



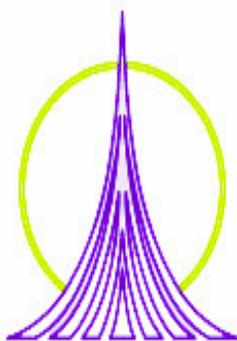
**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
“ZARAGOZA”**

**Síntesis, caracterización
Microestructural y propiedades
magnéticas de manganitas
 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$**

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
NEFTALI ANGEL GUZMÁN GEVARA

ASESOR: DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES



MÉXICO, D.F.

2011



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.

DEDICATORIAS

El presente trabajo es dedicado a mi esposa,
a mi hija, a mis hermanos, y a todas aquellas personas que de alguna forma
me han impulsado a seguir adelante, a quienes llevo en el corazón.

Agradecimientos

A mi esposa Ma. Isabel Rojas Urbina y a mi hija Brenda E. Guzmán Rojas por su apoyo, comprensión y sacrificio porque me permitieron ver más allá de lo que contemplaban mis ojos.

A mis padres †Francisco y †Georgina por su entrega y humildad, lo que soy y tengo es gracias a ustedes, donde quiera que estén.

A mis hermanos Bart, Nayeli, Alberto, Felipe, Ines, Carmelo, Benny, Anabelle, y Francisco porque somos un gran equipo capaz de vencer cualquier obstáculo que nos presente la vida.

A Moramay Guzmán ya que sin tu apoyo, esfuerzo y sacrificio, no podría concebir lo que representa el final de este proyecto.

A †José Antonio Guzmán donde quiera que estés recibe este caluroso agradecimiento por que fuiste el mejor hermano, compañero y amigo, estarás por siempre en mi corazón.

A mi demás familia con respeto y Amor Román Rojas, Ma. Isabel Urbina, Rosa, Román, Gerardo y Pedro por su comprensión y apoyo.

Al Dr. José Israel Betancourt Reyes por darme la oportunidad de unirme a su equipo de investigación y orientarme en la realización del presente trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por prestar sus instalaciones, equipos de análisis reactivos y material de laboratorio.

Agradezco al Dr. Alejandro Rogel Ramírez, Dr. Roberto Mendoza Serna, Quím. Martha Ortiz Rojas, M en C Fausto Calderas García por haber formado parte en este trabajo como sinodales y haber enriquecido al mismo con sus comentarios y sugerencias.

Por último pero no menos importante a mis amigos y compañeros en especial a Javier y Alfredo por su amistad, apoyo y orientación.

*“cuando alguien evoluciona, también evoluciona
todo a su alrededor. Cuando tratamos de ser mejores
de lo que somos, todo a nuestro alrededor también se vuelve mejor”.*

Paulo Coelho

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	II
RESUMEN	III
OBJETIVOS	IV
INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES	3
Ciencia e Ingeniería de Materiales (Caracterización síntesis-estructura-propiedades).	3
Estructura Cristalina de Materiales	4
Celda Unitaria	4
Redes de Bravais	7
Índices de Miller	7
Difracción de Rayos X (Ley de Bragg, difractograma)	9
Microscopía Electrónica de Barrido	13
CAPÍTULO 2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS	15
Campo Magnético	15
Orden Magnético	17
Interacción de Intercambio	19
Anisotropía Magnetocristalina	20
Dominios Magnéticos	22
Histéresis	23
Efecto de la Temperatura en Materiales Ferromagnéticos	26
CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	27
Síntesis Detallada del Material Propuesto	27
Caracterización Microestructural	32
Caracterización de Propiedades Magnéticas	34
CAPÍTULO 4	37
Resultados y discusión de los resultados	37
CAPÍTULO 5	62
Conclusiones	62

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Figura 1.1 Esquema ilustrativo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.	3
2. Figura 1.2 a) Arreglo atómico de un sólido con estructura cristalina.	4
3. Figura 1.2 b) celda unitaria	4
4. Figura 1.3 celda unitaria indicando los parámetros de red	4
5. Figura 1.4 Representación de los Sistemas cristalinos	5
6. Figura 1.5 índices de Miller para diferentes planos en una celda cúbica: a) Plano (110) b) plano (111)	7
7. Figura 1.6 Coordenadas y direcciones Cristalográficas a) dirección (100), b) dirección (111), c) dirección (122)	8
8. Figura 1.7 Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) del cristal	10
9. Figura 1.8 a) Esquema de un difractor de Rayos X	10
10. Figura 1.8 b) fotografía de un equipo Bruker D8	10
11. Figura 1.9 patrón de difracción a partir de una muestra de polvo de Oro	11
12. Figura 1.10 Esquema ilustrativo del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	14
13. Figura 2.1 Tipos de ordenamiento magnético: a) Orden ferromagnético, b) Orden antiferromagnético, c) Orden ferrimagnético.	18
14. Figura 2.2 Curva de Bethe –Slater, en la que se indica el tipo de orden magnético, según el signo de J_{ex} (la Integral de intercambio).	20
15. Figura 2.3 Dibujo esquemático de una pared de Bloch separando dos dominios adyacentes	22
16. Figura 2.4 Abombamiento reversible de pared magnética.	23
17. Figura 2.5 procesos típicos de magnetización	24
18. Figura 2.6 Curva completa de magnetización inicial (ab) y de histéresis (abcde)	25
19. Figura 2.7 Ciclo de Histéresis para dos tipos de materiales magnéticos	26
20. Figura 2.8 Alineación de los momentos magnéticos	27
21. Figura 3.1 Proceso de la reacción del método Pechini	31
22. Figura 3.2 Difractor de rayos X Bruker D8 Advance	32
23. Figura 3.3 Microscopio electrónico de barrido Leica Stereoscan 440	32
24. Figura 3.4 Magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9500	34
25. Figura 3.5 Muestra prensada en forma de toroide, con sección transversal rectangular	35
26. Figura 3.6 Permeabilidad magnética como función de la temperatura.	36
27. Figura 4.1 Difractograma de rayos X de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$	37
28. Figura 4.2 Difractograma de rayos X de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}Ni_{0.025}Mn_{0.975}O_3$	39
29. Figura 4.3 Difractograma de rayos X de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}Ni_{0.050}Mn_{0.950}O_3$	41
30. Figura 4.4 Difractograma de rayos X de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}Ni_{0.075}Mn_{0.925}O_3$	42
31. Figura 4.5 Difractograma de rayos X de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}Ni_{0.10}Mn_{0.90}O_3$	43
32. Figura 4.6 Parámetro de red a en función de x para la serie $La_{2/3}Ba_{1/3}Ni_xMn_{1-x}O_{3.45}$	45

33. Figura 4.7 Parámetro de red α en función de x para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$	45
34. Figura 4.8 Densidad de la serie de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	46
35. Figura 4.9 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	47
36. Figura 4.9 Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	48
37. Figura 4.9 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	48
38. Figura 4.10 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$	49
39. Figura 4.11 Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$	50
40. Figura 4.12 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$	50
41. Figura 4.13 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$	51
42. Figura 4.14. Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$	52
43. Figura 4.15 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$	52
44. Figura 4.16 Micrografías tomadas con un detector de Electrones retrodispersados de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$	53
45. Figura 4.17 Histograma de distribución para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$	54
46. Figura 4.18 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$	54
47. Figura 4.19 Micrografías tomadas con un detector de Electrones retrodispersados de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$	55
48. Figura 4.20 Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$	56
49. Figura 4.21 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$	56
50. Figura 4.22. Tamaño de grano en función del contenido de Ni para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.	57
51. Figura 4.23 Curvas de histéresis M-H para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	58
52. Figura 4.24 Magnetización de saturación como función del contenido de Ni en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	59
53. Figura 4.25 Campo coercitivo (H_c) como función del contenido de Ni (x) en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	60
54. Figura 4.26. Temperatura de Curie como función del contenido de Ni (x) en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	61

ÍNDICE DE TABLAS

1. Tabla 1.1 Perímetros de red de los sistemas cristalinos	6
2. Tabla 3.1 Peso en gramos de los nitratos precursores indicados en la reacción propuesta	30
3. Tabla 3.2 Material utilizado	30
4. Tabla 4.1 Distancias interplanares calculadas	38
5. Tabla 4.2 Distancias interplanares calculadas	40
6. Tabla 4.3 Distancias interplanares calculadas	41
7. Tabla 4.4 Distancias interplanares calculadas	42
8. Tabla 4.5 Distancias interplanares calculadas	43
9. Tabla 4.6 Valores obtenidos de densidad para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	46
10. Tabla 4.7 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	49
11. Tabla 4.8 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$	51
12. Tabla 4.9 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$	53
13. Tabla 4.10 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$	55
14. Tabla 4.11 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$	57

INTRODUCCIÓN

Los materiales pueden clasificarse en diversas categorías dependiendo de sus orígenes, usos o morfologías, sin embargo, el número tan grande de propiedades, aplicaciones y combinaciones de ellas hacen muy limitado cualquier intento de clasificación. Un grupo interesante y versátil dentro del universo de los materiales son los materiales tipo perovskita, los cuales pueden definirse en general como un mineral (óxidos) según la clasificación de Strunz; Las perovskitas cristalizan en general en el sistema cristalino ortorrómbico (pseudocúbico). Su fórmula química básica sigue el patrón ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños. A es un catión grande y puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición (por ejemplo, $A=La$ y $B=Mn$ para formar la perovskita $LaMnO_3$

Un tipo particular de perovskitas son las manganitas, las cuales pueden considerarse en general como óxidos metálicos de manganeso cuyas propiedades electrónicas y variada fenomenología magnética (que incluye interacciones de tipo superintercambio, intercambio antisimétrico y doble intercambio en la secuencia catión-anión-catión), les permiten ser consideradas para una amplia variedad de aplicaciones. En este sentido, los materiales tipo manganita vienen siendo objeto de un gran esfuerzo de investigación por parte de la comunidad científica internacional ya que están ligados a algunos de los avances tecnológicos más importantes de los últimos años. Por ejemplo, estos materiales presentan el efecto de magnetoresistencia colosal (MRC), el cual consiste en una variación considerable de su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético. Este efecto es muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores tales como cabezas grabadoras y lectoras de discos duros. La ventaja de las manganitas para este tipo de aplicaciones está en que son compuestos químicamente muy estables y relativamente fáciles de producir, además de que sus temperaturas críticas de transición pueden modularse en un intervalo amplio de temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente, en función del contenido del metal alcalinotérreo y del metal de transición.

En este proyecto de tesis se determinará el efecto de la sustitución parcial de Mn por Ni en la microestructura y las propiedades magnéticas de la manganita $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar y caracterizar la microestructura y las propiedades magnéticas de la serie de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x= 0.0, 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.1).

La síntesis de los materiales se llevó a cabo utilizando el método Pechini, el cual es una variante del método sol-gel, y que consiste en general de la formación de un quelato entre los cationes metálicos, contenidos en sales disueltas en una solución acuosa, con ácido carboxílico). Cuando se mezcla esta solución con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol a temperatura bajas, el quelato se poliesterifica formando una resina. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad. Posteriormente, al calcinar la resina a una temperatura relativamente baja, de entre 500 y 650 °C, se obtienen óxidos con partículas finas y una adecuada composición química que es controlada de manera precisa durante el proceso.

La caracterización microestructural de las manganitas se realizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). De éstas técnicas se observó la formación de una solución sólida, sin presencia de fases secundarias, y con estructura cristalina romboédrica para todo el intervalo de composiciones. Además, la microestructura se puede describir en términos de una distribución policristalina de orientación aleatoria con granos de morfología poliédrica regular y con tamaño de grano promedio 566.6 nm.

Por su parte, la caracterización de las propiedades magnéticas de los materiales consistió en la obtención de curvas de magnetización, así como de curvas de permeabilidad en función de la temperatura. De estos experimentos se concluyó que la curva de magnetización obtenida corresponde a un material magnético suave, con valores de campo coercitivo de entre 132.73488 Oe y 135.2380 Oe y magnetización de saturación de entre 49.1 emu/g y 27.74 emu/g para concentraciones crecientes de Ni. Por otra parte la temperatura de Curie presentó también una fuerte dependencia con el contenido de Ni al mostrar una tendencia decreciente, de 71.633 °C a 37.28 °C para concentraciones crecientes de Ni. Los resultados se interpretaron en términos de la incorporación del Ni a la celda unitaria y su efecto en la interacción entre momentos magnéticos de la misma.

Objetivos

General

- Establecer las características microestructurales de las manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ sustituidas parcialmente con Ni.
- Establecer las propiedades magnéticas de las manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ sustituidas parcialmente con Ni.

Particulares:

- Sintetizar la serie de óxidos de manganeso $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $x = 0.0, 0.025, 0.050, 0.075, \text{ y } 0.1$ mediante el método Pechini.
- Determinar mediante técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido la distribución de fases y la microestructura de los materiales sintetizados
- Determinar la curva de magnetización y temperatura de Curie de los materiales sintetizados

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

Históricamente el desarrollo y la evolución de las sociedades están vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Desde la antigüedad el hombre ha ido descubriendo técnicas para producir materiales con propiedades superiores a las de los naturales; entre estos nuevos materiales se encontraban la cerámica y algunas aleaciones metálicas. Además se descubrió que se podían modificar sus propiedades por tratamiento térmico o por adición de otras sustancias [1].

La Ciencia e Ingeniería de los materiales estudia la relación del proceso de elaboración de materiales (procesos metalúrgicos o químicos), con sus características micro estructurales (la manera en como los átomos están organizados en el material) y las propiedades físicas o químicas del material (mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc.) Esta relación se ejemplifica en la figura 1.1

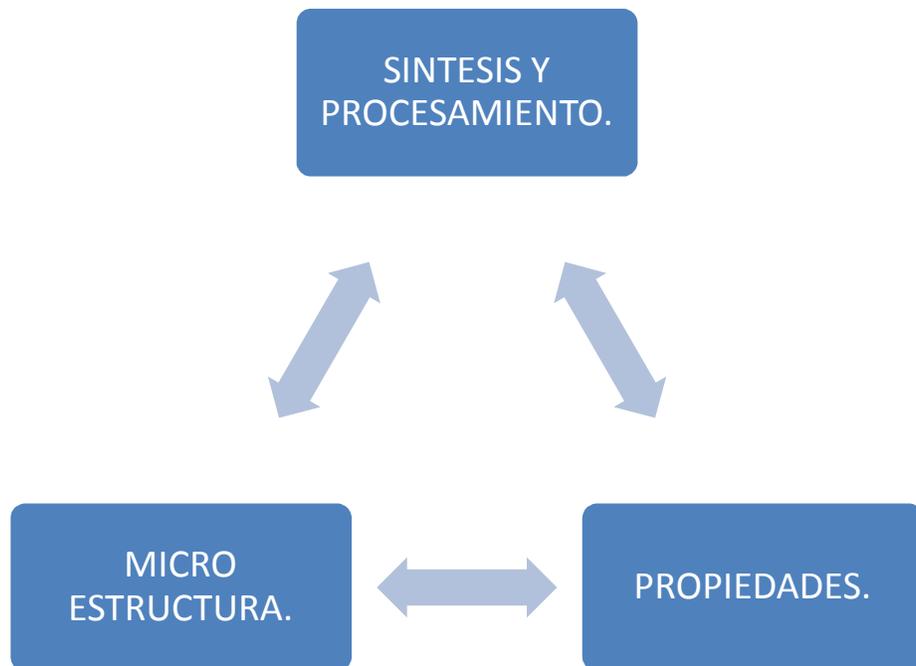


Figura 1.1 Esquema ilustrativo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales

Como parte esencial de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, el estudio de la microestructura de los materiales comienza desde el ordenamiento de los átomos dentro del material.

En muchos materiales los átomos se agrupan en estructuras periódicas de largo alcance llamadas estructuras cristalinas (figura 1.2a) Esta estructura periódica se forma apilando planos que son arreglos bidimensionales de átomos. Los ángulos entre los planos similares de un cristal son siempre constantes. A la porción de este arreglo atómico con la cual se puede construir todo el cristal se llama “celda unitaria” (Figura 1.2b)

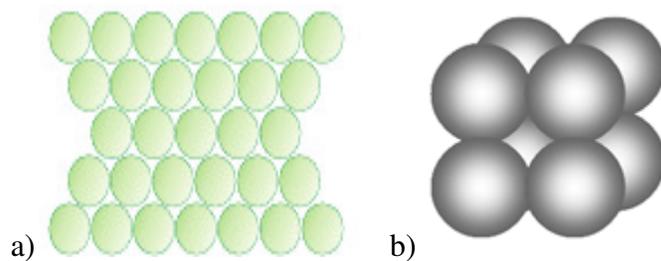


Figura 1.2 a) Arreglo atómico de un sólido con estructura cristalina. b) celda unitaria

Una celda unitaria se caracteriza por seis parámetros. Tres de estos parámetros son longitudes axiales, comúnmente designadas por las letras a, b, c. Los otros tres son ángulos: Angulo α , entre los lados b y c; β entre los lados a y c; γ entre los lados a y b. Las distancias a, b, c, son expresadas generalmente en Angstroms (Å) y los ángulos, α , β , γ en grados, como se ilustra en la figura 1.3

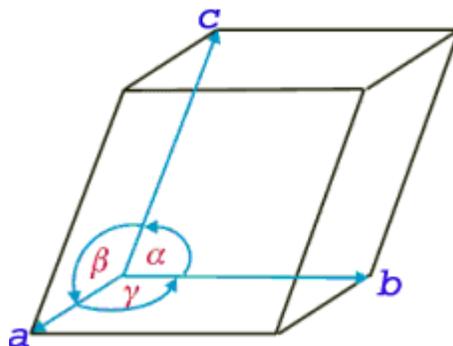


Figura 1.3 celda unitaria indicando los parámetros de red

Dependiendo de las características geométricas de los cristales estos son comúnmente clasificados en siete sistemas: triclínico, monoclinico, tetragonal, romboédrica, hexagonal y cubico; estos sistemas se ilustran en la figura 1.4. Los parámetros de red que caracterizan a cada sistema se muestran en la Tabla 1.1

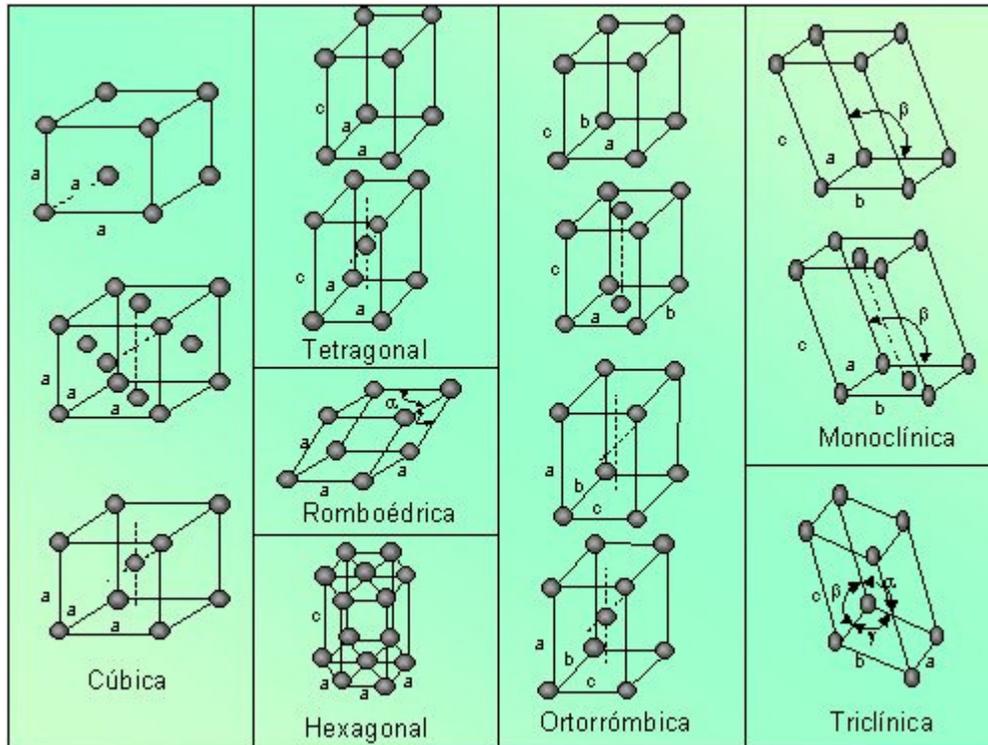


Figura 1.4 Representación de los sistemas cristalinos

Tabla 1.1 parámetros de red de los sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Retículos espaciales
Cúbico	3 ejes iguales en ángulos rectos, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico simple Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras
Tetragonal	3 ejes en ángulos rectos, dos de ellos iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma, \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Ortorrómbico	3 ejes distintos en ángulos rectos, $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma, \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico simple Ortorrómbico centrado en el cuerpo Ortorrómbico centrado en las bases Ortorrómbico centrado en la caras
Romboédrico	3 ejes iguales, inclinados por igual, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma, \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico simple
Hexagonal	2 ejes iguales a 120° y a 90° con el tercero, $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Monoclínico	3 ejes distintos, dos de ellos no forman 90° $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90 \neq \gamma$	Monoclínico simple Monoclínico centrado en la base
Triclínico	3 ejes distintos con distinta inclinación, y sin formar ningún ángulo recto, $a \neq b \neq c, 90^\circ, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simple

Estos siete sistemas cristalinos describen las formas de todas las redes tridimensionales existentes. A su vez hay un número específico de átomos o puntos de red que define a cada una de las celdas unitarias. La red que tiene un solo átomo por celda unitaria se le llama primitiva. Sin embargo, algunas redes pueden tener dos o más átomos por celda unitaria. Si hay un átomo centrado en el cuerpo de una celda unitaria, se le asigna la letra I. Si todas las caras tienen átomos centrados en todas sus caras, se le asigna la letra F. estas variaciones en la celda unitaria mas los sistemas cristalinos resultan en catorce tipos de red llamados “redes de Bravais.”

Los índices de Miller son los recíprocos (sin fracciones) de las intersecciones del plano con los ejes x , y , z . Estas intersecciones se miden en términos de las distancias de las celdas unitarias al origen cartesiano y se denotan generalmente por (hkl) . Con los índices de Miller también se pueden designar familias de planos cristalinos. En la figura 1.5 por ejemplo, las intersecciones del plano sombreado con los ejes coordenados en la celda unitaria, son: $x=1$, $y=1$, $z=\infty$ (no hay intersección). Al tomar los recíprocos, tenemos: $h=1/x=1$, $k=1/y=1$, $l=1/z=0$. Por tanto los índices de Miller (h,k,l) de dicho plano son: (110) . En la figura 1.5b se muestra un plano (111) calculado de la misma forma.

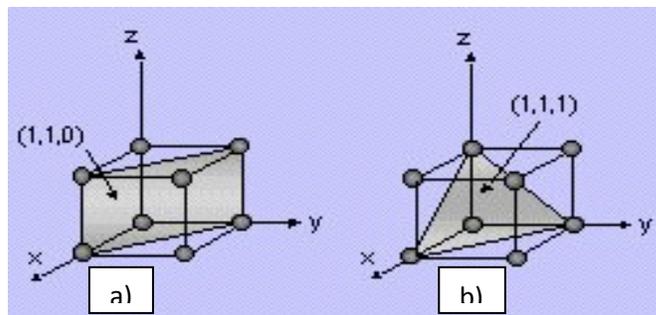


Figura 1.5 índices de Miller para diferentes planos en una celda cubica: a) Plano (110) b) plano (111)

Ciertas direcciones en la celda unitaria son de importancia particular. Los metales se deforman por ejemplo en aquellas direcciones a lo largo de las cuales los átomos están en contacto más estrecho. Los índices de Miller para las direcciones son la notación abreviada de estas direcciones. El procedimiento para obtener los índices de Miller para las direcciones es como sigue:

- a) Utilizando un sistema coordenado derecho, se determinan las coordenadas de los dos puntos que están en esta dirección
- b) Se restan las coordenadas del punto trasero de las del punto delantero para obtener el número de parámetros de red medidos en la dirección de cada eje del sistema de coordenadas.
- c) Se eliminan las fracciones y/o se reducen los resultados obtenidos en las restas a los enteros mínimos.

- d) Se enuncian los números entre corchetes []. Si se obtiene un signo negativo, se representa con una barra sobre el número

En los siguientes ejemplos se describe como se determinan los índices de Miller en las direcciones A, B y C de la Figura 1.6

Dirección A

- Dos puntos son: 1,0,0 y 0,0,0
- $1,0,0 - 0,0,0 = 1,0,0$
- No hay fracciones que determinen o enteros por reducir
- Por tanto, [1 0 0]

Dirección B

- Dos puntos son 0,0,1 y $\frac{1}{2}, 1,0$
- $0,0,1 - \frac{1}{2}, 1,0 = -\frac{1}{2}, -1,1$
- $2(-\frac{1}{2}, -1,1) = -1,2,2$
- Así, [1 2 2]

Dirección C

- Dos puntos son 1,1,1 y 0,0,0
- $1,1,1 - 0,0,0 = 1,1,1$
- No hay fracciones que determinen o enteros por reducir
- Así que, [1,1,1]

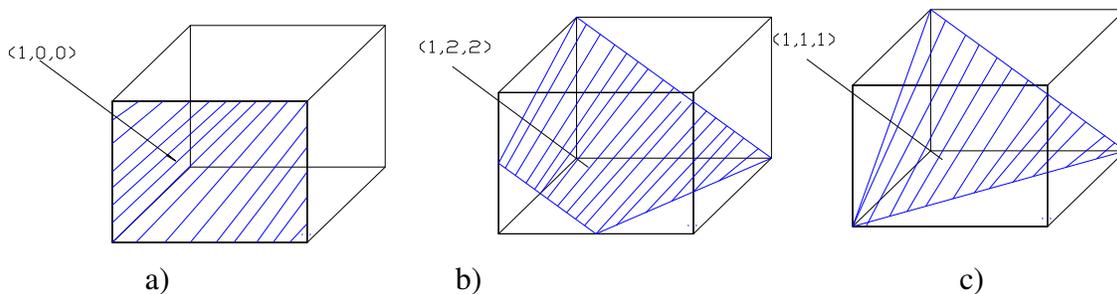


Figura 1.6 Coordenadas y direcciones Cristalográficas a) dirección (100), b) dirección (122), c) dirección (111)

Un conjunto de celda unitarias ordenadas en la misma dirección forma un “grano” o “cristal” El conjunto de granos o cristales con las mismas propiedades físico-químicas se conoce como “fase” El arreglo de granos y fases conforman la microestructura del material.

Para determinar la microestructura de un material se puede usar las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido, las cuales brindan información sobre los planos cristalinos, distancias interplanares y tamaño de celda unitaria en el primer caso; mientras que en la segunda técnica se pueden investigar aspectos como la morfología de las partículas, su microcomposición química y arreglo espacial entre otros.

A continuación se describen en detalle estas importantes técnicas de caracterización microestructural.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se sabe que los cristales son formaciones de átomos en un orden geométrico dado, de forma que contienen filas y planos. Esto hace que puedan actuar como redes de difracción. La longitud de onda electromagnética apropiada para esta difracción oscila entre los 0.5 Å y los 2.5 Å, que corresponde al intervalo de los también llamados “Rayos X”.

Para ilustrar este fenómeno de difracción de rayos X [2], la figura 1.7 muestra líneas horizontales que representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando los átomos espaciados a intervalos regulares son irradiados por un haz de rayos X, la radiación dispersada sufre interferencias. En ciertas direcciones se producen interferencias destructivas y en otras se producen interferencias constructivas, las cuales dan como resultado un haz difractado atenuado o reforzado (en fase), respectivamente.

Si consideramos los rayos X incidentes 1 y 2 como se indica la figura 1.7 para que estos rayos estén en fase, la distancia extra de recorrido del rayo 2 debe ser igual a MP + PN, que a su vez debe de ser un número entero (n) de longitudes de onda λ . De este modo $n= 1,2,3 \dots$ y se conoce como orden de difracción. Puesto que ambos MP + PN son iguales a $d_{hkl} \sin \theta$, donde d_{hkl} es el espacio interplanar de los planos cristalinos de índices (hkl), la condición para interferencia constructiva (la producción de un pico de difracción de radiación intensa) debe ser:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(1.1)$$

Esta ecuación conocida como “Ley de Bragg” establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados con la longitud de onda λ de los rayos X incidentes y los espacios interplanares d_{hkl} de los planos cristalinos. En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción ($n=1$)

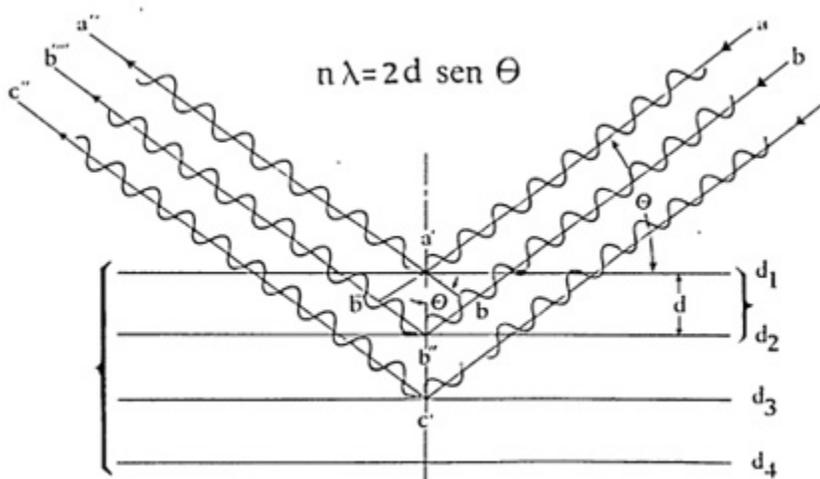


Figura 1.7 Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) del cristal

El difractómetro de rayos X se esquematiza en la figura 1.8. Este equipo se usa para determinar los ángulos en que ocurre la difracción constructiva en los materiales analizados.

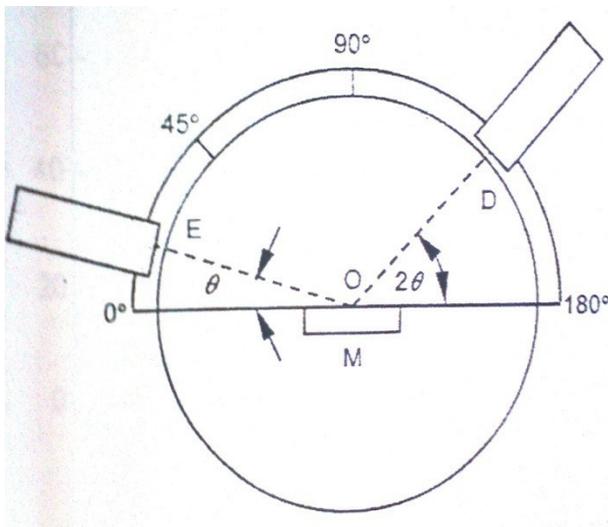


Figura 1.8 a) Esquema de un difractómetro de Rayos X

b) fotografía de un equipo Bruker D8

La muestra M, en forma de lamina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O. en el punto E (emisor) se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se registran con un detector D. La muestra, la fuente de rayos X y el detector se encuentran en un mismo plano. Las posiciones del detector, en función del ángulo 2θ , se determina mediante un instrumento llamado goniómetro. La muestra y el detector están acoplados mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra provoca un giro de 2θ del detector. A lo largo del trayecto del haz se incorporan rejillas para delimitarlo y enfocararlo. El detector, el cual se mueve a una velocidad angular constante, registra la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ , denominado ángulo de difracción. El resultado de la medición se obtiene como un “difractograma” (conjunto de picos y valles figura 1.9 para el caso de una muestra de polvo de oro) el cual muestra los picos de alta intensidad que aparecen cuando un conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de Bragg. Estos picos de difracción constituyen una huella digital muy particular a cada elemento o compuesto. La información obtenida se revisa y compara con un banco de datos que contiene registro de una gran variedad de estructuras cristalográficas y materiales[3].

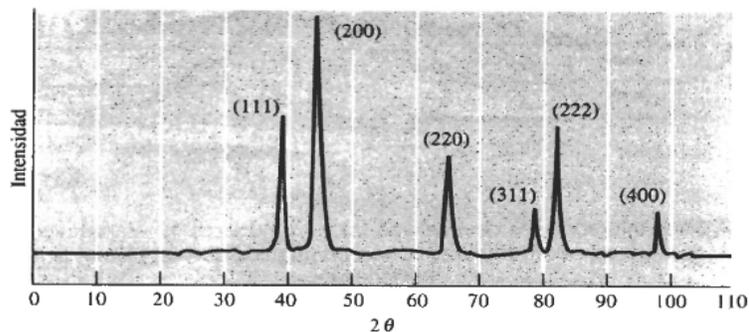


Figura 1,9 patrón de difracción a partir de una muestra de polvo de Oro

En el siguiente ejemplo se ilustran los resultados de un experimento de difracción de Rayos X con $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$. Muestran que los picos difractados en los ángulos 2θ . Que se indican a continuación.

Pico	2θ	Pico	2θ
1	20.20	5	46.19
2	28.72	6	50.90
3	35.36	7	55.28
4	41.07	8	59.42

A partir de estos datos es posible determinar las características de la celda Unitaria como se describe a continuación

Se determina primero el valor de $\text{sen}^2 \theta$ para cada uno de los picos y a continuación se divide por el denominador menor 0.0308

Pico	2θ	$\text{sen}^2 \theta$	$\frac{\text{sen}^2 \theta}{0.0308}$	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	20.20	0.0308	1	2	110
2	28.72	0.0615	2	4	200
3	35.36	0.0922	3	6	211
4	41.07	0.1230	4	8	220
5	46.19	0.1539	5	10	310
6	50.90	0.1847	6	12	222
7	55.28	0.2152	7	14	321
8	59.42	0.2456	8	16	400

Al hacer lo anterior, se encuentra un patrón de valores de $\text{sen}^2 \theta/0.0308 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ y 8 si el material fuera cubico simple el 7 no estaría presente ya que no existen planos $h^2+k^2+l^2$ con un valor 7. Por tanto el patrón debe ser realmente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y debe tratarse de un material cubico centrado en el cuerpo, ya que los valores (hkl) listados dan estos valores $h^2+k^2+l^2$, precisamente.

A continuación se pueden usar los valores 2θ para calcular el espaciamiento interplanar y de ahí el parámetro de red escogiendo el pico 8.

$2\theta = 59.42$ es decir $\theta = 29.71$

$$D_{400} = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta} = \frac{0.7107}{2 \text{sen}(29.71)} = 0.71699 \text{ \AA} \quad \text{En tonces}$$

$$A_0 = d_{400} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$= 0.71699 * 4 = 2.86796$$

Este es el parámetro de red correspondiente al hierro cúbico centrado en el cuerpo.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Otra técnica muy usada en la caracterización Microestructural de los materiales es la Microscopía Electrónica de Barrido, la cual se describe a continuación.

El microscopio electrónico utiliza electrones para “iluminar” un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4,000 Å ($1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$). Mientras que la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de tan solo 0.5 Å.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con los elementos básicos que se muestran en la figura 1.10. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio electrónico. Por último, también se cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones sobre la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos hasta 100,000 veces o más. Los microscopios electrónicos no solo proporcionan una imagen de la muestra, sino que suministran también información sobre la composición química del material y la morfología de los granos que constituyen la microestructura.

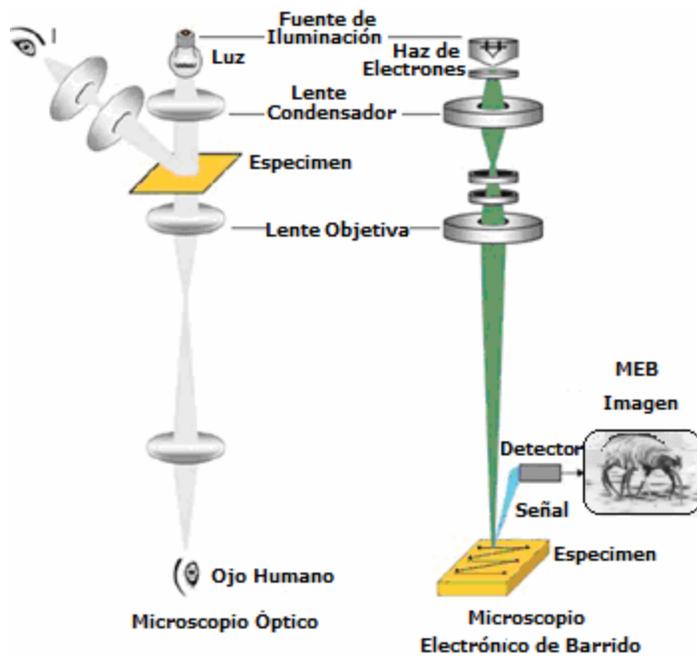


Figura 1.10 Esquema ilustrativo del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE MATERIALES

CAMPO MAGNÉTICO

Un campo magnético H se genera cuando se hace circular una corriente eléctrica a través de un conductor. El campo magnético tiene la propiedad de alterar el estado magnético de los materiales y aunque esto no suele ser apreciado a simple vista, se puede apreciar a escala microscópica.

El campo magnético provoca un flujo de líneas de campo, el cual se representa usualmente por la letra griega Φ . La variación del flujo magnético produce una fuerza electromotriz (fem) en las terminales de un conductor en forma de bobina cilíndrica. La ecuación 2.1 muestra la relación entre la fuerza electromotriz (fem) generada y el flujo magnético (Ley de Faraday Lenz).

$$\text{fem} = -N \frac{d\phi}{dt} \dots\dots\dots (2.1)$$

El sentido de la fem producida por el campo magnético es tal que siempre se opone a la variación del campo que la genera.

Del flujo magnético se desprende la densidad de flujo o inducción magnética B , la cual se expresa como flujo por unidad de área y queda de la siguiente forma:

$$B = \frac{\phi}{A} \dots\dots\dots (2.2)$$

Un parámetro que relaciona el campo magnético H y la inducción magnética B es la permeabilidad magnética (μ). Dicha relación se expresa como:

$$B = \mu_0 H \dots\dots\dots (2.3)$$

donde μ_0 corresponde a la permeabilidad magnética del vacío = $(12.57 \times 10^{-7} \text{ H/m})$

En un material, la inducción magnética B considera la contribución del momento magnético. Esta contribución se debe a la cantidad llamada Magnetización (M) que se define como el momento magnético m por unidad de volumen:

$$M = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (2.4)$$

La magnetización y la inducción magnética quedan relacionadas de la siguiente manera:

$$M = \frac{B}{\mu_0} \dots\dots\dots (2.5)$$

Así, pues la inducción magnética B tiene dos contribuciones: una debida al campo magnético aplicado y otra debida a la magnetización cuando existe un medio diferente del vacío.

De lo anterior se obtiene que:

$$B = \mu_0 (H + M) \dots \dots \dots (2.6)$$

Por su parte, la magnetización se relaciona con el campo magnético por medio de una constante llamada susceptibilidad magnética.

$$M = \chi H \dots \dots \dots (2.7)$$

La permeabilidad de un material respecto a la permeabilidad del vacío se llama permeabilidad relativa (μ_r), y está definida como:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \dots \dots \dots (2.8)$$

La permeabilidad relativa está íntimamente ligada a la susceptibilidad magnética χ del material y su relación queda expresada de la siguiente forma

$$\mu_r = \chi + 1 \dots \dots \dots (2.9)$$

Haciendo uso de las ec. 2.7 a 2.9 en la ec. 2.6 tenemos que para un material con permeabilidad μ , la relación de la inducción magnética y el campo magnético se expresa como:

$$B = \mu H \dots \dots \dots (2.10)$$

De todo lo anterior se deriva la importancia de la permeabilidad (μ) y la susceptibilidad (χ) magnética como propiedades del material. Ambas están relacionadas con la respuesta del material cuando se expone a un campo magnético y es de gran interés el comportamiento de estas propiedades cuando son sometidas a la variación de temperatura. Por ejemplo el análisis de esta variación nos ayuda a caracterizar el comportamiento del material y definir el comportamiento de una composición particular.

ORDEN MAGNÉTICO

Con base en la χ se puede clasificar a los materiales magnéticos de la siguiente forma: a) Diamagnéticos ($\chi < 0$), Paramagnéticos ($0 < \chi < 1$) y Ferromagnéticos ($\chi \gg 1$)

A continuación se da una descripción más detallada de los mismos.

Materiales diamagnéticos: son materiales que no presentan momento magnético neto, debido a que todos los espines de sus electrones están apareados. Al aplicar un campo magnético el momento angular de los electrones genera un momento magnético que se opone al campo magnético aplicado, de acuerdo con la ley de Lenz. En consecuencia la susceptibilidad que presentan estos materiales es negativa. Materiales como el cobre, la plata, H_2O , H_2 y N_2 [2] son diamagnéticos. Los superconductores son diamagnéticos perfectos con $\chi = -1$. Los valores de χ típicos de los materiales diamagnéticos están en el intervalo de -1×10^{-7} a -2×10^{-6} .

Materiales Paramagnéticos. El comportamiento paramagnético se presenta en materiales que tienen los espines de sus electrones no apareados, generando así un momento magnético resultante por átomo. En ausencia de un campo magnético aplicado, este momento magnético individual se orienta en forma aleatoria debido a la agitación térmica. Al aplicar un campo H , los momentos magnéticos se alinean débilmente con el campo, causando una magnetización muy pequeña positiva. En estos materiales los momentos magnéticos no interactúan y en general se requiere de campos relativamente altos para alinear los momentos magnéticos. Ejemplos de estos materiales son O_2 , Pt, Ca, y el aluminio (Al) [2]. La susceptibilidad que presentan es muy pequeña, con valores típicos de alrededor de 10^{-5} .

Materiales magnéticamente ordenados. Estos materiales presentan momentos magnéticos intrínsecos en cada átomo que al orientarse inducen una magnetización espontánea. Los metales de transición tales como Fe, Co, Ni [2] y muchas de sus aleaciones metálicas, además de óxidos organometálicos y fluoruros, presentan orden magnético espontáneo. En estos materiales es posible tener diferentes tipos de orden magnético:

1. **Ferromagnetismo:** El comportamiento ferromagnético es originado por niveles de energía parcialmente llenos, como es el caso de los niveles 3d (metales de transición) y 4f (tierras raras). Los momentos magnéticos en estos niveles energéticos se alinean entre ellos paralelamente (Fig. 2.1a) dando lugar a una magnetización espontánea. Ejemplo de ellos son el Co, Fe y Ni. En estos materiales se presentan susceptibilidades relativas del orden de 10^5 .

2. Antiferromagnetismo: En estos materiales los momentos magnéticos presentes se ordenan en forma antiparalela entre ellos (Fig. 2.1 b), como consecuencia, su magnetización neta es nula. Ejemplos de materiales antiferromagnéticos son: el Mn, Cr, MnO y NiO.

3. Ferrimagnetismo: Este orden magnético se presenta generalmente en materiales cerámicos. Se tienen momentos magnéticos de diferente magnitud que se orientan antiparalelamente pero no se anulan completamente. Presentan por lo tanto, una magnetización reducida (Fig. 2.1 c), ejemplo de estos son los óxidos de Fe con Co, Mg o Zinc.

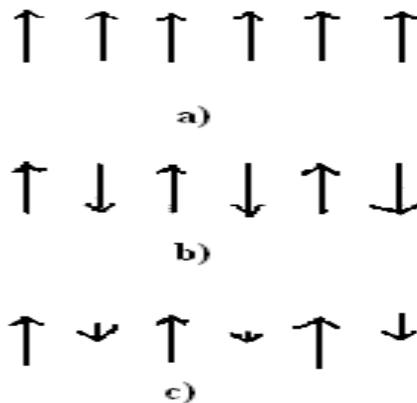


Figura 2.1 Tipos de ordenamiento magnético: a) Orden ferromagnético, b) Orden antiferromagnético, c) Orden ferrimagnético.

INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

El ordenamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético es causado por la interacción de intercambio. Esta energía es de origen mecánico-cuántico y es resultado de la interacción del espín con sus vecinos más cercanos. El campo efectivo producido por esta interacción es de largo alcance, con un equivalente en campo magnético del orden de 10^9 A/m (10^7 Oe)[3].

En 1928 Heisenberg estableció que la energía de intercambio E_{ex} está descrita por la ecuación:

$$E_{ex} = -2J_{ex} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -2J_{ex} s_1 s_2 \cos\theta \dots\dots\dots(2.11)$$

Donde θ es el ángulo entre los espines \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2 y J_{ex} es la integral de intercambio. Para $J_{ex} > 0$, la energía mínima da origen al orden ferromagnético; para $J_{ex} < 0$ la alineación de los espines para minimizar la energía es antiparalela.

En 1933 Bethe calculó las integrales de intercambio para Fe, Ni, Mn, y Cr como función de la distancia interatómica y el radio de los orbitales 3d (aproximación de Heitler- London para los metales de transición). En la figura 2.2 se muestra un gráfico conocido como curva de Bethe-Slater, la cual establece el signo de J_{ex} para ordenamiento ferro/antiferromagnético. De acuerdo con esta gráfica, Fe, Ni y Co son ferromagnéticos, en tanto que Mn y Cr son antiferromagnéticos.

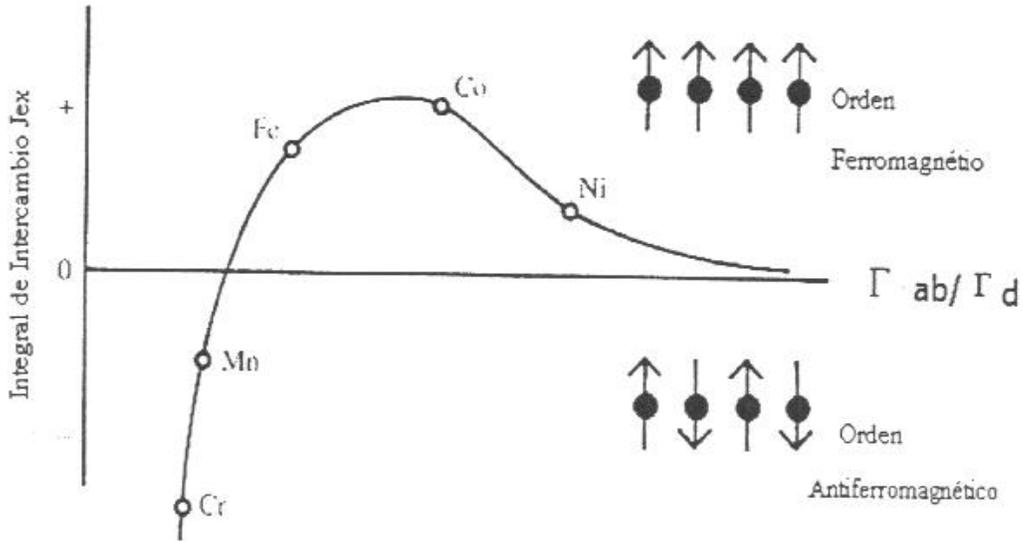


Figura 2.2- Curva de Bethe –Slater, en la que se indica el tipo de orden magnético, según el signo de J_{ex} (la Integral de intercambio).

En un sólido la interacción de intercambio es resultado de la suma sobre todos los electrones que contribuyen a la energía de intercambio, esto es:

$$E_{ex} = -2 \sum_i \sum_j J_{ij} S_1 \cdot S_2 \dots\dots\dots (2.12)$$

ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA

La anisotropía magnética está determinada por la variación de la energía interna en función de la dirección de la magnetización espontánea. La dirección de los momentos magnéticos para la cual se minimiza la energía se llama dirección fácil. La energía necesaria para desviar a los espines de la dirección fácil es llamada la energía de anisotropía.

Un tipo muy importante de anisotropía magnética es la anisotropía magnetocrystalina la cual se presenta en estructuras cristalinas cúbicas o uniaxiales y se origina en el acoplamiento espín-orbita, lo que da lugar a direcciones preferentes del momento angular orbital determinadas por la simetría del cristal. La energía de anisotropía (E_K) tiene una expresión empírica que en materiales con estructura hexagonal o tetragonal con simetría axial se expresa como [3]:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos^4 \phi + \dots \quad (2.13)$$

Donde K_n con $n = 1, 2, 3, \dots$, son las constantes de anisotropía magnetocristalina, θ es el ángulo entre la magnetización y el eje c (eje cristalográfico) de la estructura cristalina y ϕ es el ángulo azimutal. El signo de K_n depende de la dirección fácil.

En estructuras cúbicas la energía de anisotropía se expresa en función de una sola constante de anisotropía [3]:

$$E_A = K_1 (\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \cos^2 \theta_3 \cos^2 \theta_1) \dots \quad (2.14)$$

Donde $\cos^2 \theta_i$, $i=1,2,3$, son los directores y las θ_i 's son los ángulos de la magnetización con el eje c .

El campo de anisotropía (H_A) es el campo magnético necesario para desviar la magnetización 90° de la dirección fácil. El H_A para varias direcciones se expresa de la siguiente forma:

$$H_A = 2K_1 / (\mu_0 M_S) \quad \text{para el eje fácil } \langle 100 \rangle$$

$$H_A = (2K_1 + 4K_2) / (\mu_0 M_S) \quad \text{para el eje fácil } \langle 111 \rangle \quad (2.15)$$

$$H_A = 2K_1 / (\mu_0 M_S) \quad \text{para materiales uniaxiales}$$

Con μ_0 la permeabilidad del vacío y M_S la magnetización de saturación del material.

DOMINIOS MAGNÉTICOS

En 1907 Weiss sugirió la existencia de dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos en los cuales los momentos magnéticos atómicos estarían alineados de forma paralela en volúmenes interiores del sólido a nivel microscópicos. Así, se determinó que los materiales ferromagnéticos no tenían momentos magnéticos alineados al azar, si no dominios magnéticos alineados al azar. Los límites de los dominios magnéticos son las paredes de dominios o paredes de Bloch. Estas paredes son las zonas de transición de la alineación de los momentos magnéticos de un dominio magnético a otro dominio vecino. Dicha transición no ocurre de manera abrupta sino de forma gradual y continuamente de un dominio al siguiente como se indica en la figura 2.3

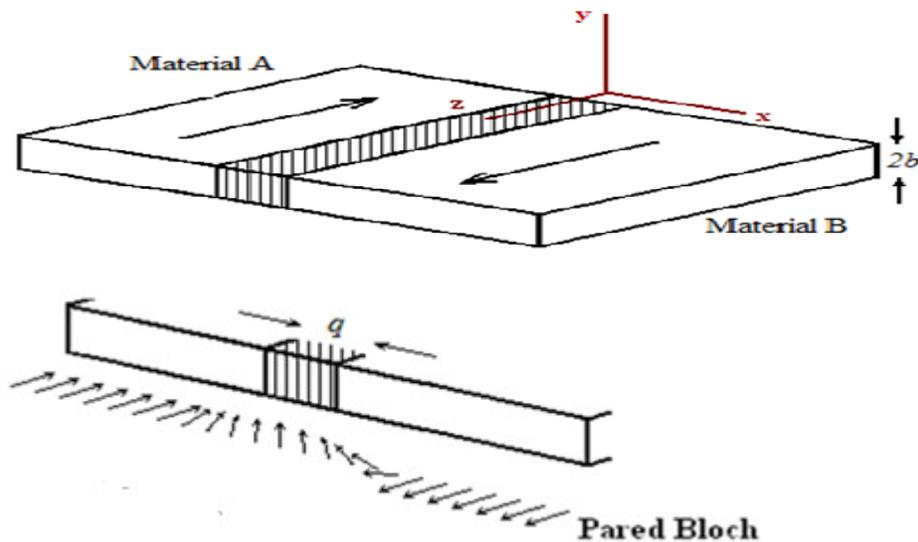


Figura 2.3 Dibujo esquemático de una pared de Bloch separando dos dominios adyacentes

Cuando se aplica un campo magnético H al material, los dominios alineados con el campo crecen a expensas de los no alineados. Para que los dominios puedan crecer, las paredes de Bloch deberán desplazarse; el campo H aporta la fuerza requerida para ello. Al principio, los dominios crecen con dificultad y se requiere un incremento relativamente grande en el campo para producir una magnetización modesta, como una línea recta, en la que se puede calcular la permeabilidad inicial del material. Conforme el campo aumenta en intensidad, los dominios con orientación favorable crecen con mayor facilidad incrementándose también la permeabilidad y en consecuencia la magnetización. Finalmente los dominios de orientación desfavorable desaparecen y por rotación de los momentos magnéticos se completa la alineación de los dominios en la dirección. La magnetización de saturación

producida cuando todos los dominios quedan orientados en la misma dirección del campo aplicado H , corresponde a la máxima magnetización que puede alcanzar el material.

HISTÉRESIS

Los materiales ferromagnéticos presentan magnetizaciones grandes aún en presencia de campos magnéticos muy débiles y son los más usuales en las aplicaciones tecnológicas. Los procesos de magnetización en un material magnético sujeto a campos externos H de magnitud variable pueden en general, definirse en tres tipos: a) deformación reversible de pared magnética b) desplazamiento de paredes y c) rotación de espín [4].

Estos tres mecanismos se detallan a continuación en función del campo de propagación H_p , el cual representa la magnitud del campo aplicado necesario para propagar una pared magnética.

- a) Deformación reversible de pared magnética. Ocurre cuando $H < H_p$. Se presenta un “abombamiento” de la pared magnética como consecuencia del aumento de volumen de un dominio paralelo a H , como se indica en la figura 2.3. Como la pared magnética esta inicialmente “anclada” esta deformación es reversible, esto es, la pared recupera su forma original en cuanto $H=0$. En una gráfica $B-H$ (como la de la figura 2.4), este mecanismo da lugar a una relación lineal $B(H)$ la cual representa el inicio de la curva de inducción. La pendiente de esta región lineal se conoce como “permeabilidad inicial” del material. El campo de propagación H_p corresponde al valor de H para el cual cambia la pendiente (y en consecuencia el mecanismo de magnetización).

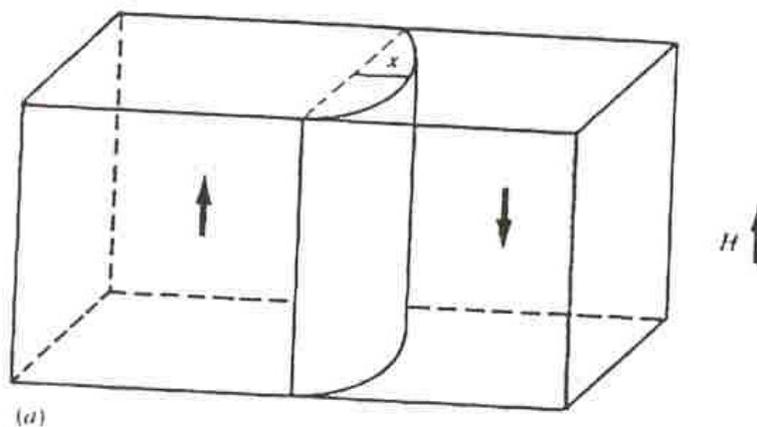


Figura 2.4. Abombamiento reversible de pared magnética.

- b) Desplazamiento de paredes. Ocurre cuando $H > H_p$. Para estos valores de H , la pared de dominio “se desancla”, produciéndose su desplazamiento, lo que permite cambios drásticos en la inducción de B , para pequeños incrementos de campo ΔH . Los dominios en la dirección del campo externo H crecen a expensas de los otros. El campo de propagación depende de los defectos en el material como son: defectos puntuales, dislocaciones, fronteras de grano, porosidades e incluso la superficie del material los cuales actúan como sitios de anclaje y obstaculizan el movimiento de la pared, incrementando así el valor de H_p . En la gráfica $B(H)$ este mecanismo aparece como un aumento súbito de B (Fig. 2.5).

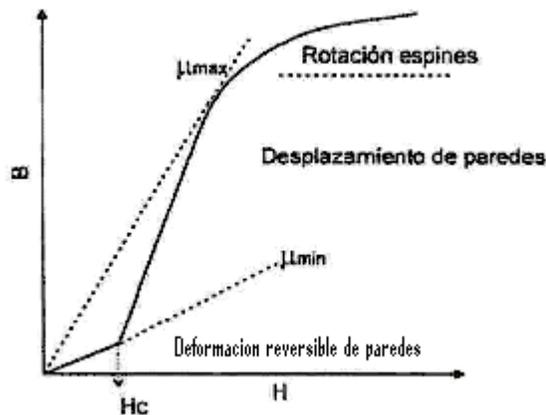


Figura 2.5 procesos típicos de magnetización

- c) Rotación de espin. Ocurre para $H \gg H_p$. Una vez que la pared se ha desplazado, se tiene casi la totalidad de la muestra en estado de saturación. Los espines magnéticos que aún no se orientan paralelos a H por el desplazamiento de la pared, lo harán mediante rotación, de manera que para H suficientemente grande los espines remanentes se orientarán en la dirección del mismo. Este mecanismo completará la saturación del material en la dirección del campo. En la gráfica $B(H)$, este proceso se observa al final de la curva como una reducción en la pendiente de B/H (Fig. 2.5). Después de alcanzar la saturación, cuando el H aplicado se reduce hasta cero, la inducción B no regresa a cero, sino que se presenta una inducción remanente a $H = 0$ como resultado de que al finalizar el desplazamiento de las paredes de dominio estas quedan ancladas en puntos diferentes a los iniciales, dando como resultado una componente de B (Fig. 2.6). Al aplicar un campo externo en la dirección contraria a la inicial, se presenta nuevamente la deformación reversible de la pared para campos pequeños. Para que exista el desplazamiento de pared se requiere de un campo mayor al campo de propagación inicial, este campo se conoce como campo coercitivo; en este punto la pared comienza su desplazamiento orientado a los espines a una nueva dirección de saturación. Al desaparecer nuevamente el campo aplicado se presenta una inducción remanente de signo contrario (fig. 2.6).

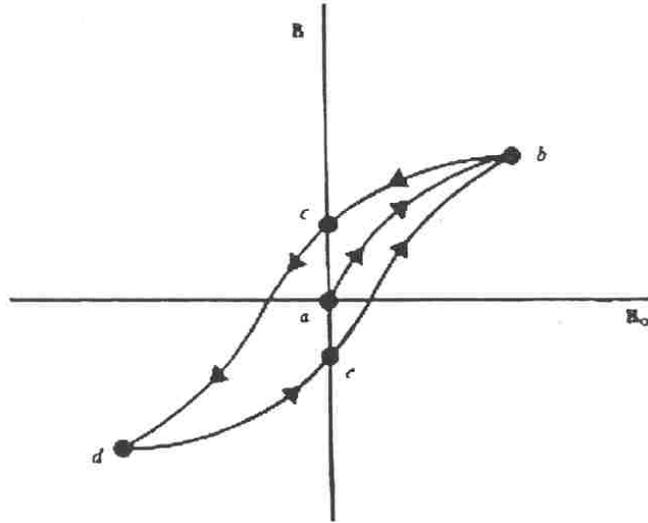


Figura 2.6 Curva completa de magnetización inicial (ab) y de histéresis (abcde)

Cuando un material se magnetiza fácilmente y presenta campos coercitivos (H_C) muy pequeños ($H_C < 1 \text{ kA/m}$) recibe el nombre de material magnéticamente suave. Un material duro o imán permanente requiere de campos altos para modificar su estado de magnetización y en consecuencia presenta campos coercitivos grandes ($H_C > 10 \text{ kA/m}$). Esta diferencia en campo coercitivo se ilustra de manera esquemática en la Fig. 2.7 que muestra curvas de histéresis para cada tipo de material magnético (suave y duro).

Los materiales ferromagnéticos se utilizan extensivamente en electroimanes, núcleos de transformadores y motores y generadores, en los cuales es deseable tener un campo magnético tan grande como sea posible con una corriente determinada. En los imanes permanentes por lo regular es deseable un ciclo de histéresis amplio, con una magnetización de campo cero intensa, y la necesidad de un campo inverso también intenso para desmagnetizar. Figura (2.7)

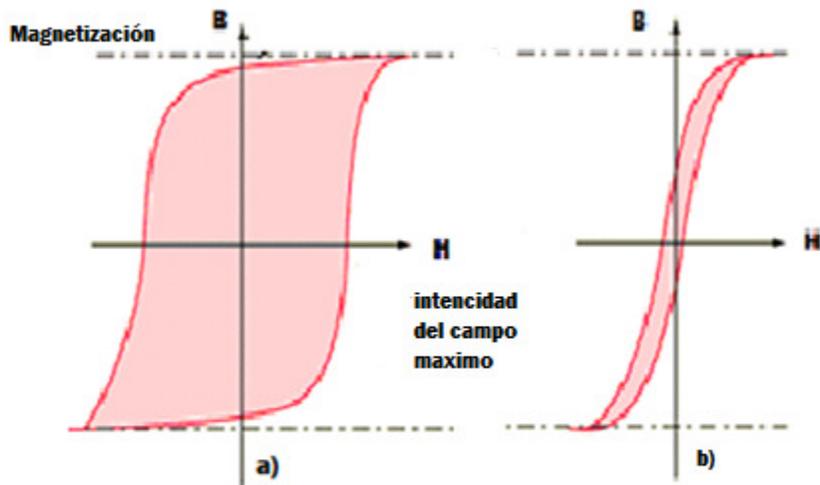


Figura 2.7 Ciclo de Histéresis para dos tipos de materiales magnéticos: a) Materiales con campo coercitivo muy grande (materiales magnéticos duros); el material posee una gran magnetización de remanencia cuando el campo aplicado es removido. Puesto que este ciclo es difícil de magnetizar, sería adecuado para imanes permanentes y equipos de memoria magnética, b) Materiales con campo coercitivo muy pequeño (materiales magnéticos suaves) se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis estrecho, lo que implica poca energía disipada para los procesos de inversión de la magnetización; esta característica del material es útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna donde una histéresis nula sería óptima.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN MATERIALES FERROMAGNÉTICOS

En los materiales magnéticos, un aumento de la temperatura provoca un desordenamiento progresivo de los momentos magnéticos dentro de los dominios. En la figura 2.8 a) se puede apreciar el material a bajas temperaturas (temperaturas ≈ 0 K) donde los momentos magnéticos están ordenados. Para temperaturas por arriba de los 0 grados Kelvin se empieza a observar el aumento del desorden de los momentos magnéticos (figura 2.8 b) cuando el material ferromagnético alcanza un valor de temperatura cercano a su temperatura de transición, conocida como “temperatura de Curie T_c ” (figura 2.8 c) los dominios magnéticos presentan un desorden mucho mayor, es decir, disminuye considerablemente la cantidad de dominios magnéticos orientados de forma paralela. En el momento en que el material ferromagnético alcanza una temperatura mayor a T_c , el orden que presentaban los dominios magnéticos desaparece (figura 2.8 d) con lo cual la permeabilidad desaparece, también convirtiéndose en un material paramagnético. Un comportamiento típico de la permeabilidad magnética con el aumento de la temperatura para materiales ferromagnéticos se puede observar en la figura 2.8

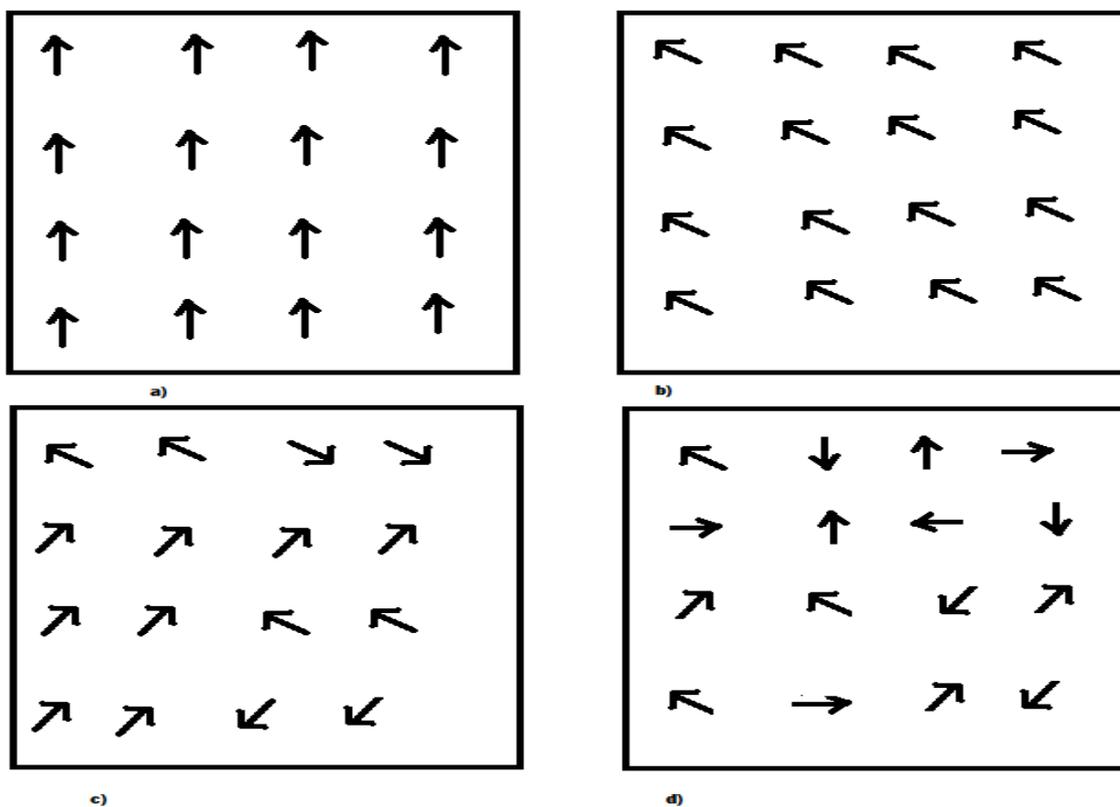


Figura 2.8 Alineación de los momentos magnéticos dentro de un dominio magnético a diferentes temperaturas: a) $T_c=0$ K b) $T < T_c$ c) $T \approx T_c$ d) $T > T_c$

CAPÍTULO 3.

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen en detalle las diferentes técnicas experimentales empleadas para la síntesis y caracterización de la serie de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ con $x = 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$. Una vez sintetizados los materiales, el siguiente paso fue realizar un estudio de caracterización microestructural por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Por su parte, las propiedades magnéticas se determinaron empleando la técnica de magnetometría de muestra vibrante y mediante curvas de permeabilidad en función de la temperatura.

Síntesis

Para las manganitas, como para muchos de los materiales cerámicos, existen diversas formas para llevar a cabo su síntesis. Por esta razón es necesario determinar la metodología más apropiada para cada tipo de cerámico acorde a sus características. Será entonces necesario evaluar las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción de formación para los cerámicos de interés, las proporciones de los reactivos, así como la temperatura de síntesis más apropiada.

Método Sol-Gel

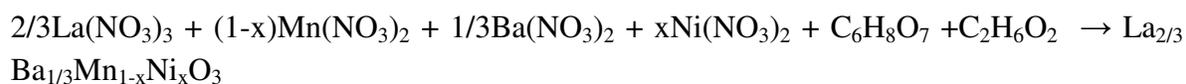
La técnica sol-gel es uno de los métodos de síntesis más empleados en la preparación de materiales cerámicos. Este método consiste en lo siguiente: se parte de la preparación de un sol (es decir, de una dispersión de partículas sólidas) por medio del mezclado de soluciones concentradas de óxidos, manteniendo el catión de interés en un solvente orgánico como medio de dispersión [7]. Al agregar agua se desestabiliza el sol modificando así el pH y reduciendo la repulsión entre partículas. Como resultado se obtiene un gran incremento en la viscosidad del sistema, favoreciendo así a la formación de un gel. A diferencia del método de reacción de estado sólido, la síntesis de sol-gel no necesita de temperaturas tan altas. Una variante particular del método sol-gel es el método precursor polimérico Pechini, el cual se describe en detalle a continuación.

En la técnica Pechini, los precursores para la preparación del coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios ligantes (ramificaciones que no incluyen otro átomo metal o metaloide). Por ejemplo los precursores comunes para el óxido de hierro incluyen sales inorgánicas como el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos tales como el $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ [8]. Cabe recordar que un coloide es una suspensión de partículas muy pequeñas (aprox. 1-1000 nm) en las que predominan las interacciones de corto alcance, tales como la atracción de van der Waals y cargas superficiales. De hecho, la inercia de la fase dispersada es lo suficientemente pequeña como para que se presente movimiento Browniano o

(difusión Browniana), es decir, un camino aleatorio impulsado por un momento debido a la colisión con moléculas del medio de suspensión [8].

El método Pechini permite controlar la estequiometría y composición de un sistema garantizando una mezcla óptima de los iones, permitiendo además controlar el tamaño de grano. Con este método se obtiene un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal del polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácidos piroxicarboxílicos α) de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de los elementos Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc. Los quelatos que lo forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico generando una resina, polímero transparente, en el que los cationes se distribuyen uniformemente. La resina retiene la homogeneidad de los iones del sistema a escala atómica debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura relativamente baja, entre 500 °C y 650 °C, se obtienen los óxidos con partículas finas y con una composición química que es controlada de manera precisa durante el proceso.

3.2. La reacción propuesta para la obtención de las manganitas de interés es la siguiente:



Los reactivos utilizados se en listan y se describen a continuación.

- Nitrato de Lantano hexahidratado al 99.0% marca Fluka Cas. 10227-43-7
- Nitrato de Manganeso hexahidratado al 99.98% marca Alfa Aesar Cas 15710-66-4
- Nitrato de bario al 99.99% marca ALDRICH Cas 10022-31-8
- Nitrato de Niquel al 99.99% marca ALDRICH Cas 13478-00-7
- Acido cítrico al 99.5% marca ACS reagent ALDRICH Cas 77-92-9
- Etilenglicol al 99.8% marca Sigma ALDRICH Cas107-21-1

En la tabla 3.1 se presentan los reactivos con sus respectivas concentraciones para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ para $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$.

Tabla 3.1 Peso en gramos de los nitratos precursores indicados en la reacción propuesta

La(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	Mn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	C ₆ H ₈ O ₇	C ₂ H ₆ O ₂	x
2.4166	2.3794	0.722	0	7.9987	1.9906 ml	0
2.4157	2.3190	0.7217	0.0602	7.9985	1.9906 ml	0.025
2.4147	2.2586	0.72143795	0.1204	7.9954	1.9906 ml	0.05
2.4138	2.1984	0.7212	0.1805	7.9949	1.9906 ml	0.075
2.4128	2.1381	0.7209	0.2406	7.9928	1.9906 ml	0.1

El material mínimo requerido se enlista en la tabla 3.2

Tabla 3.2 de material utilizado

Horno o Mufla	Acetona, agua destilada
Crisol	Vaso de precipitado de 50 ml
Espátula	Vaso de precipitado de 500 ml
Vidrio de reloj	Vaso de precipitado de 100 ml
Parrilla de calentamiento con agitación	Mortero con pistilo
Pizeta	Agitador magnético
Pipeta 10 ml	termómetro de -20 a 200 °C

Primer ensayo

Se pesaron los nitratos de Ba, Mn, La, uno por uno en una balanza digital marca Explorer OHAUS con una sensibilidad de 10⁻⁴ g. de acuerdo a los cálculos de la tabla 3.1, para luego depositarlos en un vaso de precipitados de 500 ml al que se le agregó el ácido cítrico y el etilenglicol en 100 ml de agua destilada agitando para tener una solución homogénea. Todos los reactivos se vertieron rápidamente ya que algunos de ellos tienen la característica de absorber agua del ambiente. Posteriormente, se colocaron en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 60 a 70 °C aproximadamente con agitación continua hasta agotar el agua. Poco antes de que el agua se agotara (en casi cuatro horas de evaporación) en la mezcla se precipitaba uno de los reactivos en forma de gránulos blancos. A esta primera muestra se le agregó ácido nítrico 10 ml y disuelto en 20 ml de agua destilada con la finalidad de aumentar la solubilidad. Poco antes de agotar el agua aparecieron nuevamente dichos gránulos. Esta muestra se desechó.

Segundo ensayo

Se pesaron las sales de los cationes metálicos de Ba, Mn y La uno por uno, para luego depositarlos en un vaso de precipitados de 500 ml las cuales son disueltas en un medio acuoso en 60 ml de agua destilada, agitando para tener una solución homogénea. Todos los reactivos se vertieron rápidamente ya que algunos de ellos tienen la característica de absorber agua del ambiente (Higroscópicos). Con los reactivos restantes, ácido cítrico

(ácido carboxílico) y etilenglicol (polialcohol), se utilizaron para formar el polímero se mezclándolos por aparte en 40 ml de agua destilada dando lugar a una reacción de poliesterificación, esta se dejó reposar durante 20 minutos. Esta mezcla se agregó a la solución que se formó previamente con los nitratos y que se dejaron en calentamiento aproximadamente a 60 y 70 °C con agitación continua (figura 3.1a). El coloide que se obtuvo de los nitratos presentó una coloración amarilla muy tenue (figura 3.1b). Poco antes de que se agotara el agua se tomó la precaución de observar que la solución no se tornara turbia. En esta forma de proceder no precipitó ningún reactivo. Después de evaporar el agua, la solución cambió a una mezcla viscosa, un tanto espumosa de color amarillo (figura 3.1c). Se le retiró la agitación y se dejó en la parrilla más tiempo con una temperatura aproximada de 100 °C hasta que la mezcla adquirió un estado sólido con una tonalidad café semejante a una pasta (figura 3.1d).

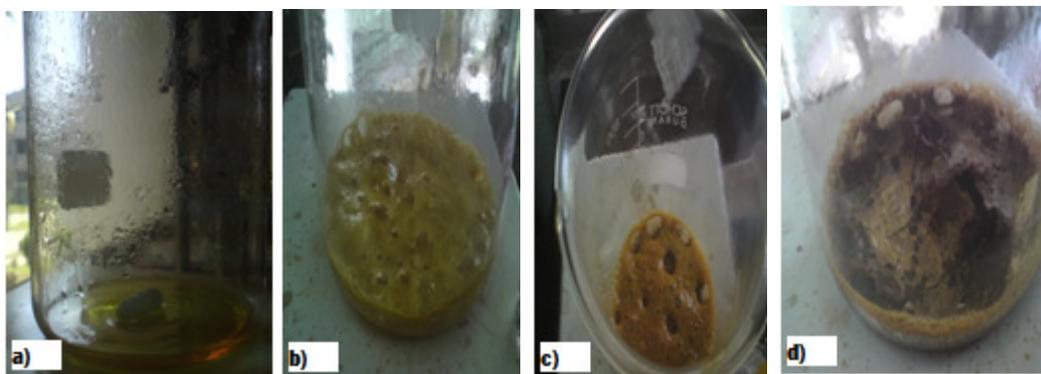


Figura 3.1. Proceso de la reacción del método Pechini para sintetizar manganitas de Ba a) Nitratos de Ba, La, Mn, Ni y la solución de ácido cítrico y etilenglicol dispersos en un medio acuoso calentado a 65 °C con agitación b) la mezcla tomó una apariencia espumosa de color amarilla al quedarse con muy poca agua a una temperatura de 65 °C quitándole la agitación c) mezcla con viscosidad alta. Se continuó con la evaporación del agua a una temperatura de 65 °C d) se formó una pasta de color café y se secó a una temperatura mayor a 100 °C.

Después de que el agua se evaporó por completo, la pasta resultante se retiró del vaso de precipitados y se pulverizó en un mortero para después depositarlo en un crisol para iniciar con el tratamiento térmico, el cual se llevó a un horno programable. El proceso inició a una temperatura de 200 °C. Posteriormente a 300 °C de una hora en cada caso para completar un tiempo total de dos horas. Con esto se quemó la materia orgánica y se logró el desprendimiento de NO_x en forma gaseosa. Por último, se le aumentó la temperatura a 1200 °C durante 24 horas para sinterizar la pasta obtenida. Este procedimiento se repitió para todas las composiciones x de la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los materiales sinterizados fueron caracterizados con Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación de las fases cristalinas presentes en los compuestos. Se utilizó para ello un difractómetro marca Bruker D8-Advance (fig. 3.2) el cual opera con un voltaje de 35 kV y una corriente de 30 mA. La radiación que emite este equipo tiene una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, correspondiente a la radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$. Este equipo consta de un goniómetro que mueve la muestra en un ángulo θ , mientras que el detector lo hace en un ángulo 2θ . Las condiciones de operación fueron: ángulo inicial 10.000° , ángulo final 90.611° , paso 0.017° y tiempo de paso 1.6 s.



Figura 3.2 Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El tamaño y morfología de las partículas se determinaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Leica modelo Stereoscan 440, acoplado con un espectrómetro por dispersión de energía marca Oxford, modelo Pentafet (figura 3.3)



Figura 3.3 Microscopio electrónico de barrido Leica Stereoscan 440

Para identificar la composición elemental de las fases se utilizó la técnica de discriminación de energía de rayos X (EDS). Esta técnica permite identificar los porcentajes del contenido elemental de la muestra.

Densidad.

La densidad física de los compuestos sintetizados se determinó mediante el método de Arquímedes, en el que se usó una balanza electrónica de alta sensibilidad marca Mettler Toledo. Sobre esta balanza se coloca un vaso de precipitados con agua, la muestra se pesó en condiciones ambientales y después la muestra se sumerge en el agua para determinar el valor de masa sumergida en agua. Para realizar las mediciones se utilizaron muestras en forma de pastilla cilíndrica, con diámetro de 12 mm y espesor de 2 mm aproximadamente. Con los valores obtenidos y la siguiente ecuación se obtiene la densidad del compuesto:

$$\rho = \rho_H \left[\frac{m' - \left(\frac{\rho_A}{\rho_H} \cdot m \right)}{m' - m} \right] \dots \dots \dots 3.1$$

Donde m' es la masa de la muestra en el aire, m es la masa en agua y ρ_A es la densidad del aire (0.00129 gr/cm^3) y ρ_H densidad del agua.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) se utilizó para la medición de magnetización M en función del campo magnético aplicado H . Con esta técnica se obtienen las curvas de magnetización M - H los materiales. Se basa en el principio de inducción de Faraday, en el que un material magnético se encuentra oscilando en medio de un campo magnético H . Éste induce una fuerza electromotriz (FEM) sobre un conductor eléctrico, donde la FEM inducida es proporcional al momento magnético m de la muestra.



Figura 3.4. Magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9500

El magnetómetro de muestra vibrante (figura 3.4) consta de un electroimán que produce un campo magnético con una intensidad de 10 kOe. Los sensores de la magnetización M son unas bobinas de recolección situadas alrededor de la muestra. El portamuestra está acoplado a un transductor que genera una oscilación armónica a una frecuencia constante de 80 Hz que hace vibrar al portamuestra en el centro de los electroimanes. La vibración producida por el transductor hace que la muestra corte las líneas de flujo magnético, lo cual induce una fuerza electromotriz FEM en las bobinas detectoras. Esta señal permite medir la magnetización de la muestra. La intensidad del campo aplicado H se monitorea mediante una punta Hall y es controlada por el procesador del equipo. De esta manera se puede medir el comportamiento de la magnetización de la muestra M en función del campo aplicado H .

Temperatura de Curie

La temperatura a la cual un material magnético pasa del estado ferromagnético al estado paramagnético se le conoce como temperatura de Curie (T_c). Esta propiedad se determinó utilizando la permeabilidad en función de la temperatura, para lo cual se utilizó un equipo diseñado y ensamblado en el Instituto de Investigaciones en Materiales. Este equipo funciona de la siguiente manera: con los polvos sintetizados por medio del método Pechinni se prensó un toroide el cual se sinterizó a una temperatura de 1200 °C. Posteriormente, se le insertaron dos embobinados, un primario y un secundario como se ilustra en la fig.3.5.

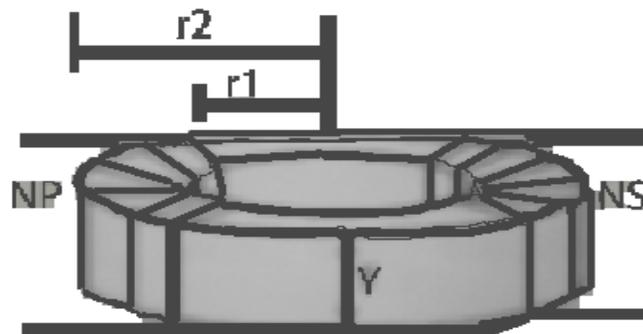


Figura 3.5 Muestra prensada en forma de toroide, con sección transversal rectangular

En el embobinado primario se aplica una corriente a.c. mediante un generador de funciones 1310-B de General Radi; ésta inducirá una f.e.m., de acuerdo a la ley de inducción de Faraday en el embobinado secundario. Este embobinado secundario se conecta a un amplificador logarítmico modelo PM5171 Philips, el cual amplifica la

corriente y la convierte a corriente directa dc. Este voltaje inducido es proporcional a la permeabilidad del material de acuerdo a la ecuación siguiente

$$\mu = \frac{V_s}{I_p f N_p N_s Y \ln \frac{r_2}{r_1}} \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde V_s es la variación de voltaje en el secundario, I_p = corriente en el primario, f = la frecuencia, N_p = número de vueltas en el primario, N_s = numero de vueltas en el secundario, Y = espesor toroide, r_1 y r_2 dimensiones del toroide, (r = radio). Esta medición de la permeabilidad magnética se realiza dentro de un horno programable, el cual, al ir aumentando la temperatura T permite registrar la variación de la permeabilidad en función de T , precisamente. Una curva típica de permeabilidad vs temperatura tiene la siguiente forma (figura 3.6):

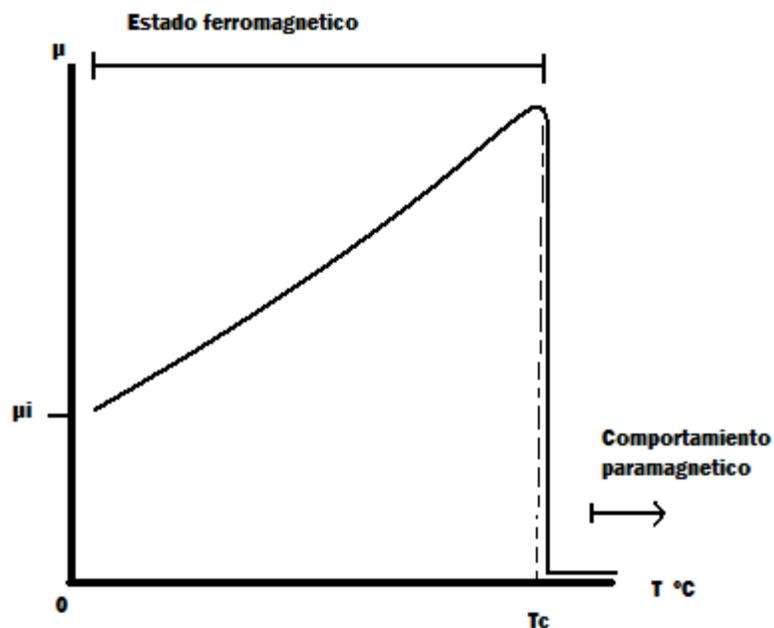


Figura 3.6 Permeabilidad magnética como función de la temperatura.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente en la síntesis y caracterización de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ sustituyendo Ni por Mn con una concentración de 0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 %.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 4.1 se puede observar el difractograma de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ con picos bien definidos e identificados con sus respectivos índices de Miller, los cuales corresponden a la fase $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$ con simetría romboédrica según la ficha técnica 01-089-0570 (base de datos del ICDD, “International Center Diffraction Data”).

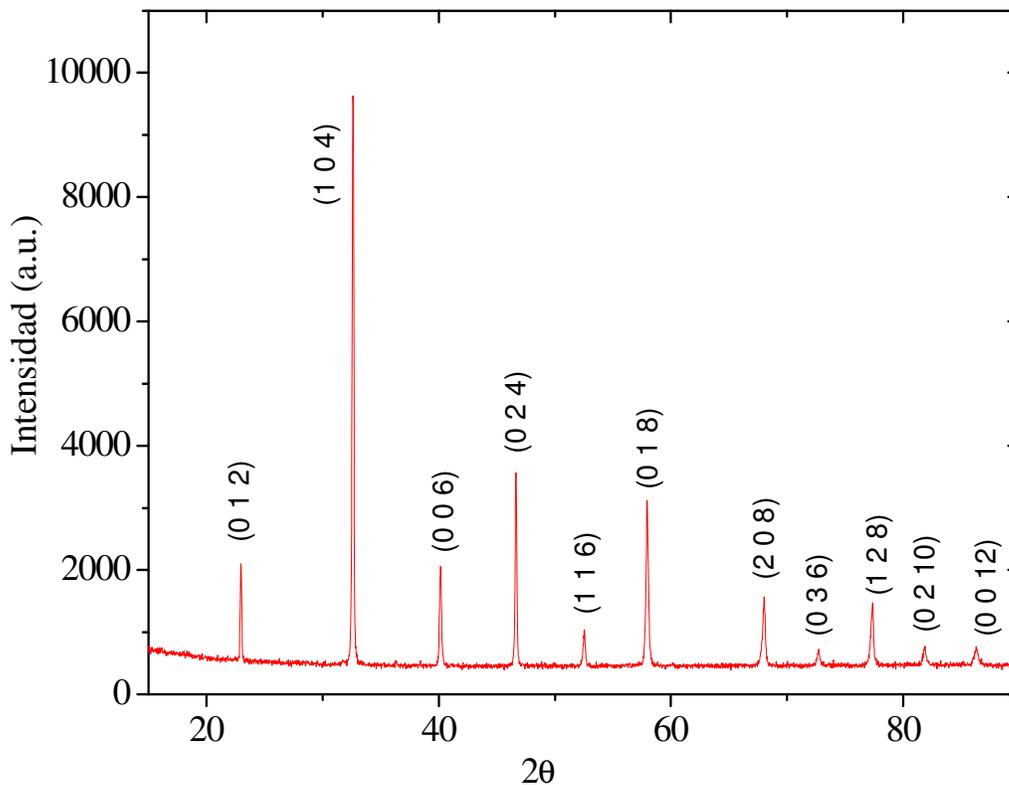


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$

De acuerdo a las distancias interplanares calculadas a partir de este difractograma, se observa un muy buen acuerdo con la fase reportada en la ficha como se indica en la Tabla 4.1. Cabe señalar que no se observan picos de fases secundarias.

Tabla 4.1. Distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de la figura 4.1 y de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 1.1). Se comparan con las distancias esperadas según la ficha técnica 01-089-0570.

2θ	d _{hkl} calculada(A°)	d _{hkl} ficha(A°)	(hkl)
22.725	3.909	3.909	(012)
32.355	2.764	2.768	(104)
39.898	2.257	2.250	(006)
46.418	1.954	1.954	(024)
52.289	1.748	1.746	(116)
57.709	1.596	1.591	(018)
67.774	1.381	1.380	(208)
72.441	1.303	1.303	(036)
77.362	1.235	1.235	(128)
81.608	1.178	1.176	(02 10)
86.057	1.128	1.125	(00 12)

Usando la transformación hexagonal-romboédrica [9] es posible determinar los parámetros de red de la celda unitaria de la siguiente forma:

Se parte de la siguiente ecuación para calcular los parámetros de red de la celda hexagonal (Ec. 4.1)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots 4.1$$

Una vez calculados los parámetros a , c hexagonales, las ecuaciones para encontrar los parámetros “ a , α ” de la celda romboédrica son las siguientes (Ec. 4.2, 4.3):

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2} \dots \dots \dots 4.2$$

$$\text{seno } \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c/a_H)^2}} \dots \dots \dots 4.3$$

Para esta muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, con base en los picos (0,1,2), (1,0,4), (0,0,6),(0,2,4) de la Fig.4.1, se obtuvieron los siguientes datos $a= 5.521$ Angstrom, $\alpha= 59.81$ grados.

Para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ con $x = 0.025, 0.050, 0.075$ y 0.1 , se muestra el patrón de difracción para cada una de las composiciones en las figuras 4.2, 4.3, 4.4, y 4.5. Se puede observar en todas ellas que están bien definidos los picos correspondientes a la fase de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, cuyos índices de Miller se identifican según la ficha técnica 01-089-0570. Estos difractogramas indican la formación de una solución sólida $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$. Posteriormente se presentan las tablas correspondientes a cada muestra en donde se comparan la distancia interplanar experimental y reportada.

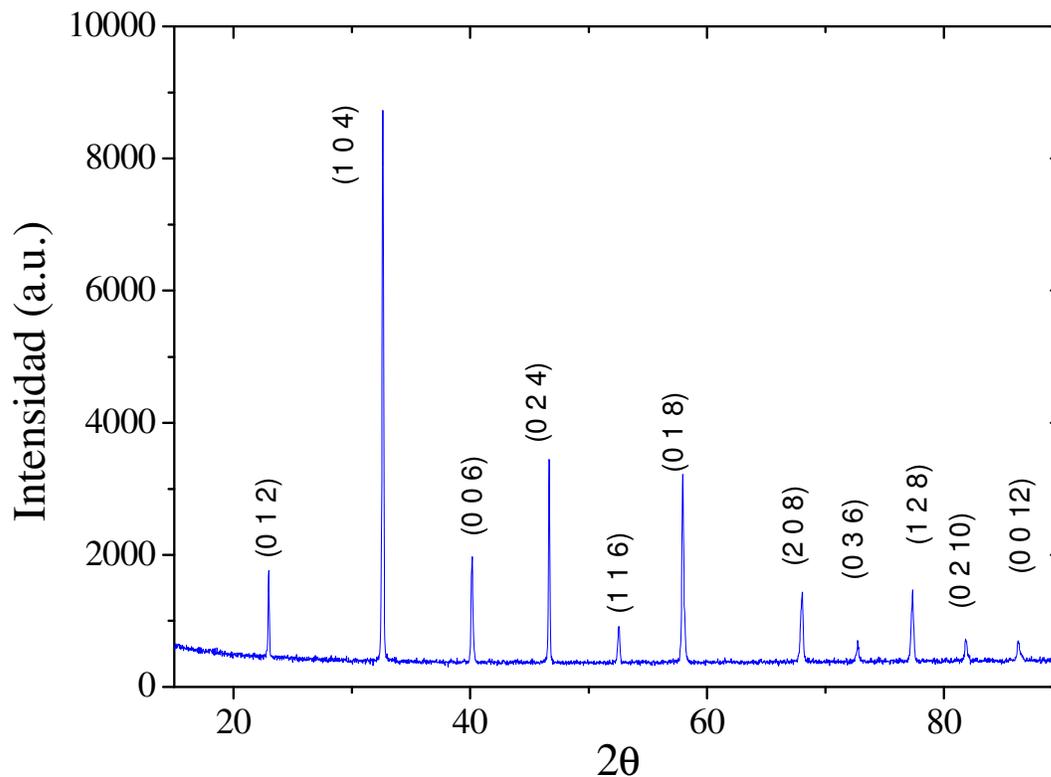


Figura 4.2. Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$

Tabla 4.2. Distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de la Figura 4.2 y de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 1.1). Se comparan con las distancias esperadas según la ficha técnica 01-089-0570.

2θ	d_{hkl} calculada(A°)	d ficha(A°)	(hkl)
22.718	3.9108	3.90966	(012)
32.354	2.764	2.76890	(104)
39.898	2,257	2.25018	(006)
46.394	1.955	1.95483	(024)
52.311	1.747	1.74626	(116)
57.708	1.596	1.59195	(018)
67.798	1.381	1.38011	(208)
72.469	1.303	1.30322	(036)
77.113	1.235	1.23518	(128)
81.586	1.179	1.17646	(0210)
86.058	1.128	1.12509	(0012)

Para esta muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$, con base en los picos (0,1,2), (1,0,4), (0,0,6) de la Fig.4.2 y la transformación hexagonal-romboédrica ya descrita, se obtuvieron los siguientes parámetros de red: $a = 5.5219$ Angstrom, $\alpha = 60.07642$ grados

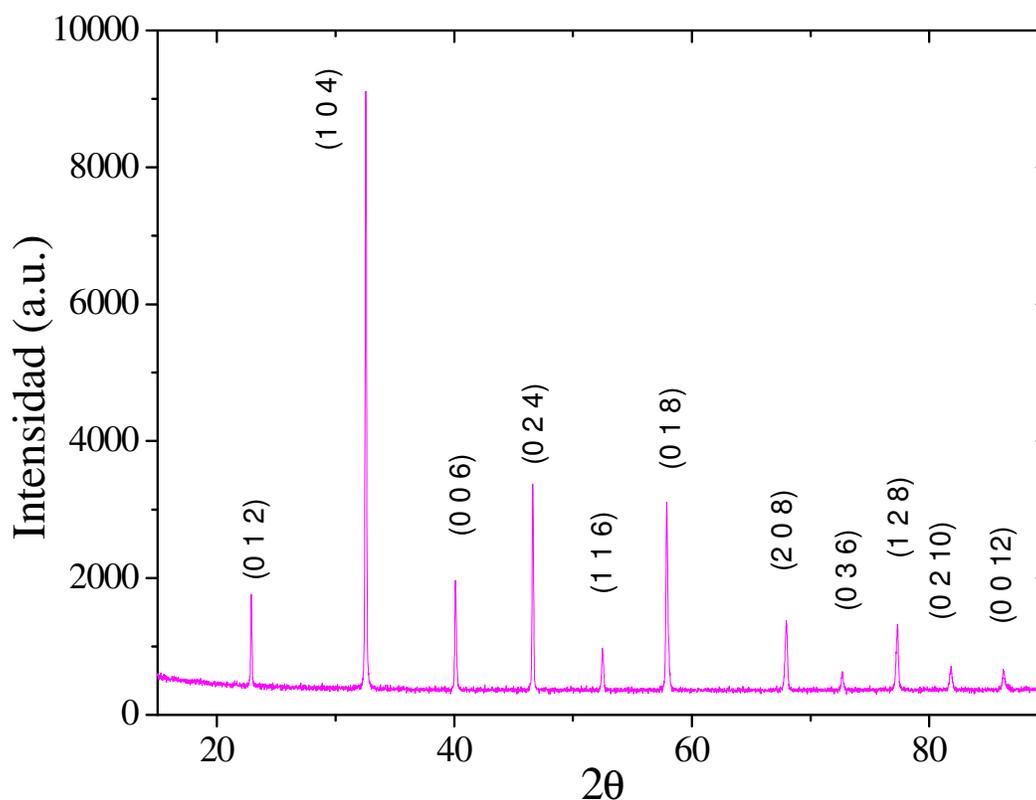


Figura 4.3. Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.050}\text{Mn}_{0.950}\text{O}_3$

Tabla 4.3. Distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de la Figura 4.3 y de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 1.1). Se comparan con las distancias esperadas según la ficha técnica 01-089-0570.

2θ	d_{hkl} calculada(Å°)	d ficha(Å°)	(hkl)
22.724	3.910	3.909	(012)
32.379	2.762	2.768	(104)
39.905	2.257	2.250	(006)
46.434	1.954	1.954	(024)
52.312	1.747	1.746	(116)
57.724	1.595	1.591	(018)
67.798	1.381	1.380	(208)
72.509	1.302	1.303	(036)
77.155	1.235	1.235	(128)
81.668	1.177	1.176	(0210)
86.063	1.128	1.125	(0012)

Para esta muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.050}\text{Mn}_{0.950}\text{O}_3$, con base en los picos (0,1,2), (1,0,4), (0,0,6) de la Fig.4.3 y la transformación hexagonal-romboédrica ya descrita, se obtuvieron los siguientes parámetros de red: $a = 5.5239 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.0964$ grados.

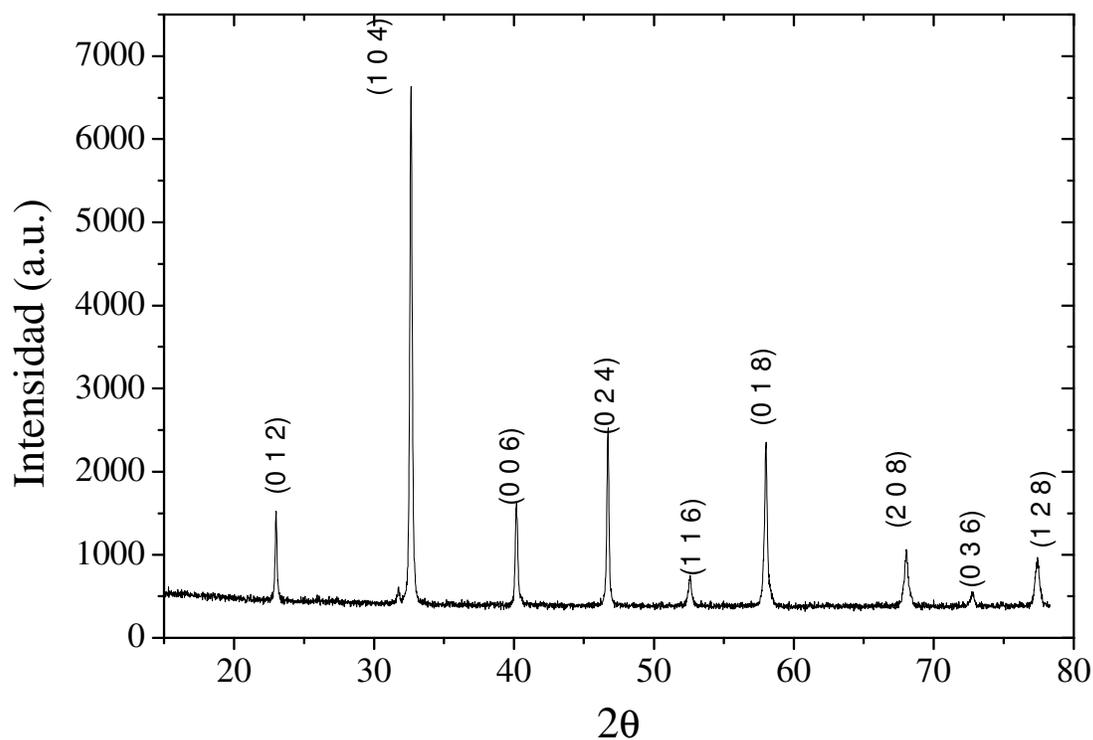


Figura 4.4. Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$

Tabla 4.4. Distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de la Figura 4.4 y de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 1.1). Se comparan con las distancias esperadas según la ficha técnica 01-089-0570.

2θ	d_{hkl} calculada(\AA°)	d ficha(\AA°)	(hkl)
22.855	3.887	3.909	(012)
32.479	2.754	2.768	(104)
40.024	2.250	2.250	(006)
46.568	1.948	1.954	(024)
52.413	1.744	1.746	(116)
57.844	1.592	1.591	018)
67.865	1.379	1.380	(208)
72.645	1.300	1.303	(036)
77.240	1.234	1.235	(128)

Para esta muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$, con base en los picos (2,0,8), (0,3,6), (1,2,8) de la Fig.4.4 y la transformación hexagonal-romboédrica ya descrita, se obtuvieron los siguientes parámetros de red: $a = 5.5245 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.10525$ grados

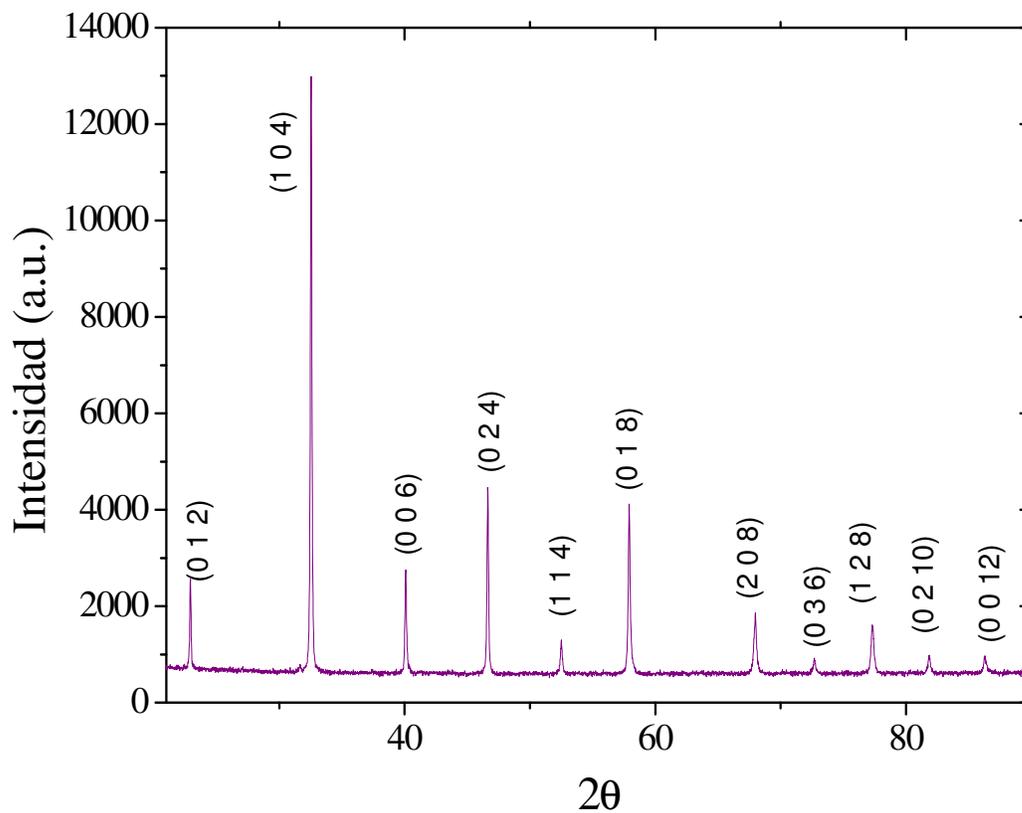


Figura 4.5. Difractograma de rayos X de la manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$

Tabla 4.5. Distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de la Figura 4.5 y de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 1.1). Se comparan con las distancias esperadas según la ficha técnica 01-089-0570.

2θ	d_{hkl} calculada(A°)	d ficha(A°)	(hkl)
22.739	3.907	3.909	(012)
32.380	2.762	2.768	(104)
39.440	2.255	2.250	(006)
46.451	1.953	1.954	(024)
52.329	1.746	1.746	(116)
57.741	1.595	1.591	(018)
67.815	1.380	1.380	(208)
72.527	1.302	1.303	(036)
77.159	1.235	1.235	(128)
81.685	1.177	1.176	(0210)
86.082	1.128	1.125	(0012)

Para esta muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$, con base en los picos (0,1,2), (1,0,4), (0,0,6) de la Fig.4.5 y la transformación hexagonal-romboédrica ya descrita, se obtuvieron los siguientes parámetros de red: $a = 5.5239 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.09643$ grados.

A continuación se presentan los valores de a y α ya mencionados, expuestos en dos graficas con respecto a la concentración de Níquel (Figura 4.6 y 4.7), en las cuales no se observan variaciones perceptibles por lo que se puede decir que su tendencia en los trazos son constantes.

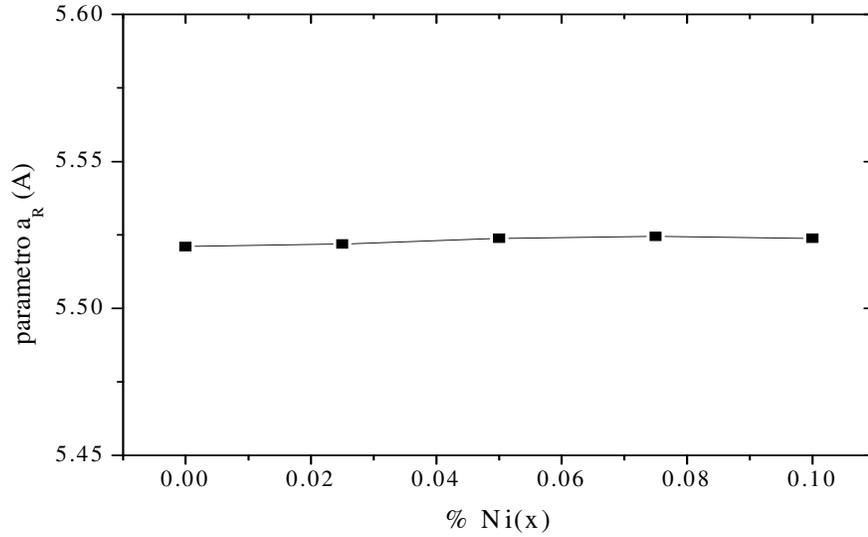


Figura 4.6. Parámetro de red a en función de x para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

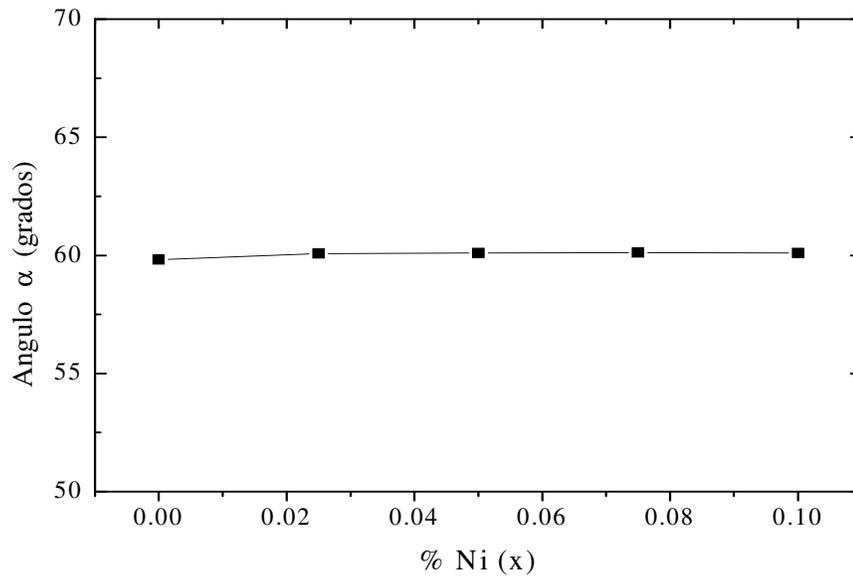


Figura 4.7. Parámetro de red α en función de x para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

De acuerdo a los resultados obtenidos en DRX, se puede concluir que se obtuvo una solución sólida para todas las composiciones de Ni, ya que no se encontró la formación de fases secundarias de Ni o de algún otro compuesto.

Densidad

Se determinó la densidad de cada una de las muestras usando el método de Arquímedes. Los valores obtenidos para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se muestran en la Tabla 4.6. Asimismo se graficó la densidad en función del contenido de Ni figura 4.6, en donde se puede observar un ligero aumento de la densidad para contenidos de Ni de entre 0.025 y 0.05, para posteriormente descender ligeramente, en $x= 0.075$ y 0.1. Estas variaciones pueden atribuirse a la porosidad de las pastillas usadas en los experimentos de arquímedes, ya que dicha porosidad es muy difícil de controlarse como variable del proceso.

Tabla 4.6. Valores obtenidos de densidad para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

x	Densidad gr/cm^3	Desviación estándar
0	5.94	0.281
0.025	6.31	0.018
0.050	6.30	0.0211
0.075	5.61	0.299
0.1	5.74	0.366

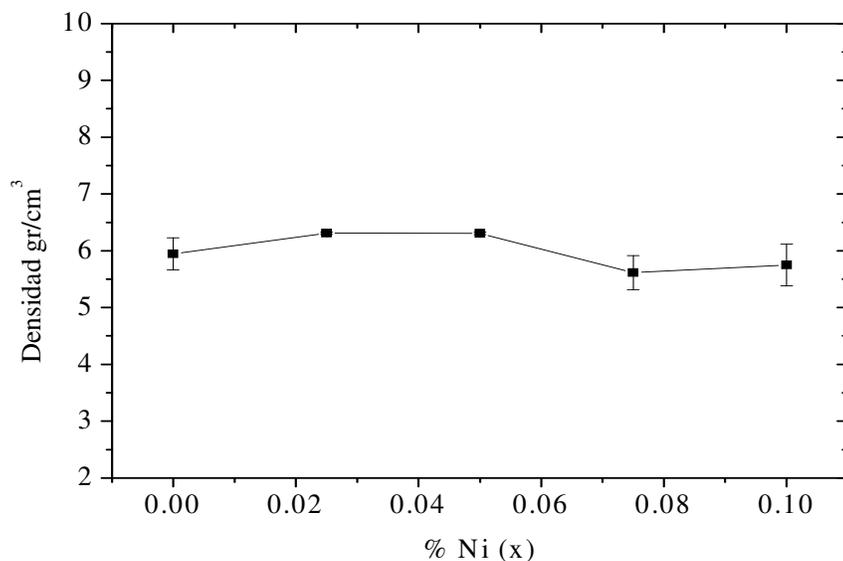


Figura 4.8 Densidad de la serie de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se efectuó el estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de determinar la distribución del tamaño y morfología de las partículas obtenidas para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.

En la figura 4.7 se presentan micrografías MEB para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ a dos ampliaciones diferentes (a) 10,000 aumentos y (b) 25,000 aumentos, en las que se observa una distribución policristalina de granos poliédricos orientados en forma aleatoria. Dado que se emplearon electrones secundarios para la formación de las imágenes.

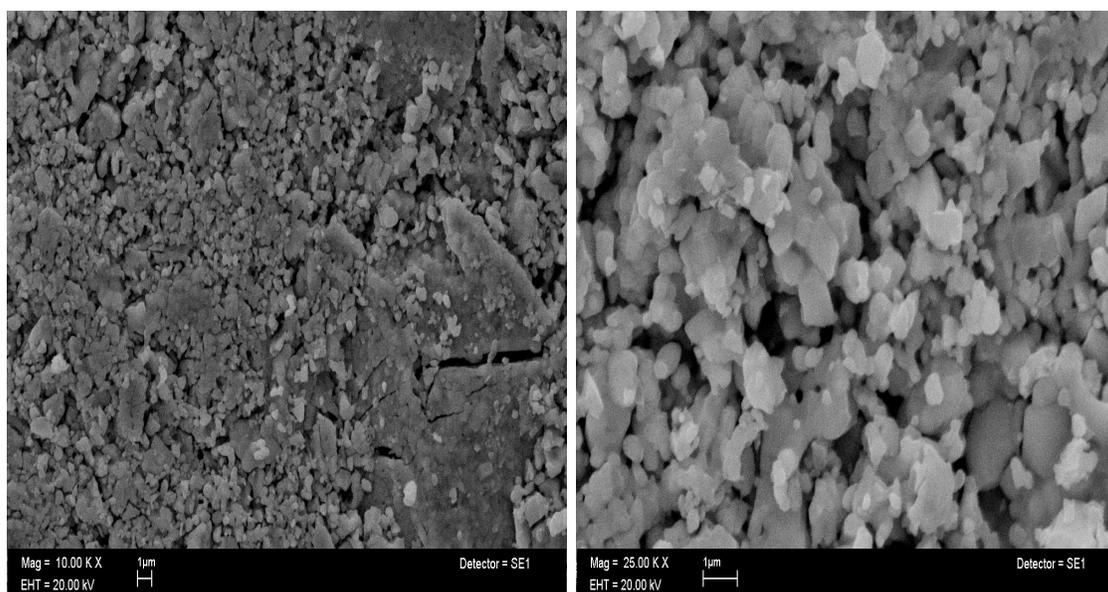


Figura 4.9 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ en donde se observan granos con forma poliédrica sin orientación preferencial.

Para determinar el tamaño promedio de las partículas, se usó el método de intercepciones en 5 micrografías distintas cuyo histograma se muestra en la figura 4.8, en el que se observa una distribución asimétrica de tamaños de grano con un promedio de 602 nm y una desviación estándar de ± 286 nm, lo que es indicativo de una distribución más bien amplia de tamaño de grano.

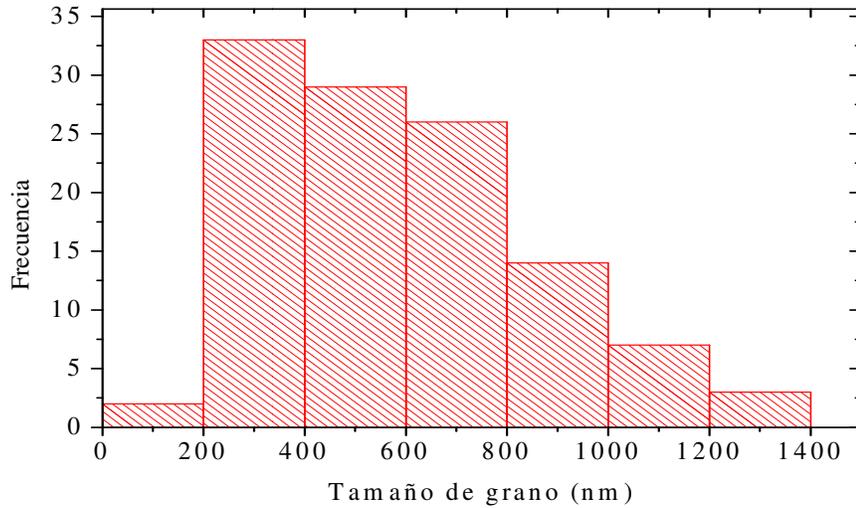


Figura 4.9. Histograma de distribución para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ donde se puede apreciar una distribución de tamaño de grano asimétrica con tamaño promedio de 602 ± 286 nm.

Adicionalmente, se determinó la composición química elemental de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ mediante la técnica EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), para lo cual se muestran en la figura 4.9 los picos de detección registrados por el equipo para los elementos La, Ba, Mn y O y cuyos porcentajes obtenidos se presentan en la Tabla 4.7. De acuerdo a estos resultados, la síntesis del material fue exitosa ya que se verifica la composición química esperada.

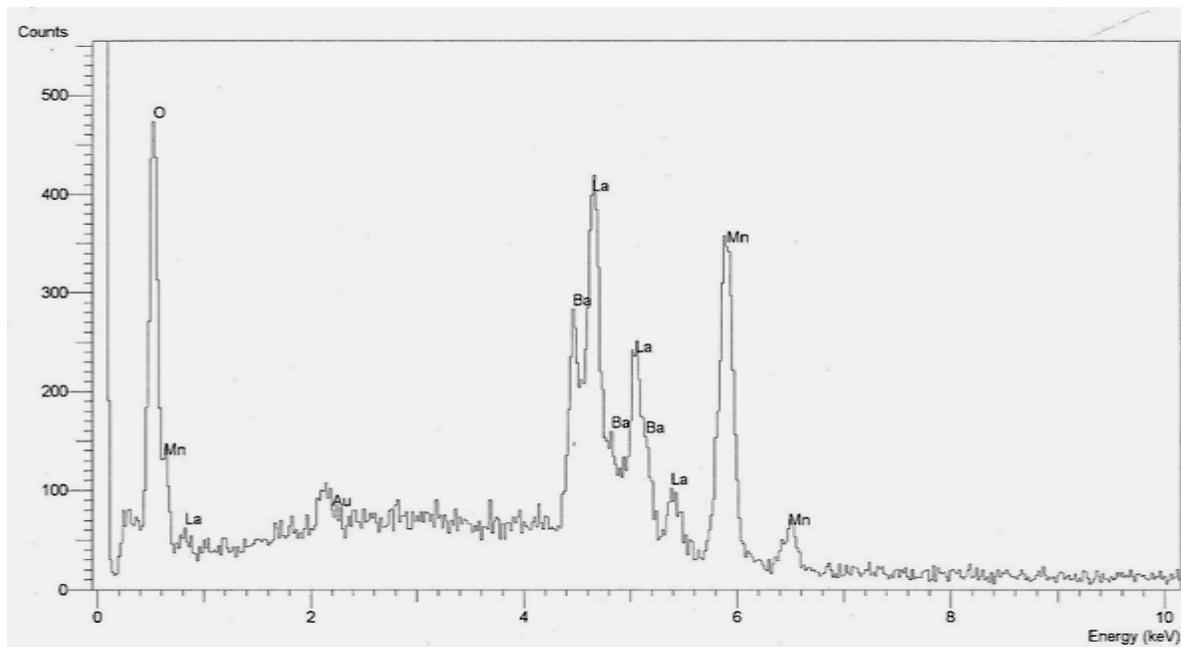


Figura 4.9 Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$

Tabla 4.7 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ en el que se compara el % atómico EDS con el % atómico calculado.

Elemento	% Elemento	% Atómico EDS	% Atómico calculado
O	19,49	59,90	60
Mn	21,31	19,07	20
Ba	20,39	7,30	6,66
La	38,80	13,73	13,33

En la figura 4.10 se presentan micrografías MEB para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$ a dos ampliaciones diferentes: (a) 10, 000 aumentos y (b) 25,000 aumentos, en las que se observa una distribución policristalina de granos poliédricos orientados en forma aleatoria. Dado que se emplearon electrones secundarios para la formación de las imágenes.

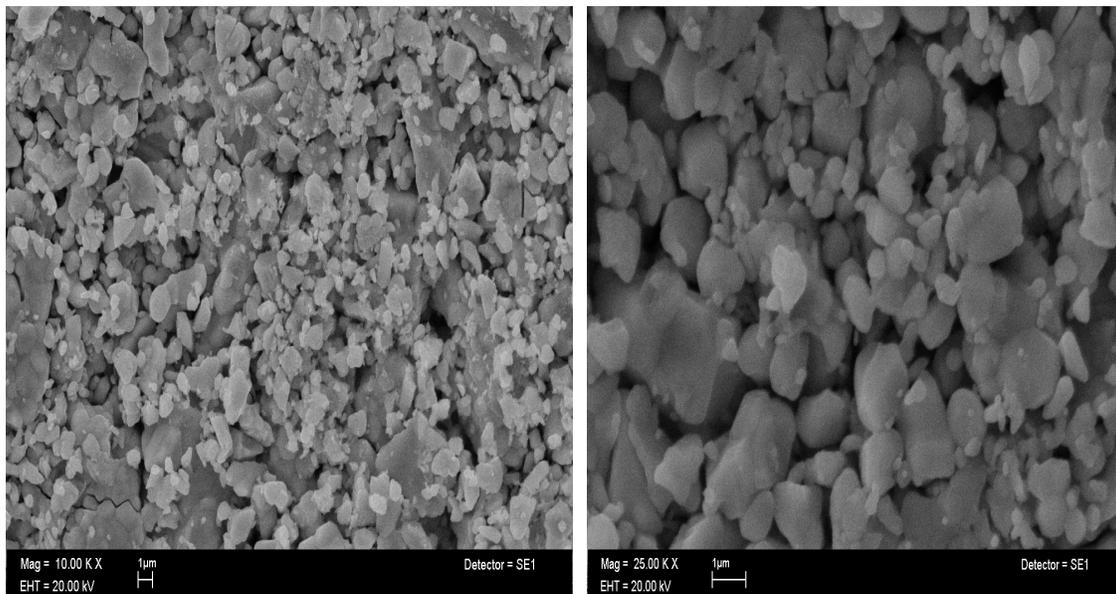


Figura 4.10 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$ en donde se observan granos con forma poliédrica sin orientación preferencial.

El método de intercepciones en 5 micrografías distintas permitió elaborar el histograma que se muestra en la figura 4.1, en el que se observa una distribución asimétrica de tamaños de grano con un promedio 764 nm y una desviación estándar de ± 420 nm lo que es indicativo de una distribución más bien amplia de tamaño de grano.

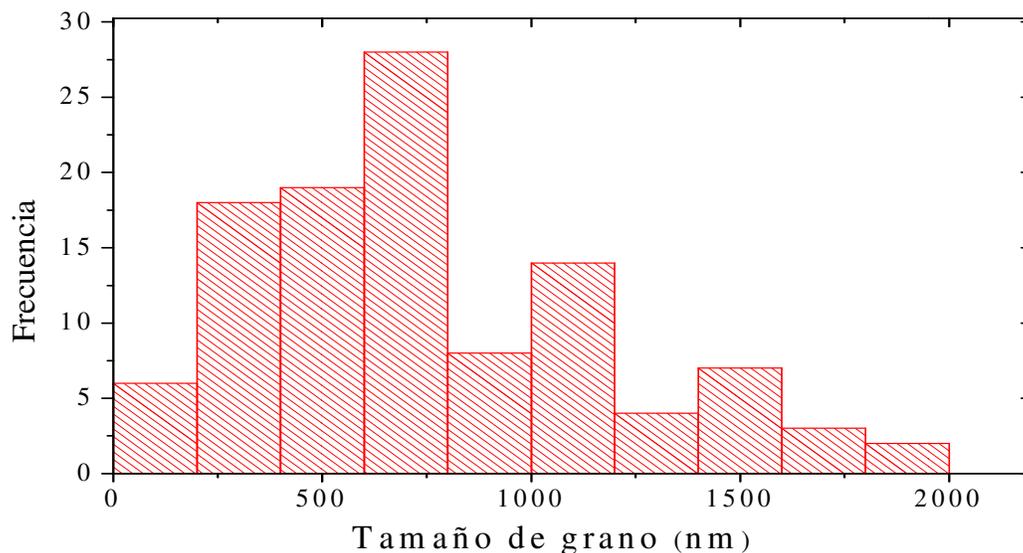


Figura 4.11. Histograma de distribución para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$ donde se puede apreciar una distribución de tamaño de grano asimétrica con tamaño promedio de 764 ± 420 nm.

La composición química elemental de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$, determinada mediante la técnica EDS, se ilustra en la figura 4.12, la cual indica los picos de detección registrados por el equipo para los elementos La, Ba, Mn y O y cuyos porcentajes obtenidos se presentan en la Tabla 4.8. De acuerdo a estos resultados, la síntesis del material fue exitosa ya que se verifica la composición química esperada.

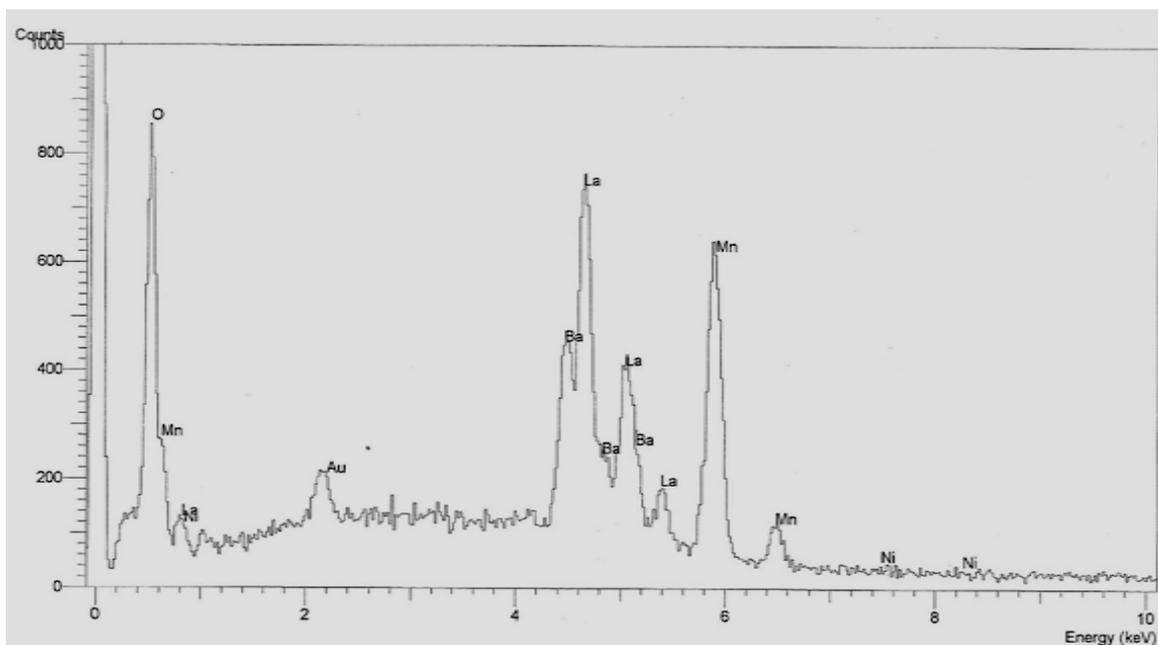


Figura 4.12 Grafica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}\text{O}_3$

Tabla 4.8 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,025}\text{Mn}_{0,975}\text{O}_3$ en el que se compara con el % atómico calculado.

Elemento	% Elemento	% Atómico EDS	% Atómico calculado
O	18,30	58,24	60
Mn	20,44	18,94	19,5
Ni	0,54*	0,47*	0,5
Ba	20,97	7,77	6,66
La	39,75	14,57	13,33

En la figura 4.13 se presentan micrografías MEB para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ a dos ampliaciones diferentes: (a) 10,000 aumentos y (b) 25,000 aumentos en las que se observa una distribución policristalina de granos poliédricos orientados en forma aleatoria. Dado que se emplearon electrones secundarios para la formación de las imágenes.

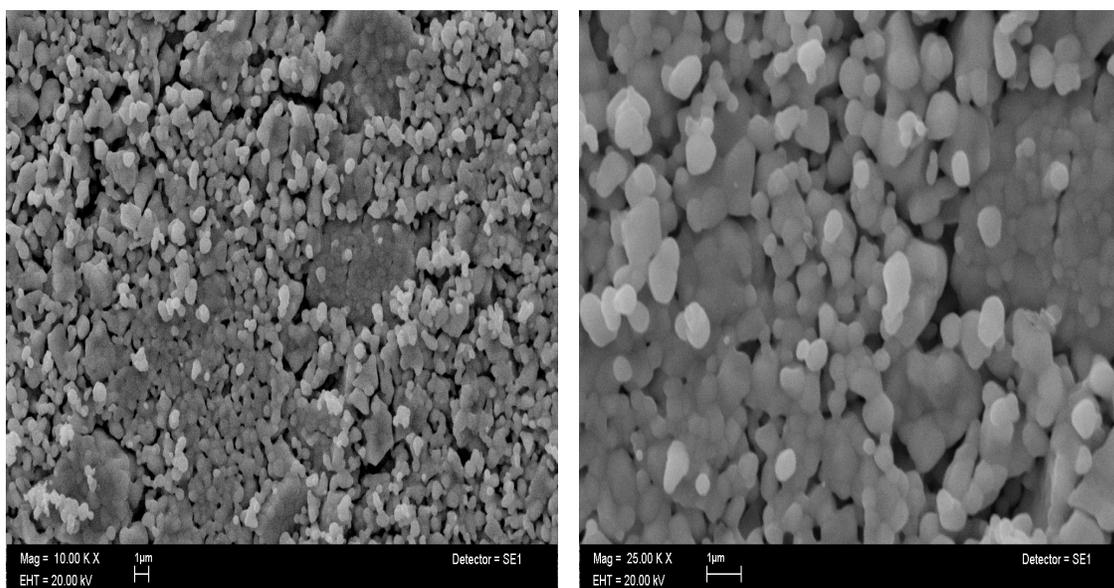


Figura 4.13 Micrografías con detector de electrones secundarios de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ en donde se observan granos con forma poliédrica sin orientación preferencial.

El histograma de distribución de tamaño de grano se muestra en la figura 4.14, en el que se observa una distribución asimétrica de tamaños de grano con un promedio 567 nm y una desviación estándar de ± 244 nm lo que es indicativo de una distribución más bien amplia de tamaño de grano.

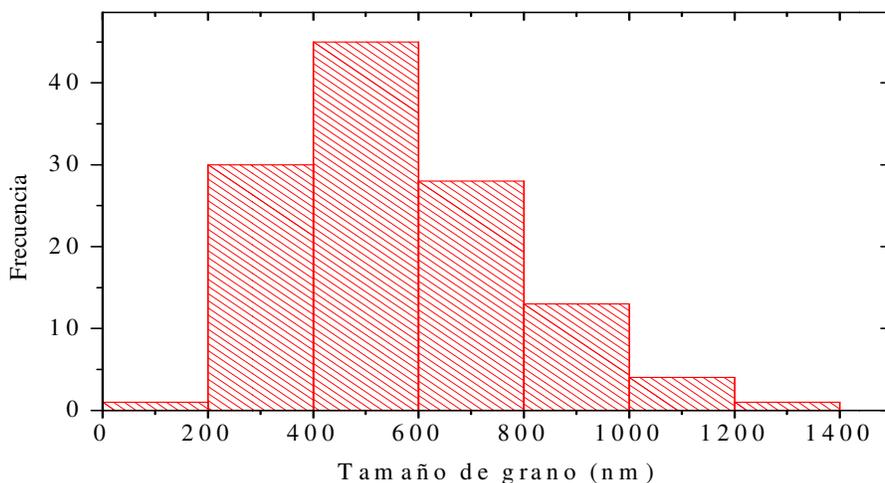


Figura 4.14. Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ donde se puede apreciar una distribución de tamaño de grano asimétrica con tamaño promedio de 567 ± 244 nm.

Por su parte, la composición química elemental de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ se ilustra en la figura 4.15, la cual indica los picos de detección registrados por el equipo EDS para los elementos La, Ba, Mn y O y cuyos porcentajes obtenidos se presentan en la Tabla 4.9. De acuerdo a estos resultados, la síntesis del material fue exitosa ya que se verifica la composición química esperada.

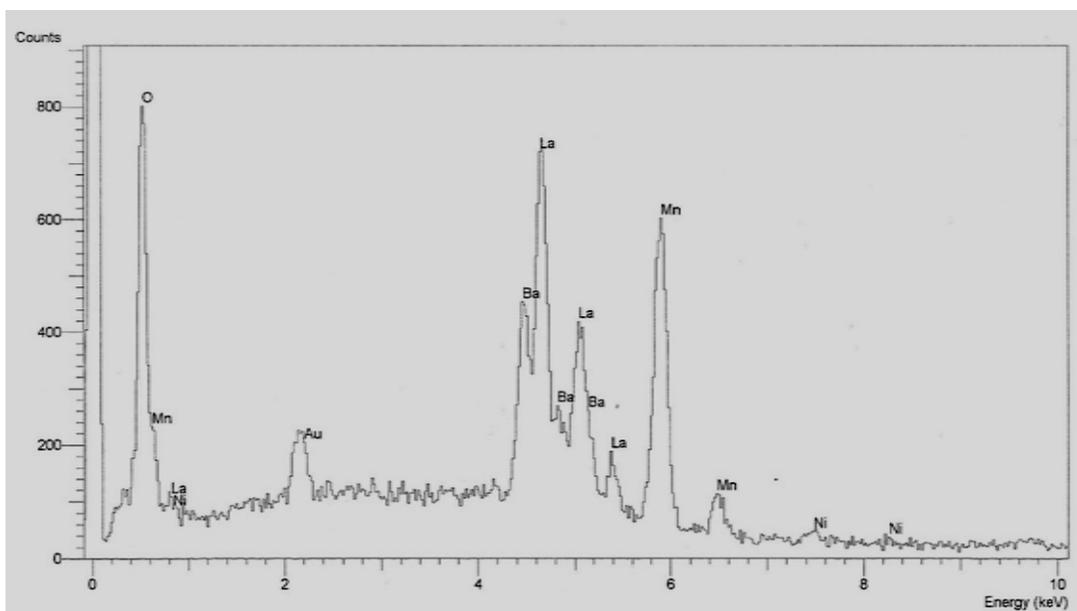


Figura 4.15 Grafica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$

Tabla 4.9 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ en el que se compara con el % atómico calculado.

Elemento	% Elemento	% Atómico EDS	% Atómico calculado
O	18,39	58,40	60
Mn	19,45	18,45	19
Ni	1,05*	0,91*	1
Ba	20,12	7,44	6,66
La	40,49	14,81	13,33

En la figura 4.16 se presentan micrografías MEB para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,75}\text{Mn}_{0,925}\text{O}_3$ a dos ampliaciones diferentes: (a) 10,000 aumentos y (b) 25,000 aumentos, en las que se observa una distribución policristalina de granos poliédricos orientados en forma aleatoria. Dado que se emplearon electrones retrodispersados para la formación de las imágenes, la ausencia de contraste es indicativa de la homogeneidad química de las partículas.

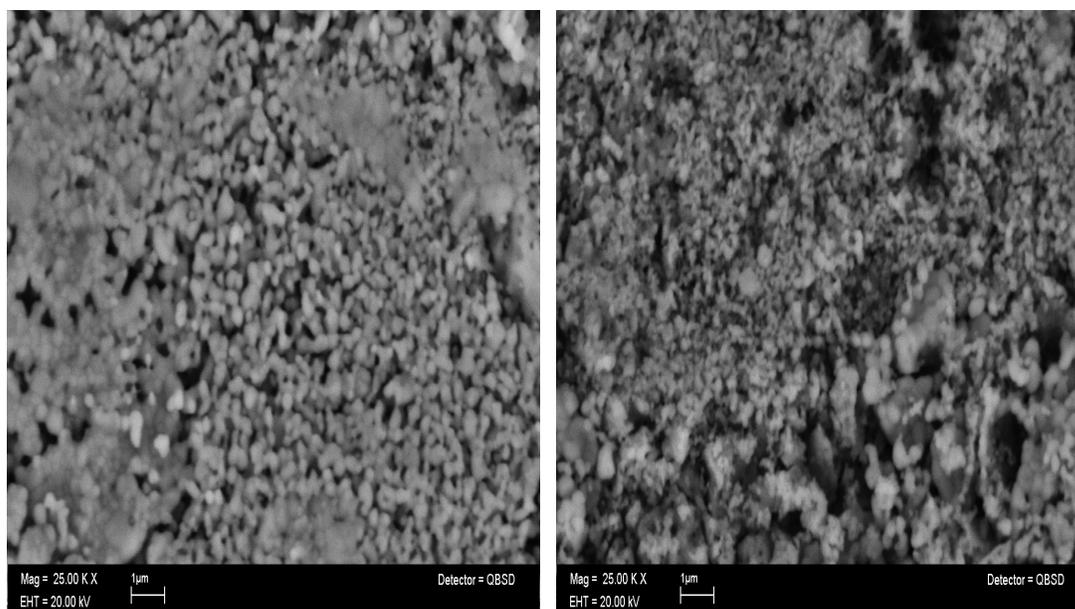


Figura 4.16. Micrografías tomadas con un detector de Electrones retrodispersado de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0,075}\text{Mn}_{0,925}\text{O}_3$, en donde se observan granos con forma poliédrica, sin orientación preferencial

El histograma de distribución de tamaño de grano se ilustra en la figura 4.17., en el que se observa una distribución asimétrica de tamaños de grano con un promedio 394 nm y una desviación estándar de ± 146 nm lo que es indicativo de una distribución más bien estrecha de tamaño de grano.

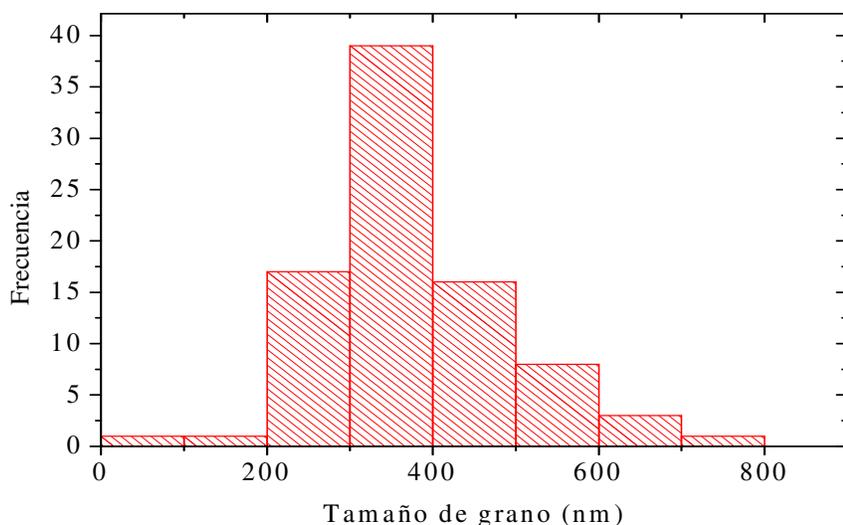


Figura 4.17. Histograma de distribución para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$ donde se puede apreciar una distribución de tamaño de grano asimétrica con tamaño promedio de 394 ± 146 nm.

Por su parte, la composición química elemental de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$ se ilustra en la figura 4.18, la cual indica los picos de detección registrados por el equipo EDS para los elementos La, Ba, Mn y O y cuyos porcentajes obtenidos se presentan en la Tabla 4.10. De acuerdo a estos resultados, la síntesis del material fue exitosa ya que se verifica la composición química esperada.

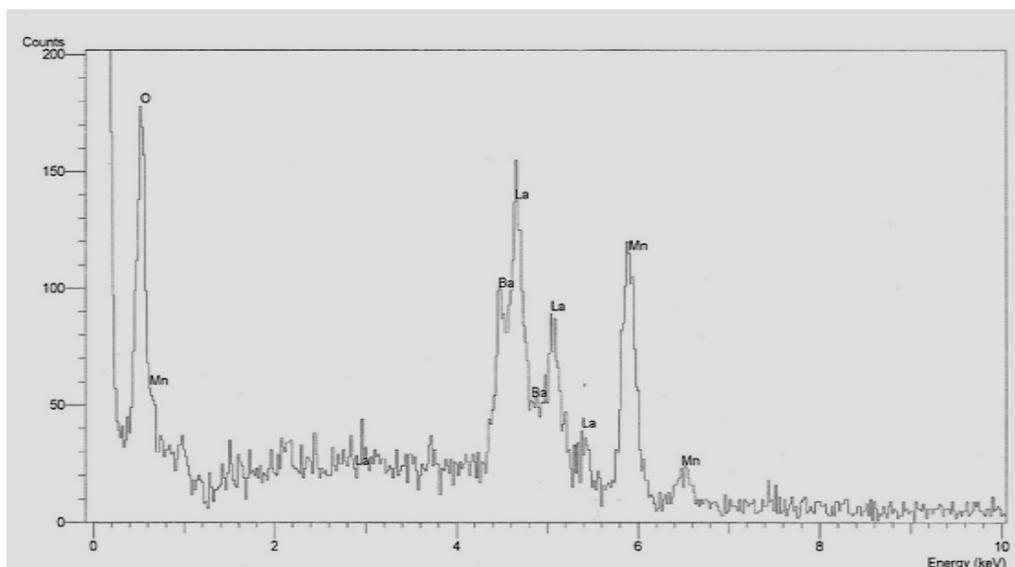


Figura 4.18. Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$

Tabla 4.10 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{O}_3$ en el que se compara con el % atómico calculada

Elemento	% Elemento	% Atómico EDS	% Atómico calculado
O	22,19	64,77	60
Mn	18,58	13,37	18,5
Ni	1,60	1,18	1,5
Ba	19,40	8,06	6,66
La	38,23	12,61	13,33

En la figura 4.19 se presentan micrografías MEB para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ a dos ampliaciones diferentes: (a) 10,000 aumentos y (b) 25,000 aumentos, en las que se observa una distribución policristalina de granos poliédricos orientados en forma aleatoria. Dado que se emplearon electrones retrodispersados para la formación de las imágenes, la ausencia de contraste es indicativa de la homogeneidad química de las partículas.

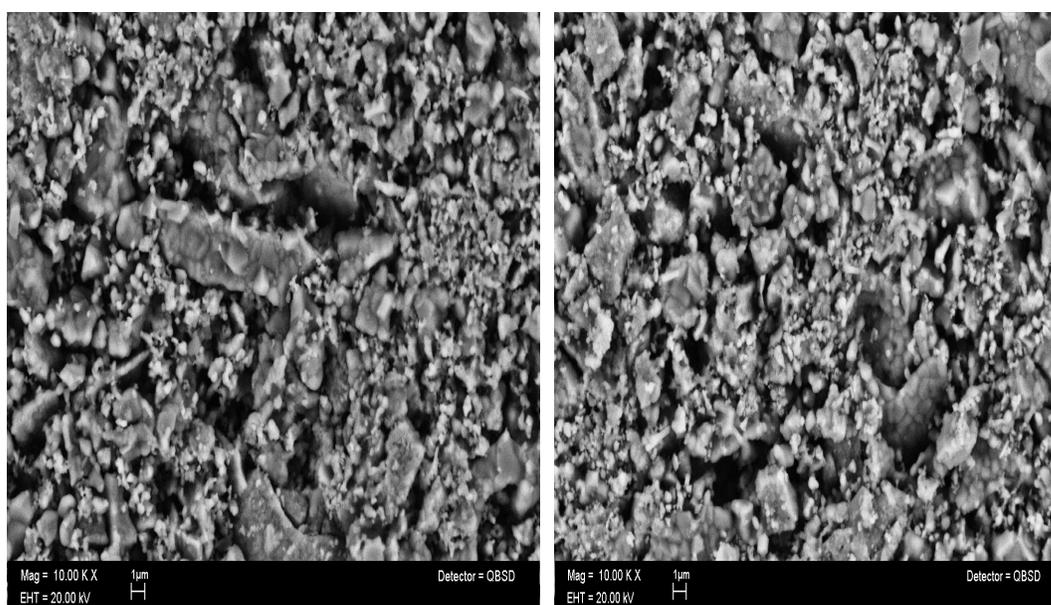


Figura 4.19. Micrografías tomadas con un detector de Electrones retrodispersados de la muestra correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$, en donde se observan granos con forma poliédrica, sin orientación preferencial.

El histograma de distribución de tamaño de grano se ilustra en la figura 4.20 en el que se observa una distribución asimétrica de tamaños de grano con un promedio 506 nm y una desviación estándar de ± 267 nm lo que es indicativo de una distribución más bien amplia de tamaño de grano.

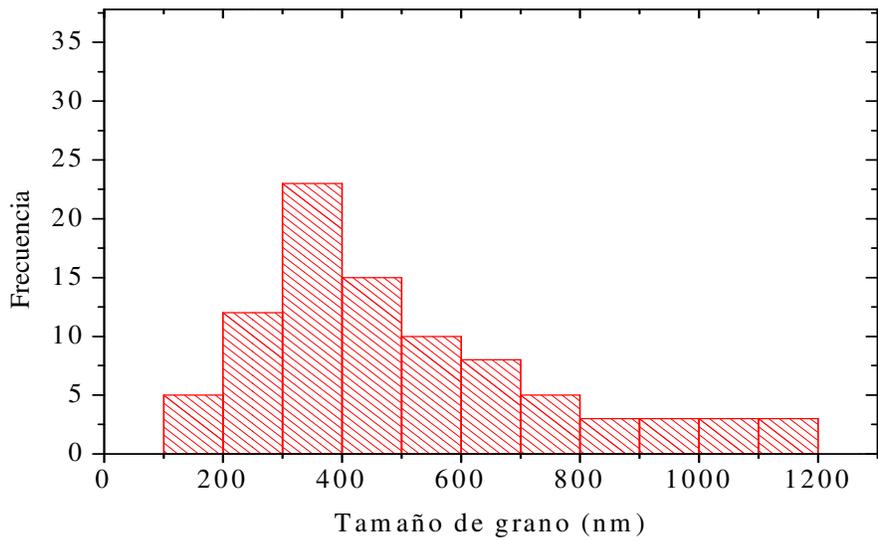


Figura 4.20. Histograma para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ donde se puede apreciar una distribución de tamaño de grano asimétrica con tamaño promedio de 506 ± 267 nm.

La composición química elemental de la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ se ilustra en la figura 4.21, la cual indica los picos de detección registrados por el equipo EDS para los elementos La, Ba, Mn y O y cuyos porcentajes obtenidos se presentan en la Tabla 4.11. De acuerdo a estos resultados, la síntesis del material fue exitosa ya que se verifica la composición química esperada.

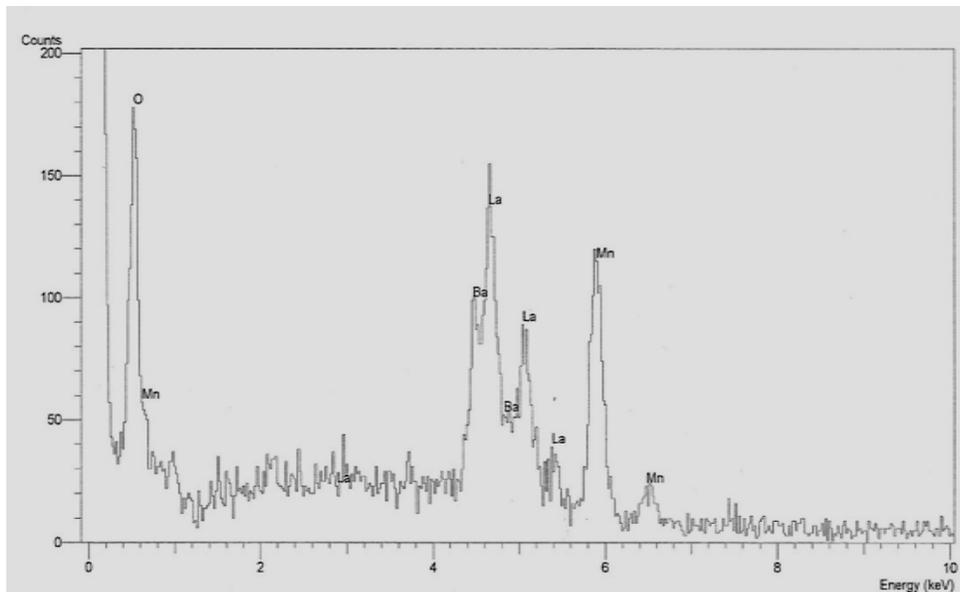


Figura 4.21. Gráfica de detección EDS para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$

Tabla 4.11 Microanálisis EDS químico superficial para la muestra $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ en el que se compara con el % atómico calculada

Elemento	% Elemento	% Atómico EDS	% Atómico calculado
O	24,52	66,76	60
Mn	18,28	14,50	18
Ni	1,73*	1,28	2
Ba	19,04	6,04	6,66
La	36,43	10,42	13,33

En la figura 4.22 se muestra el tamaño del grano como función del contenido de Ni en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, en la que se observa un aumento inicial a $x = 0.025$, seguido de una disminución sostenida hasta $x = 0.075$ que finaliza con una breve recuperación a $x = 0.10$. Sin embargo, estas variaciones deben apreciarse con cautela debido al error experimental asociado en cada composición x , el cual parece indicar mas bien que el tamaño de grano tiende a un valor constante promedio de 566 nm.

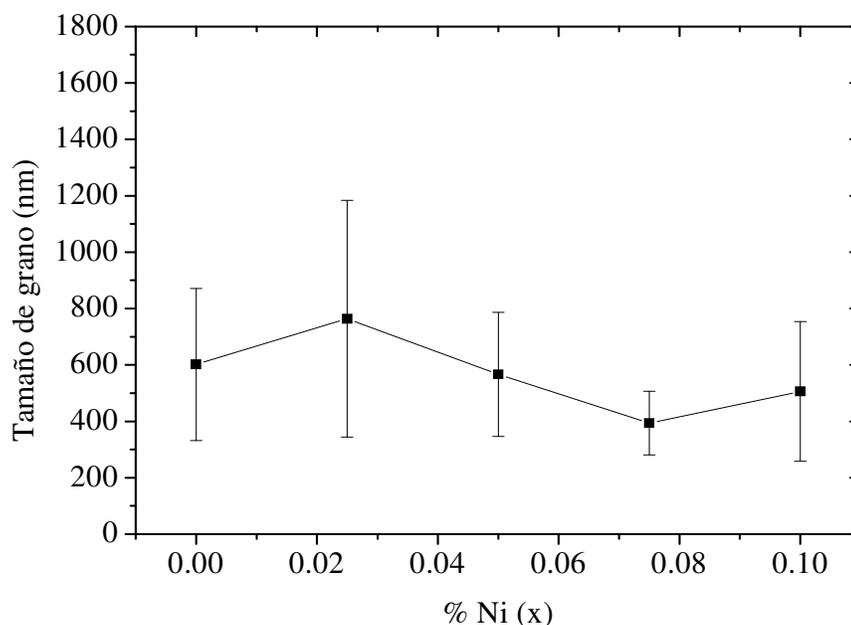


Figura 4.22. Tamaño de grano en función del contenido de Ni para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

CURVAS DE HISTÉRESIS

En la figura 4.23 Se muestran las curvas de histéresis M-H para la serie de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, en la que se observa en general, una respuesta del tipo de material magnético suave, con variaciones importantes en la magnetización de saturación M_s .

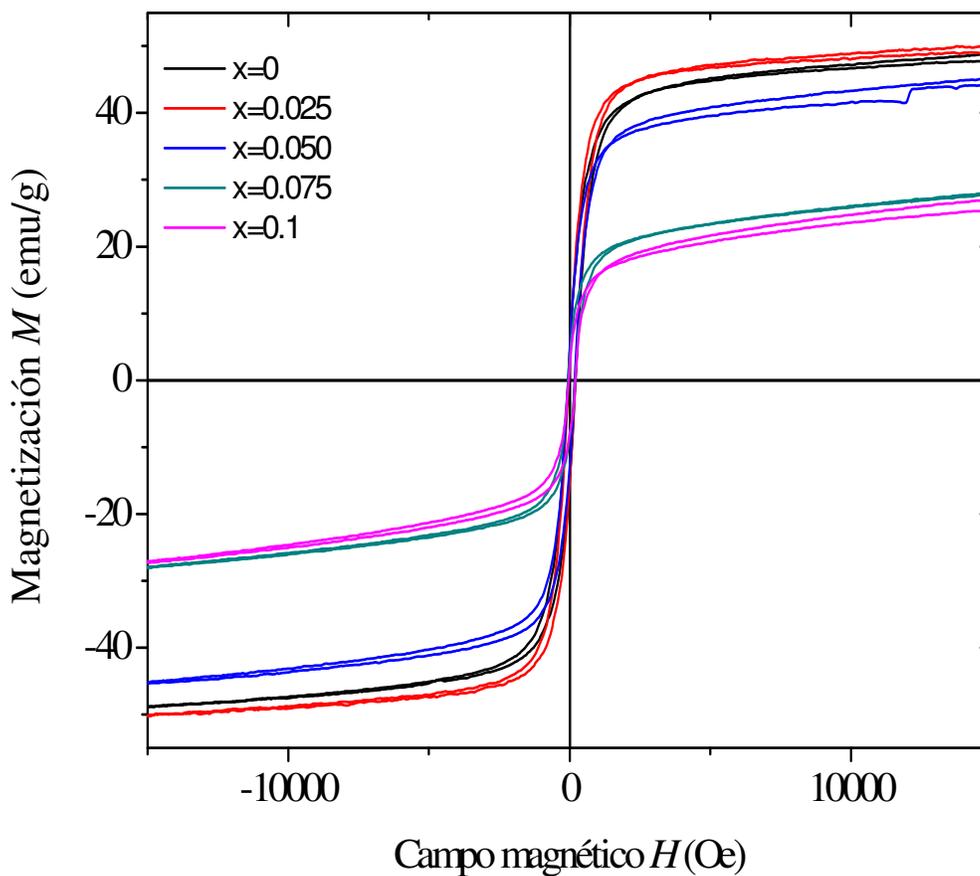


Figura.4.23 Curvas de histéresis M-H para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

En la figura 4.24 se muestra la M_s como función del contenido de Ni en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, la cual muestra en general una tendencia decreciente conforme aumenta la concentración de Ni. Este comportamiento indicaría que conforme el Ni se incorpora a la celda unitaria de la fase $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, el ángulo del enlace Mn-O-Mn se va modificando de forma que favorece la interacción de superintercambio y por tanto, el arreglo antiferromagnético dentro de la celda unitaria, lo que implica un M_s menor.

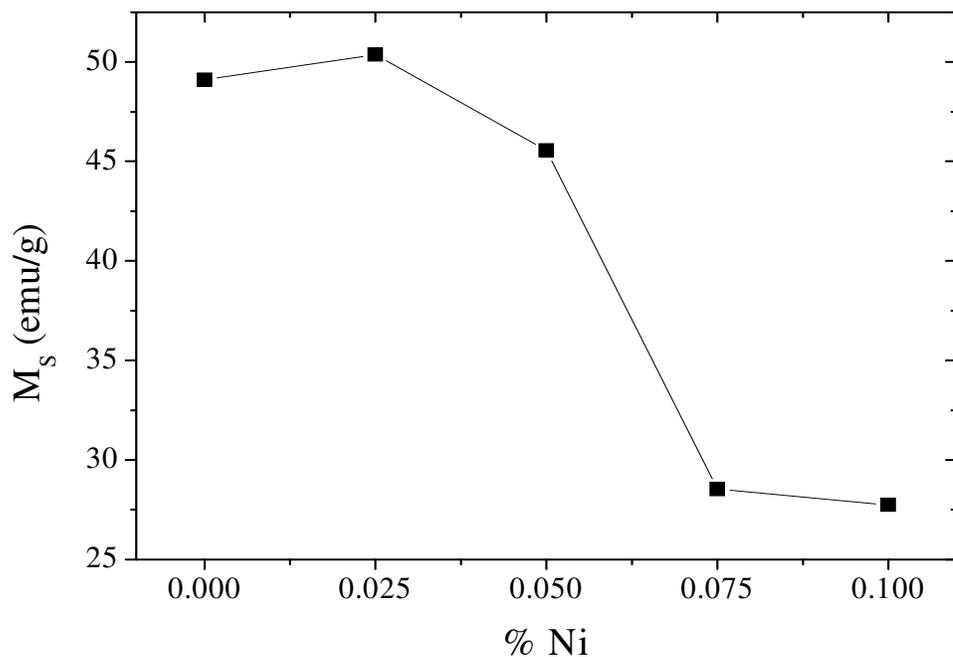


Figura 4.24. Magnetización de saturación como función del contenido de Ni en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Por su parte, el campo coercitivo H_c como función del contenido de Ni en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se ilustra en la figura 4.25, en la que se observa un leve incremento inicial para $x = 0.025$ seguido por una disminución importante en $x=0.05$. Posteriormente se observa una tendencia creciente en H_c para $x \geq 0.075$. Dado que el campo coercitivo de los materiales magnéticos depende de manera significativa de su microestructura, es razonable asociar las variaciones observadas en H_c con la dependencia del tamaño de grano en función del contenido de Ni. Por ejemplo, el H_c de los materiales magnéticos tiende a disminuir con tamaños de grano decrecientes, lo cual explica la tendencia a aumentar de H_c para $x \geq 0.050$, ya que en este intervalo de composición las manganitas sintetizadas en este trabajo presentan tamaños de grano menores respecto a las muestras con contenidos de Ni menor. Sin embargo, otros factores pueden también influir de manera notoria en la coercitividad del material, como son: la porosidad, las fronteras de grano, y defectos estructurales en general.

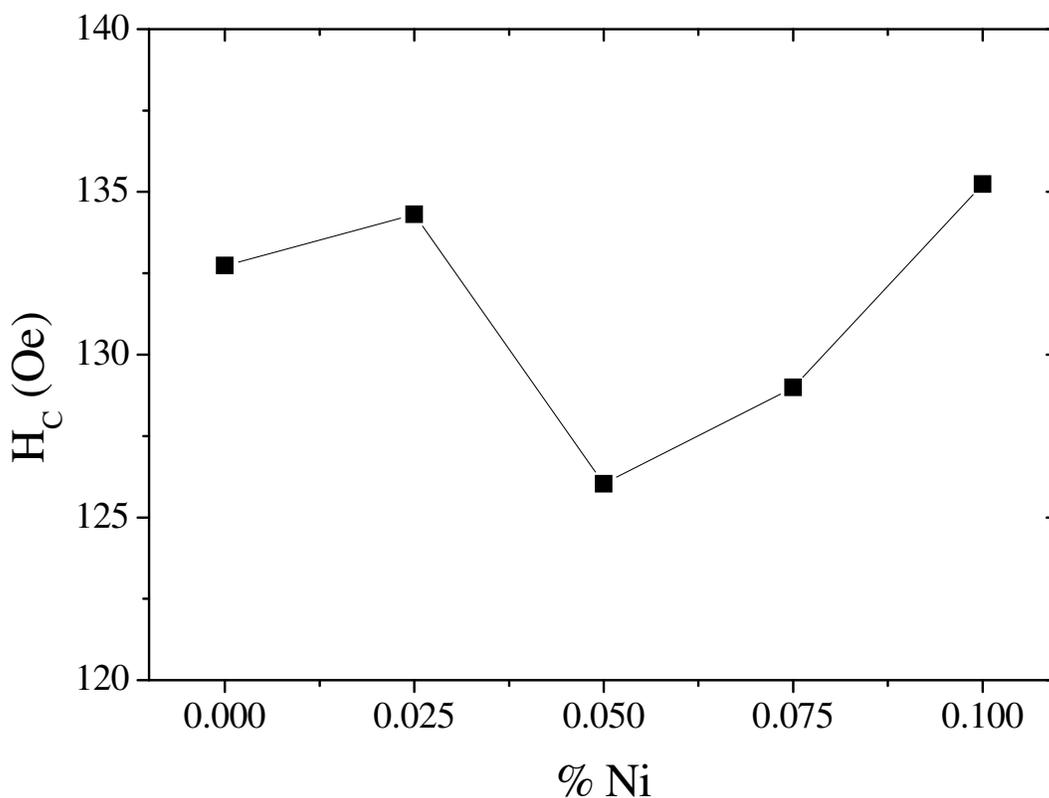


Figura 4.25 Campo coercitivo (H_c) como función del contenido de Ni (x) en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

TEMPERATURA DE CURIE

La temperatura de Curie (T_c) en función del contenido de Ni para la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se muestra en la figura 4.26.

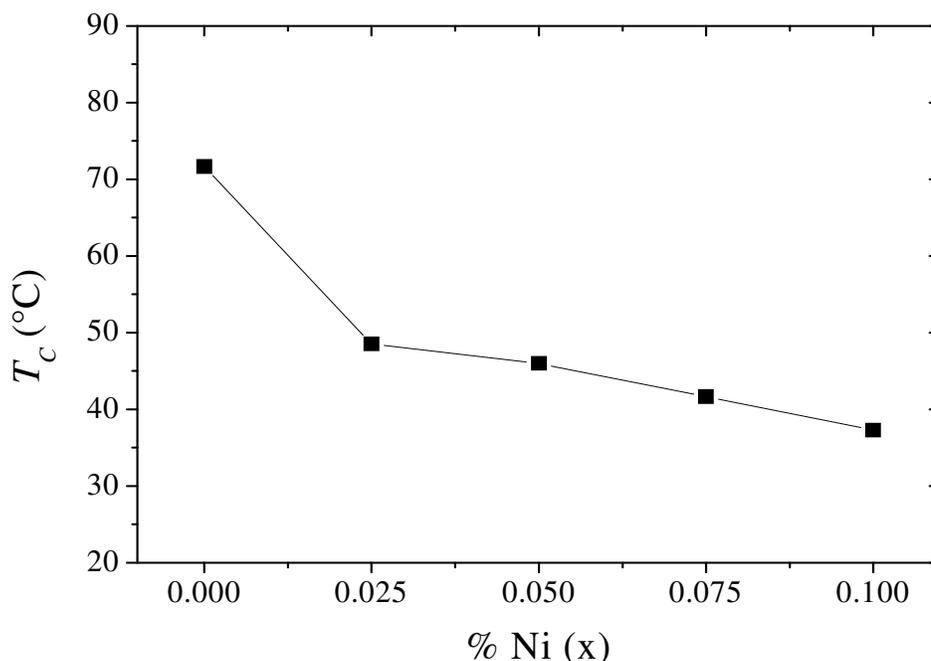


Figura 4.26. Temperatura de Curie como función del contenido de Ni (x) en la serie $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Como se ve en la Figura 4.26, la T_c presenta una tendencia decreciente conforme aumenta el contenido de Ni, lo que confirma que el Ni efectivamente se va incorporando a la estructura de la celda unitaria de la fase $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, ya que la T_c al ser una propiedad intrínseca, es muy sensible al entorno químico de los átomos magnéticos (Mn). Esta disminución de la T_c puede atribuirse a un debilitamiento de las interacciones de intercambio Mn-Mn y Mn-Ni.

Posibles aplicaciones de este material magnetico suave se pueden usar en núcleos de ferrita, distribuidores de poder ac de 50 Hz y cabezas magnéticas de grabación.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

El método Pechini se pudo usar exitosamente en la síntesis de las manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10$), las cuales se obtuvieron en solución sólida y presentaron una estructura cristalina tipo romboédrica. Los parámetros de red de la celda unitaria se modificaron con la sustitución progresiva del Mn, sugiriendo la incorporación paulatina del Ni en la celda unitaria. La tendencia observada fue aproximadamente lineal con $a = 5.521 \text{ \AA}$ y $\alpha = 59.81454^\circ$ para $x = 0.00$ y valores máximos de $a = 5.52345 \text{ \AA}$ y $\alpha = 60.10525^\circ$ para $x = 1.00$.

La microestructura observada en los compuestos es de tipo policristalina con granos de morfología poliédricos regulares y un tamaño de grano promedio de $566.6 \pm 135.7 \text{ nm}$.

Las propiedades magnéticas observadas indican que los materiales sintetizados presentan características que corresponden a un excelente material magnético suave cuyo campo coercitivo está en el intervalo de 126 a 135 Oe. Asimismo, se observó que las propiedades magnéticas resultaron fuertemente sensibles a la composición química a través del contenido del Ni. En particular, la magnetización de saturación y la temperatura de Curie T_c decrecen marcadamente con el contenido de Ni debido al debilitamiento de la interacción de superintercambio Mn-O-Mn.

Bibliografía

1. William D. Callister jr introduccion a la ciencia de materiales, edit. Reverte 2000
2. Tippens, Fisica conceptos y aplicaciones, 3ra McGraw-Hill, 1984
3. Donald R. Askeland Ciencia e Ingenieria de materiales 4 ed. International Thomson Editores año 2004 Mexico D.F.
4. Francisco Rivadulla Fernandez Magnetotransporte y resonancia de spin electrónico en manganitas, Universidad de Santiago de Compostela Nombiembre 2000.
5. D. Jiles, Introdcution to Magnetism and Magnetic Materials, Ed. Chapmam and Hall, (1991)
6. R.C. O'Handley Modern Magnetic materials. Ed. John Wiley and Sons, New York,(2000)
7. R. Valenzuela. Magnetic Ceramics, Ed University Press Cambridge, (1994)
8. A Morquera, J.E. Rodriguez Paez Boletin de la sociedad española de cerámica y vidrio
9. B.D. Cullity . Introduction to magnetic material. Edit Addison-Wesley Series in metallurgy and materials. 1972
10. Julian Gozalo Garcia Soriano Diseño e implementación de un sistema analogico-digital para determinar la temperaura de Curie Univerisad Nacional autónoma de Mexico Enero 2009.
11. L. E. Smart, E. A. Moore; Solid State Chemistry an Introduction. Taylor & Francis Group, Third edition 2005.
12. G. Bertotti; *Histeresis in Magnetism*, Academic Press 1998.
13. Craik, Derek J., Magnetism: principles and applications, Chichester: J. Wiley, (1995) pp 23-110
14. J. Brinker, Sol-gel Science The physics and Chemistry of Sol-gel Processing; EU
15. Strnat, K.J. (1987) IEEE. Trans. Mag. 23 2004.
16. M-H Pham S.-C. Yu Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 308 (2007)
17. M. E. Bolívar, D.A. Landinez Téllez, J. Roa-Rojas Análisis estructural en manganitas del tipo $r_1-x\text{smx}\text{mno}_3$ (r: y, yb, ho) Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá y CIF 2007.
18. Sandra V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Páez, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtenida por el metodo pechini Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009