



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

“Estudio de propiedades magnéticas en nanopartículas
del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.2,$
 $0.4, 0.6$ y 0.8 .”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

SELENE RODRÍGUEZ GALVÁN



Tutora: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

México, D. F.,

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

División de Estudios Profesionales


ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:
"Estudio de propiedades magnéticas en nanopartículas del sistema
 $Sr(2)Fe(Mo(1-x)Re(x))O(6)$, $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 "


realizado por Rodríguez Galván Selene

con número de cuenta 40008580-5 , quien cubrió los créditos de la licenciatura en Física

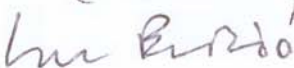
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Tutor (a)
Propietario Dra. Elizabeth Chavira Martínez 

Propietario Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán 

Propietario Dra. Vicenta Sánchez Morales 

Suplente Dr. Pedro Bosch Giral 

Suplente Dr. Lauro Bucio Galindo 

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., a 29 de junio del 2006.
CONSEJO DEPARTAMENTAL DE FÍSICA


M. en C. Alicia Zarzosa Pérez 

Agradesco a mis padres Ma. Yolanda Galván Zamora y Dario Rodríguez Rangel por apoyarme, por su cariño y el amor que me dieron para seguir adelante.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez por apoyarme en el servicio social, en la elaboración de la tesis y por enseñarme cosas nuevas.

A mis hermanos por molestarme todos los días para que terminara pronto, Andrés, Alejandra, María de Jesús, Clara y Eduardo.

A mis amigos Rodolfo Cisneros Dévora, Julio C. Hernández Jiménez, Fernando Salazar Posadas por hacerme más amena la carrera.

En especial a Alejandro Mayorga Robles por enseñarme que se pueden lograr las cosas con dedicación y cariño y por estar conmigo en el momento más difícil de mi vida.

A mis sinodales por ayudarme a mejorar el trabajo que realice en la tesis.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	3
1.1 Magnetorresistencia	6
Capítulo II. Desarrollo Experimental	8
2.1 Síntesis por Sol – gel por acrilamida	8
2.2 Preparación de las muestras	8
2.3 Métodos de caracterización	13
2.3.1 Análisis Térmico	13
2.3.1.1 Análisis Térmico Diferencial	13
2.3.1.2 Análisis Termogravimétrico	14
2.3.2 Difracción de rayos – X	14
2.3.3 Microscopia Electrónica	18
2.3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	18
2.3.3.2 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)	19
2.3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	19
2.3.4 Espectroscopia Raman	20
2.3.5 Magnetómetro de Muestras Vibrantes (MMV)	22
Capítulo III. Resultados y Discusión	27
3.1 Estudio del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_{6.5}$ para $x = 0.0$	27
3.2 Estudio del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_{6.3}$ para $x = 0.2$	39
3.3 Estudio del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_{6.1}$ para $x = 0.4$	49
3.4 Estudio del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_{5.9}$ para $x = 0.6$	60
3.5 Estudio del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_{5.7}$ para $x = 0.8$	69
Conclusiones	77
Apéndice I. Cálculo teórico del valor de z	78
Apéndice II. Sistemas cristalinos	79
Apéndice III. Cálculo de las cantidades estequiométricas	81
Apéndice IV. Pureza de los reactivos	85
Referencias	86
Resultados Presentados en Congreso	87

Introducción

Los materiales magnetorresistivos (MR) son generalmente metales puros, aleaciones y óxidos [Juan. C. Fernández]. Recientemente se ha descubierto que ciertos óxidos con estructura de tipo doble perovskita, presentan la propiedad de Magnetorresistencia Colosal (MRC). Otro tipo de estructuras, como las magnatitas piroclóricas, espinelas de cromo, compuestos de hexaboruros de europio y calcogenuros de plata presentan magnetorresistencia [Juan. C. Fernández].

El estudio de este tipo de materiales abarca procesos químicos, físicos, y aplicaciones tecnológicas. En el proceso químico se lleva a cabo la síntesis del material que se puede lograr por diferentes métodos, la obtención de estructuras ya conocidas así como de nuevas estructuras cristalinas. El estado de equilibrio termodinámico de una estructura cristalina se encuentra con su mínima energía, pero cuando se perturba el sistema cambiamos de un estado en equilibrio termodinámico a un estado metaestable y si la perturbación es muy grande pasamos a un estado inestable. En el aspecto físico se involucran las propiedades magnéticas y de transporte, que dependen de la temperatura.

Los materiales MRC tienen el potencial de usarse como sensores, memorias magnéticas RAM, transistores magnéticos y para remplazar las cabezas lectoras de los discos rígidos.

En este trabajo se realizó el estudio químico que fue la síntesis del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$), el cual se describe en el capítulo 2, la sustitución de diversas especies atómicas nos llevó a la formación de nuevas estructuras cristalinas, ocasionando cambios en el equilibrio termodinámico. El aspecto físico del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$), involucra propiedades de transporte y propiedades magnéticas.

En el capítulo 1 se realiza una breve reseña del fenómeno de la magnetorresistencia y las propiedades en los materiales cerámicos con estructura de doble perovskita que presentan MRC.

En el capítulo 2 se describe el método experimental que se empleó para preparar las muestras: síntesis por el método de sol – gel vía acrilamida. Se realizó la preparación de los compuestos con fórmula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, donde A es Sr, B es Fe, B' es Mo, Re, para estudiar el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$), con la motivación de observar sus propiedades magnéticas al variar su composición.

Posteriormente se describen las técnicas que se utilizaron para la caracterización del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$) como fueron:

Análisis térmicos se observó el cambio de peso en función de la temperatura que nos indicó los fenómenos como la descomposición térmica, transiciones de fase y la formación de nuevas fases por Análisis termogravimétricos (ATG) y Análisis térmico diferencial (ATD). Difracción de rayos X (DRX) la información que se extrae de esta técnica es estructural, es decir acerca de cómo se distribuyen en el espacio los cationes que forman la estructura cristalina. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se observó la morfología superficial y microestructural. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para obtener el tamaño

de la partícula y patrones de difracción. Dispersión de Energía (EDS) se conoce el % atómico del compuesto y el % del elemento, Espectroscopia de Raman en esta podemos encontrar los grupos funcionales en el gel, Magnetómetro de Muestra Vibrante se observó el comportamiento magnético del sistema.

En el capítulo 3 se analizan los resultados y se realiza una discusión de los resultados obtenidos para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$), como el método de síntesis, tipo de estructura, morfología, tamaño de partícula, impurezas en los compuestos y el comportamiento magnético.

Finalmente se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos del sistema.

En el Apéndice I se presenta el cálculo del valor teórico del contenido de oxígeno denominado z .

En el Apéndice II se encuentran los parámetros estructurales de los sistemas cristalinos.

En el Apéndice III, se presentan los cálculos estequiométricos, de los reactivos para preparar las composiciones del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$, $5.7 < z < 6.5$).

Capítulo I. Antecedentes

El efecto de MR fue descubierto en 1857 por William Thomson (después de Lord Kelvin) en hierro y níquel, pero sólo ha tenido aplicación práctica en los últimos años, especialmente en la grabación y recuperación de datos.

Recientemente se ha descubierto que ciertos materiales de estructura de tipo perovskita ABO_3 , como por ejemplo el sistema $(La,Ca)MnO_3$, como se muestra en la Fig. 1.1, exhibe cambios extremos de resistencia eléctrica al aplicar un campo magnético de gran intensidad.

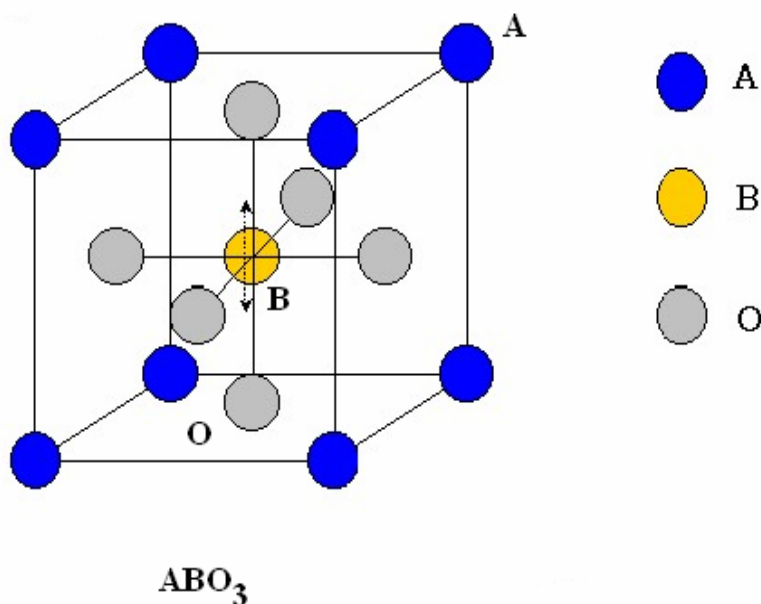


Fig. 1.1 Perovskita ideal ABO_3

En el centro del cubo está el catión pequeño B, después el catión grande A se encuentra en las aristas del cubo y por último un ión óxido (O) que se encuentra formando el octaedro.

La estructura de tipo perovskita de estos compuestos como el $(La,Ca)MnO_3$ resulta sutilmente distorsionada por la temperatura.

Para las estructuras de doble perovskita Fig. 1.2. con fórmula general $A_2BB'O_6$, siendo A un catión alcalinotérreo (Ca, Sr, Ba), y BB' metales de transición (Fe, Mo, Re, Mn, Cr, W,...) muestran varios tipos de orden catiónico y magnético dependiendo del tipo de cationes BB' .

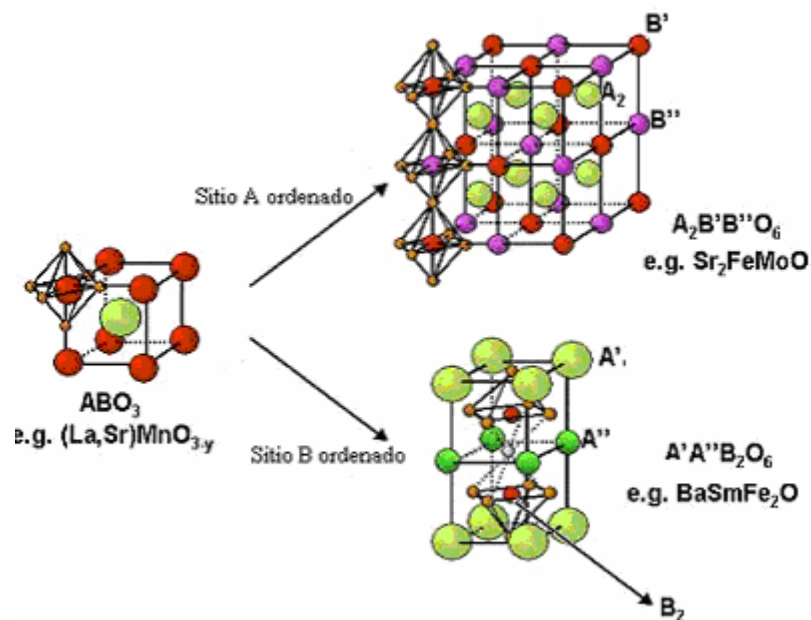


Fig. 1.2 Doble perovskita: $A_2B'B''O_6$, $A'A''B_2O_6$

Las primeras publicaciones del Sr_2FeMoO_6 se originan en el año 1962, cuando Long y Ward reportan sus propiedades ferromagnéticas hasta 400 K.

En 1988 Kobayashi publica un cálculo de la estructura electrónica del Sr_2FeMoO_6 mostrando un nivel de Fermi con densidad electrónica sólo en la banda de espín minoritaria. Esto hace de este material un buen candidato para ser ferromagneto semimetalico. En ese mismo artículo se publican medidas de magnetorresistencia de bajo campo a temperatura ambiente (5.2% a 1 T y 300 K), lo que implica una alta polarización de espín.

En el año 2000 Tomioka y col. por Difracción de Rayos – X, observaron una sola fase (la reacción en aire no fue exitosa por la formación de subfases, como $SrMoO_4$). Calcularon por refinamiento de Rietveld los valores de $a = b = 5.571\text{Å}$ y $c = 7.889\text{Å}$.

En el año 2002 Kato y col. estudiaron el sistema $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2\text{FeReO}_6$ ($0 \leq y \leq 1$) por reacción en estado sólido partiendo de los reactivos SrO, CaO, Fe_2O_3 , Re_2O_7 y Re bajo las siguientes condiciones de reacción, 900 °C por 3 h en un tubo de cuarzo cerrado al vacío. La pastilla se sinterizó a 110 °C por 3 h en un tubo de cuarzo cerrado al vacío.

En el 2003 H. Sakuma y col. encuentran que la magnetización espontánea aumenta a 5 K de SFMO_6 por incrementar el parámetro de orden del ión de Fe y Mo.

En 2005 T. S. Chan y col. reportan que el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO_6) presenta la propiedad de semimetálico, ferromagnético a una temperatura de 5 K y que el $\text{Sr}_2\text{FeMoReO}_6$ (SFMRO_6) es aislante, antiferromagnético a una temperatura de 170 K.

1.1 Magnetorresistencia

La magnetorresistencia es un fenómeno físico importante relacionado con la megnetoelectrónica, y consiste en la capacidad de algunos materiales o sistemas en cambiar su resistencia eléctrica al someterse a un campo magnético. Este fenómeno puede originarse por varias atribuciones, que dan lugar a varios tipos de magnetorresistencia:

- Magnetorresistencia ordinaria (MRO). Es la magnetorresistencia típica de los metales, en que los electrones de conducción se ven sometidos a la componente magnética de la Ley de Lorentz, perpendicular a su velocidad. Esta magnetorresistencia es positiva y pequeña, inferior al 1%.
- Magnetorresistencia anisótropa (MRA). Mayor en magnitud que la MRO, y presente sólo en ferromagnetos, puede llegar hasta 20% y se observa que cambia la dirección del campo aplicado de perpendicular, respecto a la dirección de corriente, a paralelo.
- Magnetorresistencia gigante (MRG). Fue observada por primera vez en sistemas de multicapas metálicas, en los que capas ferromagnéticas se alternan con capas no ferromagnéticas. La MRG puede llegar hasta un 200% a baja temperatura y presentar valores considerables a temperatura ambiente.
- Magnetorresistencia colosal. En la década de los noventa se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos que presentaban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta entonces a la que se llamó colosal debido a la gran magnitud que puede alcanzar, hasta 100000%.

Existen diversas teorías para explicar este fenómeno:

- **Teoría del doble intercambio.** Si se reemplaza del 10% al 50% de los átomos de La (que tiene el estado de oxidación La^{3+}) con iones divalentes como Sr^{2+} , Ca^{2+} o Ba^{2+} , la resistencia de la muestra decae dramáticamente y el material parece comportarse como ferromagnético. El efecto es forzar a un átomo vecino de Mn a cambiar Mn^{3+} a Mn^{4+} .
- **Interacciones electrón – fonón.** En esta teoría se supone que la red se deforma (distorsión Jahn Teller, como se muestra en la Fig. a. Esta distorsión provee una fuerte interacción electrón – fonón, que modifica los orbitales electrónicos y por lo tanto los niveles de energía, sin modificar la energía orbital total del conjunto.

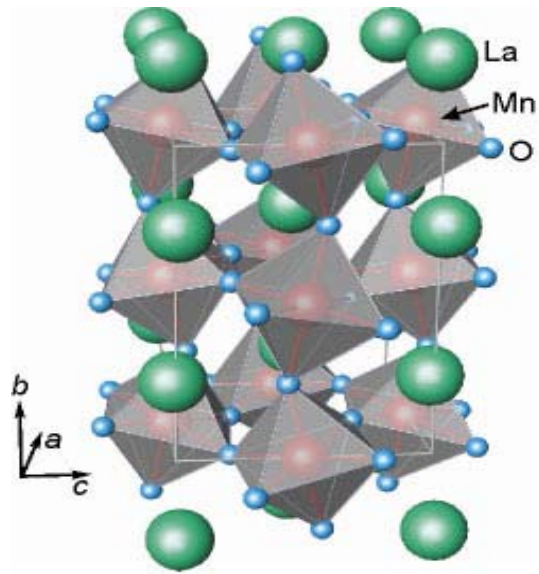


Fig. a. Efecto Jahn Teller

- **Cúmulos magnéticos.** Hay evidencia experimental de la formación de cúmulos de manganeso para valores altos del campo magnético aplicado. El efecto magnetorresistivo se puede asociar al comportamiento de estos cúmulos magnéticos.

Capítulo II. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe la síntesis que se utilizó para la preparación de las muestras, que fue la síntesis por sol – gel vía acrilamida. Una de las ventajas que se tiene sobre otros métodos de síntesis es disminuir el tamaño de la partícula. Ya que en reacción por estado sólido el tamaño de partícula en esta síntesis del orden de micras.

Para caracterizar el material obtenido por la ruta de síntesis de sol – gel, se realizaron los Análisis térmicos, como TG, que nos dio información de que es lo que ocurre a ciertas temperaturas, como la formación de estructuras y la descomposición de algunos compuestos. Por ATD podemos comprobar lo que ocurrió en TG.

En DRX observamos si el producto de síntesis es cristalino o amorfo, la mezcla de fases, el tipo de estructura donde podemos corroborar si es realmente el material que se está buscando. Por MEB se observó la morfología del xerogel y de los policristales así como su composición atómica y por TEM comprobamos el tamaño de partícula del compuesto. Por Espectroscopia Raman observamos los grupos funcionales que se formaron en el proceso de la formación del gel y finalmente por Magnetómetro de Muestra Vibrante observamos el comportamiento magnético a temperatura ambiente que tiene cada compuesto.

2.1. Síntesis por sol – gel vía acrilamida:

La ruta de síntesis que se siguió es la conocida como gelación por acrilamida [A. Sin, 2000] que es una técnica química húmeda, donde la homogeneidad del producto se espera que se incremente ya que la mezcla de reactivos ocurre a nivel molecular en una disolución. La ventaja es que se obtienen policristales con un área superficial específica y con alta reactividad, porque se forma una red tridimensional orgánica en la disolución de los cationes apropiados. Este método viene a ser rápido, reproducible y fácil para obtener tamaños de partículas de escala nanométrica.

En esta sección describimos la forma en que preparamos los materiales y la dividimos en dos etapas:

- 1) Formación del sol de cada reactivo.
- 2) Formación del gel.

2.2. Preparación de las muestras

Para formar los soles:

Pesamos las cantidades correspondientes para 2 g de cada reactivo, Fig. 2.1, que se muestra en la tabla 1, se elaboró el sol (suspensión en la cual la fase dispersada es muy pequeña y las interacciones entre moléculas son dominadas por la fuerza de intervalo corto) Fig. 2.2.

Tabla 1

Reactivo	Peso Molecular
2SrCO_3	$\text{Sr}_2\text{CO}_3 = 147.6292$
$\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159.622$
MoO_3	$\text{MoO}_3 = 143.988$

En un vaso de precipitado con 100 ml de agua caliente aproximadamente, se agregaron los reactivos en cada vaso de precipitado con un agitador magnético que ayudó para la disolución, se colocaron en parrillas eléctricas CERAMAG (0 - 450 °C) $\pm 0.05^\circ\text{C}$ con velocidad de (0 – 1200 rpm).

Para formar el sol del ión de estroncio SrCO_3 , Fig. 2.2 a), se agregó ácido acético, CH_3COOH , (con pipeta) hasta que se vuelva transparente, y así para el ión de hierro Fe_2O_3 se añadió ácido nítrico HNO_3 , Fig. 2.2 b), para el ión de molibdeno MoO_3 , Fig. 2.2 c), ácido clorhídrico, HCl , y el ión de renio, Fig. 2.2 d), se disolvió con ácido HNO_3 , en estos tres últimos después de que se hizo transparente se agregó EDTA, $(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, (que actuó como un agente que encapsuló el ión metálico libre) se retiró del calentamiento.



Fig.2.2 b) Disolución del ión de Hierro en ácido nítrico y agua a 450 °C



Fig. 2.2 a) Disolución del ión de Estroncio en ácido acético y agua a 270 °C



Fig. 2.2 c) Disolución del ión de Molibdeno en ácido clorhídrico y agua a 315 °C



Fig. 2.2 d) Disolución del ión de Renio en ácido nítrico y agua a 405 °C

Para formar el gel:

Se mezclaron los cuatro soles obtenidos anteriormente, y se ajustó el pH de la solución agregando hidróxido de amonio, NH_4OH , sin calentar, el pH del agua ayudó a disminuir la acidez de los reactivos.

Posteriormente se disolvió el acrilamida, $(\text{CH}_2: \text{CHCONH}_2)$, donde se inició una reacción en cadena, el N-N' metilenebisacrilamida $(\text{CH}_2: \text{CHCONH})_2\text{CH}_2$ (MBA), unió las cadenas en crecimiento, permitió la formación de cadenas cruzadas y el α - α' azodiisobutilamida dihidroclorhídrico $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$ (AIBN), aceleró la polimerización por lo cual se formó el gel en cuestión de segundos (30 s - 1 min), como se muestra en la Fig. 2.3.



Fig. 2.1 Se pesaron de los reactivos en una balanza digital



Fig.2.2 Preparación del sol, para obtener una solución transparente



Fig.2.3 La formación del gel a una temperatura de 70 °C

Formación del xerogel:

Una vez que se enfrió el gel procedemos a deshidratarlo, se utilizó un microondas (ESEVE), Fig. 2.4, con potencia de 600 W y se controla con atmósfera de argón para evitar la combustión del mismo, ya que la atmósfera que se forma es muy rica en nitratos y esto ocasiona la formación de llamas esto se hizo por lapsos de tiempo muy cortos hasta obtener el xerogel.



Fig.2.4 Horno de microondas, donde se deshidrata el gel

Con el xerogel lo que hicimos fue molerlo para continuar con la síntesis, se molió en un mortero de ágata (Retsch) Fig. 2.5 a una frecuencia de 60 Hz, y así se procedió para seguir con la síntesis en un horno Thermolyne modelo 46100 (850 - 1700 °C) \pm 4 °C Fig. 2.6 posteriormente se formaron las pastillas (SPeX) con un diámetro de 13 mm a una presión de 15 Ton/cm². Fig. 2.7.



Fig.2.5 Es un mortero de ágata, donde se muele el xerogel



Fig. 2.6 Mufla donde se lleva cabo la sinterización del material



Fig.2.7 En la pastilladora se compacta el material en forma de pastilla, realizando vacío para que se compacte lo mejor posible

2.3 Métodos de Caracterización:

En esta sección se describen las técnicas de caracterización que se utilizaron para obtener información de nuestro material como: 1) Propiedades físicas y químicas del compuesto en función de la temperatura (ATD, ATG). 2) Características estructurales superficiales y a nivel atómico (DRX, MEB, EDS, MET, Espectroscopia Raman, MMV).

2.3.1. Análisis térmico

El análisis térmico puede ser definido como la medida de las propiedades químicas y físicas de los materiales como función de la temperatura. Sin embargo los análisis térmicos se utilizan para cubrir ciertas características específicas solamente, estas son entalpía, capacidad calorífica y el coeficiente térmico de expansión.

2.3.1.1. Análisis térmico diferencial

Es una técnica en la cual la temperatura de una muestra es comparada con una referencia de un material inerte durante un cambio de temperatura programada. La temperatura de la muestra y la referencia deben ser iguales hasta un cierto evento térmico, tal como punto de fusión, descomposición o cambio en la estructura cristalina. Si ocurre en la muestra, en este caso se retrasa la temperatura de la muestra (si el cambio es endotérmico) o si el cambio es exotérmico. La temperatura de la referencia se monitorea contra tiempo o temperatura mientras se programa la temperatura de la muestra, en una atmósfera específica.

Las curvas de ATD generalmente se grafican, en la ordenada ΔT °C y en la abscisa temperatura.

Descripción del equipo

El aparato tiene una potencia de 115 volts, y se encuentra conectado a una computadora con archivos binarios y sistemas de gráficas. El modelo que se ocupará es un (DSC2910) que tiene un intervalo de temperatura ambiente hasta 1400 °C y la velocidad de calentamiento es de 10 °C/min, en atmósfera de aire y argón. Montaremos nuestras muestras de aproximadamente 1 mg, el cual se colocará en el termopar correspondiente.

2.3.1.2. Análisis termogravimétrico

Es una técnica para medir cambios en peso, de una sustancia en función de la temperatura o del tiempo. La gráfica que obtenemos es en forma de escalón, al principio la curva es continua, por lo que no cambia el peso se mantiene constante, hasta llegar a una temperatura T_1 donde empieza una descomposición, cambio en la estructura cristalina de la muestra, bajo estas condiciones de calentamiento, la descomposición nos lleva a una temperatura T_f entonces esto nos lleva a un segundo peso constante que corresponde al peso

del residuo. La diferencia entre el peso inicial y final nos proporciona cuantitativamente la descomposición del material.

A partir de estas curvas obtenemos datos relacionados con la termodinámica y cinética de diversas reacciones químicas, de los mecanismos de reacción de los productos intermedios y finales.

Descripción del equipo

El analizador termogravimétrico (2950) cuenta con una interfase entre el módulo de ATG y el monitor de gráfica con programa de rampa, rampa fijeo de gas, alta resolución dinámica, velocidad de reacción constante. Cuenta con una balanza que tiene contra peso de pesas más pequeñas, un enfriamiento por agua, con flujo de aire.

El porta muestras es de platino. La termobalanza opera en un intervalo de calentamiento de temperatura ambiente hasta 1000 °C. Velocidad de calentamiento 10°C/min en vacío y bajo diferentes atmósferas (argón, nitrógeno, aire).

Colocamos 10 mg aproximadamente de la muestra en el portamuestras, para realizar el análisis. En este sistema observamos cómo la temperatura de una muestra se compara con otra de referencia térmicamente inerte (alúmina Al_2O_3). La temperatura de la muestra y la de referencia debe ser la misma hasta que en el material ocurra un cambio en la estructura cristalina.

2.3.2. Difracción de rayos-X

Indudablemente es la técnica más importante y útil en estado sólido, ya que ha sido usada desde el siglo anterior para la caracterización de los materiales cristalinos y para la determinación de sus estructuras cristalinas.

Antes y después de la síntesis se obtiene un producto en forma de polvo que son policristales. Aunque pueden obtenerse materiales en forma de monocristales es más común encontrarlos en forma policristalina, y a los cristales que conforman un aglomerado se les llama grano. Su estructura en su interior sigue un patrón de ordenamiento denominado estructura cristalina.

Una técnica común de difracción consiste en utilizar policristales de la muestra, es decir partículas orientadas al azar que están expuestas a radiación X monocromática, donde cada partícula es un cristal, y como tenemos una gran cantidad aseguramos que algunas de ella están orientadas apropiadamente, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractar. Una vez que obtenemos el difractograma podemos identificar las fases que presenta el material. Así podemos observar si se ha llevado una reacción completa (desaparición de los reactivos originales dando origen a nuevos productos).

La difracción ocurre cuando uno encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, tal que son, 1) son capaces de dispersar la onda, 2) que los espacios son comparable en magnitud a la longitud de onda. Considerando las ondas 1 y 2 de la siguiente Fig. 2.8 las cuales tienen la misma longitud de onda (λ), en el mismo plano. La relación de fase entre las ondas dispersadas, depende de la diferencia de longitud del camino recorrido.

Una posibilidad es que esta diferencia de longitud del camino recorrido sea un número integral de longitudes de onda. Como estas ondas dispersadas (1' y 2') están en fase, hay una interferencia constructiva tal como se muestra en la Fig. 2.8. Ya que esto es una manifestación de difracción, y la referimos como un rayo difractado compuesto de un gran número de ondas dispersadas que se refuerza unas con otras.

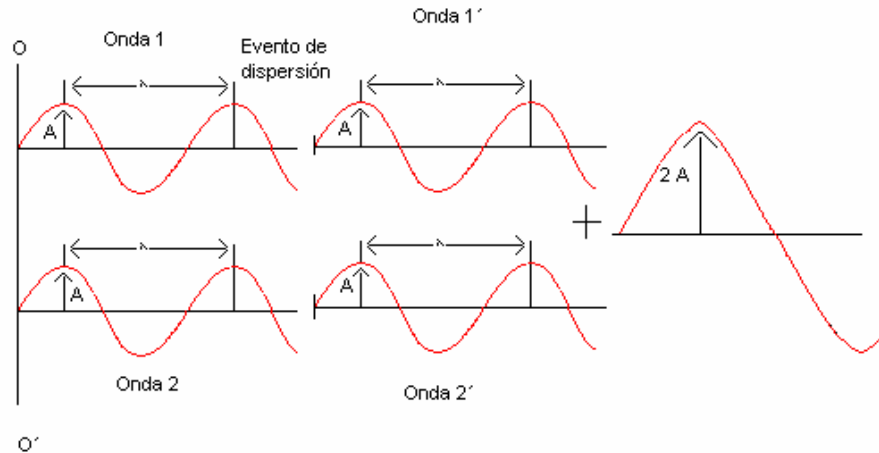


Fig. 2.8

Demostración de cómo dos ondas (1 y 2) tienen la misma longitud de onda y que están en fase después del evento de dispersión (1' y 2') interfieren constructivamente

Ley de Bragg: los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando el haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz. Consideremos ahora las condiciones necesarias para la difracción por un arreglo periódico de átomos. Se tienen dos planos de átomos A-A', B-B', como se muestran en la siguiente Fig. 2.9, que posean los mismos índices de Miller h , k y l , y que están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1, 2), son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1', 2'), a un ángulo θ de los planos. Si la diferencia de la longitud de camino recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' es igual a un número n , de longitudes de onda, la condición de difracción es:

$$n\lambda = \mathbf{S Q} + \mathbf{QT}$$

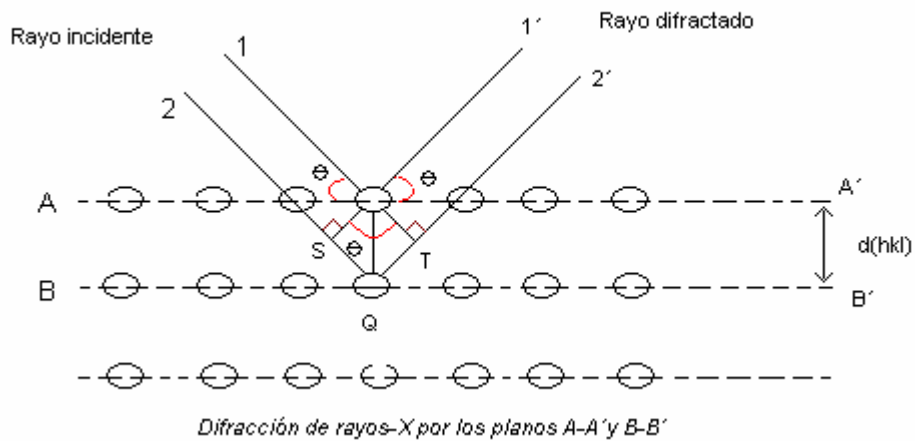


Fig. 2.9

W. L Bragg visualizó la difracción de rayos-X en términos de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Identificación del material

Para identificar el material se muele el xerogel, para disminuir el tamaño de la partícula, se coloca una capa de la muestra en un portamuestras, se compacta bien para que cuando se coloque en el dispositivo y este gire los polvos no se caigan. Después de haber obtenido el patrón de difracción se indexa con una base de datos de la computadora para obtener el tipo de estructura que presenta el material. El tipo de estructura está agrupada en siete sistemas cristalinos que se muestran en el Apéndice II.

Descripción del equipo

Para el caso de DRX, se utiliza el equipo DRX marca Bruker AXS, modelo D8 Advance, con lámpara de cobre $K\alpha_1$, filtro de níquel y monocromador de grafito. Las condiciones para el equipo fueron: 35 KV, corriente de 30 mA, con intervalos de 2 a 70 en el ángulo de difracción 2θ , velocidad de barrido 2 %/min., se utilizó una PC para graficar los resultados, la cual utiliza un software llamado DIC plus B-S 2000 y una base de datos PCPDFWIN.

En este equipo se montaron las muestras, molidas previamente para disminuir el tamaño del grano, se colocaron sobre un porta muestras, compactando bien el material para evitar que se cayera cuando este estuviera girando.

2.3.3. Microscopia Electrónica

La microscopía electrónica es una técnica extremadamente versátil capaz de proporcionar la información estructural, para estudiar la textura, topografía, características superficiales de polvos o de pedazos sólidos y un análisis elemental de la composición de la muestra.

2.3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio es un instrumento para el estudio de la morfología superficial y microestructura de los materiales.

Funcionamiento.

Un microscopio electrónico usa un emisor similar a un bulbo para producir electrones, que es un filamento el cual está hecho generalmente de tungsteno o hexaborano de lantano que utilizamos como cátodo. El voltaje aplicado al filamento, provoca un calentamiento el cual nos proporciona luz y también electrones, la carga de electrones se produce en la parte superior del microscopio. El ánodo positivo con respecto al filamento provoca fuerzas potencialmente atractivas para los electrones lo que origina que estos se aceleren hacia el ánodo de forma que bajan por la columna hacia la muestra. El haz de electrones el cual sigue una trayectoria vertical a través de la columna del microscopio, pasa a través de un conjunto de lentes magnéticas los cuales enfocan y dirigen el haz hacia la muestra, una vez que este haz de electrones golpea la muestra otros electrones llamados retrodispersados o secundarios son expulsados de la muestra. Los detectores colectan a estos electrones secundarios y los convierten en una señal eléctrica la cual es enviada a una pantalla produciendo una imagen clara de la muestra.

Preparación de las muestra

Se requiere que las muestras sean eléctricamente conductoras, por lo que se recubren con una película delgada de oro. Para realizar este recubrimiento colocamos la muestra en una pequeña cámara de vacío, dejamos pasar un poco de aire para poder aplicar un voltaje y así generar un campo eléctrico dentro de la cámara, con la atmósfera ionizada, lo que se provoca es que los electrones que están sobre la superficie de la laminilla salen para depositarse sobre la muestra. De esta manera las muestras pueden ser eléctricamente conductoras.

Descripción del equipo

El equipo de MEB que utilizamos es marca Cambridge – Leica modelo Stereoscan 440. Bajo las siguientes condiciones: un voltaje de 20 KV, 25 mm de distancia, 800 pA de corriente, amplificaciones hasta 10,000 veces, un detector QBSD.

2.3.3.2 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

El microanálisis de rayos X es una técnica analítica para determinar la composición química de las muestras sólidas. Los rayos X son producidos cuando un material es bombardeado con electrones, y como MEB. La detección de estos rayos X puede ser realizado por un espectrómetro dispersivo de energía, el cual es un dispositivo de estado sólido que discrimina también las energías de rayos X. El espectrómetro de rayos X convierte un fotón de rayos X en un pulso eléctrico con características específicas de amplitud y anchura. Un analizador de varios canales mide el pulso y los incrementos correspondientes “brecha de energía” en una exhibición del monitor.

2.3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A diferencia de los otros microscopios, este no explora superficies, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra observada y la sombra de detalles finos o ultraestructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Son múltiples las facetas en las que interviene este tipo de microscopio. Un esquema clásico de estos aparatos esta representado en la Fig. 2.9. Algunos instrumentos no poseen lente condensadora, otros en cambio tienen dos, mientras otro grupo de aparatos posee solamente una lente proyectora. La fuente de electrones (2) esta constituida por un hilo de wolframio en forma de horquilla, rodeado por una pantalla cilíndrica polarizada negativamente respecto al filamento. Después de atravesar el ánodo conectado a tierra, la mayor parte de los electrones del haz se pierden en las paredes y aberturas excepto un estrecho cono que atraviesa el diafragma del condensador. La lente condensadora se usa tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la abertura de iluminación relativa en el objeto. Los diámetros de los diafragmas del condensador varían según el tipo de instrumento, pero suelen estar comprendidos entre 0.1 y 0.5 mm. Después de atravesar el objeto, donde muchos electrones se esparcen, el haz penetra en el campo de la lente objetivo que produce una imagen aumentada del objeto. En el objetivo se suele colocar un diafragma de 10 a 100 μ de diámetro para interceptar los electrones esparcidos, pero generalmente esta precaución se omite en el estudio de muestras muy delgadas en las que el esparcimiento no es excesivo.

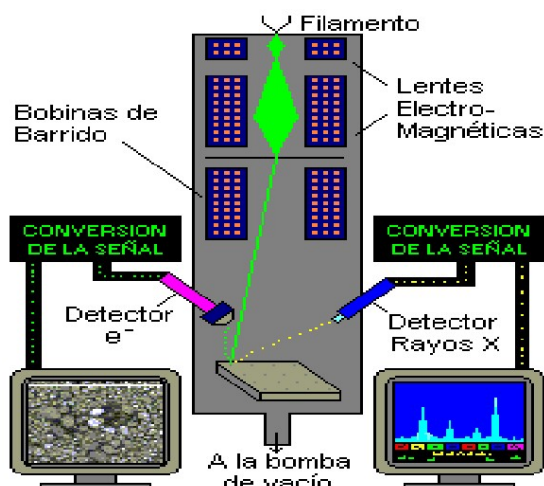
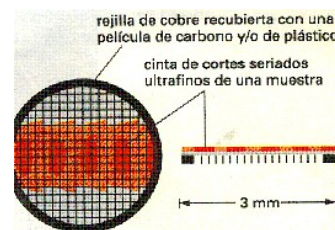


Fig. 2.9

Fig. 2.10



Puesto que para las distancias usuales entre lente e imagen, el aumento obtenido con la lente objetivo es del orden de X100 a X300, será necesario el uso de una o más lentes protectoras que vuelvan a aumentar la imagen primaria. Algunos instrumentos llevan incorporada una pantalla intermedia para facilitar la alineación, pero no poseen en cambio este accesorio aquellos aparatos dotados de dos lentes proyectoras. La imagen final se observa en una pantalla fluorescente, y separando esta pantalla del camino del haz, se impresiona una placa fotográfica con dicha imagen. Las dimensiones más usuales para un microscopio de transmisión pueden ser: Del filamento a la lente condensadora 15 cm, y otro tanto de esta última al objeto, mientras que del objetivo a la pantalla que recoge la imagen final puede haber unos 100 cm, el sistema completo deberá ser rígido y capaz de alcanzar un vacío de 0.0001 mmHg con ayudas de bombas de difusión rápidas en serie con bombas rotatorias.

Preparación de las muestras.

El proceso comienza con la muestra altamente hidratado y termina con la muestra virtualmente libre de agua y preservado en una matriz de resina. La muestra debe tener 3.05 mm de diámetro o ir soportada sobre una rejilla de dichas dimensiones como se muestra en la Fig 2.10, la muestra debe ser muy delgada.

2.3.4. Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo su identificación. Las ventajas que tiene esta técnica es que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

En 1928, cuando Sir Chandrasekhra Venkata Raman descubrió el fenómeno que lleva su nombre, sólo con una instrumentación rudimentaria que estaba disponible. Sir Raman usaba la luz solar como su fuente y un telescopio como el colector, y sus ojos los detectores. Que un fenómeno tan débil como dispersión Raman se haya detectado fue un hecho notable.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia γ_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, en examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia γ_0 que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\gamma_r$ y $-\gamma_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de los movimientos

vibracionales y rotacionales de las moléculas le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada caso de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la Fig. 2.11

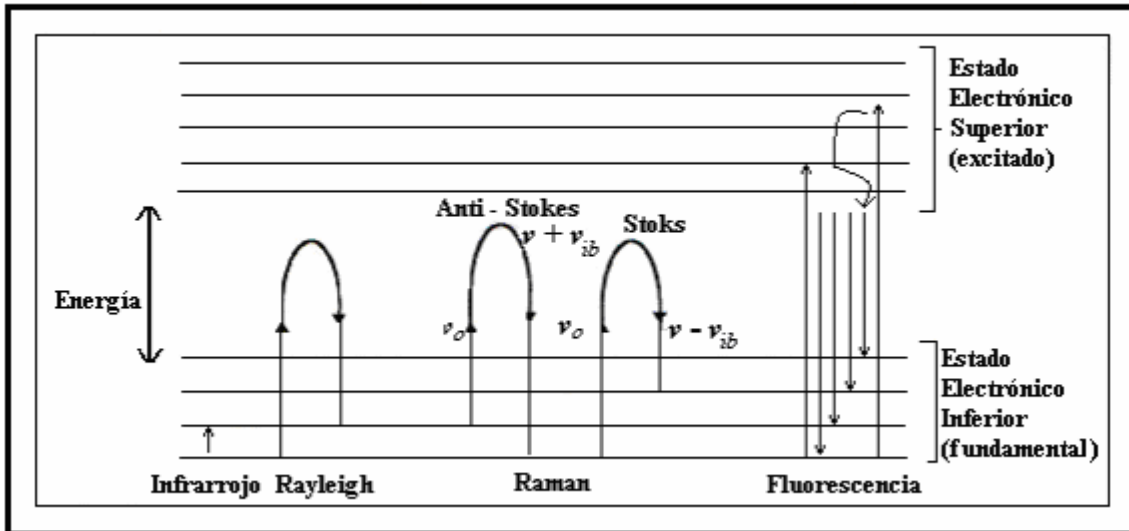


Fig. 2.11 Diagrama energético en que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz – materia.

Cada material tendrá un conjunto de valores γ_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν a la que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, [\text{cm}^{-1}]$$

2.3.5. Magnetómetro de Muestras Vibrantes (MMV)

Magnetismo en los materiales

Las corrientes eléctricas crean un campo magnético. Además, existen materiales naturales o sintéticos que crean un campo magnético. Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes atómicas: los momentos angulares orbitales y de espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo en el material experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado. Por lo tanto, las características magnéticas de un material pueden cambiar por aleación con otros elementos, donde se modifican por las interacciones atómicas. También puede adquirir estas propiedades mediante trabajo mecánico u otra fuente de tensiones que modifique la estructura cristalina.

Materiales diamagnéticos:

Todo material está compuesto por átomos que contienen electrones móviles. Un campo magnético aplicado actúa siempre sobre los electrones considerados individualmente. Esto da origen al efecto universal llamado diamagnetismo. Este es un efecto clásico y depende solamente del movimiento de los electrones.

A nivel atómico, la superposición de los momentos magnéticos (orbital debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo, e intrínseco o de espín) aportados por los electrones al átomo o molécula del cual forman parte da un momento magnético resultante o neto al átomo o molécula. Cuando hay un momento neto atómico o molecular los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo aplicado, dando lugar al efecto del paramagnetismo. En la Fig. 2.12 se esquematiza un material no magnetizado, los momentos magnéticos están orientados al azar.

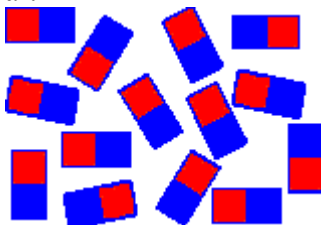


Fig. 2.12 Momentos magnéticos orientados al azar

Los materiales magnéticos se caracterizan por su permeabilidad μ , que es la relación entre campo de inducción magnética y el campo magnético dentro del material:

$$B = \mu H \quad \mu = \mu_r \mu_0 = \mu_0 (1 + \chi_m)$$

donde μ_r es la permeabilidad relativa y χ_m la susceptibilidad magnética del material.

A continuación se presentan en más detalle los distintos comportamientos:

Diamagnetismo. Es un efecto universal ya que se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material. El diamagnetismo queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo, salvo en elementos formados por átomos o iones que se disponen en capas electrónicas cerradas, ya que en estos casos la contribución paramagnética se anula. Las características esenciales del diamagnetismo son:

- Los materiales diamagnéticos se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al del campo magnético aplicado.

- La susceptibilidad magnética es negativa y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente menor que 1.

Paramagnéticos. Los materiales paramagnéticos Fig. 2.13, se caracterizan por átomos con un momento magnético neto, que tienden a alinearse paralelos a un campo aplicado. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado
- La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1.

Ejemplos de materiales paramagnéticos son el aluminio y el sodio.

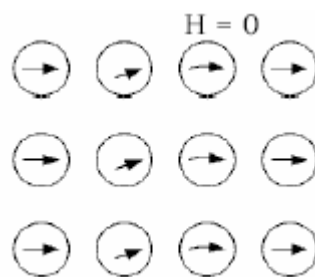


Fig. 2.13 Material paramagnético

Ferromagnéticos. En los materiales ferromagnéticos Fig. 2.14, los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas están alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior. Estos grupos se denominan dominios, y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. Cuando se aplica un campo magnético exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Las características esenciales del ferromagnetismo son:

- Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto al campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1.



Fig. 2.14 Material ferromagnético

Antiferromagnetismo. Es un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo. Este estado natural hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad ligeramente mayor que 1.

Ciclo de Histéresis de materiales ferromagnéticos

Es un hecho experimental que, al aplicar un campo magnético sobre un material, este se perturba, se dice que el material se imana. Si la naturaleza de la interacción es tal que los momentos individuales ordenados se suman unos a otros para dar lugar a un momento microscópico no nulo, incluso en ausencia de un campo magnético aplicado, se dice que el material es ferromagnético.

Cuando se aplica un campo externo, la imanación macroscópica del bloque del material cambia, tal y como se muestra en la Fig. 2.15 Finalmente, cuando se aplica un campo lo suficientemente intenso, se alcanza la imanación de saturación M_s , que es igual a la imanación espontánea. Si en este punto se reduce el campo aplicado, la imanación microscópica se reduce, pero en general no regresa por el camino original. Este comportamiento irreversible de la imanación se denomina histéresis. La muestra queda con una imanación M_r , denominada imanación remanente. Si se aumenta el valor del campo

necesario para anular la imanación se define el campo coercitivo intrínseco, B_c . Realizando la variación de B en sentido inverso se obtiene el llamado ciclo de histéresis.

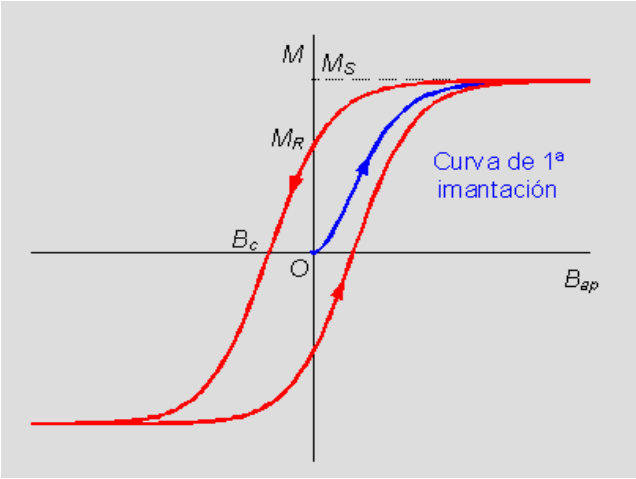


Fig. 2.15 Gráfica de histéresis de un material ferromagnético, donde B es el campo magnético y M es la magnetización

Descripción del equipo.

En la Fig.2.16 se muestra un magnetómetro de muestra vibrante o MMV, EG&G Princeton Applied Research Corporation marca LDJ 9600, instrumento que caracteriza las propiedades de los materiales.



Fig. 2.16 MMV donde se realizaron las mediciones, en forma de pastilla

Este equipo mide el momento magnético total de un material o magnetización M en función del campo magnético aplicado H . La medición se hace sin alterar la muestra y puede ser realizada en campos magnéticos que van desde 0 a 90 kOe. La muestra puede ser líquida, sólida, en forma de polvos, cristales, cintas magnéticas o superconductores metálicos.

Este método de medición de la magnetización fue diseñado originalmente por S. Forner y es uno de los más difundidos para medir la magnetización de los materiales. El experimento utiliza la Ley de Inducción de Faraday haciendo vibrar un portamuestras en forma de barra (donde se ubica la muestra magnetizada) en presencia de una bobina detectora (Forner, 1959).

La bobina cuenta con dos embobinados contrapuestos con igual número de vueltas. La muestra ubicada aproximadamente en el centro de las bobinas se hace vibrar a baja frecuencia excitando un parlante. El movimiento de la muestra genera una fuerza electromotriz (fem) que está relacionada a la frecuencia de vibración que a su vez es proporcional al momento magnético, y es un transductor quien convierte esta señal eléctrica en una magnetización y así detecta la magnetización de la muestra.

Si se aplican campos muy intensos se puede llegar a saturar la muestra es decir que se magnetice en una sola dirección. La magnetización se puede determinar a partir de conocer la fuerza que está experimentando la muestra en un gradiente de campo.

Las lecturas se registran a través de un software con que cuenta el equipo. A este software se le proporciona información acerca de las características físicas de la muestra como son: masa, densidad, campo H que va a ser aplicado durante toda la corrida.

La preparación de las muestras fue realizar las pastillas de diámetro 5 mm y espesor de 0.5 mm.

Capítulo III. Resultados y Discusión

Síntesis

La síntesis del $Sr_2Fe(Mo_{1-x}Re_x)O_{6\pm z}$, requiere de una atmósfera reductora para evitar la combustión, y el método para realizar la síntesis es por sol – gel vía acrilamida, método que se explicó en el capítulo anterior. Como la variable es x , sustituyendo el valor de $x = 0.0$, la composición es $Sr_2FeMoO_{6.5}$ (*SFM*), posteriormente se realizaron los cálculos estequiométricos en el Apéndice III.

Como queremos 2 g del compuesto *SFM*. Por lo que a continuación se muestran las cantidades de los reactivos en forma estequiométrica calculadas en el Apéndice III:

$$Sr_2 CO_3 = 1.1377 \text{ g}$$

$$Fe_2 O_3 = 0.3075 \text{ g}$$

$$Mo O_3 = 0.5548 \text{ g}$$

Se elaboró el sol de cada catión arriba mencionados. En una disolución ácida se disolvió el catión Sr^{+2} en 300 ml. de agua y 1 ml de ácido acético, con agitación magnética y térmica. Los cationes Fe^{+3} , Mo^{+6} se disolvieron para el primer catión en 400 ml de agua y 10 ml de ácido nítrico, para el segundo catión 300 ml de agua y 5 ml ácido clorhídrico, con agitación magnética y térmica.

Para continuar el procedimiento de síntesis obtuvimos las cantidades del EDTA que se agregaron a los siguientes metales, calculadas en el Apéndice III.

$$Fe_2O_3 = 1.1373 \text{ g}$$

$$MoO_3 = 1.1374 \text{ g}$$

Para formar el gel se mezclaron los soles de los cationes correspondientes, y se ajustó el pH con agua e hidróxido de amonio a 3.6. En la tabla 1 se indican las cantidades de los reactivos necesarios para que se realice la polimerización.

Cálculo de las cantidades de los reactivos necesarios para la formación del gel:

Tabla 1

Acrilamida	N-N'	$\alpha - \alpha'$
30 g – 300 ml	3 g – 300 ml	1.5 g – 300 ml
X - 270 ml	X - 270 ml	X - 270 ml
X = 27 g	X = 2.7 g	X = 1.5 g

Se ajustó el pH a 3.6 de esta disolución y se agregó 10 ml (con una probeta graduada) de hidróxido de amonio, ya que estaba muy ácido, agitando a temperatura ambiente.

Como observamos en la Fig. 3.1, para formar el gel se aumentó la temperatura de la disolución a la cual se le agregó primero el acrilamida en las cantidades antes mencionadas, después el MBA y al final el AIBN. Después de que se agregó este último AIBN Fig. 3.1, se bajó la temperatura para que no se desbordara el gel del recipiente Fig. 3.2 ya que el vapor de agua que se formó debajo del gel lo elevó, el tiempo en que se formó el gel fue de unos cuantos segundos 30 s – 1 min.



Fig. 3.1 Se añadió ($\alpha - \alpha'$), por lo que se comenzó a formar el gel



Fig. 3.2 gel después de unos 3 s



Fig. 3.3 Finalmente el gel, colocado en un plato para después deshidratar

Para empezar a deshidratar el gel y obtener el xerogel observamos que la temperatura más alta que alcanzó el horno de microondas fue de 90 °C en un tiempo de 6 seg. Fig. 3.4.



Fig. 3.4 a) Gel en el microondas



Fig. 3.4 b) Gel después de 20 mn.



Fig. 3.4 c) El gel completamente deshidratado que es el xerogel

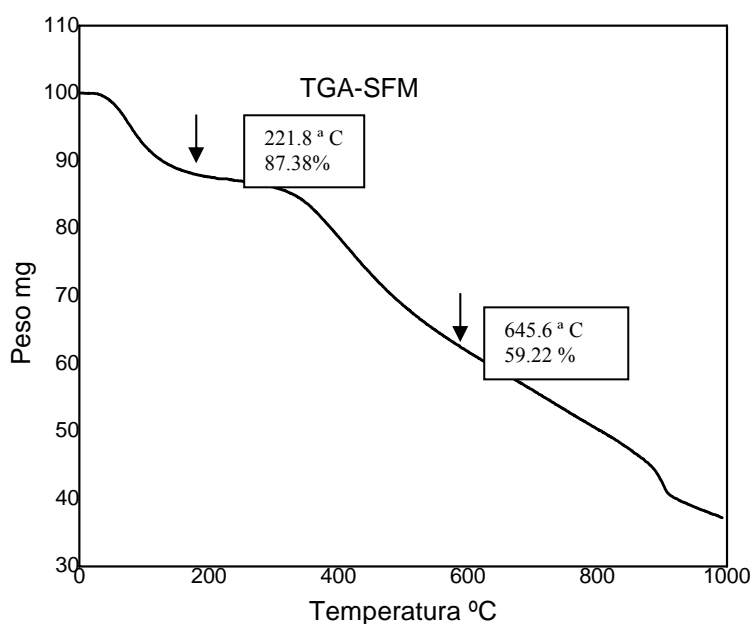
Sin embargo no logramos deshidratarlo por completo ya que se tuvo que terminar de deshidratar en un horno Thermolyne modelo 6000 y la temperatura para deshidratar fue de 165 ± 2 °C. Ya que se obtuvo el xerogel totalmente deshidratado, se molió en un mortero de ágata como se muestra en la Fig. 3.5 por intervalos de 10 min. 3 veces y después se sintetizó a una temperatura de 975 °C y finalmente se hicieron las pastillas de diámetro 13 mm a una presión de 2.5 Ton/cm²



Fig.3.5 Mortero de ágata donde se molió el xerogel aproximadamente una medio hora

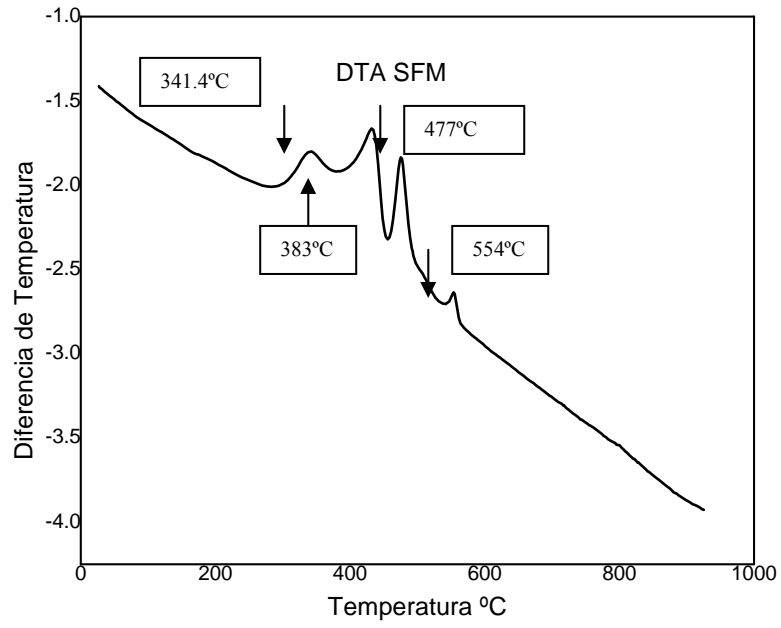
Análisis térmicos

Por otra parte en el análisis de TGA se obtuvo la siguiente gráfica donde se presenta la pérdida de peso conforme se aumenta la temperatura. Se observa la pérdida de agua ~ 90 °C, y la descomposición simultánea del etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, perdemos acetatos, nitratos, cloratos.



Gráfica 1. TGA de SFM donde se observa la pérdida de agua, descomposición del etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, así como los acetatos, nitratos y cloratos

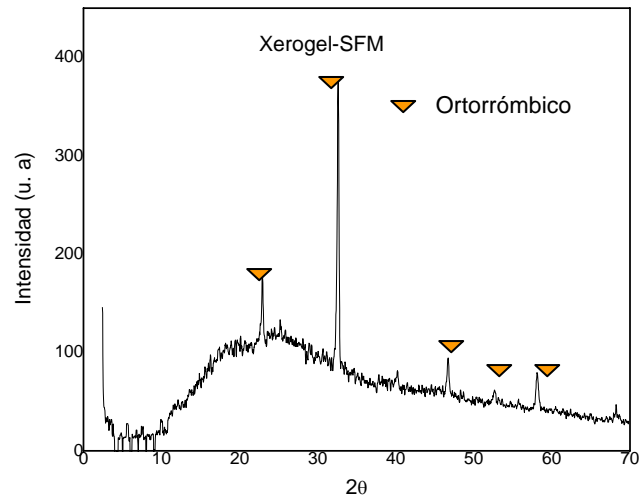
La curva de ATD, de acuerdo con la trayectoria que se observa en el termograma, presenta varias transiciones exotérmicas, atribuidas a los nitratos y endotérmicas (dependiendo de la temperatura) atribuidas a una reacción de descomposición o formación de un compuesto Gráfica 2. Se confirma la descomposición simultánea del etilendiamina, carbonatos nitratos y acetatos entre 400 – 600 °C.



*Gráfica 2 ATD de SFM.
donde suceden reacciones exotérmicas cambio polimorfo, solidificación y endotérmicas deshidratación
cambio polimorfo*

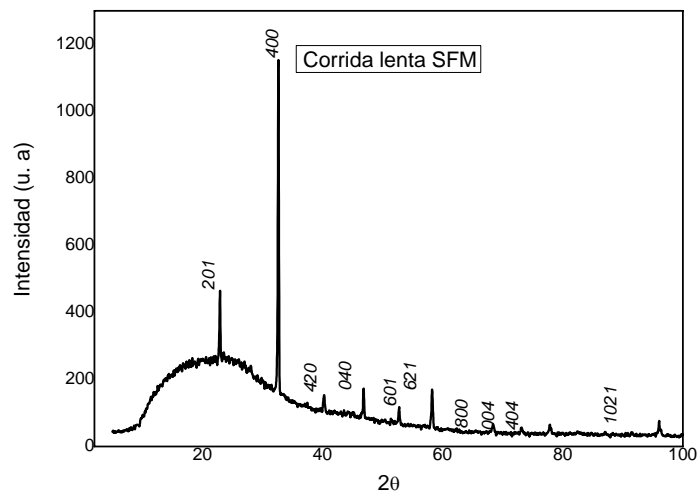
Difractogramas

En el xerogel a 90 °C, se observa por DRX, una estructura de celda unitaria ortorrómbica, isoestructural a PDF 78 – 2403, Gráfica 3.



Gráfica 3 Difractograma de SFM en xerogel

Por otra parte para obtener el parámetro de red de nuestro compuesto lo que se hizo fue una corrida lenta (12 h), como se aprecia en la Gráfica 4. En este caso nos dieron las distancias interplanares las cuales se indexaron utilizando como referencia el PDF 78 – 2403, se utilizó la ecuación (4), tomando los valores de la tabla 2, para realizar los cálculos de los parámetros de red a , b , c , nuestro sistema sigue siendo ortorrómbico, por lo que los ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



Gráfica 4 Difractograma para calcular los parámetros de red

Tabla 2

$d(\text{Å})$	Int.	hkl
1.372	3	800
1.926	15	040
1.359	12	004

Substituyendo los valores de la tabla 2 en la ecuación (4), encontramos que:

Tabla 3

Experimental	PDF 40 - 0906
$a = 10.976 (1) \text{ Å}$	10.972 Å
$b = 7.704 (1) \text{ Å}$	7.700 Å
$c = 5.44 (1) \text{ Å}$	5.471 Å

Como se puede observar en la tabla 3 los valores experimentales de los parámetros de red para una celda ortorrómbica son muy parecidos a los reportados en el PDF 40 – 0906, por lo que las condiciones de síntesis fueron las adecuadas para obtener el mismo compuesto.

Micrográficas MEB y MET

Como se menciona en el capítulo 2 en ambas microscopias se puede observar la estructura, por lo que en el xerogel se observó la porosidad que esta entre $2 - 10 \mu\text{m}$ Fig. 3.6. Como el tamaño de las partículas es muy pequeño se puede observar el tamaño de la partícula por MET, y el tamaño es del orden de nanómetros $20 - 60 \text{ nm}$ Fig. 3.7

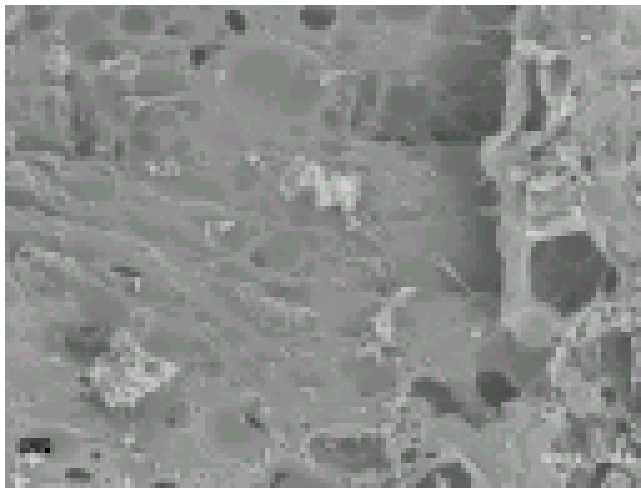


Fig. 3.6 MEB del xerogel a 210 °C

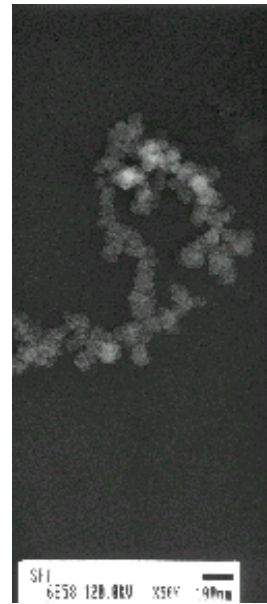


Fig. 3.7 TEM del xerogel a 210 °C

Para este caso ambos análisis fueron realizados en los policristales del xerogel del compuesto SFM que se deshidrató a una temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Para el caso de MET encontramos que la morfología de los cúmulos es de forma esférica.

Sin embargo se realizó MEB en la pastilla que fue sinterizada a una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, se presenta en la Fig. 3.8 donde observamos dos fases. Una que es mayoritaria que son los granos blancos que presentan dos tipos de tamaño muy grandes o muy pequeños y su morfología para los granos grandes no está bien definida más sin embargo para los granos pequeños tienen forma cúbica. Para la fase minoritaria que son los granos grises, su tamaño es pequeño y su morfología tiende a tener una geometría definida.

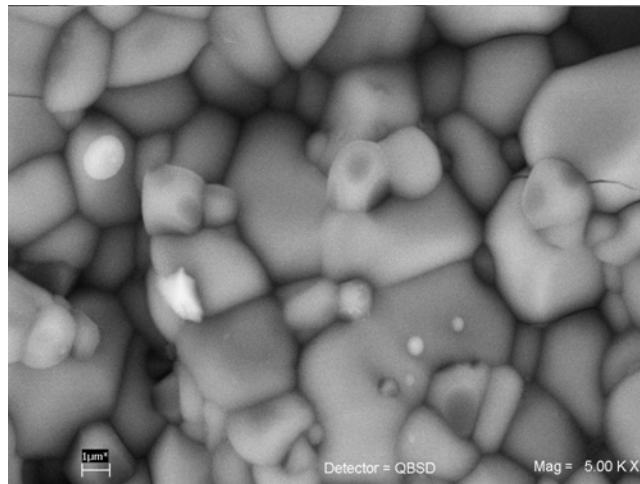


Fig. 3.8 *Pastilla MEB.*

Se observa que se está formando una sola fase a 1300 ° C, sin embargo al dejar la pastilla por más tiempo ésta comenzó a ondularse por lo que se disminuyó la temperatura de sinterización, para evitar la fusión de la pastilla.

Análisis químico por EDS

Se realizó el análisis de EDS en la pastilla a 1300 °C, para conocer los porcentajes atómicos en el compuesto de la micrografía que se ve en la Fig. 3.9.

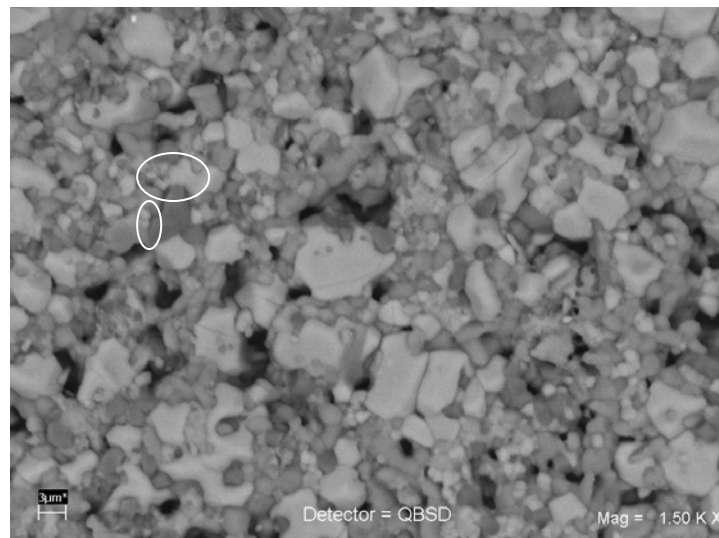


Fig. 3.9. *EDS en la pastilla.*

Se observaron dos distintos tipos de granos en la Fig. 3.9 de color blanco o gris, se indican por un círculo. A cada uno se le realizó un análisis puntual y se encontró experimentalmente el porcentaje atómico que se muestra en la tabla 4:

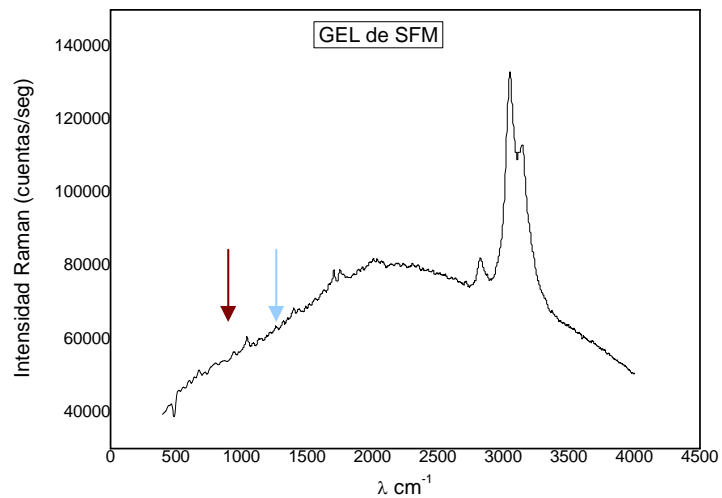
Tabla 4

Elemento	↓ Grano Blanco	↓ Grano Gris	(% Atómico Teórico
	(%) Atómico	(%) Atómico	
O	69.15	81.32	60
Fe	0.49	9.14	10
Sr	14.93	8.76	20
Mo	15.43	0.77	10

Comparando el porcentaje teórico y experimental se observó que en los granos blancos el % atómico se aproxima más al teórico, teniendo en cuenta que la incertidumbre es de $\pm 6\%$. Por otro lado el % atómico del grano gris difiere más del % teórico, por lo que consideramos que MEB es más sensible para observar otras composiciones. Esto se debe a que en DRX el límite de detección de otro tipo de compuestos está en el intervalo de 1 – 3% y es por eso que no se observó la fase de menor proporción. En la Gráfica 3 aparece solo una fase.

Espectroscopia Raman

Para observar los grupos funcionales que tenemos en la muestra se realizó el estudio de espectroscopia Raman en el gel, que fue previamente lavado con agua y secado para no dañar el aparato con el que se realizaron las mediciones, obteniendo la siguiente Gráfica 5.

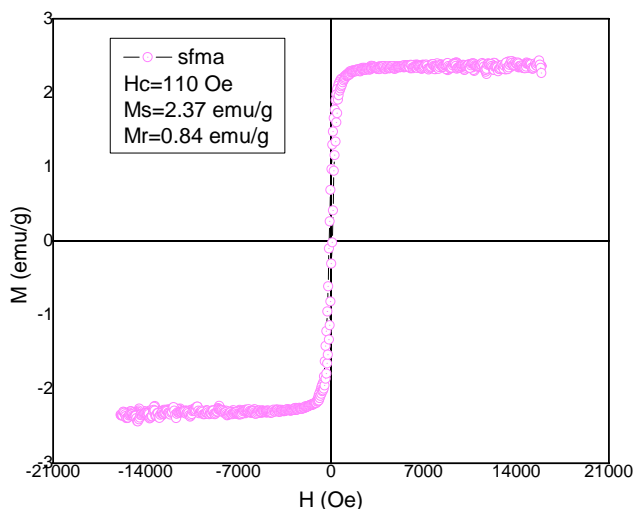


Gráfica 5. Gráfica Raman en el gel, lavado previamente con agua

Sólo se logró identificar dos picos el primero, de la grafica que está señalado y que corresponde al compuesto $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (Tartrato de Hierro (II) n - hidratado), el segundo pico corresponde a la molécula de agua H_2O .

Estudio Magnético del compuesto SFM

La pastilla que se utilizó tuvo un tratamiento térmico a 950 °C durante una semana, se realizaron las mediciones magnéticas en la pastilla donde se observó, que el material presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente como se aprecia en la Gráfica 6.



Gráfica 6. Ciclo de histéresis del compuesto SFM a temperatura ambiente donde H es el campo magnético y M es la magnetización

Observando la curva el tamaño de la histéresis es muy pequeño por lo que podemos decir que es un ferromagneto débil. Este comportamiento lo atribuimos al orden catiónico del Fe y Mo en la estructura cristalina, como se observa en la Fig. 1.2.

En este compuesto podemos concluir que el gel se formó en cuestión de segundos, la estructura que se obtiene fue ortorrómbica PDF40 – 0906. Al calcular los parámetros de red se observó un pequeño desplazamiento de 0.001 que se atribuye al montaje de muestra. Por otro lado se determinó el tamaño de partícula que es del orden de 20 – 60 nm, lo que nos indica que la ruta de síntesis es buena para obtener el tamaño de partícula nanométrica. El comportamiento del compuesto es ferromagnético a temperatura ambiente, comparada con la de reacción en estado sólido que se obtuvo el mismo comportamiento pero a 5 K.

Síntesis

Sustituyendo el valor de $x = 0.2$ en $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$, tenemos $(\text{Fe Mo}_{0.8}\text{Re}_{0.2})\text{O}_{6.3}$, SFMR02, después se realizaron los cálculos estequiométricos que se encuentran en el Apéndice III.

Por lo que las cantidades estequiométricas son:

$$\text{Sr}_2\text{CO}_3 = 1.1060 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.2989 \text{ g}$$

$$\text{MoO}_3 = 0.4315 \text{ g}$$

$$\text{ReO}_2 = 0.1634 \text{ g}$$

Se elaboró el sol de cada catión arriba mencionados. En una disolución ácida, se disolvió el catión Sr^{+2} en 250 ml de agua y 1 ml de ácido acético, con agitación magnética y térmica. Los cationes Fe^{+3} , Re^{+4} se disolvieron, para el primer catión en 500 ml de agua y 12 ml de ácido nítrico, para el segundo catión se disolvió en 350 ml de agua y 10 ml de ácido nítrico, para el catión Mo^{+6} 400 ml de agua y 7 ml ácido clorhídrico, con agitación magnética y térmica.

Para el proceso de síntesis se calcularon las cantidades de EDTA que se encuentran en el Apéndice III, y se agregaron al sol de los siguientes metales:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.1055 \text{ g}$$

$$\text{MoO}_3 = 0.8846 \text{ g}$$

$$\text{ReO}_2 = 0.2210 \text{ g}$$

Para formar el gel se mezclaron los soles, de los cationes correspondientes, y se ajustó el pH con agua e hidróxido de amonio a 4.14. En la tabla 5 se indican las cantidades de los reactivos necesarios para que se realice la polimerización, éstas dependen de la cantidad de la mezcla de los soles (ml).

Tabla 5

Acrilamida	N-N'	α - α'
25g — 250 ml	2.5g — 250 ml	1g — 250 ml
X — 90 ml	X — 90 ml	X — 90 ml
X = 9 g	X = 0.9 g	X = 0.36 g

Como podemos observar las cantidades variaron con respecto a $x = 0.0$, ya que en este sistema está incluido un nuevo elemento Re, y las cantidades estequiométricas, dependen del valor que tome x .

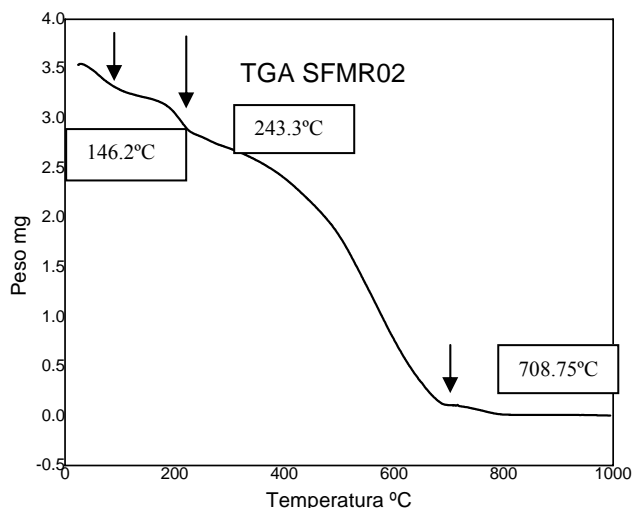
Para este nuevo compuesto, el procedimiento sigue siendo el mismo que el anterior para obtener el gel, como en el caso anterior el color del gel es el mismo.

La única diferencia fue el tiempo de gelación, la gelación tardó un poco más y el tono del color fue más oscuro. Procedemos a deshidratar el gel, el tiempo que tardó fue mucho menos que el anterior (36 min.), con una temperatura de $129\text{ }^{\circ}\text{C}$, suponemos que fue por el agua que contenía, ya que para ajustar el pH se agregaron (20 ml.) de agua porque las cantidades de hidróxido de amonio eran muy grandes (40 ml) y otro factor fue la temperatura de deshidratación que fue mayor de $39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Análisis Térmicos

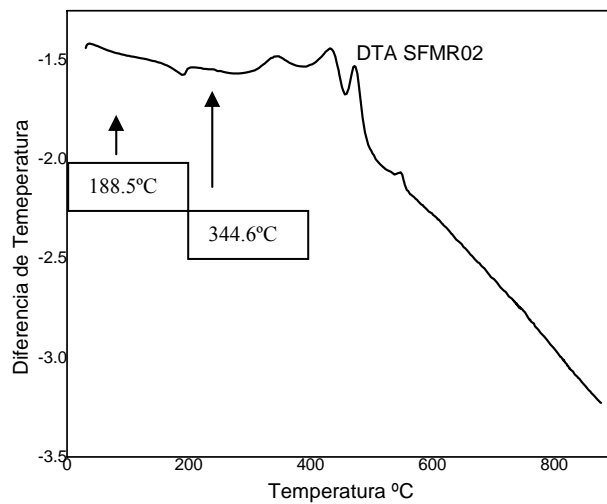
Al analizar el gel seco a temperatura ambiente por TG en atmósfera inerte (N_2) se observó un aumento de peso, debido a la descomposición del agua en H_2 , y O_2 , que es sustituida por N_2 , ya que al exponerlo a la temperatura debiera de haber una pérdida. Después en el laboratorio se realizó en forma manual, se pesó 0.7620 g del gel se colocó en una mufla a una temperatura $230^\circ C$, después de 4 h se sacó la muestra, y se volvió a pesar 0.7226 g, por lo que observamos que hay una pérdida de peso, y lo único que paso fue un aumento de volumen, lo que ocurre cuando se deshidrata el gel en aire ya que en los poros se sustituye el aire.

Por otro lado se realizó el mismo análisis en el xerogel y como se observa realmente si hay una pérdida de peso y la descomposición simultánea del etilendiamina y los carbonatos entre $400 - 600^\circ C$, así como los acetatos, nitratos y cloratos, que se aprecian en la Gráfica 7.



Gráfica 7. TG del xerogel, donde hay pérdida de peso, la descomposición del etilendiamina y los carbonatos entre $400 - 600^\circ C$, también los acetatos, nitratos y cloratos

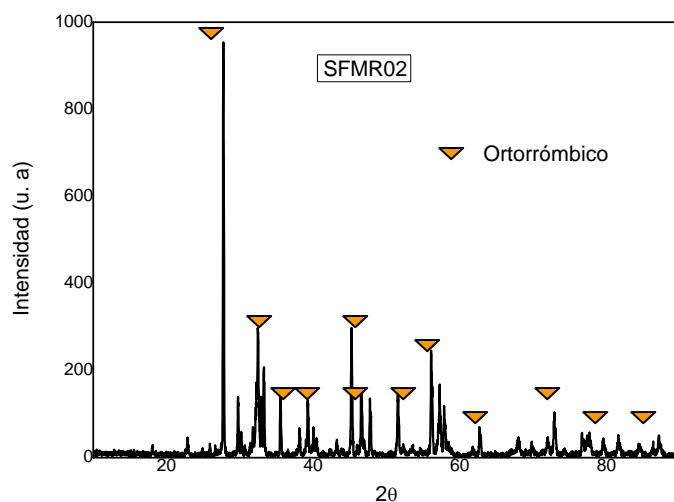
Por ATD de acuerdo con la trayectoria que se observó en el termograma, están presentes varias transiciones exotérmicas y endotérmicas (dependiendo de la temperatura) que representan una reacción de descomposición o formación de un compuesto como se observa en la Gráfica 8. Se comprobó lo que se observó en el termograma de TG la descomposición simultáneamente de los carbonatos y el etilendiamina entre $400 - 600^\circ C$, así como los acetatos, cloratos, nitratos.



Gráfica 8. ATD del xerogel, ocurren reacciones exotérmicas debido a cambios polimórficos, solidificación y endotérmicas debido a deshidratación, cambios polimórficos y punto de fusión

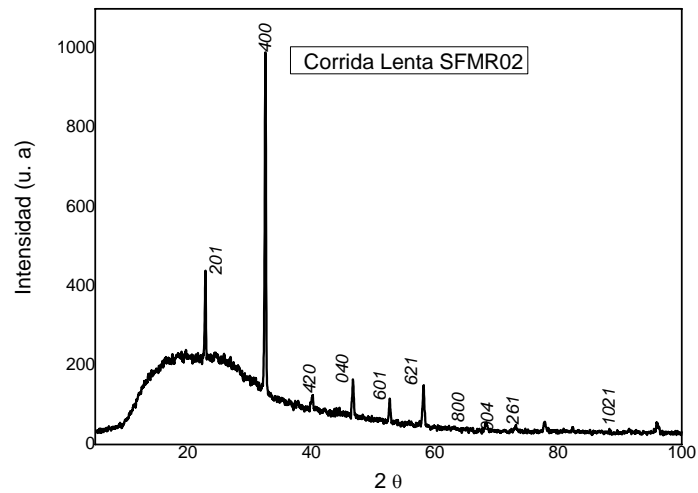
DRX

Se analizó el xerogel 210 °C, por DRX, donde se observa que el compuesto tiene una estructura de celda unitaria ortorrómbico como se aprecia en la Gráfica 9, isoestructural a PDF 40 – 0906.



Gráfica 9 Difractograma del xerogel

Se realizó el mismo procedimiento del sistema anterior para encontrar los parámetros de red con una corrida lenta (12 h), por lo que se obtuvo el siguiente difractograma que se ve en la Gráfica 10. Al calcular los valores se observó un desplazamiento, por lo que se forma una solución sólida sustitucional donde el ión de Re se sustituye aleatoriamente en los sitios de los iones de los átomos del Fe y del Mo.



Gráfica 10 Difractograma del xerogel

En la tabla 6 se muestran los valores que se utilizaron para obtener los parámetros de red.

Tabla 6

$d(\text{Å})$	hkl
1.370	800
1.930	040
1.302	004

En la tabla 7 se realiza una comparación de los parámetros de red obtenidos experimentalmente, y los reportados en el PDF 40 – 0906, donde podemos observar un aumento en el parámetro a y una disminución en los parámetros b y c .

Tabla 7

Experimental	PDF 40 - 0906
$a = 10.976 (1) \text{ Å}$	10.96 Å
$b = 7.704 (1) \text{ Å}$	7.72 Å
$c = 5.464 (1) \text{ Å}$	5.21 Å

Así como también observamos un corrimiento en las distancias interplanares, por lo que tendríamos que saber qué sitio está ocupando el Re.

Micrografías de MEB y MET

Se observó la porosidad del xerogel por MEB para analizar el tamaño del poro que está entre $2 - 20 \mu m$ como se observa en la micrografía de la Fig. 3.10. También observamos pequeñas partículas dispersas en toda la superficie del material. Por lo que se utilizó MET para saber el tamaño de dichas partículas.

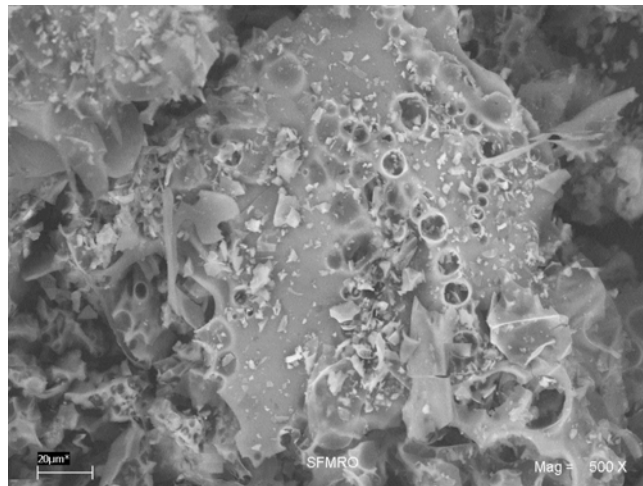


Fig. 3.10 MEB del xerogel donde se aprecia la porosidad

En MET examinamos que el tamaño de la partícula está entre $100 - 360 nm$, como se observa en la Fig. 3.11.



Fig 3.11 MET del xerogel, tamaño de tres partículas que están juntas

Se examinó la pastilla sinterizada a 1300 °C por MEB donde se observan dos fases en la Fig. 3.12. Una fase que es la mayoritaria la cual nombramos como granos blancos, estos granos presentan dos tipos de tamaño muy grandes o muy pequeños. La morfología de los granos blancos grandes tiene forma de hexágonos, más sin embargo para los granos pequeños estos tienen forma cúbica. Para la fase minoritaria que son los granos grises, su tamaño es pequeño y su morfología tiende a tener una geometría definida.

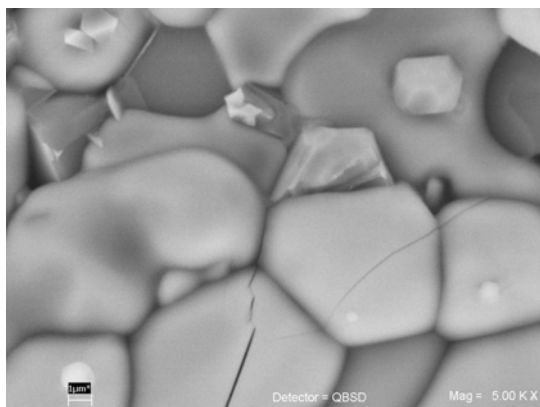


Fig. 3.12 MEB de la pastilla 1300 °C

Micrografías de EDS

Por medio de EDS se realizó un análisis puntual en las regiones marcadas con círculos en la micrografía de la Fig. 3.13 a la pastilla sinterizada a 1300 °C. Un círculo corresponde a los granos blancos y el otro a los granos grises. En la tabla 8 se muestra el % atómico, tanto experimental como teórico del compuesto SFMR02.

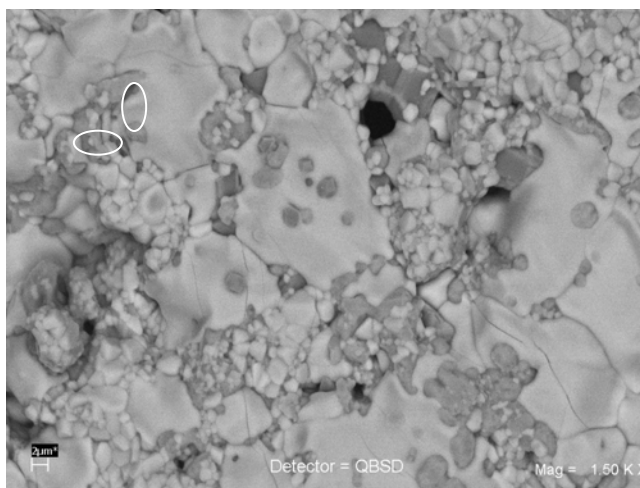


Fig. 3.13 MEB pastilla

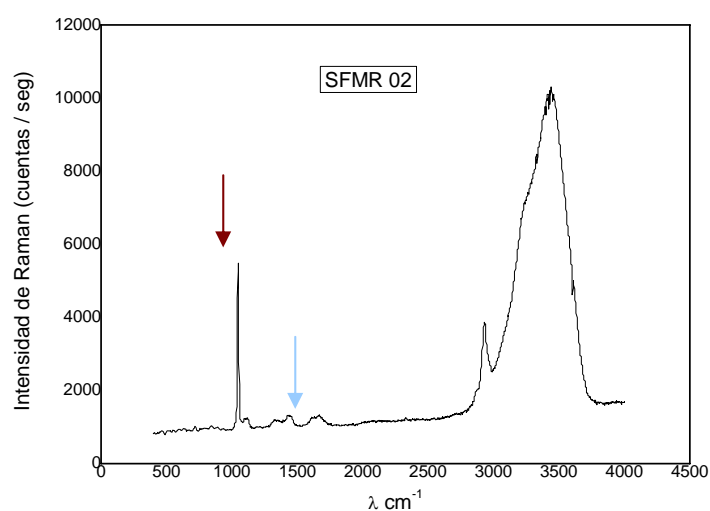
Tabla 8

Elemento	↓		(%)Atómico Teórico
	Grano Blanco	Grano Gris	
O	73.90	72.90	60
Fe	0.25	4.84	10
Sr	12.28	18.80	20
Mo	13.56	3.46	10

Como se puede observar los granos blanco y gris tienen distinto % atómico, si consideramos el % atómico teórico, el % atómico del grano gris corresponde a la composición de partida, mientras que el blanco tiene otra composición por lo que se considera una impureza que en DRX no se observa.

Espectroscopia Raman

Para observar los grupos funcionales en gel seco a temperatura ambiente se realizó el estudio de espectroscopia de Raman y se obtuvo la siguiente Gráfica 11.

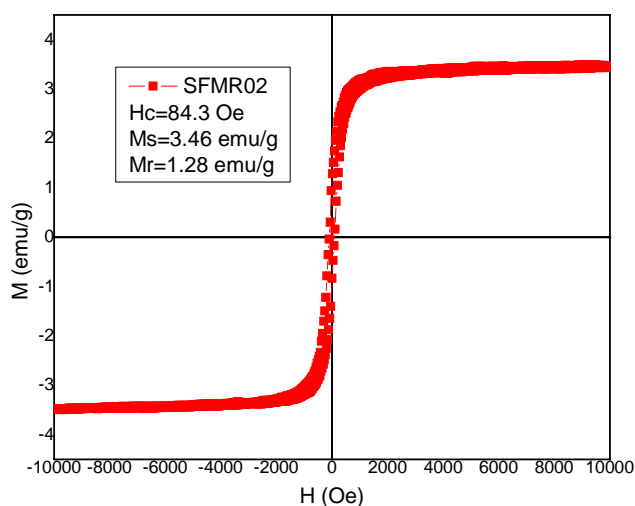


Gráfica .11 Raman en el gel

Se logró identificar el $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. (Tartrato de Hierro (II) n - hidratado), y la molécula de agua H_2O .

El estudio Magnético del compuesto SFMR02

Se llevó a cabo el mismo tratamiento que en el compuesto anterior, $x = 0.0$, es decir que se sinterizó a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una semana, se realizaron las mediciones magnéticas en la pastilla donde se observó, que el material presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente como se aprecia en la Gráfica 12.



Gráfica 12, Ciclo de histéresis del sistema SFMR02, a temperatura ambiente, donde M es la magnetización y H es el campo magnético

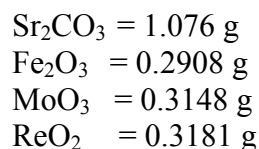
Por el tamaño de histéresis que se observa en la gráfica, se concluye que es ferromagneto débil a temperatura ambiente. Esto se debe al orden catiónico del ión Fe y Mo en la estructura cristalina de la doble perovskita.

En este compuesto el gel se tardó en formarse, la estructura sigue siendo la misma que en el compuesto anterior ortorrómbica PDF 40 – 0906, sin embargo en los parámetros de red se observó un pequeño desplazamiento respecto a los reportados en el PDF, por lo que determinamos que es una solución sólida y su mecanismo es sustitucional. El tamaño de partícula es del orden de $100 - 360\text{ nm}$, estamos en el mismo orden de magnitud que el compuesto anterior. El comportamiento sigue siendo ferromagnético a temperatura ambiente.

Síntesis

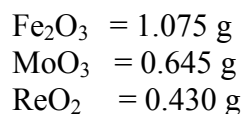
Para $x = 0.4$, tenemos una nueva composición que es, $\text{Sr}_2 (\text{Fe Mo}_{0.6} \text{Re}_{0.4}) \text{O}_{6.1}$, SFMRO4

Como se quieren 2 g del compuesto $\text{Sr}_2 (\text{Fe Mo}_{0.6} \text{Re}_{0.4}) \text{O}_{6.1}$, se realizaron los cálculos de los reactivos en las cantidades estequiométricas que se encuentran en el Apéndice III:



Se elaboró el sol de cada catión arriba mencionado en una disolución ácida. Se disolvió el catión Sr^{+2} en 200 ml. de agua y 1 ml de ácido acético, con agitación magnética y térmica. Los cationes Fe^{+3} , Re^{+4} se disolvieron en 500 ml de agua y 27 ml de ácido nítrico para el primer catión, para el segundo catión se disolvió en 350 ml de agua y 15 ml de ácido nítrico y para el catión Mo^{+6} se disolvió en 500 ml de agua y 7 ml ácido clorhídrico, con agitación magnética y térmica.

Para continuar el proceso de síntesis se calcularon las cantidades de EDTA que se muestran en el Apéndice III, para encapsular los siguientes metales:



Para la formación del gel se mezclaron los soles de los cationes correspondientes, y se ajustó el pH con agua e hidróxido de amonio a 4.14. En la tabla 9 se indican las cantidades de los reactivos necesarios para que se realice la polimerización.

Tabla 9

Acrilamida	N-N'	α - α'
55g — 550 ml	55g — 550 ml	3g — 550 ml
X — 500 ml	X — 500 ml	X — 500 ml
X = 50 g	X = 5 g	X = 2.7g

El proceso es el mismo que en las anteriores composiciones de x , el procedimiento de la gelación que se llevó a cabo en 1 mn como se muestra en la siguiente Fig. 3.14.

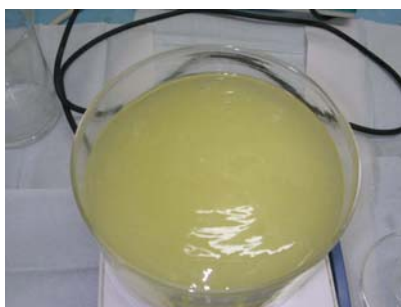


Fig. 3.14 Gel después de un minuto

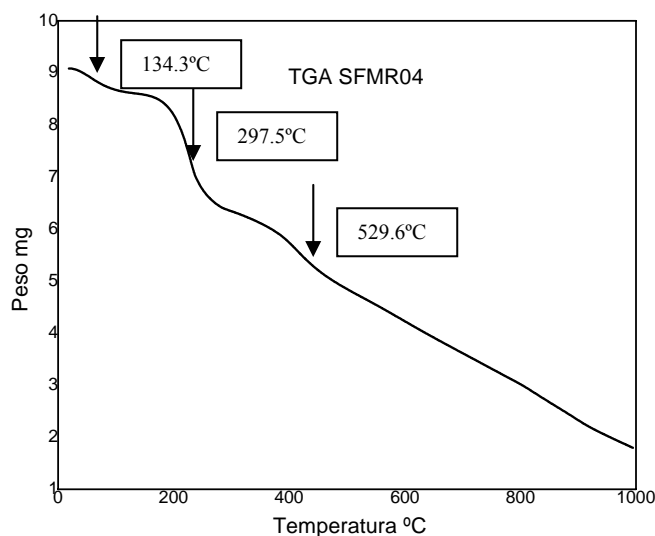
Después se continúa con la deshidratación del gel a 120 °C por una hora y media obteniendo el xerogel Fig. 3.15.



Fig. 3.15 xerogel listo para molerse en el mortero de ágata

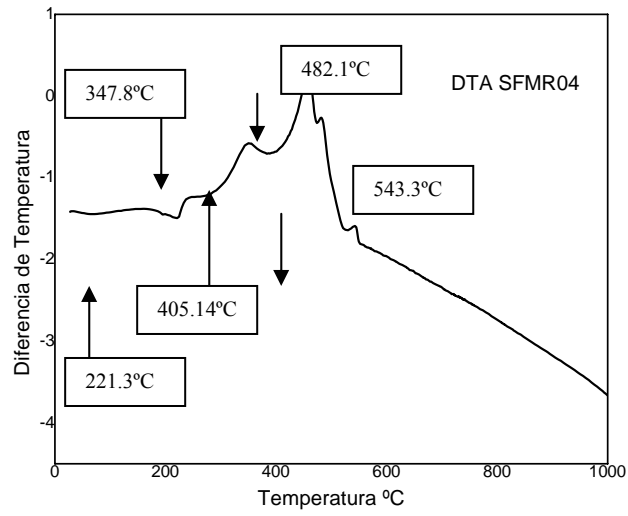
Análisis Térmicos

Para el análisis de TG observamos que también hay una pérdida de peso en el xerogel como se aprecia en la Gráfica 13. Observamos la pérdida de agua ~ 90 °C, se descompone simultáneamente el etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, así como cloratos, acetatos y nitratos.



Gráfica 13 TG del xerogel donde hay una descomposición del etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, así como los cloratos, nitratos y acetatos

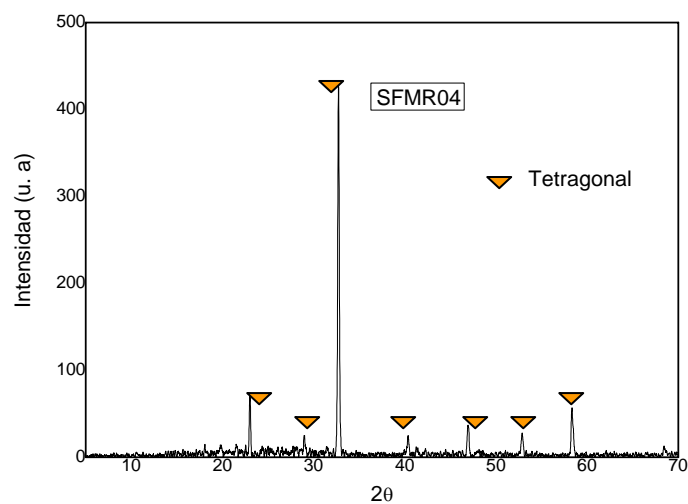
Por DTA de acuerdo con la trayectoria que se observa en el termograma, éste presenta varias transiciones exotérmicas y endotérmicas (dependiendo de la temperatura) se debe a una reacción de descomposición o formación de un compuesto como se ve en la Gráfica 14. Se comprobó lo que se observó en el termograma de TG la descomposición simultánea del etilendiamina y los carbonatos entre 400 - 600° C, así como la descomposición de los acetatos, nitratos, cloratos.



Gráfica 14 ATD del xerogel, se observan reacciones endotérmicas cambio polimórfico deshidratación y exotérmicas solidificación, cambio polimórfico

DRX

Por DRX del xerogel deshidratado a 120 °C por 1 h 30 m., se observó una estructura diferente a las dos primeras composiciones de $x = 0.0$ y 0.2 . La celda unitaria con estructura tetragonal es isoestructural al PDF 39- 0954, como se muestra en la Gráfica 15.

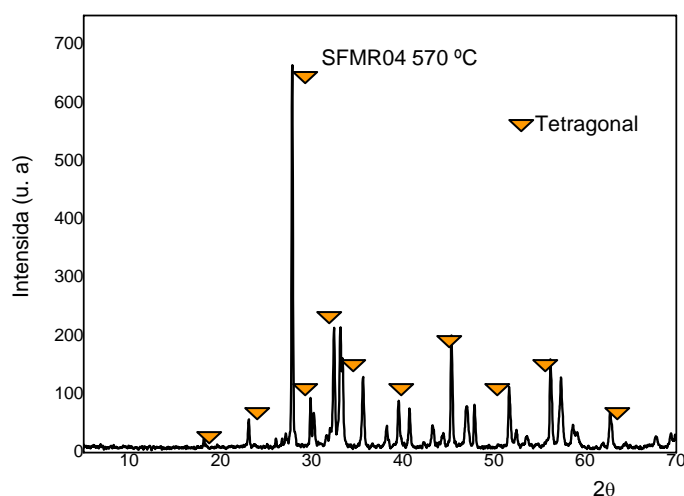


Gráfica 15 Difractograma del xerogel

En el proceso de la síntesis del gel, se obtuvo un xerogel de diferente color al de los dos xerogeles anteriores a $x = 0.0$ y 0.2 , en este caso el color fue anaranjado.

Posteriormente se elaboraron las pastillas que se someten a una temperatura de 1200 °C por 17 d. Cambió la coloración a negro, por lo que se realizó otro análisis de DRX para observar si la estructura prevalecía, se observó una nueva fase cúbica isoestructural al PDF 34- 0638.

Se realizó DRX con temperatura al xerogel, las temperaturas se fijaron de acuerdo con el análisis de TG, donde se observó la pérdida de peso relacionada con la descomposición de los reactivos de partida. Para observar si había cambios en la estructura al variar la temperatura, observamos que a 221 °C se inicia la formación de la estructura cúbica y a 297 °C la estructura tetragonal. Por lo que concluimos que tanto la estructura tetragonal y la cúbica son fases metaestables, ya que no se observan por DRX a temperatura ambiente. Se elaboró una pastilla y se dejó reaccionar a 570 °C durante 6 días la cual se enfrió rápidamente en hielo, donde vemos que se favoreció la estructura tetragonal con PDF 85 - 0586, como se observa en la Gráfica 16.



Gráfica 16 Difractograma

Para obtener los parámetros de red se realizó una corrida lenta (12 h), por lo que se obtuvo la siguiente Gráfica 17. Utilizando los valores de la tabla 10 los cuales se sustituyeron en la ecuación 5, nos dan los valores de la tabla 11.

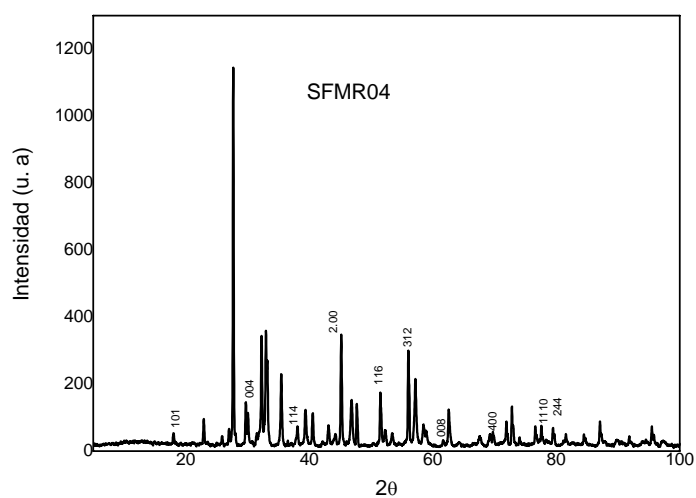
Tabla 10

$d(\text{Å})$	hkl
1.348	400
1.50	008

Tabla 11

Experimental	PDF 85 - 0586
$a = 5.392 (1) \text{ Å}$	5.394 Å
$b = 5.392 (1) \text{ Å}$	5.394 Å
$c = 12 (1) \text{ Å}$	12.02 Å

Observando los valores de la tabla 11 vemos que los valores experimentales son isoestructurales al PDF 85 – 0586 que corresponde al compuesto SrMoO₄. Partimos de la composición Sr₂Fe (Mo_{0.6}Re_{0.4})O_{6.1} esto implica que en el sitio del Mo se estaría sustituyendo aleatoriamente con Re y Fe. Sin embargo también se puede decir que el Re y Fe están substituidos junto con el Mo, ya que en el difractograma no se observan impurezas de estos dos iones.



Gráfica 17 Difractograma del xerogel

Micrografías de MEB y MET

Por otro lado se realizó MEB al xerogel a 120 °C que se muestra en la Fig. 3.14 observamos que no hay porosidad en el xerogel, pero sí se aprecian partículas muy pequeñas las cuales se analizaron por MET para determinar el tamaño de dichas partículas.

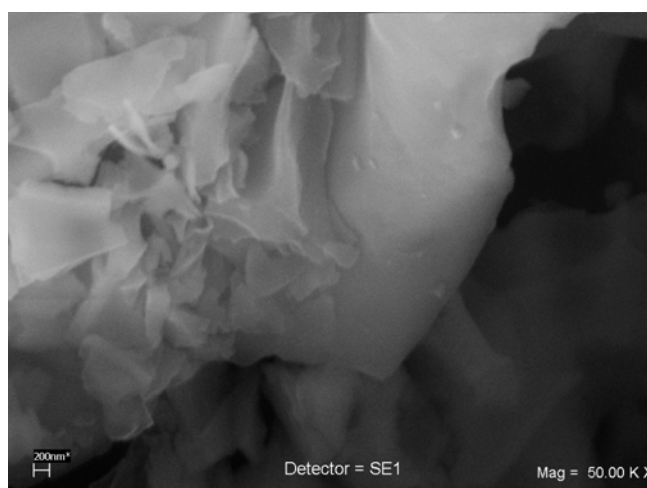


Fig. 3.14 MEB en el xerogel a 120 °C por 1h 30 m.

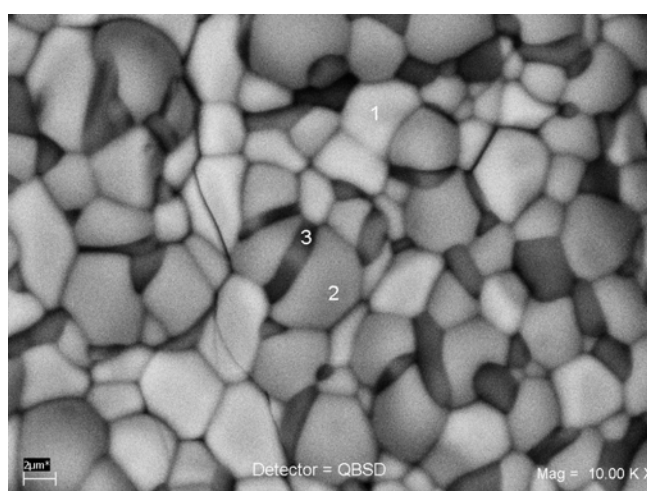


Fig. 3.15 MEB en la pastilla sinterizada a 900 °C

En la pastilla sinterizada a 900 °C se observaron tres distintas fases, como se muestra en la Fig. 3.15, numeradas 1, 2 y 3. Tenemos tres tipos de granos, el grano número 3 tiene la forma de disco que está en medio de los granos 1 y 2, el grano gris número 2 es más grande comparado con el grano blanco número 1. Esta mezcla de tres fases se observó también por DRX. Esto quiere decir que la proporción de las tres fases es mayor a 3% ya que fue detectada por DRX.

Por otro lado también se realizó MEB a la pastilla de 570 ° C, que en DRX sólo muestra una estructura tetragonal y que es metaestable. Presenta un tamaño de grano más pequeño comparado con la pastilla sinterizada a 900 ° C y su morfología no está bien definida como se muestra en la Fig. 3.16.

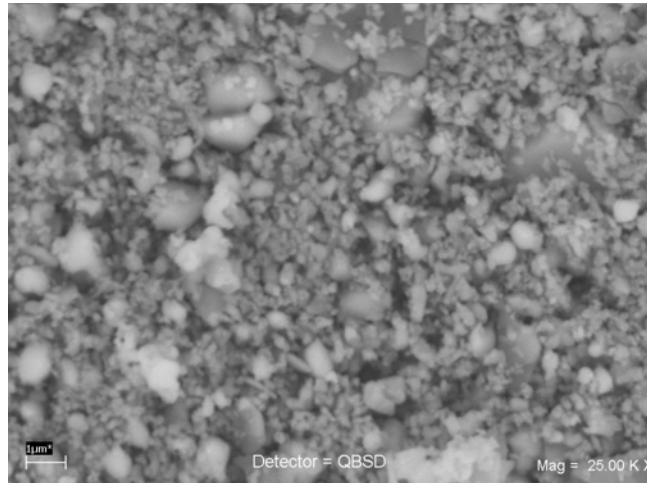


Fig.3.16 MEB en la pastilla sinterizada a 570 ° C

El xerogel a 120 ° C se observó por MET y el tamaño de la partícula es de 360 *nm* como se aprecia en la Fig. 3.17.



Fig. 3.17 MET en el xerogel

Micrografías de EDS

Se realizó EDS a la pastilla sinterizada a una temperatura de 900 °C, como se observa en la Fig. 3.15, se observaron tres diferentes fases las cuales se enumeraron por 1, 2 y 3. En la tabla 12 se muestran los porcentajes atómicos de las tres fases que son el grano blanco que fue señalado con el número 1 en la Fig. 3.15, grano gris con el número 2 y el grano negro con el número 3:

Tabla 12

	↓ Grano Blanco	↓ Grano Gris	↓ Grano Negro	
Elemento	(%)Atómico	(%)Atómico	(%)Atómico	(%)Atómico Teórico
O	75.45	73.89	67.36	60
Fe	0.00	8.91	3.40	10
Sr	12	13.54	17.40	20
Mo	12.56	3.65	1.55	10

Como se puede observar en la tabla 12, los % atómicos de los granos blanco, gris y negro son diferentes. Si comparamos el % atómico del grano gris con el % atómico teórico, éste corresponde a la composición de partida, mientras que los granos blanco y negro tienen otra composición, por lo que consideramos que son impurezas que en DRX no se observaron.

A la pastilla de 570° C, metaestable con estructura tetragonal, también se le realizó el mismo análisis, donde se observan dos tipos de granos uno blanco y uno gris. Sólo se hizo un análisis puntual en el grano blanco cuyos datos se muestran en la tabla 13.

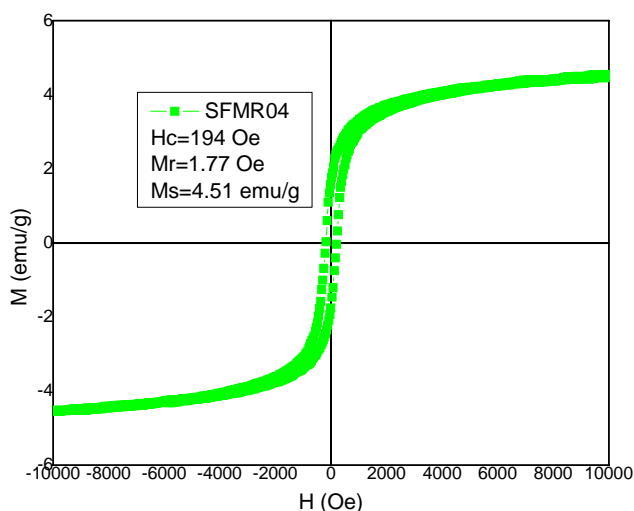
Tabla 13

	↓ Grano Blanco	
Elemento	(%)Atómico	(%)Atómico Teórico
O	40.95	60
Fe	45.13	10
Sr	11.80	20
Mo	2.12	10

El análisis que se realizó en el grano blanco nos indica que no corresponde al % atómico teórico.

Estudio Magnético del compuesto SFMR04

Se realizó la medición de las propiedades magnéticas en la pastilla que fue sinterizada a 570 ° C durante 6 días, enfriada rápidamente con hielo que fue la temperatura a la cual se tiene sólo una fase, una fase metaestable con estructura tetragonal. En la Gráfica 18 observamos que el material tiene un comportamiento de un ferromagneto débil.



Gráfica 18, Ciclo de histéresis del sistema SFMR04, a temperatura ambiente donde M es la magnetización y H es el campo magnético

Se observa en la gráfica que la curva de la histéresis es pequeña, por lo que decimos que es débil el ferromagnetismo. Este comportamiento es debido al orden catiónico de los iones del Fe y el Mo en la estructura cristalina.

En este compuesto se tuvieron problemas para obtener una sola fase, ya que se obtuvo una mezcla de fases en la pastilla sinterizada a 1200 °C, esta mezcla presentó estructura tetragonal y cúbica. Por lo que se decidió realizar DRX con temperatura tomando como referencia las temperaturas que marcó el TG. Se observó que a 221 °C se inicia la formación de la estructura cúbica y a 297 °C la estructura tetragonal. Se decidió dejar la pastilla a 570 °C por tres días y enfriarla rápidamente para capturar la fase, por lo que se logró capturar una fase metaestable con celda unitaria tetragonal.

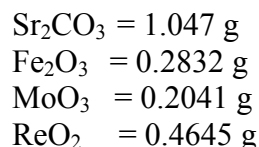
En el caso del tamaño de partícula es del orden de 360 nm. El comportamiento que presenta es ferromagnético a temperatura ambiente.

Síntesis

Para $x = 0.6$, tenemos una nueva composición que es, $\text{Sr}_2(\text{FeMo}_{0.4}\text{Re}_{0.6})\text{O}_{5.9}$, SFMRO6.

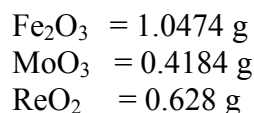
Para preparar 2 g del compuesto $\text{Sr}_2(\text{Fe Mo}_{0.4}\text{Re}_{0.6})\text{O}_{5.9}$.

Se requieren las cantidades estequiométricas calculadas en el Apéndice III, siguiendo el mismo procedimiento que en los tres casos anteriores tenemos:



Se elaboró el sol de cada catión arriba mencionado, en una disolución ácida. Se disolvió el catión Sr^{+2} en 250 ml. de agua y 1 ml de ácido acético, con agitación magnética y térmica. Los cationes Fe^{+3} , Re^{+4} se disolvieron, para el primer catión en 600 ml de agua y 27 ml de ácido nítrico, para el segundo catión se disolvió en 350 ml de agua y 15 ml de ácido nítrico, para el catión Mo^{+6} en 500 ml de agua y 10 ml ácido clorhídrico, con agitación magnética y térmica.

Para continuar el proceso de síntesis se calcularon las cantidades de EDTA que se indican en el Apéndice III, que se utilizaron para encapsular los siguientes metales:



Para la formación del gel se mezclaron los soles, de los cationes correspondientes, y se ajustó el pH con agua e hidróxido de amonio a 5.65. En la tabla 14 se indican las cantidades de los reactivos necesarios para que se realice la polimerización.

Tabla 14

Acrilamida	N-N'	α - α'
50g — 500 ml	50g — 500 ml	2.5 — 500 ml
X — 450 ml	X — 450 ml	X — 450 ml
X = 50 g	X = 4.5 g	X = 2.25g

En este sistema se tuvo dificultades para formar el gel, ya que el acrilamida no se disolvió completamente en la disolución, y así el MBA, y el AIBN, por lo que en vez de formarse un gel se formó un coloide como se observa en la Fig. 3.17



Fig. 3.17 a) Acrilamida tratando de disolverse



Fig. 3.17 b) Después se agregó el N- N' el cual no se disolvió por completo

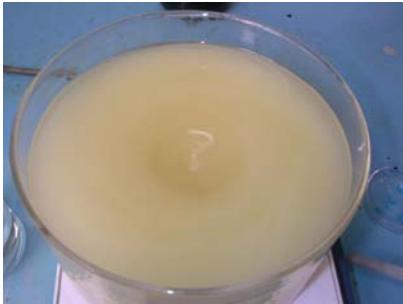


Fig. 3.17 c) Posteriormente se agrega el α - α' formando una solución amarilla y espesa



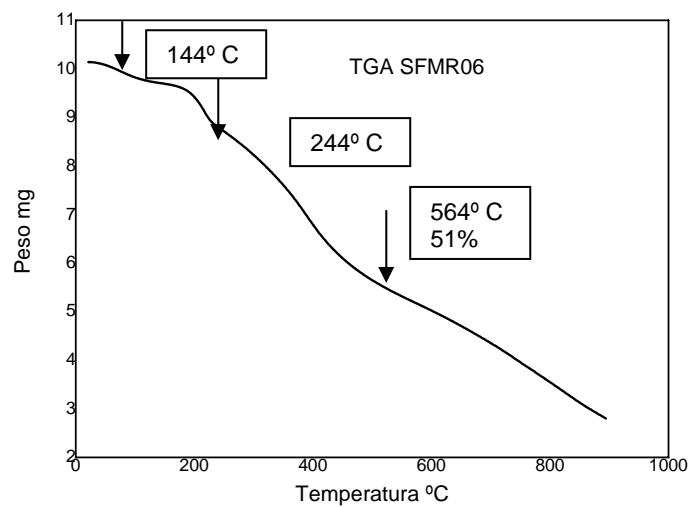
Fig. 3.17 d) Se formó un coloide en lugar del gel

Después de que se formó el coloide se procedió a deshidratarlo, por lo que se dejó en la parrilla hasta que se secó por completo. Posteriormente se colocó en la mufla para que se terminara de deshidratar, este proceso duró 12 h aproximadamente a 90 °C.

Se molió con un mortero de ágata, para obtener los polvos policristalinos del xerogel.

Análisis Térmicos

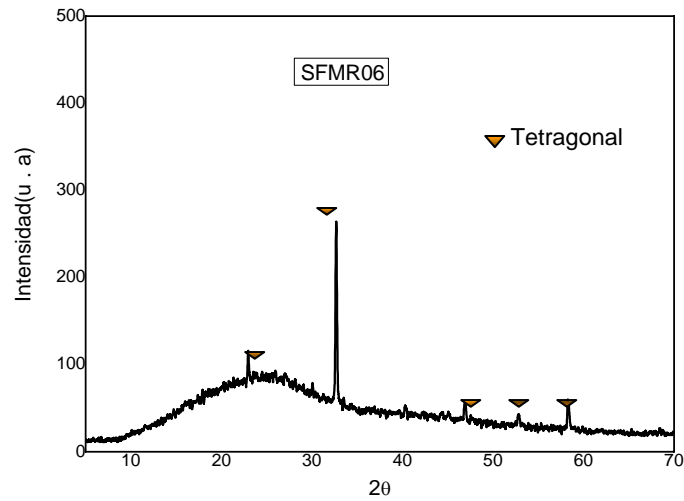
Se realizó el análisis de TGA en el xerogel deshidratado 225 °C donde se observó una pérdida de peso conforme aumentó la temperatura. En la Gráfica 19 observamos la pérdida de agua ~ 90 °C, y entre 400 – 600 °C se descompone simultáneamente el etilendiamina y los carbonatos, así como los acetatos, nitratos, cloratos.



Gráfica 19. TG del xerogel, deshidratación, pérdida de peso, descomposición del etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, los cloratos, acetatos y nitratos

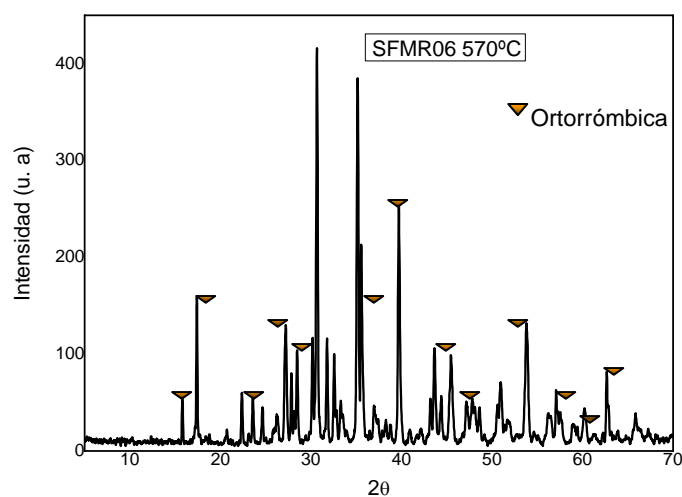
DRX

Por DRX en el xerogel a 225 °C encontramos una estructura de celda unitaria tetragonal isoestructural a PDF 39 – 0954 como se observa en la Gráfica 20. Esta estructura tetragonal es diferente a la obtenida en $x = 0.4$.



Gráfica 20 Difractograma del xerogel

Se sintetizaron los policristales a 900 °C por 3 d. y después se elaboró la pastilla y se realizó DRX y se observó una mezcla de dos fases. Una de estructura cúbica con PDF 39 – 1346 y la otra de estructura tetragonal con PDF 47 – 0609. Tanto las estructuras cúbica y tetragonal son diferentes a las obtenidas en $x = 0.4$ cuando se tiene la mezcla de fases. Se sinterizó a 570 °C por 3 d., y se enfrió rápidamente en una mezcla de alcohol etílico y nitrógeno líquido (- 41 °C) para capturar una sola fase por lo que resultó una estructura ortorrómbica PDF 71– 2414, como se observa en la Gráfica 21. Pero esta estructura es diferente a la obtenida en $x = 0.0$ y 0.2.



Gráfica 21. Difractograma del xerogel

Para encontrar los parámetros de red se realizó una corrida lenta (12 h) como se muestra en la Gráfica 22, utilizando la ecuación (5) para el sistema ortorrómbico sustituyendo los valores de la tabla 15:

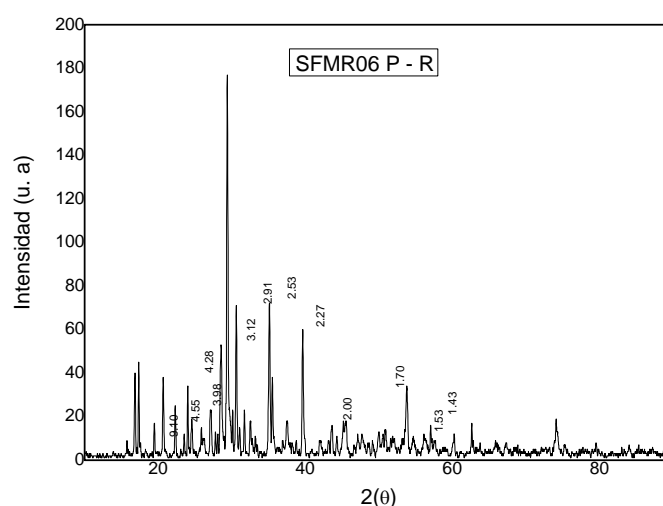
Tabla 15

$d(\text{Å})$	hkl
3.1270	400
2.5257	060
2.727	002

Sustituyendo estos valores en la ecuación 5, se muestran los resultados de los parámetros de red en la tabla 16.

Tabla 16

Experimental	PDF 71 - 2114
$a = 12.50 (1) \text{ Å}$	12.50 Å
$b = 15.15 (1) \text{ Å}$	15.19 Å
$c = 5.45 (1) \text{ Å}$	5.44 Å



Gráfica 22. Difractograma del xerogel

Observamos que hay un pequeño desplazamiento en los valores de a y b , también se le atribuye a la sustitución aleatoria de los iones Re y Mo en la estructura cristalina. Por otro lado tenemos que la forma de enfriar el compuesto nos da distintas estructuras como es el caso de $x = 0.4$ (tetragonal) y para $x = 0.6$ nos regresa a la estructura ortorrómbica con otro PDF de $x = 0.0$ y 0.2 . Por lo que también es una solución sólida, de celda unitaria ortorrómbica.

Micrografías de MEB y MET

Se realizó por MEB para el xerogel deshidratado a 225 °C, como se muestra en la Fig. 18. el tamaño del oro está entre 0.6 – 6 μm . También se pueden apreciar algunas partículas muy pequeñas en la superficie del xeogel. Se utilizó MET para saber el tamaño de dichas partículas.

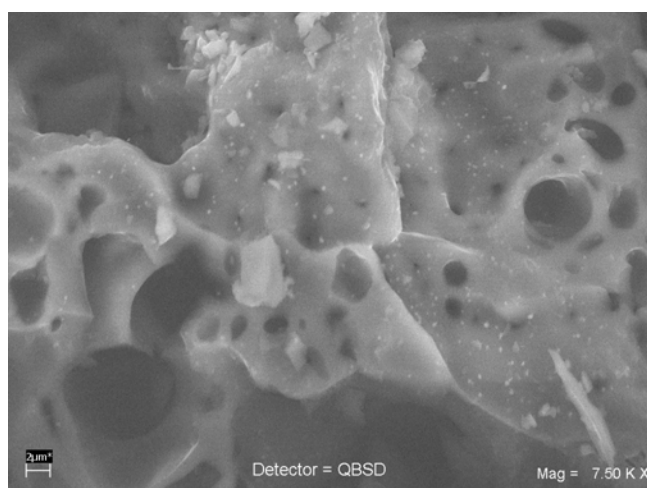


Fig. 18. MEB en el xerogel



Fig. 19. MEB en la pastilla a 570 °C

En la pastilla sinterizada a 570 °C y enfriada rápidamente con la mezcla de alcohol y nitrógeno líquido se analizó por MEB como se aprecia en la Fig. 19. Se observan dos fases a las que llamamos blanco y gris los cuales están marcadas en la fig. el grano gris es más grande que el grano blanco, la morfología del grano gris en algunos casos es de tipo laminar y en otros tiene forma triangular, por otro lado la morfología del grano blanco no esta bien definida.

En el xerogel se realizó el análisis de TEM, por lo que el tamaño de las partículas están entre 29 – 43 nm como se observa en la micrografía de la Fig. 20.



Fig. 20. MET en el xerogel

Micrografías de EDS

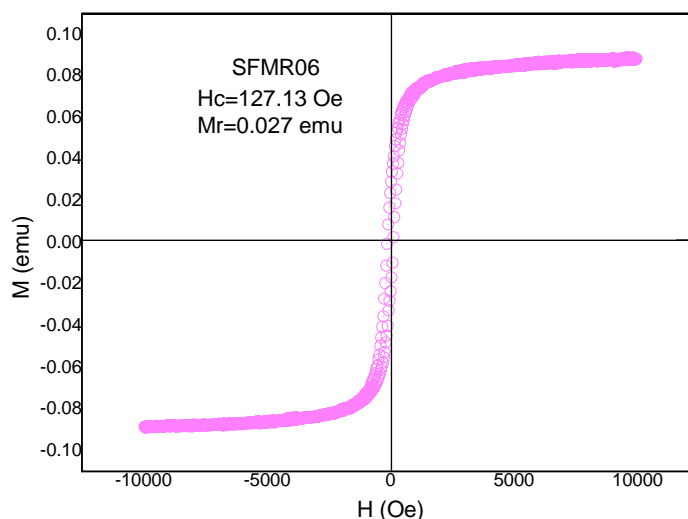
En la pastilla sinterizada a 570 °C, se realizó EDS obteniendo los porcentajes atómicos de la composición, el análisis fue global, como se aprecia en la tabla 17, ya que no se pudo realizar el análisis puntual en los dos distintos granos. Por lo que concluimos que no se aproxima el % atómico teórico.

Tabla 17

Elemento	(%)Atómico	(%)Atómico Teórico
O	85.77	60
Fe	5.05	10
Sr	8.78	20
Mo	0.40	10

Estudio Magnético del compuesto SFMR06

La pastilla fue sinterizada a 570 °C por 3 d., se realizaron las mediciones magnéticas en la pastilla donde se observó, que el material presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente como se aprecia en la Gráfica 21.



Gráfica 21. Ciclo de histéresis del compuesto SFMR06 donde M es la magnetización y H es el campo magnético

Por el tamaño de histéresis que se observa en la gráfica, se concluye que es ferromagneto débil a temperatura ambiente. Esto se debe al orden catiónico del ión Fe y Mo en la estructura cristalina de la doble perovskita.

En este caso no se formó el gel sino un coloide, debido al valor de que toma x . Por otro lado en DRX se obtuvo una mezcla de fases con estructura tetragonal y cúbica. Por lo que se utilizó el mismo método que en el compuesto anterior $x = 0.4$, se puso la pastilla a 570 °C, por el mismo tiempo sin embargo el enfriado fue con N_2 líquido y alcohol (- 41 °C), por lo que se obtuvo una estructura ortorrómbica diferente en $x = 0.0$ y 0.2 por lo que la consideramos metaestable. Por ser una estructura ortorrómbica podemos decir que la solubilidad aumenta. El tamaño de partícula permanece en el orden de 29 – 43 nm. El comportamiento que presenta este compuesto es ferromagnético a temperatura ambiente.

Síntesis

Sustituyendo el valor de $x = 0.8$ en $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6+z}$ tenemos una nueva composición que es, $\text{Sr}_2(\text{Fe Mo}_{0.2}\text{Re}_{0.8})\text{O}_{5.7}$, SFMRO8.

Para preparar 2 g del compuesto $\text{Sr}_2(\text{FeMo}_{0.2}\text{Re}_{0.8})\text{O}_{5.7}$.

Se necesitan las cantidades de los reactivos, y los cálculos se muestran en el Apéndice III:

$$\begin{aligned}\text{Sr}_2\text{CO}_3 &= 1.02 \text{ g} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0.2759 \text{ g} \\ \text{MoO}_3 &= 0.099 \text{ g} \\ \text{ReO}_2 &= 0.6035 \text{ g}\end{aligned}$$

Se elaboró el sol de cada catión arriba mencionados, en una disolución ácida. Se disolvió el catión Sr^{+2} en 250 ml. de agua y 2 ml de ácido acético, con agitación magnética y térmica. Los cationes Fe^{+3} , Re^{+4} se disolvieron, para el primer catión en 800 ml de agua y 29 ml de ácido nítrico, para el segundo catión se disolvió en 400 ml de agua y 18 ml de ácido nítrico, para el catión Mo^{+6} en 500 ml de agua y 10 ml ácido clorhídrico, con agitación magnética y térmica.

Para continuar el proceso de síntesis se realizaron los cálculos de las cantidades de EDTA que se muestran en el Apéndice III, que sirvieron para encapsular a los siguientes metales:

$$\begin{aligned}\text{Fe}_2\text{O}_3 &= 1.020 \text{ g} \\ \text{MoO}_3 &= 0.020 \text{ g} \\ \text{ReO}_2 &= 0.8164 \text{ g}\end{aligned}$$

Para formar el gel se mezclaron los soles, de los cationes correspondientes, y se ajustó el pH con agua e hidróxido de amonio a 4.61. En la tabla 18 se indican las cantidades de los reactivos necesarios para que se realizara la polimerización.

Tabla 18

Acrilamida	N-N'	α - α'
40g — 400 ml	40g — 400 ml	2.0 — 400 ml
X — 400 ml	X — 400 ml	X — 400 ml
X = 40 g	X = 4.0 g	X = 2.0 g

En esta composición se tuvieron dificultades para formar el gel, ya que el acrilamida no se disolvió completamente en la disolución, como en el caso anterior por lo que no se le agregó completamente el acrilamida que se pesó así como el MBA y el AIBN. Por lo que en vez de formarse un gel se formó un coloide como se aprecia en la Figura 21, y la forma de deshidratar fue la misma que en el compuesto SFMR06.



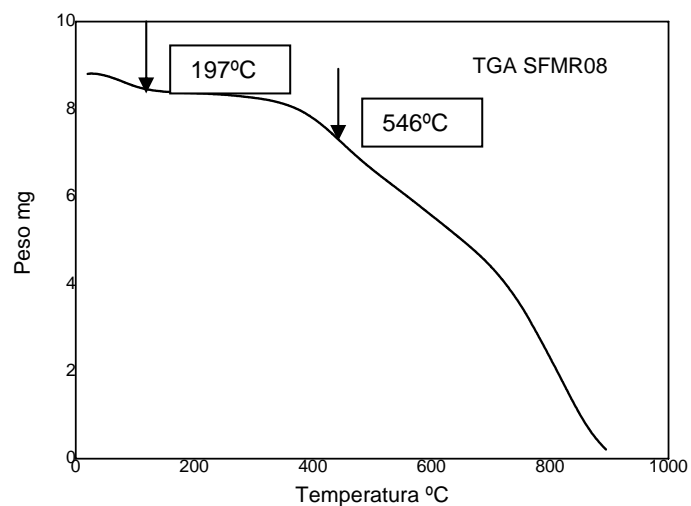
Fig. 21 a) Formación del coloide



Fig. 21 b) La deshidratación se llevó a cabo en la misma parrilla dejando que se secase la disolución obteniendo el xerogel

Análisis Térmicos

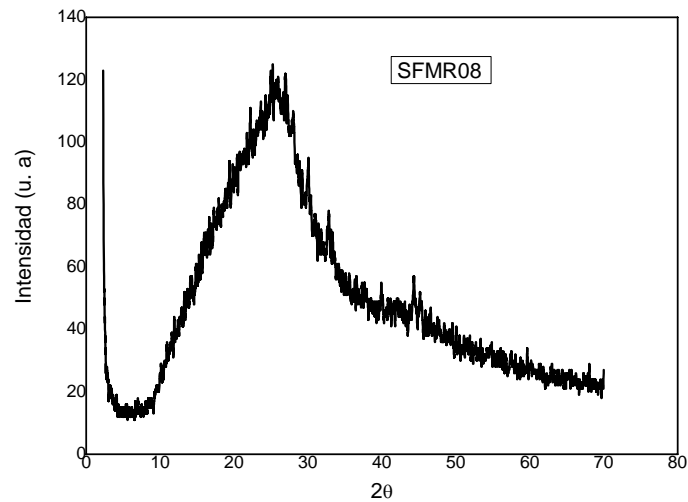
En el xerogel deshidratado a 225 °C en la parrilla por varias horas observamos en la Gráfica 22, que hay una pérdida de agua a 98 °C y una descomposición simultánea de los carbonatos etilendiamina entre 400 – 600 °C, así como también cloratos, acetatos y nitratos.



Gráfica 22. TG en el xerogel, deshidratación, pérdida de peso, descomposición del etilendiamina y los carbonatos entre 400 – 600 °C, los cloratos, acetatos y nitratos

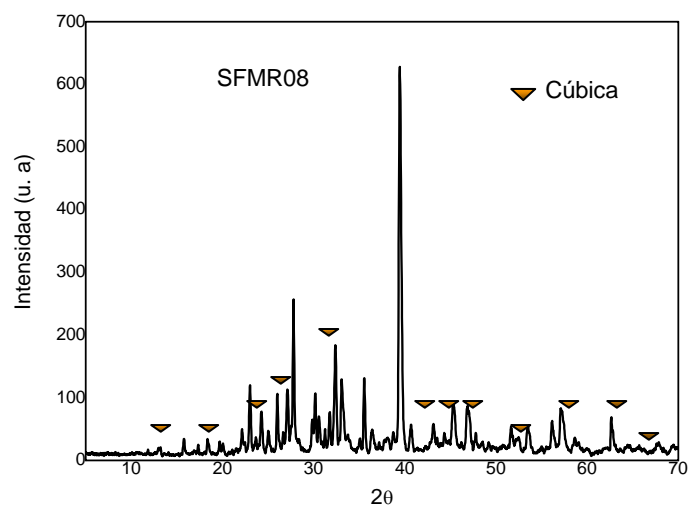
DRX

En el xerogel deshidratado a 225 °C analizado por DRX observamos una estructura amorfa como se aprecia en la Gráfica 23, sin embargo se logró identificar algunos picos, relacionados a las celdas unitarias ortorrómbica, tetragonal y cúbica.



Gráfica 23. Difractograma del xerogel con estructura amorfa

Se sintetizó la pastilla a 900 °C y se analizó por DRX donde se observó una estructura con celda unitaria cúbica isoestructural a PDF 39 – 1346 como se aprecia en la Gráfica 24. La estructura que se obtuvo para este compuesto es diferente a la obtenida en $x = 0.4$, cuando se tenía la mezcla de fases.



Gráfica 24. Difractograma del compuesto SFMR08

Micrografías de MEB y MET

En el xerogel deshidratado a 225 °C se observó por MEB y al analizar el tamaño del poro se determinó que está entre $0.5 - 5 \mu\text{m}$ como se aprecia en la micrografía de la Fig.22.

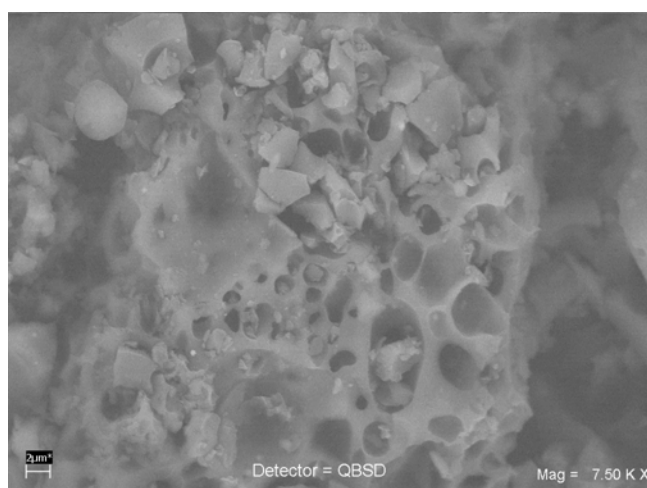


Fig. 22. MEB en el xerogel

En la pastilla sintetizada a 900 °C del xerogel analizada por MEB se observan dos distintas fases una que es mayor y la otra menor, por otro lado su morfología no está bien definida para ambas fases como se observa en la micrografía de la Fig. 23.

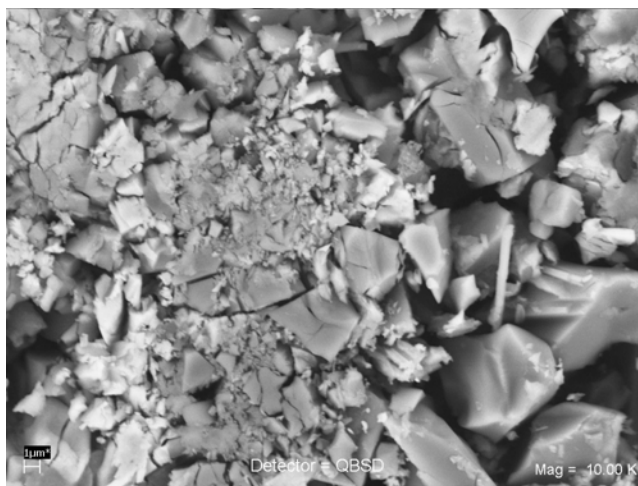


Fig. 23. MEB en la pastilla 900 °C

Para este compuesto no se realizó MET, ya que el xerogel tiene estructura amorfa.

Micrografías de EDS

En la pastilla sintetizada a 900 °C del xerogel, se realizó EDS obteniendo el % atómico, este análisis fue global ya que no se le pudo realizar a cada uno de los granos.

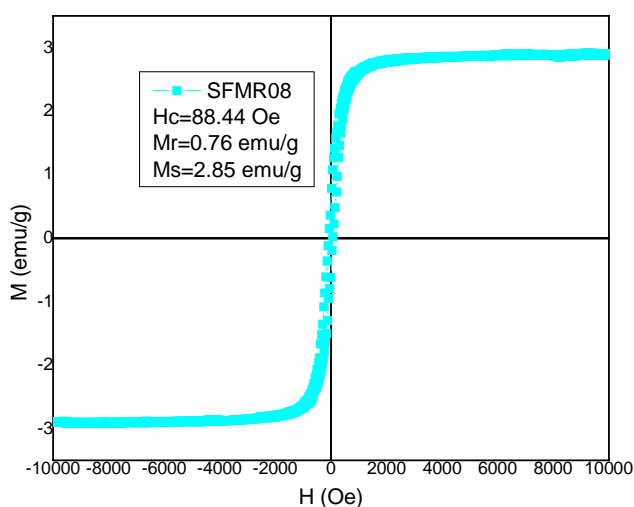
Tabla 19

Elemento	(%)Atómico	(%)Atómico Teórico
O	80.24	60
Fe	3.90	10
Sr	15.87	20
Mo	0.40	10

En la tabla 19 se observan el % atómico obtenido experimentalmente y comparado con el % teórico, el % atómico experimental no se aproxima al teórico.

Estudio Magnético del compuesto SFMR08

La pastilla fue sintetizada a 900 °C, se realizaron las mediciones magnéticas en la pastilla donde se observó, que el material presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente como se aprecia en la Gráfica 25.



Gráfica 25. Ciclo de histéresis del compuesto SFMR08 donde M es la magnetización y H es el campo magnético

Se observa en la gráfica que la histéresis es pequeña, por lo que decimos que es un ferromagneto débil. Este comportamiento es debido al orden catiónico de los iones del Fe y el Mo en la estructura cristalina.

En este compuesto también se obtuvo un coloide en vez del gel. En DRX se observa una estructura cúbica PDF 39 – 1346, sin embargo como en el xerogel presenta una estructura amorfa por lo que no se mide el tamaño de partícula. El comportamiento que presenta es ferromagneto a temperatura ambiente.

Conclusiones

Después de haber realizado el estudio del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$, $0.0 < x < 0.8$ y $5.7 < z < 6.5$, que se sintetizó por sol – gel vía acrilamida y se caracterizó por los métodos mencionados en el capítulo 2, los resultados obtenidos en el capítulo 3 nos permiten concluir:

Por primera vez se utilizó el método de sol – gel vía polimerización del acrilamida y microondas donde se obtuvo un tamaño de partícula, escala nanométrica.

Por DRX con temperatura se observó la formación de las fases metaestables, con celda unitaria tetragonal y ortorrómbica.

Se determinó una solución sólida de celda ortorrómbica, cuando $x = 0.0, 0.2$ y 0.6 ; cuando fue $x = 0.6$ se obtuvo una fase metaestable por enfriamiento rápido.

Se observó una fase metaestable cuando $x = 0.4$ con celda unitaria tetragonal al enfriar rápido a $570\text{ }^\circ\text{C}$.

El sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$, $5.7 < z < 6.5$), tiene un comportamiento de ferromagneto débil a temperatura ambiente.

Logramos tener una sola fase, en el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$ ($0.0 < x < 0.8$), con diferentes celdas unitarias, dependiendo de la composición de x .

Para $0.0 < x < 0.6$ tienen estructura ortorrómbica.

Cuando $x = 0.4$, metaestable, tiene una estructura tetragonal.

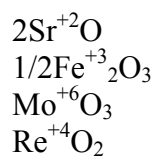
En $x = 0.8$ tiene una estructura cúbica.

Apéndice I

Cálculo teórico del valor de z .

Partimos de la fórmula $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x)\text{O}_{6\pm z}$,

Los reactivos que se utilizaron fueron:



Para calcular el número de oxígenos, utilizamos el número de oxidación para las valencias de cada reactivo, ahora realizamos las operaciones correspondientes.

No.- de oxígenos	$2\text{Sr}^{+2}\text{O}$	$1/2\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_3$	Mo^{+6}O_3	Re^{+4}O_2	Total
$x = 0.0$	2	1.5	3	0	6.5
$x = 0.2$	2	1.5	2.4	.4	6.3
$x = 0.4$	2	1.5	1.8	.8	6.1
$x = 0.6$	2	1.5	1.2	1.2	5.9
$x = 0.8$	2	1.5	0.6	1.6	5.7

Por lo que el valor de $5.7 < z < 6.5$.

Apéndice II

Sistemas cristalinos

Sistemas Cristalinos	
Sistema del cristal / Ejes del sistema	
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \lambda \neq 90^\circ$

Donde vemos que a, b, c son los ejes del cristal, y α, β, γ son los ángulos entre los ejes del cristal.

Parámetros de red

Puesto que la celda unitaria es la representación más simple de la estructura de un cristal, esta es usada como la base para la definición de planos y direcciones dentro de un cristal.

Plano.- se designa por medio de símbolos llamados índices de Miller (hkl). Donde hkl son el inverso de las intersecciones del plano con los ejes x, y, z .

Direcciones.- se denota por las coordenadas dentro de paréntesis cuadrados $[hkl]$. Las coordenadas resultan del unir el origen de la celda a un punto de la celda unitaria.

La expresión para el espaciamiento interplanar d de la serie (hkl) en una red cúbica será desarrollada por consiguiente, después de la cual la expresión para d_{hkl} para los sistemas de una simetría será indicada.

La ecuación (1) para los planos (hkl) en una red cúbica

$$hx + ky + lz - D = 0 \quad (1)$$

Por geometría analítica, su distancia del origen es

$$\frac{D}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Por lo que la ecuación para una red cúbica es

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

Por otro lado obteniendo de tablas la ecuación para la red ortorrómbica tenemos

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Para la estructura tetragonal tenemos la siguiente ecuación

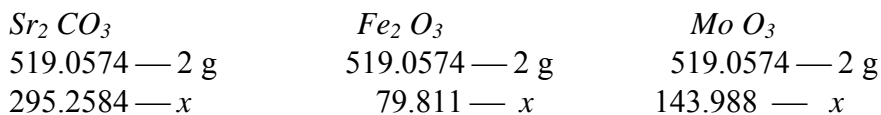
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos encontrar los parámetros de red despejando a , b , c , para obtener sus valores.

Apéndice III

Cálculo de las cantidades estequiométricas para SFM

Con peso molecular = 519.0574



$$x = 1.1377 \text{ g}$$

$$x = 0.3075 \text{ g}$$

$$x = 0.5548 \text{ g}$$

Cálculo del EDTA para SFM

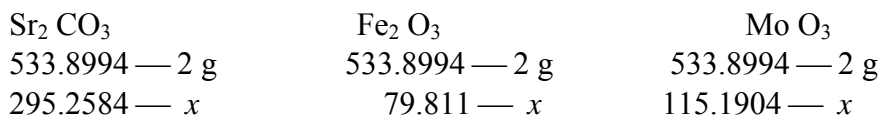
Mo O₃:

$$0.5548 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.88} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.1374 \text{ g}$$

Fe₂ O₃:

$$0.3075 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{79.811} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.1373 \text{ g}$$

Cálculo de las cantidades estequiométricas para SFMRO2, con peso molecular = 533.8994.

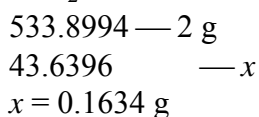


$$x = 1.1060 \text{ g}$$

$$x = 0.2989 \text{ g}$$

$$x = 0.4315 \text{ g}$$

ReO₂



$$x = 0.1634 \text{ g}$$

Cálculo del EDTA para SFMRO2

MoO₃:

$$0.4315 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.988} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.8846 \text{ g}$$

Fe₂O₃:

$$0.2989 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{79.811} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.1055 \text{ g}$$

ReO₂

$$0.1634 \times \frac{1 \text{ mol ReO}_2}{218.198} \times \frac{1 \text{ mol Re}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.2210 \text{ g}$$

Cálculo estequiométrico para el compuesto x = 0.4

Peso Molecular = 548.7414

Como se quieren 2 g.

SrCO ₃	FeO ₃	MoO ₃
548.7414 — 2 g.	548.7414 — 2 g.	548.7414 — 2 g.
295.2584 — 1.076 g.	79.811 — 0.2908 g.	86.3928 — 0.3148 g.

ReO₂

548.7414 — 2 g
87.2792 — 0.3181

Cálculos para el EDTA

MoO₃

$$0.3148 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.988} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.645 \text{ g}$$

FeO₃

$$0.2908 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{79.811} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.075 \text{ g}$$

ReO₂

$$0.3181 \times \frac{1 \text{ mol ReO}_2}{218.198} \times \frac{1 \text{ mol Re}}{1 \text{ mol F Re}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.430 \text{ g}$$

Cálculo estequimétrico para el compuesto x = 0.6

Peso Molecular = 563.5804

Como se quieren 2 g.

SrCO ₃	FeO ₃	MoO ₃
563.5804 — 2 g.	563.5804 — 2 g.	563.5804 — 2 g.
295.2584 — 1.047 g.	79.811 — 0.2832g.	86.3928 — 0.2041 g.

ReO₂

563.5804 — 2 g
87.2792 — 0.4645g

Cálculos para el EDTA

MoO₃

$$0.2041 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.988} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.4184 \text{ g}$$

FeO₃

$$0.2832 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{79.811} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.474 \text{ g}$$

ReO₂

$$0.4645 \times \frac{1 \text{ mol ReO}_2}{218.198} \times \frac{1 \text{ mol Re}}{1 \text{ mol F Re}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.628 \text{ g}$$

Cálculo estequimétrico para el compuesto x = 0.8

Peso Molecular = 578.4254

Como se quieren 2 g.

SrCO_3	FeO_3	MoO_3
578.4254 — 2 g.	578.4254 — 2 g.	578.4254 — 2 g.
295.2584 — 1.02 g.	79.811 — 0.2759 g.	86.3928 — 0.099 g.

ReO_2

578.4254 — 2 g
87.2792 — 0.6035 g

Cálculos para el EDTA

MoO_3

$$0.099 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.988} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.202 \text{ g}$$

FeO_3

$$0.2759 \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{79.811} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Fe}_2} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 1.020 \text{ g}$$

ReO_2

$$0.6035 \times \frac{1 \text{ mol ReO}_2}{218.198} \times \frac{1 \text{ mol Re}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Re}} \times \frac{292.25}{1 \text{ mol EDTA}} \times \frac{100\%}{99\%} = 0.8164 \text{ g}$$

Apéndice IV

Tabla de los reactivos así como la pureza y la compañía

REACTIVO	PUREZA %	COMPAÑÍA
$\text{Sr}_2 \text{CO}_3$	99.5%	CERAC
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	99.7%	Baker
Mo O_3	99.95%	CERAC
Re O_2	99.95%	CERAC
$\alpha - \alpha'$	98.0%	Fluka
N—N'	99.5%	Fluka
Archilamida	99.0%	Fluka
EDTA	99.0%	Fluka

REFERENCIAS

- Chan. T. S, R. S Liu, S. F. Hu. Materials Chemistry and Physics **V93**, 314 – 315, 2005.
- Fernández J. C. Electromagnetismo, Cáp. 4. www.fi.uba.ar.
- Ferraro J. R, Kazuo Nakamoto. Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press. INC.
- Fundamentos de Espectroscopia Raman, Cap. 1, www.tdx.cesca.
- Kato H., T. Okuda, Y. Tomioka, K Oikawa, T. Kamiyama and Y. Tokura, Phys. Rev. B., **65**, 2002
- Klug H. P, Leroy E. Alexander X – Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous materials, 2^{da} Edición.
- Kobayashi K. I., T. Kimura, H. Sawasa, K. Terakura and Y. Tokura, Letters to nature, **395**,677 – 680,1998.
- Kobayashi K. I., T. Kimura, H. Sawasa, K. Terakura and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **59**,11159 – 11162, 1999.
- Magnetic Media, Measurements with a VSM. www.lakeshore.com.
- Ohanley R. C. Modern Magnetic Materials Principles and Applications, Electronic transport in magnetic materials, New York: J. Wiley, 557 – 618, 199.
- Retuerto M, Martínez–Lope M. J, Martínez J. L Appl. Phys. Lett.,**V85**, No. 2, 2004.
- Romero Eva. Tesis de Síntesis y caracterización de la doble perovskita. 2004
- Sin. A and Philippe Odier, Advanced Materials, No. 9, 2000.
- Sakuma H., Taniyama Tomayasu, Kitamoto Yoshitaka, Yamazaki Yohtaro, J. Appl. Phys., **V93**, No. 5, 2003.
- Shannon R. D, Act Cryst. **A32**, 751, 1976.
- Tomioka Y., T. Okuda, Y. Okimoto, R Kumai and K. I. Kobayashi, Phys. Rev. B, **61**, 422, 2000.
- West Anthony, Solid State Chemistry and its applications, John Wiley & Sons, 1984.

Resultados en Congresos

Como parte de este trabajo se expuso en diferentes congresos:

1. XIV International Materials Research Congress con una presentación oral: Síntesis y Caracterización de Nanopartículas en el sistema $Sr_2Fe(Mo_{1-x}Re_x)O_{6\pm\delta}$ por sol - gel. Que se llevó a cabo en Cancún, Quintana Roo el día 17 de agosto del 2005.
2. 8 Inter American Congress of Electron Microscopy. SEM and TEM Characterization of the $Sr_2Fe(Mo_{1-x}Re_x)O_{6\pm\delta}$ ($0.0 < x < 0.2$). System using the acrilamide sol – gel process via microwave, new synthesis way to create nanoparticles. Presentación de póster en la Ciudad de La Habana Cuba el día 27 de Septiembre del 2005.
3. Congreso II Conferencia Ciencia Mujer 2006. Síntesis de nanopartículas del sistema $Sr_2 Fe (Mo_{1-x} Re_x)O_{6\pm z}$ ($0 < x < 0.4$) por el método de sol – gel via polimerización del acrilamida y su caracterización. Presentación de póster en la Ciudad de México el 3 de Mayo del 2006.
4. XIV International Materials Research Congress con una presentación oral: Caracterización de Nanopartículas en el sistema $Sr_2 Fe (Mo_{1-x} Re_x)O_{6\pm z}$ ($0 < x < 0.4$) por sol – gel vía acrilamida. En la Ciudad de Cancún, Quintana Roo el día 21 de agosto del 2006.