



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS Y ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS SISTEMAS
 Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES
EN EL ÁREA DE DESARROLLO TECNOLÓGICO

P R E S E N T A
EDUARDO ARREDONDO PÁRAMO

DIRECTORA

DR. RER. NAT. YESENIA ARREDONDO LEÓN



MORELIA, MICHOACÁN

JUNIO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 05** del **Comité Académico** de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **31 de mayo del 2022**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Eduardo Arredondo Páramo** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **417081331**, con el trabajo titulado: "**Síntesis y análisis teórico de los sistemas Sr₂XWO₆ (X=Co, Ni, Cu)**", bajo la dirección como tutora de la **Dra. Yesenia Arredondo León**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal:	M. en C. Neftalí Razo Pérez
Secretario:	Dra. Yesenia Arredondo León
Suplente:	Dr. José Núñez González
Suplente:	M. en C. Gabriela Reyes Agustín

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 16 de junio de 2022.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, a la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia y a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por las oportunidad de formar parte de esta institución.

Al *Programa de Apoyo a Procesos de Investigación e Innovación Tecnológica* PAPIIT de la UNAM por el apoyo al proyecto "Fabricación y análisis teórico de celdas solares orgánicas nanoestructuradas", IA104019.

A la *Dirección General de Cómputo y Tecnologías de la Información* DGTIC de la UNAM por el apoyo al proyecto de Supercómputo LANCAD-UNAM-DGTIC-325.

Agradezco a la Dra. Yesenia Arredondo León por dirigir el presente trabajo de tesis, así como todo su enorme apoyo.

Agradezco al Dr. Orlando Hernández Cristobal, del Laboratorio de Microscopía de la ENES UNAM Unidad Morelia, por su gran apoyo y por facilitar el uso del equipo de caracterización SEM, un aporte muy importante para los resultados obtenidos en este trabajo.

Agradezco a la M en C. Gabriela Reyes Agustín por el gran apoyo brindado y por facilitar el equipo de análisis XRD del Laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Michoacán de la UNAM.

Agradezco al M en C. Neftalí Razo Pérez, por su gran apoyo y las facilidades para usar material del Laboratorio de Química de la ENES Unidad Morelia.

Agradezco al Lic. Agustín Martínez Morales y al Lic. Alejandro Rebollar por su apoyo y guía durante mi proceso de titulación. Al Departamento de Servicios Escolares por la atención durante mis estudios de licenciatura y las becas otorgadas.

Agradezco los todos los miembros del jurado:

Presidente: Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal: M en C. Neftalí Razo Pérez

Secretario: Dra. Yesenia Arredondo León
Suplente 1: Dr. José Núñez González
Suplente 2: M en C. Gabriela Reyes Agustín

Por todo su apoyo y comentarios para con el presente trabajo de tesis.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis padres María Luisa y José Eduardo que siempre me han apoyado de todas las maneras posibles, que me han enseñado y dado tanto que no cabría ni en cien páginas.

A mi hermanos Josué y Erandi, por inspirarme a ser mejor persona cada día y por ser mis compañeros de vida.

Agradezco a la Dra. Yesenia Arredondo León por las enseñanzas, la inspiración, el apoyo y la experiencia para llevar a cabo este proyecto conmigo.

Agradezco a todos los profesores por su contribución en mi formación, por sus consejos y conocimientos tan valiosos.

Agradezco a la Dra. Alejandra Castro Carranza por el apoyo durante momentos difíciles y motivación para seguir adelante.

Agradezco a los compañeros de laboratorio y más que eso: buenos amigos. Siempre estuvieron apoyándome y en cada charla tomando café: Andrés, Alejandra, Abril, Pablo y Jorge.

Agradezco a Pablo por su constante ayuda y atención con las sesiones para la caracterización SEM.

Agradezco especialmente a la M.C.Q. Vianey Angélica Mendoza Juárez por apoyarme a lo largo de esta investigación, por sus consejos, por estar en los momentos más necesarios.

Gracias a todos mis compañeros de clase, en especial a José Luis, Karen, Luis Felipe, David, Ricci e Isabel.

Gracias al y a todos los compañeros y amigos (especialmente a Susana) con los que me divertí jugando básquetbol en el equipo de la ENES Morelia.

Gracias al coro de la ENES Morelia por acogerme y al profesor Lalo por todo lo que aprendí de él.

Gracias a Paola por las charlas interesantes, pero sobre todo por convertirse en una gran amiga y hacer más bonito mi tiempo en la ENES Morelia.

Gracias a Lucía por acompañarme, apoyarme y ser una parte muy importante en mi vida.

Dedicatoria

A mis padres, hermanos, familiares, amigos y a cada persona que creyó en mí y me ayudó a seguir adelante en los momentos más necesarios.

"Me pongo el sol al hombro y el mundo es amarillo"
Facundo Cabral

RESUMEN

En esta tesis se investiga un grupo específico de compuestos con una estructura cristalina sencilla, pero con características de potencial aplicación en la generación de materiales para uso en espintrónica. En este año, 2022, se cumplen exactamente 100 años desde el descubrimiento del espín de las partículas a través del experimento de Stern y Gerlach, pero es apenas hace medio siglo que su introducción en nuestra electrónica (de ahí el término de *espintrónica*) hizo del espín un parámetro extra con el cual operar. La manipulación del espín de las partículas se ha convertido en un amplio campo de investigación tanto teórica como experimental. Y en esta tesis se estudia el grupo de tres materiales cerámicos llamados *dobles perovskitas*, con una composición que se abrevia como Sr_2XWO_6 , donde el elemento X es Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Cobre (Cu), en cada caso. Compuestos con este tipo de estructura cristalina muestran una brecha de energía en uno de sus canales de espín, y en varios de ellos se ha descubierto el fenómeno de magnetorresistencia gigante o colosal.

A través de dos caminos distintos, vía sol-gel y vía estado sólido, se sintetizaron los tres compuestos previamente mencionados, y sus propiedades electrónicas se investigaron teóricamente haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), pudiendo reproducir varios de los hallazgos previamente reportados.

La naturaleza interdisciplinaria del tema de sustentabilidad, y lo que se desea transmitir en formación de la Licenciatura de Ciencia de Materiales Sustentables, motivó que se incluyera un breve análisis sobre el aspecto socio-económico que hay detrás de los elementos que conforman nuestros materiales de interés.

ABSTRACT

In this thesis is investigated a specific group of compounds with a simple cristaline structure, but with some characteristics of potential application about the generation of materials on the field of spintronics. This year, 2022, is the 100th anniversary of the discovery of the spin particles through the experiment of Stern and Gerlach, but just half century of its introduction in electronics (there is the concept of *spintronics*) makes the spin an extra operational parameter to use. The handling of the spin of the particles has turned in a wide field of theoretical and experimental research. This thesis studies the group of three ceramic materials called *double perovskites*, with a chemical composition Sr_2XWO_6 where the X element is Cobalt (Co), Niquel (Ni) and Copper (Cu). Compounds with this cristaline structure shows a band gap in one of its spin channels, and in many of them shows the behaviour: giant magnetoresistance or colossal.

Through two different routes: sol-gel and solid state reaction, were synthesized three compunds previously mentioned, and its electronic propperties were theoretically investigated making use of the Density Functional Theory (DFT), reaching the previous results in literature.

The interdisciplinary vision about sustainability, an important point in the bachelor program of Science of Sustainable Materials, has inspired a brief analysis about the socio-economic context of the elements around the materials we are interested on.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	iii
Resumen	ix
Abstract	xi
1 Introducción	1
2 Óxidos metálicos	7
2.1 Propiedades de óxidos metálicos	7
2.1.1 Estructura	7
2.1.2 Propiedades eléctricas	12
2.1.3 Propiedades magnéticas	13
2.1.4 Aplicaciones	18
2.1.5 Análisis socio-económico de los compuestos Sr_2XWO_6 ($\text{X}=\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$)	19
3 Metodología	33
3.1 Síntesis vía reacción en estado sólido	33
3.2 Síntesis vía reacción sol-gel	39
3.3 SEM (<i>Scanning Electronic Microscope</i>)	55
3.4 EDS (<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)	62
3.5 XRD (<i>X Ray Diffraction</i>)	63
3.6 Teoría del Funcional de la Densidad, DFT	71
4 Resultados	75
4.1 Resultados experimentales	75
4.2 Resultados de la teoría de DFT	101
5 Conclusiones	109
Apéndice A	111
5.1 Redes de Bravais	111
Apéndice B	113

Bibliografía

116

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Estructura perovskita simple (oxoperovskita) de $CaTiO_3$	1
1.2	Estructura doble perovskita $A_2B'B''O_6$ considerando los octaedros $B'O_6$ (azul), $B''O_6$ (gris)	2
1.3	Densidad de estados (DOS) de un medio metal, de un material medio metálico arbitrario con conducción de espín <i>up</i> (mayoritarios) y no conduce los espín <i>down</i> (minoritarios) (imagen adaptada de [15])	3
1.4	Número de publicaciones anuales sobre doble perovskita, de la base de datos SCOPUS.	5
1.5	$AB'B''O$ (A= Ca, Sr, Ba, La) reportados. La columna de la izquierda representa el catión B' y la fila de arriba representa el catión B'' . Recuadro en contorno rojo es el que contiene a los compuestos objeto de este estudio. S. Vasala, M. Karppinen/Progress in Solid State Chemistry 43 (2015) (imagen tomada de [6]).	6
2.1	Perovskita simple. El átomo A es color verde, el B es azul y el rojo es el oxígeno.	8
2.2	Doble perovskita Sr_2XWO_6 (generada con VESTA). El átomo A es de color verde; B' es azul octaedros azul traslúcido; B'' es gris octaedros gris traslúcido y el rojo es el oxígeno.	9
2.3	Perovskita simple con octaedro de BO_3 (generada con el software VESTA). El átomo A es color verde, el B es azul con un octaedro azul traslúcido que permite ver su átomo interno y el rojo es el oxígeno.	11
2.4	Estructura doble perovskita extendida Sr_2XWO_6 celdas unitarias (generada con VESTA). El átomo A es color verde, B' es azul, B'' es gris y el rojo es el oxígeno.	11
2.5	Bandas de valencia y conducción para un aislante, un semiconductor y un conductor.	12
2.6	Densidad de estados (DOS) para La_2VMnO_6 (imagen de [35]).	12
2.7	Representación de estados magnéticos antes y después de la temperatura de Curie: ferromagnético, ferrimagnético y antiferromagnético (antes) y paramagnético (después).	14
2.8	Sistema capas Fe-Cr, para n capas (Fe-Cr-Fe) _n , Fe en amarillo y azul, Cr en gris. Con acomodo (de las n capas) ferromagnético (izq.) y antiferromagnético (der.) presentando magnetorresistencia gigante (GMR) (espín up y espín down en verde).	15
2.9	Gráfica de la relación entre la temperatura, el campo magnético externo y la resistividad de $La_{(1-x)}A_xMnO_3$ (imagen tomada de [42]).	16
2.10	Orden de cargas en $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ con x=0.5.	17
2.11	Red $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ porcentaje de vacancias de Ca y Mn^{4+}	18
2.12	Computadora cuántica de IBM.	19
2.13	Quantum Computing; Ion Trapping (Wikimedia Commons, 2020).	21
2.14	Mayores productores mundiales de estroncio (Survey, 2020) [53].	22
2.15	Yacimientos de celestita en México (Secretaría de Economía, 18).	23

2.16	Volumen (<i>guinda</i>) y valor de producción anual (<i>verde</i>) de celestita (Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM),18)[55].	24
2.17	Producción mundial de Cobalto (2019) (Survey, 2020)[55].	24
2.18	Precio de cobalto: auge y caída (Jamie Robertson (BBC News, 2020)[56].	25
2.19	Producción minera mundial de cobre (2019) (Survey, 2020) [53].	27
2.20	Principales estados productores de cobre en México (Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM),18) [55].	28
2.21	Volumen (<i>guinda</i>) y valor de producción anual (<i>verde</i>) de cobre (Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM), 18)[55].	29
2.22	Producción mundial de Níquel (2019) (Survey, 2020)[53].	30
2.23	Precio anual del Níquel (USD/LB) (Servicio Geológico Mexicano, 2020)[57].	30
2.24	Producción mundial de Tungsteno (2019) (Survey, 2020)[53].	31
2.25	Inversión privada y pública de México y otros países desarrollados (Gobierno de México, 2020)[59].	32
3.1	Esquema de nucleación de iones de los precursores (blancos) y sus interfaces, así como el CO ₂ (negro) en reacción de estado sólido para el compuesto Sr ₂ XWO ₆	35
3.2	Reactivos para reacción en estado sólido.	36
3.3	Pesaje en balanza analítica (el reactivo pesado en la imagen es WO ₃); reactivos colocados en mortero de ágata, listos para iniciar las moliendas; y la muestra al final de la molienda (de izq. a der.).	37
3.4	Horno tubular Nabertherm modelo C 530 [63].	37
3.5	Molienda en mortero de ágata para reacción de estado sólido (créditos de fotografía para la Lic. en CMS Alejandra Ramos Vences).	38
3.6	Tamices del número 200 (apertura 0.0029 in)	38
3.7	Viales con muestras tamizadas de los compuestos de interés: Sr ₂ XWO ₆ (X=Co, Cu, Ni) (izq. a der.).	39
3.8	Reacción de policondensación del ácido cítrico y iones metálicos con etilenglicol formando una red poliesterificada.	42
3.9	Reacción de esterificación entre ácido cítrico y etilenglicol mediante calor durante agitación magnética 70°C - 75°C.	42
3.10	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (imagen tomada de [72]).	44
3.11	Vasos de precipitados y agitadores etiquetados para su uso exclusivo en sus respectivas soluciones (créditos de fotografía YAL).	47
3.12	Reactivos pesados en cantidades estequiométricas y sus respectivos frascos (de izq. a der.) Sr(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, 5(NH ₄) ₂ O · 12WO ₃ · 5H ₂ O, C ₆ H ₈ O ₇ , C ₂ H ₆ O ₂ (<i>frasco ámbar de vidrio</i>).	47
3.13	Foto de reactivo Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O pesado en vidrio de reloj (créditos de fotografía YAL).	48
3.14	Montaje del set material necesario para proceso sol-gel.	49
3.15	Soluciones (<i>master solution</i>) para sintetizar Sr ₂ XWO ₆ con X = Co, Cu, Ni, respectivamente de izq. a der. con distintas perspectivas visuales.	49
3.16	Gel para sintetizar Sr ₂ CoWO ₆ y Sr ₂ NiWO ₆ respectivamente en los vasos de precipitados.	50
3.17	Gel para sintetizar Sr ₂ CoWO ₆ , Sr ₂ CuWO ₆ y Sr ₂ NiWO ₆ respectivamente en cápsulas de porcelana.	50

3.18	Horno de secado marca Prendo, modelo HS-60.	51
3.19	Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2CoWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y en proceso de molienda en mortero de ágata con 5 min. de haber iniciado (der.).	51
3.20	Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2CuWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y después de 30 min. de molienda de molienda en mortero de ágata (der.).	52
3.21	Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2NiWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y después de 30 min. de molienda de molienda en mortero de ágata (der.).	52
3.22	Tubo del horno Nabertherm C 530 a 1100°C para TTF.	53
3.23	Crisoles con los polvos de $X=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ después del tratamiento térmico final (TTF) a 1100°C por 24h.	53
3.24	Molienda mecánica en mortero de ágata (créditos para la Lic. en CMS Alejandra Ramos Vences).	54
3.25	Viales con muestras tamizadas de los compuestos de interés: Sr_2XWO_6 ($X=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) (izq. a der.) vía sol-gel.	54
3.26	Esquema de los componentes internos del SEM (lentes condensadores, aperturas, detectores, bobinas de escaneo, bomba de vacío) y el recorrido de los electrones hasta llegar a la muestra (adaptación de [76]).	55
3.27	Esquema de lentes magnéticas (adaptado de [78]).	56
3.28	Clasificación de los electrones por sus distintas trayectorias al interactuar con la muestra y la cámara.	57
3.29	Gráfico de cantidad electrones secundarios y retrodispersados respecto a la energía[83].	58
3.30	Clasificación de los electrones por profundidad en la muestra: Haz de electrones, electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados y Rayos X característicos. [74]	59
3.31	Portamuestras con los compuestos Sr_2XWO_6 ($X= \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) recubierto por nanopartículas de oro.	60
3.33	Micrografías con y sin recubrimiento, (a) Micrografía de Sr_2XWO_6 con recubrimiento de oro. (b) Micrografía de Sr_2XWO_6 sin recubrimiento de oro.	61
3.32	Recubridor por pulverización catódica [86] del laboratorio de microscopia de la ENES UNAM Unidad Morelia. [85]	61
3.34	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300[87]. Actualmente se encuentra en operación del laboratorio de Microscopía de la ENES Campus Morelia [85].	62
3.35	Emisión de rayos X característicos, donde K, L, M: estados más internos de los electrones e^- (figura adaptada de [74]).	63
3.36	Doble detector EDS a 35° opuestos entre sí a 180° para análisis EDS del laboratorio de Microscopía de la ENES Campus Morelia [85].	64
3.37	Difractor de rayos X marca "Bruker". Trayectoria de los fotones hasta la muestra (rojo), trayectoria de los fotones de la muestra al detector (azul) y el cambio de ángulo del detector al medir (amarillo).	65
3.38	Difractograma de rayos X (XRD) de la doble perovskita Sr_2CoWO_6	66
3.39	Difracción de rayos X: siendo (λ) longitud de onda, (θ) el ángulo de incidencia, d la distancia interplanar y la representación de una interferencia constructiva [14].	66

3.40	Preparación de la muestra con el siguiente orden: portamuestras vacío, portamuestras siendo llenado, aplanado y delimitación de la muestra, portamuestras listo para entrar al difractómetro (muestra de Sr_2CuWO_6).	68
3.41	Montaje de muestra en difractómetro (XRD). (a) Muestra siendo montada y ajustada en el difractómetro. (b) Muestra lista para cerrar y comenzar el análisis.	69
3.42	Difractómetro marca <i>Bruker</i> modelo D2-214362 [103] abierto y en funcionamiento en el laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Michoacán, Campus Morelia, UNAM. (a) Difractómetro abierto y listo para colocar la muestra. (b) Difractómetro operando con la muestra adentro y señal de funcionamiento activa.	70
4.1	Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CoWO_6 (2 Co SS) a 3,000 aumentos.	76
4.2	Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CuWO_6 a 10,000 aumentos.	77
4.3	Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CuWO_6 a 10,000 aumentos.	78
4.4	Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2NiWO_6 a 10,000 aumentos.	79
4.5	Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras sintetizadas vía estado sólido (SS).	81
4.6	Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras sintetizadas vía sol-gel (S-G).	82
4.7	Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = Co$ y su línea de tendencia (negro).	83
4.8	Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = Cu$ y su línea de tendencia (negro).	84
4.9	Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = Ni$ y su línea de tendencia (negro).	85
4.10	Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2CoWO_6	86
4.11	Espectro de suma de mapeo (<i>Map sum spectrum</i>) para el compuesto Sr_2CoWO_6	87
4.12	Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6	88
4.13	Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2CuWO_6	89
4.14	Espectro de suma de mapeo (<i>Map sum spectrum</i>) para el compuesto Sr_2CoWO_6	89
4.15	Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6	90
4.16	Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2NiWO_6	91
4.17	Espectro de suma de mapeo (<i>Map sum spectrum</i>) para el compuesto Sr_2NiWO_6	91
4.18	Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6	92
4.19	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CoWO_6 vía estado sólido.	93
4.20	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CuWO_6 vía estado sólido.	95
4.21	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2NiWO_6 vía estado sólido.	96
4.22	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CoWO_6 vía sol-gel.	97
4.23	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CuWO_6 vía sol-gel.	99
4.24	Difractograma para la muestra representativa de Sr_2NiWO_6 vía sol-gel.	100
4.25	A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2CoWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.	102
4.26	Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2CoWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.	102

4.27	Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr_2CoWO_6	103
4.28	A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2CuWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.	104
4.29	Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2CuWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.	104
4.30	Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr_2CuWO_6	105
4.31	A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2NiWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.	106
4.32	Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2NiWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.	106
4.33	Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr_2NiWO_6	107
5.1	Redes de Bravais	112
5.2	Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de NiO.	113
5.3	Espectro de sima de mapeo para microanálisis químico de NiO.	114
5.4	Mapeo por capas para cada elemento en la muestra de NiO y sus impurezas.	115

CAPÍTULO 1 _____ INTRODUCCIÓN

La palabra *perovskita* se refería a un mineral en concreto con la composición del titanato de calcio CaTiO_3 [1]. Este mineral fue descubierto por Gustav Rose y lo nombró en honor a Lev Alexeievitch Perovsky (mineralogista ruso). Actualmente es el nombre de una familia estructural, y esto gracias a que en 1926 el fundador de la geoquímica, Víctor Goldschmidt, produjo las primeras perovskitas sintéticas en la Universidad de Oslo. Llamamos *perovskitas* a los materiales cerámicos que tienen la estructura, estequiometría general y disposición atómica del CaTiO_3 (ver fig.1.1) [2, 3].

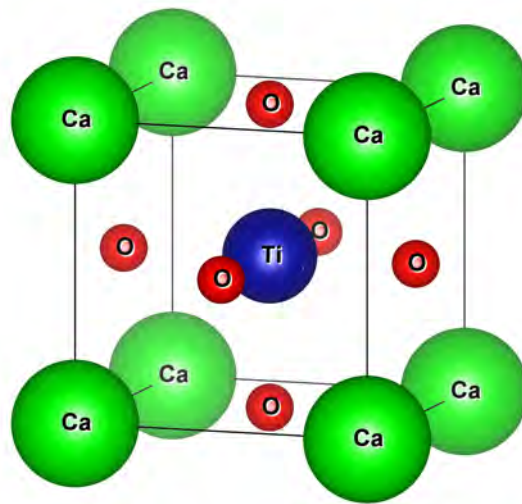


Figura 1.1. Estructura perovskita simple (oxoperovskita) de CaTiO_3

Se tienen dos tipos principales de perovskitas: la primera es la perovskita simple, también llamada *oxoperovskita* [4, 5], del tipo (ABO_3) , en donde solamente existe un sitio en la celda primitiva para el metal de transición, y la segunda es la doble perovskita $(\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6)$ que tiene dos sitios en la celda para los metales en transición. En la doble perovskita, el octaedro BO_6 se encuentra rodeado, a primeros vecinos, de octaedros $\text{B}'\text{O}_6$ y viceversa. La doble perovskita será la estructura atómica de interés en este trabajo [6].

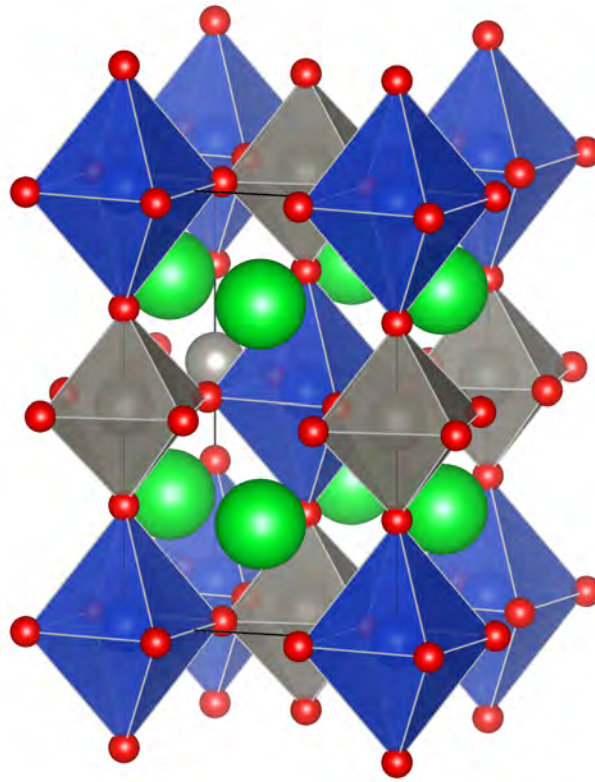


Figura 1.2. Estructura doble perovskita $A_2B'B''O_6$ considerando los octaedros $B'O_6$ (azul), $B''O_6$ (gris)

Los análisis más usados que permiten caracterizar a las perovskitas son: la densidad de estados (DOS), la brecha de energía (band gap), nivel de Fermi, temperatura de Curie, difracción de rayos X (planos y direcciones preferenciales), imágenes SEM (morfología), susceptibilidad magnética, magnetización[7-12].

Al clasificar las dobles perovskitas, después de un análisis, podemos tener comportamientos que van desde los aislantes, es decir, tienen su banda de valencia muy lejana a su banda de conducción ($E_c - E_v > 5\text{eV}$) a conductores que tienen traslapadas estas bandas; y hasta pueden ser semiconductores, donde las bandas tienen una diferencia menor que 5 electronvolts¹ ($E_c - E_v < 5\text{eV}$) e incluso medio-metales con conductividad eléctrica con espín polarizado [14, 15]. La medio-metalicidad se ve representada en la estructura de bandas y en la densidad de estados (DOS), donde para alguno de los dos tipos de espín (*up* o *down*) tenemos un comportamiento continuo en la densidad de estados (metal), mientras que para el otro tenemos un comportamiento como un semiconductor, es decir, una banda discontinua [15, 16] (ver fig.1.3).

¹Unidades de energía con notación eV. Electronvolt está definido como: la energía que posee un electrón al interactuar con un potencial, i.e, 1 eV es la energía que tiene un electrón (e^-) al interactuar con un potencial de 1 V [13]

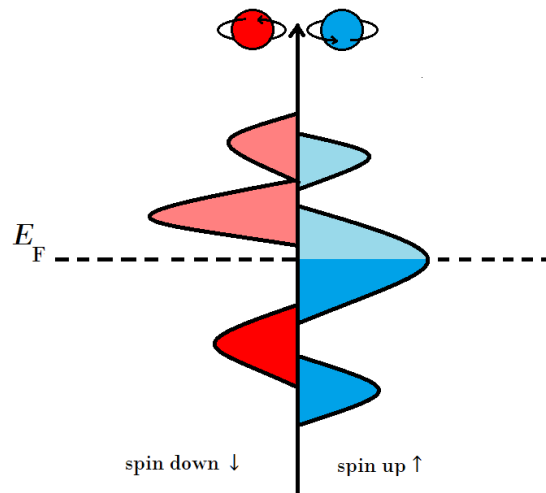


Figura 1.3. Densidad de estados (DOS) de un medio metal, de un material medio metálico arbitrario con conducción de espín up (mayoritarios) y no conduce los espín down (minoritarios) (imagen adaptada de [15])

Pueden exhibir superconductividad de alta temperatura; los órdenes magnéticos de los materiales con estructura doble perovskita van desde los antiferromagnéticos, ferromagnéticos y ferrimagnéticos [14, 17]. Incluso pueden funcionar como dieléctricos o piezoeléctricos en dispositivos electrónicos y sensores (incluso sensores químicos)[18], componentes de memoria magnética, electrodos y electrolitos para celdas de combustibles y súper-capacitores [19], y componentes para celdas solares inorgánicas² [21, 22], oxidación y almacenamiento de NO_x [23], magnetorresistencia gigante en cómputo (válvula de espín) [6, 24].

Debido a estas aplicaciones tan variadas, las convierten materiales de interés para distintos sectores tecnológicos. Por lo anterior, resulta relevante el conocer las características físicas y químicas que clasifiquen al material (mencionadas en el párrafo anterior) y así darle el uso pertinente.

Los materiales con estas estructuras han sido útiles para avances en: piezoelectricidad, magnetorresistencia, superconductores de alta temperatura, conductividad iónica y estudios de estructuras cristalinas [25]. Las perovskitas y dobles perovskitas han sido ampliamente estudiadas 1.4 debido a amplia gama de características posibles, algunas con solo cambiar un elemento o realizar un dopaje [7-11].

El propósito principal es conocer tres cuestiones, que son: el conocer el grado de medio-metalicidad, pasando por el estudio de los fonones en la densidad de estados (DOS), hasta la simulación de la temperatura de Curie, y por añadidura proponer con base en los resultados obtenidos alguna aplicación potencial. Todo lo anterior será estudiado para la doble perovskita tipo Sr_2XWO_6 ($X = Co, Cu, Ni$).

Los resultados más útiles y usados que permiten caracterizar a las perovskitas son: la densidad de estados (DOS) [9], temperatura de Curie, difracción de rayos X (planos y direcciones preferenciales), análisis estructural (grupos espaciales) [7-10], microscopia

²También se investigan celdas solares orgánicas [20].

electrónica de barrido (SEM) exponiendo la morfología [7], espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)³, susceptibilidad magnética, magnetización [7-10].

Planteamiento del problema

Continuamente se desarrolla tecnología que requiere materiales semiconductores, superconductores, medio-metales, magnetorresistentes (gigante o colosal), conductores de espín polarizado, sensores de radiación o movimiento, celdas fotovoltaicas, entre otros. Para hacer realidad esta tecnología es necesario ofrecer una gran variedad de compuestos que cumplan las necesidades de los dispositivos tecnológicos.

Plantear antecedentes aumenta el acervo disponible facilita las investigaciones y proyectos futuros. Considerar unificar el estudio de tres compuestos en los que solo varía un elemento entre ellos, y que estos elementos estén juntos en la tabla periódica ofrece una visión respecto a esa posición atómica en la red de la doble perovskita. Comparando las propiedades con las deseadas se pueden discriminar compuestos más fácilmente para posibles aplicaciones, así como dar información sobre cuáles podrían mejorar las propiedades o aspectos socio-económicos y ambientales.

El ampliar el número de compuestos estudiados proporciona los datos necesarios para elegir elementos que satisfagan la demanda, tengan un precio accesible, un bajo impacto ambiental y sean de fácil extracción. En el marco de la sustentabilidad es esencial que un producto o servicio cuente con buenas condiciones socio-económicas, así como un bajo impacto ambiental⁴.

Justificación

Los avances en campos como la electrónica y la espintrónica requieren materiales que los hagan posibles en como parte de dispositivos, para usarlos alrededor de temperatura y presión estándar (25°C, 1 atm) y presenten buena estabilidad, además se busca sintetizarlos sin necesidad de usar altas presiones para que sea menos costoso energéticamente, y por los resultados mostrados en las investigaciones al respecto 1.5 estos compuestos que son el objeto de estudio presentan estas ventajas.

Considerando que más adelante se plantea hacer un análisis socio-económico y ambiental en el marco de la sustentabilidad para saber si los compuestos a sinterizar tienen elementos escasos o difíciles de extraer. Lo cual marcaría la pauta para una posible aplicación en un dispositivo en el futuro.

Es sumamente importante buscar distintas características: magnéticas, eléctricas, estructurales, entre otras. Las características sirven para distintos propósitos en los dispositivos, como: magnetorresistencia (gigante o colosal) para almacenamiento de información en computación, o medio-metalicidad para conducir corriente de espín polarizado, inyección

³Puede ser utilizado indistintamente EDS, EDX, incluso EDXS. También existe el Análisis de Dispersión de Energía de rayos X (EDXA)* y Microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDXMA)

⁴Debe compararse con un producto o servicio ya existente, para poder decir que es más sustentable (sostenible) que el otro.

de espín, sensores de radiación o celdas fotovoltaicas⁵, y más.

Como se dijo en el planteamiento del problema, al aumentar el número de compuestos estudiados, ampliamos las posibilidades para lograr mejorar un dispositivo futuro en sus características físicas u ofreciendo una alternativa más económica, social y ambientalmente viable en términos de producción.

Hipótesis

Los compuestos Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$) presentan estructura doble perovskita; son sintetizables a una atmósfera de presión vía estado sólido y vía sol-gel; son medio-metálicos para los casos $X=Co, Cu$, mientras que en $X=Ni$ es un semiconductor; antiferromagnéticos. Los resultados simulados computacionalmente coincidirán con los resultados experimentales, con diferencias debidas a defectos en la red e impurezas.

Antecedentes

Las perovskitas han sido estudiadas en muchos compuestos gracias a sus propiedades, esto se ve en las gráficas de la base de datos SCOPUS [1.4](#)

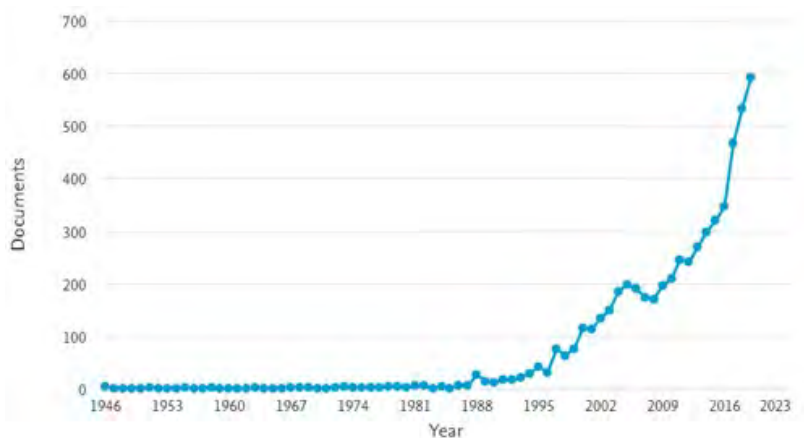


Figura 1.4. Número de publicaciones anuales sobre doble perovskita, de la base de datos SCOPUS.

Se tienen muchas posibilidades de análisis y comportamiento en las investigaciones previas, complementándose en puntos clave como: abordar compuestos con elementos diferentes ($X=Co, Ni, Cu$), distintas técnicas de caracterización, técnicas de síntesis, objetivos e incluso perspectivas.

⁵Existen varias tecnologías fotovoltaicas como: las de doble perovskita, orgánicas, híbridas (orgánicas e inorgánicas), silicio amorfo, entre otros.

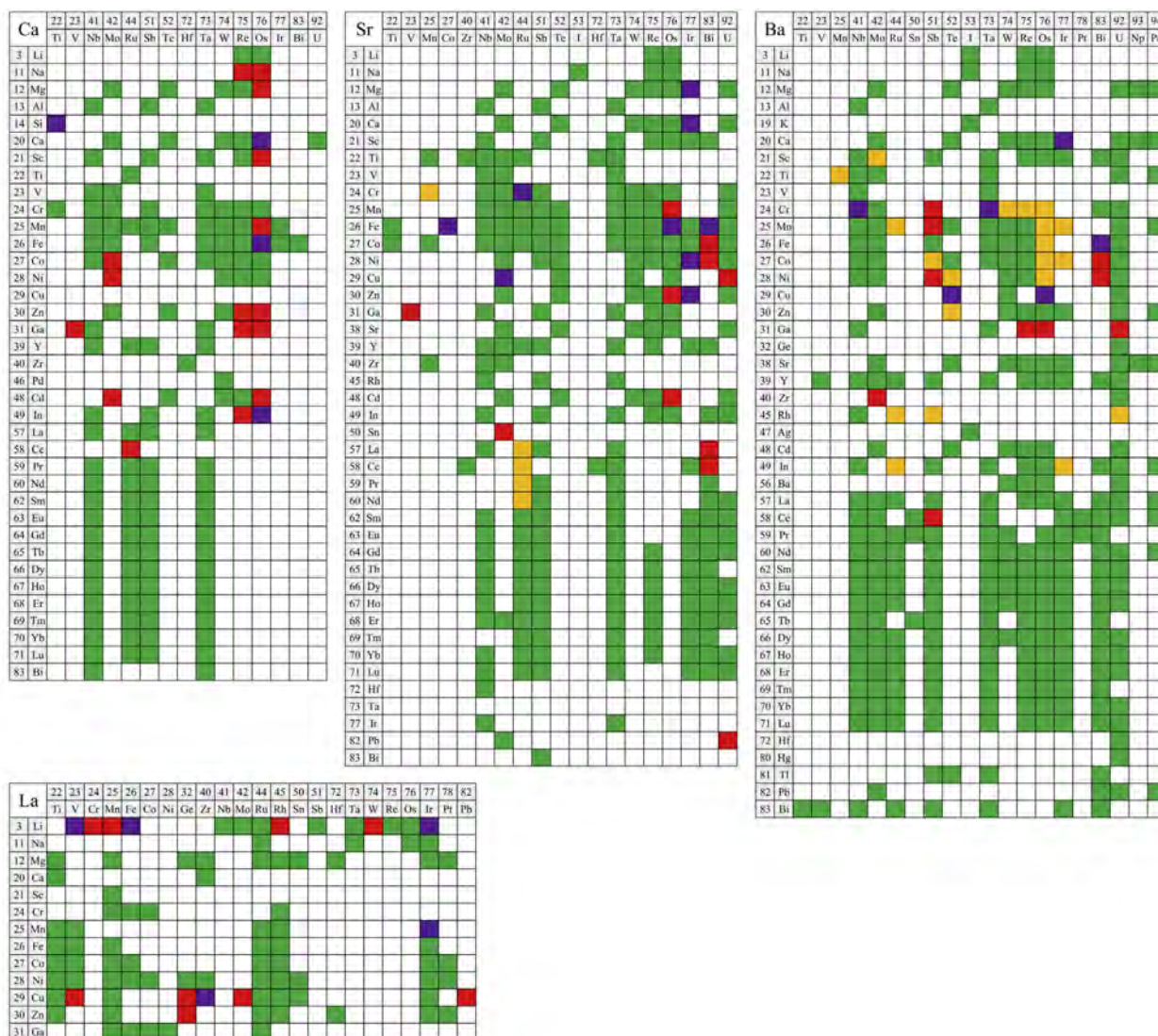


Figura 1.5. $AB'B''O$ ($A = Ca, Sr, Ba, La$) reportados. La columna de la izquierda representa el catión B' y la fila de arriba representa el catión B'' . Recuadro en contorno rojo es el que contiene a los compuestos objeto de este estudio. S. Vasala, M. Karppinen/Progress in Solid State Chemistry 43 (2015) (imagen tomada de [6]).

En la figura anterior (1.5), el recuadro en contorno rojo es el que contiene a los compuestos objeto de este estudio. El color verde es la combinación de elementos que puede ser sintetizado a presión atmosférica, el color morado representa la combinación de elementos que son estabilizados usando altas presiones o síntesis con alta presión parcial de oxígeno, para los amarillos no se estructura doble perovskita, mientras que los rojos son compuestos que no se forman. Los números junto a los elementos son el número atómico (v. g. 27 Co, 28 Ni, 29 Cu y 74 W) [6].

CAPÍTULO 2 _____ ÓXIDOS METÁLICOS

2.1 PROPIEDADES DE ÓXIDOS METÁLICOS

Los óxidos metálicos pueden comportarse como conductores o semiconductores e incluso medio-metales o superconductores, estas son propiedades eléctricas. También tienen propiedades magnéticas como lo son el ferro-, ferri- y antiferro- magnetismo. Cuentan con estructuras cristalinas las cuales se componen de una celda unitaria que se repite a lo largo de la red. Además propiedades mecánicas como esfuerzos, resistencia o dureza y también propiedades térmicas como punto de fusión (*melting point*), esta última resulta ser importante para los óxidos metálicos (CoO NiO, CuO, WO₃) de los cuales se parte para la síntesis de los compuestos de interés Sr₂XWO₆ (X=Co, Ni, Cu), pueden consultarse en la siguiente tabla (2.1).

Cuadro 2.1. Reactivos utilizados, su respectiva fórmula química y su punto de fusión.

Nombre	Fórmula química	Temperatura de fusión
Óxido de estroncio (II)	SrO	2430°C
Óxido de cobalto (II)	CoO	1,830°C
Óxido de cobre (II)	CuO	1,336°C
Óxido de níquel (II)	NiO	1,955°C
Óxido de tungsteno (VI)	WO ₃	1,472°C

Es importante recordar y mantener presente con esta tabla, la cual será una gran herramienta que será de gran utilidad más adelante en la sección de resultados.

2.1.1 Estructura

La estructura de un material puede ser descrita en cinco niveles: macroestructura (mayor a 1000 nm) con propiedades como los recubrimientos superficiales, porosidad y grietas; microestructura (10nm - 1000 nm) que estudia las propiedades como el tamaño promedio de grano, homogeneidad del tamaño de grano, orientación de grano y otras que describen los defectos en los materiales; mientras que nanoestructura arreglos atómicos de corto y largo alcance, estructura atómica [26].

Una estructura cristalina es la reproducción hasta el infinito de una celda unitaria, la cual funciona como la unidad mínima de un material cristalino y no amorfo, está formada por átomos en posiciones específicas [14]. A las anomalías o cambios en la estructura cristalina se les denomina impurezas, tanto en la deformación de algunas celdas unitarias o un elemento distinto en algún punto de algunas celdas unitarias. Mientras que los materiales amorfos no tienen una estructura con un orden de largo alcance [26]. En un material la estructura puede influir en propiedades del mismo, tales como: propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas, por lo que conocerla y estudiarla es fundamental [6].

Hay varios tipos de celdas unitarias y las más básicas se encuentran incluidas en las redes de Bravais : celda cúbica, Triclínica, Monoclínica, Ortorrómbica Tetragonal, Trigonal, Hexagonal, entre otras (ver Apéndice A - 5).

La perovskita simple tiene una celda unitaria que puede parecerse a una celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o una centrada en las caras (FCC) dependiendo qué átomo se elija como referencia en el centro, aunque lo cierto es que es mejor describirla como una estructura diferente. La perovskita simple puede describirse como una celda BCC con el ion A en el centro del cubo y el ion B en los vértices, solamente que se deben considerar los átomos de oxígeno que están a la mitad de las aristas del cubo [14].

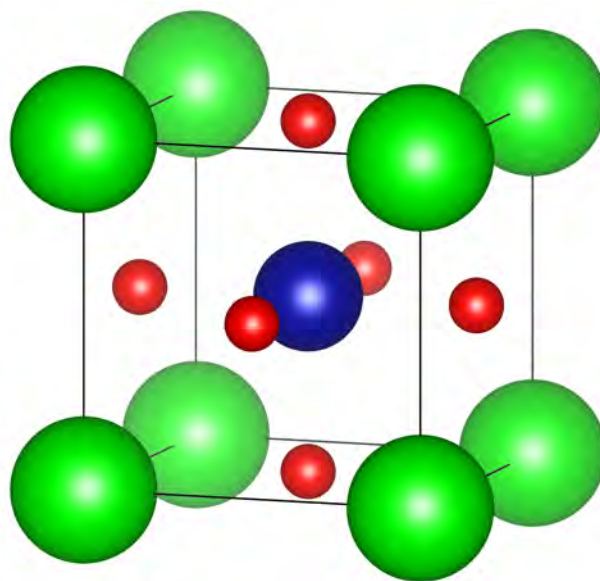


Figura 2.1. Perovskita simple. El átomo A es color verde, el B es azul y el rojo es el oxígeno.

Los átomos B al estar junto a los átomos de oxígeno forman octaedros BO_6 , donde los aniones de oxígeno están unidos a dos átomos A y a cuatro átomos B. Estos octaedros están a lo largo de toda la red cristalina como se puede ver en la imagen (2.1) generada con VESTA ¹. La doble perovskita es como si se describiera un dopaje [12] [28] [29]

¹Visualization of Electronic and Structural Analysis: VESTA, por sus siglas en inglés, es un software que permite la visualización en 3D de modelos estructurales, densidades electrónicas y nucleares y morfologías cristalinas [27].

de la mitad de átomos B, que es una sustitución de un elemento por otro en la red en un porcentaje o proporción dado y se representa como $AB'_{1-x}B''_xO_3$. Si se piensa en una sustitución del 50 por ciento (0.5) $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$. Por lo que ahora al ser de esta forma se requieren más átomos para describir la celda unitaria de esta red cristalina y al multiplicarlo por dos se puede representarla como $A_2B'B''O_6$ 2.2. Incluso hay las dobles perovskitas, así como las simples y otras estructuras pueden ser dopadas y así ser un compuesto con propiedades distintas. Dopar es sustituir un átomo en un porcentaje de celdas unitarias, y esto normalmente está indicado de forma decimal, por ejemplo se está dopando con Lantano (La) a Sr_2FeMoO_6 en $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ donde x puede tomar valores desde 0 hasta 1 [12, 28, 29].

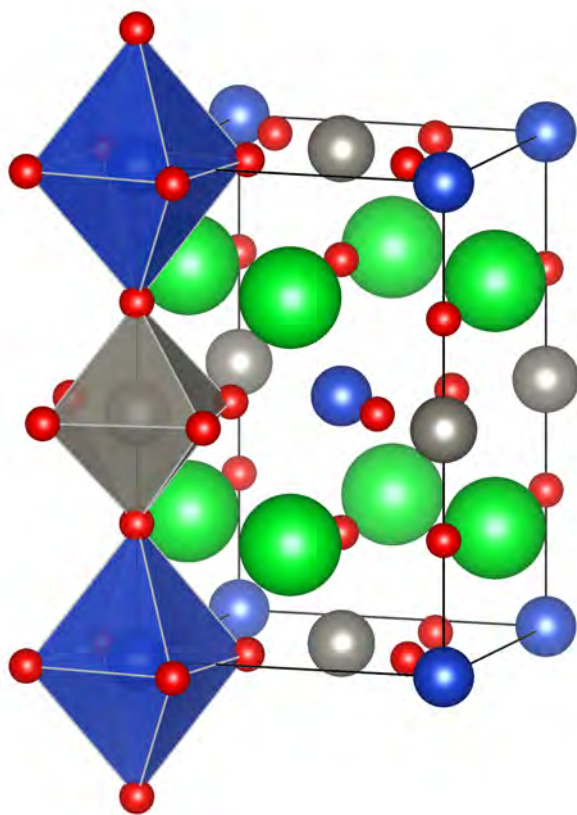


Figura 2.2. Doble perovskita Sr_2XWO_6 (generada con VESTA). El átomo A es de color verde; B' es azul octaedros azul traslúcido; B'' es gris octaedros gris traslúcido y el rojo es el oxígeno.

Como se observa en la figura 2.2 átomo A es para metales alcalinos, mientras que B (perovskita simple), B' y B'' son metales de transición, mientras que el oxígeno se mantiene para ambas, aunque hay otros grupos de dobles perovskitas. Por lo dicho en el párrafo anterior, el catión A es típicamente el más voluminoso, seguido por los cationes (B) B' y B'' y por último el oxígeno que típicamente es el menos voluminoso de todos y esto funciona tanto para perovskitas simples como para dobles perovskitas.

Existen dobles perovskitas en las que este elemento es distinto y se representan como ABXY [30, 31]. Los compuestos que son de interés son del tipo en las que el oxígeno está

presente: $A_2B'B''O_6$ los cuales se registran en cerca de mil, más de 800 tienen $A = Ca, Sr, Ba$ o La [6].

Para el ion A en la mayoría de casos registrados en la literatura (bibliografía) tiene un número de oxidación $2+$, alrededor de 720 compuestos, como el Ca, Sr, Ba o Pb , lo cual se cumple para nuestros tres compuestos de interés; para los que tienen número de oxidación $3+$ registran alrededor de 200 compuestos y en estos el más común es el La ; mientras que sólo existen alrededor tres compuestos con A^{1+} . El que haya considerablemente más tipos de compuestos reportados con A^{2+} es debido al tamaño del átomo. El átomo A^{3+} es más pequeño, lo cual estresa la red y por lo tanto tiende a formarse menos.

Una forma de medir la relación de la estabilidad de la estructura y el número de oxidación (tamaño del átomo) para la formación de una doble perovskita tipo $A_2B'B''O_6$ cuando A^{2+} , el número de oxidación para los cationes B' B'' deben sumar 8 y promediar 4, con las combinaciones posibles: $B'^{4+}, B''^{4+}; B'^{3+}, B''^{5+}; B'^{2+}, B''^{6+}; B'^{1+}, B''^{7+}$, mientras que para A^{3+} deben sumar 10 y promediar 5, por lo que es más complicado encontrar estos números de oxidación [6].

Las dobles perovskitas ($A_2B'B''O_6$) dependen del ordenamiento catiónico del sitio B [6].

Factor de tolerancia de Goldschmidt, t , calcula la distorsión en las perovskitas $A_2B'B''O_6$ (ver ec. 2.1):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Donde r_A es el radio atómico del ion A , r_O el radio del ion oxígeno, mientras que r_B es el promedio del radio de los iones B' y B'' , el promedio del número de oxidación promedio para los átomos B' y B'' es $4+$, por lo que se puede calcular el radio atómico para cada uno, además de que el ion A tiene número de oxidación $2+$.

Cuando $t < 1$ (en la ec. 2.1) el ion A es más pequeño que el que sería el tamaño ideal para la estabilidad y las distorsiones, esta carencia en el tamaño se ve compensada por una inclinación de los octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$. Mientras que cuando $t > 1$ el tamaño es más grande de lo ideal para la estructura por lo que se comienzan a formar estructuras hexagonales y no dobles perovskitas [6, 28, 32, 33].

Octaedros

Si se observan los átomos B' y B'' (B) y su vecindad con los átomos de oxígeno se ve que están unidos a seis de estos y así al unir los átomos de oxígeno se forman octaedros como se ve en la figura 2.4. Los octaedros en la estructura perovskita simple y doble perovskita respectivamente se representan como BO_6 para la perovskita simple, mientras que para la doble perovskita son de dos tipos $B'O_6$ y $B''O_6$ ya que ahora se tienen dos tipos de átomos en la posición B : B' y B'' . Estos octaedros al igual que los de la perovskita simple también están a lo largo de toda la red [33]. Estos octaedros son importantes ya que pueden tener cierta rotación dependiendo de los elementos en los sitios de la red y a su vez este es un indicador de estabilidad.

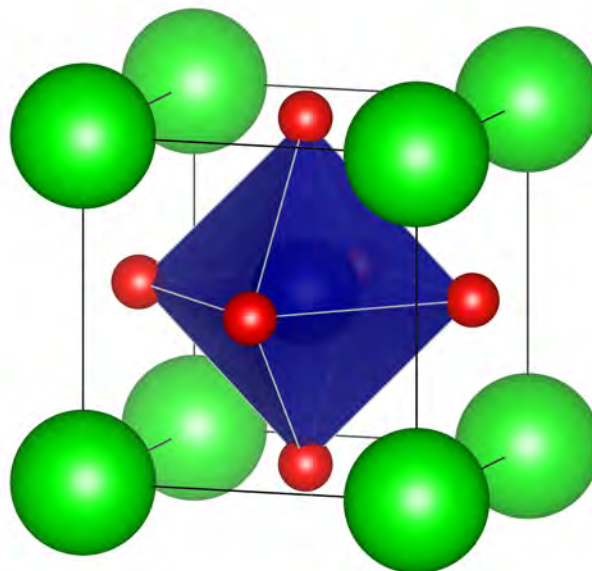


Figura 2.3. Perovskita simple con octaedro de BO_3 (generada con el software VESTA). El átomo A es color verde, el B es azul con un octaedro azul translúcido que permite ver su átomo interno y el rojo es el oxígeno.

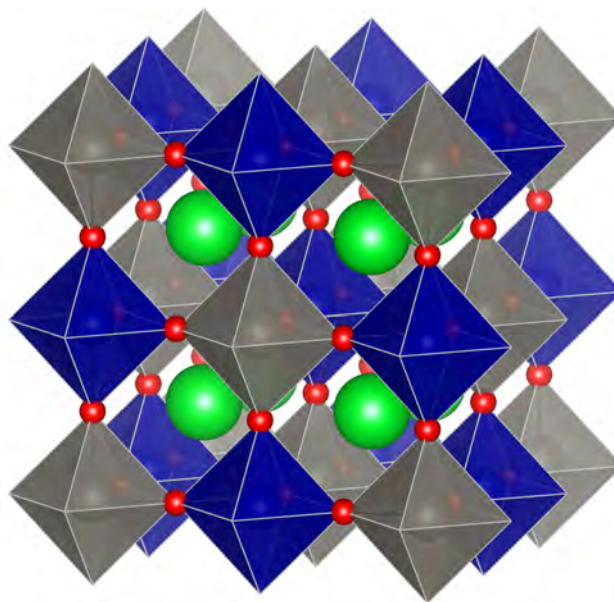


Figura 2.4. Estructura doble perovskita extendida Sr_2XWO_6 celdas unitarias (generada con VESTA). El átomo A es color verde, B' es azul, B'' es gris y el rojo es el oxígeno.

La perovskita simple tiene su octaedro en el centro del cubo en la estructura (ver fig.2.3). La doble perovskita mostrando los octaedros transmite visualmente más información, esto hace más fácil entender la red al ver esta unidad que se repite simplemente extendiendo la red, además que aparecen nuevos motivos (geométricos) para los átomos B' y B'' como el formado por los octaedros azules y grises respectivamente (ver fig.2.4).

2.1.2 Propiedades eléctricas

Existen materiales metálicos (conductores), semiconductores y aislantes. Esto debido a la disposición de las bandas de valencia y conducción, donde para un metal conductor: las bandas se traslapan; en un semiconductor: la brecha entre ellas es menor a 5 eV; mientras que para un aislante: la brecha es mayor. [14] (ver fig. 2.5).

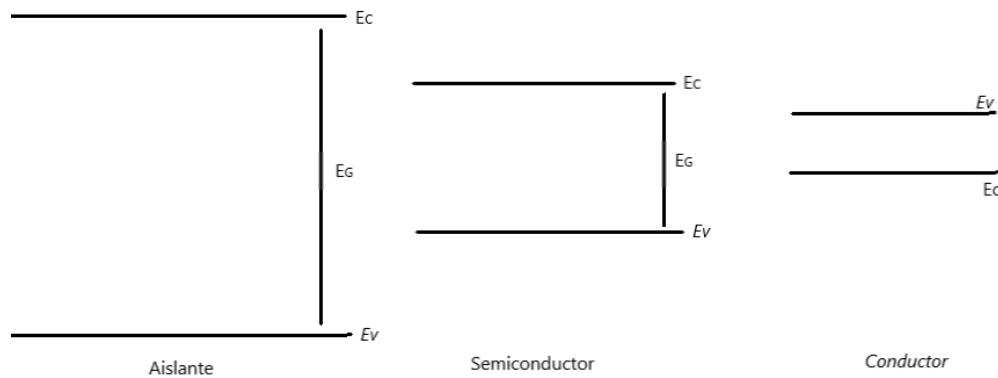


Figura 2.5. Bandas de valencia y conducción para un aislante, un semiconductor y un conductor.

Los materiales medio-metálicos conducen solamente en una dirección de espín, es decir, para un espín se comportan como un metal y para el otro espín como un semiconductor o aislante [34], tal como fue visto en la fig. 1.3 y en la fig. 2.6.

Las perovskitas ABO_3 y las dobles perovskitas $AB'B''O_6$ tienen una estructura cristalina y composición relativamente simple, comparadas con $V_7MnFe_8Sb_7As$ que también presentan comportamiento medio-metálico con orden antiferromagnético. Existe un estudio donde se estudia el compuesto La_2VMnO_6 , que tiene una estructura y composición $AB'B''O_6$, al cual se le atribuye un comportamiento medio-metálico, lo que lo vuelve útil para aplicaciones espintrónicas en un futuro [35].

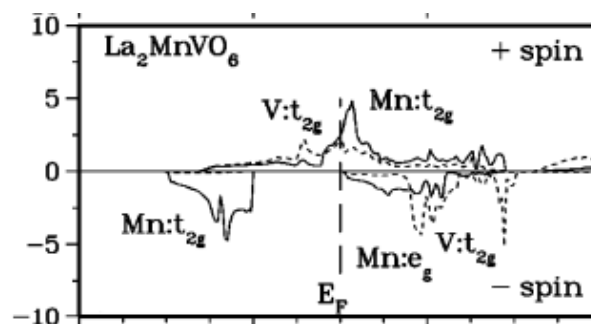


Figura 2.6. Densidad de estados (DOS) para La_2VMnO_6 (imagen de [35]).

Los medio-metales antiferromagnéticos como lo son los compuestos Sr_2XWO_6 tienen corriente de espín polarizado a pesar de no generar campo magnético externo al anular

las contribuciones de momentos magnéticos. Esto no interfiere con el concepto antiferromagnético, lo hacen de manera ordenada ya que este comportamiento viene desde la celda unitaria, coincidiendo que las contribuciones de los iones suman un momento magnético igual a cero [36].

El que tengan corriente de espín polarizado sin generar un campo magnético, tiene un gran potencial para investigar sus propiedades y además ventajas que ofrezcan alternativas para el desarrollo de dispositivos espintrónicos y sus componentes [35].

2.1.3 Propiedades magnéticas

Al hablar de magnetismo en un material es importante recordar que el momento magnético es una magnitud que posee una dirección (vector), partículas como el protón o el electrón tienen momento magnético y esto también sucede para átomos. Cuando los momentos magnéticos se alinean en una dirección en una región específica, se les llama dominio magnético [37].

Existen tres tipos de formas en las que se orientan los dominios magnéticos antes de la temperatura de Curie, después de dicha temperatura estos acomodados cambian y se tiene un estado paramagnético, que es un estado que tiene dominios desordenados (al azar) que anulándose entre sí con una $M=0$ y al aplicárseles un campo magnético externo tienden a alinearse con las líneas de campo, pero se contrarresta con la tendencia de los momentos magnéticos a su orden aleatorio, el cual se debe a la agitación térmica, por lo que por debajo de una temperatura específica para cada material esta aleatoriedad disminuye para dar lugar a un acomodo ordenado.

En los dominios ferromagnéticos suman en la misma dirección, lo cual da una magnetización $M > 0$, mientras que en los estados ferrimagnéticos se tiene una suma en una dirección, pero se ve disminuida por dominios magnéticos no alineados, dejando una magnetización positiva ($M > 0$), aunque típicamente menor que si fuera un material ferromagnético. Por último los materiales antiferromagnéticos son los que tienen aproximadamente la misma cantidad de dominios magnéticos en direcciones contrarias por lo que anulan su contribución magnética y arrojan una magnetización $M=0$, estos se diferencian del paramagnetismo en el orden de los dominios (ver fig. 2.7).

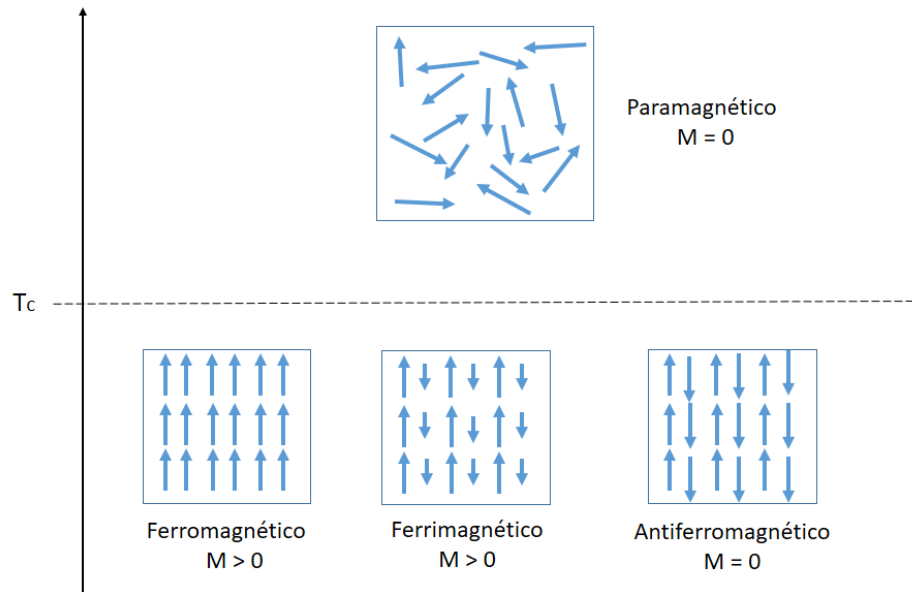


Figura 2.7. Representación de estados magnéticos antes y después de la temperatura de Curie: ferromagnético, ferrimagnético y antiferromagnético (antes) y paramagnético (después).

La magnetorresistencia (MR) la variación de la resistencia eléctrica debida a la aplicación de un campo magnético externo, se expresa como se ve en la ecuación 2.2 [38, 39]:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (2.2)$$

MR: Magnetorresistencia.

ρ : resistividad.

$\rho(H)$: resistividad con un campo magnético externo H .

$\rho(0)$: resistividad con un campo magnético externo igual a cero.

Que es un cambio en la resistencia, por lo que puede escribirse como lo siguiente $MR = \delta R/R$ [39].

La magnetorresistencia tiene su origen desde el descubrimiento de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) por William Thomson (Lord Kelvin) en 1857 utilizando materiales ferromagnéticos, en que se mide; la magnitud de la AMR satura para campos alrededor de 5-10 Oe². Si resistividad disminuye [$\rho(H) < \rho(0)$] aplicando un campo magnético externo H . Donde la MR es negativa si H_{\parallel} es paralelo; mientras que si la resistividad aumenta [$\rho(H) > \rho(0)$] con el campo magnético externo H . La magnetorresistencia (MR) es positiva si H_{\perp} es perpendicular, por lo que depende de la dirección. Este comportamiento fue aprovechado en la década de los setenta para memorias que almacenaran

²Oe es una unidad del sistema c.g.s para describir la intensidad de un campo magnético por inducción magnética[40].

información [41]. Tuvo que transcurrir más de un siglo para que en 1988 Albert Fert y Peter Grünberg descubriesen la magnetorresistencia gigante (GMR) otorgándoles el premio Nobel de Física en 2007, que consiste en un arreglo de al menos dos capas ferromagnéticas como hierro (Fe) separadas por una capa muy delgada (≈ 1 nm) de metal no ferromagnético como cromo (Cr) [38].

Cuando pasan electrones con espín alineado con el momento del material ferromagnético se ven fuertemente desviados en esa dirección (trayectorias con líneas continuas), mientras que cuando está en dirección contraria al momento magnético prácticamente no se desvían (trayectorias con líneas punteadas), por lo que los que están alineados con el momento ferromagnético presentarán mayor resistencia (ver fig. 2.8). Ahora considere aplicar un campo magnético externo se alinean en una sola dirección, que cuando no se aplican las resistencias de las capas se suman en serie y cuando hay campo magnético externo en paralelo, cabe recordar que esto es para n capas, por lo que esta diferencia crece y al aplicar campo magnético externo se tiene menos resistencia para el segundo caso (campo magnético externo).

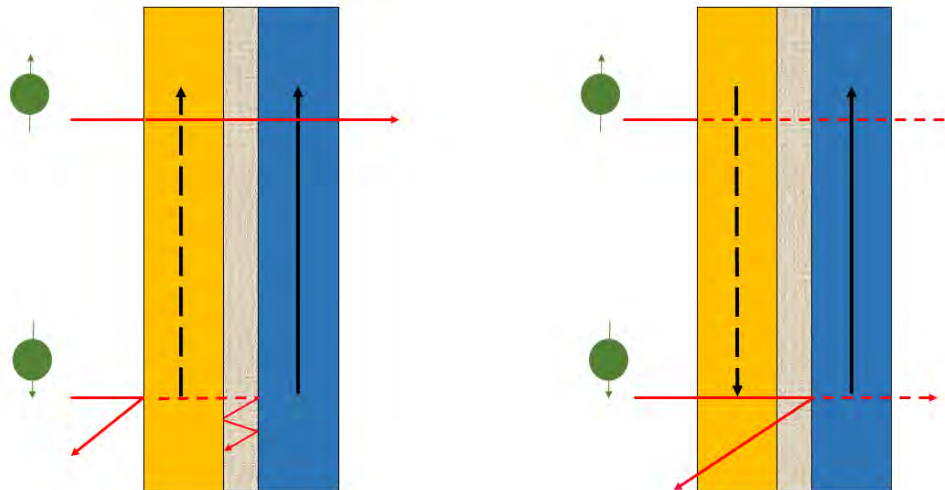


Figura 2.8. Sistema capas Fe-Cr, para n capas (Fe-Cr-Fe) $_n$, Fe en amarillo y azul, Cr en gris. Con acomodo (de las n capas) ferromagnético (izq.) y antiferromagnético (der.) presentando magnetorresistencia gigante (GMR) (espín up y espín down en verde).

Las grandes variaciones de resistencia eléctrica provocadas por pequeños campos magnéticos externos da una mayor sensibilidad, además de hacer posibles dispositivos más pequeños (gracias a las capas muy delgadas) [15]. La magnitud de la GMR aumenta entre 10% y 15% con respecto a la AMR. Esta tecnología entró al mercado en 1998 en computación (almacenamiento de información), tan sólo una década después de que fuese descubierto el comportamiento, esto lo hace una de las tecnologías que más rápidamente se han adaptado e incluido en el mercado.

La magnetorresistencia colosal (CMR) fue descubierta por von Helmholt en 1993 y S.Jin

en 1994, en donde disminuye la resistencia al aplicar un campo magnético externo, entre mayor sea la diferencia de resistencia es mejor para un dispositivo. Este tipo de magnetorresistencia depende principalmente de la estructura del material, así como su composición; en estos dos aspectos es donde se centra la investigación para lograr mejoras, se prueba variando la estructura o generando vacancias en la misma, además también se dopa con elementos distintos en los sitios atómicos. Compuestos que son característicos que exhiben este comportamiento y son altamente estudiados son las perovskitas simples y dobles [15], debido a que en muchos casos presentan medio-metalicidad y los materiales que tienen CMR son medio-metálicos.

Se busca una resistividad alta a temperatura ambiente y un bajo campo magnético externo, ya que son las condiciones más favorecen su uso. Se puede ver una variación en el campo magnético externo, como se puede ver en la siguiente gráfica (ver fig. 2.9).

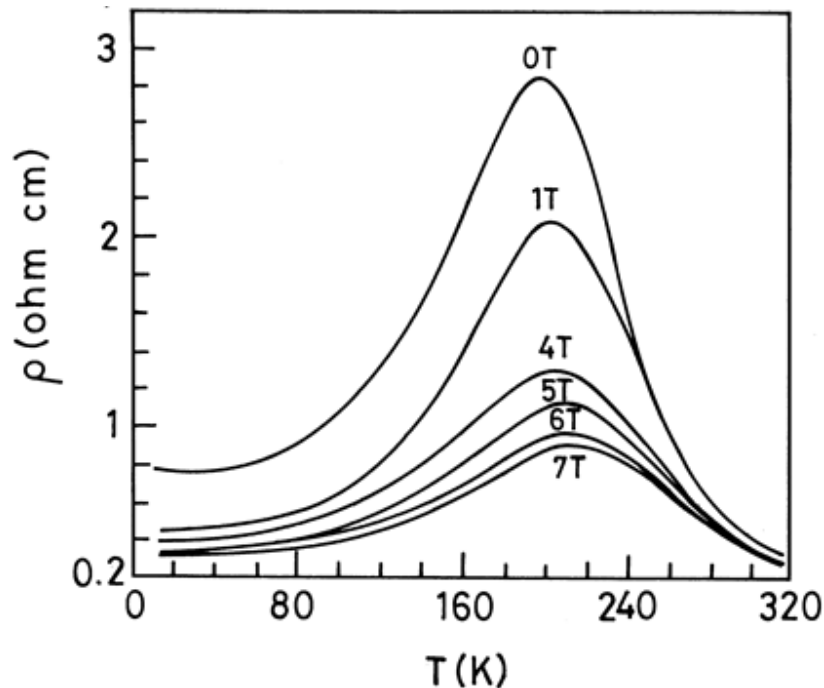
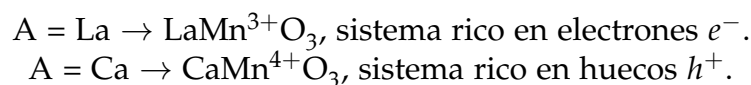


Figura 2.9. Gráfica de la relación entre la temperatura, el campo magnético externo y la resistividad de $La_{(1-x)}A_xMnO_3$ (imagen tomada de [42]).

La magnetorresistencia colosal depende de la estructura y del orden de cargas de la misma. Considere de ejemplo a la perovskita simple: $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ que tiene un dopaje de calcio en el sitio A. El número de oxidación para el manganeso (Mn), con $A=La$, es 3^+ (rico en electrones, e^-), mientras que para $A=Ca$ es 4^+ (rico en huecos h^+), debido a los números de oxidación del lantano y del calcio, 3^+ y 2^+ respectivamente. Se muestra este análisis en las siguientes líneas,



Por lo que se puede ver, al compuesto también como: $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Mn}_{(1-x)}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$, Por lo que en medida de x no sólo se tendrá al catión A, sino que también al mismo tiempo determina la cantidad de Mn con cada número de oxidación. Por lo que al cambiar estos parámetros se promueve o restringe el movimiento de los electrones debido al orden de los huecos y electrones de Mn, con la posibilidad de pasar, por ejemplo, de un estado conductor a uno aislante.

En este compuesto $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x=0.5$ se da el orden de cargas, el cual restringe el movimiento de los electrones, debido a que no hay un hueco que pueda ocupar un electrón para moverse por la red (ver fig. 2.10).

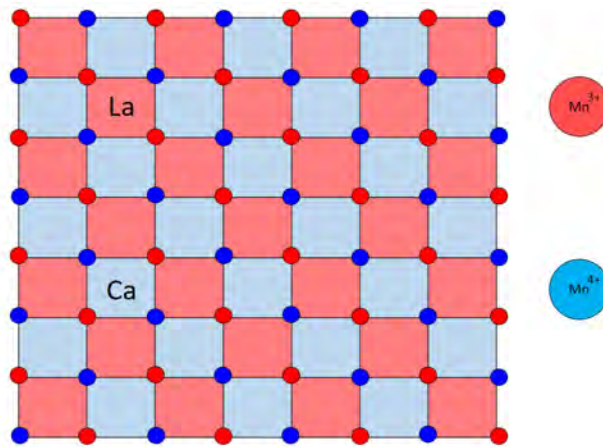


Figura 2.10. Orden de cargas en $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x=0.5$.

Para conseguir mayor conductividad se pueden hacer cambios en la estructura, como generar vacancias en la red, en este caso catiónicas (Ca), lo cual libera algunas regiones por los que pueden moverse los electrones y al llegar a un 25% de vacancias se alcanza un estado conductor (metálico) para este compuesto (ver fig. 2.11).

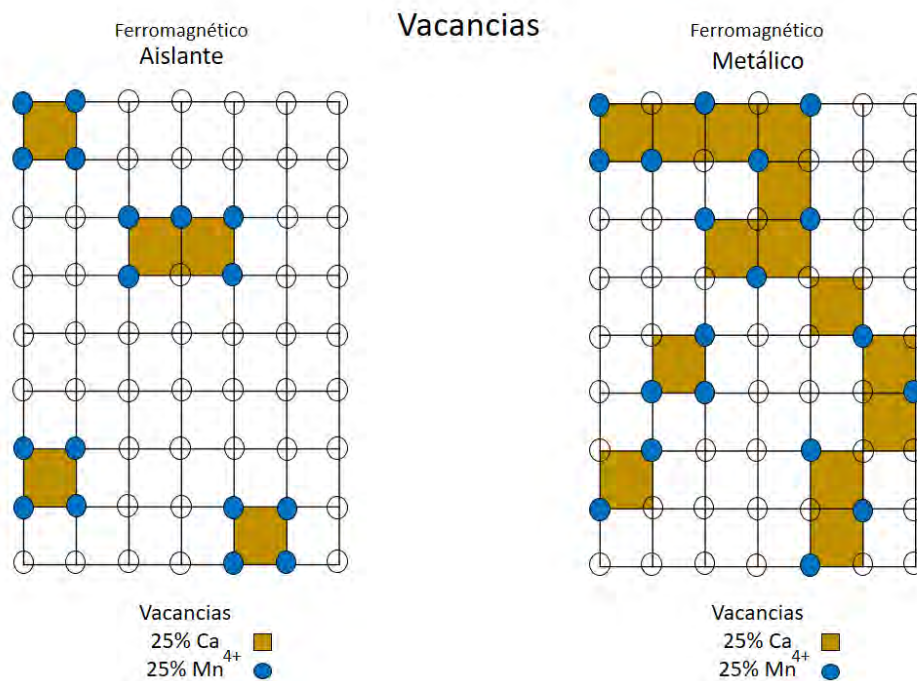


Figura 2.11. Red $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ porcentaje de vacancias de Ca y Mn^{4+} .

Esto puede aplicarse también a dobles perovskitas como La_2NiMnO_6 , para dos tipos de átomos B (B' , B'') y por lo tanto para Sr_2XWO_6 ($X= Co, Cu, Ni$) [43]. Además se puede conseguir aún más magnetorresistencia si se añade a la estructura un arreglo que permita obtener magnetorresistencia túnel (TMR) y se logra al añadir un plano de un material aislante para que provoque que solamente mediante tunelamiento cuántico puedan pasar los electrones en esa zona; los compuestos que pueden lograr este comportamiento son los compuestos Ruddlesden–Popper [15].

2.1.4 Aplicaciones

Los óxidos metálicos con estructura perovskita y doble perovskita tienen una buena estabilidad estructural [7-10] y una buena estabilidad térmica, lo que hace que se conserven en un muy buen estado después de sintetizarse, en gran medida a que al ser obtenidos a altas temperaturas es relativamente difícil darles la energía suficiente para que haya un cambio [44].

Las aplicaciones más destacables para los medio-metales antiferromagnéticos son en el campo de la espintrónica como: corriente de espín polarizado, válvula de espín, inyección de espín y magnetorresistencia [15, 36].

Desde la corriente de espín polarizado hasta la magnetorresistencia permite soñar con que después de años y años de investigación algún día se logre la supremacía cuántica, es decir, que las computadoras cuánticas superen a las computadoras convencionales [45]. En la siguiente figura (2.12) se puede ver una computadora cuántica de IBM.³

³IBM quantum computer by IBM Research is licensed under CC BY-ND 2.0.

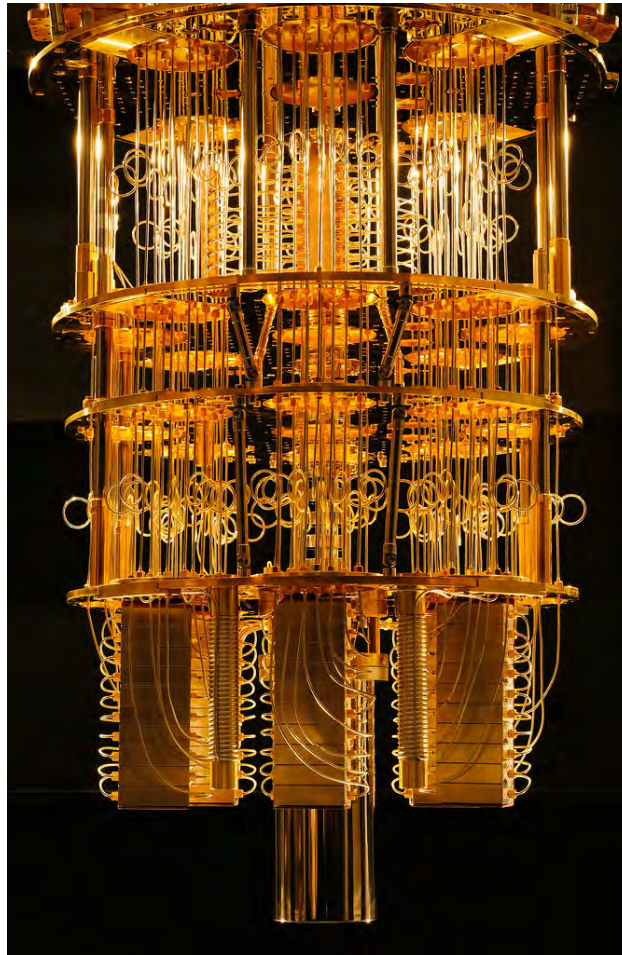


Figura 2.12. Computadora cuántica de IBM.

Los avances en el campo del cómputo neuromórfico parece que podrán replicar el funcionamiento cerebral en dispositivos. Incluso hay proyectos actuales como *Neuralink* que pretenden alcanzar esos objetivos. Actualmente no hay tecnología que se acerque al funcionamiento del cerebro, su plasticidad y la creación de sinapsis, pero a largo plazo, con la espintrónica podría igualarle [46].

2.1.5 Análisis socio-económico de los compuestos Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$)

Se presentarán algunos conceptos económicos básicos de manera introductoria que serán utilizados en este análisis. La economía es el estudio de cómo logran los individuos su subsistencia o la adquisición de necesidades materiales: productos, bienes y servicios; también los problemas que enfrentan, así como las maneras de resolverlos [47].

Las necesidades son aquello que el ser humano requiere encontrar o adquirir continuamente fuera de sí mismo y para obtenerlo tiene que hacer un esfuerzo propio o trabajo. Las necesidades pueden ser necesidades de subsistencia o fisiológicas y necesidades sociales (generadas por la interacción humana). Se dice que las necesidades sociales son potencialmente infinitas ya que se incrementan conforme avanza la historia de la huma-

nidad, debido a que el concepto de bienestar, tecnología y condiciones sociales cambian con el tiempo [48].

De las necesidades surge inmediatamente el concepto de escasez, ya que no siempre se tienen los medios para satisfacer las necesidades humanas (capacidad limitada), con lo que se tiene un desequilibrio constante y este desequilibrio es llamado escasez. La escasez es un problema fundamental de toda sociedad [49]. A su vez, el nivel de escasez y la importancia atribuida a las necesidades, genera una jerarquización de la producción.

La necesidad y la escasez dan lugar a la oferta y la demanda que son los agentes reguladores del precio en el mercado de un producto, bien o servicio. Los precios siguen las leyes de la oferta y la demanda. La demanda representa el comportamiento de los compradores, es decir, que tanto están dispuestos a pagar por un producto, bien o servicio; mientras que la oferta representa el comportamiento de los vendedores, muestra la cantidad que están dispuestos a vender o que pueden ofertar [47].

Dejando claros estos conceptos listos para usarlos. Consecuentemente se estudiará el objeto en relación con su función social, sus repercusiones económicas y ambientales partiendo de las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es su origen?
- ¿Qué necesidades atiende?
- ¿Cuáles son las consecuencias ambientales al utilizarlo?
- ¿Tiene México una buena producción de los elementos?
- ¿Cuál es o suele ser su precio aproximado?.

El origen es artificial, aunque la estructura perovskita simple se encontró en la naturaleza, por ejemplo, en el compuesto CaTiO_3 . Posteriormente el trabajo de investigación en síntesis en laboratorio enriqueció el análisis de sus propiedades eléctricas y magnéticas, los cuales arrojaron los resultados interesantes ya mencionados en capítulos anteriores. Con lo anterior, estos materiales llamaron la atención del sector tecnológico y comercial, no sólo académico.

Entre las oportunidades de aplicación de estos materiales se pueden encontrar tanto posibles nuevas soluciones o mejora de sistemas de interés; por ejemplo, en dispositivos electrónicos/espintrónicos como memorias magnéticas, electrodos, válvula de espín, computación cuántica, inyección de espín, celdas de combustible, celdas solares, entre otros [15].

Las anteriores necesidades son sociales y en su mayor parte el interés se mantendrá determinado por el mercado, el cual proyecta un interés cada vez mayor e incluso se comienza a gestar una carrera tecnológica en la que son cada vez más importantes los materiales cuyos procesos cuánticos desean ser aplicados; un ejemplo de ello son las computadoras cuánticas que tienen un potencial comercial alto para los próximos años. Con antecedentes a partir de la década de 1990, los físicos teóricos, incluidos algunos de IBM, han desarrollado algoritmos basados en qubits y se llevan a cabo en computadoras

cuánticas (ver fig. 2.13, que en teoría podrían realizar ciertas tareas exponencialmente más rápido que las computadoras clásicas ⁴ lo cual es llamado *Supremacía Cuántica*⁵ [45].

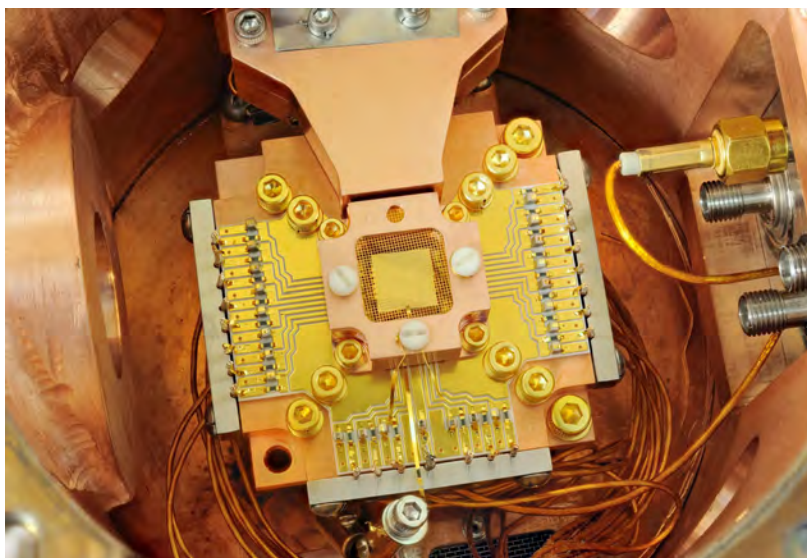


Figura 2.13. *Quantum Computing; Ion Trapping* (Wikimedia Commons, 2020).

Google e IBM son los punteros en esta carrera por la supremacía cuántica y ambas compañías poseen un enorme capital monetario e intelectual, pero el mercado puede expandirse con las necesidades crecientes. Hoy en día las computadoras cuánticas ya están disponibles comercialmente como se puede ver en los servicios que ofrece IBM:

Quantum para empresas

IBM Quantum es el socio de confianza para ayudarlo a comenzar su viaje cuántico y prepararse para la era de la ventaja cuántica. Descubra los primeros casos de uso, equipe a su organización con habilidades cuánticas prácticas y acceda a experiencia y tecnología de primer nivel para avanzar en el campo de la computación cuántica [50].

IBM Quantum Consulting reúne a consultores, científicos y expertos de la industria para ayudar a los clientes a obtener un nuevo valor comercial a través de la aplicación de la tecnología de computación cuántica y entregar hojas de ruta personalizadas para ayudarlos a prepararse cuánticamente[51].

De este modo la inversión en términos de desarrollo tecnológico ha sido una de las mayores dificultades de México, que es donde se ubica una hipotética producción de los compuestos de interés para este análisis. Hasta ahora no se puede hablar de productos comerciales con ventas y producción suficientes para hablar de un impacto socio-económico, pero sí es posible teorizarlo como compuesto para fabricar componentes para las aplicaciones ya mencionadas.

Para la siguiente sección se analizó la producción de los elementos en México, con lo que se contextualiza la capacidad del país de sostener o tener alguna ventaja en la

⁴Aún no se ha comprobado que sea posible físicamente, por ello aún se investiga si pudiera superar la computación cuántica a la clásica.

⁵Quantum Supremacy

producción de los compuestos Sr_2XWO_6 $\text{X}=\text{Co},\text{Ni},\text{Cu}$.

Omisión de años posteriores al 2019

Se omiten en el presente análisis los datos posteriores al 2019 debido a la pandemia por COVID-19, que puede ser catalogada como un *Black Swan*, que es un evento con repercusiones económicas y que cuenta con tres características principales: es altamente improbable, tiene un gran impacto y se le da una explicación posterior a su acontecimiento que lo hace parecer más predecible de lo que era en un principio [52].

Estroncio (Sr)

El estroncio (Sr) se obtiene a partir de dos minerales principales: uno es el carbonato de estroncio o estroncita (SrCO_3)⁶, cuyas minas viables⁷ son escasas; y el otro es el sulfato de estroncio $\text{Sr}(\text{SO}_4)$, también llamado celestita que tiene más minas viables lo cual lo convierte en la principal fuente de estroncio para el mercado.

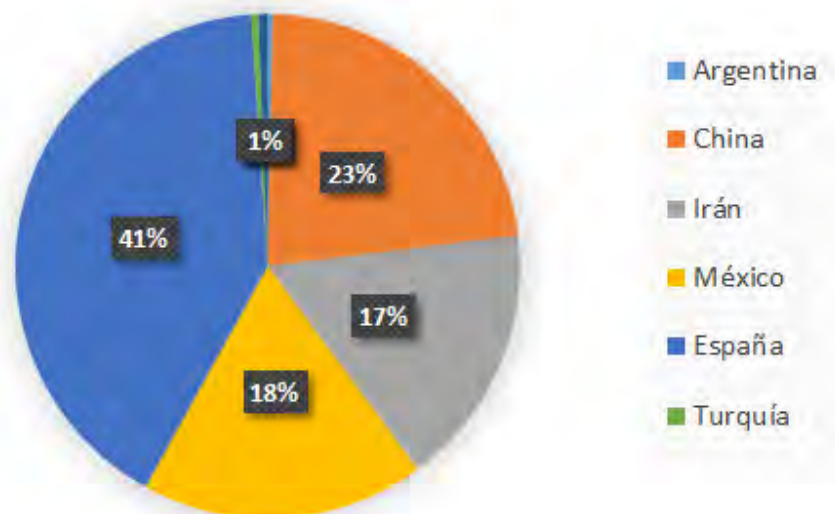


Figura 2.14. Mayores productores mundiales de estroncio (Survey, 2020) [53].

El estroncio (Sr) se obtiene a partir de dos minerales principales: uno es el carbonato de estroncio o estroncita (SrCO_3)⁸, cuyas minas viables⁹ son escasas; y el otro es el sulfato de estroncio $\text{Sr}(\text{SO}_4)$, también llamado celestita que tiene más minas viables lo cual lo convierte en la principal fuente de estroncio para el mercado.

México es uno de los principales productores de estroncio en el mundo, como se muestra en la gráfica circular (ver fig. 2.14). La producción mexicana se ubica en el norte

⁶Compuesto utilizado en la síntesis vía estado sólido de Sr_2XWO_6 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

⁷Cantidad del mineral, ubicación y pureza.

⁸Compuesto utilizado en la síntesis vía estado sólido de Sr_2XWO_6 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

⁹Cantidad del mineral, ubicación y pureza.

del país, en el estado de Coahuila, donde están casi todas las minas de celestita (ver fig. 2.15)¹⁰.

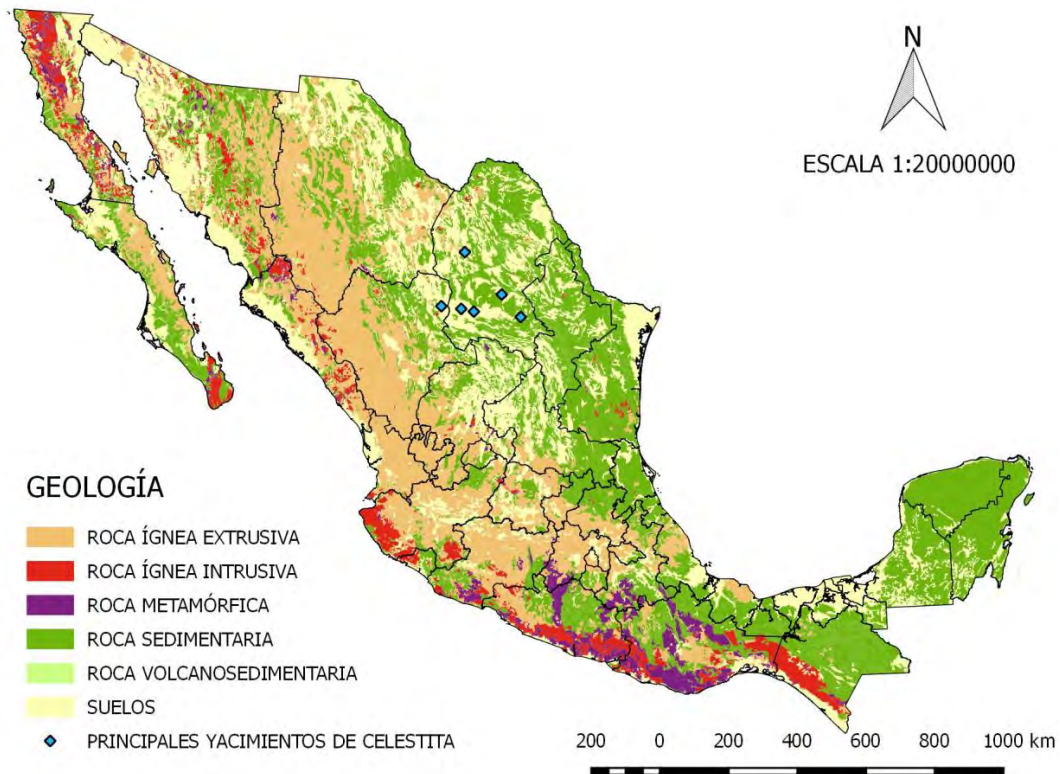


Figura 2.15. Yacimientos de celestita en México (Secretaría de Economía, 18).

La producción y el valor de esta se relacionan en la cantidad extraída; además, por la escasez y la ley de oferta y demanda que involucra la complejidad del mercado. La ausencia de una tendencia, de la relación entre producción y el valor de esta se debe al cambio en el precio de las toneladas del mineral (ver fig. 2.16). México tiene un balance positivo entre exportaciones e importaciones [54].

¹⁰Hay una Mina en el estado de Durango.

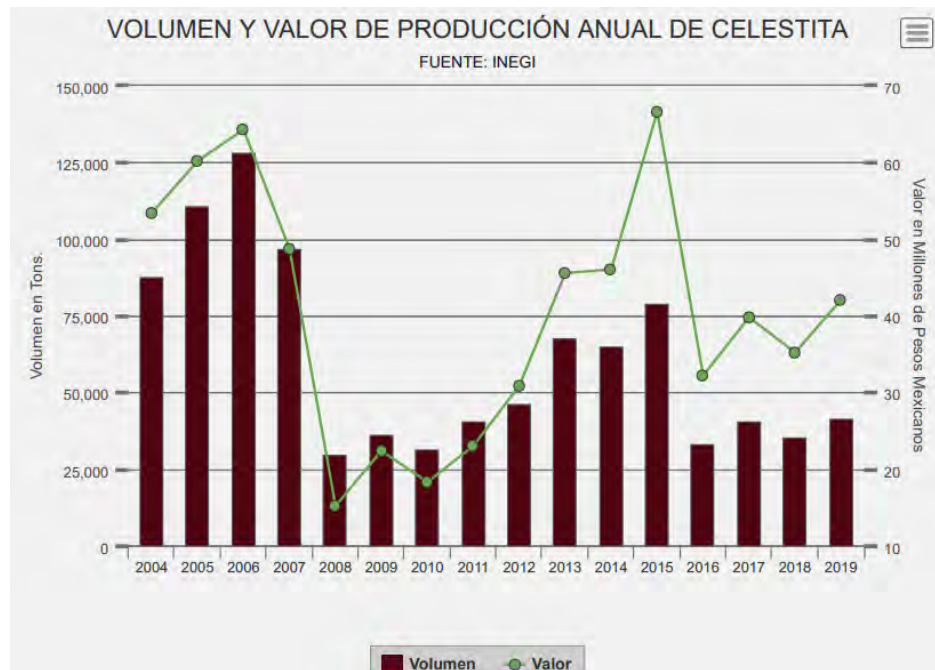


Figura 2.16. Volumen (guinda) y valor de producción anual (verde) de celestita (Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM),18)[55].

Cobalto (Co)

Para 2017 se produjeron 2,968.40 toneladas de cobalto en México. Los anuarios estadísticos de la minería mexicana solo contabilizan el valor de exportaciones e importaciones hasta 2017. México no se encuentra entre los mayores productores mundiales (ver fig. 2.17).

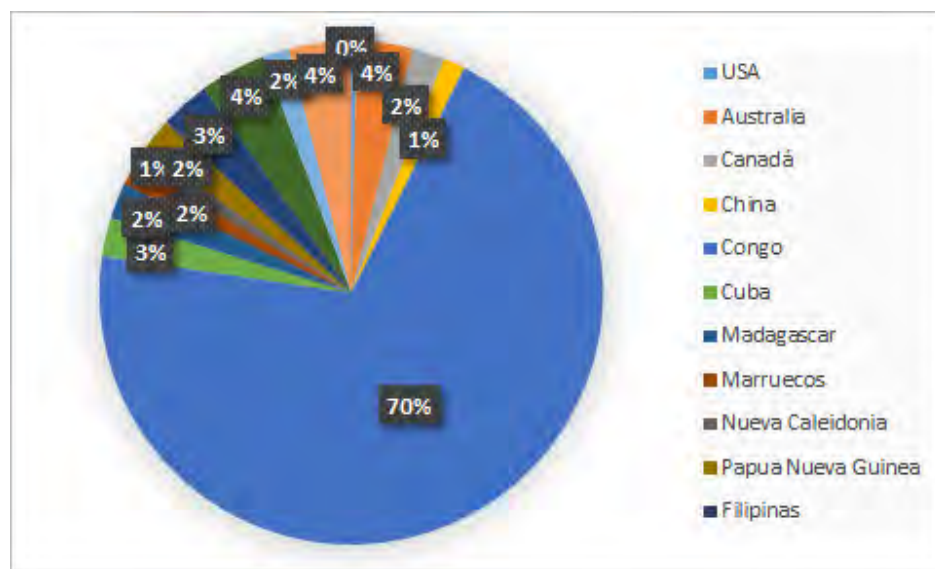


Figura 2.17. Producción mundial de Cobalto (2019) (Survey, 2020)[55].

La producción del 70 por ciento se da en la República Democrática del Congo. Se observa en la gráfica circular de la figura 2.17 que no tiene un competidor directo y comparable en términos de producción. Este país es el mejor ejemplo de que tener recursos naturales abundantes no es garantía de éxito, ya que los problemas sociales (como guerrillas) dificultan que una empresa se instale en el país para producir algo más que la extracción de minerales.

El precio ha variado bastante en los últimos años, por lo que los ingresos y la producción también. En la gráfica de la figura 2.18 se observa el aumento y la caída abrupta entre 2017-2019 que es atribuido a una extralimitación del mercado, es decir, hubo un acaparamiento y una muy rápida producción que se volvió insostenible, aunque también se prevé un repunte paulatino para 2022 principalmente para la industria de autos eléctricos que proyecta un enorme crecimiento para esta década (Jamie Robertson (BBC News, 2020)[56]).



Figura 2.18. Precio de cobalto: auge y caída (Jamie Robertson (BBC News, 2020)[56]).

Cobre (Cu)

El cobre es uno de los metales más importantes en el mundo, gracias a sus propiedades eléctricas y a su bajo costo. México se posiciona en el noveno lugar de producción en el mundo (ver fig.2.19).

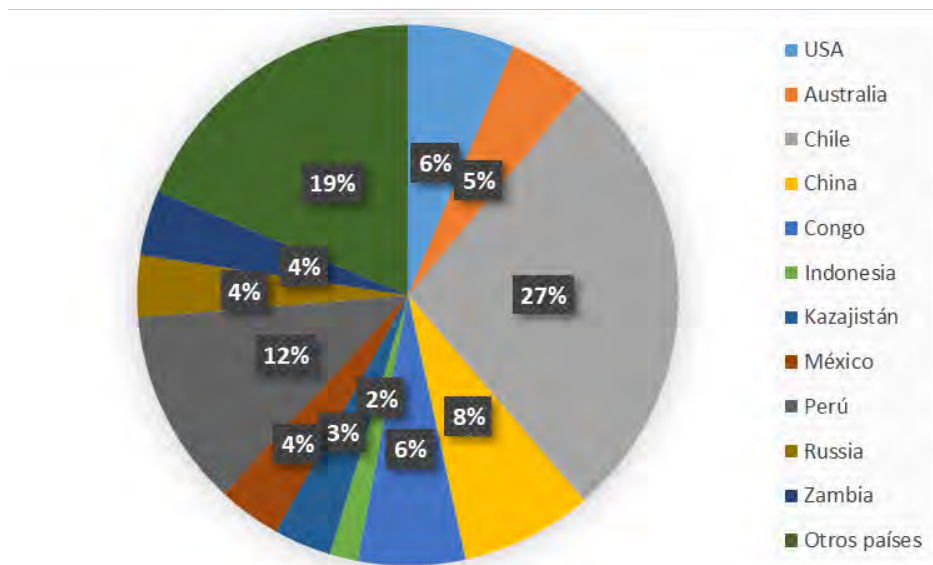


Figura 2.19. Producción minera mundial de cobre (2019) (Survey, 2020) [53].

Dentro del país la producción se encuentra con un poco de mayor producción en el norte, aun así está bien distribuida con producción en el sur como se puede ver en el mapa de los principales estados productores(ver fig.2.20).



*Fuente: SGM, Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2018. Cifras preliminares expresadas en toneladas.

Figura 2.20. Principales estados productores de cobre en México (Sistema Integral sobre Economía Minera (SI-NEM),18) [55].

La producción y el precio que da valor a la misma se ven influenciados por la ley de la oferta y la demanda que al ser un metal tan usado en el mundo se determina por el mercado global. Como se puede ver en la figura 2.21 la producción sube al incrementarse el valor (y viceversa), donde algo interesante es el incremento en el precio del cobre y una disminución de producción 2016-2017; lo anterior es debido a que existen otros procesos en el sistema económico, por ejemplo: política económica de un país, además de la demanda de los productos que requieren cobre, es decir, existen muchas variables que determinan el precio, valor y producción de un producto al hablar de un mercado global.



Figura 2.21. Volumen (guinda) y valor de producción anual (verde) de cobre (Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM), 18)[55].

Níquel (Ni)

México no figura entre los mayores productores de níquel, aunque sigue teniendo valores en exportaciones (ver fig. 2.22) [55].

La producción mundial la domina Indonesia seguido por Filipinas, con lo que la mayor fuente de extracción este elemento estaría alejada de México en una hipotética producción del compuesto Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$), pero cabe recordar que la calidad de los metales es clave para determinar la viabilidad, así que no solo es suficiente tener abundancia de recursos, sino que sean de alta calidad; tal como sucede con el petróleo mexicano, que es relativamente abundante, pero con una calidad que requiere una purificación para poderlo procesar y obtener combustibles.

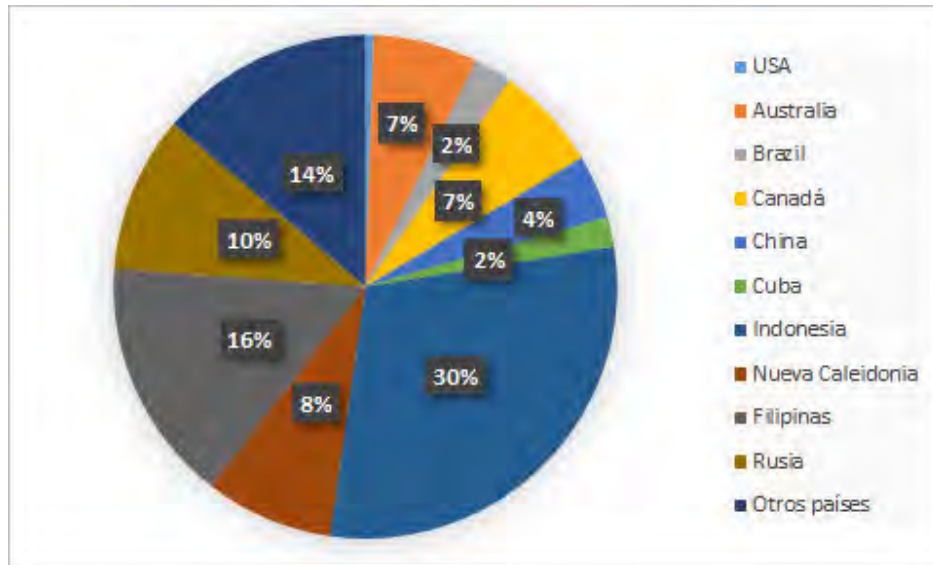


Figura 2.22. Producción mundial de Níquel (2019) (Survey, 2020)[53].

El valor del níquel (ver fig.2.23) ha bajado en los últimos años, aunque no tan abruptamente como el cobalto y se esperaba una recuperación la cual ocurrió y para los primeros meses de 2022 el níquel aumentó tres veces su valor ¹¹. Estos *commodities*¹² como el cobalto, el níquel o el litio se encuentran fuertemente ligados a la industria de los automóviles eléctricos, por lo que se ven afectados los precios por la demanda de este sector.

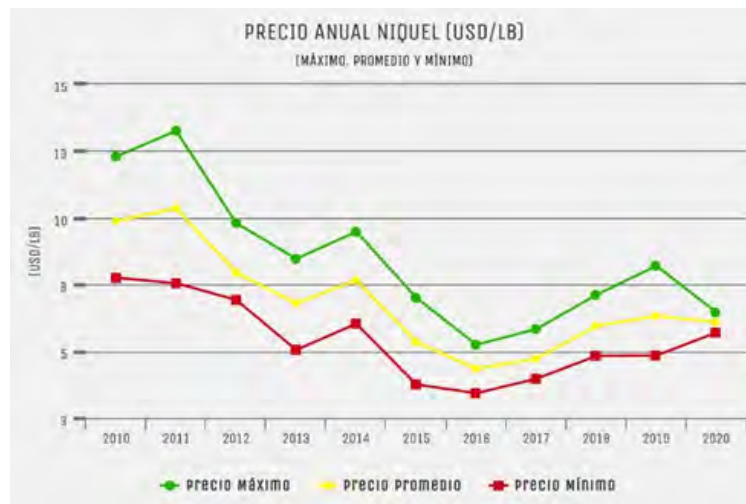


Figura 2.23. Precio anual del Níquel (USD/LB) (Servicio Geológico Mexicano, 2020)[57].

¹¹Al final del capítulo se argumenta el porqué sólo se incluyen los años previos a la pandemia de COVID-19.

¹²Los *commodities* son materiales sin valor añadido y que por lo tanto son utilizados como materias primas para su transformación en otros productos.

Tungsteno (W)

México produce 45.46 toneladas [57], lo que lo coloca en el décimo puesto a nivel mundial para 2018 (ver fig.2.24), con lo que se tiene potencial para una industria que utiliza Tungsteno. El estado en el que se encuentra la principal producción de Tungsteno en México se encuentra en Sonora, por lo que una hipotética producción de una aplicación comercial se refuerza que se encuentre en el norte del país.

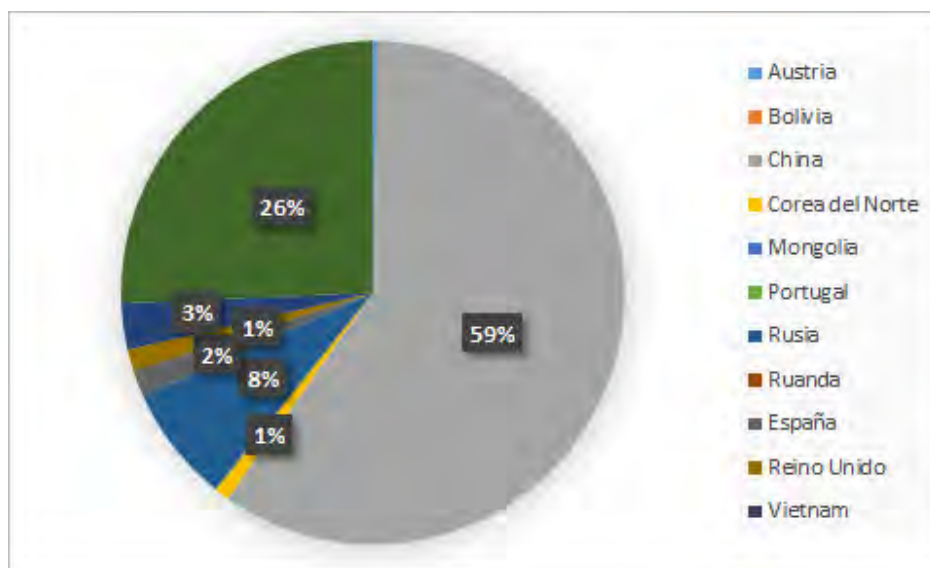


Figura 2.24. Producción mundial de Tungsteno (2019) (Survey, 2020)[53].

Para este elemento al igual que con el cobalto hay un gran productor mundial, en este caso: China, con poco más del 59 por ciento de la producción mundial (ver fig. 2.24). Esto parece ser una desventaja, pero con buenas políticas de relaciones internacionales puede resultar en un socio satisfactorio y una oportunidad de cooperación, ya que la proyección para los siguientes quince años tiene como actor central al gigante asiático, en términos de demanda y producción aumentando aún más su influencia en el mercado ya que el precio también irá al alza.

Cuando la producción está centralizada en un solo país hay mayor incertidumbre en la proyección de precios, ya que los contratiempos en proyectos o cambios en políticas de este país provocarían fácilmente volatilidad en el precio y el mismo mercado del tungsteno[58].

Industria

México es uno de los países con mayor potencial y producción minera en el mundo y para los elementos con estructura de doble perovskita Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$) no es la excepción, siendo en casi todos uno de los principales productores mundiales. Sin embargo, el sector industrial tendrá que adaptarse y potenciarse con incentivos fiscales para la inversión privada, ya que es un eje central para el desarrollo tecnológico de un

país. El Gasto Inversión y Desarrollo Experimental (GIDE) sobre el PIB refleja el interés y posibilidades (priorizando otros problemas sociales).

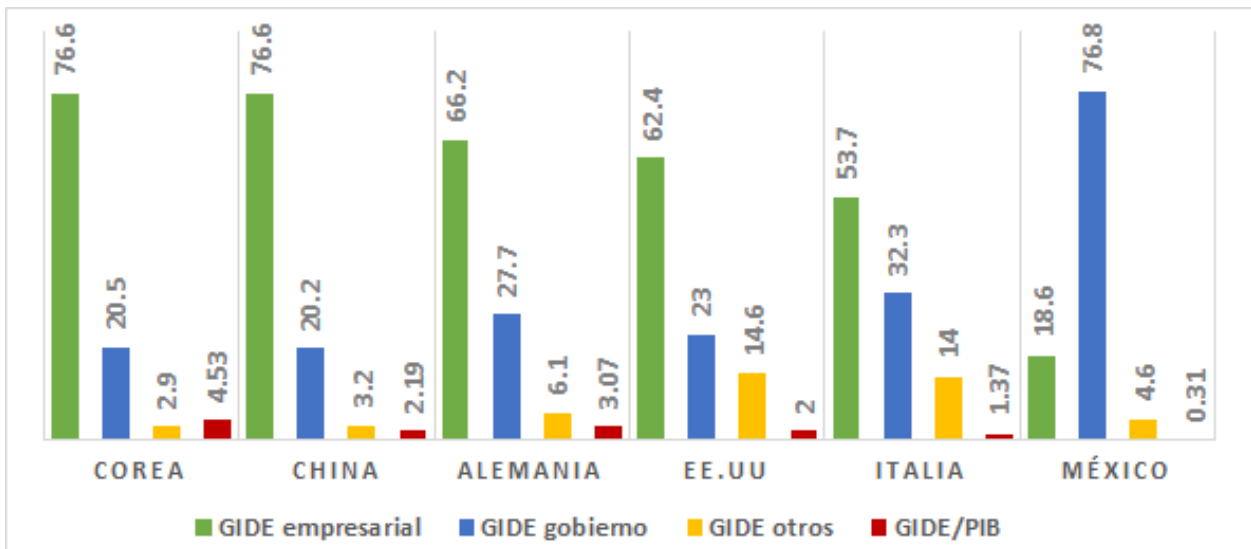


Figura 2.25. Inversión privada y pública de México y otros países desarrollados (Gobierno de México, 2020)[59].

Como se observa en la gráfica de la fig. 2.25 respecto a la inversión pública y privada de México con algunos países desarrollados, así como el porcentaje del PIB que invierte el estado. Para México la inversión estatal en el porcentaje del PIB es muy baja y además la inversión privada tan solo representa el 18.6 por ciento de la inversión en GIDE.

Para hablar en términos de sustentabilidad sería requerido un contexto social, ambiental y económico completo. El impacto ambiental dependerá en mayor parte de la posible aplicación o conjunto de aplicaciones, ya que será utilizado como componente del producto.

Se tiene potencial para alcanzar objetivos tecnológicos y sociales para la satisfacción de las necesidades emergentes planteadas en la introducción. Las dificultades inmediatas para una aplicación en México son las condiciones del sector de ciencia y tecnología, así como el industrial, que responden directa e indirectamente al sector económico.

CAPÍTULO 3 _____ METODOLOGÍA

Esta investigación se ubica en el campo de la física y química del estado sólido, y en el marco de la ciencia de materiales ya que se busca la relación de la estructura con las propiedades del material.

Se tiene como objetivo el lograr sintetizar y caracterizar los compuestos, así como realizar el análisis teórico computacional, se dividió las actividades en dos partes: la primera sobre la parte práctica (síntesis y caracterización) y la segunda sobre la parte teórica.

Primero se abordará el trabajo experimental, el cual consta de sintetizar las dobles perovskitas (Sr_2XWO_6) ($\text{X} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) vía reacción en estado sólido, y posteriormente vía sol-gel. Con los compuestos ya sintetizados, se procede a caracterizarlos, con las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), SEM Scanning Electron Microscope), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Más adelante se abordará el porqué se utilizan estas técnicas de caracterización, además de su funcionamiento. Por último, se analizan los datos obtenidos.

Posteriormente se realizará el análisis teórico, en donde se calcularán: análisis de estructuras cristalinas estables; modelado de la estructura cristalina; cálculo de densidad de estados electrónicos (DOS) y estructura de bandas. De igual manera que con la parte experimental, se analizan los datos obtenidos computacionalmente.

Todo el proceso de síntesis tanto vía estado sólido como sol-gel fue realizado en el laboratorio de síntesis y laboratorio de caracterización de la ENES - UNAM Unidad Morelia [60].

3.1 SÍNTESIS VÍA REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Consiste en la molienda mecánica de los compuestos iniciales en cantidades estequiométricas previamente calculadas con una reacción teórica. La molienda puede hacerse en un molino de molienda mecánica (automático) o con un mortero de ágata durante 2 horas aproximadamente, en nuestro caso se llevó a cabo con un mortero de ágata. Cabe resaltar que por lo anterior, todos los reactivos deben ser sólidos (polvos). Posterior a la molienda se procede a calcinar la muestra en una mufla sin control de atmósfera, a 1100°C , con una rampa de temperatura que mantiene los 1100°C por seis horas. Después se repite la molienda y la calcinación, para garantizar un resultado óptimo. Como último paso, se calcina nuevamente. Existe una buena forma de explorar cambios en las variables

de este experimento en una mufla tubular con una atmósfera de un gas inerte (noble) para evitar reacciones con iones presentes en el aire que se propone en el presente trabajo para futuras investigaciones.

Se busca que en los tratamientos térmicos, tanto para estado sólido como para sol-gel, no se alcancen las temperaturas de fusión de los óxidos metálicos (ver 2.1 para no llegar a fundirlos, ya que esto afectaría al tamaño de grano haciéndolo mayor y solamente se quiere facilitar la difusión sin aumentar las dimensiones de las partículas finales.

Además de tener una rampa de enfriamiento y buscar que la mufla (horno) a utilizar no pierda fácilmente calor, ya que un rápido enfriamiento podría impedir la correcta formación de la estructura cristalina.

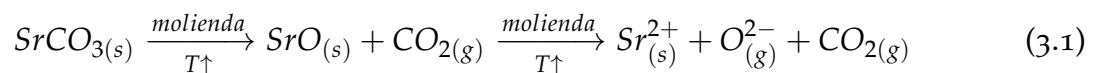
La teoría de este método establece que, la nucleación de la mayoría de las fases en estado sólido ocurre de forma heterogénea, debido a impurezas, imperfecciones estructurales y/o discontinuidades en los límites de grano, defectos que facilitan la nucleación.

La labor de los sustratos nucleantes es reducir la barrera creada por la energía superficial de la mezcla de óxidos iniciales (precursores). Cuando se forma un núcleo sobre un sustrato, aparte de la formación de la interfase “núcleo-matriz”, se reemplaza parte de la superficie “matriz-sustrato” de alta energía por una superficie “núcleo-sustrato” de baja energía, resultando, por consiguiente, en una menor contribución a la energía superficial total [61].

Al moler se genera calor y vibración, por lo cual se disocian los óxidos iniciales y se forman iones que por difusión interactúan formando los centros de nucleación [62], que son los sitios donde se van juntando los iones para formar el compuesto de interés (Sr_2XWO_6) y las zonas donde se da esta unión de iones son llamadas interfaz de reacción (ver fig. 3.1).

Donde se tienen tres reacciones de disociación, una para cada compuesto precursor:

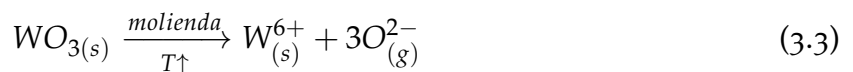
Para el óxido que da el estroncio (Sr) el que se tenga como producto al SrO en esta reacción (ver la reacción 3.1) como un producto intermedio nos ayudará a explicar si este apareciera en los resultados EDS o XRD.



Ahora considerando la reacción de disociación para el X (X= Co, Ni, Cu):



Mientras que para el tungsteno (W):



Y todas estas reacciones de disociación que nos dan como resultado a los iones que formaran el compuesto final son reacciones intermedias de la reacción general (ver. la reacción 3.4).

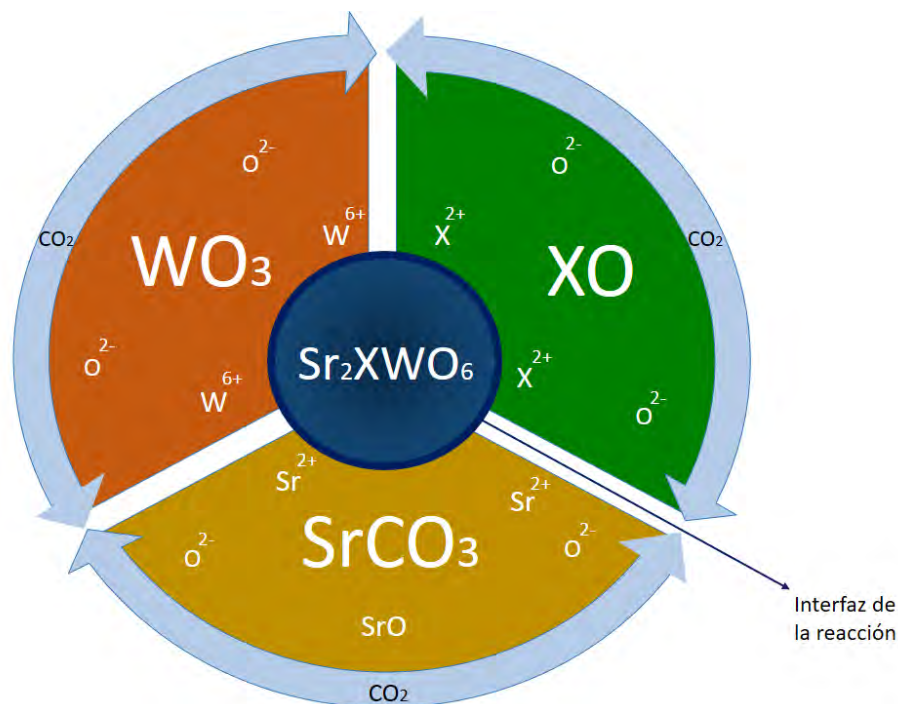
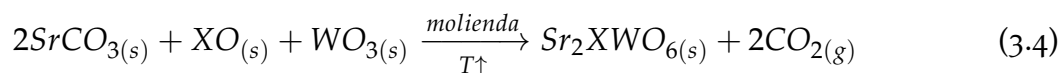


Figura 3.1. Esquema de nucleación de iones de los precursores (blancos) y sus interfaces, así como el CO_2 (negro) en reacción de estado sólido para el compuesto Sr_2XWO_6 .

La reacción general balanceada es la siguiente:



Procedimiento experimental

Con esta reacción balanceada se pueden hacer los cálculos estequiométricos necesarios para la síntesis, comenzando con el pesaje de los reactivos (ver fig.3.2 y 3.3) en la balanza analítica con sus cantidades estequiométricas necesarias en las tablas (cuadros) de reactivos (3.1, 3.2, 3.3):

Cuadro 3.1. Reactivos utilizados para obtener 2g de Sr_2CoWO_6 vía reacción de estado sólido.

Nombre	Fórmula química	Masa (g)	Proveedor
Carbonato de estroncio	SrCO_3	1.14884	Sigma-Aldrich
Óxido de cobalto (II)	CoO	0.29156	Sigma-Aldrich
Óxido de tungsteno (VI)	WO_3	0.90207	Sigma-Aldrich

Cuadro 3.2. Reactivos utilizados para obtener 2g de Sr_2CuWO_6 vía reacción de estado sólido.

Nombre	Fórmula química	Masa (g)	Proveedor
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	1.13862	Sigma-Aldrich
Óxido de cobre (II)	CuO	0.30675	Sigma-Aldrich
Óxido de tungsteno (VI)	WO_3	0.89405	Sigma-Aldrich

Cuadro 3.3. Reactivos utilizados para obtener 2g de Sr_2NiWO_6 vía reacción de estado sólido.

Nombre	Fórmula química	Masa (g)	Proveedor
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	1.13862	Sigma-Aldrich
Óxido de níquel (II)	NiO	0.32289	Heepani Tools Store
Óxido de tungsteno (VI)	WO_3	0.89405	Sigma-Aldrich

El óxido de níquel viene de *Heepani Tools Store*, que es una compañía china. Este óxido tiene una relativa baja pureza, del 95 %, mientras que para todos los otros reactivos en polvo sólido es 99.99 %. La baja pureza es debido a que no es un reactivo diseñado para laboratorio, sino que es de origen industrial, lo cual hace que el peso haya cambiado de manera más considerable de 0.30675g a 0.32289g. Para comprobar si en efecto se tenía NiO y qué tipo de impurezas tenía se analizó también en SEM y EDS, lo cual será abordado brevemente en la sección de resultados.



Figura 3.2. Reactivos para reacción en estado sólido.

Después de pesar se colocaron los reactivos en el mortero de ágata para moler durante 2h, al principio no están bien incorporados los compuestos (ver fig. 3.3) y pasada media

hora de molienda comienza a ser uniforme. Posteriormente el polvo entró en un crisol de forma alta para altas temperaturas ¹ a 900°C por 6h con una rampa de temperatura de 300°C/h y una de enfriamiento dada por la mufla 220°C/h, lo cual sirve para favorecer la difusión y que el carbono quede fuera yéndose en forma de CO₂ gaseoso. Nuevamente se muele durante dos horas cuando el crisol haya llegado a temperatura ambiente.



Figura 3.3. Pesaje en balanza analítica (el reactivo pesado en la imagen es WO₃); reactivos colocados en mortero de ágata, listos para iniciar las moliendas; y la muestra al final de la molienda (de izq. a der.).



Figura 3.4. Horno tubular Nabertherm modelo C 530 [63].

¹hasta 2000°C, lo cual significa que es apto para nuestras calcinaciones que son a 1100°C.

El siguiente paso fue el tratamiento térmico final a 1100°C por 24h para favorecer la difusión y formación de la estructura. Finalmente se molió (ver fig. 3.5) y tamizó a 0.0029 in² que es un número de malla 200 (ver. fig. 3.6) la muestra para mantener homogeneidad y que no se formen grumos, ya que esto ayuda a que se realicen mejor las pruebas de caracterización: SEM y XRD. Por ejemplo, para XRD la superficie del portamuestras debe quedar plana y lisa para una correcta medición (ver fig. 3.41 y 3.31).



Figura 3.5. Molienda en mortero de ágata para reacción de estado sólido (créditos de fotografía para la Lic. en CMS Alejandra Ramos Vences).



Figura 3.6. Tamices del número 200 (apertura 0.0029 in) .

²[in]= inches que en español significa pulgadas.

Las muestras finales listas en sus viales para hacer las pruebas se ven bastante uniformes e incluso a simple vista se observa que el tamaño de grano es pequeño, aún así hasta ver las micrografías de SEM no se podrá saber el tamaño de grano. El compuesto con $X=Co$ presenta un color terracota, el $X=Cu$ un color amarillo ocre, mientras que el $X=Ni$ es un gris claro (ver fig. 3.7).



Figura 3.7. Viales con muestras tamizadas de los compuestos de interés: Sr_2XWO_6 ($X=Co, Cu, Ni$) (izq. a der.).

3.2 SÍNTESIS VÍA REACCIÓN SOL-GEL

En 1844 Ebelman describió el método de síntesis vía sol-gel de óxido de silicio[64], mientras que él mismo en 1846 realizó el primer proceso sol-gel en la que se descomponían ésteres de ácidos silícicos, que al estar en contacto con el agua se regeneraban en alcoholes y ácido silícico, dando lugar a un gel [65, 66].

Las técnicas de sol-gel se han utilizado ampliamente para preparar materiales cerámicos o de vidrio con microestructuras controladas. Las aplicaciones del método sol-gel en la fabricación de pilas de combustible de alta temperatura se informan constantemente[67].

Los óxidos metálicos en polvo presenta uniformidad en la composición química y pequeño tamaño de partícula. Lo anterior es útil ya que los polvos y granos de los óxidos pueden ser usados como catalizadores, pigmentos, abrasivos, y superconductores de alta temperatura y como conductores medio-metálicos como en este caso[65].

Los procesos sol-gel nos permiten crear materiales con estructuras, densidades formas e incluso dimensiones diferentes (3D y 2D), es decir, puede controlar el tamaño, y otras ventajas es que se puede controlar la homogeneidad a escala molecular y que la síntesis se realiza con relativamente bajas temperaturas ³[65, 68].

La vía sol-gel es generalmente útil para obtener polvos, esto gracias a que los geles pueden romperse en gránulos durante la etapa de secado o triturarse en estado seco para producir gránulos de material de gran área superficial[69].

³Comparado con la síntesis vía reacción de estado sólido.

La síntesis de sol-gel de óxido metálico se puede realizar a una temperatura relativamente baja en comparación con las reacciones en estado sólido ya que es energéticamente menos costoso que la vía estado sólido ⁴.

La vía sol-gel nos ayuda a adecuar la composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos[69].

La técnica *Sol-gel* se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis y condensación de precursores sintéticos, donde estas reacciones suceden en solución y a baja temperatura. El proceso de gelificación realizado a través de la condensación del sol o la adición de polímeros convierte este sol en gel. Este gel se puede usar para formar materiales de diferentes tipos, como nanopartículas, xerogel, vidrio o cerámica, dependiendo de los pasos de procesamiento adicionales involucrados.

La formación del gel se da al elevar la temperatura o dejarlo expuesto a temperatura ambiente para deshidratar[68].

Es importante distinguir sol-gel del aerogel y xerogel. La diferencia está en el grado de contracción entre el sol-gel húmedo y el xerogel obtenido por evaporación. También vale la pena señalar la diferencia de porosidad entre el aerogel y el xerogel. En el presente trabajo se llega a obtener xerogel, este tiene la posibilidad que se puede moler y obtener un polvo uniforme, mientras que los otros tipos de geles pueden tener propósitos distintos ⁵.

Para preparar las dispersiones coloidales (soles) se requieren dos precursores metálicos como lo son nitratos y cloruros, y organometales como los alcóxidos y citratos. Donde los precursores moleculares son compuestos metal-orgánicos (alcanos, alcóxidos metálicos, acetatos), estos son compuestos orgánicos que contiene un metal dentro de su estructura que se quiera que se encuentre dispuesto el compuesto final. Los solventes dependerán de la reactividad con los precursores, algunos utilizados son agua, benceno, alcoholes, aunque en este trabajo se usa agua, lo que disminuye riesgos para quien realice el procedimiento, además de tener un menor impacto ambiental.

Los alcóxidos y los citratos son los precursores que se obtienen de la desprotonación de un alcohol o ácido cítrico respectivamente y son versátiles para la síntesis sol-gel gracias a la reactividad con componentes nucleofílicos tal como lo es el agua. Para formarse al darse la hidrólisis con el agua, los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) y así desplazan total o parcialmente a los ligandos alcoxilo (OR) resultando los alcóxidos (ROM).

El *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas dentro de un líquido. Mientras que un *coloide* son partículas sólidas la fase dispersa es pequeña ⁶, donde (idealmente) las fuerzas gravitacionales no tienen efecto.

Un *gel* es una red que se conecta entre sí con cadenas de polímeros que tienen poros

⁴Los datos del consumo energético e impacto ambiental dependerían del proceso, tamaño de producción y eficiencia de los equipos utilizados por la industria.

⁵Para obtener materiales de bajo peso se utilizan aerogeles y podrían tener implicaciones importantes en numerosas industrias gracias a su baja densidad [68]

⁶Con un diámetro de partícula entre 1 nm a 100 nm.

que miden poco menos de un micrómetro. Y este gel se compone de una red tridimensional interconectada debido a la hidrólisis y policondensación que ocurren de manera simultánea para precursor.

Hidrólisis

La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando de los iones metálicos en agua al cambiar la concentración de iones hidronio e hidroxilo, dan un cambio de pH. Los cationes que vienen de los dos primeros grupos de la tabla periódica (1A y 2A) y los aniones de los ácidos fuertes no interactúan en la reacción de hidrólisis [70].

Al hacer la solución madre mezclando las soluciones de cada uno de los componentes se disuelven en agua los precursores.

En la reacción de hidrólisis intervienen ligandos en medio acuoso. En algunas investigaciones se considera el pH del medio como variable a tener en cuenta [12], aunque se reporta que el pH y la temperatura de descomposición del citrato son variables que no juegan un papel tan importante, siendo comparadas con la temperatura y el tiempo de duración de la síntesis [11], aún así son variables que podrían tomarse en cuenta para futuras investigaciones.

La disociación del ácido cítrico 3.5 para que posteriormente pueda formar el complejo metal-citrato 3.8.



Un ligando es una molécula o un ión que se enlazan con un metal y el número de átomos enlazados de manera directa con el metal se denomina *número de coordinación* y por esto se le llama *esfera de coordinación* al conjunto de moléculas o iones unidos al metal central. Cuando un ligando está unido con un átomo al metal se le denomina *monodentado*, mientras *ambidentado* cuando está unido un átomo, pero podría unirse con cualquier otro de esta molécula de forma indistinta, y cuando están unidos por dos o más átomos se le denomina ligando *polidentado*; estos últimos se les llama también *quelatos* al rodear casi en su totalidad al metal central ocupando los enlaces de coordinación, dando lugar al efecto homónimo: *efecto quelato* y esto le da una mayor estabilidad comparado con los ligandos monodentados. Los agentes quelantes nos ayudan a que un ion metálico disociado no reaccione sin tener que quitarlo de la solución, como es el caso del ácido cítrico hidrolizado y el etilenglicol, como se ve en la reacción de la fig. 3.8 [70].

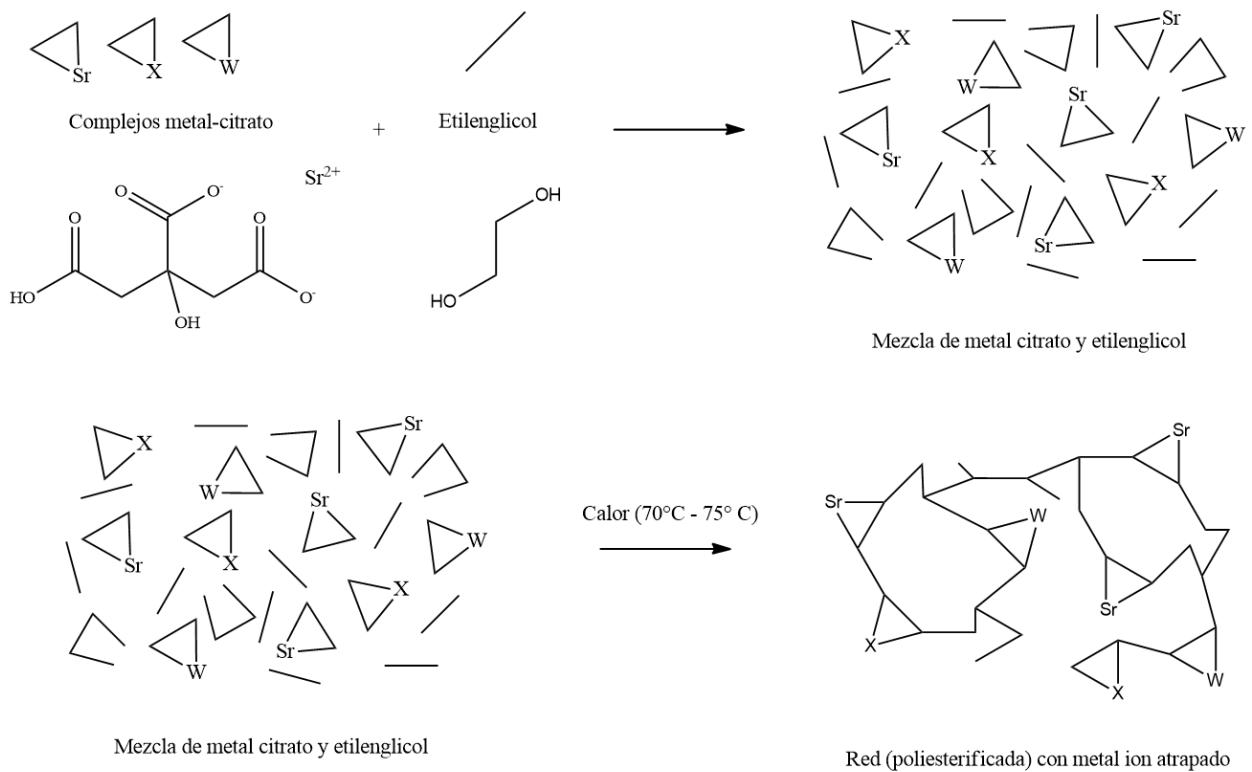


Figura 3.8. Reacción de policondensación del ácido cítrico y iones metálicos con etilenglicol formando una red poliesterificada.

La reacción de la siguiente figura une al ácido cítrico y al etilenglicol como se ve en la fig. 3.8 para formar la red poliesterificada que tiene los iones metálicos. Donde un ester es el resultado de una reacción de un ácido carboxílico y un alcohol, tal como sucede en la siguiente reacción (ver 3.9).

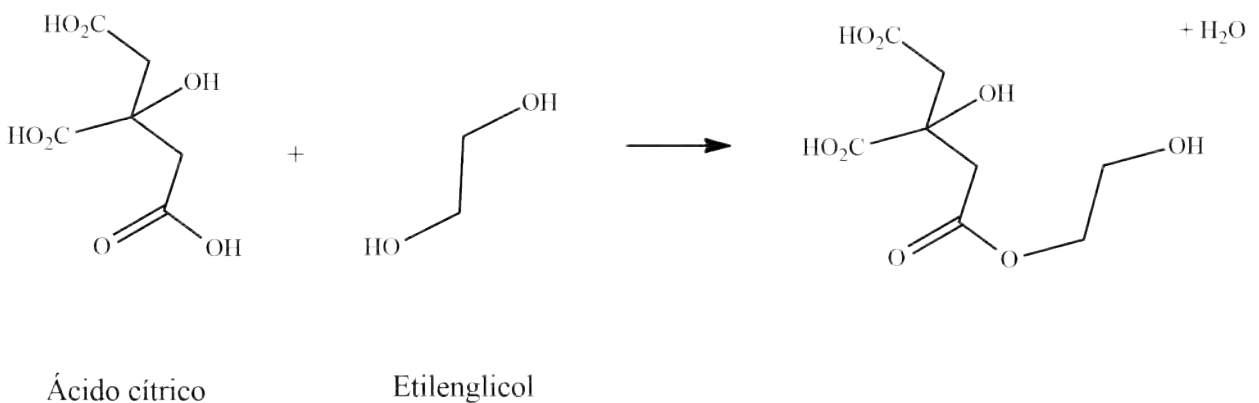
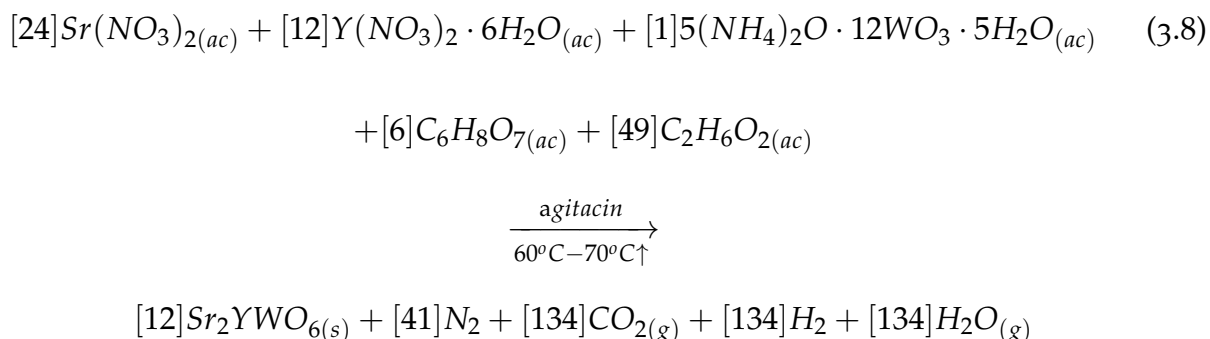


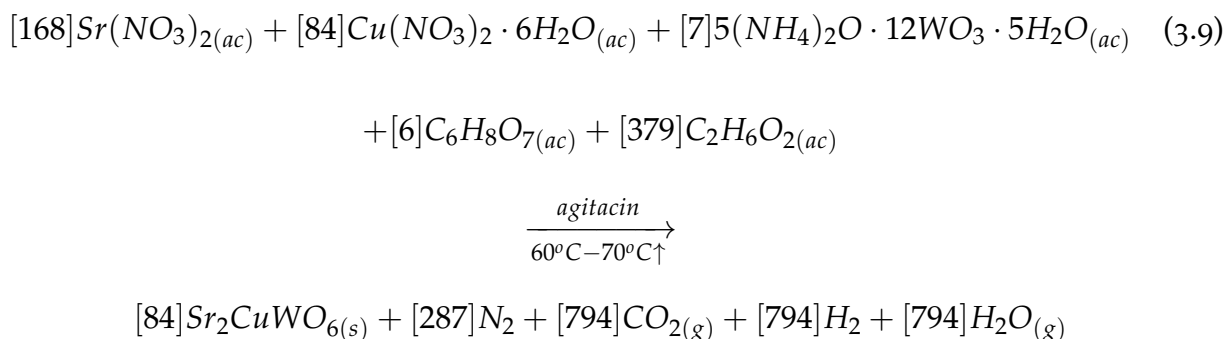
Figura 3.9. Reacción de esterificación entre ácido cítrico y etilenglicol mediante calor durante agitación magnética 70°C - 75°C.

Posteriormente se continúa haciendo que el agua del gel se evapore deshidratándolo y luego secándolo en un horno para obtener un xerogel, el cual al molerlo se obtiene un polvo, el cual puede ser llevado a hornos de alta temperatura (una o varias veces) que mediante pirólisis continua con la formación del compuesto de interés[**reac_sol_gel**], repitiendo la molienda antes y después de entrar a la mufla, donde las moliendas se realizan a temperatura ambiente.

Reacción química general balanceada (coeficientes entre corchetes) de reacción sol-gel para el Ni y el Co, que por practicidad nombraremos a ambos como Y para representarlos en la siguiente reacción (ver reacción 3.8):



Se tiene una reacción ligeramente distinta para el Cu, ya que el reactivo disponible en el mercado era tetrahidratado:

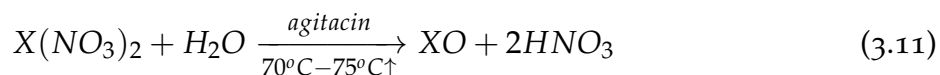
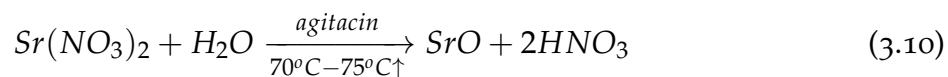


La reacción fue balanceada por el método algebraico. Los productos se eligieron al ver las reacciones intermedias, y los reactivos del artículo en el que son propuestos y debido a las similitudes también se extrapoló al Cu [71]. Estas reacciones son un modelo, es decir, una representación de la realidad y no la realidad en sí. El que se obtengan como productos a N₂ y H₂ además de CO₂ y H₂O es porque así se consideran todos los compuestos que tienen estos elementos en especial el N en los óxidos de nitrógeno NO_x sin complicar demasiado la ecuación química, ya que considerando otros productos aparecen coeficientes negativos para el ácido cítrico o el etilenglicol, especialmente el segundo, y esto indicaría que son productos⁷, lo cual no tiene sentido en la realidad ya que son parte de los reactivos.

⁷Las cantidades negativas también carecen de sentido físico y químico en una reacción, ya que no existen masas negativas.

El objetivo de la presente investigación es alcanzar la síntesis de los compuestos Sr_2XWO_6 ($X=Co,Cu,Ni$) y para futuras investigaciones se podrían tomar muestras del gel y los gases despididos en cada etapa para analizarlos y dar un modelo de reacción aún más preciso. A manera de propuesta para trabajos posteriores se podrían tomar muestras para analizar en técnicas como infrarrojo (IR) para ver qué moléculas orgánicas hay en ciertas etapas y así además proponer unos productos de reacción ya detectados durante la misma.

Para que se formen los óxidos metálicos se proponen las reacciones siguientes que son de los nitratos con iones metálicos disolviéndose en cierta cantidad en agua y dando como resultado también al ácido nítrico (ver reacciones 3.10 y 3.11). La medida en la que se realizan las reacciones nos es conocida, sin embargo es útil para describir lo que sucede en el experimento.



Los óxidos metálicos X ($X=Co,Ni,Cu$) vienen hidratados y esto los hace fácilmente solubles en agua, esto se puede ver en la siguiente figura (ver fig. 3.10) y esto no es solamente para el $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, también para $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, y para $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$.

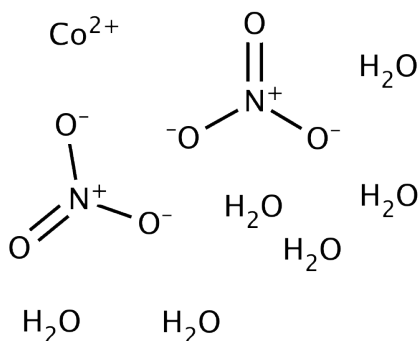
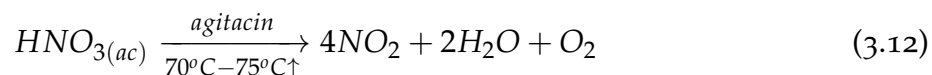


Figura 3.10. $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (imagen tomada de [72]).

Para el ácido nítrico se propone la siguiente reacción 3.12:



Que nos deja productos que formarán CO_2 al encontrarse con átomos de carbono y N_2 cuando se alcancen las altas temperaturas y ya no queden NO_x . Además es importante mencionar que es que nos deja óxidos metálicos SrO , XO ($X=Co,Ni,Cu$) algunos formados por los iones separados en solución, otros por los separados en la calcinación y otros

formados en solución; en el siguiente párrafo se abordará lo que sucede para obtener el WO_3 .

El caso del paratungstato de amonio pentahidratado⁸ primeramente hay que mencionar que es muy poco soluble en agua, alrededor del 2 % a temperatura ambiente (20°C), pero al momento de añadirlo a la *master solution* este se disuelve después de 1 h. Comienza a descomponerse poco antes de los 300°C (280°C), es decir, en el primer tratamiento térmico en la mufla, donde parte del amonio se desprende de la molécula, también para algunas moléculas de agua que hidratan al compuesto. Después de 600°C se descompone al desprenderse de todo el amonio y las moléculas de agua para solamente quedar el WO_3 [73]. Este es un óxido que nos interesa para que al moler pueda interactuar con los otros óxidos metálicos restantes para una reacción por difusión como sucede en estado sólido (ver fig.3.1), recuerde que los metales también ya están en la red poliesterificada como iones.

Estos iones y óxidos metálicos no solamente forman compuestos como el que se desea, ya que aparecen en etapas intermedias y por ende en el producto final y por lo tanto hay posibilidad de obtener impurezas con ellos, lo cual se verá en los análisis XRD, como pueden ser SrWO_4 , SrXO_{3-x} [11].

Procedimiento experimental

De las reacciones 3.8 y 3.9 se obtienen las cantidades estequiométricas necesarias en gramos y moles para hacer las soluciones (ver *Masa (g)* y *Moles (mol)* en las tablas 3.5, 3.6, 3.7). Los reactivos utilizados en estas reacciones están en la siguiente tabla (cuadro) 3.4:

Cuadro 3.4. Reactivos utilizados y su respectiva fórmula química.

Nombre	Fórmula química	Proveedor
Nitrato de estroncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobre tetrahidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Paratungstato de amonio pentahidratado	$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	MEYER

Se utilizaron las concentraciones molares o molaridad (M) propuestas en el artículo [11] para los cálculos para los iones metálicos, así como para los agentes quelantes ácido cítrico y etilenglicol: 0.24 (mol/L) Sr^{2+} , 0.12 (mol/L) para X^{2+} ($\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), 0.12 (mol/L) W^{6+} , 1.44 (mol/L) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 1.44 (mol/L) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Con los datos anteriores, los gramos y los moles que se obtienen de la reacción que se obtuvieron de las reacciones 3.8 y 3.9, se obtiene el volumen de cada solución (en L y mL) 3.5.

⁸Puede consultar la fórmula química en la tabla 3.4.

Cuadro 3.5. Cantidades de reactivos y volumen de agua desionizada utilizados en las soluciones para obtener 2g de Sr_2CoWO_6 vía sol-gel.

Unidades	$Sr(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$	$C_6H_8O_7$	$C_2H_6O_2$
Masa (g)	1.64689	1.13240	1.01571	3.02134	0.42270
Moles (mol)	0.00778	0.000324	0.000324	0.00194	0.015888
Litros (L)	0.03242	0.00270	0.00270	0.00135	0.01103
Mililitros (mL)	32.42481	32.13641	2.70206	1.35103	11.03344

Cuadro 3.6. Cantidades de reactivos y volumen de agua desionizada utilizados en las soluciones para obtener 2g de Sr_2CuWO_6 vía sol-gel.

Unidades	$Sr(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$	$C_6H_8O_7$	$C_2H_6O_2$
Masa (g)	1.63224	1.14012	1.02155	0.38267	0.97343
Moles (mol)	0.00778	0.00389	0.00032	0.00199	0.01600
Litros (L)	0.03242	0.03242	0.00270	0.00138	0.01111
Mililitros (mL)	32.42481	32.42481	2.70206	1.38320	11.11240

Cuadro 3.7. Cantidades de reactivos y volumen de agua desionizada utilizados en las soluciones para obtener 5g de Sr_2NiWO_6 vía sol-gel.

Unidades	$Sr(NO_3)_2$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$	$C_6H_8O_7$	$C_2H_6O_2$
Masa (g)	1.64766	1.64766	1.01618	0.37394	0.98660
Moles (mol)	0.00778	0.00389	0.000324	0.001946	0.01589
Litros (L)	0.03243	0.03243	0.00270	0.00135	0.01103
Mililitros (mL)	32.43995	32.43995	2.70332	1.35166	11.038594

Todos los reactivos son polvos sólidos, excepto el etilenglicol que es líquido, por lo que para esto se consideró su pureza $\geq 99\%$ y se pasó su peso a volumen con su densidad 1.11 g/mL, lo que nos resulta en los volúmenes (ver tabla 3.8) para las síntesis con X = Co, Cu, Ni).

Cuadro 3.8. Volúmenes de etilenglicol para las reacciones vía sol-gel para los compuestos con X=Co, Cu, Ni.

$C_2H_6O_2$	X= Co	X= Cu	X= Ni
Volumen (mL)	0.38081	0.87696	0.88882

Primero se debe preparar el material de laboratorio necesario: un agitador magnético para cada solución; así como un vaso de precipitado para cada solución y de esta manera se busca evitar contaminar entre sí a las soluciones; un termómetro de mercurio, un soporte universal, parrilla de calentamiento con agitación magnética (marca *Prendo*) y espátulas de plástico, no de vidrio, ya que podrían reaccionar con los reactivos (ver fig. 3.11).



Figura 3.11. Vasos de precipitados y agitadores etiquetados para su uso exclusivo en sus respectivas soluciones (créditos de fotografía YAL).

Para comenzar el proceso, se empieza con el pesaje de cada uno de los reactivos como se ve en la fig. 3.12, para posteriormente disolverlos en vasos de precipitados con el volumen de agua necesaria, considerando que para el ácido cítrico y el paratungstato fue necesario añadirlo aunque no finalizara su disolución individual y ponerlo en la solución maestra, por lo que la buena disolución se da ya cuando se calienta y agita (ver fig.3.15).



Figura 3.12. Reactivos pesados en cantidades estequiométricas y sus respectivos frascos (de izq. a der.) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (frasco ámbar de vidrio).



Figura 3.13. Foto de reactivo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pesado en vidrio de reloj (créditos de fotografía YAL).

En esta imagen aparece el elemento $X=\text{Ni}$, segundo de izquierda a derecha, que se ve de color azul turquesa, mientras que el reactivo con cobre es un poco más azul, siendo más precisos color cian, por otro lado el reactivo que tiene cobalto es rojizo con una apariencia parecida a un dulce popular mexicano (*Miguelito*®)⁹ (ver fig. 3.13).

El experimento se realizó dentro de una campana de flujo laminar para evacuar los gases que despiden la solución al calentarse. El montaje del *set* para el proceso sol-gel es sencillo: colocar la parrilla con agitación magnética, el vaso de precipitados sobre la misma y el soporte universal a un costado que sostenga a un termómetro de mercurio con el que se monitoreó la temperatura en todo momento para que, de ser necesario, variar el calor de la parrilla y así mantener a la solución en el rango de temperatura en todo momento (70°C - 75°C) (ver fig. 3.14).

⁹Este y todos reactivos de laboratorio no son comestibles.

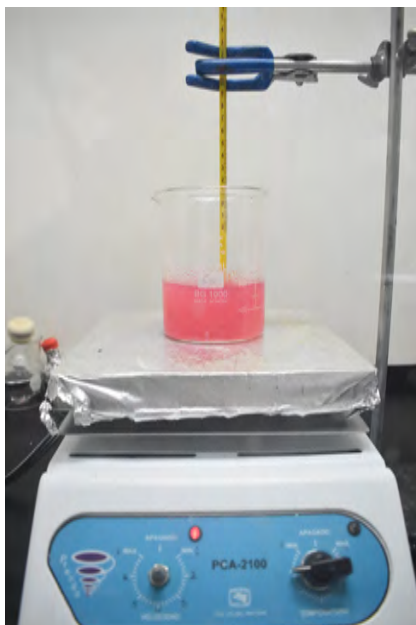


Figura 3.14. Montaje del set material necesario para proceso sol-gel.

Esta solución en particular (ver fig. 3.14) fue llevada a cabo para obtener 5g de producto, como se puede apreciar su volumen es mayor a las de 2g que puede observar en la siguiente figura (ver fig. 3.15).



Figura 3.15. Soluciones (master solution) para sintetizar Sr_2XWO_6 con $X = Co, Cu, Ni$, respectivamente de izq. a der. con distintas perspectivas visuales.

Aunque con distintos ángulos estas tres soluciones tienen el mismo volumen, sólo un poco menos para la primera ($X=Co$), ya que en ese instante llevaba media hora de reacción, esto también nos ayuda a observar que efectivamente está ocurriendo una evaporación, lo cual se refuerza al ver las paredes del vaso que están empañadas.

La diferencia de colores nos acompañará hasta el producto final. Además en esta imagen se aprecia cómo se ve la solución al acercarnos a ella (cada vez más cerca de izq. a der.) con lo que se puede ver que la solución todavía es traslúcida (ver fig. 3.15).

Ahora se calienta la solución entre 70°C y 75°C durante tres horas para que se realice la hidrólisis y policondensación. Algunos otros estudios han variado esos parámetros en los que si se aumenta el tiempo se disminuye la temperatura y viceversa [11], así se evita que se quemé el gel, mientras se logra que no tarde demasiado en formarse, incluso se evita el riesgo de que el agua nunca se evapore y por lo tanto no se forme el gel.



Figura 3.16. Gel para sintetizar Sr_2CoWO_6 y Sr_2NiWO_6 respectivamente en los vasos de precipitados.

Se sabe que ya que se está terminando de formar el gel cuando le es difícil al agitador magnético seguir rotando. Ya formado el gel, se vertió en un crisol cápsula de porcelana para introducirlo al horno de secado (ver fig. 3.18) a 120°C durante 2h con su respectiva rampa de temperatura ($100^{\circ}\text{C}/\text{h}$).



Figura 3.17. Gel para sintetizar Sr_2CoWO_6 , Sr_2CuWO_6 y Sr_2NiWO_6 respectivamente en cápsulas de porcelana.



Figura 3.18. Horno de secado marca Prendo, modelo HS-60.

Ya fuera del horno de secado (ver. fig. 3.19, 3.20, 3.21) se molió el xerogel deshidratado en un mortero de ágata durante 30 min. solamente para garantizar homogeneidad.

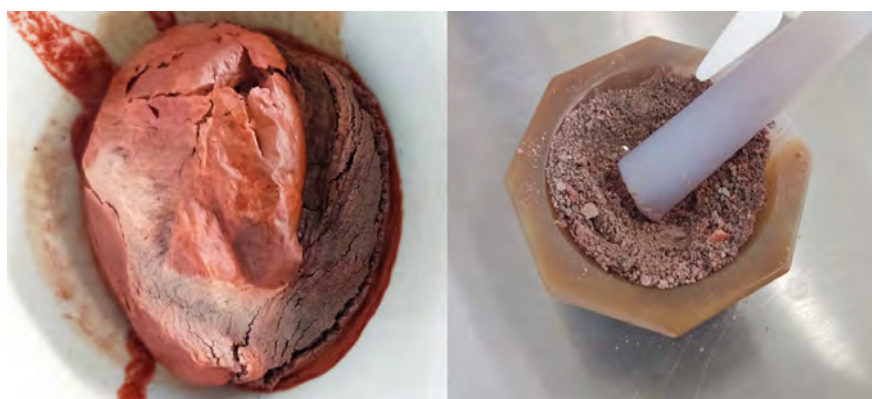


Figura 3.19. Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2CoWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y en proceso de molienda en mortero de ágata con 5 min. de haber iniciado (der.).



Figura 3.20. Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2CuWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y después de 30 min. de molienda de molienda en mortero de ágata (der.).



Figura 3.21. Gel seco (xerogel) para sintetizar Sr_2NiWO_6 en cápsulas de porcelana (izq.) y después de 30 min. de molienda de molienda en mortero de ágata (der.).

El aumento en el volumen de la muestra es debido a que al momento de salir los gases comenzó a inflarse y buscar algunas zonas para poder salir, lo cual funcionó de manera similar para $X=Co$ y $X=Ni$ (ver. fig. 3.19, 3.21), mientras que para el $X= Cu$ se parece una cúpula resquebrajada y con colores reflejantes 3.20, la cúpula resquebrajada apareció para las muestras de $X=Cu$ en 50 % aprox. y esto puede deberse a una evaporación más violenta.

Después se introdujo el polvo resultante en crisoles para altas temperaturas para calentarlos en un horno tubular de altas temperaturas a $700^{\circ}C$ por 5 h, con una rampa de temperatura $300^{\circ}C/h$, para descomponer el precursor.

Al finalizar se dejó enfriar el crisol lentamente dentro de la mufla realizó una molienda mecánica para homogeneizar y seguir compactando para favorecer los puntos de nucleación.

Se realizó el tratamiento térmico final a $1100^{\circ}C$ por 24h (ver. fig. 3.22) con una rampa de temperatura de $300^{\circ}C/h$ aprovechando que el enfriamiento del horno es lento, la cual es aproximadamente $220^{\circ}C/h$, por lo que no se consideró necesario considerarlo en el descenso en la rampa de temperatura (ver fig. (3.23)).

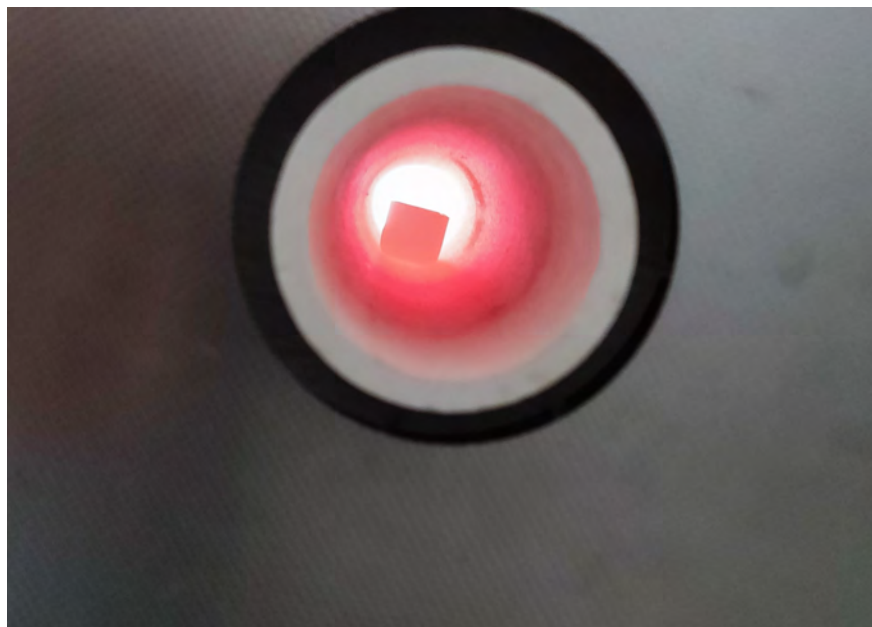


Figura 3.22. Tubo del horno Nabertherm C 530 a 1100°C para TTF.

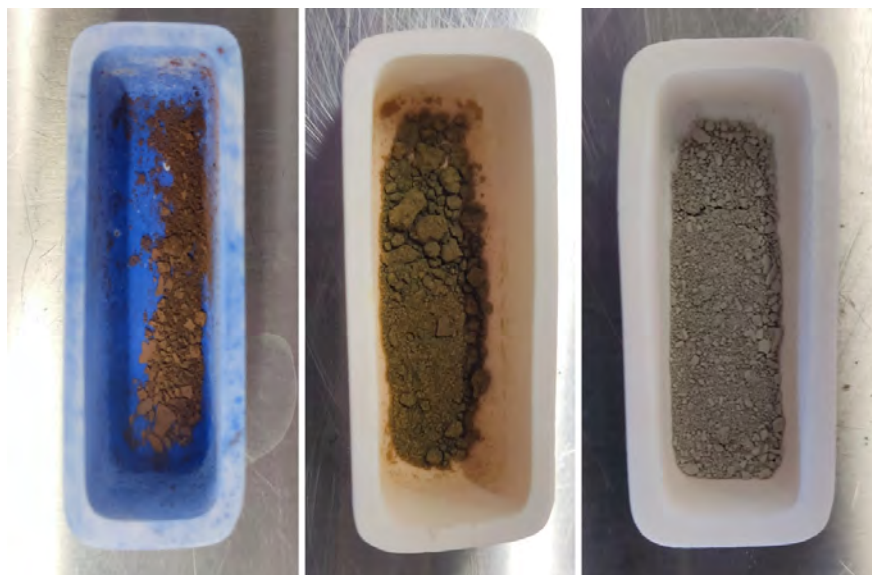


Figura 3.23. Crisoles con los polvos de $X=Co, Cu, Ni$ después del tratamiento térmico final (TTF) a 1100°C por 24h.

Finalmente se llevó a cabo una última molienda en el mortero de ágata (2h) (ver fig.3.24) para tamizarlo enseguida (ver. fig.3.6) y obtener un polvo uniforme y sin grumos que pueda ser analizado sin problemas en las pruebas de caracterización (SEM y XRD).



Figura 3.24. Molienda mecánica en mortero de ágata (créditos para la Lic. en CMS Alejandra Ramos Vences).

Las muestras finales listas en sus viales al igual que para la vía de estado sólido, se ven muy uniformes y también a simple vista se ve que el tamaño de grano es pequeño, a pesar de ello hasta ver las micrografías de SEM no se podrá saber el tamaño de grano (ver fig. 3.25). Los colores son similares a los que presentan los compuestos sintetizados vía estado sólido: para el compuesto con $X=\text{Co}$ se presenta un color terracota, en el $X=\text{Cu}$ un color amarillo ocre, mientras que el $X=\text{Ni}$ es un gris claro, sin los ligeros tonos verdes que presentaba $X=\text{Ni}$ vía estado sólido (ver 3.7).



Figura 3.25. Viales con muestras tamizadas de los compuestos de interés: Sr_2XWO_6 ($X=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) (izq. a der.) vía sol-gel.

3.3 SEM (Scanning Electronic Microscope)

Teoría SEM

El Microscopio electrónico de barrido: SEM (Scanning electron microscope) es un microscopio que utiliza electrones para obtener la imagen de una muestra a escalas que la luz visible no lo permite debido a sus dimensiones y energía. El SEM analiza muestras a una escala entre $1\mu\text{n} - 1\text{nm}$ [74]. Por lo que son útiles para aplicaciones en ciencia de materiales, medicina, biología, geología, investigación forense, e incluso las imágenes son modificadas para la creación de arte digital [75].

El SEM utiliza electrones para generar la imagen de la muestra a analizar. Se realiza el estudio con condiciones de alto vacío. Estos electrones son arrancados de la superficie de un filamento de tungsteno con energía suficiente que supere su función de trabajo (W), al variar la energía con la que son desprendidos se puede cambiar su energía, esto al ser atraídos por un ánodo [76].

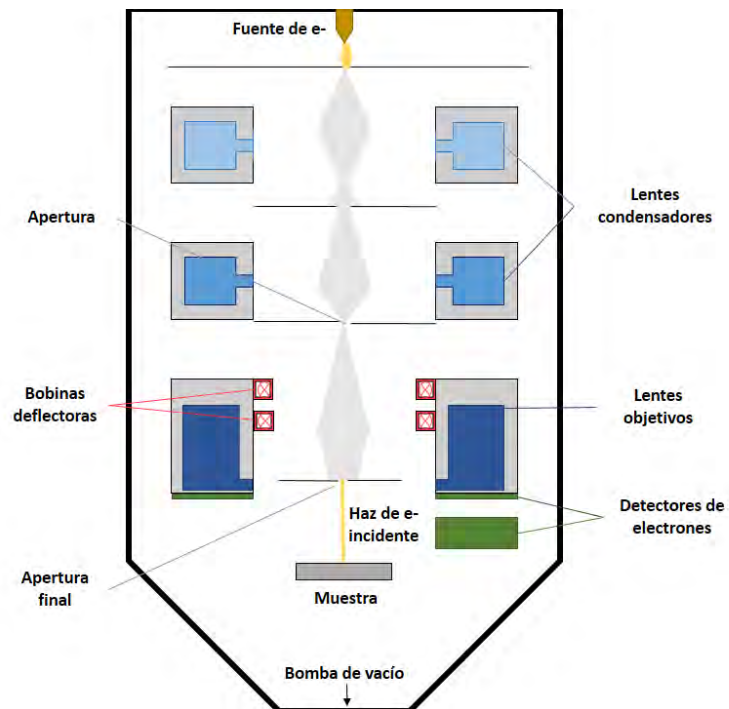


Figura 3.26. Esquema de los componentes internos del SEM (lentes condensadores, aperturas, detectores, bobinas de escaneo, bomba de vacío) y el recorrido de los electrones hasta llegar a la muestra (adaptación de [76]).

Del ánodo, los electrones son dirigidos a unos lentes de condensador y concentrados en un punto focal para reducir el tamaño del haz y controlar su intensidad, para después llegar a una apertura que determinará el tamaño del haz que tendrá contacto con la muestra, cuando se disminuye el tamaño del haz se aumenta la resolución y la profundidad con la que los electrones entran en la muestra y se pierde brillo, mientras que lo contrario al aumentar el diámetro de apertura (ver fig.3.26) [76-78].

Las lentes coliman el haz de electrones de la fuente y hay típicamente tres: primer lente condensador, segundo lente condensador y los lentes objetivos (ver fig. 3.26). Estas lentes son lentes magnéticas que mediante hacer una brecha en un circuito magnético, lo cual genera un campo magnético (de fuga) que se fuga que se acerca y redirecciona acotando el camino a los electrones a lo largo del eje axial (ver fig.3.27) [78].

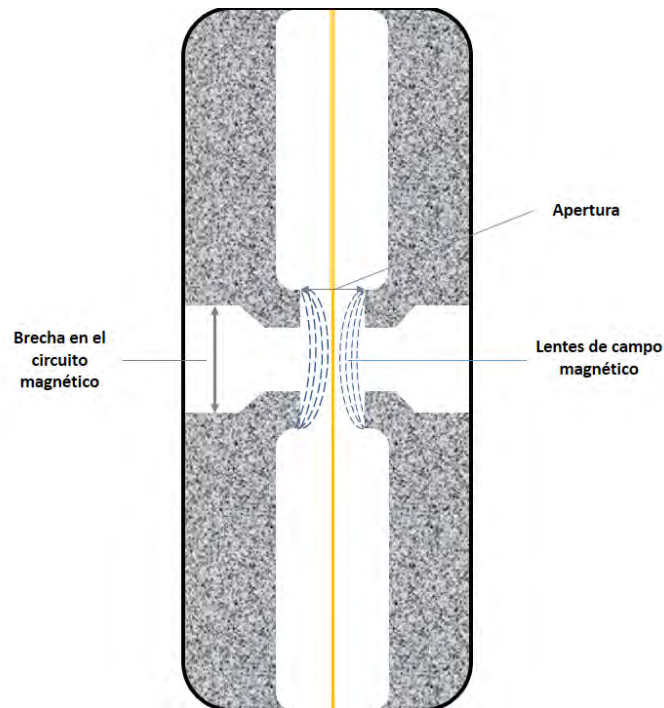


Figura 3.27. Esquema de lentes magnéticas (adaptado de [78]).

Los lentes de condensador se enfrían con aire y es relativamente fácil evitar su calentamiento. Su propósito es enfocar al haz de electrones al objetivo, aunque con distintas potencias, ya que el segundo lente enfoca con mayor potencia (fig.3.27) y otorga una mayor resolución. Mientras que los lentes objetivo son los lentes al final de la columna y se utilizan para colimar y enfocar el haz de electrones en la muestra, estos lentes necesitan un sistema de enfriamiento con agua [79].

Las bobinas deflectoras, que en inglés son llamadas bobinas de escaneo: *scan coils*. Estas están en la parte más inferior de la columna, en la anterior a los lentes objetivo. Tienen la función de escanear la superficie de la muestra, lo cual se logra mediante las deflección electromagnética generada por las bobinas para generar una señal de unas coordenadas específicas y que esta sea procesada por un detector y sea obtenida una imagen en la pantalla con cada pixel generado. Entre mayor sea la longitud de escaneo mayor será la magnificación y viceversa, ya que estas magnitudes son inversamente proporcionales [79].

Los detectores capturan a los electrones que interactúan con la muestra y salen de la misma para mandar con estos electrones la información a ser interpretada por el *software* y así finalmente generar las imágenes que son llamadas micrografías.

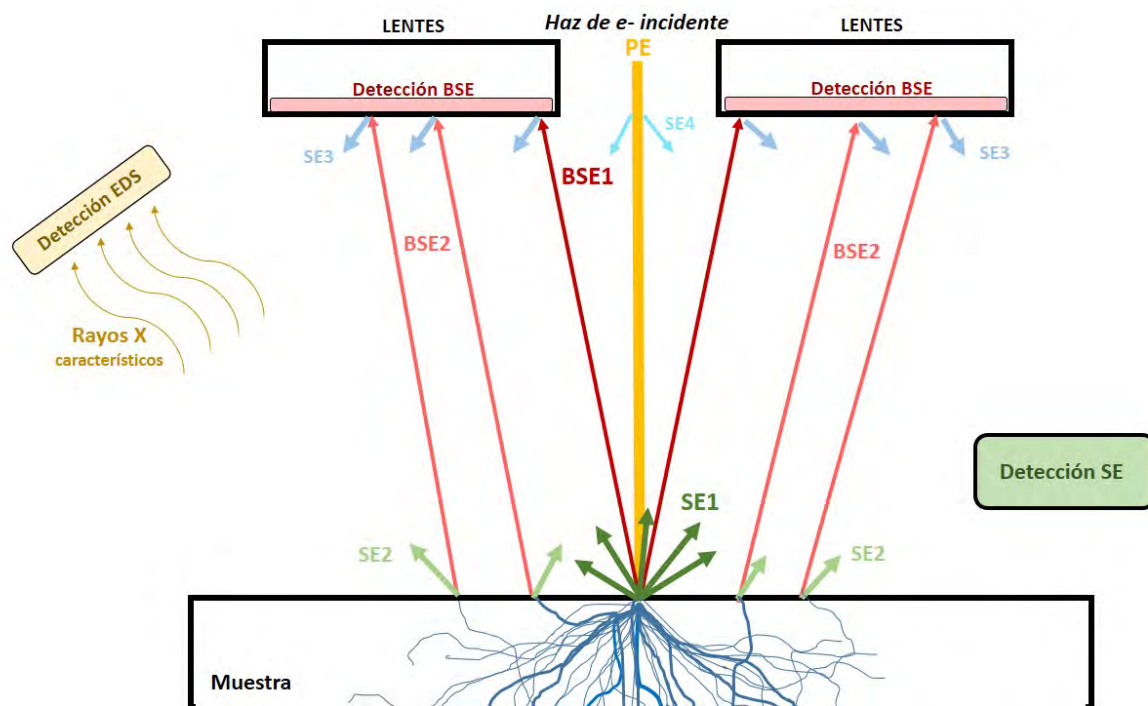


Figura 3.28. Clasificación de los electrones por sus distintas trayectorias al interactuar con la muestra y la cámara.

Los electrones retrodispersados, llamados BSE por sus siglas en inglés *back scattered electrons*, son electrones que chocan de frente con el núcleo de un átomo de la muestra, en lo que es conocido como dispersión de Rutherford. Recuerde que esta depende del número atómico del átomo impactado por el electrón que es rebotado con mucha energía. Los BSE que son retrodispersados por un núcleo en las inmediaciones de la primera interacción de los electrones del haz con la muestra son BSE₁, mientras que algunos electrones logran ingresar a la muestra y pueden recorrer una trayectoria dentro de la muestra y salir después por un choque frontal con un núcleo, siendo denominados BSE₂ (ver fig.3.28). Los BSE producen imágenes variación en el brillo respecto a qué tan pesado es el elemento que es impactado, además de la forma de la superficie que tiene este contraste, entre más brillante un punto más grande es el número atómico (Z) en ese sitio; aunque tienen la desventaja de una baja resolución comparada con la imagen generada por los SE [80].

Los electrones secundarios, denominados SE debido a sus siglas en inglés *secondary electrons*, son los electrones del haz que pasan cercanos a un núcleo de la muestra y le dan energía suficiente a algún o algunos electrones del átomo a salir de la muestra, la energía necesaria para separarlos del átomo es la conocida como función de trabajo (W). Hay varios tipos: SE₁, SE₂ y SE₃. Los SE₁ son inducidos por el haz de electrones primarios; mientras que los SE₂ son los inducidos por la trayectoria interna de aquellos que han penetrado en la muestra y muchos de estos son absorbidos por la misma y los que logran salir vienen acompañados de BSE₂, que cabe recordar, estos últimos con mayor energía [81]; los SE₃ son los BSE₂ que interactúan en la parte superior de cámara de muestra. Los SE son los electrones más importantes para generar imágenes, ya que se pueden capturar

fácilmente ya que no son tan energéticos al salir [77, 82].

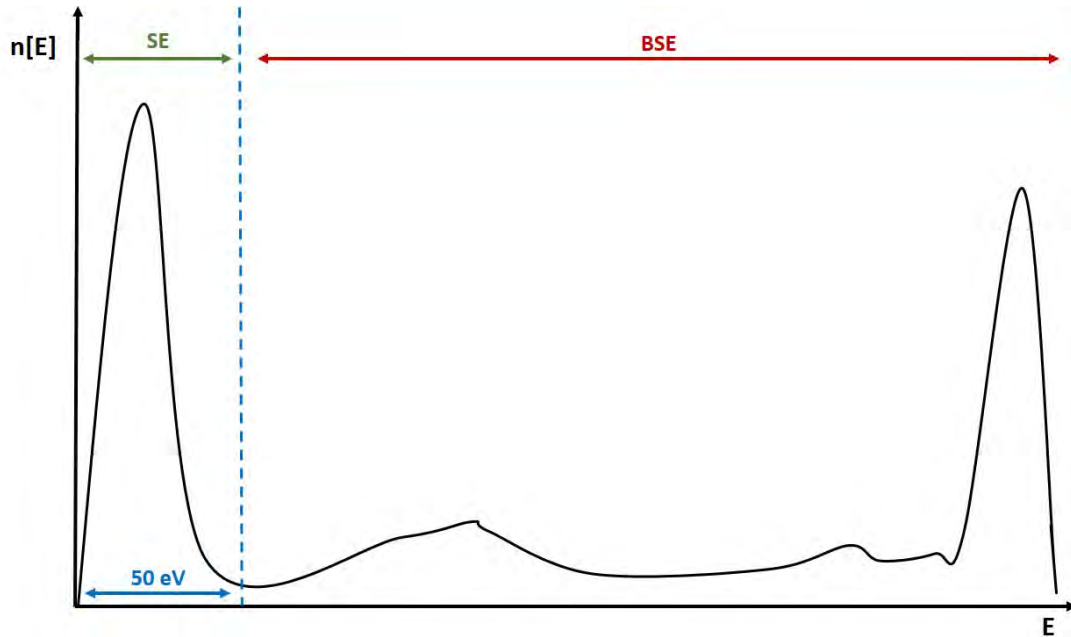


Figura 3.29. Gráfico de cantidad electrones secundarios y retrodispersados respecto a la energía[83].

Al interactuar con la muestra el haz de electrones, los cuales son llamados electrones primarios (PE), se convierten en electrones retrodispersados y electrones secundarios (BSE y SE, por sus siglas en inglés). La energía para cada tipo de electrón también varía, donde $E \leq 50 \text{ eV}$ para los electrones secundarios (SE), mientras que para los retrodispersados (BSE) $50 \text{ eV} < E \leq E_{PE}$ [83]. En la gráfica 3.29 el último pico representa la zona δE_{PE} los cuales representan los electrones restrodispersados con colisión elástica.

Tanto para electrones secundarios como retrodispersados tienen una trayectoria interna y la profundidad con la que penetran [84] en la muestra también nos ayuda a clasificar a los electrones, tal como se ve en la figura 3.30.

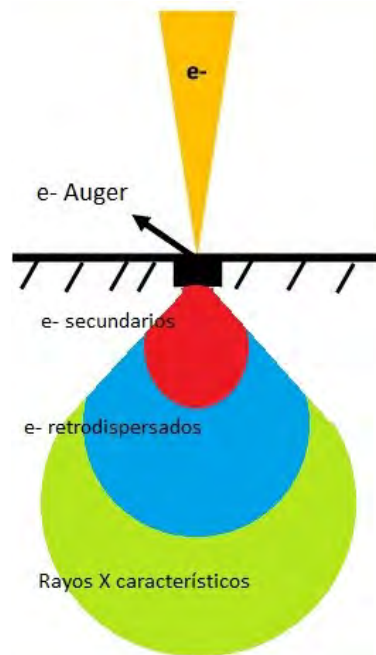


Figura 3.30. Clasificación de los electrones por profundidad en la muestra: Haz de electrones, electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados y Rayos X característicos. [74]

La profundidad con la que entren los electrones a la muestra depende de la energía del haz incidente de electrones. Aún así hay un rango aproximado de profundidad alcanzada para cada tipo de electrones debido a su energía. Para los electrones secundarios (SE) con valores promedio en la decena de nanómetros, los retrodispersados (BSE) varios centenares, mientras que para los rayos X característicos de 1-3 μm [82], estos datos son distintos para cada material y para la cantidad de energía con la que tiene el haz de electrones [76].

Las ventajas de un equipo SEM son: no es una prueba destructiva; un corto tiempo preparación de la muestra, una variedad de resoluciones (1 μm a 1 nm) e información como el contraste de brillo por número atómico y EDS; y que puede analizar muestras relativamente grandes (200 mm o incluso mayores) comparadas con TEM (3 mm) [74].

Existen simuladores de SEM para practicar su operación, existe uno en línea que recrea el proceso de analizar una muestra, desde abrir el microscopio para colocar las muestras, cerrarlo y generar condiciones de vacío y posteriormente elegir una de 4 opciones (madera, polen, roca y acero) y después seleccionar el tipo de imagen que se desee de acuerdo a los electrones ajustar los parámetros para obtener una imagen clara como lo son: voltaje de aceleración, el tamaño del área a analizar, enfoque, astigmatismo (en X y Y), brillo, contraste, magnificación [75].

Procedimiento SEM

El procedimiento necesario para el análisis en SEM comienza con la preparación de la muestra y esto hace que esta etapa cambie para distintos tipos de muestras, por ejemplo:

polímeros, metales, semiconductores, aislantes (en ciencia de materiales), material geológico, de ciencias biológicas, ciencias médicas e incluso forenses, que con base en lo que se quiera observar y si se quiere conservar la muestra se tomarán las acciones necesarias que normalmente son indicadas por el operador del microscopio. Por lo anterior solamente se refiere como muestra a los compuestos de interés que comparten todo el procedimiento ¹⁰.

Como se menciona en el párrafo anterior la primera parte del procedimiento es preparar la muestra. Para esto es necesaria muy poca cantidad de muestra, siendo suficientes alrededor de 10 mg para los compuestos de interés, por lo que se perdió una cantidad. Para empezar se monta el portamuestras que tiene 7 cilindros con secciones de área circular atornillables para colocar distintas muestras (ver fig.3.31).



Figura 3.31. Portamuestras con los compuestos Sr_2XWO_6 ($X= Co, Cu, Ni$) recubierto por nanopartículas de oro.

Se pegan cintas de carbono para sobre ellas colocar la muestra y se mantenga en su sitio al adherirse. Después de esto se procede a depositar nanopartículas de oro con un equipo de recubridor por pulverización catódica (ver fig. 3.32).

¹⁰Todo el procedimiento se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Microscopía de la ENES Unidad Morelia [85].

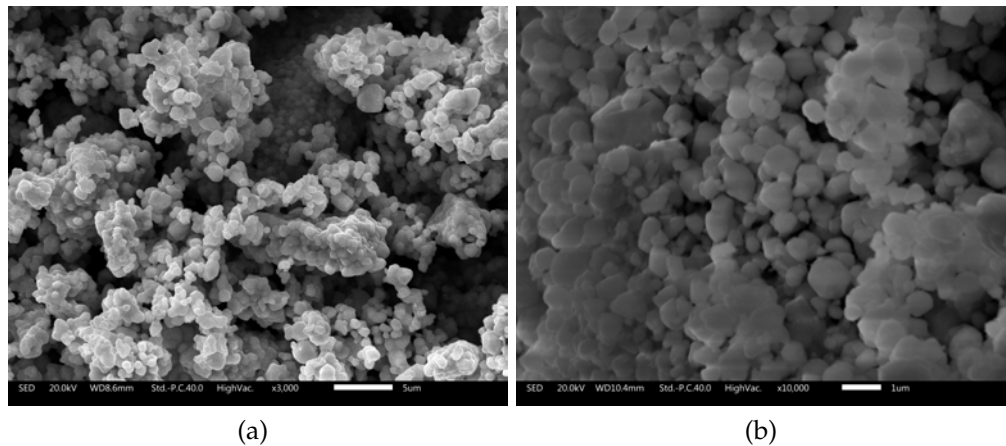


Figura 3.33. Micrografías con y sin recubrimiento, (a) Micrografía de Sr_2XWO_6 con recubrimiento de oro. (b) Micrografía de Sr_2XWO_6 sin recubrimiento de oro.



Figura 3.32. Recubridor por pulverización catódica [86] del laboratorio de microscopia de la ENES UNAM Unidad Morelia. [85]

Se deposita sobre todo el portamuestras, esto se hace para materiales semiconductores, los cuales al no conducir electrones pueden cargarse al recibir los electrones primarios (haz incidente) y provocar líneas que hacen que se pierda la calidad de la imagen. A continuación, se comparan dos micrografías de un compuesto de interés: una sin nanopartículas de oro y otra con nanopartículas de oro (ver fig.3.33).

Ya con el recubrimiento se procede a abrir la puerta y montar el portamuestras en el centro de la cámara, enseguida se cierra la puerta y mediante el software se elige una altura que será la distancia a donde sale el haz de electrones. Ahora se pueden activar las bombas para bajar la presión hasta tener las condiciones de alto vacío alrededor 10^{-3}

Pa [79].

Posteriormente se seleccionó el tipo de imagen que se desee de acuerdo a los electrones ajustar los parámetros para obtener una imagen clara como lo son: voltaje de aceleración, el tamaño del área a analizar, enfoque, astigmatismo (en X y Y), brillo, contraste y magnificación (fig. 3.34). En el caso de nuestras muestras el valor para el voltaje $V= 20$ keV, mientras que para la magnificación se tomaron micrografías de 3,000; 5,000 10,000; y en algunos casos 20,000 aumentos. Para el astigmatismo, el brillo y contraste fueron particulares de cada micrografía adaptando los parámetros para una imagen clara, para esto es muy útil la habilidad y experiencia del operador del SEM.



Figura 3.34. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300[87]. Actualmente se encuentra en operación del laboratorio de Microscopía de la ENES Campus Morelia [85].

3.4 EDS (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

Esta técnica de caracterización se utiliza para un análisis de composición elemental [88] y también es conocida como técnica no destructiva de rayos X y normalmente está incorporada en un equipo SEM [89]. Estos rayos X son los que se observan en la figura 3.30, los cuales se generan con una profundidad de 1-3 μm la sección inferior en la forma de *pera* [90].

Los átomos generan rayos X característicos cuando el incidente la partícula de alta energía se saca un electrón de la capa interna y por lo tanto un electrón de la capa externa se mueven hacia el órbita vacía, es decir, son las transiciones de los electrones lo que provoca que se emitan los rayos X y al continuar su camino el electrón que sale se convierte en un electrón secundario (SE) [74, 88, 91], los cuales son absorbidos entre más se alejen del haz incidente, como se observa para algunas trayectorias en la figura 3.28[81].

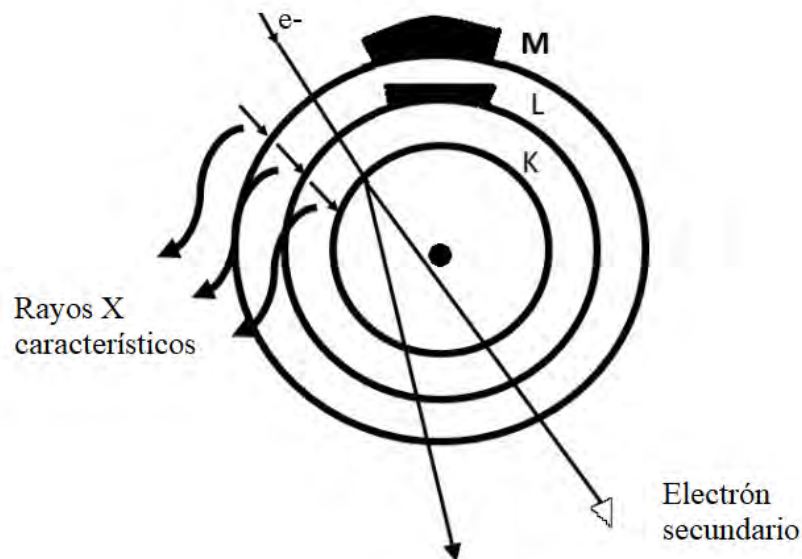


Figura 3.35. Emisión de rayos X característicos, donde K, L, M: estados más internos de los electrones e^- (figura adaptada de [74]).

Se muestra en la figura 3.35 una interacción de alta energía átomo-electrón, donde los estados más internos para los electrones del átomo de la muestra están representados por las letras K, L, M respectivamente para cada nivel de energía [88, 90, 92].

Este análisis puede hacerse en un microscopio SEM añadiendo detectores de rayos X característicos como los tiene el microscopio electrónico del laboratorio de microscopía de la ENES Morelia [85] (ver fig. 3.36).

3.5 XRD (X Ray Diffraction)

Teoría XRD

Esta técnica de caracterización basada en la difracción de rayos X por la materia (la muestra). Es útil para conocer la estructura cristalina de un material [xray_1]. Es considerada una técnica no destructiva para determinar: estructuras, fases, orientaciones cristalinas preferidas (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la tensión y los defectos del cristal [93].

El análisis XRD se realiza con una fuente de rayos X de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)¹¹, la cual es una longitud de onda específica [94] ya que cuando la longitud de onda de la radiación es de un tamaño similar a la distancia interplanar es cuando se presenta el fenómeno de difracción, esto explica la importancia en lo específico de la λ de los rayos X, ya que es comparable a la mayoría de distancias interplanares. Cubriendo un barrido que para la mayoría de las muestras va de 2.5° a 40° ($2\theta = 5^\circ, 80^\circ$), pudiendo variar para hacer más grande o más corto el difractograma, siendo el mejor ejemplo de

¹¹K es el primer nivel de energía donde se desprenden los electrones [90].



Figura 3.36. Doble detector EDS a 35° opuestos entre sí a 180° para análisis EDS del laboratorio de Microscopía de la ENES Campus Morelia [85].

esto los difractogramas utilizados en la caracterización de los compuestos de interés, ya que llegan hasta $2\theta = 120^\circ$ (ver fig. 3.38).

Los difractómetros de rayos X (ver fig. 3.37) cuentan con una cámara sellada que no permite fugas de radiación por seguridad y además muestran una advertencia de que está encendido y emitiendo rayos X. Tienen portamuestras para los distintos requerimientos del material a caracterizar y un sitio para asegurarlo en el centro de la cámara. La muestra debe de ser plana y lisa, por lo menos al prepararla para el proceso de caracterización.

La fuente que emite los rayos X con ángulo (θ) arbitrario inicial que se selecciona desde el software (AZTEC), haciendo posteriormente un recorrido con una velocidad también arbitraria que entre más lenta sea le da más tiempo al equipo de realizar el conteo y por ende tener una mayor precisión. El detector realiza un recorrido con el mismo ángulo del lado opuesto para recibir los fotones, por lo que debe llevar la misma velocidad que la fuente de rayos X, lo cual hace que el barrido termine de 25 a 60 minutos, dependiendo de la velocidad y del rango de ángulos que se quieren que se obtengan medición.

Los cristales tienen un ordenamiento de largo alcance y puede visualizarse como picos agudos en el gráfico XRD 3.37 y representan los ángulos en los cuales la intensidad de rayos X es mayor, pueden ser bien definidos mediante la ecuación de Bragg (3.13) [95].

En algunos ángulos con respecto a los planos del cristal, los rayos X interferirán cons-

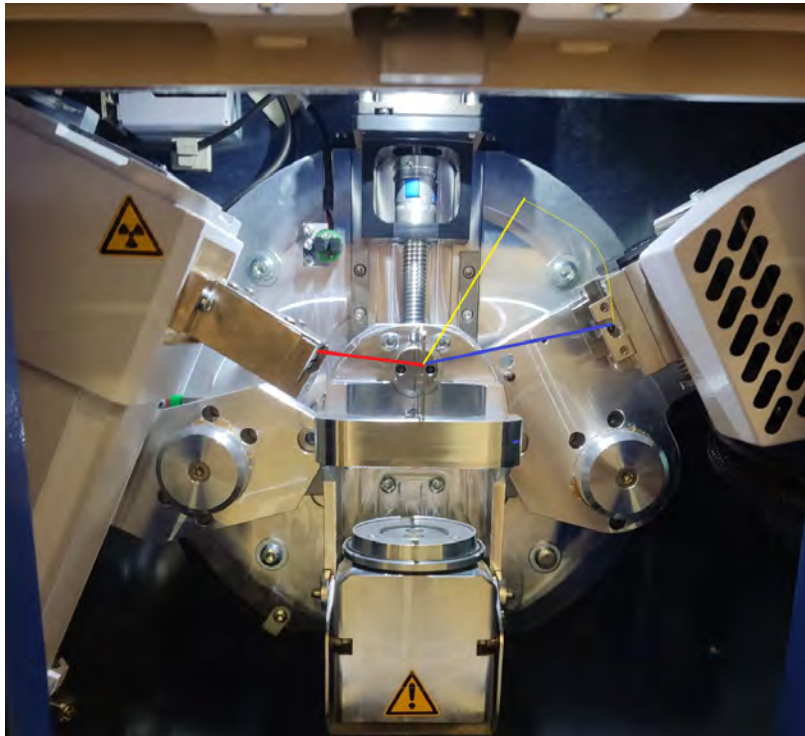


Figura 3.37. Difractor de rayos X marca "Bruker". Trayectoria de los fotones hasta la muestra (rojo), trayectoria de los fotones de la muestra al detector (azul) y el cambio de ángulo del detector al medir (amarillo).

tructivamente al interactuar con la red cristalina (difracción), es decir, las ondas se suman y aumentan la intensidad (amplitud de la onda) (ver fig. 3.39) y producirán un haz difractado con una intensidad mucho mayor que en otros ángulos. Esto lo describe por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.13)$$

Para la ecuación 3.13, se tiene que λ : longitud de onda, d : distancia interplanar, θ : ángulo con el que inciden los rayos X, n : es un número entero.

Esta ley sólo es válida cuando λ es menor o igual a $2d$ y la difracción se da sólo con múltiplos enteros de λ , por lo que se tiene que el término $n\lambda$, esta refiere a la intensidad de la radiación difractada. Se puede observar que la ley de Bragg no habla de los elementos específicos (átomos) que hay en la red, sino la distancia entre los planos. El término $2d\sin\theta$ representa la diferencia de trayectoria de los haces difractados en planos adyacentes, con θ comenzando desde el plano. Para ciertos ángulos θ los haces que se difractan en planos adyacentes interfieren de manera constructiva, como se observa en la figura (3.39) [14, 26, 94].

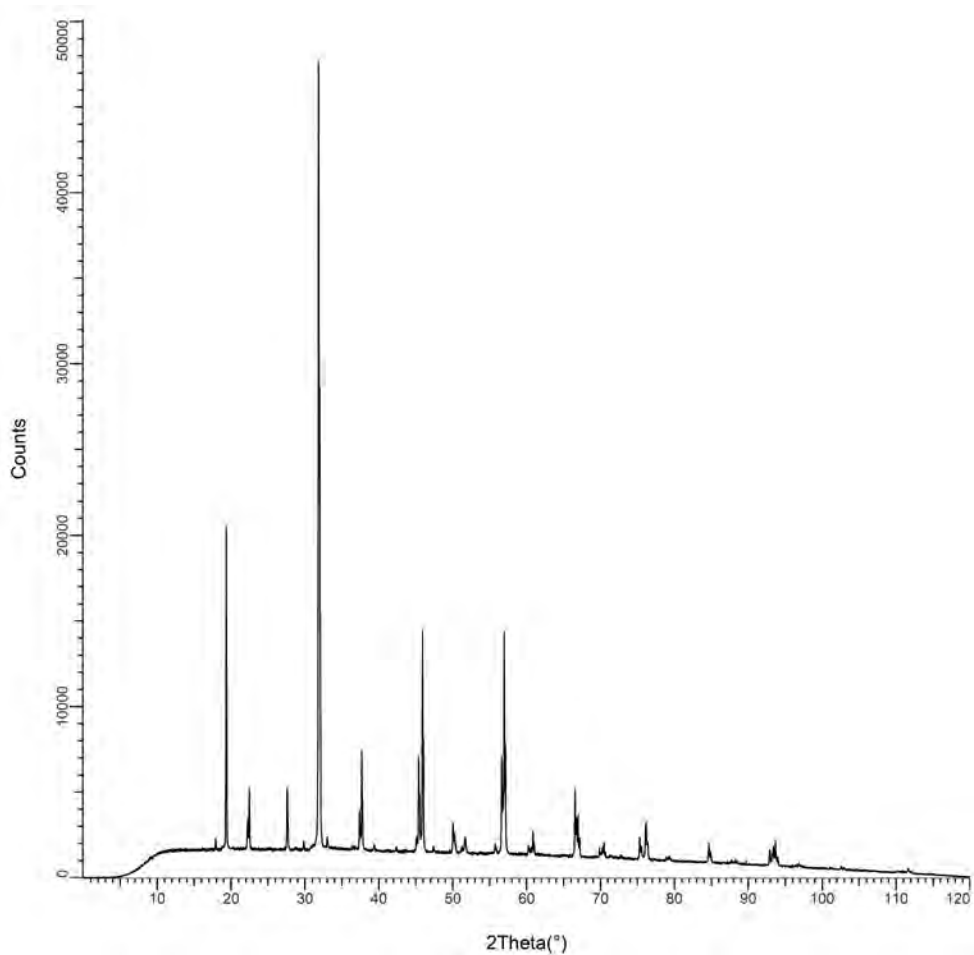


Figura 3.38. Difractograma de rayos X (XRD) de la doble perovskita Sr_2CoWO_6 .

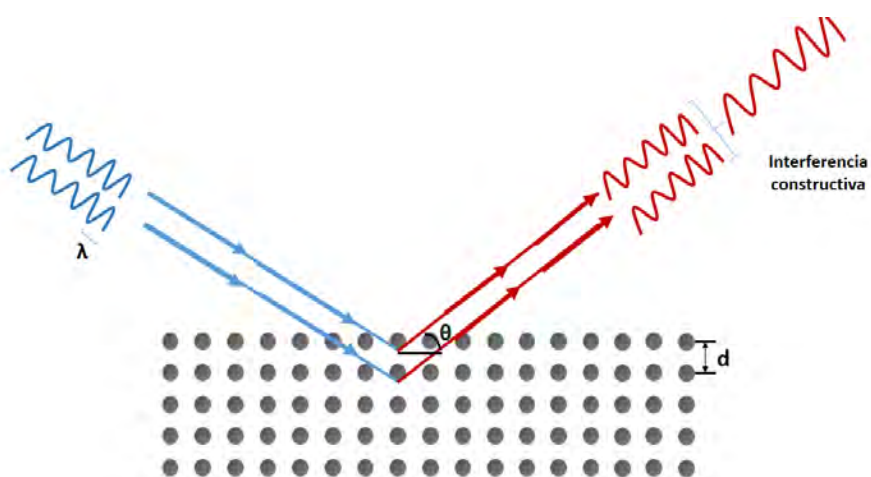


Figura 3.39. Difracción de rayos X: siendo (λ) longitud de onda, (θ) el ángulo de incidencia, d la distancia interplanar y la representación de una interferencia constructiva [14].

Se observa la interferencia constructiva de los rayos X difractados y esto ocurriría no sólo en una distancia interplanar, sino en todos los que sean alcanzados por los fotones de rayos X, siendo los ángulos en los que se potencia esta interferencia constructiva donde se dan los picos y entre más alto el pico este efecto es mayor, tal como se ve en un difractograma (ver fig.3.38).

El tamaño de los cristales se puede estimar con el ensanchamiento de la línea en el patrón XRD mediante el uso de la fórmula de Scherrer [96]. No se hará uso de esta ecuación debido a que solo es válida para tamaños de grano promedio inferiores a 200 nm, debido a que cuando hay un mayor tamaño de partícula el ancho del pico disminuye, por lo que ahora es más complicado atribuir el ancho de los picos al tamaño de grano y debido a que otros factores pueden considerarse [97]. Por lo dicho en este párrafo sugiero una caracterización adicional y complementaria a SEM para obtener el tamaño de grano, como lo podría ser Raman debido a que funciona con magnitudes del orden de micras [98]. El tamaño de grano de este orden de magnitud se tiene en las muestras, vía estado sólido y sol-gel, del compuesto Sr_2CuWO_6 ; gracias a las micrografías del microscopio electrónico de barrido (SEM).

Software MAUD y refinamiento Rietveld

Para ajustar los datos experimentales con los datos teóricos en el *software MAUD*[99]¹² mediante el *Refinamiento Rietveld* a partir de diferencia de mínimos cuadrados S_y en la forma que se ve en la ecuación 3.14:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y'_i)^2 \quad (3.14)$$

Donde y_i son los datos experimentales, mientras que y'_i son los datos teóricos y w_i es un valor que utiliza el programa para considerar un margen de error mediante la desviación de los datos ($1/\text{sigma}_i$) [100].

Los datos y'_i son obtenidos en el *software MATCH!* [101] que redirecciona la descarga a la base de datos *Crystallography Open Database (COD)* [102] en forma de archivos con extensión *.cif, de esta manera *MAUD* puede compararlos con los datos experimentales.

El *software* calcula la fracción de peso W_p que es el porcentaje de la masa que tienen las fases presentes en la muestra analizada. También cuantifica un valor esperado de error R_{exp} , que está asociado las intensidades de los picos en el difractograma de la muestra. Además arroja un residuo R_{wp} que considera error respecto a a cada valor de intensidad y son promediados, donde los valores de R_{wp} son aceptables si son menores al 30 %, mientras que menor a 15 % es un excelente resultado. Finalmente *sig* es otro de los parámetros que da el *software* y este refiere a los valores sigma de desviación estándar [99].

¹²Material Analysis Using Diffraction - Análisis de materiales mediante difracción (traducido al español)

Procedimiento XRD

Se comienza nuevamente con la preparación de la muestra y también cambia para cada muestra dependiendo de sus características, nuevamente sólo se hablará de los compuestos Sr_2XWO_6 ($\text{X}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$). Para la preparación ¹³ de la muestra se seleccionó el portamuestras más adecuado que debía cumplir con que acomodando y aplanando el polvo se lograra una superficie lisa y homogénea (ver fig. 3.40), con especial atención a la línea media, ya que es en ese sitio donde inciden los rayos X (fig. 3.41). Esto se logra llenando poco el portamuestras procurando cubrir todos los espacios y por último aplanar hasta dejar lisa la superficie cubriendo toda el área para la muestra, como lo es dentro de la circunferencia gris, pero sin tener muestra fuera de la misma, como se puede ver en la fig.3.40.

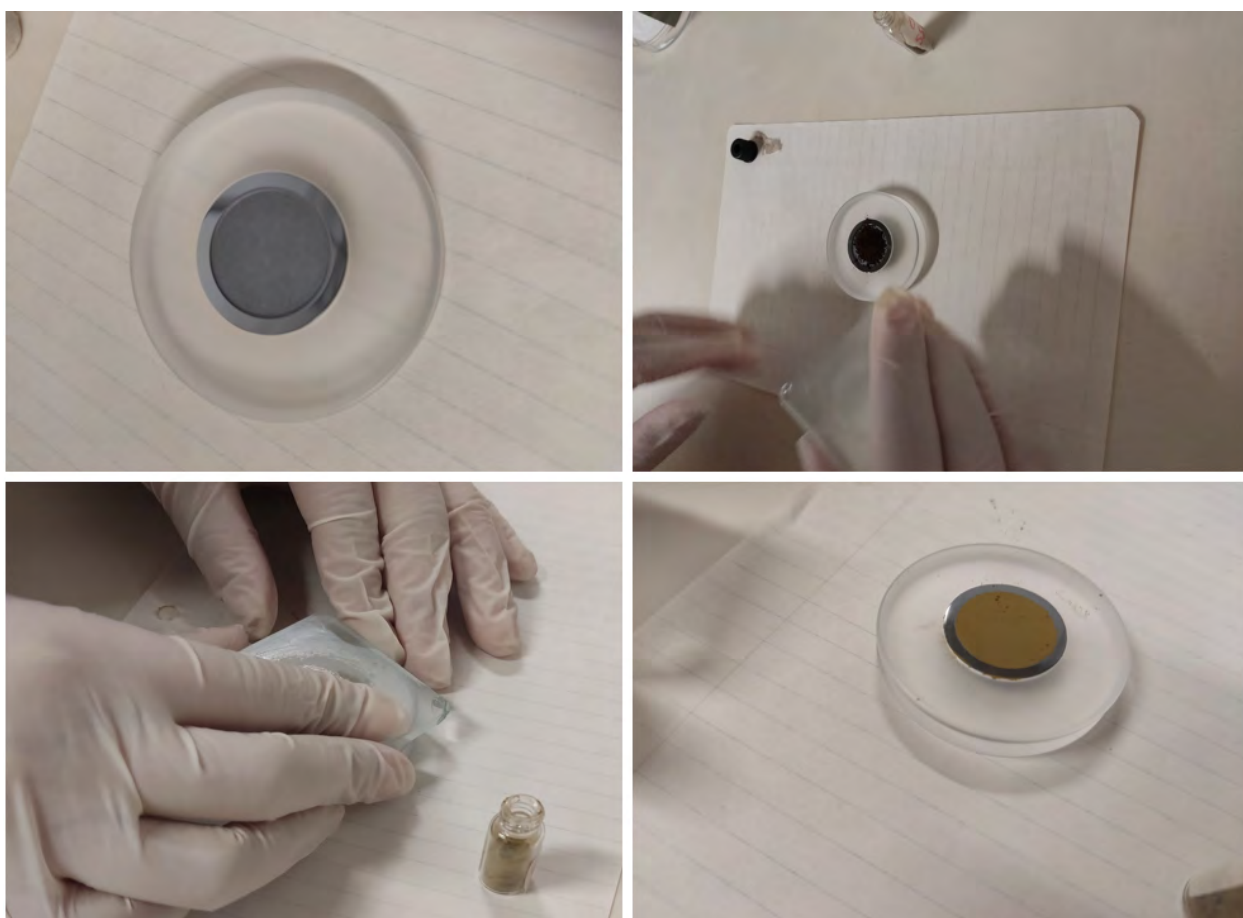


Figura 3.40. Preparación de la muestra con el siguiente orden: portamuestras vacío, portamuestras siendo llenado, aplanado y delimitación de la muestra, portamuestras listo para entrar al difractómetro (muestra de Sr_2CuWO_6).

Con la muestra preparada la montamos en el difractómetro, para esto se abre la puerta para tener acceso a la cámara, la cual tiene en el centro un espacio para colocar el

¹³Todo el procedimiento fue llevado a cabo en el laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica (UNAM) Unidad Michoacán.

portamuestras y ajustarlo como sucede en la fig. 3.41). Después se cierra la puerta y se procede a manejar el software desde la computadora con las medidas que fueron requeridas: para los ángulos desde $2\theta \approx 0$ hasta $2\theta \approx 120^\circ$, es decir $\theta \approx 60^\circ$, para abarcar una gran cantidad de ángulos y así obtener un difractograma más completo.

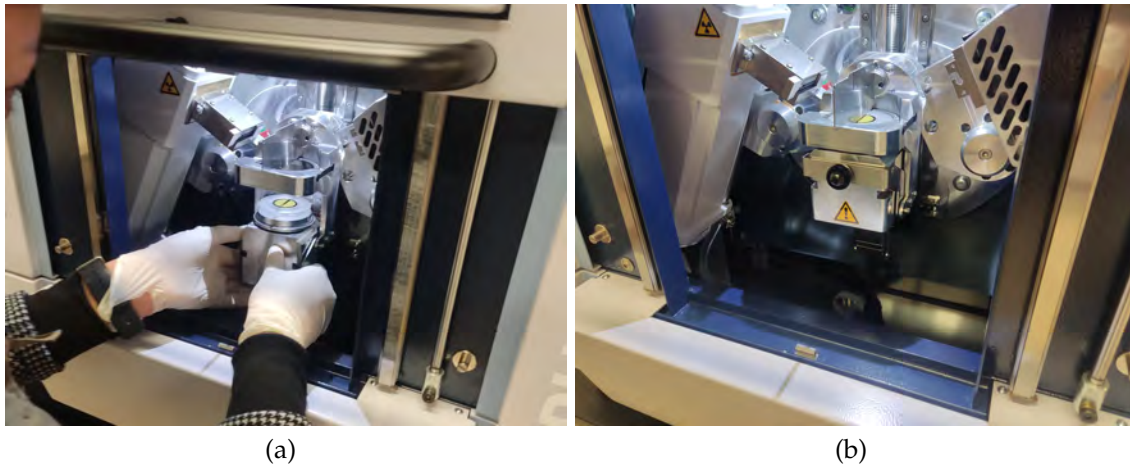


Figura 3.41. Montaje de muestra en difractómetro (XRD). (a) Muestra siendo montada y ajustada en el difractómetro. (b) Muestra lista para cerrar y comenzar el análisis.

Al momento de iniciar con el análisis y comenzando la emisión de los rayos X se enciende una advertencia que en este equipo (difractómetro *Bruker* modelo D2-214362 [103]) aparece en la parte superior (ver fig.3.42).

La duración del recorrido es de aproximadamente 50 minutos, debido al incremento de la rapidez de $0.020295^\circ/\text{s}$, para que además de tomar muchos ángulos pasara por cada uno lentamente para tomar una mejor captura de la información de los rayos X difractados. Mientras avanza el proceso se puede ver cómo se va graficando el difractograma en tiempo real hasta que termina y da el difractograma como resultado además de los datos para graficarlo y analizarlo en otro programa si se desea.

Por precaución se tiene una luz que indica que el difractómetro se encuentra en funcionamiento. Además se muestra en la figura 3.42 una pantalla que típicamente también podría mostrar el gráfico de difracción, aunque en este caso se usa el monitor que se ve a su derecha.



(a)

(b)

Figura 3.42. Difractómetro marca Bruker modelo D2-214362 [103] abierto y en funcionamiento en el laboratorio de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Michoacán, Campus Morelia, UNAM. (a) Difractómetro abierto y listo para colocar la muestra. (b) Difractómetro operando con la muestra adentro y señal de funcionamiento activa.

3.6 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD, DFT

Los problemas de muchos cuerpos tienen una gran complejidad, para predecirlos se utilizan ecuaciones multi-corpúsculares en ecuaciones auto-consistentes sin interacción entre las partículas, estas ecuaciones fueron propuestas por Khon-Sham, que llevan su nombre. Existieron propuestas anteriores como la aproximación de Born-Oppenheimer [104] que fueron adaptándose y mejorando para resolver problemas de muchos cuerpos a bajo costo de poder computacional [105].

Los términos más complicados del Hamiltoniano, se reúnen en un término de intercambio-correlación, este es un funcional de densidad electrónica. Este término es muy importante ya que conociéndolo se pueden estudiar los sistemas de muchas partículas.

Así que DFT, además que una teoría, es un método de solución a un problema de muchos cuerpos. Se requieren aproximaciones para calcular el término de intercambio-correlación [105-107]. En DFT la magnitud básica no es la función de onda, sino que es la densidad electrónica. Por lo que ahora se considera la probabilidad de encontrar alguno de los N electrones en un volumen determinado, por lo que siempre es positiva.

Se sigue un desarrollo de las bases de la teoría DFT. Primeramente se define el Hamiltoniano para un sistema cristalino que considera: los electrones, los núcleos, las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón núcleo [105].

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (3.15)$$

Si es despreciada la energía cinética de los núcleos y se considera constante su energía potencial electrostática solamente será considerada la energía cinética de los electrones, la interacción electrón-electrón y la interacción electrón-núcleo. Esta es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer y queda la siguiente expresión:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (3.16)$$

Donde cada término se escribe como:

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{(j=1)}^N \quad (3.17)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.18)$$

$$V_{en} = - \sum_{(i,I)}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (3.19)$$

Donde la N es el número de electrones y Z_I es el número atómico de los núcleos, mientras que los vectores de posición y r_i y R_I de los electrones y núcleos respectivamente. Además se renombra V_{en} por un V , potencial externo en el Hamiltoniano.

Hohenberg y Kohn presentaron un trabajo usando la energía como funcional de la densidad y que *La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica* [105] [108].

Se propone un funcional $F[r(r)]$ que no dependa del potencial externo, de la densidad electrónica $r(r)$ en la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr + E_{nn} \quad (3.20)$$

Donde se considera que

$$\int \rho(r)dr = N \quad (3.21)$$

No es conocida la forma de $F[\rho]$ y por lo tanto no se puede deducir propiedades del sistema, además de que tampoco es posible utilizar métodos de variación de parámetros para resolver ecuaciones.

Entonces se propone una forma para $F[\rho]$ donde se considere que la densidad del estado fundamental de un sistema de muchos cuerpos puede representarse por un sistema del estado base sin interacción. Se continúa considerando la energía que aporta la interacción electrostática (Coulomb) y el potencial núcleo- electrón y es introducida la energía de correlación de intercambio (intercambio-correlación) (E_{xc}), de este último depende la calidad de la descripción del sistema y los resultados.

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (3.22)$$

Donde T_s es la energía cinética del estado base del sistema propuesto (el que no tiene interacción), mientras que $E_{xc}[n]$ es la ya mencionada energía de intercambio-correlación.

Ahora que se conoce $F[\rho]$ se puede aplicar un método variacional y con esto se llega a las ecuaciones de Kohn-Sham. Se tiene una expresión como sigue:

$$\left[-\frac{1}{2}\partial_i\partial_i + V_{KS} \right] \phi_j = \epsilon_j\phi_j(r) \quad (3.23)$$

Esta es una ecuación de *Eigenvalores* (valores propios). Por lo que haciendo una analogía con la función de onda en la ecuación de Schrödinger¹⁴ también para la densidad electrónica se puede decir que la densidad electrónica en el estado base es

$$\rho(r) = \sum_{(j=1)}^N |\phi_j(r)|^2, \quad (3.24)$$

y además la energía cinética

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \partial_i\partial_i | \phi_i \rangle \quad (3.25)$$

En la sección del Hamiltoniano entre corchetes se tiene que ϵ_j son los orbitales de Kohn-Sham, ϵ_j son los valores propios, potencial es V_{KS} es el potencial efectivo Kohn-Sham y se escribe

¹⁴ $H\Psi=E\Psi$

$$V_{KS}(r) = V(r) + V_H(r) + V_{xc} \quad (3.26)$$

Donde V_{xc} es el potencial de intercambio-correlación y V_H es el potencial de Hartree. Se escriben de la siguiente manera:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.27)$$

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.28)$$

En este punto casi se desarrolla por completo a la ecuación 3.20, solamente hace falta el $E_{xc}[\rho]$ que no es conocido. Existen varias propuestas en forma de aproximaciones, como la aproximación local de densidad (LDA) que toma un modelo de un gas de electrones homogéneo que están en movimiento entre partículas de carga positiva (protones del núcleo)[106]; la expresión es

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3.29)$$

Hay una aproximación que mejora los resultados de E_{xc} que propone que se considere que ahora no sólo depende de la densidad electrónica, ahora también depende de su gradiente de densidad[105, 107]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \rho'(r)) dr \quad (3.30)$$

La ϵ_{xc} corresponde a la energía de intercambio-correlación del gas homogéneo de electrones donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica que puede encontrarse también como $\rho(r)$, así que ahora se puede sustituir cualquiera de las aproximaciones de E_{xc} [106, 107]. Por lo que con estas ecuaciones de E_{xc} y sustituyéndolas en las ecuaciones 3.22 y 3.20 se obtiene la ec. 3.31:

$$E[\rho] = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) V_{xc} dr + E_{nm} \quad (3.31)$$

Este método y sus respectivas aproximaciones serán utilizadas en este trabajo mediante las simulaciones en el *software* Quantum ESPRESSO™, con la ayuda supercómputo UNAM en el sistema MIZTLI. Con lo que se ha llegado desde la función de onda hasta la densidad electrónica mediante varias aproximaciones considerando un sistema de muchos cuerpos (partículas).

Ecuación de Rydberg

Otro concepto relevante para los cálculos teóricos del presente trabajo es la ecuación de Rydberg (3.32), también llamada de Rydberg-Ritz, predice el inverso de la longitud de onda o energía de las líneas de un espectro de emisión de radiación (lumínica) de átomos y también se ha usado con compuestos[109].

$$\frac{1}{\lambda} = -R \left[\frac{1}{n_f} - \frac{1}{n_i} \right] Z^2 \quad (3.32)$$

Esta ecuación se compone de los términos: número atómico Z ; los niveles de energía inicial y final n_i y n_f y la constante de Rydberg R , que es distinta para cada elemento y que resultado al inverso de la longitud de onda del fotón emitido en esa línea del espectro[110].

De este modo recordando que

$$E = h\nu \quad (3.33)$$

$$c = \lambda\nu \quad (3.34)$$

Por lo tanto también

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.35)$$

Considerando las ecuaciones anteriores (3.33 3.34 3.35) se puede calcular la frecuencia ν y así la diferencia de energía entre los niveles inicial, (i) y final (f), ya que

$$E_{foton} = E_f - E_i = |\Delta E_{electron}| \quad (3.36)$$

CAPÍTULO 4 _____ RESULTADOS

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

MICORSCOPIA SEM

En el microscopio electrónico de barrido se analizaron 24 muestras¹: 3 vía sol-gel y 5 estado sólido (2 de ellas con etanol como solvente) para cada compuesto Sr_2XWO_6 ($X = Co, Cu, Ni$). Se eligieron muestras e imágenes representativas para la presentación de resultados.

¹Todas las micrografías fueron tomadas a 20kV.

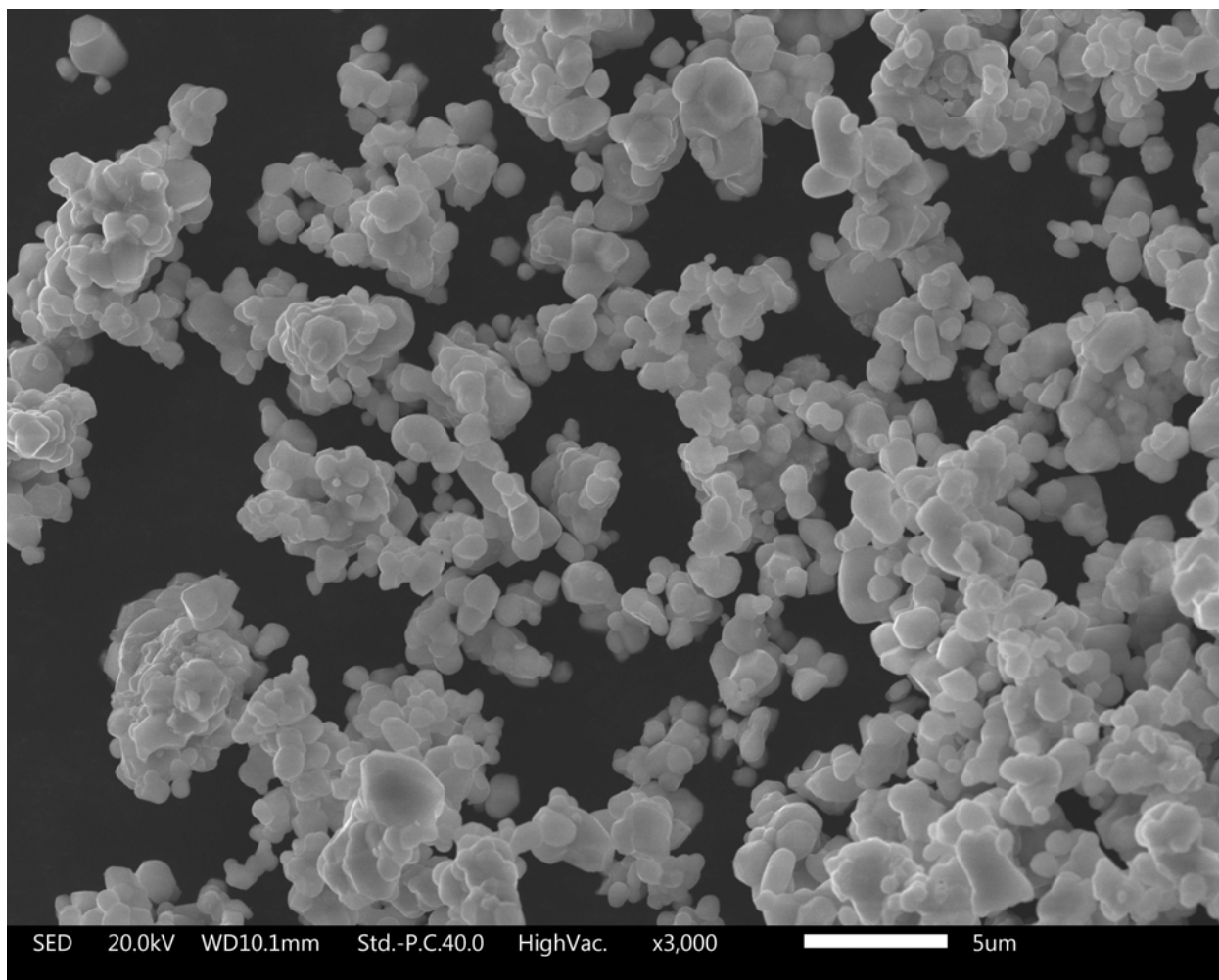


Figura 4.1. Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CoWO_6 (2 Co SS) a 3,000 aumentos.

La micrografía de Sr_2CoWO_6 vía estado sólido, con reproducibilidad 2 (ver fig. 4.1), nos muestra una características representativas para todas las muestras con $X=Co$, ya que no hay diferencias significativas en la morfología y tamaño de grano respecto a la vía de síntesis por estado sólido y por sol-gel.

Se muestra homogeneidad en el tamaño de grano, además de una morfología que se aproxima a una forma esférica, lo cual se esperaba ya que en la literatura se presentan muestras con una morfología similar [71].

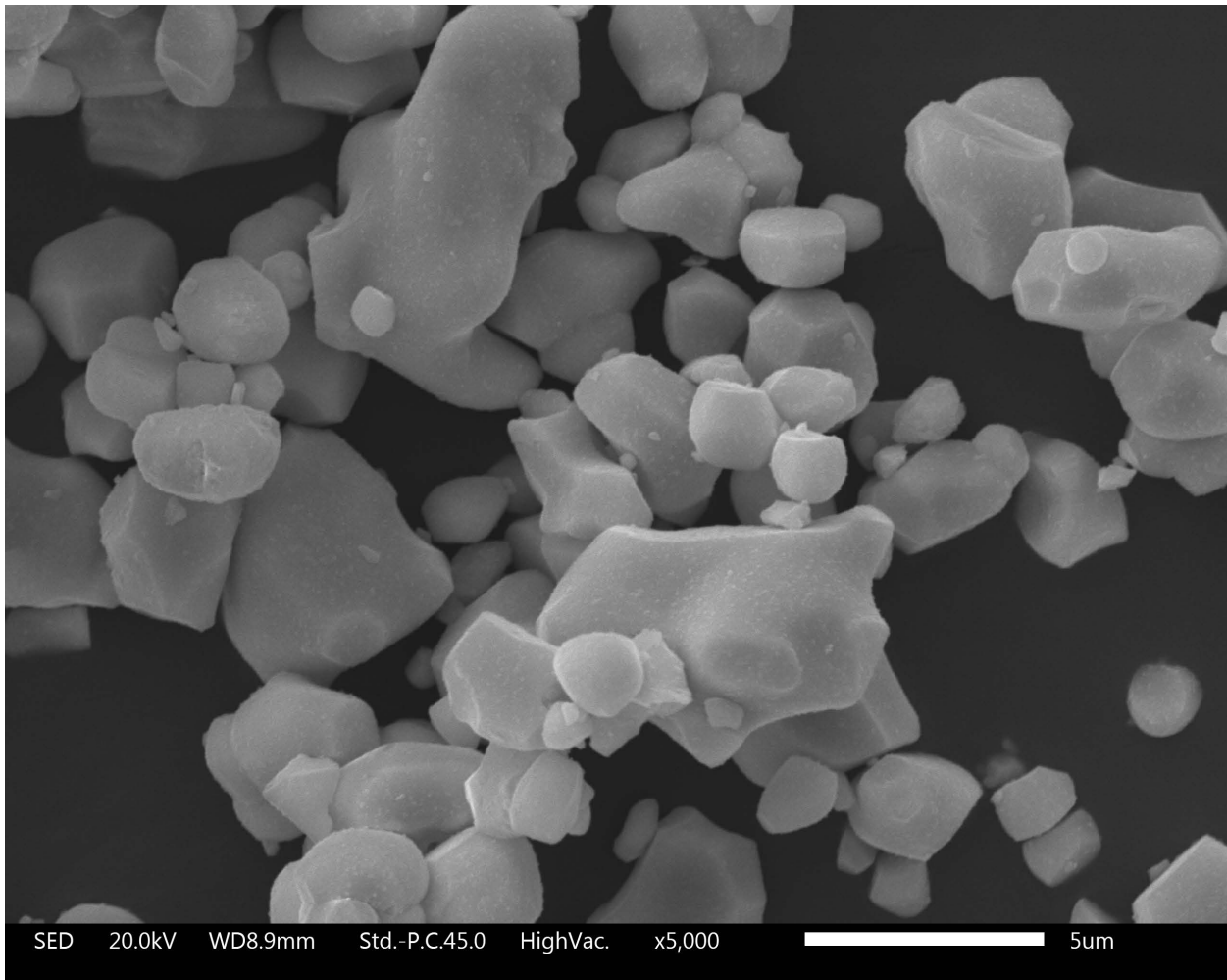


Figura 4.2. Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CuWO_6 a 10,000 aumentos.

Las muestras con $X=Cu$ son las más interesantes debido a las claras diferencias entre las de $X=Co$, Ni . Las diferencias no acaban ahí, también existen entre las distintas muestras con $X= Cu$.

La imagen de la figura 4.2 es la más representativa de las muestras $X=Cu$, estas muestran una morfología más disforme y un tamaño de grano mayor. Se observan salientes redondeados y bordes planos, lo cual nos da un indicio de que se les dio la energía suficiente para unirse granos más pequeños debido a una posible fundición de óxido de cobre, ya que las temperaturas alcanzadas son cercanas a su punto de fusión (ver. 2.1).

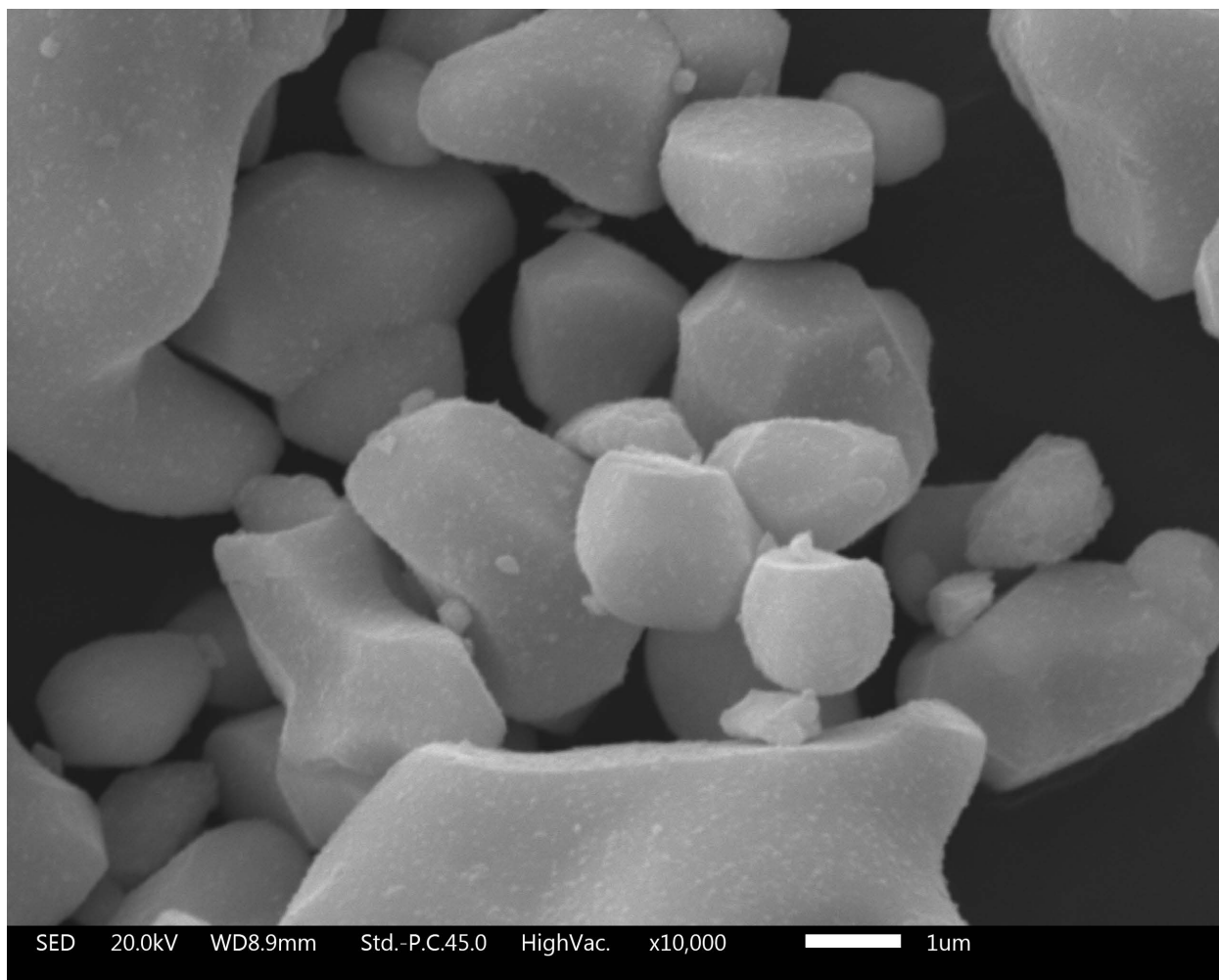


Figura 4.3. Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2CuWO_6 a 10,000 aumentos.

La micrografía de la fig. 4.3 muestra que para $X=Cu$ además de las salientes, ya mencionadas, tiene precipitaciones, es decir, pequeñas partículas (en el orden de nanómetros) sobre los granos. Estas precipitaciones pueden llegar a ser consideradas una fase secundaria, pero esto realmente se verá en XRD, como se ha hecho en otras investigaciones[11].

Además se observan caras de un cristal en el centro de la imagen, aunque la mayoría de los granos no obedecen a estas características, siendo más bien poco homogéneos.

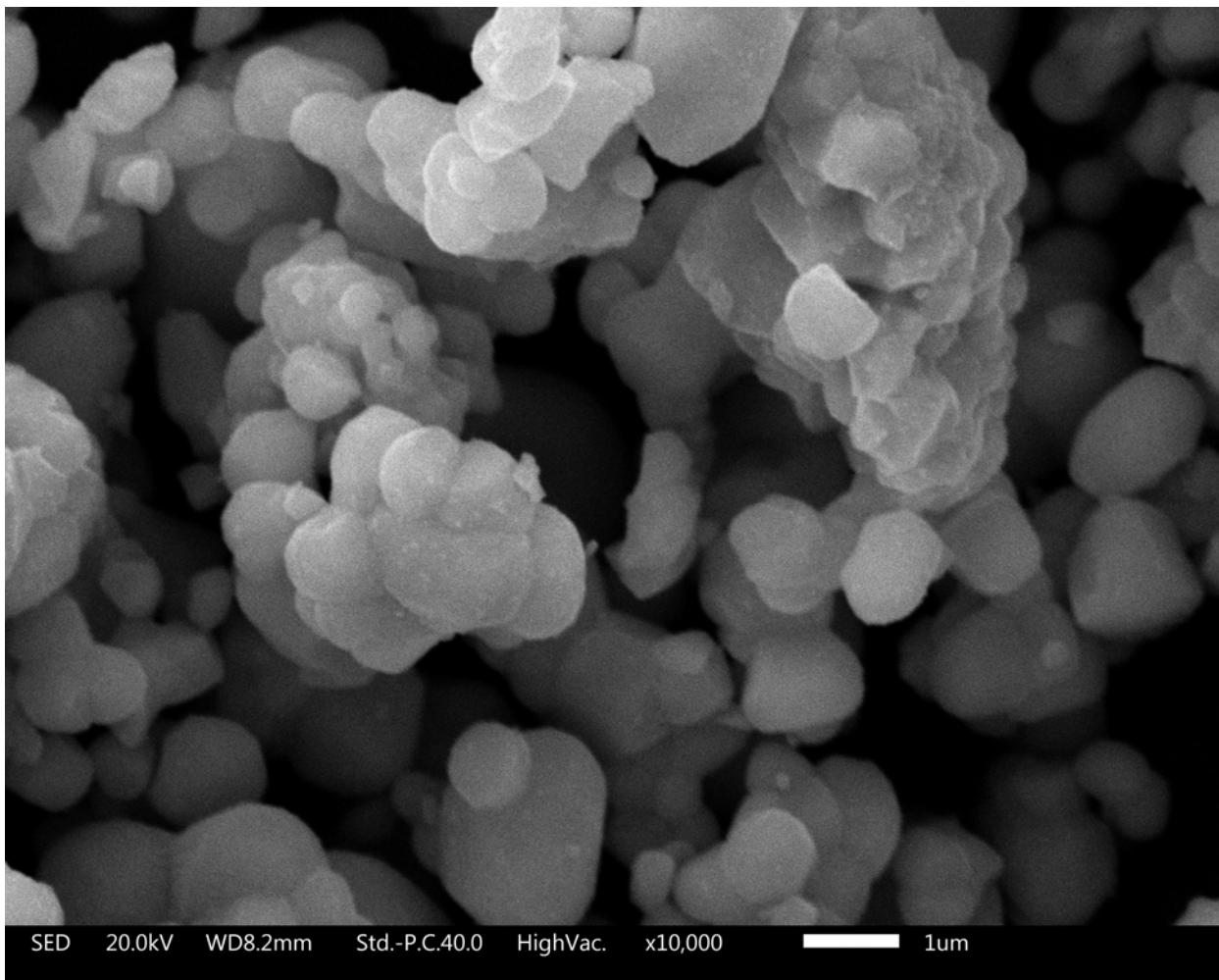


Figura 4.4. Micrografía de electrones secundarios (SED) Sr_2NiWO_6 a 10,000 aumentos.

La micrografía de la fig. 4.4 del compuesto Sr_2NiWO_6 muestra características similares tanto en tamaño de grano como en morfología a la de Sr_2CoWO_6 y esto es un factor constante entre estas dos muestras. Esto puede deberse a que en ambos casos los óxidos del elemento X (CoO y NiO) tienen temperaturas de fusión más elevadas que las del CuO (ver tabla 2.1). En general se obtuvo un buen tamaño de grano comparado con otros trabajos de investigación que reportan un tamaño de grano mayor y formas menos uniformes[111].

Estadística del tamaño de grano

Para analizar los tamaños de grano se realizó una estadística tomando diez longitudes de grano representativas para cada micrografía lo que nos da en total 240 medidas mediante el *software: ImageJ* [112]. Para cada muestra se promediaron sus diez datos y así obtener los 24 promedios (ver tabla 4.1).

Esta tabla nos da también la nomenclatura que se utilizó para identificar las muestras: primero el número correspondiente a la reproducibilidad del compuesto por una vía de

Cuadro 4.1. Tabla de muestras de promedios de tamaño de grano de cada muestra (unidades en μm).

Número	X= (Co, Cu, Ni)			Vía de síntesis
	Co	Cu	Ni	
1	1.7524	6.8186	2.1089	S-G
2	1.9475	7.5636	0.7012	
3	1.8686	4.9489	1.7854	
1	1.0770	4.1385	0.9860	SS
2	0.5120	2.3351	1.2430	
3	0.8929	2.9586	0.8346	
4	0.9213	3.7113	0.7005	
5	1.1359	3.1773	0.7702	

síntesis específica, que en este trabajo es de 1 a 3 para sol-gel y 1 a 5 para estado sólido; después el elemento $X = \text{Co}$, Cu o Ni que están marcados por un color con referencia a los colores de las muestras finales (ver. fig.3.25 y 3.7); finalmente la vía de síntesis, con SS para estado sólido, por sus siglas en inglés (*solid state*) de color azul y S-G para sol-gel con color verde, los colores mencionados son válidos tanto para las tablas como para las gráficas de barras.

Las herramientas de variabilidad estadística nos dicen la variación de un conjunto de datos. Esto es muy útil para saber si los granos obtenidos tuvieron diferencias por método de síntesis y elemento (X) y en el caso de la reacción en estado sólido con y sin etanol. Las medidas de variación calculadas son: varianza, desviación estándar y coeficiente de variación, sus unidades se encuentran en la siguiente tabla (4.2) donde el dato más relevante en este caso que nos ayudará a comparar las variaciones relativas será el coeficiente de variación, ya que este dato sólo irá de cero a uno siendo relativo, que tiene unidades adimensionales.

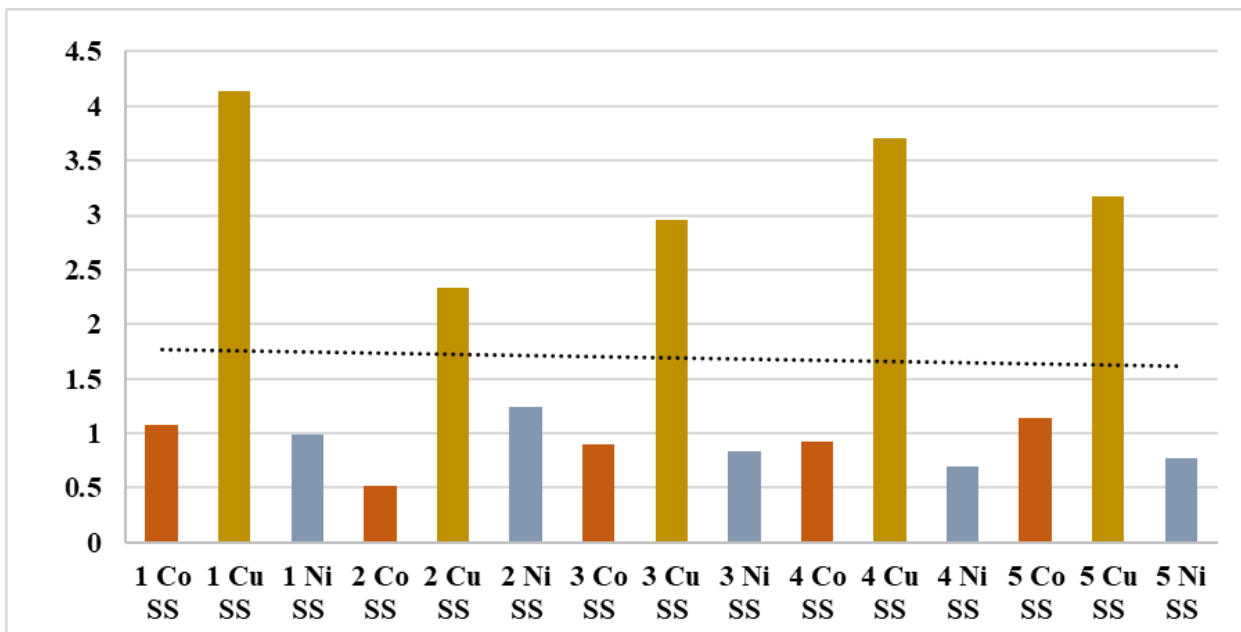
Cuadro 4.2. Unidades de medidas de variabilidad.

Promedio	Varianza	Desviación estándar	Coficiente de variación
μm	μm^2	μm	adimensional

Para la síntesis por reacción de estado sólido se tiene una gran variación de tamaños de grano. Al ver el la variación general es muy alta, pero observando los datos de Co y Ni juntos comparados con los de Cu se ve que por separado son bajos, así que como se observó en las micrografías y la gráfica de la fig. (4.5) hay una diferencia notable del tamaño de grano de los compuestos con $X = \text{Cu}$ respecto a los $X = \text{Co}$ y $X = \text{Ni}$ que son más homogéneos entre sí (ver tabla 4.3). Mientras que respecto al etanol no hay una diferencia significativa entre las muestras en las que se usó como solvente y en las que no.

Cuadro 4.3. *Tabla de variabilidad de las muestras vía estado sólido.*

SS	Promedio	Varianza	Desv. est.	Coef. var.
General	1.69295	1.49053	1.220874828	0.72115
X= Co y Ni	0.90578	0.05290	0.23001	0.25393
X = Cu	3.26417	0.48212	0.69435	0.21271
Sin etanol	1.66418	1.48007	1.21658	0.73103
Etanol	1.73609	1.80165	1.34225	0.77314

Figura 4.5. *Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras sintetizadas vía estado sólido (SS).*

Los datos para sol-gel arrojan una conclusión similar a la tabla para vía de estado sólido (ver. 4.3). Ya que el coeficiente de variación es mayor para todas las muestras, pero haciendo la distinción entre X = Cu y X = Co, Ni se observa la misma diferencia que en los datos como en la gráfica de la fig.4.5. En la gráfica se ve claramente como los datos de los compuestos con cobre son los de una mayor tamaño de grano.

Cuadro 4.4. *Tabla de variabilidad de las muestras vía sol-gel.*

S-G	Promedio	Varianza	Desv. est.	Coef. var.
General	3.27723	6.25159	2.50031	0.76293
X = Co y Ni	1.69400	0.25286	0.50285	0.29684
X = Cu	6.44370	1.81457	1.34706	0.20905

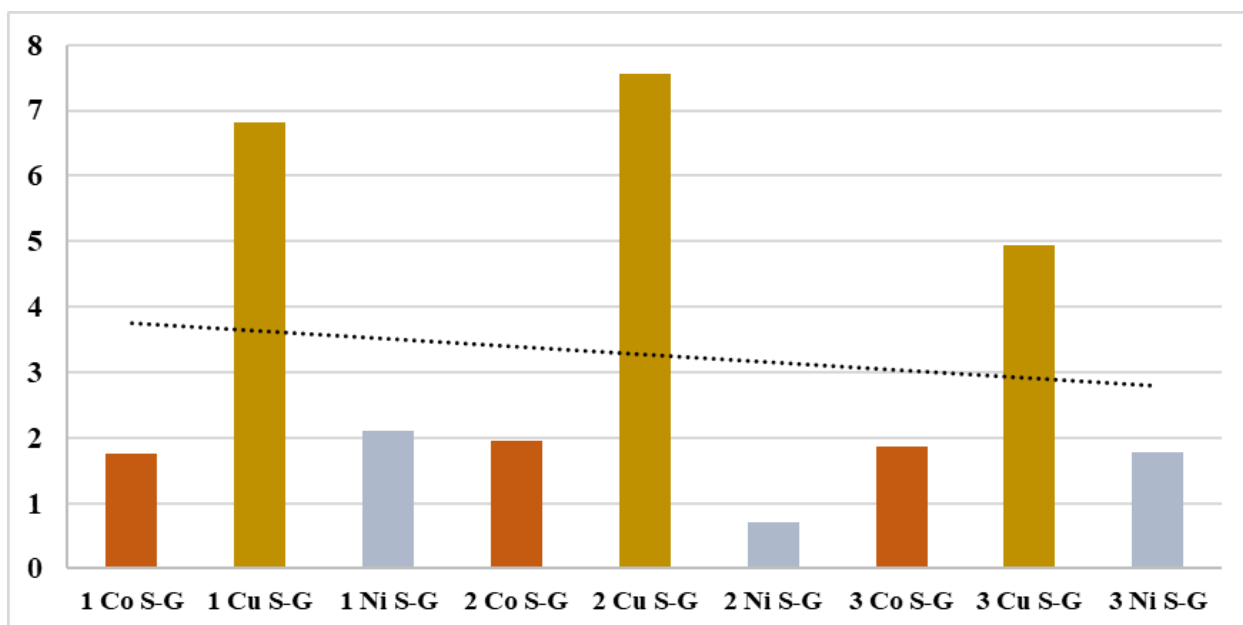


Figura 4.6. Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras sintetizadas vía sol-gel (S-G).

En las muestras de $X = \text{Co}$ se tiene una mayor variación para la vía de estado sólido, lo cual es debido a la baja homogeneidad y reproducibilidad que tiene la técnica reacción de estado sólido comparado con sol-gel, debido a que la molienda es manual y esto cambia con la técnica de molienda y su fuerza aunque el tiempo no varíe (ver tabla 4.5 y gráfica 4.7).

Cuadro 4.5. Tabla de variabilidad de las muestras con $X = \text{Co}$.

Co	Promedio	Varianza	Desv. est.	Coef. var.
Promedio de ambas vías	1.26345	0.27761	0.52688	0.41702
Promedio S-G	1.85616	0.00963	0.24378	0.13133
Promedio SS	0.90782	0.05943	0.24378	0.26853

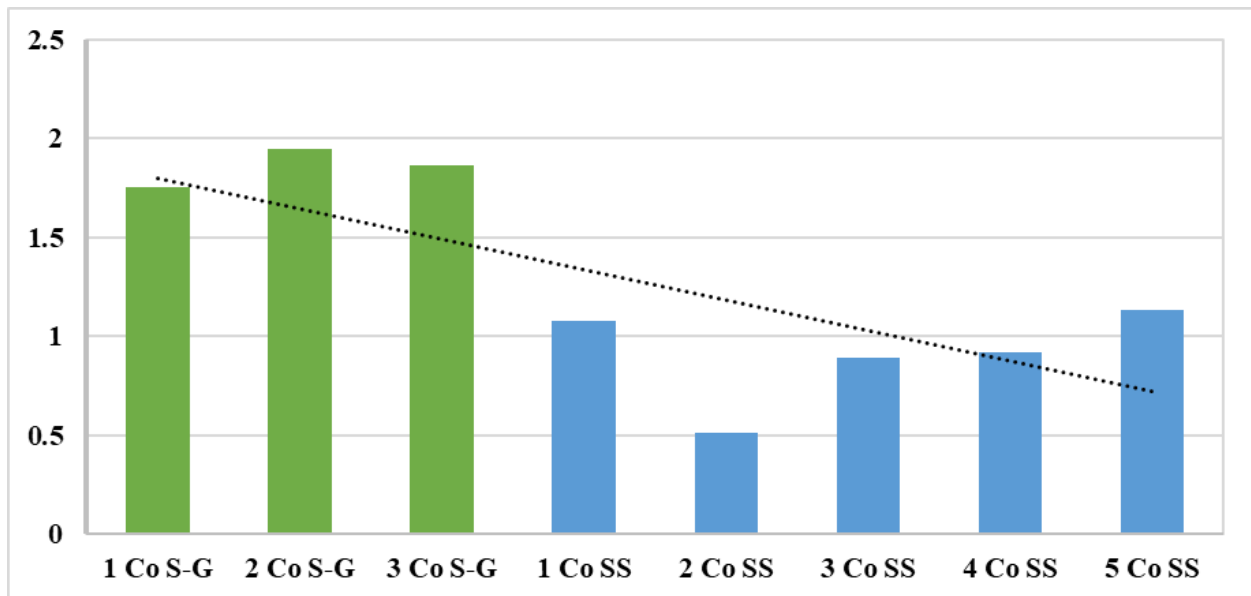


Figura 4.7. Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = \text{Co}$ y su línea de tendencia (negro).

Respecto al $X = \text{Cu}$ también se ve que el tamaño de grano en sol-gel es más grande que en estado sólido lo cual vuelve consistente la afirmación en el párrafo anterior respecto al $X = \text{Co}$ (ver tabla 4.6 y gráfica 4.8).

Cuadro 4.6. Tabla de variabilidad de las muestras con $X = \text{Cu}$.

Cu	Promedio	Varianza	Desv. est.	Coef. var.
Promedio de ambas vías	4.45649	3.50182	1.87131	0.41990
Promedio S-G	6.4437	1.81457	1.34706	0.20905
Promedio SS	3.26417	0.48212	0.69435	0.21271

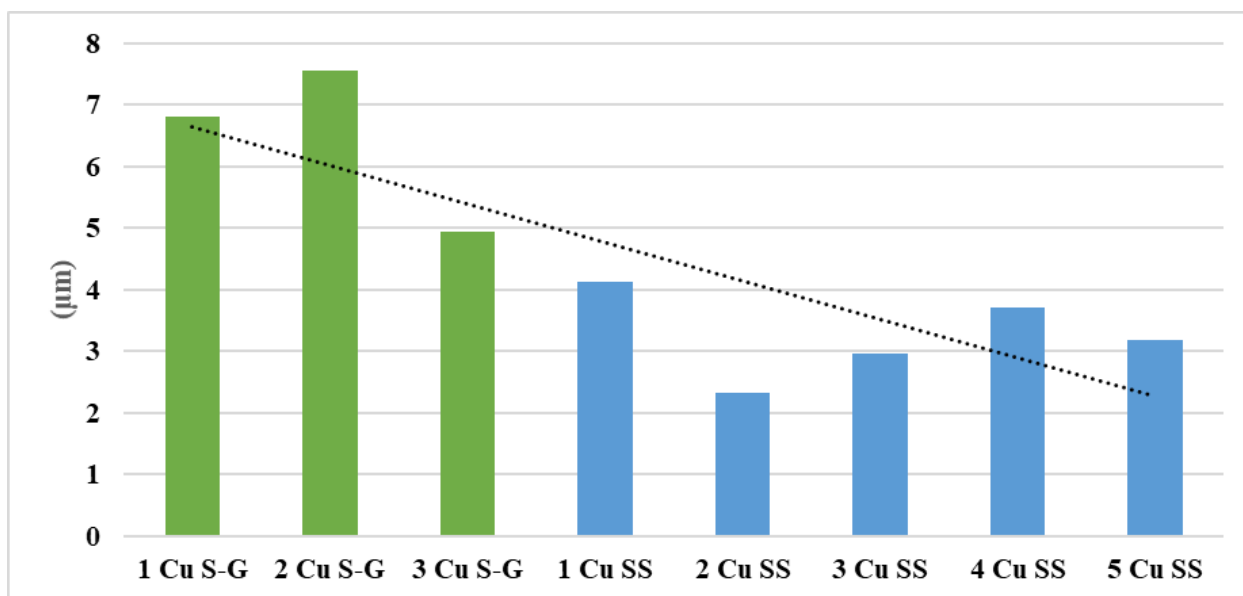


Figura 4.8. Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = \text{Cu}$ y su línea de tendencia (negro).

Para el $X=\text{Ni}$ se tiene un comportamiento similar tanto en la variabilidad (4.7) al de los otros dos elementos B' , pero hay una síntesis vía sol-gel que se destaca por su pequeño tamaño de grano y no solamente entre las muestras de vía sol-gel, sino que es la muestra con menor tamaño de grano de todas las que contienen níquel. Lo anterior puede deberse a un cambio en el pH, una molienda más vigorosa por la poca reproducibilidad que tiene esta parte del proceso.

Cuadro 4.7. Tabla de variabilidad de las muestras con $X = \text{Ni}$.

Ni	Promedio	Varianza	Desv. est.	Coef. var.
Promedio de ambas vías	1.14122	0.28647	0.53523	0.46900
Promedio S-G	1.53183	0.54362	0.73731	0.48132
Promedio SS	0.90686	0.04643	0.21548	0.23761

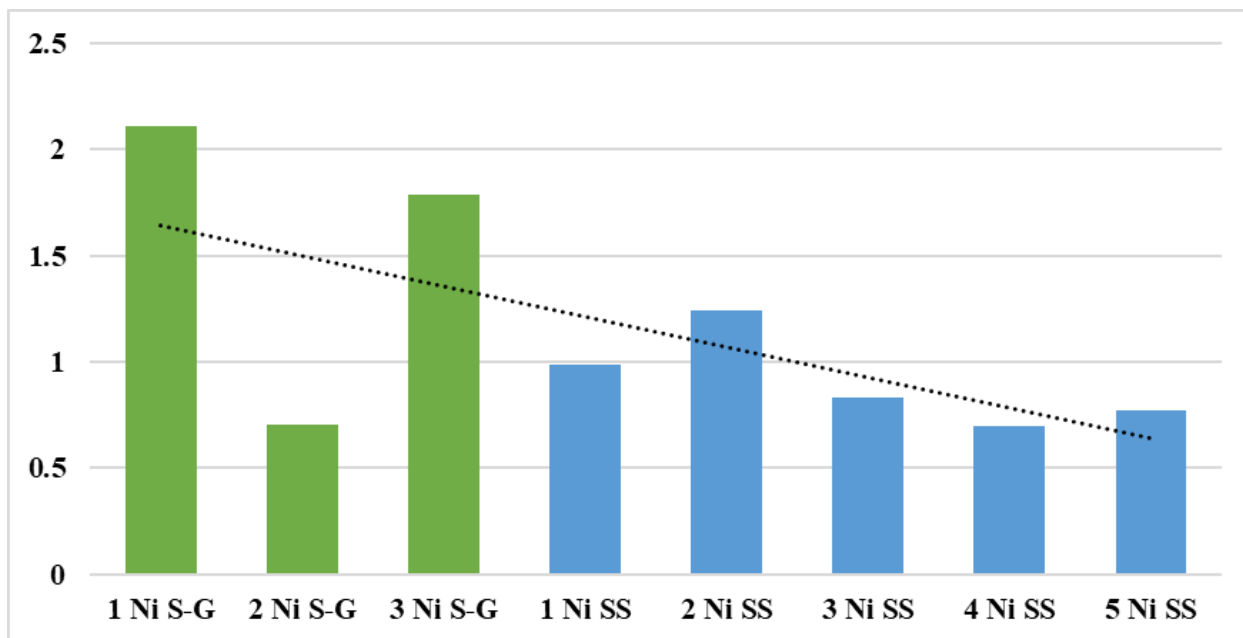


Figura 4.9. Gráfica de promedio de tamaño de grano (unidades en μm) de muestras con $X = \text{Ni}$ y su línea de tendencia (negro).

En general se pueden sustraer dos conclusiones principales: los compuestos con cobre tienen un tamaño de grano mayor a los demás debido a la temperatura de fusión del óxido de cobre (II) ya que está muy cerca de la temperatura alcanzada en el tratamiento térmico final (1100°C) y esto le da energía extra al compuesto y comienza a fundirse en lugar de solamente promover la difusión, mientras que para los otros óxidos metálicos está más alejada y por lo que no presentan esta complicación. Una investigación futura interesante sería aumentar el tiempo del tratamiento térmico para el cobre mientras se reduce la temperatura a diferentes valores para estudiarlos y dar con las mejores condiciones para la formación de Sr_2CuWO_6 .

ESPECTROSCOPÍA EDS

Para los resultados de cada muestra en el análisis EDS se verá primeramente una imagen de electrones retrodispersados (BSE), recordemos que los electrones retrodispersados dan información del núcleo por lo que son los que se utilizan para EDS y su imagen nos da una vista clara de los granos y su forma a la vez que después se puede ver la homogeneidad en los mapeos del espectro. Después de la micrografía BSE se encontrará una gráfica de espectro EDS que nos da información de la composición de la muestra y un porcentaje aproximado, así como su error estimado (notación decimal), lo anterior será importante sobre todo en el caso de la muestra de níquel vía estado sólido, ya que no se sabe la composición exacta del reactivo NiO que no es de grado *estequiométrico*. Finalmente se incluye la gráfica de un mapeo de espectro que nos indica los porcentajes para cada elemento presente y su error σ .

Para los elementos X ($X = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) y el oxígeno se tendrá menor porcentaje debido a

que tienen un número atómico menor y a menor interacción con el núcleo menos cuentas alcanzará la gráfica y se registrará un menor porcentaje de las cuentas para sus picos.

$X = Co$, *vía estado sólido*

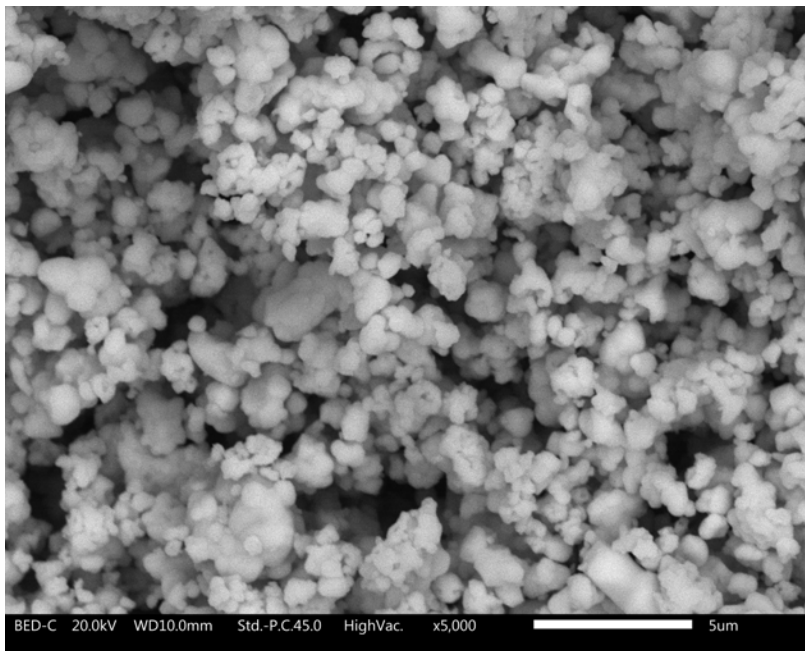


Figura 4.10. Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2CoWO_6 .

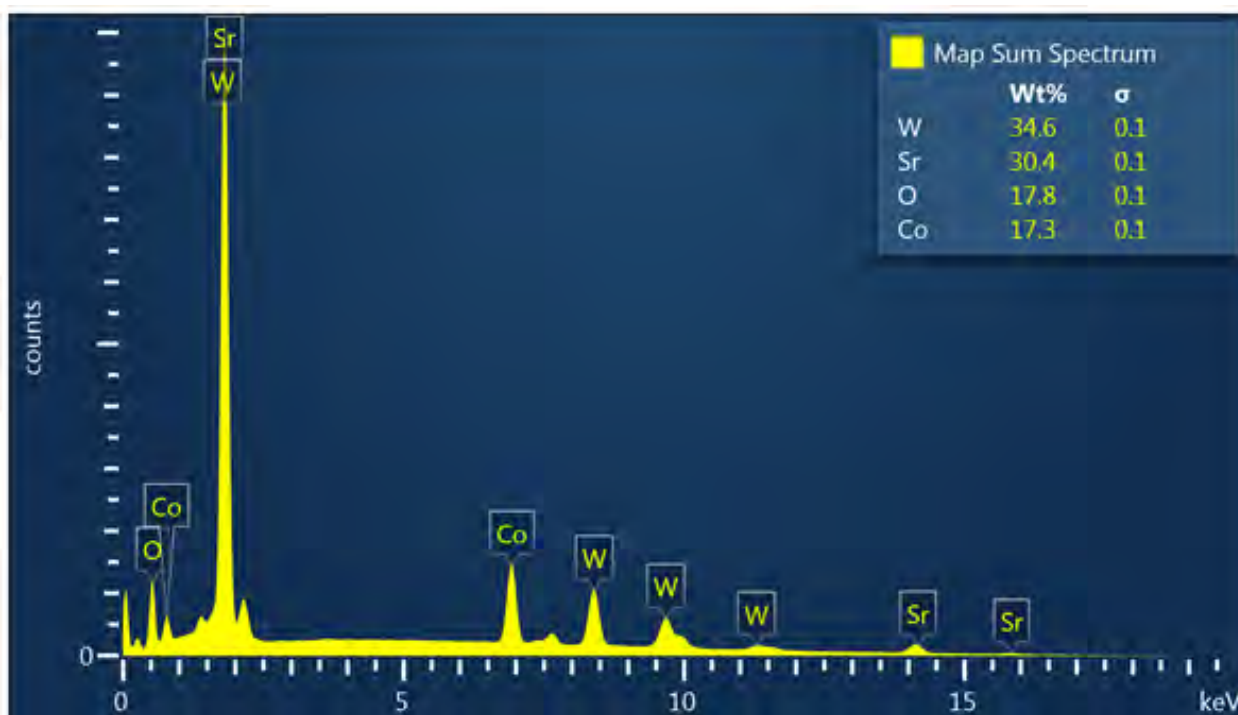


Figura 4.11. Espectro de suma de mapeo (Map sum spectrum) para el compuesto Sr_2CoWO_6 .

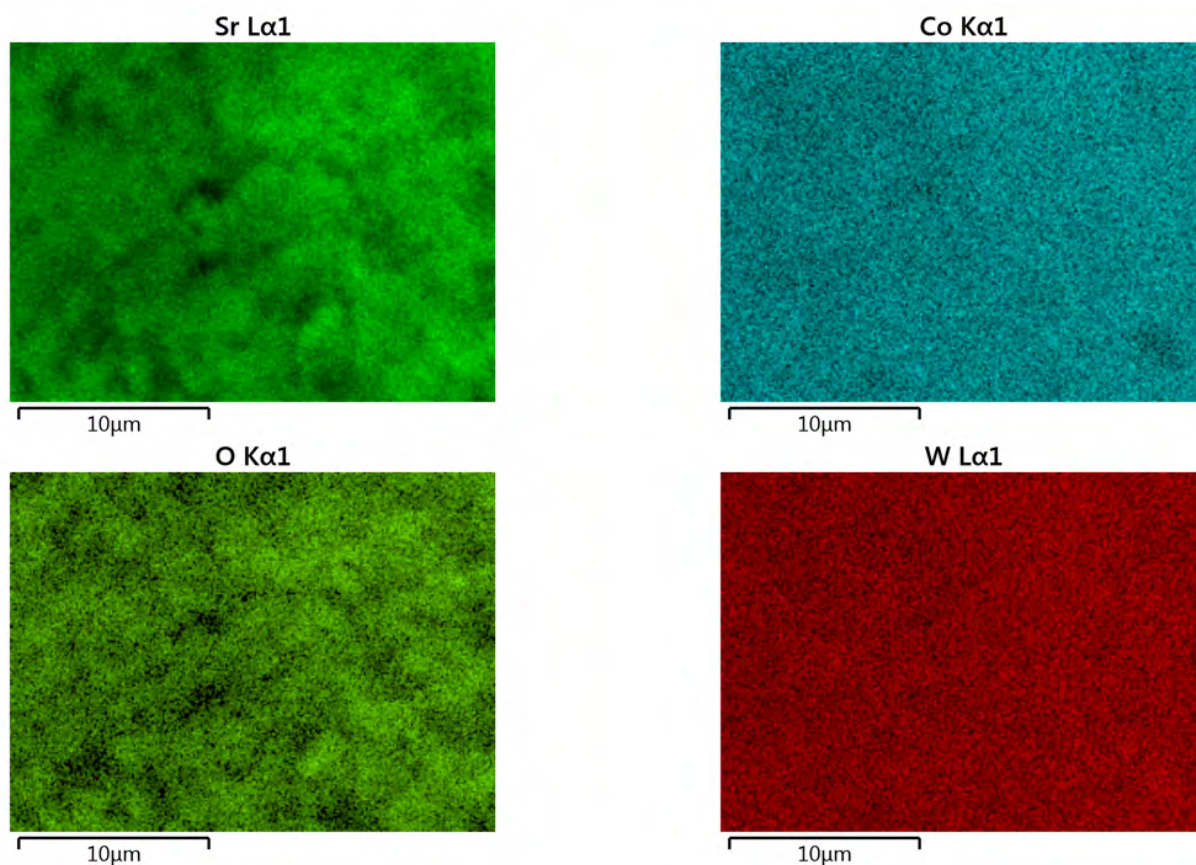


Figura 4.12. Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CoWO_6 .

Observando una micrografía de electrones retrodispersados (BED) con 5,000 aumentos (por ejemplo ver la fig. 4.10) permite tener a la vista en la imagen a muchos granos. Además esta imagen permite observar la manera en que la muestra está dispuesta para analizar más claramente las capas en la figura del mapeo 4.12.

Para la mayoría de los compuestos estudiados se presentan una gran homogeneidad para los elementos X (Co, Cu, Ni) y tungsteno W, sin importar la vía de síntesis. Esto se ve claramente en las imágenes de la fig. 4.12 por capas para cada elemento, donde estos esán muy bien distribuidos, mientras que el estroncio (Sr) y el oxígeno (O) dejan algunos huecos en algunos sitios y se agrupan más en otros.

$X = \text{Cu}$, vía sol-gel

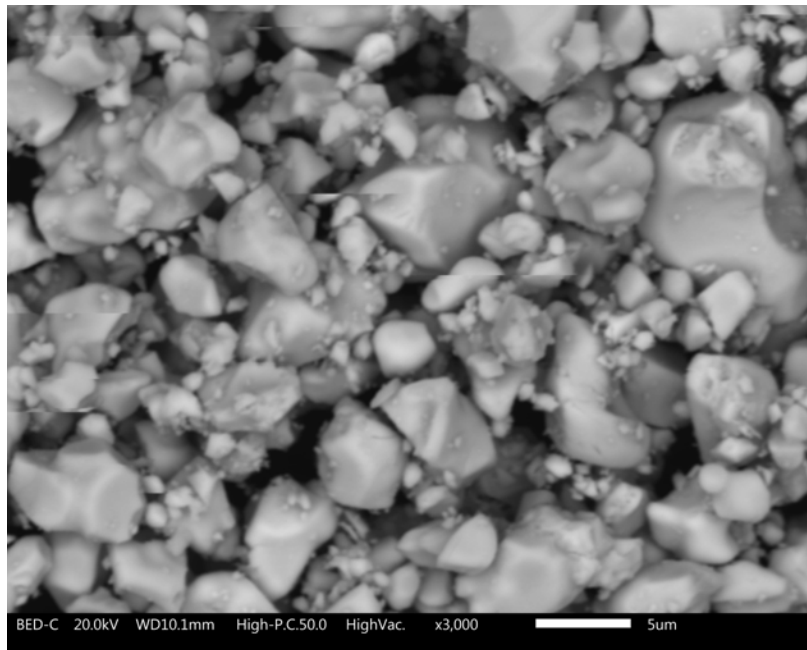


Figura 4.13. Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2CuWO_6 .

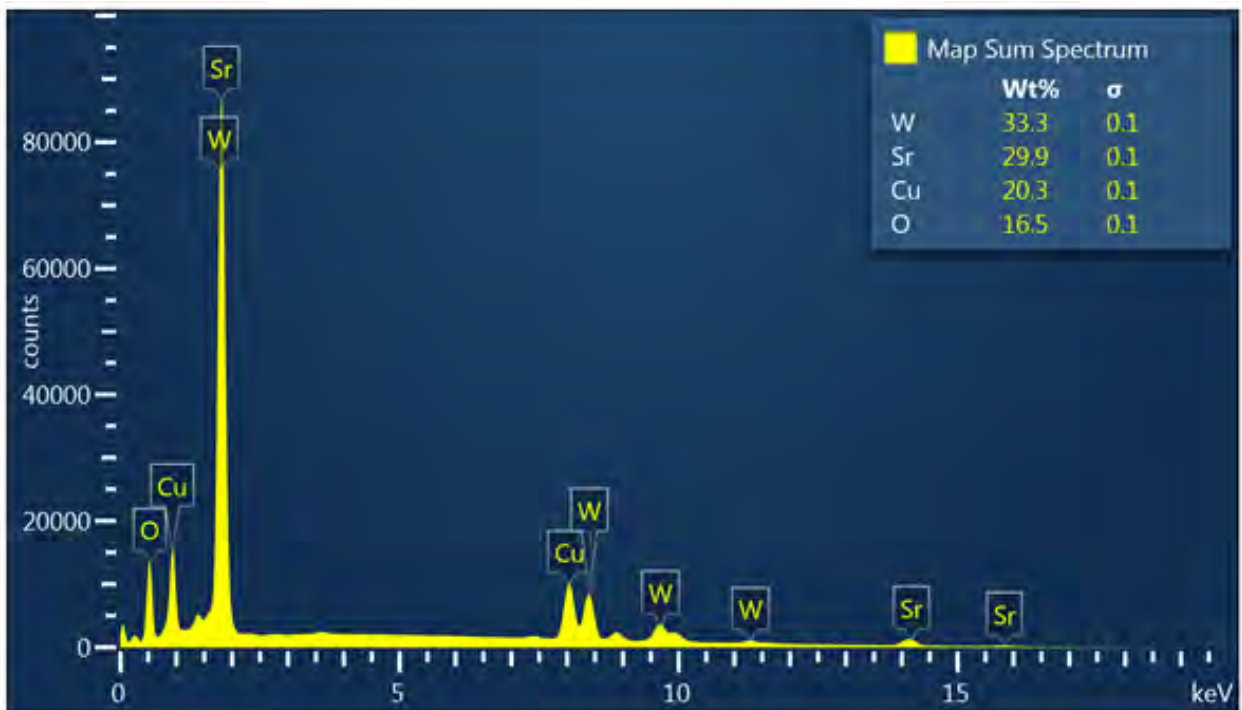


Figura 4.14. Espectro de suma de mapeo (Map sum spectrum) para el compuesto Sr_2CoWO_6 .

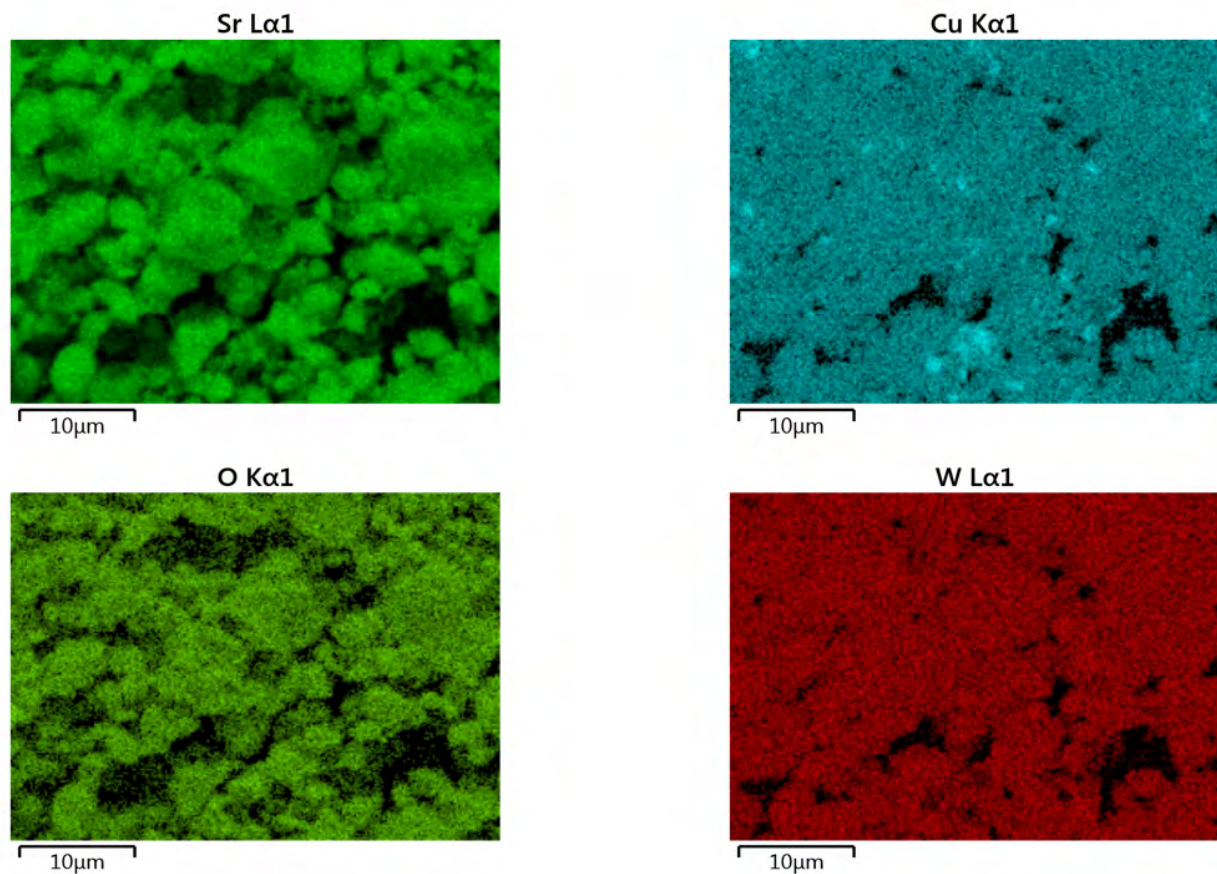


Figura 4.15. Mapeo por por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2CuWO_6 .

Se observa lo que se ha comentado en las micrografías de electrones secundarios (SED): el tamaño de grano es considerablemente más grande y por esto fueron considerados 3,000 aumentos en la imagen para los BED (ver fig.4.13). Y la gráfica de composición del compuesto (4.14) muestra datos similares a los de la muestra representativa de cobalto.

En las imágenes del mapeo por capas (4.15 se tiene un resultado muy consistente con lo antes visto en el cobalto: el estroncio (Sr) y el oxígeno (O) tienen una forma casi idéntica, formando zonas de mayor concentración en los mismos sitios, así como zonas de menor concentración que también coinciden. Esto sugiere la formación de SrO y otros compuestos con estos dos elementos como $SrWO_4$ y $SrXO_{3-x}$ aunque no se tiene una medida de ninguno de estos compuestos.

$X = Ni$, vía estado sólido

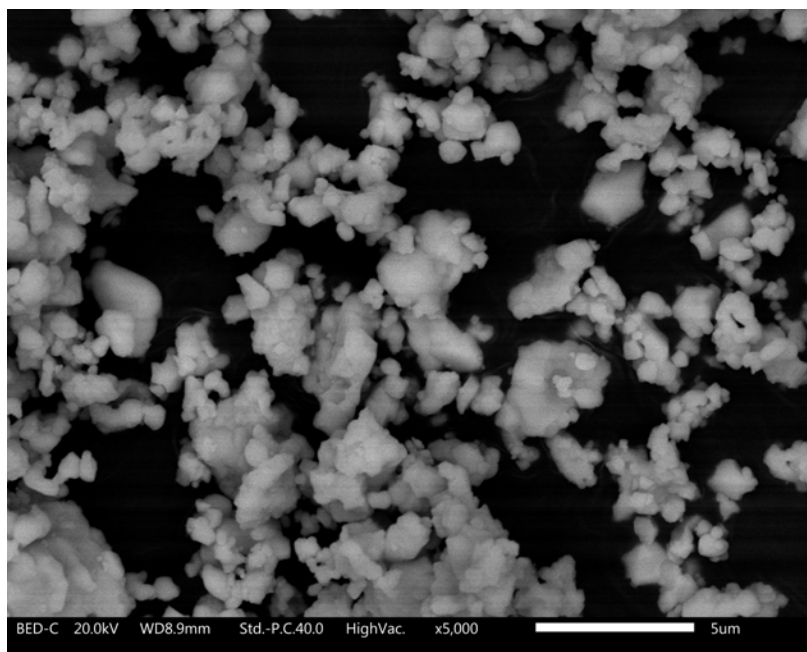


Figura 4.16. Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de Sr_2NiWO_6 .

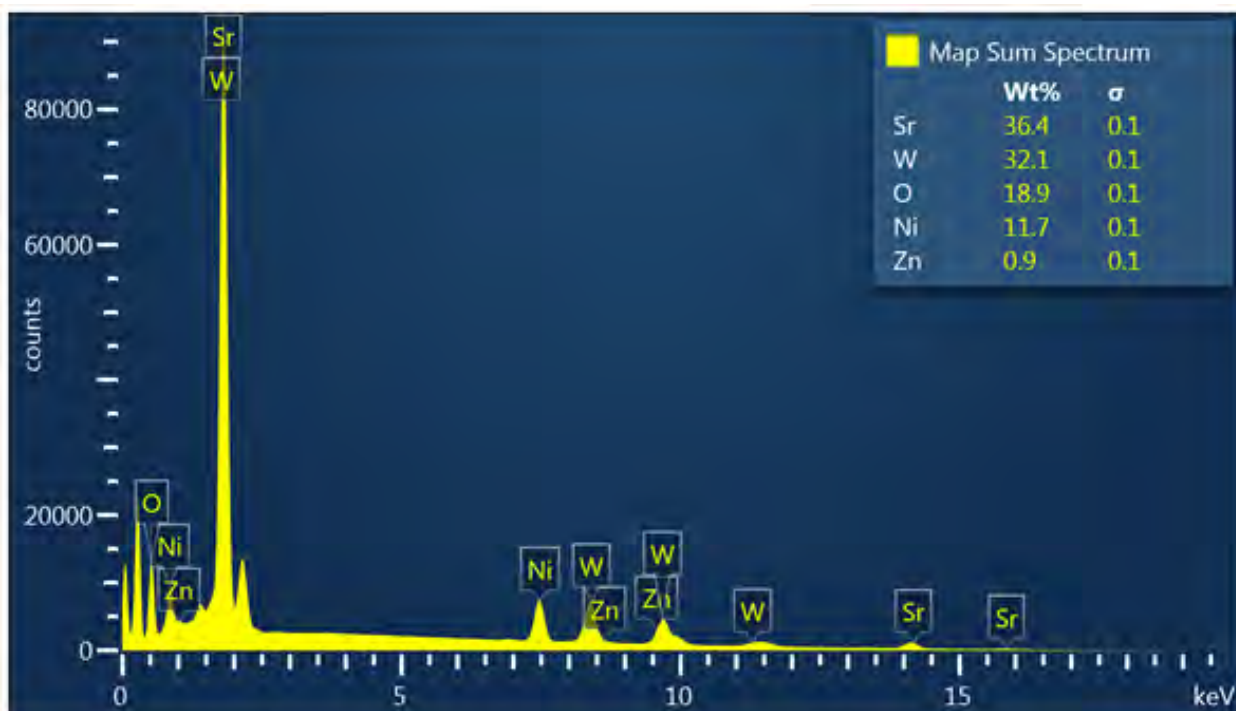


Figura 4.17. Espectro de suma de mapeo (Map sum spectrum) para el compuesto Sr_2NiWO_6 .

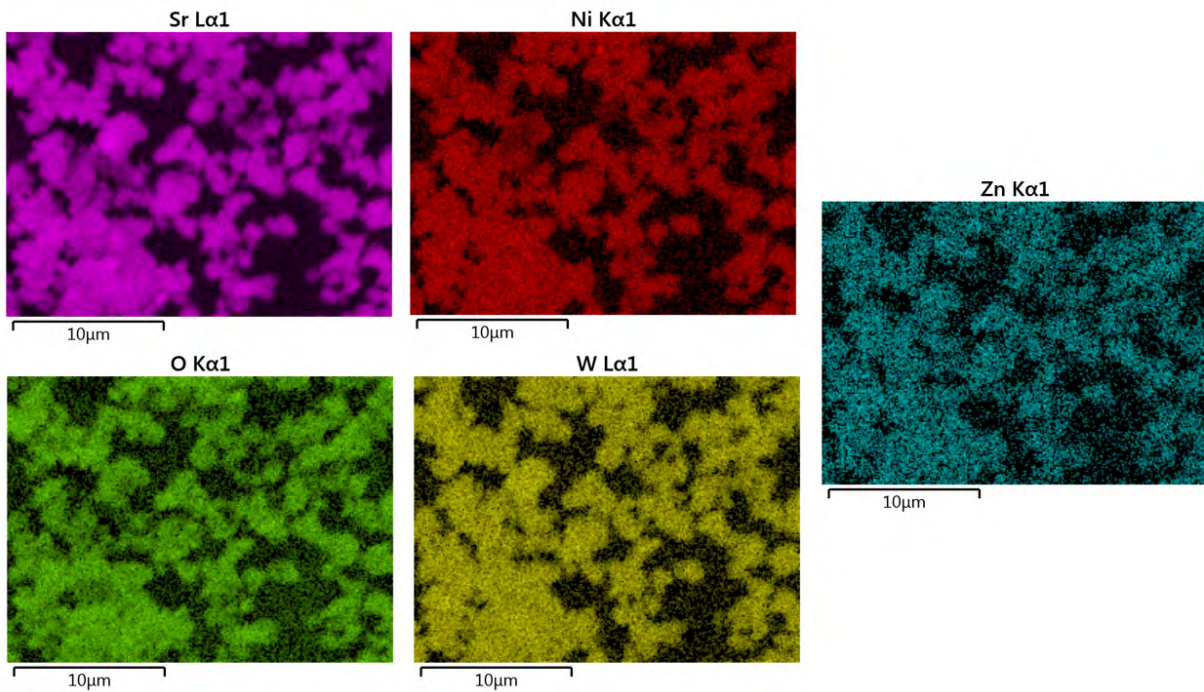


Figura 4.18. Mapeo por capas para cada elemento en la muestra de Sr_2NiWO_6 .

Es importante recordar el caso del óxido de níquel (II), ya que no es un reactivo de grado *estequiométrico* por lo que se esperaban impurezas desde un principio, y estas se hicieron presentes en un porcentaje pequeño, pero considerable de zinc (Zn) que tiene una distribución homogénea en la muestra, pero con una concentración menor, se refiere al lector al Apéndice B (capítulo 5.1). Además midió con un error constante en todas las muestras de $\sigma = 0.1$. Este resultado respecto al zinc (Zn) incentiva el proponer un trabajo futuro con $X = Zn$ y de esta manera también utilizar los reactivos: nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) para la vía de síntesis sol-gel y el óxido de níquel (II) (ZnO) para la vía de reacción de estado sólido.

Se tienen unos datos muy consistentes entre sí. Para casi todos los compuestos un patrón se hace presente: el elemento $X = Co, Cu, Ni$ y el tungsteno (W) están distribuidos de manera homogénea en la muestra a excepción de algunos casos como el cobre (Cu) sintetizado por la vía sol-gel que tiene muy pequeños sitios con mayor concentración, además del caso del níquel sintetizado vía estado sólido que es un caso particular en el que se profundizará más adelante; mientras que el estroncio (Sr) y el oxígeno (O) se forman pequeños sitios con mayores concentraciones, lo cual indica una probable presencia de óxido de estroncio (SrO) y otros compuestos con estroncio y oxígeno.

Los valores para los porcentajes de los elementos del compuesto no varían considerablemente entre sí, con valores entre %29 y 35 % para el estroncio y el tungsteno, mientras que para el oxígeno y $X (Co, Cu, Ni)$ están entre %15 y 21 %. Además se ven los elementos que corresponden los picos característicos en las figuras 4.11, 4.14 y 4.17.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

A continuación se presentan los difractogramas XRD obtenidos para cada compuesto Sr_2XWO_6 ($X = Co, Cu, Ni$) utilizando una muestra representativa tanto por vía estado sólido (SS) como por vía sol-gel (S-G).

Sr_2CoWO_6 vía estado sólido (Co SS)

Los datos teóricos de las fases encontradas en la muestra ajustan de muy buena manera mediante el refinamiento Rietveld con los datos experimentales, como se ve en el difractograma de la figura 4.19.

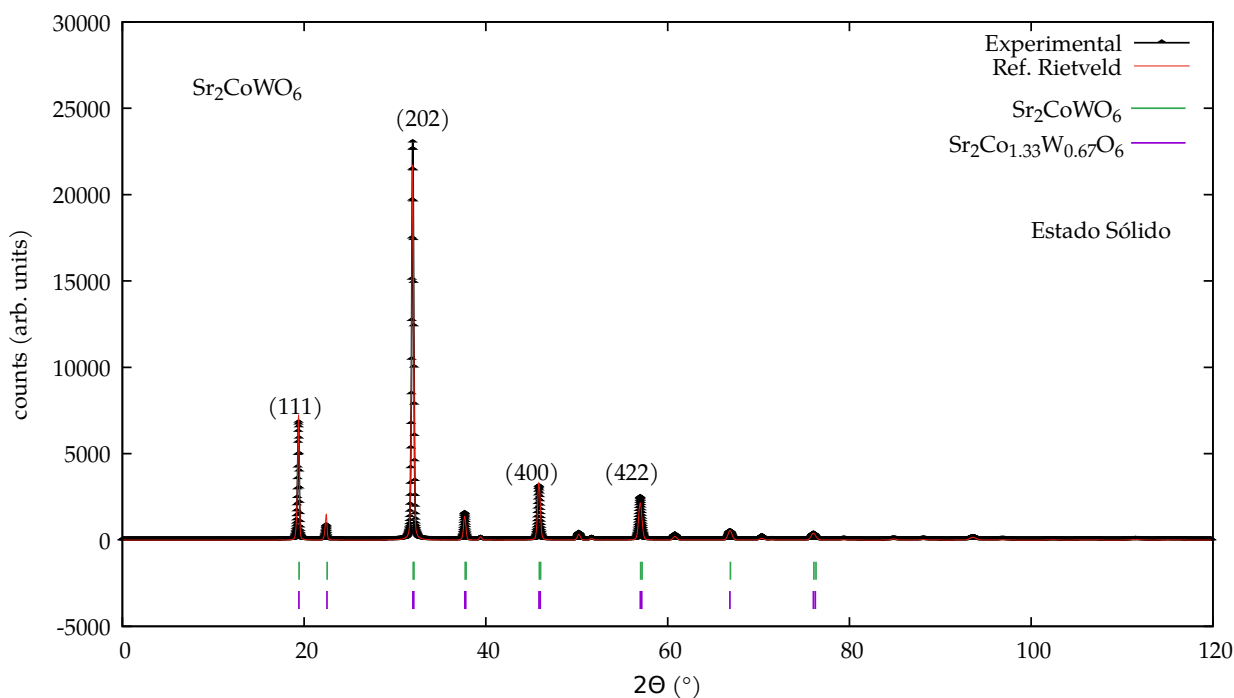


Figura 4.19. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CoWO_6 vía estado sólido.

En el difractograma vemos a los principales índices de Miller, en líneas verdes (y moradas), que nos servirán para corroborar que se ha formado la misma estructura por ambas vías de síntesis para cada compuesto Sr_2XWO_6 ($X = Co, Cu, Ni$).

Las fases encontradas en el difractograma mediante el *software* MATCH! [101] sugirió al compuesto esperado (Sr_2CoWO_6) y a $SrCoO_{0.67}W_{0.33}O_3$ que es el mismo que $Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ (ver tabla 4.8), que muestran la sustitución de uno de cada tres átomos de tungsteno (W) por uno de cobalto (Co). Este compuesto está indicado de ambas maneras ya que de la primera forma puede encontrarlo fácilmente en la base de datos *Cristalography Open Database* (COD) [102] que refiere a los autores de la información de cada compuesto reportado.

Cuadro 4.8. Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2CoWO_6 sintetizado vía estado sólido después de 21 iteraciones.

Co SS	
sig	2.55069
R_{wp} (%)	24.01582
R_{exp} (%)	9.41541
Sr_2CoWO_6 (% de masa)	62.14727
$Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ (% de masa)	37.85272

Los porcentajes para las fases encontradas indican la proporción de la sustitución (W por Co) mencionada en el párrafo anterior, así que esta no se produjo para toda la estructura, solamente en una parte (37.85272 %) (ver tabla 4.8).

Los datos que da el software entran dentro de los parámetros aceptables para sig , R_{wp} y R_{exp} : la desviación estándar $\sigma(sig)$ al ser cercana a 2 lo vuelve un muy buen resultado sin mucha desviación, como vemos en la línea del ajuste Rietveld que no omite un pico existente, ni presenta un pico inexistente, además de que ; R_{wp} es menor a 30 % por lo que es aceptable junto con los resultados para el peso de las fases; mientras que para R_{exp} está por debajo del 10 %, lo que lo vuelve aceptable también.

Sr_2CuWO_6 vía estado sólido (Cu SS)

El difractograma de la figura 4.20 muestra el refinamiento Rietveld que ajusta con la gran mayoría de los picos, aunque hay picos que no pudieron ser atribuidos a otro compuesto, es decir, a otra fase en la estructura, lo que nos deja con la sugerencia de estudiar estos picos con otras bases de datos en las investigaciones futuras. Las regiones donde se ven diferencias al omitir picos del difractograma en el rango $2\theta = 25^\circ-30^\circ$.

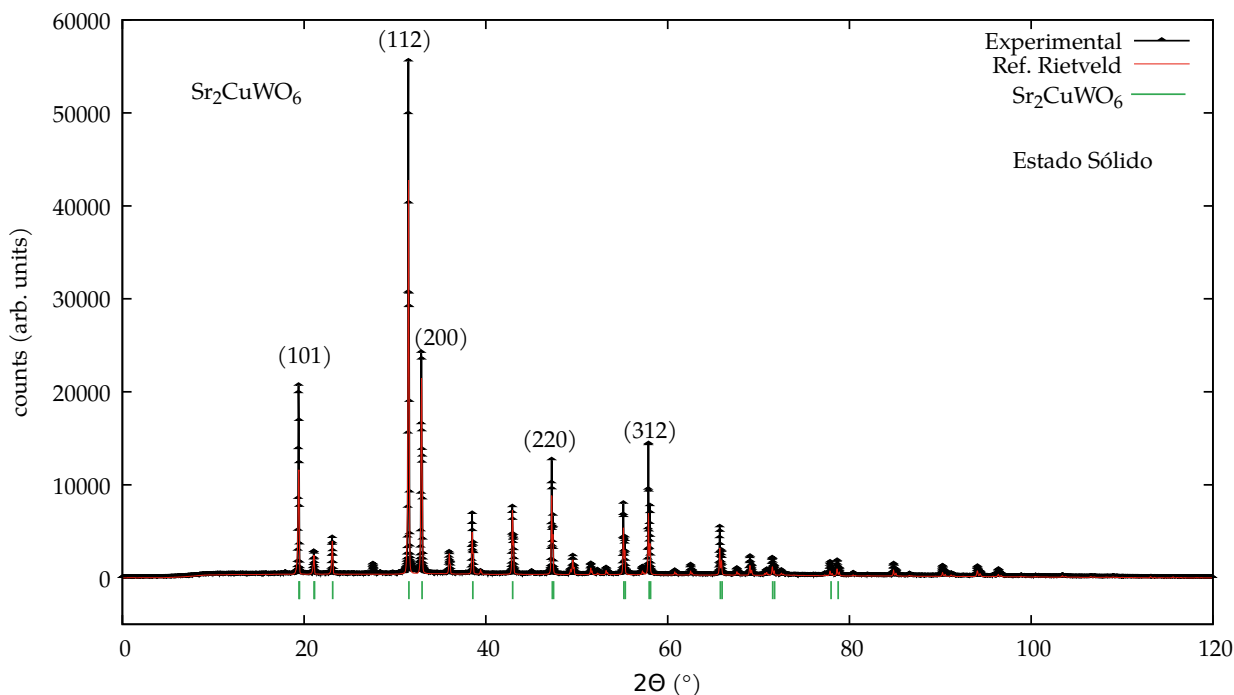


Figura 4.20. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CuWO_6 vía estado sólido.

En el difractograma vemos a los principales índices de Miller que nos servirán para corroborar que se ha formado la misma estructura por ambas vías de síntesis para cada compuesto Sr_2XWO_6 .

Se encontró con solamente con una sugerencia de fase viable por parte de "MATCH!", es decir, que tuviera los elementos con los que partió la síntesis y esta fue Sr_2CuWO_6 que tomó el 100 % en el porcentaje de masa (ver tabla 4.9). Esto significa que probablemente se tienen otras fases que no nos está proponiendo MATCH!, al tener varias fases con los elementos del compuesto pueden aparecer varios picos distribuidos en los ángulos, algunos de ellos pueden traslaparse y por lo tanto cambiar el ancho de los picos, haciéndolos más anchos y por lo tanto, no es tan sencillo indexarlos. Por lo anterior se sugiere buscar con un análisis exhaustivo en cada parte del gráfico para investigaciones posteriores y así mejorar la detección de fases.

Cuadro 4.9. Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2CuWO_6 sintetizado vía estado sólido después de 21 iteraciones.

Cu SS	
sig	5.72869
R_{wp} (%)	26.51839
R_{exp} (%)	4.62905
Sr_2CuWO_6 (% de masa)	100

La desviación estándar es menor al 10 por lo que es aceptable, aunque mayor a la de la

muestra X=Co SS. El error experimental R_{exp} esperado ha bajado para este caso, mientras que ha subido un poco para R_{wp} , lo cual nos habla de un menor ajuste en el refinamiento, pero con valores aceptables.

Sr_2NiWO_6 vía estado sólido (Ni SS)

El difractograma ajusta muy bien con la mayoría de los picos, excepto con unos pocos de unas regiones (ver fig. 4.21), son las mismas regiones que en el difractograma de la muestra Cu SS, lo que puede ser una fase similar en ambos compuestos.

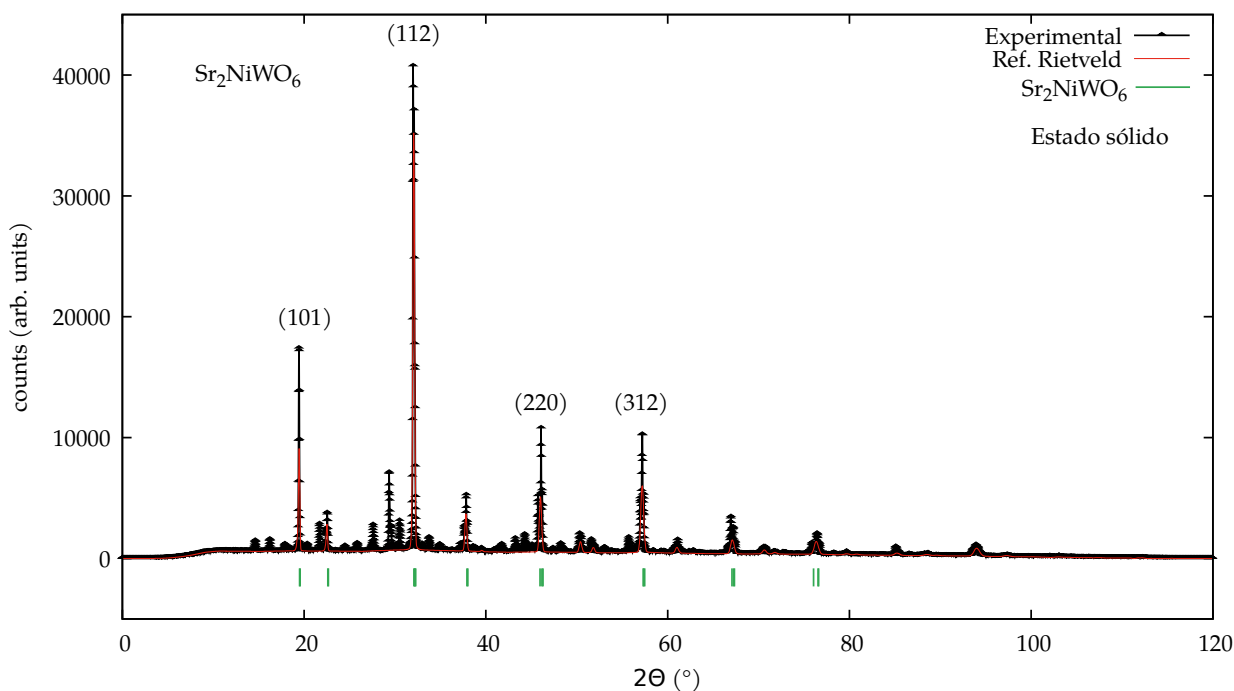


Figura 4.21. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2NiWO_6 vía estado sólido.

En el difractograma vemos a los principales índices de Miller que nos servirán para corroborar que se ha formado la misma estructura por ambas vías de síntesis para cada compuesto Sr_2XWO_6 .

Otra coincidencia entre los resultados de las muestras Cu SS y Ni SS es que solamente fue encontrada una sugerencia por *MATCH!* y la base de datos de *COD*, lo que también hace que se proponga un análisis a los picos que no fueron considerados por el refinamiento Rietveld para investigaciones futuras. Este último punto se refuerza al recordar que este compuesto en particular fue sintetizado con un reactivo con impurezas de zinc (Zn), debido a que no estaba diseñado para su uso en laboratorio.

Como puede verse en la tabla 4.10, la desviación estándar (sig) es menor al 10: aceptable. El error respecto al porcentaje del peso R_{wp} ² y un error experimental R_{exp} esperado

²Donde el subíndice wp es debido a weight percentage que es porcentaje de peso en inglés.

Cuadro 4.10. Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2NiWO_6 sintetizado vía estado sólido después de 21 iteraciones.

Ni SS	
sig	2.55069
R_{wp} (%)	24.01582
R_{exp} (%)	9.41541
Sr_2NiWO_6 (% de masa)	100

similar cercano a 4.

Sr_2CoWO_6 vía sol-gel (Co S-G)

El difractograma de Sr_2CoWO_6 vía sol-gel coincide mejor que los difractogramas anteriores de Cu SS y Ni SS, pero menos que el difractograma de Co SS [4.22](#).

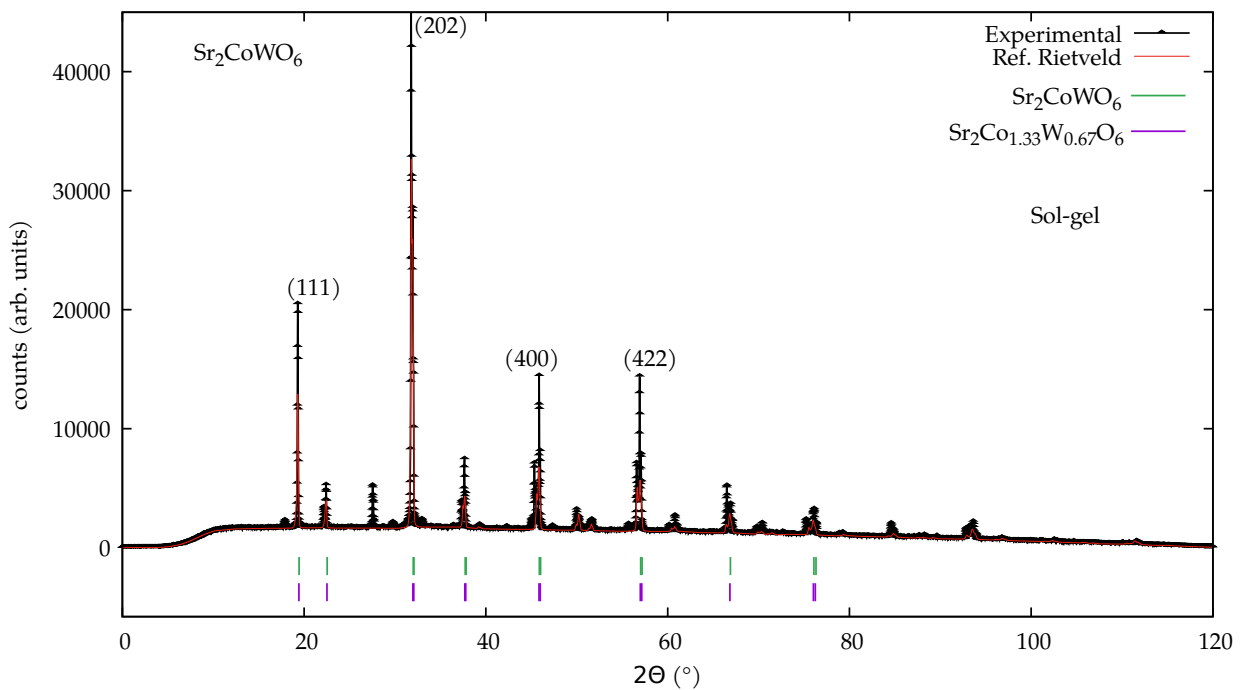


Figura 4.22. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CoWO_6 vía sol-gel.

Los índices de Miller del difractograma coinciden con los obtenidos por la vía de síntesis por estado sólido, lo cual muestra que se formó la misma estructura en ambos.

La discrepancia entre los datos teóricos y experimentales es precisamente en el mismo rango al lado izquierdo del pico principal (ver rango $2\theta = 25^\circ-30^\circ$), pero en este caso es bastante menor ya que solamente es un pico (ver fig. [4.22](#)).

Al igual que la otra muestra con X=Co (Co SS) se encontraron las fases: Sr_2CoWO_6 y $Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$, por lo que es probable que en los otros compuestos también haya una sustitución de las posiciones B' y B'' (X y W), pero no se encuentran compuestos como estos en la base de datos. En esta muestra se obtuvo más $Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ que Sr_2CoWO_6 , mientras que en la muestra Co SS se obtuvieron porcentajes con una diferencia similar, pero esta vez favoreciendo al $Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ (ver tabla 4.11).

Cuadro 4.11. Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2CoWO_6 sintetizado vía sol-gel después de 21 iteraciones.

Co S-G	
sig	6.10841
R_{wp} (%)	17.08534
R_{exp} (%)	2.797018
Sr_2CoWO_6 (% de masa)	42.55741
$Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ (% de masa)	57.44259

Los datos de error y desviación al igual que con las muestras anteriores fueron aceptables. La desviación estándar (sig) arrojó un resultado menor a 10 (6.10841), mientras que R_{wp} disminuyó considerablemente su valor, lo que significa que los porcentajes de masa son un poco más precisos y el error experimental R_{exp} esperado es el más bajo de todos, principalmente debido a que es una

Sr_2CuWO_6 vía sol-gel (Cu S-G)

En este difractograma tiene un mejor ajuste que la muestra con X=Cu vía estado sólido (Cu SS), ya que solamente hay un pico que no cubre el refinamiento Rietveld, como puede verse en el rango $2\theta = 25^\circ - 30^\circ$ en fig. 4.23).

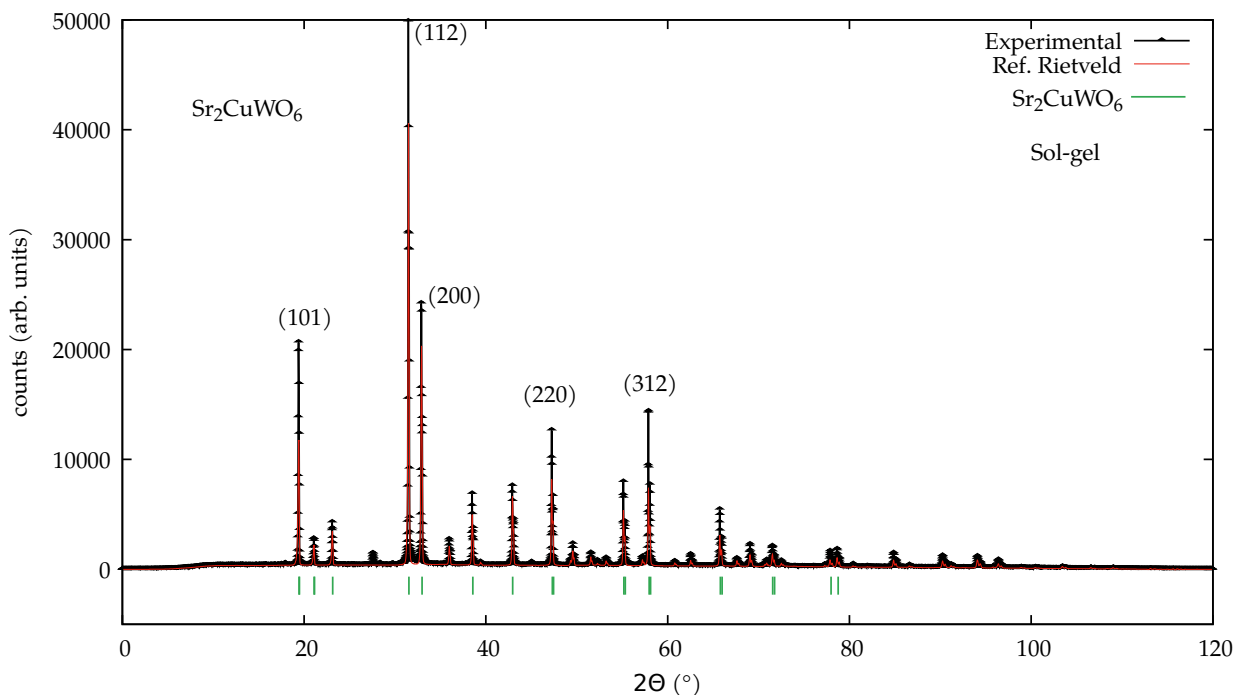


Figura 4.23. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2CuWO_6 vía sol-gel.

Los índices de Miller coinciden con los de la síntesis vía estado sólido, sólo sin un pico que le da el índice (200) (ver fig. 4.20), todos los demás aparecen y además coinciden.

La única fase encontrada en el MATCH! fue Sr_2CuWO_6 (ver tabla 4.12) que es el compuesto de interés, al igual que los otros compuestos también se esperan otras fases, por lo que se propone que para trabajos posteriores se de un análisis ampliando la base de datos.

Cuadro 4.12. Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2CuWO_6 sintetizado vía sol-gel después de 21 iteraciones.

Cu S-G	
sig	5.75734
R_{wp} (%)	24.21194
R_{exp} (%)	4.2054
Sr_2CuWO_6 (% de masa)	100

Los datos de desviación y error después del refinamiento Rietveld se presentan dentro de los parámetros aceptables con: *sigma* (*sig*) debajo de 10 y los errores R_{wp} y R_{exp} están dentro de su margen aceptable: debajo de 30 % y 10 % respectivamente.

Sr_2NiWO_6 vía sol-gel (Ni S-G)

El difractograma presenta una diferencia similar a la otra muestra con $X=Ni$, pero sintetizada vía estado sólido, esto pasa también con los otros compuestos, por lo que se puede inferir que se forman fases similares aunque estas no hayan podido detectarse (ver fig. 4.24).

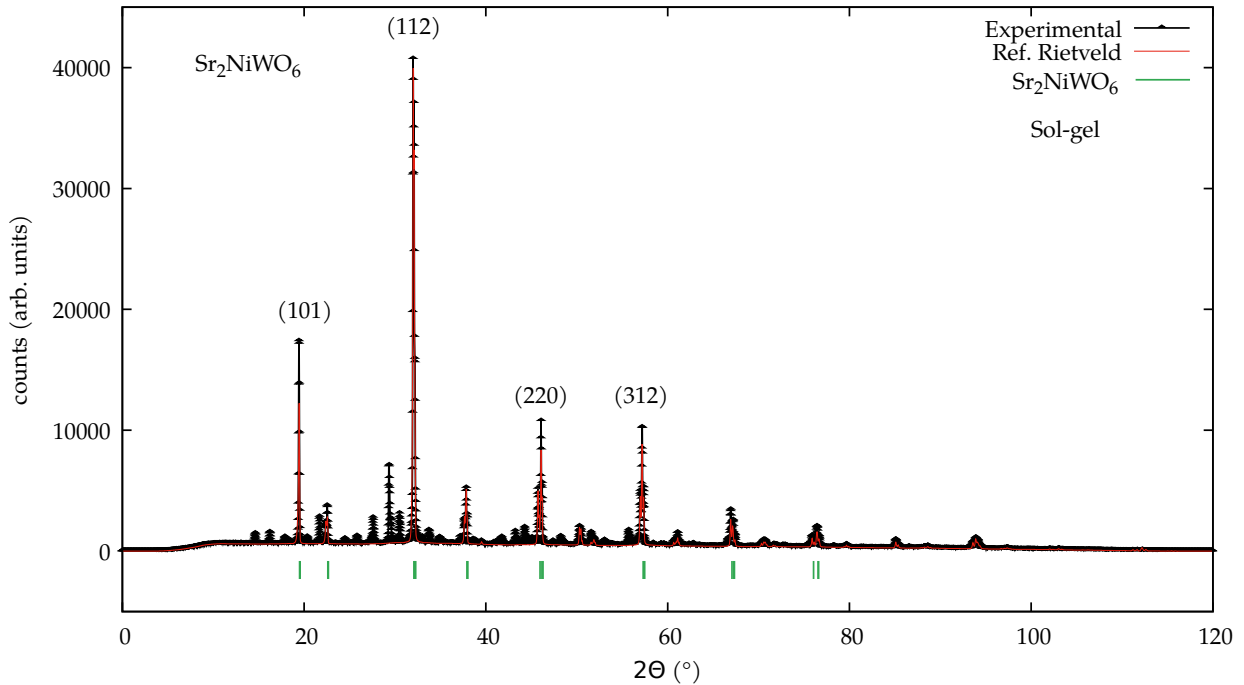


Figura 4.24. Difractograma para la muestra representativa de Sr_2NiWO_6 vía sol-gel.

Los índices de Miller del difractograma coinciden con los obtenidos por la vía de síntesis por estado sólido, lo cual muestra que se formó la misma estructura en ambos.

La única fase considerada por el *software MATCH!* para estos elementos fue Sr_2NiWO_6 (ver 4.13). El refinamiento Rietveld del *software MAUD* consideró la mayoría de los picos, aunque tiene un rango en el cual no fueron reconocidos algunos picos (ver rango $2\theta = 25^\circ$ - 30° en fig. 4.24), dicho rango coincide con los de las muestras anteriores, lo que lo convierte aún más en un punto importante a considerar para obtener un mejor resultado en investigaciones futuras.

Los resultados para el error entran dentro de los estándares aceptables para los tres parámetros: (sig), R_{wp} y R_{exp} ; con datos menores a 10, 30 % y %10 respectivamente.

Un buen resultado es que los índices de Miller (planos) (ver líneas verdes (y moradas) en difractogramas) son aproximadamente los mismos en los mismos picos para cada compuesto, sin importar la vía de síntesis, por lo que podemos calificar de satisfactoria la síntesis en ese sentido. Y respecto a los posibles candidatos fases faltantes en el presente trabajo podrían ser las que estén formadas fuera de los cúmulos vistos en los mapeos por

Cuadro 4.13. *Datos estadísticos del refinamiento Rietveld en MAUD de los patrones experimentales Sr_2NiWO_6 sintetizado vía sol-gel después de 21 iteraciones.*

Ni S-G	
sig	6.03533
R_{wp} (%)	24.6015
R_{exp} (%)	4.0887
Sr_2NiWO_6 (% de masa)	100

capas para cada elemento, ya que en estos sitios hay una ausencia clara de estroncio (Sr) y oxígeno, mientras que los elementos X (X=Co, Cu, Ni) y tungsteno (W) se distribuyen de manera homogénea.

4.2 RESULTADOS DE LA TEORÍA DE DFT

Dado el gran impulso que la tecnología asociada a la capacidad de cómputo brindó a los avances en el desarrollo de métodos variacionales y numéricos aplicados en ciencia, se cuenta ahora con la ventaja de complementar o contrastar la información experimental de los sistemas de interés. En esta sección se muestran los resultados numéricos obtenidos a través de la implementación computacional de la teoría DFT que se presentó en el capítulo 3.

En todos los casos se llevó a cabo una optimización geométrica de las posiciones atómicas previo al resto de los cálculos. Los compuestos se modelaron usando una red unitaria tetragonal con parámetros de red obtenidos de literatura publicada por otros grupos de investigación. Para cada sistema de interés se reportan su correspondiente estructura de bandas y densidad total de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés), la densidad de estados electrónicos para cada canal de espín, y la densidad de estados por especie atómica para orbitales de interés. Para realizar estos cálculos se seleccionó una muestra de la zona de Brillouin siguiendo la ruta dada por $\Gamma - X - M - X - R - Z - \Gamma$, los cuales son puntos de alta simetría en el espacio recíproco de la celda unitaria.

Los cálculos de espín polarizado se realizaron empleando pseudopotenciales de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE), con una energía de corte de 120 Ry³ para la función de onda electrónica y con un criterio de error para la convergencia en la energía del estado fundamental de 1×10^{-10} .

Para el compuesto Sr_2CoWO_6 se encontró que existen estados electrónicos en el nivel de Fermi, lo cual indica que se trata de un material conductor, (ver fig. 4.25), sin embargo, del análisis de densidad de estados para cada especie de espín, (ver fig. 4.26), se observa que sólo los electrones con espín up serán los responsables de la conducción, mientras que para los electrones con espín down se encontró una brecha de energía de poco menos de 2 eV. La energía de Fermi del sistema es de 12.624 eV.

³1 Rydberg, R_y , es una unidad de energía equivalente a 13.6057 eV.

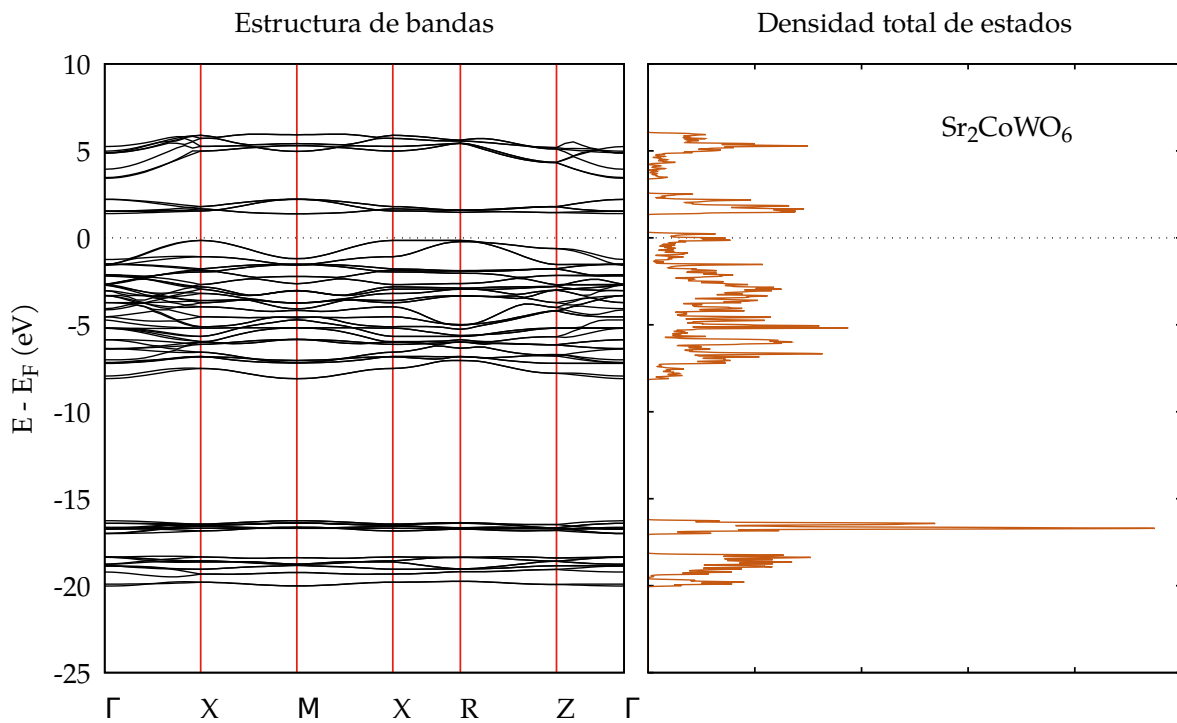


Figura 4.25. A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2CoWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.

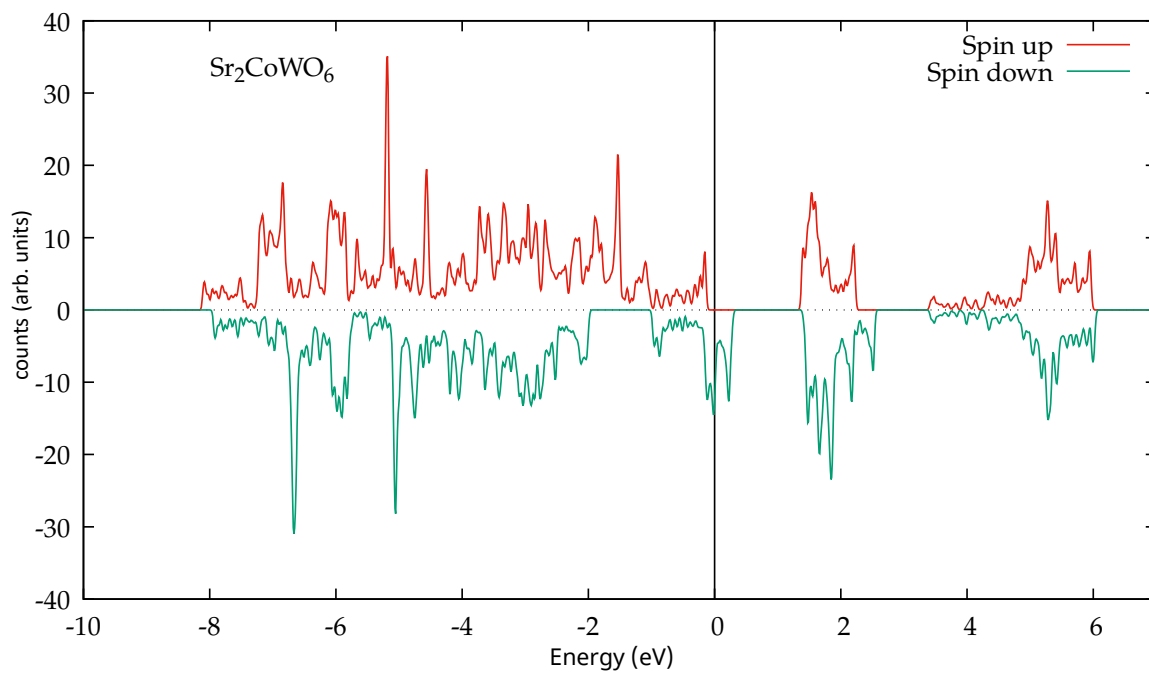


Figura 4.26. Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2CoWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.

Por otra parte, al analizar la densidad de estados por especie atómica, se encontró una gran contribución de los orbitales d provenientes del cobalto. El tungsteno y el estroncio contribuyen de manera mínima o nula a esta cantidad, (ver fig. 4.27).

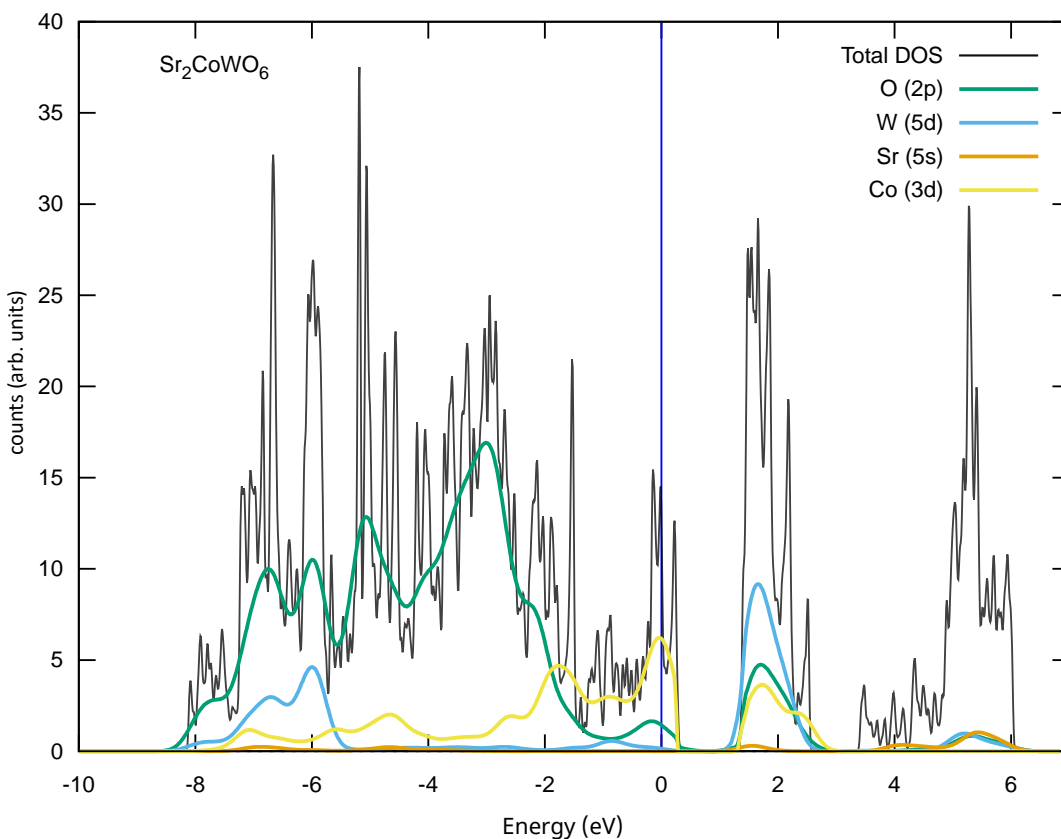


Figura 4.27. Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr_2CoWO_6 .

Para el compuesto Sr_2CuWO_6 también se encontraron estados electrónicos en el nivel de Fermi, es decir, también se trata de un material conductor, (ver fig. 4.28). Llama la atención que, en este caso, son los electrones con espín up los responsables de la conducción, mientras que para los electrones con espín down se encontró una brecha de energía de alrededor de 2 eV, (ver fig. 4.29). Finalmente, el análisis de la densidad de estados por especie atómica arrojó una gran contribución de los orbitales d provenientes de los átomos de cobre, (ver fig. 4.30). La energía de Fermi del sistema es de 11.220 eV.

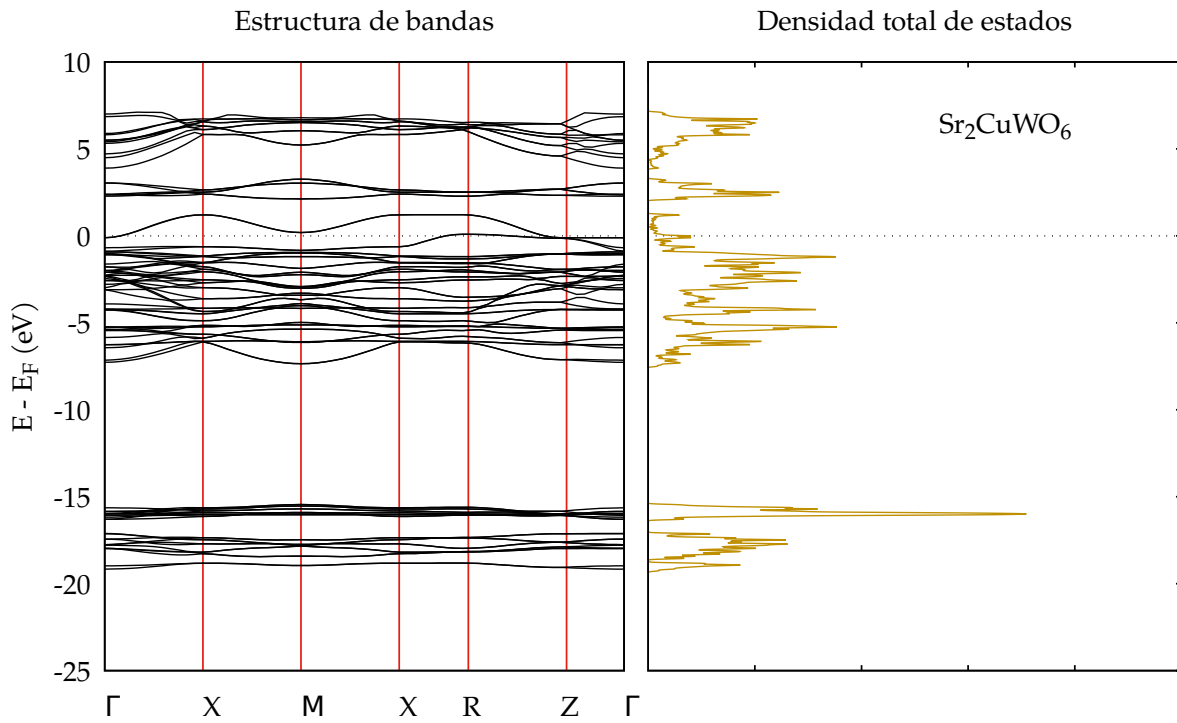


Figura 4.28. A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2CuWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.

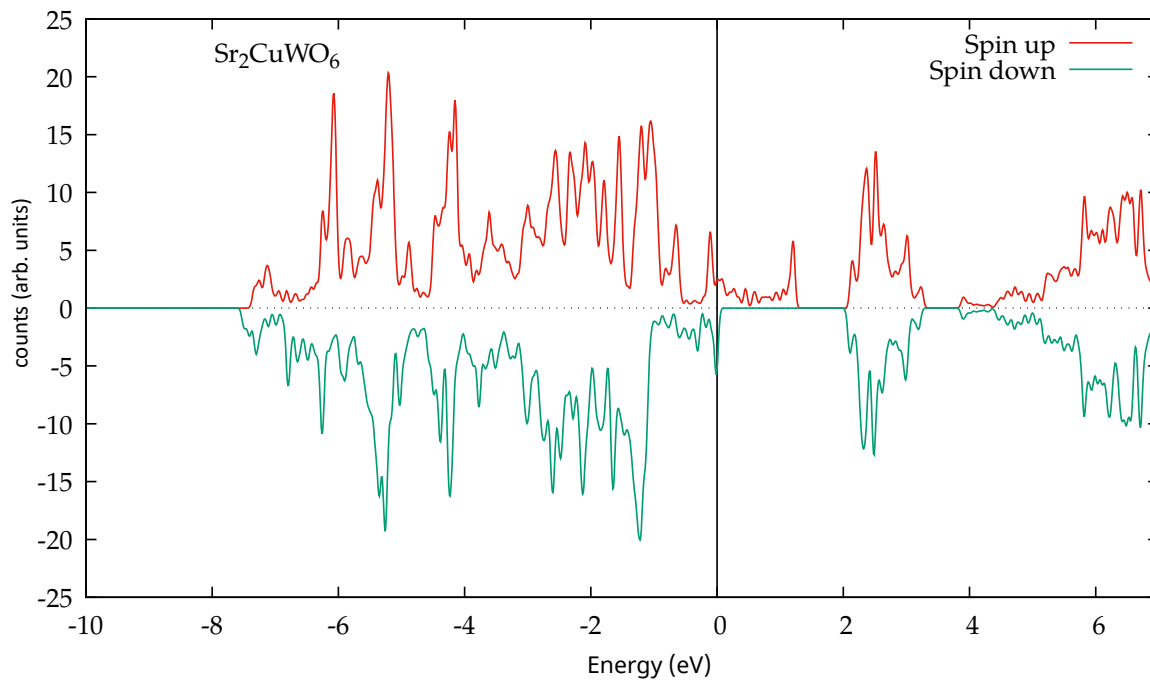


Figura 4.29. Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2CuWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.

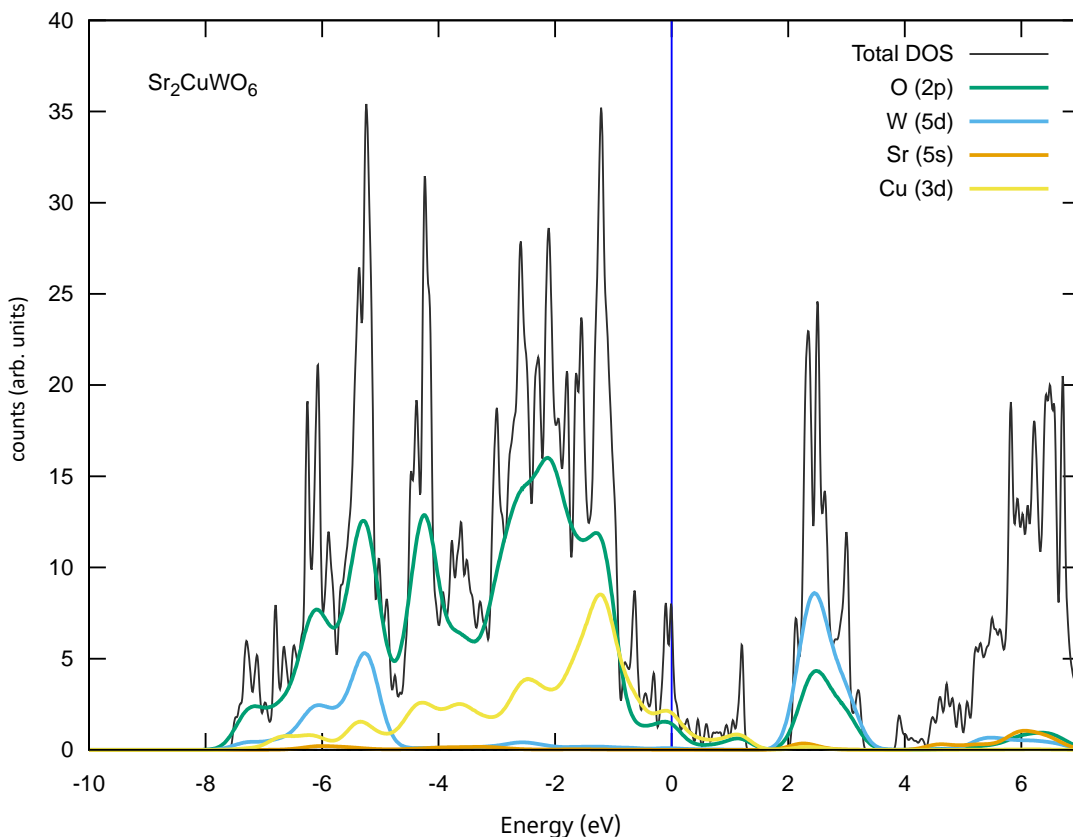


Figura 4.30. Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr_2CuWO_6 .

En contraste con los casos anteriores, el compuesto Sr_2NiWO_6 es un material semiconductor, lo cual se concluye por la existencia de una brecha de estados, en el nivel de Fermi, de aproximadamente 1 eV, (ver fig. 4.31). El análisis de estados indica en ambos canales de espín la existencia de la brecha (ver fig. 4.32). Y se encuentra también una gran contribución de los orbitales d provenientes de los átomos de níquel, (ver fig. 4.33). La energía de Fermi del sistema es de 12.431 eV.

En los tres compuestos se encontró la existencia de una banda estrecha de estados electrónicos localizados por debajo de -15 eV. Más cerca del nivel de Fermi, los estados se comportan más deslocalizados en un intervalo entre el nivel de Fermi y -8 eV.

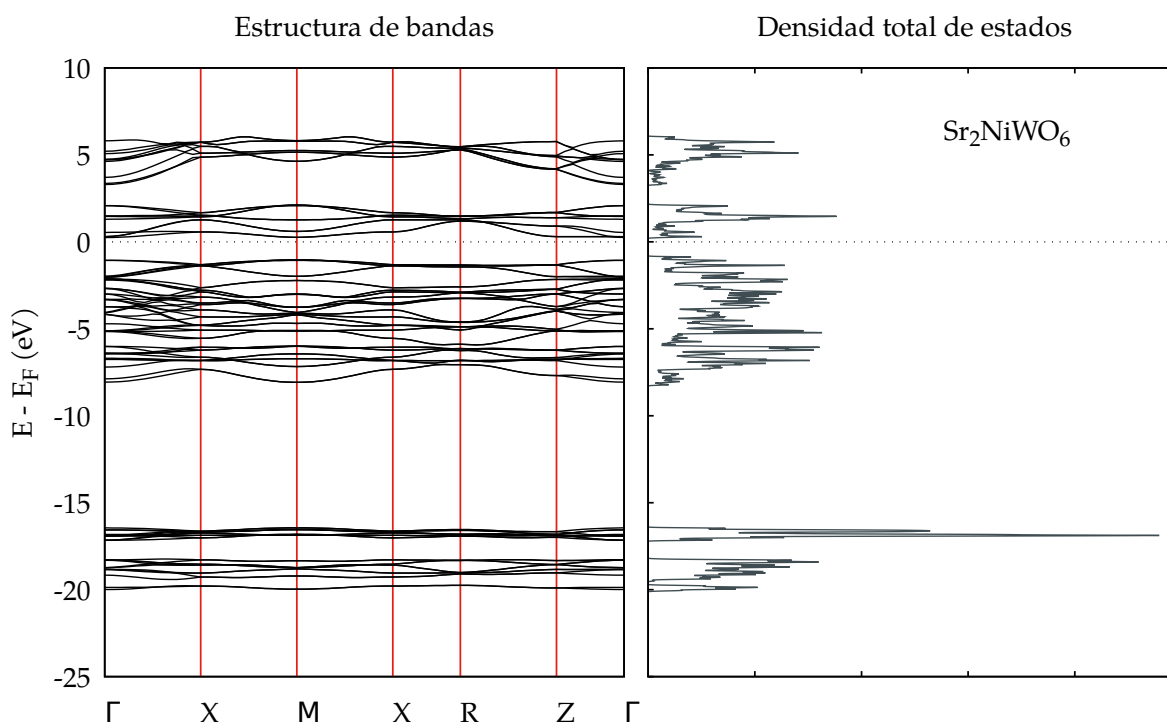


Figura 4.31. A la izquierda se muestra la estructura de bandas y puntos de alta simetría en el espacio recíproco. A la derecha la DOS total para el compuesto Sr_2NiWO_6 . La línea horizontal punteada en cero indica el nivel de Fermi.

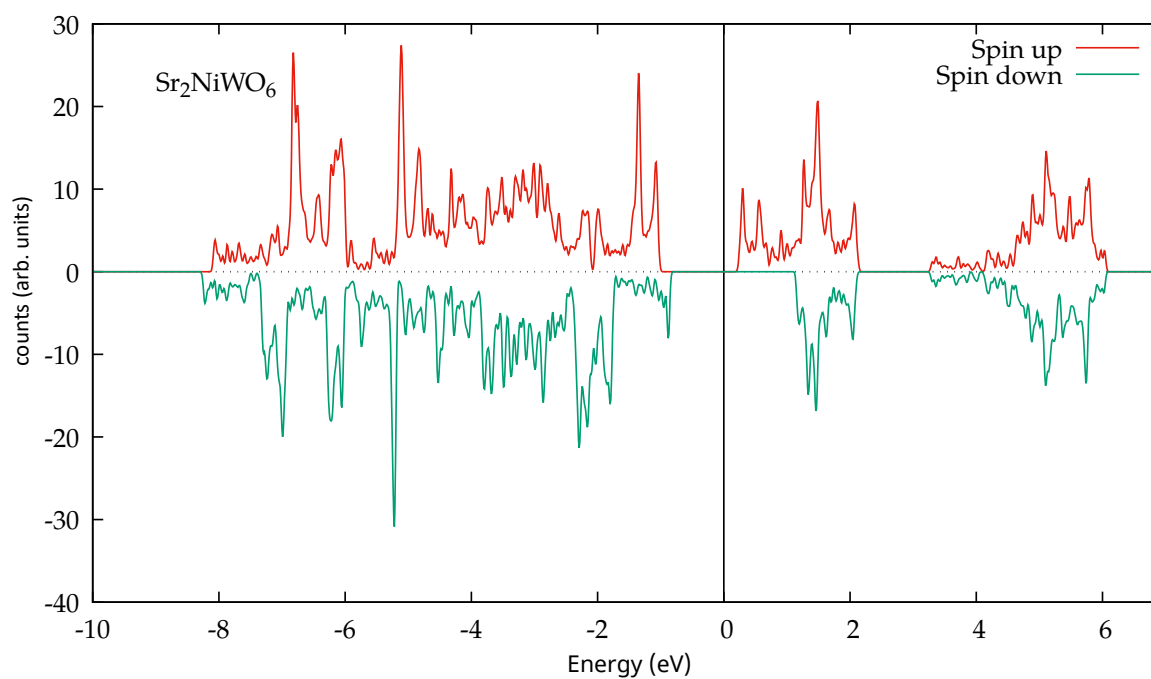


Figura 4.32. Densidad de estados en cada canal de espín para el compuesto Sr_2NiWO_6 . La línea sólida vertical en energía cero indica el nivel de Fermi.

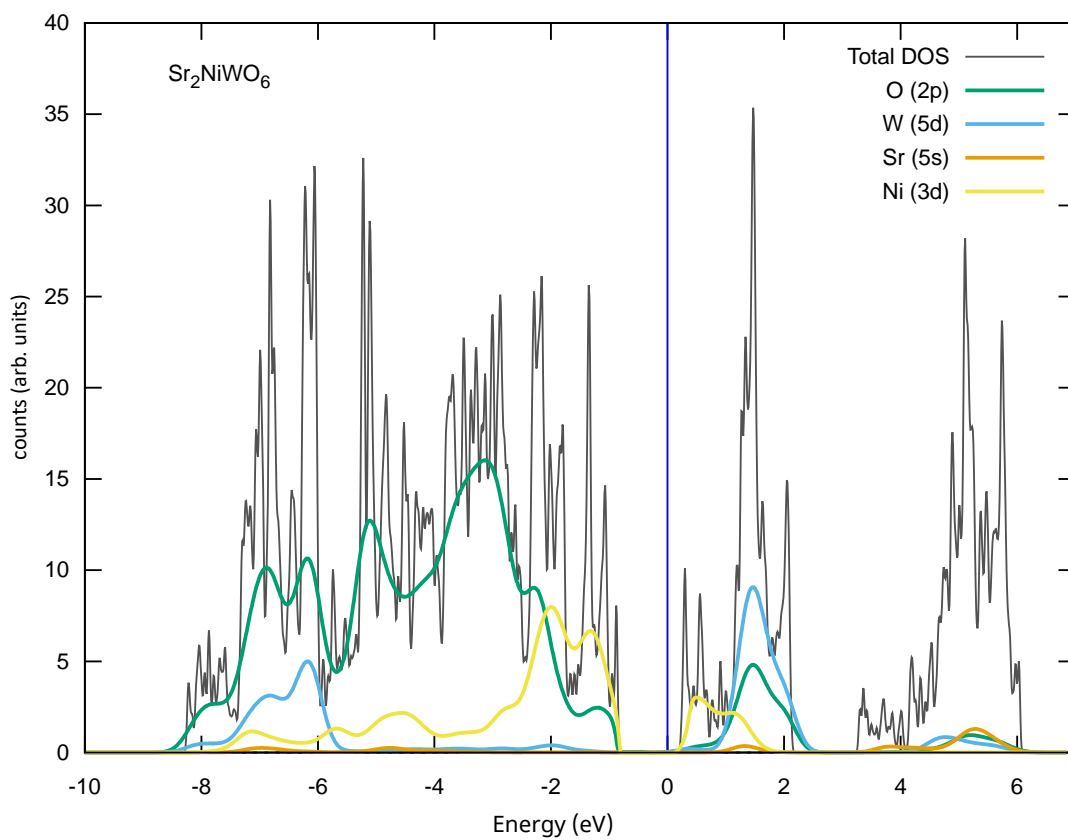


Figura 4.33. Densidad de estados por especie atómica y orbital en el compuesto Sr₂NiWO₆.

CAPÍTULO 5 _____ CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha abordado la síntesis, caracterización y análisis computacional de los compuestos Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$) con estructura doble perovskita. Con el propósito de probar sus características estructurales y de medio-metalicidad, para que estas puedan ser aprovechadas en un futuro.

Se alcanzaron la mayoría de los objetivos para comprobar la hipótesis, ya que se demostró que los compuestos de interés presentan estructura doble perovskita; son sintetizables a una atmósfera de presión vía estado sólido y vía sol-gel; son medio-metálicos para los casos $X=Co$ y Cu , mientras que para $X=Ni$ es un semiconductor; ya además tienen un comportamiento antiferromagnético. Los resultados simulados computacionalmente coincidieron con los resultados experimentales realizados, con diferencias debidas a defectos en la red e impurezas.

Comparando los resultados de la vía de síntesis por reacción de estado sólido y sol-gel, se observó que los compuestos con características mejores estructurales fueron sintetizados por la vía sol-gel, excepto respecto a su tamaño de partícula, que fue mayor al de las muestras sintetizadas por la vía por reacción de estado sólido.

Comparando los resultados de acuerdo al elemento en la posición B' , es decir, al elemento X ($X=Co, Ni, Cu$), se obtuvo un considerable mejor tamaño de grano y homogeneidad morfológica de para $X=Co$ y Ni comparados los resultados con $X=Cu$. Lo anterior debido a los puntos de fusión de los óxidos desde los cuales se da la difusión.

La distribución de los elementos con la técnica *EDS* se da de manera uniforme en toda la muestra para el tungsteno (W) y el X ($X=Co, Cu, Ni$), mientras que el estroncio (Sr) y el oxígeno (O) se distribuyeron en cúmulos dejando algunos huecos con los mismos sitios para ambos elementos, lo que sugiere que en donde hay más concentración de estos elementos (Sr y O) es más probable que se ubiquen los compuestos Sr_2XWO_6 ($X=Co, Ni, Cu$) y en los otros sitios (más vacíos) las fases distintas a estos, con mayor presencia de tungsteno (W) y X ($X=Co, Ni, Cu$).

El análisis *XRD* fue satisfactorio debido a que se identificaron las fases esperadas, es decir, los compuestos de interés (también $Sr_2Co_{1.33}W_{0.67}O_6$ para $X=Co$), aunque hubieron picos que no se ajustaron al refinamiento Rietveld, por lo anterior y por lo visto en *EDS*

que se puede afirmar que hay más fases no detectadas y se sugiere un análisis a estas secciones de los difractogramas para identificar las otras fases no obtenidas.

Además de los resultados experimentales también se obtuvieron resultados producto del análisis computacional que tienen como objetivo ver si existe, o no, un comportamiento medio-metálico mediante el cálculo de densidad de estados (DOS) y de manera complementaria mostrar su estructura de bandas.

Los compuestos Sr_2CoWO_6 y Sr_2CuWO_6 muestran un comportamiento medio-metálico, con la particularidad que para el primero no permite la conducción para los electrones con espín (up), mientras que el segundo no permite la conducción de los electrones con espín *down*. Lo que permitiría ampliar las opciones para posibles aplicaciones en el campo de la espintrónica en caso de requerirse un material que restrinja alguno en específico, ya que alguno de los dos cumplirá el requisito. Para caso del otro compuesto: Sr_2NiWO_6 , se encontró un comportamiento semiconductor, lo que demuestra lo versátil de las características de los compuestos con estructura doble perovskita.

Finalmente, estos resultados tanto teóricos como experimentales motivan a continuar con la investigación de estos compuestos y comprobar propiedades eléctricas y magnéticas mediante nuevas técnicas de caracterización que comprueben el comportamiento ferromagnético ($X=Co$) y antiferromagnético, así como el comportamiento medio-metálico y semiconductor de las muestras experimentales.

APÉNDICE A - ESTRUCTURAS CRISTALINAS

5.1 REDES DE BRAVAIS

En la imagen (ver fig. 5.1¹) se verán las redes de Bravais, las cuales son estructuras que atienden y se ordenan de acuerdo a su simetría [113], cada celda unitaria estará referida a un número en la tabla 5.1. Para profundizar en este campo de conocimiento se recomienda la lectura del libro "Introducción a la física del estado sólido, Charles Kittel"[14].

Cuadro 5.1. Datos de numeración para fig.5.1 con redes de Bravais.

Número	Nombre
(1)	Cúbica simple
(2)	Cúbica centrada en el cuerpo
(3)	Cúbica centrada en las caras
(4)	Tetragonal simple
(5)	Tetragonal centrada en las caras
(6)	Ortorrómbica simple
(7)	Ortorrómbica centrada en las bases
(8)	Ortorrómbica centrada en el centro
(9)	Ortorrómbica centrada en las caras
(10)	Monoclínica simple
(11)	Monoclínica centrada en las bases
(12)	Triclínica simple
(13)	Hexagonal

Como podemos ver tenemos las celdas unitarias descritas en el capítulo 2: cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cúbica centrada en las caras (FCC) son las figuras (2) y (3) respectivamente.

¹Napy1kenobi, (CC BY-SA 3.0).

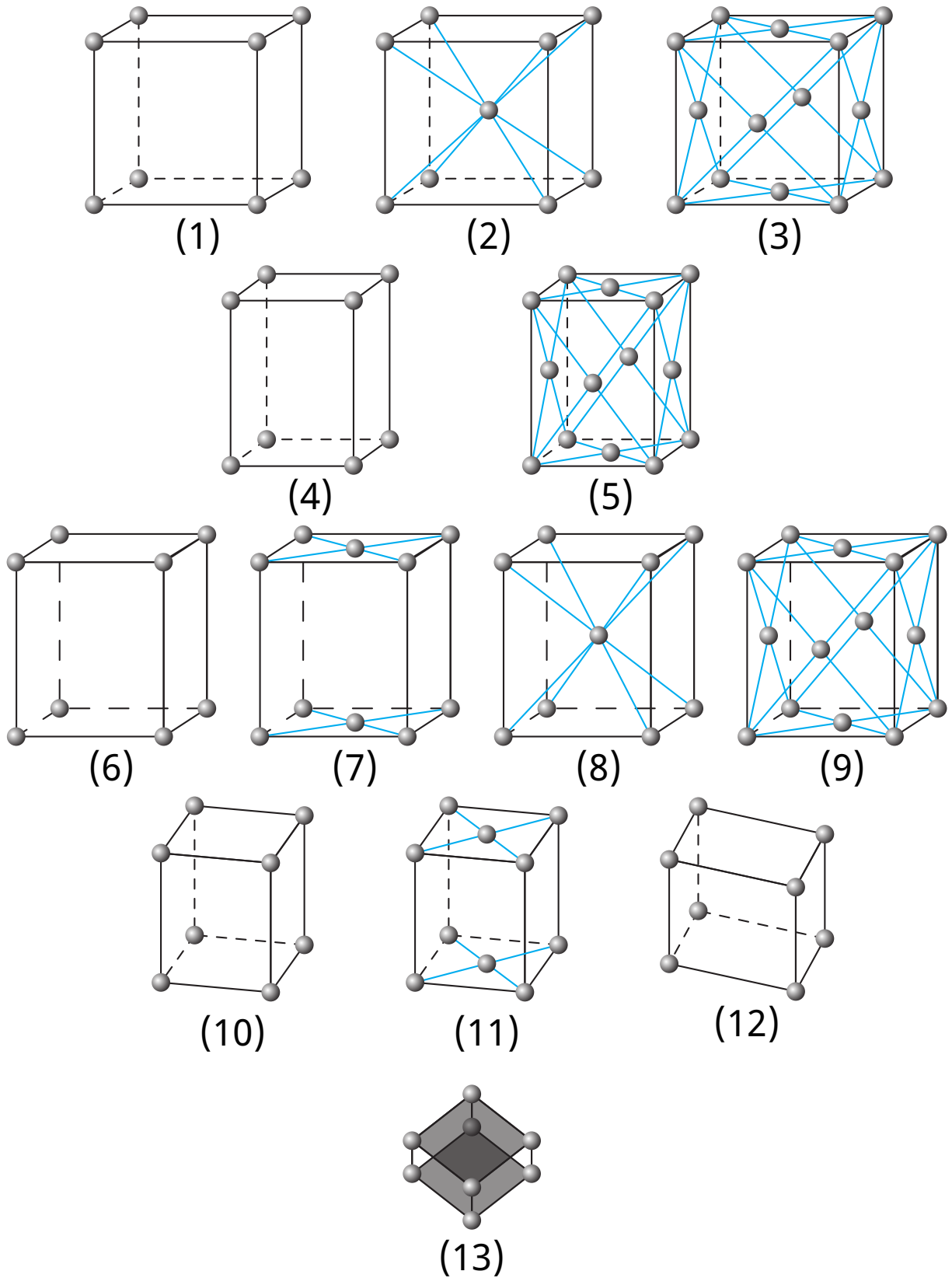


Figura 5.1. *Redes de Bravais*

APÉNDICE B - ÓXIDO DE NÍQUEL (II)

El reactivo de óxido de níquel (II) ² NiO fue analizado también por la técnica EDS, debido a que no era un reactivo de laboratorio y muestra una morfología esférica en sus partículas y además de un mayor tamaño comparado con el de los compuestos Sr_2XWO_6 (X = Co, Cu, Ni) finales 5.2.

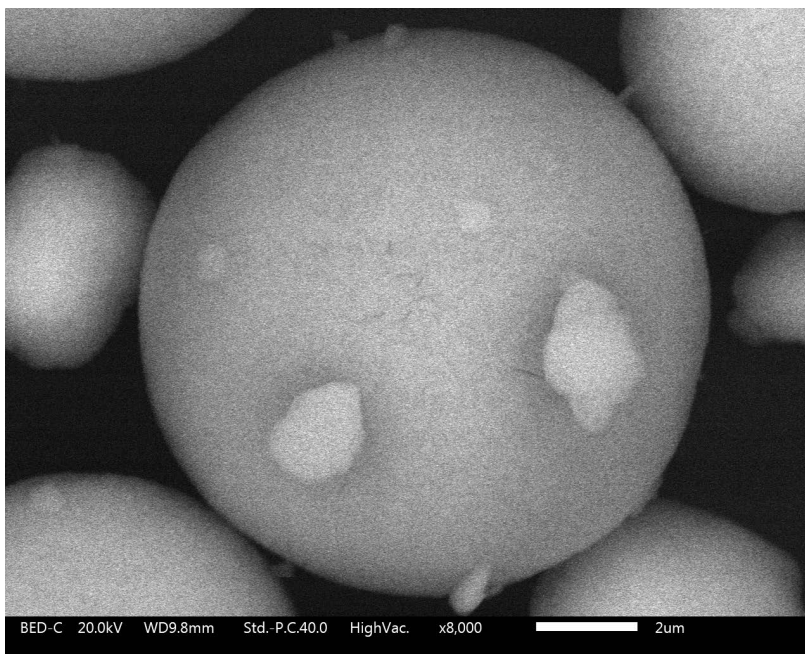


Figura 5.2. Micrografía de electrones retrodispersados (BED) de NiO.

²De la compañía Heepani Tools Store.

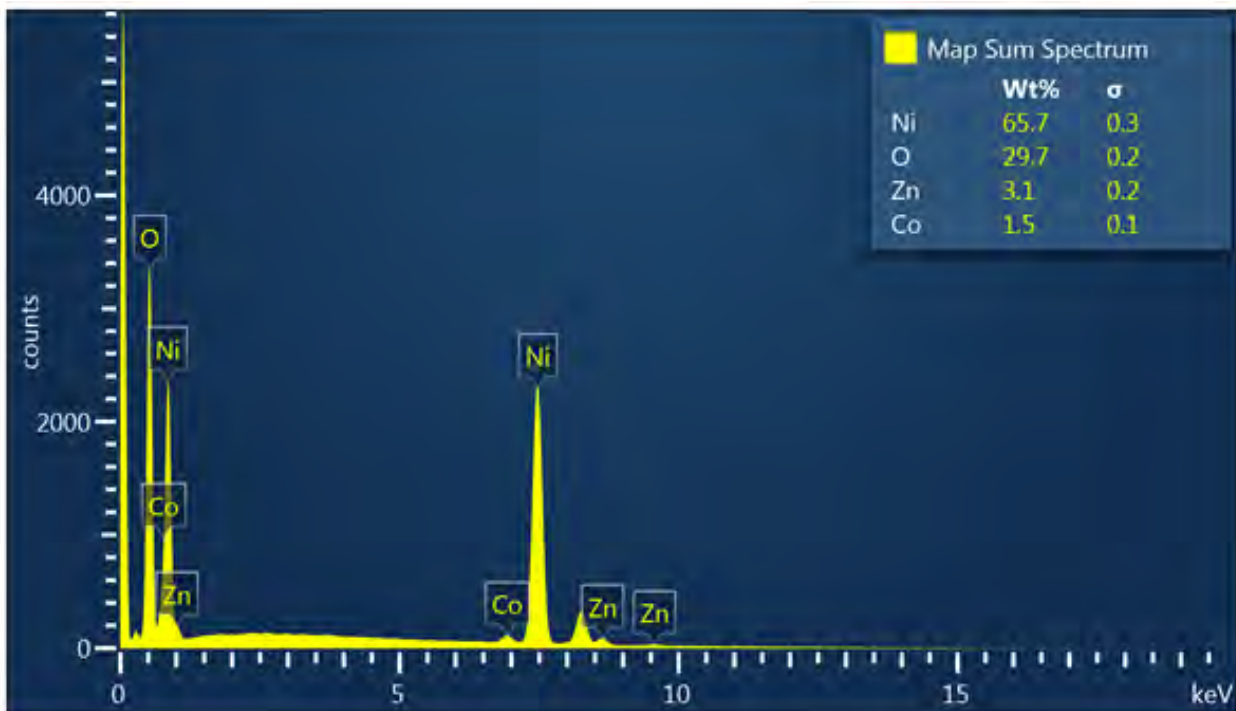


Figura 5.3. Espectro de sima de mapeo para microanálisis químico de NiO.

Efectivamente tiene impurezas de zinc (Zn) e incluso de cobalto (Co) en menor medida, lo cuales seguramente no pudieron ser separados del compuesto debido al bajo nivel de pureza necesaria para el sector industrial comparado con el de un reactivo de laboratorio (ver fig. 5.3). Mientras que en las imágenes del mapeo por capas fig. 5.4 podemos ver que las impurezas están dispuestas de manera aleatoria, además el error en el cálculo de esta muestra fue mayor como lo vemos en la fig. 5.3 con valores de: $\sigma=0.1$ para el cobalto (Co); $\sigma=0.2$ para el zinc (Zn) y el oxígeno (O), siendo el oxígeno el segundo elemento más abundante en esta muestra; y, finalmente, el mayor error es para el elemento más abundante (65 %) con $\sigma=0.3$

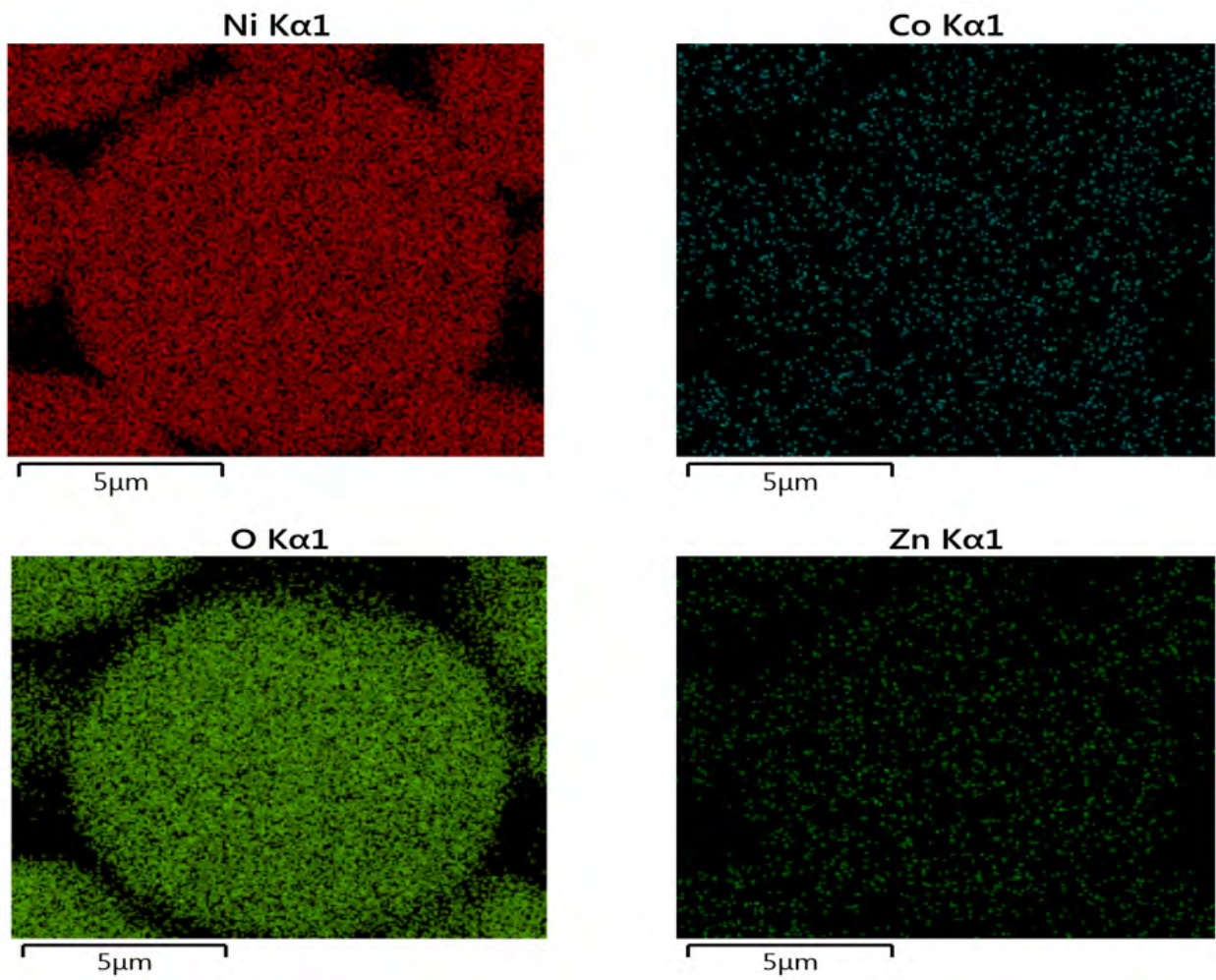


Figura 5.4. Mapeo por capas para cada elemento en la muestra de NiO y sus impurezas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. G. A.S. Bhalla y R. Roy. *Materials Research Innovations* **4** (2000), 3-26
- [2] K. Y. B. Garnica. «Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica». Tesis de maestría. Dirección*: Universidad Nacional de Colombia, 2016
- [3] G. Li. *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*. Micro y Nano Technologies: Elsevier Inc., 2019
- [4] W. Yang et al. *Journal of Materials Chemistry* **22.36** (2012), 18902-18907
- [5] A. Srivastava et al. *Optical Materials* **109** (2020), 110372
- [6] M. K. Sami Vasala. *Progress in Solid State Chemistry* **43** (2015), 1-36. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>
- [7] C. Blum et al. *Journal of Crystal Growth* **421** (2015), 39-44
- [8] M. Viola et al. *Chemistry of materials* **15.8** (2003), 1655-1663
- [9] S. Vasala et al. *Chemistry of Materials* **24.14** (2012), 2764-2774
- [10] D. Iwanaga, Y. Inaguma y M. Itoh. *Materials research bulletin* **35.3** (2000), 449-457
- [11] L. Harnagea, B. Jurca y P. Berthet. *Journal of Solid State Chemistry* **211** (2014), 219-226
- [12] F. Azizi, A. Kahoul y A. Azizi. *Journal of Alloys and Compounds* **484.1-2** (2009), 555-560
- [13] S. Carroll. *La partícula al final del universo: Del bosón de Higgs al umbral de un nuevo mundo*. Ciencia y Tecnología. Penguin Random House Grupo Editorial España, 2013. ISBN: 9788499923895. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=iXVWAQAAQBAJ>
- [14] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 2012
- [15] G. H. F. Claudia Felser y B. Balke. *Angewandte Chemie Int.* **46** (2007), 668-699. DOI: [10.1002/anie.200601815](https://doi.org/10.1002/anie.200601815)
- [16] M. Miao y W. R. Lambrecht. *Physical Review B* **71.6** (2005), 064407
- [17] D. G. Franco et al. *Journal of Solid State Chemistry* **194** (2012), 385-391
- [18] E. S. Fabio Zaza Simone Bonanni. *2020 IEEE International Workshop on Metrology for Industry 4.0 and IoT* **22.34** (2020). DOI: [10.1109/MetroInd4.0IoT48571.2020.9138243](https://doi.org/10.1109/MetroInd4.0IoT48571.2020.9138243)

- [19] M. A. Bavio et al. *Matéria (Rio de Janeiro)* **23** (2018)
- [20] A. Castro-Chacón et al. *ACS Applied Energy Materials* (2022)
- [21] M. Kumar et al. *Optical Materials* **111** (2021), 110565
- [22] Z. Zhang et al. *Organic Electronics* **74** (2019), 204-210
- [23] V. A. Fuentes. «Catalizadores Cu-Perovskita para la eliminación de NO_x procedente de motores diésel». Notas y observaciones*. Tesis doct. Alicante, España: Universitat d'Alacant - Universidad de Alicante, 2017
- [24] S. M. Somnath Jana¹ y S. Ray. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22.34** (2018). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/34/346004>
- [25] G. Li. *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*. Cambridge, United Kingdom: Elsevier, 2019. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128136478000084>
- [26] P. P. P. Donal R. Askeland. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. EE.UU: Thomson learning, 2004
- [27] V. Koichi Momma JP-Minerals. *VESTA Visualization of Electronic and Structural Analysis*. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>. Online; accessed 21-abril-2020. 2022
- [28] J. Philipp et al. *Physical Review B* **68.14** (2003), 144431
- [29] S. Ri y G. Kim. *International Journal of Modern Physics B* **29.20** (2015), 1550140
- [30] H.-C. Wang et al. *Journal of Materials Chemistry A* **9.13** (2021), 8501-8513
- [31] M. V. Talanov y V. M. Talanov. *Chemistry of Materials* **33.8** (2021), 2706-2725
- [32] A. Majid, M. Farooq Ahmad y T.-S. Choi. «Lattice Constant Prediction of A₂BB'O₆ Type Double Perovskites». *International Conference on Computational Science and Its Applications*. Springer. 2009, 82-92
- [33] S. R. Aslam Hossain Prasanta Bandyopadhyay. *Journal of Alloys and Compounds* **740.740** (2018), 414-427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.282>
- [34] C. Fong, J. Pask y L. Yang. *Half-metallic Materials And Their Properties*. Materials For Engineering. World Scientific Publishing Company, 2013. ISBN: 9781908977144
- [35] W. E. Pickett. *Physical review B* **57.17** (1998), 10613
- [36] X. Hu. *Advance Materials* **24.2** (2019), 294-298
- [37] J. de la Hoz Casas y A. de Blas del Hoyo. *Mquinas Elctricas - I*. Aula Politècnica v. 1. UPC, S.L., Edicions, 2010. ISBN: 9788483018705. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=kj7tTm9lQs4C>
- [38] C. Rao y B. Raveau. *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*. World Scientific, 1998. ISBN: 9789810232764. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=3-uUHibgEScC>
- [39] N. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press, 2003. ISBN: 9780521016582. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Te0iFV7G7zoC>

- [40] E. Lévy y F. Barriuso. *Diccionario de física (Ed. Económica)*. Basica de Bolsillo/ Pocket Basic. Ediciones Akal, 2004. ISBN: 9788446012559. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=eN0QQg0pJ2cC>
- [41] S. X. Wang y G. Li. *Advances in giant magnetoresistance biosensors with magnetic nanoparticle tags: Review and outlook*. Vol. 44. 7. IEEE, 2008, 1687-1702
- [42] C. Rao, A. Cheetham y R. Mahesh. *Chemistry of Materials* **8.10** (1996), 2421-2432
- [43] Y. Lin, X. Chen y X. Liu. *Solid state communications* **149.19-20** (2009), 784-787
- [44] L. Bouyssières et al. *Journal of the Chilean Chemical Society* **50.1** (2005), 407-412
- [45] D. Castelvecchi. *Quantum cloud goes commercial*. <https://www.nature.com/news/ibm-s-quantum-cloud-computer-goes-commercial-1.21585>. Online; accessed 18-marzo-2021. 6-marzo-2017
- [46] L. CRISTÓBAL. *LA ESPINTRÓNICA, NUEVO CAMPO DE LA FÍSICA MODERNA*. <http://acervo.gaceta.unam.mx/index.php/gum10/article/view/68221>. Online; accessed 5-mayo-2022. 2019
- [47] R. W. Paul Wonnacott. *Economics*. México D.F.: Libros McGraw-hill de México, S.A de C.V, 1984
- [48] G. Océano. *Economía*. Córdoba, España: OCÉANO, 1996
- [49] D. Salvatore. *Teoría de problemas de microeconomía*. Ciudad de México: McGraw-Hill, 2da Edición, 1988
- [50] IBM. *Quantum Computing*. <https://www.ibm.com/quantum-computing/>. Online; accessed 18-marzo-2021. 1-07-2020
- [51] IBM. *Jump-start quantum computing with IBM Quantum Consulting*. <https://www.ibm.com/quantum-computing/network/consulting/>. Online; accessed 18-marzo-2021. 1-07-2020
- [52] N. Taleb, P. Nassim Nicholas Taleb y K. W. H. C. Collection. *The Black Swan: The Impact of the Highly Improbable*. Incerto Series. Random House Publishing Group, 2007. ISBN: 9781400063512. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=mcgtAAAAYAAJ>
- [53] U. G. Survey. *U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2020
- [54] S. de Economía. *Perfil de Mercado de la Celestita*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419267/Perfil_Celestita_2018__T_.pdf. Online; accessed 28-agosto-2019. 2020
- [55] S. I. sobre Economía Minera (SINEM). *Producción Minera de México*. https://www.sgm.gob.mx/SINEMGobMx/produccion_minera.jsp. Online; accessed 18-07-2020. 2020
- [56] r. d. n. Jamie Robertson (BBC News). *Cobalto: qué pasó con la burbuja del oro azul (y cuándo volverá a reactivarse)*. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-internacional-49319245>. Online; accessed 23-07-2020. 2020

- [57] S. G. Mexicano. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2018*. Ciudad de México: Servicio Geológico Mexicano, 2019
- [58] U. de Planeación Minero Energética. *Tungsteno: Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035*. Santiago, Chile: CRU Consulting, 2018
- [59] E. Álvarez-Buylla. *Inversión en ciencia en México*. Gobierno de México: conferencia vespertina. Online; accessed 18-marzo-2020. 2020
- [60] UNAM. *Escuela Nacional de Estudios Superiores*. <http://www.enesmorelia.unam.mx>. [Online; accessed 28-agosto-2019]. 2019
- [61] C. B. R. Uribe. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **39** (2000), 221-228
- [62] W. Kingery, H. Bowen y D. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. Wiley Series on the Science and Technology of Materials. Wiley, 1976. ISBN: 9780471478607. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=nGjjDwAAQBAJ>
- [63] N. GmbH. *Hornos tubulares compactos hasta 1300°C*. <https://nabertherm.com/es/productos/laboratorio/hornos-tubulares/hornos-tubulares-compactos-hasta-1300-degc>. Online; accessed 4-junio-2022. 2022
- [64] J. Livage. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2.2** (1997), 132-138. DOI: [10.1016/s1359-0286\(97\)80057-5](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(97)80057-5)
- [65] G. S. V. Domingo. «Preparación y estudio de óxidos metálicos obtenidos por el procedimiento sol-gel para aplicaciones fotovoltaica». Tesis doct. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid, 2002
- [66] D. V. Shrividhya Thiagarajan Anandhavelu Sanmugam. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2016). DOI: [10.5772/intechopen.68708](https://doi.org/10.5772/intechopen.68708)
- [67] S. W. N. Seong-Ahn Hong. *New Developments and Application in Chemical Reaction Engineering*. Korea: Estudios sobre ciencia de superficies y catálisis, Academic Press, 2006
- [68] F. Bensebaa. *Nanoparticle Technologies*. Canada: Interface Science y Technology, Academic Press, 2002
- [69] R. Riman. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001), 7800-7811. DOI: [10.1016/b0-08-043152-6/01402-9](https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01402-9)
- [70] T. Brown. *Química*. Pearson Educación, 2009. ISBN: 9786074420210. URL: https://books.google.com.mx/books?id=%5C_z5wPwAACAAJ
- [71] S. Tian et al. *Materials Letters* **60**.21-22 (2006), 2747-2750
- [72] C. (L. Science). *Cobalt(II) nitrate hexahydrate*. <https://cymitquimica.com/es/productos/7W-GK6333/10026-22-9/cobaltii-nitrate-hexahydrate/>. Online; accessed 4-junio-2022. 2022
- [73] C. Group. *What Is Ammonium Paratungstate*. tungsten-powder.com/what-is-ammonium-paratungstate.html. Online; accessed 3-junio-2022. 2022

- [74] K. D. Vernon-Parry. *Centre for Electronic Materials UMIST* **13.4** (2000), 40-44. DOI: [10.1016/s0961-1290\(00\)80006-x](https://doi.org/10.1016/s0961-1290(00)80006-x)
- [75] M. A. (CC). *Myscope.training, Check out MyScope online microscopy training tool.* https://myscope.training/SEMlevel_3_1. Online; accessed 7-febrero-2022. 2022
- [76] J. Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition.* Springer US, 2012. ISBN: 9781461502159
- [77] L. R. Pramoedya Ananta Toer. *Springer Science & Business Media* **13.4** (1998), 1-20. DOI: [10.1007/978-3-662-13562-4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-13562-4)
- [78] A. Khursheed. *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers.* World Scientific, 2011. ISBN: 9789812836670. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=pL01gT9owEIC>
- [79] A. Ul-Hamid. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy.* Springer International Publishing, 2018. ISBN: 9783319984827. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Wyt1DwAAQBAJ>
- [80] D. Krinsley et al. *Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks.* Cambridge University Press, 1998. ISBN: 9780521453462
- [81] P. Goodhew, J. Humphreys y R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition.* Taylor & Francis, 2000. ISBN: 9780748409686. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=zuxPIVmGLGsC>
- [82] A. Khursheed. *Secondary Electron Energy Spectroscopy In The Scanning Electron Microscope.* World Scientific Publishing Company, 2020. ISBN: 9789811227042
- [83] H. Seiler. *Journal of Applied Physics* **54.11** (1983), R1-R18
- [84] R. Shimizu. *Japanese journal of applied physics* **22.11R** (1983), 1631
- [85] D. O. Hernández. *Laboratorio de microscopia.* <https://www.enesmorelia.unam.mx/investigacion-de-microscopia/>. Online; accessed 23-abril-2022. 2021
- [86] D. V. A. R. Reserved. *Desk V Thin Film Deposition Solution.* <https://www.dentonvacuum.com/p/v/>. Online; accessed 24-abril-2022. 2022
- [87] J. L. A. R. Reserved. *JSM-IT300 InTouchScope™ Scanning Electron Microscope.* <https://www.jeol.com/Products/IT300.html>. Online; accessed 23-abril-2022. 2022
- [88] G. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data.* Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN: 9783540286189
- [89] S. ManviriRani Keshub Um. *Micro and Nano Technologies* (2022), 43-80. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823137-1.00026-9>
- [90] D. Bell y A. Garratt-Reed. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope.* Microscopy handbooks. Taylor & Francis, 2003. ISBN: 9780203483428
- [91] B. A. Bhanvase et al. *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues.* Elsevier, 2021
- [92] C. C. Chang. *Surface Science* **25.1** (1971), 53-79

- [93] M. Kohli. R. *Developments in surface contamination and cleaning* **12** (2019), 23-105
- [94] L. D. Whittig y W. R. Allardice. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods* **5** (1986), 331-362
- [95] Y. M. D. «Advanced nanocomposite ion exchange materials for water purification». *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*. Elsevier, 2021, 513-534
- [96] L. Rashidi. «Magnetic nanoparticles: synthesis and characterization». *Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials*. Elsevier, 2021, 3-32
- [97] C. Hussain. *Handbook on Miniaturization in Analytical Chemistry: Application of Nanotechnology*. Elsevier Science, 2020. ISBN: 9780128225530
- [98] W. Rivera, A. Devia y J. Pérez. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales Volumen* **33** (dic. de 2009), 529-538
- [99] Radiographema. *MAUD - Materials Analysis Using Diffraction*. <http://maud.radiographema.eu/>. Online; accessed 21-06-2022. 2022
- [100] V. I. Landeros-Velázquez et al. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierias Del ICBI* **9**.Especial2 (2021), 90-96
- [101] C. I. GbR. *MATCH! Phase Analysis using Powder Diffraction*. <https://www.crystalimpact.com/match/>. Online; accessed 21-06-2022. 2022
- [102] COD. *Crystallography Open Database*. <http://www.crystallography.net/cod/search.html>. Online; accessed 21-06-2022. 2022
- [103] B. Corporation. *X-ray diffraction (XRD) D2 phaser*. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d2-phaser.html>. Online; accessed 20-04-2022. 2022
- [104] M. Born y J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys* (1927)
- [105] D. Sholl y J. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009. ISBN: 9780470373170. URL: https://books.google.com.mx/books?id=tSy%5C_lgEACAAJ
- [106] W. Kohn y L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140** (4A nov. de 1965), A1133-A1138. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [107] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. *Physical review letters* **77**.18 (1996), 3865
- [108] P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev.* **136** (3B nov. de 1964), B864-B871. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [109] J. Bort. *Química teórica y computacional*. Ciències Experimentals. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001. ISBN: 9788480213127. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=EX4WgX1Vg0oC>
- [110] P. Tipler y G. Mosca. *Física para la ciencia y la tecnología. Física moderna. 2C: Física moderna*. Reverté, 2005. ISBN: 9788429144062. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=FG9rpYWsU84C>

-
- [111] T. K. Mandal y J. Gopalakrishnan. *Chemistry of materials* **17.9** (2005), 2310-2316
- [112] ImageJ. *ImageJ: Image Processing and Analysis in Java*. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>. Online; accessed 21-06-2022. 2022
- [113] J. Maza, J. Mosqueira y J. Veira. *Física del estado sólido*. Manuais universitarios. Servizo de Publicacións e Intercambio Científico da USC, 2008. ISBN: 9788497509060. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=jXMqmq1Z5HYC>