



UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS

Síntesis y caracterización del sistema no-estequiométrico $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

Presenta:

I.Q. Tania Elizabeth Soto Guzmán

Asesor:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Morelia Michoacán, Enero del 2014

Agradecimientos

Primeramente agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de culminar una de las etapas de mi más grande meta de profesional.

A mis padres Margarita Guzmán y Armando Soto por su apoyo incondicional. Su tenacidad, paciencia, esfuerzo, enteresa y amor me han formado. Los amo con todo mi ser.

Gracias a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo en mi desarrollo profesional.

Gracias al Dr. Cracio Navarro Chávez por su amistad y apoyo durante la realización de este proyecto de tesis.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se planteó una metodología a través de molienda mecánica para la síntesis de la perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$. Por dicha técnica, se logró sintetizar el compuesto con un rango de composiciones de $-0.5 \leq x \leq 0.25$. En la síntesis del compuesto se realizó la formación del precursor SrMoO_4 en un tiempo aproximado de 4 horas a través molienda mecánica de alta energía y $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ por calcinación en un tiempo de alrededor de 3 horas a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Después de la formación de las fases precursoras, el compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se sintetizó a una temperatura de alrededor de $900\text{ }^\circ\text{C}$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para el rango de composiciones de $-0.5 \leq x \leq 0.25$ a través de termogravimetría con una atmósfera inerte de 97 % de He y 3 % de H_2 . Los resultados de la caracterización estructural, difracción de rayos X muestran que existen las fases de cada una de las composiciones que fueron sintetizadas confirmando con los patrones de difracción del programa del equipo. Al analizar todos los difractogramas de cada una de las fases que se sintetizaron, se observa que existe un corrimiento de los picos en base a la perovskita doble con fórmula $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, lo cual indica que existe una disminución del parámetro de red de las estructuras, este resultado fue reafirmado con los refinamientos Rietveld de cada una de las composiciones, observando que al aumentar la cantidad de Fe en la muestra, la constante de red disminuye sistemáticamente, esto debido a que el radio atómico del Mo es mayor que el radio atómico del Fe, generando así, la deformación de la estructura cristalina, ocasionando nuevos picos en los difractogramas y consecuentemente la disminución de los parámetros de red. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que indistintamente de la composición de la muestra, ya sea con exceso o deficiencia de Fe la morfología de las muestras esta conformada por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de diámetro; los análisis cuantitativos y cualitativos obtenidos por la misma técnica reafirman los resultados arrojados por difracción de rayos X al hacer el análisis de cada elemento presente en la muestra. Finalmente, los resultados de la caracterización magnética muestran que la T_C disminuye al aumentar la cantidad de Mo en la muestra, corroborando el carácter ferromagnético de las muestras, ya que al aumentar la cantidad de Fe en los sistemas cristalinos su T_C aumenta también intrínsecamente.

Palabras clave:

Sistema medio-metálico, Perovskita doble, Espintrónica.

Abstract

The half-metallic ferromagnetic oxides compounds are extensively studied in view of their spintronics applications. In this work, we have synthesized and characterized the off-stoichiometric double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ with x being in the range $-1 \leq x \leq 0.25$, the composition $x=0$ corresponding to the well-known ferromagnetic system $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. The double perovskite has been prepared in polycrystalline form by the solid-state reaction method and ball milling, calcination in air and reduction in a mixture of He and H_2 atmosphere in a thermogravimetric analyzer. Characterization has been done by X-Ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. Our results show that mechano-chemical activation prior to the reaction synthesis helps reduce the synthesis temperature and avoid the sublimation of MoO_3 at high temperatures. The Curie temperature has been also obtained.

Keyword:

Half-metallic system, Double perovskite, Spintronics.

Índice

1. Introducción	8
2. Objetivos	12
2.1. Objetivo general	12
2.2. Objetivos específicos	12
3. Fundamentos	13
3.1. Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	13
3.2. Reacción en estado sólido	15
3.3. Molienda mecánica de alta energía	15
3.4. Análisis termogravimétrico	16
3.5. Caracterización Estructural	18
3.5.1. Microscopía electrónica de barrido	18
3.5.2. Difracción de Rayos X	19
3.5.3. Método Rietveld	22
3.5.4. Parámetros de refinamiento en el programa GSAS	24
3.6. Caracterización magnética	25
3.6.1. Temperatura de Curie (T_C)	25
4. Metodología experimental	28
4.1. Reactivos	28
4.2. Procedimiento de síntesis del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$	28
5. Análisis y discusión de resultados	31
5.1. Preparación de precursores	31
5.2. Perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x>0$ (exceso de Fe)	32
5.3. Fase estequiométrica $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($x=0$)	40
5.4. Perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x<0$ (deficiencia de Fe)	46
5.5. Análisis comparativo en la estructura $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$	55
6. Conclusiones	61
7. Referencias	62

Índice de figuras

1.	Las bandas de espín-up mayoritarias muestran un ancho de banda prohibida (0.5, 0.8 eV). Las bandas minoritarias de espín-down cruzan el nivel de Fermi dando lugar al comportamiento metálico, lo anterior muestra el carácter medio-metálico del compuesto [1].	9
2.	Arreglo general de la perovskita simple y de la perovskita doble para el compuesto a base de Fe-Mo.	10
3.	Estructura de la perovskita doble en su forma general con la fórmula $A_2BB'O_6$. Enfocado para el sistema en estudio; la letra A representa el átomo de Sr al centro de la estructura mientras que B y B' representan los átomos de Fe y Mo respectivamente y finalmente los octaedros de oxígeno rodeando a los átomos de Fe y Mo para obtener la fórmula: Sr_2FeMoO_6	13
4.	Esquema representativo de los antisitios de la perovskita no-estequiométrica $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$	14
5.	Comparación de la magnetorresistencia en función de la temperatura para $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_6$, $Tl_2Mn_2O_7$ y Sr_2FeMoO_6 [1]	15
6.	Esquema de la reacción de <i>núcleo sin reaccionar</i> , la reacción se produce en un frente estrecho que se mueve hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que el frente de reacción se va desplazando.	16
7.	Representación gráfica de un estudio termogravimétrico de temperatura vs peso.	17
8.	Ejemplo de una imagen de microcopia electrónica de barrido de $Sr_2Fe_{0.5}Mo_{1.5}O_6$ con $x=-0.5$ a 20000 aumentos.	18
9.	Dibujo esquemático estructural del microscopio electrónico de barrido (MEB).	19
10.	Longitud de onda en función de la energía de la partícula, en el caso de los fotones, neutrones y electrones.	20
11.	Deducción de la ecuación de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$; d es la separación o espaciado entre los planos atómicos paralelos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos. Los planos reflectores son independientes de los planos superficiales que limitan una muestra concreta.	21
12.	Esquema de un monocromador que mediante la reflexión de Bragg selecciona un espectro estrecho de longitudes de onda de rayos X o de neutrones procedente de un haz incidente de espectro mas amplio. La parte superior de la figura muestra el análisis (obtenido mediante reflexión en un segundo cristal) de la pureza de un haz de neutrones de 1.16 Å procedente de un monocromador de cristal de fluoruro de calcio. El haz principal es el que no se refleja en el segundo cristal.	21
13.	Esquema del experimento Enstein-Hass. 1) Hilo elástico de suspensión; 2) Espejo; 3) Solenoide; 4) Muestra ferromagnética; 5) Foco de luz.	26
14.	Diagrama de flujo para la obtención de las muestras.	30
15.	Diagrama de flujo de la primera y segunda etapa de la síntesis.	31
16.	Difractograma de las fases precursoras $SrMoO_4$ y $Sr_4Fe_4O_{11}$	31
17.	Curva termogravimétrica del tiempo de reacción de la muestra $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$.	32
18.	Termograma de la temperatura de formación de la muestra $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$.	33

19.	Termograma del tiempo de reacción de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.	33
20.	Curva termogravimétrica de la temperatura de formación de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.	34
21.	Temperatura de Curie (T_C) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.	34
22.	Temperatura de Curie (T_C) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.	35
23.	Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.	36
24.	Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.	36
25.	Imágenes de SEM para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ a)1500X, b)3000X, c)5000X y d)10000X.	37
26.	Análisis EDS-SEM para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.	38
27.	Análisis cuantitativo para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.	39
28.	Difractograma de la fase precursora SrMoO_4 .	41
29.	Difractograma de la fase precursora SrFeO_3 .	41
30.	Curva termogravimétrica de la temperatura de formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.	42
31.	Termograma del tiempo de reacción del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.	42
32.	Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sintetizada a partir de reactivos.	43
33.	Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sintetizada a través de precursores.	44
34.	Temperatura de Curie (T_C) del compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.	44
35.	Curva termogravimétrica de la temperatura de formación para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$.	46
36.	Termograma de la temperatura de formación para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.	47
37.	Curva termogravimétrica de la temperatura de formación para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.	47
38.	Curva termogravimétrica del tiempo de reacción para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$.	48
39.	Termograma del tiempo de reacción para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.	48
40.	Curva termogravimétrica del tiempo de reacción para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.	49
41.	Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$.	49
42.	Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.	50
43.	Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.	50
44.	Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$.	51
45.	Difractograma del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.	52
46.	Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.	52
47.	Imágenes de SEM para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ a)1500X, b)3000X, c)5000X y d)10000X.	53
48.	Análisis cuantitativo para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.	54
49.	Curvas termogravimétricas para las diferentes composiciones del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.	55
50.	Temperatura de Curie para diferentes composiciones de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.	56

51.	Imágenes de microscopía electrónica de barrido para: a) $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ y b) $x=-0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$	57
52.	Análisis cuantitativo para el sistema cristalino $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$	58
53.	Análisis cuantitativo el sistema cristalino $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$	58
54.	Parámetros de red para las diferentes composiciones sintetizadas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$).	59
55.	Patrones de difracción de rayos X para el $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, usando radiación CuK_α , que muestra la diferencia en todas las composiciones sintetizadas.	60

1. Introducción

En el contexto de la física del estado sólido, el término “electrónica” comprende todos los efectos sobre el transporte electrónico que dependen de la carga del electrón. Los circuitos y dispositivos electrónicos generalmente se basan en el hecho de que los electrones poseen una carga eléctrica, lo cual implica que se puede controlar el flujo de electrones, es decir, la corriente eléctrica por medio de campos eléctricos. El espín es otra propiedad del electrón, fundamental en el entendimiento de las propiedades magnéticas de los materiales. El término “espintrónica” o “magnetoeléctrica” es la nueva electrónica o electrónica cuántica que comprende todos los sucesos relacionados con el espín del electrón sobre los fenómenos de transporte en los sólidos. En este sentido, los óxidos ferromagnéticos medio metálicos son compuestos que han generado gran interés en la investigación científica, debido a su alto grado de polarización de espín. En particular la perovskita doble con fórmula $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, presenta dichas características con la ventaja de que su T_C es de alrededor de 450 K, es decir, a temperatura ambiente [1].

El sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, cuya estructura de perovskita doble esta formada por iones alternados de Fe^{3+} ($3d^5$) y Mo^{5+} ($4d^1$) posee magnetorresistencia colosal (MRC) a bajo campo y a temperatura ambiente, a diferencia de otros compuestos como los óxidos de manganitas que presentan magnetorresistencia gigante. Es posible que este comportamiento se deba al estado ferromagnético medio-metalico del compuesto debajo de la T_C . El estado ferromagnético medio-metalico de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ se puede deducir por medio de la estructura de bandas (ver figura 1), las bandas correspondientes a los electrones mayoritarios muestran una brecha ($\sim 0.5-0.8$ eV) en el nivel de Fermi que se origina porque la semibanda del Fe se encuentra llena; mientras que las bandas correspondientes a los electrones minoritarios cruzan el nivel de Fermi, dando origen al carácter medio-metalico del compuesto en el estado base. Cerca del nivel de Fermi, la zona ocupada de las bandas en el canal mayoritario, proviene de las bandas llenas t_{2g} y e_g debidas a los niveles d del Fe, aunque se encuentran ligeramente hibridizados con los niveles d del Mo [1]. El estado ferromagnético medio-metalico es el responsable de la MRC por el proceso de dispersión de portadores de carga dependientes del espín el cual es causado por el efecto túnel en las fronteras de grano. Dicho estado es debido posiblemente a los iones alternados de Fe y Mo en la red cristalina [2, 3] y tiene un comportamiento metalico para un tipo de espín electrónico y un comportamiento aislante para el otro, dando lugar a una densidad de estados altamente polarizados [4].

Este comportamiento medio-metalico, permite procesos de dispersión de portadores de carga con espín de tal forma que se puede controlar la orientación de los espines con campos magnéticos pequeños y por consecuencia disminuir la resistencia del material [3]. El sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, tiene una estructura cristalina con simetría tetragonal, donde los iones de Fe y Mo se alternan de manera que cada átomo de Fe tiene 6 vecinos de Mo y viceversa, pero además cada átomo de Fe y Mo están rodeados por 6 átomos de O, como se muestra en la figura 2.

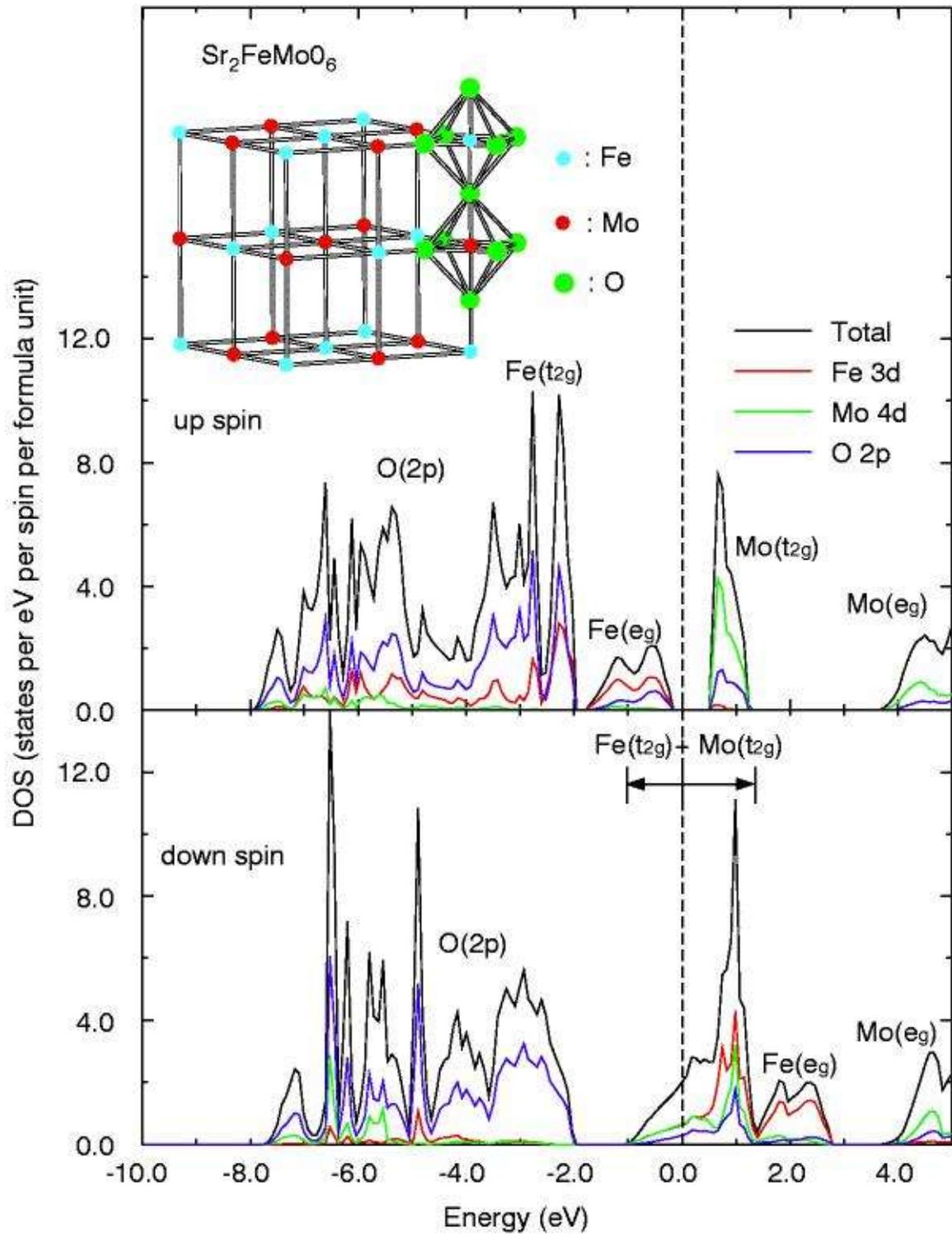


Figura 1: Las bandas de espín-up mayoritarias muestran un ancho de banda prohibida (0.5, 0.8 eV). Las bandas minoritarias de espín-down cruzan el nivel de Fermi dando lugar al comportamiento metálico, lo anterior muestra el carácter medio-metálico del compuesto [1].

La configuración electrónica es $3d^5$ para el Fe y $4d^1$ para el Mo. Debido al fuerte acoplamiento de Hund, los sitios de Fe estarán ocupados por espines paralelos en los orbitales t_{2g} y e_g dando un espín total $S=5/2$. Los electrones itinerantes son del Mo en los orbitales t_{2g} . Con experimentos de espectroscopia de fotoemisión se ha mostrado que el estado base es ferromagnético [1].

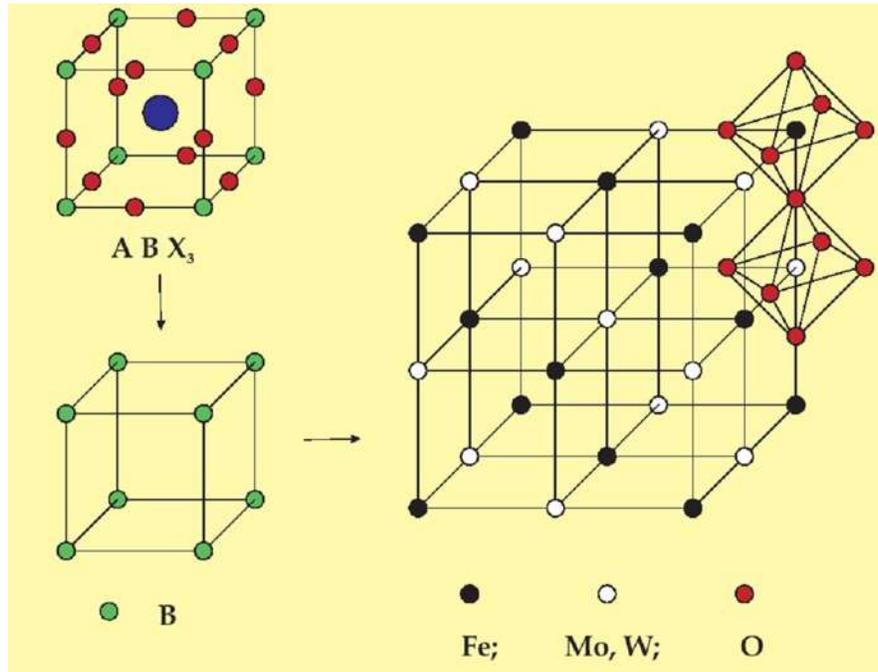


Figura 2: Arreglo general de la perovskita simple y de la perovskita doble para el compuesto a base de Fe-Mo.

Sin embargo, en este orden, donde los átomos de Fe y Mo están alternados puede presentarse un fenómeno conocido como mis-site disorder o antisitios, que de acuerdo a la literatura, estos dependen de las cargas y radios iónicos existentes entre ambos átomos [5]. Tener un control exhaustivo de dichos antisitios es complicado, por lo que grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar compuestos no estequiométricos como el sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ [3], para corroborar como dichos antisitios, afectan las propiedades magnéticas teniendo como referencia la composición ideal $x=0$. Donde para x diferente de cero el desorden generado producirá diferentes tipo de enlace entre los iones vecinos, tal es el caso de los enlaces Fe(S)-O-Fe(As) y del Mo(S)-O-Mo(As), estos enlaces del compuesto son claves para determinar las propiedades electrónicas y magnéticas. En el régimen $x < 0$ tenemos un exceso de Mo y por lo tanto el enlace que prevalece es Mo(S)-O-Mo(As). Por otra parte, cuando $x > 0$ tenemos un exceso de Fe en el sistema presentándose el enlace Fe(S)-O-Fe(As), donde algunos iones de Mo son reemplazados por Fe. Para el caso $x < 0$ la magnetización de saturación decrece, lo cual se debe a la

disminución de los espines localizados del Fe [6]. En el presente trabajo de investigación se pretende sintetizar la perovskita doble no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ buscando tener un control de los antisitios.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar el compuesto no estequiométrico $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, usando el método de reacción en estado sólido y la molienda mecánica de alta energía, así como realizar su caracterización mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, entre otras.

2.2. Objetivos específicos

- Establecer la ruta de síntesis del compuesto no estequiométrico $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.
- Aprender las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, entre otras; a fin de realizar la caracterización de la perovskita doble no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

3. Fundamentos

3.1. Perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Las perovskitas dobles son estructuras formadas de variaciones viables de la perovskita simple, la cual tiene una forma general ABX_3 que consta de cubos compuestos por tres elementos diferentes, donde los átomos de A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no-metálicos. Mientras que las perovskitas dobles o perovskitas complejas tienen la forma general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ y poseen octaedros; los átomos de A y B son cationes diferentes y los átomos B y B' se alternan en toda la estructura e igualmente que para la perovskita simple estos átomos son iones de metales de transición (Fe, Mo, Re, etc.) con radios iónicos similares que se ubican en el centro de un octaedro de oxígenos mientras que los átomos de A son cationes alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba). La estructura ordenada de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (figura 3) consiste entonces de iones alternados de Fe y Mo rodeados por octaedros de oxígenos además de que cada átomo de Mo está rodeado por 6 átomos de Fe y de igual manera el Mo tiene seis vecinos de Fe; por lo tanto para cada átomo alternado de Fe y de Mo tenemos al MoO_6 y FeO_6 dispuestos alternadamente en todo el sistema cristalino [1].

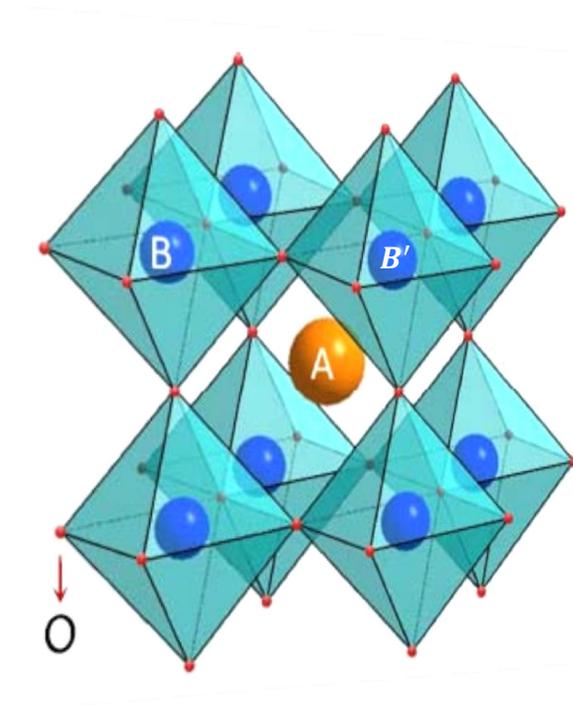


Figura 3: Estructura de la perovskita doble en su forma general con la fórmula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. Enfocado para el sistema en estudio; la letra A representa el átomo de Sr al centro de la estructura mientras que B y B' representan los átomos de Fe y Mo respectivamente y finalmente los octaedros de oxígeno rodeando a los átomos de Fe y Mo para obtener la fórmula: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Existen diversos métodos de síntesis para el compuesto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ como lo son: reacción en estado sólido, método de sol-gel o el método de síntesis en cápsula de cuarzo. Sin embargo, en la síntesis de este material pueden existir defectos en su estructura que afectan el orden alternado entre los átomos de Fe y Mo, tales defectos son conocidos como antisitios (AS), que es cuando existe un intercambio en las posiciones cristalográficas del Fe y del Mo, es decir cuando un ión de Fe ocupa una posición del Mo y queda rodeado de seis iones de la misma especie. De forma similar ocurre cuando un ión de Mo ocupa una posición que originalmente estaría ocupada por un átomo de Fe, lo anterior se puede observar en la figura 4. La presencia de estas dislocaciones genera la modificación de las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

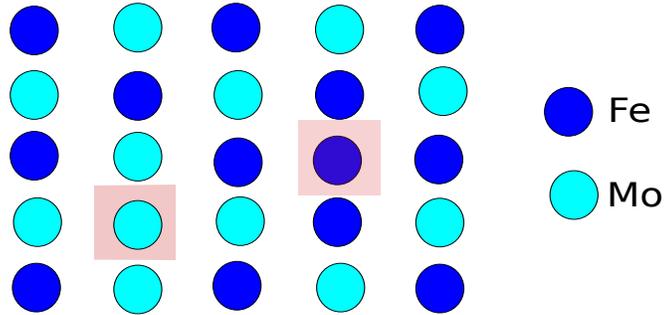


Figura 4: Esquema representativo de los antisitios de la perovskita no-estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$

Las características magnéticas que presenta la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ han sido ampliamente estudiadas, primeramente se sabe que esta perovskita presenta magnetorresistencia colosal a bajo campo magnético. Este tipo de magnetorresistencia se presenta en mayor medida en materiales con alta polarización. Algunos de estos compuestos son materiales ferromagnéticos medio-metálicos, en los que la polarización es del 100% en el estado base, por lo que el rendimiento de la magnetorresistencia es máximo. Una de las mayores virtudes de este compuesto es que tiene un temperatura de Curie T_C del orden de 420 K, superior a la de las manganitas. Pero aún más importante, es el hecho de que la MR disminuye con la temperatura más lentamente que en las manganitas, como se muestra en la figura 5.

Sin embargo, presenta algunos problemas que limitan sus potenciales aplicaciones. Por ejemplo la síntesis requiere de altas temperaturas y de atmósferas controladas y reductoras, debido a estas condiciones es difícil controlar la presencia de defectos tipo catiónico (antisitios). D. Topwal et. al. [3] sintetizó muestras de la perovskita no-estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, mediante la fundición de los compuestos iniciales en un horno de arco y bajo una atmósfera de un gas inerte para luego prensarlo en bloques para diferentes rangos de composición. Por la técnica difracción de rayos X sustenta un aumento en el parámetro de red linealmente al aumentar la composición, todo ello en un rango de composición $-1 \leq x \leq 0.25$.

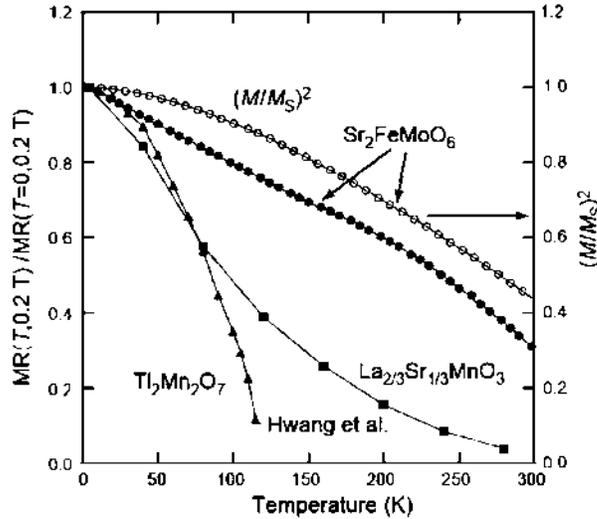


Figura 5: Comparación de la magnetorresistencia en función de la temperatura para $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_6$, $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [1]

3.2. Reacción en estado sólido

En las reacciones en estado sólido se involucra la reacción de los componentes sólidos en las proporciones molares correctas, que reaccionan a elevadas temperaturas. Los fenómenos más importantes que ocurren en este tipo de reacciones es la densificación que se origina al cambiar la energía interfacial de la partícula y crecimiento de grano que se da al aumentar el área en la superficie específica (interfase), en ese sentido, la reacción ocurre en la interfase entre cristales que se encuentran en contacto. Primeramente se reorganizan los sólidos en la interfase para formar el nuevo sólido (nucleación). El proceso continúa con el crecimiento debido a la reacción en las dos nuevas interfases que se formaron. Un análisis más detallado de lo que ocurre físicamente en la reacción se explica por el modelo del *núcleo sin reaccionar* [7]; donde la reacción tiene lugar primeramente en la superficie de la partícula sólida; después la reacción se desplaza hacia el interior de la partícula, dando lugar al material totalmente convertido. De este modo, en cualquier instante se puede decir que existe un núcleo de material sin reaccionar que se encoge durante la reacción, como se muestra en la figura 6.

3.3. Molienda mecánica de alta energía

El proceso de molienda mecánica consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas donde uno de los objetivos es producir partículas de polvo de menor tamaño, cambiar su forma y homogeneizar los componentes que son sometidos a este proceso. El impacto que sufren las partículas, origina la modificación de la morfo-

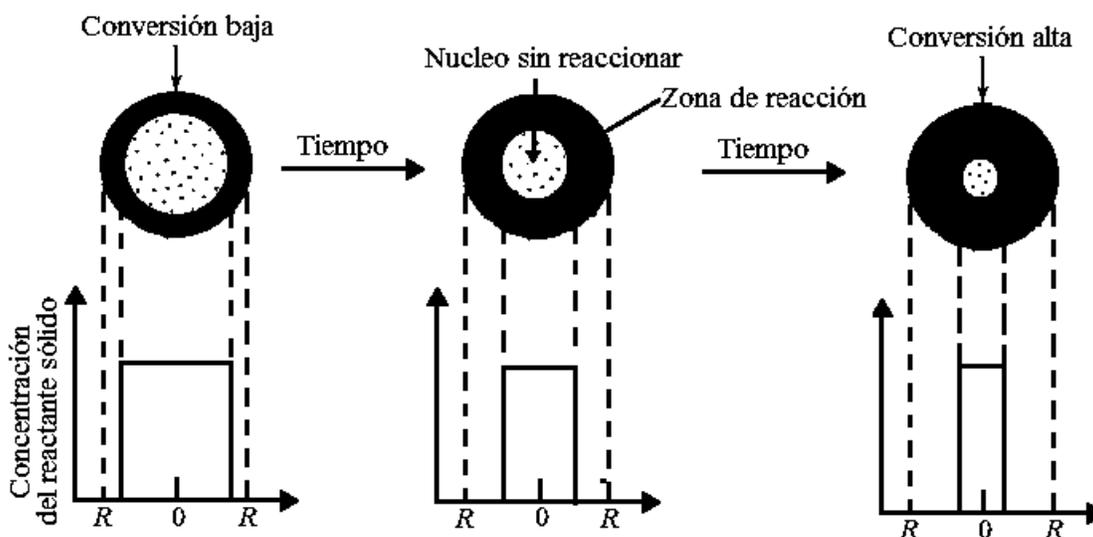


Figura 6: Esquema de la reacción de *núcleo sin reaccionar*, la reacción se produce en un frente estrecho que se mueve hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que el frente de reacción se va desplazando.

logía de los polvos dando lugar a la formación de nuevas partículas por combinación de constituyentes o materia prima inicial [8].

El aleamiento por medio de molienda mecánica de alta energía es una tecnología utilizada desde hace muchos años en la industria farmacéutica por ejemplo; mejorando la homogeneización de los diferentes productos que después son compactados. En el área metalúrgica se utiliza en procesos como trituración y homogeneización de reactivos en forma de polvos y finalmente en el área de química para la preparación de cementos, pinturas, pigmentos metálicos, etc. [9]. Existen diferentes etapas que ocurren durante el proceso de molienda mecánica de alta energía, como la deformación de los polvos que son sometidos a impactos y la aparición de partículas con estructura multicapa para finalmente obtener la homogeneización de los polvos para adquirir la composición deseada [10].

3.4. Análisis termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico que se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra en función del tiempo o temperatura mientras se somete a la muestra a un programa de temperatura en una atmósfera controlada; en otras palabras es el registro de la pérdida o aumento del peso con respecto al tiempo transcurrido o a la temperatura que puede ser constante o aumentar de forma controlada, mientras

que se registran los datos en intervalos de tiempo programados. A los diagramas que se obtienen por esta técnica se les conoce bien como: termograma o curva termogravimétrica [11].

El analizador consta de 5 partes principales:

- 1) Microbalanza electrónica y su equipo de control.
- 2) Un horno y los sensores de temperatura.
- 3) Un programador de temperatura.
- 4) Un controlador de atmósfera la cual puede ser de tipo gas o caudal.
- 5) Dispositivo para almacenar los datos de peso y temperatura.

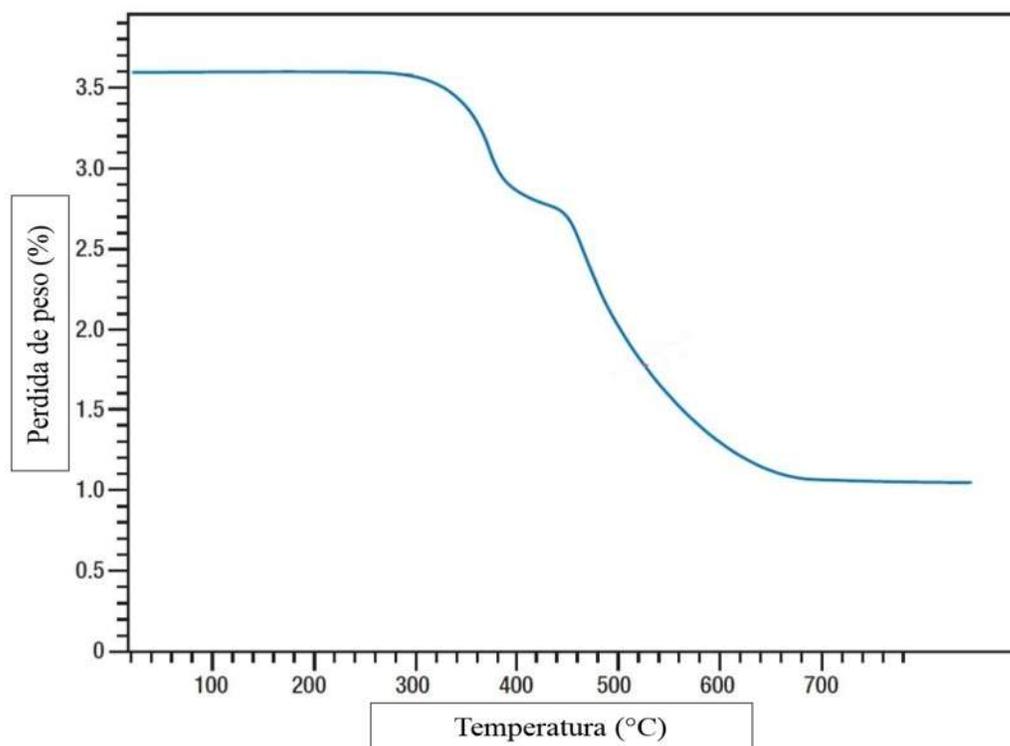


Figura 7: Representación gráfica de un estudio termogravimétrico de temperatura vs peso.

En la figura 7 se muestran los resultados característicos de un experimento no isotérmico. Este tipo de experimento es útil para conocer las temperaturas final e inicial de una reacción química.

3.5. Caracterización Estructural

3.5.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un equipo que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para crear una imagen. Otra característica de este equipo es que se pueden obtener imágenes tridimensionales (figura 8) debido a su alta resolución y profundidad de campo donde se pueden apreciar la estructura, morfología y topografía para cualquier tipo de compuesto, ya sea orgánico o inorgánico [12].

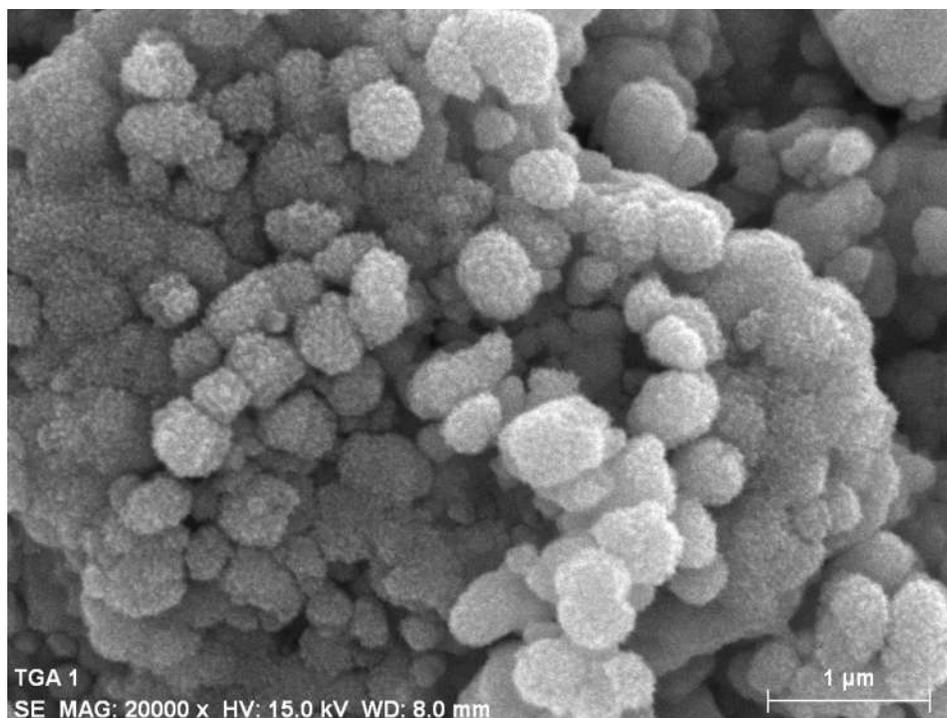


Figura 8: Ejemplo de una imagen de microscopía electrónica de barrido de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_6$ con $x=-0.5$ a 20000 aumentos.

En un análisis de MEB se llevan a cabo procesos de dispersión elástica e inelástica a nivel atómico. Las energías emitidas por la muestra son una contribución de los electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ERD) y electrones Auger (EA). Los ES son generados por colisiones inelásticas con altos niveles de energía que excitan a los electrones de la muestra superando el nivel de Fermi. Los ERD son electrones primarios que pueden sufrir pérdidas de energía por desaceleración, teniendo múltiples dispersiones a grandes ángulos. Finalmente, los EA son aquellos que pueden excitar electrones con la suficiente energía para que puedan cambiar su estado fundamental en los niveles atómicos (K , L y M), liberando energía en forma de rayos-X característicos de la muestra [13].

Un microscopio electrónico de barrido se constituye por un acelerador de electrones,

estos electrones pasan a través de una serie de bobinas que sirven de lentes que convergen el haz y lo focalizan; cuenta con una bobina deflectora la cual es manipulada manualmente para que el haz de electrones haga un barrido de la sección de la muestra a analizar; la muestra es depositada en un portamuestra ubicado en la parte inferior del microscopio; por otro lado, existen diversos tipos de detectores de radiación, los cuales tienen la función de recolectar la información y por medio de amplificadores y decodificadores procesar los datos y son mostrarlos en una pantalla para visualizar la información (ver figura 9).

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

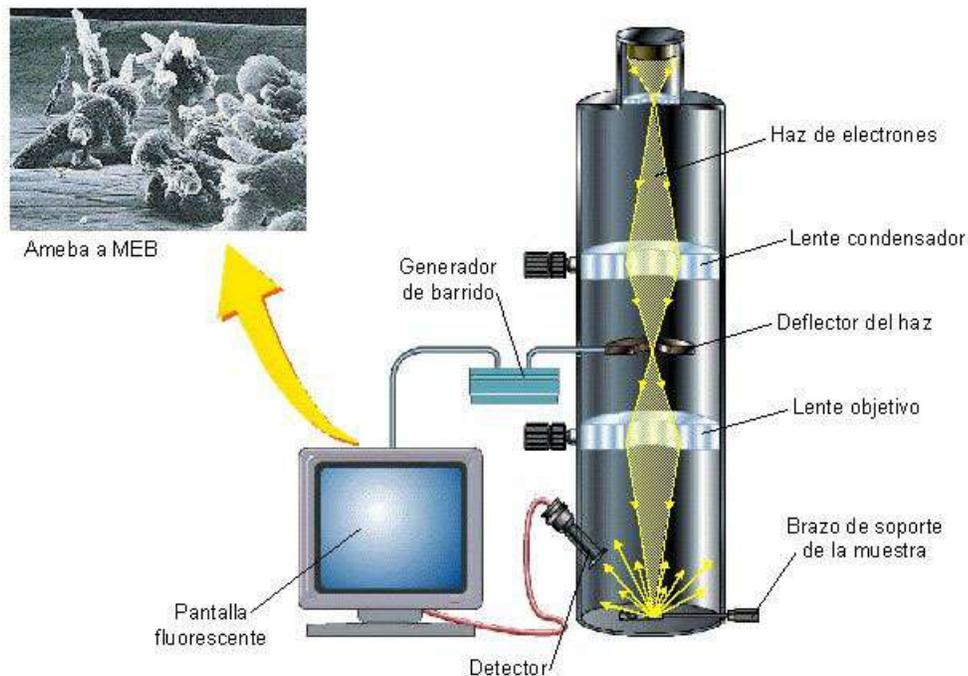


Figura 9: Dibujo esquemático estructural del microscopio electrónico de barrido (MEB).

El espectrómetro de dispersión de energía (EDS) es un complemento del MEB que tiene la función de realizar análisis cuantitativos y cualitativos de los elementos químicos, que se encuentran presentes en la muestra, mediante fluorescencia de rayos X [14].

3.5.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-X es una técnica que utiliza un haz de rayos X que incide en un cristal; al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos, esto se conoce como difracción, lo anterior da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales. La estructura de los cristales se puede estudiar mediante la difracción de los

fotones, neutrones y electrones (ver figura 10). La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda del haz incidente. En el caso de longitudes de onda de tipo óptico como las de 5000 \AA , la superposición de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos aislados de un cristal da origen a la refracción óptica ordinaria. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de la red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente.

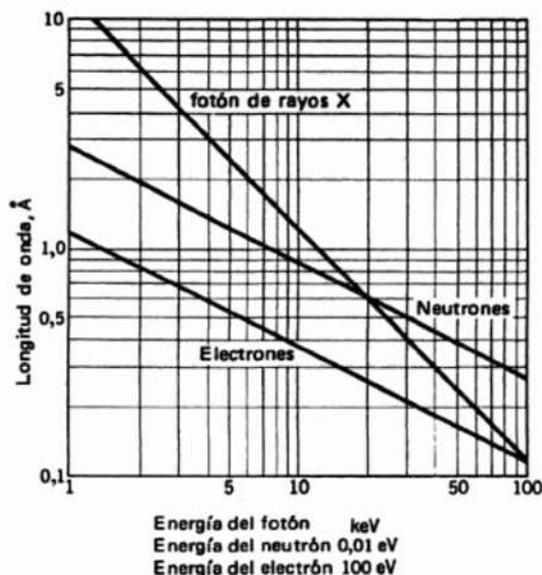


Figura 10: Longitud de onda en función de la energía de la partícula, en el caso de los fotones, neutrones y electrones.

En el caso de los fotones, neutrones y electrones, W. L. Bragg dio una sencilla explicación para los haces difractados de un cristal. La fórmula deducida por Bragg es simple, pero resulta convincente porque reproduce los resultados correctos. Supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratase de un espejo ligeramente plateado. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se indica en la figura 11.

Consideremos los planos paralelos de la red distantes entre si por una distancia d , la radiación incidente está contenida en el plano del papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin \theta$, midiéndose θ a partir del plano. La interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos se produce cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda

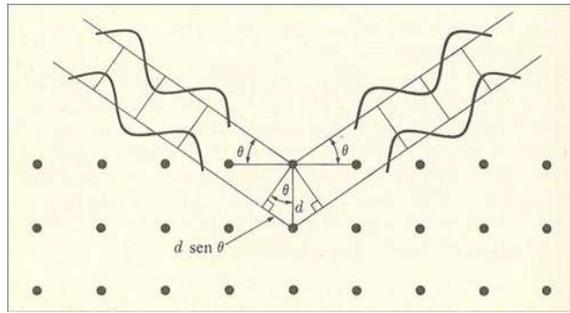


Figura 11: Deducción de la ecuación de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$; d es la separación o espaciado entre los planos atómicos paralelos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre reflexiones producidas en planos sucesivos. Los planos reflectores son independientes de los planos superficiales que limitan una muestra concreta.

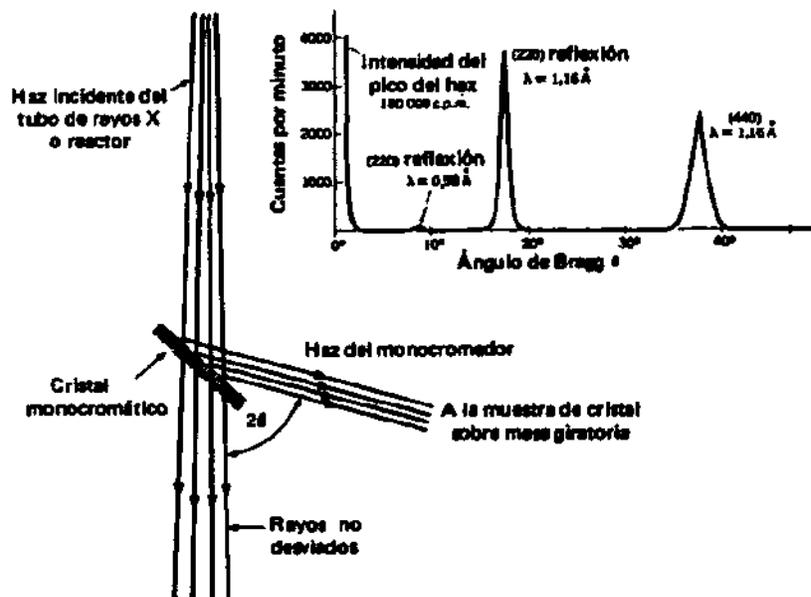


Figura 12: Esquema de un monocromador que mediante la reflexión de Bragg selecciona un espectro estrecho de longitudes de onda de rayos X o de neutrones procedente de un haz incidente de espectro mas amplio. La parte superior de la figura muestra el análisis (obtenido mediante reflexión en un segundo cristal) de la pureza de un haz de neutrones de 1.16 \AA procedente de un monocromador de cristal de fluoruro de calcio. El haz principal es el que no se refleja en el segundo cristal.

λ , de modo que:

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

Esta es la ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Por esta razón, no podemos utilizar luz visible. Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso. Si todos los planos fuesen reflectores perfectos, solo el primero de cada conjunto de planos paralelos "ve" la radiación y refleja cualquier longitud de onda. Cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente, de forma que un cristal perfecto pueda contribuir a la formación del haz reflejado según Bragg de 10^3 a 10^5 planos.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red. Obsérvese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. En la figura 12 se indica uno de los resultados experimentales de las reflexiones de Bragg en monocristales, obtenidos mediante rotación alrededor de un eje fijo [15].

3.5.3. Método Rietveld

El método Rietveld consiste en calcular la intensidad total en cada uno de los puntos del difractograma, es decir si este tiene 5000 datos se calculan teóricamente 5000 puntos. La intensidad a calcular en el punto i esta dada por la ecuación (2):

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} [\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} s_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_h] + y_{bi}, \quad (2)$$

donde μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla; Φ_{rsi} es la corrección por Rugosidad Superficial en el punto i ; S_{φ} es el factor escala de la fase φ ; $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ ; $L_{ph\varphi}$ es el factor de polarización del Lorentz de la fase φ ; $F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ ; $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ ; P_{hi} es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl ; y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo (background) en i . La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases a estudiar que existan en la muestra y la sumatoria en $h\varphi$ se refiere a la sumatoria del factor de estructura de la fase φ . El método mediante el cual se comparan los patrones experimental y teórico es un método de mínimos cuadrados. Para esto se calcula una función M de la forma:

$$M = \sum_j \frac{(y_{0j} - y_{cj})^2}{y_{0j}}. \quad (3)$$

Siendo y_{0j} y y_{cj} los valores observados (experimentales) y calculados (teóricos), respectivamente. Esta función es minimizada con relación a los m parámetros de refinamiento, de la forma:

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0. \quad (4)$$

Siendo p_i cada uno de dichos parámetros. Algunos ejemplos de los parámetros de refinamiento son los coeficientes de la expansión en series de la función que describe el background (línea base), el factor de escala, los parámetros de red, los coeficientes en la función del perfil, etc.

Expresión del factor de estructura a usar en el refinamiento,

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r e^{2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})}. \quad (5)$$

El índice j corre sobre los N átomos de la celda unitaria, f_j es el factor de forma del átomo j y n_j es el factor de ocupación del sitio j . Normalmente n_j se utiliza cuando tenemos sustancias donde hay desorden y el sitio j puede ser ocupado por diferentes átomos. El factor de forma de un átomo depende de la temperatura, y se escribe, para el caso de oscilaciones isotrópicas, como:

$$f_j = f_{0j} e^{-8\pi^2 u_j^2 (\sin\theta/\lambda)^2}. \quad (6)$$

Siendo f_{0j} el valor del factor de forma cuando el átomo j esta en reposo y u_j es la amplitud de la oscilación. En general las oscilaciones atómicas no son isotrópicas y dependen de las diferentes direcciones dentro del cristal. Cuando se tiene en cuenta la anisotropía el factor de forma para el átomo j se escribe como:

$$f_j = f_{0j} e^{\frac{1}{4}(B_{11jr}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{23jr}klb^*c^*)}, \quad (7)$$

siendo a^* , b^* y c^* los parámetros de la red recíproca.

Funciones de perfil.

Por otra parte, con el fin de simular la forma de las líneas de difracción se utilizan diferentes funciones de perfil, entre ellas se pueden nombrar la función Lorentziana, la Gaussiana, la de Pearson y la que actualmente se utiliza con mayor frecuencia, la Pseudo-Voigt (combinación de Lorentziana y Gaussiana). La expresión de la Gaussiana es:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\Gamma_k \sqrt{\pi}} e^{-\frac{C_0}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; C_0 = 4 \ln 2. \quad (8)$$

La función Lorentziana es:

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\Gamma_k \pi} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; C_0 = 4. \quad (9)$$

La función Pearson VII es:

$$P_{VII} = \frac{C_0}{\Gamma_k} \left[1 + \frac{4(\sqrt[m]{2} - 1)}{\Gamma_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m}; C_0 = \frac{2\sqrt{m}(\sqrt[m]{2} - 1)^{1/2}}{\sqrt{\pi(m - 0,5)}}. \quad (10)$$

La función Pseudo-Voigt es:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (11)$$

La sigla pV significa Pseudo-Voigt, η es la fracción de la Lorentziana y $1 - \eta$ es la correspondiente Gaussiana. Actualmente la función de perfil que mejor representa las líneas de difracción es la llamada Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting (Thompson, Cox y Hasting es debido a los nombres de los autores) modificada, donde la fracción de la Lorentziana viene dada por:

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3. \quad (12)$$

Siendo $q = \Gamma_L/\Gamma$, la relación entre el ancho de la Lorentziana y el ancho total. Este ancho viene dado por la expresión:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_G^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5}. \quad (13)$$

Los anchos de la Gaussiana y de la Lorentziana están dados por:

$$\Gamma_G = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + P/\cos^2\theta, \quad (14)$$

$$\Gamma_L = Y \tan\theta + X/\cos\theta. \quad (15)$$

Los términos U y Y dan la contribución al ensanchamiento debida a la micro-deformación, ε . Recordemos que el término en Y tiene que ver con la ecuación de las micro-tensiones mostrado en la ecuación (15).

Los términos P y X dan la contribución al ensanchamiento debida al tamaño de cristalito, Φ . Los términos con V y W son los que toman en consideración el ensanchamiento instrumental, este ensanchamiento es de tipo Gaussiano.

3.5.4. Parámetros de refinamiento en el programa GSAS

El programa que se utilizará en esta tesis es GSAS (General Structure Analysis System) versión 2004:

Los principales parámetros que se refinan en este programa son los siguientes:

1. Si se utiliza una expansión en series de potencias o de Fourier para refinar la línea base (background), el número de coeficientes utilizados en la expansión son los parámetros de refinamiento.

2. G_V y G_W son los parámetros asociados a los coeficientes V y W de la ecuación (14). Estos parámetros se refinan junto con el patrón de la muestra de calibración y una vez hecho esto, permanecen fijos cuando se refina un patrón de otra muestra medida en las mismas condiciones instrumentales del patrón.

3. L_X y G_P son los parámetros asociados a los términos X y P de la ecuación (14) y la ecuación (15) y tienen que ver con el ensanchamiento por tamaño de cristalito. L_X es un parámetro que permite calcular el tamaño medio de cristalito perpendicular a los rayos incidentes.
4. G_U es el parámetro asociado con el término en U de la ecuación (14) y tiene que ver con el ensanchamiento por micro-tensiones.
5. Shft (del inglés shift) es el parámetro que está relacionado con el desplazamiento de la superficie de la muestra con relación a la superficie del portamuestras.
6. Ptec es el parámetro que permite conocer cuál es el valor medio del tamaño de cristalito en la dirección del haz. Si este parámetro es cero significa que los cristalitos son isotrópicos, pero si da un valor positivo o negativo significa que los cristalitos no son isotrópicos y pueden ser achatados o alargados.
7. Trns (del inglés transparence) es un parámetro que está asociado con la transparencia de la muestra y es inversamente proporcional al coeficiente de absorción de la muestra.
8. Sfec es un parámetro que está relacionado con la separación entre las maclas.
9. S/L con S siendo la abertura lineal del detector y L el radio del difractor. Es un parámetro geométrico.
10. H/L con H siendo la altura de la muestra.
11. S_{HKL} son los coeficientes que nos permiten saber si las microtensiones presentan anisotropía.
12. Eta corresponde a la fracción de Lorentziana de la Pseudo-Voigt (normalmente se escoge como 0.75)
13. Los parámetros de red a , b y c .
14. u el parámetro asociado a la amplitud de oscilación térmica isotrópica de los átomos.
15. Dos parámetros adicionales que permiten tener oscilaciones térmicas anisotropías.

3.6. Caracterización magnética

3.6.1. Temperatura de Curie (T_C)

Los compuestos ferromagnéticos pertenecen a las sustancias que poseen imanación espontánea, es decir, imanación distinta de cero incluso en ausencia de campo magnético externo. Los elementos que poseen ferromagnetismo son: tres metales $3d$ (Fe, Co y Ni) y seis metales $4f$ (Gd, Dy, Tb, Ho, Er y Tm). Pero existe un número enorme de aleaciones y compuestos químicos ferromagnéticos. Todas estas sustancias tienen distinta estructura cristalina, se diferencian por los valores de la imanación de saturación y por otras propiedades. El único indicio común a todos los ferromagnéticos es la existencia en ellos de átomos con capas d o f incompletas. Estos átomos, como antes se dijo, tienen momento magnético no compensado. La imanación espontánea patentiza que los momentos magnéticos de los átomos están orientados no de un modo aleatorio, como en los paramagnéticos, sino ordenado, paralelos unos a otros.

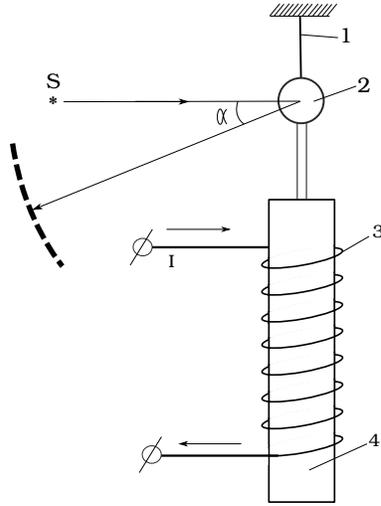


Figura 13: Esquema del experimento Einstein-Hass. 1) Hilo elástico de suspensión; 2) Espejo; 3) Solenoide; 4) Muestra ferromagnética; S) Foco de luz.

Cuando se estudia la naturaleza de los momentos magnéticos en las sales paramagnéticas de los elementos de transición se indica que los momentos orbitales de los electrones en la capa $3d$ están congelados. Por consiguiente debe esperarse que el ferromagnetismo esté relacionado con la ordenación de los momentos de espín. Esta hipótesis, expresada la primera vez por el científico ruso B. Rózing en 1892 [16], fue confirmada en los experimentos de Einstein-Hass y Barnett, realizados en 1915 [16]. En el experimento de A. Einstein y W. Hass cuyo esquema reproduce la figura 13, se observó el giro de una muestra ferromagnética (es decir, la aparición del momento mecánico) al variar el momento magnético condicionado por un campo magnético exterior. En la figura 13 tenemos que la variación del momento magnético de la muestra cilíndrica 4 se efectúa a expensas de hacer pasar corriente por el solenoide 3. Al ocurrir esto la muestra gira y tuerce el hilo 1. Por el ángulo α girado se puede determinar la relación giro-magnética. Resultando que

$$M/P = -\mu_0 e/m, \quad (16)$$

es decir, coincide con la relación giromagnética de los momentos de espín mecánico y magnético del electrón. Barnett, por el contrario observó la imanación de una barra de hierro cuando ésta giraba rápidamente. La relación M/P hallada en este experimento también coincidió con la relación giromagnética de los momentos de espín. De esta forma quedó claro que en los ferromagnéticos se ordenan los momentos magnéticos de espín no compensados de los átomos con capas electrónicas internas incompletas. ¿Qué naturaleza tiene esta ordenación magnética? para explicar la existencia del momento magnético espontáneo, P. Weiss supuso que en el ferromagnético existía un campo molecular interno B_i . Según Weiss, este campo, de un modo semejante al campo magnético exterior B en un

paramagnético, crea en el cristal ferromagnético la orientación paralela de los momentos magnéticos de los átomos cuando $B=0$. Se supone que el campo B_i es proporcional a la imanación, es decir:

$$B_i = \lambda\mu_0 J. \quad (17)$$

La magnitud λ se conoce con el nombre de constante del campo molecular. Así pues, el campo total que actúa sobre un átomo en el ferromagnético es:

$$B_{ef} = B + \lambda\lambda\mu_0 J. \quad (18)$$

Ahora ya no es difícil hallar la susceptibilidad magnética. Hay que analizar el comportamiento de los momentos magnéticos M de los átomos en el campo magnético B_{ef} . Para campos débiles y temperaturas no muy bajas obtenemos aproximadamente:

$$J = \frac{NM^2}{3k_B T} (B + \lambda\mu_0 J), \quad (19)$$

donde $M^2 = \mu_B^2 g^2 j(j+1)$. De donde

$$J = \frac{NM^2 B}{3k_B T (2 - \lambda\mu_0 \frac{NM^2}{3k_B})} = \frac{NM^2 B}{3k_B (T - \frac{N\lambda\mu_0 M^2}{3k_B})}, \quad (20)$$

o bien

$$k_m = \frac{NM^2 \mu_0}{3k_B (T - \frac{N\lambda\mu_0 M^2}{3k_B})} = \frac{C}{T - \theta}. \quad (21)$$

Aquí $C = N\mu_0 M^2 / 3k_B$ y el parámetro $\theta = N\lambda\mu_0 M^2 / 3k_B$ que tiene dimensión de temperatura, se llama *temperatura de Curie*. La ecuación (21) es la ley de Curie-Weiss [16, 15].

4. Metodología experimental

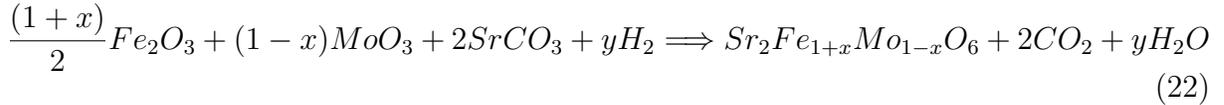
4.1. Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ son:

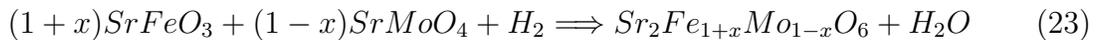
- Carbonato de Estroncio ($SrCO_3$) grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99 %.
- Oxido de Hierro III (Fe_2O_3) grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.98 %.
- Oxido de Molibdeno (MoO_3) grado reactivo marca Aldrich con una pureza del 99.99 %.

4.2. Procedimiento de síntesis del sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

La metodología general de la síntesis de la perovskita doble no-estequiométrica se aprecia en la figura 14, en la cual se observa que en el primer nivel se encuentra la dosificación de reactivos previamente deshidratados por un tiempo aproximado de 4 horas a una temperatura de 100 °C y se sigue el modelo estequiométrico de la siguiente reacción:



Es importante señalar que para obtener tanto un exceso como una deficiencia de Fe en el sistema en el intervalo de composiciones $-1 \leq x \leq 0.25$, es necesario modificar el valor de la x en la ecuación anterior considerando los pesos moleculares de cada uno de los reactivos para poder hacer el pesaje de la cantidad correcta que finalmente se colocará en el molino de bolas de alta energía. Una vez que se han pesado las cantidades estequiométricas, los polvos se someten a una molienda mecánica de alta energía por un tiempo de alrededor de 5 horas, en un equipo marca 8000 M Spex Mixer Mill el cual opera a 1725 rpm, con la finalidad de homogeneizar y reducir el tamaño de partícula de los reactivos, así como obtener la primera fase precursora el $SrMoO_4$, mientras que para la especie sin reaccionar, el reactivo Fe_2O_3 , se activará su energía para que la siguiente fase del procedimiento, la formación del precursor $Sr_4Fe_4O_{11}$, se lleve a cabo de manera mas eficiente. La calcinación, se lleva a cabo colocando una rampa de calentamiento del orden de 30 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, donde los polvos permanecerán por un tiempo de alrededor de 3 horas para finalizar la formación del segundo precursor $Sr_4Fe_4O_{11}$. Debido a que hasta esta etapa tenemos la formación de los precursores, es necesario reescribir la reacción de la ecuación (22) partiendo de los precursores como reactivos, obteniendo:



La reacción de la ecuación (23) es la que se lleva a cabo en la balanza termogravimétrica (TGA). Dicho análisis se realiza en una atmósfera inerte con 97% He y 3% de H₂ a un flujo constante de 20 ml/min en un proceso no-isotérmico utilizando dos rampas de calentamiento; 15 C/min hasta llegar a una temperatura de 650 °C para después disminuir la velocidad de calentamiento a 5 °C/min hasta 1200 °C, la disminución del aumento de temperatura se realiza con en el objetivo de promover la reacción entre los precursores para que estos reaccionen totalmente entre si y obtener con ello la fase para el compuesto Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ sin productos no deseados. Ya que se alcanza la temperatura de 1200 °C se realizó una isoterma por 30 min para completar la reacción y finalmente enfriar con una velocidad de 50 °C/min hasta 25 °C (temperatura ambiente). La marca de la balanza termogravimétrica es SETARAM, Setsys Evolution y las condiciones de operación son: una precisión del equipo de 0.03 mg, donde todo el proceso es controlado por una computadora a través de una interface, y los cambios de peso son reportados en intervalos de 2 s. La cámara de reacción tiene una presión de 10 Pa durante los 10 primeros minutos, después que el equipo es encendido, para después ser llenada con los gases He e H₂.

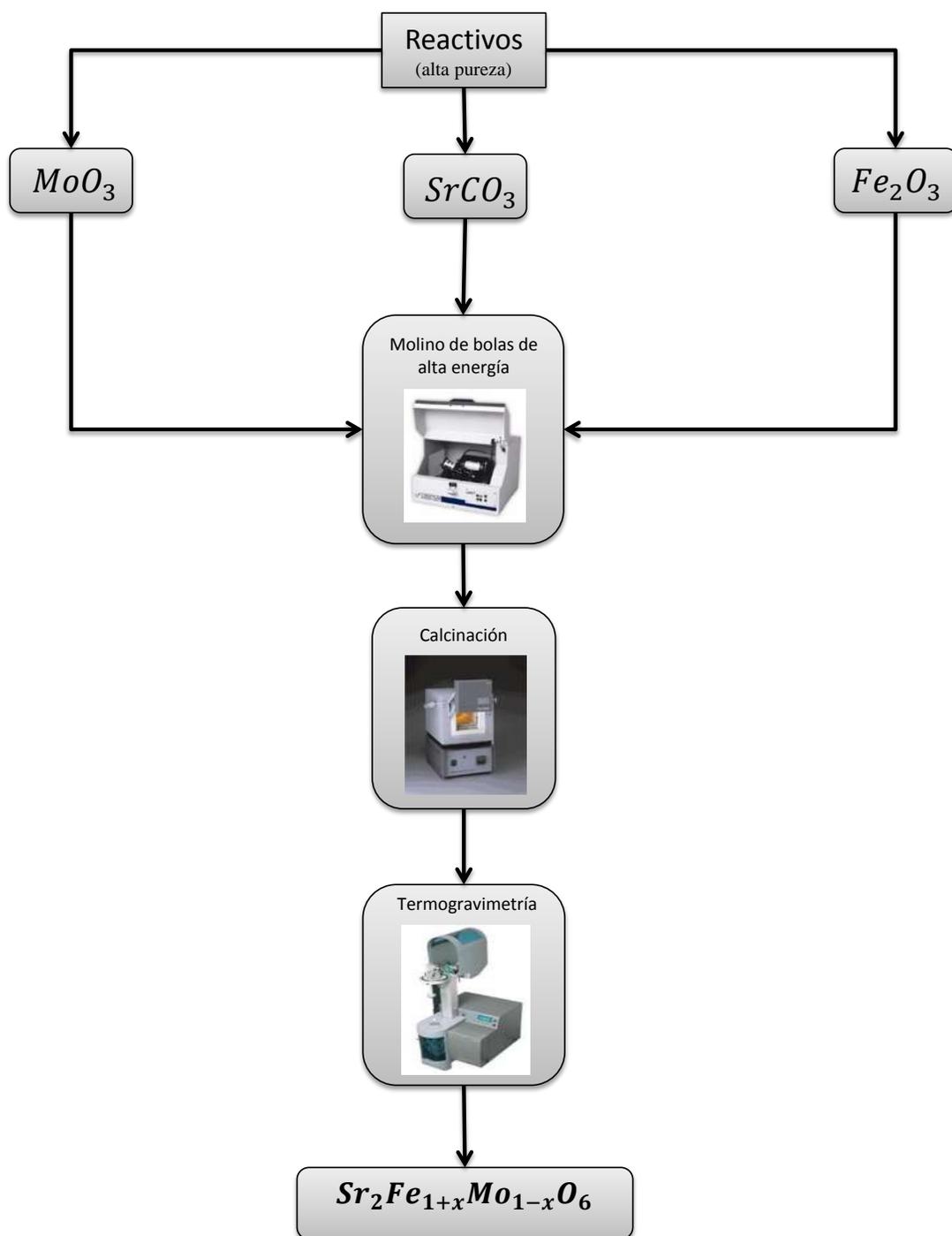


Figura 14: Diagrama de flujo para la obtención de las muestras.

5. Análisis y discusión de resultados

5.1. Preparación de precursores

Durante la molienda mecánica y la calcinación, es decir, la primera y la segunda etapa de la síntesis (figura 15), se obtienen los precursores SrMoO_4 y $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Para verificar que se tienen estas dos fases precursoras se hizo un análisis con difracción de rayos X en un equipo marca Siemens D5000 con un ángulo 2θ y radiación $\text{CuK}\alpha$. En la figura 16 se muestra el difractograma para las dos fases precursoras representadas por α y β en cada uno de los picos de dichas fases.

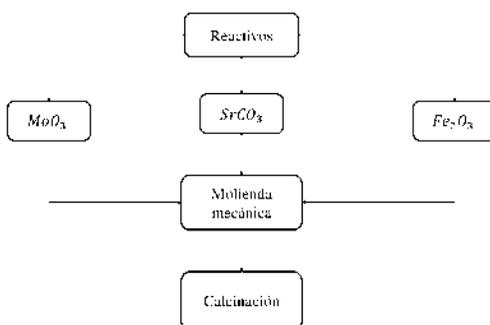


Figura 15: Diagrama de flujo de la primera y segunda etapa de la síntesis.

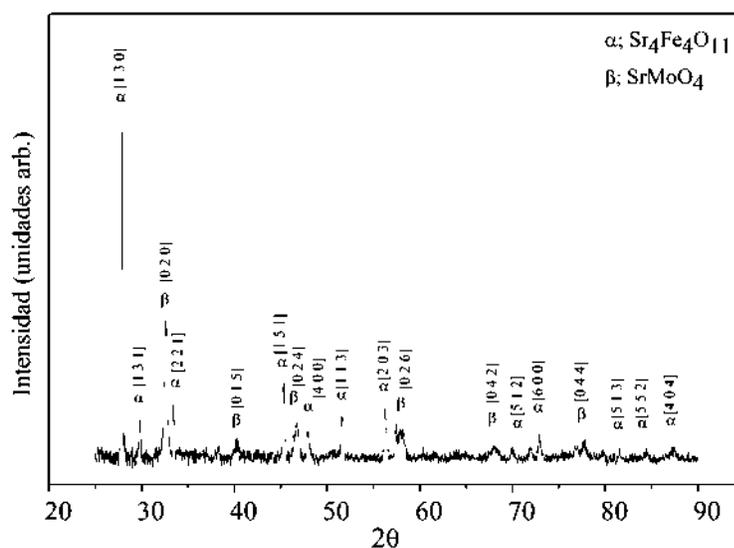
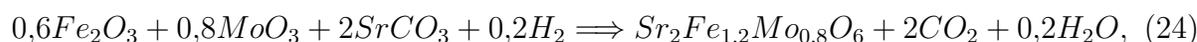


Figura 16: Difractograma de las fases precursoras SrMoO_4 y $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

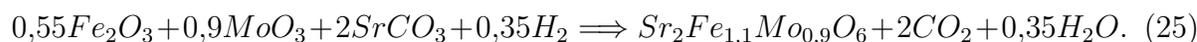
5.2. Perovskita no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con $x > 0$ (exceso de Fe)

Las composiciones que fueron sintetizadas con valores de x mayor que cero són: $x=0.2$ y $x=0.1$ las ecuaciones estequiométricas de estas fases se representan en la reacción dada por la ecuación (24) y la reacción de la ecuación (25):

Para $x=0.2$



y para $x=0.1$



En la última etapa de la síntesis se realizó un análisis in-situ de la reacción de formación por termogravimetría, donde para la composición $x=0.2$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$) la reacción finaliza en un tiempo aproximado de 2.7 horas como se muestra en la figura 17 y en un intervalo de temperatura de entre 900 °C y 1000 °C (ver figura 18).

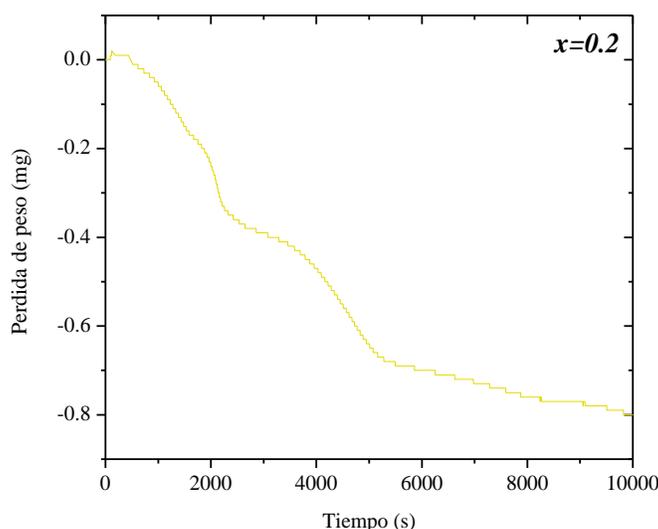


Figura 17: Curva termogravimétrica del tiempo de reacción de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.

En la figura 18 se puede observar una pendiente en el termograma, entre los 400 °C y 600 °C que se debe a la descomposición del $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ debido a que este precursor es muy inestable e higroscópico incluso a temperatura ambiente y se reduce a SrFeO_3 . Después de los 600 °C y hasta los 1100 °C se observa una curva que se debe a la formación del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.

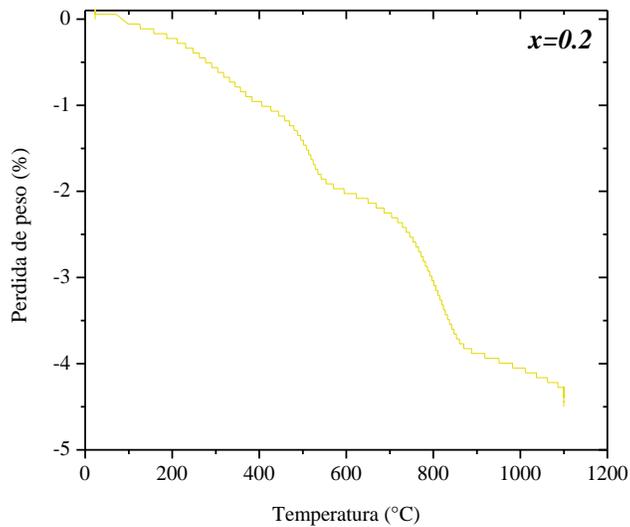


Figura 18: Termograma de la temperatura de formación de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$.

De manera similar ocurre para la composición $x=0.1$, como se muestran en las figuras 19 y 20, para esta composición en particular la formación de la perovskita finaliza en un tiempo aproximado de 2.2 horas y una temperatura de alrededor de 1000 °C.

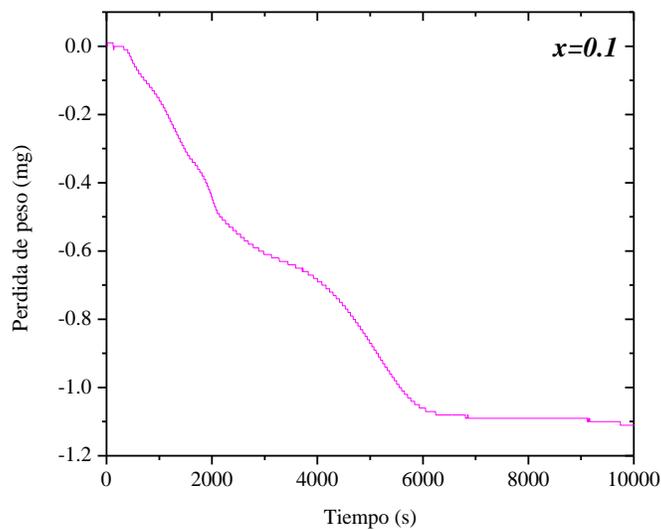


Figura 19: Termograma del tiempo de reacción de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$.

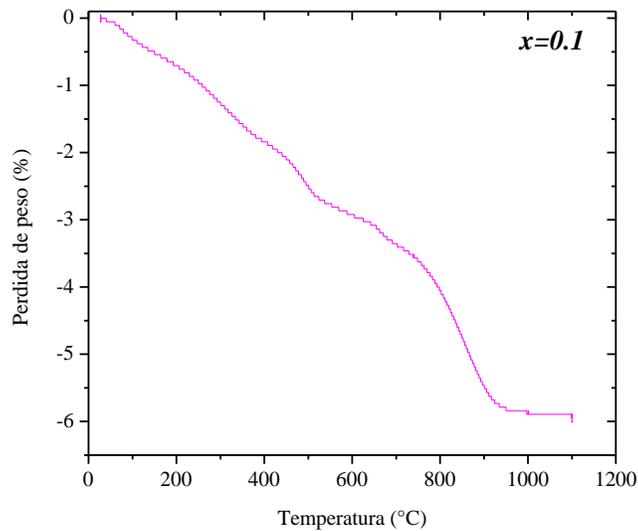


Figura 20: Curva termogravimétrica de la temperatura de formación de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.

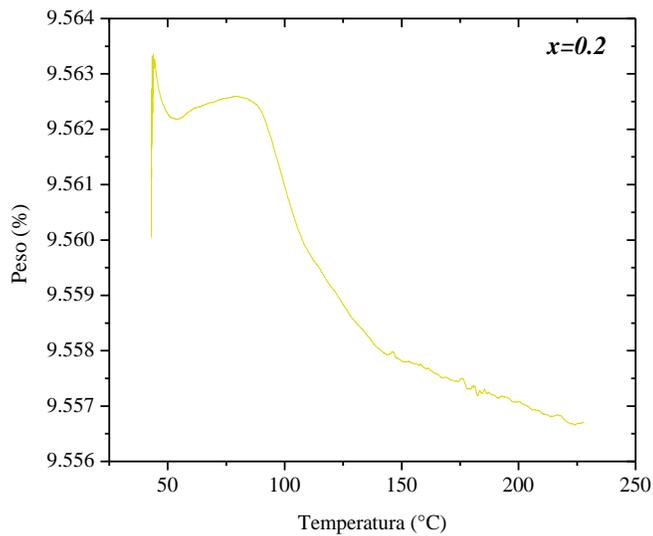


Figura 21: Temperatura de Curie (T_C) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$.

Otro análisis realizado por la técnica de termogravimetría fue la medición de la temperatura de Curie T_C . Dicha medición se elaboró colocando una bobina en el equipo para generar un campo magnético con la finalidad de obtener la transición magnética de ferromagnético a paramagnético como se muestra en la figura 21 para $x=0.2$ y en la figura

22 para $x=0.1$. La temperatura de Curie para la $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ es de $145\text{ }^\circ\text{C}$ (418.15 K) mientras que para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ la T_C es de $125\text{ }^\circ\text{C}$ (398.15 K). A una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una pendiente seguida de una curva en la figura 21 que se debe a la estabilización de muestra, una vez que la muestra se estabiliza se comienza la medición de la transición de la fase magnética.

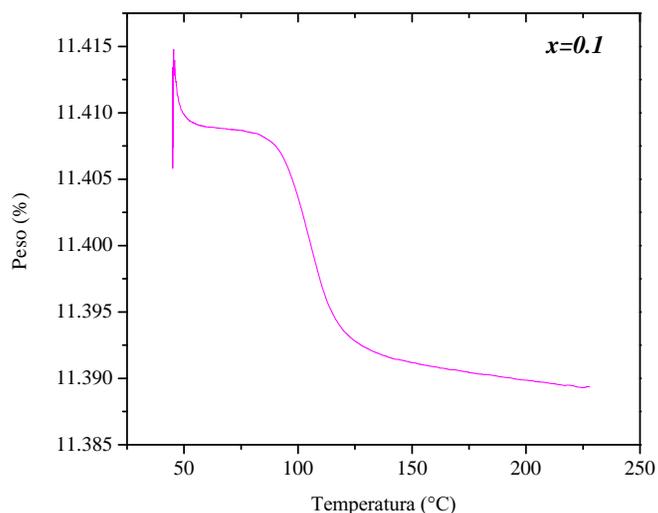


Figura 22: Temperatura de Curie (T_C) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$.

Los resultados de difracción de Rayos X se realizaron en un difractómetro marca RIGAKU con radiación CuK_α para $x=0.2$ y estos muestran la fase que estamos buscando como se puede observar en la figura 23, las líneas negras del difractograma corresponden al patrón de difracción base del equipo con número 98-006-9930 para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ donde se observa que dichas líneas corresponden a cada uno de los picos de la fase de la muestra. El difractograma del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ se observa en la figura 24, nuevamente las líneas negras del difractograma son representativas del patrón de difracción con número 98-006-9931 del equipo para $x=0.1$ y se observa que cada línea corresponde a los picos del difractograma obtenido para esta composición. Sin embargo, existe un pico en ambos difractogramas que no pertenece a la perovskita no estequiométrica sino a una de las fases precursoras, el SrMoO_4 (número de patrón de difracción para el SrMoO_4 98-010-2902) representado por líneas verdes en ambos difractogramas. La presencia de esta fase es posiblemente debida a que el tiempo en la isoterma del proceso no fue suficiente para que reaccionara por completo esta fase, cabe señalar que se hizo la cuantificación de las fases por el método Rietveld obteniendo para $x=0.2$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$) un 94.94% de la fase y un 5.059% de la fase precursora SrMoO_4 , mientras que para $x=0.1$ se obtuvo un porcentaje de 98.632% del $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$ y 1.367% del precursor SrMoO_4 , cantidad que es relativamente pequeña comparada con la cantidad de fase del compuesto requerido,

además de ello, se tiene que considerar que el método Rietveld tiene un error de \pm el 3% por lo que la cantidad esta dentro de este intervalo

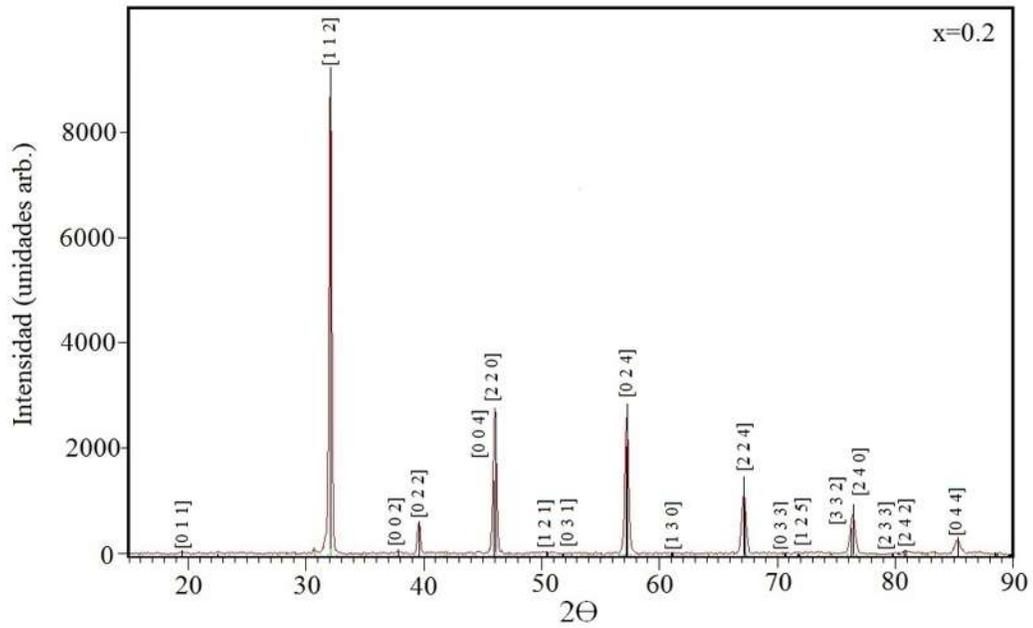


Figura 23: Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$.

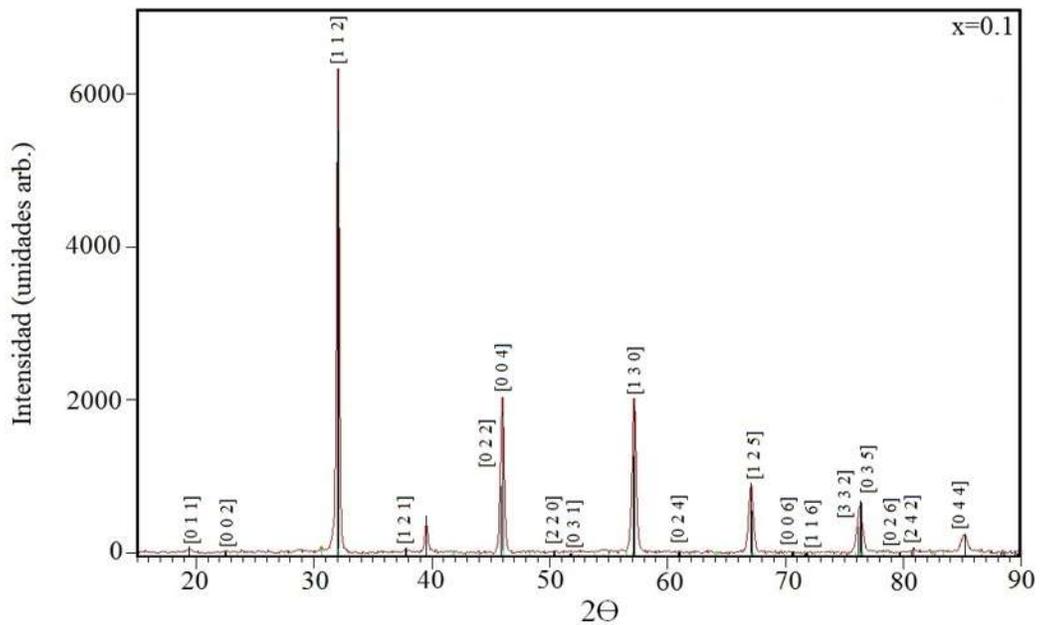


Figura 24: Difractograma de la muestra $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_6$.

Otros datos arrojados por el método de refinamiento Rietveld en el software GSAS son: los parámetros de red para cada una de las fases; para $x=0.2$ $a=b=5.5697\text{\AA}$ y $c=7.8894\text{\AA}$ y el volumen de la celda unitaria es 244.747\AA^3 mientras que para $x=0.1$ $a=b=5.5677\text{\AA}$ y $c=7.8957\text{\AA}$ con un volumen de celda unitaria de 244.802\AA^3 .

Tabla 1: Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld usando el software GSAS.

Compuesto	Volumen(\AA^3)	Parámetro de red		
		a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$	244.747	5.5697	5.5697	7.8893
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$	244.802	5.5677	5.5677	7.8957

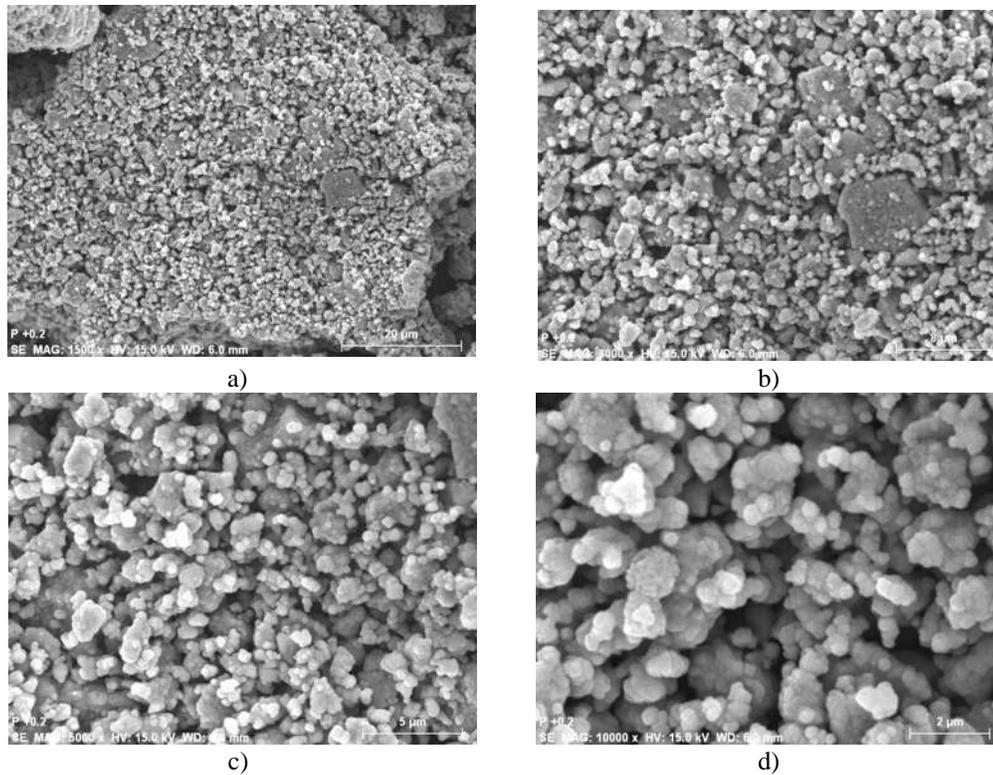


Figura 25: Imágenes de SEM para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ a)1500X, b)3000X, c)5000X y d)10000X.

Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que la morfología del compuesto esta conformada por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ (figura 25) de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de diámetro, dichas imágenes se obtuvieron con aumentos desde 1500X hasta 10000X, para una $x=0.2$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$).

En la figura 26 se muestra un análisis de EDS-SEM que se realizó en el microscopio electrónico de barrido para la composición $x=0.2$, en la cual observamos una parte lineal de la muestra en la parte inferior de la figura y en la parte posterior el análisis cuantitativo porcentual de cada uno de los elementos presentes en esta sección de la muestra. En este análisis se percibe que la cantidad de Sr es mayor que la de Fe, Mo y O lo cual coincide con la fórmula estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$. Los valles en el esquema se deben a que en la sección lineal de la parte de la muestra analizada no hay ningún elemento presente que los que conforman la perovskita doble.

Finalmente en la figura 27 se muestra un análisis cuantitativo para $x=0.2$ con el objetivo de observar la cantidad porcentual y los elementos presentes en la una sección de la muestra, es importante mencionar que en este análisis se tiene un error de \pm el 5 % y que los picos de Cu son debido al recubrimiento del mismo elemento para la preparación de la muestra.

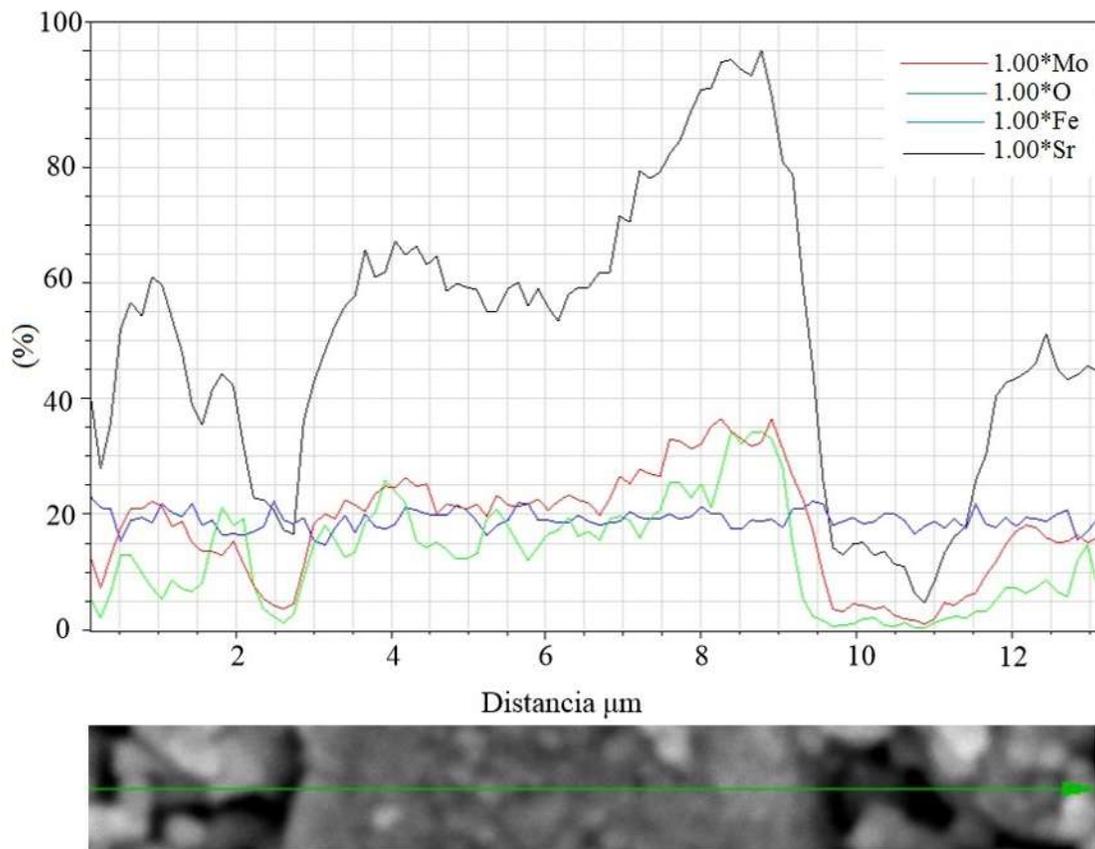


Figura 26: Análisis EDS-SEM para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$.

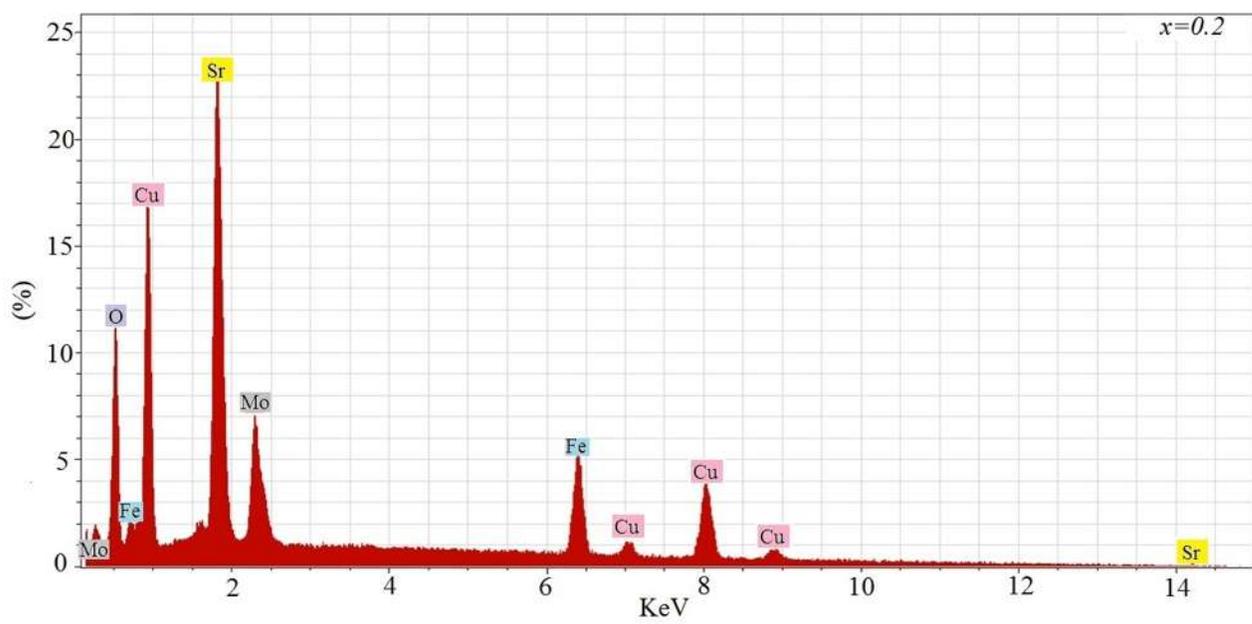
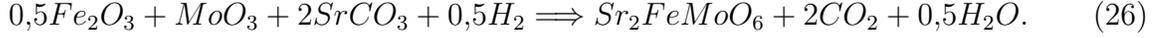


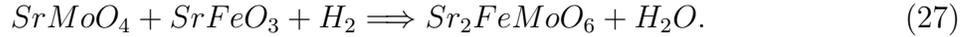
Figura 27: Análisis cuantitativo para $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$.

5.3. Fase estequiométrica Sr_2FeMoO_6 ($x=0$)

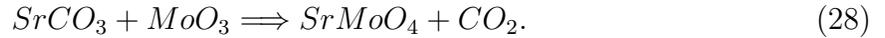
Por esta innovadora técnica de síntesis también se obtuvo la perovskita doble siguiendo el modelo estequiométrico de la reacción dada por la ecuación (26):



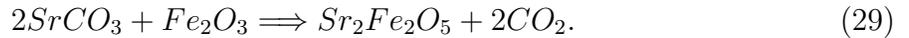
Sin embargo para tener un análisis completo del trabajo de investigación se realizó la síntesis a través de precursores utilizando la siguiente reacción estequiométrica (ecuación 27).



La preparación de los precursores consistió en colocar los reactivos de alta pureza $SrCO_3$, MoO_3 y Fe_2O_3 pero de forma individual para cada etapa que se muestra en el diagrama de flujo de la figura 14; primeramente el $SrCO_3$ y el MoO_3 reaccionaron para formar el $SrMoO_4$ de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación (28)),



Para la formación del segundo precursor se colocaron los reactivos Fe_2O_3 y el $SrCO_3$ siguiendo la reacción (ecuación (29)),



De ambas fases se realizó difracción de rayos X para corroborar que las fases precursoras se habían obtenido correctamente. Los resultados se muestran en la figura 28 y figura 29. La preparación consiste en colocar estequiométricamente las cantidades requeridas de $SrCO_3$ y el MoO_3 durante 5 horas en el molino de bolas de alta energía con la finalidad de obtener como producto principal $SrMoO_4$ (primer precursor) y para el $Sr_2Fe_2O_5$ (segundo precursor) se pesaron los reactivos; $SrCO_3$ y Fe_2O_3 siguiendo el modelo estequiométrico para este precursor (ecuación (29)), para después someter los polvos a calcinación durante 3 horas a una temperatura de 900 °C.

Cabe mencionar, como se observa en la segunda fase precursora, que el compuesto obtenido es el $SrFeO_3$, estequiométricamente equivalente al planteado en la reacción para $Sr_2Fe_2O_5$. En ambos difractogramas se observa la presencia de la fase deseada con el patrón de difracción reportado y representado por líneas negras en cada uno de ellos, para el $SrMoO_4$ (PDF número 98-011-4314) y para el $SrFeO_3$ (PDF número 98-005-8055).

En cuanto al primer método de síntesis mencionado, a través de reactivos, para la perovskita doble los resultados de análisis termogravimétrico muestran que la reacción finaliza aproximadamente a una temperatura de 950 °C (figura 31) y en un tiempo aproximado de 2.2 horas (figura 30). Al igual que en las composiciones descritas en el apartado anterior las pendientes que presentan las curvas entre los 400 °C y 600 °C se deben a la descomposición de la fase del precursor $Sr_4Fe_4O_{11}$ que al reducirse queda $SrFeO_3$.

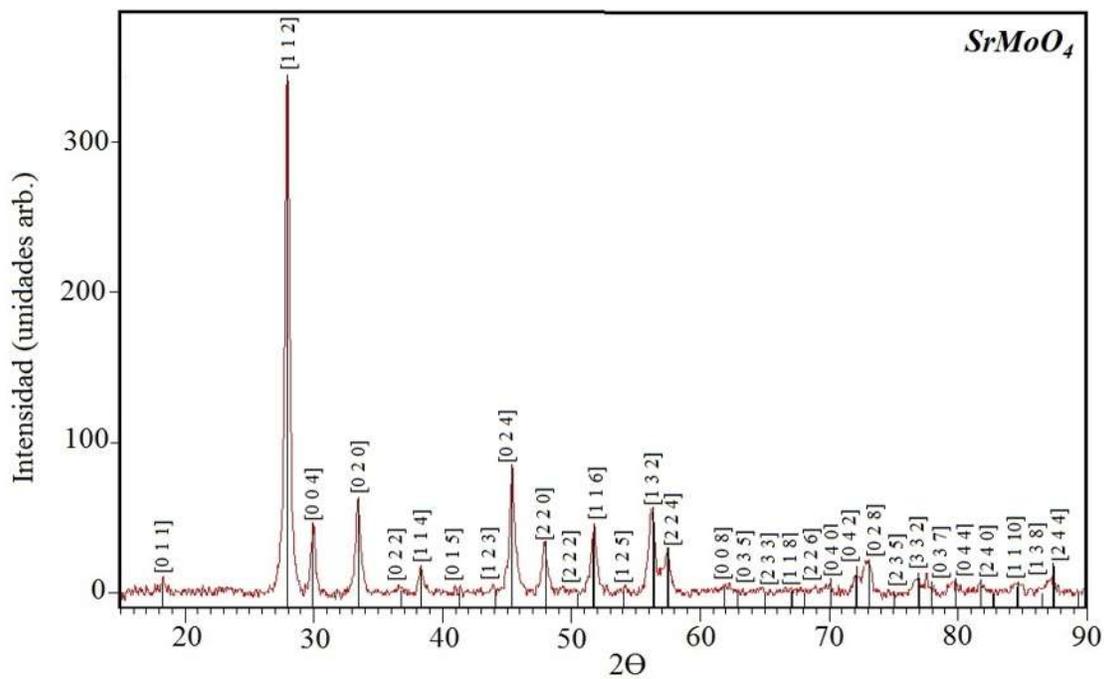


Figura 28: Difractograma de la fase precursora SrMoO_4 .

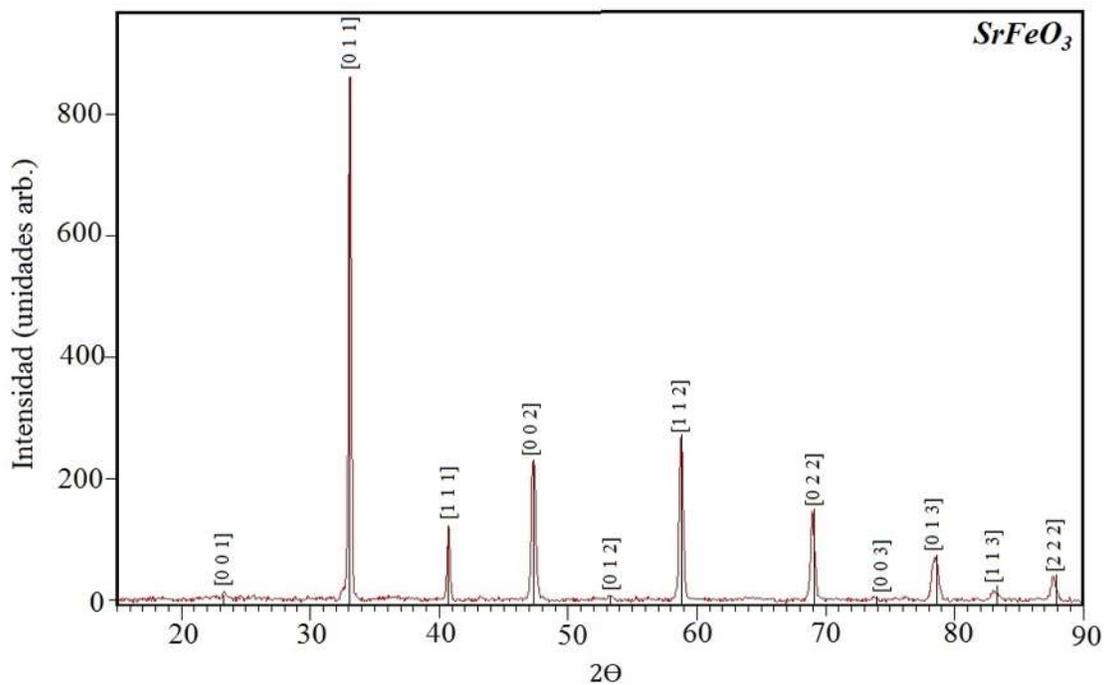


Figura 29: Difractograma de la fase precursora SrFeO_3 .

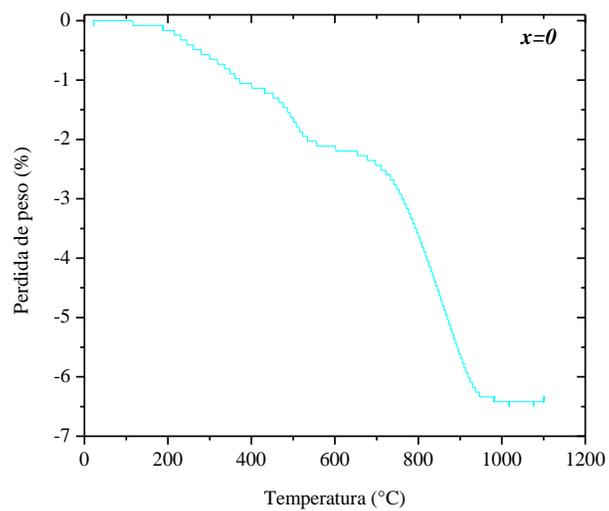


Figura 30: Curva termogravimétrica de la temperatura de formación de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

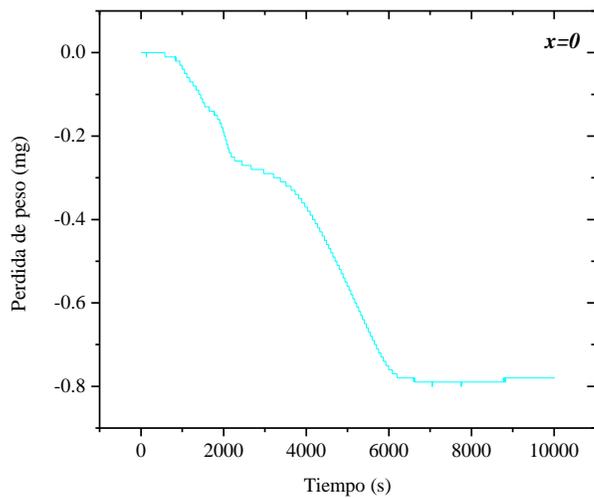


Figura 31: Termograma del tiempo de reacción del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

En la figura 32 presentamos el difractograma obtenido de rayos X para la fase estequiométrica del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, así como patrón de difracción PDF número 98-010-7804. En este difractograma también existe presencia de la fase precursora SrMoO_4 representada por las líneas verdes en el difractograma. Los resultados del método Rietveld reportan 88.45% de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y 11.55% de la fase SrMoO_4 , las constantes de red son $a=b=5.5707 \text{ \AA}$ y $c=7.8976 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria es de 245.094 \AA^3 .

Tabla 2: Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld usando el software GSAS.

Compuesto	Volumen(\AA^3)	Parámetro de red		
		a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	245.094	5.5707	5.5707	7.8976

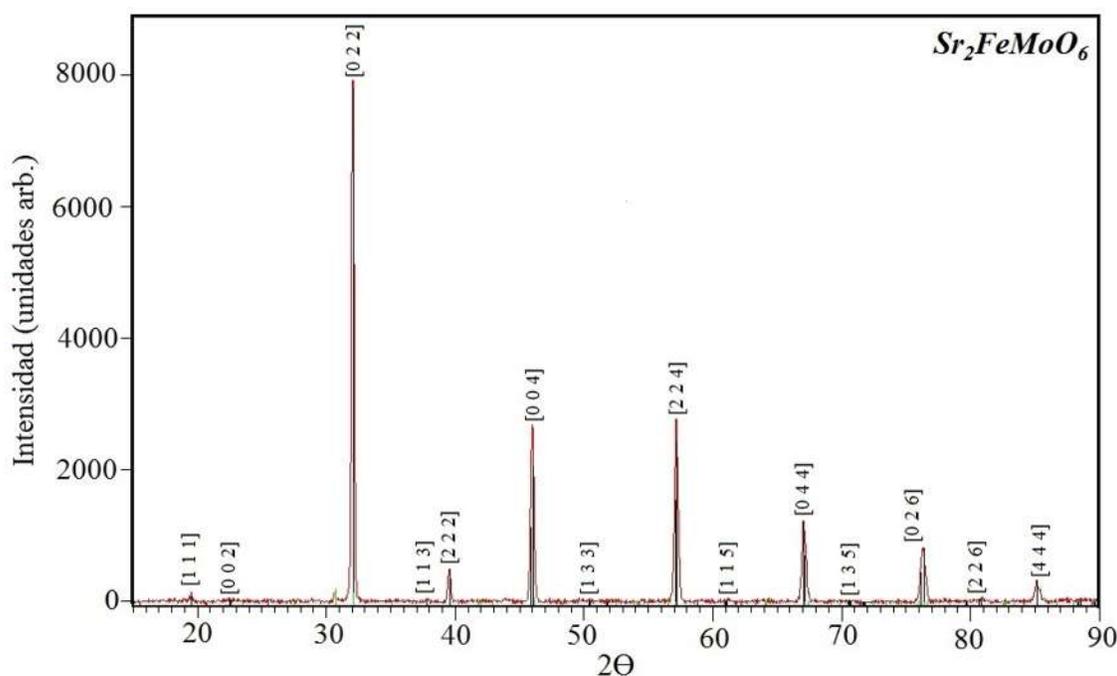


Figura 32: Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sintetizada a partir de reactivos.

A través del segundo método de síntesis (por precursores) se obtuvo la perovskita doble pero con la observación de que el precursor $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ se descompone tan rápidamente que parte del Fe del compuesto no reacciona con el precursor SrMoO_4 y se convierte en Fe metálico como se muestra en la figura 33 (las líneas negras representan el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mientras que las líneas azules representan el Fe metálico).

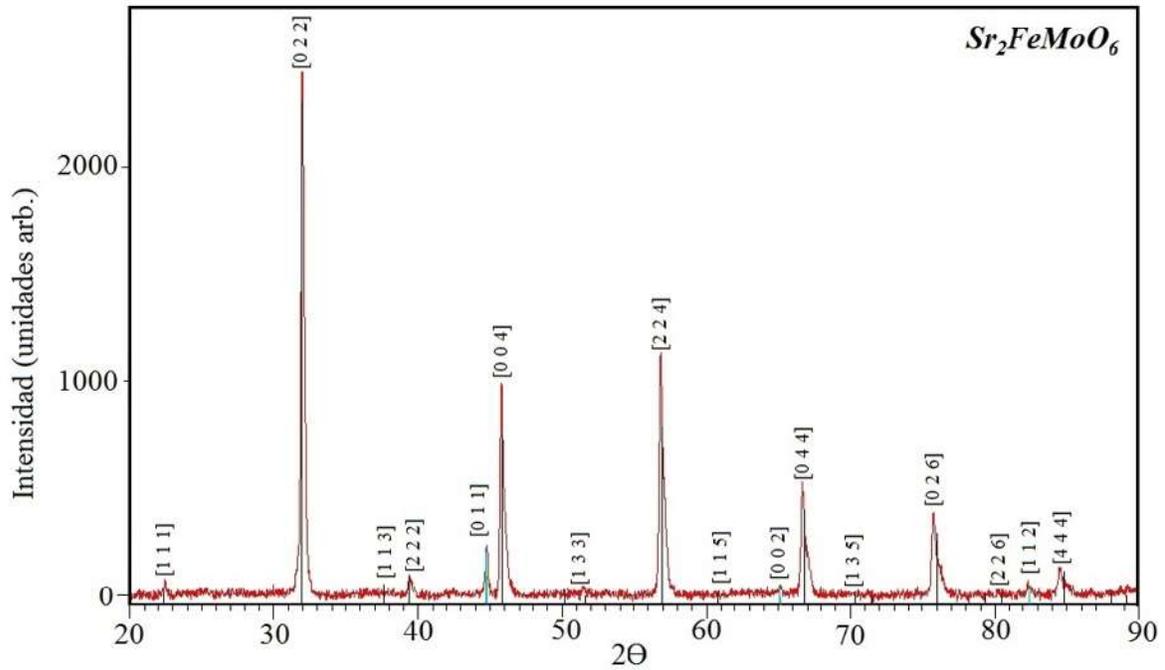


Figura 33: Difractograma de la perovskita doble Sr_2FeMoO_6 sintetizada a través de precursores.

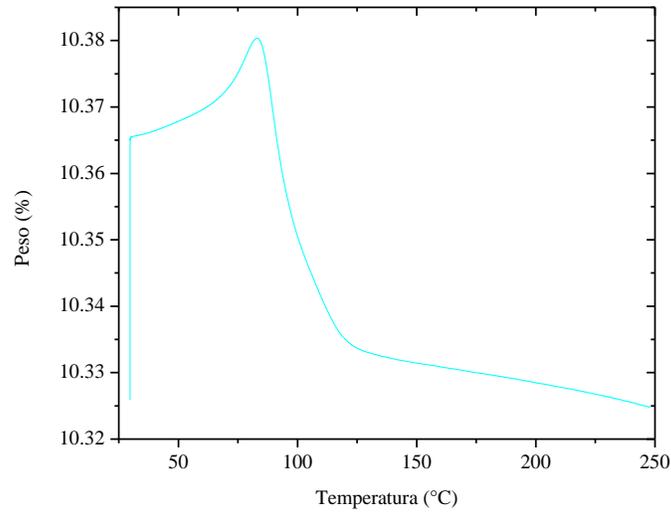


Figura 34: Temperatura de Curie (T_C) del compuesto Sr_2FeMoO_6 .

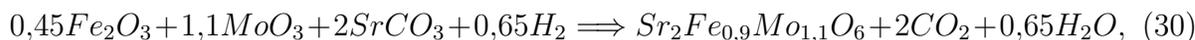
En la sección de desarrollo experimental se comentó que la temperatura máxima que alcanza la balanza termogravimétrica es 1200 °C y dicha temperatura no es suficiente para eliminar el Fe metálico de la muestra ya que la temperatura de sublimación es de

aproximadamente 2800 °C, sin embargo, la mayor parte de la muestra es $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (91 %) y solo un 9 % es del Fe metálico. Las líneas negras en la figura 33 representan el patrón de difracción con PDF número 98-010-7804 para el $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, mientras que la línea verde representa el patrón de difracción de la fase del Fe metálico con PDF número 98-002-2045.

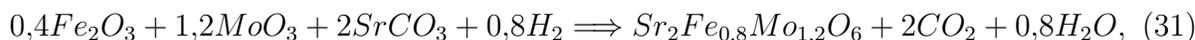
La temperatura de Curie para la perovskita doble es de aproximadamente 393.15 K (120 °C) como se observa en la figura 34 donde primeramente se aprecia la inestabilidad de la muestra hasta antes de alcanzar una temperatura de aproximadamente 85 °C, una vez alcanzada esta temperatura se observa el cambio de fase de ferromagnética a paramagnética.

5.4. Perovskita no estequiométrica $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con $x < 0$ (deficiencia de Fe)

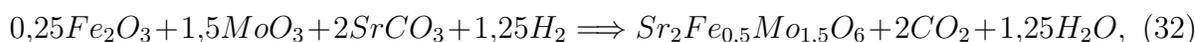
En la síntesis del sistema con deficiencia de Fe se realizaron tres composiciones diferentes $x=-0.1$, $x=-0.2$ y $x=-0.5$, para las cuales las reacciones estequiométricas son: para $x=-0.1$



para $x=-0.2$



para $x=-0.5$



Los resultados de la última etapa de la síntesis en el análisis in-situ de la reacción de formación por termogravimetría, se presentan en las figuras 35, 36 y 37 donde para las tres composiciones sintetizadas con $x < 0$ las reacciones finalizan a una temperatura entre los 1000 °C y 1100 °C, en los termogramas se aprecian las curvas de descomposición del precursor $Sr_4Fe_4O_{11}$ entre los 400 °C y 600 °C, seguido de la formación de la perovskita no estequiométrica a una temperatura de 600 °C hasta 1100 °C. Los tiempos en los que finalizan las reacciones de las ecuaciones (30), (31) y (32) es de 2.2 hrs, 2.3 hrs y 2.5 hrs respectivamente (figura 38, figura 39 y figura 40).

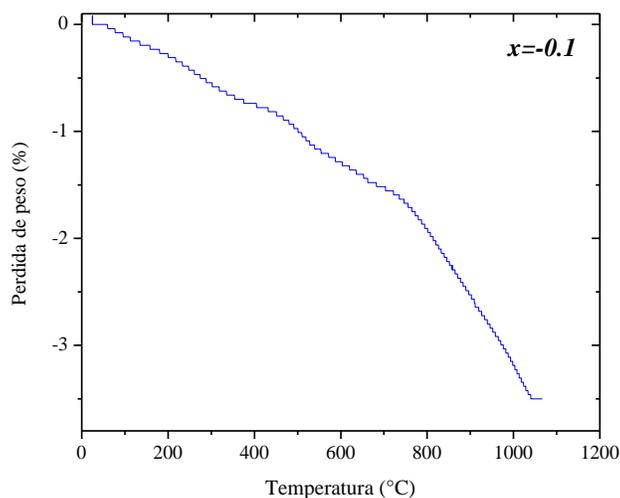


Figura 35: Curva termogravimétrica de la temperatura de formación para la perovskita $Sr_2Fe_{0,9}Mo_{1,1}O_6$.

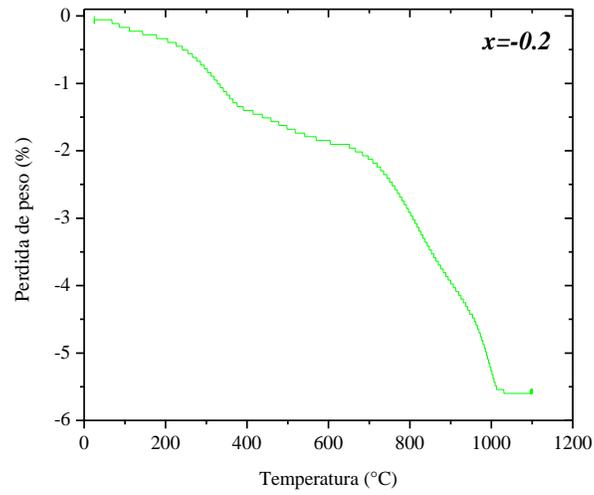


Figura 36: Termograma de la temperatura de formación para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$.

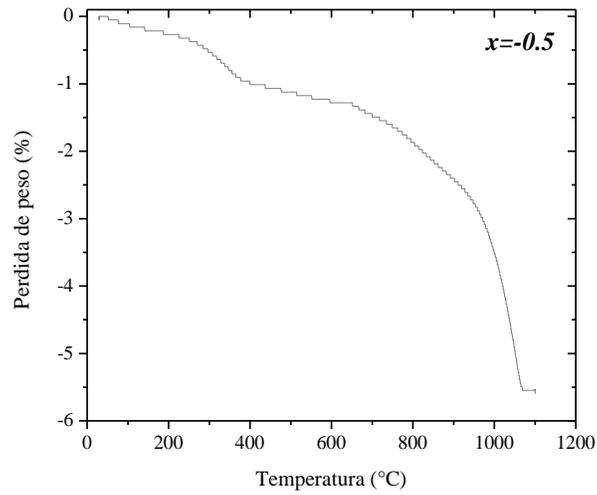


Figura 37: Curva termogravimétrica de la temperatura de formación para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_6$.

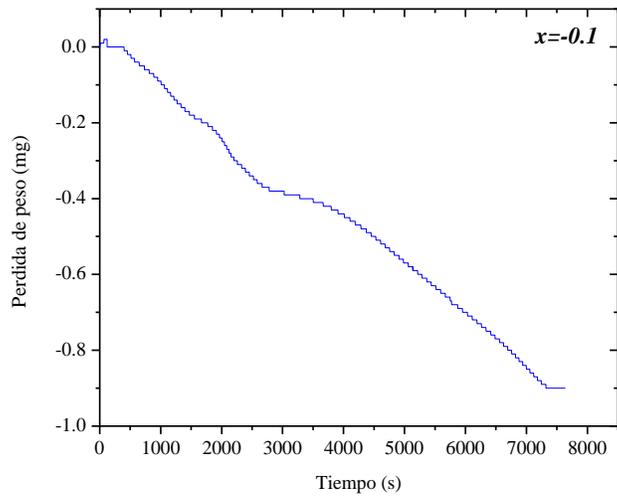


Figura 38: Curva termogravimétrica del tiempo de reacción para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6$.

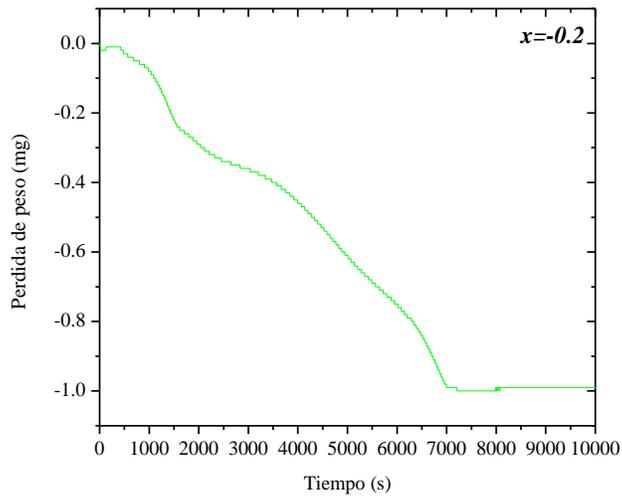


Figura 39: Termograma del tiempo de reacción para la perovskita $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$.

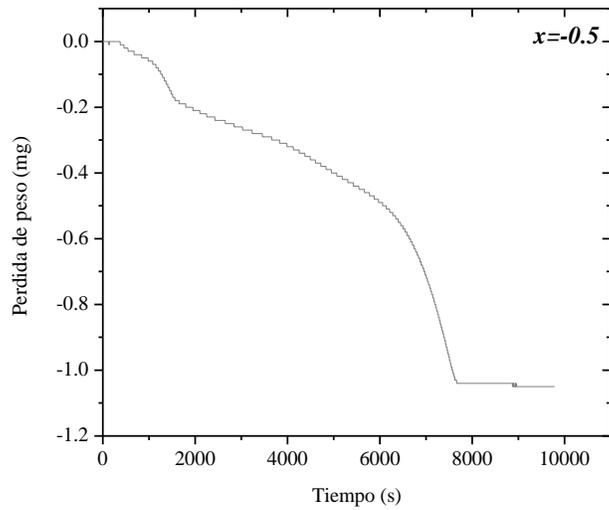


Figura 40: Curva termogravimétrica del tiempo de reacción para la perovskita $2\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{1.5}\text{O}_6$.

La temperatura de Curie T_C para las composiciones con deficiencia en Fe o con exceso de Mo son; 383.15 K (110 °C) para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6$ como se observa en la figura 41 además se aprecia que la muestra se estabiliza entre 30 °C y 80 °C para después comenzar la transición de la fase magnética.

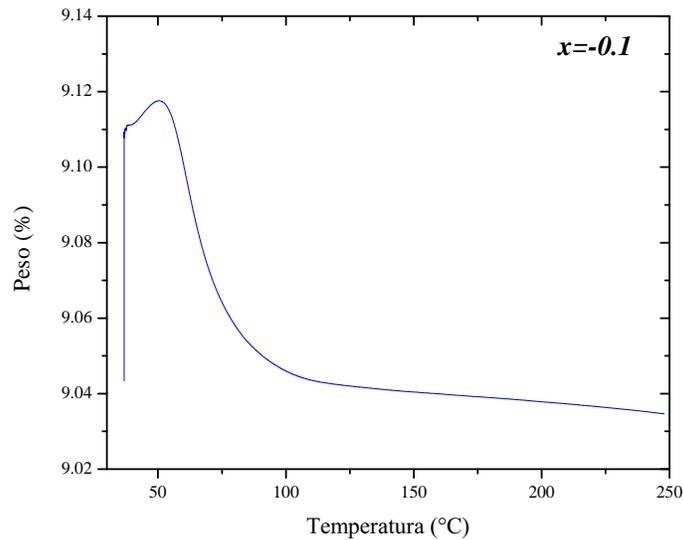


Figura 41: Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_6$.

Para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ la estabilización de la muestra ocurre a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y su temperatura de Curie es de 373.15 K ($100\text{ }^\circ\text{C}$) (figura 43).

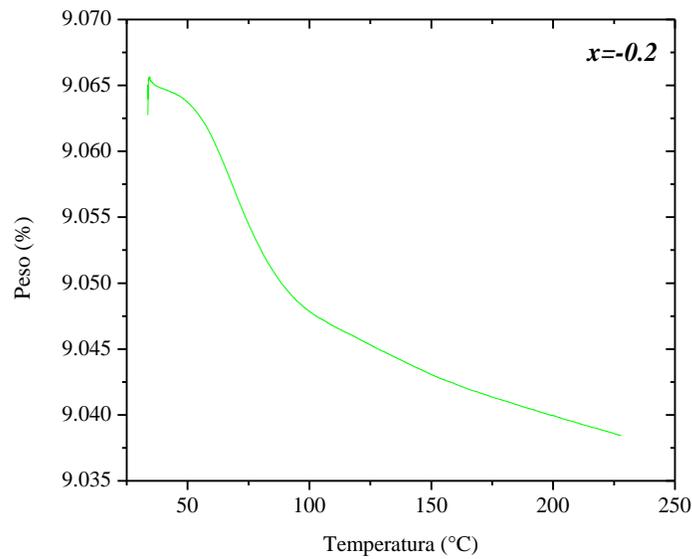


Figura 42: Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.

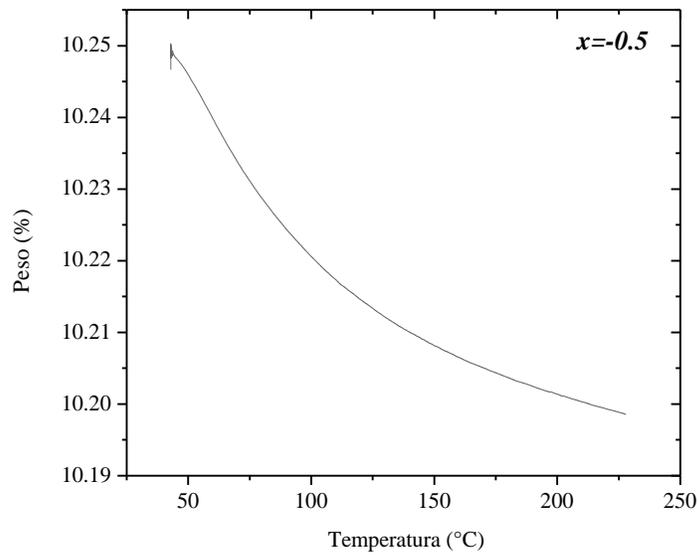


Figura 43: Temperatura de Curie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.

En la figura 43 podemos observar que para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$ la transición de

ferromagnética a paramagnética no esta definida como para los sistemas anteriores, debido a que en este sistema tenemos un exceso de Mo lo que le da un carácter paramagnético al compuesto.

En las figuras 44 y 45 se muestran respectivamente, los difractogramas de los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ donde se puede observar que los picos respectivos para estas composiciones coinciden con los patrones de difracción PDF número 98-006-9935 para $x=-0.1$ y PDF número 98-006-9936 para $x=-0.2$. Con lo que respecta a la fase precursora SrMoO_4 las composiciones negativas o con deficiencia de Fe también presentan esta fase, los porcentajes para cada una de ellas son: para $x=-0.1$ 3.71 % de SrMoO_4 y 96.28 % de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$ y para $x=-0.2$ la cantidad de SrMoO_4 es 11.6 % y 88.40 % de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$. Las constantes de red obtenidas por el método Rietveld para estas composiciones son: para $x=-0.1$ $a=b=5.58417\text{\AA}$ y $c=7.8997\text{\AA}$ y el volumen de la celda unitaria es 246.336\AA^3 mientras que para $x=-0.2$ las constantes de red $a=b=5.58316\text{\AA}$ y $c=7.9033\text{\AA}$ y el volumen de la celda unitaria es 246.36\AA^3

Para la composición $x=-0.5$ el resultado de difracción de rayos X se muestra en la figura 46, donde se observan los picos de la fase $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$, otra característica del difractograma es la presencia nuevamente de la fase precursora SrMoO_4 en el análisis del difractograma muestra que un 7 % pertenece a la fase precursora SrMoO_4 y 93 % de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mo}_{1,5}\text{O}_6$.

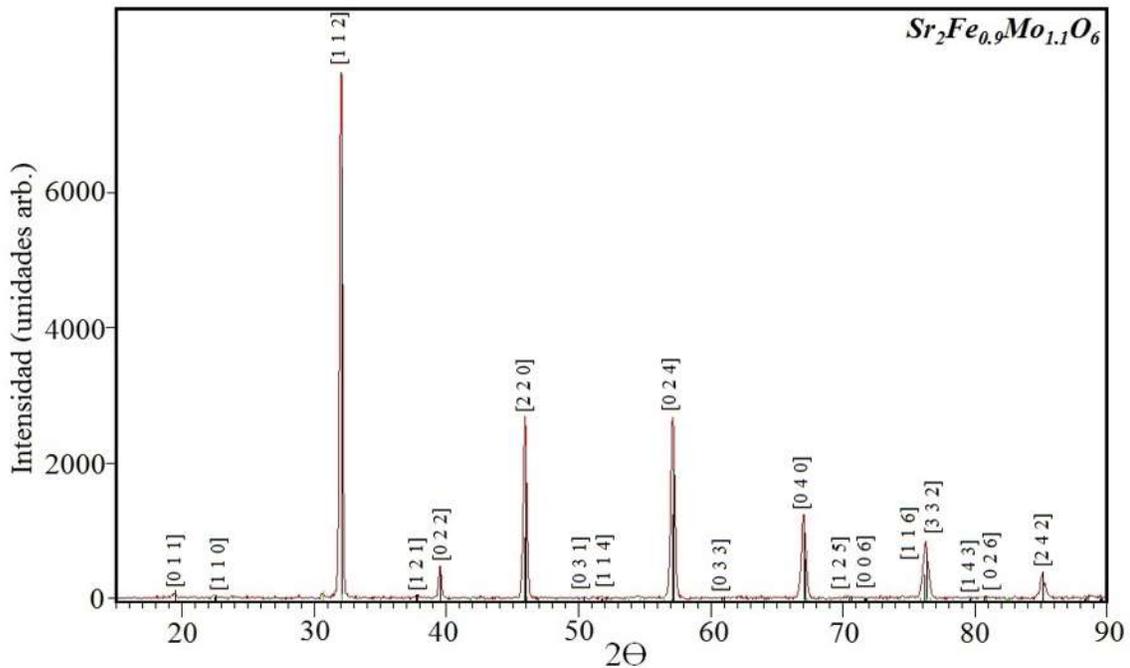


Figura 44: Difractograma de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$.

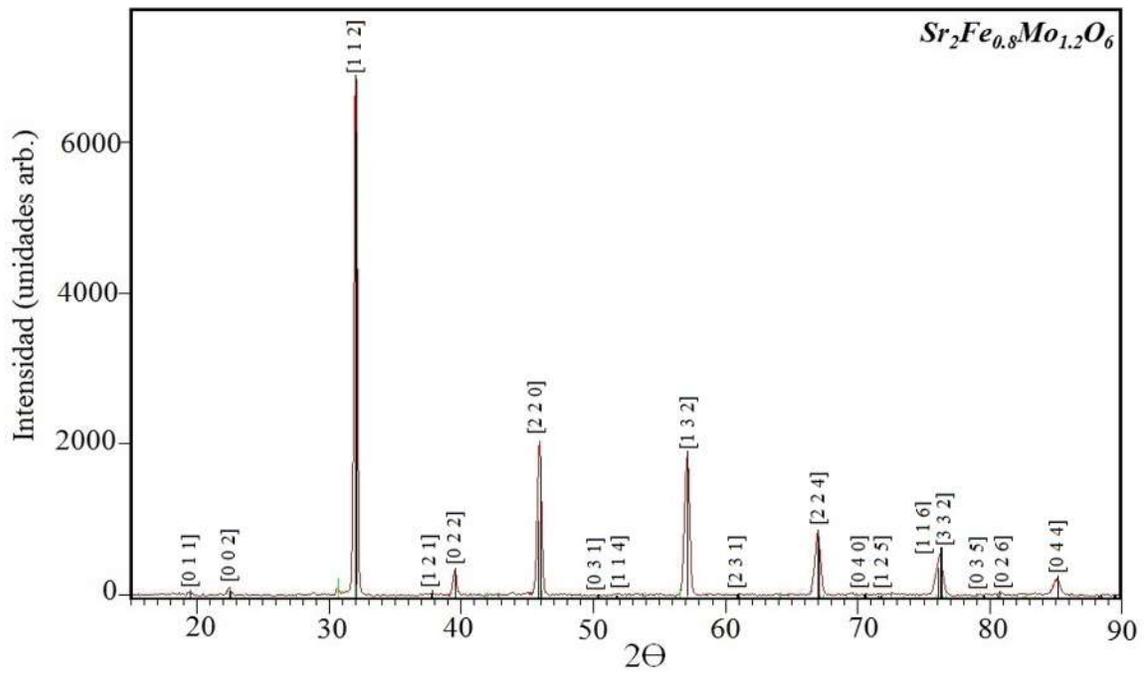


Figura 45: Difractograma del compuesto $Sr_2Fe_{0.8}Mo_{1.2}O_6$.

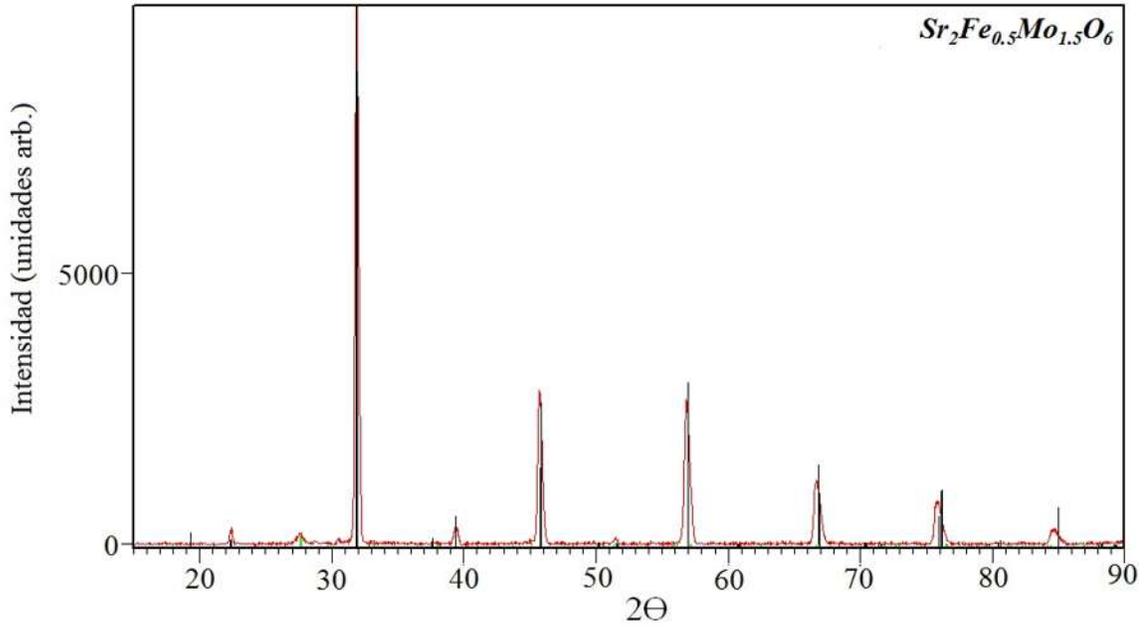


Figura 46: Difractograma de la perovskita doble $Sr_2Fe_{0.5}Mo_{1.5}O_6$.

Tabla 3: Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld usando el software GSAS.

Compuesto	Volumen(\AA^3)	Parámetro de red		
		a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$	246.336	5.5841	5.5841	7.8997
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$	246.36	5.5831	5.5831	7.9033

Los resultados de microscopía electrónica de barrido para los sistemas deficientes de Fe muestran que la morfología de las muestras, específicamente para $x=-0.2$ (figura 47), esta conformada por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ al igual que para los sistemas con exceso de Fe. En las imágenes de la figura 47 se observan fotografías desde 1500X hasta 10000X y se aprecia que el tamaño de los aglomerados formados por las partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ son de aproximadamente $2\mu\text{m}$ de diámetro.

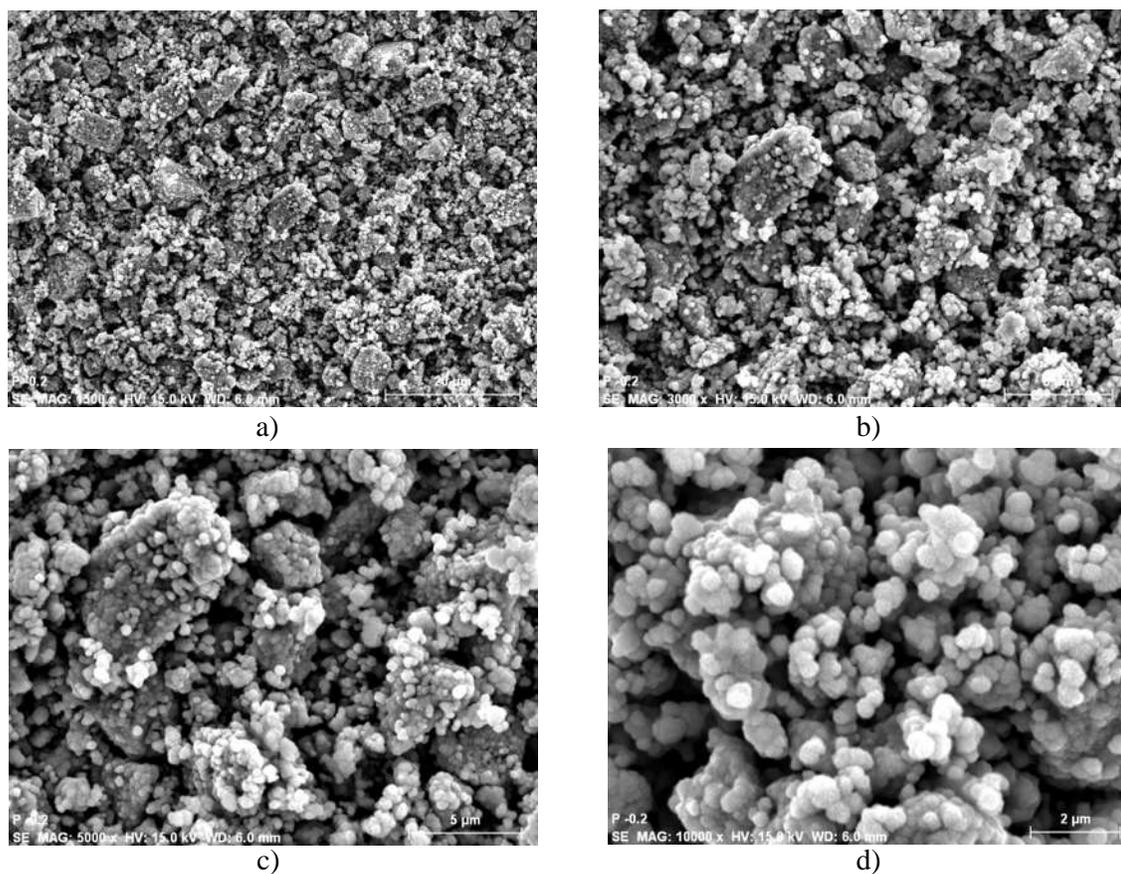


Figura 47: Imágenes de SEM para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ a)1500X, b)3000X, c)5000X y d)10000X.

En cuanto al análisis cuantitativo para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ (figura 48), se observa que la cantidad que se presenta en mayor porcentaje es el Mo comparado con el Fe lo cual concuerda con la fórmula estequiométrica.

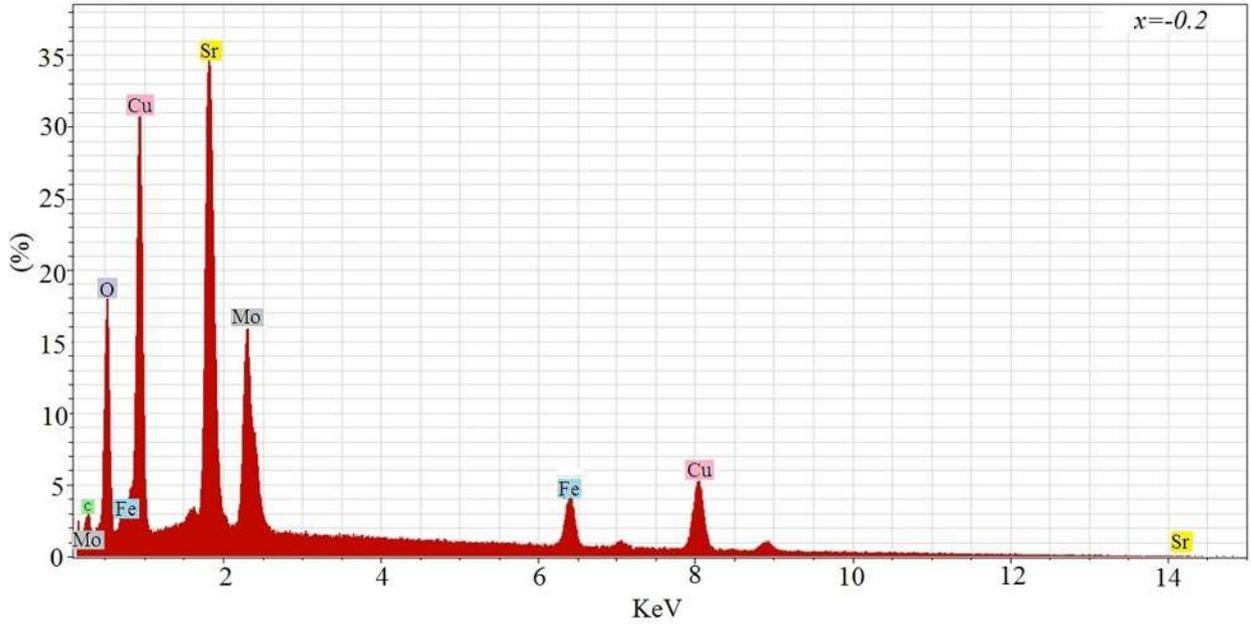


Figura 48: Análisis cuantitativo para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.

5.5. Análisis comparativo en la estructura $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$

Los resultados de termogravimetría para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se muestran en la figura 49, donde se observa que las reacciones finalizan entre 850 y 1100 C, todo ello bajo una atmósfera controlada compuesta por 97 % de He y 3 % de H_2 siguiendo la reacción dada por la ecuación 22 para obtener, tanto un exceso, como una deficiencia de Fe en el sistema cristalino.

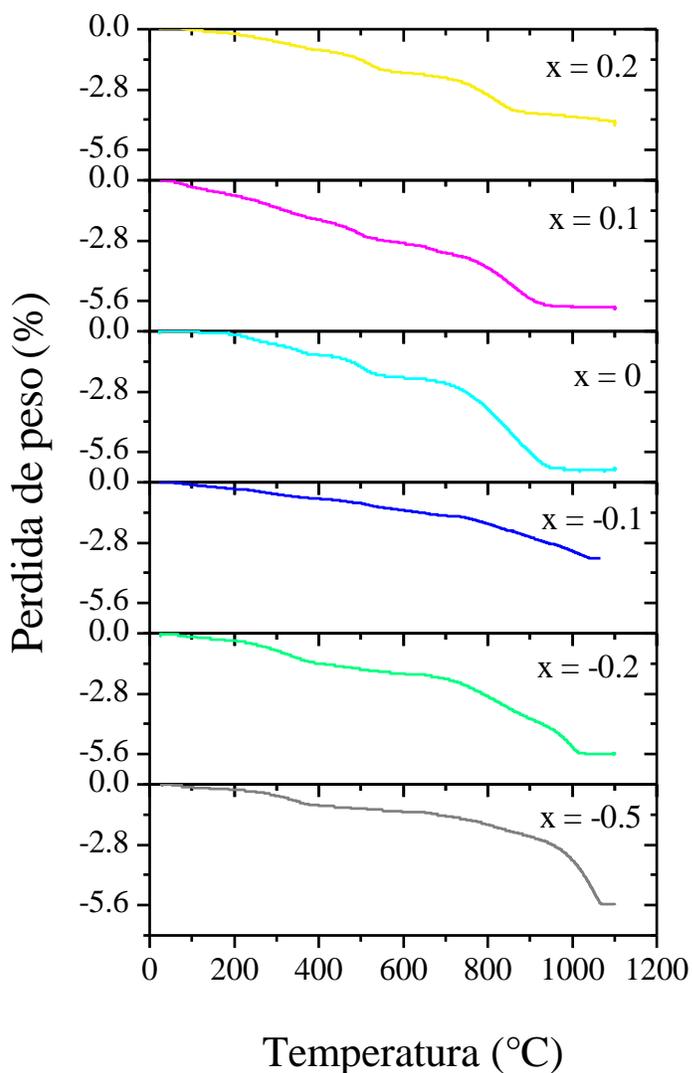


Figura 49: Curvas termogravimétricas para las diferentes composiciones del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

Los resultados de la caracterización magnética, particularmente de la temperatura

de Curie, T_C , para las composiciones desde $x = -0,5$ hasta $x = 0,2$ en la estructura $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ se muestran en la figura 50. Los valores de dicha temperatura de Curie para cada una de las composiciones son: 418 K para $x = 0,2$, 398 K para $x = 0,1$, 393 K para $x = 0$, 383 K para $x = -0,1$ y 373 K para $x = -0,2$.

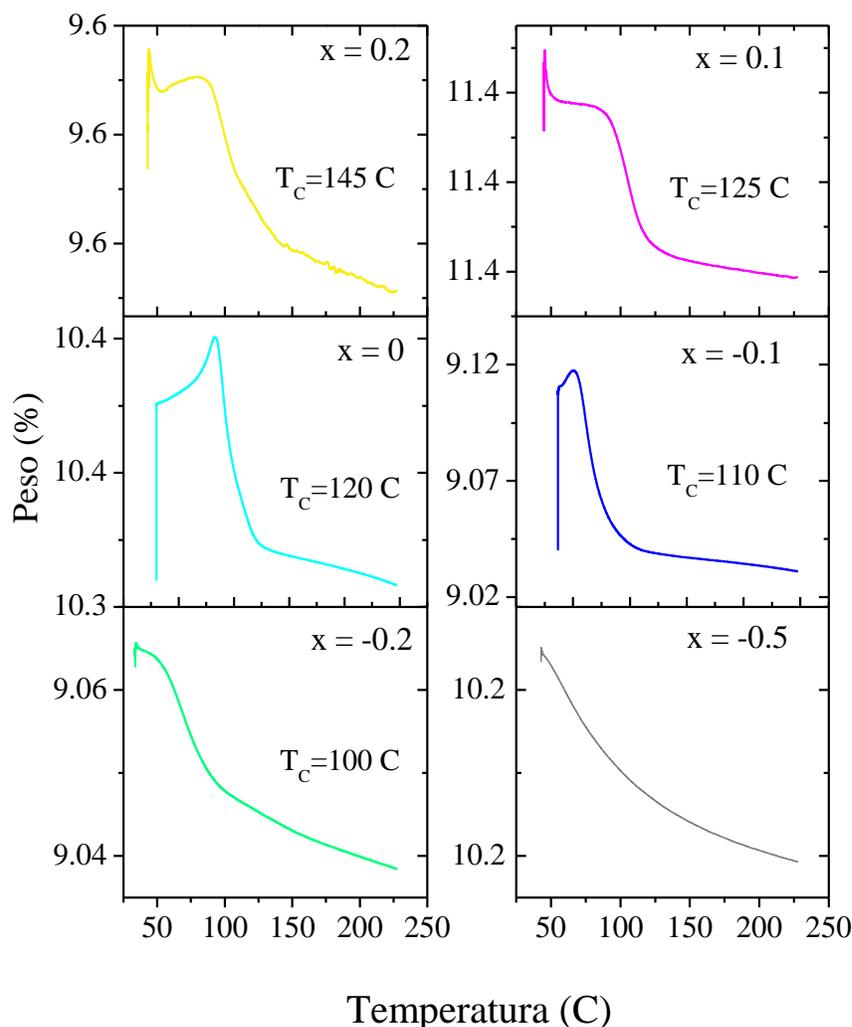
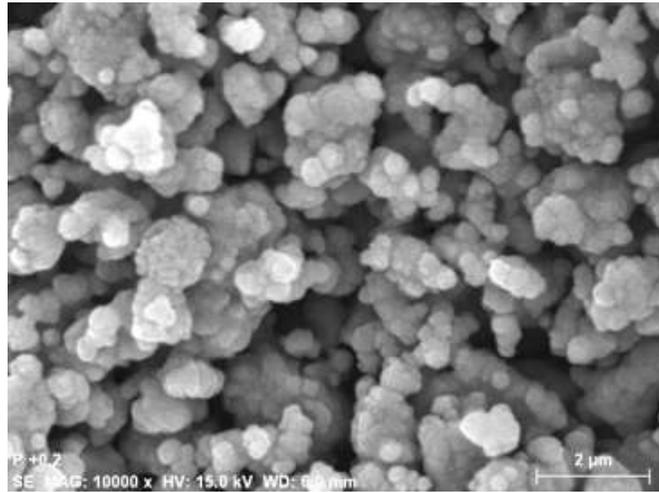


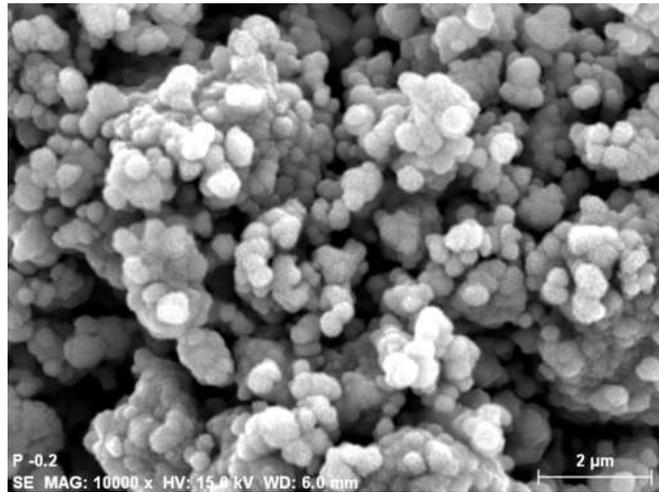
Figura 50: Temperatura de Curie para diferentes composiciones de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

Los resultados de la caracterización estructural usando SEM muestran que indistintamente de la composición, la morfología de las muestras esta conformada por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, en la figura 51 se observa la morfología de dos composiciones una con exceso de Fe, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$, y otra con deficiencia de Fe, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$. Haciendo un análisis comparativo de los análisis porcentuales cuantitativos se observa que

para $x = 0,2$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$) la cantidad de Fe presente en la muestra es mayor con respecto al Mo, que para $x = -0,2$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$) lo cual concuerda con la fórmula estequiométrica de los sistemas (figura 52), por el contrario de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$ (figura 53) donde la cantidad de Mo es mayor y corresponde a la composición $x = -0,2$, en ella se presenta una deficiencia de Fe en su fórmula estequiométrica.



a) $x=0.2$



a) $x=-0.2$

Figura 51: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para: a) $x=0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$ y b) $x=-0.2$ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$.

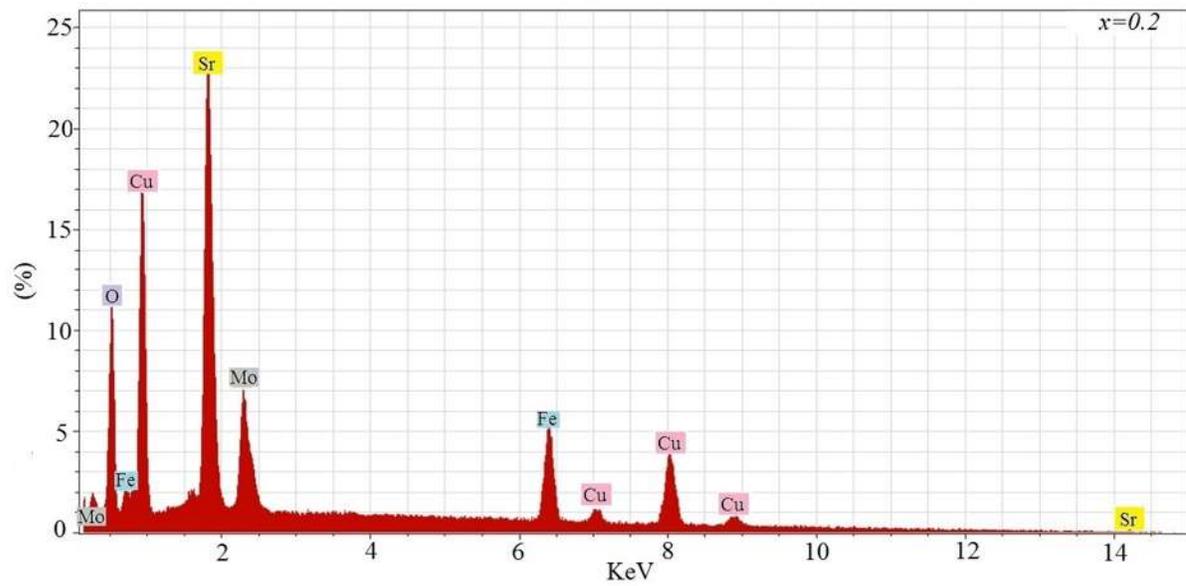


Figura 52: Análisis cuantitativo para el sistema cristalino $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$.

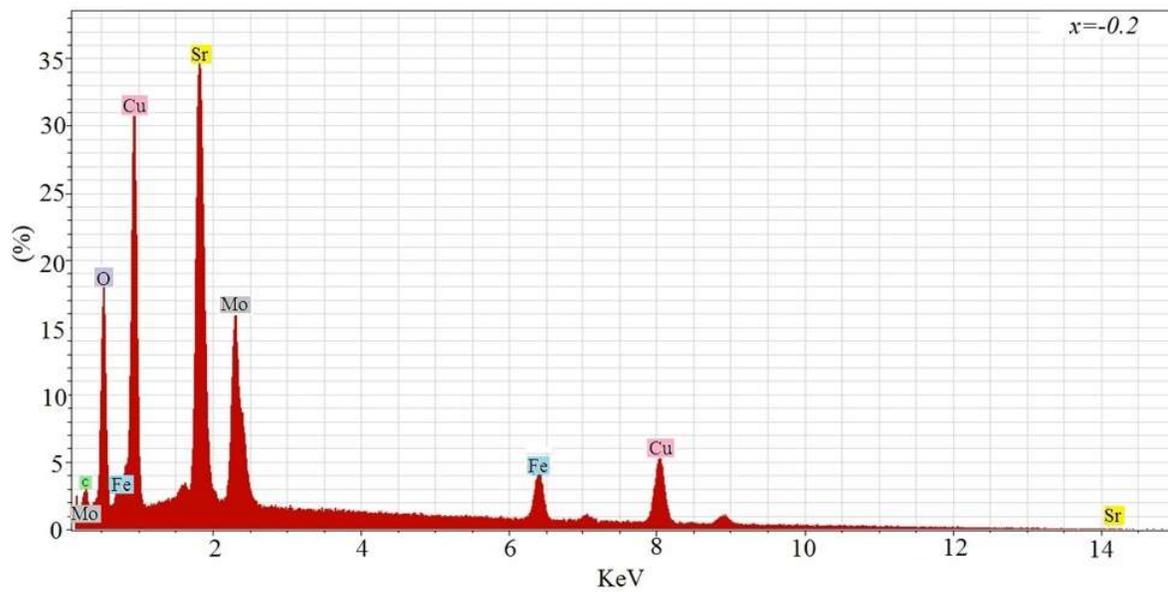


Figura 53: Análisis cuantitativo el sistema cristalino $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_6$.

Los resultados de difracción de rayos X del conjunto de muestras sintetizadas se muestran en la figura 55. Estos patrones sugieren que el Fe preferentemente ocupa una subred y el Mo otra. Existe un corrimiento de los picos en base a la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ y esto es debido a la disminución en la constante de red de los sistemas no estequiométricos [17], ya que el Mo y el Fe tienen diferentes radios atómicos ($\text{Mo} > \text{Fe}$) y se ve reflejado en la disminución del parámetro de red (ver figura 54), también se observa la aparición de nuevos picos en los difractogramas con composiciones negativas o estructuras con deficiencia de Fe y esto se debe a que al cambiar los átomos de Fe y de Mo surge una distorsión en la red generando la aparición de nuevos picos en los difractogramas. Para corroborar la información obtenida por la técnica estructural de difracción de rayos X se realizaron refinamientos Rietveld usando el programa *GSAS* para cada una de las fases sintetizadas. De dichos refinamientos se obtuvieron los parámetros de red y el volumen de la celda de las composiciones que se sintetizaron, en la tabla 4 se muestran los resultados de los parámetros de red a , b y c y de los volúmenes de cada una de las fases cristalinas sintetizadas.

Tabla 4: Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld usando GSAS software.

Compuesto	Volumen	Parámetro de red		
		a(Å)	b(Å)	c(Å)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_6$	246.360	5.5831	5.5831	7.9033
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{1,1}\text{O}_6$	246.336	5.5841	5.5841	7.8997
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	245.094	5.5707	5.5707	7.8976
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_6$	244.802	5.5677	5.5677	7.8957
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_6$	244.747	5.5697	5.5697	7.8893

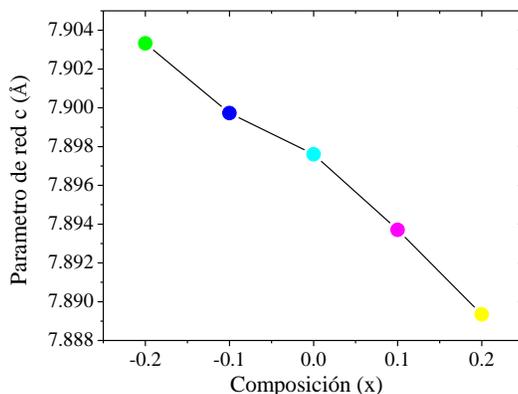


Figura 54: Parámetros de red para las diferentes composiciones sintetizadas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.

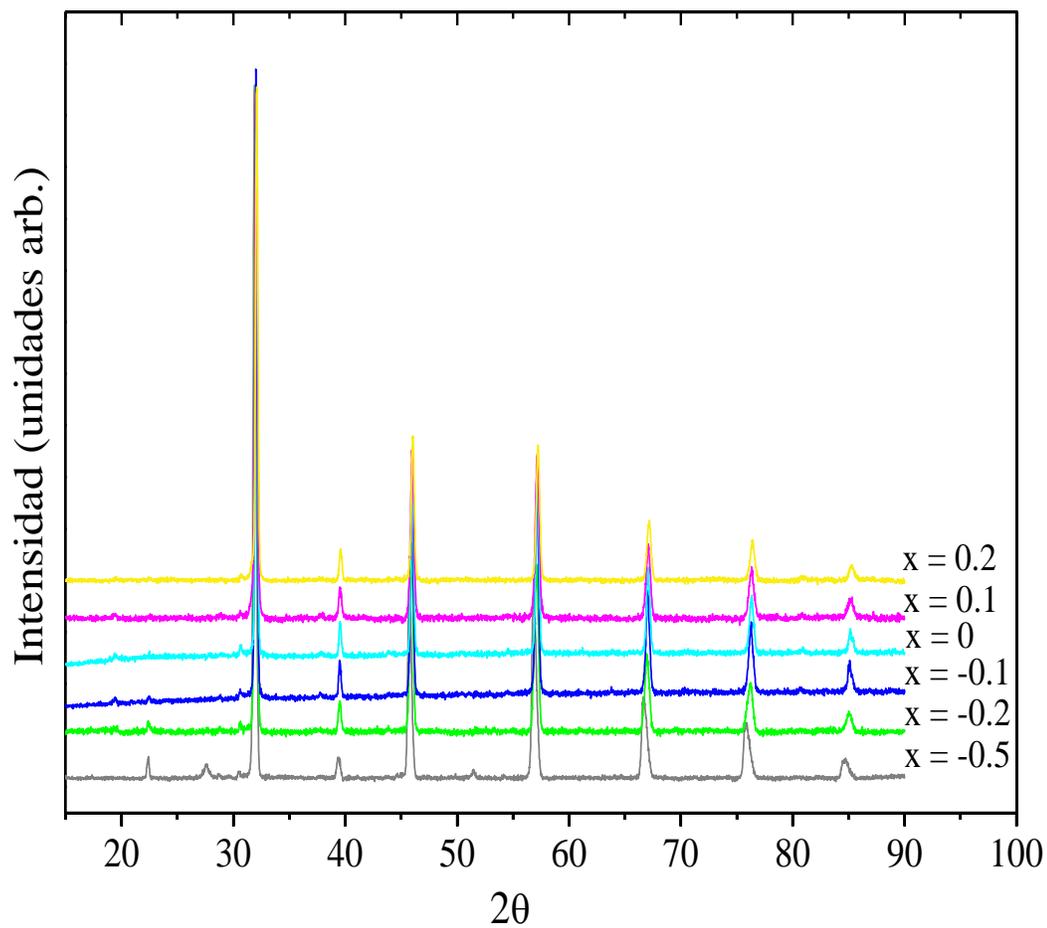


Figura 55: Patrones de difracción de rayos X para el $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, usando radiación CuK_α , que muestra la diferencia en todas las composiciones sintetizadas.

6. Conclusiones

1. Implementando la técnica de molienda mecánica en el método de reacción en estado sólido se logró sintetizar la perovskita doble no estequiométrica $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ con un rango de composiciones de $-0.5 \leq x \leq 0.25$ [18].
2. El tiempo de formación del precursor SrMoO_4 fue de aproximadamente 4 horas a través de molienda mecánica de alta energía corroborándolo con la técnica de caracterización Difracción de rayos X.
3. La temperatura de sinterización del precursor $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ fue de $900\text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de alrededor de 3 horas corroborándolo con la técnica de caracterización difracción de rayos X.
4. La perovskita doble estequiométrica se obtuvo por medio de reactivos (SrCO_3 , Fe_2O_3 y MoO_3) y de precursores (SrMoO_4 y $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$). En los compuestos obtenidos por ambos métodos de síntesis se verificó la fase estequiométrica con Difracción de rayos X.
5. En los resultados de Difracción de rayos X para las fases no estequiométricas se observa un corrimiento de los picos, lo cual indica que existe la disminución del parámetro de red de las estructuras, este resultado fue reafirmado con los refinamientos Rietveld de cada una de las composiciones para obtener los parámetros de red observando que al aumentar la cantidad de Fe en la muestra la constante de red disminuye sistemáticamente.
6. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que indistintamente de la composición de la muestra, sea con exceso o deficiencia de Fe la morfología de las muestras esta conformada por aglomerados de partículas de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$.
7. Los análisis cuantitativos y cualitativos obtenidos por SEM reafirman los resultados arrojados por difracción de rayos X al hacer el análisis de cada elemento presente en la muestra.
8. Los resultados de la caracterización magnética muestran que la T_C disminuye al aumentar la cantidad de Mo en la muestra, corroborando el carácter ferromagnético de las muestras, ya que al aumentar la cantidad de Fe en los sistemas cristalinos su T_C aumenta también intrínsecamente.

7. Referencias

- [1] K.-I Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura, and Y. Tokura. *Nature*, 395:677, 1998.
- [2] Jose Navarro Hernández. Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo $Ax Sr_{(2-x)}FeMoO_6$ y su aplicación a un potenciómetro sin contactos. España, 2003.
- [3] Dinesh, D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, and T. N. Guru Row. *Solid State Communications*, 114-465:465, 2000.
- [4] J-H. Park, E. Vescovo, H-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. *Nature*, pages 392:794–796, 1998.
- [5] M. Lorenz, J. Benndorf, D. Lenzner, A. Spemann, K. W. Setzer, P. Nielsen, M. Esquinazi, H. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, and M. Grundmann. *Thin Solid Films*, 117:486, 2005.
- [6] J. Suárez, F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. *The European Physical Journal B.*, 84:53–58, 2001.
- [7] J.M.A. SMITH. *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental, 1986.
- [8] *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Advanced Materials*. Woodhead Publishing in materials. Woodhead Pub., 2010.
- [9] C.S. Wang, G.T. Wu, X. B. Zhang, and W.Z. Li. *Journal of the Electrochemical Society*, 145:2751–2758, 1998.
- [10] Habashi, F. *Alloys. Preparation, Properties, Applications*. Ed. By Wiley-VCH, 1998.
- [11] I.S. Alonso. *Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al EEES*. Análisis instrumental. Netbiblo, 2009.
- [12] M.J. Dykstra and M.J.D.L.E. Reuss. *Biological Electron Microscopy Theory: Techniques and Troublesh.* Biological Electron Microscopy: Theory, Techniques, and Troubleshooting. Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003.
- [13] L. Reimer and P.W. Hawkes. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, 1998.
- [14] D. B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Number pt. 1. Springer, 2009.

- [15] Charles Kittel. *Introducción a la FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO*. Ed. Reverté S.A., 1997.
- [16] A. F. Pávlov, P.V. Jojlov. *FÍSICA del estado sólido*. Ed. Mir Moscú, 1987.
- [17] T. E. Soto, J. L. Valenzuela, R. Mondragón, R. Morales, O. Lemus, and O. Navarro. *PHYSICA B (accepted)*, 2013.
- [18] J. L. Valenzuela, T. E. Soto, J. Lemus, O. Navarro, and R. Morales. *PHYSICA B (accepted)*, 2013.