



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**"SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS  
DE MANGANITAS (La-Sr) SUSTITUIDAS CON Fe Y Cr"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN  
MATERIALES**

PRESENTA

**ING. ALFREDO MORALES HERNÁNDEZ**

Tutor: Dr. J. Israel Betancourt Reyes



México, D.F.

2010



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:**            **Dra. María Elena Villafuerte Castrejón**

**Primer Vocal:**        **Dra. Elizabeth Chavira Martínez**

**Segundo Vocal:**      **Dra. Andrea Luisa Aburto Espina**

**Tercer Vocal:**        **Dr. José Israel Betancourt Reyes**

**Secretario:**           **Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador**

Lugar donde se realizó la tesis:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. José Israel Betancourt Reyes**

---

Firma

# Agradecimientos

Cuando me entere que en mi tesis había que poner agradecimientos no sabía por dónde comenzar, no porque no tuviera a quien agradecer, sino porque recibí apoyo de muchos, entre ellos de dios.

Pasando un lado más terrenal, muchas personas intervinieron en esta gran etapa de mi vida, por lo que no podre mencionarlas de manera individual, pero en principio quiero agradecer su ayuda y apoyo incondicional a mi familia: mi papá, Leonardo; mi mamá, Olga; mis hermanas, Alejandra y Limney y por supuesto a Maqui (considero de mi familia) quien principalmente me motivo a seguir adelante, puedo decir que sin ellos esto nunca hubiera sido posible. También quiero agradecer espacialmente por su apoyo y asesoría al Dr. J. Israel Betancorut Reyes quien dio su confianza para ser parte de su equipo de trabajo. Y claro también hay que agradecer a Hery quien siempre vio por mí, no olvido a Netito (que compartimos varias chelas), al Chato, Marce, Tudo (Midori), sin olvidar a todos mis compañeros con quien compartimos muchas experiencias, desde desvelos, fiestas, discusiones, comida, bebidas, etc. Gracias por estar ahí, ya que sin su apoyo la maestría no hubiera sido posible.

Este proyecto fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Así como con el apoyo complementario del proyecto de investigación básica CONACYT 82358 y del apoyo a proyectos de investigación PAPIIT IN104310 de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## Resumen

En el presente trabajo se reportan las características microestructurales y propiedades magnéticas de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ , donde  $\text{T} = \text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Cr}^{3+}$  y  $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$ , sintetizadas por el método Pechini, con el cual se logró obtener la solución sólida buscada en cada caso mediante un tiempo de sinterizado de 10 horas a una temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Por medio de difracción de rayos X se comprobó que los compuestos obtenidos son policristalinos, cuya celda unitaria corresponde a la fase romboédrica de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  con grupo espacial R-3c (167). Con ayuda de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se determinó el tamaño de partícula, el cual tuvo un tamaño promedio de  $0.4\mu\text{m} \pm 0.2\mu\text{m}$ . En cuanto a las propiedades magnéticas, se observó para la temperatura de Curie ( $T_c$ ) de los compuestos una disminución progresiva de entre  $343$  y  $305\text{ K}$  Para  $\text{T} = \text{Fe}$  y de entre  $354$  y  $326\text{ K}$  cuando  $\text{T} = \text{Cr}$ . De igual forma se observó una disminución de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) para ambas composiciones en un intervalo de  $55$  a  $22\text{ emu/g}$  y de  $60$  a  $35\text{ emu/g}$  para  $\text{T} = \text{Fe}$  y  $\text{Cr}$ , respectivamente. Estas variaciones observadas en las propiedades magnéticas se explican en términos de la distorsión de la celda unitaria provocada por la incorporación de Fe o Cr, lo que afecta las interacciones entre los momentos magnéticos de los elementos de transición, y por tanto, de su respuesta magnética.

# Índice

## Resumen

**Introducción** viii

**Justificación** x

**Objetivos** xii

**I. Manganitas** 1

I. Definición 1

I.2. Estructura Cristalina de las Manganitas 1

I.3. Propiedades Electrónicas de las Manganitas 4

**II. Propiedades magnéticas de materiales** 8

I.1. Conceptos Fundamentales 8

II.2. Clasificación de Materiales Magnéticos 9

II.2.1. Diamagnetismo 9

II.2.2. Paramagnetismo 9

II.2.3. Materiales Magnéticamente Ordenados 10

II.3. Interacciones Magnéticas 11

II.3.1. Interacciones de Superintercambio 11

II.3.2. Interacciones de Doble Intercambio 13

II.4. Anisotropía Magnetocristalina 14

II.4.1. Anisotropía en Cristales Cúbicos 15

II.4.2. Anisotropía Uniaxial	16
II.5. Dominios Magnéticos	17
II.6. Mecanismos de Magnetización	19
<b>III. Técnicas experimentales</b>	<b>23</b>
III.1. Síntesis de Manganitas	22
III.1.1. Método Sol-Gel	22
III.2. Caracterización Estructural	27
III.2.1. Difracción de Rayos X	27
III.2.2. Refinamiento Rietveld	29
III.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido	29
III.3. Densidad	30
III.4. Caracterización de Propiedades Magnéticas	30
III.4.1. Magnetometría de Muestra Vibrante	30
III.4.2. Temperatura de Curie	31
<b>IV. Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
IV.1 Manganita $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	33
IV.1.1. Análisis de Difracción de Rayos X	33
IV.1.2. Refinamiento Rietveld	35
IV.1.3. Caracterización Microestructural	35
IV.1.4. Densidad	37
IV.1.5. Propiedades Magnéticas	38

<b>IV.2. Serie <math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3</math></b>	40
a) Difracción de rayos X	40
b) Análisis por Método Rietveld	41
c) Análisis Microestructural	45
d) Análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).	50
e) Densidad	51
f) Propiedades Magnéticas	52
g) Temperatura de Curie	54
<b>IV.2. Serie <math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3</math></b>	56
a) Difracción de rayos X	56
b) Análisis por Método Rietveld	57
c) Análisis Microestructural	61
d) Análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).	66
e) Densidad	67
f) Propiedades Magnéticas	68
g) Temperatura de Curie	70
<b>V. Conclusiones</b>	71
<b>VI. Referencias</b>	72

## Introducción

En general se conoce como manganitas a los óxidos de manganeso cuya fórmula estequiométrica es  $A_{1-x}M_xMnO_3$ , donde  $A$  es un catión de tierras raras y  $M$  un catión divalente (metal alcalinotérreo). Estructuralmente hablando, las manganitas presentan una celda cristalina tipo perovskita, donde los iones  $A$  y  $M$  ocupan los vértices en una estructura cúbica, mientras que en las caras del cubo se encuentran los oxígenos formando un octaedro y en el centro de la celda se ubica el manganeso. En 1950 Jonker y Van Santen, fueron los primeros en sintetizar y caracterizar compuestos policristalinos de óxidos de manganeso  $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$  dopados con cationes divalentes de  $Ca$ ,  $Sr$  y  $Ba$ . Desde entonces este tipo de sistemas se han estudiado ampliamente ya que presentan una gran variedad de propiedades electrónicas como materiales aislantes, semiconductores o magnéticos, caracterizadas por fenomenologías tan diversas como la magnetorresistencia colosal o el efecto magnetocalórico.

Varios métodos de síntesis se han utilizado hasta hoy para la obtención de manganitas, cada uno con sus ventajas y desventajas. Un método relativamente rápido con el cual se obtienen buenos resultados en cuanto a la distribución de fases deseada es el método Pechini, variante del método sol-gel. Este método consiste en hacer una solución estequiométrica acuosa que contiene los cationes metálicos, ácido cítrico y etilenglicol en una proporción molar 1:6:4.3 respectivamente. El método Pechini, de manera general, utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido cítrico) de formar quelatos con cationes metálicos. Los quelatos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol (etilenglicol) generando un polímero en la cual los cationes están distribuidos uniformemente. El polímero se somete a una temperatura moderada para eliminar los residuos orgánicos y después someterla a altas temperaturas para formar la fase buscada. Este método tiene la ventaja, respecto al método de reacción en estado sólido, de reducir el tiempo de síntesis y la temperatura de síntesis. Hasta hoy, no se tienen reportes en la literatura especializada sobre síntesis de manganitas  $(La,Sr)MnO_3$  sustituidas con  $Fe$  o  $Cr$ , ni del método Pechini usado para sintetizar a este tipo de materiales, por lo que en este trabajo se pretende contribuir al

conocimiento de este tipo de materiales al estudiar sistemáticamente las características microestructurales y las propiedades magnéticas de las serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $T = \text{Fe}$  o  $\text{Cr}$ ,  $x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.1$ ) sintetizadas mediante el método Pechini.

## Justificación.

En el campo de los materiales se han explorado muchas posibles combinaciones de tipos de materiales durante las últimas décadas, desde los magnéticos hasta los superconductores. Se han descubierto muchos efectos nuevos tales como la magnetoresistencia colosal, o las transiciones dimensionales en superconductores.

También los sistemas tipo perovskita presentan propiedades físico-químicas muy interesantes que en recientes años se han estudiado. Por un lado, los sistemas magnéticos en base a Lantano-Manganeso  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) muestran el fenómeno de magnetoresistencia colosal. Este ha atraído considerable atención, en parte debido a las posibles aplicaciones tecnológicas. Es aceptado que el transporte se debe al mecanismo de doble intercambio, donde los electrones se trasladan por la red de iones Mn “saltando” a través de los iones  $\text{O}^{2-}$ . La fuerte dependencia de este mecanismo con parámetros estructurales tales como distancia interatómica y ángulo de enlace químico.

Por otra parte, un área de importancia muy reciente en la investigación de materiales magnéticos es el estudio del efecto magnetocalórico. Este efecto consiste en una variación de temperatura que presenta el material cuando se somete a una variación de campo magnético. Este cambio de temperatura se asocia a transiciones de fase orden-desorden magnético, tanto de segundo grado como de primer grado. Aunque el efecto magnetocalórico se conoce desde los años 50, no fue sino hasta fines de los 90 que cobró un renovado auge debido a la posibilidad de implementar aplicaciones de refrigeración magnética, lo que sustituirá ventajosamente a los ciclos compresión expansión de gases como los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidrofluoroclorocarbonos (HCCs). La eficiencia de enfriamiento en los refrigeradores magnéticos es más alta (30-60%) comparada con los sistemas de refrigeración basados en compresión y expansión de gases (5-10%). Además los refrigeradores magnéticos pueden ser más compactos cuando se construyen con sustancias sólidas como materiales activos. Los materiales que presentan efecto magnetocalórico son tanto de tipo metálico (aleaciones base Gd, Dy o FeCoSiB) como de tipo cerámico (notablemente, Manganitas de La, Ca, Sr o Nd). Algunas sales paramagnéticas como  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  han sido empleadas con éxito para enfriar por debajo de 1 K. En este contexto, las manganitas de

$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  representan una buena alternativa como materiales magnetocalóricos, con la ventaja adicional de que sus temperaturas de transición orden-desorden pueden modularse en un intervalo amplio de temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente, en función del contenido del metal alcalinotérreo y del metal de transición, estas propiedades motivan fuertemente el estudio de estos materiales.

En el presente trabajo se estudio la síntesis, estructura, microestructura y propiedades magnéticas en manganitas La-Sr sustituidas con metales de transición.

## Objetivos

- Sintetizar la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  (T= Cr ó Fe; x = 0.0, 0.025, 0.5, 0.075, 0.1) mediante el método Pechini.
- Determinar características estructurales de los materiales sintetizados (fases presentes, estructura cristalina, composición química) en función de la composición.
- Determinar las características microestructurales de los materiales sintetizados (distribución de tamaño de grano, morfología,) en función de la composición.
- Determinar las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados (magnetización de saturación, campo coercitivo, temperatura de transición orden-desorden) en función de la composición.
- Determinar la correlación síntesis-microestructura-propiedades de los compuestos obtenidos

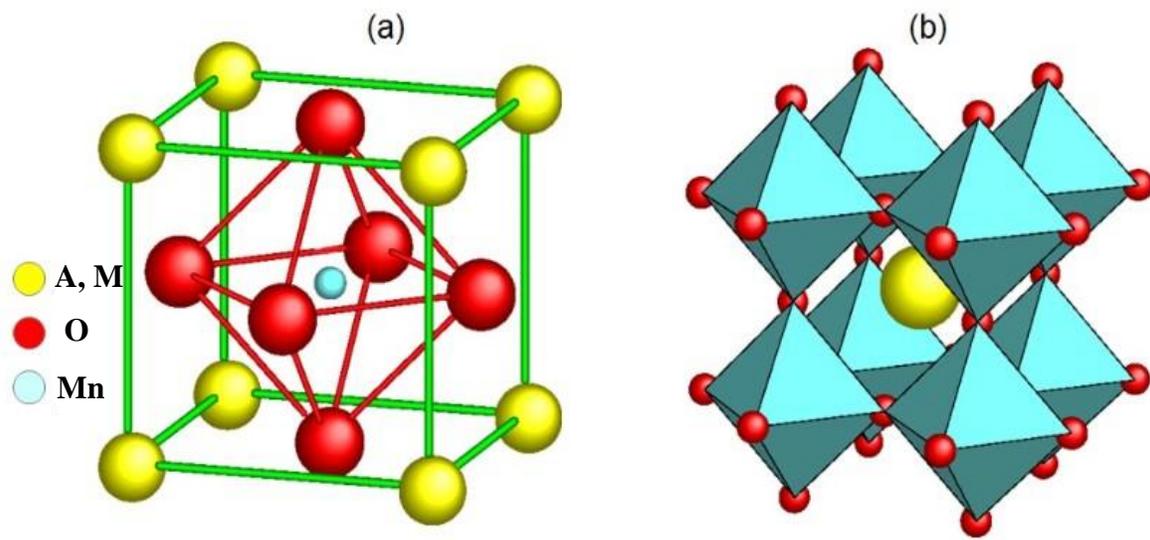
## Capítulo I. Manganitas

### I. Definición

Las perovskitas son compuestos que tienen como fórmula general  $ABC_3$  donde el ion  $C$  regularmente es muy electronegativo (por ejemplo el oxígeno), por lo que una fórmula más específica puede escribirse como  $ABO_3$ . Las perovskitas pueden presentar estructuras cristalinas diversas tales como cúbicas, ortorrómbicas ó romboédricas. En algunos casos puede contener un solo catión con diferentes estados de oxidación, lo que se conoce como *óxidos de valencia mixta*. Por ejemplo, en el compuesto  $Eu_3O_4$ , el  $Eu$  se encuentra en los estados de oxidación II y III, los cuales tienen una coordinación de 8 y 6 respectivamente [1, 2]. Partiendo de la fórmula general  $ABO_3$ , las manganitas son perovskitas donde  $B$  es el ion  $Mn$  y  $A$  es ocupado por un ión trivalente (tierras raras) o uno divalente (metales alcalinotérreos), de manera que la fórmula general de las manganitas es  $A_{1-x}M_xMnO_3$  [6, 8].

#### *1.1. Estructura cristalina de las manganitas.*

La estructura típica de las manganitas se ilustra en la *figura 1.1*, donde se observa que los iones  $A$  y  $M$  comparten los vértices de una celda cúbica, los iones óxido ( $O$ ) se encuentran en las caras de este cubo formando un octaedro y el ion manganeso ( $Mn$ ) se encuentra en el centro de este octaedro. Por otra parte en la *figura 1.1 (b)* se observa que el ion  $Mn$  se encuentra en los vértices del cubo, mientras que el ion óxido  $O$  está ubicado a la mitad de las aristas y los átomos  $A$  y  $M$  están en el centro de este cubo [9-10].



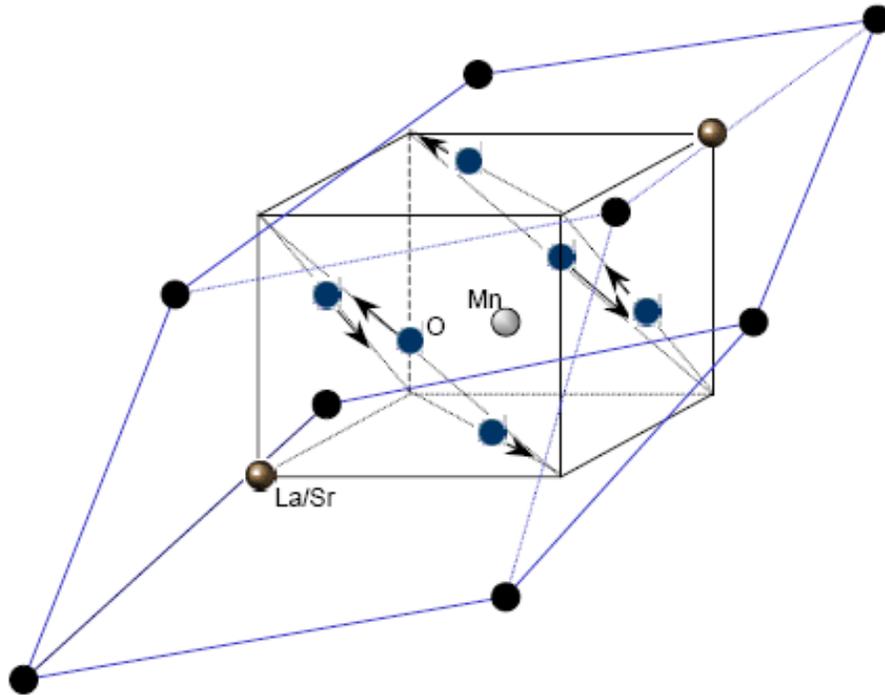
**Figura I.1.** Representación esquemática del arreglo cristalino tipo perovskita para las manganitas  $LaMnO_3$  (a) ordenamiento con respecto al número de coordinación del manganeso (esfera azul) rodeado por los iones de oxígeno (esferas rojas) (b) ordenamiento de acuerdo al ion de  $M$  o  $A$  (esfera amarilla) que se encuentra rodeado por los octaedros formados por los iones oxígeno [10].

Para poder formar la estructura perovskita es necesario que el catión  $B$  en  $ABO_3$  soporte la coordinación octaédrica y que  $A$  soporte una coordinación dodecaédrica [6]. Goldschmidt caracterizó los límites de tolerancia de dicha estructura por medio de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{I.1}$$

Donde  $t$  es el *factor de tolerancia* y  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios de los cationes  $A$ ,  $B$  y del oxígeno respectivamente [3, 4]. La estructura cúbica ideal presenta un  $t = 1$ . Cuando  $t$  se encuentra en el intervalo  $0.9-1$  se produce un giro en los octaedros alrededor de la dirección  $[111]$  del cubo provocando una transición a la estructura Romboédrica, **R-3c**, característica del  $LaAlO_3$  que es el mismo caso de la familia  $LaSrMnO_3$ , que se estudió en este trabajo de investigación.

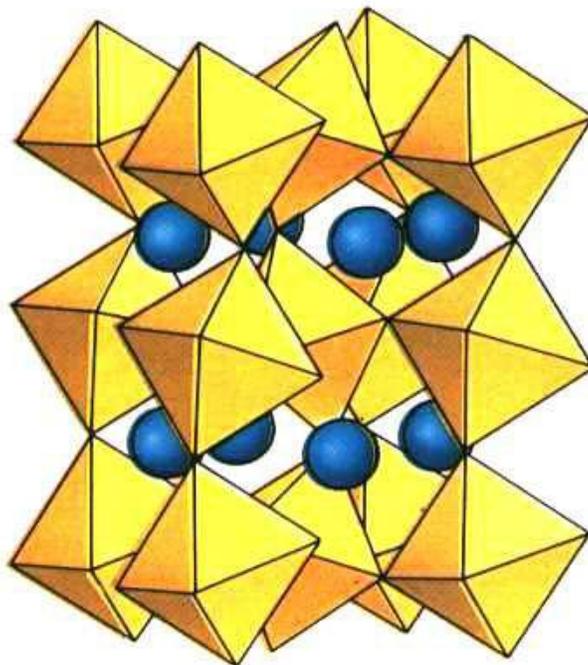
La estructura de la perovskita cúbica es característica de la familia compuestos  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  a altas temperaturas, sin embargo, éstas pueden sufrir transiciones polimórficas por debajo de cierta temperatura crítica [6]. Las manganitas permiten ciertas distorsiones en la red que a temperatura ambiente, reduciendo su simetría. En general estas distorsiones pueden ser muy variadas, pero en la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , sólo se presenta un desplazamiento de cationes de su posición de equilibrio [6]. Para sustituciones de Sr menor a  $x = 0.18$ , la celda cristalina presenta una estructura ortorrómbica, mientras que con sustituciones de Sr en el intervalo  $0.18-0.5$  la estructura cambia a Hexagonal-Romboédrica, perteneciente al grupo espacial  $R-3c$ , con  $a_h=5.473\text{Å}$  y  $c_h=13.36\text{Å}$  (figura I.2) [6].



**Figura I.2.** Celda unitaria romboédrica de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [6].

Otro ejemplo interesante ocurre cuando el factor de tolerancia se sitúa en el intervalo  $0.75 < t < 0.9$ . En este caso el giro cooperativo de los octaedros se encuentra alrededor del eje cúbico  $[110]$ , lo que optimiza las distancias de enlace  $A-O$  reduciendo así el ángulo de enlace  $B-O-B$  y produciendo un alargamiento en la celda unitaria, es decir una distorsión del octaedro

$BO_6$ . Este fenómeno sucede en el caso de la manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  en la cual, en presencia del ión  $Mn^{3+}$  en la posición  $B$ , se estabiliza una distorsión de tipo Jahn-Teller superpuesta a la distorsión ortorrómbica, como se puede observar en la figura 1.3 [5-7].

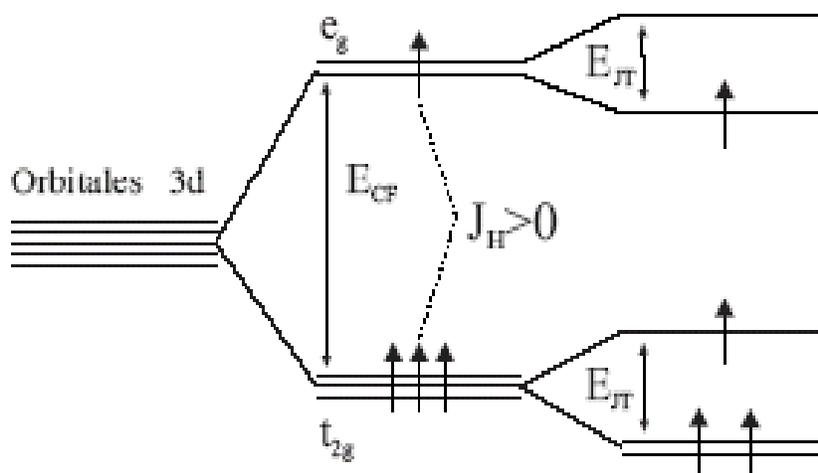


**Figura 1.3.** Distorsión ortorrómbica característica de la manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , los octaedros amarillos están formados por los iones de oxígeno y las esferas azules representan al ión calcio, que, dependiendo del tamaño del ión que ocupe ese sitio se favorecerá la distorsión ortorrómbica [6].

### 1.2. Propiedades electrónicas de las manganitas.

La configuración electrónica del manganeso comprende orbitales  $d$  incompletos ( $[Ar] 3d^5 4s^2$ ). Los orbitales  $d$  del manganeso se separan a su vez en dos grupos de orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  el grupo  $t_{2g}$  está compuesto por tres orbitales de baja energía y el grupo  $e_g$  por dos orbitales de más alta energía [5]. Por ejemplo, el óxido  $LaMnO_3$  es un aislante que puede tener una transición a un estado metálico [6]. Cuando el lantano es sustituido por un catión divalente como  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , el manganeso presenta un cambio de valencia de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ , haciendo que

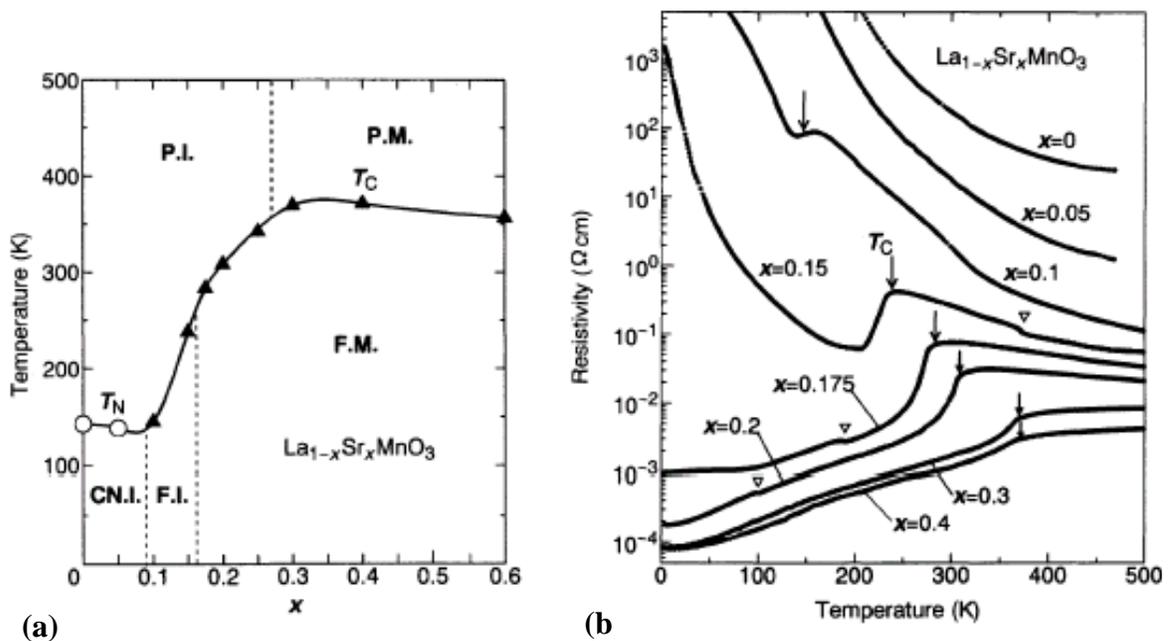
el catión  $Mn^{3+}$  pierda un electrón del orbital  $e_g$  [5]. Cuando se introduce un determinado dopaje de cationes divalentes en el sitio del lantano por ejemplo, con  $Sr^{2+}$ , cambia la proporción de  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  lo que provoca la aparición de huecos en los orbitales d de los iones manganeso, lo que a su vez facilita que los electrones  $e_g$  se hagan itinerantes, modificando las propiedades de transporte del material. Por otro lado, el campo cristalino provocado por los átomos de oxígeno alrededor del manganeso, el cual se encuentra en un sitio de simetría octaédrica, hace que sus cinco orbitales  $d$  se separen en un grupo de tres orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) de menor energía y con sus lóbulos orientados entre los oxígenos vecinos, y un grupo de dos orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) de mayor energía y dirigidos hacia los oxígenos vecinos como se observa en Figura 1.4. En el caso del manganeso  $Mn^{3+}$  el grupo de orbitales  $t_{2g}$  contiene tres electrones y el grupo  $e_g$ , contienen sólo uno electrón, este electrón juega un rol muy importante en la conducción y sobre todo en la propiedades magnéticas de las manganitas [6, 8]. Esta estructura de orbitales es determinante en el mecanismo de conductividad del material [8].



**Figura 1.4.** Desdoblamiento de los orbitales 3d del  $Mn^{3+}$  a causa del campo cristalino [8].

Las propiedades electrónicas de las manganitas dependen directamente de la composición como se puede observar en la Figura 1.5, donde en (a) se muestra el diagrama de fases eléctrico y magnético de la manganita  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , mientras que en 1.6 (b) se ilustra la

resistencia contra temperatura en función del valor  $x$  en dicha serie. Ambas figuras exhiben distintas transiciones magnéticas y de transporte. En la figura I.6 (a) se observa que para concentraciones bajas de sustitución  $x < 0.09$  y bajas temperaturas, el sistema  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  es tipo antiferromagnético-aislante, es decir, su resistencia sube al bajar la temperatura. Por otra parte, para  $0.09 < x < 0.16-0.17$  continúa siendo aislante pero ferromagnético, mientras que para  $0.16-0.17 < x < 0.5$  el sistema es ferromagnético y la transición de orden magnético (*temperatura de Curie*  $T_C$ ) es acompañada por una transición aislante-metálico. Para sustituciones cercanas a 0.5, el sistema presenta una microseparación de fases, coexistiendo dominios ferro y antiferromagnéticos. El sistema pasa a ser un antiferromagnético-aislante para  $x > 0.5$  [5, 7].



**Figura I.5.** (a) Diagrama de fases magneto electrónico para la manganita  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (CNI: Espín cantedo aislante;  $T_N$ : Temperatura de Neel; FM: Ferromagnético metálico; PM: Paramagnético metálico; FI: Ferromagnético aislante; PI: Paramagnético aislante) (b) Dependencia de la resistividad vs. Temperatura en función de  $x$ , así como la dependencia de  $T_C$  con respecto a su composición [5].

Otra propiedad importante desde el punto de vista tecnológico que poseen las manganitas es la Magnetorresistencia Colosal (MRC), la cual consiste en un cambio considerable de la resistencia eléctrica de un material al aplicarle un campo magnético externo. En general, las manganitas que presentan MRC tienen la fórmula  $RE_{1-x}M_xMnO_3$  donde RE corresponde a elementos de tierras raras y M corresponde a metales divalentes tales como *Cu*, *Cr*, *Ba* o *Pb*. La MRC en manganitas es resultado del ordenamiento ferromagnético de los espines del Mn, lo cual facilita que los electrones itinerantes  $e_g$  salten entre los iones Mn con mínima dispersión, provocando así la disminución de la resistividad del material [11, 12].

## Capítulo II. Propiedades magnéticas de materiales.

### II.1. Conceptos Fundamentales.

La generación de los campos magnéticos se debe al movimiento de cargas, como ocurre cuando una corriente fluye en un circuito en el que se creará un campo magnético en una determinada dirección. Por lo tanto, un campo magnético  $H$  se puede generar mediante un embobinado de  $N$  vueltas y longitud  $L$  por el cual se pasa una corriente  $I$ . Dicho campo está dado por [13]:

$$H = \mu_0 nI \quad (2.1)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $\mu_0 = 12.57 \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ) y  $n = N/L$ .

La magnetización  $M$  se puede definir como la sumatoria total de momentos magnéticos por unidad de volumen:

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

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

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

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

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

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

Si la magnetización  $M$  de un material es paralela al campo externo aplicado  $H$ , entonces podemos escribir la siguiente proporcionalidad:

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

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

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

$$\mathbf{B} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (2.7)$$

Donde  $\mu_r = 1 + \chi$  es la permeabilidad relativa [13-15].

## **II.2. Clasificación de materiales Magnéticos.**

Los materiales magnéticos se pueden clasificar de acuerdo a la susceptibilidad magnética  $\chi$  como sigue:

a) *Diamagnéticos*:  $\chi < 0$ .

b) *Paramagnéticos*:  $0 < \chi < 1$ .

c) *Magnéticamente ordenados*:  $\chi \gg 1$ .

A continuación se da una breve descripción de estos materiales magnéticos.

### *II.2.1. Diamagnetismo.*

El diamagnetismo es un fenómeno puramente de inducción el cual se presenta cuando a un material se le aplica un campo magnético externo  $H$  que induce dipolos magnéticos que se orientan con respecto a la excitación del campo de acuerdo a la ley de *Lenz-Faraday*. Por tanto la susceptibilidad magnética del material es negativa:

$$\chi^{Dia} = const. < 0 \quad (2.8)$$

El diamagnetismo es una propiedad que todos los materiales poseen. Ejemplos: Sustancias orgánicas, algunos metales como el *Hg* y los materiales superconductores los cuales se conocen como diamagnetos perfectos, ya que su valor de susceptibilidad magnética es  $\chi = -1$ .

### II.2.2. Paramagnetismo.

Un material paramagnético se caracteriza por tener una susceptibilidad magnética positiva y pequeña, menor de 1 y mayor de cero.

$$1 \gg \chi^{Para} > 0 \quad (2.9)$$

Para que esto suceda es necesario que el material tenga dipolos magnéticos permanentes. También pueden ser parcialmente orientados por un campo magnético externo aunque la magnetización  $M$  resultante puede ser obstaculizada por el incremento de temperatura. Los momentos magnéticos pueden ser de naturaleza localizada o deslocalizada. La  $M$  resultante al aplicar un campo magnético  $H$  sigue la ecuación de Langevin:

$$L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (2.10)$$

Donde  $\alpha = \frac{\mu H}{K_B T}$

Siendo  $\mu$  = momento magnético por átomo,  $H$  = campo aplicado,  $K_B$  = constante de Boltzman,  $T$  = temperatura absoluta. Algunos materiales paramagnéticos son: el magnesio, aluminio y titanio.

### II.2.3. Materiales Magnéticamente Ordenados.

La susceptibilidad  $\chi$  magnética en materiales magnéticamente ordenados es muy grande, positiva y está en función del campo magnético aplicado  $H$ . La susceptibilidad magnética en materiales ordenados magnéticamente es significativa en comparación con los materiales diamagnéticos y paramagnéticos. Este ordenamiento es un fenómeno que resulta de la interacción de intercambio entre dipolos magnéticos permanentes. Los materiales magnéticamente ordenados poseen una temperatura crítica por debajo de la cual el material presenta una *magnetización espontánea*. A dicha temperatura crítica se le conoce como *temperatura de Curie* ( $T_c$ ), la cual marca una transición orden-desorden magnético, es decir, el

material pasa del estado ferromagnético al estado paramagnético. Los materiales magnéticamente ordenados pueden clasificarse en tres tipos:

- Ferromagnético: Se presenta cuando un material tiene sus momentos magnéticos orientados paralelamente y de la misma magnitud.
- Ferrimagnético: Fenómeno característico de materiales cerámicos. Sus momentos magnéticos están orientados antiparalelamente y de diferente magnitud. Por lo tanto estos poseen una magnetización resultante distinta de cero.
- Antiferromagnético: Sus momentos magnéticos se orientan antiparalelamente y son de igual magnitud, de forma que se anulan.

### ***II.3. Interacciones magnéticas.***

La interacción de intercambio entre dos espines adyacentes es una consecuencia de naturaleza cuántica en un sistema. Si las funciones de onda de dos átomos se traslapan, existirá una correlación entre los espines de los electrones en dichos átomos. La magnitud de la interacción de intercambio depende del grado de traslape de las funciones de onda de los átomos. La energía de interacción de intercambio  $U$  de dos átomos  $i, j$  de espines  $S_i, S_j$  está dada por la ecuación de Heisenberg [16]:

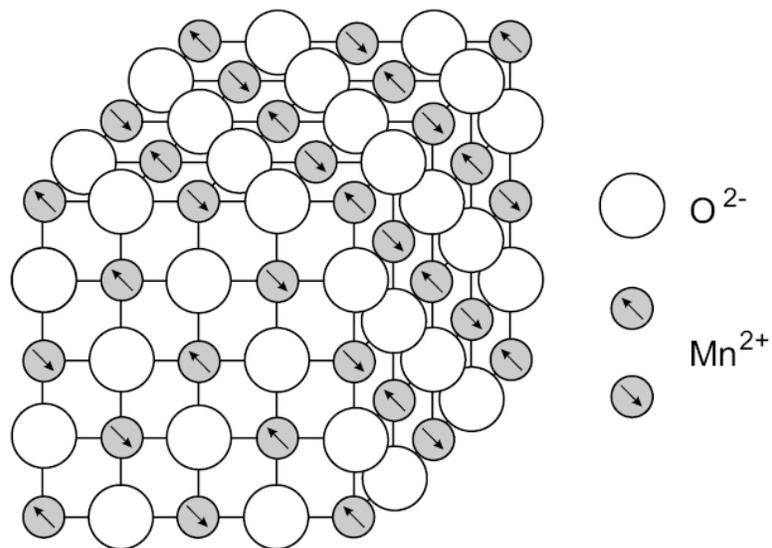
$$U_{ij} = -2JS_iS_j \quad (2.13)$$

Donde  $J$  es una constante que se define como la integral de intercambio.

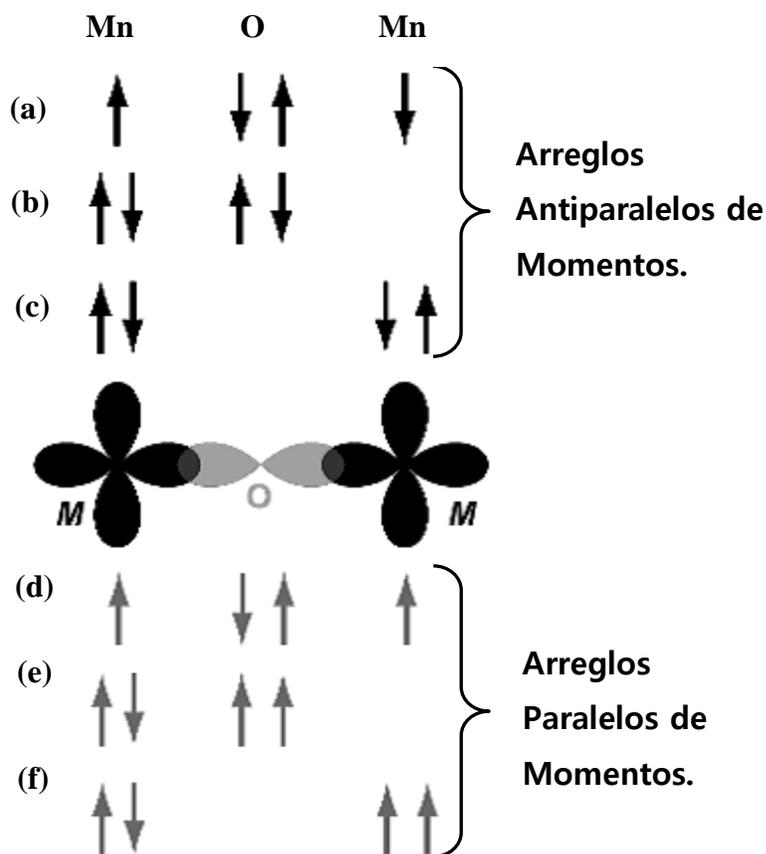
#### *II.3.1. Interacciones de superintercambio.*

Para describir la interacción de superintercambio, consideremos el compuesto  $MnO$  (figura II.1), el cual presenta un ordenamiento antiferromagnético. En este tipo de materiales el

fenómeno de superintercambio consiste en una interacción de intercambio indirecta entre iones magnéticos no colindantes. Este mecanismo de superintercambio está mediado por un ión no magnético que está situado entre dos iones magnéticos, como se muestra en la figura II.2 donde se tienen dos iones de un metal de transición  $Mn$  separados por un ión de oxígeno  $O$ . En dicha figura, se muestran los diferentes alineamientos de momentos para un arreglo antiferromagnético y ferromagnético, donde cada flecha representa el espín del electrón en la capa externa. En (a) es el caso donde los espines se encuentran en su estado base con espines opuestos en  $Mn$  causando un arreglo antiparalelo; de igual forma en (b), se ilustra un intercambio causado por estados excitados que permiten el salto del electrón al átomo vecino  $Mn$  y (c) este arreglo se caracteriza por tener un estado deslocalizado en  $O$ . Para el arreglo ferromagnético en (d) se muestra el alineamiento en el estado base con espines paralelos en los iones  $Mn$  y debido al principio de exclusión de Pauli los alineamientos (e) y (f) no son posibles [13,16, 17].



**Figura II.1.** Disposición antiparalela de los momentos magnéticos sobre planos de la familia (111) en un cristal de  $MnO$  antiferromagnético [14].

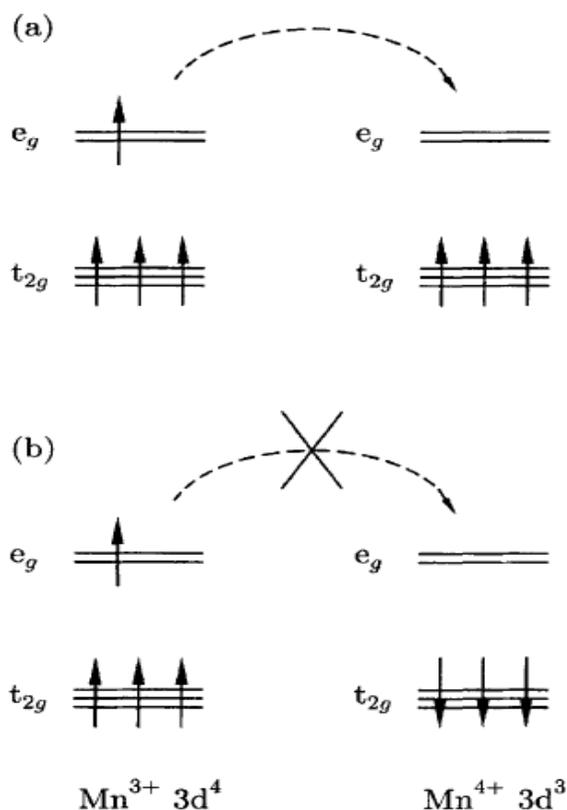


**Figura II.2.** La interacción de superintercambio sucede en óxidos magnéticos. Los arreglos de momentos representan los espines involucrados en la interacción entre átomos de metal de transición ( $M$ ) y oxígeno ( $O$ ) (a) Arreglo de momentos antiferromagnético en su estado base, (b) vía estados excitados (c) vía estados delocalizados (d) arreglo ferromagnético en estado base (e) y (f) son arreglos prohibidos debido al principio de exclusión de Pauli [14].

### II.3.2. Interacciones de doble intercambio.

El alineamiento ferromagnético en compuestos con valencia mixta se deben a los mecanismos de doble intercambio los cuales se ilustran en la figura II.3. El electrón del nivel energético  $e_g$  en un ión  $Mn^{3+}$  (figura II.3 (a)) puede saltar a un sitio de átomo vecino sólo en el caso de haber una vacante del mismo espín. Si el vecino es un ión  $Mn^{4+}$  el cual no tiene electrones en el grupo de orbitales  $e_g$ , el salto ocurre sin dificultades (figura II.3 (a)). La interacción de intercambio se da entre el electrón del grupo de orbitales  $e_g$  y los tres electrones en los orbitales  $t_{2g}$  que los mantiene alineados (figura III.3 (a)) Cuando el espín del electrón que se encuentra en los orbitales  $e_g$  es diferente al espín del nivel energético  $t_{2g}$  del átomo vecino no

se favorece el salto, por lo tanto el espín de  $t_{2g}$  será antiparalelo al del electrón  $e_g$  (figura II.3 (b)). Para tener una alineación ferromagnética se requiere mantener un arreglo de espín alto en el ion donante y en el receptor [17].



**Figura II.3.** El mecanismo de doble intercambio presenta un acoplamiento ferromagnético entre los espines de los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  que participan en la transferencia del electrón. En (a) se presenta el salto del electrón en un receptor con la misma orientación de spin que del donante y (b) el caso en el cual no se puede dar el salto del electrón [17].

#### II.4. Anisotropía Magnetocristalina.

Cuando la magnetización de un material magnético tiende a orientarse preferencialmente a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas y la energía total del cristal depende de la orientación de la magnetización se dice que existe una anisotropía magnetocristalina. La

dirección en la cual la energía es mínima se conoce como dirección de fácil magnetización. Por ejemplo: las direcciones  $\langle 100 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$  suelen ser direcciones de fácil magnetización en un cristal cúbico, mientras que la dirección de fácil magnetización en un cristal hexagonales es  $[0001]$ . La anisotropía magnetocristalina tiene una gran influencia en las propiedades magnéticas de la mayoría de los materiales, especialmente con los elementos de tierras raras.

#### II.4.1. Anisotropía en cristales cúbicos.

La energía magnetocristalina en una estructura cúbica está dada por la siguiente ecuación:

$$E_{hkl} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.18)$$

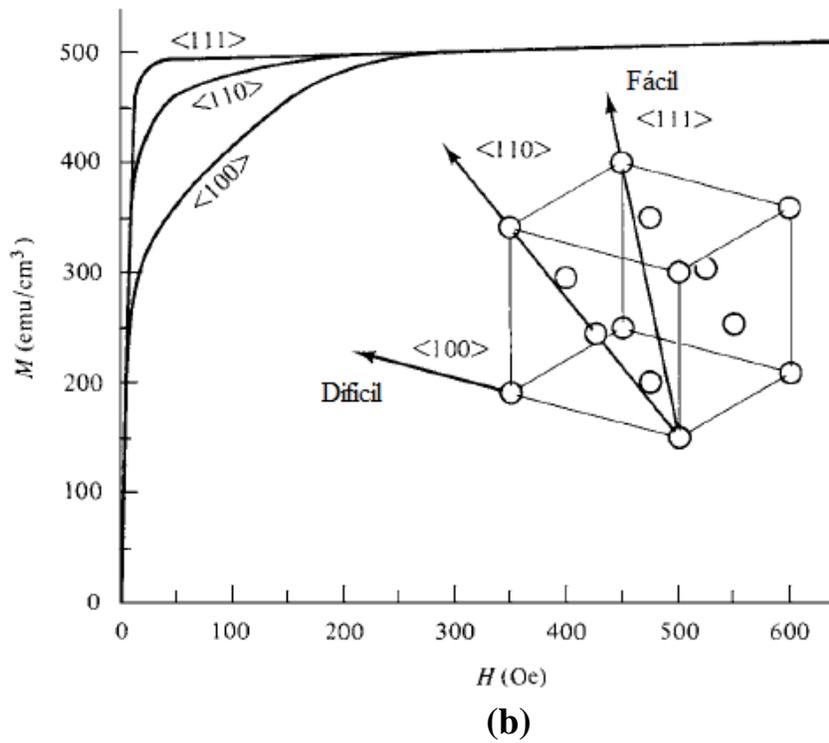
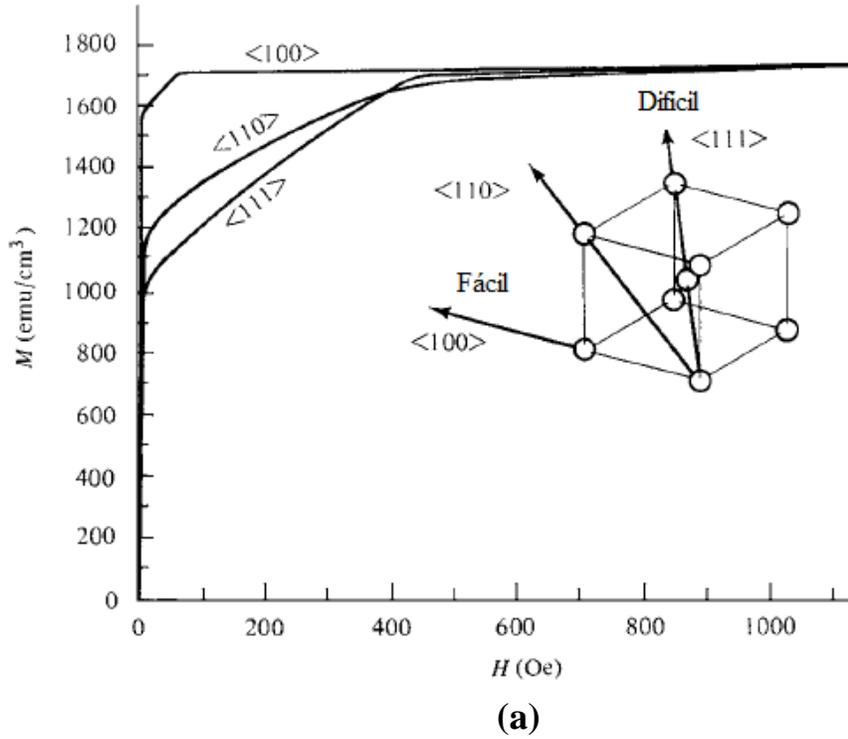
Donde  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  son constantes de anisotropía magnetocristalina. Y las energías correspondientes se obtienen insertando en la ecuación 2.18 el coseno director, por lo tanto:

$$E_{100} = K_0 \quad (2.19)$$

$$E_{110} = K_0 + \frac{1}{4}K_1 \quad (2.20)$$

$$E_{111} = K_0 + \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (2.21)$$

Para cada material ferromagnético  $K_i$  adopta un valor constante y de esto dependen las direcciones de fácil o difícil magnetización. Por ejemplo en la figura II.4 se observan dos curvas de magnetización pertenecientes a diferentes estructuras cúbicas, en (a) el comportamiento de las curvas de magnetización dependiendo del plano cristalográfico en (bcc) de hierro y en (b) un cristal cúbico centrado en las caras (fcc) de Níquel con dirección cristalográfica de fácil magnetización  $[111]$ .



**Figura II.4.** Curvas de Magnetización en (a) bcc-Fe y (b) fcc-N. Los ejes de fácil magnetización para el Fe son  $[100]$  y para Ni  $[111]$  [13].

#### *II.4.2. Anisotropía Uniaxial.*

En simetrías hexagonales se sabe que el primer término de la ecuación de energía magnetocristalina 2.18 es de segundo orden y éste sólo depende del ángulo entre momento magnético y el eje de mayor simetría. Entonces la expresión de energía de anisotropía con frecuencia está limitada a términos de segundo orden, lo cual implica un eje de simetría único:

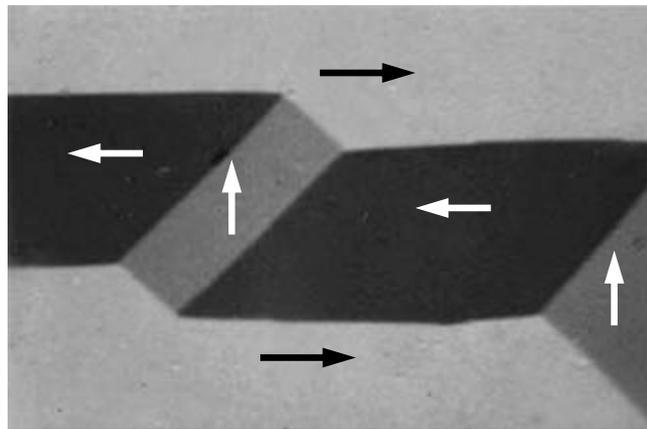
$$E = K_1 \text{sen}^2 \theta \quad (2.22)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo que forma la magnetización con el eje de simetría y  $K_1$  es la constante de anisotropía magnetocristalina.

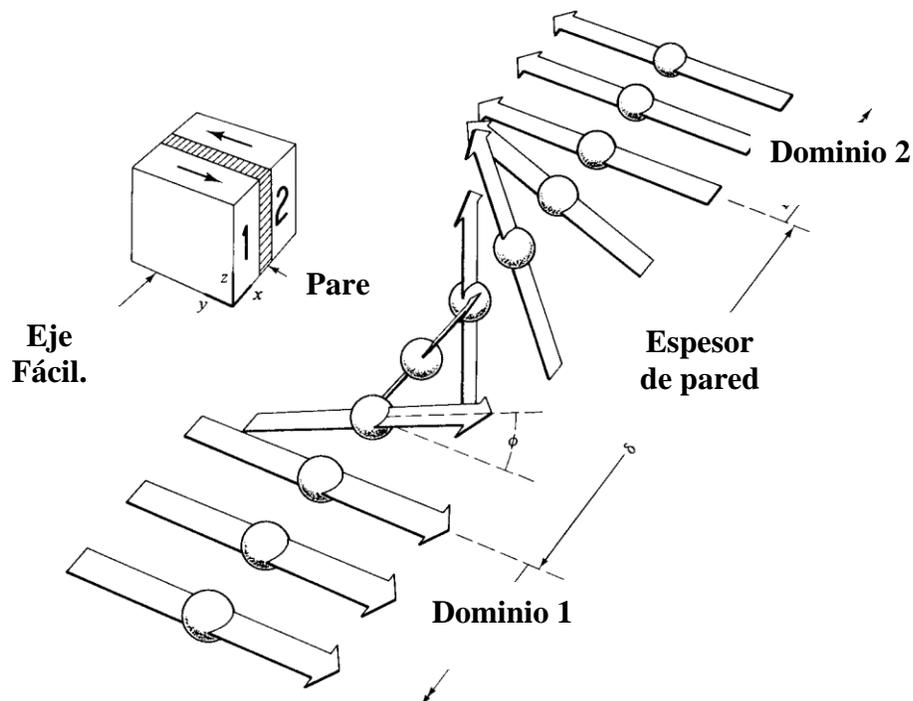
#### **II.5. Dominios Magnéticos.**

En materiales ferromagnéticos y materiales con  $T \ll T_c$ , los momentos magnéticos de los átomos a escala microscópica están todos alineados. Pero a escala macroscópica, el momento magnético del material puede ser muy inferior al momento de saturación ó incluso nulo. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la magnetización de la muestra y alcanzar la saturación. Esto es válido tanto para monocristales como para muestras policristalinas. La explicación de este fenómeno se basa en que los materiales ferromagnéticos están compuestos de un gran número de pequeñas regiones o *dominios magnéticos* en cuyo interior la magnetización local está saturada. Sin embargo la dirección de magnetización en cada uno de estos dominios no tiene por qué ser la misma provocando una magnetización macroscópica nula, tal y como se muestra en las figura II.5 [19]. Los dominios magnéticos también se forman en materiales antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. El aumento del momento magnético de una muestra ferromagnética bajo la acción de un campo magnético es debido a dos procesos diferentes. En un monocristal, se denomina pared de dominio o *pared de Bloch* a la zona de transición que separa dos dominios magnéticos adyacentes, magnetizados en direcciones diferentes. La variación completa de spin no ocurre de un salto discontinuo en un solo plano atómico, sino de forma gradual sobre un gran número de planos

atómicos, ya que la energía de intercambio es menor cuando se reparte sobre un gran número de spines, (Figura II.6).



**Figura II.5.** Fotografía de los dominios magnéticos en un material ferromagnético de hierro-silicio presentando cada uno de ellos una magnetización de saturación en diferente dirección [19].



**Figura II.6.** Estructura de la pared de dominio o de Bloch separando dos dominios de 180° [13].

Se puede analizar este fenómeno a partir de la ecuación de Heisenberg en una pared que separa dos dominios donde la magnetización cambia  $180^\circ$ . Para dos espines que forman entre ellos un ángulo pequeño  $\varnothing$ , la energía de interacción de intercambio será igual a  $U = -2JS^2 \cos\varnothing$ , y tomando  $\cos\varnothing \approx 1 - \frac{1}{2}\varnothing^2$ , la energía de intercambio entre ellos referida a la energía entre espines paralelos es igual a  $w_{ex} = JS^2\varnothing^2$ . Si la variación total en la dirección de la magnetización de  $\pi$  ocurre por  $N$  pasos sucesivos iguales, el ángulo entre espines adyacentes será  $\mu/N$ , y la energía de intercambio en pares de átomos adyacentes:  $w_{ex} = JS^2(\mu/N)^2$ . Por tanto la energía total de intercambio de una fila de  $N + 1$  átomos será igual a

$$Nw_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{N} \quad (2.23)$$

Si no hubiera energía de anisotropía, la pared engrosaría sin límite dando así una disminución en la energía de intercambio. Sin embargo, los espines dentro de la pared tienen direcciones muy diferentes a las de fácil magnetización y por tanto en una *primera* aproximación podemos asumir que la energía de anisotropía asociada a la pared es proporcional a su espesor [19].

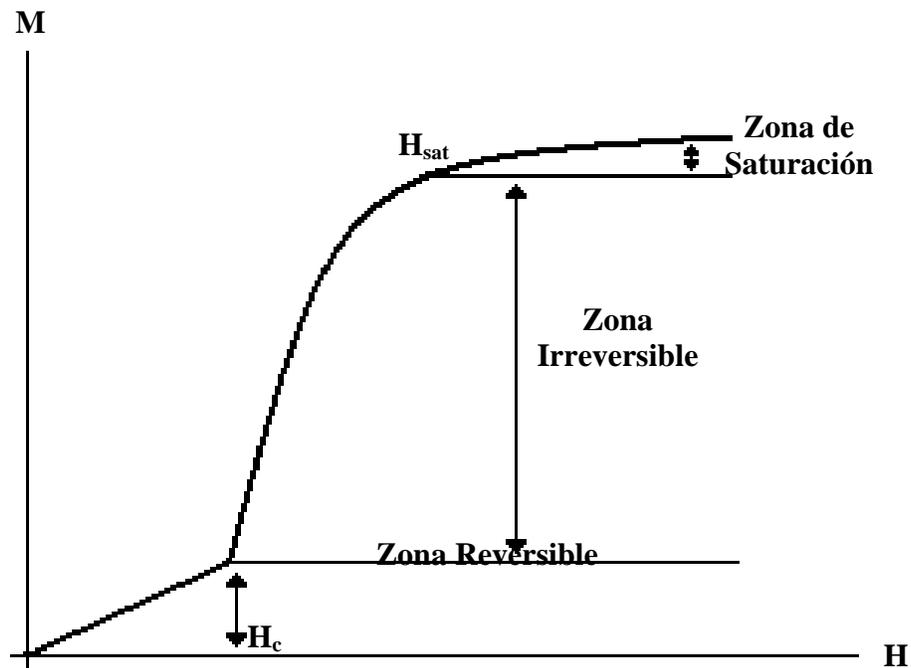
## ***II.6 Mecanismos de Magnetización.***

Los procesos de magnetización pueden distinguirse en tres zonas diferentes de una curva  $M-H$  (Figura II.7), desde  $H = 0$  hasta el campo de saturación  $H_{sat}$ , dependiendo de la magnitud del campo aplicado  $H$ :

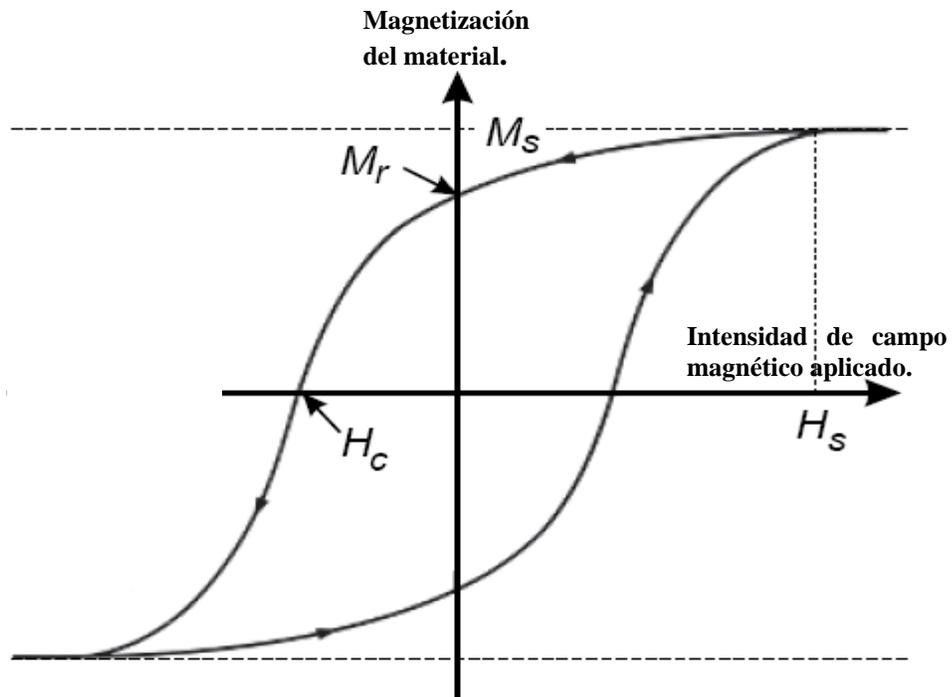
- Cuando  $H < H_c$ ; donde  $H_c$  es el campo crítico, se presenta una región inicial  $M-H$  lineal. En esta región los espines se orientan en dirección al campo aplicado, de forma que resulta en la deformación elástica de las paredes de dominio, sin que ocurra un desplazamiento. Es decir, la pared se encuentra anclada, éste es un proceso de magnetización reversible.

- Cuando  $H > H_c$ ; la pared presenta el desplazamiento, hay cambios drásticos en la magnetización  $M$  en pequeñas variaciones del campo magnético aplicado  $\Delta H$  y los dominios que se encuentran en dirección del campo magnético aplicado  $H$  crecen a expensas de los dominios vecinos.

Cuando  $H \gg H_c$  se llega al estado de saturación, mediante un mecanismo de rotación de espines, el cual ocurre bajo campos magnéticos elevados. Una vez alcanzada la saturación, cuando el campo magnético aplicado  $H$  se reduce a cero, la magnetización  $M$  no regresa a cero, sino que presenta una magnetización remanente. Al aplicar un campo magnético en dirección contraria al inicial, de nuevo hay una deformación reversible de paredes y para que exista un desplazamiento de pared se requiere un campo mayor al campo crítico inicial, este campo se conoce como campo coercitivo. Estos mecanismos describen un ciclo el cual se conoce como ciclo de histéresis (Figura II.8).



**Figura II.7.** Representación de las zonas que caracterizan una curva inicial de Magnetización [13].



**Figura II.8.** El ciclo de histéresis muestra la historia de magnetización de un material magnéticamente ordenado [14].

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes mecanismos por los que pasa el material ferromagnético a lo largo del ciclo de trabajo al aplicar un campo magnético externo variante. De la curva de histéresis se pueden obtener los siguientes parámetros: Magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) [14]. Si la intensidad de campo  $H$  varía entre  $\pm H_{máx}$ , el material ferromagnético describe dentro del plano de estado  $M-H$  una gráfica, de modo que los valores que se obtienen aumentando  $H$  no coinciden con los obtenidos al hacer disminuir  $H$ . Si partimos de un punto situado en la curva de histéresis, por ejemplo, el punto  $H_s-M_s$ , y volvemos a dicho punto recorriendo un ciclo, nos encontraremos en la situación inicial, pero se ha disipado una energía que es proporcional al área encerrada bajo la curva  $M-H$ . Esta energía perdida se

denomina como “pérdidas por histéresis”. A su vez, la temperatura del material aumenta durante este proceso [20].

Los materiales magnéticos, también se pueden clasificar en materiales magnéticamente duros o blandos. Los materiales magnéticos duros son aquellos que presentan una curva de histéresis ancha, es decir tienen campo coercitivo y magnetización remanente grande, esto indica que es necesario aplicar grandes campos magnéticos para llegar a la magnetización de saturación y orientar sus momentos magnéticos en dirección del campo aplicado. Los materiales magnéticamente blandos tienen campo coercitivo y magnetización remanente pequeños, por lo cual en presencia de campos magnéticos pequeños llegan a su magnetización de saturación, las curvas de histéresis pertenecientes a materiales magnéticos suaves son curvas delgadas.

## Capítulo III. Técnicas experimentales

### *III.1 Síntesis de Manganitas.*

Para la obtención de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  (T = Cr, Fe; x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1), se llevó a cabo la ruta de síntesis mediante el método de Pechini [21], el cual es una variante del método sol-gel. A continuación se describen las generalidades de este método.

#### *III.1.1 Método Sol-gel*

El método sol-gel es una ruta química de obtención de materiales que inicia con la preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido dentro del cual se encuentra disperso un disolvente (gel). El disolvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente o elevando ligeramente la temperatura durante un periodo de tiempo llamado “envejecimiento”. En este periodo, el gel disminuirá en volumen expulsando tanto el disolvente como el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general, aún se retienen disolventes, agua y un sólido amorfo en el material obtenido, con un tamaño de poro considerable. A continuación el material se somete a un tratamiento térmico con la finalidad de obtener un material cristalino y denso [22]. Este proceso se aplica frecuentemente en la preparación de materiales tales como recubrimientos, fibras, abrasivos, materiales ópticos y cerámicos [23,24]. Por su parte, el método Pechini (variante del método sol-gel) consiste en la formación de quelatos con cationes metálicos (Figura III.1), en soluciones salinas de los cationes metálicos por medio de un ácido carboxílico (ácido cítrico). Los complejos que se forman pueden experimentar polimerización al calentarlos en presencia de un polialcohol (etilenglicol) para favorecer la polimerización de la solución por medio de la reacción de polimerización (figura III.2) [25]. Esto permite obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el catión metálico se ubica en la cadena principal del polímero. Este método nos permite controlar la estequiometría y composición de

un sistema, garantizando una mezcla homogénea de los iones, además de controlar el tamaño de grano. Posteriormente se evapora lentamente la solución para obtener un sólido amorfo.

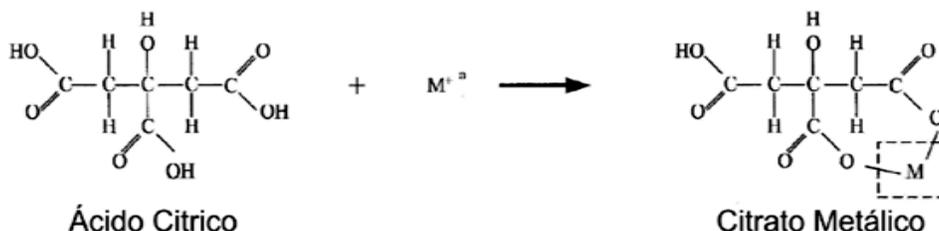


Figura III.1. Reacción de formación del citrato metálico (quelación del metal).

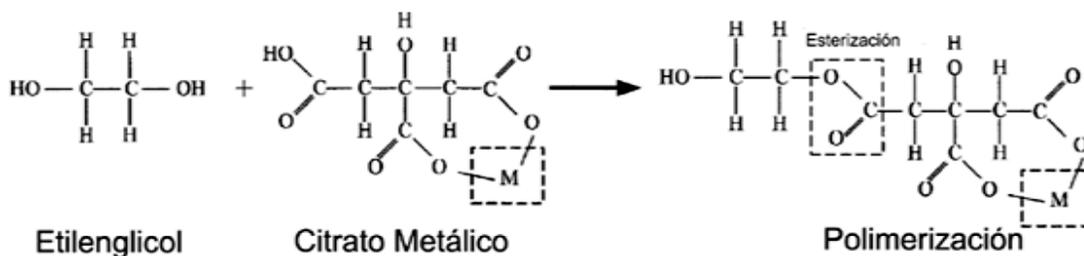
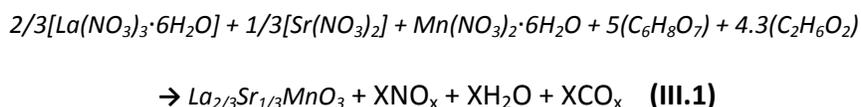


Figura III.2. Reacción de poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol.

La síntesis de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  (T = Cr, Fe; x = 0.0 - 0.1) se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente metodología:

La solución inicial se preparó con base en la cantidad de reactivos de acuerdo a la reacción siguiente III.1, donde la proporción molar de ácido cítrico-etilenglicol a partir de lo reportado en [21, 26].



Los cálculos para obtener la manganita base o inicial  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  se describen a continuación:

Peso molecular de la manganita = 224.7464 g = 1 mol.

Cálculos para un mol de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ :

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (2/3)(433.0114 \text{ g}) = \underline{288.6742 \text{ g}}$$

$$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = (1/3)(211.6298 \text{ g}) = \underline{70.5432 \text{ g}}$$

$$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \underline{287.0390 \text{ g}}$$

Se agregan ácido cítrico (AC), nitratos de metales (NM) y etilenglicol (EG), en una relación molar 5:1:4.3 (AC:NM:EG).

$$\text{Ácido cítrico } (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = (5)(192.125 \text{ g}) = \underline{960.6250 \text{ g}}$$

$$\text{Etilenglicol } (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (4.3)(62.0685 \text{ g}) = \underline{266.8945 \text{ g}}$$

Pero para obtener 2 g de muestra se hacen los cálculos siguientes:

$$\text{Mol para obtener 2 g} = (1 \text{ mol} \times 2 \text{ g}) / (224.7464 \text{ gr}) = \underline{\mathbf{0.00889891 \text{ mol}}}$$

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ para obtener 2 g} = (288.6742 \text{ g})(0.00889891 \text{ mol}) = \underline{\mathbf{2.5688 \text{ g}}}$$

$$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = \text{para obtener 2 g} = (70.5432 \text{ g})(0.00889891 \text{ mol}) = \underline{\mathbf{0.6277 \text{ g}}}$$

$$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{para obtener 2 g} = (287.0390 \text{ g})(0.00889891 \text{ mol}) = \underline{\mathbf{2.5543 \text{ g}}}$$

$$\text{Ácido cítrico } (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = (960.6250 \text{ g})(0.00889891 \text{ mol}) = \underline{\mathbf{8.5485 \text{ g}}}$$

$$\text{Etilenglicol } (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (4.3)(62.0685) = (266.8945 \text{ g})(0.00889891 \text{ mol}) = \underline{\mathbf{2.3750 \text{ g}}}$$

Para obtener la manganita  $\text{La}_{2/3} \text{Sr}_{1/3} \text{Mn}_{0.975} \text{Fe}_{0.25} \text{O}_3$  se realizaron los siguientes cálculos:

PM del compuesto = 224.7692 g = 1 mol.

Para preparar dos gramos del compuesto:

$$(2 \text{ g} / 224.5258 \text{ g})(1 \text{ mol}) = 8.8980 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Entonces para los gramos necesarios de reactivos:

$$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (288.6742 \text{ g})(8.8980 \times 10^{-3}) = \underline{\mathbf{2.5686 \text{ g}}}$$

$$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = (70.5432 \text{ g})(8.8980 \times 10^{-3}) = \underline{\mathbf{0.6276 \text{ g}}}$$

$$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (287.0390 \text{ g})(8.8980 \times 10^{-3}) = \underline{\mathbf{2.4902 \text{ g}}}$$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = (341.99232 \text{ g})(8.8980 \times 10^{-3}) = \underline{\mathbf{0.0898 \text{ g}}}$$

Se agregan ácido cítrico (AC), nitratos de metales (NM) y etilenglicol (EG), en una relación molar 5:1:4.3 (AC:NM:EG).

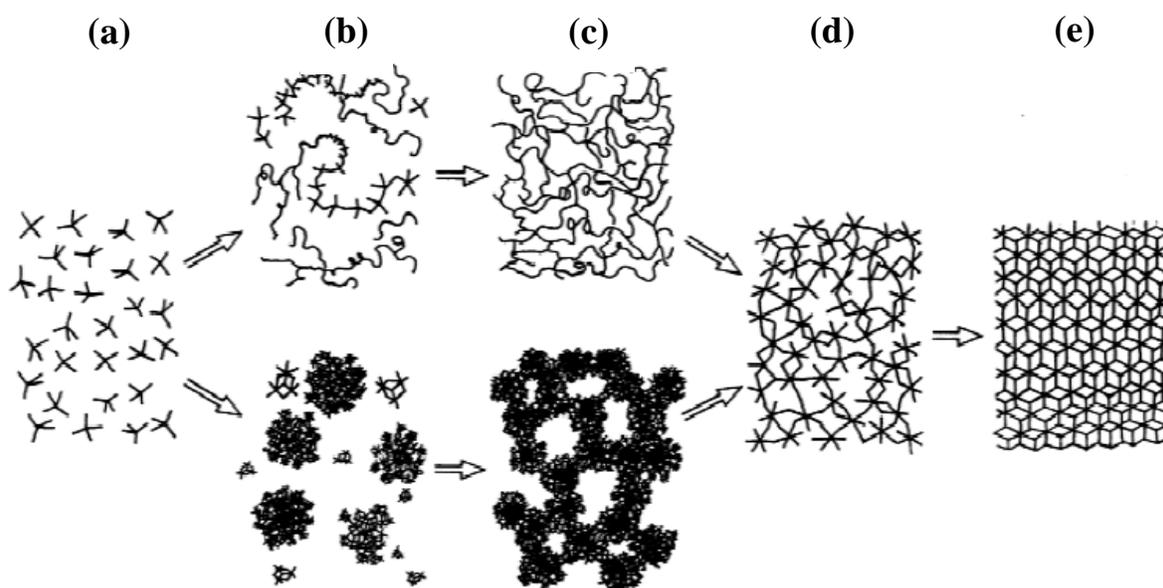
$$\text{Ácido cítrico (C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = (5)(8.8980 \times 10^{-3})(192.125 \text{ g}) = \underline{\mathbf{8.5976 \text{ g}}}$$

$$\text{Etilenglicol (C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (4.3)(8.8980 \times 10^{-3})(62.0685 \text{ g}) = \underline{\mathbf{2.3748 \text{ g}}}$$

Para el resto de la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.025 - 0.1$ ) se realizaron cálculos similares.

Los reactivos que contienen los cationes que forman el compuesto deseado se pesaron en una balanza analítica marca Explorer OHAUS modelo E02140. Con la ayuda de un vidrio de reloj pequeño, se pesaron y agregaron uno a uno los reactivos en un vaso de precipitado que contenía 100 mililitros de agua desionizada. Mediante la Figura III.3 se ilustran las etapas que se presentan en la reacción del método Pechini. En (a) se forma una solución conteniendo los cationes para cada composición de manganita con agitación continua. En este paso se disolvieron los siguientes reactivos:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99.0\%$  marca Fluka,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \geq 99.0\%$  marca Fluka,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \geq 97.0\%$  Fluka, para  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , sin embargo, para la serie con  $T = \text{Cr}$ , se agregó  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 97.0\%$  marca Fluka y cuando  $T = \text{Fe}$ , se utilizó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 99.0\%$  marca Mallinckrodt. A continuación se disuelven en 100 ml de agua, ácido cítrico (AC)  $\geq 99.0\%$  marca Sigma-Aldrich y etilenglicol (EG)  $\geq 99.8\%$  marca Sigma-Aldrich a  $70^\circ\text{C}$  y se agregan a la solución de los cationes metálicos como precursores para formar el gel (Figura III.3 (b)). Durante la evaporación del disolvente de la solución a  $60^\circ\text{C}$ , se promueve la formación de las cadenas poliméricas que conforman el gel (Figura III.3 (c)), el pH en esta etapa fue de 2 y se mantuvo ácido durante la evaporación, bajo estas condiciones son estables

las siguientes especies químicas  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ . Los componentes de la solución fueron agregados en una relación molar 1:5:4.3 de cationes metálicos, ácido cítrico y etilenglicol respectivamente. Una vez transcurrida esta etapa, se introdujo a una estufa, donde se dejó secar por 12 horas a  $50^{\circ}C$  sin agitación. En la Figura III.3 (d) se ilustra la etapa de la calcinación que se hizo a  $1100^{\circ}C$  durante 10 horas, donde se forma un sólido amorfo al descomponer todo el material orgánico de la muestra. Este sólido se molió en un mortero de ágata y se vació en un crisol de alta alúmina donde se hizo la reacción, dando como resultado un sólido cristalino de color negro que se ilustra en la Figura III.3 (e). Dicha reacción se hizo en una mufla marca Thermolyne para alta temperatura modelo 46100.



**Figura III.3.** Proceso de reacción en el método Pechini para la obtención de manganitas (a) solución acuosa de cationes, (b) formación de cadenas tipo poliméricas y (c) gel, (d) sólido amorfo formado al secar el gel, (e) sólido cristalino formado al sinterizar el compuesto [23].

## III.2. Caracterización Estructural

### III.2.1. Difracción de rayos X de polvos.

La ley de Bragg, relaciona las posiciones de los picos con distancias interplanares. Esto sirve como “huella digital” de un compuesto. Indexando los picos obtenemos la celda unidad. De

las intensidades obtenemos el módulo del factor de estructura para cada familia de planos, pero se desfasan las señales y En el caso de difracción de polvos, tenemos el problema de superposición de picos. A partir de los módulos de los factores de estructura: determinación de los átomos en la celda unidad (resolución de la estructura cristalina) por métodos similares a los de monocristal. La técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvos consiste en barrer a diferentes ángulos con un haz de rayos X una muestra en polvo y por medio de la ecuación III.2, conocida como Ley de Bragg determinar la distancia a la cual se encuentran los planos correspondientes de la fase presente en las muestras.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{III.2}$$

Consideremos un polvo micrométrico orientado al azar. Si una familia de planos (hkl) difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg  $\theta$ , habrá cristales que difractarán en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio, formándose un cono. El método de polvos se basa en intersectar los conos barriendo el ángulo  $2\theta$  ( $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el difractado). Suponiendo que el polvo son cristales micrométricos orientados al azar. Esto nos asegura que siempre habrá cristales en posición de difractar si  $\theta$  corresponde a un ángulo de Bragg, de tal forma que tendrán datos de mejor estadística de la muestra. La muestra debe molerse hasta tener partículas alrededor de  $50 \mu\text{m}$  de diámetro, la muestra se deposita en un porta muestras que tiene una concavidad, ésta debe estar a la misma altura de la superficie del portamuestras para evitar desplazamientos del espectro. Para caracterizar las series de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  se utilizó la técnica de difracción de rayos X, con el difractómetro marca Siemens modelo D5000, por medio de la técnica de análisis de polvos para determinar las fases presentes en cada uno de los compuestos. Esta caracterización se realizó bajo las siguientes condiciones de operación ángulo  $2\theta$  de entre  $20^\circ$ - $120^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.020^\circ$  y una duración de 8 segundos por paso, a presión y temperatura ambiente. Radiación de cobre (Cu)  $k_{\alpha 1}$  con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , monocromador de grafito secundario, potencia 34kV y corriente 25 mA.

### *III.2.2. Método de Rietveld.*

Como apoyo en la caracterización estructural se usó el método de Rietveld [27], el método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, densidad, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción. A partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados. Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Algunos criterios son residuo de patrón pesado ( $R_w$ ), que muestra el proceso del refinamiento; El valor esperado ( $R_{exp}$ ), que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos), o desviación estándar ( $\sigma$ ) que indica la desviación del modelo teórico con el experimental. Como herramienta se usó el software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD), esta herramienta solo se uso para determinar simetría estructural y parámetros de red en las muestras obtenidas.

### *III.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido.*

Una vez sinterizado el compuesto se caracterizó microestructuralmente por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (*SEM*) y Análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (*EDS*). Las pastillas se recubrieron previamente con una capa de oro delgada con el fin de hacer a la muestra conductora, ya que los óxidos metálicos se caracterizan por ser aislantes y dicha capa de oro hace que sea posible la conducción de electrones. La finalidad del uso de esta técnica es determinar el tamaño, morfología y distribución de los granos en las muestras. Se uso un microscopio electrónico de barrido marca Stereoscan modelo 440 para caracterizar las manganitas. También por medio del *SEM* se hizo análisis *EDS*, cuando el haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, saca un electrón de su sitio, creando una vacante; ésta

es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K. Si la transición ocurre en las capas más externas a la capa interna, se llama transición L, M, N, etc. Para que se originen todas estas transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones. Esta técnica se usó para determinar la composición química elemental de los polvos obtenidos.

### **III.2. Densidad.**

La densificación de los compuestos sintetizados se determinó mediante el método de Arquímedes, en el que se usó una balanza electrónica Mettler Toledo (AB104-S) la cual cuenta con un aditamento para obtener la masa de una muestra en aire o sumergida en agua. Sobre esta balanza en una base se coloca un vaso de precipitados con agua, y con ayuda de una herramienta de la balanza se pesa la muestra en aire y después se sumerge en el agua para determinar su masa en agua, para realizar las mediciones se utilizaron muestras en forma de pastilla cilíndrica, con diámetro de 12 mm y espesor de 2 mm aproximadamente. Con los valores obtenidos y la siguiente ecuación se obtiene la densidad del compuesto:

$$\rho = \rho_H \left[ \frac{m' - \left( \frac{\rho_A}{\rho_H} m \right)}{m' - m} \right] \quad \text{III.1}$$

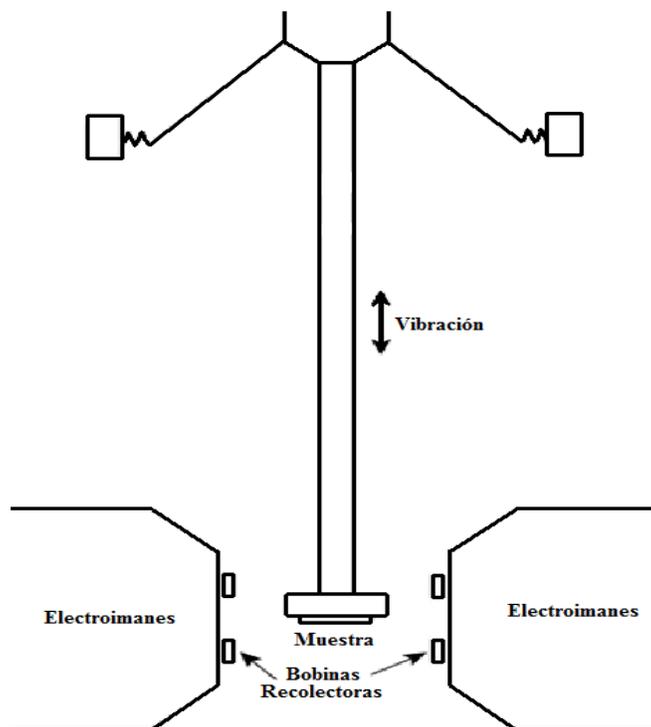
Donde  $m'$  es la masa de la muestra en el aire,  $m$  es la masa en agua y  $\rho_A$  es la densidad del aire ( $0.00129 \text{ gr/cm}^3$ ) y  $\rho_H$  densidad del agua.

### **III.4 Caracterización de Propiedades Magnéticas.**

#### *III.4.1 Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV).*

La MMV es una técnica de medición de la magnetización  $M$ , en función de un campo magnético aplicado  $H$ . Con esta técnica se obtienen ciclos de histéresis magnética de los materiales. La técnica se basa en el principio de inducción de Faraday, donde un material magnético oscilando dentro de un campo magnético  $H$  induce una fuerza electromotriz (FEM)

sobre un conductor eléctrico, donde la FEM es proporcional al momento magnético de la muestra. La técnica se lleva a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante, el cual está constituido por un electroimán que produce un campo magnético  $H$ . Los sensores de la magnetización  $M$  son unas bobinas de recolección situadas alrededor de la muestra. El portamuestras está acoplado a un transductor que genera una oscilación armónica que hace vibrar el portamuestras en el centro del campo magnético aplicado. La vibración hace que la muestra corte las líneas del flujo magnético, lo cual induce una FEM en las bobinas detectoras y, esta señal, permite medir la magnetización de la muestra, en la Figura III.4 se ilustra un esquema del magnetómetro de muestra vibrante en el cual se observa los elementos que lo componen. La intensidad del campo aplicado  $H$  se controla mediante una punta Hall conectada al equipo de medición.



**Figura III.4** Esquema del magnetómetro de muestra vibrante (MMV) [13].

#### III.4.2. Temperatura de Curie.

El *análisis termogravimétrico* (TGA por sus siglas en inglés), es una técnica de análisis experimental que consiste en medir la variación de la masa de un compuesto en función del

cambio de temperatura. La determinación de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) se hizo mediante análisis termogravimétrico magnético con una Termobalanza *Q500HR*, TA Instruments, en condiciones de presión atmosférica con una rapidez de calentamiento de 5°C por minuto. Esta técnica consiste en medir la variación de la masa en una muestra en función de la temperatura bajo la acción de un campo magnético. El campo magnético se aplica mediante un imán colocado justo debajo de la muestra, en la base de la termobalanza. La atracción del imán sobre la muestra es registrada como un aumento en el peso del material y conforme aumenta la temperatura, dicha atracción va disminuyendo paulatinamente debido al debilitamiento del estado ferromagnético del material hasta la temperatura de Curie  $T_c$  en la que al pasar al estado paramagnético, el imán deja de atraer a la muestra, lo que se registra en el equipo como pérdida de peso, en la Figura III.5 se tiene la una imagen del equipo usado, mostrando donde se coloca la muestra y el imán. La temperatura a la que ocurre esta disminución notable de peso en  $T_c$ .



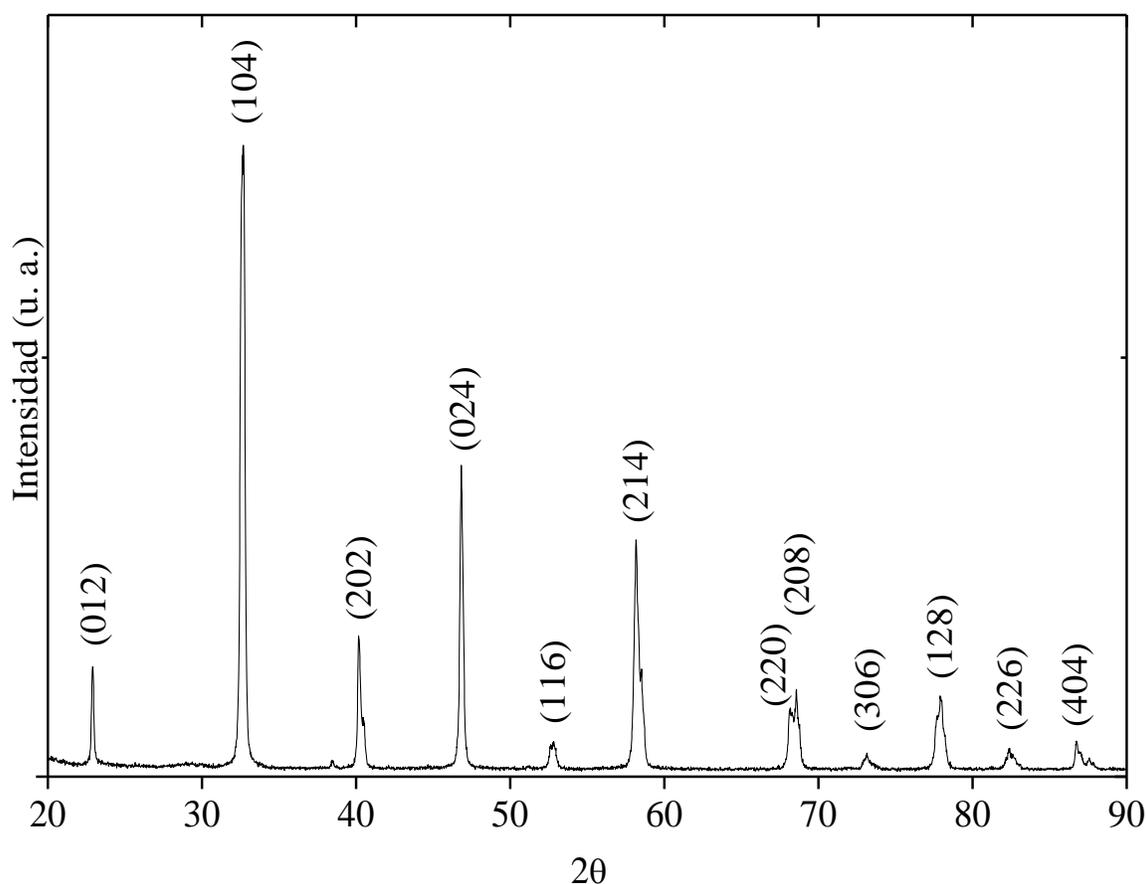
**Figura III.5.** Esquema del análisis termogravimétrico magnético.

## Capítulo IV. Resultados y discusión.

### IV.1 Manganita $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

#### IV.1.1. Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura IV.1 se ilustra el difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos X para polvos de la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Se aprecian los picos principales pertenecientes a la fase perovskita romboédrica con grupo espacial R-3c (167) y parámetros de red  $a = 5.5023 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3486 \text{ \AA}$ , de acuerdo a la ficha técnica número 89-4461 (C) (ICPDF) correspondiente a la fase  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Se puede apreciar también que no se encuentran picos pertenecientes a fases secundarias.



**Figura IV.1.** Difractograma de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , Los índices de Miller corresponden a los planos que indica la ficha técnica 89-4461 (C) (ICPDF).

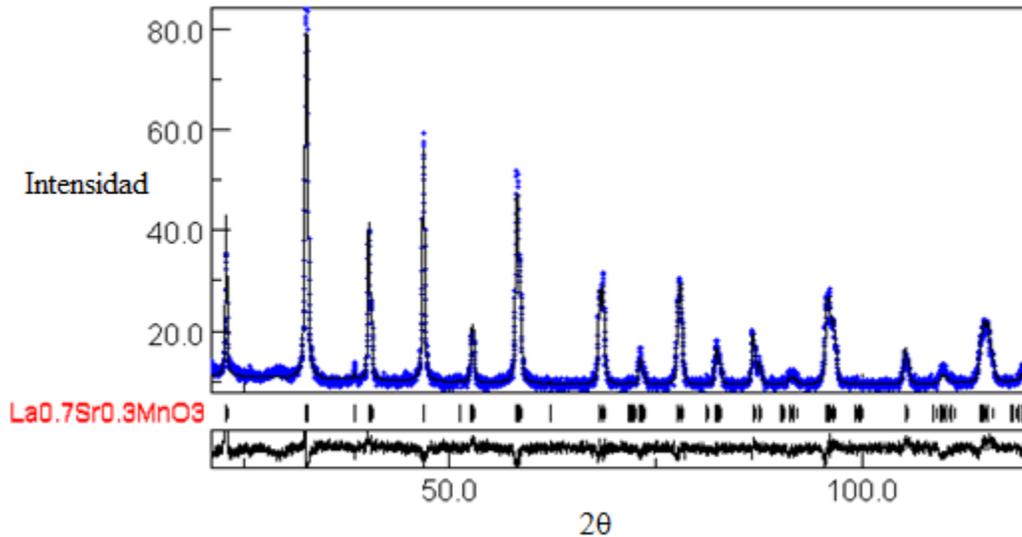
En la Tabla IV.1 se comparan los picos que aparecen en el difractograma de la Fig. IV.1 con los datos de la ficha técnica 89-4461 (C) (ICPDF), de donde se observa que los picos registrados experimentalmente coinciden muy bien en términos de las distancias interplanares experimental y reportada.

**Tabla IV.1.** Comparación de distancia interplanar reportada 89-4461 (C) (ICPDF) con experimental de los planos de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

$2\theta$	d (Angstroms) Ficha	d (Angstroms) Experimental	Plano
<b>22.944</b>	<b>3.878</b>	<b>3.878</b>	(012)
<b>32.748</b>	<b>2.733</b>	<b>2.736</b>	(104)
<b>40.235</b>	<b>2.243</b>	<b>2.242</b>	(202)
<b>46.876</b>	<b>1.939</b>	<b>1.938</b>	(024)
<b>52.915</b>	<b>1.729</b>	<b>1.730</b>	(116)
<b>58.260</b>	<b>1.584</b>	<b>1.584</b>	(214)
<b>68.284</b>	<b>1.375</b>	<b>1.374</b>	(220)
<b>68.636</b>	<b>1.366</b>	<b>1.367</b>	(208)
<b>73.261</b>	<b>1.292</b>	<b>1.292</b>	(306)
<b>78.071</b>	<b>1.224</b>	<b>1.224</b>	(128)
<b>82.498</b>	<b>1.169</b>	<b>1.169</b>	(226)
<b>86.925</b>	<b>1.121</b>	<b>1.121</b>	(404)

#### IV.1.2. Refinamiento por método Rietveld.

Por medio del método de refinamiento Rietveld se corroboró que la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , pertenece a la fase cristalina y grupo espacial antes mencionados, además de comparar y obtener los parámetros de red. En la Figura IV.2 se muestra el refinamiento de la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Se observa como ajustan bien los datos experimentales (puntos) con los teóricos (línea continua) obteniendo así los siguientes parámetros:  $a = 5.4968 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3606 \text{ \AA}$  con un error de  $8.4131 \times 10^{-5}$  y  $3.6883 \times 10^{-4}$  respectivamente, además de una desviación estándar  $\sigma = 1.9229916$ , y un índice  $R_w$ . (%) = 14.323978. Estos parámetros de red ajustados coinciden bien con los reportados en la ficha técnica 01-089-4461 (C) (ICPDF) siguientes:  $a = 5.50230 \text{ \AA}$  y  $c = 13.34860 \text{ \AA}$ .

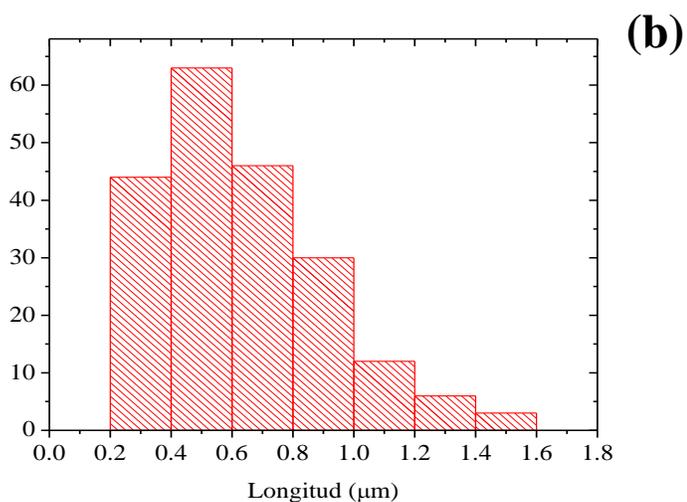
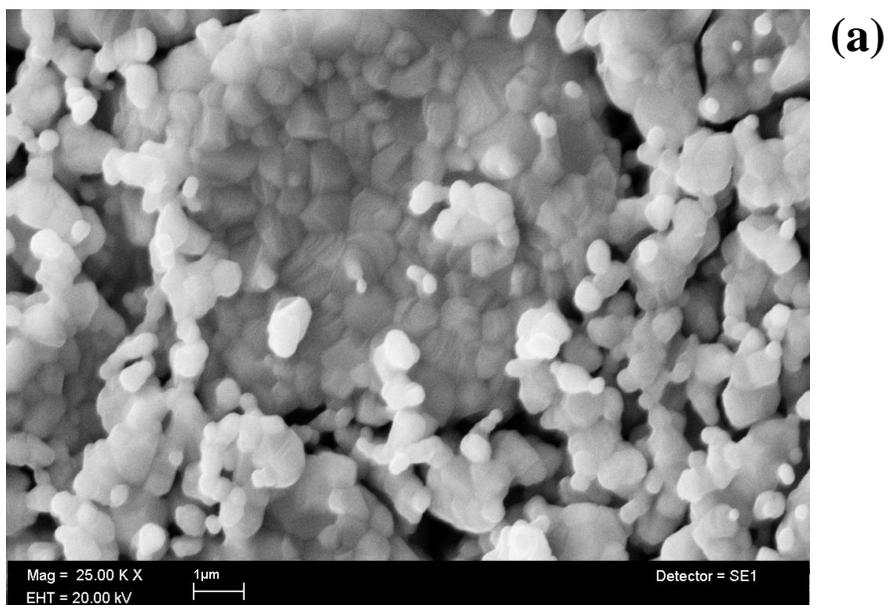


**Figura IV.2.** Resultados del refinamiento de la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ : los datos experimentales se muestran con puntos, el ajuste con línea continua; las líneas verticales debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la grafica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

#### IV.1.3. Caracterización Microestructural.

En la Figura IV.3 (a) se observa la micrografía de la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , así como en (b) se presenta el histograma de distribución de tamaño de grano, el cual se obtuvo por el método de intersecciones donde se determina la distancia mayor entre extremos del grano,

haciendo un barrido de 5 micrografías tomadas en diferentes zonas. Se observa una distribución policristalina de granos poliédricos. Por su parte, los datos del histograma nos dice que el tamaño de grano se encuentra alrededor de  $0.636 \mu m \pm 0.276 \mu m$ , con una distribución de grano asimétrica.



**Figura IV.3.** (a) Micrografía SEM para la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (b) Histograma de distribución de tamaño de grano de la misma composición.

En la Tabla IV.2 se presentan los resultados obtenidos por análisis EDS en los que se observa que la composición estequiométrica EDS de la manganita La-Sr coincide considerablemente bien con los cálculos usados para la síntesis, la diferencia en los porcentajes se atribuye a la capacidad de resolución del equipo principalmente, además de las cantidades pequeñas de muestras que se usaron. Para calcular el porcentaje atómico se parte de la fórmula del compuesto, proponiendo que el compuesto se forma por 5 átomos, a partir de ahí se determinan la cantidad en porcentaje atómico de cada elemento.

**Tabla IV.2.** Resultados de composición química obtenidos mediante análisis EDS de la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ .

Elementos	% Atómico Calculado	% Atómico EDS
$O_3$	60%	59.89%
$Mn$	20%	18.80%
$La_{2/3}$	13.33%	13.95%
$Sr_{1/3}$	6.67%	7.35%

#### IV.1.4. Densidad.

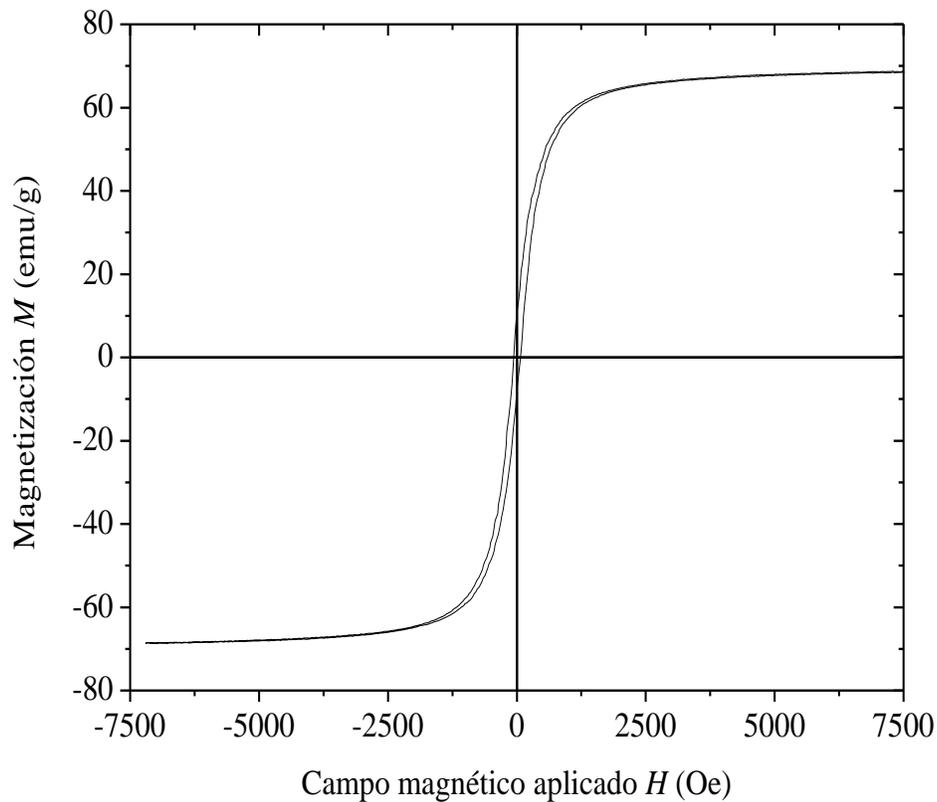
En la Tabla IV.3 se presentan los resultados de densidad. La densidad ajustada se obtuvo por medio del método de refinamiento Rietveld y la experimental se obtuvo por medio del método de Arquímedes. En estos datos se observa que la densidad de la pastilla tiene una densificación del 90 %, lo que indica que se tuvo un buen sinterizado del material.

**Tabla IV.3.** Comparación de densidad teórica obtenida por refinamiento Rietveld y densidad experimental obtenida por el método de Arquímedes.

	Densidad
$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (Teórico)	6.45 gr/cm <sup>3</sup>
$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (Pastilla)	5.83 gr/cm <sup>3</sup>

#### IV.1.5. Propiedades Magnéticas.

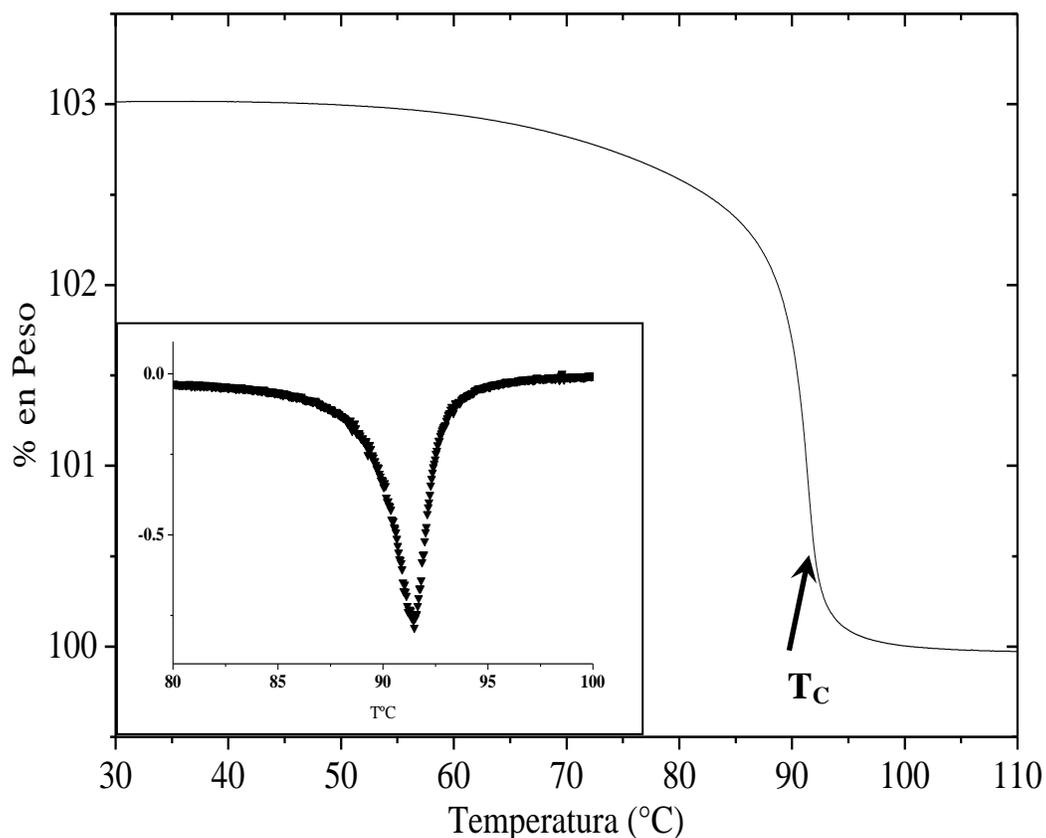
Mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) se obtuvo la curva de magnetización  $M$ - $H$  para la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , la cual se presenta en la Figura IV.4. Se observa que su magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 67 emu/g y su campo coercitivo ( $H_c$ ) de 76 Oe. Debido a la forma de la curva de histéresis, se puede afirmar que el material es magnéticamente blando, ya que tiene un campo coercitivo pequeño.



**Figura IV.4.** Curva de histéresis de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  obtenida por VSM con un campo magnético aplicado de 7500 Oe.

La temperatura de Curie se determinó por medio de análisis termogravimétrico magnético (TGA magnético). En la Figura IV.5 se observa el cambio drástico en la masa aparente de la muestra al variar la temperatura del sistema; este cambio representa la temperatura a la cual

la muestra tiene la transición orden-desorden magnético y para determinar con mayor precisión la  $T_C$  se calcula la derivada de la curva obtenida por TGA magnético y se tiene la curva en triángulos de la Figura IV.5, justo el mínimo de la derivada indica la  $T_C$ . Dicha transición  $T_C$  se presenta 91 °C.



**Figura IV.5.** Curva TGA donde se observa la temperatura de Curie de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

En esta sección se puede concluir que se obtuvo de manera exitosa la manganita base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  por el método propuesto. El material sintetizado presenta una microestructura policristalina con un tamaño de grano promedio de  $0.636 \mu\text{m} \pm 0.276 \mu\text{m}$ . La respuesta magnética observada en el material fue de tipo ferromagnético suave, con una magnetización de saturación de 67 emu/g y una  $T_C$  de 91°C, lo que coincide considerablemente bien con las propiedades reportadas para este material ( $M_s$  de 70 emu/g [28] y  $T_C$  de 92 °C [29]).

#### IV.2. Serie $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

##### a) Difracción de rayos X

Una vez caracterizada la muestra base  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , se sintetizaron y obtuvieron los difractogramas de la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  que se ilustran en la Figura IV.6, en la que se aprecia que se mantiene la misma fase cristalina perovskita romboédrica con grupo espacial R-3c para todas las composiciones de la serie al sustituir progresivamente Mn por Fe. No se observó la formación de fases secundarias a lo largo de todo el intervalo de composición.

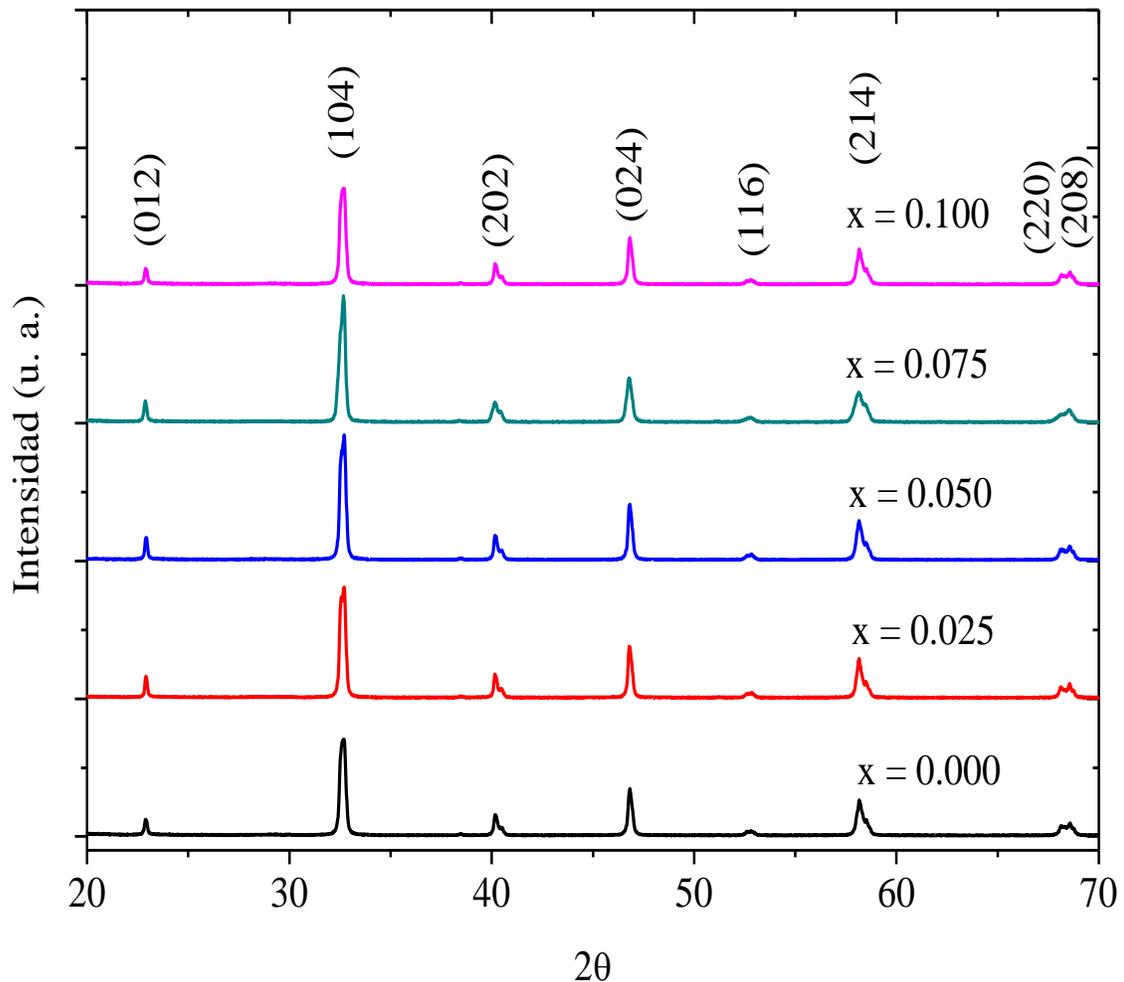
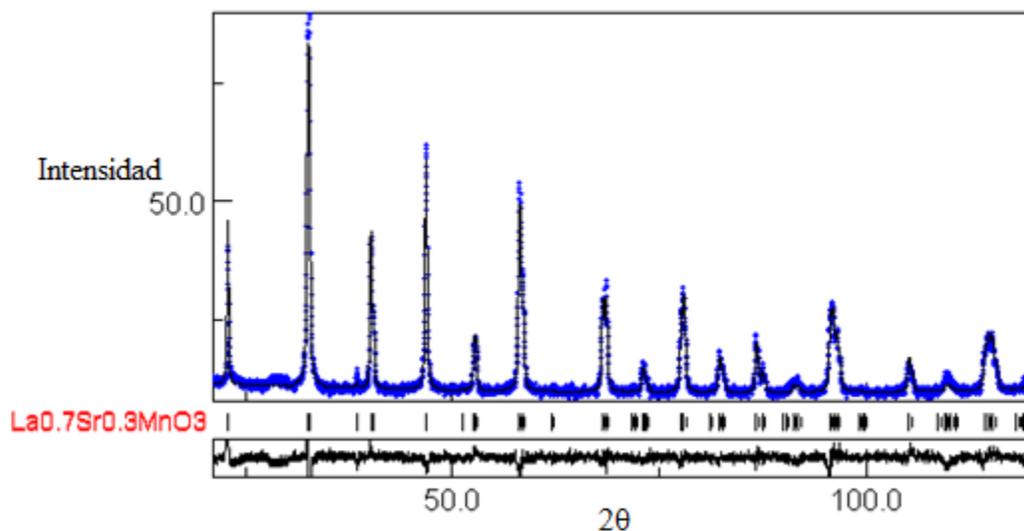


Figura IV.6. Difractogramas de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

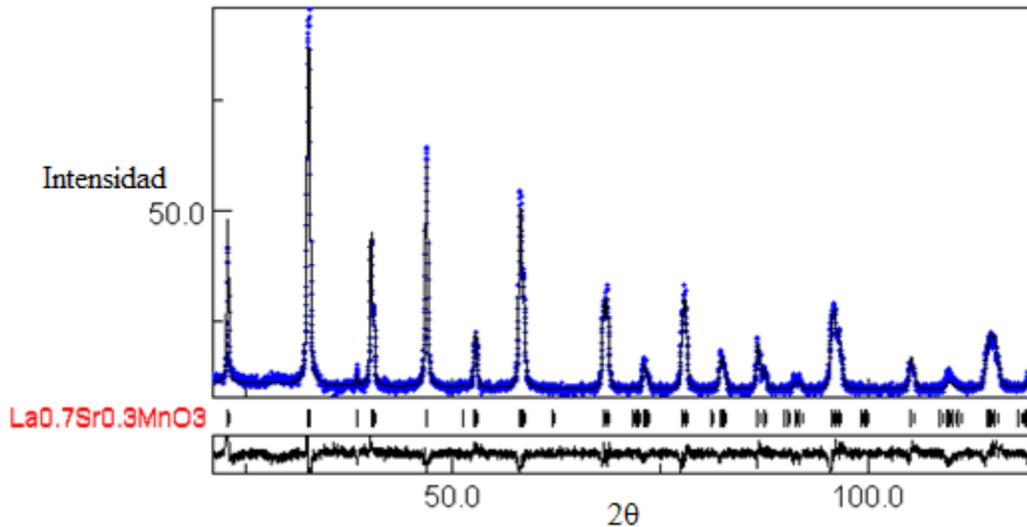
b) Análisis por Método Rietveld.

En la Figura IV.7 se muestra el refinamiento Rietveld realizado para la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ , en el que se observa que los datos experimentales (puntos) se ajustan muy bien con el refinamiento (línea continua). Del ajuste realizado se obtuvieron los siguientes parámetros de red experimentales: en  $a = 5.4989 \text{ \AA}$  y en  $c = 13.3645 \text{ \AA}$  con un error de  $8.52505 \times 10^{-5}$  y  $3.70104 \times 10^{-4}$  respectivamente, con una desviación estándar  $\sigma = 2.1146805$  e índice  $R_w (\%) = 15.550796$ .

En la Figura IV.8 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ . Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.4988 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3623 \text{ \AA}$  con un error de  $9.66018 \times 10^{-5}$  y  $4.00517 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 2.2458627$  e índice  $R_w (\%) = 15.969208$ .



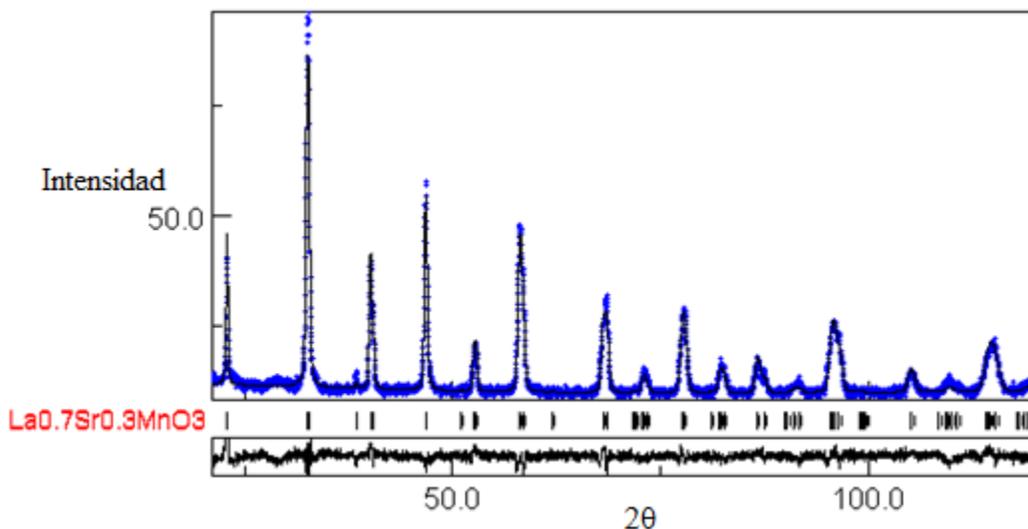
**Figura IV.7.** Refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ : los datos experimentales se representan con puntos, el ajuste se observa con línea continua; las líneas debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.



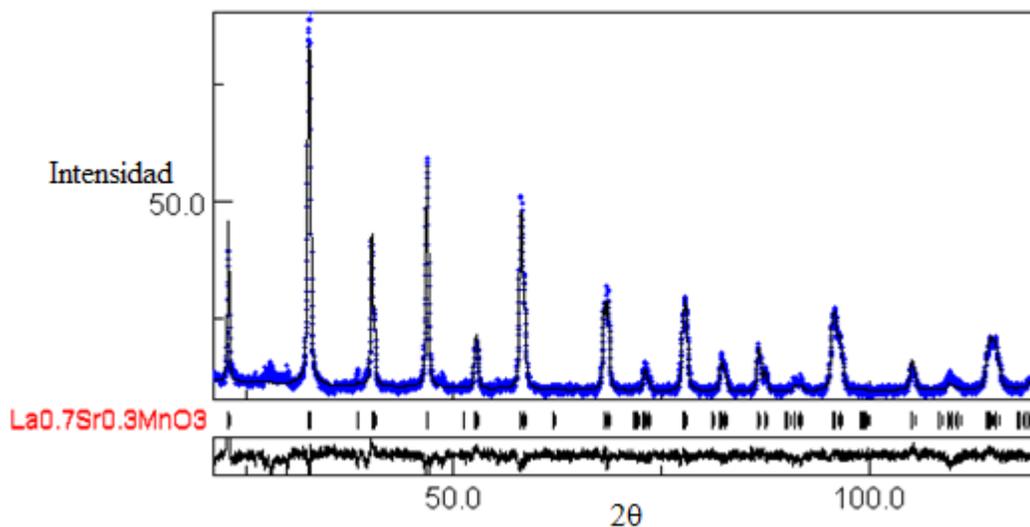
**Figura IV.8.** Resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.950}Fe_{0.050}O_3$ : los datos experimentales se presentan con puntos, el ajuste se ilustra con línea continua; las líneas debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

También en la Figura IV.9 se observa la gráfica obtenida del refinamiento Rietveld para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Fe_{0.075}O_3$ , en la que se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.5043 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3752 \text{ \AA}$  con un error de  $9.142065 \times 10^{-4}$  y  $5.87549 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 2.0022016$  e índice  $R_w (\%) = 14.267046$ .

En la Figura IV.10 se observa la gráfica obtenida del refinamiento de la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Fe_{0.100}O_3$ , se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.5041 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3717 \text{ \AA}$  con un error de  $1.5295 \times 10^{-4}$  y  $4.44519 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 1.8940768$  e índice  $R_w (\%) = 13.561842$ .

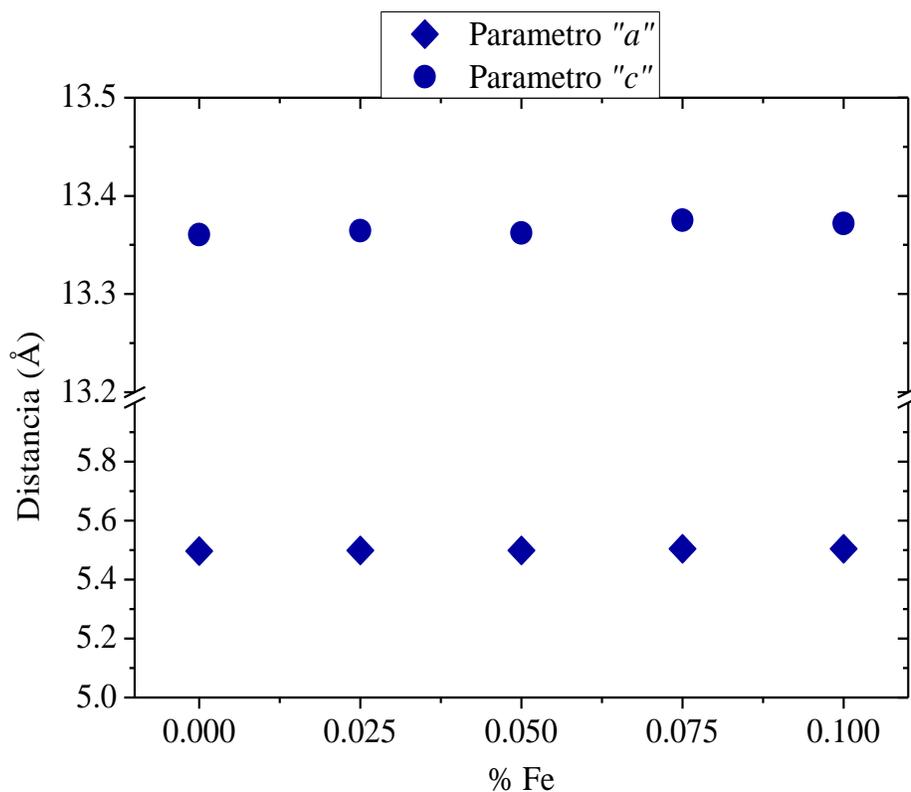


**Figura IV.9.** Resultados del refinamiento de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$ : los datos experimentales se ilustran con puntos, el ajuste se representa con línea continua; los espectros debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.



**Figura IV.10.** Resultados del refinamiento de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$ : los datos experimentales se presentan con puntos, el ajuste se ilustra con línea continua; las líneas debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

En la Figura IV.11 se ilustra la variación de los parámetros de la red (calculados del ajuste Rietveld) en función del contenido de Fe para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , en la que ambos parámetros presentan una tendencia constante conforme se incorpora el  $\text{Fe}^{3+}$  en la celda unitaria.



**Figura IV.11.** Parámetros de red "a" y "c" en función del contenido de Fe para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Esta constante observada en los parámetros de red de los compuestos sintetizados se atribuye a la incorporación del  $\text{Fe}^{3+}$  en la celda unitaria de la fase  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , en virtud de que el radio cristalino del  $\text{Fe}^{3+}$  en una coordinación octaédrica de alto espín es claramente igual ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.785\text{Å}$  [30]) al radio cristalino del  $\text{Mn}^{3+}$  en coordinación octaédrica de alto espín ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.785\text{Å}$  [30]).

Por otro lado, mediante la ecuación I.1 se calculó el factor de tolerancia ( $t$ ) en la red cristalina tipo perovskita para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . En la Tabla IV.4 se observa

que  $t$  se mantiene constante sistemáticamente con el contenido de Fe, debido a la igualdad en tamaño de radio cristalino del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Mn}^{3+}$  [30]. Este valor de  $t$  es indicativo de que la estructura romboédrica se conserva a lo largo de toda la serie, ya que  $t$  refleja las deformaciones que sufre la celda unitaria en términos de los radios promedios (iónicos)  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  en la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ : Para  $t = 1$  se tiene una estructura cúbica, mientras que para  $0.9 < t < 1.0$  la estructura corresponde a una estructura romboédrica y para  $t < 0.9$ , se espera una estructura ortorrómbica [6].

**Tabla IV.4.** Factor de tolerancia calculado para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

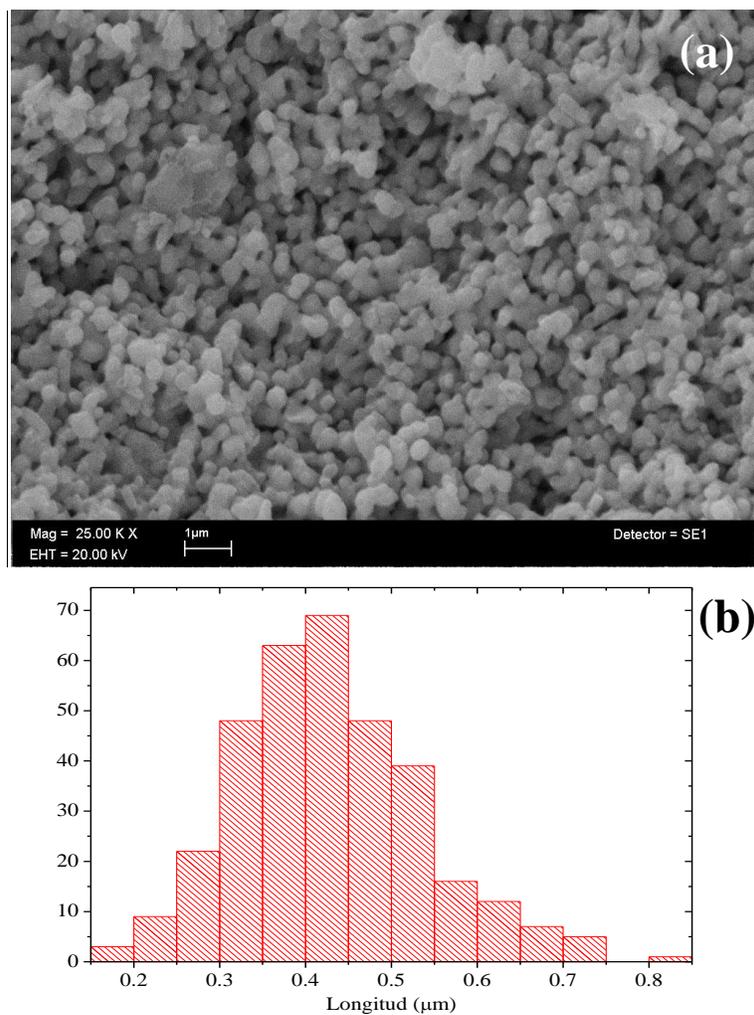
	$t$
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	0.9782
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$	0.9782
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$	0.9782
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}_3$	0.9782
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{O}_3$	0.9782

De estos resultados y de XRD es posible afirmar que el Fe se disolvió en la estructura cristalina de la fase  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  formando una solución sólida para todos los valores  $x$  usados en este proyecto.

#### c) Análisis Microestructural.

En la Figura IV.12 se observa una micrografía SEM de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$  así como el histograma correspondiente. El tamaño de partícula se ve homogéneo y de forma esférica con una distribución tipo Gaussiana. Los datos obtenidos del histograma indican que

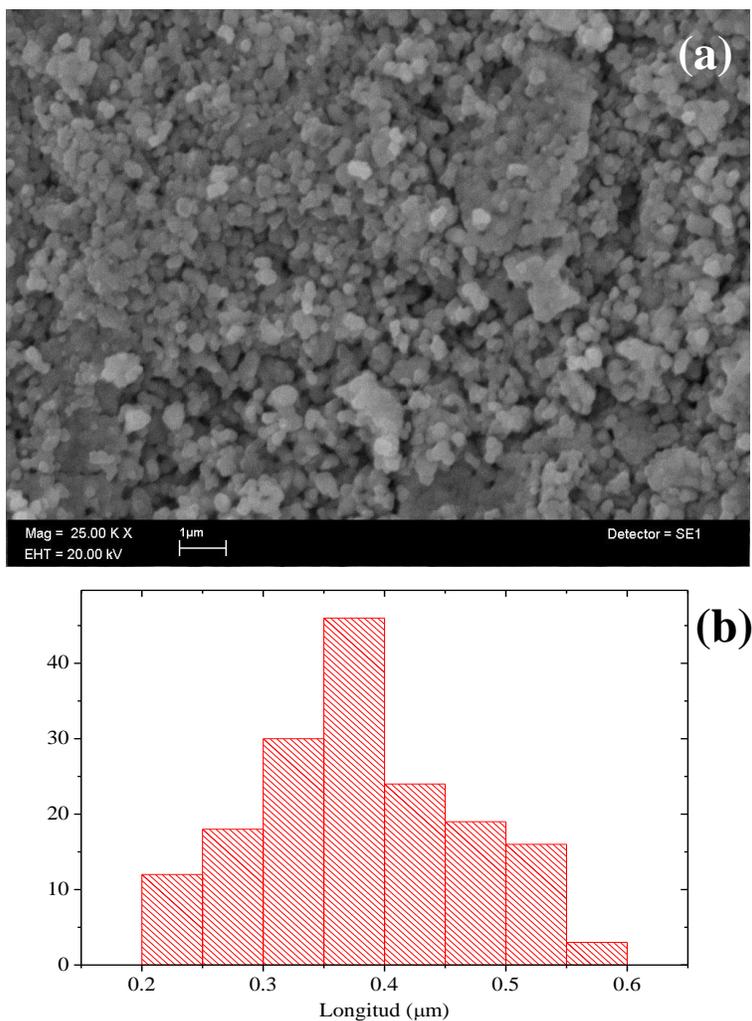
el tamaño de partícula promedio es  $0.425 \mu\text{m} \pm 0.107 \mu\text{m}$ . El histograma de distribución de tamaño de partícula se obtuvo por el método de intersecciones usando 5 micrografías tomadas en diferentes zonas del interior de la muestra, para esto se tuvo que fragmentar en dos la pastilla.



**Figura IV.12.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ , (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

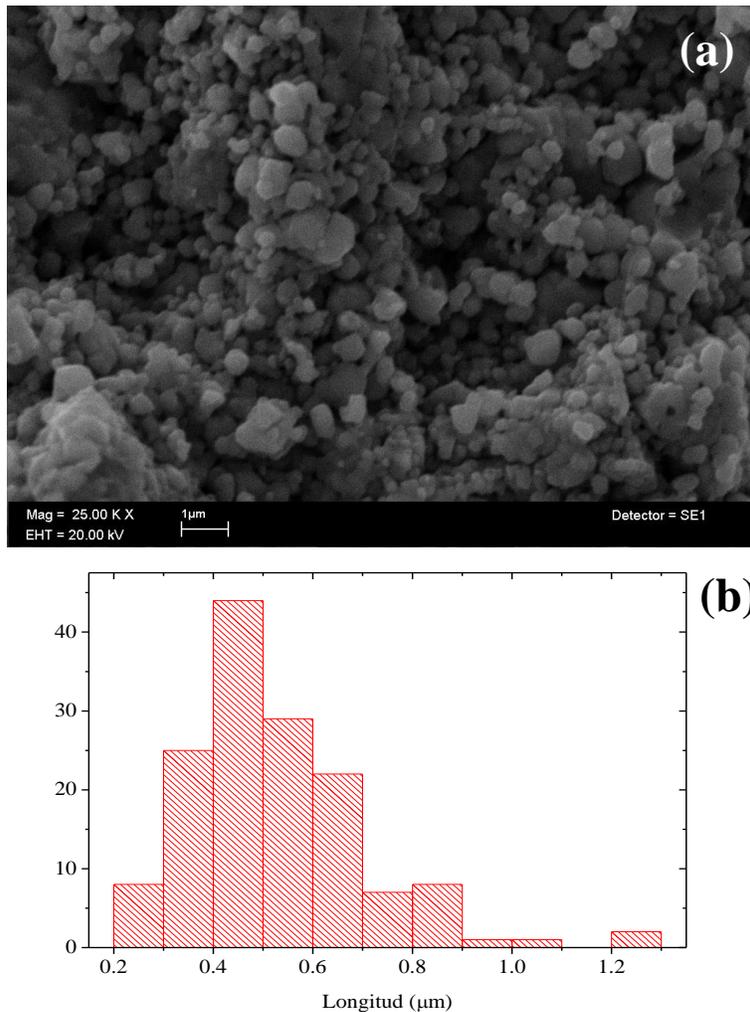
La muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3$ , también presenta un tamaño de partícula homogéneo y poliédrico como se observa en la Figura IV.13. Los datos obtenidos del histograma indica que el tamaño de partícula promedio es  $0.381 \mu\text{m} \pm 0.084 \mu\text{m}$  con una distribución simétrica tipo

Gaussiana. El histograma de distribución de tamaño de partícula se obtuvo por el método de intersecciones usando 5 micrografías tomadas en diferentes zonas.



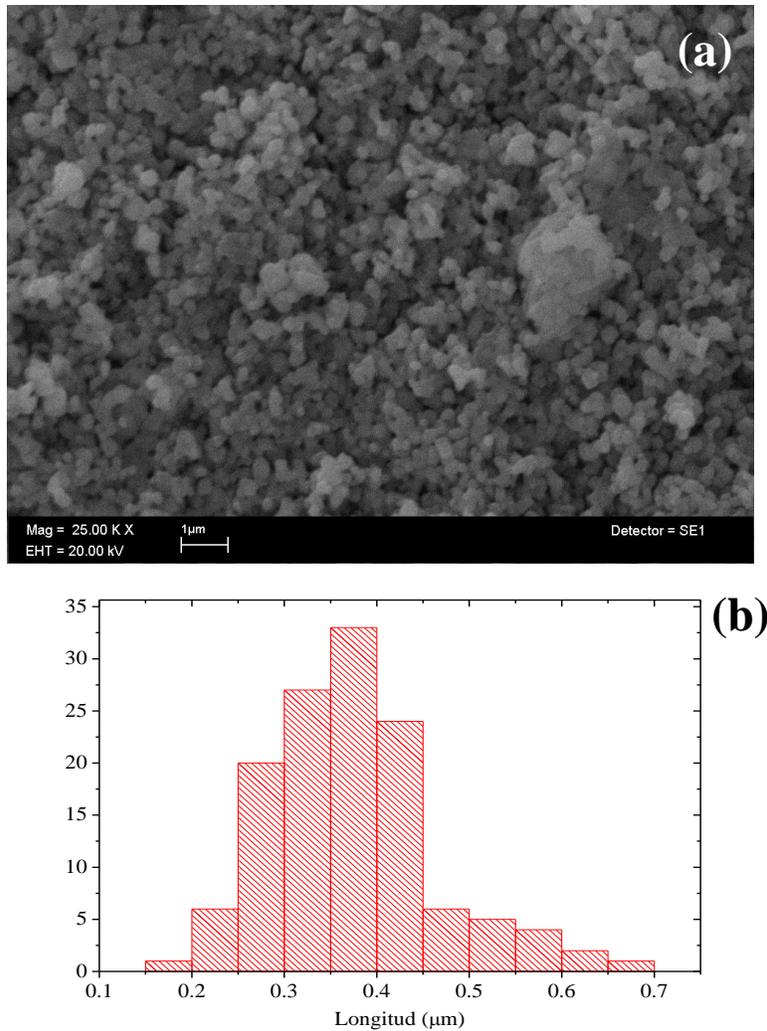
**Figura IV.13.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.950}Fe_{0.050}O_3$  (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

Por su parte la manganita  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Fe_{0.075}O_3$ , presenta un tamaño de partícula menos homogénea y de forma poliédrica como se observa en la Figura IV.14. Los datos obtenidos del histograma indican un tamaño de partícula promedio de  $0.520 \mu\text{m} \pm 0.179 \mu\text{m}$  con una distribución asimétrica. El histograma de distribución de tamaño de partícula se obtuvo por el método de intersecciones usando 5 micrografías tomadas en diferentes zonas.



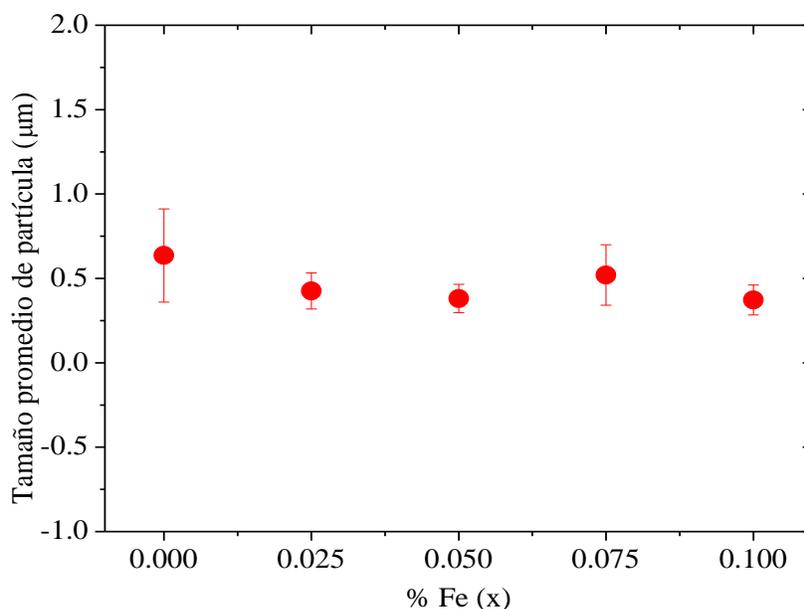
**Figura IV.14.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Fe_{0.075}O_3$  (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

La muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Fe_{0.100}O_3$ , también presenta un tamaño de partícula homogéneo y poliédrico como se observa en la Figura IV.15. Los datos obtenidos del histograma indica que el tamaño de partícula promedio es  $0.372 \mu\text{m} \pm 0.088 \mu\text{m}$  con una distribución tipo Gaussiana. El histograma de distribución de tamaño de partícula se obtuvo por el método de intersecciones.



**Figura IV.15.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Fe_{0.100}O_3$  (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

En la Figura IV.16 se muestra la variación del tamaño de partícula en función del contenido de Fe para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ , en la que se observa una ligera tendencia general a disminuir conforme aumenta el contenido de Fe.



**Figura IV.16.** Tamaño de grano en función del contenido de Fe para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . La línea continua solo representa una guía visual.

*d) Análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).*

Mediante análisis EDS se determinó de forma superficial y localizada la composición química de cada una de las muestras en la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , las cuales se presentan en la Tabla IV.5. Se observa que en general las composiciones calculadas para la síntesis coinciden muy bien con los datos experimentales EDS.

**Tabla IV.5.** Resultados obtenidos mediante análisis EDS  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Muestra	O % atómico.	Mn % atómico.	La % atómico.	Sr % atómico.	Fe % atómico.
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3</math> (Calc.)</i></b>	60%	19.5%	13.33%	6.67%	0.5%
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3</math> (Exp.)</i></b>	60.15%	19.45%	13.20%	6.95%	0.25%
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_3</math> (Calc.)</i></b>	60%	19%	13.33%	6.67%	1%

$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.950}Fe_{0.050}O_3$ (Exp.)	59.99%	19.28%	13.02%	6.75%	0.78%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Fe_{0.075}O_3$ (Calc.)	60%	18.5%	13.33%	6.67%	1.5%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Fe_{0.075}O_3$ (Exp.)	61.02%	17.6%	12.97%	7.01%	1.3%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Fe_{0.100}O_3$ (Calc.)	60%	18%	13.33%	6.67%	2%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Fe_{0.100}O_3$ (Exp.)	58.89%	17.91%	14.25%	6.7%	2.2%

e) Densidad.

En la en la Figura IV.17 se muestra de la densidad en función del contenido x de Fe para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ , tanto los valores ajustados (por método Rietveld) como los valores experimentales obtenidos por el método de Arquímedes. Se observa que la densidad calculada se mantiene constante, no siendo así en la densificación de las pastillas. La tendencia decreciente de la densidad experimental se atribuye a efectos de porosidad en la pastilla, donde se tiene una densificación entre 80% y 90%, lo cual indica un buen sinterizado de éstas.

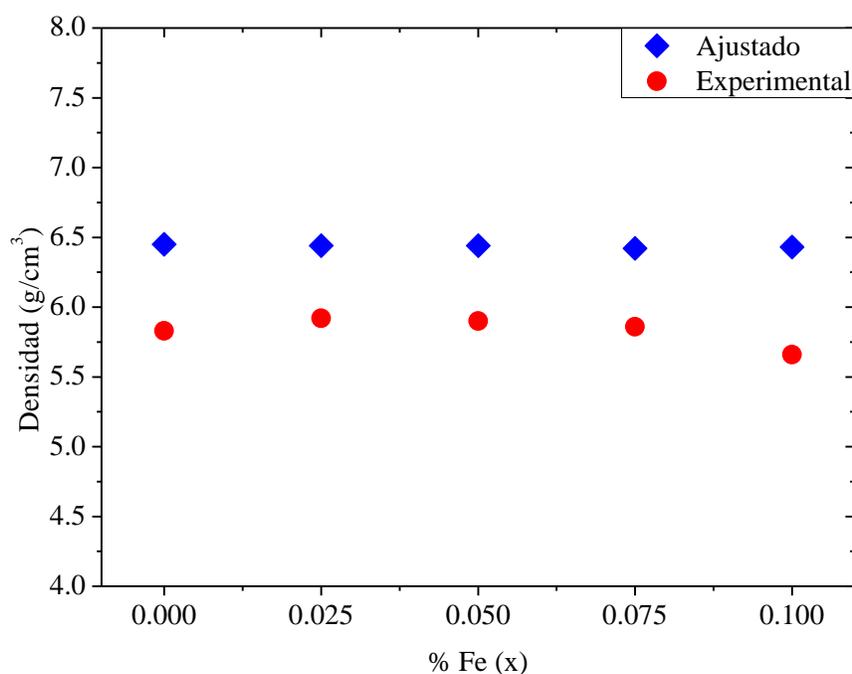
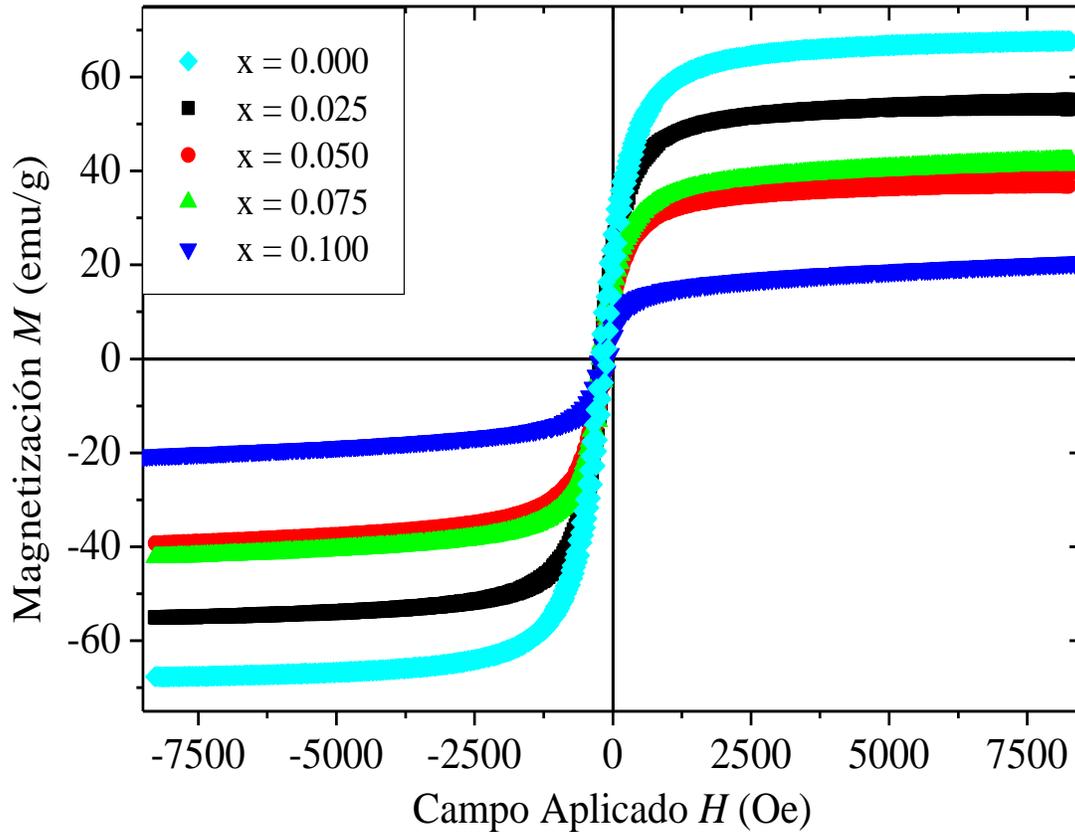


Figura IV.17. Densidad en función del contenido del Fe para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ .

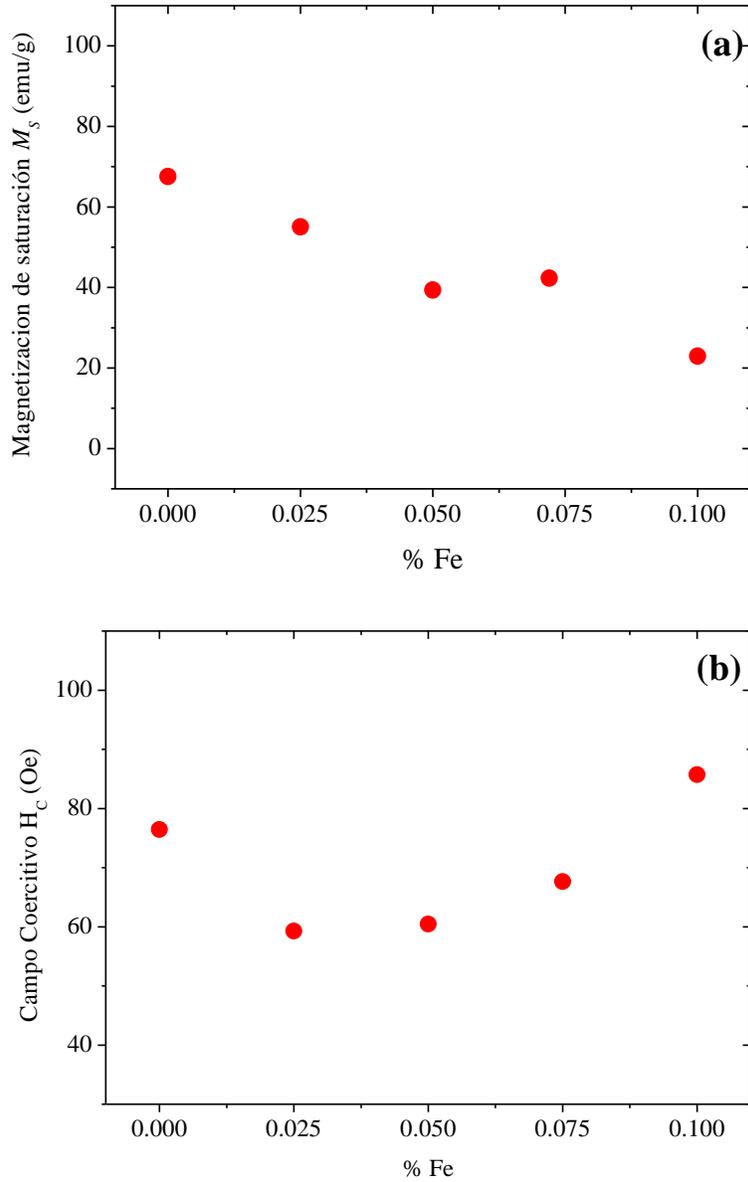
f) Propiedades Magnéticas.

Las curvas de histéresis para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  se ilustran en la figura IV.18, en la que se observa un comportamiento claramente ferromagnético para todos los contenidos de Fe.



**Figura IV.18.** Curvas de histéresis para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  obtenidas mediante VSM.

Para tener una mejor apreciación de la variación en las propiedades magnéticas del material derivadas de las curvas de magnetización de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , en la Figura VI.19 se despliegan: (a) la magnetización de saturación  $M_s$  y (b) el campo coercitivo  $H_c$  en función de  $x$ . La  $M_s$  sigue una clara tendencia a disminuir con el contenido de Fe, pasando de un máximo inicial de 68 emu/g a 22 emu/g. Por su parte el  $H_c$  presenta una disminución inicial considerable del 25%, para luego mostrar una tendencia creciente con el aumento en la concentración del Fe.



**Figura IV.19.** (a) Magnetización de saturación y (b) Campo coercitivo en función del contenido de Fe para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

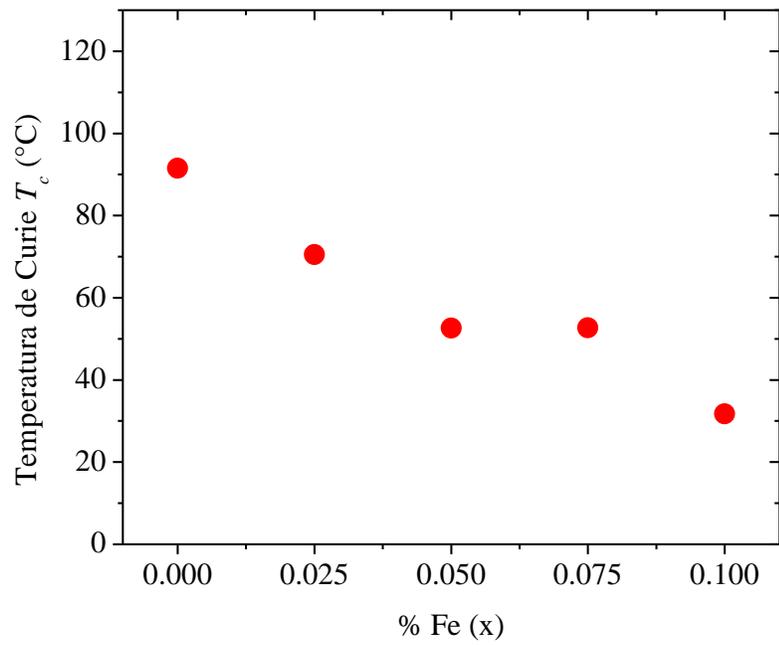
En el caso de la  $M_s$ , dado que se trata de una propiedad magnética intrínseca que depende esencialmente de la composición química, la disminución de  $M_s$  es indicativa de que el Fe efectivamente se va incorporando a la celda unitaria, ya que la magnetización de saturación, así como, la temperatura de Curie son propiedades intrínsecas que depende directamente de la composición del material. Esto coincide muy bien con los resultados obtenidos en la

caracterización microestructural que indican la formación de una solución sólida en todo el intervalo de composiciones considerado. Por otro lado, la incorporación del Fe a la celda unitaria afecta las interacciones de intercambio  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  al incorporar interacciones  $Fe^{3+}-Mn^{4+}$  y  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ , que favorecen un ordenamiento antiparalelo de momentos magnéticos, lo que a su vez afecta la proporción de  $Mn^{3+}$  que aportan los electrones en la banda  $e_g$  que permiten el salto de los mismos, por lo que el mecanismo de doble intercambio se ve afectado. Esta disminución del doble intercambio es consistente también con la tendencia observada en el factor de tolerancia (Tabla IV.4), la cual indica que al incrementar el contenido de Fe, se da una transición progresiva a perovskita cúbica en la cual se favorecen los ángulos de  $180^\circ$  entre los enlaces Fe-O-Fe y Fe-O-Mn, los cuales a su vez facilitan el arreglo antiparalelo de los momentos magnéticos involucrados. Esto influye directamente en el momento magnético resultante en cada sitio cristalográfico de la celda unitaria y en consecuencia, en la disminución observada en la  $M_s$ .

Por su parte, el campo coercitivo es una propiedad extrínseca, por lo que ésta depende tanto de la composición química (vía la anisotropía magnetocristalina) como de la microestructura del material. La reducción observada en el tamaño de grano contribuye al aumento en  $H_c$  debido al aumento de las fronteras de grano que actúan como obstáculo para el desplazamiento de las paredes de dominio magnético, lo que incrementa el  $H_c$ .

#### *g) Temperatura de Curie.*

La temperatura de Curie ( $T_C$ ) en función del contenido de Fe para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  se muestra en la Figura IV.20, en la que se observa una tendencia bien definida a disminuir conforme aumenta el % de Fe. Esta disminución sistemática es claramente indicativa de la incorporación del Fe en la celda unitaria de la fase  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , lo que coincide muy bien con los resultados de la caracterización microestructural que indican la formación de una solución sólida para todo el intervalo de composiciones considerado. La reducción en  $T_C$  observada sugiere un debilitamiento de las interacciones de intercambio Mn-Fe y Fe-Fe.



**Figura IV.20.** La temperatura de Curie como función del contenido de Fe en la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

### IV.3. Serie $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

#### a) Difracción de rayos X

Los difractogramas de la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  se ilustran en la Figura IV.21, en los que se aprecia que la fase cristalina se mantiene de tipo perovskita romboédrica con grupo espacial R-3c para todas las muestras de la serie al sustituir progresivamente Mn por Cr (89-4461 (C) (ICPDF) para la fase  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ).

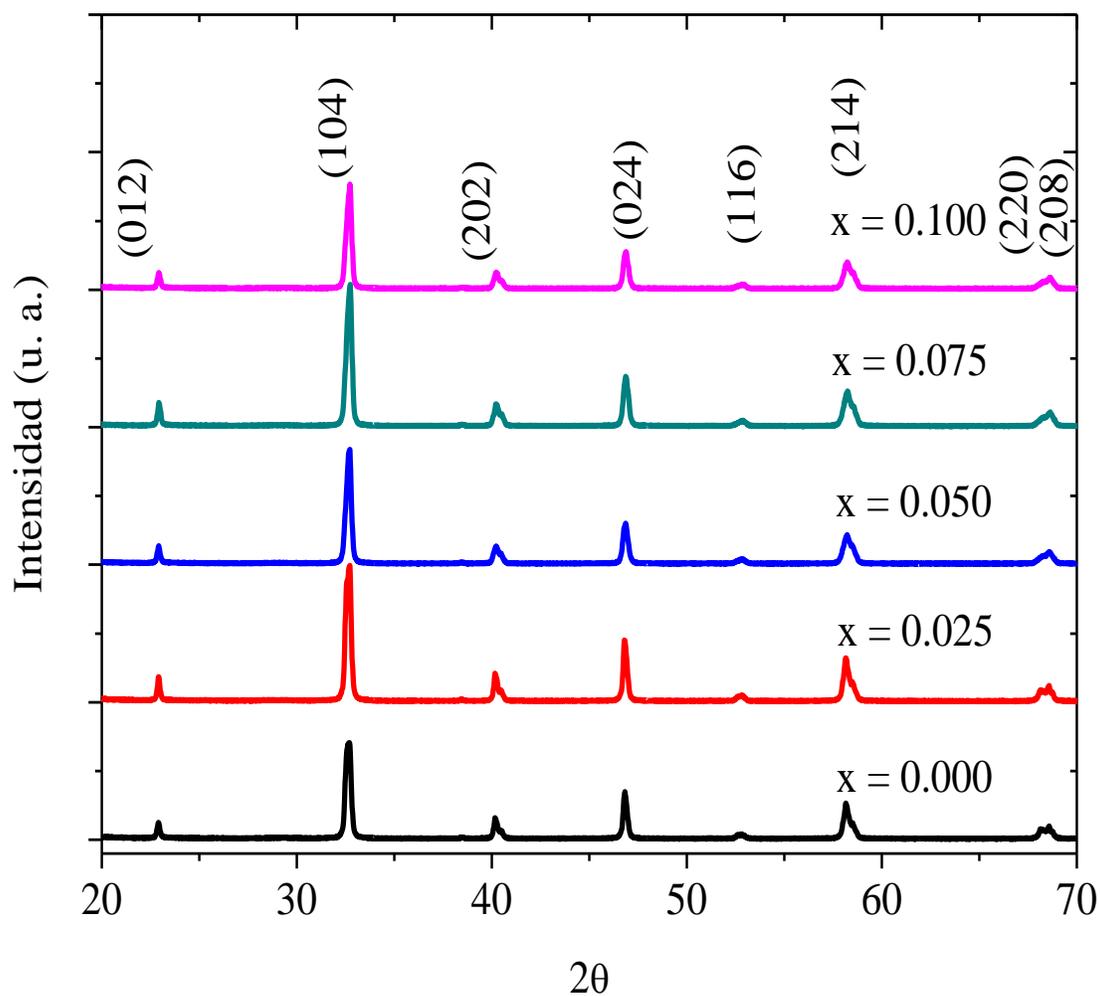
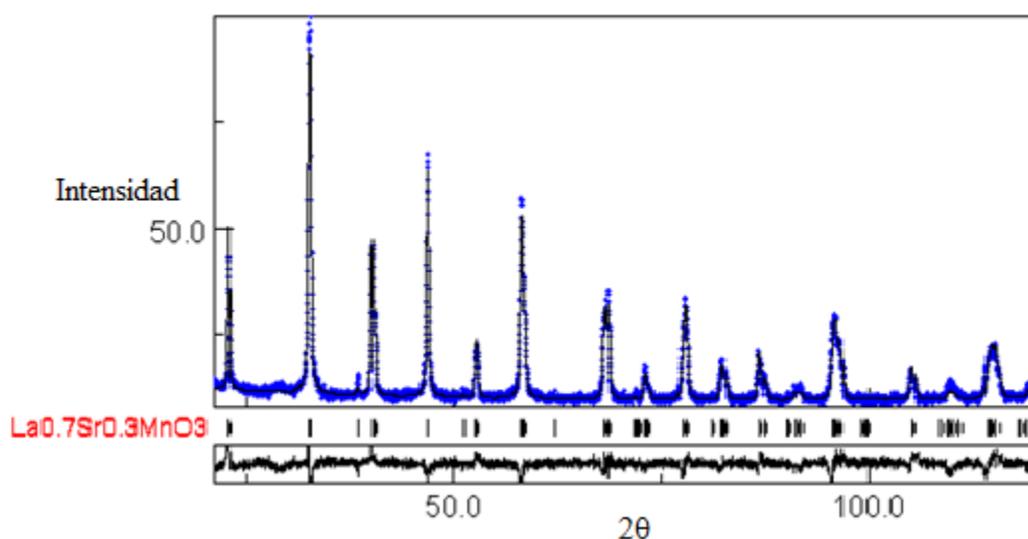


Figura IV.21. Difractogramas de la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

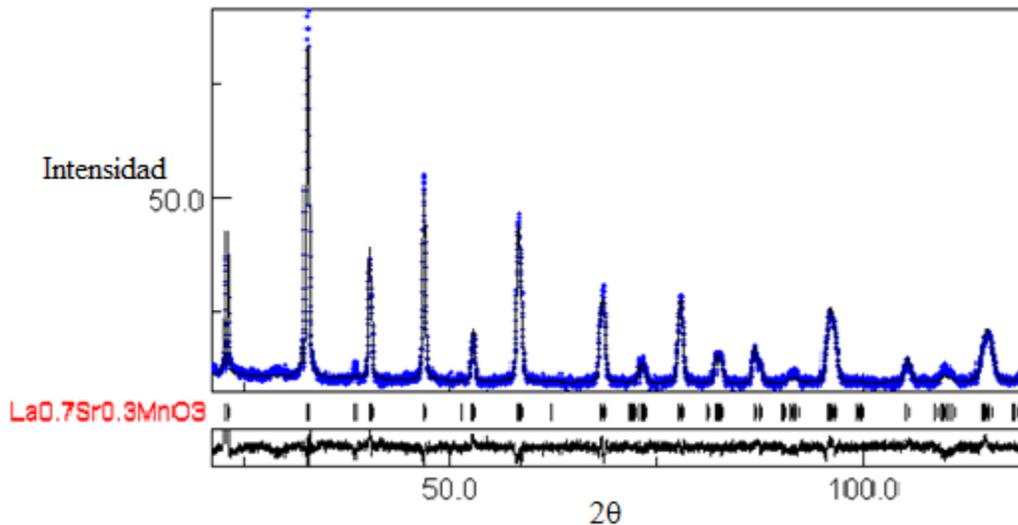
b) Análisis por Método Rietveld.

En la Figura IV.22 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ , en el que se observa que ajustan muy bien los datos experimentales (puntos) con el refinamiento (línea continua). Del refinamiento realizado, se obtuvieron los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.4970 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3608 \text{ \AA}$  con un error de  $9.4200 \times 10^{-5}$  y  $3.95729 \times 10^{-9}$  respectivamente, con una desviación estándar  $\sigma = 2.3744261$  e índice  $R_w (\%) = 16.35884$ .



**Figura IV.22.** Refinamiento Rietveld de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ : los datos experimentales se muestran con puntos, el ajuste se ilustra con línea continua; las barras debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

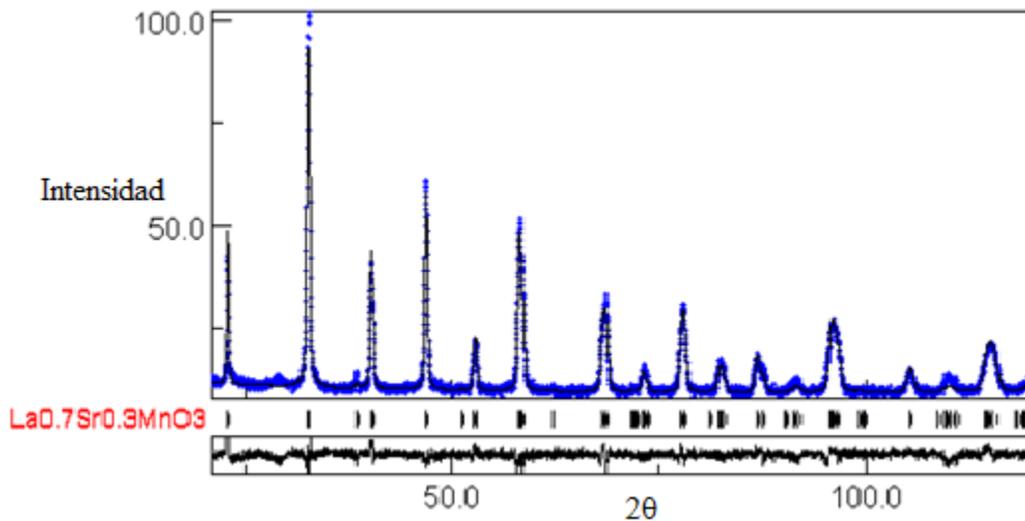
En la Figura IV.23 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento Rietveld para la composición  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Cr}_{0.050}\text{O}_3$ . Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.4976 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3689 \text{ \AA}$  con un error de  $1.78439 \times 10^{-4}$  y  $6.15158 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 1.8776257$  e índice  $R_w (\%) = 13.851132$ .



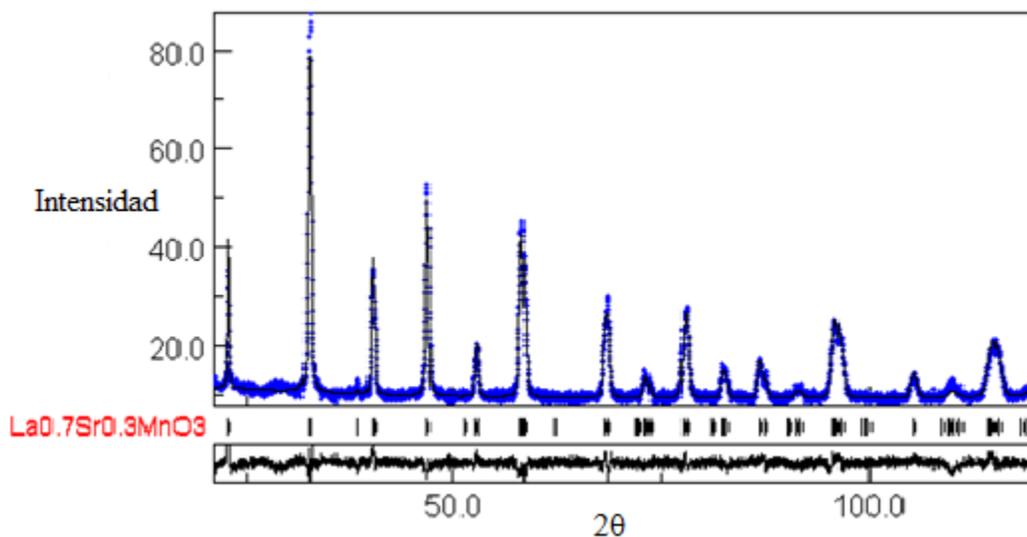
**Figura IV.23.** Resultados del refinamiento Rietveld para la manganita  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.950}Cr_{0.050}O_3$ : los datos experimentales se muestran con puntos, el ajuste se presenta con línea continua; las líneas debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

En la Figura IV.24 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Cr_{0.075}O_3$ . Se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.4984 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3663 \text{ \AA}$  con un error de  $1.51144 \times 10^{-4}$  y  $6.35648 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 2.0025096$  e índice  $R_w(\%) = 13.869872$ .

En la Figura IV.25 se ilustra la gráfica obtenida del refinamiento de la manganita  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$ , se observa como ajustan bien los datos con los siguientes parámetros de red experimentales:  $a = 5.4973 \text{ \AA}$  y  $c = 13.3642 \text{ \AA}$  con un error de  $1.89736 \times 10^{-4}$  y  $7.11283 \times 10^{-4}$  respectivamente y una desviación estándar  $\sigma = 1.8156805$  e índice  $R_w(\%) = 13.742743$ .

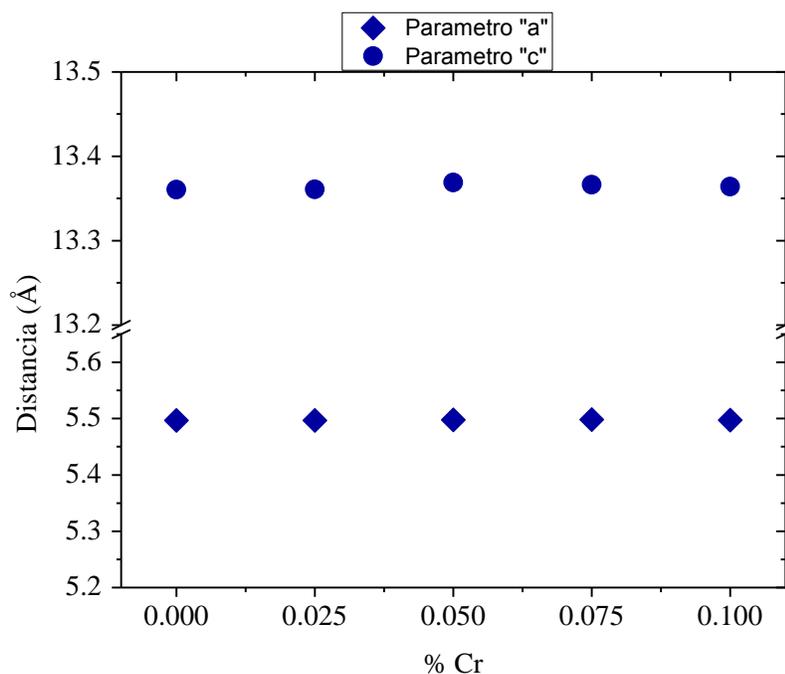


**Figura IV.24.** Refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ : los datos experimentales se representan con puntos, el ajuste se ilustra con línea continua; las barras debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.



**Figura IV.25.** Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.900}\text{Cr}_{0.100}\text{O}_3$ : los datos experimentales se ilustran con puntos, el ajuste se observa como línea continua; las barras debajo del difractograma indican las reflexiones esperadas mientras que la gráfica de la parte inferior representa la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste.

En la figura IV.26 se ilustra la variación de los parámetros de red (calculados del ajuste Rietveld) en función del contenido de Cr para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , en la que ambos parámetros presentan una tendencia constante conforme se incorpora el Cr en la celda unitaria.



**Figura IV.26.** Parámetros de red “a” (a) y “c” (b) en función del contenido de Cr para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

Esta tendencia constante observada en los parámetros de red de la celda unitaria de los compuestos sintetizados se atribuye a la semejanza en radios cristalinos del  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  en la celda unitaria de la fase  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , en virtud de que el radio cristalino del  $\text{Cr}^{3+}$  en coordinación octaédrica es ligeramente menor ( $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.755\text{Å}$  [30]) que el radio iónico del  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.785\text{Å}$  [30]).

Por otro lado, mediante la ecuación I.1 se calculó el factor de tolerancia ( $t$ ) en la red cristalina tipo perovskita para la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . En la Tabla IV.6 se observa que  $t$  incrementa sistemáticamente con el contenido de  $\text{Cr}^{3+}$ , lo cual se atribuye también al mayor radio iónico del  $\text{Cr}^{3+}$  respecto al radio del  $\text{Mn}^{3+}$  [30]. Este valor de  $t$  es indicativo de que

la estructura romboédrica se conserva a lo largo de toda la serie, ya que  $t$  refleja las deformaciones que sufre la celda unitaria en términos de los radios promedios (iónicos)  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  en la estructura perovskita  $ABO_3$ : Para  $t = 1$  se tiene una estructura cúbica, mientras que para  $0.96 \leq t \leq 1.0$  la estructura corresponde a una celda romboédrica; para  $t \leq 0.97$  implica una estructura ortorrómbica [6].

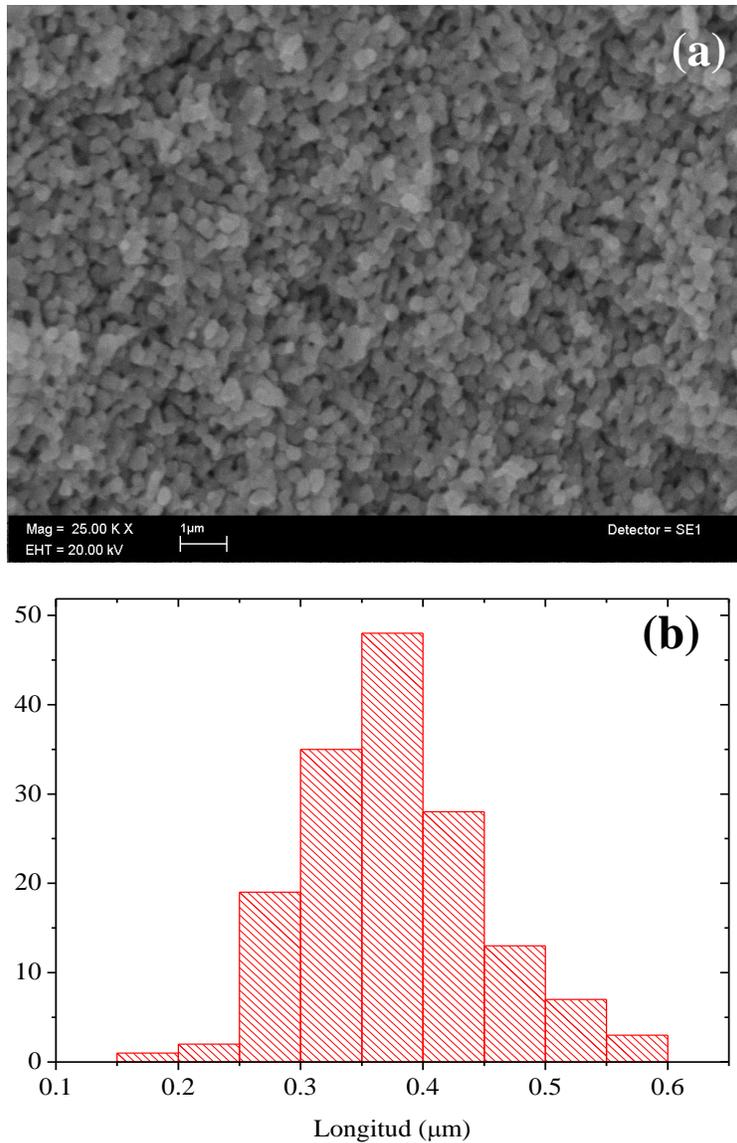
**Tabla IV.6.** Factor de tolerancia calculado para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ .

	$t$
$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	0.9782
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.975}Cr_{0.025}O_3$	0.9784
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.950}Cr_{0.050}O_3$	0.9787
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Cr_{0.075}O_3$	0.9789
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$	0.9792

De estos resultados de XRD es posible afirmar que el  $Cr^{3+}$  se disolvió en la estructura cristalina de la fase  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , formando una solución sólida para los contenidos  $x$  usados en este proyecto.

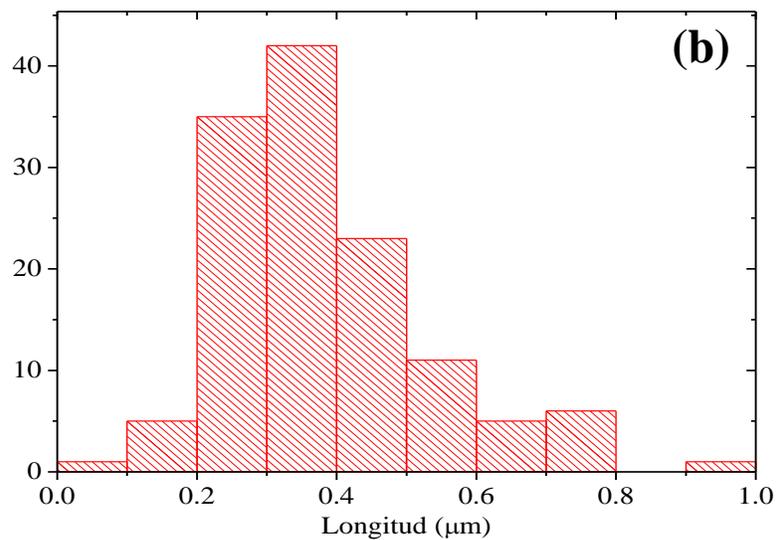
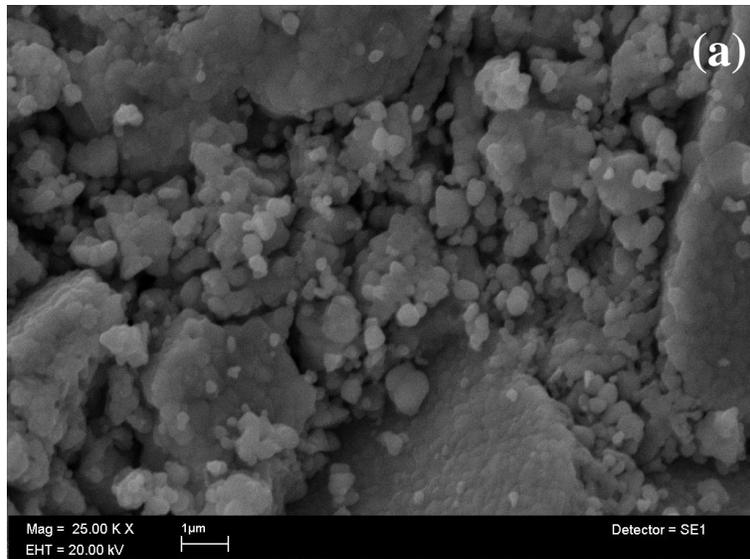
### c) Análisis Microestructural.

En la Figura IV.27 se observa una micrografía SEM de la manganita  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.975}Cr_{0.025}O_3$  así como el histograma correspondiente. El tamaño de partícula se ve homogéneo con forma poliédrica y con una distribución simétrica de tipo Gaussiana. Los datos obtenidos del histograma indican que el tamaño de partícula promedio es  $0.376 \mu m \pm 0.072 \mu m$ . El histograma de distribución de tamaño de partícula se obtuvo por el método de intersecciones usando 5 micrografías tomadas en diferentes zonas de la muestra.



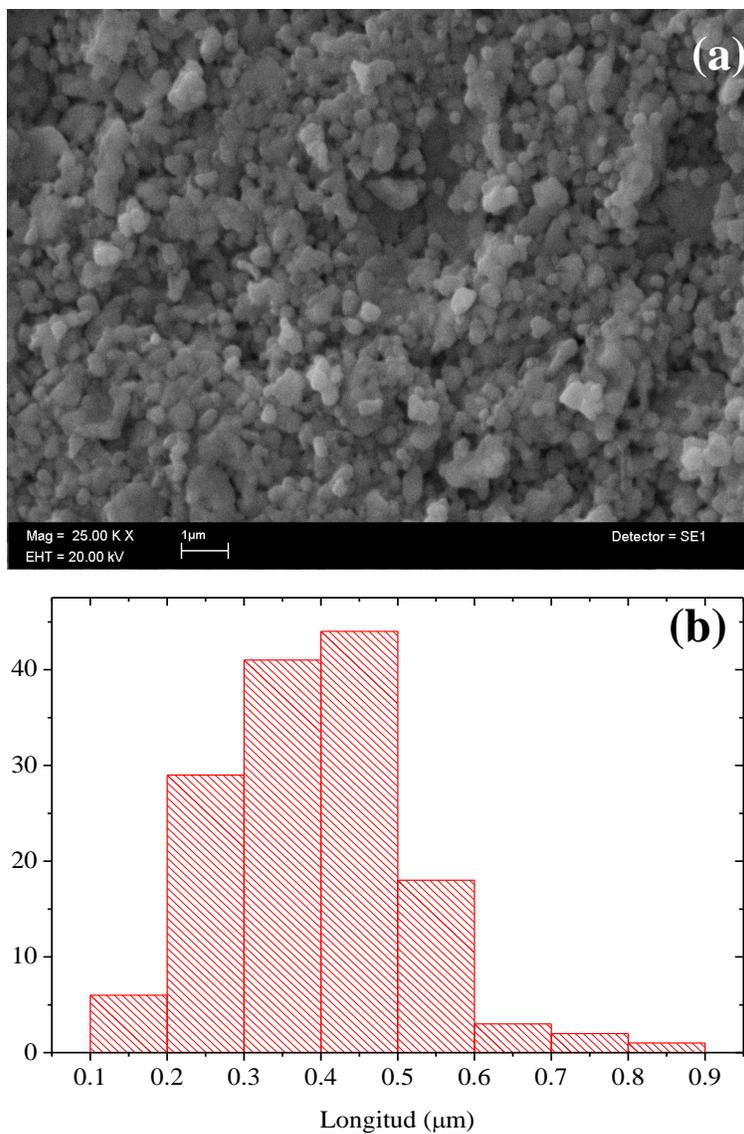
**Figura IV.27.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3$ , (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

La muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Cr}_{0.050}\text{O}_3$  también presenta un tamaño de partícula no homogéneo y poliédrico como se observa en la figura IV.28 (a). Los datos obtenidos del histograma (b) indican que el tamaño de partícula promedio es  $0.381 \mu\text{m} \pm 0.084 \mu\text{m}$  con una distribución asimétrica.



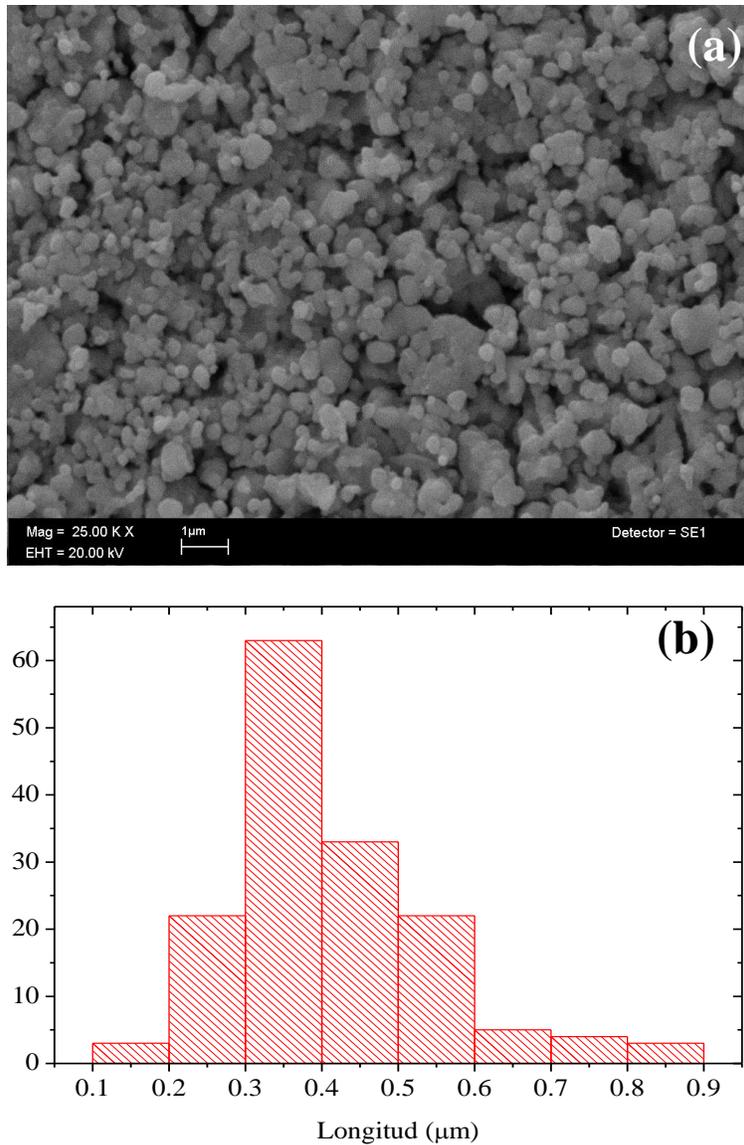
**Figura IV.28.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Cr}_{0.050}\text{O}_3$ , (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

Por su parte la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{O}_3$ , presenta un tamaño de partícula mas homogénea y de forma poliédrica como se observa en la Figura IV.29. Los datos obtenidos del histograma de distribución de tamaño de grano indican un tamaño de partícula promedio de  $0.394 \mu\text{m} \pm 0.119 \mu\text{m}$  con una distribución asimétrica.



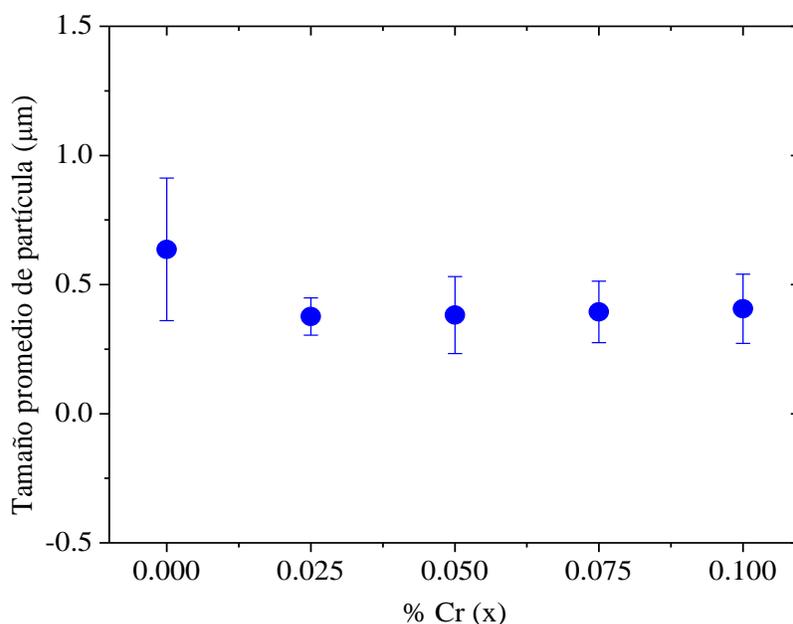
**Figura IV.29.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Cr_{0.075}O_3$  (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

La muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$ , también presenta un tamaño de partícula homogéneo y poliédrico como se observa en la Figura IV.30. Los datos obtenidos del histograma indican que el tamaño de partícula promedio es  $0.406 \mu\text{m} \pm 0.134 \mu\text{m}$  con una distribución simétrica tipo Gaussiana.



**Figura IV.30.** (a) Micrografía SEM para la muestra  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$  (b) histograma de distribución obtenido por el método de intersecciones.

En la Figura IV.31 se muestra la variación del tamaño de partícula en función del contenido x de Cr para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ , en la que se observa una disminución inicial importante para después mantenerse aproximadamente constante en 0.37 micras (dentro del margen del error de las mediciones).



**Figura IV.31.** Tamaño de grano en función del contenido de Cr para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

d) *Análisis por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).*

Mediante análisis EDS se determinó de forma superficial y localizada la composición química de cada una de las muestras en la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , las cuales se presentan en la Tabla IV.7. Se observa que en general las composiciones calculadas para la síntesis del material coinciden muy bien con los datos experimentales EDS.

**Tabla IV.7.** Resultados obtenidos mediante análisis EDS para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

Muestra	O	Mn	La	Sr	Cr
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3</math> (Calc.)</i></b>	60%	19.5%	13.33%	6.67%	0.5%
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_3</math> (Exp.)</i></b>	59.78%	19.42%	13.42%	6.95%	0.45%
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Cr}_{0.050}\text{O}_3</math> (Calc.)</i></b>	60%	19%	13.33%	6.67%	1%
<b><i><math>\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{0.950}\text{Cr}_{0.050}\text{O}_3</math> (Exp.)</i></b>	59.99%	19.28%	13.02%	6.75%	0.91%

$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Cr_{0.075}O_3$ (Calc.)	60%	18.5%	13.33%	6.67%	1.5%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.925}Cr_{0.075}O_3$ (Exp.)	60.78%	18.23%	13.2%	6.89%	1.7%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$ (Calc.)	60%	18%	13.33%	6.67%	2%
$La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{0.900}Cr_{0.100}O_3$ (Exp.)	60.23%	17.99%	13.15%	6.36%	1.93%

e) Densidad.

En la en la Figura IV.32 se muestra la densidad en función del contenido x de Fe para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ , tanto los valores ajustados (por método Rietveld) como los valores experimentales obtenido por el método de Arquímedes. Se observa que la densidad calculada se mantiene constante, no siendo así en la densificación de las pastillas. La tendencia decreciente de la densidad experimental se atribuye a efectos de porosidad en la pastilla, donde se tiene una densificación entre 80% y 90%, lo cual indica un buen sinterizado de éstas.

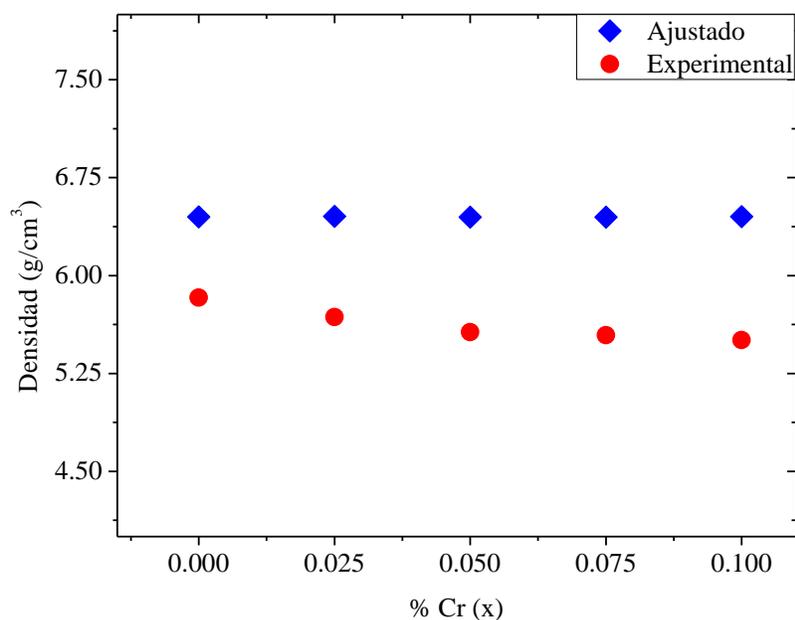
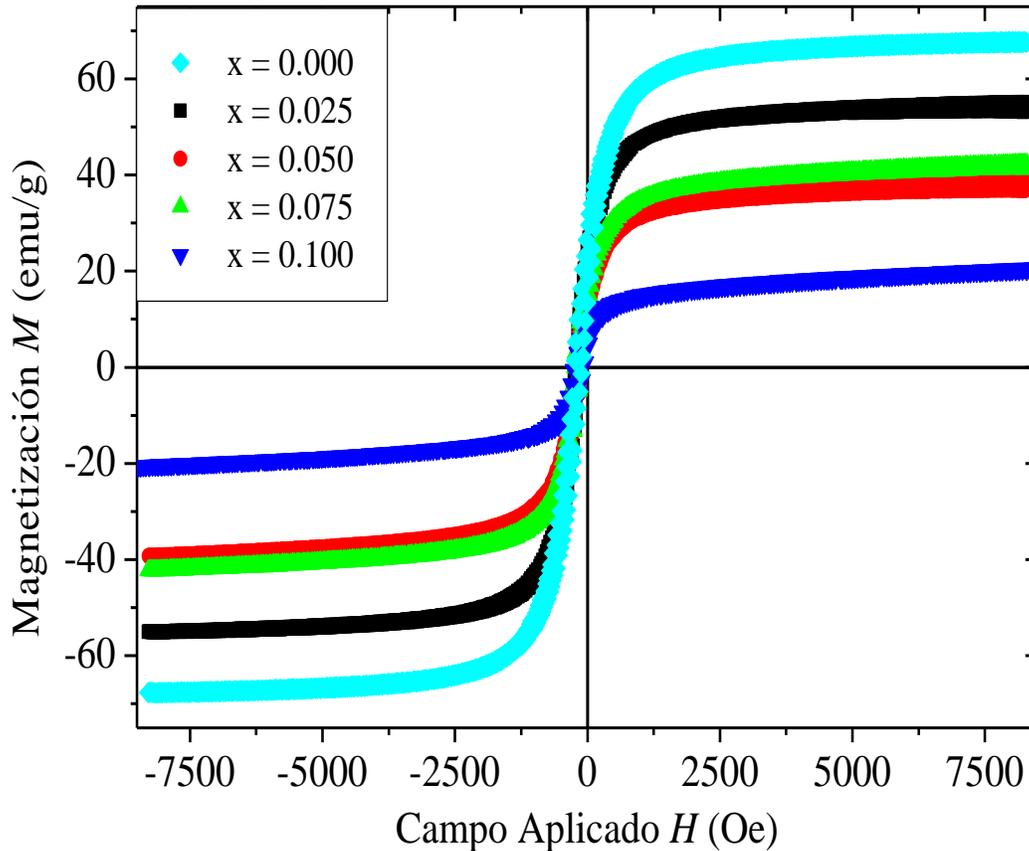


Figura IV.32. Densidad en función del contenido del Cr para la serie  $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ .

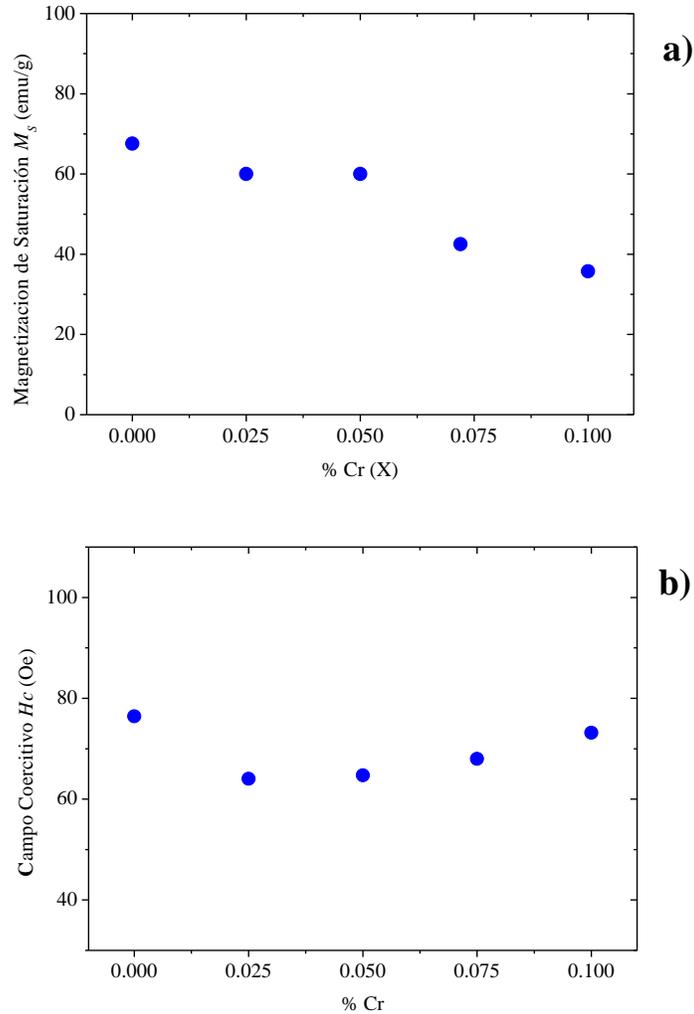
f) Propiedades Magnéticas.

Las curvas de histéresis para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  se ilustran en la figura IV.33, en la que se observa un comportamiento claramente ferromagnético para todos los contenidos de Cr.



**Figura IV.33.** Curvas de histéresis para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  obtenidas mediante VSM.

Para tener una mejor apreciación de la variación en las propiedades magnéticas como función del porcentaje de sustitución en la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , en la Figura VI.34 se despliegan: (a) la magnetización de saturación  $M_s$  y (b) el campo coercitivo  $H_c$ . La  $M_s$  sigue una clara tendencia a disminuir con el contenido de Cr, pasando de un máximo inicial de 68 emu/g a 37 emu/g, teniendo una ligera recuperación cuando  $x = 0.050$ . Por su parte el  $H_c$  presenta una disminución inicial considerable del 20%, para luego mostrar una tendencia creciente con él % de Cr.



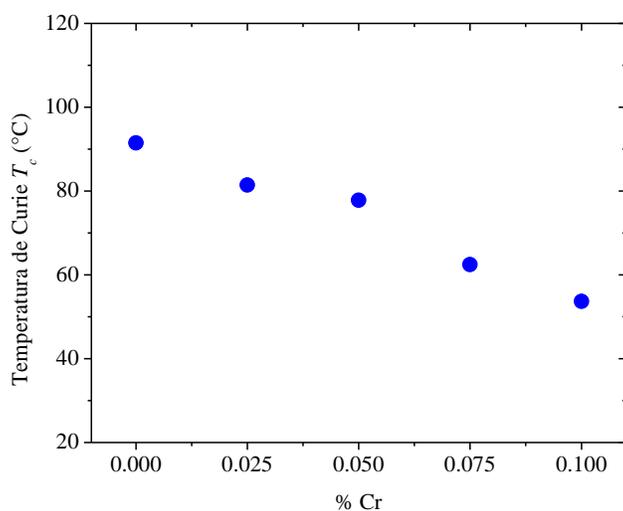
**Figura IV.34.** (a) Magnetización de saturación y (b) Campo coercitivo en función del contenido de Fe para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

En el caso de la  $M_s$ , dado que se trata de una propiedad magnética intrínseca, ésta propiedad depende en gran medida de la composición química, lo que indica que el Cr efectivamente se está incorporando a la celda unitaria, lo que coincide muy bien con los resultados obtenidos en la caracterización microestructural. La incorporación del  $\text{Cr}^{3+}$  a la celda unitaria afecta las interacciones de intercambio  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  al incorporar interacciones  $\text{Cr}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  que modifican la proporción de  $\text{Mn}^{3+}$ , lo que a su vez provoca un exceso de huecos en la banda  $e_g$ , y, debido a que el  $\text{Cr}^{3+}$  tiene una configuración electrónica  $t_{2g}^3$ , ya que se considera que el dicho catión sustituye al  $\text{Mn}^{3+}$  que tiene una configuración electrónica  $t_{2g}^3 e_g^1$ , esta sustitución

desfavorece el arreglo paralelo de los momentos magnéticos. Esto influye directamente en el momento magnético resultante en cada sitio cristalográfico de la celda unitaria y en consecuencia, en la  $M_s$  resultante. Por su parte, el campo coercitivo es una propiedad extrínseca, por lo que ésta depende tanto de la composición química (vía la anisotropía magnetocristalina) como de la microestructura del material. El aumento en  $H_c$  es debido al incorporar Cr en la celda cristalina, ya que ésta es una propiedad extrínseca y depende de la estructura del material, por lo cual, incrementa el  $H_c$ .

*g) Temperatura de Curie.*

Por su parte la  $T_c$  en función del contenido de Cr para la serie  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  se muestra en la Figura IV.35, en la que se observa una clara tendencia a disminuir conforme aumenta el % de Cr. Esta disminución sistemática es claramente indicativa de la incorporación del Cr en la celda cristalina de la fase  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , ya que  $T_c$  es una propiedad intrínseca y depende directamente de la composición del material, lo que coincide muy bien con los resultados de la caracterización estructural y microestructural. La reducción en  $T_c$  observada sugiere un debilitamiento de las interacciones de intercambio Mn-Cr ó Cr-Cr como resultado del estado de oxidación con que se incorpora el Cr.



**Figura IV.35.** La temperatura de Curie como función del contenido de Cr en la serie de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

#### IV. Conclusiones.

El método Pechini se usó con éxito en la síntesis de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $T = \text{Fe}$  o  $\text{Cr}$ ,  $x = 0 - 0.1$ ), las cuales presentaron una estructura cristalina tipo romboédrica con grupo espacial  $R-3c$ . Los parámetros de red de la celda unitaria se modificaron con la sustitución progresiva del Mn, sugiriendo la incorporación paulatina del Fe/Cr en la celda unitaria.

Los compuestos obtenidos presentaron una microestructura policristalina con partículas de morfología poliédrica y una variación de tamaño de partícula dentro del intervalo  $0.30 - 0.70 \mu\text{m}$ .

Las propiedades magnéticas de ambas series de manganitas mostraron una clara dependencia a la sustitución parcial de Mn por Fe o Cr, debido a la incorporación progresiva de los cationes T a la celda unitaria sugerida por las variaciones observadas en las propiedades intrínsecas  $M_s$  y  $T_c$ .

La disminución en las propiedades magnéticas se puede atribuir a las interacciones Fe-Fe, Fe-Mn, Cr-Cr y Cr-Mn que favorecen un arreglo antiparalelo de los momentos magnéticos debido al efecto de la sustitución del  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  que modifican la configuración electrónica de los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$ , los cuales determinan el mecanismo de doble intercambio que a su vez afecta el ordenamiento ferromagnético, favoreciendo en este caso, el ordenamiento antiferromagnético.

## Referencias.

- [1] J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press, United Kingdom, 2004, pp. 28-29.
- [2] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites, Cambridge University Press, United Kingdom, 2006, pp. 1-24.
- [3] K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier Science B.g, 2000, pp. 76-89.
- [4] T. Ishihara, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer, London-New York, 2009, pp. 1-16.
- [5] N. F. Haberkorn, Relación entre Estructura y Propiedades en Superredes de Perovskitas, Universidad Nacional del Sur Bahía Blanca, Argentina, 2005, pp. 1-6.
- [6] F. Rivadulla Fernández, Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2000, pp. 3-28.
- [7] John B. Goodenough, 98 Structure and Bonding, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001, pp. 1-7.
- [8] J. G. Sacanell; Propiedades Eléctricas y Magnéticas, Separación de Fases y Comportamiento Dinámico en Manganitas, 2006, pp. 2-12.
- [9] A. E. Pereira de Araújo, Propiedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos con Anisotropia Unidimensional, Universidad Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2002, pp. 23-31.
- [10] <http://ferroelectricos.com/perovskita.html>, lunes 11 de Octubre de 2010, 13:42 h.
- [11] L. E. Smart, E. A. Moore; Solid State Chemistry an Introduction. Taylor & Francis Group, London, New York Singapore, 2005, pp. 51-53.

- [12] D. A. Zocco, Diseño, Construcción Y Puesta A Punto De Una Celda De Presión Uniaxial Criogénica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2002, pp. 1-3.
- [13] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, John Wiley & Sons, INC., United States of America, 2009, pp. 1-22, 87-237,
- [14] M. Getzlaff, Fundamental of Magnetism, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, pp. 1-6, 41-46, 47-67, 89-113, 117-132.
- [15] É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, Magnetism Fundamentals, Springer Science, 2005, pp. 19-45.
- [16] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, New York, 2005, pp. 98-190.
- [17] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 1-17, 18-44, 74-84, 85-110, 127-140.
- [18] A. Hernando, J. M. Rojo, Física de los Materiales Magnéticos, Síntesis, España, 2001, pp. 1-84.
- [19] A. Hubert, R. Schäfer, Magnetic Domains The Analysis of Magnetic Microstructures, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, pp. 1-10, 201-263.
- [20] G. Bertotti, Histeresis in Magnetism, Academic Press, 1998, pp. 3-23.
- [21] S. Barison, Solid State Ionics, **177**, 3473–3484 (2007).
- [22] C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, INC., 1990, pp. 1-59.

- [23] Annika Pohl. Sol-Gel Synthesis of CMR Manganites. Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala 2004, pp. 7-26.
- [24] R. Rustum, Science. **238**, pp. 1664-1669 (1987).
- [25] A. Mosquera, J. E. Rodriguez-Paez. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **47**, **5**, pp. 278-286 (2008).
- [26] F. Chen, S. Zha, J. Dong, M. Liu, Solid State Ionics, **166**, pp. 269 (2004).
- [27] R. A. Young. The Rietveld Method, Oxford University Press, New York, 2002, pp. 1-38.
- [28] M.-H. Phan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **285**, pp. 199–203 (2005).
- [29] N. Abdelmoula, A Cheikh-Rouhou and L Reversat, J. Phys.: Condens. Matter, **13**, pp. 449–458 (2001).
- [30] R. D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, pp. 751 (1976).
- [31] R.V. Wandekar, Journal of Alloys and Compounds, **433**, pp. 84–90 (2007).