



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
“ZARAGOZA”**

*“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS DE MANGANITAS  
 $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}FeO_3$ ”*

**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 :

**JAVIER NICOLÁS ANTÚNEZ**



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 109/11

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): NICOLÁS ANTÚNEZ JAVIER

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	DR. ALEJANDRO ROGEL RAMÍREZ
VOCAL	DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES *
SECRETARIO	DRA. ELOISA ANLEU ÁVILA
SUPLENTE	QUIM. MARTHA ORTIZ ROJAS
SUPLENTE	M. en C. FAUSTO CALDERAS GARCÍA

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México D.F., a 4 de abril de 2011

JEFE DE CARRERA

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



El presente trabajo es dedicado a mi familia  
y a todas aquellas personas que han crecido conmigo.

## *Agradecimientos*

Al Dr. J 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.

A los técnicos:  
M. en C. Omar Novelo y Adriana Tejeda.

Por último pero no menos importante a mis compañeros de laboratorio por su amistad, apoyo y orientación.

## Índice

<b>Resumen</b>	i
<b>Objetivos</b>	ii
<b>Introducción</b>	iii
<b>Índice</b>	iv
<b>Capítulo I: Ciencia e Ingeniería de Materiales.</b>	<b>1</b>
1.1 Clasificación general de los Materiales	2
1.2 Ciencia e Ingeniería de los Materiales	3
1.3 Búsqueda de Nuevos Materiales	4
1.4 Los Materiales y su estructura	4
1.5 Celda Unitaria	4
1.6 Índices de Miller	5
1.7 Difracción de Rayos X (DRX)	7
1.8 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	10
1.9 Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)	10
<b>Capítulo II: Materiales Magnéticos.</b>	
2.1 Materiales Magnéticos.	13
2.2 Clasificación de los Materiales Magnéticos.	14
2.3 Anisotropía Magnetocristalina.	16
2.4 Dominios Magnéticos.	17
2.5 Histéresis.	19

### **Capítulo III: Manganitas.**

3.1 Introducción	22
3.2 Magnetoresistencia Colosal.	24

### **Capítulo IV: Técnicas Experimentales.**

4.1 Síntesis.	
4.1.1 Método Sol-Gel.	26
4.1.2 Método Pechini.	26
4.2 Caracterización Microestructural.	
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).	28
4.2.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).	29

### **Capítulo V: Resultados y Discusión.**

5.1 Difracción de Rayos X.	31
5.2 Factor de Tolerancia.	36
5.3 Densidad.	36
5.4 Microscopía Electrónica de Barrido.	37
5.5 Análisis EDS.	40
5.6 Propiedades Magnéticas.	41
5.7 Temperatura de Curie	42

### **Capítulo VI: Conclusiones.** 44

### **Referencias.**

## Introducción.

Las perovskitas se definen en general como óxidos mixtos con estructura general  $ABO_3$ , donde B corresponde a un ion de manganeso y el sitio A a una combinación de dos elementos catiónicos, uno de tierra rara y un metal alcalinotérreo. La estructura cristalina de estos materiales se puede describir en términos de una celda cúbica donde los iones A ocupan los sitios de los vértices, mientras que en las caras del cubo se encuentran los oxígenos formando un octaedro y en el centro de la celda se encuentra el catión B. Un caso específico de las perovskitas son las manganitas de La-Ba, cuya fórmula general es  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ . Este sistema a suscitado el interés de diversos grupos de investigación alrededor del mundo debido a la variedad de sus propiedades estructurales y electrónicas. En este contexto, se ha estudiado poco la sustitución parcial de manganeso por otro elemento de transición. Dado que el hierro es el elemento más magnético que existe en la naturaleza a temperatura ambiente (ya que posee la mayor magnetización de saturación de 2.2 teslas y una alta temperatura de Curie de 750 °C) resulta de interés la sustitución de manganeso por hierro en manganitas  $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  a fin de determinar su efecto en la estructura y sus propiedades magnéticas.

En la realización de esta investigación se fijó la proporción de La-Ba para estudiar la incorporación progresiva del hierro en la estructura perovskita de la serie  $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ , (con  $x=0, 0.025, 0.050, 0.075$  y  $0.1$ ). Estos materiales fueron sintetizados mediante el método Pechini, que permite la obtención de compuestos con baja cantidad de impurezas.

El presente trabajo se divide en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve introducción sobre ciencia e ingeniería de materiales así como también las técnicas más usuales de caracterización.

En el segundo capítulo se presentan los conceptos básicos de la teoría del magnetismo en materiales.

En el tercer capítulo se presenta la estructura de las manganitas, así como algunas de sus propiedades electrónicas como la magnetoresistencia colosal.

En el cuarto capítulo se presenta la metodología seguida en este trabajo. Una vez realizada la síntesis se procede a su caracterización microestructural por las Técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido. Finalmente, para determinar las propiedades magnéticas se uso un magnetómetro de muestra vibrante.

En el quinto capítulo se discuten y analizan los resultados a la luz de la correlación síntesis-microestructura-propiedades magnéticas.



## Resumen.

En el presente trabajo se reportan las características microestructurales y sus respectivas propiedades magnéticas de la serie de manganitas  $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$   $x= 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$ , sintetizados por el método Pechini, con el cual se logró obtener una fase mediante un tiempo de sinterizado de 12 horas a una temperatura de 1180 °C.

A través de Difracción de Rayos X se comprobó que los compuestos tienen una estructura policristalinos de fase romboédrica. Usando el Microscopio Electrónico de Barrido se determinó el tamaño de partícula, encontrándose en un intervalo de 267 nm – 668 nm. Con la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante se determinó la temperatura de Curie( $T_c$ ) de la serie de manganitas propuesta observándose una clara disminución en su  $T_c$  , siendo aún la manganita ferromagnética para las composiciones 0 y 0.025, no así para las otras 3 composiciones resultando en paramagnética. Por su parte se observó también una disminución de la magnetización de saturación al ir incorporando Fe en la estructura.

Esta variación en las propiedades magnéticas se atribuye a una distorsión en la red cristalina provocada por el Fe, lo que afecta las interacciones entre los momentos magnéticos de los elementos de transición y por lo tanto, de su respuesta magnética.

## Objetivos

- Sintetizar la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.025, 0.5, 0.075, 0.1$ ) mediante la técnica Pechini.
- Determinar las características microestructurales de los materiales sintetizados. Por Difracción de Rayos X se determinan las fases presentes, forma de la estructura. Mientras que con el Microscopio Electrónico de Barrido se obtiene la composición química, tamaño de grano, distribución del tamaño de grano. Para finalmente con ayuda del principio de Arquímedes se encuentra la densidad.
- Determinar las propiedades magnéticas con la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante de los materiales sinterizados (magnetización de saturación, campo coercitivo, temperaturas de Curie) en función de la composición.

# **Capítulo I**

## **Ciencia e Ingeniería de Materiales**

## CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES.

Los materiales en la época moderna son de gran importancia ya que la vida diaria está influenciada en gran medida por ellos. En industrias como la del transporte, vivienda, comunicación, textil, por citar algunas. Se observa la influencia de los materiales al mejorar productos en un mercado cada día más demandante para satisfacer necesidades.

A lo largo del tiempo el ser humano ha diseñado diversas técnicas para producir materiales con propiedades superiores a las naturales. Además, se descubrió que las propiedades de un material se podían modificar por medio de un tratamiento térmico o por adición de otras sustancias. En los últimos 50 años se han desarrollado miles de materiales distintos con características muy especiales para satisfacer las necesidades de la vida moderna, por ejemplo metales, plásticos, vidrios fibras y biomateriales en el ámbito médico entre otras.[1]

### 1.1 CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS MATERIALES.

Los materiales pueden clasificarse en general en cinco grandes grupos:

- Metálicos.
- Poliméricos.
- Cerámicos.
- Compuestos.

#### **Materiales Metálicos.**

Estos materiales son fabricados en base a metales y sus aleaciones, Dichos materiales incluyen acero, aluminio, magnesio, zinc, hierro, titanio, cobre y níquel entre otros. Este tipo de materiales han tenido utilidad desde los orígenes de la humanidad hasta en épocas recientes debido a sus propiedades mecánicas, tales como su dureza, resistencia a esfuerzos y tenacidad así como facilidad para adoptar una forma permanente y un elevado punto de fusión, entre otras.

#### **Materiales Poliméricos.**

Son materiales generados a partir de un proceso llamado polimerización, es decir, creando grandes estructuras moleculares a partir de moléculas pequeñas orgánicas o inorgánicas. Los polímeros incluyen el hule, los plásticos y muchos tipos de adhesivos. Este tipo de materiales son fácilmente deformables y resistentes a medios agresivos aunque no presentan las propiedades mecánicas de los metálicos y cerámicos. Una de sus grandes ventajas es su baja densidad, lo que los hace interesantes en las industrias tales como la automotriz y la aeronáutica.

#### **Materiales Cerámicos.**

Estos materiales están hechos de materia inorgánica, procesándose por medio de tratamientos térmicos, como por ejemplo, la porcelana es obtenida de una pasta compuesta de caolín, feldespato y cuarzo. Su proceso de cocción comprende 2 etapas la 1ra entre 850-900 °C y la 2da etapa 1175 y 1450 °C, los refractarios y los abrasivos característicos por tener baja conductividad eléctrica y térmica, y a menudo se utilizan como aislantes. Este tipo de materiales generalmente presentan gran dureza, elevada resistencia a la compresión y elevado punto de fusión. Son resistentes a muchos medios agresivos químicamente.

### **Materiales Compuestos.**

Los materiales compuestos son mezclas de materiales de diferentes tipos, como por ejemplo, plásticos reforzados con partículas metálicas o cerámicas. Con materiales compuestos se puede producir materiales ligeros, fuertes, dúctiles, resistentes a altas temperaturas, o bien se podría producir materiales resistentes al impacto. Los vehículos aéreos y aeroespaciales modernos dependen de manera importante de materiales compuestos como los polímeros reforzados de fibra de carbono [1,2].

## **1.2 CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES.**

La ciencia e ingeniería de los materiales involucra investigar la relación entre los procesos de obtención y preparación, la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los materiales, desde escalas microscópicas hasta el nivel macroscópico. Se puede incluso diseñar la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades. Esta relación se esquematiza en la Figura 1.1.

Cuanto más familiarizados estén los científicos con las diferentes características y las relaciones propiedad-estructura de los materiales, así como las técnicas de procesamiento, se tendrán mejores herramientas para hacer elecciones adecuadas cuando sea necesario usar algún tipo de material para alguna aplicación específica. Un ejemplo de este proceso es en el estudio de materiales magnéticos suaves para minimizar las pérdidas en dispositivos tipo transformador



**Figura 1.1** Ciencia e Ingeniería en materiales y la relación preparación-estructura-propiedades.

### **1.3 BUSQUEDA DE NUEVOS MATERIALES.**

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y desarrollo de los materiales en los últimos años, el desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. La tendencia actual en la búsqueda de nuevos materiales depende de diferentes factores, de entre los cuales se pueden destacar los siguientes.

- Mejorar las propiedades mecánicas como son la dureza, resistencia, tenacidad.
- Búsqueda de materiales con un menor costo de producción.
- Materiales resistentes a elevadas temperaturas.
- Materiales resistentes a la corrosión.

### **1.4 LOS MATERIALES Y SU ESTRUCTURA.**

El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y en el comportamiento de un material sólido. Por ejemplo, el arreglo atómico en el aluminio proporciona

buena ductibilidad. Por su parte, algunos transductores cerámicos son capaces de detectar tumores en el cuerpo humano se basan en un arreglo atómico que produce un desplazamiento permanente de las cargas eléctricas dentro del material.

Los materiales sólidos se clasifican según la regularidad con que se localizan, unos respecto de otros, los átomos o iones. En un arreglo cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se posicionan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo.

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura del material, es decir, de la ordenación espacial de los átomos, iones o moléculas. Estas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales puros hasta las estructuras complejas de los materiales cerámicos y poliméricos. Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos (o iones) como esferas sólidas con diámetros muy bien definidos. Es el denominado modelo atómico de esferas rígidas, en el cual las esferas representan átomos en contacto.

**1.5 CELDA UNITARIA.**

La celda unitaria es una estructura básica de los materiales. Se puede definir como la menor división de una red cristalina que mantiene características de ésta. En la naturaleza existen 14 tipos de celdas unitarias o redes de Bravais, agrupadas en 7 sistemas cristalinos ejemplificados en la fig. 1.2. Los puntos reticulares están en las esquinas de las celdas unitarias, y en algunos casos en el centro de cada una de las caras o de toda la celda. Los parámetros de red se usan para describir el tamaño y la forma de una celda unitaria. Incluyen las dimensiones de las aristas (a,b,c) de la celda y los ángulos entre estas. En un sistema cristalino cúbico, solo se necesita la longitud de uno de los lados del cubo para describir en forma completa la celda. Las características de estos sistemas cristalinos se exponen en la tabla 1

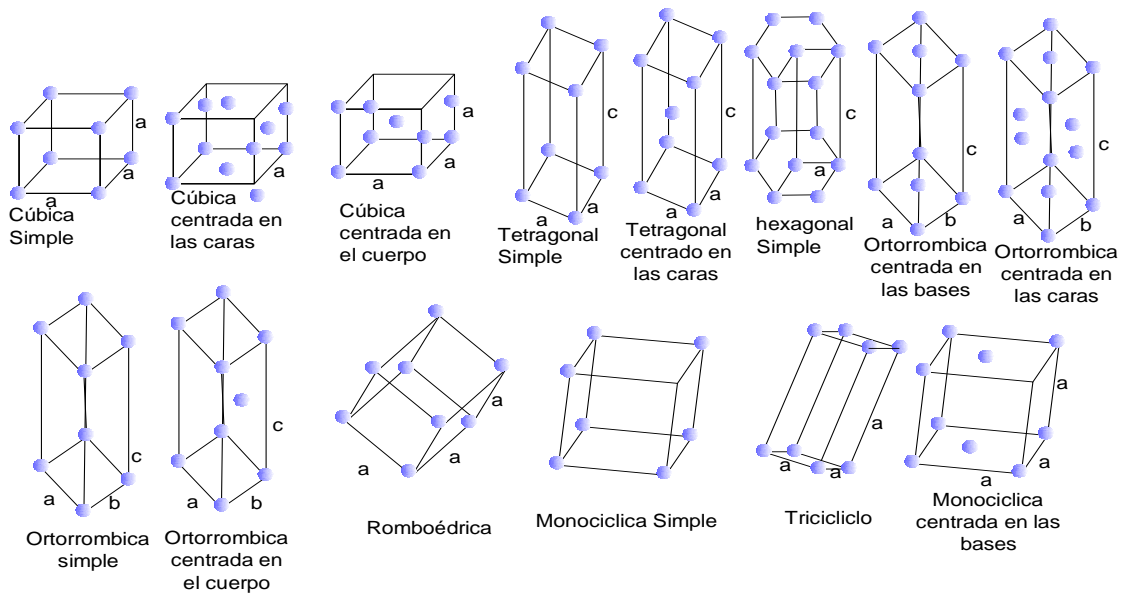


Figura 1.2 Tipos de celdas unitarias.

Tabla 1 Características de los siete sistemas cristalinos: parámetros de red, longitud de ejes a,b,c y ángulos entre ellos.

Estructura.	Ejes.	Ángulos entre ejes.
<b>Cúbica</b>	$a=b=c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
<b>Tetragonal</b>	$a=b \neq c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
<b>Ortorrómbica</b>	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos de $90^\circ$
<b>Hexagonal</b>	$a=b \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$
<b>Romboédrica</b>	$a=b=c$	Todos los ángulos son iguales y ninguno es de $90^\circ$
<b>Monociclica</b>	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$ un ángulo $\beta$ distinto de $90^\circ$
<b>Triclínica</b>	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos y ninguno es de $90^\circ$

En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra red; en este sentido red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos.

### 1.6 ÍNDICES DE MILLER.

La designación de planos y direcciones dentro de una celda unitaria se conocen como “índices de Miller”. Estos índices son la forma de designar planos y direcciones en las redes cristalinas. Todas las direcciones paralelas, así como planos paralelos, se consideran las mismas. Con relación a los planos, los índices de Miller son una terna de valores correspondientes a los menores números enteros que guardan la misma relación que los inversos a los puntos en los que el plano corta al eje x, al eje y y al eje z.

El procedimiento para determinar los índices de Miller es el siguiente.

- Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de una celda unitaria o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celda.
- El plano cristalográfico o bien corta, o bien es paralelo a cada uno de los tres ejes. La longitud de los segmentos de los ejes se determina en función de los parámetros de red a, b y c.
- Se escriben los números recíprocos de estos valores. Un plano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito y, por tanto, el índice es cero.
- Estos tres números se multiplican o dividen por un factor común.
- Finalmente, se escriben juntos los índices enteros dentro de un paréntesis (hkl).

En la figura 1.3 se ejemplifican los planos (100) y (111) con índices de Miller para una celda cubica.

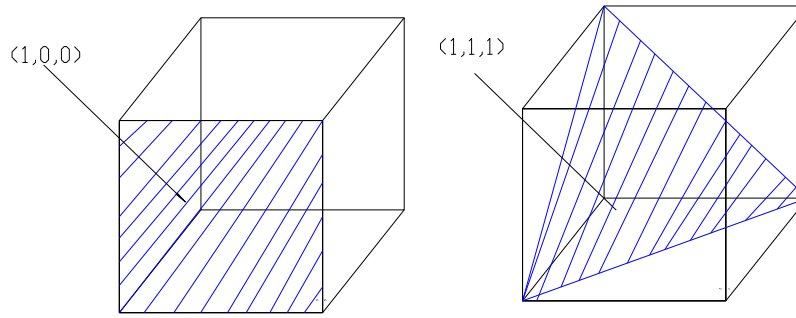


Figura 1.3 Ejemplo de índices de Miller en planos cristalográficos.

Las direcciones cristalográficas se usan para indicar determinada orientación de un solo cristal. Por ejemplo, los metales se deforman con más facilidad en direcciones a lo largo de las cuales los átomos están en contacto más estrecho. En el caso de los materiales magnéticos que se usan para dispositivos de grabación, se debe estar seguro de que los granos estén alineados en determinada dirección cristalográfica, de tal forma que la información almacenada no se borre con facilidad. Asimismo, los cristales con los que se fabrican las aspas o álabes de turbinas están alineados en ciertas direcciones para aprovechar sus mejores propiedades mecánicas.

Ejemplo de cálculo de direcciones cristalográficas (Fig. 1.4)

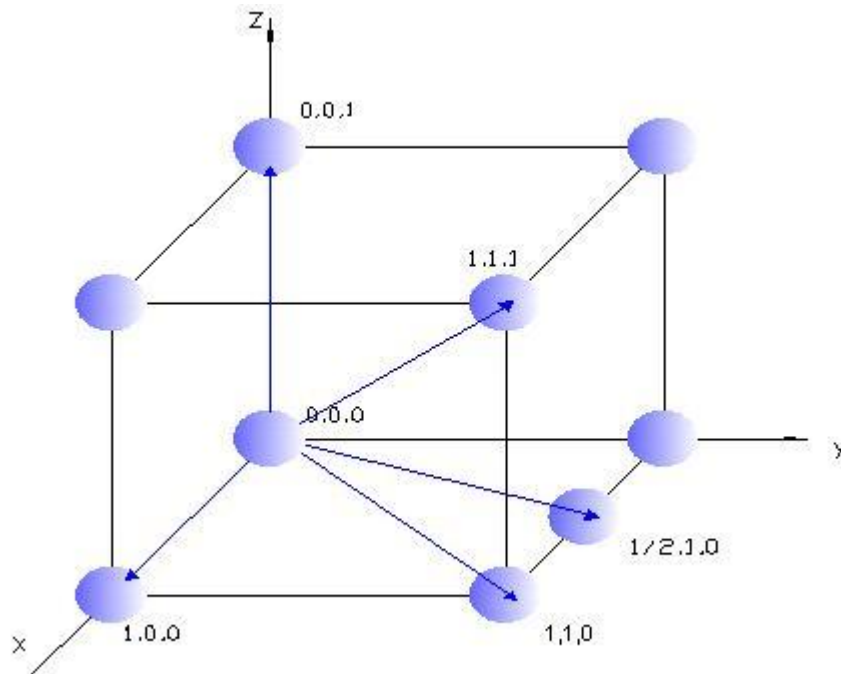


Figura 1.4 Coordenadas de puntos seleccionados en la celda unitaria, el número indica la distancia al origen, en términos de parámetros de red.



### 1.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X, sobre el compuesto sujeto a estudio. El haz de rayos X se difracta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de interferencias constructivas-destructivas lo que deriva en una distribución de picos, o difractograma.

La ley de Bragg establece la condición para que se dé la interferencia constructiva:

“La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ ”. Esta condición se expresa en la ecuación (1)

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta) \quad (1)$$

Dónde:

$n$  es un número entero.

$\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X,

$d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Ver figura 1.5)

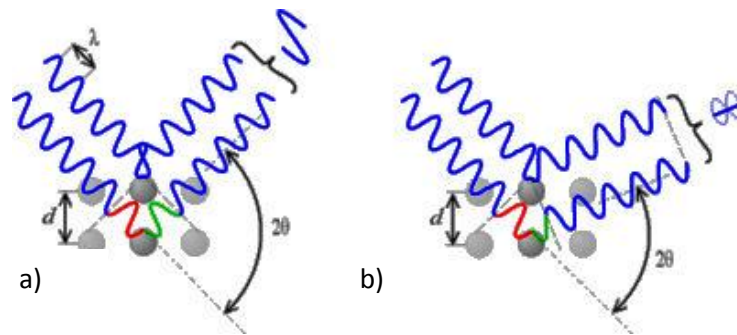


Figura 1.5 a) Condición de interferencia constructiva en una red cristalina b) Condición de interferencia destructiva en una red cristalina.

La difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo, para analizar materiales variados, como: polvos, metales, productos de corrosión, cristales y cerámicos, entre otros.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa, y en muchos casos cuantitativa, de la composición de una muestra cristalina. La representación gráfica de la composición de las muestras se denomina difractograma (figura 1.6).

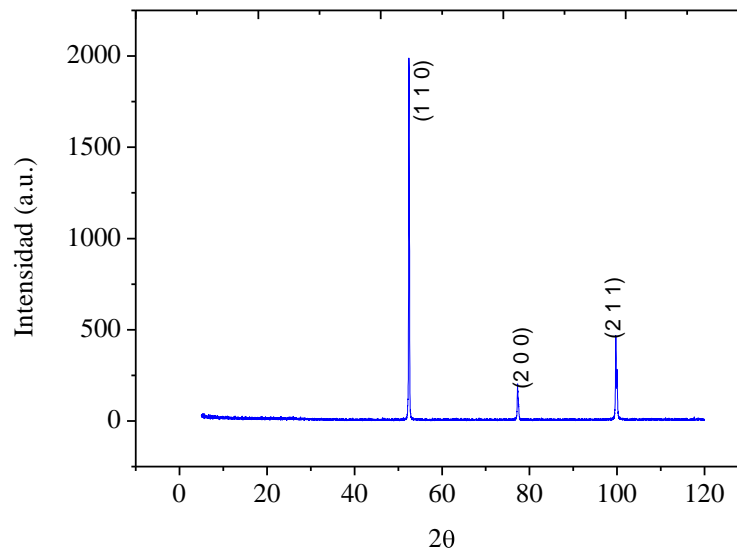


Figura 1.6 Figura de Difracción para una muestra de Fe<sup>0</sup> en polvo obtenida mediante la técnica DRX.

La distancia interplanar  $d_{hkl}$  en materiales cúbicos está dada por la ecuación (2)

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{2}$$

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se observa la estructura de las líneas difractada, para formar una tabla de valores de  $\text{sen}^2\theta$ . Al combinar la ecuación (1) con la ecuación (2), se observa que:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \tag{3}$$

En los metales cúbicos simples, todos los planos posibles difractan, produciendo un patrón de  $(h^2 + k^2 + l^2)$  de 1,2,3,4,5,6,7,8,... En los metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción sucede con los planos  $(h^2 + k^2 + l^2)$  con suma par de 2,4,6,8,10,12,16,... Si se calculan los valores de  $\text{sen}^2\theta$  y después se determina el patrón adecuado, se puede precisar la estructura de los metales que tengan una de estas estructuras, como se ilustra a continuación:

Los resultados de un experimento de difracción de rayos X para una muestra de Fe (figura 1.6) con una lámpara de cobalto de  $\lambda = 1.7903$  Angstrom. Los picos de difracción están en los ángulos  $2\theta$ .

Pico	$2\theta$
1	51.740
2	77.440
3	100.907

A partir de esta tabla de datos, calculamos los siguientes parámetros.

	$2\theta$	$\text{sen}^2\theta$	$\text{sen}^2\theta/0.1904$	$h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
ico					
1	51.740	0.1904	1	2	110
2	77.440	0.3913	2	4	200
3	100.907	0.5946	3	6	211

A partir de los valores  $2\theta$  se pueden usar los valores de cualquiera de los picos para calcular la distancia entre los planos y con ella el parámetro de red.

Para el pico 1 se tiene los valores  $2\theta=51.740$   $\theta=25.87$ ;  $\text{sen}(25.87)=0.4363$ ;  $0.4363^2=0.19038$

$$d_{110} = \lambda / 2\text{sen}\theta = 1.7903 / 2\text{sen}(25.87) = 1.43109 \text{ Angstrom}$$

$$a_o = d_{110} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = (1.43109) \sqrt{2} = 2.8621 \text{ Angstrom}$$

Este es el parámetro de red calculado para el hierro cubico centrado en el cuerpo, se puede corroborar en la ficha técnica 00-001-1252 (Ver apéndice A).

### 1.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En muchos campos de la Química, la Física, la Ciencia de Materiales, la Geología y de la Biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información es la microscopia óptica, que hoy en día sigue siendo una técnica muy importante para la caracterización de las superficies metálicas. Sin embargo, la microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental con gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como a presión variable, obteniendo ampliaciones mucho mayores a las observadas en un microscopio óptico, lo cual se contrasta en la Figura 1.7.













Límite de Resolución	Tamaño	Objeto	Magnificación
Ojo Humano 	10 mm	Hormiga 	1X
	1 mm	Pulga 	1X
Microscopio Óptico 	100 μm	Polen 	1X
	10 μm	Células Sanguíneas 	10X
	1 μm	Bacteria 	100X
Microscopio Electrónico de Barrido 	100 nm	Virus 	1,000X
	10 nm	Molécula (No Visible Directamente) 	10,000X
Microscopio Electrónico de Transmisión 	1 nm	Átomos 	100,000X
	0.1 nm		1,000,000X

Figura 1.7 Tabla de resolución óptica.

Para obtener una imagen de la superficie de una muestra sólida, la muestra se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones, generados a partir de un filamento, generalmente de tungsteno, los cuales son acelerados y dirigidos hacia la muestra por la aplicación de potenciales eléctricos. Durante el barrido, el haz de electrones recorre la superficie en línea recta y vuelve a la posición inicial. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido rastreada en su totalidad. Como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales, una de estas señales generadas son los electrones secundarios, los cuales solo llegan a chocar con la muestra hasta con una profundidad aproximada de dos nanómetros. Los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra son detectados y esta información se almacena en un sistema computarizado donde se convierte en una imagen.

### 1.9 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE.

La magnetometría de muestra vibrante (MMV) es una técnica de medición de la magnetización  $M$ , en función del campo magnético aplicado  $H$ . En esta técnica se obtienen las curvas de magnetización y ciclos de histéresis magnética de los materiales. La técnica se basa en el principio de inducción de Faraday, en el que un material magnético oscilando en medio de un campo magnético  $H$  induce una fuerza electromotriz (FEM) sobre un conductor eléctrico, donde la FEM inducida es proporcional al momento magnético  $m$  de la muestra [3].

El magnetómetro de muestra vibrante (MMV) está constituido por un electroimán que produce un campo magnético  $H$  con intensidad de hasta 10 KOe. Los sensores de la magnetización  $M$  son unas bobinas de recolección situadas alrededor de la muestra. El portamuestras está acoplado a un transductor que genera una oscilación armónica a una frecuencia constante de 80 Hz que hace vibrar al portamuestras 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 en las bobinas detectoras y, esta señal, permite medir la magnetización de la muestra [4], como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.8.

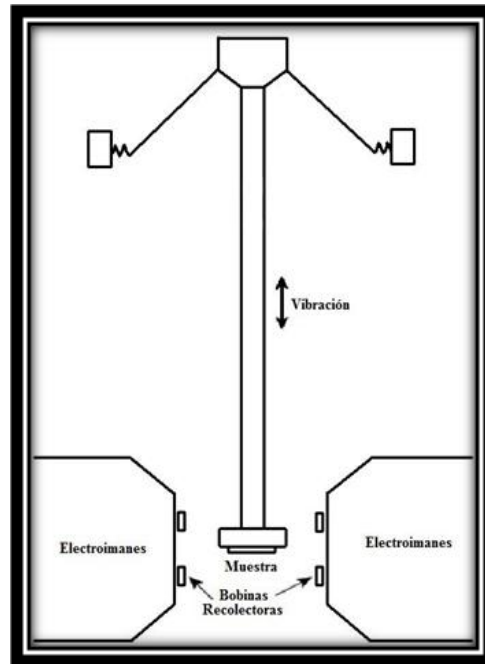


Figura 1.8 Esquema de un Magnetómetro de Muestra Vibrante [30].

La intensidad del campo aplicado  $H$  se monitorea mediante una punta Hall y es controlada por el microprocesador del equipo. De esa manera, se puede medir el comportamiento de la magnetización de la muestra  $M$  en función del campo aplicado  $H$ . El MMV utilizado fue un equipo marca LDJ 9000 con campo aplicado máximo de 15000 Oe (Fig. 1.9).



Figura 1.9 MMV marca LDJ 9000

**Capítulo II**  
**Materiales Magnéticos.**

## 2.1 Materiales Magnéticos.

### 2.1.1 Fundamentos.

La generación de los campos magnéticos se debe al movimiento de cargas, como ocurre cuando una corriente fluye en un circuito en el que se creará un campo magnético en una determinada dirección.

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

$$V_i = -N \frac{d\phi}{dt} \quad (2.1)$$

“Donde  $V_i$  es el voltaje inducido y  $d\phi/dt$  es la tasa de variación temporal del flujo magnético  $\phi$ , el sentido del  $V_i$  producido por el campo magnético es tal que siempre se opone a la variación del campo que la genera” [5].

La magnetización  $M$  esta definida como la sumatoria total de momentos magnéticos en una unidad de volumen:

$$M = \frac{N\mu}{V} \quad (2.2)$$

Donde  $N$  es el número de momentos,  $V$  es volumen y  $\mu$  es el momento magnético.

Cuando a un material magnético se le aplica un campo magnético externo  $H$ , éste presenta una respuesta conocida como *inducción magnética*  $B$  o *densidad de flujo magnético*  $B$ . La relación entre  $H$  y  $B$  es una propiedad del material conocida como permeabilidad magnética  $\mu_0$ :

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

En un material magnético la  $H$  y  $B$  difieren en magnitud debido a la magnetización  $M$ :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.4)$$

Si la magnetización  $M$  es función del campo externo aplicado  $H$ , entonces podemos escribir la siguiente proporcionalidad:

$$M = \chi H \quad (2.5)$$

Donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética del material. Entonces, combinando las ecuaciones 2.4 y 2.5 tenemos:

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (2.6)$$

$$= \mu_0 \mu_r H \quad (2.7)$$

Donde  $\mu = 1 + \chi$  es la permeabilidad relativa.

## 2.2 Clasificación General de los Materiales Magnéticos.

La clasificación más general de los materiales magnéticos los agrupa dependiendo de su estructura y su comportamiento en presencia de un campo magnético externo. Así, se puede hablar de los siguientes tipos de materiales magnéticos:

- a) Paramagnéticos.
- b) Diamagnéticos.
- c) Ferromagnéticos.
- d) Antiferromagnéticos.
- e) Ferrimagnéticos.

a) Los materiales paramagnéticos se magnetizan en el sentido del campo magnético externo y su magnetización aunque débil es proporcional al campo, como se esquematiza en la figura 2.1. Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son al platino, sodio, aluminio, sales de metales ferromagnéticos, oxígeno y ozono[6]. Adicionalmente en un material paramagnético se presenta una susceptibilidad magnética positiva aunque muy pequeña ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  típicamente).

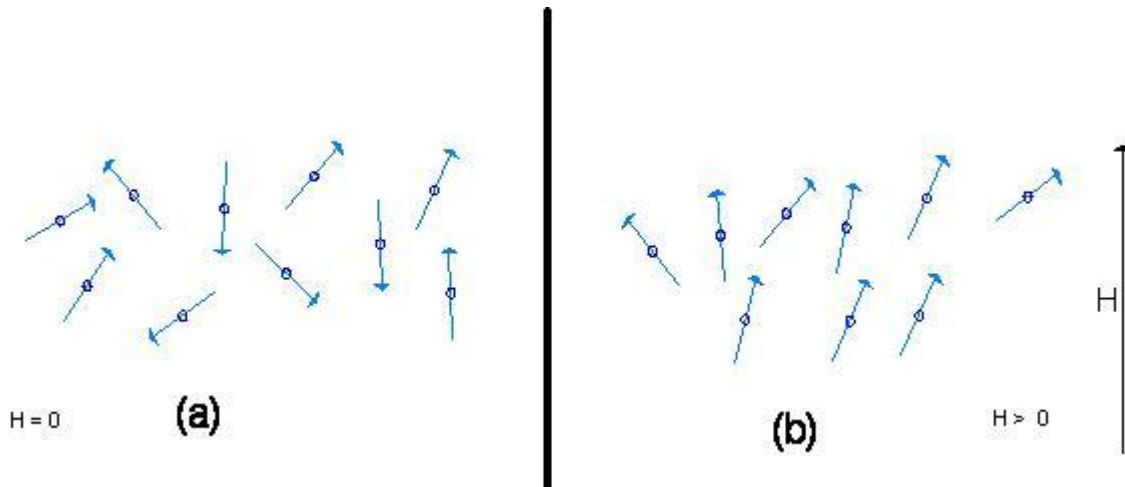
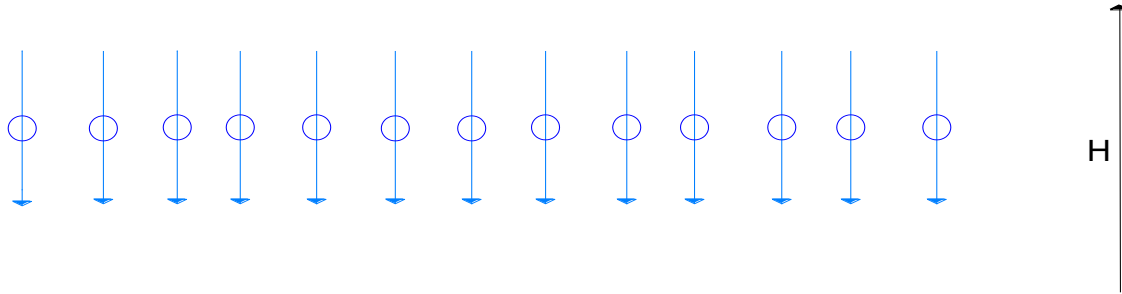


Figura 2.1 Dipolos magnéticos de un material paramagnético a) en ausencia de un campo. b) En presencia de un campo magnético externo.

b) Los materiales diamagnéticos se magnetizan en sentido contrario al campo externo; su magnetización es proporcional al campo pero débil, como se esquematiza en la figura 2.2. Ejemplos: agua, casi todos los metaloides, muchos metales y numerosas sustancias orgánicas.

Estos materiales se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética negativa e independiente de la temperatura (típicamente de entre  $-10^{-4}$  a  $-10^{-6}$ ).

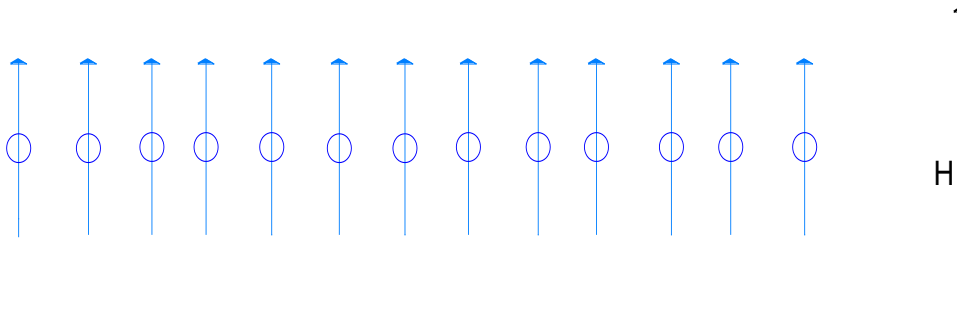




**Figura 2.2 Momentos magnéticos elementales de un material diamagnético en presencia de un campo magnético externo.**

c) Los materiales ferromagnéticos son muy numerosos (Fe, Co, Ni, Gd y Dy, y todas sus aleaciones), y se caracterizan por presentar una susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) muy alta (de entre  $10^2$  y  $10^4$ ). Un efecto especial ocurre que permite a un material adquirir un alto grado de alineamiento en los dipolos magnéticos de los átomos que lo componen a pesar de la tendencia aleatoria de los movimientos de los átomos. En tales materiales ferromagnéticos la forma especial de interacción ocurre entre los átomos vecinos, es de naturaleza mecánico-cuántica y es llamada “interacción de intercambio”. Consiste del hecho de mantener acoplados los momentos magnéticos de dos átomos adyacentes en rígido paralelismo.

El ordenamiento ferromagnético se ilustra en la figura 2.3.



**Figura 2.3 Arreglo de los momentos magnéticos elementales de un material ferromagnético en presencia de un campo magnético externo.**

La gran diferencia con los materiales paramagnéticos es que la interacción de intercambio entre espines los obliga a alinearse paralelamente unos con otros. Si la temperatura se eleva arriba de un cierto punto crítico, llamado “Temperatura de Curie”, el intercambio de acoplamiento desaparece y el material se vuelve paramagnético. Para el hierro la temperatura de Curie es de 1043 K [6]. El ferromagnetismo es evidentemente una propiedad no solamente de los átomos individuales o iones, sino también de átomos o iones interactuantes con sus vecinos en la red cristalina del sólido.

d) En las sustancias antiferromagnéticas, de las cuales el  $\text{MnO}_2$  es un ejemplo, el intercambio de acoplamiento, al cual se hizo referencia antes, también sirve para fijar los iones adyacentes pero en forma paralela (como se ilustra en la figura 2.4). Cuando estos materiales son calentados arriba de

una cierta temperatura, llamada “Temperatura de Néel”, el intercambio de acoplamiento deja de actuar y el material se vuelve paramagnético.

En estos materiales los momentos magnéticos atómicos pueden considerarse como divididos en dos subredes acopladas en las cuales todos los momentos magnéticos asociados con una subred son paralelos entre sí pero están antiparalelos ante todos los momentos magnéticos asociados a la segunda subred, por lo que presentan una resultante de momento nula.

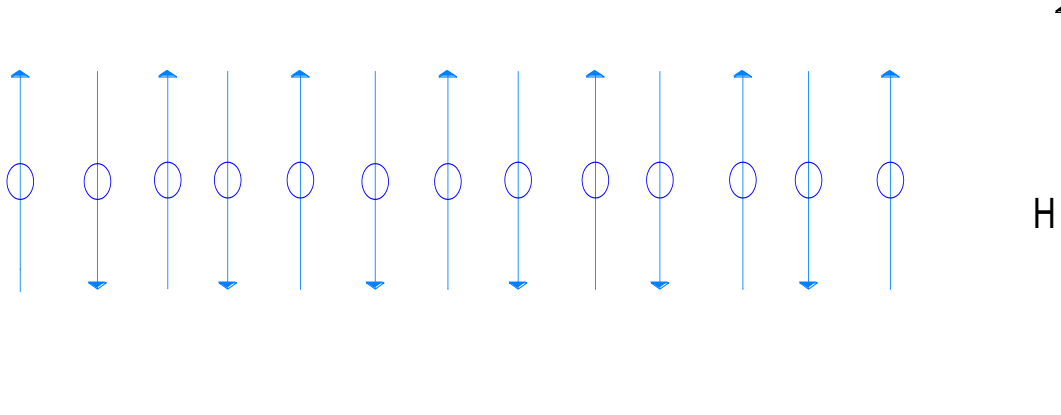


Figura 2.4 Disposición de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético en presencia de un campo externo.

e) Los materiales ferrimagnéticos contienen también dos subredes con los momentos magnéticos de una subred orientados en forma antiparalela a los momentos de la otra subred. En este caso los momentos magnéticos de ambas subredes no se compensan y por tanto, permiten que haya una resultante distinta de cero. En estas sustancias la interacción de intercambio fija los iones en un arreglo o patrón como el de la figura 2.5.

Ejemplos típicos de estos materiales son las “ferritas”, los cuales son materiales no conductores, y son ampliamente usados como materiales magnéticos en trabajos de microondas de alta frecuencia [18].

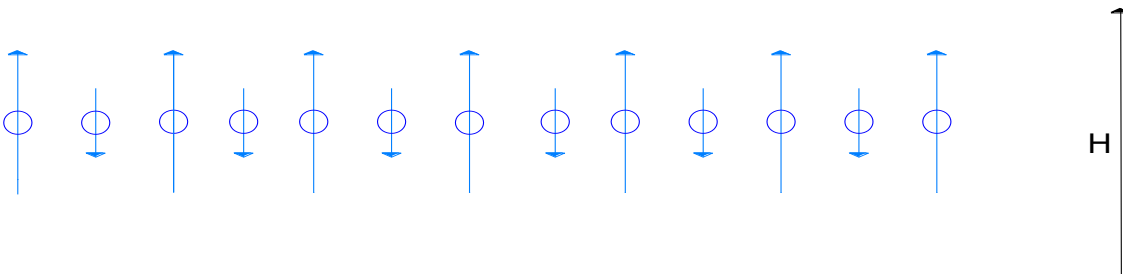


Figura 2.5 Arreglo de los momentos magnéticos elementales de un material ferrimagnético en presencia de un campo magnético externo.

### 2.3 Anisotropía Magnetocristalina.

La anisotropía se refiere a que la respuesta de un material magnético a los campos aplicados externos puede ser diferente dependiendo de la dirección, ya que la orientación de los espines

ocurre en una dirección preferencial o dirección de fácil magnetización. La dirección en la cual la energía es mínima se conoce como dirección de fácil magnetización. Por ejemplo: las direcciones (100) o (111) suelen ser direcciones de fácil magnetización en un cristal cúbico, mientras que la dirección de fácil magnetización en un cristal hexagonal es (0001). La anisotropía magnetocristalina tiene una gran influencia en las propiedades magnéticas de la mayoría de los materiales.

#### ANISOTROPIA EN CRISTALES CUBICOS.

La densidad de energía magnetocristalina en un arreglo cúbica está definida por la siguiente ecuación:

$$E_{CC} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.8)$$

Sus energías correspondientes asociadas a la anisotropía magnetocristalina en diferentes direcciones se pueden obtener usando el coseno director:

$$E_{100} = K_0 \quad (2.9)$$

$$E_{110} = K_0 + \frac{1}{4}K_1 \quad (2.10)$$

$$E_{111} = K_0 + \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (2.11)$$

Para cada material ferromagnético  $K_i$  acoge un valor constante y de esto dependen las direcciones de fácil o difícil dirección de magnetización.

### 2.4 Dominios Magnéticos

Los dominios magnéticos son pequeñas regiones en las cuales los dipolos o momentos magnéticos se encuentran alineados en una dirección paralela si el material está a una temperatura debajo de la temperatura de Curie. Los límites entre los dominios magnéticos se llaman paredes de dominio o paredes de Bloch. Estas paredes son la zona 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 como se indica en la figura 2.6 [1].

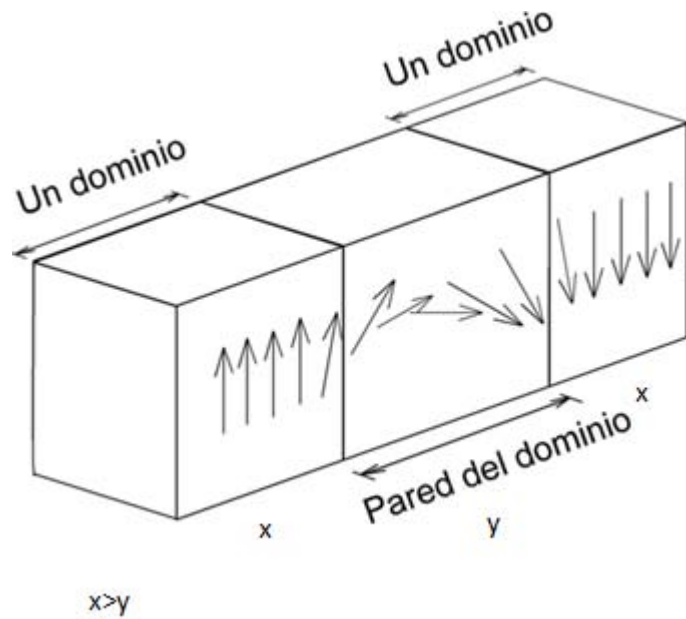


Figura 2.6 Dibujo esquemático de una pared de Bloch separando dos dominios adyacentes

La figura 2.7 representa los procesos de magnetización que se originan debido al comportamiento de los dominios magnéticos al aplicar un campo magnético. Inicialmente al aplicar un campo magnético las paredes de los dominios se van abombando reversiblemente, Al superar el punto  $H_c$  las paredes de dominio cambian sus puntos de anclaje, está sección se le conoce como zona irreversible de paredes, para finalmente a campos elevados de  $H$  se contempla la alineación de dominios y momentos magnéticos en la dirección  $H$  y su cantidad máxima de magnetización que puede alcanzar el material.

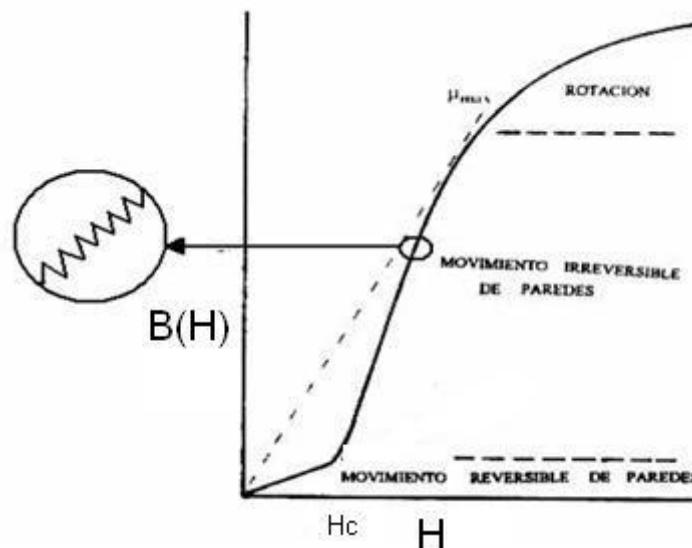


Figura 2.7 Curva de magnetización donde se indican los mecanismos de magnetización en cada intervalo de  $H$ . En la región ampliada se ilustran los Saltos de Barkhausen.

### 3.5 Histéresis.

La forma más común de representar las propiedades de un material magnético es mediante la curva de inducción magnética vs campo aplicado  $H$  (también conocida como ciclo de histéresis). Alternativamente también se usan gráficos de  $M$  vs  $H$ , pero estos contienen la información equivalente debido a que  $B = \mu_0(H + M)$ . La histéresis en hierro se observó por primera vez por Warburg[7]. Un ciclo típico de histéresis se muestra en la figura 2.8. De este ciclo de histéresis se pueden obtener propiedades magnéticas importantes como es la remanencia  $M_r$ , Magnetización de saturación  $M_s$ , campo coercitivo  $H_c$  entre otras.

Para el campo aplicado  $H$  correspondiente a la parte inicial de la curva ( $H=0$ ) de magnetización, los dominios no giran para orientarse hacia el campo  $H$ , si no que los dominios orientados más favorablemente aumentan de volumen al expandirse las paredes de Bloch hacia los dominios que no están orientados favorablemente. Si quitamos  $H$ , las paredes de los dominios retroceden a su posición original por lo que este proceso es de tipo “reversible” (Ubicación 1 de la Fig. 2.8). [8]

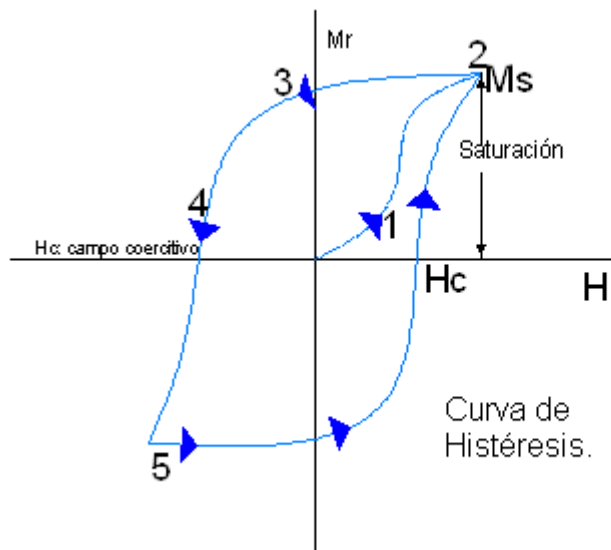


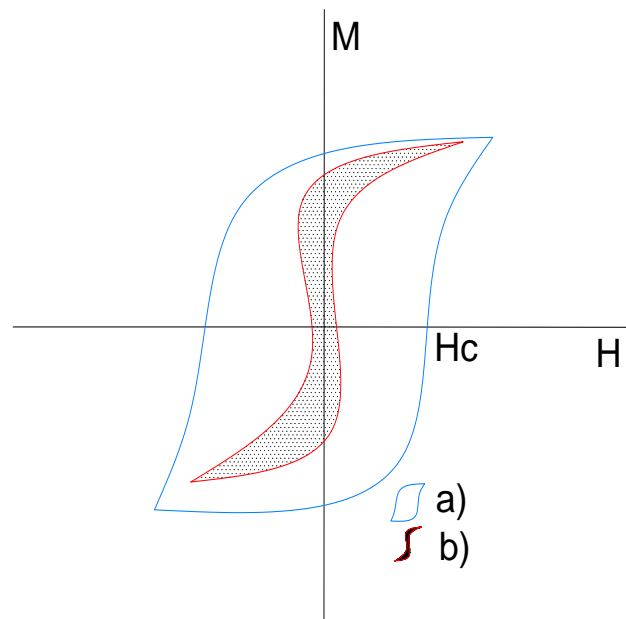
Figura 2.8 Ciclo de histéresis.

Una vez que se ha superado la parte reversible inicial de la curva  $M$ - $H$ , cuando se aumenta lo suficiente el campo  $H$ , las paredes de Bloch empiezan a desplazarse, ocasionando un aumento abrupto en la magnetización. Sin embargo durante su movimiento las paredes de Bloch encuentran varias obstrucciones microscópicas, tales como heterogeneidades, imperfecciones, impurezas, fronteras de grano y orificios. Las paredes tienden a anclarse en ellas y con el aumento de campo aplicado  $H$ , se safan y se precipitan hacia delante hasta encontrar otras heterogeneidades. Tal movimiento de las paredes es irreversible y va acompañado de cambios bruscos discontinuos de magnetización llamados “Saltos de Barkhausen”, los cuales se ven en la región ampliada de la curva de magnetización (Figura 2.7). Después de este punto la mayoría de los dominios han girado en una dirección preferencial muy cerca del campo aplicado  $H$ , de manera que la muestra actúa como un gran dominio, excepto que la magnetización  $M$  del material no está orientado en su totalidad en la dirección del campo aplicado  $H$ . Conforme sigue aumentando el campo aplicado  $H$  los dominios giran gradualmente hacia la dirección de  $H$  hasta llegar a la saturación  $M_s$ , en la cual la magnetización tiene el mismo valor que los dominios individuales (Ubicación 2 de la Fig. 2.8).

Después de alcanzar la saturación, si se reduce el campo aplicado  $H$ , la curva de magnetización retrocede. Cuando el campo aplicado  $H$  se reduce hasta cero ( $H=0$ ), la inducción  $M$  no regresa a cero, si no que se presenta una remanencia Magnética,  $M_r$  (Ubicación 3 Fig. 2.8), como resultado de que al finalizar el desplazamiento de las paredes de dominio, éstas quedan detenidas en puntos diferentes a los iniciales debido a la presencia de heterogeneidades cristalinas que impiden el movimiento de los mismos. Para que exista la inversión de dominios en la dirección de  $H$  se requiere ahora de un campo mayor al campo de propagación inicial, este campo se conoce como campo coercitivo  $H_c$  (Ubicación 4 Fig. 2.8). En este punto la pared comienza su desplazamiento orientando los espines en la dirección de saturación opuesta a la original (Ubicación 5 Fig. 2.8). Al desaparecer nuevamente el campo aplicado se presenta una magnetización remanente de signo contrario, formando así un ciclo de histéresis [9] fig 2.8.

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 un campo coercitivo intenso, y la necesidad de un campo coercitivo intenso para desmagnetizar.

En general, se reconocen dos tipos de materiales ferromagnéticos: los suaves o blandos y los duros. Los materiales magnéticos suaves son aquellos que se magnetizan o desmagnetizan fácilmente con campos coercitivos  $H_c \leq 10$  Oe y pasan ciclos de histéresis estrechos y altos con pequeñas fuerzas coercitivas. Los materiales duros, por el contrario, presentan ciclos de histéresis anchos y tienen fuerzas coercitivas  $H_c > 100$  Oe como se esquematiza en la figura 2.9.



**Figura 2.9** Ciclo de Histéresis para dos tipos de materiales magnéticos: a) Materiales con campo coercitivo muy grande (materiales magnéticos duros); b) Materiales con campo coercitivo muy pequeño (materiales magnéticos suaves).

## **Capítulo III**

### **Manganitas.**

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos mixtos con estructura perovskita han sido estudiados desde hace más de 50 años. Esta estructura ofrece un amplio grado de flexibilidad estructural, lo que permite encontrar composiciones químicas variadas con esta estructura cristalina. [10] En las últimas décadas se ha puesto énfasis en el estudio de este tipo de óxidos mixtos de manganeso, debido a que sus propiedades magnéticas y eléctricas resultan muy atractivas desde el punto de vista tecnológico. Por ejemplo, en dichos compuestos se han descubierto fenómenos nuevos como el de magnetorresistencia colosal, entendida esta como la disminución de la resistencia eléctrica por aplicación de un campo magnético. El esfuerzo por entender el origen de estos fenómenos ha dado lugar a un gran número de publicaciones referidas a perovskitas con distinta composición química en las que es posible encontrar algún catión con valencia mixta (Mn, Co ó Fe, entre otros), para los que existe una gran correlación entre las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas. [10]

La estructura perovskita describe la organización cristalina de ciertos óxidos mixtos con fórmula general  $ABO_3$ . Donde B es el ion  $Mn^{3+}$  y A es ocupado por un ion trivalente (tierras raras) o uno divalente (metales alcalinotérreos), de manera que la fórmula general de las manganitas es  $A_{1-x}M_xMnO_3$  [10,11]. La estructura típica de las manganitas se ilustra en la figura 3.1(b), donde se observa que A y M se encuentran en los vértices de una celda cúbica, los oxígenos ( $O^{2-}$ ) se encuentran en las caras de este cubo formando un octaedro y el ion manganeso ( $Mn^{3+}$ ) se encuentra en el centro de este octaedro. Este ordenamiento se caracteriza por una celda unidad cúbica en la que los cationes de distinto tamaño ocupan diferentes sitios. Se la puede describir situando al catión de mayor tamaño en el centro del cubo, el catión más pequeño en los vértices y los oxígenos en la mitad de las aristas. En esta configuración los cationes pequeños adoptan una coordinación octaédrica con los oxígenos vecinos y el ión central una coordinación dodecaédrica con los mismos. Si visualizamos los octaedros correspondientes al entorno del ión más pequeño podemos ver que estos están vinculados entre sí, ya que comparten los oxígenos de los vértices (Fig. 3.1).

Estas estructuras pueden presentar distorsiones en su estructura cristalina debido a factores como:

- Diferencias de los radios de los aniones.
- Defectos (Vacancias, orden-desorden).
- Variaciones estructurales con la temperatura.

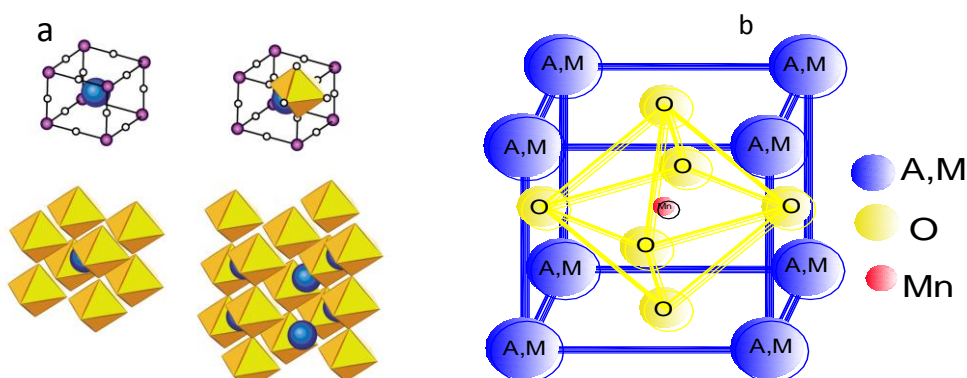


Figura 3.1 a) Estructura tipo perovskita ideal b) las esferas azules representan los cationes A, la esfera amarilla representa los cationes B; las esferas rojas representan los Aniones del oxígeno formando un octaedro.

En el caso de la perovskita cubica existirá empaquetamiento compacto perfecto si se cumple la relación trigonométrica:



$$r_A + r_O = \sqrt{2} * (r_B + r_O) \quad 3.1$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  son los radios correspondientes a los iones A, B y  $O^{2-}$ . En los casos en que esta relación no se cumple, la estructura perovskita, puede mantenerse estable, pero probablemente dejara de ser cúbica. Goldsmith [9] definió el término “factor de tolerancia,  $t$ ” que expresa la diferencia de la relación de los radios respecto a los correspondientes para la estructura cúbica, este parámetro da una medida de la desviación de la estructura ideal.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad 3.2$$

Cuando  $t=1$  se tendrá una estructura cúbica. Si  $r_A$  decrece la celda tendera a una estructura romboédrica ( $0.96 < t < 1$ ) que es el mismo caso para el sistema  $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  que se estudió este trabajo. Existen casos cuando  $t < 0.96$  la estructura tendera a una distribución ortorrómbica. La estabilidad de la estructura ortorrómbica está comprendida en el intervalo  $0.78 < t < 0.96$  [9].

El arreglo cristalino tipo perovskita puede ser distorsionado a conveniencia mediante la elección de los elementos que la constituyen, la variación de temperatura o de presión [10].

La configuración electrónica del  $Mn^{3+}$  comprende orbitales “d” incompletos ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$ ). El orbital “d” del manganeso se separa a su vez en dos orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , el orbital  $t_{2g}$  tiene 3 electrones y el orbital  $e_g$  tiene solo uno. Este electrón juega un rol muy importante en la conducción y sobre todo en las propiedades magnéticas de las manganitas. Por ejemplo para la manganita  $LaMnO_3$ , cuando el lantano es sustituido por un catión divalente como  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , el manganeso presenta un cambio de valencia de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ , haciendo que el catión  $Mn^{3+}$  pierda un electrón del orbital  $e_g$ . Al introducirse una determinada sustitución de cationes divalentes en el sitio del lantano, como por ejemplo el  $Ba^{2+}$ , cambia la proporción de  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ .

A la correlación entre ferromagnetismo y conductividad eléctrica en las manganitas, en las que estén presentes  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  se le llama doble intercambio. El proceso de doble intercambio es la transferencia de un electrón del  $Mn^{3+}$  hacia el  $Mn^{4+}$  mediante un intermediario, el  $O^{2-}$ . Esto es posible cuando los espines  $Mn^{3+}$  se alinean ferromagnéticamente, dando lugar a un estado ferromagnético y conductor eléctrico, como se esquematiza en la figura 3.2. La magnitud de este intercambio depende del ángulo relativo entre espines vecinos.

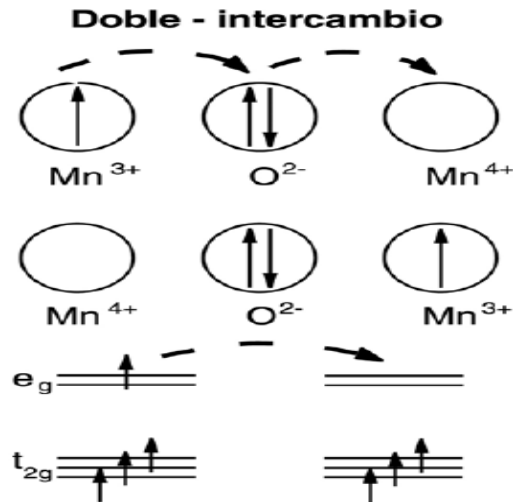


Figura 3.2 Esquema de las configuraciones electrónicas y doble intercambio. El proceso de doble intercambio es la transferencia de un electrón del Mn(III) hacia el Mn(IV) mediante un intermediario, el  $\text{O}^{2-}$ .

Dado que el proceso de doble intercambio requiere de la coexistencia de los dos estados de oxidación del Mn, no todas las perovskitas van a ser conductoras a través de este mecanismo.

## 2.2 MAGNETORESISTENCIA COLOSAL.

El fenómeno de magnetorresistencia colosal (CMR) consiste en un importante descenso de la resistencia eléctrica debido a la aplicación de un campo magnético en manganitas con estructura perovskita o estructuras relacionadas. En estos y otros óxidos de elementos de transición aparecen interacciones fuertes electrón-electrón y/o electrón-red que dan lugar a estados con conductividad eléctrica metálica. El interés en este fenómeno ha renacido en las últimas décadas debido a la demanda industrial de sensores de campo magnético con alta sensibilidad, registrables eléctricamente. Estos materiales se sitúan además como posibles candidatos a ser usados como memorias magnéticas.

Por lo que se ha mencionado anteriormente, creando sitios de vacancia electrónica el electrón  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  podrá transferirse (doble intercambio) dependiendo de la configuración relativa local de los espines. Cuando la temperatura del material es cercana a la temperatura de transición ferromagnética ( $T_c$ , temperatura de Curie) la configuración de los espines está dinámicamente desordenada y el doble intercambio está sujeto a ese desorden y reducido en promedio. Esto llevaría a un aumento de la resistividad eléctrica cerca de la  $T_c$ . Por lo tanto se espera un fenómeno importante de CMR alrededor de la temperatura de Curie, ya que los espines pueden ser alineados con relativa facilidad por un campo magnético externo. En resumen, la aplicación de un campo magnético puede favorecer energéticamente la existencia de una fase conductora y ferromagnética, por lo tanto podría aumentar la proporción de esa fase en un sistema con separación de fases, aumentando la conducción eléctrica.

## **Capítulo IV**

### **Técnicas experimentales.**

## 4 Técnicas experimentales.

### 4.1 Síntesis.

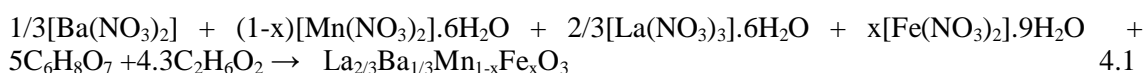
#### 4.1.1 Método Sol-Gel.

En general los métodos de síntesis de cerámicos por sol-gel parten de una disolución que contiene a los átomos de interés. Esta disolución es tratada cambiando el pH, la temperatura o concentración [12], para que los átomos de interés se combinen en una cadena polimérica y formen un sol de partículas precursoras del material deseado. Un sol es un tipo de coloide donde una fase sólida formada por partículas pequeñas [13], se encuentra dispersa en una fase líquida. Una vez que el sol se ha formado, este es tratado para que las moléculas poliméricas continúen creciendo y la mezcla se convierta en un gel, el cual corresponde a una fase líquida absorbida en una fase sólida [14]. Posteriormente se elimina el disolvente para obtener un sólido cuya morfología depende ampliamente del procedimiento. Este sólido es un precursor que requiere tratamiento térmico para finalmente obtener el material deseado con una alta pureza y homogeneidad química. Una variante del proceso sol-gel es el método Pechini el cual se describe brevemente a continuación.

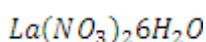
#### 4.1.2 Método Pechini.

El proceso Pechini, es un método que permite de forma general obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal del polímero [14,15]. El método consiste en la formación de quelatos en sistemas donde las sales de los cationes metálicos son disueltas en un medio acuoso que contiene un ácido carboxílico, normalmente ácido cítrico. Los quelatos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de etilenglicol, generando así un polímero transparente, resina en que los cationes estarían distribuidos uniformemente [16]. Esta resina retiene la homogeneidad, a un nivel atómico, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad y al finalizar su tratamiento térmico, se obtienen óxidos con partículas finas y una composición que ha sido controlada de manera precisa durante el proceso.

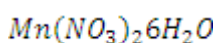
Para preparar la serie de manganitas propuesta se determinó la cantidad de reactivos de acuerdo a la reacción 4.1



Cálculos para obtener la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ .



$$2g \text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3 \left( \frac{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3}{241.3196 \text{ g}} \right) \left( \frac{2/3 \text{ La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3} \right) \left( \frac{433.01174 \text{ g}}{1 \text{ mol La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ = 2.3924 \text{ g}$$



$$2g \text{ La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3 \left( \frac{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3}{241.3196 \text{ g}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3} \right) \left( \frac{287.03994 \text{ g}}{1 \text{ mol Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right)$$

$$= 2.378919 \text{ g}$$

$$\text{Ba(NO}_3)_2$$

$$2g \text{ La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3 \left( \frac{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3}{241.3196 \text{ g}} \right) \left( \frac{1/3 \text{ mol Ba(NO}_3)_2}{1 \text{ mol La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3} \right) \left( \frac{261.34988 \text{ g}}{1 \text{ mol Ba(NO}_3)_2} \right)$$

$$= 0.7220 \text{ g}$$

Para la serie de la manganita faltante es el mismo procedimiento ya que únicamente se fue variando el contenido x de Fe<sup>3+</sup>.

Las cantidades de reactivo requeridas para obtener la composición deseada se muestran en la tabla 4.1

**Tabla 4.1 Cantidad de reactivos calculada para la síntesis de 2 gramos de La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes composiciones (los reactivos que se emplearon se encuentran en una pureza del 99.99%).**

Composición en función del contenido de Fe <sup>3+</sup> (x)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Ácido Cítrico (g)	Etilenglicol (ml)
0	2,4166	2,3793	0,7220	0	7.9987	~ 2
0.025	2,4164	2,3196	0,7219	0,0708	7.9987	~ 2
0.050	2,4161	2,2600	0,7218	0,1416	7.9987	~ 2
0.075	2,4159	2,2003	0,7217	0,2125	7.9987	~ 2
0.1	2,4157	2,1406	0,7217	0,2833	7.9987	~ 2

En el presente trabajo se emplea el método de síntesis por Pechini siguiendo la metodología reportada en la referencia [16,17]. En el diagrama de flujo de la figura 4.1.1 se presenta en forma resumida el proceso seguido para la obtención de las manganitas La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo a ese procedimiento.

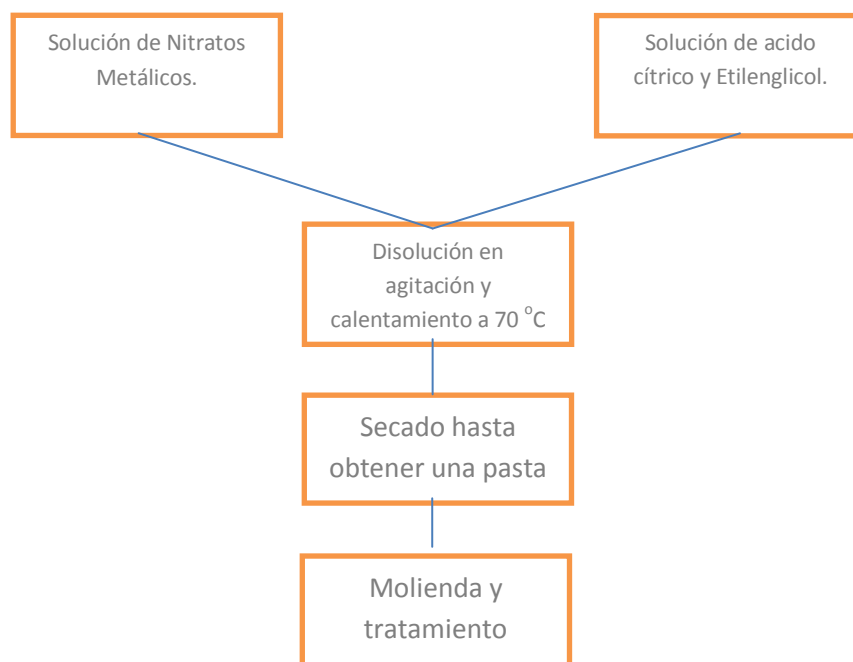


Figura 4.1.1 Diagrama de bloques para la síntesis de manganitas de tipo  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Para la síntesis se emplearon cantidades estequiométricas de los reactivos. Las sales de los cationes se disuelven en 100 ml de agua destilada; esta solución se agita y calienta para mantener una solución homogénea. Por otra parte, se prepara una solución estequiométrica de etilenglicol con ácido cítrico en 40 ml de agua para verterla en la solución que se dejó en calentamiento a una temperatura entre 65 y 75 °C con agitación continua, hasta que se forme una solución viscosa de color mostaza a café presentando una ignición al momento de completar su secado. Esta pasta se muele en un mortero de agata para empezar su tratamiento térmico. El tratamiento térmico inicia con la eliminación de la materia orgánica de la muestra con una rampa de calentamiento de 300 °C por dos horas. Finalmente, se somete a un tratamiento térmico de 12 horas a 1200 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 6 °C por minuto.

## 4.2 Caracterización microestructural.

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X es un método muy eficaz para determinar la identidad y estructura de compuestos nuevos y conocidos. La DRX permite la identificación de fases cristalinas debido a que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de Rayos X que es característico y único [18].

Para realizar la caracterización microestructural de la serie de manganitas propuesta se utilizó un difractómetro de Rayos X marca Bruker – Advance D8 (Fig. 4.1) con un voltaje de 35 kV y 30 mA y una longitud de onda  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , desde un ángulo inicial  $2\theta = 10^\circ$  hasta un ángulo final de  $90.611^\circ$ , con un paso de  $0.017^\circ$  y un tiempo de paso de 1.6 s.



Figura 4.1 Difractómetro de Rayos X Bruker Advance D8.

#### 4.2.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB).

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Leica, dicho instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales en términos de características morfológicas y topográficas de los mismos [19].

El objetivo de la técnica Microscopia Electrónica de Barrido al analizar la serie de manganitas propuesta, es determinar las características de la distribución de grano, a la vez de corroborar la composición elemental de las fases mediante la técnica EDS (Electron Dispersive Spectroscopy).

El Microscopio Electrónico de Barrido usado fue marca Leica modelo Stereoscan 440, acoplado con un espectrómetro por dispersión de energía (EDS) marca Oxford, modelo Pentafet (Fig. 4.2).



Figura 4.2 Microscopio Electrónico de Barrido marca Leica, Stereoscan 440.

## **Capítulo V**

### **Resultados y Discusión.**



## 5 Resultados y Discusión.

### 5.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En esta sección se exponen los resultados de DRX para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  sustituidas con hierro ( $x=0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$ ).

El difractograma de la figura 5.1 obtenido por DRX para polvos, muestran la presencia de una sola fase cristalina que es la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ , en donde se aprecian los picos principales pertenecientes a la fase perovskita romboédrica.

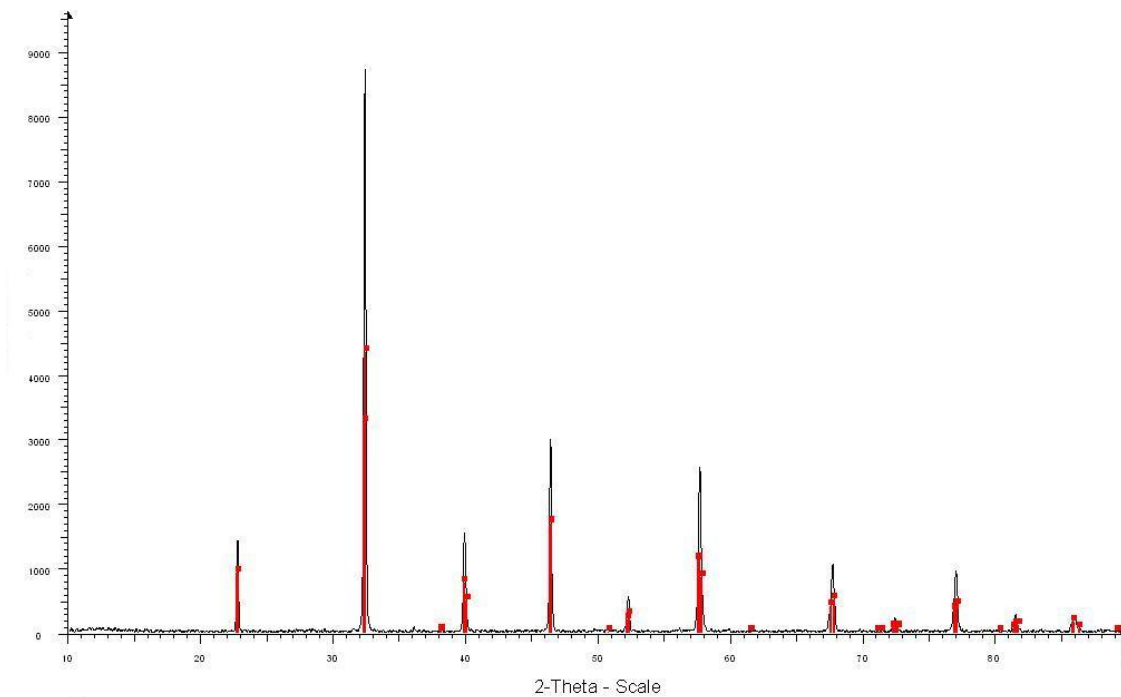


Figura 5.1 Difractograma de Rayos X de la Manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

En la tabla 5.1 se comparan los picos que aparecen en el difractograma de la Fig. 5.1 con los datos de la ficha técnica 01-089-0570 (Apéndice B) de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), en donde se aprecia que los picos registrados experimentalmente coinciden muy cercanamente con las distancias interplanares reportadas. Las distancias interplanares se calculan mediante la Ley de Bragg (ecuación 1).

**Tabla 5.1 Comparación de la distancia interplanar reportada 01-089-0570 con la experimental de los planos de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ .**

$2\theta$	$d_{hkl}$ ficha	$d_{hkl}$ experimental	hkl
22,718	3,9096	3,8985	012
32,354	2,7689	2,7648	110
39,898	2,2501	2,2577	006
46,394	1,9548	1,9556	024
52,311	1,7462	1,7474	116
57,708	1,5969	1,5962	214
67,798	1,3801	1,3811	208
72,469	1,3032	1,3031	036
77,113	1,2351	1,2358	128
81,586	1,1791	1,1790	226
86,058	1,1250	1,1258	0012

Una vez caracterizada la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ , se procedió a obtener los difractogramas de la serie de manganitas propuesta ilustrándose en la figura 5.2 en la que se aprecia que se mantiene la fase perovskita romboédrica para todas las muestras al ir sustituyendo el manganeso por el hierro.

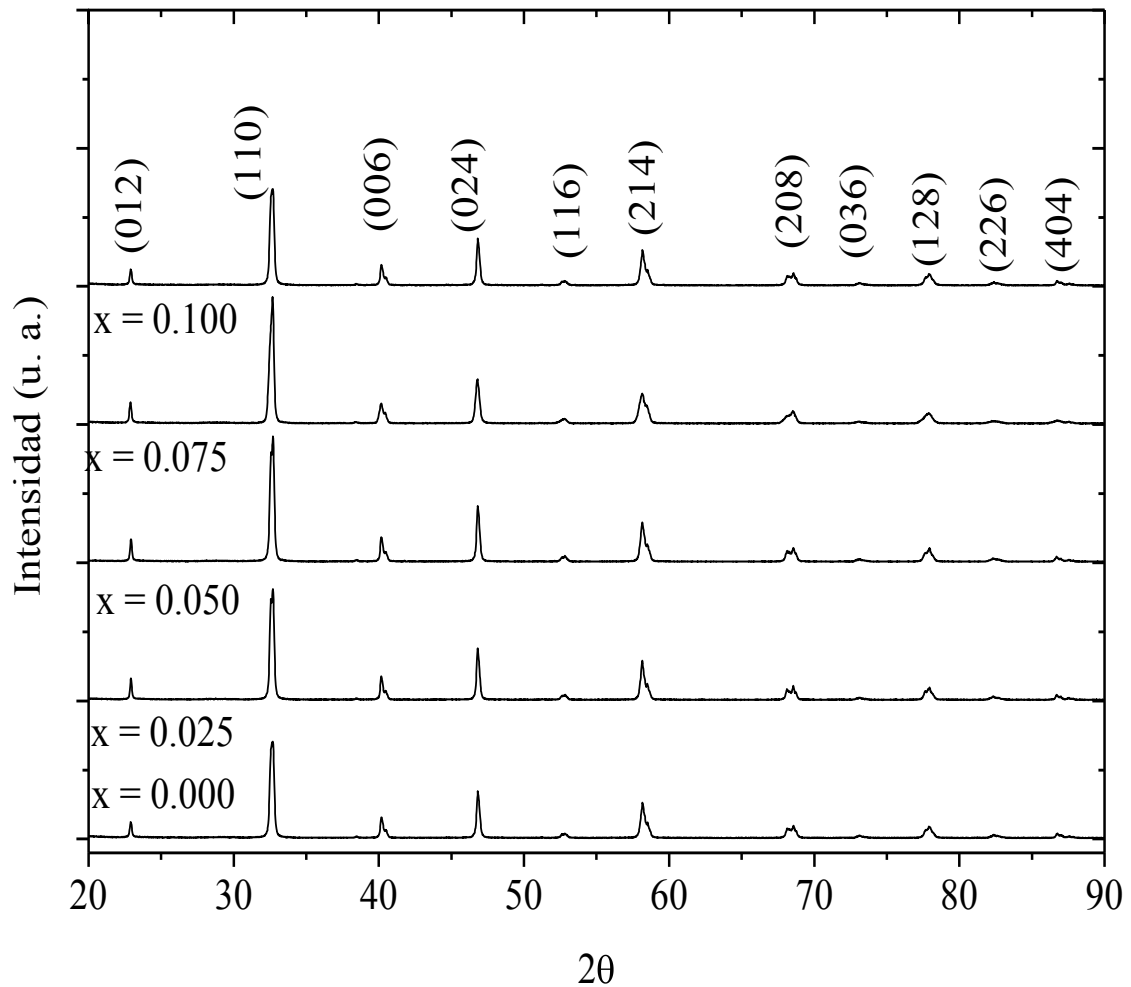


Figura 5.2 Difractograma para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

En la tabla 5.2 Se comparan los picos que aparecen en el difractograma 5.2 para toda la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  en donde se aprecia que los picos registrados experimentalmente coinciden muy cercanamente con las distancias interplanares reportadas.

**Tabla 5.2 Comparación de las distancia teórica con la experimental de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$**

$2\theta$	$d_{hkl}$ ficha	0	0.025	0.050	0.075	0.100	hkl
		$d_{hkl}$ exp	$d_{hkl}$ exp	$d_{hkl}$ exp	$d_{hkl}$ exp	$d_{hkl}$ exp	
22,832	3,9096	3,8985	3,9050	3,9035	3,8974	3,8988	012
32,511	2,7689	2,7648	2,7592	2,7601	2,7601	2,7492	110
40,043	2,2501	2,2577	2,2481	2,2485	2,2506	2,2535	006
46,573	1,9548	1,9556	1,9494	1,9501	1,9497	1,9511	024
52,468	1,7462	1,7474	1,7426	1,7436	1,7422	1,7437	116
57,878	1,5969	1,5962	1,5919	1,5928	1,5941	1,5945	214
67,948	1,3801	1,3811	1,3790	1,3789	1,3779	1,3793	208
72,591	1,3032	1,3031	1,3012	1,3066	1,3009	1,3015	036
77,250	1,2351	1,2358	1,2340	1,2324	1,2337	1,2351	128
81,726	1,1791	1,1790	1,1780	1,1770	1,1777	1,1784	226
86,168	1,1250	1,1258	1,1257	1,1267	1,1277	1,1298	0012

Dado que en los difractogramas (figura 5.1 y 5.2) no se observan picos de fase secundaria alguna, es posible decir que se obtuvo una sola fase cristalina predominante para cada una de las composiciones de la serie de manganitas. Posibles fases secundarias que impliquen hierro se pueden estar enmascarando con el ruido de la muestra.

Haciendo uso de la transición de la simetría hexagonal-romboédrica[20] se pueden conocer los parámetros de red de la celda unitaria mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h_1^2 + h_2 k_1 + k_1^2}{a^2} \right) - \frac{l_1^2}{c^2} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2}{a^2} \right) - \frac{l_2^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Se resuelve la ecuación 5.1 y 5.2 como un sistema de ecuaciones para las variables a y c para un par de picos en el difractograma. Una vez conocidos los parámetros a, c hexagonales, las ecuaciones para encontrar los parámetros “a,  $\alpha$ ” romboédricos son los las siguientes:

$$a_r = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 - c^2} \quad (5.3)$$

$$\text{Sen} \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{\sqrt{3 - (c/a_H)^2}} \quad (5.4)$$

Para la muestra base de  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ , y usando los picos (012),(104),(006),(024),(018),(208),(128) de cada difractograma se calculan los parámetros  $a$  y  $a_r$  son calculados y presentados en la figura 5.3 y 5.4

En la figura 5.3 y 5.4 se ilustran los parámetros de la red  $\alpha$  y  $a_r$  en función del contenido de  $x$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  los cuales reflejan una tendencia creciente, lo que es un indicativo de la incorporación paulatina del Fe en la celda unitaria de la fase obtenida.

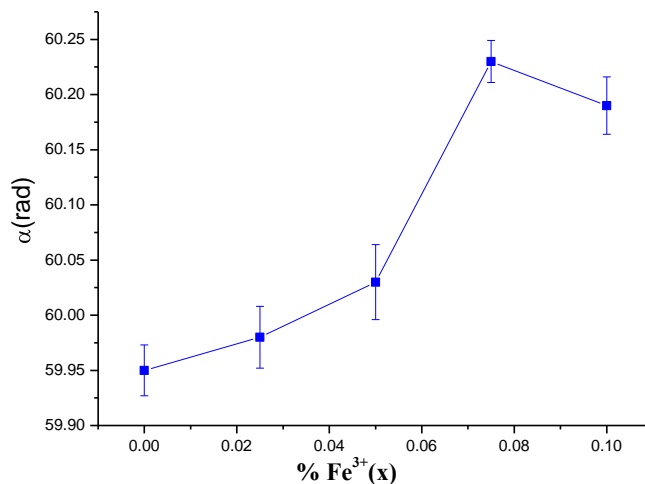


Figura 5.3 Parámetro de red  $\alpha$  en función del contenido de Fe para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

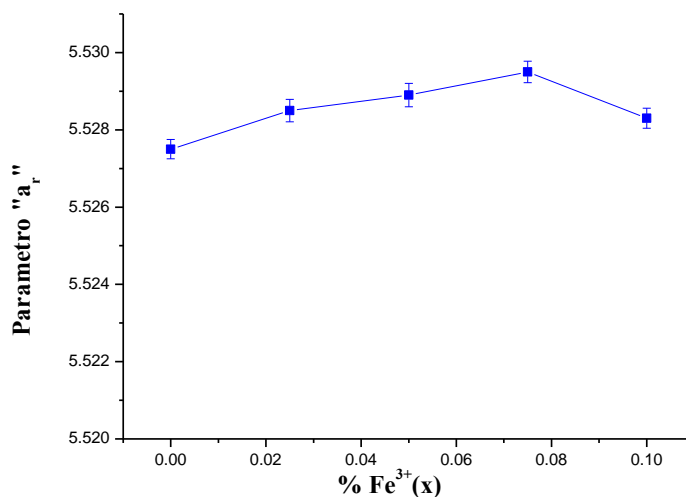


Figura 5.4 Parámetro de red  $a_r$  en función del contenido de Fe para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Los parámetros de red  $\alpha$  y  $a_r$  que se muestran en las figuras 5.1 y 5.2 muestran un cambio creciente en función del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$ , indicando la incorporación paulatina de hierro en la celda unitaria original  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

## 5.2 Factor de tolerancia.

Mediante la ecuación 3.1 se calculó el factor de tolerancia ( $t$ ) en la red cristalina tipo perovskita para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . En la Tabla 5.3 se observa que  $t$  se conserva en el mismo valor al ir sustituyendo el Fe, lo cual se atribuye directamente a que los radios iónicos del  $\text{Fe}^{3+}$ , ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.785 \text{ \AA}$  [21]), y del  $\text{Mn}^{3+}$ , ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.785 \text{ \AA}$  [21]) son iguales. Este valor de  $t$  es indicativo de que la estructura romboédrica se conserva a lo largo de toda la serie, ya que el valor de  $t$  refleja las deformaciones que sufre la celda unitaria en términos de los radios promedios (iónicos)  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  de la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ . Para  $t = 1$  se tiene una estructura cúbica; por debajo ( $0.9 \leq t \leq 1.0$ ) se tiene una estructura romboédrica, como se comentó en la sección 3.1 del presente trabajo.

Tabla 5.3 Factor de tolerancia calculado para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

	$t$
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	0.99902
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$	0.99902
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$	0.99902
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$	0.99902
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.99902

## 5.2 Densidad.

Se determinó la densidad experimental para cada muestra usando el método de Arquímedes, el cual consiste en pesar en agua un trozo de pastilla, para luego quitarle cualquier rastro de humedad en un horno y pesarlo en aire, haciéndose cada medición por triplicado. Las variaciones entre cada composición se pueden atribuir a la porosidad de cada pastilla, aunque la tendencia muestra un valor constante alrededor de 5.9740, como se puede apreciar en la figura 5.5.

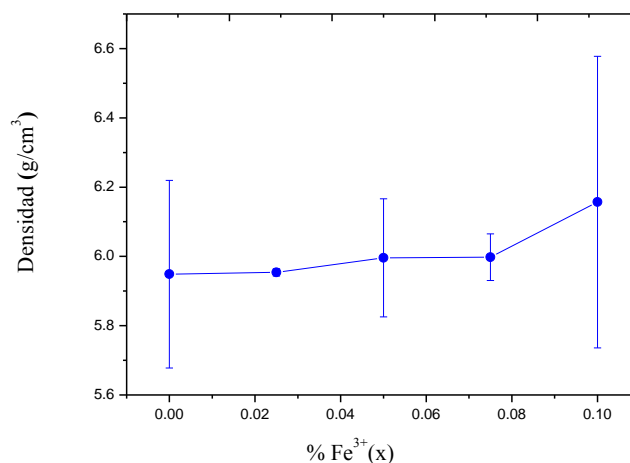


Figura 5.5 Densidad en función del contenido del  $\text{Fe}^{3+}$  para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

### 5.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

Se realizó un estudio de microscopia electrónica de barrido (MEB) sobre todas las muestras sintetizadas, con el propósito de determinar la distribución de tamaño y morfología presentes en cada material.

En la Figura 5.6 se observa una micrografía (a) de la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  así como el histograma correspondiente en la parte (b). El tamaño de partícula tiene un aspecto irregular con una distribución asimétrica de tamaño de grano. Los datos obtenidos del histograma indican que el tamaño de partícula promedio es  $0.589 \mu\text{m} \pm 0.286 \mu\text{m}$ . Para estimar este tamaño de grano se usó el método de las intersecciones en diferentes zonas de la muestra.

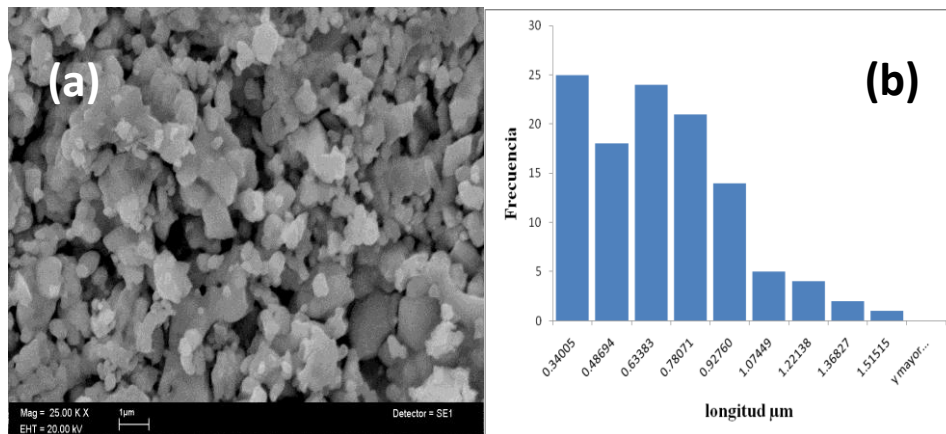


Figura 5.6 a) Micrografía de electrones secundarios para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  b) histograma de distribución para la muestra.

Por su parte, en la Figura 5.7 se observa una distribución de granos poliédrica para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ , los datos obtenidos del histograma nos indican un tamaño de partícula promedio de  $0.45733 \mu\text{m} \pm 0.11433 \mu\text{m}$  y una distribución de tamaños simétrica alrededor del promedio.

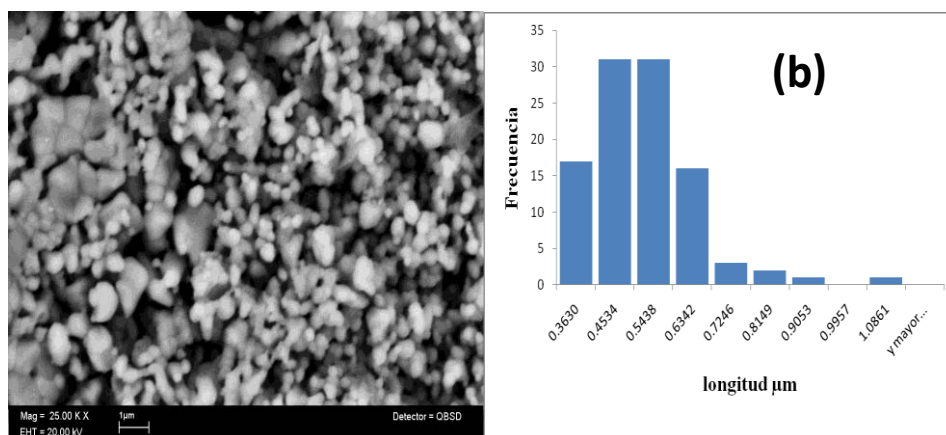


Figura 5.7 a) Micrografía de electrones retrodispersados para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ . b) histograma de distribución para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ .

En la Figura 5.8 se observa una distribución de granos poliédrica para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ . Los datos obtenidos del histograma nos indican un tamaño de partícula promedio de  $0.3689 \mu\text{m} \pm 0.12429 \mu\text{m}$  y una distribución de tamaños asimétrica.

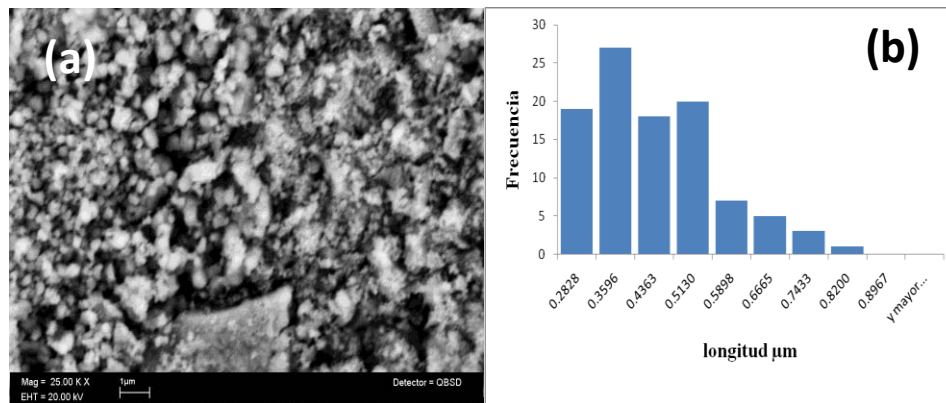


Figura 5.8 a) Micrografía de electrones retrodispersados para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ . b) histograma de distribución para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ .

En la Figura 5.9 se observa una distribución de granos poliédrica para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$ , los datos obtenidos del histograma nos indican un tamaño promedio de  $0.40015 \mu\text{m} \pm 0.914 \mu\text{m}$  y una distribución de tamaños simétrica alrededor del promedio.

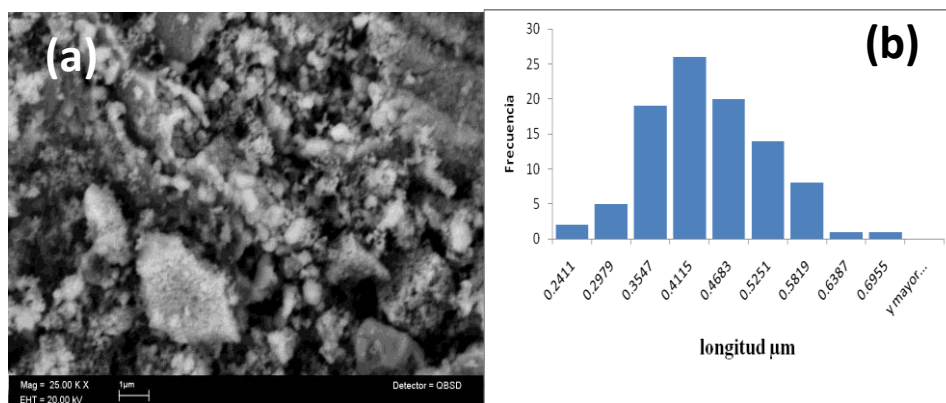


Figura 5.9 a) Micrografía de electrones retrodispersados para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$ . b) histograma de distribución para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$ .

En la Figura 5.10 se observa una distribución de granos poliédrica para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ , los datos obtenidos del histograma nos indican un tamaño promedio de  $0.26784 \mu\text{m} \pm 0.855 \mu\text{m}$  y una distribución de tamaños simétrica alrededor del promedio.

(b)



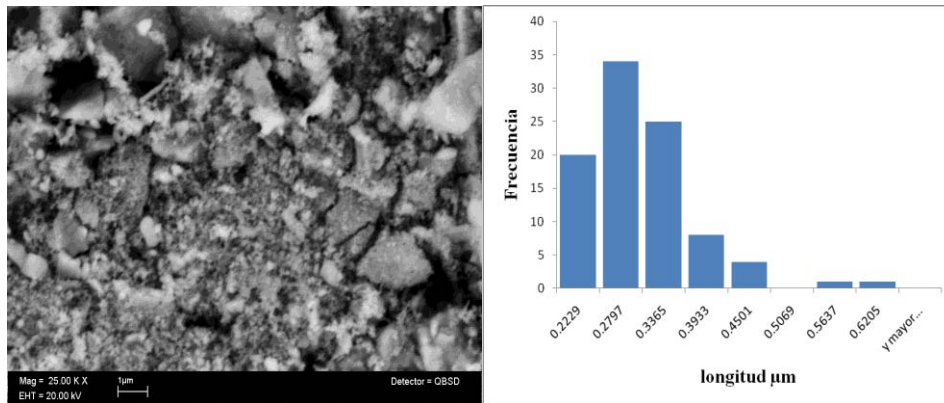


Figura 5.10 a) Micrografía de electrones retrodispersados para la muestra  $\text{La}_{2/3} \text{Ba}_{1/3} \text{Mn}_{0.90} \text{Fe}_{0.1} \text{O}_3$ . b) histograma de distribución para la muestra  $\text{La}_{2/3} \text{Ba}_{1/3} \text{Mn}_{0.90} \text{Fe}_{0.1} \text{O}_3$ .

Finalmente, en la figura 5.11 se muestra el tamaño de grano en función del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la serie de manganitas propuesta, en la cual se aprecia una clara disminución del tamaño de grano al aumentar el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en las manganitas. Ya que se considera que el hierro se difunde lentamente para la formación de la fase.

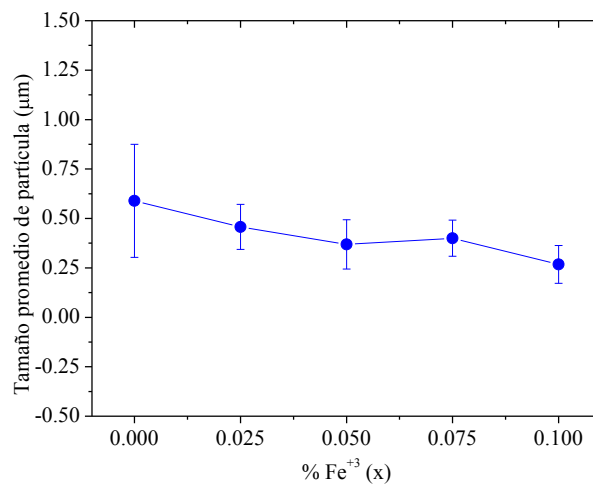


Figura 5.11 Gráfica de tamaño de partícula en función del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 5.5 Análisis EDS.

Haciendo uso del análisis EDS se determinó la composición química de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Dicho análisis se presenta en la tabla 5.5 la cual nos indica que, dentro del error experimental de la técnica, se puede asegurar que se consiguió el objetivo de sintetizar las manganitas con la composición química deseada.

**Tabla 5.5 Análisis EDS para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .**

<i>Muestra</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>	<i>La</i>	<i>Ba</i>	<i>Fe</i>
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (Calc.)	60%	20%	13.33%	6.66%	0%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (Exp.)	59.91%	19.10%	13.65%	7.1%	0%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ (Calc.)	60%	19.5%	13.33%	6.67%	0.5%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ (Exp.)	60.15%	19.45%	13.20%	6.95%	0.25%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ (Calc.)	60%	19%	13.33%	6.67%	1%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ (Exp.)	59.95%	19.21%	13.15%	6.87%	0.79%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$ (Calc.)	60%	18.5%	13.33%	6.67%	1.5%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$ (Exp.)	61.15%	17.54%	12.91%	7.13%	1.7%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$ (Calc.)	60%	18%	13.33%	6.67%	2%
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$ (Exp.)	58.79%	17.90%	14.10%	6.3%	2.5%

### 5.6 Propiedades Magnéticas.

Las curvas de histéresis para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  son mostradas en la figura 5.12, en las cuales se observa un material magnético blando para los contenidos  $x=0.0$ , 0.25, y una transición del estado ferromagnético a un estado paramagnético al ir aumentando el contenido de Fe en la manganita base de  $x=0.050$  a  $x=0.10$

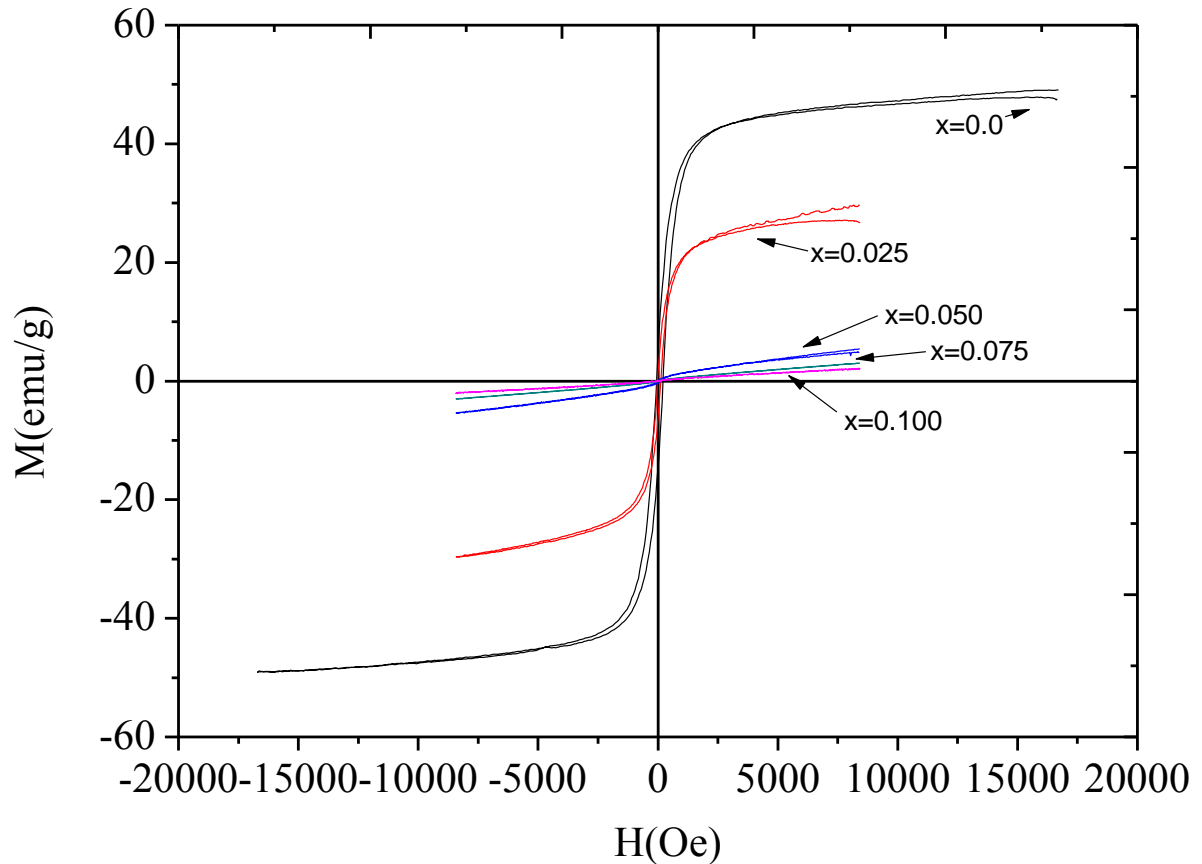


Figura 5.12 Curvas de Histéresis para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Obtenidas por VSM.

Una apreciación de las variaciones que sufre la serie de manganitas propuesta al ir incorporando  $\text{Fe}^{3+}$  se esquematiza en la figura 5.13, en la cual podemos apreciar una disminución muy notoria de  $M_s$  desde 49.01 emu/g hasta 2.09 emu/g, lo cual se debe al efecto de doble intercambio, ya que para que exista dicha interacción, una parte de los átomos del elemento que aporta las propiedades magnéticas, en este caso el manganeso, debe cambiar de estado de oxidación de  $3+$  a  $4+$ . Entonces como, al sustituir el Mn por Fe este entra con estado de oxidación  $3+$  y al no existir un estado de oxidación  $4+$  para el Fe, el efecto de doble intercambio disminuye notoriamente, por lo que se pierden las propiedades ferromagnéticas como la magnetización de saturación y campo coercitivo [12,18,]. Los efectos de la incorporación del Fe en el campo coercitivo  $H_c$  de las manganitas se pueden apreciar en la figura 5.14, de la cual se aprecia un decremento en el campo coercitivo para luego mostrar un incremento con el % de  $\text{Fe}^{3+} \geq 0.075$ . Teniendo en cuenta que el Campo coercitivo depende ampliamente de la estructura de una manera inversa con el tamaño de grano, Por lo tanto la reducción que se observó en el tamaño de grano contribuye al aumento de  $H_c$ .

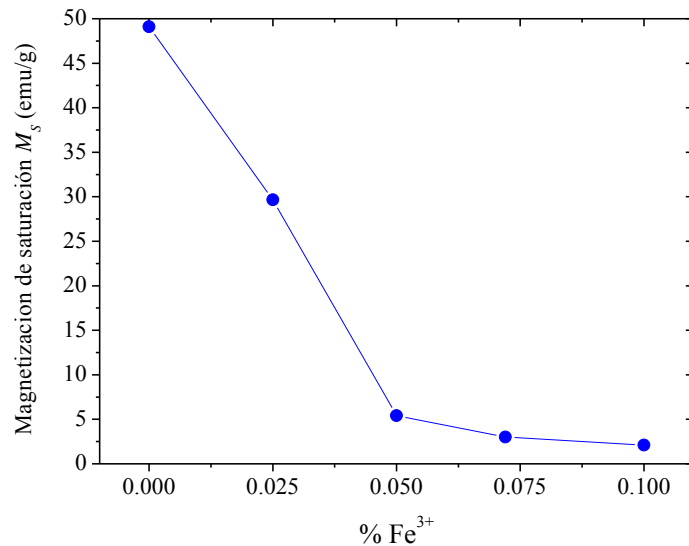


Figura 5.13 Magnetización de Saturación en función del contenido de Fe para la serie de Manganitas propuesta.

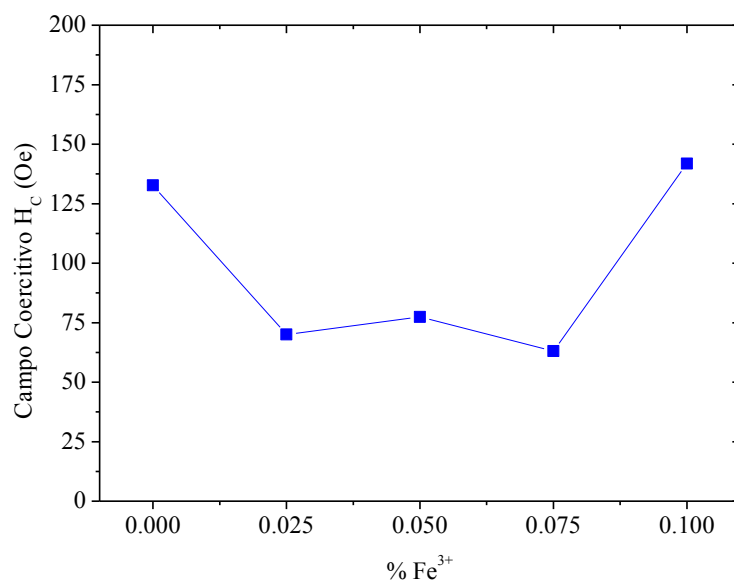


Figura 5.14 Campo coercitivo en función del contenido de Fe.

### 5.7 Temperatura de Curie.

Para determinar la Temperatura de Curie ( $T_c$ ) de las muestras termomagnéticas a temperatura ambiente ( $x=0.0, 0.025$ ), se obtuvieron las curvas termomagnéticas que se muestran en la figura 5.15. Para  $x=0.00$ , la disminución de la magnetización conforme se va aumentando la temperatura, permite encontrar una temperatura de Curie en  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Mientras que para la muestra de  $x=0.025$  la  $M$  disminuye al aumentar la Temperatura para esta muestra, encontrándose una  $T_c$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Al aumentar la cantidad de Hierro en la serie de manganitas se va disminuyendo la Magnetización, conservándose el paramagnetismo en muestras  $x \geq 0.050$  entre un intervalo de  $25$  y  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , mostrándose valores muy reducidos de  $M$  ( $\ll 2.5$  emu/g). Comparando las Temperaturas de Curie para las muestras  $x=0$  y  $x=0.025$  se observó una disminución entre ambas de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

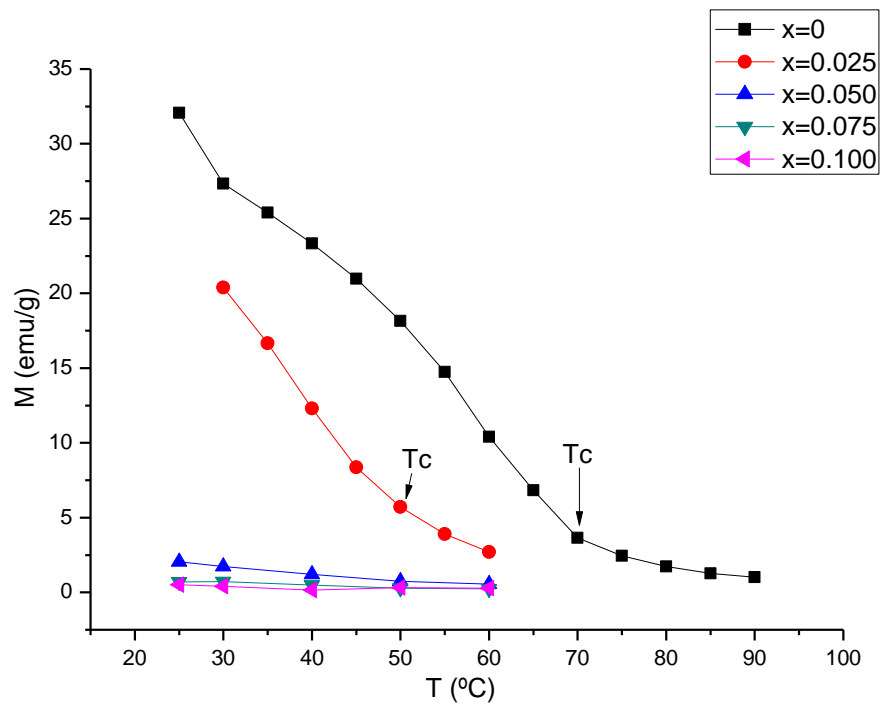
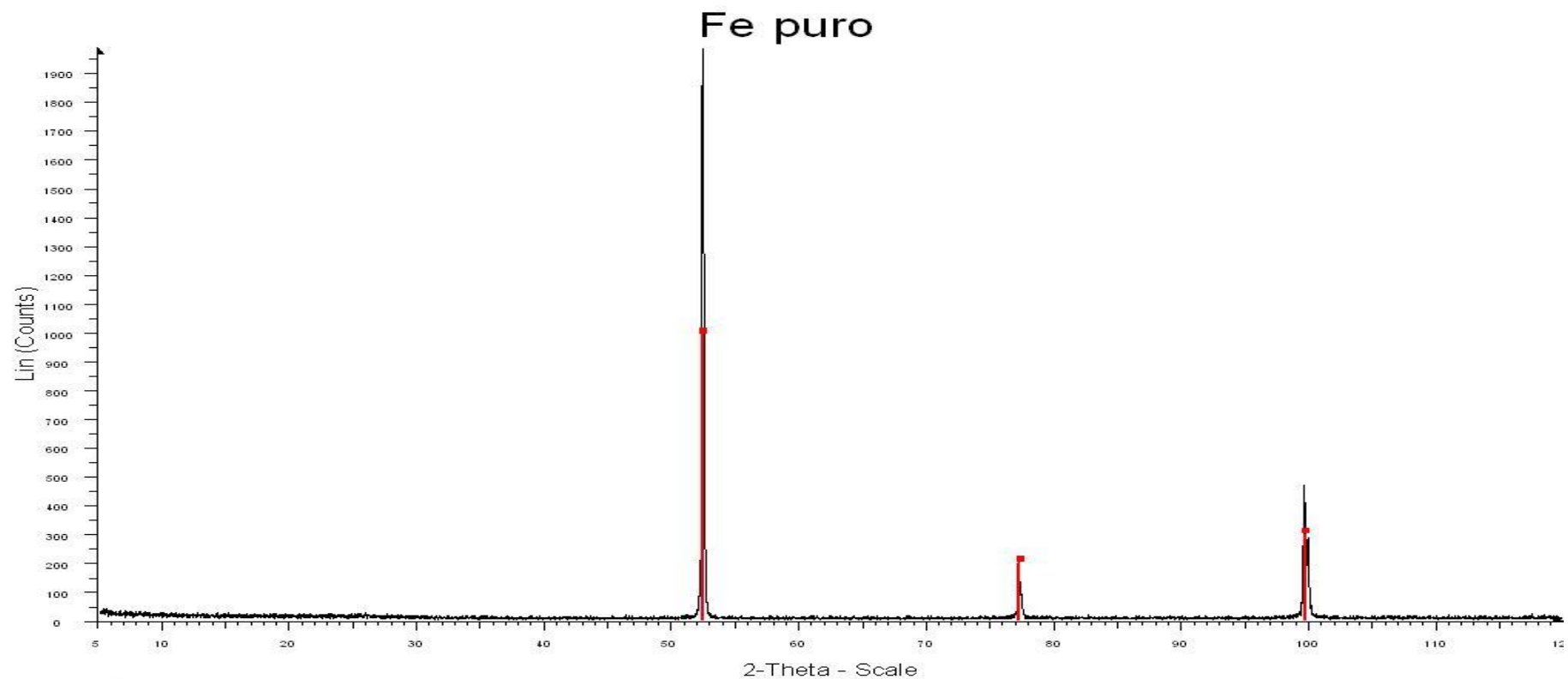


Figura 5.15 Curvas Termomagnéticas de la serie de manganitas  $La_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ . La Temperatura de Curie de las muestras para  $x=0.00, 0.025$  se indican con una flecha.

# APÉNDICE A

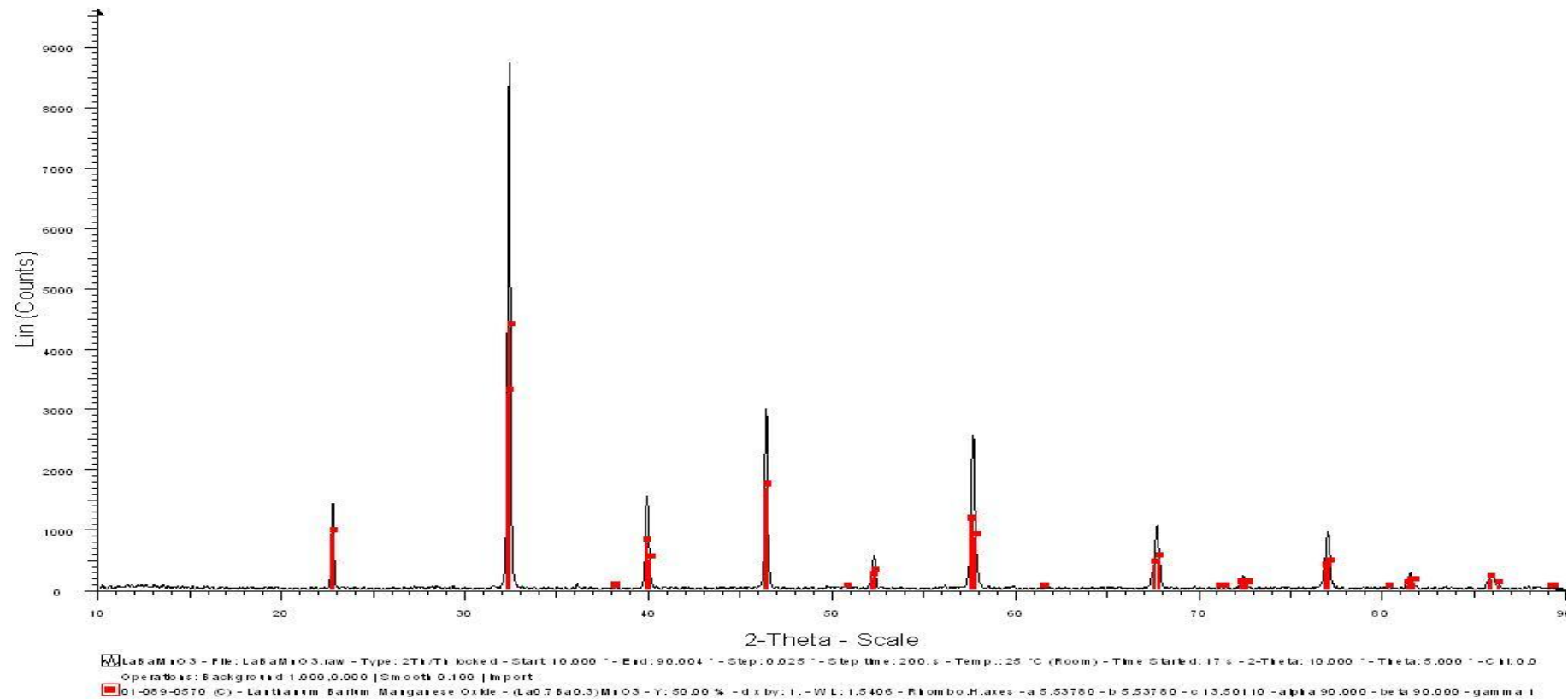
---



Fe puro - File: Fe\_puro.raw - Type: 2 $\theta$ / $\lambda$  locked - Start: 5.000 ° - End: 120.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Offset: 0.00 ° - Plot: 0.  
Operations: Import  
00-006-0696 ( ) - Iron, sylv - Fe - W L: 1.7903 - C h k l: - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.0045,5)

# APÉNDICE B

## LaBaMnO3



## BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. D.R. Askeland “The science and engineering of materials” Thomson, 2006 USA
- [2]. W.D. Callister “Fundamentals of material science and engineering”, J. Wiley, 2000, NY USA
- [3]. B.D. Cullity and C.D. Graham. “introduction to magnetic materials”, 2<sup>nd</sup> edition., wiley EUA.
- [4]. “LDJ model 9500 Vibrant Sample Magnetometer: Maintenance and Service Manual”, LDJ electronics.
- [5]. A. Kip; fundamentals of electricity and magnetism; McGraw Hill; México 1972
- [6]. J.R. Reitz; Fundamentos de la teoría electromagnética; Addison Wesley.
- [7]. D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials (1998)
- [8]. D. Craik, Magnetism: principles and applications, Chichester: J. Wiley, (1995) pp 23-110.
- [9]. H. A. Davies., Journal of magnetism and Magnetic Materials, Vol. 157/158, p 11-14
- [10]. F. Rivadulla Fernández; *Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas* (2000) (tesis).
- [11]. J. G. Sacanell; *Propiedades Eléctricas y Magnéticas, Separación de Fases y Comportamiento Dinámico en Manganitas* [2006] (tesis).
- [12]. R. Valenzuela, “Magnetic Ceramics”, Cambridge University Press, Reino Unido (1994)
- [13]. P.W. Atkins, “fisicoquímica”, 3<sup>a</sup> edición, Addison-Wesley, EUA (1978)
- [14]. K. Nakamoto, infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962
- [15]. M.P. Pechini, Us patent 3 330 697 (1967)
- [16]. S. Barison et al, Solid State Ionics 177 (2007) 3473-3484
- [17]. E. Granado et al, Physical Review 72 (2005) 052406
- [18]. B.D. Cullity, “Elements of ray diffraction”, 2<sup>a</sup> Ed, Addison-Wesley, EUA (1978).
- [19]. G González, M. E Noguez, “Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos”, UNAM FQ, 1era Edición., 2006.
- [20]. B.D. Cullity ; “Elements of x-ray Diffraction”, Addison Wesley, London England, 1959.
- [21]. R.D. Shanon Acta Cryst. A32, pp 751 (1976)