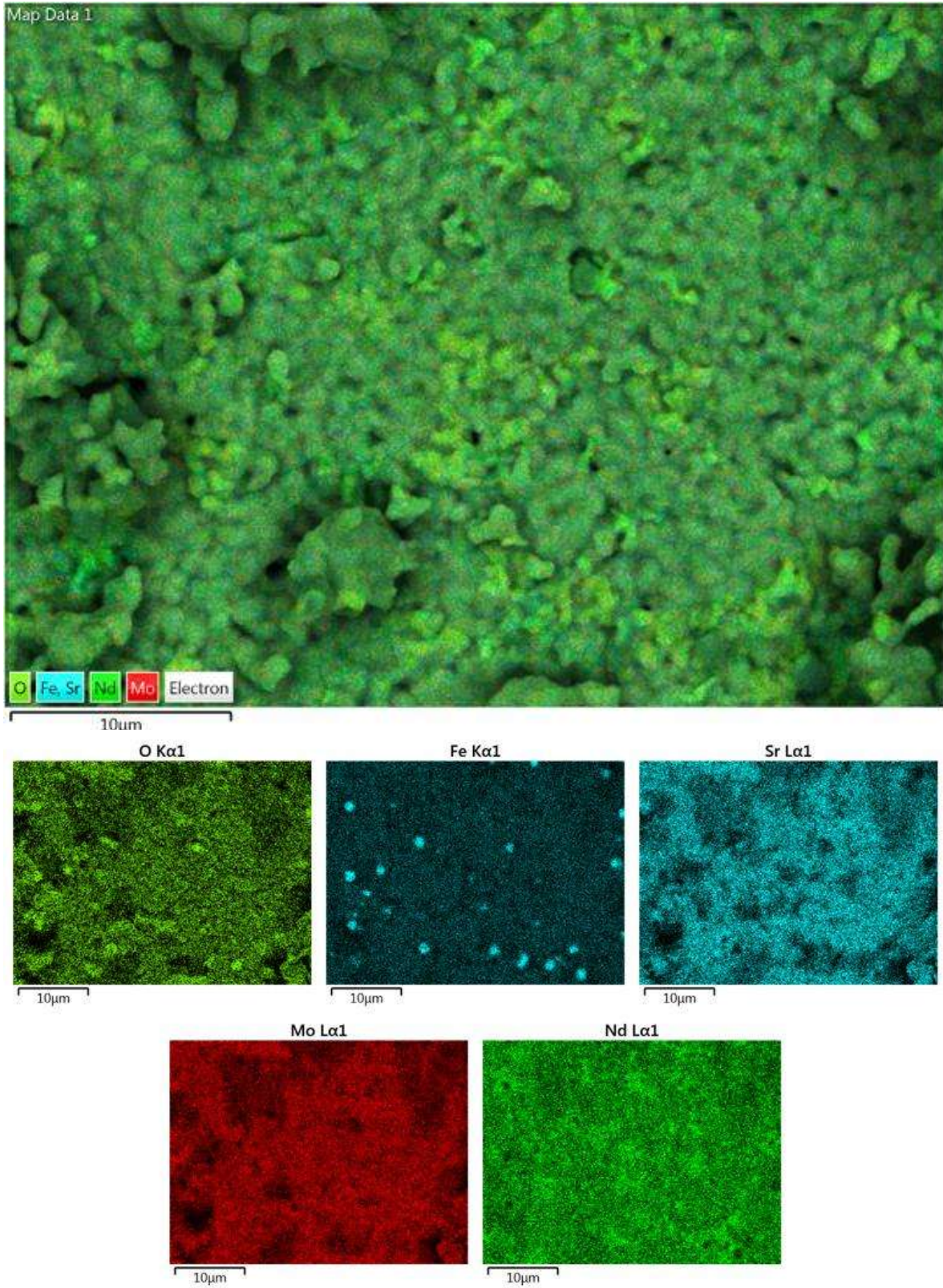


Figura 38. Mapeo elemental de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$

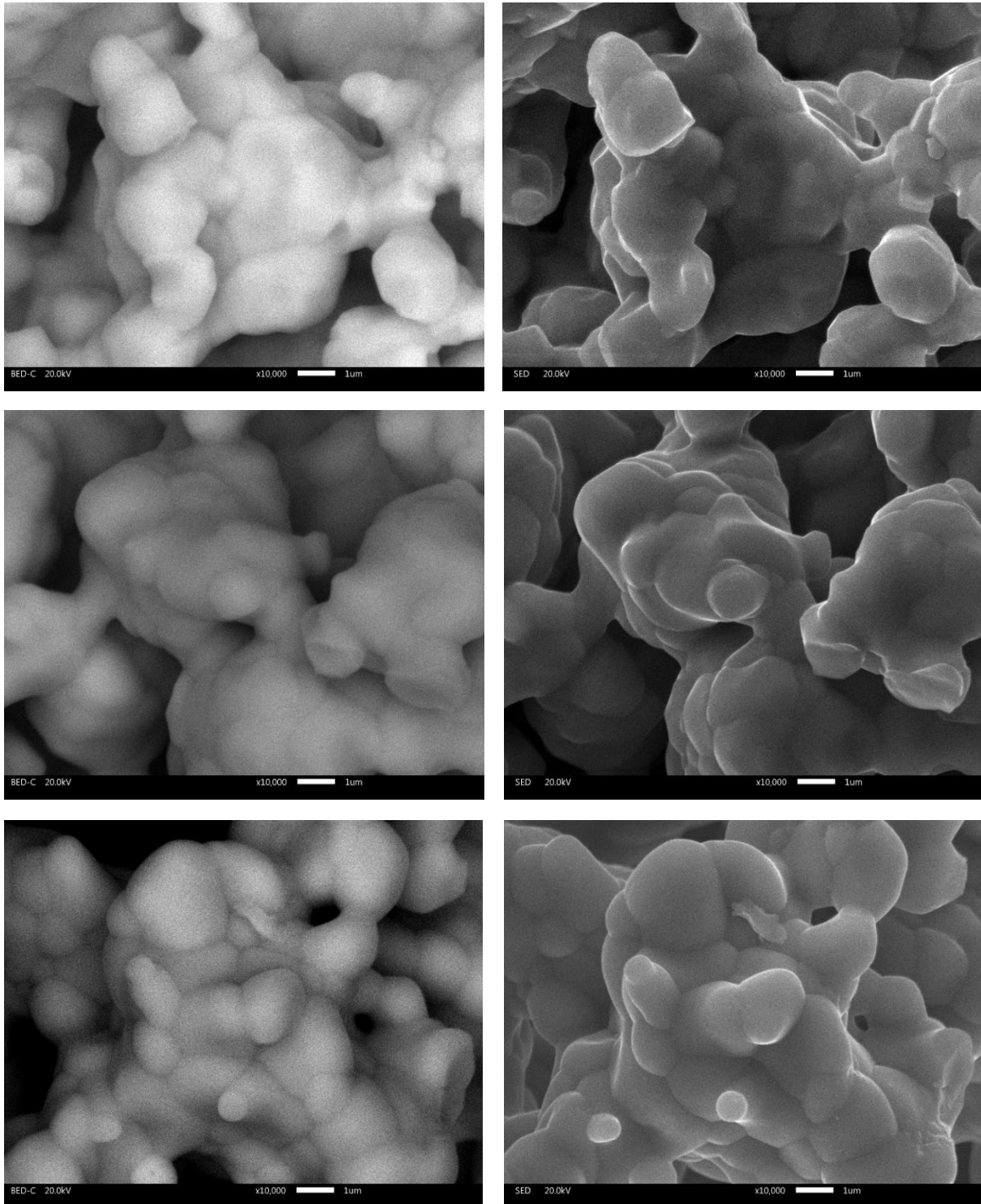


Figura 39. Imágenes de MEB de las muestras con concentraciones $y = 0.25, 0.75$ y 1.0 para el sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. Las micrografías de lado izquierdo fueron proporcionadas con detector de electrones retrodispersados y las micrografías del lado derecho con detector de electrones secundarios.

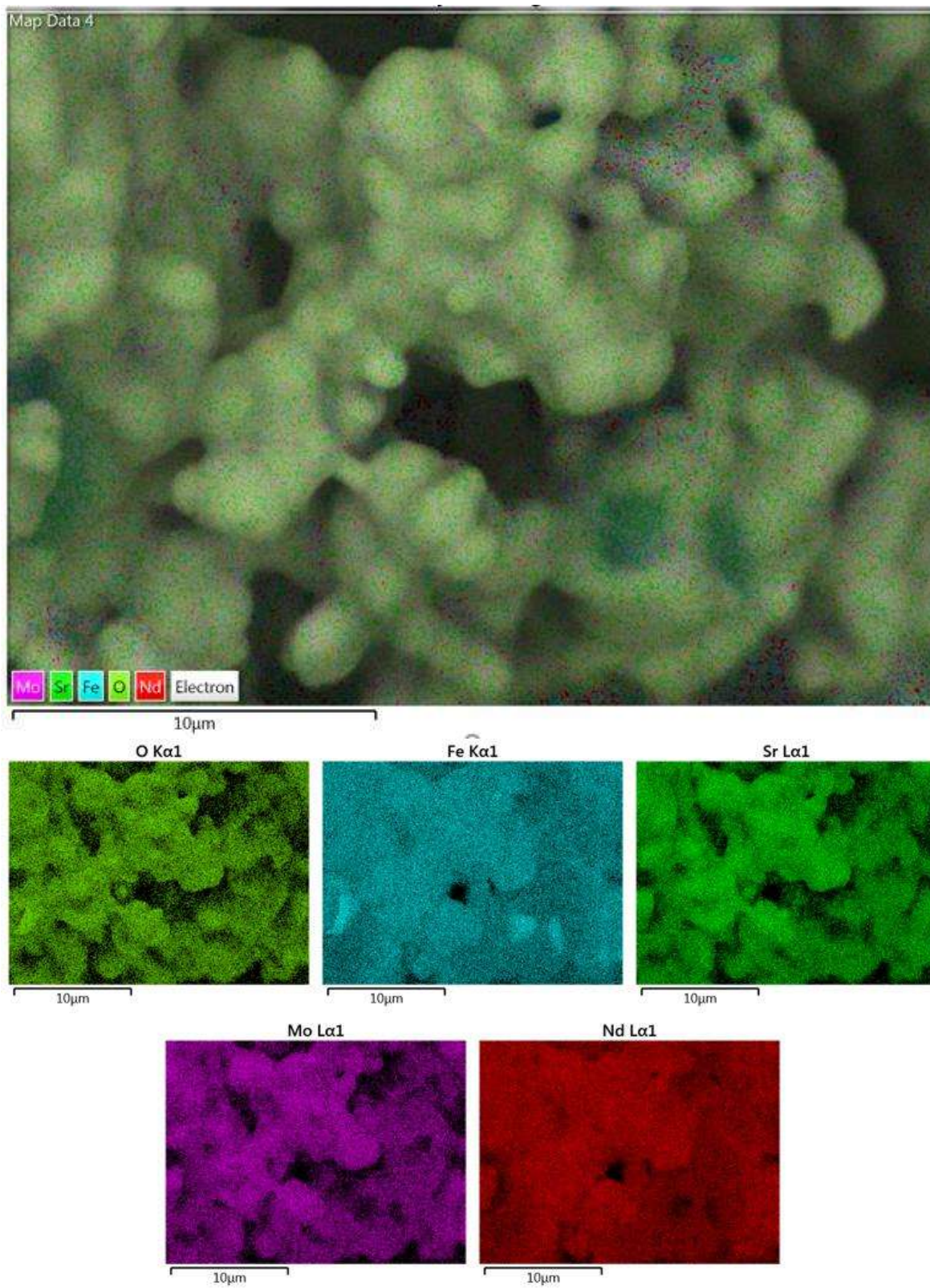


Figura 40. Mapeo elemental de la muestra $y = 1$ del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

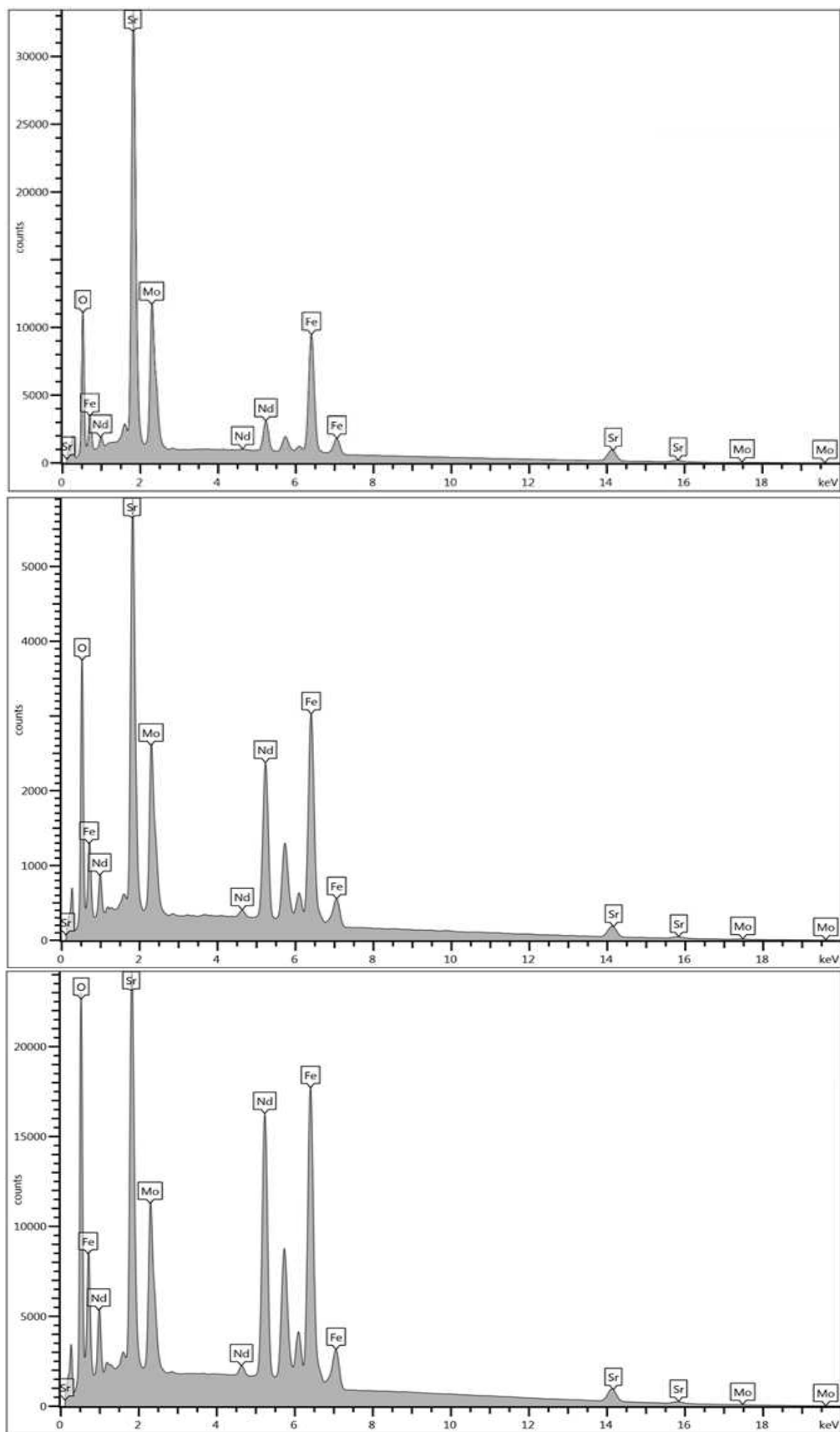


Figura 41. Espectros de dispersión de energía (EDS) de la doble perovskita $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ para las concentraciones a) $y = 0.25$, b) $y = 0.5$ y c) $y = 1.0$

4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) tanto para el compuesto $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ como para $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, con ello se obtuvo la temperatura de Curie (T_c) para ambos sistemas por medio de los dos métodos descritos en la sección 3.3.3.

En la Figura 42 (a) y Figura 43 (a) se presentan los termogramas de las muestras para ambos sistemas, donde se observa un decaimiento progresivo de cada curva con el aumento de la temperatura que corresponde a una disminución de la magnetización. Las curvas resultantes de la aplicación de la primera derivada a los termogramas se muestran en la Figura 42 (b) y Figura 43 (b).

El método de las dos tangentes proporciona valores más altos de la temperatura de Curie en comparación con el método de la primera derivada, esto debido únicamente al punto de aplicación de cada método, no obstante, ambos nos ayudan a validar la tendencia de la T_c con el dopaje con Nd. Para el sistema no estequiométrico el comportamiento de la T_c es el reportado anteriormente [29], es decir, disminuye para concentraciones pequeñas de Nd y crece para concentraciones altas (Figura 42 (c)); por otro lado, el sistema estequiométrico exhibe un comportamiento de crecimiento monótono con el aumento de y (Figura 43 (c)).

En los resultados y discusión anterior no se muestran las curvas ni valores de T_c para $y = 0.75$ y 1.0 , esto debido que no existe un cambio de pendiente en los termogramas al cual poder aplicarle los métodos para conocer la T_c , esto se atribuye a la modificación de las propiedades magnéticas del compuesto causado por la sustitución a altas concentraciones de Sr por Nd.

Las temperaturas de Curie obtenidas para estas concentraciones fueron, para el sistema no estequiométrico, 392 K, 385 K Y 399 K respectivamente, y para el sistema estequiométrico, 392 K, 404 y 419 K respectivamente.

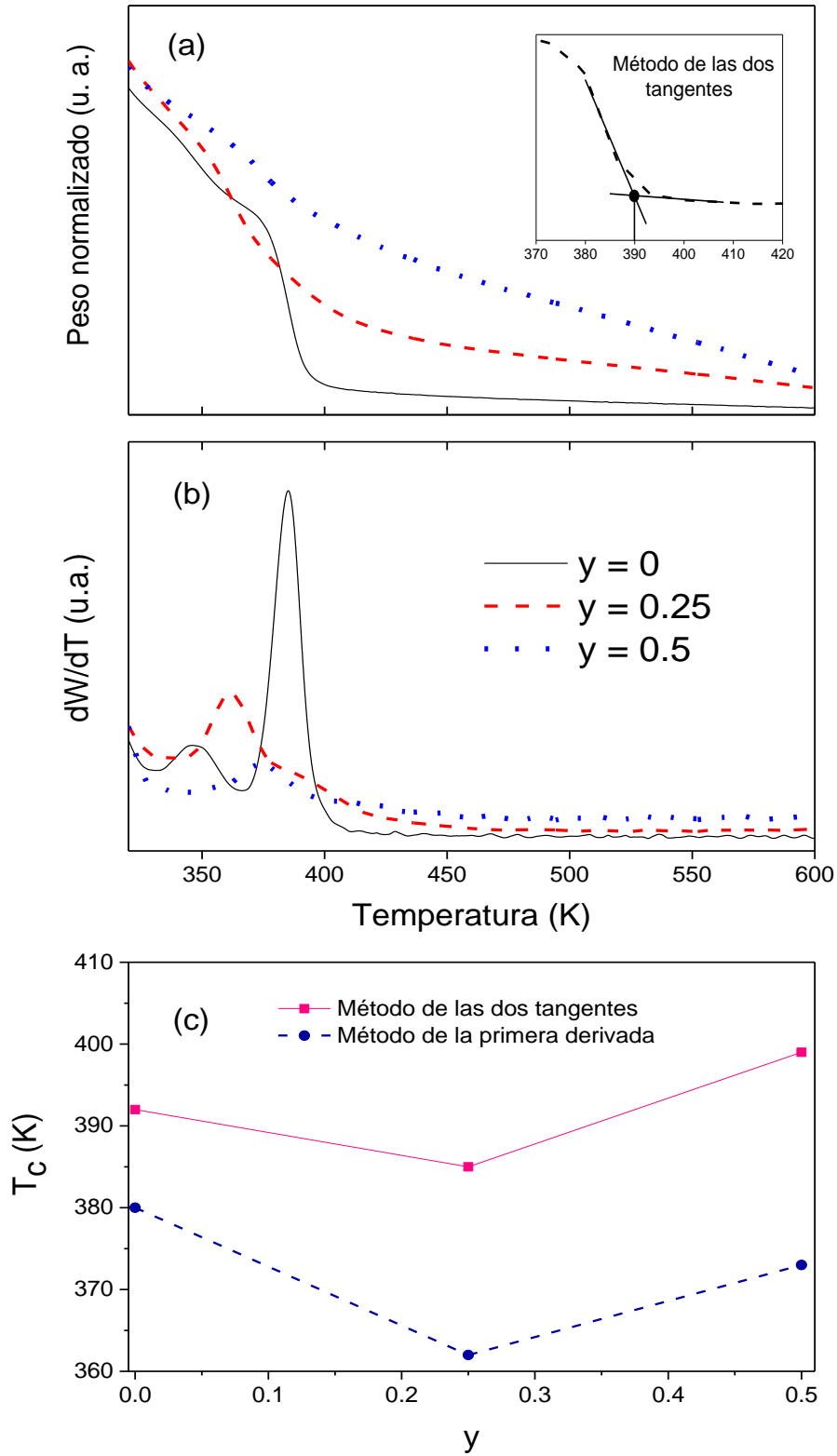


Figura 42. (a) Curvas de TGA registradas con el máximo campo magnético aplicado para el compuesto $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ en el intervalo $0 \leq y \leq 1$. (b) Curvas de la primera derivada obtenidas de los termogramas mostradas en (a). (c) Variación de T_C en función de y obtenida usando los métodos de las dos tangentes y de la primera derivada.

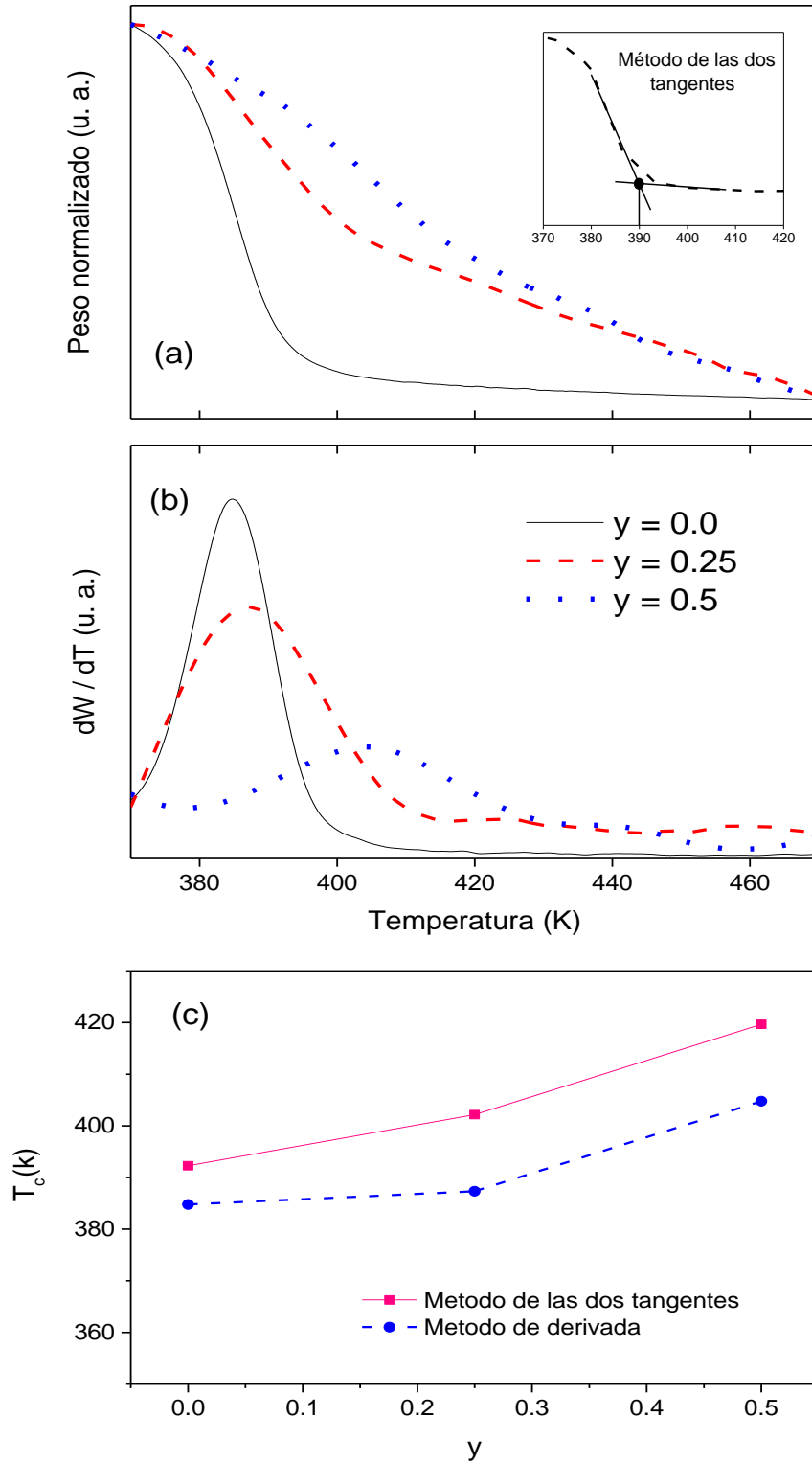


Figura 43. (a) Curvas de TGA registradas con el máximo campo magnético aplicado para el compuesto $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ en el intervalo $0 \leq y \leq 1$. (b) Curvas de la primera derivada obtenidas de los termogramas mostradas en (a). (c) Variación de T_c en función de y obtenida usando los métodos de las dos tangentes y de la primera derivada.

4.6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Un método más cuantitativo para obtener la T_C es mediante la medición de la susceptibilidad magnética de las muestras SNFMO. Las curvas resultantes se muestran en la parte superior de la *Figura 44*.

Alas curvas mencionadas en el párrafo anterior se les aplicó el método de las dos tangentes obteniendo, para las concentraciones 0, 0.25 y 0.5, los siguientes valores de T_C , el sistema no estequiométrico presenta temperaturas de 379 K, 348K y 393 K respectivamente, mientras que el sistema estequiométrico 386 K, 429 K y 445 K. Estos resultados se encuentran representados en la parte inferior de la figura 44. Se observa que el comportamiento de la T_C concuerda con los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico.

Para discutir los resultados de la T_C debemos tomar en cuenta que en la serie no estequiométrica $Sr_{2-y}Nd_yFeMoO_6$ [31, 48] el número de electrones itinerantes es $n = 1 + y$, aumenta con el dopaje, mientras que para la otra serie no estequiométrica $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ el número de electrones itinerantes es $n = 1 - 3x$ [7], disminuye para $0 < x < 1/3$ y aumenta para $-1 < x < 0$. Finalmente, para el compuesto estequiométrico $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, el número de electrones itinerantes viene dado por $n = 1 + y - 3x$, para $x = y/2$ los electrones itinerantes disminuyen con el dopaje Nd ya que $n = 1 - y / 2$.

La fuerte influencia del dopaje de Nd se puede observar en ambos casos, el caso no estequiométrico ($x = 0$) y el caso estequiométrico ($x \neq 0$). Para $x = 0$, la temperatura de Curie disminuye hasta $y = 0.25$, esto podría deberse a que, para bajos dopajes de Nd el incremento de las distorsiones estructurales prevalece sobre los efectos electrónicos; y para dopajes altos, el compuesto logra una T_C mayor lo que concuerda con $n = 1 + y$. Por otro lado, para $x \neq 0$, se observa un aumento de T_C incluso para valores pequeños de x , esta tendencia es discrepante con $n = 1 - y / 2$; este comportamiento puede estar asociado con el hecho de que los iones Nd tienden a sustituir a los iones de Sr rodeados por átomos hierro debido a sus estados de oxidación, en este caso la distorsión estructural es capaz de superar los efectos electrónicos en toda la serie. Cabe señalar que este comportamiento es válido para pequeños dopajes de Nd, ya que existe una competencia con el enriquecimiento de Fe.

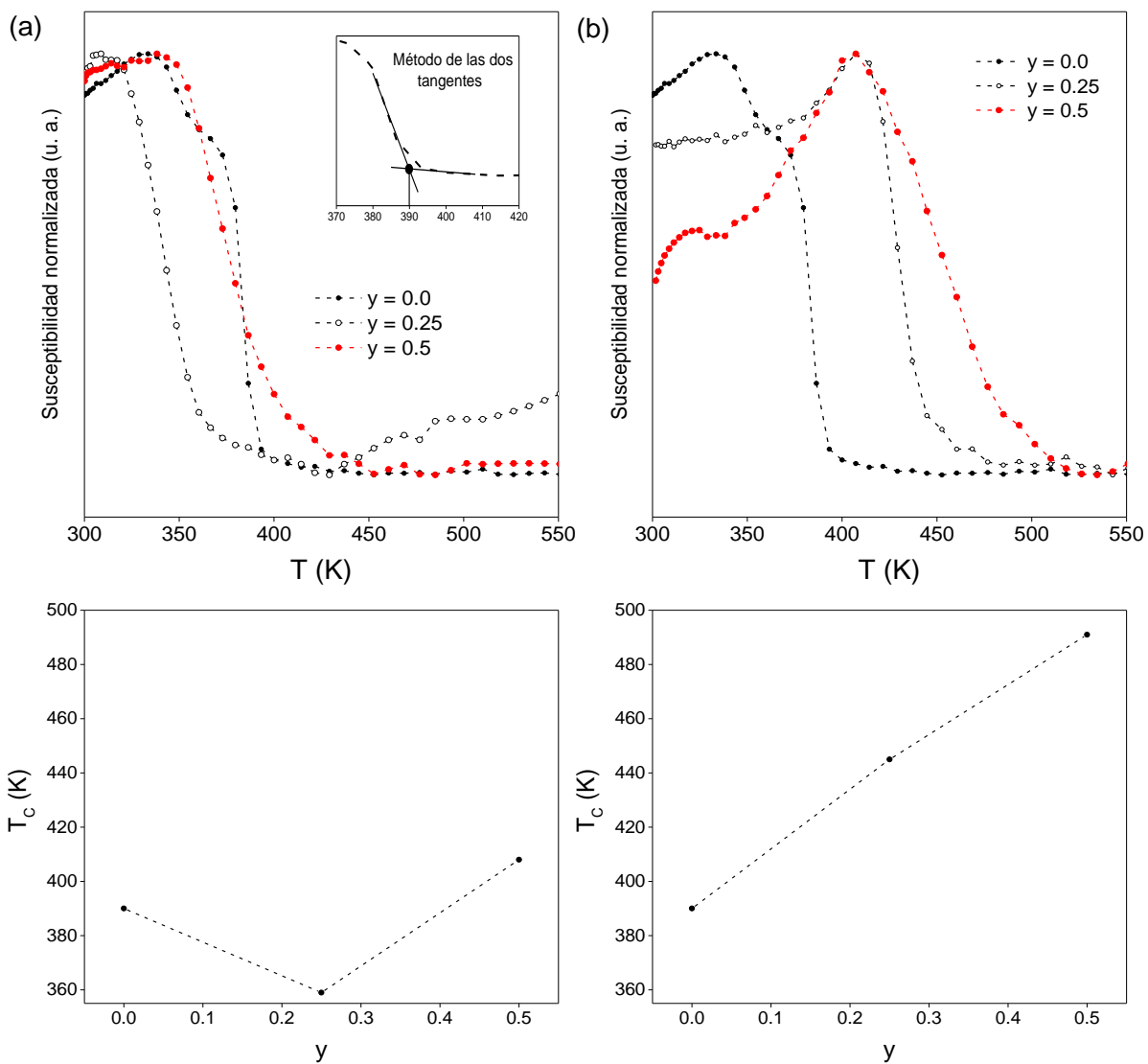


Figura 44. Mediciones de susceptibilidad magnética y temperatura de Curie para diferentes composiciones del sistema $Sr_{2-y}Nd_yFe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ ($y = 0.0, 0.25$ y 0.5). El caso no estequiométrico ($x = 0$) se muestra en (a) y el caso estequiométrico en ($x \neq 0$) (b).

4.7 CICLOS DE HISTÉRESIS

Para la caracterización magnética de las series $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x = 0$ y $x < 0$, se registraron los ciclos de histéresis aplicando un campo magnético externo en el intervalo de ± 1.8 T, como se muestra en la Figura 45. Las curvas de histéresis para ambos tipos de compuestos muestran una pérdida de magnetización de aproximadamente el 90%, lo que demuestra que la sustitución de la mitad de los sitios ocupados por Sr conduce a un compuesto poco magnético.

Las imágenes insertadas son acercamientos de los ciclos en valores bajos del campo magnético, permiten observar los detalles de los parámetros magnéticos como la magnetización remanente y el campo coercitivo. Las diferencias en estos parámetros entre ambas series surgen cuando la falta de neutralidad de carga (debido a la sustitución de Nd en lugar de Sr) es superada al equilibrar los iones Fe y Mo en los compuestos estequiométricos, tal equilibrio iónico tiene un impacto significativo en el comportamiento magnético, por lo que la pérdida de ferromagnetismo se produce más rápidamente que en los compuestos de iones no equilibrados, como se ve en la Figura 45 (c).

Como lo sugirió un trabajo previo, la reducción progresiva de M_s con el aumento de la concentración y para los compuestos no estequiométricos puede atribuirse a la contribución del trastorno anti-sitio, mientras que la reducción adicional de M_s para los compuestos estequiométricos se puede atribuir al dopaje electrónico [24]. En ambos casos, con y sin neutralidad de carga, el campo coercitivo H_C aumenta con el contenido de Nd debido a la mayor cantidad de sitios de anclaje en la pared del dominio que retrasan el proceso de inversión de la magnetización (Figura 45 (d)). Además, el aumento adicional del campo coercitivo para los compuestos con neutralidad de carga es consistente con una mayor cantidad de defectos anti-sitio que conducen a regiones antiferromagnéticas, como lo sugiere la reducción adicional de M_s .

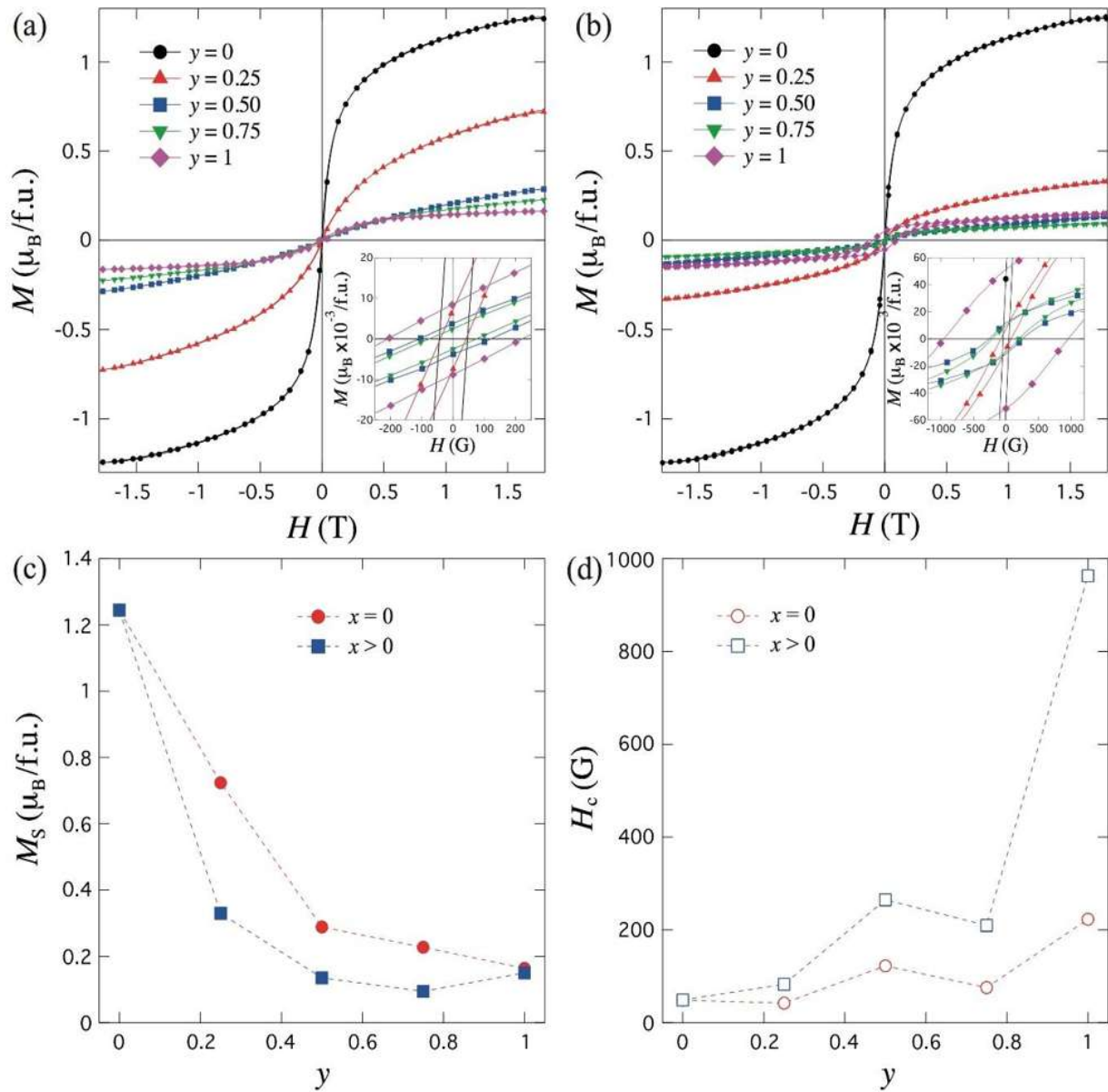


Figura 45. Ciclos de histéresis en el intervalo ± 1.8 T para las composiciones de doble perovskita $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ (a) no estequiométrica $x = 0$ y (b) estequiométrica $x \neq 0$ para diferentes concentraciones y de Nd. Variación de (c) la magnetización de saturación y (d) el campo coercitivo

5. CONCLUSIONES

1. Hemos sintetizado los sistemas no estequiométrico $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeMoO}_6$ y el estequiométrico $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ a través de la técnica de estado sólido y se ha presentado un análisis de las propiedades estructurales y magnéticas de los compuestos.
2. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para corroborar la fase de la doble perovskita, mostrando para el sistema no estequiométrico, dos fases secundarias adicionales a altos valores de dopaje con Nd, mientras que para el sistema estequiométrico se observó sólo un pico adicional perteneciente a impurezas menores. El tamaño promedio del cristal es 30-40 nm.
3. Por la técnica de Rietveld se obtuvieron los refinamientos de los difractogramas para conocer los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria. Nuestros resultados revelan una transición estructural, de tetragonal a monoclinica, que se produce para la composición $y = 0.5$.
4. Los resultados de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X para el compuesto estequiométrico muestran que a medida que la concentración de dopaje de Nd aumenta, el estado de oxidación de Fe no varía, los cationes principalmente son Fe^{3+} , mientras que el Mo, cambia de $5+$ a $4+$.
5. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que para el sistema no estequiométrico la morfología del material están conformadas por aglomerados de partículas de diferentes tamaños, además se corrobora la existencia de tres fases en el compuesto. Por otro lado, para el sistema estequiométrico se observó una morfología homogénea constituida por aglomerados de partículas de tamaño comparables en las diferentes composiciones (aproximadamente de $1 \mu\text{m}$).

6. Se obtuvieron los valores de la temperatura de Curie por dos técnicas distintas, para el sistema estequiométrico la T_C disminuye para bajas concentraciones de dopaje y aumenta para valores grandes de y . Tan pronto como se considera la neutralidad de la carga, T_C aumenta con el dopaje de Nd para bajas y altas concentraciones.

7. El valor de la magnetización de saturación máxima para $y = 0$ es $1.2 \mu_B / \text{f.u.}$, muy por debajo del valor teórico óptimo $4 \mu_B$, debido al alto grado de desorden en la estructura. La magnetización disminuye a medida que aumenta el dopaje de Nd, esto se debe principalmente a la interacción antiferromagnética entre el Fe-O-Fe. Por el contrario, el campo coercitivo aumenta con el dopaje debido a la mayor cantidad de sitios de anclaje en la pared del dominio.

6. REFERENCIAS

- [1] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395, 677 (1998).
- [2] T.S. Chan, R.S. Liu, S.F. Hu, J.G. Lin, *Materials Chemistry and Physics* 93, 314–319 (2005).
- [3] T. K. Mandal, M. Greenblatt, *Functional Oxides*, edited by D. W. Bruce, D. O’Hare, R. I. Walton (Wiley, 2010), p. 257-293.
- [4] M. Bibes, F. Bouzehouane, A. Barthlmy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaures, J. P. Contour, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2629 (2003).
- [5] Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 781 (2001).
- [6] D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, M. Avignon, *Phys. Rev. B* 73, 094419 (2006).
- [7] J. R. Suárez, F. Estrada, O. Navarro, M. Avignon, *Eur. Phys. J. B* 84, 53-58 (2011).
- [8] D. Sánchez, J. A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, A. Mellergard. *Phys. Rev. B* 65, 10426-8 (2002).
- [9] T. E. Soto, J. L. Valenzuela, R. Mondragón, R. Morales, J. Lemus-Ruíz, O. Navarro, *Physica B* 455, 6-9 (2014).
- [10] B. Aguilar, O. Navarro, and M. Avignon, *Europhys. Lett.*, 88, 67003 (2009).
- [11] F. Estrada, E. J. Guzman, O. Navarro, and M. Avignon, *Phys. Rev. B* 97, 195155 (2018).
- [12] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon, and B. Alascio, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 242, 1942 (2005).
- [13] Erwan Hemery. *Magnetic and Transport Studies of Strongly Correlated Perovskite Ceramics*. Tesis doctoral. Nueva Zelanda, 2007.

- [14] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, Y. Aiura, Phys. Rev. B 66, 035112 (2002).
- [15] M. Besse, V. Cros, A. Berthèlèmy, H. Jaffrés, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, T. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W. M. Temmerman, S. S. Dhesi, N. B. Brookes, A. Rogalev, and A. Fert, Europhys. Lett. 60, 608 (2002).
- [16] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García, J. M. De Teresa, Condens. Matter 12, 8295–8308 (2000).
- [17] A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnam, C. N. R. Rao, Journal of Solid State Chemistry 155, 233-237 (2000).
- [18] R. C. Yu, P. Zhao, F. Y. Li, Z. X. Liu, J. Liu, C. Q. Jin, Physical Review B 69, 214405 (2004).
- [19] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. 81, 328 (2002).
- [20] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Phys. Rev. B 59, 11159 (1999).
- [21] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, T. N. Guru Row, Solid State Commun. 114, 465 (2000).
- [22] Diego Rubi. *Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos*. Tesis doctoral. Barcelona, 2006.
- [23] F. S. Galasso, F. C. Douglas, R. J. Kasper. *The Journal of Chemical Physics*, 44(4), 1672-1674 (1966).
- [24] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martínez, and F. Fontcuberta, Phys. Rev. B 64, 092411 (2001).
- [25] R. K. Kotnala, V. Pandey, M. Arora, V. Verma, R. P. Aloysius, A. Malik, & G. L. Bhalla, Solid State Communications. 151(5), 415-419 (2011).
- [26] J. Navarro, J. Fontcuberta, Physical Review B 69, 115101 (2004).

- [27] S. Jana, C. Meneghini, P. Sanyal, S. Sarkar, T. Saha Dasgupta, O. Karis and S. Ray, *Phys. Rev. B* 86, 29 (2012).
- [28] B. Aguilar, T. E. Soto, J. de la Torre Medina, O. Navarro, *Physica B: Condensed Matter*, 556, 108–113 (2019).
- [29] M. Retuerto, M. J. Martínez-Lope, M. García-Hernández, & J. A. Alonso, *European Journal of Inorganic Chemistry* 8, 1103-1109 (2009).
- [30] A. H. Habib, C. V. Tomy, A. K. Nigam, D. Bahadur, *Physica B* 362, 108-117 (2005).
- [31] D. Rubi, C Frontera, J. Nogués and J. Fontcuberta, *Condens. Matter* 16, 3173–3182 (2004)
- [32] Song Chol Ri and Gwang Su Kim, *Int. J. Mod. Phys. B* 29 1550140 (2015).
- [33] B. D. Cullity, S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. PEARSON 3^a edición. 2001.
- [34] Yoshio Waseda y Eiichiro Matsubara Kozo Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer. 2011.
- [35] C. Kittel. *Introduction to solid state Physics*. Wiley 5^a edition. 1976
- [36] Douglas A. Skoog, F. James Holler y Stanley R. Crouch Michigan. *Principios de análisis instrumental*. Cengage learning 6^a edición. 2007.
- [37] Jaime Renau-Piqueras y Magdalena Faura. *Principios básicos de microscopía electrónica de barrido*. Editado por Universidad de Coruña. 1994.
- [38] S. L. Boersma, *J Am Ceram Soc.* 38 (8), 281-284 (1955).
- [39] J. Šesták, P. Šimon, P. Holba. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(1), 459-462 (2013).
- [40] T.M. Parker, L.K. Wilson, N.G. Condon, F.M. Leibsle, *Phys. Rev. B* 56, 6458 (1997).
- [41] F.M. Leibsle, C.F.J. Flipse, A.W. Robinson, *Phys. Rev. B* 47, 15865 (1993).

- [42] J. A. Ewing. *Magnetic Induction in Iron and other Metals*. The Electrician Publishing Co. 3ª edición. London, 1900.
- [43] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetics Materials*. Springer-science+business media, B. V. 1ª edición. 1991.
- [44] B. D. Cullity, C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. IEEE PRESS 2ª edición. 2009.
- [45] R. Valenzuela, I Escuela Internacional de Física de Materiales y Nanotecnología, editado por O. Navarro, et al. (UNAM, 2005), p. 3-15.
- [46] Callister William D. y Rethwisch David G. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Wiley 5ª edición. 2015.
- [47] E. Petrovsky, A. Kapicka, J. Geophys. Res. 111 (2006) B12S27.
- [48] A.K. Azad, S.G. Eriksson, A. Kahan, A. Eriksson, M. Tseggai, J. Sol. State Chem., B 179 1303 (2006).