



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas y su
caracterización por espectroscopía Mössbauer.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

ROBERTO HINOJOSA NAVA

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. JOSÉ LUIS PÉREZ MAZARIEGO

2014





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.

Datos del Jurado

1.Datos del Alumno

Apellidos paterno	Hinojosa
Apellido materno	Nava
Nombre(s)	Roberto
Teléfono	57 97 88 38
Universidad	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de cuenta	090132254

2 Dato del tutor

Grado	Maestro en Ciencias
Nombre(s)	José Luis
Apellido paterno	Pérez
Apellido materno	Mazariego

3.Datos del Sinodal 1

Grado	Doctorado
Nombre(s)	María Esther
Apellido paterno	Ortíz
Apellido materno	Salazar

4.Datos del sinodal 2

Grado	Doctorado
Nombre(s)	Roberto Ysacc
Apellido paterno	Sato
Apellido materno	Berrú

5.Datos del sinodal 3

Grado	Doctorado
Nombre(s)	Raúl
Apellido paterno	Escamilla
Apellido materno	Guerrero

6.Datos del sinodal 4

Grado	Físico
Nombre(s)	René
Apellido paterno	Ortega
Apellido materno	Alvarado

7.Datos del trabajo escrito

Titulo	Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas y su caracterización por espectroscopía Mössbauer
Número de páginas	68 p
Año	2014

Agradecimientos

Dedico éste trabajo a la memoria de mi padre, pues siempre me encaminó al estudio, al trabajo y la superación con la fuerza de su ejemplo. Le agradezco el conocimiento que me dejó ya que gracias a él he podido conocer diversos caminos.

Agradezco el apoyo y las consideraciones que han tenido mi mamá y mi hermano Carlos para ayudarme a terminar la carrera, a mis hermanas, sobrinos y primos. A mis tíos que han tenido muestras de cariño y apoyo.

Agradezco el apoyo que me han brindado en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular y el permitirme formar parte de su equipo de trabajo, así como el brindarme su amistad, Vivi, Raúl, Rosalía, Mari y a Pepe con su inteligente sentido del humor. A José Luis que ha tenido muchas muestras de amistad. y a Manolo. A mis amigos y compañeros Shirley, Angola por compartir su alegría, Jesús, Martín, Carlos, Pavel y David, con los que comparto la mayor parte del día. Agradezco a la Revista Ciencias y muy especialmente a Laurita por permitirme trabajar a su lado y dejarme conocer y compartir momentos de alegría con Danielito y Emilio, en la búsqueda de sueros para formar superhéroes.

A mi amigo Iván, que desde que lo conozco me ha compartido su ventura, a su esposa Nidia y a su hija Aramay. A mi amigo y compañero Itzeder y a su familia, con quien siempre es interesante charlar. A mi amigo Matias, quien siempre me ha motivado con su tenacidad y disciplina para el estudio, y a sus padres Juan y Mónica.

Agradezco a mis amigos Luisa y Gustavo, que siempre me brindan su disposición y amabilidad para aclararme cualquier duda en cualquier momento, todo el tiempo necesario.

Agradezco a Raúl E. su disposición y tiempo dedicado en asesorarme para la conclusión de éste trabajo.

Introducción

1 Compuestos de la forma ABO_3

1.1 Introducción

1.2 Estructura cristalina

1.3 Compuesto $SrFeO_{3-\delta}$

2 Técnicas de caracterización

2.1 Difracción de Rayos-X

2.1.1 Método de polvos en la difracción de rayos-X

2.2 Refinamiento Rietveld

2.2.1 Criterios de ajuste para un refinamiento

2.3 Espectroscopía Mössbauer

2.3.1 Absorción resonante nuclear

2.3.2 Corrimiento isomérico

2.3.3 Interacción cuadrupolar eléctrica

2.3.4 Interacciones magnéticas

2.3.5 Arreglo experimental

3 Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$

3.1 Método de sales fundidas

3.2 Consideraciones en el método de sales fundidas

3.3 Mecanismos de reacción en la síntesis por sales fundidas

3.4 Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas

4 Resultados

4.1 Difractogramas de rayos X

4.2 Espectroscopía Mössbauer

5 Conclusiones

Introducción

Los óxidos que tienen estructura cristalina tipo perovskita como el ferrato de estroncio $SrFeO_{3-\delta}$, muestran conductividad iónica ó electrónica, o ambas, que es de interés debido a sus potenciales aplicaciones, como en electrodos para baterías, sensores de gas, presencia de magnetorresistencia como sensores de campos magnéticos, entre otros. Por lo anterior, estos compuestos pueden tener muchas aplicaciones tecnológicas y, en consecuencia, una gran demanda; por esta razón sería interesante buscar nuevas técnicas de síntesis, las cuales fueran más eficientes desde el punto de vista de ser menos costosas y más rápidas que la comúnmente utilizada: reacción en estado sólido.

En este trabajo nos hemos enfocado en sintetizar el compuesto ferrato de estroncio ($SrFeO_{3-\delta}$ con $0 \leq \delta \leq 0.5$), por primera vez utilizando el método de sales fundidas; las sales utilizadas fueron cloruro de sodio ($NaCl$) y cloruro de potasio (KCl), éstas en proporciones molares iguales.

En el capítulo 1 se describen los compuestos de la forma ABO_3 , su estructura cristalina y las propiedades físicas que exhiben, como la ferroelectricidad, magnetorresistencia y ferromagnetismo, entre otras. A continuación, en el Capítulo 2, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, las cuales son difracción de rayos-X en polvos y la espectroscopía Mössbauer.

En el Capítulo 3 se describe de manera detallada el proceso de síntesis por el método de sales fundidas, que es la parte medular de esta tesis, ya que dicho método presenta ciertas ventajas con respecto a la síntesis convencional en estado sólido. Cabe mencionar que para llegar a las condiciones óptimas de síntesis se hicieron varios ensayos en los que se variaron tanto la temperatura como las proporciones molares de las sales, así como también el tiempo de calcinado y la atmósfera que rodeaba a la muestra durante la síntesis.

En el Capítulo 4 se presentan los difractogramas de rayos-X y los espectros Mössbauer obtenidos en este trabajo, así como los parámetros obtenidos en su caracterización. La identificación cristalina, el refinamiento Rietveld y los espectros Mössbauer.

Por último se presentan conclusiones del trabajo.

1 Compuestos de la forma ABO_3 .

1.1 Introducción

En 1839 Gustav Rose descubrió el compuesto $CaTiO_3$, (donde el radio iónico del Ca es mayor al del Ti) al cual le llamo perovskita, en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856). Las perovskitas ABX_3 están formadas por iones metálicos (A y B) y diferentes aniones, generalmente X es oxígeno [1].

Existen diversos tipos de perovskitas con diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, $BaCeO_3$, $SrZrO_3$, son conocidos como conductores electrónicos, $SrSnO_3$ y $BaSnO_3$ son sensibles a la humedad y a la oxigenación por lo cual pueden utilizarse como sensores de éstas. Algunas perovskitas muestran ferroelectricidad y propiedades dieléctricas (ejemplos: $BaTiO_3$ y $Pb(ZrTi)O_3$ [2]). Las perovskitas también pueden usarse como sustrato para el crecimiento heteroepitaxial de algunos superconductores de alta temperatura de transición y de otras películas de óxidos [3].

Las perovskitas ABO_3 siendo B un elemento de transición revisten de mucha importancia debido a las propiedades que presentan, tales como ferromagnetismo, ferroelectricidad, magnetorresistencia, conductividad en altas temperaturas y multiferroicidad. La investigación de sus características morfológicas, estructurales, mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas han revelado la gran cantidad de posibilidades de optimización de los procesos eléctricos, ópticos y termodinámicos en estos materiales cerámicos, a través de modificaciones en su estructura cristalina o en su distribución electrónica, provocadas por deficiencias (vacancias), o por sustitución de alguno o algunos de sus elementos por otros distintos.

Dentro de estas investigaciones, se encuentra la que se enfoca a la búsqueda de materiales con una constante dieléctrica grande ($k \geq 10^3$) como la que presenta el compuesto $BaTiO_3$, ya que éstos pueden utilizarse para construir capacitores de tamaños pequeños y de esta manera miniaturizar los dispositivos electrónicos. Que esta constante dieléctrica sea grande, también puede ser útil para el almacenamiento de datos por medio de orientaciones eléctricas, que podría posibilitar el desarrollo de memorias ferroeléctricas.

En el área de las investigaciones ambientales, la búsqueda se enfoca en encontrar materiales con una alta sensibilidad en los parámetros activos, como cambios de resistencia eléctrica, selectividad en la detección de gases dentro de atmósferas con distinta composición química y estabilidad de operación dentro de un intervalo de temperaturas, como es el caso del $SrTiO_3$ y $BaTiO_3$ [4]. En este sentido, uno de los objetivos es poder detectar gases inflamables y nocivos para nuestra salud, para lo cual los materiales cerámicos tipo perovskita en películas delgadas presentan una solución.

Un material que tiene algunas de las características anteriores es el ferrato de estroncio $SrFeO_{3-\delta}$, debido a que presenta diferentes fases estructurales en función del contenido de oxígeno [5].

1.2 Estructura Cristalina

La estructura de los compuestos de la forma ABO_3 es conocida como perovskita, en la cual A es una tierra rara o un elemento del grupo IIA de la tabla periódica, y B es un metal de transición rodeado por iones de oxígeno para formar O_3 .

La formación ideal ABO_3 tiene un estructura cristalina cúbica, que puede visualizarse como un cubo con un catión A en su centro y con un catión B de menor tamaño en las esquinas, rodeado cada uno de éstos por seis aniones de O , formando un octaedro, de forma tal que el catión A tiene doce aniones equidistantes [2], como lo muestra la figura 1.1.

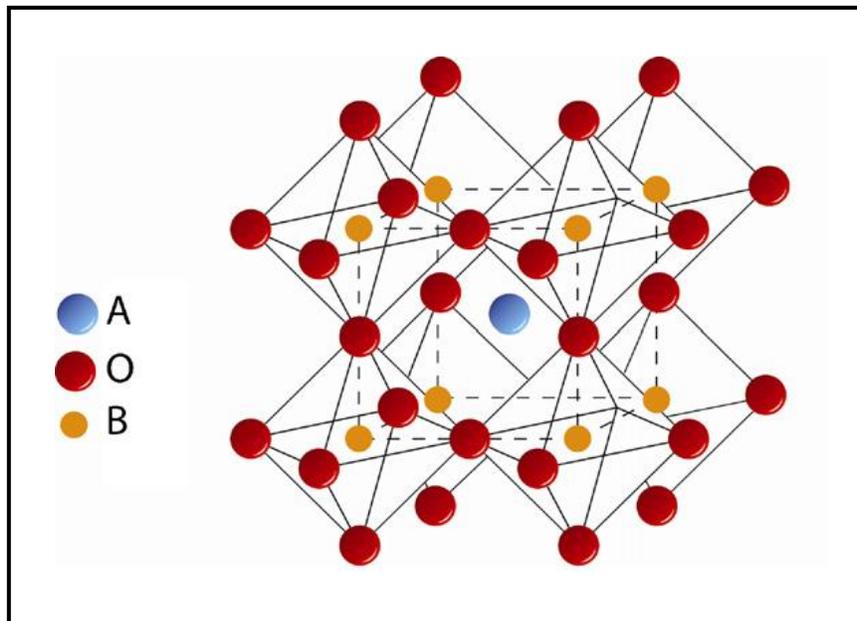


Figura 1.1. Estructura ideal de una Perovskita cúbica ABO_3

Con respecto a la ubicación de los cationes A y B en la estructura cúbica, podemos encontrar distintos tipos de grupos espaciales, como el $Fm\bar{3}m$ cuándo el

cación B se ubica en el centro del cubo, figura 1.2, y el $Pm\bar{3}m$ cuando el catión A ocupa el centro del cubo, figura 1.1.

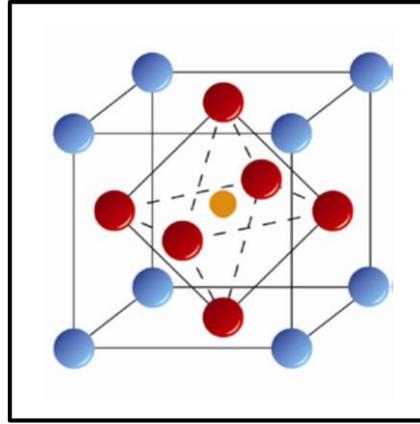


Figura 1.2. Estructura de una Perovskita cúbica (ABO_3) con el catión “B” al centro

Cuando el catión A es demasiado pequeño en comparación con los cationes B , los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura cambia alrededor de los cationes A , lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones O y los cationes B . Estos movimientos pueden representarse asociando la celda unitaria ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo [1]. Con la reducción concomitante de la simetría se alteran las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras.

Algunas perovskitas son buenos aislantes eléctricos lo cual se debe a que todos sus sitios atómicos están ocupados y los enlaces iónicos limitan la movilidad de los átomos y de los electrones. Puesto que las perovskitas cúbicas poseen enlaces semejantes en los tres ejes, son isótropos y lo manifiestan en propiedades como la compresibilidad y la conductividad eléctrica, por mencionar algunas [1].

La estabilidad estructural de la perovskita depende de los tamaños relativos de los cationes A y B así como de la estructura electrónica de los iones en la

posición B . Existe un factor de tolerancia desarrollado a partir de argumentos puramente geométricos, el cual indica si un conjunto dado de iones puede acomodarse de tal manera que se forme una estructura de perovskita. Este factor de tolerancia fue propuesto por Goldschmidt en 1926, como un criterio de estabilidad estructural para los compuestos tipo perovskita de la forma ABO_3 , y viene dado por la relación:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

donde r_A, r_B y r_O son los radios iónicos de los elementos en las posiciones de A, B y del oxígeno, respectivamente. Para valores de τ comprendidos entre 0.8 y 1, puede considerarse que la estructura de perovskita tiene una forma cúbica ideal [6].

1.3 Compuesto $SrFeO_{3-\delta}$

La atención que se le ha dado a esta perovskita ($SrFeO_{3-\delta}$), como se mencionó antes, es debido a que puede tener varios grados de oxigenación o fases cristalinas ($0 \leq \delta \leq 0.5$), los cuales podrían atribuirse a cambios en la temperatura de calcinado y distintas presiones de la atmósfera de oxígeno en la cual se sintetiza. Estos cambios en el grado de oxigenación permiten encontrar las condiciones para que las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas deseadas se optimicen; en particular, cuando se utilizan en películas delgadas se espera tener una respuesta rápida de sus propiedades [7].

Se conocen cuatro fases para el compuesto $SrFeO_{3-\delta}$, éstas son $SrFeO_{2.5}$ ($Sr_2Fe_2O_5$), $SrFeO_{2.75}$ ($Sr_4Fe_4O_{11}$), $SrFeO_{2.87}$ ($Sr_8Fe_8O_{23}$), $SrFeO_3$; estas fases tienen estructuras cristalinas que han sido estudiadas por medio de la técnica de difracción de neutrones en polvos a temperatura ambiente, de las cuales sólo la fase $SrFeO_{2.5}$ es estequiométrica, es decir que en esta fase el hierro se encuentra en su valencia común +3, para esta fase en un espectro Mössbauer esperaríamos obtener dos sextetos [8,9]. De acuerdo a la información obtenida, se puede deducir que para la fase $SrFeO_3$, el compuesto adopta la estructura de perovskita cúbica, perteneciente al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ con una red tridimensional de octaedros con átomos de oxígeno en los vértices, compartidos por las esquinas, teniendo un átomo de Fe al centro de cada octaedro para formar FeO_6 , el espectro Mössbauer de esta estructura sería un singulete [9].

Los otros miembros de esta serie corresponden a perovskitas con deficiencias de oxígeno, para el compuesto $SrFeO_{2.87}$, J. P. Hodges et al.[9] proponen que la estructura cristalina de la perovskita es tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) y para $SrFeO_{2.75}$ la estructura es ortorrómbica, (grupo espacial $Cmmm$), estas estructuras se muestran en la figura 1.3.

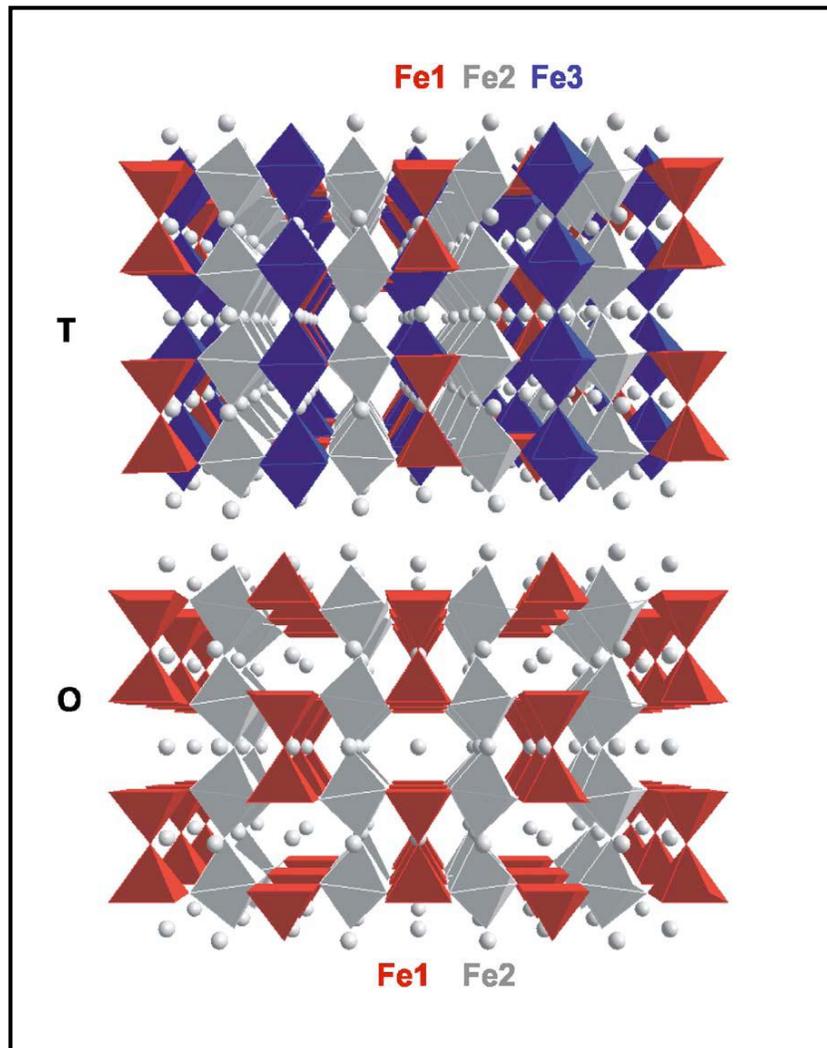


Figura 1.3. Estructura cristalina de la Perovskita $SrFeO_{2.87}$ tetragonal (arriba) y $SrFeO_{2.75}$ ortorrómbica (abajo) [10]. En ambas figuras se señalan los diferentes sitios de Fe en la estructura

En un espectro Mössbauer esperaríamos obtener para la estructura tetragonal dos dobletes y un singulete, y en el caso de la estructura ortorrómbica dos dobletes, de acuerdo con los sitios de hierro en cada estructura.

La red de hierro-oxígeno para $SrFeO_{2.87}$ de acuerdo con P. Adler et al. [10], involucra tres tipos diferentes de hierro en los sitios $Fe1, Fe2$ y $Fe3$ con abundancias relativas de 1:2:1. Los sitios $Fe1$ se encuentran sobre los ejes de

simetría principales de pirámides de base cuadrada con átomos de oxígeno en los vértices, mientras los sitios Fe_2 y Fe_3 se encuentran en el centro de los octaedros. De forma similar a la estructura de una perovskita cúbica, todos los poliedros están conectados al compartir las esquinas por medio de los átomos de oxígeno. Sin embargo la deficiencia de oxígeno conduce a la formación de Fe_1O_5 que tiene la forma de pirámide con base cuadrada, dos de las cuales se conectan vía un átomo de oxígeno para formar un dímero. Las pirámides se enlazan sólo a octaedros distorsionados de Fe_2O_6 que a su vez se conectan a otros octaedros de Fe_3O_6 , los cuales son casi regulares y forman una columna en la dirección del eje C . Cada una de las columnas de octaedros de Fe_3O_6 está rodeada de cuatro filas de octaedros unidos de Fe_2O_6 . Las distancias en los enlaces de Fe_3-O son muy parecidas a las que existen en la estructura cúbica del $SrFeO_3$.

En la estructura cristalina de la fase $SrFeO_{2.75}$ se encuentran sólo dos tipos de hierros. Otra vez se forman dímeros de Fe_1O_5 unidos lateralmente mediante filas de octaedros de Fe_2O_6 fuertemente distorsionados, como lo muestra la figura 1.3. La distancia de los enlaces de las pirámides con base cuadrada son similares a las que hay en $SrFeO_{2.87}$. Por lo tanto los sitios para Fe_1 otra vez corresponden a Fe^{4+} , mientras las distancias mayores de los enlaces $Fe-O$ en los octaedros de Fe_2O_6 corresponden a Fe^{3+} ; las valencias del Fe se calculan considerando el modelo de enlace de valencias [10].

Finalmente en la fase $SrFeO_{2.5}$ se forman capas alternadas de tetraedros y octaedros, con hierro Fe^{3+} en el centro de ellos [10]; la estructura resultante (Brownmillerita) pertenece al grupo espacial $Icmm$ [9], figura 1.4.

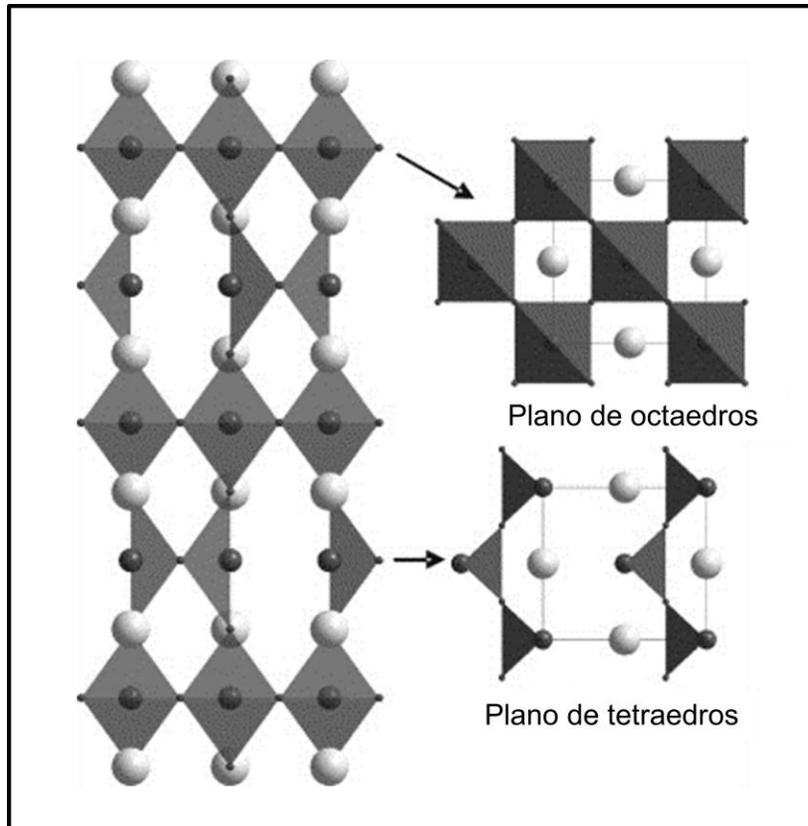


Figura 1.4. Estructura de brownmillerita, las esferas blancas corresponden al catión A, las esferas grises dentro de los octaedros o en un arista de los tetraedros corresponden al catión B y las esferas pequeñas en los vértices de los octaedros o tetraedros corresponden al oxígeno [11].

2 Técnicas de caracterización

2.1. Difracción de rayos-x

La longitud de onda de los rayos-X es del orden de 1 \AA , un tanto menor que los espaciamentos interatómicos típicos en un sólido, los cuales son del orden de 2 \AA a 3 \AA , así que, para los rayos-X, un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional.

En una rejilla óptica ordinaria, el espaciamiento entre sus ranuras puede deducirse a partir de la separación de los máximos de difracción. En una forma similar, midiendo la separación de los máximos de difracción de los rayos-X se puede determinar la distancia entre los planos atómicos y con ayuda de ellos, el tamaño de la celda unitaria. De esta manera tendremos una idea del arreglo atómico y la estructura que forma [12].

Para estudiar la estructura cristalina de materiales, se recurre a la técnica de difracción de rayos-X. En materiales policristalinos (polvos), para una longitud de onda determinada y una dirección incidente del haz, se observan picos de intensidad de radiación dispersada, y el ángulo al que aparecen los picos, nos da información de las distancias entre los planos atómicos, figura 2.1.

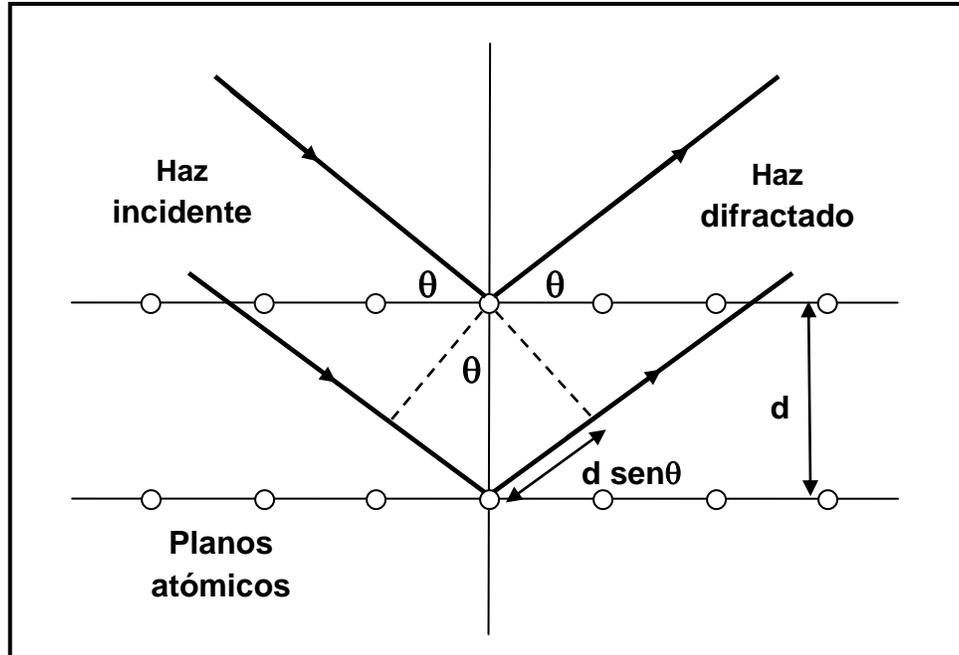


Figura 2.1. Difracción de rayos-X por los planos de átomos. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en términos de reflexiones provenientes de los planos atómicos de un cristal.

De la figura 2.1 podemos deducir que, la diferencia de camino óptico entre dos rayos es $2d \text{ sen } \theta$, en donde θ es el ángulo de incidencia. Para que los rayos interfirieran constructivamente, la diferencia de camino óptico debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) del haz incidente, esta expresión es conocida como la ley de Bragg [13]:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

2.1.1 Método de polvos en la difracción de rayos-X

En las muestras policristalinas (polvos), debido a que los ejes cristalinos individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido en el polvo, es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que lo anterior sea válido, el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación con el volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (hkl) estén en condición de difractar.

El difractómetro es un instrumento formado por un generador de rayos-X, un goniómetro, un mecanismo de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, los detectores y para procesar y guardar los datos obtenidos, un diagrama de esto se muestra en la figura 2.2.

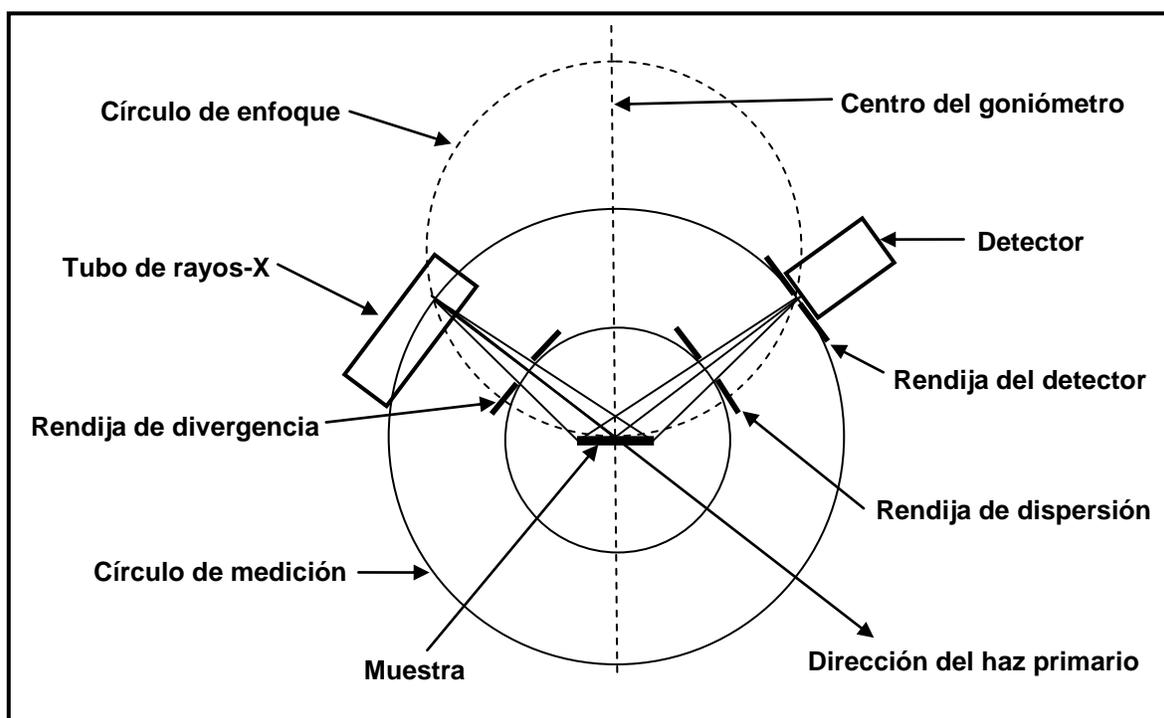


Figura 2.2. Esquema de un difractómetro de rayos-X

El goniómetro mide los ángulos de difracción con precisión 0.005° en 2θ , y las partes electrónicas combinadas con él permiten la detección de las intensidades en función del ángulo. El haz incidente y difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal de la muestra, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión [13].

Con el propósito de poder identificar las fases cristalinas del ferrato de estroncio se recurrió a la técnica de difracción de rayos-X en polvos, para lo cual se prepararon muestras que fueron analizadas en un difractómetro Siemens D5000 con monocromador secundario de grafito y detector de centelleo, que opera con un voltaje de 30 KV y una corriente de 35 mA. La radiación utilizada fue la de la línea K_α del cobalto, los difractogramas fueron analizados con el programa Match versión 1.10 y se usó la base de datos de ICDD-PDF-2.2004.

La preparación de las muestras en polvos se realizó de la siguiente manera:

Sobre un disco de vidrio de 5 cm, se pegaron 4 cubreobjetos de manera que dejaron un cuadrado libre, al centro, de 1.5 cm de lado, este cuadrado se llenó con el polvo, previamente molido en un mortero de ágata, para garantizar tener todas las orientaciones cristalinas distribuidas aleatoriamente, y se extendió con ayuda de un vidrio para dejar una capa con el espesor de los cubreobjetos.

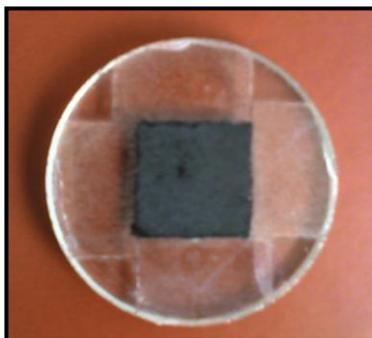


Figura 2.3. Muestra de polvo de $SrFeO_{3-\delta}$, preparado para rayos-X.

2.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es una técnica para refinar estructuras cristalinas, desarrollada por Hugo Rietveld a mediados de los sesenta del siglo XX; el método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y de difracción de rayos X. Este método es una herramienta muy poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de la celda unitaria, cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra, etc.

El método consiste en ajustar un modelo teórico calculado a un patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente, reduciendo el error por mínimos cuadrados de una función llamada residuo (S_y). El cálculo del modelo teórico incluye información sobre factores estructurales (grupo espacial, ocupación atómica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de la celda unitaria, microdeformaciones), e instrumentales (ancho de la línea de difracción a la mitad de su altura, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz en la muestra, etc).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(Obs)} - y_{i(cal)})^2$$

En donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ es la intensidad experimental y calculada, w_i es el factor de peso estadístico, en el punto i del patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de los que depende S_y , para que así S_y alcance un mínimo [14].

2.2.1 Criterios de ajuste para un refinamiento

Los criterios de ajuste ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Los criterios de ajuste más utilizados son:

a) El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}$$

b) El valor esperado $R_{(exp)}$. Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos durante la medición del patrón de difracción (conteo estadístico). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{(exp)} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2}$$

c) Residuo del factor de Bragg (R_B). Indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de datos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(cal)}|}{\sum y_{k(obs)}}$$

Donde:

$y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i

$y_{i(cal)}$ es la intensidad calculada en el punto i

w_i es el peso asignado

N es el número de datos observados

P es el número de parámetros a refinar

d) El ajuste de “bondad” (χ^2). Si el tiempo de toma de datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, $R_{(\text{exp})}$ podría ser muy pequeña y χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1, si el tiempo de toma de datos es muy corto, entonces $R_{(\text{exp})}$ es muy grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe de estar entre 1 y 3. El ajuste de “bondad” se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}}$$

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe ser sobre interpretado. Los criterios más importantes para evaluar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello en un refinamiento Rietveld se debe incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva que muestra la diferencia de ambas.

2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de lo anterior la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados obtenidos de otras técnicas de caracterización, como espectroscopía infrarroja, Raman, etc [14].

2.3 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer consiste en la absorción nuclear resonante de la radiación gamma emitida por un núcleo. Este fenómeno había sido buscado sin éxito durante treinta años antes de que R. Mössbauer realizara, accidentalmente, la primera observación de absorción resonante sin retroceso en 1957 [15]. Por este descubrimiento, fue merecedor del Premio Nobel en Física en 1961.

2.3.1 Absorción resonante nuclear

Para observar el efecto Mössbauer, es necesario que ocurra absorción resonante nuclear sin emisión fonónica, entre la fuente de rayos gamma y el absorbedor (muestra bajo estudio).

Cuando un núcleo libre se encuentra en un estado excitado E_{exi} y decae a su estado básico E_{base} , emite un fotón que tiene una energía $E_{\gamma} = E_0 - E_R$, en donde $E_0 = E_{\text{exi}} - E_{\text{base}}$ y E_R es la energía de retroceso del núcleo emisor, cuyo ancho está directamente relacionado con el tiempo de vida media del estado excitado. Por la conservación del ímpetu, parte de la energía disponible en la emisión es transferida como energía de retroceso del núcleo, lo que produce un corrimiento de la línea de emisión hacia menores energías respecto de E_0 . Debido a que el fotón emitido tiene una energía menor que la necesaria para producir una transición entre dos estados nucleares de un absorbedor, cuya diferencia energética sea E_0 (un núcleo del mismo tipo que el emisor), el fotón no podrá ser absorbido por el núcleo, a menos que la diferencia energética sea compensada de alguna manera. Más aún, en un proceso de absorción también el núcleo absorbedor recula, haciendo que la línea de absorción se corra hacia energías mayores; consecuentemente, la energía que hay que compensar es básicamente dos veces la energía de retroceso E_R . Al graficar el corrimiento de las líneas de emisión y absorción, alrededor de la energía

E_0 , se observa que las curvas se pueden superponer y es en esta región donde se considera que hay absorción resonante, figura 2.4.

En el caso atómico, la energía involucrada en una transición electrónica suele ser pequeña, así que E_R también lo es y la región de superposición entre las bandas de emisión y de absorción es grande y se puede observar absorción resonante. En el caso nuclear, sin embargo, las energías involucradas en las transiciones nucleares hacen que las bandas de emisión y de absorción en núcleos libres se separen casi completamente haciendo difícil la observación de absorción resonante. La manera de evitar estos corrimientos descubierta por Mössbauer fue “fijando” a los núcleos emisor y absorbedor en una malla cristalina.

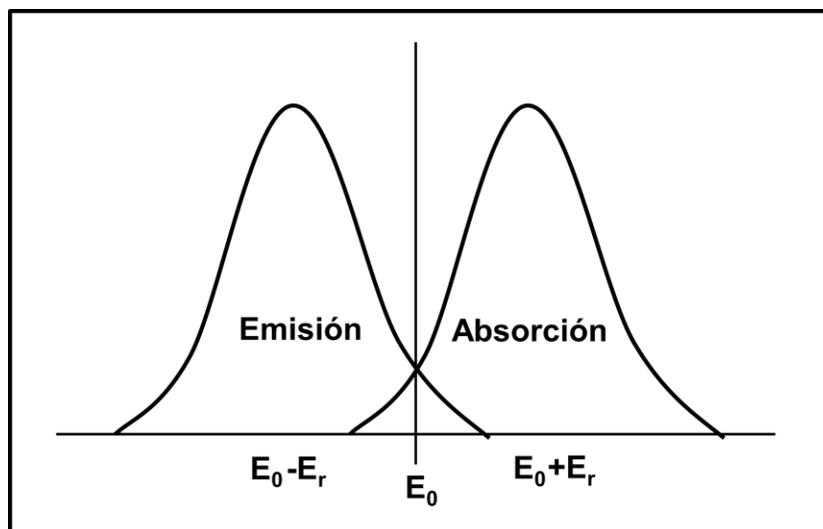


Figura 2.4. Corrimiento de las líneas de emisión y absorción.

Para obtener un espectro Mössbauer se utiliza, como fuente de fotones, al núcleo emisor en su estado excitado, embebido en una red cristalina, lo cual hace que disminuya el retroceso nuclear durante la emisión, debido a que los átomos se encuentran en una posición de equilibrio por los enlaces dentro de la red cristalina [16]. Los fotones emitidos son reabsorbidos por núcleos del sistema bajo estudio, los cuales, en general, también se encuentran en una malla cristalina. Con el

propósito de poder observar la energía absorbida por núcleos del sistema bajo estudio, se modifica la energía del fotón al mantener en movimiento la fuente con una velocidad "v" respecto del absorbedor, de tal manera que la energía difiere de E_0 por un pequeño corrimiento Doppler y la energía efectiva del fotón es $E = E_0 \pm (v/c)E_0$. Si los valores de E de la fuente y el absorbedor coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo y el número de cuentas del detector tendrá un mínimo. Un espectro Mössbauer es la gráfica de transmisión o número de cuentas del detector versus la velocidad Doppler [mm/s] entre la fuente y el absorbedor o versus la energía efectiva E del fotón [17].

El isótopo Mössbauer más popular es el ^{57}Fe , cuyo precursor es el ^{57}Co , el cual decae, por captura electrónica, al nivel de 136.4 keV del ^{57}Fe , que a su vez puebla el primer estado excitado ($I_e = 3/2$), que a su vez decae al estado básico ($I_b = 1/2$) emitiendo un fotón de 14.4 keV, figura 2.5 [17].

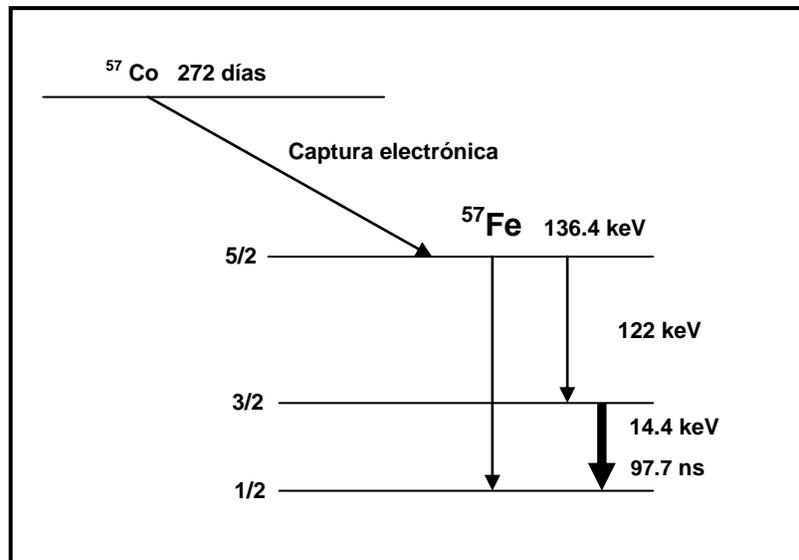


Figura 2.5 Esquema de desintegración del ^{57}Co .

La radiación emitida por la fuente Mössbauer produce una radiación casi monocromática, que permite estudiar las interacciones debidas a las cargas y los

iones que rodean al núcleo Mössbauer en el material bajo estudio [15]. Las tres principales interacciones son:

Monopolar eléctrica. Produce un corrimiento isomérico y aporta información sobre los estados de oxidación.

Cuadripolar eléctrica. Proporciona información de la distorsión de la red.

Dipolar magnética. Provee información sobre la estructura magnética.

2.3.2 Corrimiento isomérico

Es la interacción de Coulomb entre la carga nuclear, considerada no como una carga puntual, sino como una distribución de carga en un volumen finito, y la distribución de cargas electrónicas (fundamentalmente electrones “s”) cuya probabilidad en la región nuclear es diferente de cero.

La interacción monopolar eléctrica no depende del momento angular del núcleo, por lo que no produce desdoblamiento alguno de los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos, figura 2.6. La velocidad Doppler de la fuente respecto al absorbedor, compensa este desplazamiento, denominado isomérico. El desplazamiento isomérico caracteriza, entonces, la diferencia de densidades electrónicas “s” entre el núcleo emisor y el absorbedor.

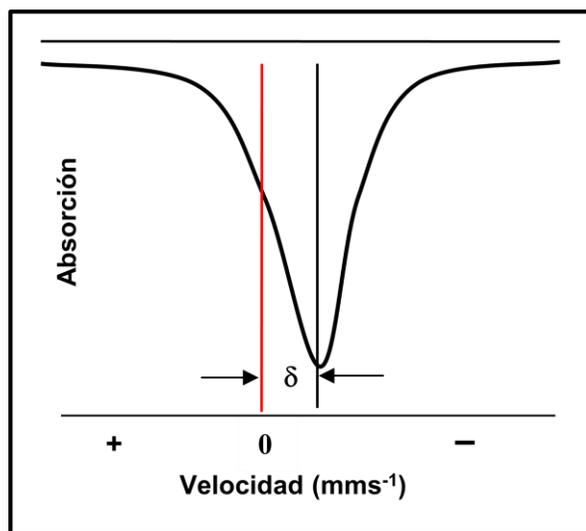


Figura 2.6. Forma del desplazamiento isomérico en un espectro Mössbauer.

La densidad electrónica de los electrones “s” puede variar por una modificación de los electrones de valencia (electrones p,d,f) llamado efecto de apantallamiento. El corrimiento isomérico proporciona, entonces, información acerca del estado de oxidación del núcleo en el absorbedor [17].

2.3.3 Interacción cuadrupolar eléctrica

Los núcleos con espín nuclear $I > 1/2$ tienen una densidad de carga no uniforme que puede ser alargada (núcleo prolato) o aplanada (núcleo oblató). El momento cuadrupolar nuclear es una medida de la falta de simetría esférica de la densidad de carga nuclear.

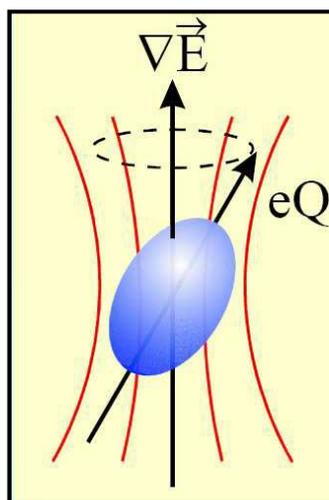


Figura 2.7. Deformación del núcleo debido a la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico [17].

La interacción cuadrupolar eléctrica es una medida de la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración $2I+1$ de los niveles nucleares. En el ^{57}Fe el nivel fundamental con $I_b=1/2$ no sufre desdoblamiento, mientras que el nivel excitado, con $I_e=3/2$, se desdobra en dos subniveles con $m_{3/2}=\pm 3/2$ y $\pm 1/2$, (figura 2.8).

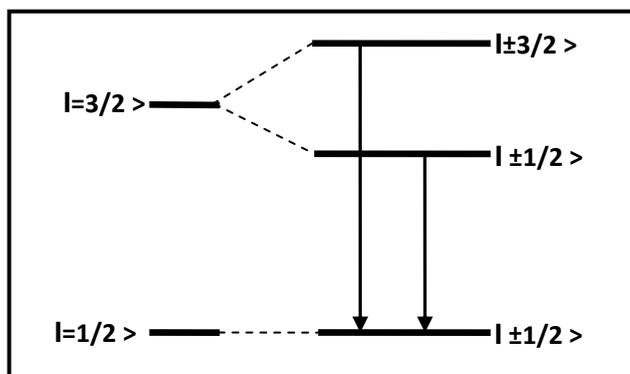


Figura 2.8. Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$

En ausencia de otras interacciones el espectro Mössbauer de un absorbedor policristalino con orientaciones al azar, consta de dos líneas con igual intensidad figura 2.9. La separación entre estas dos líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar y proporciona información sobre el estado de oxidación, el tipo de coordinación y la simetría de los enlaces. [17]

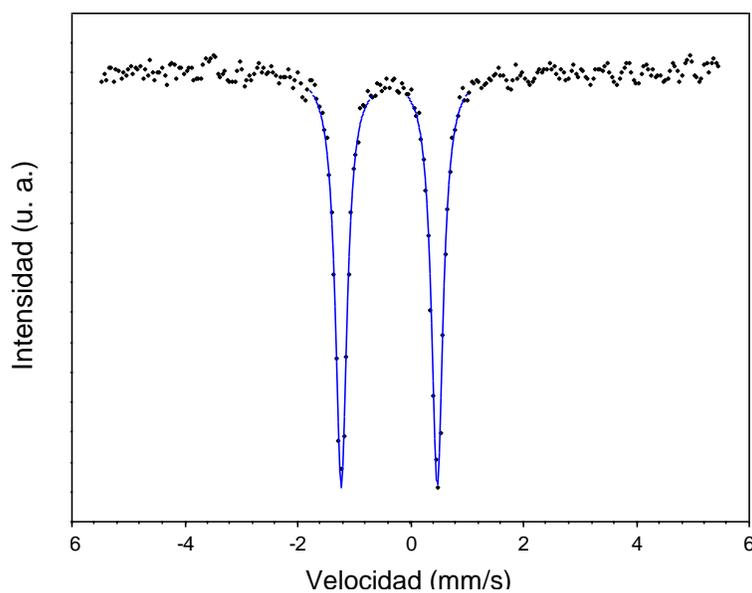


Figura 2.9. Espectro del nitroprusiato de sodio.

2.3.4 Interacciones magnéticas

La interacción magnética más intensa se debe a la interacción dipolar magnética. Los núcleos con espín nuclear $I \neq 0$ poseen momento magnético y pueden interactuar con un campo magnético, figura 2.10. La interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares de espín $I \neq 0$ y desdobra cada nivel en $2I+1$ subniveles igualmente espaciados. Las transiciones permitidas entre estos subniveles siguen la regla de selección $\Delta m=0, \pm 1$ y $\Delta I=1$.

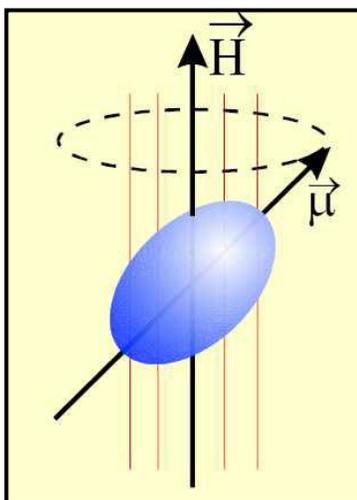


Figura 2.10. Interacción del momento magnético $\vec{\mu}$ con el campo magnético \vec{H} [16].

En el ^{57}Fe , el nivel fundamental con $I_b = 1/2$ se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado con $I_e = 3/2$ se desdobra en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas, figura 2.11, (es decir, aparecen seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente, figura 2.12).

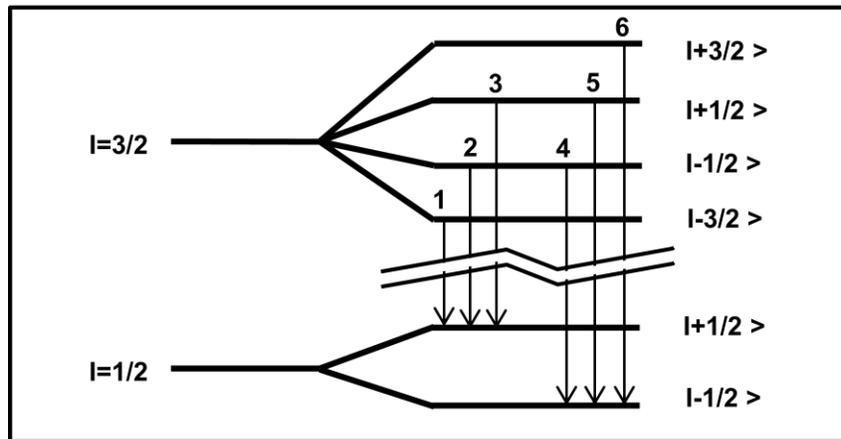


Figura 2.11.Desdoblamiento magnético para la transición del estado $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$.

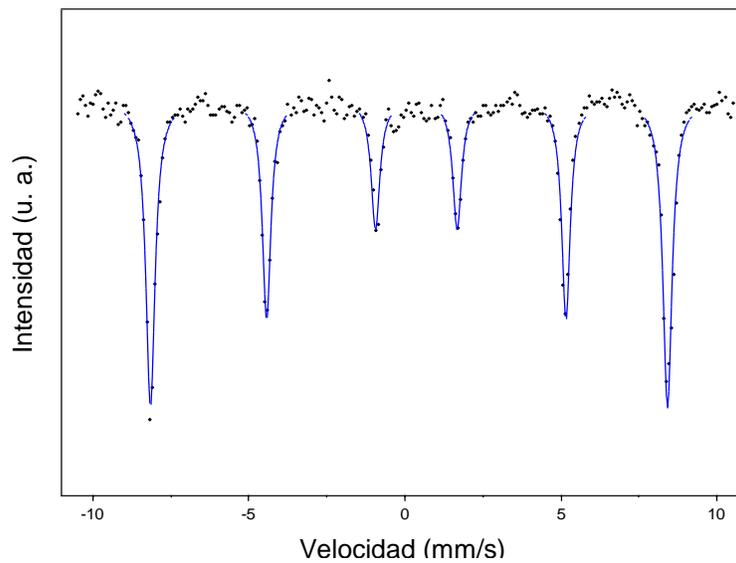


Figura 2.12.Espectro Mössbauer del hierro.

Cuando la interacción cuadripolar eléctrica y la dipolar magnética actúan simultáneamente, el análisis del espectro es más complicado [17], ya que el resultado de este espectro Mössbauer sería la superposición de ambas interacciones, así se podría tener un doblete y un sexteto, o un singulete y un doblete, etc.

2.3.5 Arreglo experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer consta de:

Fuente radiactiva de ^{57}Co .

Servosistema de movimiento.

Absorbedor.

Horno o criostato.

Detector.

Sistema de amplificación.

Tarjeta multicanal.

Computadora.

Impresora.

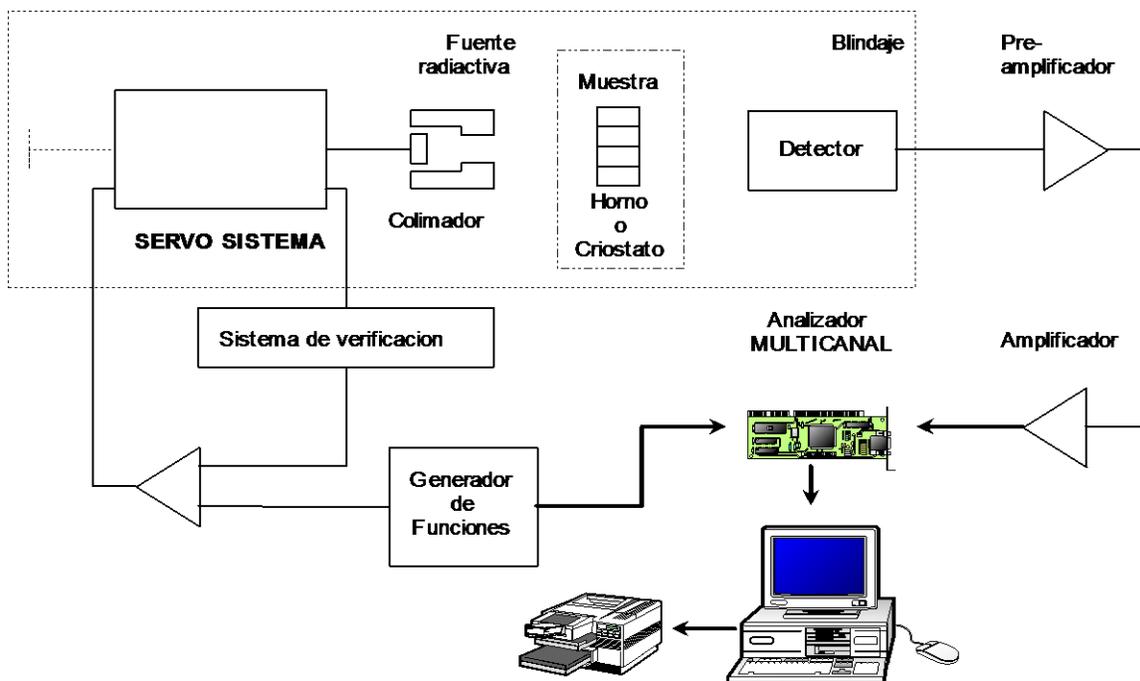


Figura 2.13. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer [15].

La radiación emitida por la fuente es absorbida por núcleos del material bajo estudio, que a su vez la vuelve a emitir y llega al detector que es un contador proporcional, convirtiendo el pulso en una señal que es preamplificada y amplificada para alimentar al analizador multicanal, operando como multiescalador; así los datos se registran, grafican y guardan en una computadora.

Para poder analizar mediante espectroscopía Mössbauer la muestra obtenida de $SrFeO_{3-\delta}$, se preparó un absorbedor de la siguiente manera:

Con el propósito de quitar la forma laminar que adquirió el compuesto al filtrarse, se le molió en un mortero de ágata. Posteriormente se colocó un aro de aluminio sobre una cinta adhesiva (masking tape) y se vertió un poco de polvo en el centro del aro, este polvo se extendió al presionar y girar suavemente un perno que ajusta en el interior del aro, al retirar el aro de la cinta adhesiva quedó una capa delgada del polvo, finalmente se cubrió la capa de polvo con un poco de cinta adhesiva y se etiquetó.

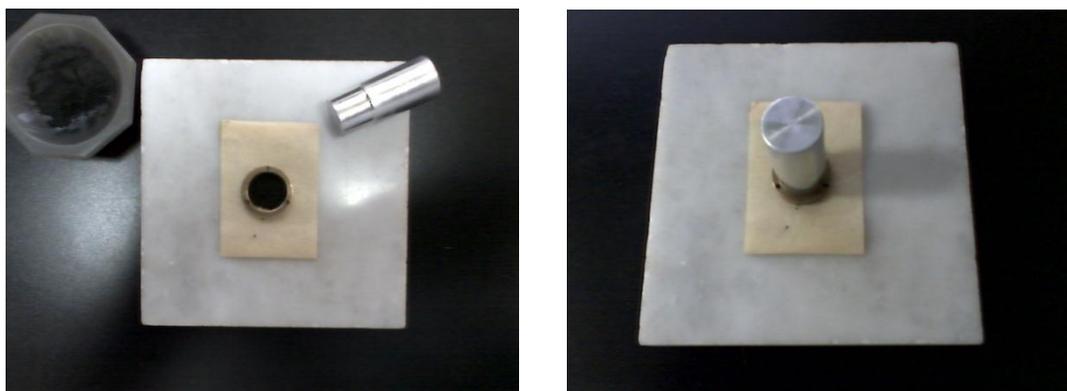


Figura 2.15. Polvo molido y vertido en el interior del aro (izquierda), perno distribuyendo el polvo al interior del aro (derecha).

3 Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$

3.1 Método de sales fundidas

Existe una amplia gama de métodos para la síntesis de materiales. Sin embargo, el énfasis actual se centra en el desarrollo de procesos sustentables y ecológicamente amigables. El principal atractivo ambiental de la síntesis por sales fundidas surge de la sencillez del método y la posibilidad de utilizarlo para la producción a gran escala de compuestos, así como su menor consumo energético comparado con los métodos convencionales.

El método de sales fundidas es muy empleado en las investigaciones enfocadas a la ciencia de los materiales, debido a su flexibilidad y facilidad de procesado. En comparación con el método convencional de reacción de estado sólido, la síntesis por sales fundidas permite una mejor difusión de los reactivos, lo que se traduce en menores tiempos y temperaturas de reacción, además de permitir un mayor control sobre el tamaño, morfología de las partículas, y a obtener polvos monofásicos, con pocas impurezas residuales.

La síntesis por sales fundidas es una modificación del método de metalurgia de polvos, en el cual una o varias sales mezcladas de bajo punto de fusión y los reactivos iniciales son mezclados y calentados por encima del punto de fusión de las sales, de manera que al fundirse actúan como solvente para los reactivos.

El primer paso en la síntesis por sales fundidas consiste en preparar una mezcla homogénea de los reactivos de partida y el fundente; para esto se recurre comúnmente a procesos de molienda ya que permiten una mejor homogeneización de la mezcla y al mismo tiempo una disminución en el tamaño de partícula de los componentes.

Posteriormente la mezcla de sales y reactivos es sometida a un tratamiento térmico por encima de su punto de fusión, generándose un medio líquido homogéneo. A esta temperatura las moléculas de los precursores se dispersan, disocian, reorganizan y difunden rápidamente a través del medio, lo que permite

que la superficie de contacto entre los reactivos aumente y de esta forma se favorezca la reacción y la formación del producto; al mantener aún más el calentamiento, las partículas del producto se empiezan a formar mediante mecanismos de nucleación y crecimiento.

Después de un determinado tiempo de reacción, la mezcla de las sales y el producto se enfría volviendo el fundente a su estado sólido. Esta mezcla puede ser molida para facilitar la remoción del fundente mediante lavados con agua desionizada, que posteriormente se filtra, dejando solo el producto de interés.

Generalmente suelen emplearse como fundentes sales que tengan bajo punto de fusión, aunque en muchos casos también suelen usarse mezclas de dos o más componentes, debido a que presentan un punto de fusión menor al de cualquiera de sus componentes individuales. Otra ventaja del método de síntesis de sales fundidas es que, una vez separada la sal empleada como fundente, ésta puede ser recristalizada y reutilizada. [18]

3.2 Mecanismo de reacción en la síntesis por sales fundidas.

La síntesis por sales fundidas tiene dos mecanismos de reacción, el de plantilla de crecimiento y el de disolución precipitación; en el primer mecanismo uno de los reactivos es poco soluble en el fundente, mientras que en el segundo ambos reactivos son altamente solubles en el fundente.

En el mecanismo de plantilla de crecimiento, el reactivo más soluble se disuelve en el fundente y se difunde a través de la superficie de las partículas del reactivo menos soluble, el cual proporciona la superficie para que se lleve a cabo la reacción, y por ende la formación del producto se realiza sobre la última capa sin disolver del reactivo menos soluble. La reacción es rápida en su etapa inicial, pero se vuelve lenta con la acumulación de la capa de producto sobre la superficie de la partícula; esto se debe a que el reactivo que se difunde debe sobrepasar la capa del producto formado para continuar la reacción. Las partículas del producto obtenido conservan la morfología del reactivo menos soluble.

En el mecanismo de disolución precipitación, la formación de las partículas del producto se lleva a cabo en dos etapas: la reacción y el crecimiento. En la etapa de reacción ambos reactivos se disuelven en el fundente generándose un medio líquido uniforme, posteriormente las partículas del producto precipitan del seno del fundente al sobrepasar su valor límite de solubilidad. En la segunda etapa, una vez que los reactivos se han disuelto en su totalidad, las partículas del producto por debajo de un cierto tamaño crítico se redisuelven y precipitan sobre la superficie de partículas más grandes, ocasionando el crecimiento de cristales. A menudo las partículas del producto obtenido muestran tamaño y morfología diferentes al de los reactivos. En este mecanismo de reacción, la mezcla, difusión y reacción es más rápida y por tanto, la temperatura de síntesis es mucho menor, comparada con la de plantilla de crecimiento.

El mecanismo de disolución precipitación puede emplearse para reducir al máximo la temperatura de síntesis, mientras que el mecanismo de plantilla de

crecimiento puede emplearse para obtener partículas de un tamaño y morfología deseados [18].

3.3 Consideraciones en el método de sales fundidas

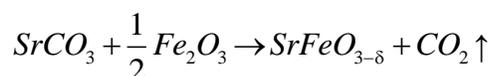
El tiempo y la temperatura de reacción están determinados por las características físicas y químicas del sistema reactivo-fundente, y son específicas para cada caso; por lo que resulta sumamente importante realizar una buena selección de ambos.

La selección del fundente para la síntesis de sales fundidas es crítica para el control de la estequiometría y morfología del producto deseado. Hay tres requerimientos principales para la selección del fundente; primero, su punto de fusión debe ser bajo y apropiado para la síntesis de la fase deseada; segundo, debe de poseer una buena solubilidad de manera que pueda ser fácilmente eliminado por lavados con agua desionizada después de la síntesis; y tercero, debe ser química y térmicamente estable con el fin de evitar reacciones indeseadas con los reactivos o el producto. Cambios en la cantidad y tipo de sal pueden provocar una gran diferencia en las características del compuesto obtenido, dado que estos factores son responsables del mecanismo de reacción y crecimiento.

La sal empleada como fundente debe de presentar una baja viscosidad a fin de lograr mayor difusividad de los reactivos; concretamente, la difusividad usando sales fundidas varía entre 1×10^{-5} y $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$, comparada con $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 / \text{s}$ para reacciones de estado sólido. Esto permite que la reacción se complete a una temperatura relativamente menor y en un corto periodo de tiempo. Es deseable tener una viscosidad de la sal fundida entre 1 y $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ debido a que una elevada viscosidad puede retardar el proceso de reacción. [18]

3.4 Síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$ por el método de sales fundidas

Para la síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$, partimos de la reacción de carbonato de estroncio y óxido de hierro, obteniendo como producto final, ferrato de estroncio y bióxido de carbono, como se muestra en la siguiente reacción:



En general, para establecer la evolución de la reacción en estado sólido se requieren los estados de valencia normales de los reactivos que en ella intervienen. Los datos correspondientes para los reactivos de los que partimos se muestran en la siguiente tabla

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo y número atómico</i>	<i>Estado de oxidación normal</i>	<i>Masa atómica [g/mol]</i>
Estroncio	^{38}Sr	+2	87.620
Carbono	6C	+4	12.011
Oxígeno	8O	-2	15.999
Hierro	^{28}Fe	+3	55.845

Tabla 3.1 Características de los elementos involucrados en la reacción

En consecuencia, un mol del compuesto (considerando el caso en que se forma $SrFeO_{2.5}$) tendrá la siguiente masa en gramos:

$$M_{\text{compuesto}} = (87.620 + 55.845 + 2.5 \times 15.999) \text{ g} = 183.462 \text{ g}$$

requerirá para su obtención un mol de cada una de las entidades (Sr , Fe y $O_{2.5}$) que lo componen, así que la masa (en gramos) necesarias del compuesto $SrFeO_{2.5}$ y los reactivos, son las que se muestran en la siguiente tabla.

<i>Compuesto</i>	<i>Masa molecular</i> <i>[g]</i>	<i>Proporción requerida</i> <i>[mol]</i>	<i>Masa requerida</i> <i>[g]</i>
$SrFeO_{2.5}$	183.462	1	183.462
$SrCO_3$	147.630	1	147.630
Fe_2O_3	159.690	0.5	79.845

Tabla 3.2. Masas requeridas, del compuesto final y los reactivos.

Es importante destacar que durante la reacción hay desprendimiento de CO_2 para preservar el balance de carga en el compuesto. La masa de los reactivos indicada en la tabla (3.1) garantiza un mol de Sr y un mol de Fe , el carbono y oxígeno sobrante se desprende en forma de CO_2 . Si la síntesis se realiza estequiométricamente, es decir en una atmosfera de argón, esperaríamos obtener 183.462 g de $SrFeO_{2.5}$, en caso de que la oxigenación sea mayor, el peso variará ligeramente, ya que al realizar la síntesis en una atmosfera de aire el compuesto absorbe oxígeno y se puede formar $SrFeO_{2.7}$, $SrFeO_{2.8}$ o hasta $SrFeO_3$, dependiendo de la presión. La masa y de cada uno de los reactivos que se requiere por gramo de este material se obtiene dividiendo entre la masa molecular del compuesto $SrFeO_{2.5}$, lo cual se muestra en la tabla siguiente:

<i>Reactivo</i>	Masa y [g]
$SrCO_3$	$\frac{147.630}{183.462} = 0.804$
Fe_2O_3	$\frac{79.845}{183.462} = 0.435$

Tabla 3.3 Cálculo de las masas de los reactivos

Los reactivos elegidos fueron:

Carbonato de estroncio $SrCO_3$ en polvo, marca Sigma-Aldrich, con pureza de 99.9% , óxido de hierro Fe_2O_3 en polvo, marca Sigma-Aldrich, con pureza de 99.9% .

Para realizar la síntesis por medio de sales fundidas, debemos elegir las sales adecuadas, es decir aquellas que su punto de fusión sea menor que la temperatura de reacción de estado sólido para el $SrFeO_{3-\delta}$, la cual es de $1100^\circ C$ [21, 22], también es necesario que las sales no reaccionen con los compuestos iniciales para no alterar el compuesto final. Las sales elegidas son $NaCl$ y KCl , con puntos de fusión de $801^\circ C$ y $770^\circ C$ respectivamente, que tendrán una proporción de 50% cada una en la proporción molar total de sal, para cada muestra, y la mezcla de sales tendrá un punto de fusión de $650^\circ C$.

Se realizaron tres muestras con proporciones molares distintas de sal, éstas fueron, 1.5, 2.5 y 4 moles de la mezcla de sal al 50% de $NaCl$ y KCl con 1 mol de $SrFeO_{2.5}$, respectivamente, a continuación se muestran los cálculos estequiométricos, para cada una de las proporciones de sal.

Para sintetizar un mol de $SrFeO_{3-\delta}$, en la proporción molar 1.5 ($NaCl + KCl$) y 1 de ($SrFeO_{2.5}$), tenemos:

<i>Compuesto</i>	<i>Masa molecular [g]</i>	<i>Proporción requerida [mol]</i>	<i>Masa requerida [g]</i>
$SrFeO_{2.5}$	183.462	1	183.462
$NaCl$	58.442	1.5	87.663
KCl	74.551	1.5	111.826

Tabla 3.4. Estequiometría de la proporción molar 1.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$)

La masa y de cada una de las sales requerida por gramo se obtiene dividiendo la masa requerida de cada sal entre la masa molecular del compuesto $SrFeO_{2.5}$, como se muestra en la tabla siguiente

<i>Reactivo</i>	<i>Masa y [g]</i>
$NaCl$	$\frac{87.663}{183.462} = 0.447$
KCl	$\frac{111.825}{183.462} = 0.609$

Tabla 3.5 Cálculo de las masas de la sal para la proporción molar 1.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$)

De manera similar se obtienen las masas requeridas de las sales para las síntesis con proporción molar de la mezcla de sal 2.5 a 1 y 4 a 1, a continuación se presentan las tablas con las masas correspondientes a cada proporción de sal:

<i>Reactivo</i>	Masa y [g]
<i>NaCl</i>	$\frac{146.105}{183.462} = 0.796$
<i>KCl</i>	$\frac{186.377}{183.462} = 1.015$

Tabla 3.6 Cálculo de las masas de sal para la proporción molar 2.5 (*NaCl* + *KCl*) a 1 (*SrFeO_{2.5}*)

<i>Reactivo</i>	Masa y [g]
<i>NaCl</i>	$\frac{233.768}{183.462} = 1.274$
<i>KCl</i>	$\frac{298.204}{183.462} = 1.625$

Tabla 3.7 Cálculo de las masa de sal para la proporción molar 4 (*NaCl* + *KCl*) a 1 (*SrFeO_{2.5}*)

Posterior a los cálculos el procedimiento fue el siguiente:

Se pesaron los polvos en una báscula digital marca OHAUS, con resolución de milésimas de gramos.

Los polvos se vertieron en un mortero de ágata y se molieron constantemente hasta que adquirieron una textura muy fina, con el propósito de reducir el tamaño de grano para facilitar su mezcla.

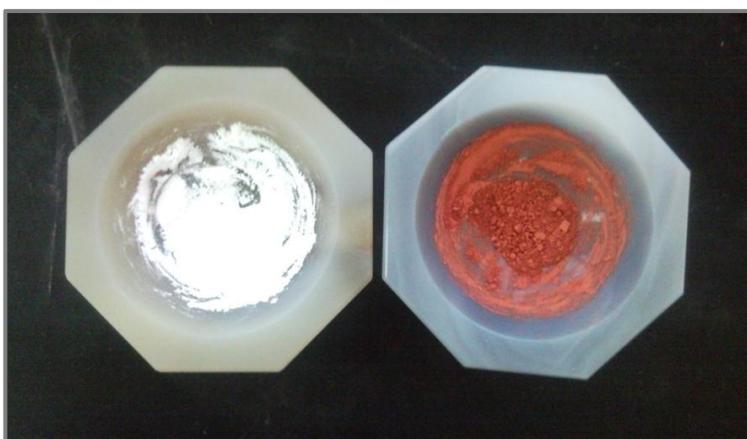


Figura 3.1. Polvos molidos, $SrCO_3$ (izquierda), Fe_2O_3 (derecha).

Todos los polvos necesarios para sintetizar $SrFeO_{3-\delta}$ se mezclaron con diferentes proporciones de sales, previamente molidas, en un mortero por 20 minutos, para lograr una mezcla homogénea.

Los polvos mezclados se colocaron en una nave de alúmina, la cual se introdujo en un horno previamente calentado a $900^\circ C$

Una vez que transcurrió el tiempo de calcinado, la nave se sacó, con ayuda de unas pinzas, y se colocó sobre un disipador de aluminio para lograr un enfriado rápido.



Figura 3.2. Nave de alúmina con $SrFeO_{3-\delta}$, después del calcinado

La muestra adquirió una consistencia dura y con ayuda de una espátula de acero inoxidable se extrajo para molerla en un mortero de ágata, hasta que el grano fuera muy fino a simple vista. A continuación se vertió en un vaso de precipitados con 400ml de agua desionizada; se cubrió la parte superior con plástico autoadherible para evitar la evaporación, ya que el vaso de precipitados se coloca sobre un agitador magnético, el cual se mantiene a una temperatura de 40°C durante 24 horas; el propósito de este paso es disolver las sales.



Figura 3.3. Disolución de las sales, con agua desionizada a 40°C .

El siguiente paso fue filtrar la muestra; para esto se utilizó un aparato Nalgene de filtración al que se le colocó un filtro Millipore de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.22 μm , con el propósito que solo pase por el filtro la solución

salina. Al final del proceso la muestra quedó sobre el filtro que separa las dos partes del sistema de filtrado.



Figura 3.4. Colocación del filtro en el dispositivo (izquierda), filtrado con ayuda de una bomba de vacío (derecha).

Después de enjuagar varias veces con agua desionizada, el filtro con la muestra se colocó sobre un vidrio de reloj, el cual se mantuvo 2 horas sobre una parrilla a 30°C .



Figura 3.5. Filtro con polvo de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ húmedo.

Al secarse el polvo sobre el filtro, se retiró cuidadosamente con ayuda de una espátula de acero inoxidable y se guardó dentro de un recipiente de plástico con

tapa, para etiquetarlo con los siguientes datos: nombre del compuesto, las proporciones de sal, el tiempo y temperatura de calcinado, y la fecha.

4 Resultados

4.1 Difractogramas de rayos-X

Se sintetizaron muestras para obtener el compuesto $SrFeO_{3-\delta}$, calcinadas a $900^{\circ}C$ durante una hora inicialmente, en tres distintas proporciones de sal.

Posteriormente se analizó cada muestra con la técnica de difracción de rayos-X en polvos, los espectros obtenidos se muestran a continuación.

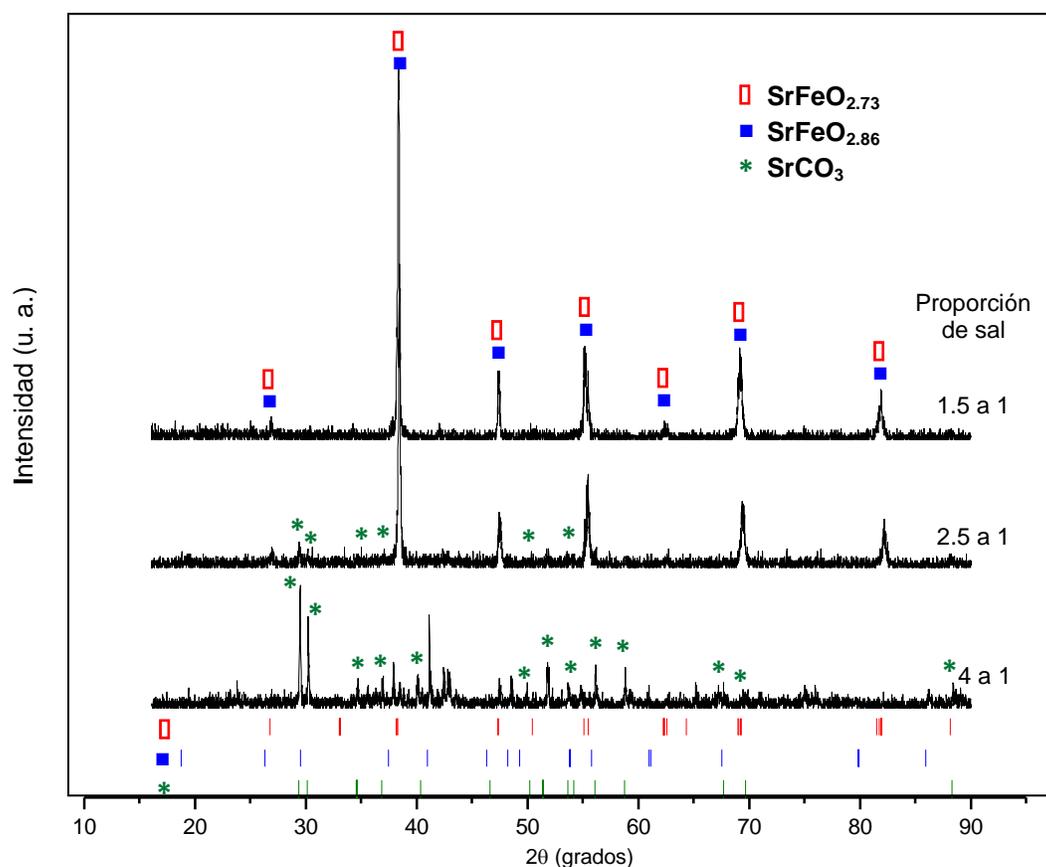


Figura 4.1. Compuesto $SrFeO_{3-\delta}$, sintetizado con las proporciones de sales 4 a 1, 2.5 a 1 y 1.5 a 1, calcinado a $900^{\circ}C$, durante 1 hora.

De los difractogramas de la figura 4.1 parece que se encuentran presentes las fases $SrFeO_{2.73}$ y $SrFeO_{2.86}$ en cada una de las síntesis con las proporciones de

sal 2.5 a 1 y 1.5 a 1, ya que las líneas de difracción de cada fase alrededor de las posiciones $2\theta = 47$ y $2\theta = 55$ son muy cercanas y los patrones de difracción son muy parecidos, como se muestra en la figura 4.2. Notamos también que en la síntesis con proporción de sal 1.5 a 1 no aparece remanente de carbonato de estroncio, a diferencia de la síntesis con proporción de sal 2.5 a 1 en donde el difractograma muestra la presencia de una traza de carbonato de estroncio, lo que nos indica que no tenemos la fase pura, en cuanto a la síntesis con proporción de sal 4 a 1 notamos que no se forma la fase, ya que se observa en el difractograma las líneas de difracción del carbonato de estroncio con alta intensidad.

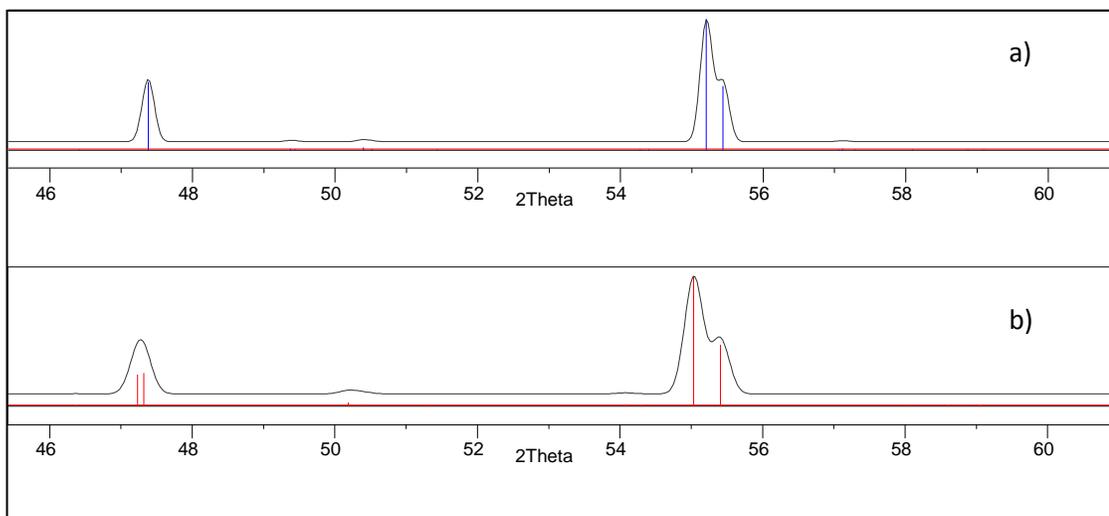


Figura 4.2. Intervalo del difractogramas de la estructura tetragonal $SrFeO_{2.86}$ (a), y de la estructura ortorrómbica $SrFeO_{2.73}$ (b).

Con el propósito de encontrar las condiciones óptimas para la síntesis de la ferrita de estroncio, decidimos hacer dos síntesis en sales fundidas con la proporción de 1.5 moles de sales a 1 mol $SrFeO_{3-\delta}$, variando ahora el tiempo de calcinado, la primera se preparó con un tiempo de calcinado de 30 minutos, la segunda con tiempo de calcinado de 90 minutos. Y otra síntesis con la proporción de sales 2.5 a 1 con 2 horas de calcinado. Los difractogramas se muestran a continuación:

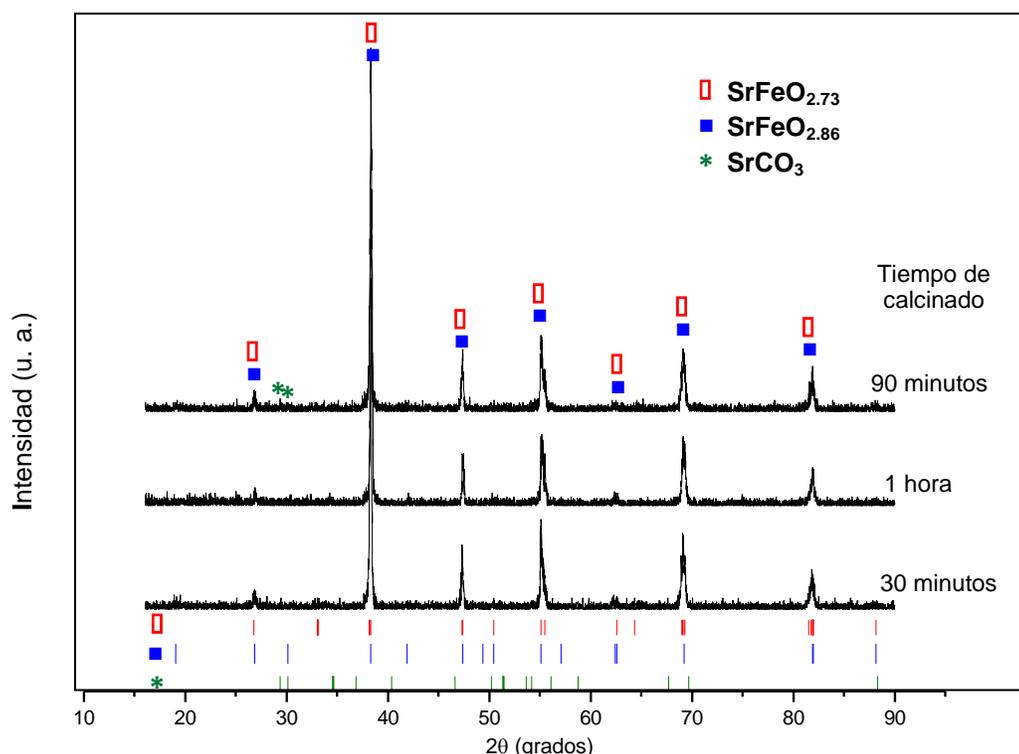


Figura 4.3. Compuesto $SrFeO_{3-\delta}$, sintetizado con la proporción de sales 1.5 a 1, con distintos tiempos de calcinado a $900^\circ C$.

En la figura 4.3 se incluyó el difractograma de la síntesis de $SrFeO_{3-\delta}$ con una hora de calcinado en la proporción molar de sales 1.5 a 1, para tener una secuencia del tiempo de calcinado en la síntesis.

Notamos que en los tres difractogramas aparentemente se presentan las fases ortorrómbica $SrFeO_{2.73}$ y tetragonal $SrFeO_{2.86}$, además en la síntesis con 90 minutos de calcinado aparecen unas reflexiones con muy poca intensidad que

parecen confundirse con el ruido, alrededor de la posición $2\theta = 30^\circ$, que podrían corresponder a las reflexiones del patrón de difracción del carbonato de estroncio.

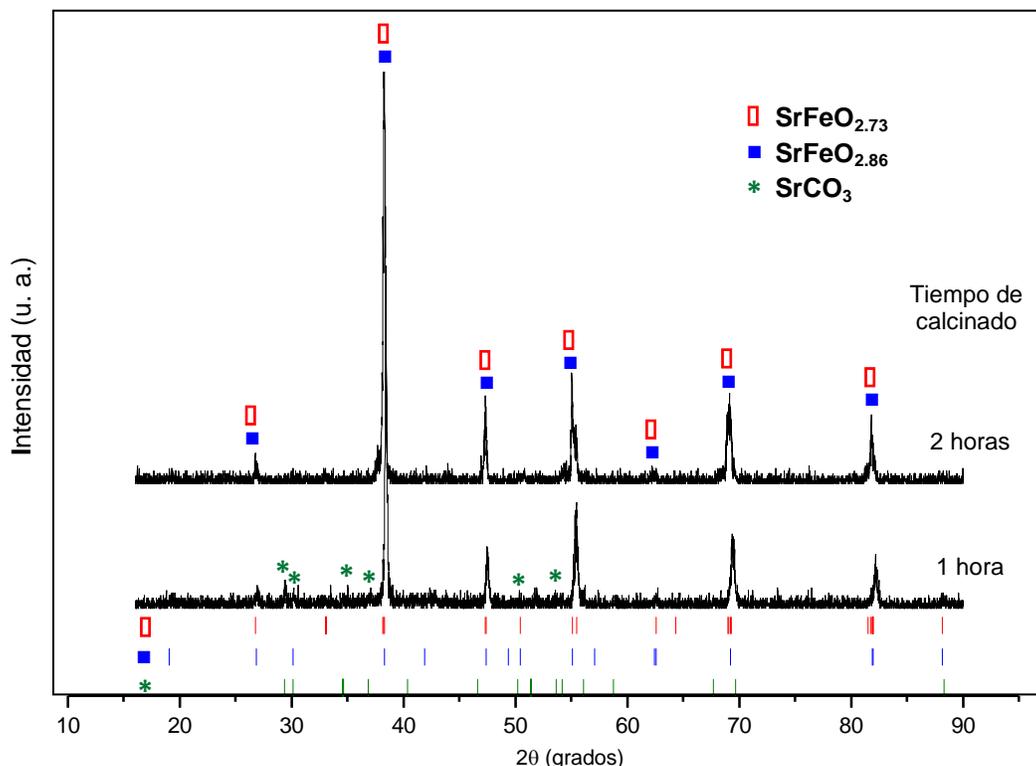


Figura 4.4. Compuesto $SrFeO_{3-\delta}$, sintetizado con las proporción de sales 2.5 a 1, con 1 y 2 horas de calcinado a $900^\circ C$.

En la figura 4.4 incluimos el difractograma con tiempo de calcinado de 1 hora y proporción de sales 2.5 a 1 para compararlo con el de 2 horas de tiempo de calcinado y proporción de sales 2.5 a 1. Se observa que las líneas de difracción del patrón experimental parecen corresponder con las líneas de difracción de las fases $SrFeO_{2.73}$ y $SrFeO_{2.86}$, en cuanto a las líneas de difracción del patrón experimental que corresponden al patrón de difracción del carbonato de estroncio disminuyeron en la síntesis con dos horas de calcinado, hasta confundirse con el ruido.

Para precisar la fase o fases presentes en las síntesis y determinar la presencia de carbonato de estroncio, realizamos un refinamiento Rietveld; por esta razón decidimos hacer una toma de datos de difracción de rayos X con 12 horas de

duración en las muestras de las síntesis con tiempos de calcinado de 30 minutos y 1 hora de la figura 4.3, y para la síntesis con 2 horas de tiempo de calcinado de la figura 4.4.

En adelante nos referiremos como:

“A” para la síntesis con proporción molar de 1.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$), con 30 minutos de calcinado a $900^{\circ}C$

“B” para la síntesis con proporción molar de 1.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$), con 1 hora de calcinado a $900^{\circ}C$

“C” para la síntesis con proporción molar de sal 4 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$), con 2 horas de calcinado a $900^{\circ}C$

4.2 Refinamiento Rietveld

Para efectuar un refinamiento Rietveld es necesario partir de una estructura de la cual se conozcan los datos cristalográficos y es por esta razón que primero se identifican las fases presentes en el compuesto, como se muestra en las dos figuras anteriores, en donde las líneas de difracción parecen coincidir con las fases $SrFeO_{2.73}$ y $SrFeO_{2.86}$, además del carbonato de estroncio. La identificación se realizó con el programa Match V 1.10 que utiliza la base de datos ICDD-PDF-2.2004, las figuras de los difractogramas, las gráficas y los datos de los refinamientos se muestran a continuación.

El refinamiento Rietveld se realizó con el programa MAUD versión 2.33, y partimos de las siguientes estructuras cristalinas:

Estructura cristalina: tetragonal ($SrFeO_{2.87}$), grupo espacial: I4/mmm (139), parámetros de red: $a = b = 10.929 \text{ \AA}$, $c = 7.698 \text{ \AA}$.

Posiciones atómicas

Tipo de átomo	Posiciones de Wyckoff	x	y	z
Sr 1	8i	0.2577(3)	0.	0
Sr 2	8j	0.2510(3)	0	0.5
Sr 3	4e	0	0	0.250(2)
Fe 1	8f	0.25	0.25	0.25
Fe 2	4d	0.5	0	0.25
O 1	2b	0	0	0.5
O 2	16m	0.1190(2)	0.1190(2)	0.2224(3)
O 3	8h	0.2340(3)	0.2340(3)	0.5
O 4	16k	0.1237(2)	0.6237(2)	0.25
O5	4c	0.5	0	0

Estructura cristalina: ortorrómbica ($SrFeO_{2.75}$), grupo espacial: Cmmm (65), parámetros de red: $a = 10.974 \text{ \AA}$, $b = 7.702 \text{ \AA}$, $c = 5.473 \text{ \AA}$.

Posiciones atómicas

Tipo de átomo	Posiciones de Wyckoff	x	y	z
Sr 1	2c	0.5	0.	0.5
Sr 2	2d	0	0	0.5
Sr 3	4g	0.2588(3)	0	0
Fe 1	4i	0.5	0.247(1)	0
Fe 2	4f	0.25	0.25	0.5
O 1	2b	0.5	0	0
O 2	4h	0.2695(3)	0	0.5
O 3	16r	0.3804(2)	0.2761(1)	0.2359(5)

Estructura cristalina: ortorrómbica ($SrCO_3$), grupo espacial: Pmcn (62), parámetros de red: $a = 5.1400 \text{ \AA}$, $b = 8.4400 \text{ \AA}$, $c = 6.1100 \text{ \AA}$.

Posiciones atómicas

Tipo de átomo	Posiciones de Wyckoff	x	y	z
Sr 1	4c	0.25	0.5970	0.25
C1	4c	0.25	0.25	0.4170
O1	4c	0.25	0.0860	0.4170
O2	8d	0.4780	0.3220)	0.4170

En la siguiente figura se muestra la gráfica del refinamiento Rietveld de la síntesis de la muestra "A", en donde los parámetros del refinamiento son: $\chi^2=1.30$, $R_w=13.42$, $R_{wnb}=10.27$, $R_b=10.01$ y $R_{exp}=10.29$.

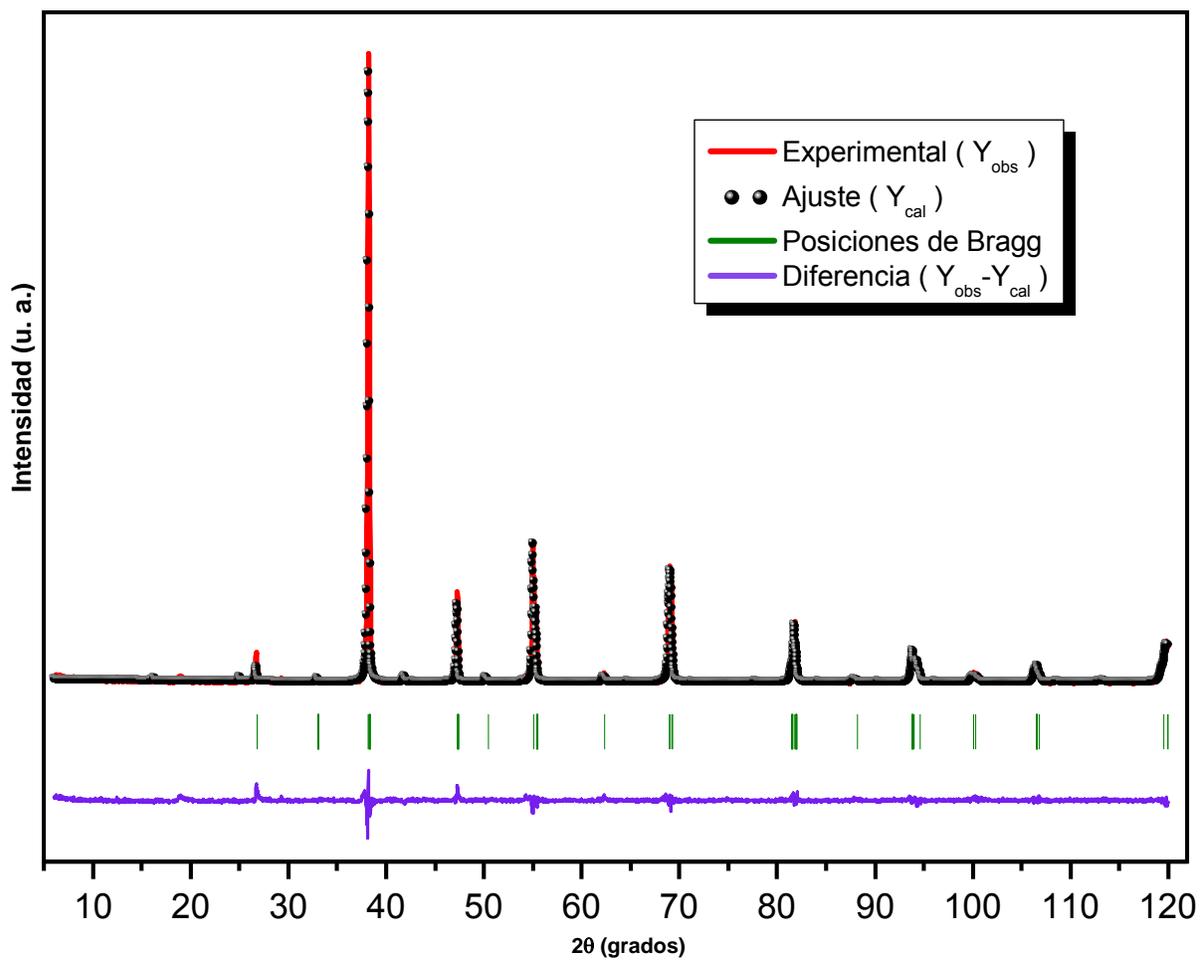


Figura 4.5. Refinamiento Rietveld para la síntesis de la muestra "A"

En la siguiente figura se muestra la gráfica del refinamiento Rietveld de la síntesis de la muestra "B", en donde los parámetros del refinamiento son: $\chi^2=1.37$, $R_w=13.97$, $R_{wnb}=11.48$, $R_b=10.37$ y $R_{exp}=10.19$.

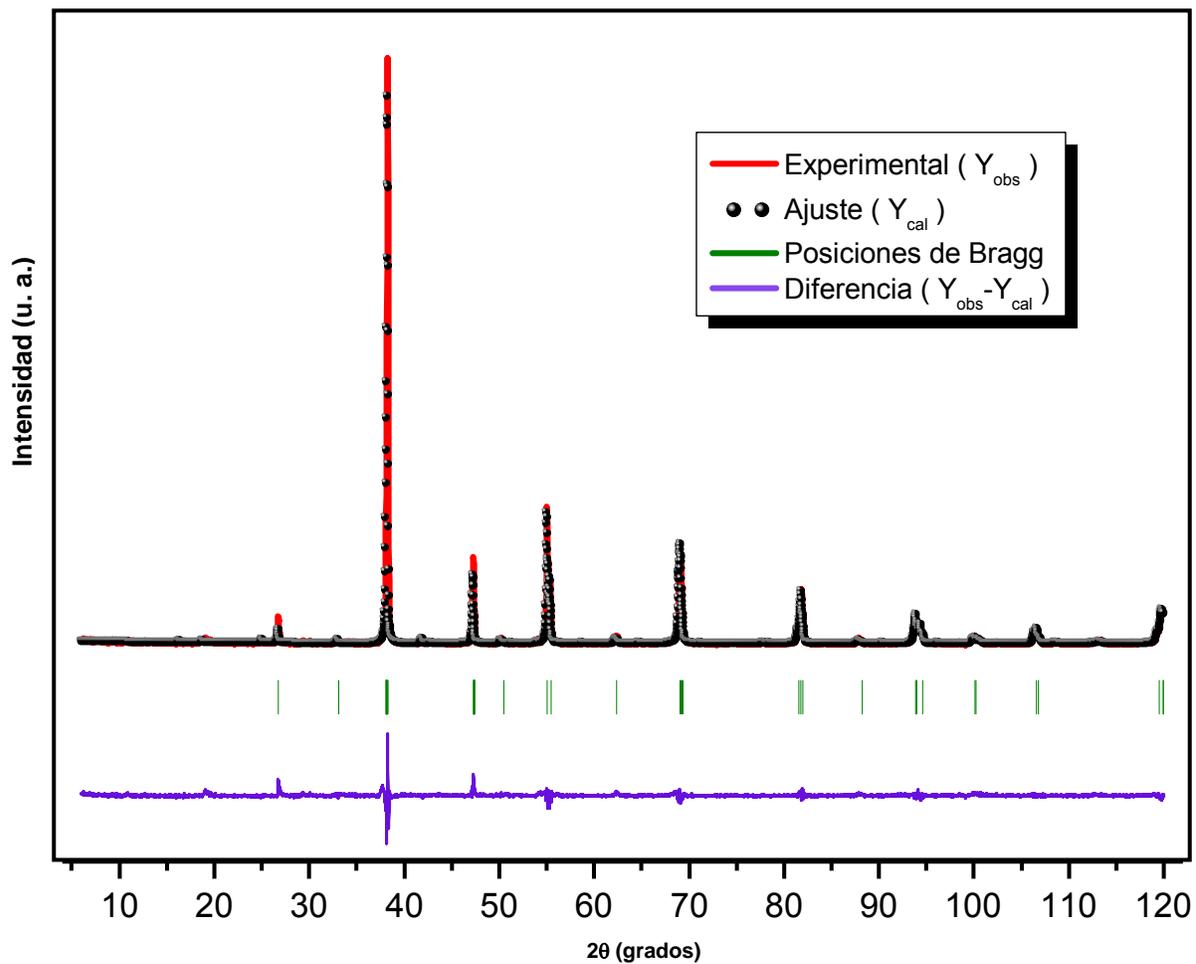


Figura 4.6. Refinamiento Rietveld para la síntesis de la muestra "B".

En la siguiente figura se muestra la gráfica del refinamiento Rietveld de la síntesis de la muestra "C", en donde los parámetros del refinamiento son: $\chi^2=1.68$, $R_w=16.97$, $R_{wnb}=15.88$, $R_b=12.52$ y $R_{exp}=10.10$.

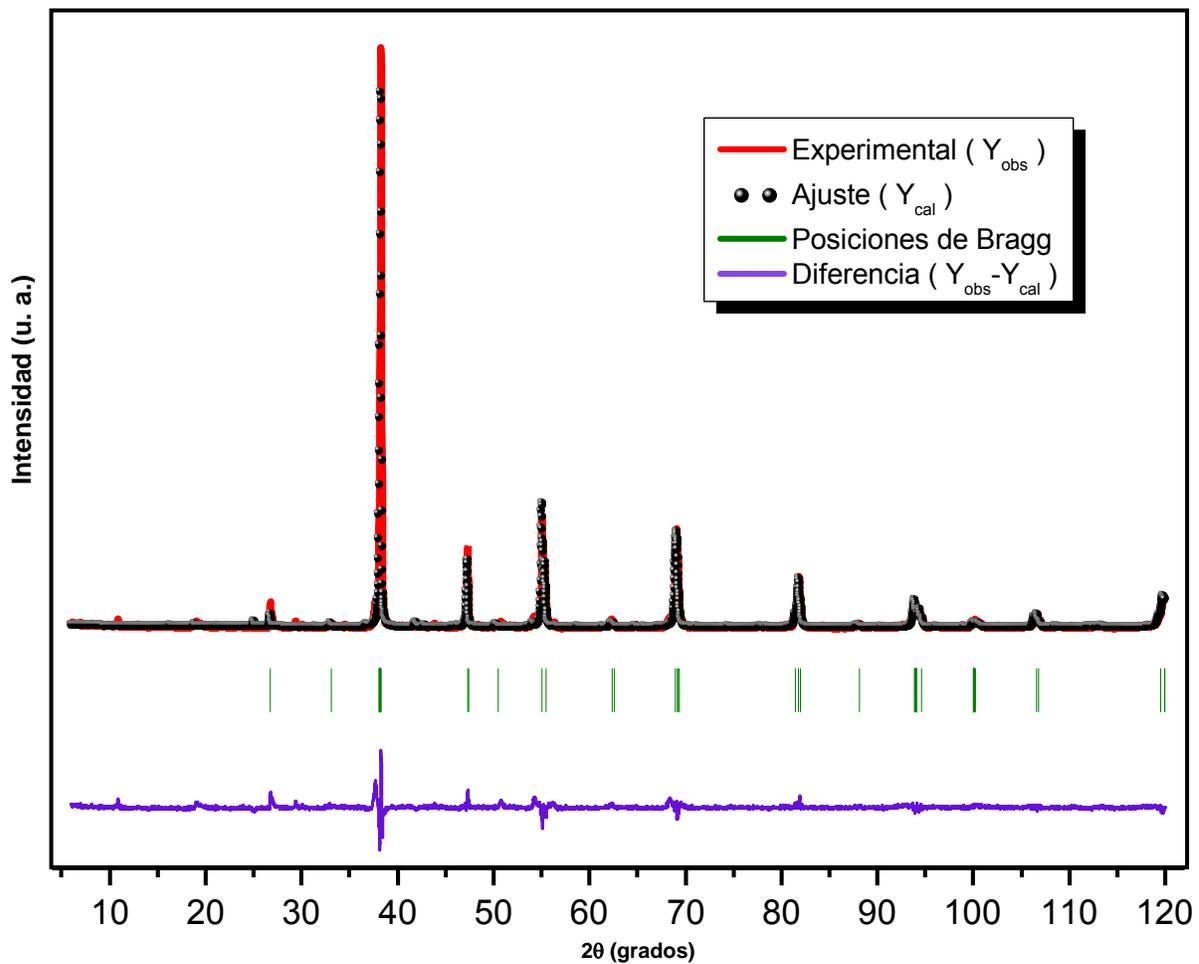


Figura 4.7. Refinamiento Rietveld para la muestra "C".

Tabla 4.1 Datos obtenidos del refinamiento del difractograma de la muestra "A".

Parámetro refinado	Valor
% en peso de $SrFeO_{2.75}$	99.96
a	10.9769(3) Å
b	7.7134(2) Å
c	5.4748(1) Å
Volumen	463.54 Å ³

Tabla 4.3 Datos obtenidos del refinamiento del difractograma de la muestra "B".

Parámetro refinado	Valor
% en peso de $SrFeO_{2.75}$	100
a	10.9776(2) Å
b	7.7120(1) Å
c	5.4748(1) Å
Volumen	463.49 Å ³

Tabla 4.5 Datos obtenidos del refinamiento del difractograma de la muestra "C".

Parámetro refinado	Valor
% en peso de $SrFeO_{2.75}$	100
a	10.9796(3) Å
b	7.7135(2) Å
c	5.4762(1) Å
Volumen	463.78 Å ³

Tabla 4.2 Posiciones de los átomos en la celda unitaria de $SrFeO_{2.75}$, en el refinamiento de la muestra "A".

Tipo de átomo	x	Y	z
Sr 1	0.5	0.	0.5
Sr 2	0	0	0.5
Sr 3	0.2580(4)	0	0
Fe 1	0.5	0.250(1)	0
Fe 2	0.25	0.25	0.5
O 1	0.5	0	0
O 2	0.257(2)	0	0.5
O 3	0.369(1)	0.274(1)	0.230(2)

Tabla 4.4 Posiciones de los átomos en la celda unitaria de $SrFeO_{2.75}$, en el refinamiento de la muestra "B".

Tipo de átomo	x	Y	z
Sr 1	0.5	0.	0.5
Sr 2	0	0	0.5
Sr 3	0.2584(3)	0	0
Fe 1	0.5	0.254(1)	0
Fe 2	0.25	0.25	0.5
O 1	0.5	0	0
O 2	0.259(2)	0	0.5
O 3	0.369(1)	0.274(1)	0.231(2)

Tabla 4.6 Posiciones de los átomos en la celda unitaria de $SrFeO_{2.75}$, en el refinamiento de la muestra "C".

Tipo de átomo	x	Y	z
Sr 1	0.5	0.	0.5
Sr 2	0	0	0.5
Sr 3	0.2600(4)	0	0
Fe 1	0.5	0.253(1)	0
Fe 2	0.25	0.25	0.5
O 1	0.5	0	0
O 2	0.243(2)	0	0.5
O 3	0.370(1)	0.273(1)	0.221(2)

Los resultados de los refinamientos indican que tenemos un 100% de la fase ortorrómbica $SrFeO_{2.75}$ en las síntesis con proporción de sales 1.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$) con 30 minutos o 1 hora de calcinado a $900^{\circ}C$, y en la síntesis con proporción de sales 2.5 ($NaCl + KCl$) a 1 ($SrFeO_{2.5}$) con 2 horas de calcinado a $900^{\circ}C$; además no se encuentra presente en ningún caso la fase tetragonal $SrFeO_{2.87}$, también el refinamiento muestra que no hay carbonato de estroncio en ninguna de las síntesis realizadas.

4.3 Espectroscopía Mössbauer

Se obtuvieron los espectros Mössbauer a temperatura ambiente en un espectrómetro de aceleración constante con una fuente de ^{57}Co en una matriz de rodio (*Rh*), de las tres muestras "A", "B" y "C". Los parámetros Mössbauer son medidos respecto al $\alpha\text{-Fe}$.

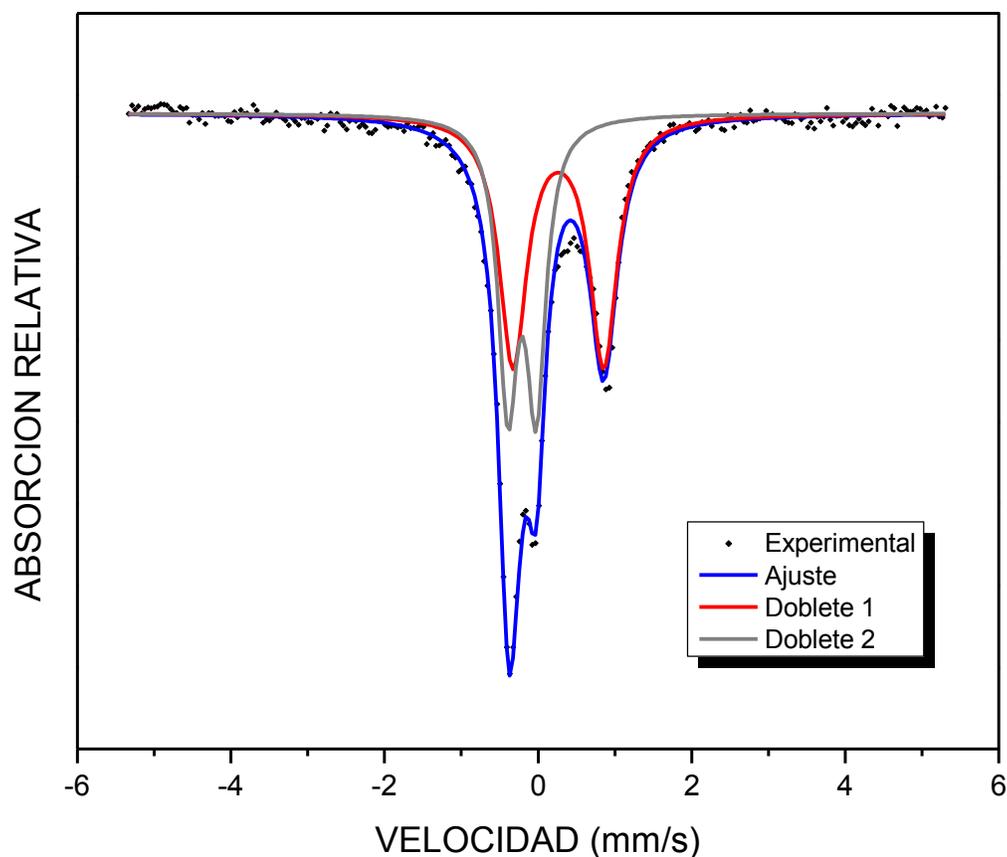


Figura 4.7. Espectro Mössbauer de la muestra "A".

Parámetros Mössbauer

Curva ajustada	IS (mm/s)	ΔQ (mm/s)	% Contribución
Doblete 1	0.383 ± 0.007	1.181 ± 0.013	56.18 ± 1.69
Doblete 2	-0.090 ± 0.005	0.369 ± 0.010	43.82 ± 1.12

Tabla 4.7. Parámetros Mössbauer de la muestra "A".

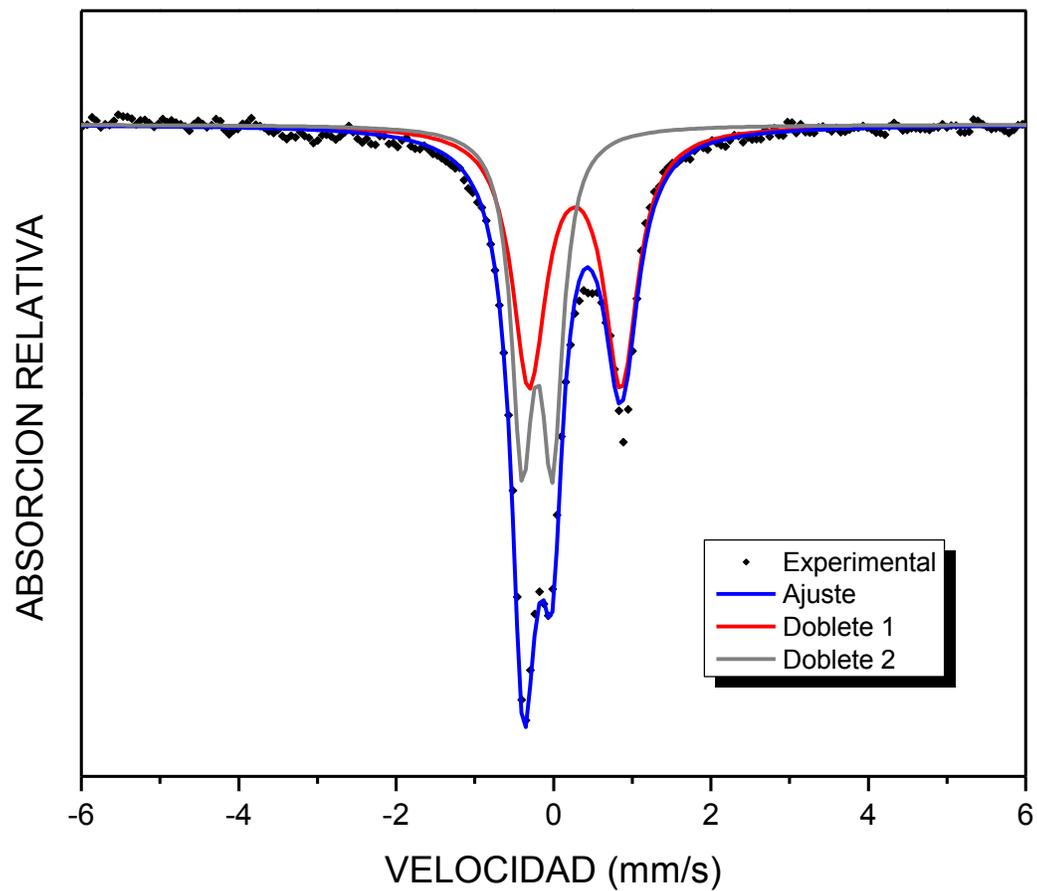


Figura 4.8. Espectro Mössbauer de la muestra "B".

Parámetros Mössbauer

Curva ajustada	IS (mm/s)	ΔQ (mm/s)	% Contribución
Doblete 1	0.393 ± 0.005	1.168 ± 0.010	56.43 ± 1.28
Doblete 2	-0.087 ± 0.004	0.385 ± 0.008	43.57 ± 0.89

Tabla 4.8. Parámetros Mössbauer de la muestra "B".

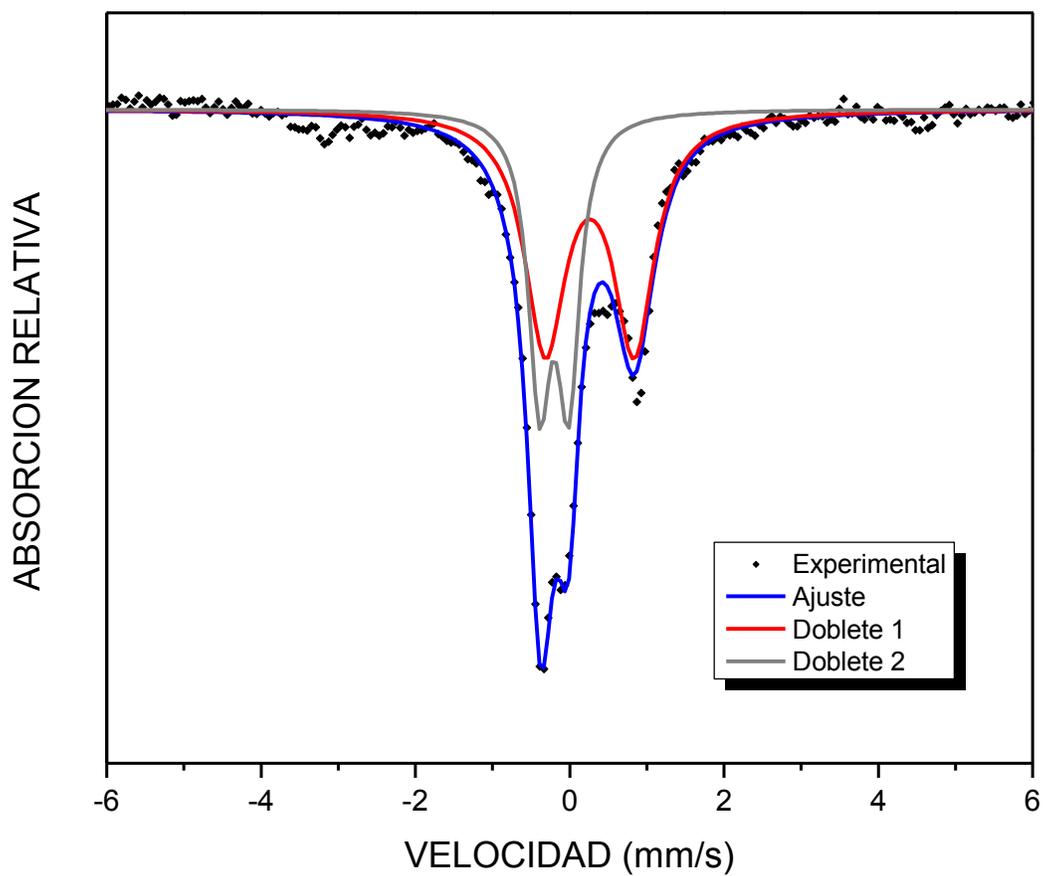


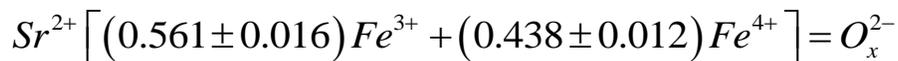
Figura 4.8. Espectro Mössbauer de la muestra "C".

Parámetros Mössbauer

Curva ajustada	IS (mm/s)	ΔQ (mm/s)	% Contribución
Doblete 1	0.389 ± 0.009	1.150 ± 0.017	58.24 ± 1.46
Doblete 2	-0.081 ± 0.008	0.382 ± 0.012	41.76 ± 1.39

Tabla 4.9. Parámetros Mössbauer de la muestra "C".

El ajuste del espectro de la figura 4.7 lo efectuamos con dos dobletes, que de acuerdo con los valores del corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar, indican, para el doblete 1, la presencia de un sitio de Fe^{3+} , y para el doblete 2 un sitio con Fe^{4+} . Considerando la estequiometría del compuesto podemos realizar un balance de cargas, asociando a cada sitio de Fe , el porcentaje que ocupa el doblete al que se asocia en el espectro, este balance se muestra a continuación:



Ya que hay el mismo número de cargas positivas y negativas

$$2 + \left[(1.683 \pm 0.048) + (1.752 \pm 0.048) \right] = 2x$$

$$x = 2.717 \pm 0.048$$

Con el mismo procedimiento se determina “ x ” para las muestras “B” y “C”, obteniendo los siguientes resultados:

$$\text{Para la muestra “B”} \quad x = 2.718 \pm 0.036$$

$$\text{Para la muestra “C”} \quad x = 2.709 \pm 0.056$$

Con base en estos resultados podemos afirmar que:

Las ferritas sintetizadas con la proporción de sal 3 a 1 y calcinada a $900^\circ C$ durante 30 minutos y una hora son:



y la ferrita sintetizada con la proporción de sal 5 a 1 y calcinada a $900^\circ C$ durante 2 horas es:



Observamos que dentro del error de nuestra incertidumbre, estos valores son esencialmente los mismos.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el refinamiento Rietveld, el cual nos indicó un 100% de la fase ortorrómbica:



Conclusiones

Se logró sintetizar por primera vez el compuesto $SrFeO_{2.75}$ con estructura cristalina ortorrómbica a través del método de síntesis por sales fundidas.

Reducimos el tiempo y la temperatura de calcinado para sintetizar $SrFeO_{2.75}$, los cuales van desde 200 horas de calcinado a $1100^{\circ}C$ por el método de estado sólido como menciona Abdul Majid *et al.* [19,20], a nuestros resultados que son de 30 minutos, 1 hora y 2 horas a $900^{\circ}C$ con las proporciones de sal correspondientes, por el método de sales fundidas, lo cual significa un ahorro considerable de energía, principalmente si se desea llevar el método a un nivel de producción mayor. De esta forma la síntesis por el método de sales fundidas presenta grandes ventajas en comparación con el método de reacción de estado sólido.

Obtuvimos los parámetros de red $a = 10.97 \text{ \AA}$, $b = 7.71 \text{ \AA}$, $c = 5.47 \text{ \AA}$ y posiciones atómicas de la estructura cristalina de la fase ortorrómbica para la ferrita de estroncio $SrFeO_{2.75}$, por medio del refinamiento Rietveld.

Determinamos el contenido de oxígeno considerando los porcentajes de ocupación de los dobletes asociados a cada sitio de hierro en los espectros Mössbauer.

Encontramos tres condiciones de proporción de sal y tiempo de calcinado para la síntesis de $SrFeO_{2.75}$ por el método de sales fundidas, las cuales son: dos con la misma proporción de sal 1.5 a 1, con 30 y 60 minutos de calcinado respectivamente, y otra con una proporción de sal 2.5 a 1, y 2 horas de calcinado.

Referencias

- 1 Tesis de Maestría. Propiedades Estructurales y Espectroscopía de Impedancia del Estanato Tipo Perovskita (Ba,Sr)SnO₃. Javier Alonso Cuervo Farfán. Universidad Nacional de Colombia. Depto. De Física, Febrero de 2011.
- 2 Chong Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu. Formability of ABO₃ Perovskites. Journal of Alloys and Compounds 372 (2004) 40-48.
- 3 L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.b. Liu, X. Zhou C.H. Li. Formability of ABO₃ Cubic Perovskites. Journal of Physics and Chemistry of Solid. 69 (2008) 967-974.
- 4 W.F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Segunda Edición Mc. Graw Hill (1993).
- 5 Jewan Chon, Jong-Woo Lee, Sang-Koog Kim. Layer by layer growth of SrFeO_{3-δ} thin films on atomically flat single-terminate SrRuO₃/SrTiO₃ (111) surfaces. Journal of Crystal Growth 312 (2010) 621-623.
- 6 Huan Zhang, Na Li, Keyan Li and Dongfeng Xue. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds, Structural Science, 2007
- 7 Zhongke Wang, Takeshi Sasaki, Naoto Koshisaki, James J. Tunney, Michel L. Post. Crystallized SrFeO_{3-δ} films deposited by pulsed laser ablation without in-substrate heating. Thin Solid Films, 437 (2003) 95-100.
- 8 Ch. Urban¹, S. Janson¹, U. Ponkratz^{1,2}, O. Kasdorf¹, K. Rupprecht¹, G. Wortmann, T. Berthier³, W. Paulus³. Lattice dynamics of SrFeO_{2.5} studied by ⁵⁷Fe-ME and ⁵⁷Fe-NIS. 1 Universität Paderborn, Department Physik, 33095 Paderborn, Germany, 2 ESRF, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France, 3 Université Rennes, LCSIM, UMR 6511, F-35042, Rennes, France.

- 9 J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, and C. W. Kimball. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=2, 4, 8,$ and ∞), and the Relationship to Electronic Magnetic Properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 151, 190-209 (2000).
- 10 P. Adler, A. Lobon, V. Damjanovic, C. Ulrich, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin and B. Keimer. Magnetoresistance effects in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order. *Physical Review B* 73 094451 (2006).
- 11 Peter S. Casey, Daniel Barker, Michael A. Hayward. Charge and structural ordering in the brownmillerite phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{2.5}$ ($0.2 < x < 0.4$). *Journal of solid Stated Chemistry*, Volumen 179, Issue 5 (2006)
- 12 Física del Estado Sólido. H. E. Hall. Editorial Limusa 1978.
- 13 Tesis Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición, por Ana Gabriela Leyva, Universidad Nacional de General San Marín, Republica Argentina 2007.
- 14 Introducción al Método Rietveld, por María Luisa Ramón García, Centro de investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- 15 Espectroscopía Mössbauer, Vivianne Marquina F. y Raúl Gómez G. Laboratorio de Física Atómica y Molecular, Facultad de Ciencias, UNAM. Liga: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsMossb.pdf>
- 16 Mössbauer effect in Lattice Dynamics-Experimental Techniques and Aplicaciones, Yi-Long Chen, De-Ping Yang, Editorial Wiley-Vch 2007.
- 17 Espectroscopía Mössbauer: principios y aplicaciones, José F. Marco, Instituto de Química-Física Rocasolano CSIC, Madrid España.

- 18 Felipe de Jesús Proa Silva, Edgardo Hernández Chavero, Sagrario Martínez Montemayor. Síntesis por sales fundidas y sus aplicaciones en la ciencia de los materiales. *Avances en Química*, 6 (2011) 101-105.
- 19 Abdul Majid, Jim Tunney, Steve Argue, Dashan Wang, Mike Post, Jim Margeson. Preparation of $SrFeO_{2.85}$ perovskite using a citric acid assisted Pechini-type method. *Journal of Alloys and Compounds*, 398 (2005) 48–54.
- 20 Chong Liang, De'an Yang, Zi Yang, Feng Hou, Mingxia Xu. The preparation and oxygen sensitivity of strontium ferrite thin films. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2515-2517.

Este trabajo fue apoyado por la DGAPA, proyecto PAPIIT IN115612.

Agradecemos a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, del Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, por el apoyo brindado para la obtención de los difractogramas de rayos X.