



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS
DE MANGANITAS $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$)**

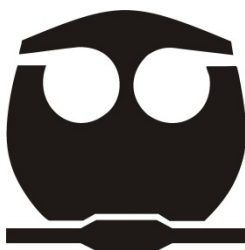
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

MIDORI ESTEFANI AMANO PATIÑO



MÉXICO D. F.

2011



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: MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN

VOCAL: RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS

SECRETARIO: JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

1er. SUPLENTE: CITLALI ROMÁN LÓPEZ

2º SUPLENTE: HERIBERTO PFEIFFER PEREA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES,
LABORATORIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS,
CIUDAD UNIVERSITARIA.
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA: JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

SUPERVISOR TÉCNICO: JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

SUSTENTANTE: MIDORI ESTEFANI AMANO PATIÑO

*Todo el que disfruta cree,
que lo que importa del árbol es el fruto,
cuando en realidad es la semilla.
He aquí la diferencia entre los que creen y los que disfrutan.*

Friedrich Willhem Nietzsche

Dedicatoria

Sin lugar a dudas:

A Esteban Amano Toyomoto, quien me sigue enseñando, inspirando y formando.

A Julia Susana Patiño Larreta, esa mujer siempre fuerte, imparabile y admirable.

A Noriko Amano Patiño, esa matemática tenaz que siempre está a mi lado en los momentos más difíciles.

Agradecimientos

A los maestros que durante la carrera aportaron a mi formación con la que fue posible realizar este trabajo.

Agradezco atentamente al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por abrirme sus puertas para realizar este trabajo de tesis, y además brindarme apoyo a través de su programa de becas para tesis de licenciatura durante el periodo octubre 2010 - marzo 2011. También agradezco el apoyo de beca nivel licenciatura de CONACYT a través del proyecto de Investigación Básica 82358 y del PAPIIT-UNAM a través del proyecto IN104310.

Al Dr. Israel Betancourt por invitarme a trabajar y por promover todos los apoyos anteriormente mencionados para llevar a cabo esta tesis.

Agradezco el apoyo académico del Dr. Valenzuela Monjarás (IIM-UNAM), a la M. en C. María Castellanos (División de Posgrado, Facultad de Química-UNAM) el Dr. Heriberto Pfeiffer (IIM-UNAM), la Dra. María Helena Villafuerte (IIM-UNAM), de la Dra. Cristina Piña (IIM-UNAM), del Dr. José Chávez (IIM-UNAM), del Dr. Gabriel Lara (IIM-UNAM), de la Dra. Herlinda Montiel (CCADET-UNAM) y la Dra. Pilar Gutiérrez (División de Posgrado, Facultad de Química-UNAM), del M. en C. Jesús Contreras.

El apoyo técnico de la M. en C. Adriana Tejeda en el laboratorio de Difracción de Rayos X (IIM-UNAM), del Fis. Lázaro Huerta en el laboratorio de XPS (IIM-UNAM), del Dr. Jaime Santoyo para los experimentos de HRTEM (Cinvestav), del M. en C. Omar Novelo en el Laboratorio de Microscopía (IIM-UNAM).

Y por haber contribuido en el bagaje de la persona que llegó a trabajar al IIM, agradezco a la Dra. Laura Gasque (División de Posgrado de la Facultad de Química - UNAM), al Dr. Víctor Hugalde (División de Posgrado de la Facultad de

Química - UNAM), al Dr. Bernardo Frontana (Instituto de Química, Toluca); al Dr. Ignacio Monje (Instituto de Ingeniería - UNAM) y M. en C. José Luis Martínez (Instituto de Ingeniería - UNAM), todos ellos también abrieron las puertas de sus laboratorios para enseñarme mis primeros pasos en la investigación experimental.

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de tablas.....	XII

Resumen	XIII
---------------	------

Objetivos.....	XV
----------------	----

Manganitas

1.1 Estructura cristalográfica de las manganitas	1
1.2 Estructura orbital en las manganitas.....	6
Referencias.....	9

Propiedades Magnéticas

2.1 Momento magnético	11
2.2 Orden magnético	14
2.3 Interacción de intercambio.....	15
2.4 Propiedades macroscópicas de los materiales magnéticos.....	17
2.5 Anisotropía magnética	26
2.6 Magnetostricción.....	29
2.7 Dominios magnéticos y paredes de dominio	30
2.8 Mecanismos de magnetización e histéresis.....	34
2.9 Interacción de superintercambio y doble intercambio.....	40
2.10 Doble intercambio en las manganitas	44
2.11 Efecto Magnetocalórico	45
Referencias.....	47

Técnicas Experimentales

3.1 Métodos de síntesis	49
3.2 Caracterización estructural y microestructural	63

3.3 Caracterización magnética	65
3.4 Técnicas adicionales	66
Referencias.....	70
 Resultados experimentales y discusión	
4.1 Caracterización estructural y microestructural	72
4.2 Caracterización magnética	98
Referencias.....	117
 Conclusiones	 120
 Trabajo futuro	 123
 Bibliografía complementaria	 124
 Apéndice A	 125
Unidades en electromagnetismo	
Apéndice B	128
Algunas curvas isotérmicas M-H	
Anexo 1.....	130
Difractogramas de los reactivos utilizados para la síntesis por reacción en estado sólido.	
Anexo 2.....	132
Difractogramas de los reactivos sólidos utilizados para la síntesis por Pechini.	
Anexo 3.....	134
Fichas PDF de las fases de las fases relevantes para este trabajo (ver índice de tablas)	

Índice de figuras

Figura 1.1. (a) Vista desde uno de los vértices de la celda unidad de una perovskita ABO_3 . (b) Celda unidad mostrada en (a), desplazada en las tres direcciones cristalográficas donde se aprecia la capa de empaquetamiento AO_3 esquematizada a la derecha.	2
Figura 1.2. (a) Vista entre las capas mixtas AO_3 , en la que se pueden ver los cationes B ocupando los huecos octaédricos O_6 entre capa y capa. (b) Representación poliedral de la estructura y (c) ocho octaedros vecinos BO_6 (en 8 celdas vecinas) con un catión A en el sitio intersticial formado (azul marino). Unidad cubooctaédrica representada en la derecha (AO_{12}).	3
Figura 1.3. Celda cristalina de una perovskita cúbica ideal, donde los cationes A^{3+} se encuentran en los vértices del cubo y el catión B^{3+} en el centro. Los aniones O^{2-} se encuentran centrados en las caras del cubo.	4
Figura 1.4. (a) Unidad estructural fundamental MnO_6 de una manganita. (b) Desdoblamiento de orbitales en el campo cristalino.	6
Figura 1.5. Disposición de los espines electrónicos para (a) Mn^{3+} y (b) Mn^{4+} . La cuenta total de espines es $S = 2$ y $S = 3/2$ respectivamente.	8
Figura 1.6. Efecto Jahn-Teller para el ión Mn^{3+} en una manganita.	9
Figura 2.1. Interacción espín-órbita entre los momentos angulares \bar{L} y \bar{S}	13
Figura 2.2. (a) Representación gráfica de los ordenamientos ferro, antiferro y ferrimagnético. (b) Algunos ordenamientos ferromagnéticos complejos.	15

Figura 2.3. Curva de Bethe-Slater de J_{ex} contra el cociente r_{AB}/r_d , donde r_{AB} es la distancia interatómica y r_d el radio orbital, para algunos metales de transición con orbitales de valencia 3d	17
Figura 2.4. Subredes ferromagnéticas A y B a la izquierda, que se entremezclan para dar lugar a un ordenamiento antiferromagnético con magnetización espontánea nula.	23
Figura 2.5. Subredes ferromagnéticas A y B con momentos magnéticos de distinta magnitud. Las subredes se entremezclan para dar lugar a un ordenamiento ferrimagnético.	24
Figura 2.6. Comportamiento de la susceptibilidad magnética χ con la temperatura T para los materiales (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) ferromagnéticos y (d) antiferromagnéticos.	25
Figura 2.7. Curvas de magnetización de (a) un monocristal de hierro, (b) un monocristal de níquel y (c) un monocristal de cobalto. Los ejes de fácil magnetización se pueden identificar por la facilidad con la que se logra una magnetización máxima en el material.	27
Figura 2.8. Dependencia de la constante de anisotropía k_I en ferritas Ni-Zn de diferentes composiciones.	29
Figura 2.9. Al aplicar un campo magnético externo de saturación H_s perpendicular con respecto al eje de fácil magnetización en una muestra magnética se produce una rotación de los orbitales electrónicos que a su vez inducen una deformación en el material.	30
Figura 2.10. Esquema de una muestra magnética con un dominio único con	

el vector de magnetización paralelo al eje de fácil magnetización. 31

Figura 2.11. Esquema de la configuración de dominios en el interior de un material magnético. Los dominios de cierre eliminan el flujo externo minimizando la energía magnetostática. 32

Figura 2.12. Modelo de una pared de dominio tipo Bloch, donde se señala el ancho de pared δ_w 33

Figura 2.13. Curva de magnetización inicial (magnetización desde $M = 0$) donde se señalan la permeabilidad inicial (μ_i), el campo crítico (H_{cr}) y los principales mecanismos de magnetización que ocurren al aplicar un campo magnético externo H : (a) deformación reversible de pared, (b) desplazamiento irreversible de pared y (c) rotación de espines. 35

Figura 2.14. Magnetización por el movimiento reversible de pared de dominio, representada en una muestra ideal esferoidal con la pared anclada en su perímetro. 36

Figura 2.15. Curva de histéresis para el ciclo $H=0 \rightarrow H=H_{max}; H=H_{max} \rightarrow H=0$ 37

Figura 2.16. Esbozo de un ciclo de histéresis. 38

Figura 2.17. Comparación de los ciclos de histéresis característicos para un material blando y un material duro. 39

Figura 2.18. Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos de metales de transición (con orbitales <i>d</i>). Los electrones en orbitales <i>p</i> llenos en el anión O ²⁻ interactúan con los electrones en orbitales <i>d</i> de los metales involucrados.	41
Figura 2.19. Esquema simplificado de la interacción de superintercambio en óxidos de metales de transición con (a) orbitales <i>d</i> parcialmente llenos y (b) orbitales <i>d</i> semillenos.	41
Figura 2.20. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio, en el que participan los electrones de orbitales <i>d</i> con valencias mixtas y un anión O ²⁻ con sus electrones en orbitales <i>p</i> llenos.	42
Figura 2.21. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio del tipo Mn ³⁺ - O ²⁻ - Mn ⁴⁺ ↔ Mn ⁴⁺ - O ²⁻ - Mn ³⁺ , en manganitas.	44
Figura 3.1. Esquema de la primera etapa de una reacción en estado sólido para la que participan más de dos precursores.	50
Figura 3.2. Tratamiento térmico final para las reacciones en estado sólido realizadas.	54
Figura 3.3. (a) Representación de un ácido alfa-hidroxicarboxílico. (b) Reacción de desprotonación de un ácido alfa-hidroxicarboxílico con la consecuente formación de la base de Lëwis y (c) reacción de esterificación sobre un ácido alfa-hidroxicarboxílico.	55
Figura 3.4. Fórmulas semidesarrolladas para (a) el ácido cítrico, un poliacido alfa-hidroxicarboxílico y (b) el etilenglicol, un polihidroxialcohol.	56
Figura 3.5. Reacciones de (a) esterificación, (b) poliesterificación y (c)	

complejación, para el caso en que el poliácido es el ácido cítrico y el polihidroalcohol es etilenglicol.	56
Figura 3.6. Tratamientos térmicos para la preparación de la serie de manganitas por el método Pechini.	62
Figura 4.1. Patrones de difracción de polvos de las manganitas LaMnO_3 , (a) $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ y (b) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por reacción en estado sólido.	73
Figura 4.2. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (c) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$, (d) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ y (e) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por reacción en estado sólido.	74
Figura 4.3. Comparación indexada (PDF No. 00-053-0058, coordenadas hexagonales) de los patrones de difracción de polvos de las manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75	77
Figura 4.4. Comparación de los patrones de difracción de polvos de las manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75 (reflexión de referencia $2\theta = 44.30^\circ$ de familia de planos (200) de plata metálica) a partir de $2\theta = 55.00^\circ$	78
Figura 4.5. Resultados de las estimaciones de (a) el parámetro a , (b) el parámetro c y (c) el volumen de las celdas cristalinas de las manganitas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido, como función del contenido x de estroncio.	79
Figura 4.6. Resultados de la composición en plata y estroncio obtenida del análisis elemental por EDS para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.	81

Figura 4.7. Micrografía correspondiente con la muestra $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) a cinco mil aumentos.	83
Figura 4.8. Resultados experimentales obtenidos para la distribución de los tamaños de grano para las composiciones $x = 0.00-1.00$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido.	83
Figura 4.10. Micrografía correspondiente con la muestra $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 1.00$) a cinco mil aumentos.	85
Figura 4.9. Gráfica del tamaño promedio de grano para cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.	85
Figura 4.11. Patrones de difracción de polvos de la fase $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00$, sintetizada por el método Pechini a lo largo de los tratamientos térmicos realizados.	86
Figura 4.12. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ y (c) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por el método Pechini.	87
Figura 4.13. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (d) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ y (c) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por el método Pechini.	88
Figura 4.14. Resultados de las estimaciones de (a) el parámetro a , (b) el parámetro c y (c) el volumen de las celdas cristalinas de las manganitas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por el método Pechini, como funciones de la composición x	90

Figura 4.15. Micrografías correspondientes con la muestra de composición $x = 0.00$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método Pechini, a cinco mil aumentos.	91
Figura 4.16. Tamaño de grano calculado a partir de la fórmula de Debye-Scherrer en función del contenido x de estroncio para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.	93
Figura 4.17. Resultados de la composición en plata y estroncio obtenida del análisis elemental por EDS para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.	93
Figura 4.18. Gráficas de los radios promedio (a) $\langle r_A \rangle$ y (b) $\langle r_B \rangle$ en función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$	95
Figura 4.19. Gráfica del factor de tolerancia t como función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$	96
Figura 4.20. Gráfica del factor de desorden σ^2 en función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$).	98
Figura 4.21. Curvas $M - H$ a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.	99
Figura 4.22. Gráfica de M_S como función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método de reacción en estado sólido.	100
Figura 4.23. Curvas de termomagnetización de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$	

$x\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.	101
Figura 4.24. Gráficas de M_S como función del tamaño promedio de los sitios A, $\langle r_A \rangle$ para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.	104
Figura 4.25. Gráficas de M_S como función de (a) el factor de tolerancia t y (b) el factor de desorden estructural σ^2 para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.	104
Figura 4.26. Cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para una mol de cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) en función de la sustitución x ...	105
Figura 4.27. Resultados de los experimentos de XPS sobre la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.	106
Figura 4.28. Variación de la entropía magnética ΔS_m con $\Delta H = 1.5$ T, en función de la temperatura para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método de reacción en estado sólido.	108
Figura 4.29. Curvas de histéresis $M-H$ a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini. ...	109
Figura 4.30. Curvas de termomagnetización de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.	110
Figura 4.31. Variación de la entropía magnética ΔS_m con $\Delta H = 1.5$ T, en	

función de la temperatura para las composiciones con $x = 0.00$ y 1.00 de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método Pechini..... 111

Figura 4.32. Resultados de los experimentos de XPS sobre la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por el método Pechini. ... 112

Figura 4.33. Micrografía de HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por reacción de estado sólido. 114

Figura 4.34. Micrografías de HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por el método Pechini: (a) Aglomerado de partículas (b) detalle de partículas que muestran un contraste de tipo “core-shell”. 115

Figura 4.35. Micrografías HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por método Pechini: (a) Acercamiento a la estructura “core-shell” de las partículas, (b) detalle de la interface entre el núcleo y la zona circundante entre dos partículas superpuestas. (c) Zona de transición entre ambas. 116

Figura B.1. Curvas isotérmicas $M - H$ de la muestra $x = 0.75$ ($\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$) de la serie sintetizada por el método de reacción en estado sólido. 128

Figura B.2. Curvas isotérmicas $M - H$ de la muestra $x = 0.00$ ($\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$) de la serie sintetizada por el método Pechini. 129

Índice de tablas

Tabla 4.1. Composiciones teóricas en porcentajes atómicos normalizados para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$	81
Tabla 4.2. Composiciones experimentales promedio en porcentajes atómicos normalizados experimentales de la fase principal en las muestras sintetizadas por reacción en estado sólido.	82
Tabla 4.3. Composiciones experimentales promedio en porcentajes atómicos normalizados en las muestras sintetizadas por Pechini.	94
Tabla 4.4. Cálculos teóricos del cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para una mol de cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$). ...	106
Tabla A.1. Definiciones, unidades y factores de conversión de los parámetros más importantes en electromagnetismo.	126
Tabla A.2. Unidades de utilidad en electromagnetismo y sus abreviaciones.	127
Ficha PDF No. 00-053-0058 ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$).....	134
Ficha PDF No. 01-080-0382 (Mn_3O_4).....	135
Ficha PDF No. 03-065-2871 (Ag).....	136

Resumen

Se pueden distinguir grandes grupos de materiales magnéticos dependiendo de sus propiedades químicas y estructurales, sus tecnologías de preparación, naturaleza (metálicos, cerámicos, etc.) y aplicaciones. Un grupo de especial relevancia es el de los óxidos metálicos, que han implicado algunos de los avances más importantes de los últimos años en el campo de la química y física del estado sólido.

En particular los óxidos metálicos con estructura de perovskita siguen aportando un sinnúmero de posibilidades tecnológicas y mucha riqueza desde el punto de vista de la investigación básica. Un ejemplo importante de óxidos con este tipo de estructura son las manganitas, que de manera muy general pueden describirse como óxidos de manganeso de valencia mixta.

A pesar de que las manganitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (donde A es un catión divalente o monovalente) han sido investigadas con gran interés en años recientes, se han hecho relativamente pocos estudios en los que el lantano es sustituido tanto por un catión divalente como por uno monovalente en una misma composición. La sustitución de lantano por plata ($\text{A} = \text{Ag}^{1+}$) en manganitas con estructura tipo perovskita ha suscitado un interés particular en diversos grupos de investigación debido a la amplia modulación que presentan sus propiedades magnéticas con el contenido variable de Ag^{1+} , incluyendo el control de la temperatura de Curie en un intervalo grande de temperaturas, por ejemplo, de 200 K a 350 K con contenidos de Ag de 0.05 a 0.30 en la serie $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, así como variaciones notables de la entropía magnética en función del valor de x [1-5].

En este trabajo de tesis se presenta y discute la estructura (determinada con Difracción de Rayos X) la microestructura (determinada con Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión) y las propiedades magnéticas (caracterizadas con Magnetometría de Muestra Vibrante) de la serie de

manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por dos rutas: reacción en estado sólido y método Pechini. Completando la discusión de resultados con Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

Las propiedades magnéticas que poseen las manganitas sintetizadas resultaron de los efectos combinados e inseparables de la composición, la estructura (longitudes de enlace Mn-O, ángulos de enlace Mn-O-Mn) y la microestructura sobre la interacción de doble intercambio, responsable del ordenamiento magnético en este tipo de materiales.

Referencias

- [1] S.K. Srivastva, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 4072(2009).
- [2] A.G. Mostafa, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 3356(2008).
- [3] T. Tang, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **222**, 110(2000).
- [4] N. T. Hien, et al, *Physica B*, **319**, 168(2002).
- [5] Adler G. Gamzatov, et al, *Physica B*, **390**, 155(2007).

Objetivos

Determinar el efecto de la sustitución parcial de La^{3+} por cationes monovalentes (Ag^{1+}) y divalentes (Sr^{2+}) en la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de la manganita LaMnO_3 .

Determinar la correlación entre síntesis, microestructura y propiedades magnéticas en la familia de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$).

Hipótesis:

Es posible modular las propiedades magnéticas de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ variando el contenido x .

Capítulo 1

Manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso con estructura de tipo perovskita, en los que se presentan estados de oxidación mixtos. La fenomenología que las caracteriza incluye transiciones magnéticas y eléctricas de gran relevancia tecnológica, así como los efectos de magnetorresistencia colosal (MRC) y el efecto magnetocalórico (EMC), entre otros [1].

En este capítulo se revisan las características principales tanto de la estructura cristalina como de la estructura orbital que poseen estos interesantes materiales.

1.1 Estructura cristalográfica de las manganitas

La primera estructura de perovskita fue encontrada en un óxido mixto de calcio y titanio (CaTiO_3) en los montes Urales. Fue nombrada por Gustav Rose en 1839 en honor a Lev Aleksevich von Perovski, un mineralogo Ruso.

La fórmula general de las perovskitas es ABX_3 donde A y B son cationes trivalentes y X es un anión divalente. Los óxidos con estructura de perovskita tienen estequiometría general ABO_3 . En el caso de las manganitas el catión B es manganeso, quedando la fórmula general AMnO_3 . La estructura cristalina puede ser descrita en términos de tres capas mixtas AO_3 de empaquetamiento cúbico compacto que generan huecos octaédricos O_6 entre ellas (Figura 1.1).

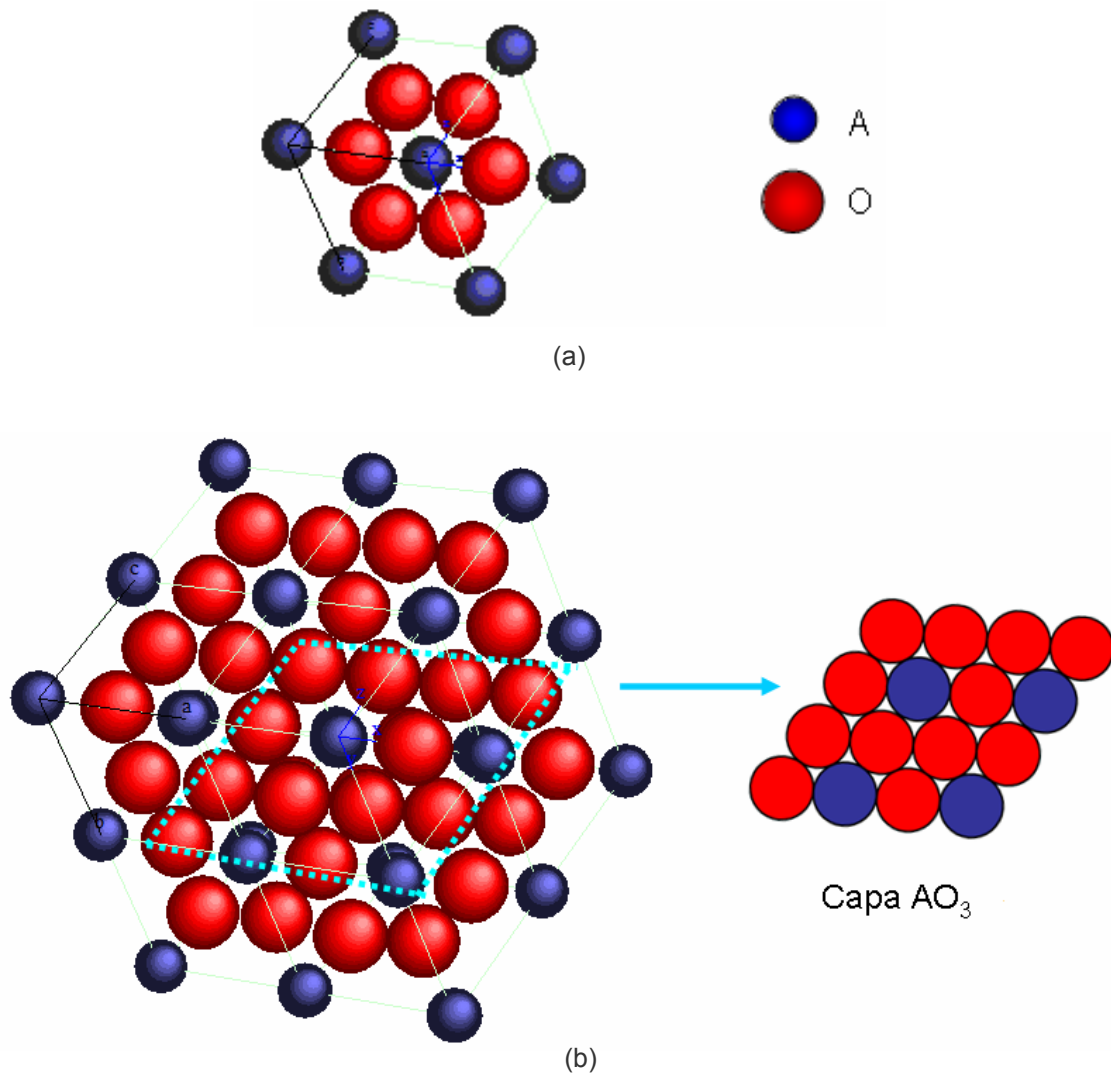
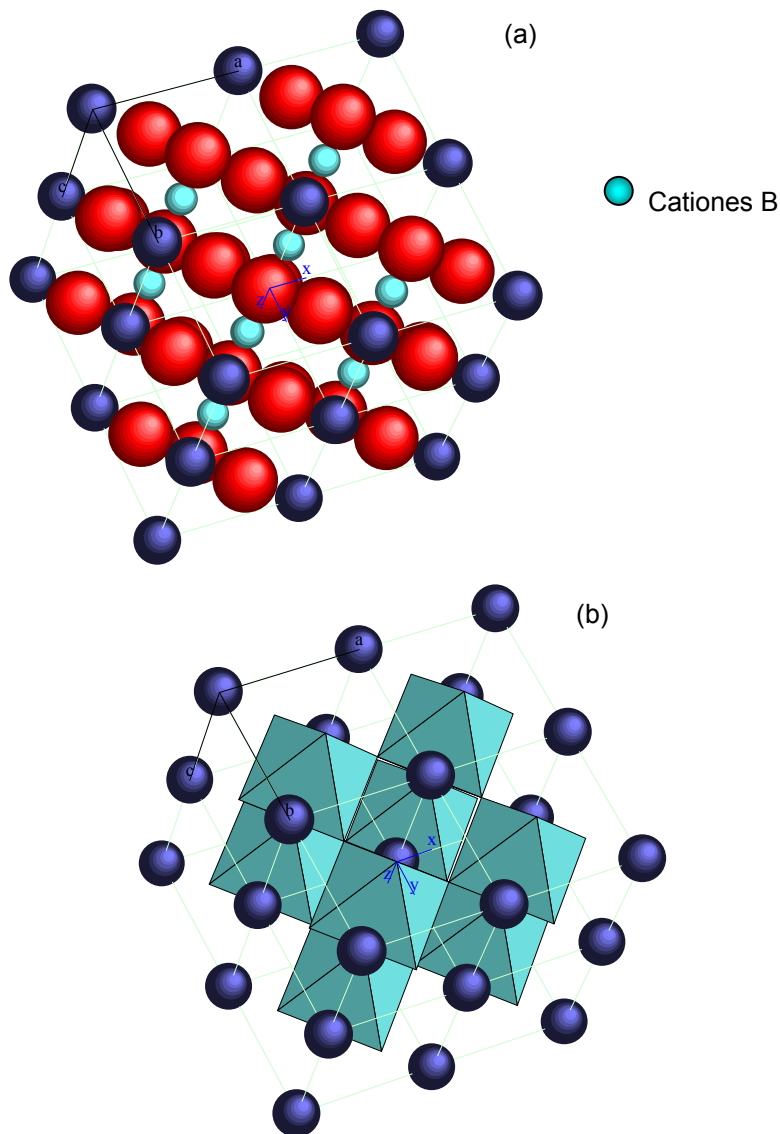


Figura 1.1. (a) Vista desde uno de los vértices de la celda unidad de una perovskita ABO_3 . (b) Celda unidad mostrada en (a), desplazada en las tres direcciones cristalográficas donde se aprecia la capa de empaquetamiento AO_3 esquematizada a la derecha.

Los átomos vecinos más cercanos para ambos cationes, son los aniones O^{2-} . Los cationes B más pequeños están ubicados en el centro de los huecos octaédricos O_6 y por tanto están hexacoordinados (Figura 1.2a y 1.2b), mientras que los cationes A más voluminosos se encuentran alojados en el centro de los huecos formados entre ocho octaedros vecinos BO_6 unidos por los vértices, quedando dodecacoordinados (Figura 1.2c). Los huecos en una perovskita cúbica tienen geometría cuboctaédrica.

La estructura cristalográfica de perovskita ABO_3 puede aceptar una gran variedad de sustituciones tanto en las posiciones A como en las posiciones B y el hecho de que resulte un esqueleto de octaedros BO_6 (MnO_6 en el caso de las manganitas), le confiere una gran estabilidad estructural. Es posible incluso eliminar todos los cationes de las posiciones A sin que suceda un colapso de la subestructura. Tal es el caso en el óxido de renio (ReO_3), cuya estructura está conformada únicamente por unidades ReO_6 sin cationes en las posiciones A.



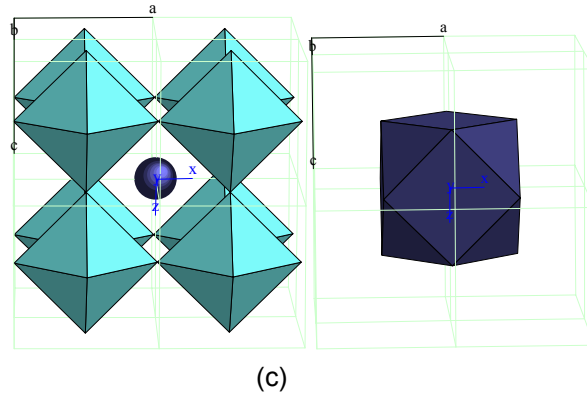


Figura 1.2. (a) Vista entre las capas mixtas AO_3 , en la que se pueden ver los cationes B (en verde) ocupando los huecos octaédricos O_6 entre capa y capa. (b) Representación poliedral de la estructura y (c) ocho octaedros vecinos BO_6 (en 8 celdas vecinas) con un catión A en el sitio intersticial formado (azul marino). La geometría de este sitio es cuboctaédrica y el poliedro representado en la derecha, es una unidad AO_{12} .

Una perovskita ideal tiene celda cúbica (Figura 1.3), con una unidad fórmula por celda ($Z=1$) y grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (número 221 en las Tablas Internacionales de Cristalografía [2]). No obstante, aparecen tres distorsiones fundamentales al cambiar el tamaño de los cationes que conforman la estructura. Estas distorsiones son: desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio, giros cooperativos de los octaedros BO_6 y distorsiones de los octaedros BO_6 .

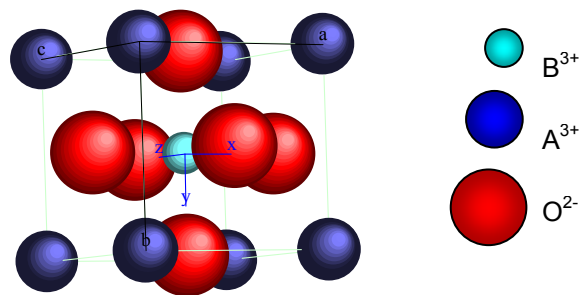


Figura 1.3. Celda cristalina de una perovskita cúbica ideal, donde los cationes A^{3+} (azul oscuro) se encuentran en los vértices del cubo y el catión B^{3+} (azul claro) en el centro. Los aniones O^{2-} (rojo) se encuentran centrados en las caras del cubo.

Los límites de tolerancia de la estructura de perovskita al tamaño de los cationes fueron investigados por Goldschmidt y se resumen en la siguiente expresión:

$$(r_A + r_O) = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

Donde t es el *factor de tolerancia*, r_A es el radio iónico del catión A, r_O el radio iónico del anión O^{2-} y r_B el radio iónico del catión B que en el caso de las manganitas es manganeso. La estructura ideal cúbica presenta un valor para el factor de tolerancia igual, o prácticamente igual a la unidad y los ángulos de enlace Mn-O-Mn en esta situación son de 180° , por lo que las distancias interatómicas d_{A-O} y $d_{B-O=Mn-O}$ se relacionan de la forma: $d_{A-O} = \sqrt{2}(d_{Mn-O})$.

Puede considerarse que valores que se alejan de $t=1$, son un indicio de cuánto se aleja una perovskita de la perovskita cúbica. Un valor del factor de tolerancia menor que la unidad implica un acortamiento en la distancia d_{A-O} al mismo tiempo que un alargamiento de la distancia d_{Mn-O} , con respecto de la situación ideal. La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros MnO_6 y según el eje sobre el cual se produce el giro (en referencia de las direcciones en la celda ideal cúbica de partida), resulta un determinado grupo espacial de simetría. A medida que decrece el radio de los cationes A, los ángulos de enlace Mn-O-Mn se alejan de los 180° .

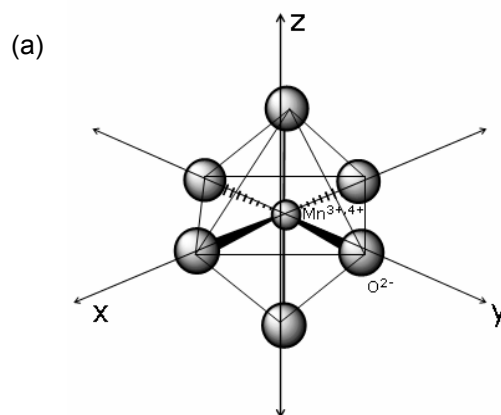
En manganitas $AMnO_3$ las diferencias entre los tamaños de los cationes pueden estar provocadas por un cambio en el estado de oxidación, al realizarse sustituciones por ejemplo, con cationes de mayor o menor tamaño, divalentes o monovalentes. En particular las manganitas del tipo $La_{1-x}A_xMnO_3$ donde A es un catión como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{1+} , K^{1+} o Na^{1+} , han sido investigadas con gran interés desde hace tiempo debido a sus propiedades magnéticas y de transporte únicas [3-5]. Para mantener la electroneutralidad el manganeso queda con valencia mixta ($Mn^{3+,4+}$) conformando a su vez esto, un mecanismo para liberar tensión estructural cuando el factor de tolerancia es menor que la unidad al

reducirse la cantidad de electrones antienlazantes y con ello conseguirse una reducción de la distancia de equilibrio Mn-O¹. Adicionalmente las manganitas presentan distorsiones en las subunidades estructurales MnO₆, que se deben al efecto Jahn-Teller y que requieren una descripción más detallada, como se indica a continuación.

1.2 Estructura orbital en las manganitas

Las unidades estructurales fundamentales de las perovskitas son octaedros BO₆. En las manganitas estas unidades octaédricas MnO₆ involucran la interacción de los orbitales 3*d* más externos del manganeso y los orbitales 2*p* del oxígeno. Las propiedades físicas en manganitas del tipo La_{1-x}A_xMnO₃ son el resultado de los espines, las cargas y los grados de libertad de aquellos orbitales involucrados.

En una manganita, el ambiente electrónico aportado por los aniones O²⁻ alrededor de los cationes de manganeso genera un efecto de campo cristalino octaédrico para los electrones 3*d* más externos (Figura 1.4a). Este campo cristalino desdobra a los orbitales 3*d* en un triplete de más baja energía *t*_{2g} y un doblete de más alta energía *e*_g (Figura 1.4b).



¹ Otros metales de transición también son capaces de aportar este mecanismo de oxidación de la subred en perovskitas.

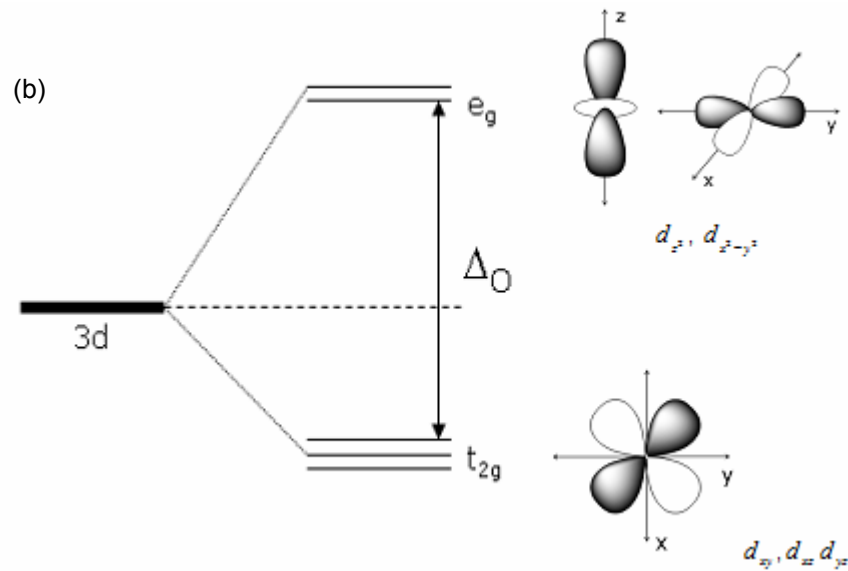


Figura 1.4. (a) Unidad estructural fundamental MnO_6 de una manganita. (b) Desdoblamiento de orbitales en el campo cristalino.

El triplete de más baja energía está conformado por los orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , que tienen sus lóbulos entre los ejes por donde se aproximan los aniones O^{2-} , mientras que el doblete más alto en energía e_g está conformado por los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, que tienen sus lóbulos sobre los ejes por los que se acercan los aniones O^{2-} , en una interacción coulombica de repulsión mayor.

La diferencia de energía entre los niveles e_g y t_{2g} provocada por el campo cristalino en LaMnO_3 es de aproximadamente 1.5 eV [6].

Debido a acoplamiento fuertes de Hund, todos los electrones tanto en los cationes Mn^{3+} como en los Mn^{4+} están orientados en la misma dirección, llevando a una cuenta total de espines de $S=2$ y $S=3/2$ respectivamente (Figura 1.5). Los tres electrones más externos del Mn^{4+} ocupan el nivel t_{2g} , mientras que el electrón adicional en Mn^{3+} está situado en uno de los orbitales del nivel e_g .

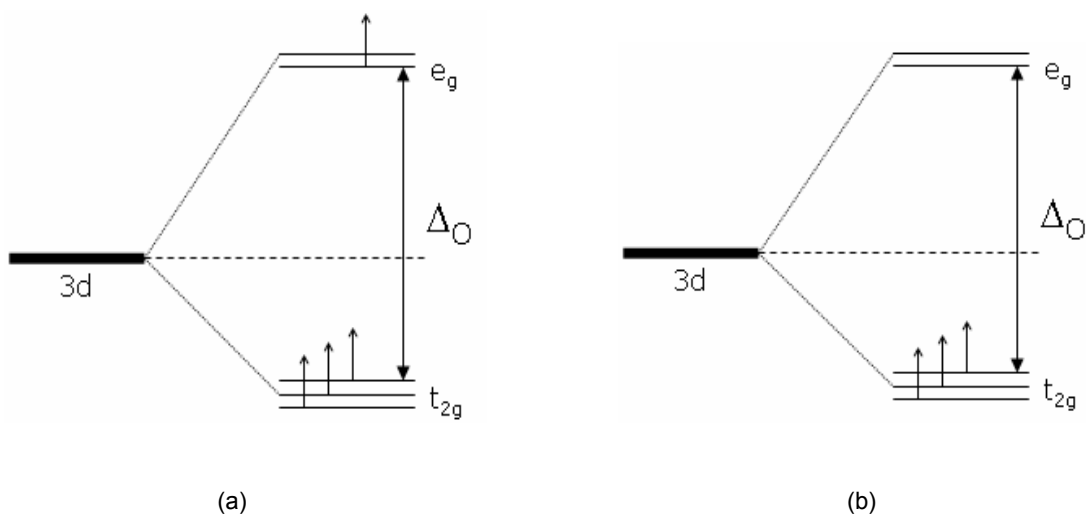


Figura 1.5. Disposición de los espines electrónicos para (a) Mn^{3+} y (b) Mn^{4+} . La cuenta total de espines es $S=2$ y $S=3/2$ respectivamente.

Los orbitales t_{2g} se traslapan relativamente poco con los orbitales p de los átomos de oxígeno, de manera que los electrones en estos niveles pueden considerarse como espines localizados. Los orbitales e_g en cambio, se traslapan fuertemente con los orbitales p de los átomos de oxígeno vecinos y aunque están acoplados con los electrones del nivel t_{2g} , éstos tienen movilidad y pueden saltar de manganeso a manganeso vía los orbitales p de átomos de oxígeno vecinos. A esto se suma una distorsión que proporciona energía adicional de estabilización para los cationes Mn^{3+} con configuración d^4 en los octaedros MnO_6 [7]: los átomos de oxígeno pueden reajustar ligeramente su disposición en el espacio para romper una vez más la degeneración en los orbitales e_g (Figura 1.6). Este desdoblamiento de los orbitales e_g que se manifiesta en la deformación física de las unidades octaédricas y es lo que se conoce como efecto Jahn-Teller.

Esta distorsión tiende a ocurrir de manera espontánea en las perovskitas con distorsiones tetragonales.

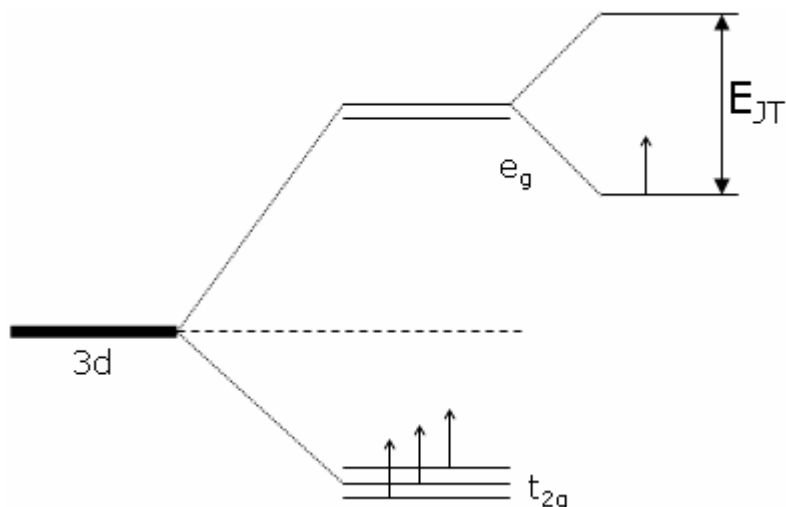


Figura 1.6. Efecto Jahn-Teller para el ión Mn^{3+} en una manganita.

En las manganitas existen 21 grados de libertad o modos vibracionales para el movimiento del oxígeno y del manganeso [8]. El tipo de distorsión o modo vibracional relevante en las manganitas para un efecto *cooperativo* (en acoplamiento con la estructura cristalina) de Jahn-Teller es la elongación de uno de los ejes sobre los que se encuentran los aniones de oxígeno y el acortamiento de los otros dos ejes [9].

Referencias

- [1] M. H. Phan, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 325(2007).
- [2] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Vol. A: Space Group Symmetry, IUCr, Kluwer Academic Pub., Inglaterra, Londres, 1992.
- [3] S.K. Srivastva, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 4072(2009).
- [4] A. E. Irmak, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 945(2010).
- [5] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**(2), 564(1955).
- [6] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B*, **53**, 1146(1995).

- [7] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Inglaterra, Cambridge, 1994.
- [8] R. Orbach, H.J. Stapleton, "*Electron Paramagnetic Resonance*", Plenum Press, E.U., N.Y., 1972.
- [9] J. Kanamori, *J Appl Phys Suppl*, **31**, 14S(1960).

Capítulo 2

Propiedades Magnéticas

El magnetismo sigue siendo un área muy importante en el desarrollo de tecnología, debido a la amplia gama de aplicaciones que se derivan de los diferentes tipos de materiales magnéticos como son las manganitas, cuyas propiedades magnéticas son consecuencia no sólo del orden magnético presente en ellas, sino también de las interacciones que dan origen a dicho ordenamiento. En este capítulo se revisarán las definiciones, relaciones básicas y conceptos fundamentales del magnetismo en sólidos, para luego abordar las interacciones y propiedades magnéticas de las manganitas.

2.1 Momento magnético

Las propiedades magnéticas de un material son el resultado de una combinación entre la magnitud, dirección y orientación de los momentos magnéticos existentes en los átomos que lo conforman así como la interacción y correlación entre dichos momentos magnéticos. Por su parte, el momento magnético en un átomo puede ser inducido con la aplicación de un campo magnético \mathbf{H} o bien, derivarse de dos movimientos inherentes de los electrones: el *momento angular orbital* \bar{l} y el *momento de espín* \bar{s} .

El momento angular orbital \bar{l} describe la parte angular del movimiento que efectúan los electrones alrededor del núcleo. El momento angular orbital total \bar{L} para un átomo, está definido como la suma de los momentos angulares \bar{l}_i de los i electrones que lo componen:

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i \quad (2.1)$$

Ya que esta suma resulta cero para una capa llena, existe una contribución \bar{L} en los átomos, sólo cuando se tienen capas incompletas.

El momento de espín \bar{s} , corresponde a la rotación de cada electrón sobre su propio eje y también es un momento angular. El momento angular de espín total \bar{S} se define como la suma de todos los momentos de espín electrónicos \bar{s}_i que conforman al sistema:

$$\bar{S} = \sum_i \bar{s}_i \quad (2.2)$$

Las resultantes \bar{L} y \bar{S} están acopladas como consecuencia de la interacción espín-órbita y su suma da lugar al momento angular total \bar{J} :

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \quad (2.3)$$

Este acoplamiento se conoce como *acoplamiento Russell-Saunders* [1]. La interacción espín-órbita, es proporcional al producto $\bar{L} \cdot \bar{S}$, que implica que los vectores \bar{L} y \bar{S} ejercen una torca el uno sobre el otro y como consecuencia de este efecto, ambos \bar{L} y \bar{S} precesan alrededor del vector constante \bar{J} como se esquematiza en la Figura 2.1. Los momentos angulares totales \bar{L} y \bar{S} , tienen asociados momentos magnéticos $\bar{\mu}_L$ y $\bar{\mu}_S$ respectivamente, los cuales también precesan alrededor del vector \bar{J} . El momento magnético total $\bar{\mu}_{tot} = \bar{\mu}_L + \bar{\mu}_S$ no resulta colineal con \bar{J} sino que forma un ángulo con él y también precesa. Este movimiento de precesión por parte de $\bar{\mu}_{tot}$ alrededor de \bar{J} suele tener frecuencias lo suficientemente altas como para que sea únicamente su componente a lo largo del vector \bar{J} , la componente observable como el momento magnético atómico resultante:

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_{tot} \cos \theta \quad (2.4)$$

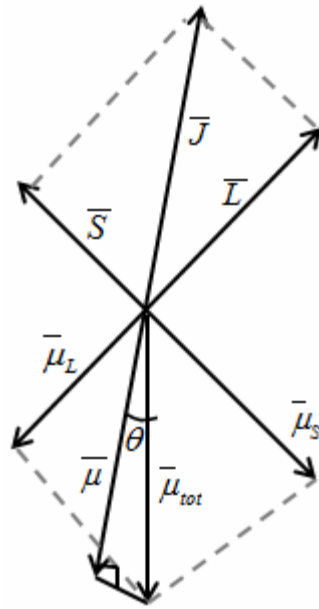


Figura 2.1. Interacción espín-órbita entre los momentos angulares \vec{L} y \vec{S} .

El momento magnético está cuantizado. Para un electrón de masa m y carga e su valor está dado por:

$$\mu_B = (e/2m)\hbar \quad (2.5)$$

Donde \hbar es la constante de Plank reducida y μ_B representa la magnitud del momento magnético de un electrón orbitando en su estado basal y se conoce como *magnetón de Bohr*. Con ella se cuantifica al momento magnético. En el Sistema Internacional de unidades su valor es de $9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ [2].

Los momentos dipolares $\vec{\mu}_L$ y $\vec{\mu}_S$ en términos de \vec{L} y \vec{S} pueden expresarse como:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad (2.6) \quad \text{y} \quad \vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (2.7)$$

Donde g_e (Ecuación 2.7) es la razón giromagnética o factor de Landé para un electrón libre ($g_e = 2.002291$ [3]).

Incorporando las expresiones de $\bar{\mu}_L$ y $\bar{\mu}_S$ planteadas en 2.6 y 2.7, y recordando que $\bar{\mu}_{tot} = \bar{\mu}_L + \bar{\mu}_S$, la ecuación para $\bar{\mu}$ (2.4), se puede escribir:

$$\bar{\mu} = -g_J \mu_B J \quad (2.8)$$

Donde el factor g ahora es g_J y su valor está dado por:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.9)$$

2.2 Orden magnético

Los momentos magnéticos de los electrones en los átomos que conforman un material pueden estar compensados o no compensados, en niveles electrónicos llenos (capas llenas con $\bar{L} = 0$) o como electrones desapareados ($\bar{L} \neq 0$), respectivamente. Cuando se tienen momentos magnéticos compensados entre ellos, resultan materiales diamagnéticos, es decir, materiales cuyos átomos no presentan momento magnético resultante y por ende, no presentan magnetización en ausencia de un campo magnético. Cuando se tienen momentos magnéticos no compensados existen dos posibilidades: que los momentos magnéticos interactúen fuertemente como sucede en los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, o que no interactúen, como es el caso de los materiales paramagnéticos. En los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, los momentos magnéticos tienden a alinearse entre sí (de forma paralela, antiparalela o de formas más complejas como la canteda, helicoidal, en espiral o en bandas) de manera que presentan una magnetización espontánea (un campo magnético interno) en ausencia de un campo magnético externo H .

Algunos ejemplos de ordenamiento magnético se ilustran en las Figuras 2.2a y 2.2b.

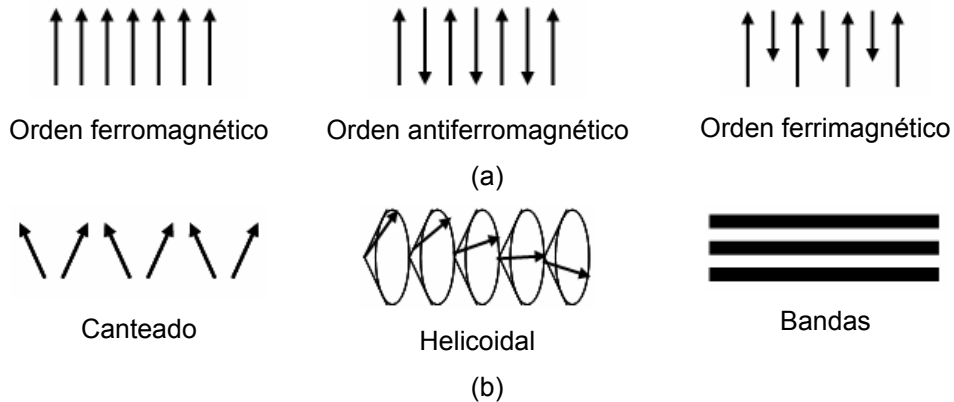


Figura 2.2. (a) Representación gráfica de los ordenamientos ferro, antiferro y ferrimagnético. (b) Algunos ordenamientos ferromagnéticos complejos.

2.3 Interacción de intercambio

W. Heisenberg propuso en 1928 [4], que el hecho de que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción la cual denominó *interacción de intercambio*. Su efecto se manifiesta en la alineación de los momentos a través de las propiedades de simetría de la función de onda que describen los electrones a los que están asociados.

Para un sistema sencillo de dos átomos A y B , con un electrón cada uno y lo suficientemente cerca como para producirse una interacción electrónica, las funciones de onda correspondientes a cada electrón se pueden expresar en términos de combinaciones lineales de las funciones de onda de los átomos involucrados. Esta aproximación se conoce como *aproximación de Heitler-London* y con ella se puede expresar la energía del sistema como sigue:

$$E = E_A + E_B + Q \pm J_{ex} \quad (2.10)$$

donde E_A y E_B son las energías de los electrones deslocalizados en sus átomos A y B respectivos, Q es la energía de interacción electrostática (dada por la integral de Coulomb) y J_{ex} es la energía de intercambio o *integral de intercambio* cuando el electrón A se mueve alrededor del núcleo B y el electrón B se mueve alrededor del núcleo A . Estos electrones son indistinguibles excepto por sus espines. Una orientación relativa de espines paralela, resulta en una J_{ex} mayor que cero (positiva), mientras que un arreglo de espines antiparalelos resulta en una J_{ex} menor que cero (negativa).

La energía de interacción entre dos átomos, con momentos de espín s_i , s_j e integral de intercambio J_{ex} , se puede escribir como:

$$E_{ex} = - 2 J_{ex} s_i \cdot s_j = - 2 J_{ex} s_i s_j \cos \theta \quad (2.11)$$

donde E_{ex} es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos s_i y s_j . Esta energía de intercambio fue propuesta en 1933, también por Heisenberg [5] y puede verse como una consecuencia del principio de exclusión de Pauli extrapolado a un sistema atómico.

En ese mismo año [6], fueron calculadas las integrales de intercambio J_{ex} para los metales Fe, Co, Ni, Cr y Mn, como función de las distancias interatómicas (r_{AB}) y el radio de sus orbitales $3d$ (r_d). La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 2.3 y se conoce como curva de Bethe-Slater. Esta curva predice correctamente que el Fe, Ni y Co son ferromagnéticos al obtenerse una $J_{ex} > 0$, mientras que el Mn y Cr son antiferromagnéticos con $J_{ex} < 0$.

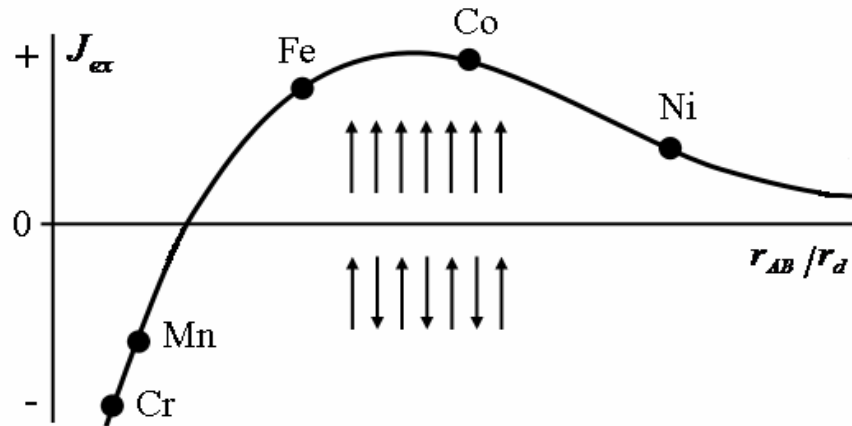


Figura 2.3. Curva de Bethe-Slater de J_{ex} contra el cociente r_{AB}/r_d , donde r_{AB} es la distancia interatómica y r_d el radio orbital, para algunos metales de transición con orbitales de valencia $3d$.

2.4 Propiedades macroscópicas de los materiales magnéticos

En 1820 H. C. Oersted observó que una corriente eléctrica I produce un campo magnético en el espacio que la rodea. La relación entre el campo magnético producido H , e I se puede describir mediante la Ley de Ampère-Laplace-Biot-Savart [7]:

$$\mathbf{H} = k_m \mathbf{I} \int \frac{\hat{T} \times \hat{r}}{r^2} dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{I} \int \frac{\hat{T} \times \hat{r}}{r^2} dl \quad (2.12)$$

Donde k_m es una constante (a veces llamada *constante de fuerza magnética*) dada por el cociente entre la *permeabilidad magnética del vacío* μ_0 ($4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am en el SI) y 4π , \hat{T} es un vector unitario tangente al elemento dl por donde pasa la corriente I , y r es el vector de posición para el cual H es medido.

Una propiedad importante de los materiales magnéticos que describe su comportamiento ante la acción de un campo magnético externo H

es la magnetización M , definida como el número de momentos magnéticos por unidad de volumen presentes en un material. La magnetización M representa la contribución a la inducción magnética B que se produce dentro del material, debida a la magnetización del mismo. La inducción magnética B de un material está dada entonces, por la contribución del campo aplicado H y la magnetización M en los términos siguientes (S.I.):

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (2.13)$$

La relación entre M y H se puede expresar en la ecuación:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.14)$$

la cual nos indica que la magnetización M es proporcional al campo externo aplicado H y la constante de proporcionalidad χ se conoce como *susceptibilidad magnética*. Esta constante es un parámetro característico de los materiales magnéticos que refleja la capacidad de magnetización que tiene un material cuando se somete al efecto de un campo magnético externo H .

Retomando la Ecuación 2.13 y sustituyendo a M en términos de χ , la inducción magnética B que se produce dentro del material, queda como:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \quad (2.15)$$

de donde se puede definir:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (2.16)$$

Utilizando las expresiones 2.15 y 2.16, se puede mostrar que B y H son proporcionales entre sí:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.17)$$

La constante de proporcionalidad μ se conoce como *permeabilidad magnética* del material.

La inducción magnética B en un material sometido a un campo magnético externo H , está determinada por la manera en que los dipolos magnéticos inducidos y permanentes interactúan con el campo. Si los momentos magnéticos refuerzan el campo aplicado, se cumple que $\mu > \mu_0$.

La *permeabilidad relativa* μ_r de un material, está dada por:

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (2.18)$$

La cual es una cantidad adimensional relacionada con la susceptibilidad de acuerdo a la relación:

$$\mu_r = \mu / \mu_0 = (1 + \chi) \quad (2.19)$$

Un valor grande de μ_r significa la capacidad de producir una inducción magnética (B) alta por parte del material.

Para clasificar a los materiales magnéticos y distinguirlos en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, se utiliza la susceptibilidad magnética χ (Ecuación 2.14), como se describe a continuación.

Materiales diamagnéticos

Los materiales diamagnéticos son aquellos en los que todos los momentos magnéticos están compensados. Estos materiales no presentan una magnetización espontánea y cuando se aplica un campo magnético externo H sobre ellos, se inducen momentos dipolares que producen una magnetización muy

pequeña y opuesta a la dirección del campo magnético aplicado. Este fenómeno es una consecuencia de la Ley de Lenz.

Los diamagnetos presentan susceptibilidades negativas muy pequeñas ($\chi < 0$; $|\chi| \approx 10^{-5}-10^{-6}$) e independientes de la temperatura (Figura 2.6). Los materiales diamagnéticos perfectos presentan una $\chi \equiv -1$. La susceptibilidad diamagnética χ de N átomos de número atómico Z , planteada por Langevin con ayuda de conceptos planteados por Ampere, Weber y Lenz, está expresada en la siguiente ecuación [8,9]:

$$\chi = \frac{-\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (2.20)$$

donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, e es la carga del electrón, m es la masa del electrón y $\langle r^2 \rangle$ corresponde al cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo. Esta susceptibilidad diamagnética es una contribución que tienen todos los sólidos. La mayoría de los compuestos moleculares son diamagnéticos, siendo otros ejemplos los cristales iónicos y covalentes. Sólo algunos materiales son diamagnéticos perfectos y los que se conocen lo son únicamente a bajas temperaturas.

Materiales paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos presentan susceptibilidades magnéticas positivas y pequeñas ($|\chi| \approx 10^{-6}-10^{-2}$). Cuando se aplica un campo magnético externo H sobre estos materiales, los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo, induciendo una magnetización en dirección paralela con respecto al campo. Sin embargo la agitación térmica a su vez impide en gran medida este alineamiento. La dependencia de la susceptibilidad χ con la temperatura T , se puede describir mediante la *ley de Curie* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.21)$$

donde la constante C es la *constante de Curie* dada por [10]:

$$C = \frac{N\mu^2}{3k} \quad (2.22)$$

Donde N es el número de átomos por unidad de volumen, μ el momento magnético atómico y k la constante de Boltzmann. Esta constante viene de la teoría clásica del paramagnetismo de Langevin (1905) [8,9] junto con la consideración de que los momentos magnéticos, no interactúan entre ellos y son indistinguibles. En ausencia de un campo magnético, estos momentos están orientados al azar y no producen una magnetización espontánea.

La agitación térmica contribuye a la distribución aleatoria de la dirección de los momentos magnéticos. La representación gráfica del comportamiento de la susceptibilidad magnética χ con la temperatura, se muestra en el resumen esquematizado en la Figura 2.6.

Materiales ferromagnéticos

La susceptibilidad magnética de los materiales ferromagnéticos es positiva y de órdenes de magnitud de 10^2 o mayores. También la permeabilidad relativa μ_r es muy grande ($\mu_r > 10^3$). En este tipo de materiales se tiene una gran densidad de momentos magnéticos no compensados que interactúan fuertemente entre sí, mediante la interacción de intercambio, lo que hace que los momentos magnéticos se acomoden paralelamente de forma natural, generando una “magnetización espontánea” en ausencia de un campo magnético externo. Al someter a estos materiales a un aumento de temperatura, la agitación térmica se va haciendo significativa hasta superar la interacción de intercambio, obteniéndose un comportamiento paramagnético a una temperatura crítica T_C . Esta T_C marca una

transición característica para cada material y es conocida como *temperatura de Curie*. La dependencia de χ con la temperatura obedece la Ley de Curie-Weiss de acuerdo a la siguiente expresión [10]:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.23)$$

donde θ es la *temperatura de Weiss* y en el caso de los materiales ferromagnéticos es igual a T_C , quedando la expresión (2.21) como sigue:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (2.24)$$

A medida que T se acerca a T_C el valor de χ decrece hasta $T = T_C$ donde hay un cambio abrupto. Finalmente para valores de $T > T_C$, estos materiales muestran un comportamiento paramagnético (Figura 2.6).

Materiales Antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos tienen susceptibilidades magnéticas positivas, bastante menores con respecto a las de los materiales ferromagnéticos, pero mayores a las de los paramagnéticos, con órdenes de magnitud entre 10^{-3} y 10^{-4} . En estos materiales hay una gran densidad de momentos magnéticos interactuantes que tienden a acomodarse antiparalelos unos con otros ($J_{ex} < 0$).

El ordenamiento magnético puede describirse como el resultado de dos subredes ferromagnéticas A y B con momentos magnéticos de la misma magnitud, entremezcladas de forma tal que los momentos magnéticos de una y otra red quedan antiparalelos entre sí, resultando una magnetización espontánea nula como se ilustra en la Figura 2.4.

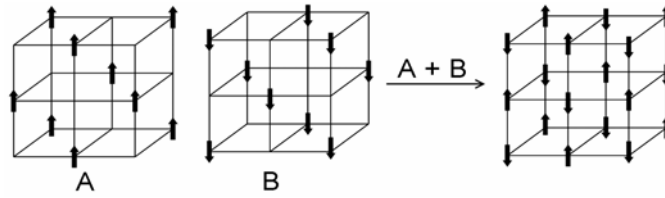


Figura 2.4. Subredes ferromagnéticas A y B a la izquierda, que se entremezclan para dar lugar a un ordenamiento antiferromagnético con magnetización espontánea nula.

En este tipo de materiales, la dependencia con la temperatura se describe mediante una relación muy parecida a la ley de Curie-Weiss pero con una diferencia de signo:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.25)$$

donde θ es la temperatura de Weiss.

A bajas temperaturas, el ordenamiento antiparalelo se favorece al disminuir la agitación térmica. La temperatura crítica a la que se pierde este ordenamiento se llama temperatura de Néel, T_N y en la Ecuación 2.25, a diferencia del caso ferromagnético, θ no es igual a la temperatura de transición T_N . Para la mayoría de los antiferromagnetos, la temperatura de transición suele estar por debajo de la temperatura ambiente.

Materiales Ferrimagnéticos

Los materiales ferrimagnéticos también pueden ser descritos como dos subredes ferromagnéticas A y B no compensados entremezcladas de forma tal que los momentos magnéticos en el arreglo final, quedan antiparalelos entre sí, pero esta vez, dando una magnetización espontánea diferente de cero por debajo de una temperatura crítica. Esto puede ser consecuencia de una diferencia en el número de momentos magnéticos por unidad de volumen en las subredes A y B, o una

diferencia en magnitud entre los momentos magnéticos de las subredes A y B (Figura 2.5). Este tipo de materiales suelen considerarse un caso particular de los materiales antiferromagnéticos. En muchos ferrimagnetos, las magnitudes de los momentos magnéticos en las subredes que los conforman, están relacionadas con la diferencia de ambientes cristalográficos entre los sitios que ocupan los átomos que aportan los momentos magnéticos en la red.

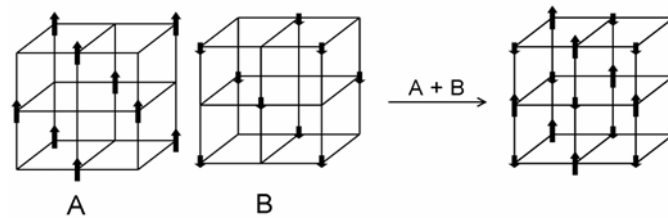


Figura 2.5. Subredes ferromagnéticas A y B con momentos magnéticos de distinta magnitud. Las subredes se entremezclan para dar lugar a un ordenamiento ferrimagnético.

La magnetización en un material ferrimagnético está determinada por la magnitud y el signo de las integrales de intercambio entre los momentos magnéticos de las subredes A y B, J_{AA} y J_{BB} , y la correspondiente al arreglo de las subredes entremezcladas J_{AB} . Al igual que para un material antiferromagnético, la integral de intercambio J_{AB} es negativa, pero en este caso J_{AA} y J_{BB} son diferentes ($J_{AA} \neq J_{BB}$). Una expresión sencilla para la magnetización de un material ferrimagnético en función de la temperatura puede escribirse como sigue:

$$M_S(T) = |M_A(T) - M_B(T)| \quad (2.26)$$

Esto indica que la dependencia de la magnetización con la temperatura es el resultado de la combinación de los comportamientos magnéticos de las subredes. En concreto, es la diferencia entre las magnetizaciones de las subredes A y B, las cuales presentan una magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica T_C .

Se tiene una amplia variedad de comportamientos en los materiales ferrimagnéticos al tratarse de dos subredes que tienen su propia dependencia de la magnetización con la temperatura y con un campo magnético aplicado.

En la siguiente figura se muestra un resumen gráfico de las clases de materiales magnéticos de acuerdo con la susceptibilidad magnética:

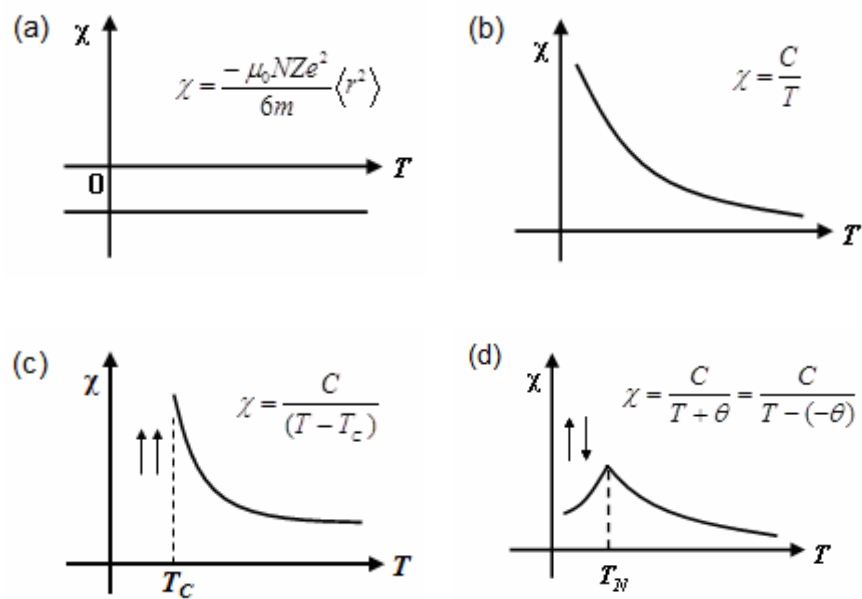


Figura 2.6. Comportamiento de la susceptibilidad magnética χ con la temperatura T para los materiales (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) ferromagnéticos y (d) antiferromagnéticos.

2.5 Anisotropía magnética

El término *anisotropía magnética* surge de la dependencia observada de las propiedades magnéticas de los materiales con la dirección en que éstas son medidas. La anisotropía puede ser consecuencia de la composición química, la estructura cristalina del material y/o su forma. El hecho de que orbitales *d* o *f* de simetría no esférica incompletos sean los responsables de que exista en los átomos un momento magnético resultante, trae como consecuencia una anisotropía intrínseca de la composición química. Adicionalmente, en un material cristalino, cuando no se aplica un campo magnético externo, la magnetización no tiene una orientación arbitraria con respecto a los ejes cristalográficos sino que existen direcciones preferenciales de magnetización sobre las cuales la energía es mínima. En otras palabras, la presencia de un campo cristalino origina anisotropía en la energía como función de las direcciones preferenciales de magnetización. Estas direcciones se conocen como *ejes de fácil magnetización* y la anisotropía de la energía como función de estos ejes, es la *anisotropía magnetocristalina*. En cristales cúbicos, los ejes de fácil magnetización están sobre las direcciones $\langle 100 \rangle$ ó $\langle 111 \rangle$ y en cristales hexagonales frecuentemente sobre la $\langle 0001 \rangle$ (eje cristalográfico *c*). Esto quiere decir que es más fácil magnetizar dichos cristales aplicando un campo magnético externo en las direcciones $\langle 100 \rangle$ ó $\langle 111 \rangle$ en el caso cúbico, y $\langle 0001 \rangle$ en el caso hexagonal, lo cual se ilustra en la Figura 2.7 con las curvas de magnetización para monocristales de hierro (bcc), níquel (fcc) y cobalto (hcp), al aplicar un campo magnético de saturación en las diferentes direcciones cristalográficas.

Las tensiones mecánicas dentro de un material y los factores geométricos macroscópicos, traen como consecuencia dos tipos anisotropía: la *anisotropía magnetoelástica* y la *anisotropía de forma*, respectivamente.

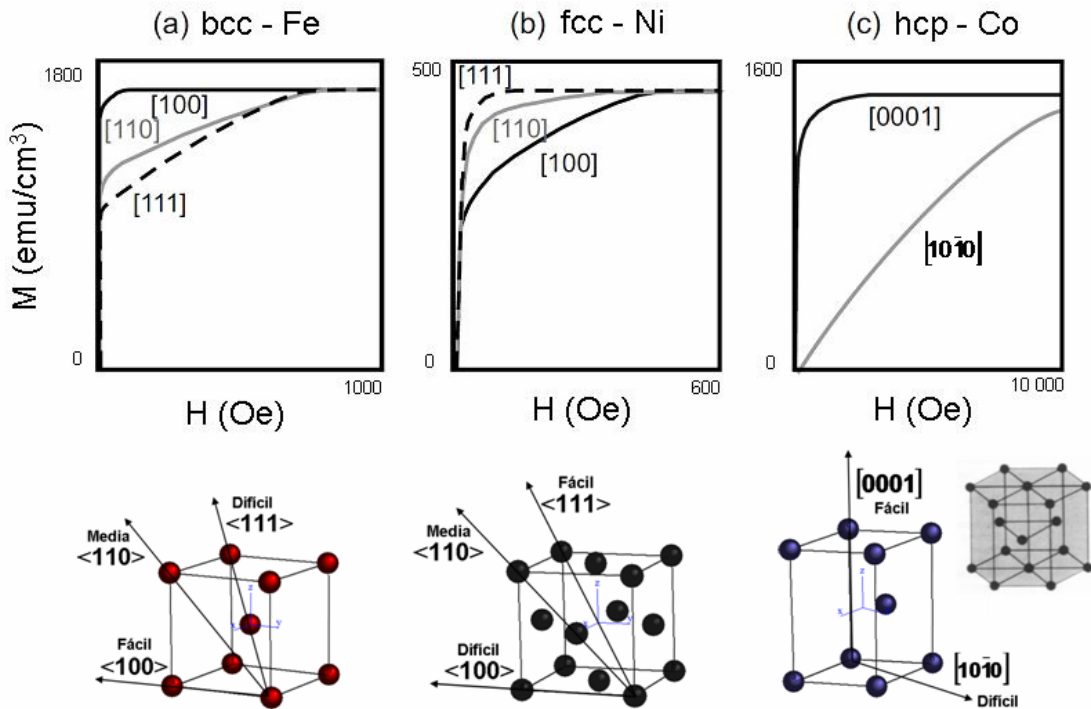


Figura 2.7. Curvas de magnetización de (a) un monocristal de hierro, (b) un monocristal de níquel y (c) un monocristal de cobalto. Los ejes de fácil magnetización se pueden identificar por la facilidad con la que se logra una magnetización máxima en el material.

La energía que se requiere para desviar el vector de magnetización del eje de fácil magnetización con un campo magnético externo, se denomina *energía de anisotropía* y se denota como E_k [2]. Esta energía representa la energía que se necesita para superar el acoplamiento espín-órbita, ya que cuando un campo magnético externo actúa sobre un material reorientando los espines, los orbitales electrónicos también tienden a reorientarse como consecuencia del acoplamiento [7]. En un arreglo cristalino estos orbitales están fuertemente acoplados con la red y se resisten a rotar con los espines electrónicos. Esta resistencia es la que se tiene que vencer para orientar los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado.

La energía de anisotropía puede escribirse en términos de una expansión de los cosenos directores de los ángulos que se forman entre el eje de magnetización y los ejes cristalográficos como sigue:

$$E_k = k_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.27)$$

donde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ representan los cosenos directores y k_1, k_2 son constantes denominadas *constantes de anisotropía magnetocristalina*. En la mayoría de los casos $k_1 \gg k_2$, de manera que se puede considerar k_1 como el valor representativo para E_k .

En los cristales en los que sólo hay un eje de fácil magnetización (*cristales uniaxiales*), la energía de anisotropía también puede expresarse en términos de los senos directores de los ángulos θ que se forman entre el eje de magnetización y el eje cristalográfico que coincide con el eje único de fácil magnetización (Figura 2.7c):

$$E_k = k_1 \text{sen}^2 \theta + k_2 \text{sen}^4 \theta + \dots \quad (2.28)$$

En este caso, k_1 es positiva y k_2 es negativa. Los cristales hexagonales suelen ser un ejemplo de este tipo de cristales uniaxiales y el eje de fácil magnetización coincide con el eje cristalográfico c .

Las constantes de anisotropía varían fuertemente con la temperatura y casi siempre disminuyen su valor conforme ésta aumenta, igualándose a cero a la temperatura de transición T_C [2] como se muestra en el ejemplo gráfico de la Figura 2.8.

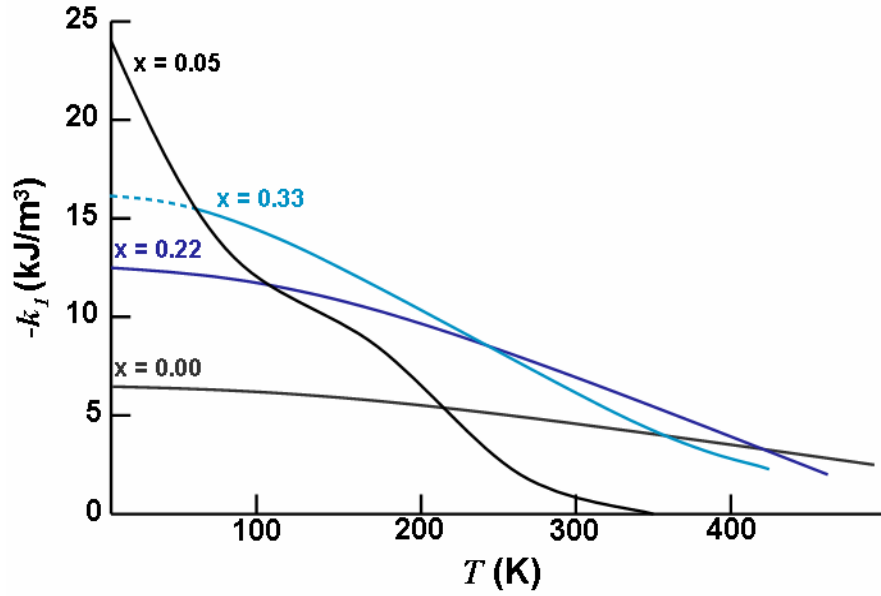


Figura 2.8. Dependencia de la constante de anisotropía k_1 en ferritas Ni-Zn de diferentes composiciones, adaptada de [2].

2.6 Magnetostricción

Otro efecto relacionado con el acoplamiento espín-órbita es la *magnetostricción*. La magnetostricción es la deformación longitudinal provocada por los cambios en la orientación de los orbitales electrónicos a su vez provocados por cambios en la orientación de los espines electrónicos vía el acoplamiento espín-órbita. Estas deformaciones tienen valores muy pequeños con órdenes de magnitud de 10^{-6} - 10^{-7} p.p.m.

La aplicación de un campo magnético externo sobre una muestra provoca la reorientación de los espines electrónicos y por tanto puede provocar magnetostricción. La magnetostricción puede ser cuantificada con el cociente entre la deformación ΔL debida a la aplicación del campo externo (un campo externo de saturación) y las dimensiones longitudinales originales de la muestra L_0 :

$$\lambda_s = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.29)$$

Nótese que $\Delta L = L - L_0$. De este cociente resulta el valor λ_s , que es una constante denominada *constante de magnetostricción*. Se puede ver que un valor positivo para esta constante implica un aumento en la longitud de la muestra, mientras que un valor negativo implica una disminución, ambas en la dirección del campo aplicado. En la Figura 2.9 se muestra un esquema de magnetostricción negativa a una $T < T_C$.

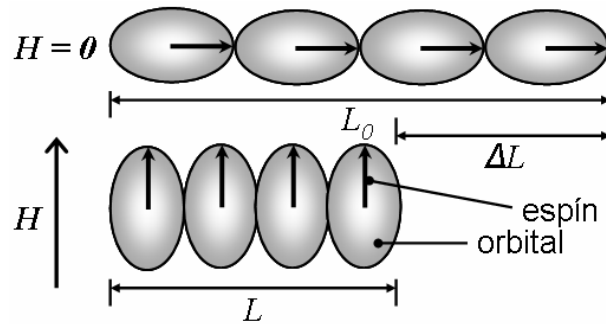


Figura 2.9. Al aplicar un campo magnético externo de saturación H_s perpendicular con respecto al eje de fácil magnetización en una muestra magnética se produce una rotación de los orbitales electrónicos que a su vez inducen una deformación en el material, adaptada de [2].

La magnetostricción es anisotrópica ya que la deformación en la longitud de un cristal depende de las direcciones del campo aplicado respecto de las direcciones cristalográficas.

2.7 Dominios magnéticos y paredes de dominio

La energía magnética total de un material magnético puede describirse como la suma de las energías de intercambio E_{ex} , de anisotropía magnética E_k , magnetostática E_D , magnetoelástica E_λ y de Zeeman E_H :

$$E = E_{ex} + E_k + E_D + E_\lambda + E_H \quad (2.30)$$

En ausencia de un campo magnético, los primeros tres términos de la Ecuación 2.30, determinan la energía magnética total del sistema. La energía magnetoelástica E_{λ} , está relacionada con la magnetostricción. Cuando se aplica un campo magnético al material, la reorientación de los espines electrónicos provoca deformaciones elásticas, que favorecen la dirección de la magnetización que minimice las energías de dichas deformaciones. La energía de Zeeman E_H , resulta de la interacción del campo magnético externo H con el material magnético. Por su parte, la energía de intercambio E_{ex} es mínima cuando todos los momentos magnéticos se encuentran alineados entre sí y la energía de anisotropía E_k es mínima cuando todos los momentos magnéticos se encuentran orientados en un eje de fácil magnetización. Un estado de mínima energía para el sistema magnético considerando lo más favorable para la energía de intercambio y la energía de anisotropía, sería una configuración con todos los momentos magnéticos con una misma orientación y en una sola dirección que coincidiera con el eje de fácil magnetización como se muestra en la Figura 2.10.

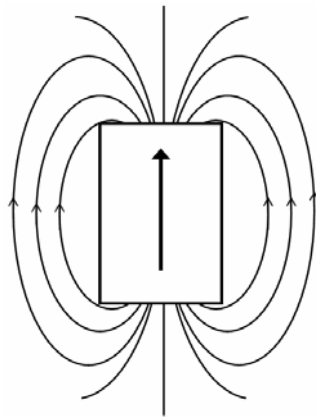


Figura 2.10. Esquema de una muestra magnética con un dominio único con el vector de magnetización paralelo al eje de fácil magnetización.

Sin embargo, el flujo magnético externo a la muestra contribuye a la energía total en forma de energía magnetostática E_D . En una configuración como la que se muestra en la Figura 2.10, este término tiene su valor máximo. Para reducir esta

energía, se forman en el interior del material regiones donde se cumplen los mínimos para las energías de intercambio y anisotropía, con momentos magnéticos ordenados que tienden a compensarse entre ellas de forma que se reduzcan al mínimo las líneas de flujo que salen del material. Estas regiones son los llamados *dominios magnéticos* y se pueden describir como regiones de cierre que tienden a confinar el flujo magnético en el interior de la muestra conduciendo a una disminución de la energía del sistema magnético (Figura 2.11). El aumento en el número de dominios magnéticos minimiza la energía magnetostática asociada al flujo magnético externo a la muestra.

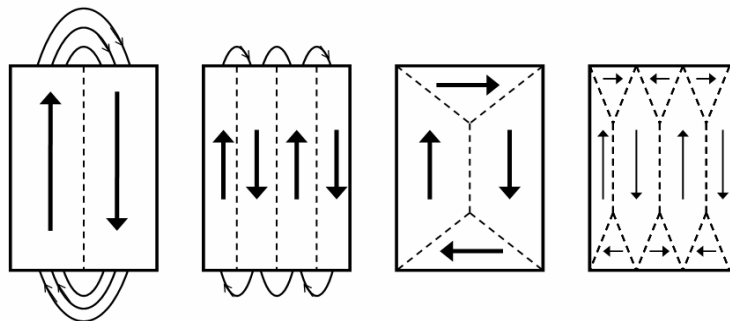


Figura 2.11. Esquema de la configuración de dominios en el interior de un material magnético. Los dominios de cierre eliminan el flujo externo minimizando la energía magnetostática.

En los límites entre dominios vecinos ocurre un cambio en la orientación de los momentos magnéticos. Este cambio no ocurre de manera abrupta y discontinua de un dominio a otro, sino que la dirección de los momentos magnéticos cambia de forma gradual y continua. Las zonas a lo largo de las cuales se dan estos cambios son zonas de alta energía y se llaman *paredes de dominio*. En términos de grados que deben rotar los momentos magnéticos, la transición de un dominio a otro puede significar giros de 90° o 180° , clasificándose de acuerdo con este criterio las paredes de dominio tipo Weiss o Bloch, respectivamente. En la figura a continuación se muestra un modelo de una pared de dominio tipo Bloch.

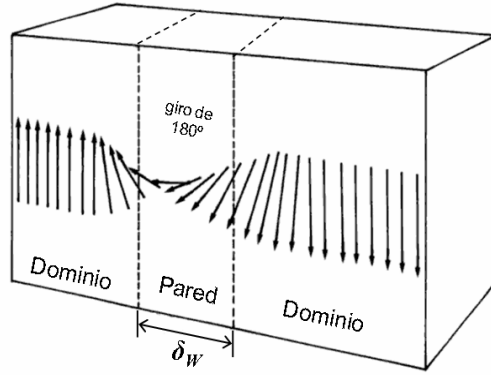


Figura 2.12. Modelo de una pared de dominio tipo Bloch, donde se señala el ancho de pared δ_w , adaptada de [2].

El ancho de la pared de dominio δ_w señalado en la Figura 2.12 depende de la energía de anisotropía E_k y de la energía de intercambio E_{ex} . Ambos términos contribuyen a la energía total en la pared de dominio. La energía de anisotropía E_k es mínima cuando los momentos magnéticos se alinean con los ejes de fácil magnetización, tendiendo así a reducir la extensión de la transición de un dominio magnético a otro al estar los momentos magnéticos dentro de cada dominio alineados entre sí. Por otra parte, la energía de intercambio E_{ex} es mínima cuando todos los momentos magnéticos están alineados unos con otros, por lo que, en contraste con la anisotropía magnética, contribuye a una diferencia mínima del ángulo entre espines contiguos y tiende a extender lo más posible la pared de dominio. El ancho de la pared de dominio δ_w resulta entonces, del compromiso entre la mínima energía de anisotropía E_k y la mínima energía de intercambio E_{ex} posibles en dicha región de transición.

Se pueden calcular la energía (E_w) y el ancho de pared (δ_w) con las siguientes expresiones planteadas por Landau y Lifshitz (1935):

$$E_w = 2\sqrt{\frac{\pi J s^2}{a}} k_1 = \sqrt{A k_1} \quad (2.29)$$

$$\delta_w = \sqrt{\frac{\pi J s^2}{a k_1}} = \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (2.30)$$

Donde J es la integral de intercambio, s es el momento de espín, k_I es la constante de anisotropía y a es el parámetro de celda. El término $\pi J s^2 / a$ resulta en un valor A que se conoce como *constante de intercambio* (Ecuación 2.31).

$$A = \frac{\pi J s^2}{a} \quad (2.31)$$

Los anchos típicos de pared, están entre los 100 y 150 átomos.

2.8 Mecanismos de magnetización e histéresis

La respuesta de un material magnético ante un campo magnético externo H se describe en términos de los cambios que sufren los dominios magnéticos y las paredes de dominio en el material.

En particular el cambio en la magnetización de un material bajo el efecto de un campo externo H es una consecuencia de tres mecanismos de magnetización [11, 12, 13]: la deformación reversible o elástica de las paredes de dominio, el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio y la rotación individual de los espines dentro de cada dominio hasta llegar a la *saturación*, es decir, todos los momentos magnéticos orientados en la misma dirección del H aplicado. El valor de M en esta situación de saturación es un valor límite que se denomina *magnetización de saturación* y se denota como M_s .

Una gráfica del cambio en la magnetización M de un material contra H desde $M = 0$ hasta $H = H_{max}$ y $M = M_s$, se comporta de acuerdo al esquema mostrado en la siguiente figura y se conoce como *curva de magnetización inicial*:

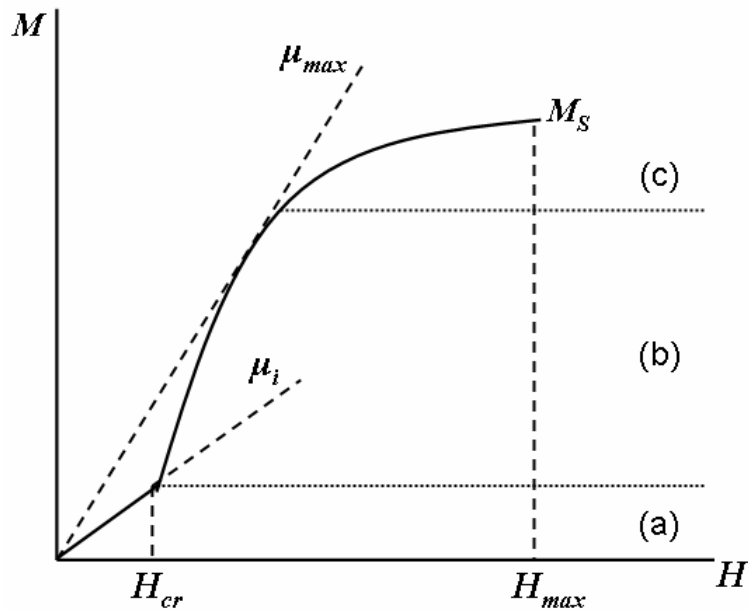


Figura 2.13. Curva de magnetización inicial (magnetización desde $M=0$) donde se señalan la permeabilidad inicial (μ_i), el campo crítico (H_{cr}) y los principales mecanismos de magnetización que ocurren al aplicar un campo magnético externo H : (a) deformación reversible de pared, (b) desplazamiento irreversible de pared y (c) rotación de espines.

Para intensidades pequeñas de H (zona (a), Figura 2.13), se da un crecimiento de los dominios magnéticos alineados en la misma dirección que H a expensas del resto de los dominios mediante el proceso de deformación reversible de paredes (Figura 2.14). La magnetización en ese intervalo se incrementa de forma directamente proporcional a medida que la intensidad de H crece. Esta tendencia continúa con el aumento en H hasta llegar a un valor crítico en el cual las paredes deformadas comienzan a ser desancladas y luego desplazadas hacia nuevas posiciones de equilibrio. Al valor crítico del campo necesario para desplazar las paredes de dominio se le llama *campo crítico* o *campo de propagación*, H_{cr} .

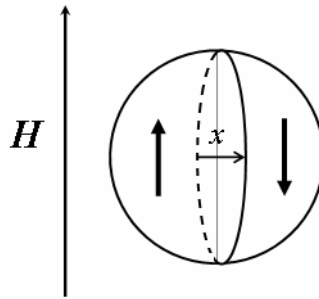


Figura 2.14. Magnetización por el movimiento reversible de pared de dominio, representada en una muestra ideal esferoidal con la pared anclada en su perímetro (Adaptada de[2]).

El desplazamiento de paredes, una vez superado el campo de propagación, tiene como consecuencia un crecimiento significativo de los dominios magnéticos con momentos alineados paralelamente con respecto del campo magnético aplicado, provocando un aumento en su volumen y por tanto, un incremento importante de la magnetización, como puede observarse en el cambio abrupto de la pendiente de la curva en la zona (b) de la Figura 2.13. Debido a que las paredes de dominio son afectadas por desviaciones de la periodicidad (ya que representan una contribución adicional a la energía magnetostática E_D), el valor H_{cr} depende de los defectos en la muestra ya sean defectos puntuales, dislocaciones, porosidad o presencia de otras fases. La superficie misma de la muestra actúa como *sitio de anclaje* fijando las paredes de dominio.

Si la intensidad del campo magnético sigue aumentando y las paredes ya se han desplazado al máximo, el último mecanismo de magnetización que actúa en la muestra es la rotación de espines en dirección paralela al campo aplicado (zona (c) de la Figura 2.13). Este mecanismo aporta un incremento más lento en la magnetización con respecto al desplazamiento de paredes (el volumen de momentos magnéticos alineados con el campo no crece rápidamente) ya que el campo H debe vencer la anisotropía en este último paso. Una vez que esto sucede, M alcanza un valor constante: la saturación M_S .

Ahora bien, cuando un campo magnético externo H es aplicado hasta la saturación M_s ($H = H_{max}$) y luego reducido a cero, permanece una densidad de momentos magnéticos alineados con el campo H en el material diferente a la inicial. Esta remanencia se conoce como *magnetización remanente* M_r y es una evidencia del retardo en los cambios en la magnetización M del material al hacer variar H , debido al anclaje de paredes que produce una histéresis, es decir, un retorno diferente de la curva de magnetización respecto al ciclo $H=0 \rightarrow H=H_{max}$ y $H=H_{max} \rightarrow H=0$ (Figura 2.15).

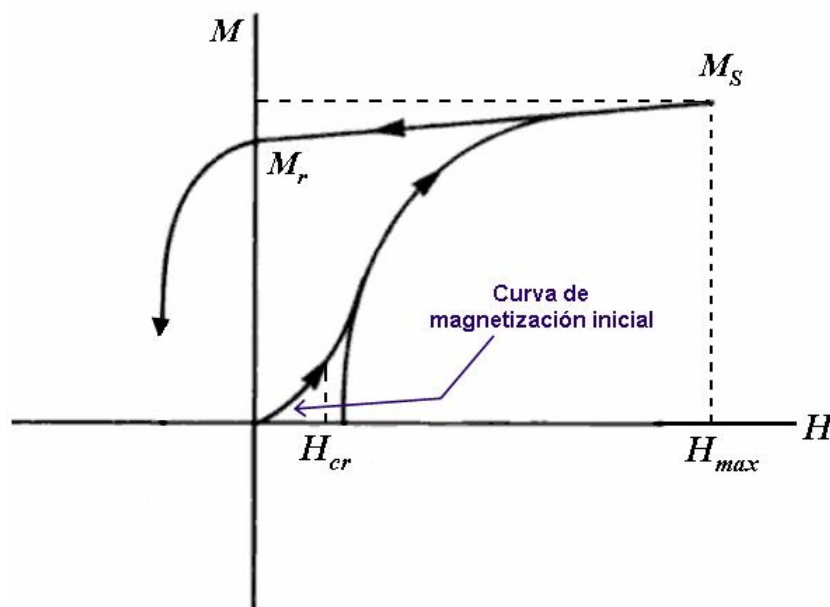


Figura 2.15. Curva de histéresis para el ciclo $H=0 \rightarrow H=H_{max}$; $H=H_{max} \rightarrow H=0$.

Si se aplica el campo H en dirección opuesta, se puede eliminar la magnetización remanente M_r al forzar el material a desmagnetizarse. El campo necesario para reducir la magnetización a cero es la fuerza coercitiva y representa un valor de campo $H = H_c$ que se conoce como *campo coercitivo* o *coercitividad*. El comportamiento magnético de un material sobre el que actúa un campo magnético H que varía entre cero y $\pm H_{max}$, es lo que se conoce como *ciclo de histéresis* y se esquematiza en la Figura 2.16. El experimento para obtener un ciclo de histéresis consiste en aplicar un campo H positivo hasta provocar una magnetización de saturación, después retirarlo y luego aplicarlo en la dirección opuesta para

magnetizar hasta la saturación nuevamente pero en el sentido opuesto (hasta $-H_{max}$, donde $M = -M_s$) y finalmente llevar hasta H_{max} nuevamente². En otras palabras, se hace un ciclo magnetización-desmagnetización.

Se observan dos principales mecanismos de magnetización en este tipo de curvas: el mecanismo irreversible de desplazamiento de paredes y el proceso reversible de rotación de espines.

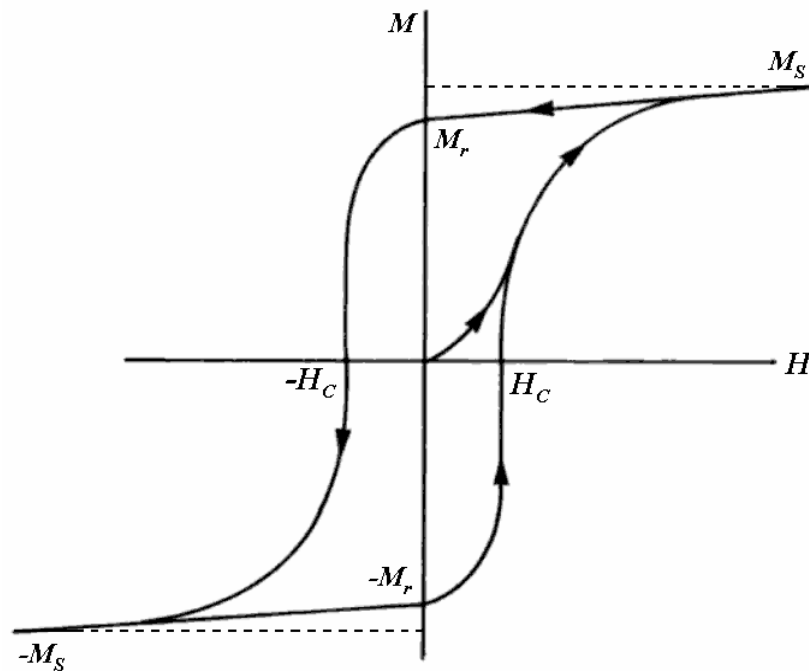


Figura 2.16. Esbozo de un ciclo de histéresis.

Las características tanto de una curva de magnetización inicial³ como de un ciclo de histéresis, dan información acerca de la estructura magnética del material bajo estudio. La magnetización de saturación M_s es característica del material (su composición química) y parámetros como la magnetización remanente M_r y el

² Al retirarse el campo $-H$ desde el valor $-H_{max}$, de nueva cuenta queda un valor de inducción remanente, pero en sentido opuesto al primero.

³ Los tres mecanismos de magnetización en las curvas de magnetización inicial son, por lo general, distinguibles únicamente para los materiales duros. En el caso de los blandos la parte reversible del proceso, no suele apreciarse.

campo coercitivo H_c dependen no sólo de la composición, sino también de la microestructura, tamaño de grano y presencia de defectos incluyendo fases secundarias no magnéticas. El área encerrada en una curva de histéresis es la energía disipada al realizar el ciclo de magnetización-desmagnetización sobre el material.

Según la forma de los ciclos de histéresis, se puede hacer una clasificación de materiales en *blandos* o *duros* (Figura 2.17). Un material blando presenta una alta permeabilidad, una fuerza coercitiva pequeña ($H_c < 100$ Oe) y pérdidas de energía mínimas en el ciclo, es decir, los ciclos de histéresis de un material blando encierran áreas pequeñas; son fáciles de magnetizar y desmagnetizar. Por su parte, un material duro presenta campos coercitivos grandes ($H_c > 1000$ Oe), una magnetización remanente elevada y pérdidas de energía grandes es decir, presentan ciclos de histéresis que encierran áreas grandes y son difíciles de magnetizar y desmagnetizar.

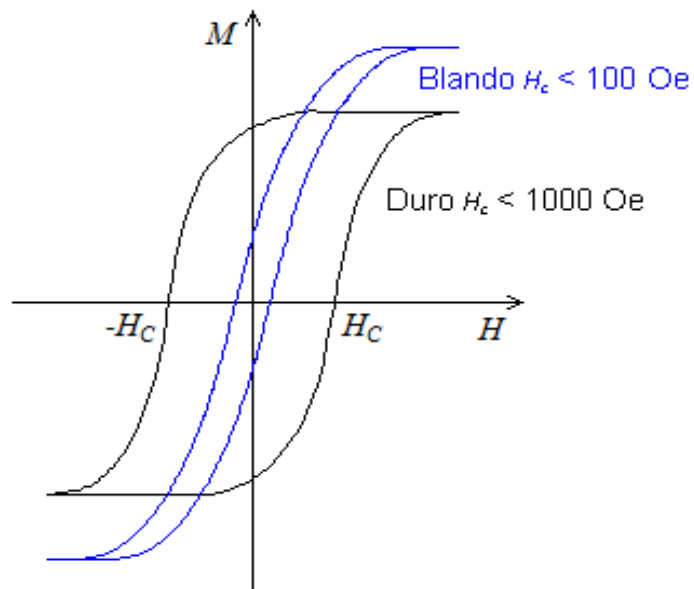


Figura 2.17. Comparación de los ciclos de histéresis característicos para un material blando (en azul) y un material duro (en negro).

2.9 Interacción de superintercambio y doble intercambio

La Ecuación 2.11 planteada para la energía de intercambio E_{ex} , supone interacciones entre electrones en átomos vecinos inmediatos. De hecho, el Hamiltoniano que describe las interacciones entre pares de electrones que conforman un sistema de n -electrones, predice una fuerte dependencia de la interacción de intercambio entre electrones con la distancia, resultando difíciles de explicar los ordenamientos magnéticos en materiales donde la interacción no se da entre átomos vecinos inmediatos sino sólo de forma indirecta. Un ejemplo de este tipo de materiales son aquellos conformados de varias películas ferromagnéticas separadas entre ellas por películas no magnéticas, en los que se mantiene un ordenamiento entre las capas ferromagnéticas vía la capa no magnética. Otro ejemplo muy importante, en especial para este trabajo, es el de aquellos materiales que no están conformados únicamente por átomos magnéticos sino que tienen también especies diamagnéticas en su composición. Los óxidos metálicos con ordenamiento magnético pertenecen a este grupo y en ellos ocurren interacciones indirectas entre los momentos magnéticos de cationes separados por aniones O^{2-} . Esta interacción se conoce como *superintercambio* y no puede ser descrita por el intercambio de Heisenberg (Ecuación 2.10, 2.11) al estar los electrones cuyos momentos magnéticos interactúan, muy alejados como para ser considerados vecinos inmediatos.

El superintercambio entre cationes comunicados por una especie diamagnética como un anión (Figura 2.18), se da mediante la interacción entre los momentos magnéticos de los electrones en los orbitales de los cationes involucrados (en general d o f) y los momentos magnéticos de la especie diamagnética. La fuerza de la interacción de superintercambio depende del traslape orbital y se puede entender considerando que todas las interacciones involucradas cumplen con las exigencias del principio de exclusión de Pauli para que coexistan en un mismo orbital dos electrones, y las reglas de Hund para el acomodo de dichos electrones en los orbitales participantes.

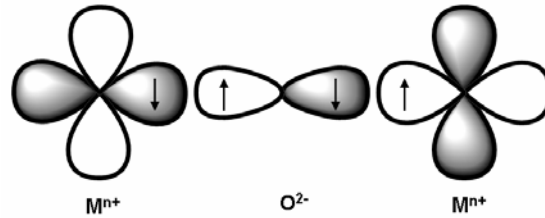


Figura 2.18. Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos de metales de transición (con orbitales d). Los electrones en orbitales p llenos en el anión O^{2-} (centro) interactúan con los electrones en orbitales d de los metales involucrados, adaptada de [2].

En general, una interacción de superintercambio entre cationes de metales de transición, separados por una especie diamagnética como O^{2-} resulta en un arreglo antiferromagnético si los cationes tienen orbitales d parcialmente llenos (con menos de cinco electrones), o ferromagnético si los cationes tienen orbitales d semillenos (por lo menos cinco electrones). Estas dos posibilidades se encuentran esquematizadas en la Figura 2.19 en la que M representa cualquier metal con orbitales parcialmente llenos ($M^{(n-1)+}$) o semillenos (M^{n+}), participando en la interacción.

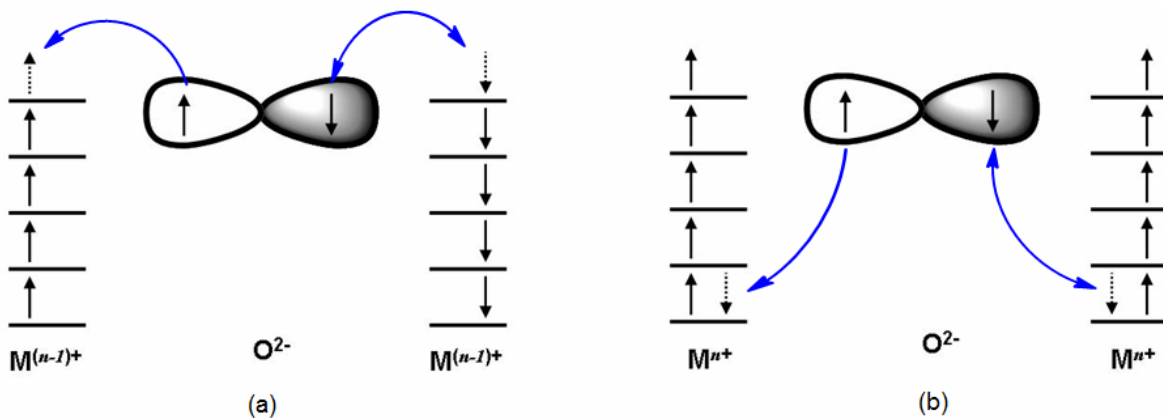


Figura 2.19. Esquema simplificado de la interacción de superintercambio en óxidos de metales de transición con (a) orbitales d parcialmente llenos y (b) orbitales d semillenos. M representa cualquier metal con orbitales parcialmente llenos ($M^{(n-1)+}$) o semillenos (M^{n+}), participando en la interacción.

Un electrón en el orbital p del anión al ser excitado a uno de los orbitales d de los cationes vecinos, puede interactuar acomodándose de manera que su espín

quede paralelo con los espines de los electrones en orbitales que están parcialmente llenos como consecuencia de las reglas de Hund (Figura 2.19a), resultando de ello un ordenamiento ferromagnético entre los cationes, o bien, de manera que su espín se acomode antiparalelo con el resto de los espines de los electrones en orbitales semilenos o más que semilenos, como consecuencia del principio de exclusión de Pauli (Figura 2.19b), resultando de ello un ordenamiento antiferromagnético entre los cationes vacinos. Estas dos posibilidades, predicen correctamente el comportamiento antiferromagnético de los óxidos MnO, NiO, CoO, en contraste con el ferromagnetismo de óxidos como el CrO₂.

Otra interacción indirecta de mucha importancia y sustancialmente diferente del superintercambio, es el *doble intercambio* propuesto por primera vez por Zener en 1951 [14]. Esta interacción ha sido utilizada desde entonces para explicar la relación encontrada entre los comportamientos metálico y ferromagnético en óxidos metálicos. La interacción de doble intercambio involucra la excitación de un electrón d de uno de los cationes que participan en la interacción, a un orbital de traslape de la especie diamagnética (que nuevamente, puede ser un anión) y luego la transferencia de un electrón desde este último orbital de traslape de la especie diamagnética, a los orbitales del segundo catión (Figura 2.20).

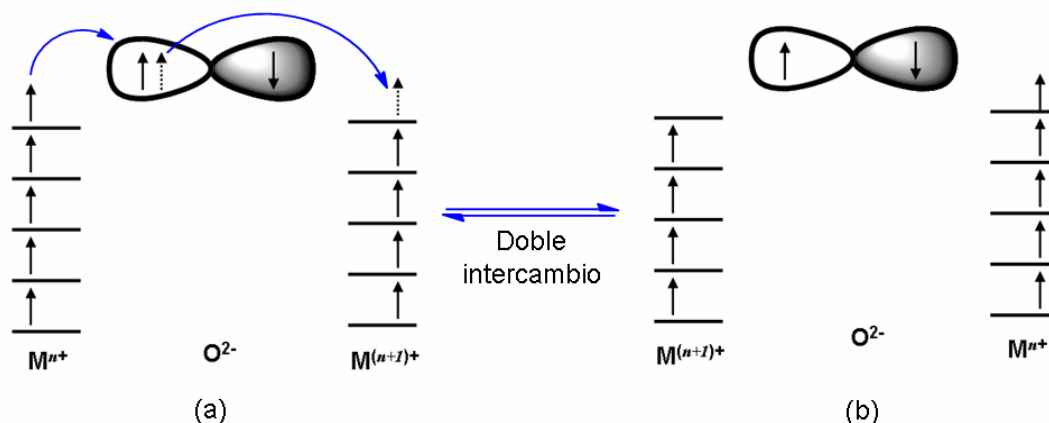


Figura 2.20. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio, en el que participan los electrones de orbitales *d* con valencias mixtas y un anión O²⁻ con sus electrones en orbitales *p* llenos. M representa cualquier metal con orbitales parcialmente llenos (M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺) o semilenos (Mⁿ⁺), participando en la interacción.

Debido a una fuerte contribución del acoplamiento de Hund en esta interacción, las configuraciones más convenientes energéticamente son aquellas en las que el espín del electrón que salta de un catión al otro (*espín portador*) es paralelo con los espines de los electrones en los orbitales a los que se excita. Así, una característica importante de esta interacción es que la orientación del espín de los electrones no varía durante su movimiento.

El doble intercambio resulta en una transferencia neta de carga, promovida cuando existe una diferencia entre el número de electrones en los cationes involucrados en la interacción. Una consecuencia importante de esto es que la existencia de valencias mixtas favorece la interacción de doble intercambio. En una interacción de este tipo, $M^{n+} - O^{2-} - M^{(n+1)+}$, la excitación del primer electrón ocurre desde el catión con mayor número de electrones, a la especie diamagnética, y luego de la especie diamagnética al catión con menor número de electrones de manera que al final, las posiciones relativas de los cationes M^{n+} y $M^{(n+1)+}$ se intercambian.

La interacción de doble intercambio depende del traslape orbital y por tanto, del enlace y de la simetría orbital. También influye la energía de los orbitales en los que se encuentran los electrones que participan en la interacción, de manera que los efectos adicionales de estabilización o desestabilización energéticas de orbitales, tales como el desdoblamiento por campo cristalino o el efecto Jahn-Teller, intervienen en el doble intercambio.

Ambas interacciones, el superintercambio y el doble intercambio, son muy importantes en las manganitas; no obstante, al considerar los efectos de la red sobre las propiedades de transporte en estos materiales, surgen adicionalmente interacciones como las de electrón-fermión, electrón-fonón y electrón-magnón, entre otras [14-17].

2.10 Doble intercambio en las manganitas

Después de que Jonker y Santen [18] descubrieran la fuerte correlación entre el ferromagnetismo y la conductividad metálica en manganitas dopadas, Zener [14] propuso una explicación cualitativa que se mantiene vigente, para las transiciones que se dan simultáneamente de ferromagnetos-conductores a paramagnetos-aislantes en estos materiales. Zener plantea para estos óxidos, que el orden ferromagnético viene del acoplamiento indirecto entre los orbitales d incompletos de los pares Mn^{3+} - Mn^{4+} vía una transferencia de carga real, a través del oxígeno, como se muestra en la Figura 2.21.

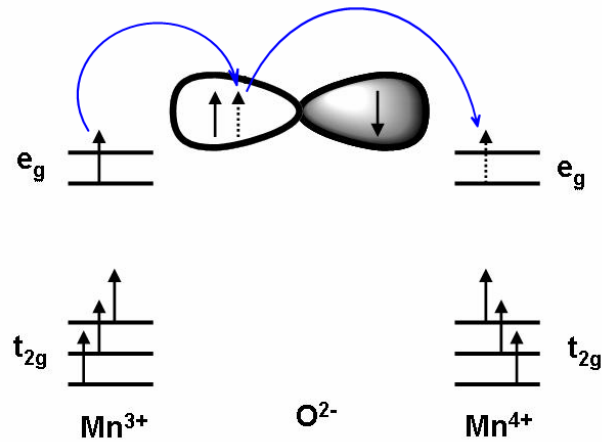
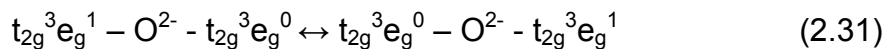


Figura 2.21. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio del tipo $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$, en manganitas.

La transferencia electrónica requiere del traslape entre los orbitales del manganeso (desdoblados por el efecto del campo cristalino), con los orbitales p del oxígeno, y tiene lugar desde el catión Mn^{3+} a un anión O^{2-} central y desde ese O^{2-} , a un Mn^{4+} vecino de acuerdo con la ecuación de equilibrio siguiente:



Como ya se ha dicho, esta interacción representa una transferencia de carga formal, por medio de transferencias electrónicas simultáneas, que confieren la

capacidad de conducir corriente. Por otra parte, es de esperarse que las configuraciones más convenientes energéticamente sean aquellas en las que, el espín del electrón que salta de un ión manganeso a otro, queda paralelo a los espines localizados en los niveles t_{2g} del manganeso que lo recibe, sin cambiar la orientación de su espín durante el movimiento y resultando así un arreglo ferromagnético. Existe entonces una ocurrencia simultánea de conductividad metálica y ferromagnetismo.

Ya que los electrones pasan de un ión a otro sólo cuando los espines iónicos globales están paralelos, perdiéndose el ordenamiento de los espines al superar la Temperatura de Curie T_C , la transición que se da a dicha temperatura crítica implica la pérdida de la capacidad de conducir carga y el ordenamiento magnético, dándose así la transición a aislante paramagnético.

2.11 Efecto Magnetocalórico

Al cambio en la temperatura en condiciones adiabáticas de un material ante la aplicación de un campo magnético externo H se le conoce como *Efecto Magnetocalórico* o *MCE* (por sus siglas en inglés). Fue descubierto por primera vez en 1881 por Warburg [19] y después independientemente explicado por Debye y Giaque en 1926 y 1927 respectivamente [20,21]. Este efecto puede entenderse si se considera que la entropía total de un material magnético (un sistema de espines), a presión constante, es la suma de tres factores: la entropía asociada al orden magnético $S_M(H,T)$, la entropía asociada a la estructura $S_l(T)$ y la contribución de los electrones a la entropía total del sistema $S_e(T)$.

$$S(H,T) = S_M(H,T) + S_l(T) + S_e(T) \quad (2.32)$$

Si se aplica un campo magnético externo H en condiciones adiabáticas, para las cuales la entropía total debe mantenerse constante ($\Delta S(T,H) = 0$), y se considera que la aplicación del campo magnético implica una disminución del término

asociado con la entropía magnética $S_M(H,T)$ al promoverse en el sistema una alineación de los momentos magnéticos en la dirección común paralela la del campo aplicado, entonces resulta claro que para mantenerse la condición $S(H_0, T_0) = S(H_1, T_1)$, los dos últimos términos de la Ecuación 2.32 deben aumentar. Al involucrar las condiciones adiabáticas la ausencia de cualquier intercambio de calor con el entorno, lo anterior tiene como consecuencia un aumento en la temperatura adiabática del material T_{ad} , bajo la acción del campo magnético externo aplicado.

Por otra parte, la aplicación de un campo magnético en condiciones isotérmicas a un material magnético, provoca una disminución de la entropía total. Llamando $S_m(H,T)$ a la entropía total del sistema, se tiene que tanto ΔT_{ad} y ΔS_m son valores característicos del MCE y son funciones de la temperatura inicial y el campo magnético externo H .

Las relaciones de Maxwell para un sistema magnético con parámetros internos S , M , V y variables externas T , H , p , se pueden plantear como sigue [22]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.34)$$

De donde se observa que, integrando para la Ecuación 2.33 considerando un proceso isotérmico (e isobárico), se obtiene:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (2.35)$$

El cambio en la entropía es proporcional tanto a la derivada de la magnetización con respecto de la temperatura, como a la variación del campo. Este resultado

permite el cálculo del cambio en la entropía magnética para una muestra mediante experimentos relativamente sencillos.

En este trabajo, el interés de estudiar el MCE para la serie de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$), está inspirado en la posibilidad de proponer estos materiales como alternativa en la implementación de métodos de refrigeración magnética que pueden ofrecer eficiencias de enfriamiento en intervalos de entre 30 % y 60 % superando por mucho a los sistemas de refrigeración convencionales basados en expansión y compresión de gases que se caracterizan por eficiencias de entre el 5 y 10 %. Adicionalmente, resulta indeseable la liberación a la atmósfera de los gases más utilizados en los sistemas de refrigeración convencionales, los CFC's y derivados, al ser lo suficientemente estables como para alcanzar niveles altos de la misma e interferir con varios procesos que resultan en el daño de la capa de ozono [23-26].

Referencias

- [1] H.N. Russell, F.A. Saunders, *ApJ*, **61**, 38(1925).
- [2] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Inglaterra, Cambridge, 1994.
- [3] B. Odom, et al, *Physical Review Letters*, **97**, 1103(2006).
- [4] W. Heisenberg, *Z. Physik*, **49**, 619 (1928).
- [5] W. Heisenberg, *The development of quantum mechanics*, Novel Lecture, 1933.
- [6] H. Bethe, *Handb. d. Phys.*, **24**, 525(1933).
- [7] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Adisson-Wesley, E.U., New Jersey, 2009.
- [8] P. Langevin, *J. de Physique*, **4**, 678(1905)
- [9] P. Langevin, *Annales de Chimie et Physique*, **5**, 70(1905).

- [10] K.H.J. Buschow and E.R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, E.U., N.Y., 2003.
- [11] L. Néel, *Cahiers de Phys.*, **25**, 1(1944).
- [12] A. Globus, *C. K. Acad. Sci.*, **255**, 1709(1962).
- [13] A. Globus, *Physics*, **86-88B**, 943(1977).
- [14] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403(1951).
- [15] H. Kawano, et al, *Phys. Rev. B*, **53**, R14709(1996).
- [16] H. Kawano, et al, *Phys. Rev. B*, **53**, 2202(1996).
- [17] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.*, **118**, 141(1960).
- [18] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, **16**, 337 (1950).
- [19] E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **13**, 141(1881).
- [20] P. Debye, *Ann. Phys.*, **81**, 1154(1926).
- [21] W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1864(1927).
- [22] B. Podmiljšak, Seminar for the lecture "Physics of materials": *The magnetocaloric effect*, Jožef Stefan International Postgraduate School, Eslovaquia, 2006, pp. 13 en www.ijs.si/~kutnjak/reprints/Magnetocaloric.pdf
- [23] A. R. Ravishankara, et al, *Science* **7**, 263(5143), 71(1994).
- [24] A. McCulloch, P. M. Midgley y P. Ashford, *Atmos. Environ.*, **37**(7), 889(2003).
- [25] E. Makoto, N. Masato, et al, *Reprod. Toxicol.*, **29**(2),125(2010).
- [26] J. M. Calm, *Int. J. Refrig.*, **25**(3), 293(2002).

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

El interés principal en el estudio de los materiales se enfoca en la posibilidad de modular sus propiedades en función de la composición química o las características físicas del mismo. Las propiedades de un material, por otra parte, dependen significativamente de las rutas de síntesis empleadas, ya que éstas determinan en gran medida, no sólo la obtención de la fase sino también la concentración de defectos estructurales que modifican directamente las propiedades tanto químicas como físicas del material.

A lo largo de este capítulo se describirán brevemente los métodos de síntesis empleados para preparar las muestras estudiadas en este trabajo, así como las técnicas utilizadas en la caracterización estructural, microestructural y de las propiedades magnéticas de las mismas.

3.1 Métodos de síntesis

Se utilizaron dos métodos de síntesis para la obtención de la serie de manganitas propuesta, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$, donde x tomó los valores de 0.00, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00, que corresponden a las composiciones $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, respectivamente. También se sintetizó por cada uno de los métodos la manganita de lantano, LaMnO_3 , como referencia.

Síntesis por reacción en estado sólido

El método convencional para la obtención de sólidos policristalinos como lo son los polvos cerámicos, consiste en la reacción directa en estado sólido de los

precursores (normalmente óxidos y/o carbonatos). No obstante, los sólidos no suelen reaccionar a temperatura ambiente a escalas de tiempo razonables y un aspecto característico de las reacciones en estado sólido es el suministro grande de energía que se necesita hacer para que dichas reacciones se lleven a cabo.

La razón del alto requerimiento energético para este tipo de reacciones se puede entender siguiendo la secuencia de procesos implicados en las dos principales etapas que las describen: la formación de una nueva fase a partir de los precursores, y una vez formada, el crecimiento de dicha fase. La primera etapa tiene lugar en la interfase entre los cristales de los precursores con caras en contacto unas con otras y se puede esquematizar como se muestra en la Figura 3.1.

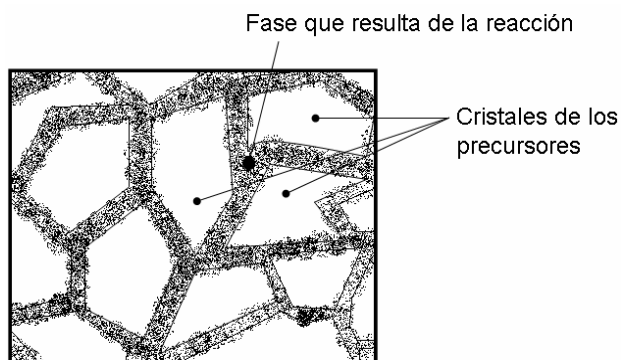


Figura 3.1. Esquema de la primera etapa de una reacción en estado sólido para la que participan más de dos precursores.

Este proceso es conocido como *nucleación*⁴ y requiere de una reorganización estructural que involucra tanto el rompimiento de enlaces como la formación de nuevos enlaces y la migración de átomos a lo largo de distancias relativamente grandes en comparación con las distancias interatómicas típicas en un arreglo cristalino. Es necesario suministrar la suficiente energía para promover, tanto la salida de los cationes desde los sitios en los que se encuentran en sus precursores, como la difusión posterior a través de los cristales de dichos precursores para comenzar a formar la fase del producto en la interfase. La

⁴ La nucleación es el comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable. El cambio de estado puede ser la formación de gas o un cristal.

nucleación es más fácil si existe una similitud estructural entre el producto y uno o más de los reactivos, ya que se reduce la reorganización estructural necesaria. Cuando esto pasa, el proceso puede suceder como una continuación del reactivo hacia la interfase, lo que resulta más sencillo que un reacomodo total.

La segunda etapa de la reacción consiste en el proceso de crecimiento de la fase del producto después de la nucleación, la cual también es energéticamente demandante al requerir de la difusión de los cationes, no sólo desde los precursores hacia la fase del producto, como en la primera etapa, sino también a través de ella y hacia las nuevas interfases de reacción, es decir, las interfases conformadas entre la fase del producto y cada uno de los precursores. Así pues, el paso limitante para que continúe la reacción en esta etapa suele estar íntimamente relacionado con la difusión de los iones hacia y a través de las interfases. La rapidez de la reacción disminuye a medida que crece la fase del producto a través de la cual tienen que difundir dichos iones, por lo cual, para favorecer la reacción, es necesario un suministro mayor de energía.

De las dos etapas anteriormente descritas se puede apreciar que, la superficie de contacto entre los sólidos que reaccionan, la rapidez de nucleación con la que crece la fase del producto y la velocidad con la que difunde cada ión a través de las fases de los precursores (y especialmente a través del producto en crecimiento), resultan factores determinantes para una reacción en estado sólido. La maximización de cada uno de estos factores reduce el tiempo requerido para que se lleve a cabo la reacción.

En cuanto al papel de la temperatura para una reacción en estado sólido, es claro que representa un suministro importante de energía, en forma de energía térmica, que favorece la difusión iónica. Las temperaturas a elegir dependen de la reactividad de los precursores a emplear y en algunos casos como el de este trabajo, en las propiedades del producto que se busca obtener. En general suelen necesitarse temperaturas altas de cuando menos 1200 °C para que se lleve a cabo una reacción en estado sólido. Sin embargo, cuando existe la posibilidad de

que uno o más componentes en la mezcla se volatilicen, es indeseable elevar demasiado la temperatura. Tal es el caso de la plata en manganitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [1] que sirvieron de referencia para proponer la temperatura a la que se llevó a cabo la síntesis de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ en este trabajo. No es posible estipular un intervalo de temperaturas dentro del cual la volatilización de un componente no ocurre, ya que ésta depende ampliamente de la composición de la que proviene [2]. Hay composiciones en las que la volatilidad disminuye considerablemente y si éstas son intermedias durante una reacción deseada, es posible que se logre evitar la pérdida del componente volátil. No obstante, este estudio representa por sí mismo un tema de investigación que se aleja considerablemente de los objetivos y alcances del presente trabajo por lo que no pudo considerarse a detalle.

El método de síntesis en estado sólido planteado para la preparación de la serie de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ se describe a continuación:

Material

- Balanza analítica OHAUS, legibilidad 0.1 mg, capacidad máxima 210 g.
- Horno de tubo de alúmina Carbolite (7 cm de diámetro) con controlador Eurotherm 2416.
- Mufla Thermolyne 47900 con controlador Eurotherm 2416.
- Crisoles de alta alúmina Sigma-Aldrich.
- Espátulas y dados para elaborar pastillas, de acero inoxidable.
- Prensa Carver Laboratory, 0.0-11.0 toneladas métricas.
- Morteros de ágata.

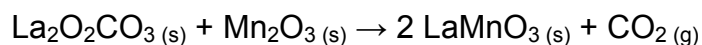
Reactivos

- Óxido de lantano (III) (La_2O_3), Sigma-Aldrich, 99.99 %.
- Óxido de manganeso (IV) (MnO_2), Sigma-Aldrich, 99.99 %.
- Óxido de plata (II) (AgO), Sigma-Aldrich, ≥ 99.0 %.
- Nitrato de estroncio (II) ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), Fluka, ≥ 99.0 %.

Método

1. Después de darle un tratamiento térmico al óxido de lantano de 600 °C durante 12 horas, se pesó la masa correspondiente necesaria del mismo y del resto de los precursores para cada valor de x en las composiciones $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$.
2. Se mezclaron con ayuda de un proceso de molienda en un mortero de ágata, durante al menos una hora, añadiendo acetona como medio dispersante. Con este procedimiento se procuró aumentar la superficie de contacto y con ello la superficie de reacción entre las partículas de los precursores al disminuir su tamaño.
3. Con el propósito de que las partículas de los sólidos precursores estuvieran en íntimo contacto, se prensaron pastillas de la mezcla aplicando alrededor de siete toneladas métricas.
4. Las pastillas se sometieron a un primer tratamiento térmico a 900 °C durante 12 horas (10 °C/min).
5. Las pastillas se enfriaron posteriormente hasta los 25 °C y se realizó una molienda durante al menos una hora hasta conseguir un polvo de ellas. En este paso intermedio, la molienda se hizo con el propósito de contrarrestar la disminución del área superficial (y con ello de la superficie de reacción) que ocurre como consecuencia de los crecimientos de grano adicionales a las descomposiciones deseadas sobre los precursores al calentar la mezcla de reacción.
6. Se prensaron nuevas pastillas y éstas fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico a 1 100 °C durante 48 horas para finalizar la reacción (Figura 3.2). Se procuró un sistema cerrado al mantener tapados los crisoles donde fueron llevadas a cabo todas las reacciones.

En cuanto a la reacción que se lleva a cabo, se ha reportado que el La_2O_3 reacciona como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ con Mn_2O_3 (resultado de la reducción del MnO_2) para formar el esqueleto de la manganita LaMnO_3 alrededor de los 800 °C [3]:



El calor adicional una vez formado el esqueleto LaMnO_3 , promueve la difusión de los cationes Ag^+ y Sr^{2+} dentro del mismo, terminándose de formar así la fase final. En particular el estroncio puede mezclarse con la fase LaMnO_3 como la manganita SrMnO_3 , la cual parece constituir una fase intermedia en la reacción para la formación de manganitas $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ [4].

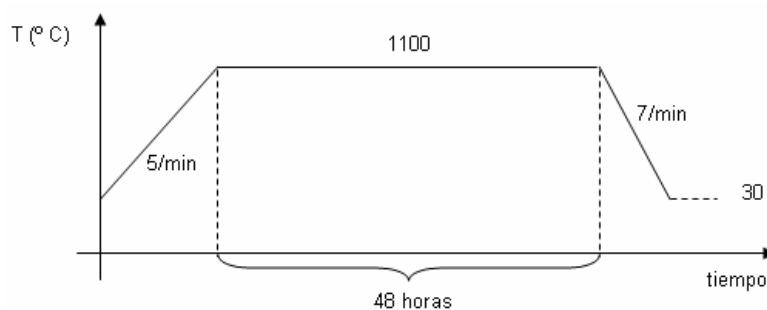


Figura 3.2. Tratamiento térmico final para las reacciones en estado sólido realizadas.

Los difractogramas de los reactivos empleados en este método de síntesis se incluyen en el Anexo 1.

Síntesis por el método Pechini

El método patentado por Maggio P. Pechini en 1967 [5] es una ruta de síntesis propuesta originalmente para la obtención de titanatos, niobatos y zirconatos de metales alcalinos a partir de un intermediario resinoso que bajo ignición, da lugar a la mezcla química de los óxidos y/o carbonatos de los cationes en la composición seleccionada. La mezcla obtenida, además de ser significativamente más homogénea que cualquiera obtenida por molienda mecánica, posee un área superficial muy superior al quedar conformada, tras la calcinación de la fase orgánica, por partículas pequeñas con una distribución de tamaño uniforme [5-11]. Como es de esperarse, dichas condiciones facilitan la difusión de los cationes hacia la formación de la fase producto, lo cual representa una gran ventaja, no sólo en la parte económica del proceso de síntesis, sino también para este trabajo

en particular, ya que no son deseables tratamientos térmicos a altas temperaturas a las que, como ya se ha mencionado, existe la posibilidad de que escape la plata de las composiciones propuestas [12].

Pechini se basó en la capacidad de la mayoría de los ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (ácido cítrico, láctico, glicólico, etc.) de comportarse como agentes complejantes de cationes metálicos (bases de Lëwis que pueden formar enlaces de coordinación con cationes metálicos), teniendo al mismo tiempo sitios básicos y electrofílicos (alta y baja densidad electrónica respectivamente) de tal suerte que pueden ser atacados también por grupos nucleofílicos (alta densidad electrónica) tales como el grupo alcohol o hidroxilo (-OH), dando lugar a una reacción de esterificación (Figura 3.3).

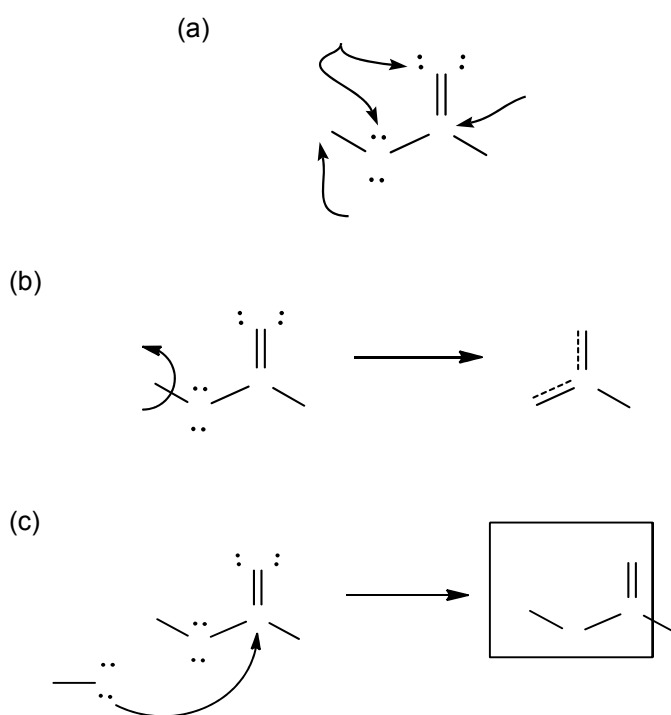


Figura 3.3. (a) Representación de un ácido alfa-hidroxicarboxílico. (b) Reacción de desprotonación de un ácido alfa-hidroxicarboxílico con la consecuente formación de la base de Lëwis (agente quelatante) y (c) reacción de esterificación sobre un ácido alfa-hidroxicarboxílico

Bases

Si se emplean poliácidos (ácidos con más de un grupo carboxilo -COOH) y polihidroxiálcoholes (alcoholes con más de un grupo hidroxilo -OH básico), entonces puede tener lugar una poliesterificación de la que resulta un poliéster, donde además es posible coordinar a los cationes metálicos y con ello distribuirlos a lo largo de toda la red polimérica formada. En la Figura 3.5, se muestra este caso con el ácido cítrico como poliácido y el etilenglicol como polihidroxiálcohol esquematizados en la Figura 3.4.

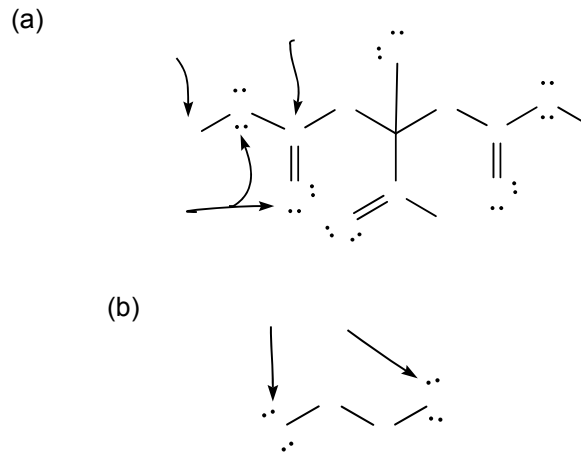
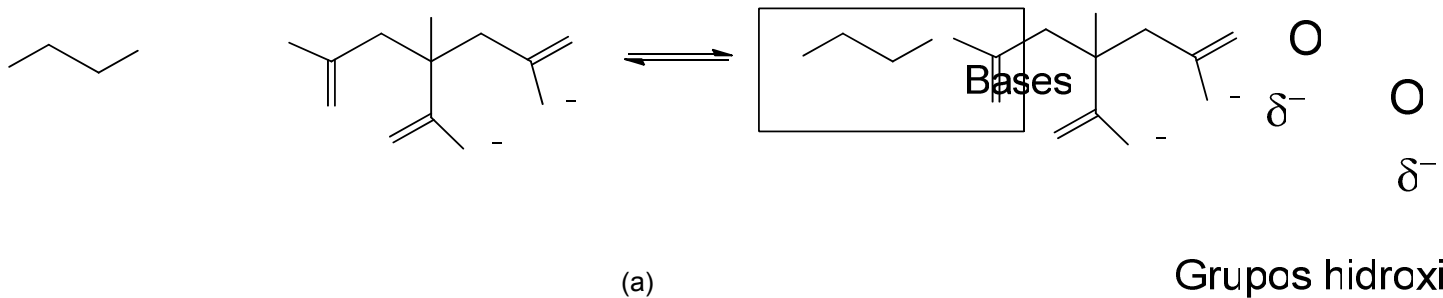


Figura 3.4. Fórmulas semidesarrolladas para (a) el ácido cítrico, un poliácido alfa-hidroxicarboxílico y (b) el etilenglicol, un polihidroxiálcohol.

Para los procesos involucrados en la obtención de un polímero con los cationes metálicos de interés uniformemente distribuidos en él (esquematizados en la Figura 3.5), se requiere de la desprotonación de por lo menos algunos grupos ácidos, de tal manera que su vuelvan agentes complejantes y también se requiere de tantas reacciones de esterificación como sean posibles entre el ácido cítrico y el etilenglicol presentes.



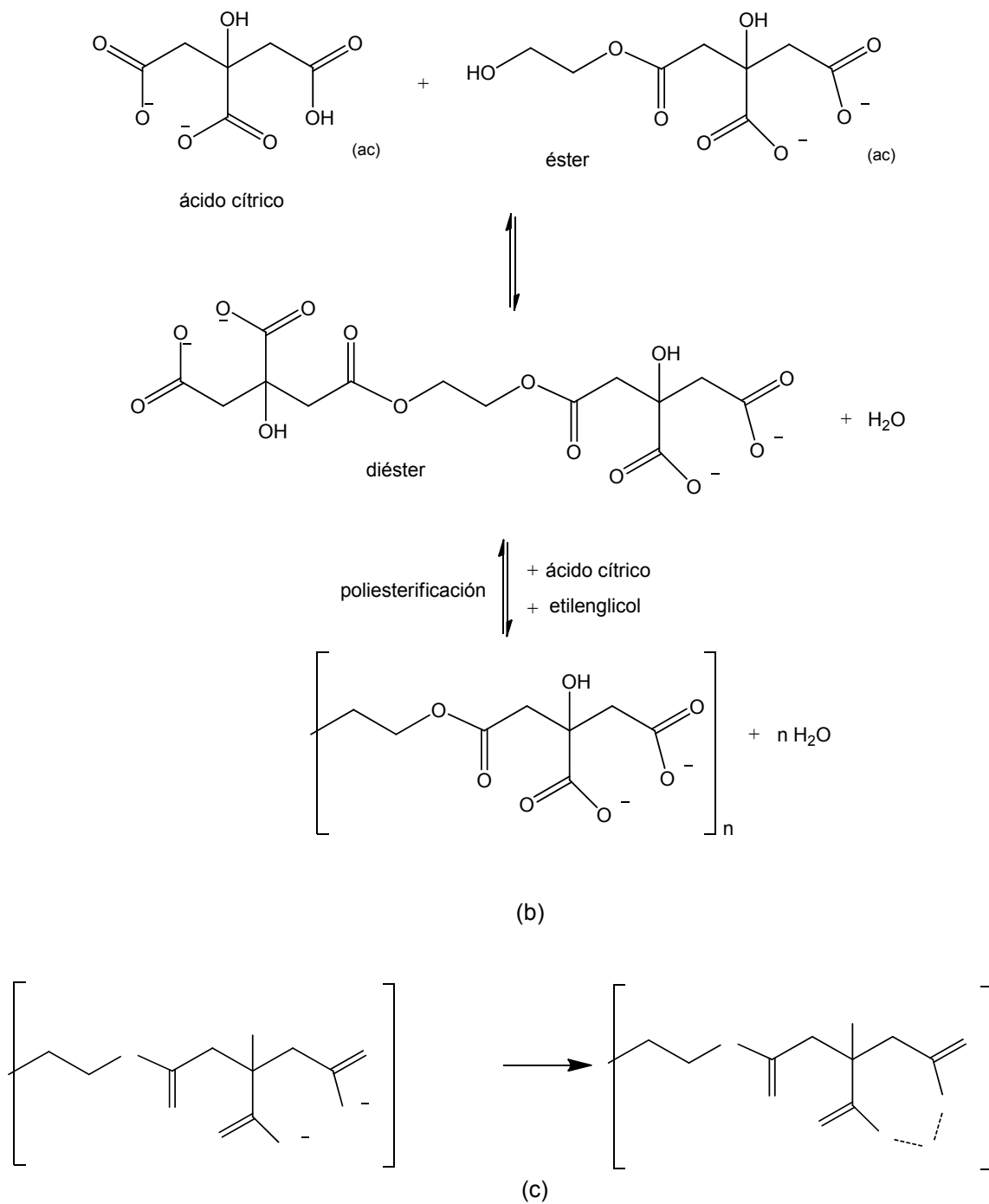


Figura 3.5. Reacciones de (a) esterificación, (b) poliesterificación y (c) complejación, para el caso en que el poliácido es el ácido cítrico y el polihidroalcohol es etilenglicol.

Tanto para la reacción de complejación como para la de esterificación, influye la concentración de los reactivos. Se necesitan suficientes grupos ácidos para

complejar todos los cationes metálicos que se quieran distribuir en la red polimérica y al mismo tiempo suficiente polihidroxiálcohol para formar dicha red. Por otra parte, ya que la reacción de complejación se da cuando el ácido ha sido desprotonado por lo menos una vez, tiene gran influencia el pH. Si el pH es demasiado bajo (medio ácido), existen demasiados protones (H^+) en solución y el equilibrio de la reacción de disociación ácida es desplazado hacia la izquierda. Por su parte, la reacción de esterificación puede darse por dos diferentes mecanismos dependiendo del pH del medio⁵ y requiere en todos los casos de un suministro de energía [13].

Como producto de las reacciones de esterificación, también conocidas como reacciones de condensación, se libera agua con la formación del enlace éster, de manera que la presencia de agua en exceso desplaza el equilibrio de reacción hacia los reactivos polihidroxiálcohol y poliácido sin reaccionar. Pechini no acota su método al uso de un medio en específico para llevar a cabo las reacciones de esterificación y complejación. En la patente se plantea que es posible utilizar diversos disolventes, tales como alcoholes. No obstante para plantear el medio de reacción, se debe considerar la estabilidad de los cationes metálicos y el polímero en él. La distribución de los cationes metálicos en la red polimérica sólo es posible si se encuentran en solución y no formando compuestos insolubles (precipitados). La homogeneidad de la mezcla global donde crece el polímero precursor, determina la homogeneidad del producto de la reacción y también la facilidad con la que ha de obtenerse la fase, ya que una vez formado el polímero, los pasos determinantes de la velocidad de reacción son los de una reacción por estado sólido.

En los últimos años se han hecho estudios de la influencia de cada uno de los factores mencionados (a excepción del empleo de disolventes alternativos al agua): concentración de disolvente (agua), concentración de cationes metálicos, concentración del agente quelatante y concentración del polialcohol [14-18],

⁵ Una reacción de esterificación sucede vía una sustitución nucleofílica bimolecular en medio básico y una sustitución electrofílica en medio ácido.

naturaleza del agente quelatante y naturaleza del polialcohol [11,19,20], secuencia de adición de los reactivos e influencia del pH [6,11,13,17,20,21]. También hay estudios interesantes acerca de la velocidad de eliminación de la fase orgánica en relación con el crecimiento de grano de la fase producto. Si se lleva a cabo la calcinación lentamente se inhibe el crecimiento de grano, con lo que es posible proponer este método de síntesis para la obtención de polvos nanométricos [7-11, 23-25].

En este trabajo se planteó un método de síntesis que emplea la propuesta de Pechini en cuanto a la obtención de un polímero precursor a partir de ácido cítrico y etilenglicol, en el que, tomando en consideración la estabilidad en agua de los cationes metálicos involucrados en las fases de la serie de manganitas estudiadas, es decir, sus propiedades óxido-reductoras, sus propiedades ácido-base y las constantes de complejación reportadas, se consigue una distribución de los mismos en la red. El método se describe a continuación.

Material

- Balanza analítica OHAUS, legibilidad 0.1 mg, capacidad máxima 210 g.
- Horno de tubo de alúmina Carbolite (7 cm de diámetro) con controlador Eurotherm 2416.
- Mufla Thermolyne 47900 con controlador Eurotherm 2416.
- Parrilla de agitación con controlador de temperatura, Thermolyne, Cimarec.
- Vasos de precipitados de 250, 100 y 30 mL (Pirex, Schott, Kimax).
- Crisoles de alta alúmina Sigma-Aldrich.
- Espátulas de acero inoxidable.
- Mortero de ágata.
- Barras de agitación magnética VWR.
- Papel pH, 0-14, J. T. Baker.

Reactivos

- Nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), Fluka, $\geq 99.0 \%$.

- Nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), Aldrich, 98.0 %.
- Nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), Fluka, ≥ 99.0 %.
- Nitrato de plata (AgNO_3), J. T. Baker, 99.7 %.
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 %
- Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), Sigma-Aldrich, anhidro, 99.8 %
- Hidróxido de amonio (NH_4OH), Sigma-Aldrich, 28.0 – 30.0 %, densidad 0.99 gcm^{-3} .

Método

1. Se preparó una solución acuosa con los moles necesarios de los cationes La^{3+} , Mn^{2+} y Sr^{2+} (este último sólo para las composiciones $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x \neq 0.00$), disolviendo en 100 mL de agua destilada a temperatura ambiente la masa correspondiente de los nitratos de lantano, manganeso y estroncio, respectivamente.
2. Para las composiciones $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x \neq 1.00$, se preparó por separado una solución acuosa con los moles necesarios de Ag^+ , disolviendo en 20 mL de agua destilada a temperatura ambiente la masa correspondiente de nitrato de plata. A esta solución se le agregó 1 mL de hidróxido de amonio para obtener el complejo diaminplata (I) soluble, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\text{Ag}^+_{(ac)} + 2 \text{NH}_4\text{OH}_{(l)} \leftrightarrow \text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$
 El propósito de la formación de este complejo es cambiar el potencial redox del catión Ag^+ , el cual reacciona espontáneamente con el catión Mn^{2+} para dar lugar a manganeso metálico insoluble y al catión Ag^{2+} .
 Del volumen de nitrato de amonio queda un excedente que funge como agente basificador de esta solución.
3. La mezcla de ácido cítrico y etilenglicol fue preparada también por separado. La masa de ácido cítrico calculada considerando el cociente R (Ecuación 3.1), se disolvió en 30 mL de agua destilada a 65 °C.

$$R = \frac{\text{moles de ácido cítrico}}{\text{moles totales de cationes metálicos}} \quad (3.1)$$

Donde, para todos los casos, R fue ajustada a un valor de 2.0 teniendo así el doble de moles de ácido cítrico respecto de los moles totales de cationes metálicos y favoreciendo con ello una complejación sobre la totalidad de los mismos. Sobre esta disolución se agregó lentamente y conservando la temperatura, el volumen correspondiente de etilenglicol calculado considerando una relación molar óptima entre ácido cítrico y etilenglicol de 1:1 [14]. Una vez hecho esto, se aumentó la temperatura de la mezcla a 85 °C y se mantuvo con una agitación moderada por lo menos durante 30 minutos.

4. Se agregó la solución básica del complejo diaminplata (I) a la solución catiónica descrita en el paso 1, para una vez formada esta nueva mezcla, verterse en ella la mezcla de ácido cítrico con etilenglicol.
5. El pH de la mezcla global fue ajustado a un valor de 4 con hidróxido de amonio adicional y la temperatura se aumentó gradualmente (aprox. 5 °C/min) hasta los 95 °C, manteniendo una agitación constante.
6. Durante el proceso de calentamiento, y a lo largo de aproximadamente 4 horas después de alcanzada la temperatura final (esto variaba con las condiciones de humedad relativa en el ambiente), se evaporó gran parte de agua hasta obtener el polímero con los cationes metálicos uniformemente distribuidos: una fase viscosa, translúcida y color ámbar.
7. Posteriormente, la temperatura se incrementó hasta los 150 °C durante 2 horas, con lo que se eliminó otro porcentaje de humedad y se comenzó parcialmente el proceso de descomposición de la fase orgánica. La fase polimérica se oscurece en esta etapa y se torna opaca.
8. Se molieron los polímeros obtenidos y luego fueron transferidos a un crisol de alúmina para llevar a cabo la calcinación de la fase orgánica con tratamientos térmicos sucesivos descritos en los diagramas esquematizados en la Figura 3.6. Entre cada tratamiento térmico se

realizaron procesos de molienda sobre las muestras, con el mismo propósito que se tuvo para la reacción por estado sólido: aumentar y exponer superficies de reacción.

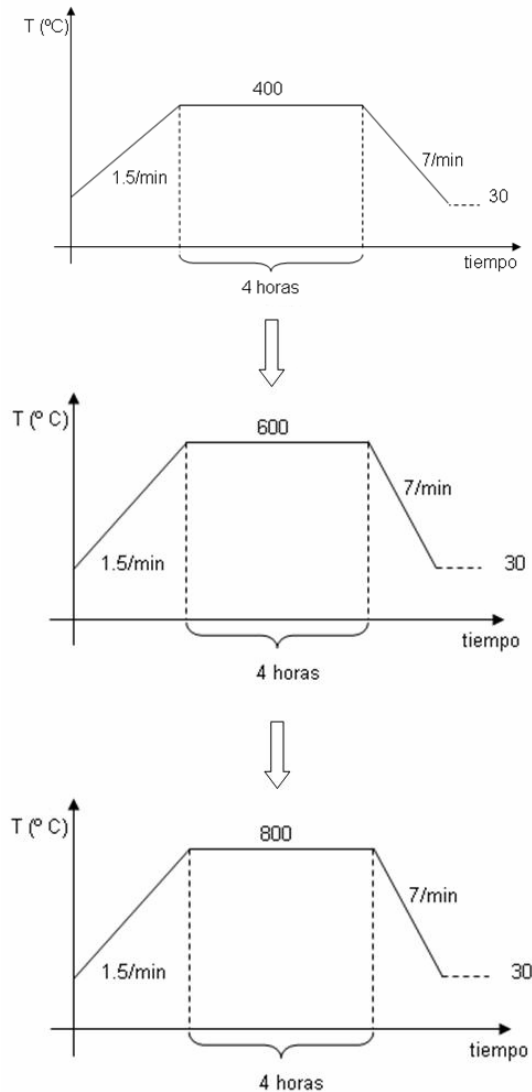


Figura 3.6. Tratamientos térmicos para la preparación de la serie de manganitas por el método Pechini.

9. Para finalizar la reacción se hizo un último tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas.

Los difractogramas de los reactivos sólidos empleados en este método de síntesis se incluyen en el Anexo 2.

3.2 Caracterización estructural y microestructural

Para llevar a cabo la identificación estructural de las fases sintetizadas, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X por el método de polvos.

Para la caracterización microestructural y un análisis adicional semicuantitativo de la composición, se empleó Microscopía Electrónica de Barrido.

Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (DRX), constituye una familia de técnicas analíticas no destructivas que se basan en la capacidad de los electrones presentes en una muestra para dispersar dicha radiación electromagnética de forma elástica y coherente. La interferencia de las ondas dispersadas con máximos de intensidad en direcciones privilegiadas del espacio da lugar a haces difractados. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas en los cristales, de manera que actúan como redes de difracción tridimensionales, constituidas por estructuras cristalinas características. Las condiciones geométricas que deben ser satisfechas por las posiciones relativas del haz incidente y de la red cristalina para que ocurra la difracción, se sintetizan en la conocida *Ley de Bragg* que se escribe a continuación [26]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplantar y θ es el ángulo de difracción. Cada material cristalino tiene un patrón de difracción único con picos en posiciones determinadas que pueden ser referidos ya sea al ángulo de difracción θ o a la distancia interplanar d .

En particular para esta técnica se hace incidir un haz de Rayos X monocromático sobre una muestra de polvo fino que contiene cristales orientados aleatoriamente de manera que los planos cristalinos presentes están direccionados en todas las direcciones posibles en el espacio. Para cada familia de planos, al menos sobre

algunos cristales, el haz de Rayos X incide con un ángulo θ que cumple con la Ley de Bragg, de manera que ocurre la difracción para dichos planos.

La preparación de las muestras para el experimento de identificación estructural de las fases obtenidas, constó de un proceso de molienda en un mortero de ágata y luego su montaje en un portamuestras (vidrio y acrílico en algunas ocasiones).

Los patrones de difracción se obtuvieron en un equipo Siemens D5000 y en un Bruker D8 Advanced AXS, utilizando radiación $K\alpha$ de una fuente de cobre con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, midiendo en el intervalo de 2θ desde 15° hasta 100° . Para los experimentos de identificación de fases, en el equipo Siemens D5000 se midió con un incremento de 0.020° por paso y un tiempo de conteo de 1 s y en el equipo D8 Advance AXS con un incremento de 0.025° por paso y un tiempo de conteo de 2 s.

Microscopía Electrónica de Barrido

Un Microscopio Electrónico de Barrido o MEB (también conocido como SEM por sus siglas en inglés), funciona con un haz electrónico de alta energía para generar imágenes de las superficies de muestras tanto orgánicas como inorgánicas (con la condición de que sean conductoras), permitiendo con ello la observación y caracterización morfológica de las mismas [2]. Los electrones de alta energía que constituyen el haz interactúan con las muestras (específicamente con los electrones en los átomos de las muestras), produciendo la emisión de señales de distintos tipos que contienen información acerca de la topografía (relieve, textura, tamaño, forma de grano, etc.) y de la composición. Estas señales emitidas pueden ser electrones secundarios, electrones retrodispersados, Rayos X característicos, luz (catodoluminiscencia), electrones transmitidos y corriente eléctrica [2]. Se requieren detectores específicos para recaudar cada tipo de señal.

Para este trabajo se obtuvieron imágenes de composición y topografía de la superficie a 5 000, 10 000 y 20 000 aumentos, con un detector de electrones retrodispersados (QSBSD) del equipo Leica Stereoscan 440 operando a 20 kV.

También se realizó un análisis elemental puntual con un detector de energía dispersiva de Rayos-X (EDS por sus siglas en inglés) utilizando una resolución de 106 eV y el método cuantitativo ZAF. Para cada muestra se realizaron cuatro mediciones sobre distintos granos de la fase principal.

La preparación de las muestras consistió en el montaje de las mismas sobre una cinta de carbón y para asegurar que las muestras fueran lo suficientemente conductoras, se efectuó la deposición de un recubrimiento de oro por el método de *sputtering*.

3.3 Caracterización magnética

El comportamiento magnético de las muestras fue caracterizado mediante Magnetometría de Muestra Vibrante.

Magnetometría de Muestra Vibrante

La Magnetometría de Muestra Vibrante está basada en la Ley de inducción electromagnética de Faraday, la cual establece que un flujo magnético variable en el tiempo es capaz de producir una fuerza electromotriz inducida (o voltaje inducido). Si el campo eléctrico producido por un campo magnético variable es medido, se obtiene información acerca de dicho campo magnético.

En un Magnetómetro de Muestra Vibrante (o *VSM* por sus siglas en inglés), se pone a oscilar una muestra y sobre ella se aplica un campo magnético que provoca un momento magnético sobre la misma. La muestra magnetizada oscilante induce a su vez un voltaje que puede ser registrado y procesado (e.g. amplificado, transformado, etc.), para conocer información acerca de la magnetización de la muestra: dicho voltaje generado es proporcional a la magnetización de la muestra.

En un VSM son posibles varios experimentos adicionales a los que generan las curvas de magnetización o ciclos de histéresis. En este trabajo por ejemplo, se adaptó un horno al equipo y las muestras se llevaron a la saturación con un campo magnético variando desde cero hasta H , a diferentes temperaturas, obteniéndose así curvas isotérmicas $M - H$ que proporcionan la relación de la magnetización con respecto de la temperatura y con respecto a la variación del campo magnético aplicado. Recordando la relación 2.35 que establece una proporcionalidad entre el cambio en la entropía magnética y la derivada de la magnetización con respecto de la temperatura y la variación del campo, es posible el cálculo del cambio en la entropía magnética de un material a partir de estas mediciones y con ello, la determinación del intervalo donde se encuentran las temperaturas de Curie T_C (utilizando valores fijos de la magnetización de las muestras a las diferentes temperaturas), y el Efecto Magnetocalórico.

Las curvas de histéresis a temperatura ambiente de los materiales sintetizados se determinaron en un Magnetómetro de Muestra Vibrante LDJ9600 utilizando un campo máximo de 17 000 Oe.

Las curvas isotérmicas $M - H$ iniciales se hicieron utilizando un intervalo de temperaturas desde los 25 °C (298.15 K) hasta los 100 °C (373.15 K) con un aumento de cinco grados de un experimento a otro y utilizando un campo máximo de 15 000 Oe (1.5 T).

3.4 Técnicas adicionales

Se emplearon dos técnicas de caracterización adicionales para completar el estudio sobre los materiales sintetizados: Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución para observar con más detalle la microestructura.

Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

La Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, también conocida como XPS por sus siglas en inglés, está basada en el efecto fotoeléctrico: un fotón puede desprender un electrón de un orbital atómico o molecular si dicho fotón posee mayor energía que la que mantiene al electrón en el orbital. El excedente de energía del fotón, con respecto a la energía necesaria para el desprendimiento del electrón, es transmitido al mismo en forma de energía cinética [27].

Para esta técnica se irradian las muestras con Rayos X como fuente de fotones en una cámara de ultra-alto vacío y se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie de la muestra. La diferencia entre la energía del fotón con el que se irradió la muestra $h\nu$ (la cual se conoce) y la energía cinética que lleva un electrón excitado por dicho fotón E_k (la cual se mide), es la energía que se requiere para desprender al electrón ($E_{ionización}$ o E_{enlace}):

$$E_k = h\nu - E_{ionización} = h\nu - E_{enlace}$$

Rearreglando se tiene:

$$E_{ionización} = h\nu - E_k$$

Y en la práctica:

$$E_{ionización} = h\nu - (E_k + \varphi)$$

Donde φ es la *función de trabajo* del espectrómetro que también se conoce.

Un espectro típico de XPS es una gráfica del número de electrones detectados contra la energía de enlace o energía de ionización, donde las energías de ionización son cantidades termodinámicas bien definidas que están relacionadas con el potencial de oxidación-reducción de las especies, las energías de enlace iónico y covalente, las configuraciones electrónicas en los átomos, la electronegatividad, etc. El hecho de que para cada elemento, en sus diferentes estados de oxidación, existan energías de ionización características asociadas a diferentes niveles electrónicos (orbitales electrónicos), implica que cada elemento tiene un espectro

característico [27]. Así, comparando los espectros obtenidos en un experimento de XPS (suma de las contribuciones de todas las especies presentes) con bases de datos de medidas experimentales sobre los elementos de la tabla periódica, es posible hacer una identificación de las especies atómicas presentes en la muestra.

Las mediciones de XPS sobre todas las muestras sintetizadas en este trabajo, se llevaron a cabo bajo un sistema de ultra alto vacío de VG Microtech Multilab ESCA2000 con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos X de Al K_{α} ($h\nu = 1453.6$ eV) a 16 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 12 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie, con un paso de energía constante $E_0 = 50$ eV y $E_0 = 20$ eV barrido completo y espectros de alta resolución, respectivamente. Se erosionó la superficie de las muestras con argón en su forma Ar^{+} a 3.5 kV durante 10 minutos con $0.12 \mu A \cdot mm^{-2}$. Se hizo el análisis de composición elemental usando como base el factor relativo de sensibilidad reportado por Scofield y corrigiendo la función de transmisión del analizador de electrones con materiales de referencia La_2O_3 , $SrCO_3$, MnO , y AgO . La presión se mantuvo a 2×10^{-9} mb durante la medición. La posición de energía de enlace se calibró con el orbital Au $4f_{7/2}$ en la posición de 84.00 eV y Ag $3d_{5/2}$ en 367.30 eV con una resolución (FWHM) de 1.02 eV. Las deconvoluciones de los espectros se hicieron con el software SDPv4.1.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución o *HRTEM* por sus siglas en inglés, es una modalidad de la Microscopía Electrónica de Transmisión con la que se pueden obtener imágenes de contraste de fase [28].

En la Microscopía Electrónica de Transmisión se hace incidir un haz de electrones de densidad de corriente uniforme sobre una muestra y si la muestra es lo suficientemente delgada, parte de los electrones de este haz son transmitidos por ella (pasan a través de ella), mientras que otra parte se dispersa y otra interactúa

produciendo distintos fenómenos tales como emisión de luz, emisión de electrones secundarios, emisión de rayos X, etc. Todas estas señales pueden emplearse para obtener información de la muestra: morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc. En especial, a partir de la información contenida en el haz de electrones que interactúa con la muestra en un Microscopio Electrónico de Transmisión es posible generar imágenes de la misma conocidas como *micrografías electrónicas de transmisión*. En una imagen de este tipo, las variaciones tanto en la amplitud como en la fase de las ondas asociadas a los electrones que componen el haz, dan lugar a dos tipos de contraste: el *contraste de amplitud* y el *contraste de fase*, respectivamente. Aunque en la mayoría de las situaciones ambos contrastes contribuyen a la formación de la imagen, se puede lograr que uno de ellos predomine, tal es el caso de la Microscopía Electrónica de Alta Resolución en la que predomina el contraste de fase. Adicionalmente, la interacción de las ondas asociadas a los electrones que componen el haz, con los átomos presentes en la muestra también da lugar a la difracción de Bragg. En una micrografía HRTEM, se observan entonces intensidades proporcionales a la densidad electrónica de las diferentes zonas de la muestra.

Los experimentos de HRTEM para este trabajo se realizaron en un Microscopio TEM Jeol JEM 2010 con filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) en condiciones de 200 kV y 101 A. Las mediciones fueron realizadas en área selecta (SAED) con distancia de cámara de 20 cm y longitud de onda del haz electrones correspondiente con 2.508 pm.

Las muestras se prepararon haciendo una suspensión de los polvos en metanol. La suspensión se colocó en rejillas de cobre de 3 mm con soporte de Formvar recubierto con carbón.

Referencias

- [1] E. Irmak, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 945(2010).
- [2] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, E.U.A., 1990.
- [3] A. Ianculescu, A. Braileanu, M. Zaharescu, et al, *J. Therm. Anal. Cal.*, **64**, 1001 (2001).
- [4] V. Uskokovic, M. Drofenik, *Mater. Sci. Forum*, **518**, 119(2006).
- [5] M. Pechini, US Pat. No. 3 330 697, July 11, 1967.
- [6] Ch. Laberty-Robert, et al, *Mater. Res. Bull.*, **36** 2083(2001).
- [7] T. Kuznetsova, et al, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **86**(2), 249(2005).
- [8] T. Hernandez, et al, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **42**(5), 317(2003).
- [9] Mosquera, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **47**(5), 278(2008).
- [10] Y. J. Kwon, *J Ceram Process Res.*, **3**(3), 146(2002).
- [11] Tai, P.A. Lessing, *J. Mater. Res.*, **7**(2), 511(1992).
- [12] A. E. Irmak, A. Coskun, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 945(2010).
- [13] S. U. Pacheco Alcala, 1995, *Estudio de la Policondensación del ácido cítrico y el etilenglicol utilizando tetraetóxido de silicio, síntesis y caracterización*, Tesis de grado de maestría en Química, México, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Química, pp.118.
- [14] L.W. Tai, P.A. Lessing, *J. Mater. Res.*, **7**(2), 502(1992).
- [15] W.J. Lee, T.T. Fang, *J. Mater. Sci.*, **30**, 4349(1995).
- [16] V. R. Adriane, et al, *Thin Solid Films*, **410**(1-2), 1(2002).
- [17] J. Rautio, et al, *Microchem J.*, **91**, 272(2009).
- [18] J. D. Tsay, et al, *J. Mater Sci.*, **33**, 3721(1998).
- [19] T. Razpotnik, et al, *J. E. Cer. S.*, **27**(2-3), 1405(2007).
- [20] J. P. Zhao, et al, *Thin Solid Films*, **515**, 1455(2006).
- [21] H. F. Yu, K. C. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **260**, 455(2003).
- [22] M. Vijayakumar, *Chem. Mater.*, **16**, 2719(2004).

- [23] A.L. Quinelato, et al, *J. Mater. Sci.*, **36**, 3825(2001).
- [24] D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 176(1988).
- [25] E. Hernandez Juárez, 2000, *Técnicas de Difracción de Rayos X para el Estudio de Polvos Cristalinos*, Tesis de grado, México, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, pp. 287.
- [26] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, E.U., Massachusetts, 1956.
- [27] Casa XPS, Casa Software Ltd. www.casaxps.com, Copyright © 2008, apuntes editados por la Universidad de Nottingham y Universidad de Cardiff.
- [28] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*, quinta edición, Springer, NY, 2008.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, microestructural y magnética de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada tanto por el método de reacción en estado sólido como por el método Pechini propuesto en este trabajo, así como la discusión de dichos resultados.

4.1 Caracterización estructural y microestructural

Serie sintetizada por reacción en estado sólido

Los difractogramas obtenidos para las fases de la serie sintetizada por reacción en estado sólido, incluyendo la fase progenitora LaMnO_3 se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2. La fase LaMnO_3 (Figura 4.1a), cristalizó en la perovskita ortorrómbica con grupo espacial Pbnm (No.62) identificada con la ficha PDF No. 01-088-0128; mientras que el resto de las manganitas sintetizadas cristalizaron en la perovskita romboédrica de grupo espacial R-3c (No.167, coordenadas hexagonales) identificada con la ficha PDF No. 00-053-0058. En todos los casos la fase predominante fue la perovskita. Como fases secundarias para $x < 1.00$ están presentes: plata metálica (PDF No. 03-065-2871), con sus reflexiones más intensas en $2\theta = 38.12^\circ$, 44.30° y 77.40° ; y óxido de manganeso (hausmannita, Mn_3O_4 , PDF No. 01-080-0382) con sus reflexiones más intensas en $2\theta = 36.08^\circ$, 59.91° , 28.92° , 18.01° y 58.50° . Las mismas fases secundarias se reportaron en estudios anteriores para la serie de manganitas $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [1-4].

Se anexan todas las fichas PDF empleadas en este trabajo (Anexo 3).

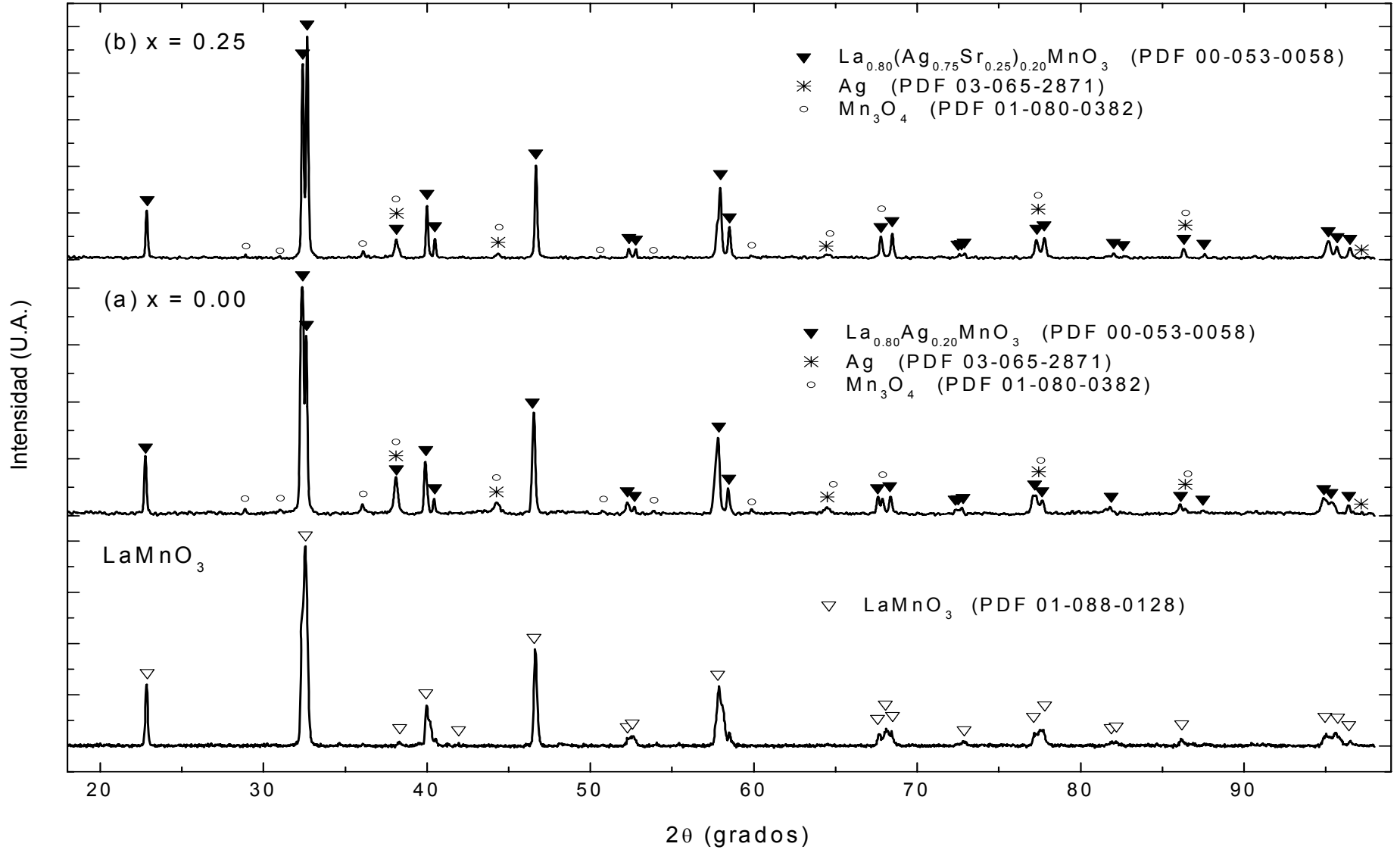


Figura 4.1. Patrones de difracción de polvos de las manganitas LaMnO_3 , (a) $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ y (b) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por reacción en estado sólido.

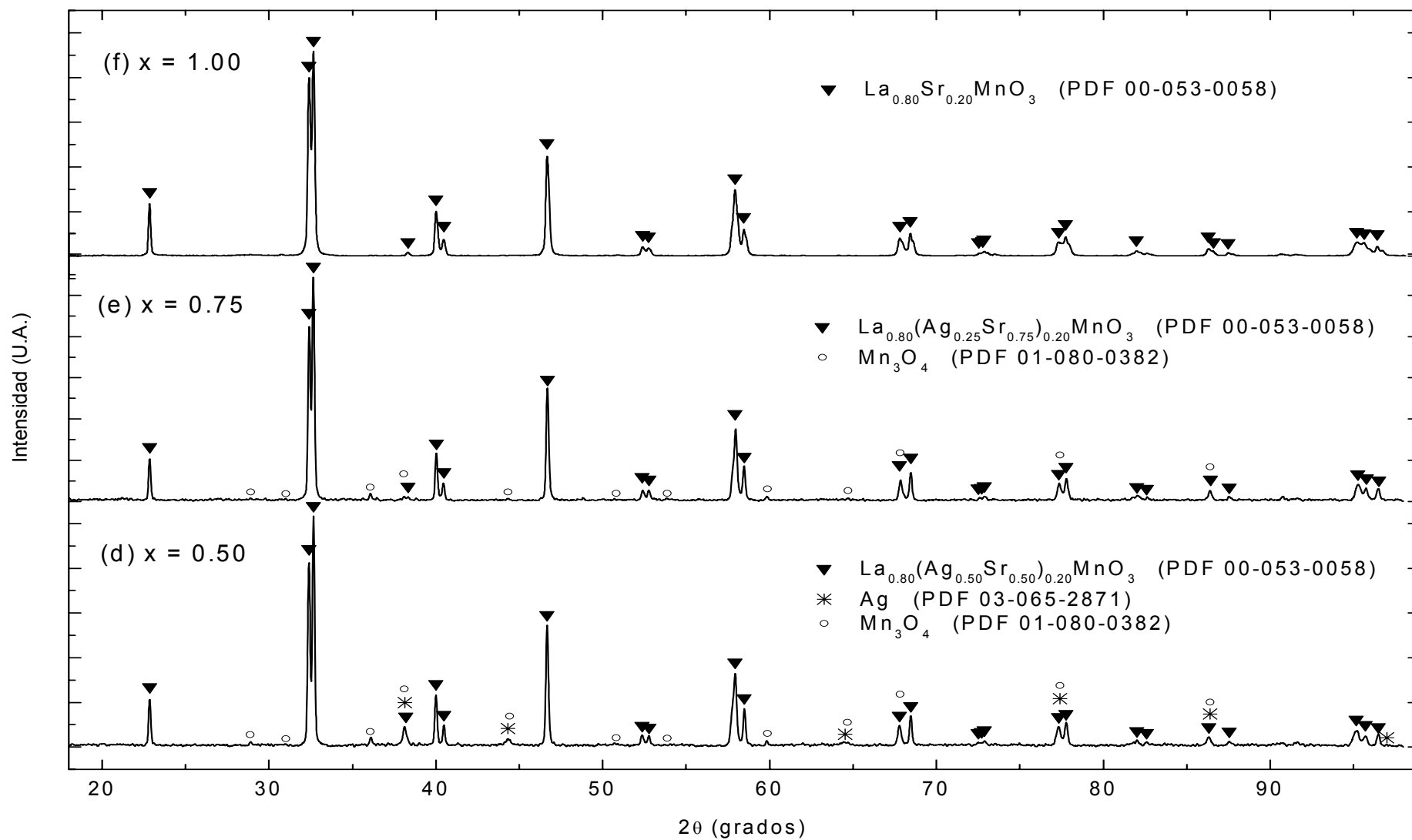


Figura 4.2. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (c) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$, (d) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ y (e) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por reacción en estado sólido.

Los picos correspondientes a estas fases secundarias disminuyen su intensidad a medida que aumenta el contenido x de estroncio, llegando a estar prácticamente ausentes para $x = 1.00$ (Figura 4.2e).

Las perovskitas que conforman la fase principal de la serie sintetizada (Figuras 4.1a-e), se distinguen de la perovskita ortorrómbica en la que cristaliza la fase LaMnO_3 por el desdoblamiento de las reflexiones principales en $2\theta = 32.35^\circ$ y 32.65° correspondientes con los máximos de difracción de las familias de planos (110) y (104). Estas familias de planos están presentes en las perovskitas romboédricas y no en la perovskita ortorrómbica para la cual sólo hay una reflexión en $2\theta = 32.47^\circ$ que corresponde con la familia de planos (112). Se puede observar además, que dichas reflexiones asociadas a los planos (110) y (104) intercambian su intensidad a partir de $x \geq 0.25$. Adicional al desdoblamiento de las intensidades principales también pueden observarse claros desdoblamientos en las reflexiones alrededor de $2\theta = 40.00^\circ$, 52.00° y 58.00° , al pasar de la perovskita ortorrómbica de LaMnO_3 a la fase romboédrica de la serie. A medida que crece x , estas reflexiones presentan cambios en la proximidad relativa de los pares de picos que las conforman. Dichas reflexiones corresponden con las familias de planos (202), (006) y (214), (018) respectivamente (ficha PDF No. 00-053-0058).

El hecho de que haya cambios en las intensidades y distancias de las reflexiones observadas es evidencia de que existen diferencias entre las celdas cristalinas de las composiciones sintetizadas. Con el fin de estimar los parámetros de celda longitudinales a y c de las perovskitas obtenidas y tener así información acerca de dichas diferencias, se refirieron los difractogramas de las composiciones $x = 0.25$, 0.50 y 0.75 a la reflexión en $2\theta = 44.30^\circ$ en el difractograma de $x = 0.00$ ($\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$) correspondiente con la familia de planos (200) de la fase secundaria plata metálica, la cual no coincide con ninguna reflexión de la fase principal perovskita. Con este procedimiento se hizo una corrección al desplazamiento de picos debido al montaje de las muestras y fue posible una comparación de los difractogramas en la que los desplazamientos se asociaron directamente con cambios en las distancias interplanares que resultan de las

modificaciones en los parámetros de las celdas cristalinas de interés. Las reflexiones empleadas para todos los cálculos se encuentran indexadas en la Figura 4.3. Las familias de planos de la fase principal que no se encuentran indexadas no se consideraron adecuadas para el cálculo (e.g. $2\theta = 77.252^\circ$), al empalmarse con ellas reflexiones de planos de las fases secundarias.

A ángulos altos, es más evidente el corrimiento de picos debido a cambios en los parámetros de celda (Figura 4.4).

Los cálculos fueron realizados considerando coordenadas hexagonales para el grupo espacial R-3c, de manera que pudieron ser empleadas las siguientes relaciones:

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

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (4.2)$$

Los valores de h, k y l sustituidos en la Ecuación 4.1, corresponden a las familias de planos indexadas que se indican tanto en la Figura 4.3, como en el Anexo 3 en el que se encuentran las fichas PDF empleadas para la identificación de todas las fases.

Los resultados de los parámetros a y c calculados para las celdas de las composiciones $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75 , correspondientes con las manganitas $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$, se presentan gráficamente en las Figuras 4.5a y 4.5b. El volumen de las celdas cristalinas calculado a partir de los parámetros a y c, se muestra en la Figura 4.5c, como función de la sustitución x.

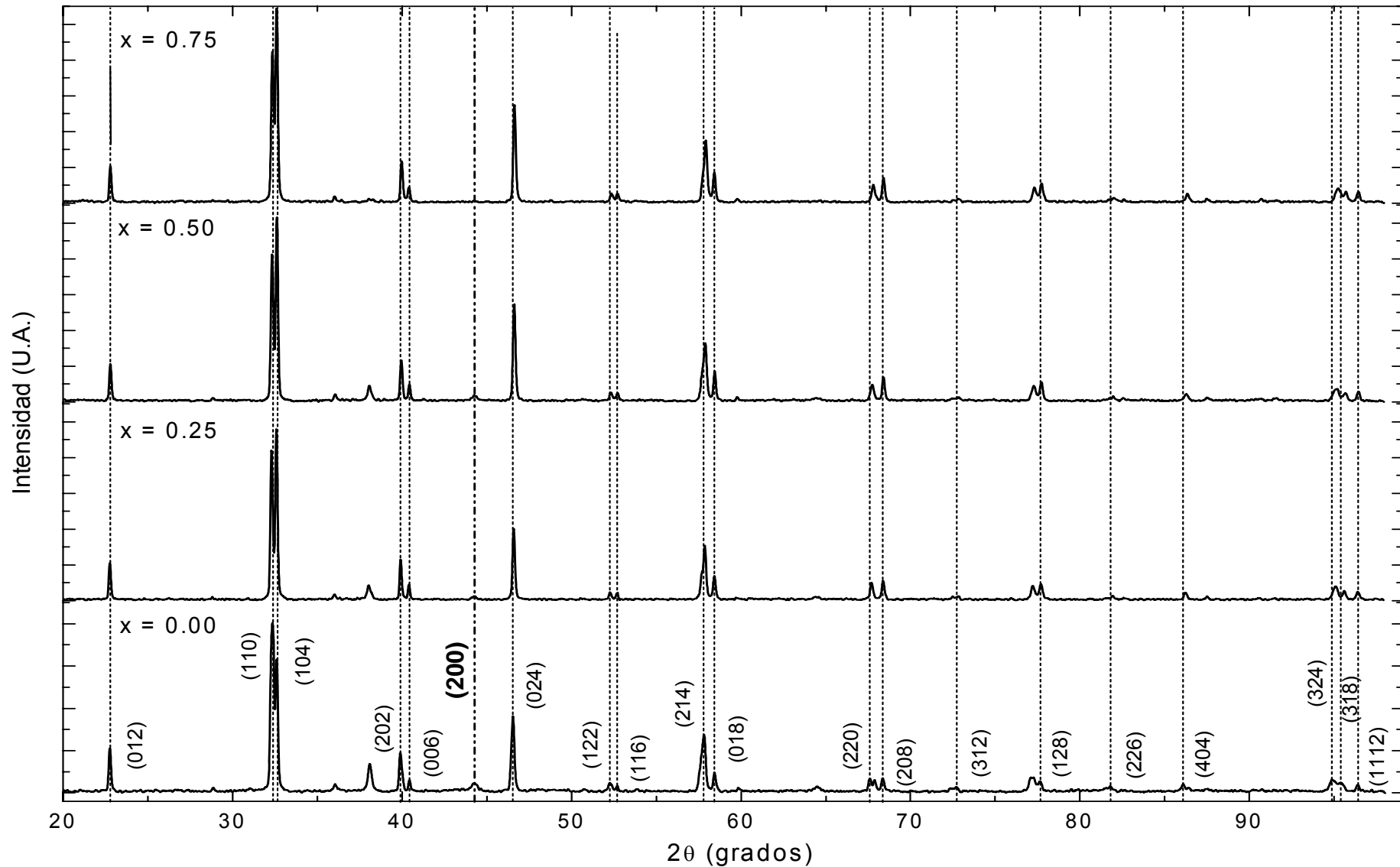


Figura 4.3. Comparación indexada (PDF No. 00-053-0058, coordenadas hexagonales) de los patrones de difracción de polvos de las manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75 . La reflexión de referencia fue la del difractograma $x = 0.00$ en $2\theta = 44.30^\circ$ correspondiente a la familia de planos (200) de la plata metálica.

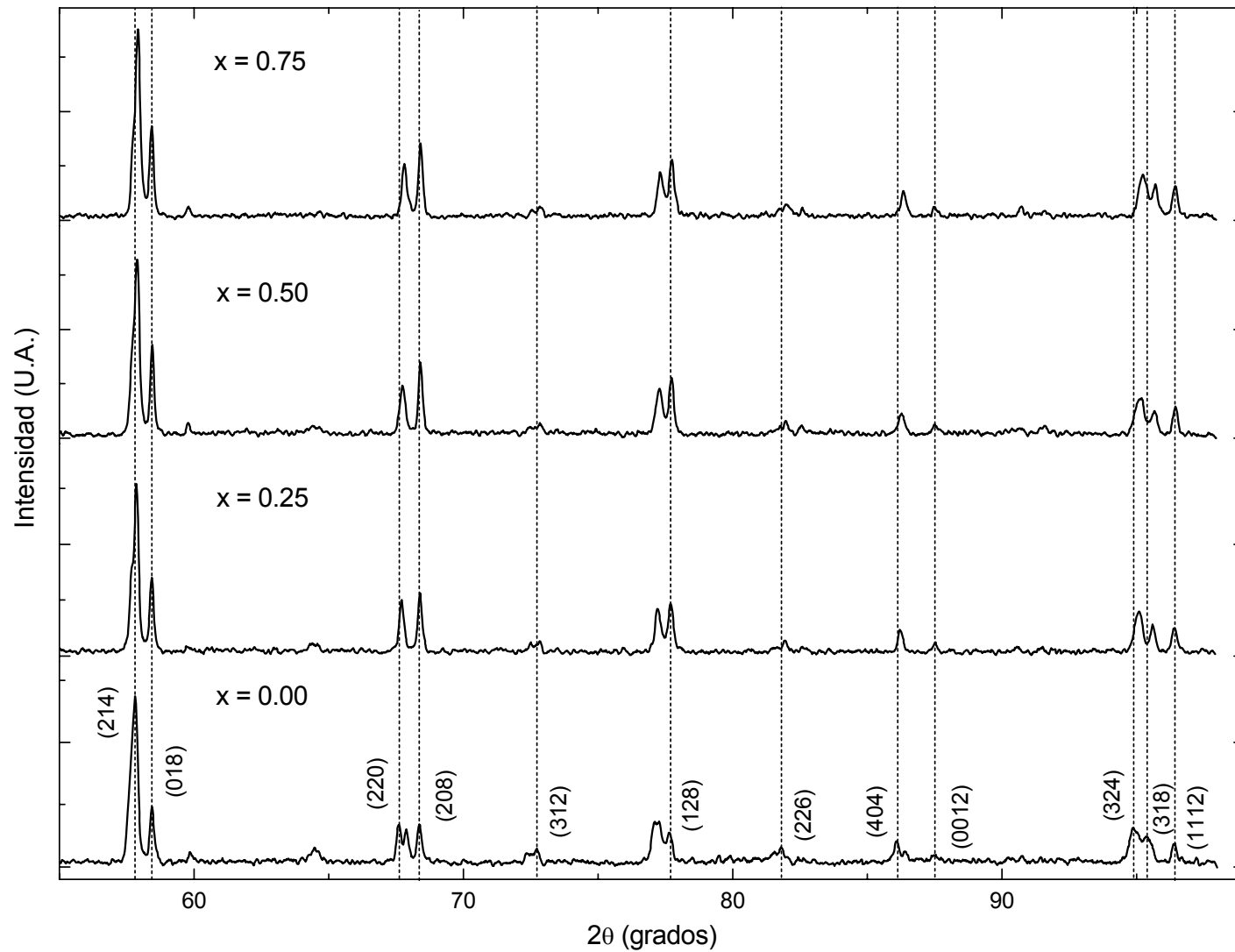


Figura 4.4. Comparación de los patrones de difracción de polvos de las manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75 (reflexión de referencia $2\theta = 44.30^\circ$ de familia de planos (200) de plata metálica) a partir de $2\theta = 55.00^\circ$.

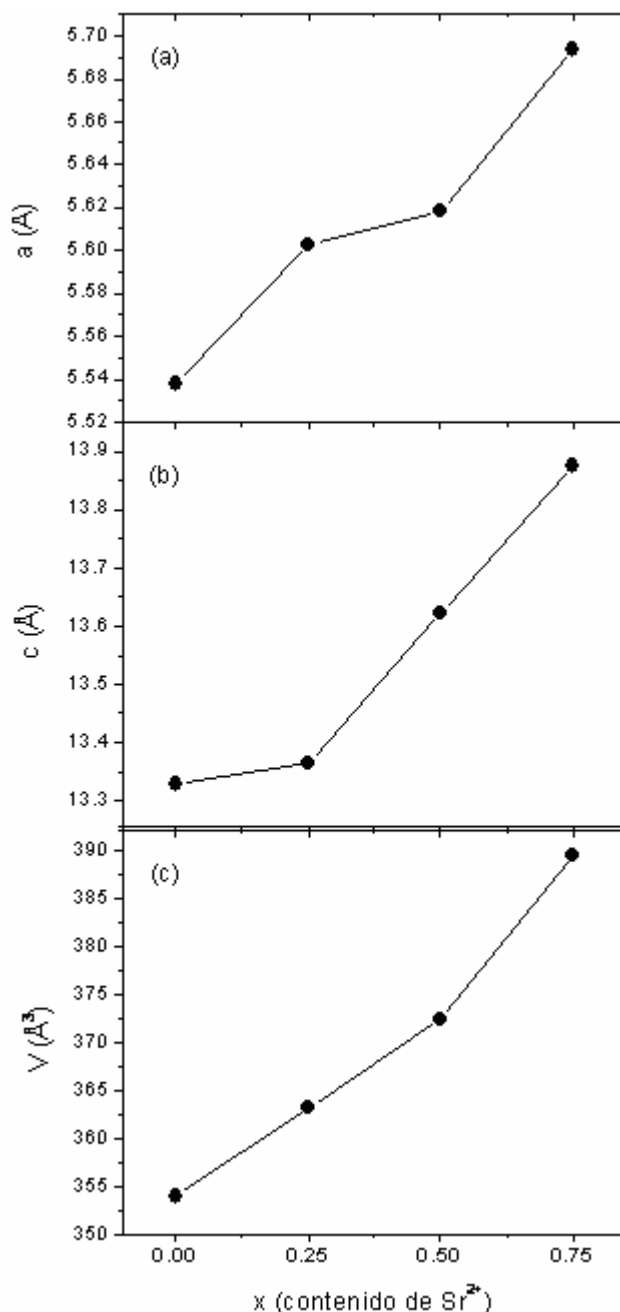


Figura 4.5. Resultados de las estimaciones de (a) el parámetro a , (b) el parámetro c y (c) el volumen de las celdas cristalinas de las manganitas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido, como función del contenido x de estroncio.

Una pauta de la utilidad de estos resultados como criterios de cambio es la desviación razonable entre los valores obtenidos experimentalmente y los reportados en la ficha PDF 00-053-0058 para $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ en la que $a = 5.529 \text{ \AA}$, $c = 13.367 \text{ \AA}$ y $V = 353.850 \text{ \AA}^3$. La máxima desviación se da para la

manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.75$ que representa un 2.98 % en el parámetro a (5.694 Å), un 3.80 % en el parámetro c (13.874 Å) y un 10.10 % en el volumen de la celda cristalina (389.508 Å³).

De la Figuras 4.5a y 4.5b, se puede observar que existe una tendencia creciente tanto para el parámetro a como el parámetro c a medida que se realiza la sustitución progresiva de Ag^+ por Sr^{2+} en la celda. El parámetro c en particular, sufre un cambio abrupto a partir de $x \geq 0.25$, el cual ha sido reportado de estrecha relación con los cambios en la proximidad relativa entre los pares de picos que conforman las reflexiones alrededor de $2\theta = 40.0^\circ$, 52.0° , y 58.0° en los difractogramas [5]. El volumen de las celdas (Figura 4.5c) por su parte, también aumenta a medida que se incorporan los cationes Sr^{2+} en el lugar de los cationes Ag^+ en los sitios A. Todos estos resultados se pueden correlacionar con el tamaño de los cationes involucrados en las composiciones a lo largo de la serie de manganitas, para la cual en los sitios A se encuentra el catión La^{3+} con un radio $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216$ Å [6], en una proporción fija, pero los cationes Ag^+ y Sr^{2+} con radios $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.440$ Å y $r_{\text{Ag}^+} = 1.280$ Å [6], en proporciones que varían a lo largo de la serie y que provocan una proporción también variable de Mn^{3+} y Mn^{4+} de diferente radio ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.645$ Å y $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.530$ Å), al tener distintos estados de oxidación con respecto del La^{3+} , lo que a su vez propicia la oxidación de Mn^{3+} en Mn^{4+} para mantener la electroneutralidad en el compuesto. Conforme se realizan las sustituciones del catión Sr^{2+} por Ag^+ y, siendo el primer catión más voluminoso que el segundo además de divalente en lugar de monovalente, disminuye la proporción de Mn^{3+} que tiene que oxidarse a Mn^{4+} . Adicionalmente los parámetros longitudinales a y c de la celda cristalina aumentan con el contenido x de estroncio, lo que provoca un aumento sostenido del volumen de la celda cristalina [2].

Por su parte, los resultados del análisis elemental por EDS confirmaron una reducción progresiva del contenido de plata para valores crecientes del contenido x de estroncio a lo largo de la serie (Figura 4.6).

En la Tabla 4.1 se exponen las composiciones teóricas en porcentajes atómicos normalizados para la serie sintetizada y en la Tabla 4.2 los resultados obtenidos del análisis elemental puntual por EDS sobre las muestras.

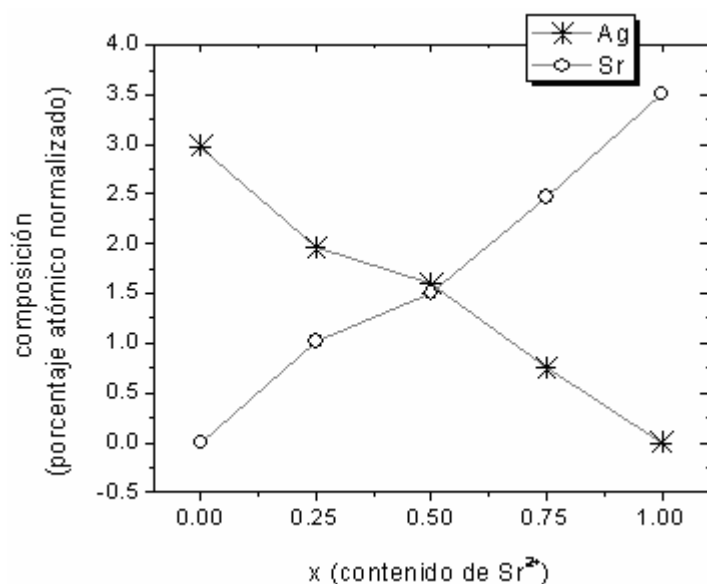
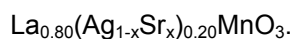


Figura 4.6. Resultados de la composición en plata y estroncio obtenida del análisis elemental por EDS para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

Tabla 4.1. Composiciones teóricas en porcentajes atómicos normalizados para la serie



x	Manganita	La	Mn	Ag	Sr	O
0.00	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	16.00	20.00	4.00	0.00	60.00
0.25	$\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$	16.00	20.00	3.00	1.00	60.00
0.50	$\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$	16.00	20.00	2.00	2.00	60.00
0.75	$\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$	16.00	20.00	1.00	3.00	60.00
1.00	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	16.00	20.00	0.00	4.00	60.00

Tabla 4.2. Composiciones promedio experimentales en porcentajes atómicos normalizados de la fase principal en las muestras sintetizadas por reacción en estado sólido.

x	La	Mn	Ag	Sr	O
0.00	14.41	17.09	2.98	0.00	65.53
0.25	17.07	18.51	1.96	1.02	61.44
0.50	14.77	16.34	1.60	1.50	65.80
0.75	16.41	18.15	0.75	2.47	62.23
1.00	18.73	18.35	0.00	3.51	59.41

Considerando que la estequiometría del oxígeno en las composiciones no es exacta (esto difícilmente se logra experimentalmente) y que su proporción en porcentaje atómico normalizado es típicamente elevada en un análisis elemental por EDS, influyendo esto en la disminución de los porcentajes medidos para el resto de las especies involucradas, se puede decir que las composiciones experimentales obtenidas concuerdan satisfactoriamente con las composiciones teóricas calculadas. La proporción de estroncio con respecto de la proporción de plata muestra un cambio sistemático a lo largo de la serie.

Las imágenes de electrones retrodispersados (Figura 4.7) mostraron más de una fase cuando $x \leq 5.00$, lo cual está de acuerdo con las fases secundarias identificadas por DRX.

También se observaron modificaciones en el tamaño de granos y distribución del tamaño de granos a medida que cambia la composición x en la serie, de los histogramas que se muestran a continuación en la Figura 4.8.

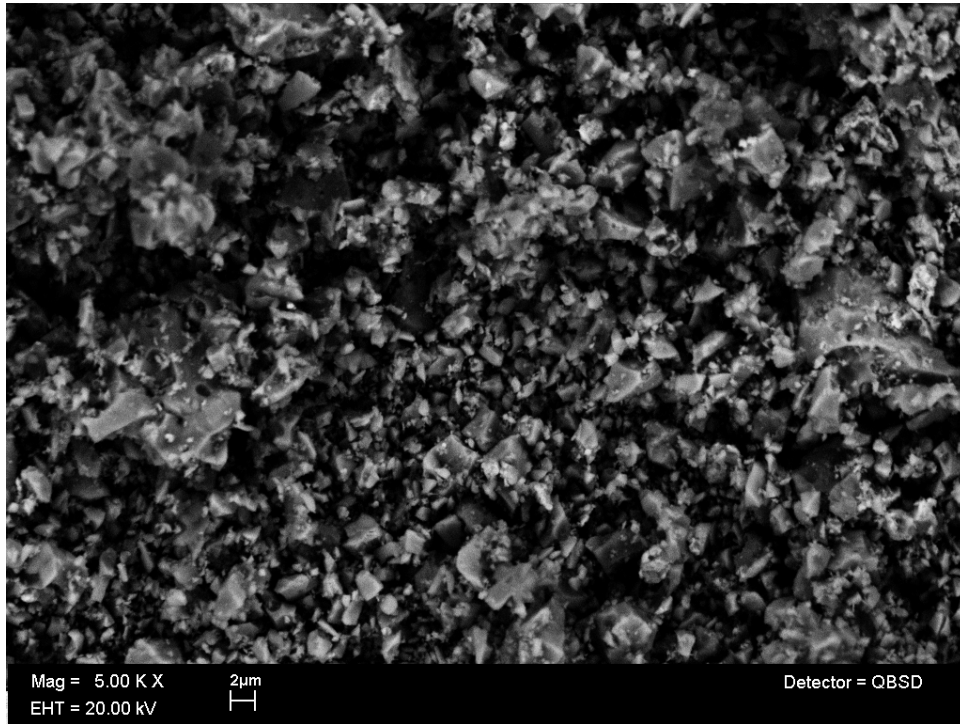
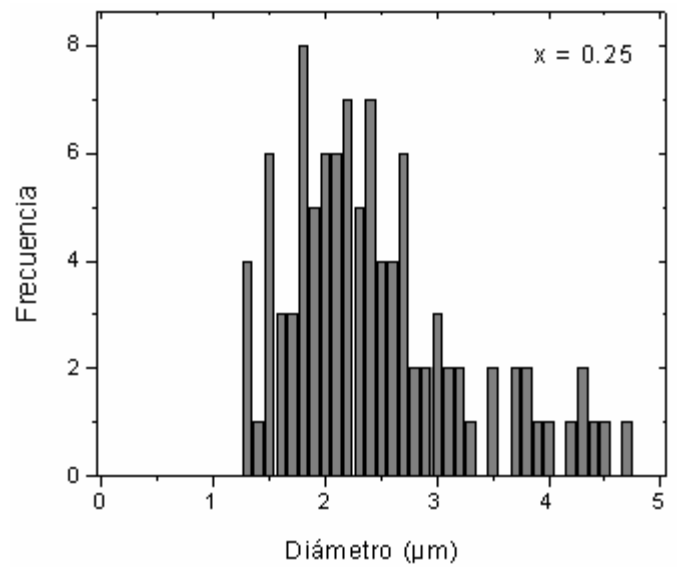
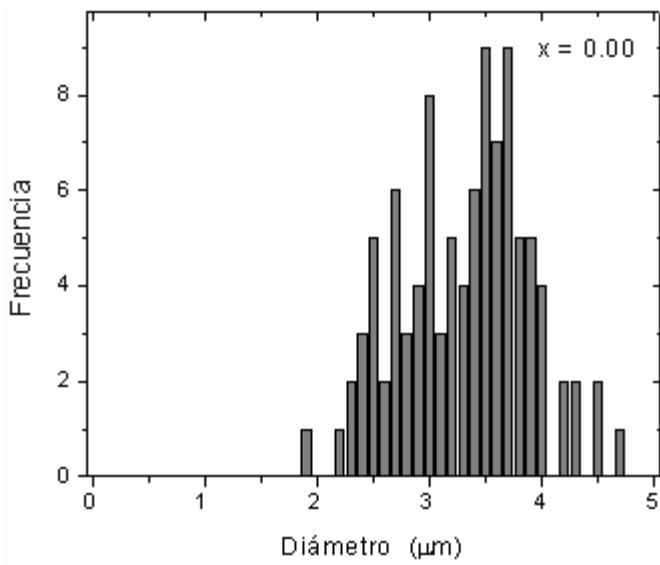


Figura 4.7. Micrografía correspondiente con la muestra $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) a cinco mil aumentos.



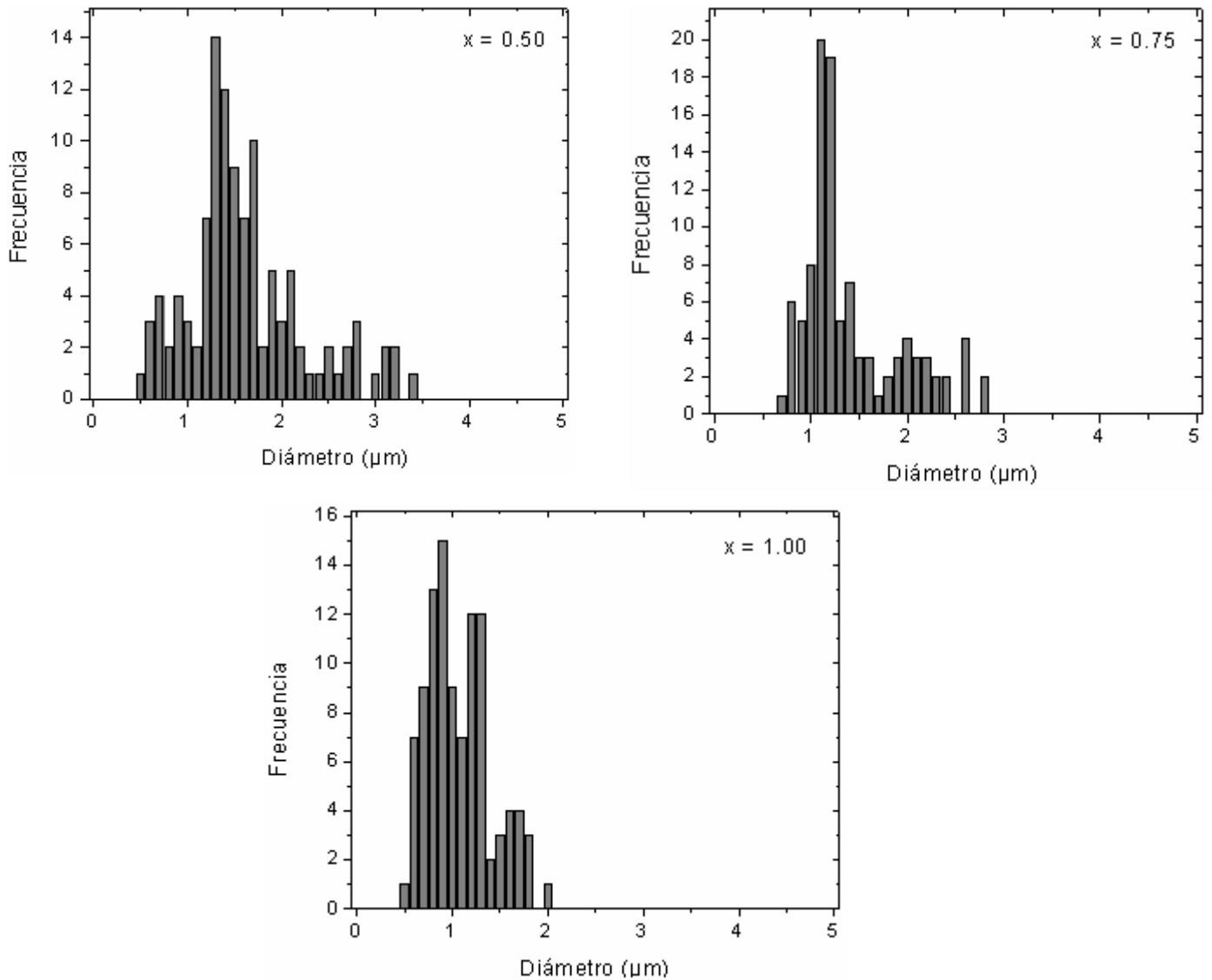


Figura 4.8. Resultados experimentales obtenidos para la distribución de los tamaños de grano para las composiciones $x = 0.00-1.00$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido.

Se observó, que a medida que se avanza en la serie, disminuye el tamaño de los granos y la distribución en el tamaño de los mismos cambia progresivamente. La diferencia es muy clara para los extremos de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ tanto en las micrografías (Figura 4.9 comparada con Figura 4.7) como en los histogramas.

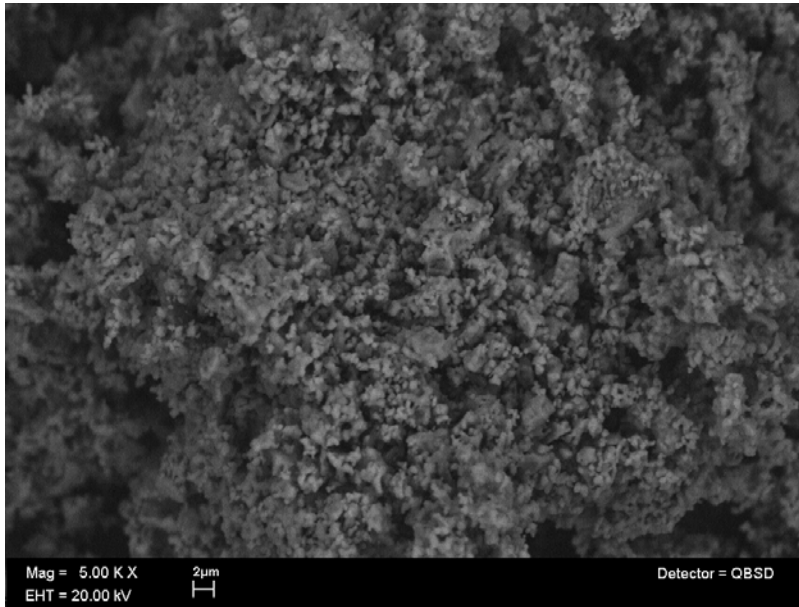


Figura 4.10. Micrografía correspondiente con la muestra $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 1.00$) a cinco mil aumentos.

A continuación (Figura 4.10) se muestra una gráfica del tamaño promedio de grano para todas las muestras.

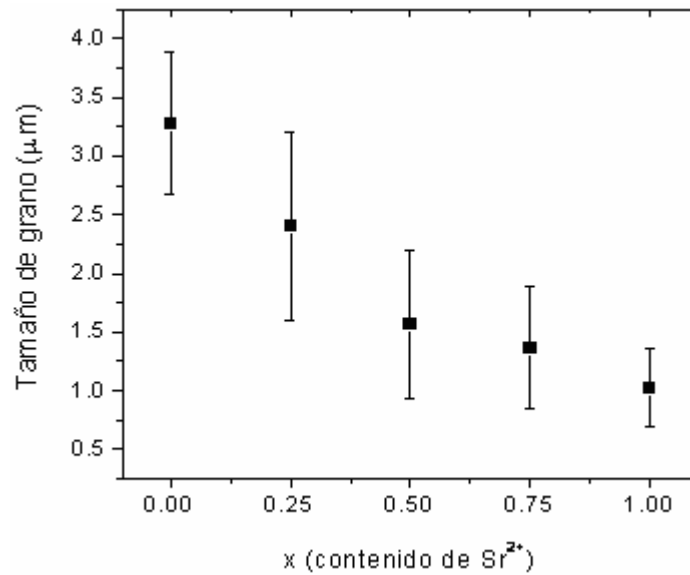


Figura 4.9. Gráfica del tamaño promedio de grano para cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.

Serie sintetizada por el método Pechini

Los difractogramas obtenidos para la serie sintetizada por el método Pechini se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13. A continuación se muestran también los resultados de los experimentos de difracción de Rayos X realizados a lo largo de los tratamientos térmicos involucrados en el método de síntesis, para la composición $x = 0.00$.

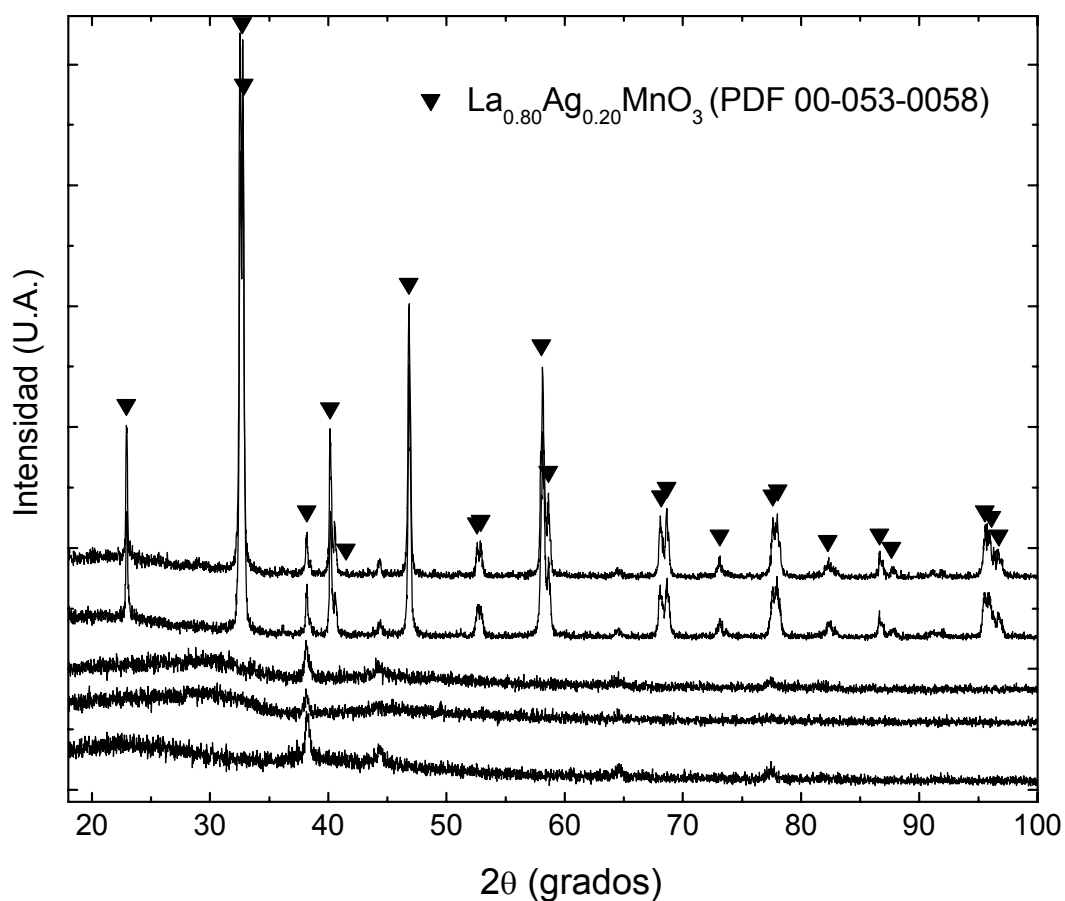


Figura 4.11. Patrones de difracción de polvos de la fase $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con $x = 0.00$, sintetizada por el método Pechini. De abajo hacia arriba: difractograma del precursor obtenido en la parrilla, después tras el primer tratamiento térmico (400 °C/4h), el segundo (600 °C/4h), el tercero (800 °C/4h) y el último a 900 °C (24h).

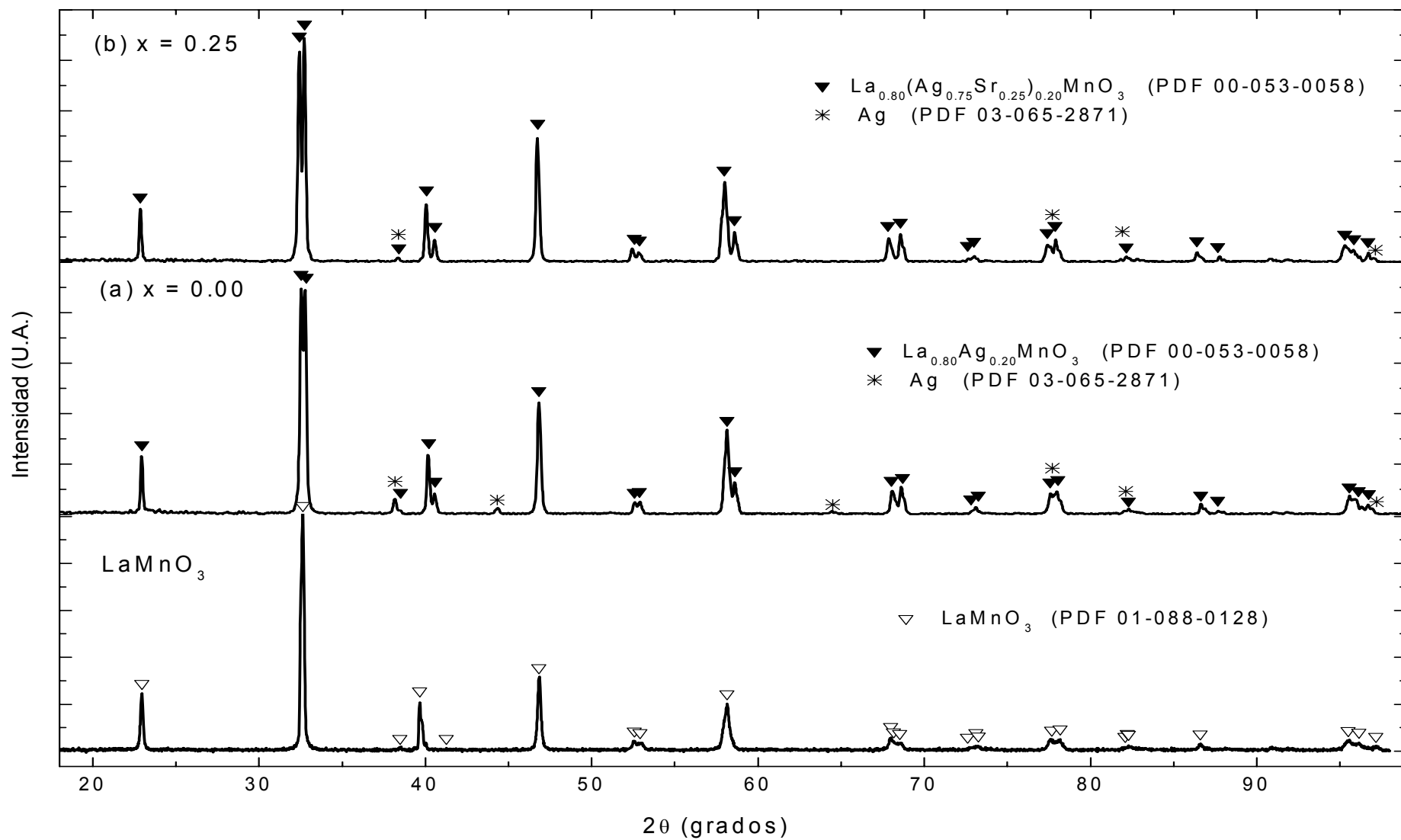


Figura 4.12. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (a) LaMnO_3 , (b) $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ y (c) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por el método Pechini.

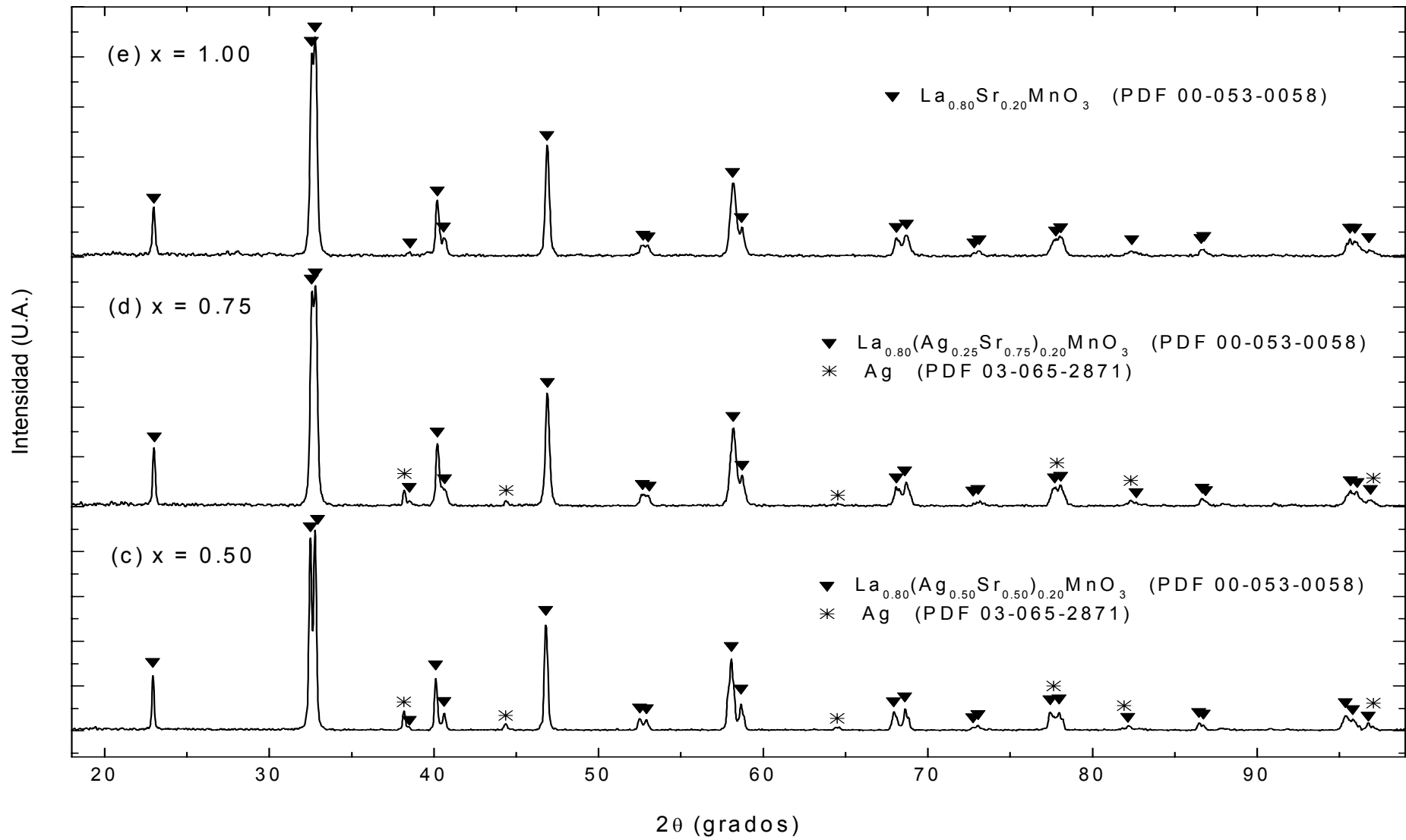


Figura 4.13. Patrones de difracción de polvos de las manganitas (d) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})_{0.20}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ y (c) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ preparadas por el método Pechini.

Nuevamente, la fase LaMnO_3 (Figura 4.9a) cristalizó en la perovskita ortorrómbica Pbnm (No.62) identificada con el la ficha PDF No. 01-088-0128, mientras que el resto de las manganitas lo hizo en la perovskita romboédrica de grupo espacial R-3c (No.167, coordenadas hexagonales) identificada con la ficha PDF No. 00-053-0058. En todos los casos la fase predominante fue la perovskita (ortorrómbica y romboédrica respectivamente) y por este método de síntesis, como fases secundarias para $x < 1.00$ únicamente se observó la plata metálica (PDF No. 03-065-2871).

También por este método de síntesis los difractogramas presentaron un intercambio en las intensidades de las reflexiones asociadas a los planos (110) y (104) a partir de $x \geq 0.25$ y modificaciones a medida que se hacen las sustituciones de Ag^+ por Sr^{2+} en la proximidad relativa de los pares de picos que conforman las reflexiones alrededor de $2\theta = 40.00^\circ$, 52.00° y 58.00° correspondientes con las familias de planos (202), (006) y (214), (018) respectivamente.

Para esta serie de compuestos se estimaron los parámetros de celda longitudinales a y c de las perovskitas de composiciones $x = 0.00, 0.25, 0.50$ y 0.75 obtenidas por este método de síntesis, empleando el mismo procedimiento de corrección al desplazamiento de picos debido al montaje de las muestras descrito para la serie sintetizada por reacción en estado sólido. Se emplearon las mismas reflexiones indexadas en la Figura 4.3 y los resultados en función de x , incluidos los volúmenes calculados a partir de los parámetros a y c , se muestran en la Figura 4.14. Al igual que para la serie sintetizada por estado sólido, se observó que existe una tendencia creciente para los parámetros a y c a medida que se realiza la sustitución progresiva de Ag^+ por Sr^{2+} en la celda. El parámetro a de la serie sintetizada por Pechini cambia más suavemente con respecto a lo observado para el mismo parámetro en la serie sintetizada por reacción en estado sólido y dentro de su misma serie, cambia más suavemente que el parámetro c . Este último parámetro mencionado experimenta, al igual que para la serie sintetizada por reacción en estado sólido, un cambio más significativo a partir de

$x > 0.25$, con una diferencia de 0.043 \AA en c para $x = 0.50$ con respecto de la muestra con $x = 0.00$, la cual es mayor que los 0.01 \AA que representa el cambio en este mismo parámetro al pasar de la muestra $x = 0.00$ a $x = 0.25$. El volumen de las celdas cristalinas, por su parte, también aumenta progresivamente conforme crece la composición en estroncio (Figura 4.14c).

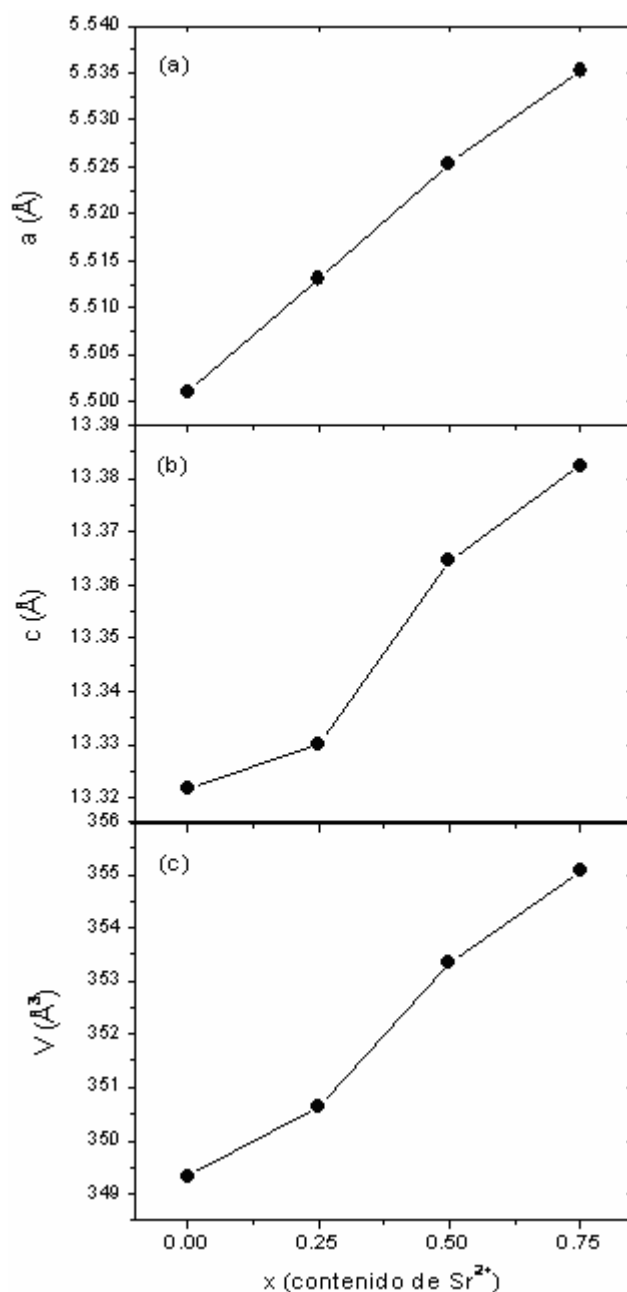


Figura 4.14. Resultados de las estimaciones de (a) el parámetro a , (b) el parámetro c y (c) el volumen de las celdas cristalinas de las manganitas de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por el método Pechini, como funciones de la composición x .

Estos resultados se correlacionaron una vez más, con el tamaño de los cationes involucrados en las composiciones a lo largo de la serie de manganitas. Conforme se realizan las sustituciones del catión Sr^{2+} sobre los cationes de Ag^+ en los sitios A, los parámetros longitudinales a y c de la celda cristalina aumentan y con ello aumenta su volumen.

Los valores calculados y los cambios entre dichos valores para esta serie sintetizada por el método Pechini son significativamente menores con respecto de los cambios para la serie obtenida por reacción en estado sólido. La máxima desviación con respecto de los valores teóricos reportados en la ficha PDF 00-053-0058 para $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ es de tan sólo 0.50 % para el parámetro a (5.535 Å), 0.33 % para el parámetro c (13.382 Å) y 1.28 % para el volumen de la celda cristalina (355.07 \AA^3), para la manganita $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) en este caso.

En los difractogramas obtenidos para la serie sintetizada por el método Pechini, se observa un ligero ensanchamiento de los picos con respecto de la serie obtenida por reacción en estado sólido, que después de observar las imágenes de MEB de electrones retrodispersados, se atribuyó al tamaño de grano (Figura 4.15).

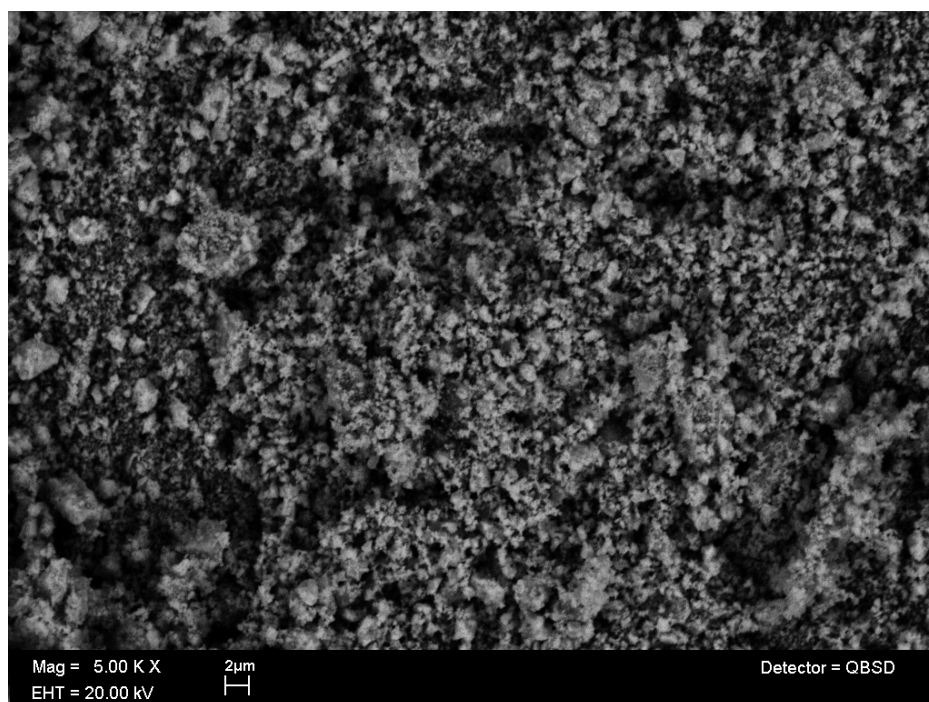


Figura 4.15. Micrografías correspondientes con la muestra de composición $x = 0.00$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método Pechini, a cinco mil aumentos.

De las micrografías también se observó una distribución del tamaño de grano más uniforme para estas muestras con respecto a la serie sintetizada por reacción en estado sólido y en términos del contraste, una mayor homogeneidad.

Los granos obtenidos por Pechini son significativamente más pequeños con respecto de los granos obtenidos por reacción en estado sólido, con una distribución más uniforme como consecuencia de la dificultad que representa para el crecimiento de granos, la eliminación lenta y modulada de la fase orgánica involucrada en el método Pechini [7-11] así como por la gran superficie de contacto que se favorece entre los precursores durante etapas intermedias de la reacción, la cual es inversa al espesor de la fase del producto en la interfase [12]. También como consecuencia de una homogeneidad a mayor escala en el precursor polimérico, se esperaba una mayor homogeneidad en los productos por este método de síntesis, como se vio confirmado de las micrografías.

Ya que los granos de las fases por Pechini no pueden ser adecuadamente resueltos en las micrografías, su tamaño fue estimado directamente de los difractogramas mostrados en las Figuras 4.12 y 4.13, aplicando la fórmula de Debye-Scherrer para tamaños de grano inferiores a 0.1 μm [13]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.3)$$

Donde K es una constante que depende de la forma de los cristales (para la que se tomó el valor típico de 0.9), λ es la longitud de onda empleada, B es el ancho a la altura media del pico en radianes y $\cos \theta_B$ es el coseno del ángulo θ donde fue medido el ancho a la altura media del pico. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.16.

Por su parte, el cambio en la composición x de estroncio a expensas de la composición $1-x$ de plata a lo largo de la serie fue confirmada con el análisis elemental por EDS como se ilustra en la Figura 4.17.

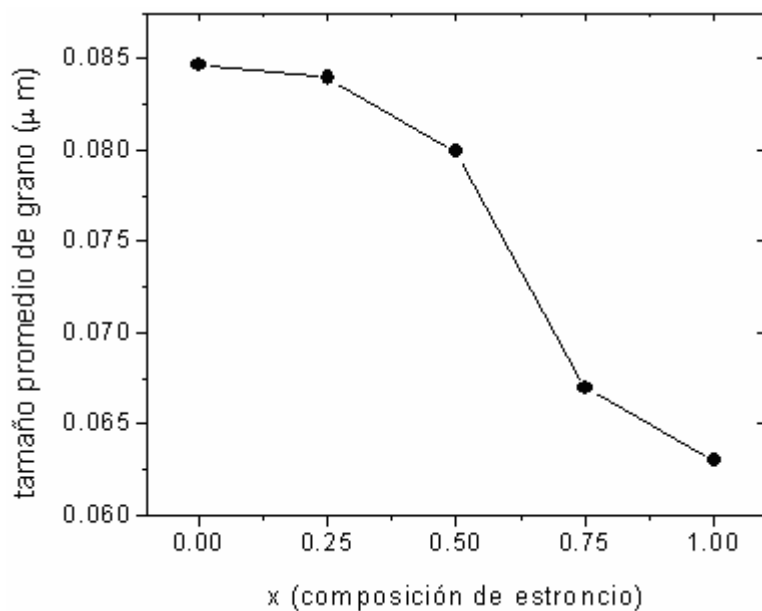


Figura 4.16. Tamaño de grano calculado a partir de la fórmula de Debye-Scherrer en función del contenido x de estroncio para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.

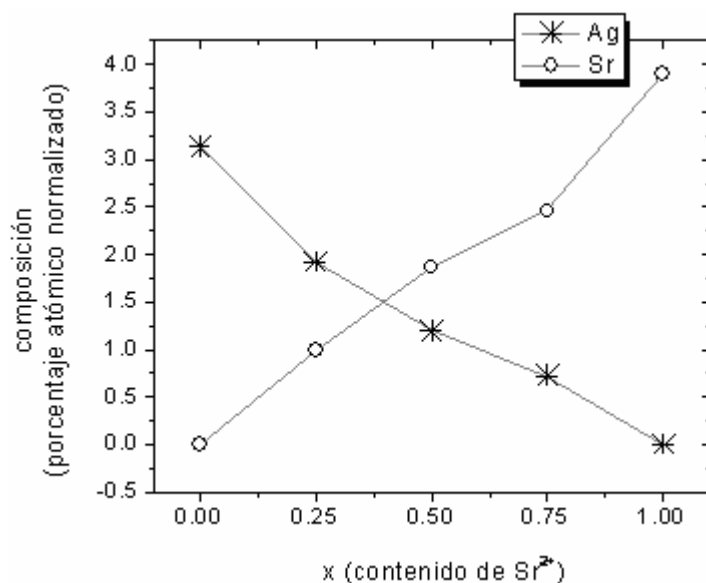


Figura 4.17. Resultados de la composición en plata y estroncio obtenida del análisis elemental por EDS para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.

En la Tabla 4.3 se exponen las composiciones experimentales en porcentajes atómicos normalizados de La, Ag, Sr, Mn y O para las manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizadas por el método Pechini.

Tabla 4.3. Composiciones experimentales promedio en porcentajes atómicos normalizados en las muestras sintetizadas por Pechini.

x	La	Mn	Ag	Sr	O
0.00	15.12	16.08	3.14	0.00	65.66
0.25	18.83	17.24	1.92	0.99	61.01
0.50	21.64	18.90	1.20	1.87	56.38
0.75	16.81	15.51	0.72	2.46	64.84
1.00	17.31	15.87	0.00	3.90	62.92

Para esta serie también se tiene una proporción de oxígeno elevada en porcentaje atómico normalizado influyendo esto en la disminución de los porcentajes medidos para el resto de las especies involucradas, pero las composiciones experimentales obtenidas también concuerdan satisfactoriamente con las composiciones teóricas (Tabla 4.1) mostrando el estroncio con respecto de la proporción de plata, un cambio sistemático a lo largo de la serie.

Finalmente, un criterio adicional para analizar la estructura de las perovskitas sintetizadas en este trabajo lo constituyó el factor de tolerancia t planteado en la Ecuación 1.1 del capítulo de manganitas de este trabajo, el cual representa los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes involucrados y está determinado por el tamaño máximo y mínimo que pueden tener los cationes en los sitios A y B tales que les permitan soportar coordinaciones dodecaédricas y octaédricas respectivamente. Perovskitas estables suelen generarse cuando $0.75 < t < 1.0$, siendo $t = 1.0$ el valor que toma el factor de tolerancia cuando una perovskita es cúbica. Un factor de tolerancia dentro del intervalo $0.9 < t < 1.0$ suele dar lugar a una distorsión romboédrica [4].

Tomando en consideración el cambio en el tamaño de los sitios A y B como consecuencia de la introducción de cationes con diferentes radios y diferentes

estados de oxidación (A = La³⁺, Ag⁺, Sr²⁺ y B = Mn³⁺, Mn⁴⁺) y sustituyendo entonces los términos r_A y r_B en la Ecuación 1.1, por los radios promedio de los cationes en los sitios A y B, se obtuvo la siguiente expresión para el cálculo de los factores de tolerancia para este trabajo:

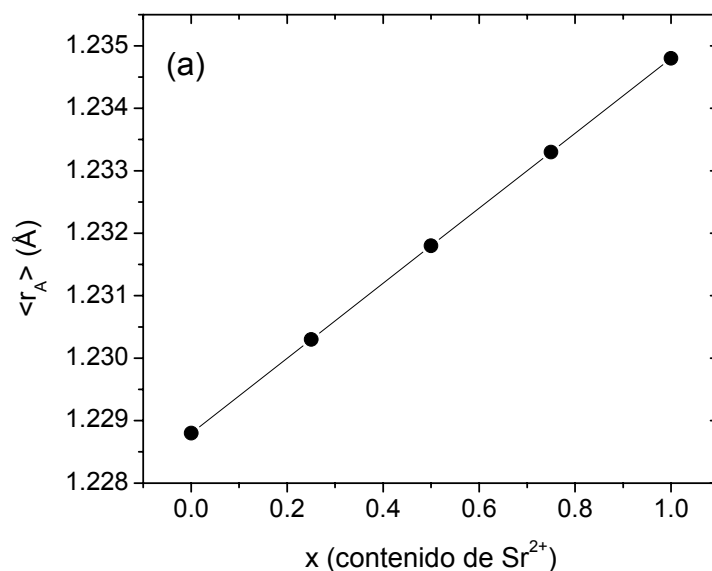
$$(\langle r_A \rangle + r_O) = t \cdot \sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O) \quad (4.4)$$

En esta expresión, $\langle r_A \rangle$ y $\langle r_B \rangle$ son la media aritmética del tamaño de los cationes que ocupan los sitios A y B respectivamente y, ya que $\langle r_A \rangle$ y $\langle r_B \rangle$ están en función del valor que toma x, también t queda en función de x:

$$\langle r_A \rangle = r_{La^{3+}}(0.80) + r_{Ag^+}(1-x)(0.20) + r_{Sr^{2+}}(x)(0.20) \quad (4.5)$$

$$\langle r_B \rangle = r_{Mn^{4+}}(1-x)(0.20) + r_{Mn^{4+}}(x)(0.40) + r_{Mn^{3+}}(1 - [(1-x)(0.20) + (x)(0.40)]) \quad (4.6)$$

Los resultados del cálculo para $\langle r_A \rangle$ y $\langle r_B \rangle$, así como del factor de tolerancia t (Ecuación 4.4) se presentan en función de la sustitución x para la serie de manganitas La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO₃ (x = 0.00 – 1.00) en las Figuras 4.18 y 4.19.



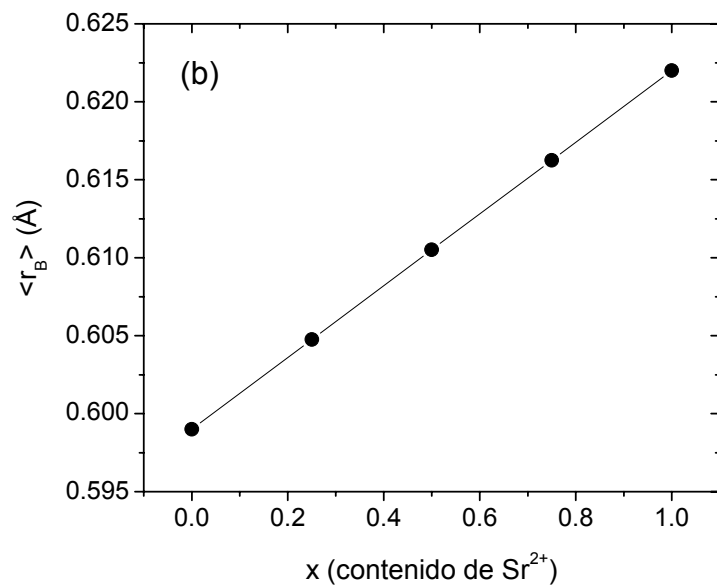


Figura 4.18. Gráficas de los radios promedio (a) $\langle r_A \rangle$ y (b) $\langle r_B \rangle$ en función de x para la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$.

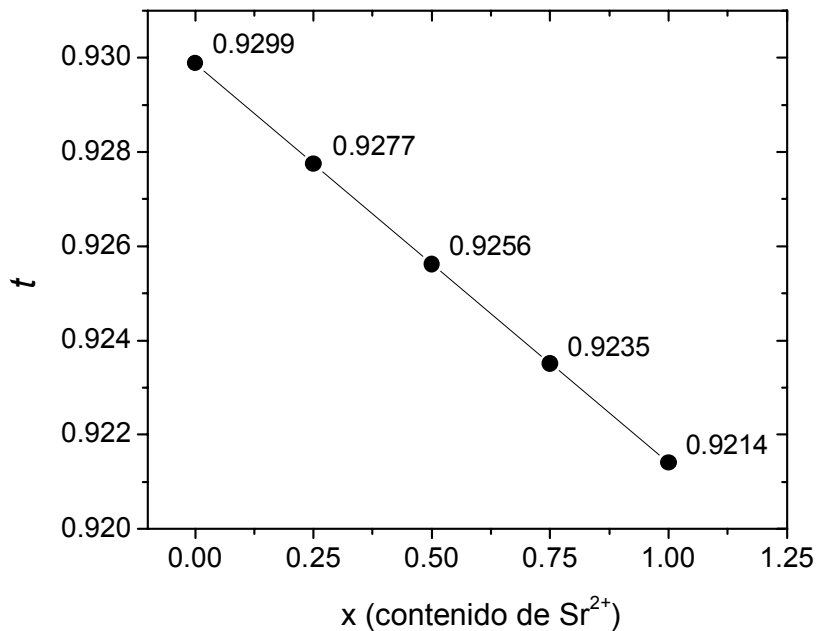


Figura 4.19. Gráfica del factor de tolerancia t como función de x para la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$.

El grupo R-3c asignado a la serie sintetizada está de acuerdo con los valores obtenidos para el factor de tolerancia t (Figura 4.19) los cuales caen dentro del intervalo $0.9 < t < 1.0$ planteado por Goldschmidt para dicha distorsión de la celda cúbica y el hecho de que t decrezca a medida que se avanza en la serie implica una mayor distorsión de la celda romboédrica con respecto de la celda cúbica a medida que se introduce el Sr^{2+} en el lugar de Ag^+ . Se observa además (Figura 4.18) que ante dicha sustitución, tanto $\langle r_A \rangle$ como $\langle r_B \rangle$ cambian linealmente y de forma creciente.

El comportamiento de $\langle r_A \rangle$ con respecto de x , se puede involucrar en la descripción de otro efecto sobre la estructura causado por las sustituciones sobre los sitios A con cationes que presentan una disparidad de tamaños y una distribución difícilmente uniforme a lo largo de la red, el cual se ha reportado que presenta relaciones muy interesantes con las propiedades físicas de las perovskitas [14-16]. Este efecto puede verse como una proporción de “desorden estructural” asociado al desplazamiento de los aniones O^{2-} entre los cationes A de distintos tamaños en composiciones como $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)\text{TO}_3$ donde Ln es un catión lantánido trivalente y M es un catión alcalinotérreo divalente [15]. Dicho desorden constituye un aspecto estructural poco explotado en el estudio de las propiedades de las manganitas y es fácilmente cuantificable si se plantea como una varianza estimada de la distribución del tamaño promedio de los cationes que ocupan los sitios A en la estructura, de acuerdo con la siguiente expresión [17]:

$$\sigma^2 = \sum_i x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \quad (4.7)$$

Donde x_i y r_i son la proporción y el radio de los cationes involucrados en la composición de la que se está calculando la varianza estimada ($i = \text{La}^{3+}$, Ag^+ , Sr^{2+}).

Los resultados de esta varianza estimada, referida en la literatura como *factor de desorden* estructural [15], se presentan en la Figura 4.20 en función de x .

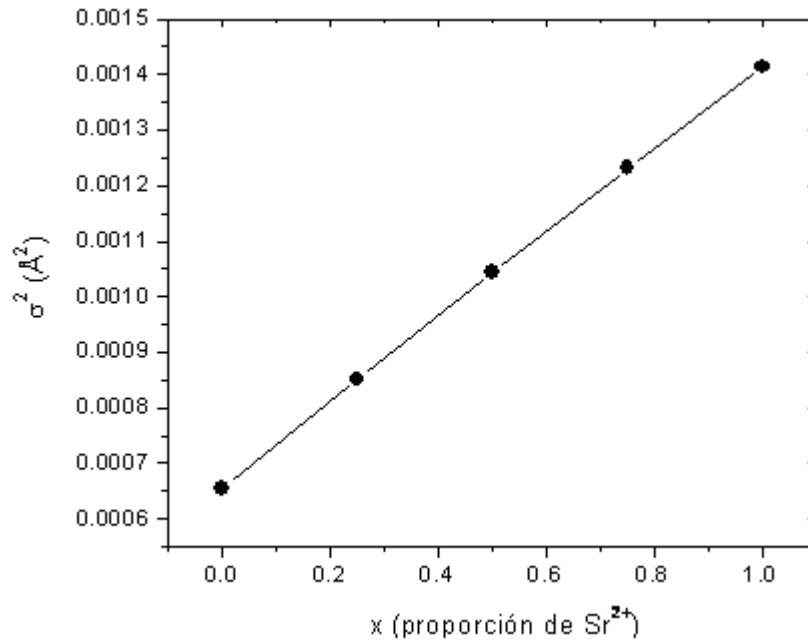


Figura 4.20. Gráfica del factor de desorden σ^2 en función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$).

El aumento en el factor de desorden σ^2 a medida que las composiciones se acercan a la manganita de estroncio está de acuerdo con la disparidad creciente de tamaños entre los cationes que ocupan los sitios A al avanzar en x. La diferencia de tamaños entre los cationes La^{3+} y Sr^{2+} ($\Delta r_{\text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+}} = 0.094 \text{ \AA}$) es prácticamente 1.5 veces superior a la del La^{3+} con respecto del catión Ag^+ ($|\Delta r_{\text{La}^{3+}, \text{Ag}^+}| = 0.064 \text{ \AA}$).

4.2 Caracterización magnética

Serie sintetizada por reacción en estado sólido

Los ciclos de histéresis obtenidos por Magnetometría de Muestra Vibrante para las fases de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$, incluyendo la fase

LaMnO₃ de referencia) sintetizadas por reacción en estado sólido se muestran en la Figura 4.21.

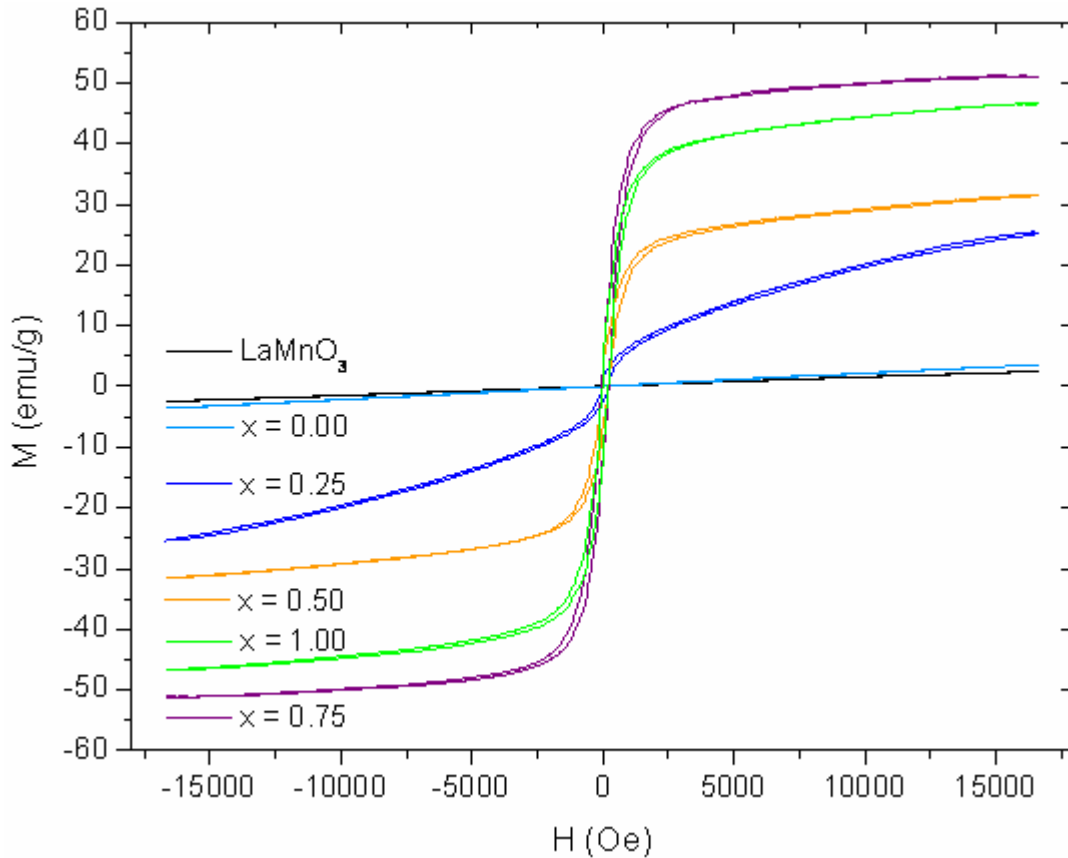


Figura 4.21. Curvas $M - H$ a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

Se observa un comportamiento paramagnético por parte de la manganita del extremo inferior de la serie con $x = 0.00$, que gradualmente va tornándose ferromagnético suave (con un campo coercitivo H_c máximo observado de 126.65 Oe) a medida que se aumenta la sustitución x . Las composiciones con $x = 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 aumentan su conducta ferromagnética presentando magnetizaciones de saturación M_s crecientes hasta $x \leq 0.75$. En el extremo superior de la serie correspondiente con $x = 1.00$, se observa que

$M_S^{x=0.50} < M_S^{x=1.00} < M_S^{x=0.75}$. Este comportamiento de la magnetización de saturación en función de la sustitución x se ilustra en la Figura 4.22.

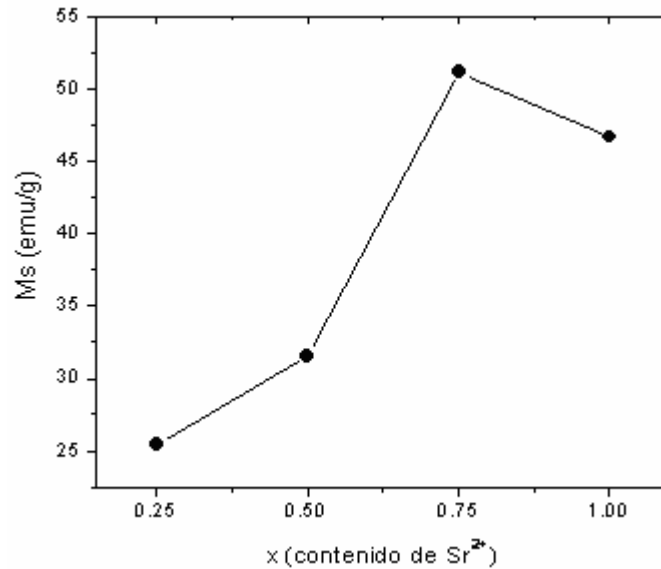


Figura 4.22. Gráfica de M_S como función de x para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

Los resultados obtenidos para $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 , son consistentes con previos reportes en la literatura acerca de manganitas similares sintetizadas por reacción en estado sólido. Por ejemplo, para manganitas lantano-plata de composiciones $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ se ha reportado también un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente cuando $x \leq 20$ [1,18-20]. Tal es el caso de la muestra $x = 0.00$ en este trabajo. Por otra parte, el desarrollo progresivo del ordenamiento ferromagnético en manganitas con un contenido creciente de estroncio como sustituyente en los sitios A, se ha observado en series de composición $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [21-25], lo cual también corresponde con los resultados para las muestras con $x \geq 0.25$ de este trabajo.

Por su parte, las curvas termomagnéticas $M(T)$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ que se muestran en la Figura 4.23 resultaron notablemente diferentes de una composición a otra a lo largo de la serie. Estas curvas se construyeron a partir de

las curvas isotérmicas $M-H$ (Apéndice A), utilizando valores fijos de la magnetización de las muestras (2 500 Oe) a las diferentes temperaturas para las cuales dichas curvas isotérmicas fueron obtenidas (de los 25 °C a los 60 °C aumentando de 5 °C en 5 °C la temperatura).

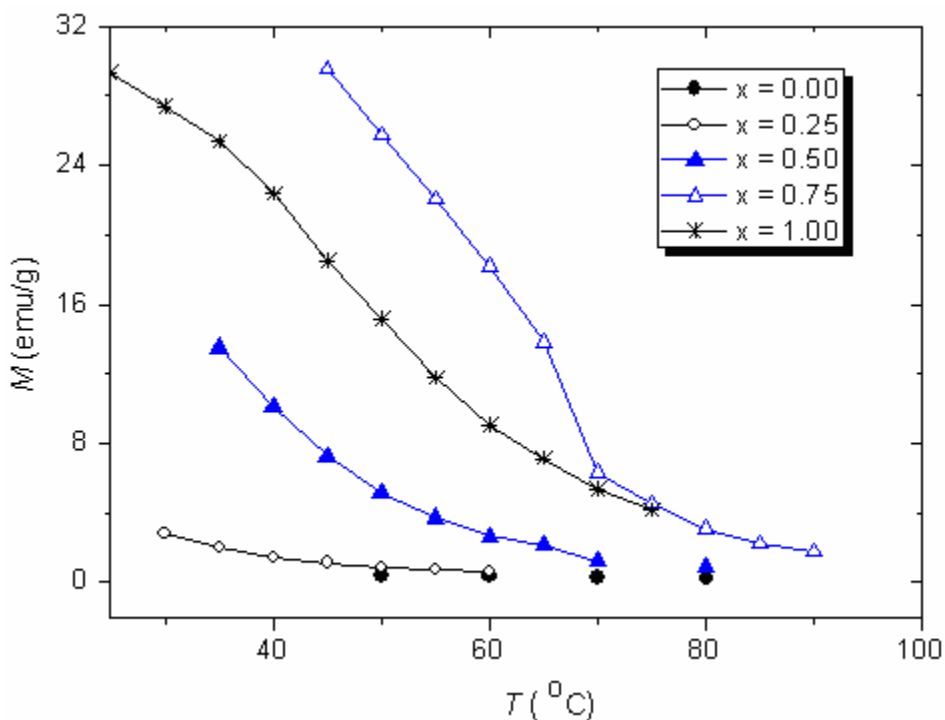


Figura 4.23. Curvas de termomagnetización de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

En una curva termomagnética $M(T)$, la transición de Curie se localiza en los valores de T para los cuales se da un cambio en la pendiente de la curva, de hecho un punto de inflexión. Dicho cambio es claro para las composiciones con $x \geq 0.75$ para las que se registra un aumento notable de la magnetización cuando $T < 70$ °C, lo cual indica que la transición de Curie ocurre por encima de la temperatura ambiente ($T_C > 25$ °C). De las curvas obtenidas, se observa que para

la manganita con $x = 0.75$ la T_C está alrededor de los $70\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para la manganita con $x = 1.00$, la T_C está entre los $40\text{ }^\circ\text{C}$ y $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Para las composiciones con $x \leq 0.50$, no se alcanza a observar un aumento marcado en la magnetización M en las curvas termomagnéticas de la Figura 4.23, por lo que se espera que las T_C de las manganitas con $x = 0.00$, 0.25 y 0.50 , estén muy cerca o por debajo de la temperatura ambiente, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. A pesar de que para estas tres composiciones mencionadas no se pudo observar el cambio de pendiente en la ventana de temperatura empleada para las curvas termomagnéticas, se observa una tendencia creciente de la magnetización de $x = 0.00$ a $x = 0.25$ y de $x = 0.25$ a $x = 0.50$ a valores de T menores a los $50\text{ }^\circ\text{C}$. En particular, para la composición con $x = 0.50$ la T_C debe estar muy próxima a los $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando los resultados de las curvas termomagnéticas para $x = 0.75$ y 1.00 , con las curvas de histéresis de dichas composiciones mostradas en la Figura 4.21, y observando también que para las composiciones con $x = 0.25$ y 0.50 que presentaron los valores de M_S más reducidos así como para la composición con $x = 0.00$ que presentó un comportamiento paramagnético, las curvas $M(T)$ que indican temperaturas de transición por debajo de la temperatura ambiente o valores mínimos de magnetización, respectivamente, son congruentes con las curvas de histéresis $M-H$, resulta claro entonces que el comportamiento magnético de la serie de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ está correlacionado con el cambio en la temperatura de Curie T_C a medida que se incrementa la concentración x de estroncio en la serie.

Las temperaturas de transición T_C están estrechamente relacionadas con la intensidad de la interacción de doble intercambio, responsable del comportamiento magnético en este tipo de materiales, la cual es muy sensible al traslape entre los orbitales p del anión O^{2-} y los orbitales d de los cationes de manganeso involucrados. Así pues, el comportamiento de la temperatura de transición T_C para

las composiciones $x = 0.00, 0.50$ y 0.75 de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ se puede atribuir a cambios estructurales que afectan el traslape orbital a medida que se realizan en ella las sustituciones sobre los sitios A, con cationes cuya disparidad de tamaños aumenta de la mano de la concentración x de estroncio, al ser $\Delta r_{\text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+}}$ mayor que $\Delta r_{\text{La}^{3+}, \text{Ag}^+}$. Esto está en pleno acuerdo con lo observado del comportamiento de los volúmenes de celda a lo largo de la serie (Figura 4.5c y 4.14c) y de los factores de tolerancia (t) y desorden (σ^2) calculados en este trabajo (Figuras 4.19 y 4.20 respectivamente). Al modificarse el tamaño de los sitios A con el cambio en $\langle r_A \rangle$ a lo largo de la serie (Figura 4.18a), la posición de los átomos de oxígeno en las celdas cristalinas de una composición a otra también cambia y, como consecuencia, se modifican las distancias y los ángulos de enlace Mn-O-Mn en la estructura. Ya que el doble intercambio se da con más efectividad a distancias relativamente largas definidas por el traslape orbital correspondiente con un enlace semicovalente de las especies involucradas (Mn^{4+} , Mn^{3+} y O^{2-}), así como con ángulos Mn-O-Mn cercanos a 180° [26], el hecho de que $\langle r_A \rangle$ aumente progresivamente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ y con ello se incremente el volumen de las celdas a medida que se incorpora el contenido x de estroncio, tiene como consecuencia un favorecimiento de la interacción de doble intercambio, implicando esto a su vez un aumento esperado tanto en las T_C como en las M_S , a medida que x crece, ya que las distancias y los ángulos de enlace Mn-O-Mn también crecen (Figura 4.24). Estas correlaciones se han observado de manera consistente en manganitas de composiciones $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [2,21-25].

Las correlaciones obtenidas entre las M_S y los factores de tolerancia t y de desorden estructural σ^2 para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por reacción en estado sólido, se muestran en la Figura 4.25. Las tendencias observadas para las composiciones con $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 , también están de acuerdo con correlaciones de las propiedades magnéticas con respecto de t y σ^2 reportadas en la literatura para perovskitas romboédricas similares [27].

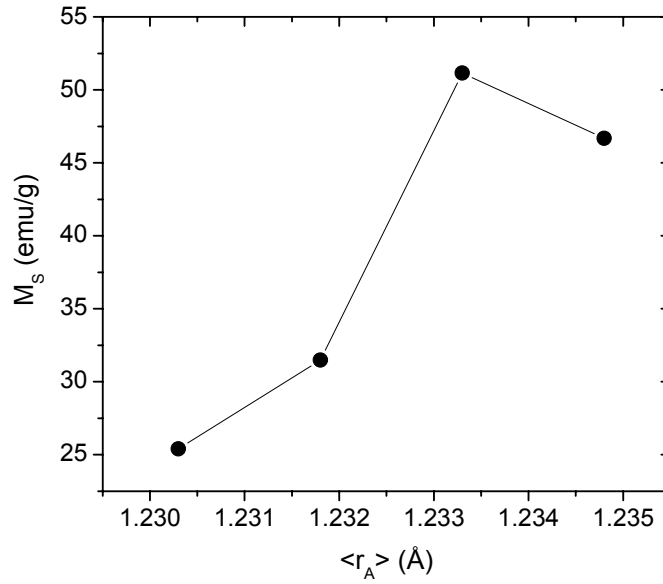


Figura 4.24. Gráficas de M_S como función del tamaño promedio de los sitios A, $\langle r_A \rangle$ para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.

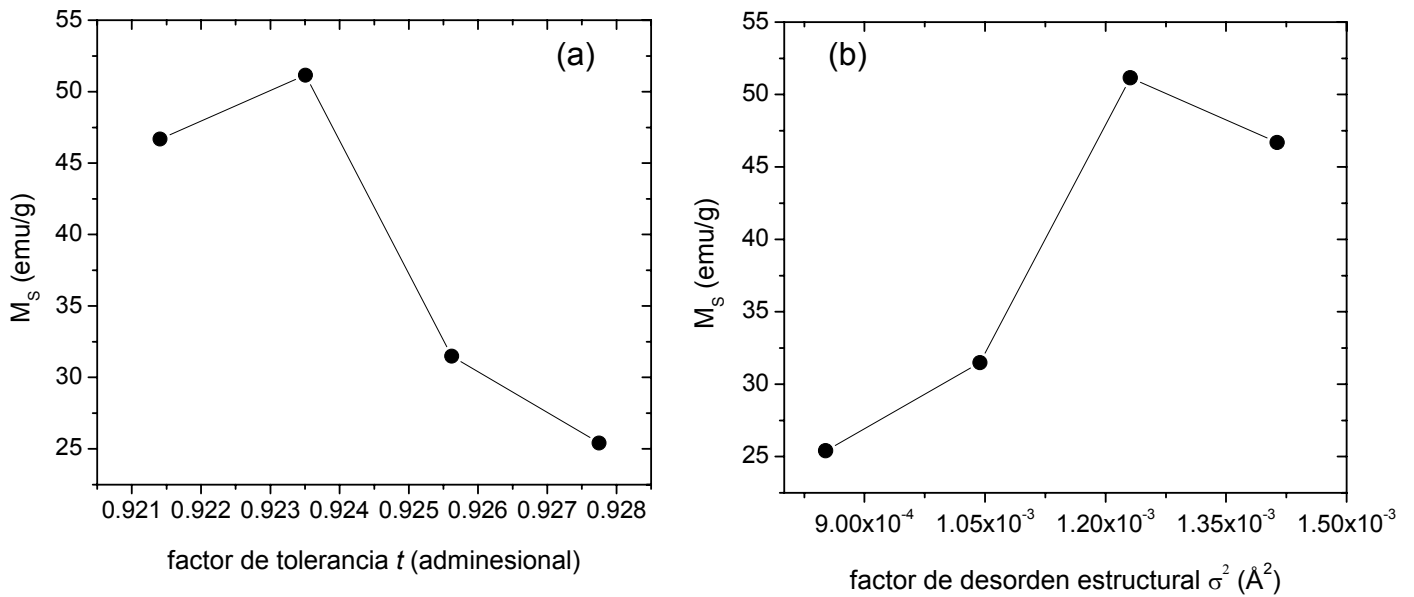


Figura 4.25. Gráficas de M_S como función de (a) el factor de tolerancia t y (b) el factor de desorden estructural σ^2 para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido.

El hecho de que la tendencia creciente en T_C y en M_S , no se cumpla para la composición con $x = 1.00$ (correspondiente a la manganita de estroncio $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$), se atribuye a que el doble intercambio también depende de la cantidad de pares $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$ presentes, por lo que la temperatura de transición T_C cambia con la proporción $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ a lo largo de la serie. La sustitución por parte de un catión monovalente como lo es Ag^+ con respecto de la sustitución por parte de un catión divalente como es el Sr^{2+} , favorece en mayor medida la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} al tener una mayor deficiencia de carga positiva. Se espera un valor mayor del cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para las composiciones en las que participa Ag^+ y como consecuencia, más interacciones de doble intercambio. En la Tabla 4.4 se muestra el cálculo teórico del cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para cada composición de la serie, considerando los estados de oxidación involucrados y en la Figura 4.26 se muestra una gráfica de los resultados. El cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, disminuye conforme aumenta el contenido x de estroncio.

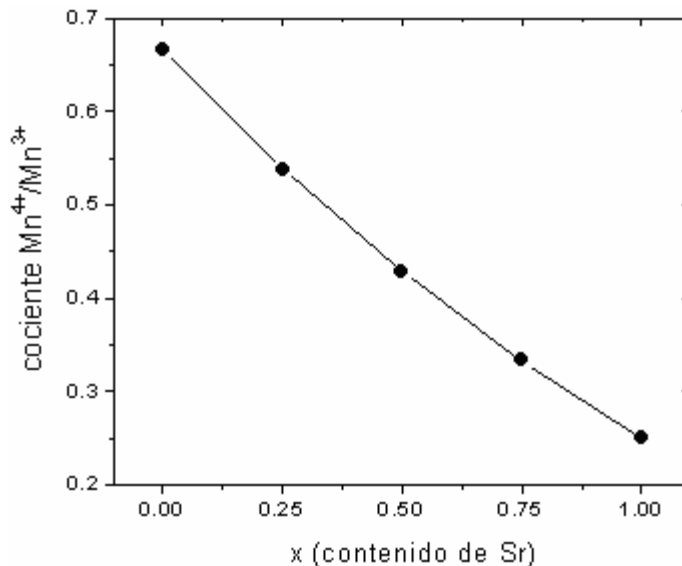


Figura 4.26. Cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para una mol de cada composición de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) en función de la sustitución x .

Tabla 4.4. Cálculos teóricos del cociente Mn^{4+}/Mn^{3+} para una mol de cada composición de la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ ($x = 0.00 - 1.00$).

Manganita	Valor de x	% teórico del Mn que debe oxidarse	Cociente teórico Mn^{4+}/Mn^{3+}
$La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$	0.00	40	0.667
$La_{0.80}(Ag_{0.75}Sr_{0.25})_{0.20}MnO_3$	0.25	35	0.538
$La_{0.80}(Ag_{0.50}Sr_{0.50})_{0.20}MnO_3$	0.50	30	0.429
$La_{0.80}(Ag_{0.25}Sr_{0.75})_{0.20}MnO_3$	0.75	25	0.333
$La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$	1.00	20	0.250

La sustitución por parte de la plata en la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ sintetizada por reacción en estado sólido se confirmó con los resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X como se muestra en la Figura 4.27.

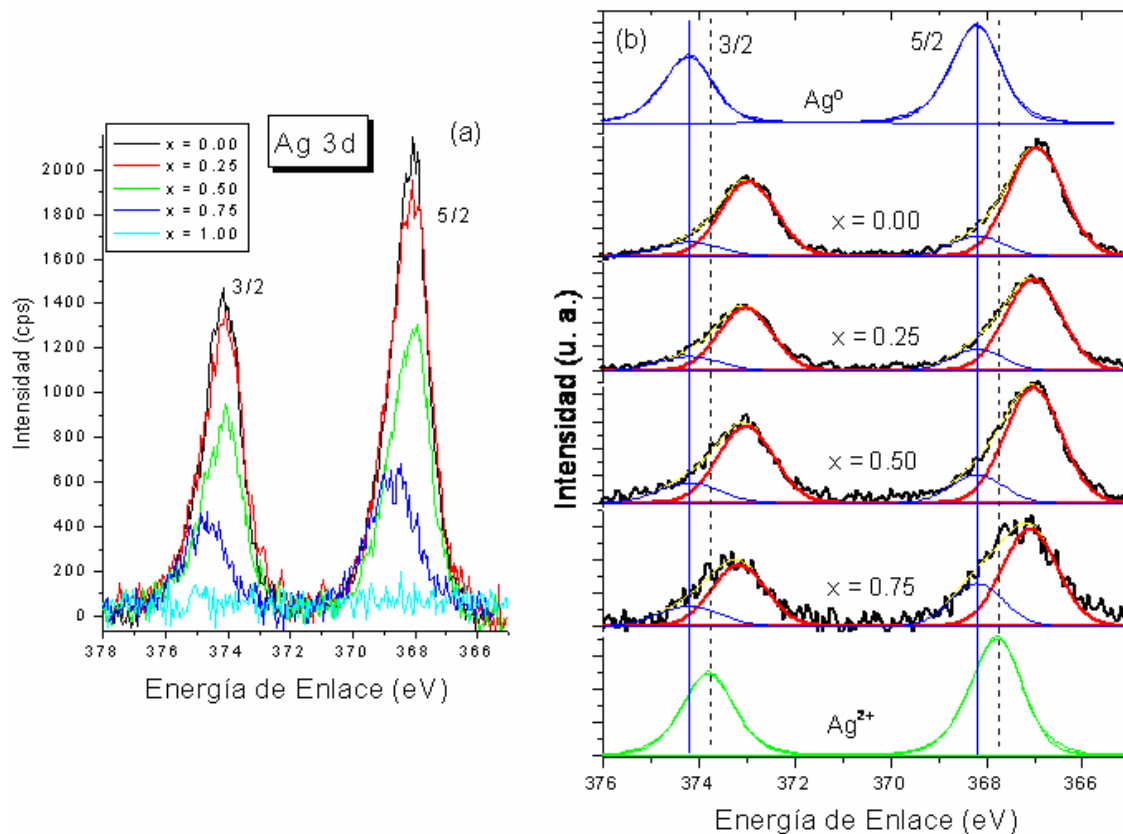


Figura 4.27. Resultados de los experimentos de XPS sobre la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por reacción en estado sólido. (a) Comparación de las intensidades de las señales correspondientes con los orbitales $3d$ de la plata en las composiciones y (b) comparación de las posiciones de dichas señales con Ag^0 y AgO como referencias.

Por un lado se puede observar un cambio gradual en la cantidad de plata a lo largo de la serie (Figura 4.27a) tal como se esperaba del análisis elemental por EDS y adicionalmente, en la Figura 4.27b las deconvoluciones de las señales de la plata presente en las muestras sintetizadas revelan que se encuentra mayoritariamente en un ambiente electrónico diferente respecto de la plata en su estado metálico (Ag^0) y en el óxido precursor AgO . La diferencia en las energías de enlace donde se presentan sus señales, con respecto de las energías de enlace donde se presentan las señales de la plata como Ag^0 o en el AgO , habla de un estado de oxidación modificado que se atribuye al estado monovalente Ag^+ . De esta manera, el cambio en la temperatura de Curie T_C a medida que se modifican las proporciones de estroncio en la celda, creciente cuando $x \geq 0.00$ y hasta $x = 0.75$, puede ser explicado de manera sencilla considerando los efectos estructurales sobre el traslape orbital, mientras que los valores de T_C y de M_S cuando $x = 1.00$, los cuales caen sorpresivamente de la tendencia, pueden explicarse si, además de los factores estructurales, se toma en cuenta la reducción del cociente $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$ que representa una disminución progresiva de orbitales e_g disponibles para el salto electrónico necesario en la interacción de doble intercambio, a lo largo de la serie [28]. Este cociente presenta su valor mínimo teórico para $x = 1.00$ en la serie.

A partir de las curvas isothermas $M - H$ iniciales realizadas para la serie sintetizada por reacción en estado sólido, también se determinó el efecto magnetocalórico (MCE) de las composiciones con $x = 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.00 , realizando la integración numérica de la Ecuación 2.35 que establece una proporcionalidad entre el cambio en la entropía magnética y la derivada de la magnetización con respecto de la temperatura T y la variación del campo ΔH . Estos resultados se muestran en la Figura 4.28 para $\Delta H = 1.5$ T. El máximo de estas curvas de variación de entropía magnética con respecto de la temperatura $\Delta S_m(T)$, ocurre a la T_C de cada muestra, por lo que las únicas composiciones que muestran dicho pico son precisamente las manganitas que presentan

temperaturas de transición por encima de la temperatura ambiente, esto es, con $x = 0.75$ y 1.00 , a 342 K y 317 K respectivamente. En el caso de las manganitas con $x \leq 0.50$, las curvas $\Delta S_m(T)$ sí despliegan una tendencia creciente pero ésta se trunca debido a que no se alcanzan por completo las T_C . Los valores máximos en $\Delta S_m(T)$ observados coinciden muy bien con los reportados en la literatura para manganitas similares [1,3,18,29-30]. El pico ancho observado para la muestra $x = 1.00$ es indicativo de inhomogeneidades estructurales o químicas [31-33].

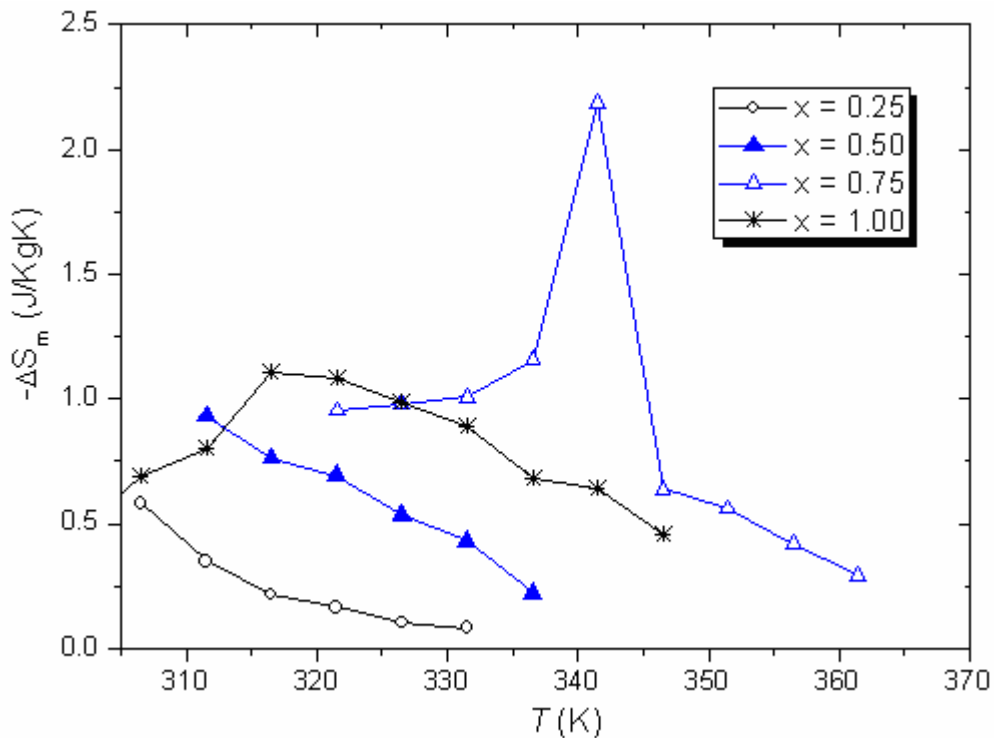


Figura 4.28. Variación de la entropía magnética ΔS_m con $\Delta H = 1.5$ T, en función de la temperatura para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método de reacción en estado sólido.

Serie sintetizada por el método Pechini

Por su parte, las curvas de histéresis para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método de Pechini se muestran en la Figura 4.29, en la que, esta

vez se observa un comportamiento ferromagnético inicial para la composición con $x = 0.00$ con la más alta M_S (de 47.10 emu/g) de todas las curvas, seguido de una respuesta paramagnética para las composiciones con $0.25 \leq x \leq 0.75$ y que luego vuelve a ferromagnética nuevamente para $x = 1.00$ con una relativamente pequeña M_S (7.58 emu/g).

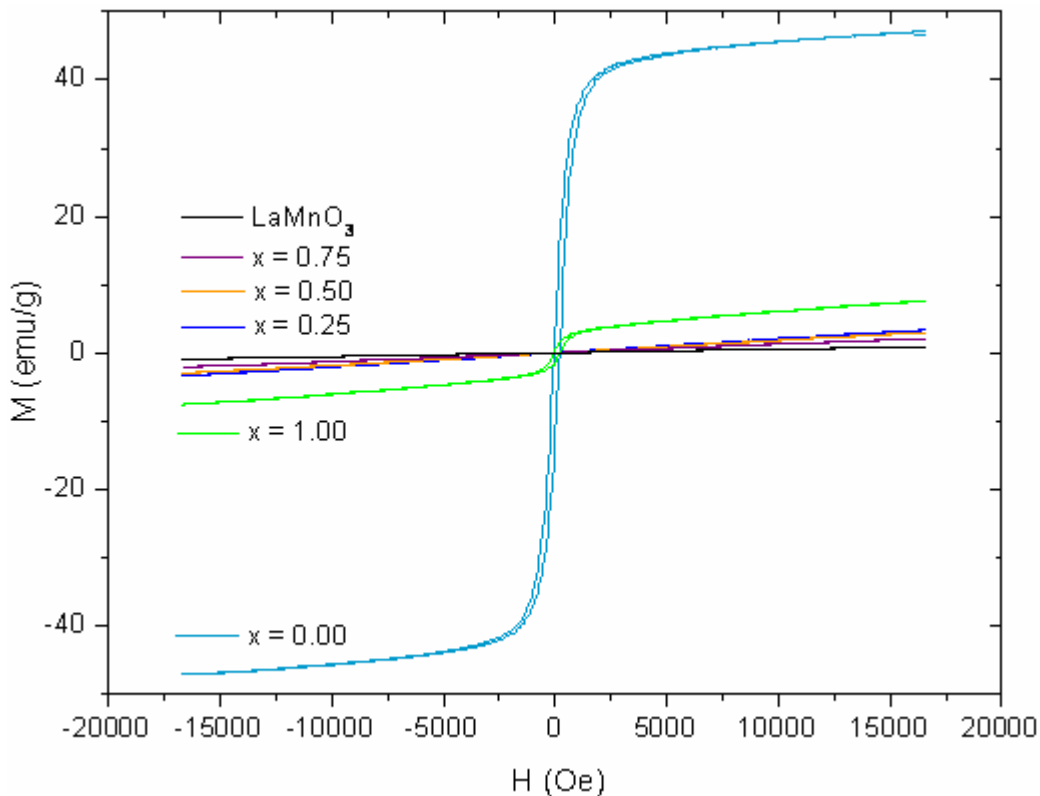


Figura 4.29. Curvas de histéresis $M-H$ a temperatura ambiente para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.

Aunque estas curvas $M-H$ muestran diferencias notables con respecto de las obtenidas para la serie sintetizada por reacción en estado sólido (Figura 4.21), la respuesta magnética a medida que se hacen las sustituciones x de estroncio para esta serie sintetizada por el método Pechini también pueden ser atribuidas a las variaciones en la T_C de cada composición, como se ilustra en las curvas

termomagnéticas $M(T)$ de la Figura 4.30. Se observa con claridad la transición de Curie para la composición con $x = 0.00$ en el aumento drástico de su magnetización M cuando $T < 40$ °C, y para las composiciones con $0.25 \leq x \leq 0.75$, para las cuales los valores de M son muy inferiores, se observa una tendencia prácticamente igual y constante de $M(T)$ que confirma que estas composiciones son fases paramagnéticas a temperatura ambiente con sus temperaturas de transición por debajo de la misma. Finalmente para $x = 1.00$, a pesar de obtenerse valores de M también bajos con respecto de los obtenidos para $x = 1.00$, se alcanza a observar el cambio de pendiente en la curva $M(T)$ de esta composición conforme la temperatura disminuye, de forma que cabe esperar que la T_c se encuentre cerca del límite inferior de la ventana de temperaturas empleadas para las curvas $M(T)$.

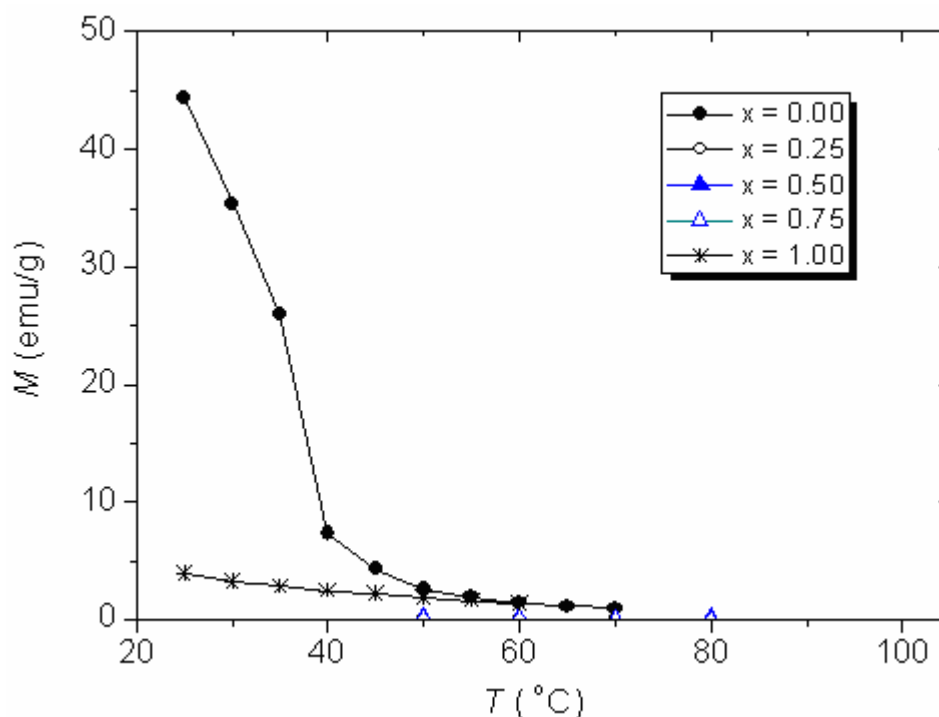


Figura 4.30. Curvas de termomagnetización de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$) sintetizada por el método Pechini.

El MCE calculado de las curvas $\Delta S_m(T)$ para las composiciones con $x = 0.00$ y 1.00 , mostradas en la Figura 4.31, presentan máximos que arrojan los valores de

T_C de 312 K y 317 K, para $x = 0.00$ y $x = 1.00$ respectivamente, lo cual es consistente con las $M(T)$. Un aspecto muy importante a notar es que, para la manganita $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$), sintetizada por el método Pechini, se registró un valor realmente alto de ΔS_m de 3.72 J/kgK, comparable incluso con el que se puede obtener del Gd puro (de 3.1 J/kgK para un $\Delta H = 1.0$ T [31-33]), el cual es considerado como el material de referencia en estudios del MCE [32-33]. Esto no sucede para la misma manganita sintetizada por reacción en estado sólido (Figura 4.28). Por un lado, la serie sintetizada por reacción en estado sólido mostró en general una tendencia creciente en sus valores de M_S y T_C con el contenido x de estroncio (iniciando con un comportamiento paramagnético para $x = 0.00$, como se muestra en la Figura 4.21), mientras que la serie obtenida por método Pechini resultó en muestras ferromagnéticas sólo de parte de los extremos de la serie ($x = 0.00$ y 1.00).

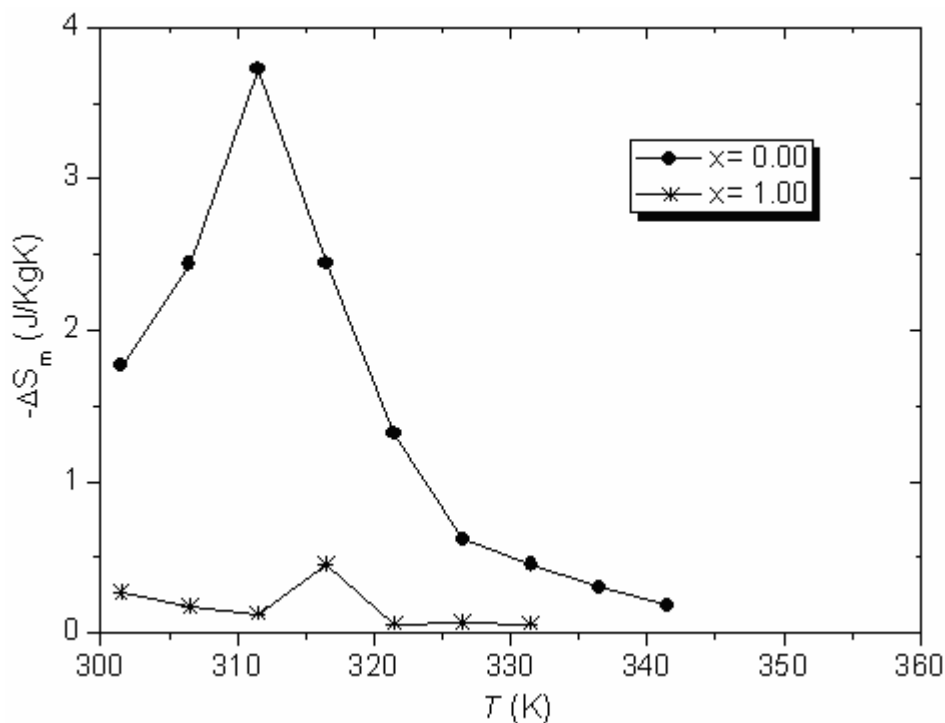


Figura 4.31. Variación de la entropía magnética ΔS_m con $\Delta H = 1.5$ T, en función de la temperatura para las composiciones con $x = 0.00$ y 1.00 de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ sintetizada por el método Pechini.

En el caso particular de la composición con $x = 0.00$, es de esperarse que como consecuencia de la mayor homogeneidad alcanzada por el método Pechini en comparación con la síntesis por reacción en estado sólido, una mayor proporción de plata se haya integrado a la estructura en los sitios A como plata monovalente, de manera que el cociente Mn^{4+}/Mn^{3+} sea mayor para la manganita con $x = 0.00$ sintetizada por el método Pechini con respecto a la manganita con $x = 0.00$ sintetizada por reacción en estado sólido. Esto favorece significativamente el ordenamiento ferromagnético en la composición con $x = 0.00$ sintetizada por Pechini, por encima de la misma composición sintetizada por reacción en estado sólido.

Los resultados de XPS para la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ sintetizada por el método Pechini se muestran en la Figura 4.32.

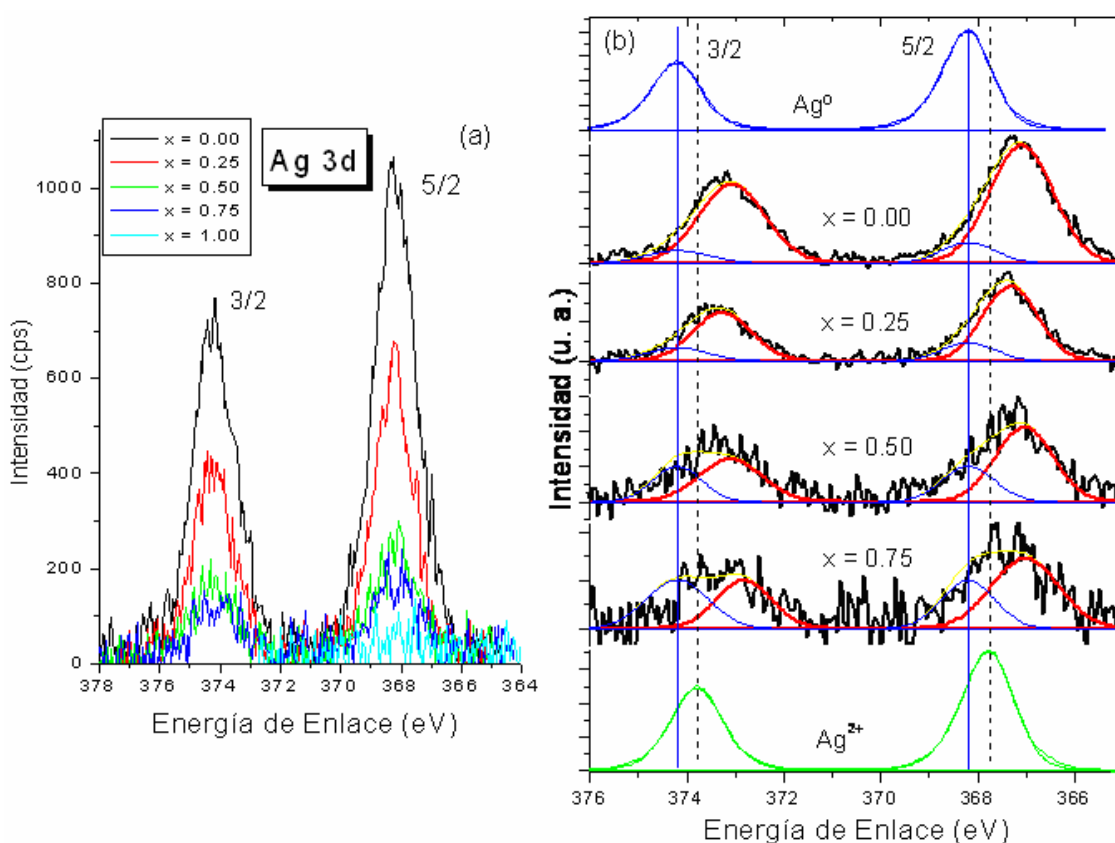


Figura 4.32. Resultados de los experimentos de XPS sobre la serie $La_{0.80}(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ ($x = 0.00 - 1.00$) sintetizada por el método Pechini. (a) Comparación de las intensidades de las señales correspondientes con los orbitales 3d de la plata en las composiciones y (b) comparación de las posiciones de dichas señales con Ag^0 y AgO como referencias.

Nuevamente se pudo observar el cambio gradual de la cantidad de plata a lo largo de la serie (Figura 4.32a) y un ambiente electrónico para la mayor parte de la plata presente en las muestras sintetizadas, diferente con respecto a la plata en su estado metálico (Ag^0) y en el óxido AgO (Figura 4.32b). De la diferencia en las energías de enlace donde se presentan sus señales, pudo atribuirse un estado monovalente a la plata.

A pesar de que para algunas de las composiciones que presentan diferencias notables se pueden dar explicaciones con los elementos que se han discutido hasta el momento, es claro que además de los factores estructurales que involucran al tamaño promedio de los sitios A ($\langle r_A \rangle$) y su influencia en los ángulos de enlace Mn-O-Mn y longitudes de enlace Mn-O, así como los estados de oxidación implicados en las composiciones que determinan al cociente $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, existe otro parámetro que influye de manera importante en el comportamiento magnético observado para la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ al resultar de uno u otro de los dos métodos propuestos en este trabajo.

Ya que todas las fases principales para ambas series pudieron ser identificadas con el mismo grupo espacial (R-3c), además de mostrar los experimentos de DRX una reducción de las fases secundarias presentes en las muestras obtenidas por el método Pechini respecto de las muestras obtenidas por reacción en estado sólido, y ya que las composiciones obtenidas por el análisis elemental por EDS resultaron muy comparables para ambas series, los cambios en el comportamiento magnético de una serie a otra no parecen ser atribuibles a ningún otro factor más que las diferencias observadas en los tamaños de grano obtenidos para una serie con respecto de la otra. Por el método de reacción de estado sólido se obtuvieron manganitas con tamaños de grano en un intervalo micrométrico de entre $0.479 \mu\text{m}$ y $5.190 \mu\text{m}$, mientras que la ruta de síntesis por método Pechini resultó en muestras con un refinamiento notable del tamaño de grano el cual está entre los $0.063 \mu\text{m}$ y $0.085 \mu\text{m}$. El efecto de esta disminución del tamaño de grano en las propiedades magnéticas de manganitas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ba}^{3+}$; $\text{M} =$

Sr^{2+} , Ca^{2+}) se ha reportado en varios artículos [34-39] en los que se observó que los granos de manganita de tamaño reducido pueden presentar una estructura compuesta de tipo “core-shell” que incluye un núcleo cristalino, rodeado por una cubierta de átomos que no alcanzaron a formar un arreglo de largo alcance entre ellos y que como consecuencia de su estado desordenado presentan propiedades magnéticas alteradas respecto al núcleo cristalino [36].

En la Figura 4.33 se presenta la micrografía de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución para la muestra $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ obtenida por reacción en estado sólido, la cual presentó los valores de M_s y T_C más altos de la serie sintetizada por dicho método de síntesis (Figuras 4.21 y 4.29). Los granos de esta fase aparecen muy juntos entre si y se percibe una estructura uniforme en la totalidad de su volumen.

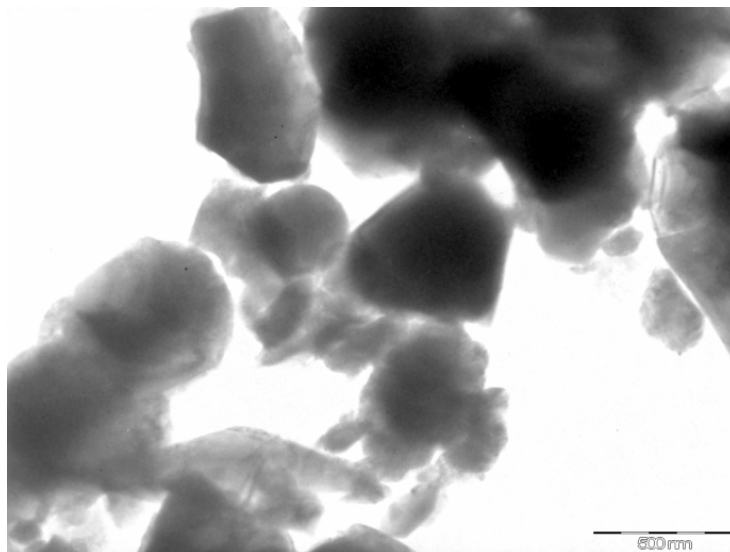


Figura 4.33. Micrografía de HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por reacción de estado sólido.

Por su parte, en las Figuras 4.34a y 4.34b se presentan micrografías de HRTEM de la misma composición anteriormente mostrada ($x = 0.75$), pero la obtenida por el método Pechini, la cual presentó un comportamiento claramente paramagnético a diferencia de su análogo sintetizada por estado sólido (Figura 4.29 con respecto de Figura 4.21). Se puede observar (Figura 4.34a) que se tienen partículas

bastante pequeñas de alrededor de 150 nm, en grandes conglomerados que rinden cuentas del promedio de los tamaños de grano calculados con la fórmula de Debye-Scherrer a partir de los experimentos de DRX (Ecuación 4.3) sobre la serie sintetizada por el método Pechini y que presentan un contraste de tonos entre su interior (de un color que va de negro a gris oscuro) y la zona circundante más clara. Esto último es más evidente en la Figura 4.34b en la cual, se muestran algunos granos de la fase a mayor aumento.

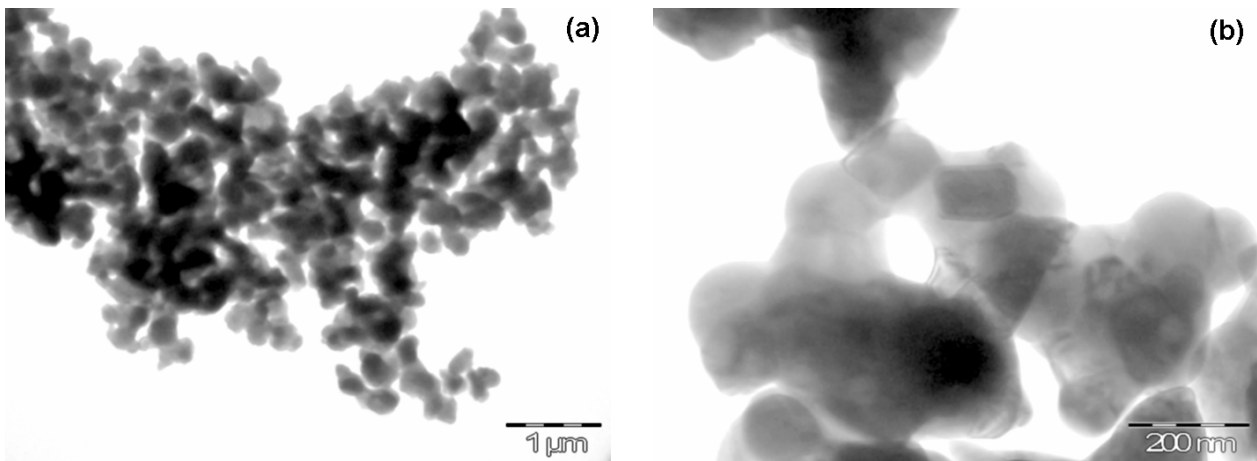


Figura 4.34. Micrografías de HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por el método Pechini: (a) Aglomerado de partículas (b) detalle de partículas que muestran un contraste de tipo “core-shell”.

Observaciones adicionales a detalle de estos granos (Figura 3.35), sugirieron que los contrastes observados en esta manganita, corresponden justamente a una microestructura de tipo “core-shell”. Se puede distinguir una zona interior (núcleo cristalino) oscura, rodeada por una zona de tono gris claro (Figura 3.35a) y una interfase entre dichas zonas centrales con las regiones circundantes (Figuras 3.35b-c); incluso puede distinguirse una zona de transición.

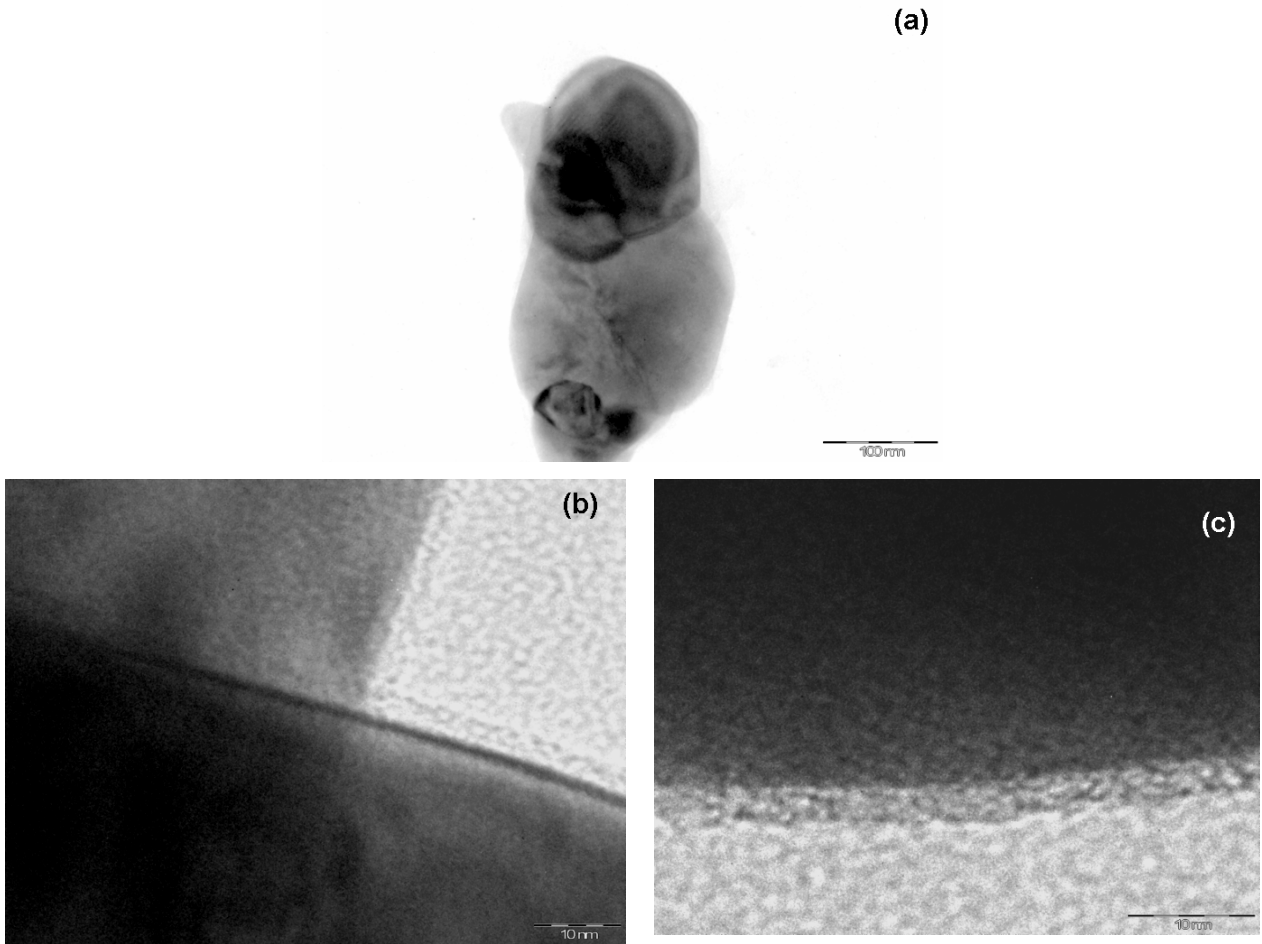


Figura 4.35. Micrografías HRTEM de la manganita $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) obtenida por método Pechini: (a) Acercamiento a la estructura “core-shell” de las partículas, (b) detalle de la interface entre el núcleo y la zona circundante entre dos partículas superpuestas. La zona circundante (en gris claro) evidencia un desordenamiento topológico y se puede observar una (c) zona de transición entre ambas.

De acuerdo a los reportes encontrados en la literatura para manganitas magnéticas de tamaños de grano muy reducidos (escala nanométrica), que muestran esta microestructura tipo core-shell [36], en la parte central del grano, la estructura cristalina permite la interacción magnética entre espines (en este caso la interacción de doble intercambio), por lo cual dicho centro se ordena ferromagnéticamente. En contraste, en la zona circundante a dicho centro cristalino, la interacción es gravemente afectada al existir en ella numerosos

defectos como vacancias, esfuerzos y enlaces incompletos. De esta manera, la respuesta magnética global de los núcleos cristalinos donde se lleva a cabo el doble intercambio, disminuye. Adicional a este efecto, el aumento de las fronteras de grano como consecuencia de la disminución en el tamaño de las partículas, provoca una gran acumulación de esfuerzos que contribuyen al desordenamiento de los momentos magnéticos en esas zonas y que resultan en marcadas reducciones tanto de la M_s como de la T_C [37]. Así pues, la respuesta ferromagnética de la muestra con $x = 0.75$ de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ obtenida por estado sólido (Figura 4.21) en contraste con el comportamiento paramagnético de la misma muestra obtenida por el método Pechini (Figura 4.29), se atribuye a la estructura compuesta observada. En el mismo sentido, la ocurrencia de esta reducción en el tamaño de grano, que implica un aumento en las fronteras de grano de las muestras sintetizadas por el método Pechini respecto de las sintetizadas por reacción en estado sólido, es consistente con el aumento observado en los campos coercitivos (H_C) que presentan las fases ferromagnéticas a temperatura ambiente sintetizadas por el primer método de síntesis mencionado, respecto del segundo. Las fases ferromagnéticas a temperatura ambiente sintetizadas por el método Pechini presentan campos coercitivos de 130.81 Oe y 144.59 Oe para las muestras con $x = 0.00$ y 1.00 respectivamente (Figura 4.29), mientras que por reacción en estado sólido se obtienen fases magnéticas a temperatura ambiente con campos coercitivos que van de los 117.28 Oe a los 126.65 Oe (Figura 4.21).

Referencias

- [1] T. Tang, K.M. Gu, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **222**, 110(2000).
- [2] M.B. Bellakki, et al, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1685(2010).
- [3] A. Ekber Irmak, et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 945(2010).
- [4] Q. Y. Xu, R.P. Wang, Z. Zang, *Phys. Rev. B*, **71**, 092401(2005).

- [5] M. E. Amano, I. Betancourt, M. P. Gutiérrez, *Sup. y Vacío*, **23**, 127(2010).
- [6] R.D. Shannon, *Acta. Cryst.*, **A32**, 751(1976).
- [7] T. Kuznetsova, et al, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **86**(2), 249(2005).
- [8] T. Hernandez, et al, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **42**(5), 317(2003).
- [9] Mosquera, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **47**(5), 278(2008).
- [10] Y. J. Kwon, *J Ceram Process Res.*, **3**(3), 146(2002).
- [11] Tai, P.A. Lessing, *J. Mater. Res.*, **7**(2), 511(1992).
- [12] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, E.U.A., 1990.
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, E.U., Massachusetts, 1956.
- [14] S. Geller, *Acta. Cryst.*, **10**, 248(1957).
- [15] J. P. Attfield, *Chem. Mater.*, **10**, 3239(1998)
- [16] C. Rao, A. K. Cheetham, *Adv. Mater.*, **9**, 1009(1997).
- [17] L. M. Rodriguez-Martinez, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **54**, 622(1996).
- [18] N. The Hien, N. PhuThuy, *Physica B*, **319**, 168(2002).
- [19] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, et al, *Physica B*, **390**, 155(2007).
- [20] S.K. Srivastava, S. Ravi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 4072(2009).
- [21] S.P.Liu, G.D. Tang, et al, *Alloys Comp.*, **509**, 2320(2011).
- [22] S.P. Liu, G.D. Tang, Z.Z. Li, et al, *Physica B*, **406**, 869(2011).
- [23] H. Terashita, B. Myer, J.J. Neumeier, *Phys. Rev. B*, **72**, 132415(2005).
- [24] X. Zhao, W. Chen, et al, *J. Alloys Comp.*, **469**, 61(2009).
- [25] M. Bejar, R. Dhahri, et al, *J. Alloys Comp.*, **414**, 31(2006).
- [26] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**(2), 564(1955).
- [27] J. P. Attfield, A. L. Kharlanov, J. A. McAllister, *Nature*, **394**, 157(1998).
- [28] N. Kumar, C.N.R. Rao, *J. Sol. Stat. Chem.*, **129**, 363(1997).
- [29] W. Cheikh-Rouhou Koubaa, et al, *Physics Procedia*, **2**, 989(2009).
- [30] J.C. Debnath, R. Zeng, et al, *J. Alloys Comp.*, **509**(8), 3699(2011).
- [31] M. Koubaa, Y. Regaieg, W. Cheikhrouhou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**(2), 252(2011).

- [32] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 325(2007) .
- [33] A. M Tishin, Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, IoP, Bristol and Philadelphia, 2003, pp. 479.
- [34] Z.B. Guo, J.R. Zhang, H. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 904(1997).
- [35] R. Mahesh, R. Mahendiran, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2291(1996).
- [36] L.E. Hueso, P. Sande, D.R. Miguens, J. Rivas, F.Rivadulla, *J. Appl. Phys.*, **91**, 9943(2002).
- [37] S. Das, P. Chowdhury, et al, *Sol. Stat. Comm.*, **121**(12), 691(2002).
- [38] Pekala M., Drozd V., Fagnard J.F., et al, *J. Alloys. Comp.*, **507**(2), 350(2010).
- [39] Sakthi P. K., Rajendran V., et al, *J. Alloys Comp.*, **509**(8), 3457(2011).

Conclusiones

Empleando el método de síntesis de cerámicos tradicional por reacción en estado sólido, y un método implementado a partir del que fuera descrito por Maggio P. Pechini en 1967 (sección 3.1), se realizó la síntesis de la serie de manganitas $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ con x variando desde 0.00 hasta 1.00 de 0.25 en 0.25 unidades, en la que se sustituyen los sitios A con cationes tanto monovalentes como divalentes, lo cual ha sido poco explorado y poco reportado en la literatura.

Las manganitas de la serie mencionada cristalizaron en perovskitas romboédricas de grupo espacial R-3c (No.167 en las Tablas Internacionales de Cristalografía), observándose como fases secundarias minoritarias el óxido de manganeso Mn_3O_4 (hausmanita) y plata metálica en el caso del método por reacción de estado sólido, y sólo plata metálica en el caso de la síntesis por el método Pechini. Se lograron las fases a menor temperatura por este último método de síntesis.

El volumen de las celdas cristalinas aumentó a lo largo de la serie a medida que se sustituyeron los sitios A con el catión más voluminoso involucrado: el estroncio divalente. Dicho aumento en el volumen de las celdas fue de la mano con un aumento en la desviación (o distorsión) de las mismas respecto de una celda cúbica y un aumento en el desorden estructural asociado a la disparidad del tamaño de los cationes ocupando los sitios A.

Las propiedades estructurales a lo largo de la serie sintetizada así como las composiciones en términos de los estados de oxidación implicados, determinaron las propiedades magnéticas de estos materiales al incidir directamente sobre la interacción de doble intercambio, que depende del traslape entre los orbitales p del anión O^{2-} y los orbitales d de los cationes de manganeso involucrados.

Las diferencias entre la respuesta magnética de la serie obtenida por reacción en estado sólido con respecto de la serie obtenida por el método Pechini, no sólo estuvieron determinadas por la estructura cristalina y la composición, sino que también son consecuencia de la microestructura, la cual influye fuertemente en el alcance de las interacciones de doble intercambio al involucrar efectos de superficie que, en el caso de una reducción significativa del tamaño de grano como la que se logró con el método de síntesis propuesto en este trabajo, comprometen los ángulos y distancias de enlace Mn-O-Mn.

El valor máximo obtenido de magnetización de saturación fue de 47.10 emu/g presentado por la manganita $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) de la serie obtenida por el método Pechini. En las manganitas sintetizadas por el método Pechini, la respuesta magnética se ve disminuida por un efecto core-shell.

Finalmente, cabe señalar que se caracterizó por primera vez como propiedad magnética novedosa en México, el efecto magnetocalórico en este tipo de materiales, obteniéndose un valor máximo de ΔS_m de 3.72 J/kgK para un $\Delta H = 1.5$ T, para la manganita $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00$) de la serie obtenida por el método Pechini, el cual es comparable incluso con el ΔS_m del gadolinio que tiene un valor de 3.1 J/kgK para $\Delta H = 1.0$ T [1-3] que representa un material de referencia en esta área de estudio.

Referencias

- [1] M. Koubaa, Y. Regaieg, W. Cheikhrouhou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 252(2011).
- [2] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 325(2007) .

- [3] A. M Tishin, Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, IoP, Bristol and Philadelphia, 2003, pp. 479.
- [4] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Vol. A: Space Group Symmetry, IUCr, Kluwer Academic Pub., Inglaterra, Londres, 1992.

Trabajo futuro

En virtud de que se observó la formación de fases secundarias en la serie sintetizada tanto por reacción en estado sólido como por el método Pechini implementado, se puede inferir que la estequiometría real de las manganitas obtenidas no necesariamente es tal como se plantea en la fórmula: $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$), a pesar de que es posible confirmar, en especial con los resultados obtenidos por XPS, que se obtuvieron mayoritariamente soluciones sólidas. Se sugiere, por tanto, un estudio más a fondo de los resultados obtenidos con XPS que permitan determinar la proporción no sólo de la plata en su estado monovalente, sino también de los cationes La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . Esto proporcionaría una buena aproximación de la estequiometría experimental de la serie obtenida por ambos métodos de síntesis. Dichos resultados composicionales podrían también corroborarse con Refinamientos Rietveld sobre difractogramas obtenidos por DRX. Adicionalmente, estudios de magnetorresistencia y magnetoimpedancia podrían confirmar la influencia de la microestructura sobre la respuesta magnética de las manganitas en estudio.

Bibliografía complementaria

- Craik D., *Magnetism: Principles and Applications*, Wiley, Reino Unido, 1995.
- Gamzatov A. G., A. M. Aliev, et al, *Physica B*, **390**, 155(2007).
- Getzlaff M., *Fundamentals of Magnetism*, Springer, Alemania, Düsseldorf, 2007.
- Goodenough J.B., *Phys. Rev.*, **100**(2), 564(1955).
- Goodenough J. B., et al, *Phys. Rev.*, **124**, 373 (1961).
- Goodenough J. B., *J. Appl. Phys.*, **81**, 5330(1997).
- Gutiérrez M.P., Olivares J.H., Betancout I., *J. Mater. Res.*, **24**(4), 1585(2009).
- Hien N. T., et al, *Physica B*, **319**, 168(2002).
- Jiles D., *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman-Hall, Londres, 1991.
- Mostafa A.G., et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 3356(2008).
- Patiño J. S., 2005, *Estudio de la Permeabilidad Magnética de Imanes Permanentes*, Tesis de grado de licenciatura en Física, México, Universidad Autónoma de México, Facultad de Ciencias, pp.90.
- Schmidt H., *J. Non-Crys. Solids.*, **100**, 51(1988).
- Peña J. A., 2010, *Síntesis de Relajantes Ferroeléctricos a Base de Plomo*, Tesis de grado de licenciatura en Química, México, Universidad Autónoma de México, Facultad de Química, pp.133.
- Phan M., et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 325(2007).
- Tang T., et al, *J. Magn. Magn. Mater.*, **222**, 110(2000).
- Scofield J. H., *J. Elect. Spect. and Related Phenom.*, **8**, 129(1976).
- Siwach P. K., Singh H. K., Srivastava O. N., *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 273201(2008).
- Sundaresan A., Maignan A., Raveau B., *Phys. Rev. B*, **56**, 5092(1997).
- SDP v4.1 (32 bit) Copyright © 2004, XPS Internacional, LLC, Compilación de Enero de 2004.

Apéndice A

Unidades en electromagnetismo

El término *electromagnetismo* es relativamente reciente. Los estudios relacionados con electricidad y magnetismo se desarrollaron en un inicio por vías separadas. Este hecho se refleja en las unidades al pasar del sistema S.I. al sistema c.g.s. y de regreso: las unidades de carga y de corriente en el sistema S.I. y c.g.s. tienen diferentes dimensiones.

Para expresar la “fuerza eléctrica” puede partirse de la Ley de Coulomb [1]:

$$F = k_E \frac{q_1 q_2}{d^2} \quad (\text{A.1})$$

Donde k_E es una constante de proporcionalidad arbitraria.

Por otro lado, para expresar la “fuerza magnética” puede partirse de la abstracción de otro experimento: dos cables paralelos a través de los cuales circula una corriente I . Si estos dos cables son muy largos, paralelos y a través de ellos circulan las corrientes I_1 e I_2 (respectivamente), entonces se cumple la siguiente relación [1]:

$$\frac{F}{L} = k_M \frac{I_1 I_2}{d} \quad (\text{A.2})$$

Donde k_M es una constante de proporcionalidad arbitraria. Esta expresión estipula que la fuerza por unidad de longitud es proporcional al producto de las corrientes que circulan por los cables (I_1 e I_2) e inversamente proporcional a la distancia (separación perpendicular) entre los cables.

Existe la siguiente igualdad entre k_E y k_M [1,2]:

$$2k_E = c^2 k_M \quad (\text{A.3})$$

De manera que a partir de una k_E es posible definir una k_M y viceversa.

Los sistemas S.I. y c.g.s. de unidades, eligen a k_E y k_M distinta. El S.I. está basado en la Ecuación A.2 para la elección de k_M y a partir de ella define k_E ,

mientras que el sistema c.g.s. está basado en la Ecuación A.1 para la elección de k_E y a partir de ella define k_M . La conversión de unidades de un sistema a otro, no es trivial.

No es el propósito de este apartado desarrollar las unidades principales para el electromagnetismo desde uno y otro sistema, sin embargo, puede resultar útil la Tabla A.1 que se muestra a continuación:

Tabla A.1. Definiciones, unidades y factores de conversión de los parámetros más importantes en electromagnetismo (modificada de Valenzuela 1994).

Parámetro	Definición	Unidades en S.I.	Unidades en c.g.s.
H	Intensidad de campo magnético.	[A/m]	Oe*
M	Magnetización: momento magnético por unidad de volumen.	[A/m]	[emu/cm ³]
σ	Magnetización específica: $\sigma = \frac{M}{d}$ con d la densidad en g/cm ³	[A·m ² /Kg]	[emu/g]
I	Intensidad de magnetización: $I = \mu_0 M$, con μ_0 la permeabilidad del vacío ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am en SI).	[T] ó [Wb/m ²]	[G]
B	Inducción magnética	[T] ó [Wb/m ²]	[G]
Φ	Flujo magnético: $\Phi = BA$ con A el área de la sección transversal.	[Wb]	[Mx]
χ	Susceptibilidad magnética: $\chi = \frac{M}{H}$	Adimensional	[emu/Oe·cm ³]
χ_m	Susceptibilidad de masa: $\frac{\chi}{d}$ con d la densidad en g/cm ³ en SI	[m ³ /Kg]	[emu/Oe·g]
χ_M	Susceptibilidad molar: $\chi_m W$ con W el peso molecular	[m ³ /Kg·mol]	[emu/Oe·g·mol]
	Permeabilidad magnética:		

μ	$\mu = \frac{B}{H}$	[Wb/Am]	Adimensional
μ_r	Permeabilidad relativa: $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$	Adimensional	Adimensional

Tabla A.2. Unidades de utilidad en electromagnetismo y sus abreviaciones.

S.I.		c.g.s.	
unidad	abreviación	unidad	abreviación
Ampere	A	electro magnetic unit	emu
Tesla	T	Oersted	Oe
Weber	Wb	Maxwell	Mx

* El Oersted no tiene equivalencia exacta en el S.I. Se expresa en términos de A/m en el S.I., utilizando la siguiente relación:

$$1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$$

Si se multiplica 1 Oe por la permeabilidad en el vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/Am}$ (S.I.), se puede establecer la siguiente relación:

$$\mu_0 * 1 \text{ Oe} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/Am} * 10^3/4 \pi \text{ A/m} = 10^{-4} \text{ T}$$

De manera que: 10 000 Oe = 1 T

Referencias

- [1] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Adisson-Wesley, E.U., New Jersey, 2009.
- [2] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Inglaterra, Cambridge, 1994.
- [3] M. Alonso, E. Finn, *Campos y Ondas*, Edición revisada y aumentada, Fondo Educativo Interamericano, México, D.F., 1976.

Apéndice B

A continuación se muestran algunas de las curvas isotérmicas $M - H$ obtenidas directamente de los experimentos de Magnetometría de Muestra Vibrante al adaptarse un horno al equipo LDJ 9600 para llevar a la saturación las muestras de la serie $\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.20}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00-1.00$), haciendo variar el campo desde $H = 0.0 \text{ T}$ hasta $H = 1.5 \text{ T}$ a diferentes temperaturas.

A partir de estas curvas se obtuvieron las gráficas $M(T)$ y $-\Delta S_m(T)$ que se presentan en el Capítulo 4.

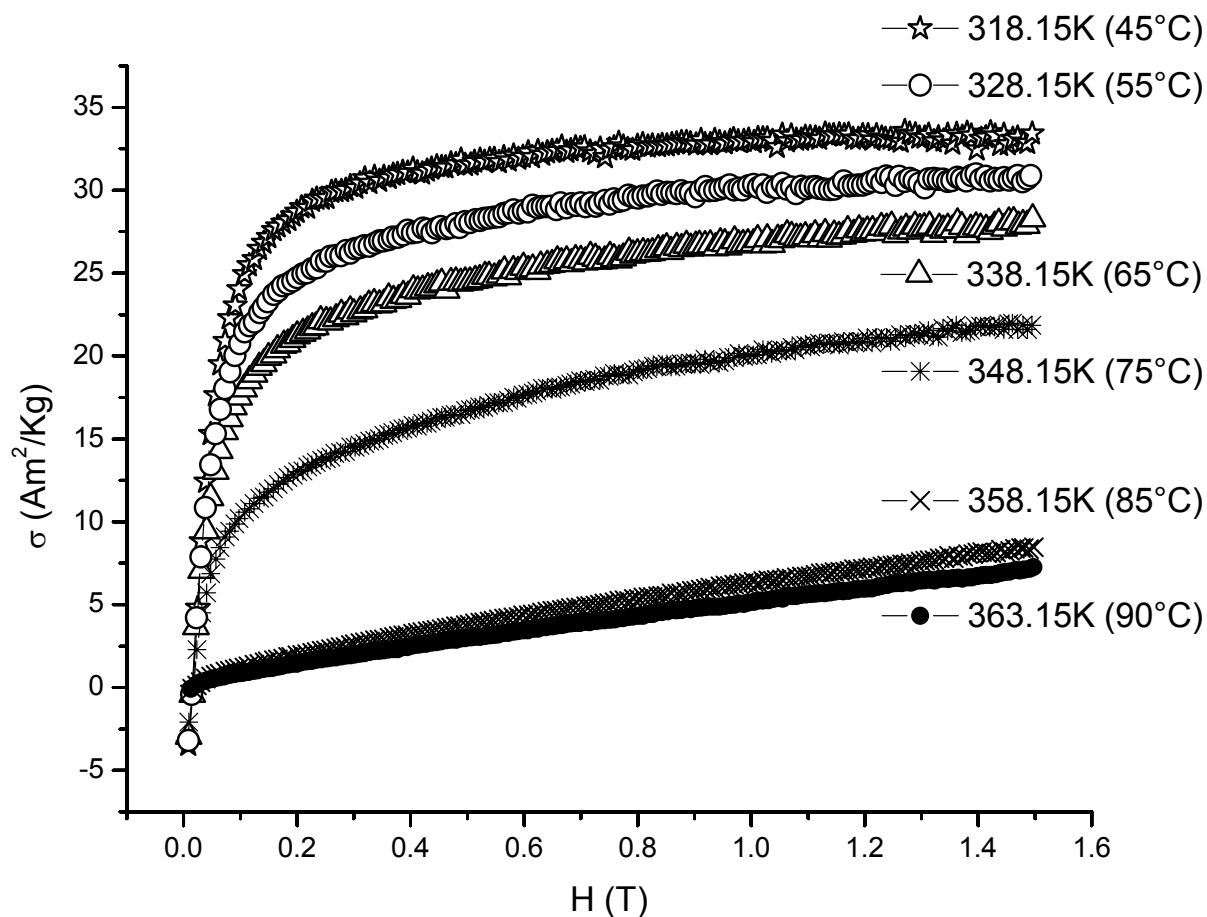


Figura B.1. Curvas isotérmicas $M - H$ de la muestra $x = 0.75$ ($\text{La}_{0.80}(\text{Ag}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})_{0.20}\text{MnO}_3$) de la serie sintetizada por el método de reacción en estado sólido a 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C y 90 °C.

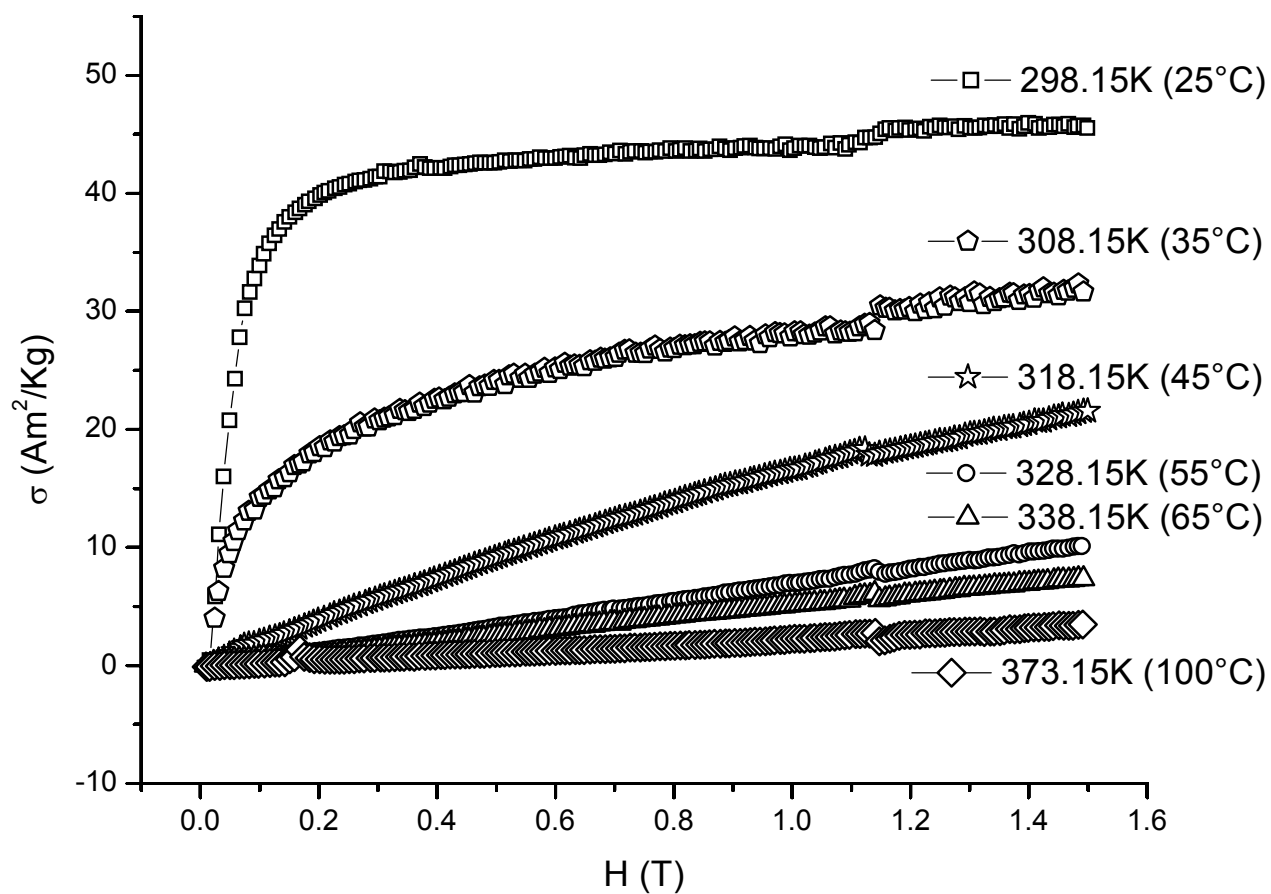
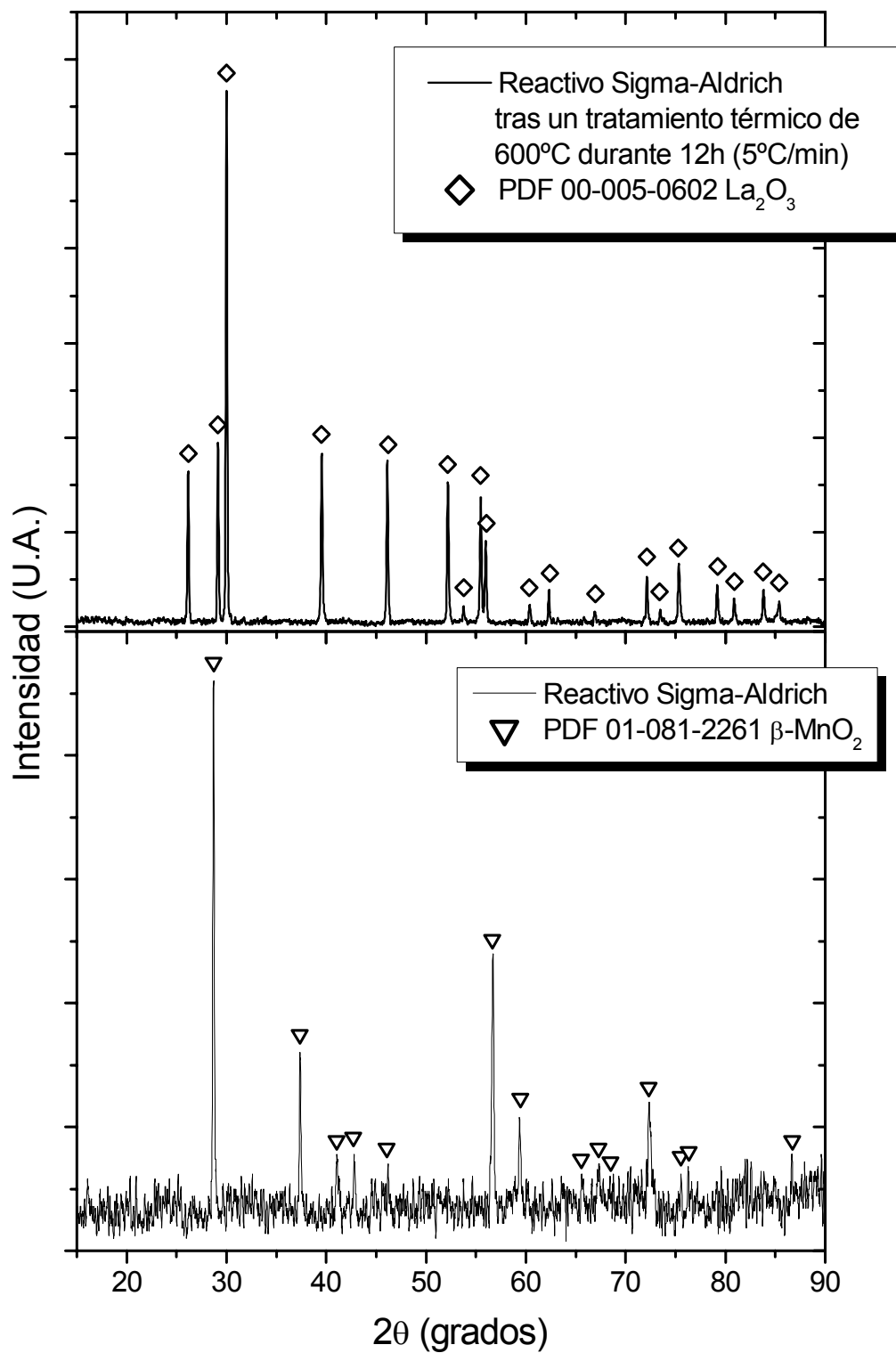


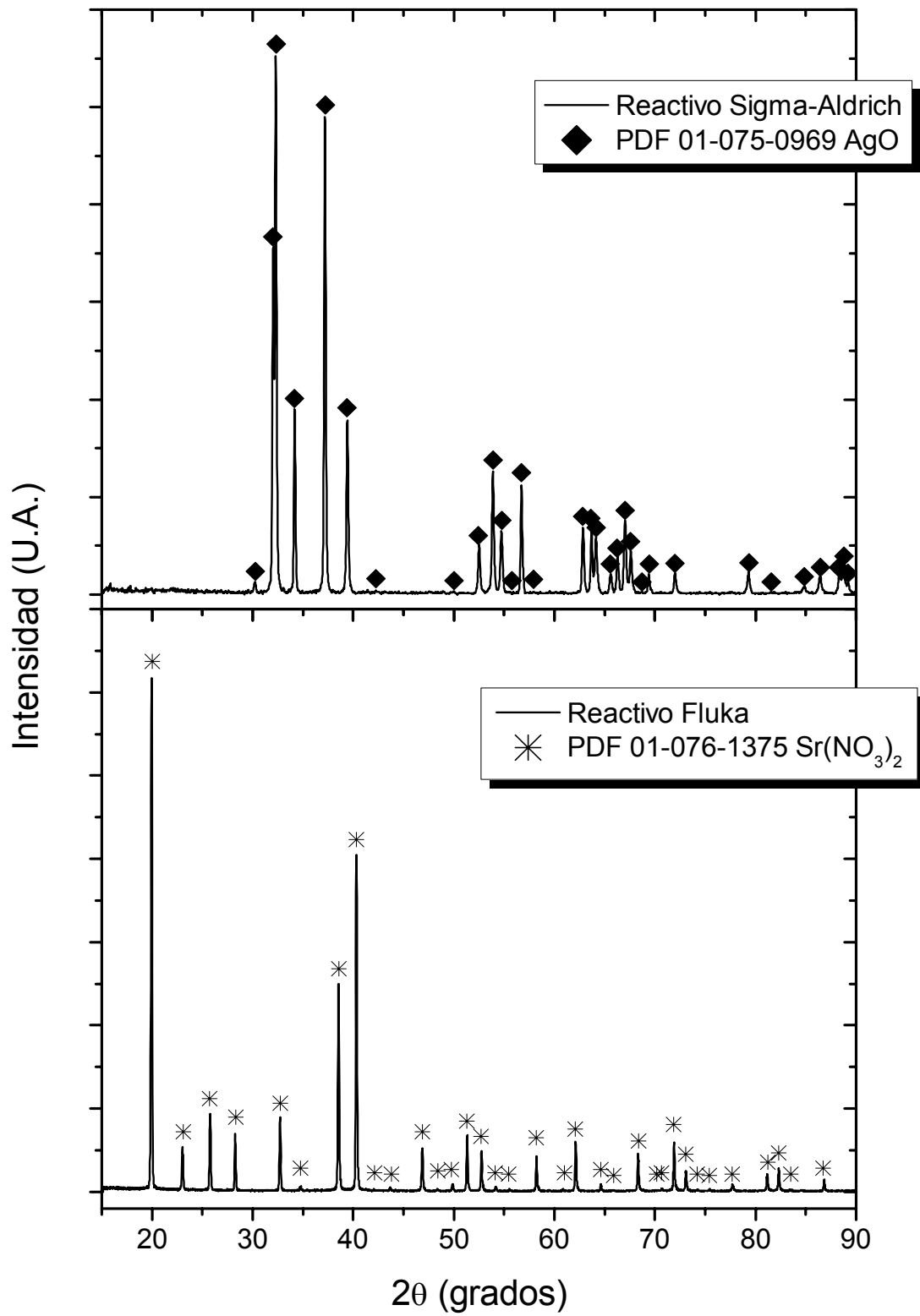
Figura B.2. Curvas isotérmicas $M - H$ de la muestra $x = 0.00$ ($\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$) de la serie sintetizada por el método Pechini a 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C y 100 °C.

Anexo 1

A continuación se muestran los difractogramas de los reactivos empleados para la síntesis por reacción en estado sólido⁶.

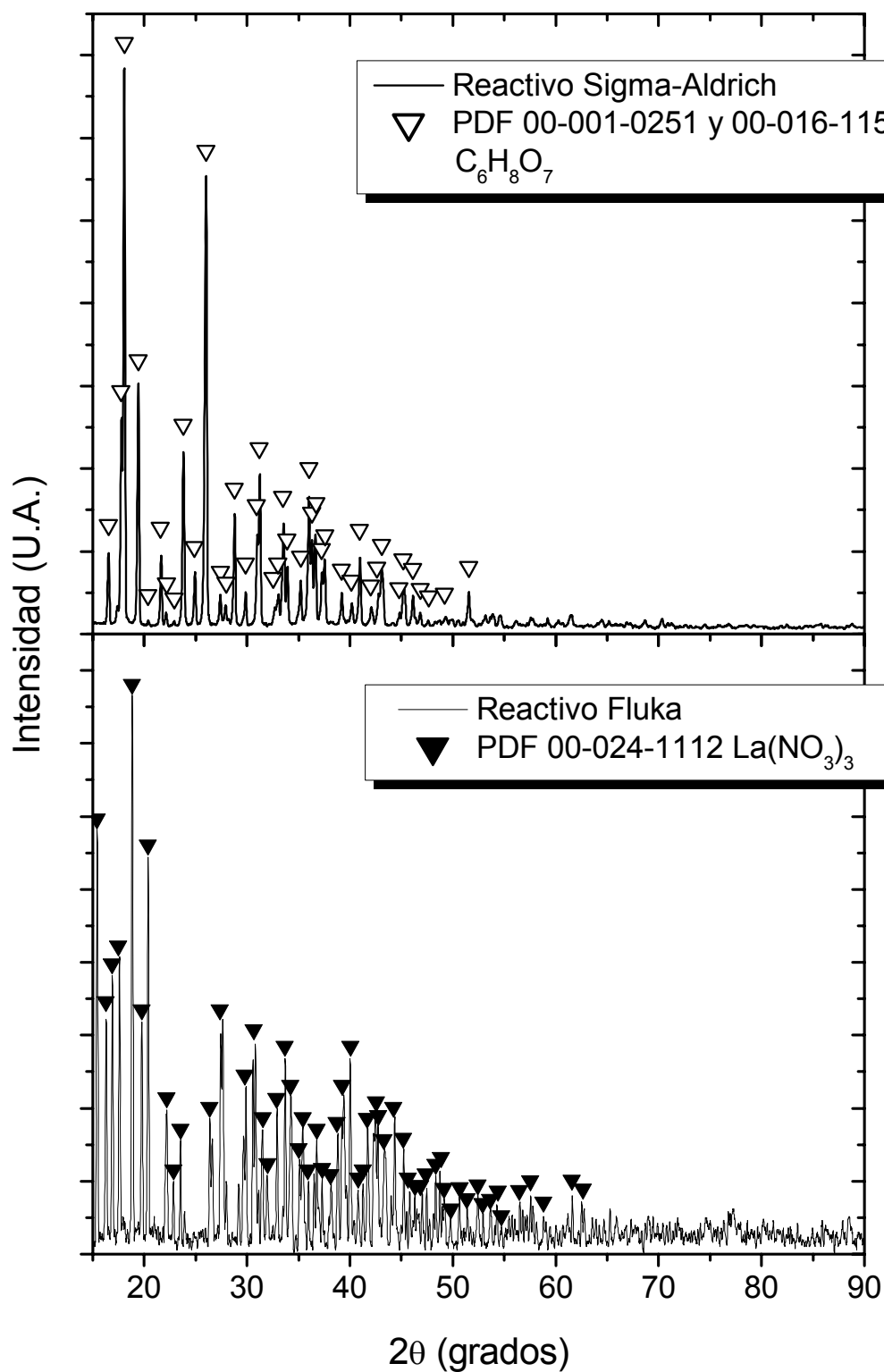


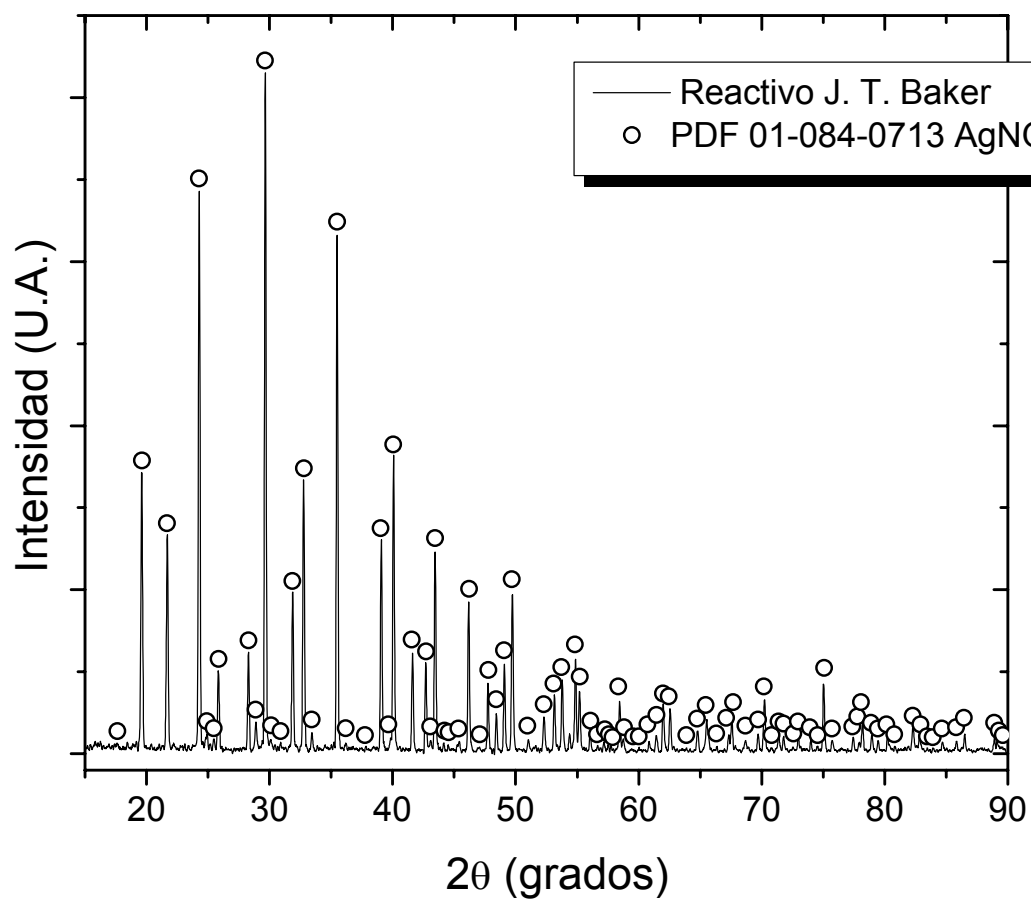
⁶ El La₂O₃ fue sometido a un tratamiento térmico durante 12 horas a 600 °C con el propósito de deshidratar (eliminar la fase La(OH)₃ en este caso) y descarbonatar.



Anexo 2

A continuación se muestran los difractogramas de los reactivos sólidos empleados para la síntesis por el método Pechini (a excepción del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ para el cual al ser altamente higroscópico y con un punto de fusión significativamente bajo, no fue logrado el experimento).





El difractograma del nitrato de estroncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, se muestra en el Anexo 1. Este reactivo fue común para ambos métodos de síntesis.

Anexo 3

A continuación se anexan las Fichas PDF empleadas para la identificación de las fases presentes en las muestras (difractogramas de las Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.11, 4.12 y 4.13), con excepción de la ficha número 01-088-0128 correspondiente con la fase LaMnO_3 (G.E. Pbnm, No. 62 en las Tablas Internacionales de Cristalografía).

Las fichas fueron consultadas en la base de datos del Software Evaluation versión 11.0.0.3 acoplado al equipo Bruker D8 Advanced AXS.

Pattern: 00-053-0058	2θ	i	h	k	l
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	*22.805	203	0	1	2
Strontium Lathanum Manganese Oxide	*32.353	676	1	1	0
Lattice: Rhombohedral S.G.: R-3c (167)	*32.647	999	1	0	4
	38.287	15	1	1	3
	*39.966	168	2	0	2
	*40.448	88	0	0	6
a = 5.52880 Å Mol. Weight = 231.58 g/mol c = 13.36660 Å Volume = 353.85 Å ³ Z = 6 Dx = 6.521 au/Å ³	*46.631	463	0	2	4
	*52.328	42	1	2	2
	*52.731	45	1	1	6
Sample preparation: Prepared from high purity La_2O_3 , SrCO_3 and MnCO_3 . The ground powder was heated at 950 °C for 14 hours, then sintered at 1450 °C for 36 hours with intermediate grinding. Data collection flag: Ambient.	57.737	180	3	0	0
	*57.896	307	2	1	4
	*58.463	164	0	1	8
	*67.738	95	2	2	0
	*68.423	157	2	0	8
	72.522	14	3	1	2
	72.849	22	3	0	6
Dong, C., National Laboratory for Superconductivity, Inst. of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing, P.R. China, ICDD Grant-in-Aid (2001).	73.501	9	1	0	10
	77.252	90	1	3	4
	*77.741	113	1	2	8
	81.663	11	0	4	2
Radiation: $\text{CuK}\alpha_1$ Wavelength: 1.54060 Å Filter: Monochromator crystal d-sp: Diffractometer SS/FORM: 75(0.0091,44) Internal standard: Si	81.972	26	2	2	6
	82.607	17	0	2	10
	*86.257	51	4	0	4
	*87.523	25	0	0	12
	90.569	11	2	3	2
	91.514	12	2	1	10
	*95.113	83	3	2	4
	*95.630	64	3	1	8
	*96.425	68	1	1	12

* Reflexiones empleadas para el cálculo de parámetros a y c.

Pattern: 01-080-0382	2θ	i	h	k	l
Mn_3O_4	28.915	382	1	1	2
Manganese (III) oxide (Hausmannite)	30.999	161	2	0	0
Lattice: Body-centered tetragonal S.G.: I41/amd (141)	32.383	764	1	0	3
	36.084	999	2	1	1
	36.493	148	2	0	2
	38.092	183	0	0	4
a = 5.76500 Å Mol. Weight = 228.81 g/mol c = 9.44200 Å Volume = 313.81 Å ³ Z = 4 Dx = 4.843 au/Å ³ I/lcor = 2.79	44.411	207	2	2	0
	45.439	3	2	1	3
	48.293	1	3	0	1
	49.895	58	2	0	4
	50.838	220	1	0	5
ICSD collection code: 068174 Temperature factor: ATF Sample source or locality: Specimen from Langban, Sweden. Additional Pattern: See PDF 01-075-1560 and 00-024- 0734 Data collection flag: Ambient.	53.865	90	3	1	2
	56.025	75	3	0	3
	58.500	277	3	2	1
	59.910	492	2	2	4
	60.746	9	2	1	5
	63.296	23	1	1	6
	64.615	178	3	1	4
D. Jarosch, <i>Mineralogy and Petrology</i> , 37 , 15(1987). Calculated from ICSD using POWD-12++(1997).	64.615	178	4	0	0
	65.417	11	3	2	3
	67.793	26	2	0	6
Radiation: CuKα ₁ Wavelength: 1.54060 Å Filter: Not specified d-sp: Calculated spacings SS/FORM: F30=363(0.0026,32)	67.948	14	4	0	2
	69.766	45	3	0	5
	71.818	1	1	0	7
	72.300	14	3	3	2
	73.390	12	4	2	0
	74.146	83	4	1	3
	76.549	39	4	2	2
	77.543	40	4	0	4
	78.286	10	3	2	5
	80.258	45	2	1	7
	80.577	28	3	1	6
	81.485	35	0	0	8
	84.506	5	5	0	1
	85.820	18	4	2	4
	86.548	57	4	1	5
	88.488	1	3	0	7
	88.947	15	5	1	2
89.699	7	2	0	8	

Pattern: 03-065-2871	2 θ	i	h	k	L
Ag	38.116	999	1	1	1
Silver	44.300	462	2	0	0
Lattice: Face-centered cubic S.G.: Fm-3m (225)	64.445	239	2	2	0
	77.399	250	3	1	1
	81.542	70	2	2	2
	97.887	31	4	0	0
a = 4.08610 Å Mol. Weight = 107.87 g/mol Z = 4 Volume = 68.22 Å ³ I/lcor = 17.99 Dx = 10.502 au/Å ³					
NIST M&T collection code: N AL3281 4 Temperature factor: IB = Ag Data collection flag: Ambient.					
E. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., 3 , 605(1935). Calculated from NIST using POWD-12++.					
Radiation: CuK α_1 Wavelength: 1.54060 Å Filter: Not specified d-sp: Calculated spacings SS/FORM: F9=1000(0.0001,9)					