



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

Síntesis y Caracterización del compuesto $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ nanocristalino.

David da Costa Calderón

Tutor: Dr. John Mantilla.

Caracas, Octubre 2009

Síntesis y Caracterización del compuesto
 $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ nanocristalino.

David da Costa Calderón

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Facultad de Ciencias de la
ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título de:
Licenciado en Física.

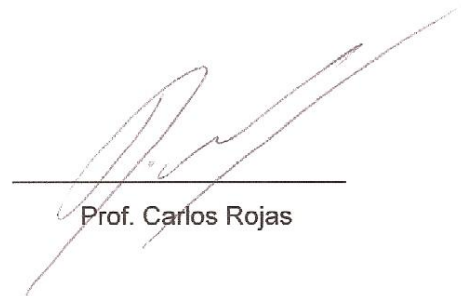
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

VEREDICTO

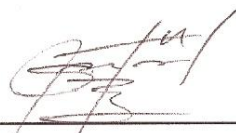
Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Física de la Facultad de Ciencias, en la sesión del día 05-10-2009, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Br. **David da Costa Calderón**, portador de la cédula de identidad N° **V-15.167.459**, y titulado "Síntesis y Caracterización del compuesto $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ nanocristalino", el cual fue realizado bajo la tutoría del Prof. John Mantilla (UCV), a los fines de cumplir el último requisito para optar al título de Licenciado en Física, Mención Experimental, dejan constancia de que finalizada la defensa pública del trabajo realizada el día 29 del mes de octubre del 2009, a las 2:00 pm, el jurado deliberó en privado y por unanimidad decidió **Aprobar** el trabajo.



Profa. Jackeline Quiñones



Prof. Carlos Rojas



Prof. John Mantilla

Tutor

“Mientras los hombres sean libres para preguntar lo que deben; libres para decir lo que piensan; libres para pensar lo que quieran; la libertad nunca se perderá y la ciencia nunca retrocederá.”

Julius Robert Oppenheimer (1904-1967).

Resumen

Se sintetizaron compuestos del sistema $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$ para las siguientes composiciones: $(X=0,0; Y=1,0)$, $(X=1,0; Y=1,0)$ y para $(X=0,3; Y=0,5)$, mediante los métodos de Combustión y Sol-Gel (a excepción del compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ que no fue sintetizado por Sol-Gel). Todas las muestras fueron calcinadas en un horno convencional tubular, usándose para $(X=0,0; Y=1,0)$ y $(X=0,3; Y=0,5)$ una temperatura de 650K y para $(X=1,0; Y=1,0)$ una temperatura de 1000K.

La caracterización estructural en los compuestos se realizó mediante la difracción de rayos X (DRX). El análisis de los difractogramas mostró que el compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ sintetizado por el método de Combustión presenta una mezcla de fases cristalógicas del tipo ortorrómbica y tetragonal. El SrFeO_3 sintetizado por el método de Combustión presenta una mezcla de fases cristalógicas del tipo ortorrómbica y tetragonal, mientras que sintetizado por el método de Sol-Gel presenta una estructura cristalina del tipo cúbica simple. El compuesto NdFeO_3 sintetizado por el método de Combustión cristaliza en una estructura ortorrómbica, mientras que por el método de sol-gel no hubo una clara formación de una fase deseada. Fue determinado el tamaño promedio de partícula usándose la ecuación de Scherrer obteniéndose un tamaño alrededor de 20,7 nm para el compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, 60,6 nm para el SrFeO_3 por el método de Combustión y 41,4 nm por el método de Sol-Gel; y 70,8 nm para el NdFeO_3 .

Utilizándose la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), mediante micrografías, se confirmó la existencia de nanopartículas con una amplia distribución de tamaño, con un tamaño promedio de 89,60 nm para el NdFeO_3 y 31,70 nm para el $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, resultados que difieren un poco de los encontrados con el uso de la ecuación de Scherrer en los difractogramas de difracción en polvo.

Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fueron obtenidos en el rango de temperaturas entre 100K y 600K para las diversas concentraciones de Nd, Sr, Mn y Fe. Todos los espectros presentaron un pico de absorción principal en $g = 2$. Entre los resultados observados destaca que el ancho de línea pico-pico decrece con el aumento de la temperatura. Este comportamiento está relacionado con la interacción de intercambio entre los iones magnéticos. A partir del análisis de la dependencia de ΔH_{pp} con la temperatura, se extrajeron valores

estimados para la temperatura de Curie-Weiss (θ) y la temperatura de congelamiento T_f de la fase de vidrio de spin. Los valores de θ obtenidos fueron negativos, lo que es indicativo de una fuerte interacción del tipo antiferromagnético, con un parámetro de $J = 1$ que nos indica sobre una posible transición de una fase paramagnética a una fase del tipo vidrio de spin.

Dedicatoria

A mis padres, Lic. Ada L. Calderón de da Costa y Guilherme da Costa Coelho, que siempre estuvieron pendientes de mí, me apoyaban en todo momento pudiendo contar con ellos en lo que estuviera en su alcance, que con su inigualable paciencia dieron lo mejor de sí para que pudiese salir bien a lo largo de mi carrera. En todo momento me comprendieron cuando no podía ayudarlos en la solución de problemas personales, porque estaba ocupado en mis cosas. A ellos, los amo demasiado y les dedico enteramente mi título de Licenciado.

A mi hermano, Ing. Daniel da Costa Calderón, que también estuvo pendiente de mí, me aconsejaba cuando lo necesitaba y siempre me alentaba a seguir adelante y estudiar mucho. Te amo mucho hermano.

A mi gran amor Yully M. Del Valle M., que siempre estuvo conmigo, en las buenas y en las malas. Además me tuvo mucha paciencia y me alentaba cuando caía en mi carrera. Sin lugar a dudas... mi futura esposa. Te amo mucho.

Agradecimientos

Al Dr. John Mantilla, por depositar esa confianza en mí para desarrollar este trabajo de grado y por ser un gran amigo incondicional.

A la Msc. Jackeline Quiñones, porque siempre me ayudó en todo momento con el desarrollo de mi trabajo de grado y cuando más la necesité. También por haberme ofrecido ese puesto de preparador en el Laboratorio de Rayos X.

Al Prof. Alfredo Marcano, por ayudarme a tomar las decisiones correctas, por haberme aconsejado a nivel personal y a nivel académico y por haberme ofrecido trabajar en el Laboratorio de Rayos X.

Al Laboratorio de Rayos X, ya que en él pude desarrollar las muestras que utilicé en mi trabajo de grado.

A mis amigos Richard Caraballo y Johnny Salas, por compartir conmigo y por distraerme de vez en cuando. Porque siempre me dicen las cosas claras y en que debo mejorar, y porque siempre fueron y serán el mejor grupo de estudio que he tenido.

Al Lic. José David Arjona, que siempre estuvo disponible para ayudarme en esos detalles necesarios de mi trabajo de grado. Excelente persona.

Al Dr. Pedro Silva, del Laboratorio de Materia Condensada del IVIC, por permitirme realizar medidas de RPE variando la temperatura en mis muestras, además de enseñarme y aclararme algunas dudas sobre el magnetismo.

A la Lic. Yenny del laboratorio de Materia Condensada, por enseñarme el manejo del programa para obtener datos de los espectros de RPE.

Al Prof. Delfín Moronta, del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Facultad de Ciencias UCV, por permitir utilizar el equipo de RPE y realizar las medidas en mis muestras a temperatura ambiente.

A Omar Barrios, porque gracias a él pude madurar a lo largo de la carrera y adquirir ciertos conocimientos cuando estudiábamos juntos. Más que un amigo, un hermano.

INDICE

Resumen
Dedicatoria
Agradecimientos

Introducción	1
1. Marco Teórico	3
Oxidos Mixtos del tipo Perovskita.....	4
1.1. Síntesis de óxidos tipo Perovskita:	
1.1.1. Método de Combustión.....	8
1.1.2. Método de Sol-Gel.....	8
1.2. Caracterización del Material:	
1.2.1. Estructura Cristalina.....	9
1.2.1.1. Estructura Tetragonal.....	9
1.2.1.2. Estructura Ortorrómbica.....	12
1.2.2. Difracción de Rayos X:	
1.2.2.1. Fundamento Teórico.....	14
1.2.2.2. Ley de Bragg.....	15
1.2.2.3. Método del Polvo Cristalino	16
1.2.3. Microscopía Electrónica:	
1.2.3.1. Fundamento Teórico.....	18
1.2.3.2. Microscopio Electrónico de Barrido.....	19
1.2.3.3. Microscopio Electrónico de Transmisión.....	20
1.2.4. Magnetismo.....	21
1.2.4.1. Diamagnetismo.....	23
1.2.4.2. Paramagnetismo.....	25
1.2.4.1.1. Teoría Cuántica del	
Paramagnetismo.....	26
1.2.4.3. Ferromagnetismo.....	27
1.2.4.4. Antiferromagnetismo.....	30
1.2.4.5. Ferrimagnetismo.....	32
1.2.4.6. Superparamagnetismo.....	34

1.2.4.7.	Vidrio de Spin.....	37
1.2.5.	Resonancia Paramagnética Electrónica:	
1.2.5.1.	Fundamento Teórico.....	40
1.2.5.2.	Forma y Ancho de Línea.....	42
1.2.5.2.1.	Interacción Spin-Red.....	43
1.2.5.2.2.	Interacción Dipolo-Dipolo.....	44
1.2.5.2.3.	Estrechamiento por Intercambio.....	44
2.	Procedimiento Experimental.....	45
2.1.	Síntesis de óxidos del tipo Perovskita:	
2.1.1.	Método de Combustión.....	46
2.1.2.	Método de Sol-Gel.....	50
2.2.	Caracterización del Material:	
2.2.1.	Difracción de rayos X.....	54
2.2.2.	Microscopía Electrónica:	
2.2.2.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	55
2.2.3.	Resonancia Paramagnética Electrónica.....	56
3.	Resultados y Discusión.....	58
3.1.	Caracterización del Material:	
3.1.1.	Difracción de Rayos X.....	59
3.1.2.	Microscopía Electrónica:	
3.1.2.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	67
3.1.3.	Resonancia Paramagnética Electrónica.....	70
	Conclusiones.....	75
	Recomendaciones.....	76
	Apéndice A.....	77
	Apéndice B.....	86
	Referencias.....	107

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC), el interés de los investigadores se ha centrado en aquellos que operan a temperaturas de nitrógeno líquido como son BaBiO_3 y $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ donde Re es un elemento de tierras raras como Nd, Sm, Gd, Eu, etc. ^[43 y 44] con estructuras del tipo perovskita. Además de estos, existen otros sistemas de gran importancia como son los óxidos del tipo perovskita AMO_3 , los cuales exhiben gran variedad de propiedades eléctricas, magnéticas y físico-químicas con respecto a la composición y temperatura ^[44]. Dentro de este tipo de sistema podemos mencionar NaNbO_3 , LaFeO_3 , SrFeO_3 , etc. ^[29].

Las manganitas de la fórmula general $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ donde Re es un ion de tierra rara trivalente y A es un ion alcalinotérreo divalente, exhiben un interesante número de fenómenos como magnetoresistencia colosal, aislante para metales, transiciones de paramagnético a ferromagnético o antiferromagnéticos, etc. ^[35]. Además, han sido estudiadas debido a su naturaleza ferroeléctrica y en algunos casos multiferroeléctrica ^[6].

En 1960, ya era sabido que las propiedades semiconductoras de algunos óxidos metálicos como lo son ZnO y NiO, cambian cuando son expuestos a presiones parciales de oxígeno u otros gases ^[5]. La aplicación práctica de algunos fenómenos como la detección de gases fue sólo concebido en 1962. Debido a la alta sensibilidad de conductividad eléctrica de algunos óxidos como SnO_2 , ZnO y Fe_2O_3 , Seiyama et al. ^[36] y Tagushi ^[37] proponen que estos sensores de gases basados en óxidos semiconductores, pueden ser usados para la detección de combustible y gases notorios en el aire ^[5].

Varios procesos químicos han sido desarrollados para sintetizar nanopartículas de magnetitas, incluyendo co-precipitación o precipitación, método de Sol-Gel, técnica de emulsión, procesos mecano-químicos, preparación hidrotérmica, etc. ^[9]. De los diferentes métodos químicos de síntesis para óxidos metálicos, el Sol-Gel ofrece varias ventajas comparado con otros métodos, incluyendo buena homogeneidad, bajo costo y alta pureza ^[9]. Por otro lado, el proceso de combustión es un método efectivo en la síntesis de nanomateriales y ha sido usado para la producción de una gran variedad (hoy en día más de 1000) de finos polvos de óxidos complejos para aplicaciones avanzadas, incluyendo catalizadores, celdas de combustible y biotecnología ^[7]. Este método de síntesis es menos controlable y es usado en reacciones débilmente exotérmicas que requieren un pre-calentamiento para iniciarse ^[7].

En el presente trabajo nuestro interés radica en la fabricación de compuestos de la familia $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ del tipo perovskita por los métodos de combustión y

Sol-Gel, con la finalidad de estudiar sus parámetros cristalográficos y sus propiedades magnéticas, que posteriormente puedan emplearse en celdas de combustible de óxidos sólidos, sensores de oxígeno, catalizadores y membranas de separación de oxígeno, utilizando métodos y técnicas de bajo costo y relativa simplicidad.

Capítulo 1
MARCO TEÓRICO.

OXIDOS MIXTOS DEL TIPO PEROVSKITA.

El compuesto del tipo Perovskita tiene su origen en el mineral CaTiO_3 , el cual fue descubierto por el mineralogista ruso **Lev Aleksevich Perovski** [29]. Posteriormente diferentes mezclas de óxidos de perovskitas han sido desarrollados con especial énfasis en el área de catalizadores, sensores, celdas de combustibles etc. [3, 4, 5, 28, 30 y 32]. Observándose en estos compuestos propiedades importantes, tales como:

- Alta estabilidad química térmica e hidrotérmica, además de poseer una alta resistencia mecánica.
- Propiedades dieléctricas interesantes de semiconductividad y superconductividad.

Podemos apreciar en la Figura 1-1, la estructura cristalográfica característica para este tipo de compuesto, el cual puede ser representado por la formula general ABX_3 , en donde el catión más grande presenta coordinación dodecaédrica y es representado por la letra **(A)**, el catión más pequeño **(B)** presenta una coordinación octaédrica y **X** es el anión, el cual puede ser un oxígeno, un flúor y raramente cloro, bromo, yodo, sulfuro o hidruro.

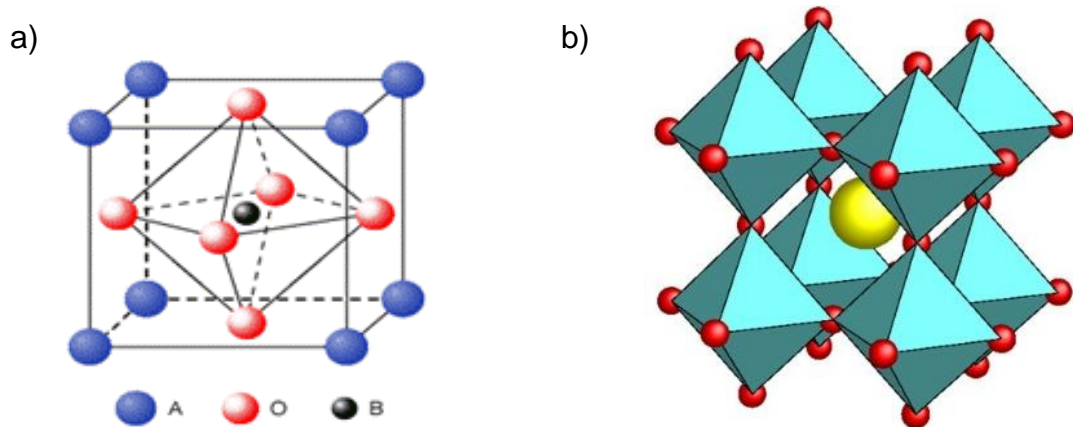


Figura 1-1: Estructura de los Óxidos Perovskitas tipo ABX_3 . En la figura a) se observa la unidad básica estructural. En la figura b) se observa el conjunto de octaedros que rodean al catión A.

Estudios cristalográficos han mostrado que la estructura ideal del tipo Perovskita, la distancia entre el catión **B** y **X** está calculada como $a/2$, mientras que la distancia entre el átomo **A** y **X** es igual a $2(a/2)$, donde parámetro “a” se define como la longitud de la celda unitaria [24] y podemos expresar la relación entre los radios iónicos como:

$$(r_A+r_B)=[2(r_B+r_X)]^{\frac{1}{2}}$$

Donde r_A , r_B y r_X representan los radios iónicos de los átomos A, B y X respectivamente.

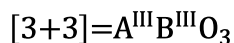
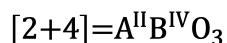
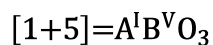
Una de las propiedades importantes en compuestos del tipo perovskita, está determinada por el factor de tolerancia introducida por **Goldsschmidt**^[1], en donde dicho factor permite encontrar la desviación de la idealidad para compuestos Perovskitas; este factor de tolerancia “t”, puede ser expresado como:

$$t = \frac{(r_A+r_B)}{[2(r_B+r_X)]^{\frac{1}{2}}}$$

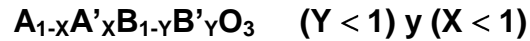
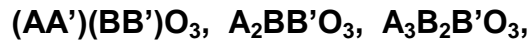
$$0,75 < t < 1$$

encontrándose que en perovskitas tipo cúbica, “t” toma el valor de 1, mientras que para magnitudes menores a 1, la estructura tiende a distorsionarse adoptando otras simetrías, entre las cuales podemos destacar: estructuras tetragonal, ortorrómbica, romboédrica, monoclinica, triclinica o polifórmica.

Otro aspecto importante encontrado en compuestos perovskita con formula general ABX_3 , está relacionado al principio de electroneutralidad; es decir, la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos dentro de la estructura perovskita debe ser igual a la sumatoria de los estados de oxidación de los aniones, encontrándose a partir de este principio los siguientes estados de neutralidad:



No obstante, se pueden sintetizar compuestos perovskitas con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de alguno de sus cationes por otro de radio iónico similar, tales como:



Como ejemplo podemos considerar el compuesto $Nd_{(1-x)}Sr_xMn_{(1-y)}Fe_yO_3$ el cual es desarrollado en el presente trabajo.

Con relación a la actividad catalítica presente en sólidos tipo Perovskitas, la misma pueden atribuirse fundamentalmente a los defectos estructurales que estos materiales poseen [24]. Estos defectos son ocasionados por la presencia de vacancias iónicas de la estructura, los cuales son originados por:

- Deficiencia Catiónicas de los sitios A y B, ocasionada por la inserción apropiada de iones metálicos en la estructura original.
- Deficiencia Aniónica, debido a la pérdida de átomos de oxígeno.

Con relación a los iones B dentro de la estructura perovskita, estos pueden perder uno o más ligandos de oxígeno, esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios favorables geométrica y electrónicamente para la quimisorción¹ de reactantes en forma gaseosa y para la transferencia de cargas, generada por cambios de estados de oxidación de las especies Catiónicas participantes. Esta transferencia electrónica confiere ciertas propiedades dieléctricas y conductoras a estos sólidos [2].

C. O. Agustín^[3] y colaboradores, estudiaron la estructura, propiedades eléctricas y electroquímicas del compuesto $SrFeO_{3-\delta}$ obtenido por medio de la técnica de Coprecipitación. Encontrándose que su estructura cristalográfica es del tipo ortorrómbica cuando la muestra es calcinada a temperatura en torno a los 1000°C. Una de las propiedades observada en estos materiales, es su utilización como electrodo que permite observar la evolución del O_2 en sistemas de sales alcalinas y sales fundidas, ya que poseen una alta conductividad electrónica e iónica, estabilidad térmica y baja lixiviabilidad² química. Estudios sobre conductividad eléctrica realizados en estos materiales confirman su naturaleza semiconductor con una conductividad eléctrica máxima de 84 S cm^{-1} . Otra característica observada en estos materiales (electrodo) es que la estabilidad se incrementa a medida que es acrecentada su porosidad (al incrementar la temperatura).

¹ La **quimisorción** ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma.

² **Lixiviar**: Separar por medio de agua u otro disolvente una sustancia soluble de una insoluble.

Niladri Dasgupta^[4] y colaboradores, posteriormente estudiaron compuestos perovskitas del tipo $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq X \leq 0,4$) obtenidos por la técnica de Sol-Gel, observándose que la estructura en todo el rango de concentración presenta una fase simple de Perovskita y con una estructura cristalográfica del tipo ortorrómbica tipo $\text{GdFeO}_{3-\delta}$ ³. Además de presentar una disminución de la distorsión ortorrómbica a medida que se aumenta la concentración. Otra propiedad encontrada en estos compuestos está relacionado con su conductividad eléctrica, el cual se incrementa a medida que se sustituye el catión Sr por Nd.

Yude Wang^[5] y colaboradores, prepararon óxido de Perovskita del tipo SrFeO_3 , a través de la técnica de reacción de estado sólido, con la finalidad de ser utilizados como sensores de gases, encontrándose que la estructura cristalográfica que estos sistemas presentan es del tipo perovskita cubica. Estudios de mecanismos de sensor de gas basados en cambios en la conductancia, demostró que las muestras calcinadas entre 325 °C y 450 °C presentan una buena sensibilidad y buena selectividad pudiendo ser utilizados como sensores para la detección $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

G. Álvarez^[6] y colaboradores, estudiaron la absorción de microondas del material SrMnO_3 . Estudios magnéticos permitieron mostrar que estos compuestos presentan una colosal magnetoresistencia exhibido cerca del ordenamiento magnético del espín del Mn. Estudios que permitieron la obtención de perovskitas del tipo Manganitas con mezclas de varios elementos de tierras raras y metales de transición, que permita su observar su naturaleza ferroeléctrica y en algunos casos su naturaleza multiférrica que pueden dar lugar a una gama de nuevas aplicaciones. Estos autores concluyen acerca del SrFeO_3 , que medidas de dicho material mediante MAMMAS⁴, muestra un drástico cambio en la absorción modulada de microonda versus temperatura, que sugiere una transición para-antiferromagnético a $T_N = 276 \text{ K}$, con un débil ferromagnetismo a baja temperatura. Estudios a través de resonancia paramagnética electrónica (EPR⁵) con la temperatura mostró que las muestras presentan transición de una fase paramagnética a una fase antiferromagnética alrededor de 140 K.

³ S. Geller, J. Chem. Phys. 24 (1956) 1236

⁴ Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy

⁵ Electron Paramagnetic Resonance

1.1. SINTESIS DE OXIDOS TIPO PEROVSKITA

Actualmente en la literatura existen una gran variedad de métodos convencionales y no convencionales para la obtención de compuestos perovskitas ^[24]. En general, las rutas de preparación del los óxidos tipo perovskitas pueden ser divididas en dos grupos:

- Los Métodos Físicos: Deposición en fase de vapor, Electrodeposición, Aleamiento mecánico, Sputtering y Melt-spinning, etc.
- Los Métodos Químicos: Sol-Gel, Combustión, Micro-emulsión, Co-precipitación, Reacción hidrotermal, etc.

La manera de sintetizar compuestos perovskitas juega un papel muy importante, ya que sus propiedades químicas y físicas interesantes tales como la estructura final, morfología, tamaño de grano y el área superficial pueden ser controladas.

A continuación, citaremos los dos métodos empleados en el presente trabajo.

1.1.1. Método de combustión.

Este método consiste en producir una reacción exotérmica de una solución que contiene sales metálicas (por ejemplo, nitratos) y un compuesto orgánico (por ejemplo glicina). Las propiedades de solubilidad tanto de los nitratos como del compuesto orgánico (combustible), permiten lograr una buena homogeneidad de la solución.

Alexander S. Mukasyan^[7] y colaboradores, demostraron que el método por combustión es efectivo para la síntesis de nanomateriales y ha sido usado para la producción de una gran variedad de finos polvos de óxidos complejos para diferentes aplicaciones avanzadas que incluyen catalizadores, celdas de combustible y biotecnología.

Este método posee ciertas desventajas en su uso, entre los cuales podemos mencionar la posible presencia de carbonatos en la síntesis final, debido a un posible exceso de material orgánico.

1.1.2. Método de Sol-Gel.

El proceso Sol-Gel, se podría definir como aquel método en donde a partir de un material coloidal denominado Sol, se puede formar un material polimérico (Gel) que da lugar a materiales del tipo perovskitas ^[8].

Jing Xu^[9] y colaboradores, encontraron que entre varios métodos químicos de síntesis de óxidos metálicos, el Sol-Gel ofrece varias ventajas respecto a otros métodos, incluyendo buena homogeneidad, bajo costo y alta pureza. Además, comentan que este método no puede ser aplicado a larga escala, ni para una producción económica, debido a que requiere reactivos costosos (casi siempre tóxicos) y complicados pasos de síntesis.

Para la obtención de compuestos perovskita es necesario el uso de ciertos ácidos hidroxicarboxílicos tales como el ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, etc., que forman estructuras tipo quelatos⁶ con los metales. Estos quelatos al ser tratados con alcoholes polihidroxilados forman estructuras poliméricas que al ser calentadas a una determinada temperatura, desprenden la parte orgánica del polímero, dejando una resina amorfa. Dicha resina al ser calentada por encima de los 600°C se descompone, dando lugar al material cerámico requerido.

Esta técnica es una variación del proceso a partir de ácidos carboxílicos para formar geles de carboxilatos (Técnica de los Carboxilatos), patentada por **Pechini**^[10] en el año de 1967. La técnica también es conocida como el Método de los Citratos y en ella se utiliza *Etilenglicol* como solvente para los complejos metálicos carboxílicos.

1.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

1.2.1. Estructura Cristalina.

Los sistemas cristalinos se clasifican en 7. Dichos sistemas se clasifican de acuerdo a sus ejes cristalográficos, los ángulos que existen entre dos de los ejes cristalográficos y por la longitud de sus ejes. Estos sistemas se clasifican en: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico. En el estudio cristalográfico se fija un eje de referencia para poder hablar de simetría. El sistema es XYZ, donde X coincide con el parámetro a, Y coincide con el parámetro b y Z coincide con el parámetro c.

⁶ **Quelato:** Estructura molecular en la que los iones metálicos se hallan unidos a un compuesto orgánico. El átomo central suele ser un metal.

1.2.1.1. Estructura Tetragonal.

El eje de tetraedro es siempre paralelo al eje Z en este sistema. Los parámetros de red a y b son iguales. ^[31]

El grupo de puntos holosimétricos⁷ es $4/mmm$ que muestra a tres planos de simetría perpendiculares entre sí, con una línea tetraédrica normal a uno de ellos. Si un solo polo se repite de acuerdo a la presencia de estos elementos de simetría se encontrará ejes binarios⁸ que están necesariamente presentes normales a los planos de simetría y que, además, automáticamente surge un segundo par de ejes binarios también normales a los planos de simetría. Uno de los pares de ejes binarios perpendiculares entre sí, es elegido como definición de las directrices de los ejes X y Y. La forma general es hkl con una multiplicidad de 16. Algunas formas especiales son (001), (100), (110), (hk0), (h0l) y (hhl). El último de ellos, (hhl) indica una cara haciendo intercepciones iguales en el eje X y en el eje Y. ^[31]

El grupo de puntos de 422 podría especificarse simplemente como 42 ya que si 4 y 2 están presentes en ángulo recto, un segundo par de ejes binarios surge y uno de estos pares es elegido para definir los ejes X y Y. $\bar{4}2m$ se pueden desarrollar como $\bar{4}m$. Luego se descubrió que los ejes binarios automáticamente surgen a 45° a los dos planos de simetría, perpendiculares entre sí. El par de ejes binarios son tomados para definir los ejes X y Y. El otro grupo de puntos tetragonales son sencillos y no se plantean o surgen como ejes binarios. ^[31]

⁷ **Holosimétrico:** Concepto aplicado a la clase con el más alto nivel de simetría, donde el cristal tiene la misma simetría que la red.

⁸ **Eje binario (diad axe):** es un eje de rotación cristalográfico de orden 2. Es decir, si se rota alrededor del eje 180°, se repite la celda.

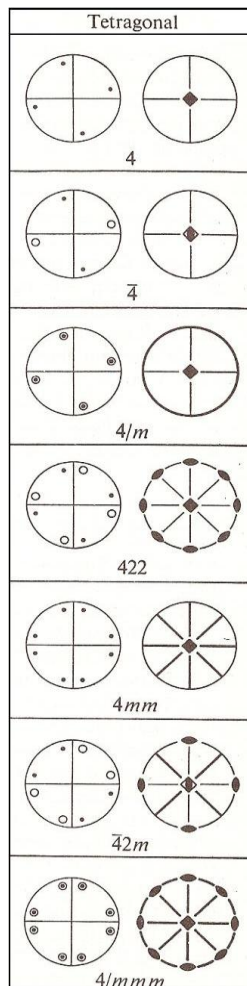


Figura 1-2: Estereogramas de los polos de equivalentes direcciones generales y de los elementos simétricos del grupo tetragonal.

Hay dos redes de Bravais: la tetragonal simple y la tetragonal centrada.

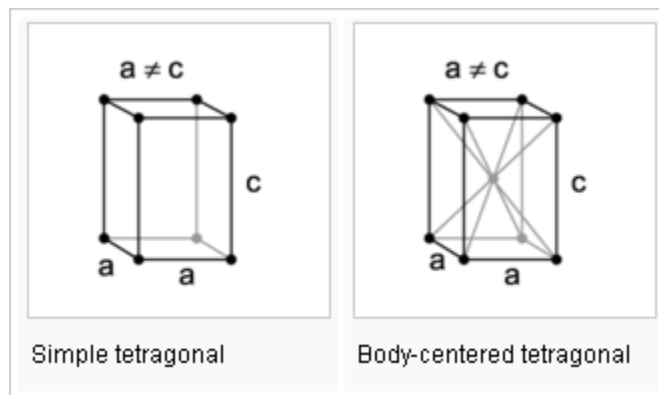


Figura 1-3: Redes de Bravais en el sistema tetragonal.

1.2.1.2. Estructura Ortorrómbica.

Un cristal en este sistema contiene tres ejes binarios, que debe ser perpendicular a los otros. En la figura 1-6, se observan que los parámetros de red son todos desiguales. ^[31]

El grupo de puntos que contiene sólo tres ejes binarios en ángulo recto se muestra en la figura 4 designado 222. En general, un polo se repite cuatro veces. Si los índices del polo inicial es (hkl) , donde no existe una relación especial entre h , k y l , entonces la operación de todos los elementos de simetría del grupo de puntos en este polo inicial produce otros polos. Estos son: $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(h\bar{k}\bar{l})$ y $(\bar{h}k\bar{l})$, que se muestran en la figura 4. ^[31]

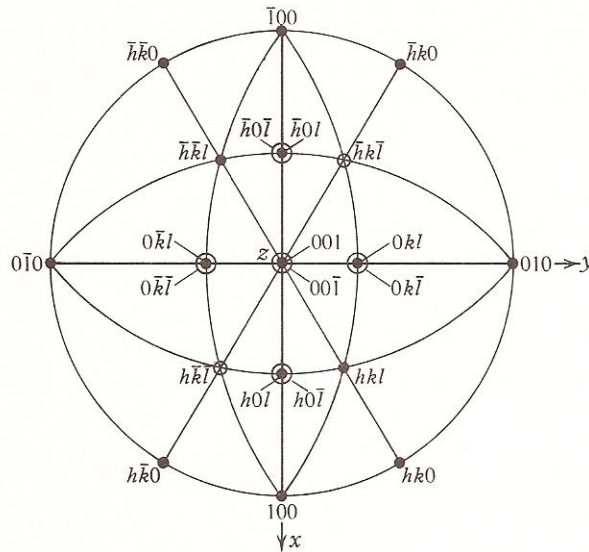


Figura 1-4: Estereograma de un cristal ortorrómbico de grupo de puntos 222. Los ejes binarios son paralelos a los ejes X, Y y Z.

El conjunto de las caras del cristal producida por repetición de una cara cristalina inicial con índices (hkl) es llamado de la forma hkl y por el símbolo $\{hkl\}$. Si el conjunto de caras encierra el espacio, se dice que es cerrado, de lo contrario, está abierta. En este caso, $\{hkl\}$ es cerrado. El símbolo $\{hkl\}$ con llaves, significa todas las caras de la forma hkl , es decir, en este caso, para el grupo de puntos de 222, (hkl) , $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(h\bar{k}\bar{l})$ y $(\bar{h}k\bar{l})$. La forma $\{hkl\}$ se dice que muestra una multiplicidad de cuatro. $\{hkl\}$ se dice que es una forma general, por ejemplo, una forma que no guarda ninguna relación especial con los elementos de simetría del grupo de puntos. Formas especiales en esta clase de cristales sería $\{100\}$, $\{010\}$ y $\{001\}$, cada uno da dos caras, por ejemplo, (100) , las dos caras (100) y $(\bar{1}00)$ (figura 1-4). ^[31]

El sistema ortorrómbico también contiene las clases de $2mm$ y mmm . La primera contiene dos planos de simetría los cuales deben de estar a ángulos rectos. Dos planos de simetría a ángulo recto, automáticamente muestra simetría binaria a lo largo de la línea de intersección. Como $m \equiv \bar{2}$, este grupo podría ser designado $2\bar{2}\bar{2}$ y es por ello que aparece en el sistema ortorrómbico, que es definido como posesivo de tres ejes binarios. Sin embargo $mm2$ se utiliza generalmente para el desarrollo posterior de los grupos de espacio. Un cristal que contiene tres ejes binarios también puede contener los reflejos normales a todos estos sin un eje de mayor simetría. Este grupo de puntos se designa mmm , o podría ser designado $2/m\bar{m}$.^[31]

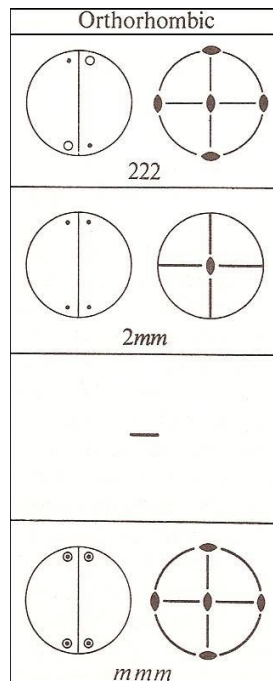


Figura 1-5: Estereogramas de los polos de equivalentes direcciones generales y de los elementos simétricos del grupo ortorrómbico.

Existen cuatro redes de Bravais, ortorrómbica simple, ortorrómbica base centrada, ortorrómbica cuerpo centrado y ortorrómbica de caras centradas.

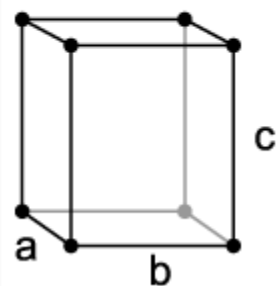
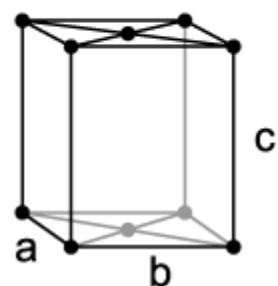
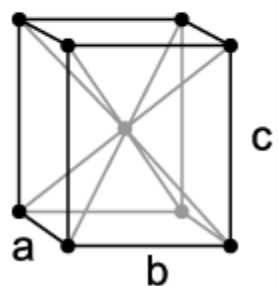
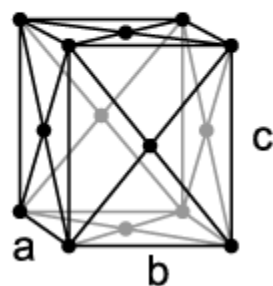
simple orthorhombic	base-centered orthorhombic	body-centered orthorhombic	face-centered orthorhombic
$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
			

Figura 1-6: Redes de Bravais en el sistema ortorrómbico.

1.2.2. Difracción de Rayos X.

1.2.2.1. Fundamento Teórico.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda (entre 10 y 0,1 nanómetros). Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen en 1895, y en los años siguientes se hicieron grandes esfuerzos para determinar la naturaleza de esta radiación. Fue en 1912 cuando los que apoyaban la teoría ondulatoria para los rayos X, tuvieron una evidencia experimental que apoyaba su punto de vista. Ese año, Von Laue consideró que si un cristal está compuesto por átomos regularmente espaciados a distancias comparables con la longitud de onda de la radiación, ellos podrían actuar como centros de dispersión de rayos X, al igual que el fenómeno de difracción de la luz visible por rendijas finas. Gracias al éxito de sus experimentos, se demostraron dos efectos de gran importancia como lo son la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad del arreglo atómico en un cristal ^[12].

Estos descubrimientos condujeron el interés de los físicos ingleses W. H. Bragg y W. L. Bragg, quienes a base de los resultados de Von Laue, en 1913 establecieron de una manera matemáticamente simple las condiciones necesarias para que se produzca la difracción, llamada la Ley de Bragg.

Una característica fundamental de la difracción de rayos X es que dicha técnica es utilizada generalmente para determinar los parámetros estructurales de la materia. Mediante esta técnica podemos definir las dimensiones y forma de la celda unitaria, grupo espacial cristalográfico, tipo de red, sistema cristalino del material, entre otros parámetros que se consideran en cristalografía.

1.2.2.2. Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La expresión matemática que permite estudiar la difracción de rayos X es $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ y se puede expresar en palabras como: si en un sólido cristalino incide un haz de rayos X de longitud de onda λ (Figura 1-7), podemos observar que una primera onda del haz de rayos X incide sobre un primer plano atómico con un ángulo de incidencia θ y una segunda onda del haz de rayos X incide sobre un segundo plano atómico ^[25].

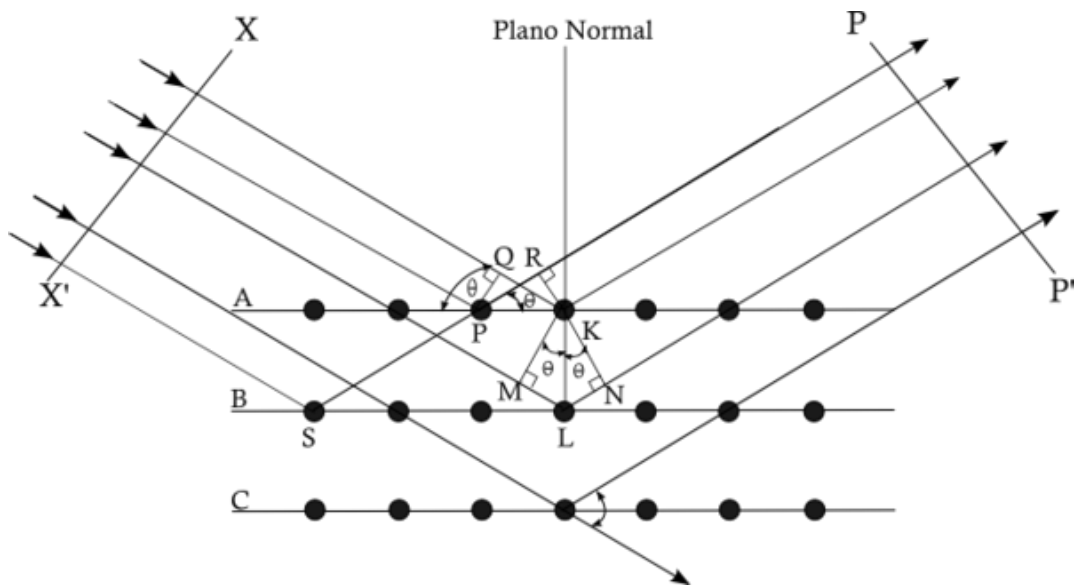


Figura 1-7: Esquema ilustrativo y explicativo de la Ley de Bragg.

Si la diferencia de camino (MLN) entre la onda que incide en el punto K y la onda que incide en el punto L, cuyo valor puede ser determinado geoméricamente sabiendo que la distancia entre los puntos K y L (distancia entre planos atómicos) es "d" y además que el ángulo opuesto a ML es θ . Si el valor de la diferencia de caminos (MLN) entre las ondas incidentes antes mencionadas es de $2d_{hkl} \sin \theta$, contiene un número entero "n" de longitudes de ondas, las ondas difractadas salen en fase y se produce interferencia constructiva.

Entonces, la expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado es expresada de la siguiente manera ^[26]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-1)$$

donde θ es denominado el Angulo de Bragg, n se denomina Orden de Reflexión y d_{hkl} se denomina Distancia Interplanar.

Si dividimos entre n la ecuación (1-1), podemos re-escribir la Ley de Bragg como:

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$$

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1-2)$$

Así, una reflexión de orden n de los planos (hkl) se puede considerar como reflexión de orden 1 de los planos $(nh nk nl)$, con espaciado $d = \frac{d_{hkl}}{n}$.

1.2.2.3. Método del polvo cristalino.

El fenómeno de la difracción por el método de polvo cristalino se convierte en una técnica experimental de uso extendido, básicamente por el amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias policristalinas.

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por Peter Debye y P. Scherrer en 1916 y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos ^[26].

El método del polvo cristalino presenta características muy interesantes para su utilización; es el único procedimiento de DRX que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan, o no es posible obtener, en forma de monocristales. La desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitos que componen la muestra hace que en los diagramas de difracción quede reflejada, tanto cualitativa como cuantitativamente, la identificación de las fases cristalinas de la muestra. Este método toma en cuenta todas las direcciones posibles dentro de un cristal, haciendo posible la difracción en los planos cristalográficos que se encuentren orientados de manera que ocurra una interferencia constructiva.

El registro del difractograma puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien definidas:

- Método fotográfico (Cámaras Debye-Scherrer ó Cámaras de polvo).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia de ambos radica en el registro; en las cámaras de polvo, el patrón de difracción se registra en una película fotográfica en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de la radiación reflejada. En el Difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación.

Para este trabajo de investigación, el registro del difractograma de difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro de polvo. Dicho difractómetro posee una geometría de tipo Bragg-Brentano.

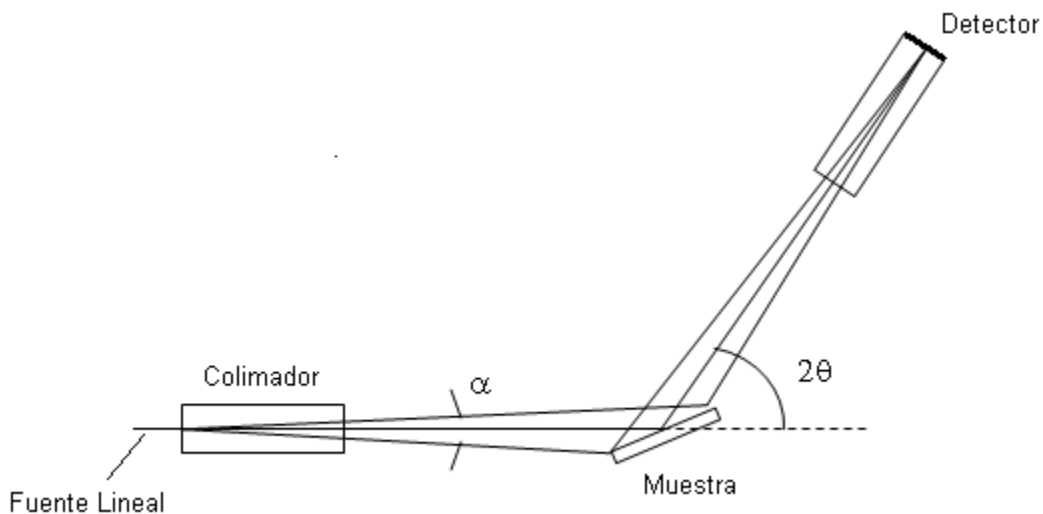


Figura 1-8: Configuración Bragg-Brentano para un difractómetro de polvo.

En esta geometría, la superficie de la muestra (una vez compactado el polvo de forma tal que se observe una superficie plana), forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado; como se observa en la figura 1-8, la muestra es colocada en el centro del instrumento, el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados a la vez que la muestra gira en torno de un eje normal al plano del esquema, de manera que para un ángulo θ que la superficie forme con la dirección del haz incidente, el haz difractado formará un ángulo 2θ . El acoplamiento mecánico entre la muestra y el detector mantiene una relación rotacional 1:2. El detector no registra todas las reflexiones a la vez sino

que mantiene un orden para recibir por separado cada máximo de difracción que es recogido por un sistema de conteo de pulsos. La muestra policristalina (polvo) se considera que está formada por cristales orientados al azar.

La fuente de radiación es el ánodo de un tubo de rayos X. Existen diversos ánodos usuales: Cobre, Cromo, Hierro, Cobalto, etc. Cada uno emite sus radiaciones con longitudes de onda λ características. La diferencia de cada tipo de ánodo en una muestra radica en que el difractograma se verá corrido hacia la izquierda o hacia la derecha dependiendo del ánodo que se utilice.

1.2.3. Microscopía Electrónica.

1.2.3.1. Fundamento Teórico

Un microscopio electrónico utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible, para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a la de los microscopios convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles" ^[25].

El primer microscopio electrónico fue diseñado por Ernst Ruska y Max Knoll entre 1925 y 1930, quienes se basaron en los estudios de Louis de Broglie acerca de las propiedades ondulatorias de la materia.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje (voltaje acelerador) y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas o electroimanes, para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, el cual es muy importante debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.
- Sistema de registro, que muestra la imagen que producen los electrones.

Existen principalmente dos tipos de microscopios electrónicos:

- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)
- Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)

1.2.3.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

El MEB también conocido como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra, pueden ser examinadas a una alta magnificación. Von Ardenne, en 1937, desarrolló el primer microscopio electrónico de barrido ^[57].

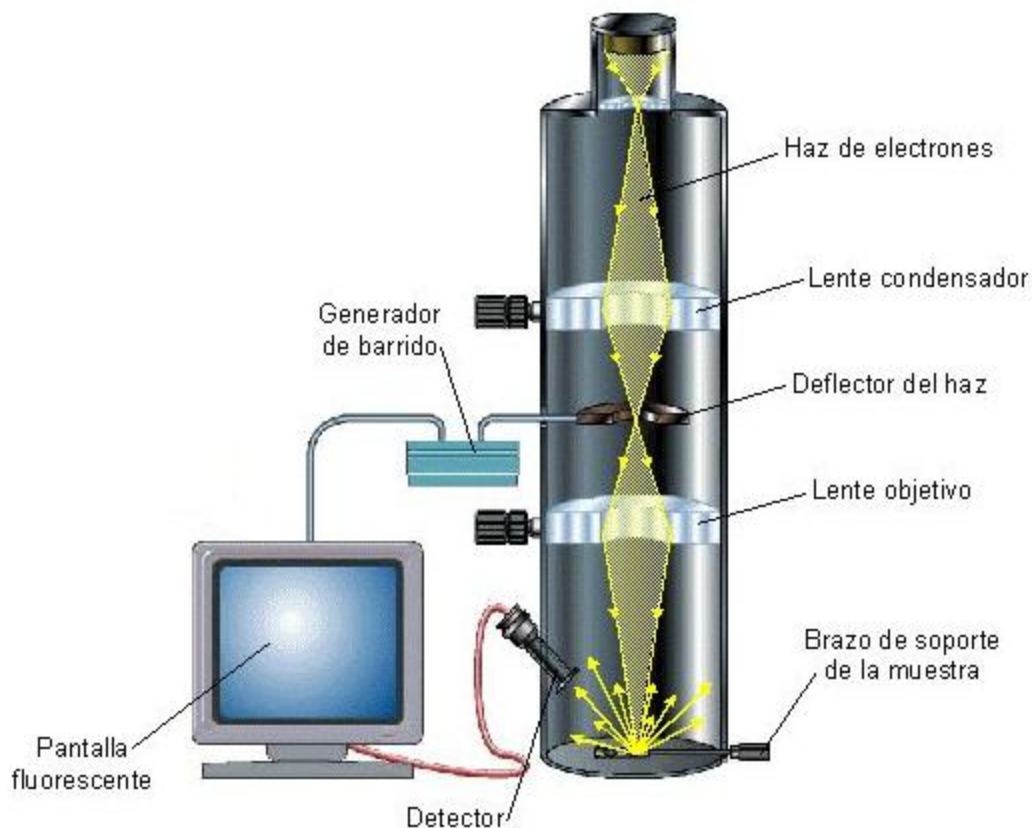


Figura 1-9: Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de un televisor. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Estos últimos son recogidos y contados

por un detector electrónico situado a los lados de la muestra. Dicho detector está sincronizado con el generador de barrido de forma tal que cuando el haz de electrones barre una parte de la muestra, el detector capta los electrones secundarios que aparecen debido a este barrido.

1.2.3.3. Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).

El MET emite un haz de electrones dirigido hacia la muestra en estudio. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada en una placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás de la muestra a visualizar ^[27].



Figura 1-10: Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión suministra en la actualidad un poder de resolución de aproximadamente 0,2 nanómetros, unas 500 mil veces mayor que el del ojo humano. Esa medida equivale más o menos al doble del diámetro de un átomo de hidrógeno.

1.2.4. Magnetismo.

El origen del magnetismo y sus propiedades se deriva de los átomos que conforman la sustancia y que poseen momentos magnéticos. Estos momentos magnéticos se deben al movimiento de los electrones alrededor de los átomos y al momento intrínseco del electrón, siendo la explicación de este fenómeno inseparable de la Mecánica Cuántica. Existen dos aspectos que influyen sobre el momento magnético neto de los átomos de manera competitiva ^[13]:

- La tendencia de los momentos magnéticos a alinearse en la dirección de un campo externo aplicado.
- La tendencia a desalinearse, desordenar o agitar los momentos magnéticos por acción de la temperatura.

El magnetismo se puede dividir en dos tipos:

- Magnetismo no Cooperativo: donde los momentos magnéticos de cada átomo se comportan individualmente sin interactuar entre sí, dando lugar a que exista alineamiento de los momentos sólo cuando se aplica un campo magnético externo. Dentro de los fenómenos magnéticos no cooperativos se encuentra el diamagnetismo y el paramagnetismo.
- Magnetismo Cooperativo: en este caso las interacciones existentes entre los momentos son fundamentalmente importantes, ya que producen ordenamiento magnético. Algunos de estos fenómenos son el ferromagnetismo, el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo.

El momento magnético de un átomo libre se compone de tres momentos principales: el momento magnético de espín $\vec{\mu}_s$ (propiedad intrínseca del electrón), el momento angular orbital $\vec{\mu}_l$ alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético.

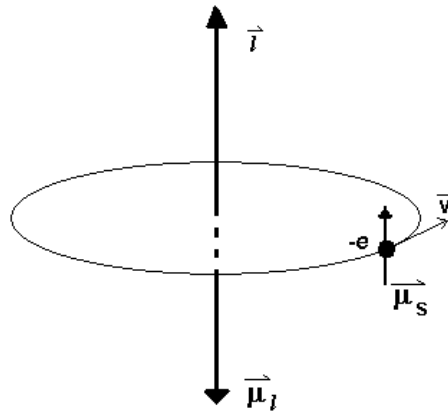


Figura 1-11: Momentos magnéticos y orbitales de un átomo libre.

Se define la magnetización como el momento magnético por unidad de volumen:

$$\vec{M} = \frac{\Delta\vec{\mu}}{\Delta V}$$

Si suponemos continuidad, entonces podemos escribir la magnetización como:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV}$$

Cuando un campo magnético \vec{H} es aplicado a un material, la respuesta del material es llamado, inducción magnética \vec{B} .

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

La caracterización magnética de un material consiste en medir \vec{M} o \vec{B} en función de \vec{H} .

Ciertas sustancias tienen un comportamiento lineal como el de la siguiente ecuación:

$$\vec{M} = \chi\vec{H}$$

donde χ es la susceptibilidad magnética, que también se expresa de manera diferencial:

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

La inducción magnética se puede reescribir:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu\vec{H}$$

donde μ es la permeabilidad magnética y es una cantidad adimensional:

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

Los materiales se clasifican de acuerdo a su susceptibilidad como:

- Materiales paramagnéticos: $\chi > 0$
- Materiales diamagnéticos: $\chi < 0$
- Materiales ferromagnéticos: $\chi \rightarrow \infty$

1.2.4.1. Diamagnetismo.

El diamagnetismo está asociado con la tendencia que tienen las cargas eléctricas a formar parcialmente una pantalla entre el interior de un cuerpo y el campo magnético aplicado. Este fenómeno se explica por la Ley de Lenz: cuando cambia el flujo que atraviesa un circuito eléctrico, se induce una corriente en un sentido tal que se opone al cambio de flujo.

El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo aplicado y el momento magnético asociado con la corriente es un momento diamagnético.

El tratamiento habitual del diamagnetismo de los átomos e iones utiliza el Teorema de Larmor: en un campo magnético, el movimiento de los electrones alrededor del núcleo central es, para el primer orden de B , el mismo que un posible movimiento en ausencia de B , excepto que el que hay que suponer debido a una precesión de los electrones con la frecuencia angular ^[14].

$$\omega = \frac{eB}{2m}$$

Para una espira, el momento magnético es:

$$\mu = I \cdot S\hat{n}$$

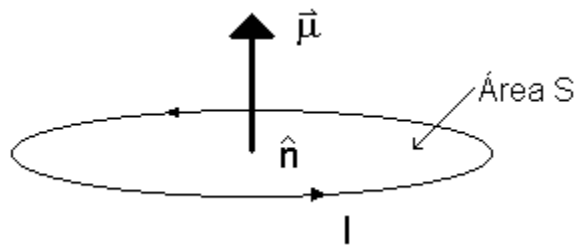


Figura 1-12: Momento magnético de una espira.

Si el campo se aplica muy lentamente, el movimiento con respecto al sistema de referencia en rotación, será el mismo que el movimiento inicial en el sistema en reposo antes de aplicar el campo varía lentamente ^[14].

Si la corriente electrónica media alrededor del núcleo es inicialmente cero, la aplicación del campo magnético dará lugar a una corriente media infinita alrededor del núcleo. La corriente así establecida es equivalente a un momento magnético. La dirección del momento diamagnético es opuesta a la del campo aplicado. Se supone que la frecuencia de Larmor es mucho menor que la del movimiento original en el campo central ^[14].

La precesión de Larmor es equivalente a una corriente:

$$I = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right)$$

Se tiene entonces que $\mu = I \cdot S\hat{n}$ y el área de una espira es $\pi\rho^2$ donde $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ y representa el cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo.

$$\mu = \frac{-Ze^2B}{4m} \langle \rho^2 \rangle$$

El cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo para una simetría esférica es $r^2 = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle$. Siendo entonces la susceptibilidad diamagnética:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B} = \frac{-\mu_0 Z e^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \quad \text{Ecuación de Langevin} \quad [14].$$

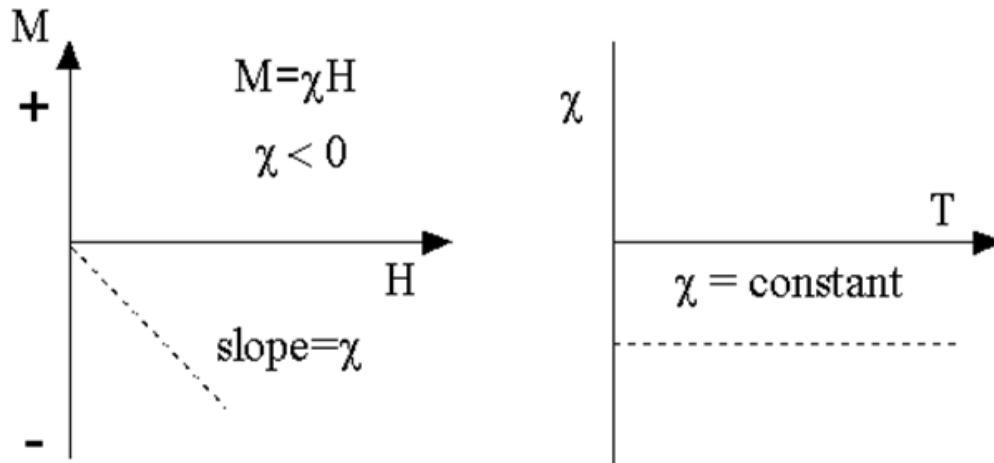


Figura 1-13: Magnetización en función del campo magnético y susceptibilidad en función de la temperatura para materiales diamagnéticos

1.2.4.2. Paramagnetismo.

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por poseer átomos con un momento magnético neto debido a los espines desapareados de los electrones, cuyos momentos magnéticos tienden a alinearse paralelamente a un campo magnético aplicado y por no presentar interacciones magnéticas entre ellos.

En un material paramagnético, en ausencia de campo magnético externo, los momentos magnéticos se encuentran orientados de manera aleatoria en todo el cristal. Cuando se aplica un campo magnético externo, estos momentos se alinean con el campo y cuando se retira dicho campo, nuevamente se desordenan por agitación térmica, lo cual no genera una magnetización.

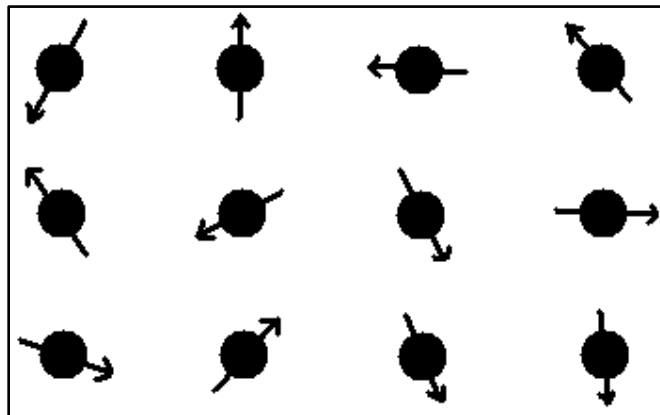


Figura 1-14: Orientación de los momentos magnéticos de un material paramagnético.

El paramagnetismo aparece en:

- Átomos, moléculas y sólidos con defectos de red que poseen un número impar de electrones, es decir, que tengan un espín total del sistema distinto de cero.
- Átomos libres e iones que contienen una capa interna incompleta. Tierras raras, elementos de transición, etc.
- Metales ^[14].

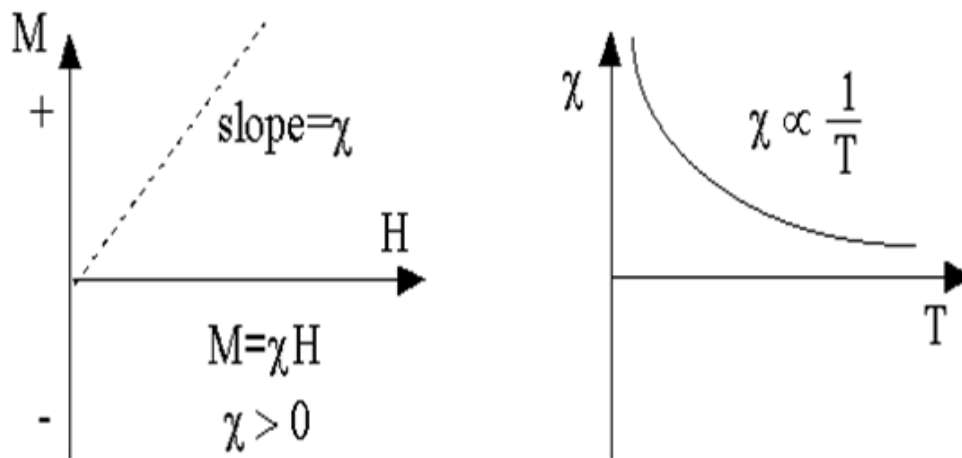


Figura 1-15: Magnetización en función del campo magnético y susceptibilidad en función de la temperatura para materiales paramagnéticos

1.2.4.2.1. Teoría Cuántica del Paramagnetismo.

El momento magnético de un átomo libre es:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J}$$

donde el momento angular total $\hbar \vec{J}$ es la suma de los momentos magnéticos angulares orbitales $\hbar \vec{L}$ y de espín $\hbar \vec{S}$ y μ_B es el magnetón de Bohr.

La constante γ es la relación entre el momento magnético y el momento angular, y se conoce con el nombre de razón giromagnética.

En los sistemas electrónicos se define la magnitud g llamada factor de desdoblamiento espectroscópico o de Landé:

$$\gamma \hbar = g \mu_B$$

El factor g viene dado por la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

Los niveles de energía del sistema en un campo magnético son:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_J g \mu_B B$$

donde m_J es el número cuántico magnético y puede tomar valores $J, J-1, \dots, -J$ y se tienen $2J + 1$ niveles de energía igualmente espaciados.

Partiendo del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones en presencia de un campo magnético para $\frac{gJ\mu_B}{K_B T} \ll 1$, se consigue que la susceptibilidad magnética para materiales paramagnéticos se puede expresar como:

$$\chi = \frac{M}{B} \cong \frac{NJ(J + 1)g^2 \mu_B^2}{3K_B T} = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3K_B T} = \frac{C}{T}$$

donde $C = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3K_B}$ y $p \equiv g[J(J + 1)]^{\frac{1}{2}}$. p es el número efectivo de magnetones de Bohr y C es la constante de Curie [14].

1.2.4.3. Ferromagnetismo.

Existen materiales que presentan además de una fase paramagnética, otra fase; tal es el caso de los materiales ferromagnéticos, los cuales se caracterizan por presentar una magnetización espontánea a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie T_C ⁹, es decir, para $T < T_C$ estos materiales poseen un momento magnético neto en ausencia de campo externo. Para $T > T_C$, la agitación térmica tiende a desalinearse estos momentos magnéticos convirtiéndolo en un material paramagnético, debido a que la energía térmica es mayor que la energía magnética de alineamiento entre los momentos magnéticos [15].

⁹ La **Temperatura de Curie** es aquella a la cual los metales con propiedades magnéticas pierden dichas propiedades.

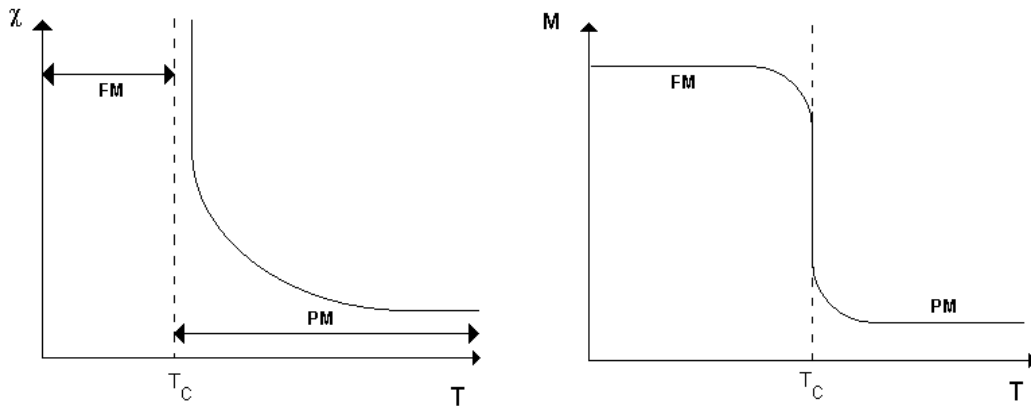


Figura 1-16: Susceptibilidad y Magnetización en función de la Temperatura para materiales ferromagnéticos.

El comportamiento complejo de los ferromagnetos por debajo de la temperatura de Curie, no es sencillo de explicar mediante una expresión matemática, debido principalmente a la formación de pequeñas regiones dentro del material conocidas como dominios magnéticos, los cuales exhiben magnetizaciones locales. Es importante mencionar que la aparición de estos dominios magnéticos, no se restringe a los ferromagnetos, sino que estos se hallan en todos los materiales [14, 16, 17].

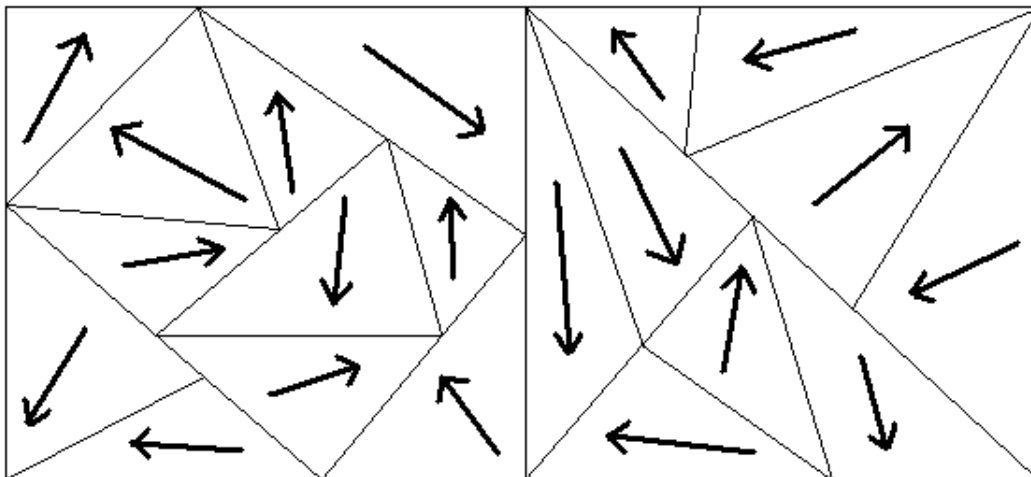


Figura 1-17: Dominios magnéticos de los materiales ferromagnéticos por debajo de la temperatura de Curie.

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior.

Cuando se aplica un campo exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Cuando se interrumpe la aplicación del campo magnético externo, la orientación de algunos dominios magnéticos se mantiene y el material conserva una magnetización remanente o intrínseca

La susceptibilidad magnética de un material ferromagnético, en su fase paramagnética (PM), viene dada por la siguiente expresión:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C}$$

Si escribimos la Ley de Curie-Weiss de la forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_C}{C}$$

observamos que la dependencia de $\frac{1}{\chi}$ con T es lineal y la intersección con el eje de T es igual a T_C , siendo este valor conocido como la temperatura paramagnética de Curie-Weiss que está relacionada con la intensidad de la interacción entre los momentos magnéticos.

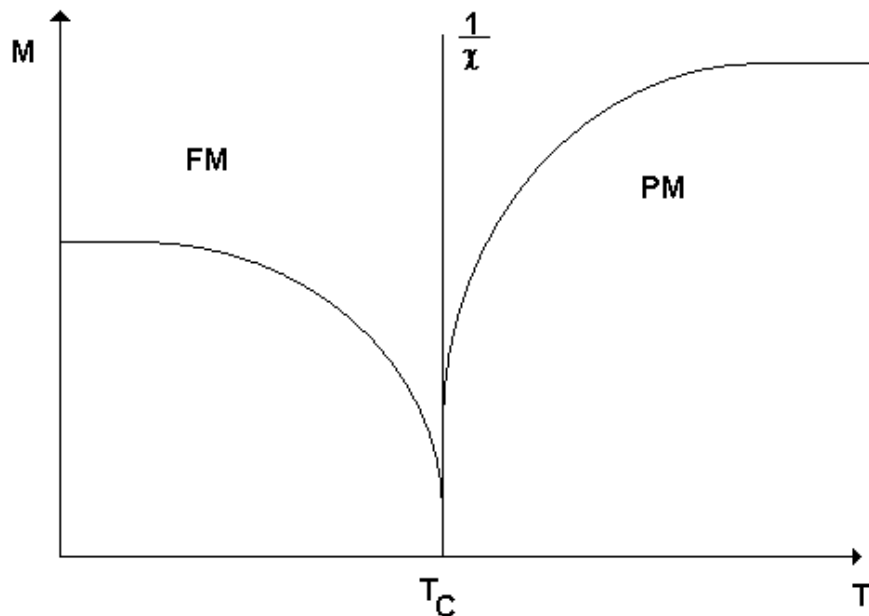


Figura I-18: Temperatura Paramagnética de Curie.

Su signo depende de la tendencia de dicha interacción a alinear a los espines adyacentes paralela o antiparalelamente. Cuando $T \rightarrow T_C$, en la región paramagnética, la ecuación conocida como la Ley de Curie-Weiss diverge, es justo a esa temperatura también llamada temperatura de Curie T_C , donde ocurre la transición del estado paramagnético (desordenado) al estado ferromagnético (ordenado) ^[16].

Un modelo asociado a estas interacciones es la **Temperatura de Curie e Integral de Intercambio**. En él se considera una interacción a través de un campo de intercambio \vec{B}_E , al cual está sometido cada átomo debido a su contorno, también \vec{B}_E es proporcional a la magnetización \vec{M} . En el equilibrio a una temperatura T , dentro de un monodominio, entonces tendremos que:

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \quad (\text{Aproximación de Campo Medio})$$

siendo λ independiente de la temperatura.

Considerando la fase paramagnética al aplicar un campo externo \vec{B}_a , éste originará una magnetización finita que, a su vez, producirá un campo finito de intercambio \vec{B}_E . Por lo tanto:

$$\mu_0 \vec{M} = \chi_P (\vec{B}_a + \vec{B}_E)$$

siendo $\chi_P = \frac{C}{T}$ la susceptibilidad paramagnética.

Entonces:

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{\mu_0 T - C\lambda}$$

donde $T_C = C\lambda$

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

1.2.4.4. Antiferromagnetismo.

Este tipo de comportamiento magnético se presenta en ciertos materiales a temperaturas inferiores a una temperatura llamada temperatura de Néel (T_N), donde el material presenta un ordenamiento antiferromagnético mientras que para temperaturas mayores a esta temperatura crítica, la agitación térmica rompe con ese ordenamiento originando un comportamiento paramagnético regido por la Ley

de Curie-Weiss. En la figura 1-19 se esquematiza el ordenamiento antiferromagnético en un material, donde los átomos interactúan magnéticamente y los momentos magnéticos atómicos se encuentran orientados antiparalelamente y alternados generando en el material una magnetización nula.

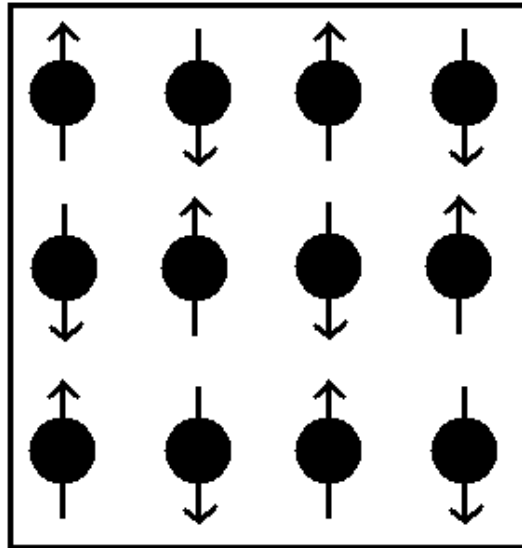


Figura 1-19: Orientación de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

Las sustancias antiferromagnéticas tienen una susceptibilidad positiva pequeña a todas las temperaturas, pero su susceptibilidad varía de manera particular con ella. A priori, se puede catalogar como una anomalía paramagnética; sin embargo, estudios más detallados han demostrado que la estructura magnética de las capas internas es totalmente diferente. La teoría del antiferromagnetismo fue desarrollada por Néel aplicando la teoría del campo molecular al problema. El antiferromagnetismo se caracteriza por una ecuación de estado del tipo:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta}$$

Conocida como Ley de Curie-Néel, en la que θ es constante ^[15].

Dado que en una sustancia en el estado antiferromagnético, los espines están orientados antiparalelos dentro de los dominios, al ordenarse la magnetización disminuye.

La magnetización por lo tanto presenta un máximo, por encima del cual la sustancia se comporta como paramagnética, y su magnetización entonces disminuye al aumentar la temperatura. La magnetización en función del campo es más característica de un paramagneto, sin embargo, el origen del comportamiento

de $M(H)$ en antiferromagnéticos es completamente diferente al de un paramagnetismo de Curie, ya que el estado antiferromagnético tiene orden de largo alcance y los momentos se cancelan mutuamente.

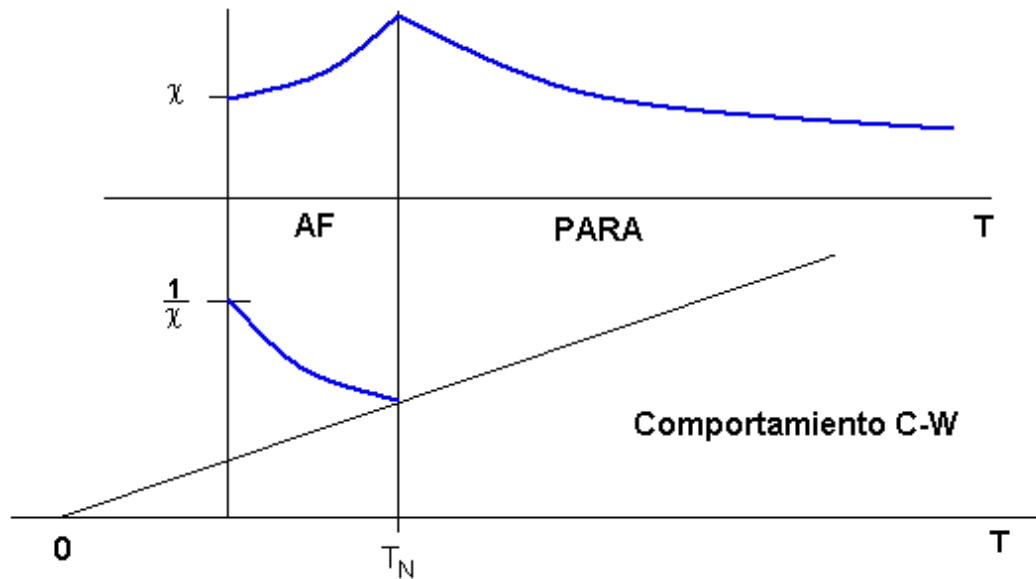


Figura 1-20: Susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.

1.2.4.5. Ferrimagnetismo.

En este ordenamiento se pueden identificar dos sub-redes de átomos, que presentan momentos magnéticos de diferente magnitud y se alinean en direcciones opuestas una con respecto a la otra sub-red. Estas sub-redes, a su vez, se encuentran intercaladas entre sí, es decir, los primeros vecinos de un átomo de una sub-red son átomos correspondientes a la otra ^[14, 17, 18].

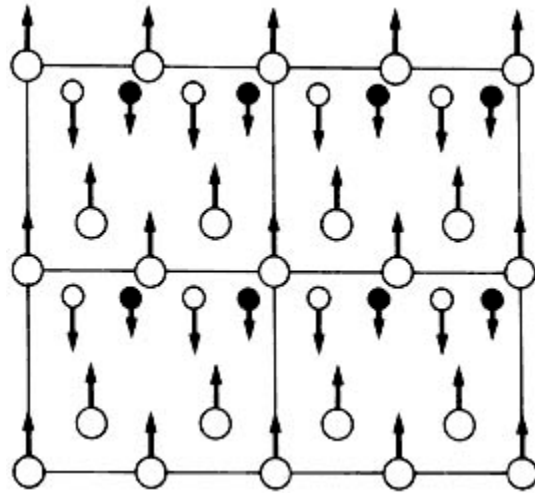


Figura 1-21: Orientación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético.

Los materiales ferrimagnéticos presentan magnetización espontánea debido a la diferencia de los momentos asociados a los átomos que conforman ambas subredes, que puede ser en algunos casos muy intensa. Los ferrimagnetos presentan una transición paramagnética a una temperatura conocida como la temperatura de Curie Ferrimagnética, tal como sucede con el ferromagnetismo.

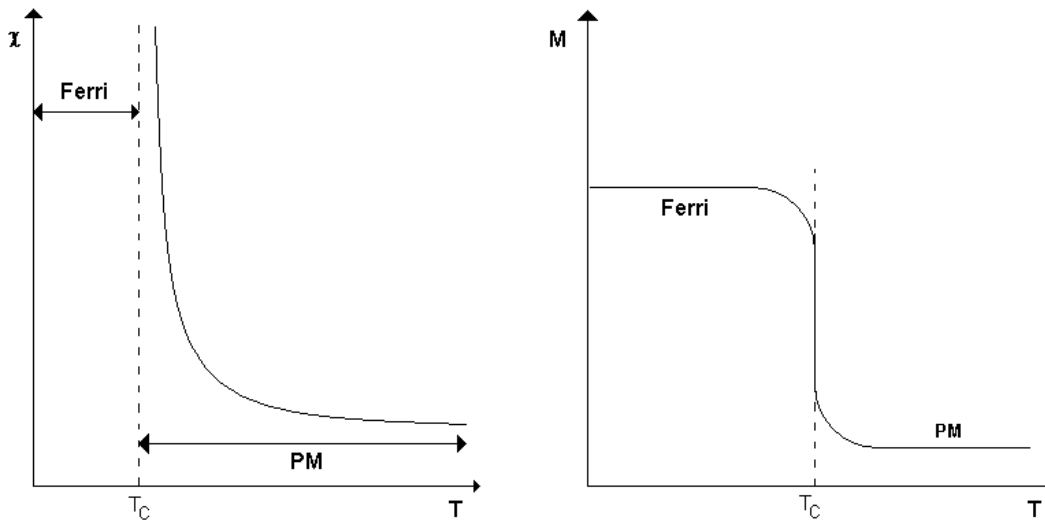


Figura 1-22: Variación tanto de la susceptibilidad magnética χ y de la magnetización M respecto a la temperatura T , para un material ferrimagnético.

1.2.4.6. Superparamagnetismo.

Las partículas finas o nanopartículas presentan un peculiar comportamiento magnético denominado superparamagnetismo, el cual es un efecto debido al tamaño de las partículas solamente (figura 1-23). Al igual que en las variedades magnéticas anteriores, por debajo de una cierta temperatura de transición (temperatura de bloqueo T_B), el material se encuentra en un estado magnético ordenado (ferromagnético o ferrimagnético), presentando una magnetización espontánea, mientras que para temperaturas mayores a T_B , el material exhibe un comportamiento superparamagnético ^[25].

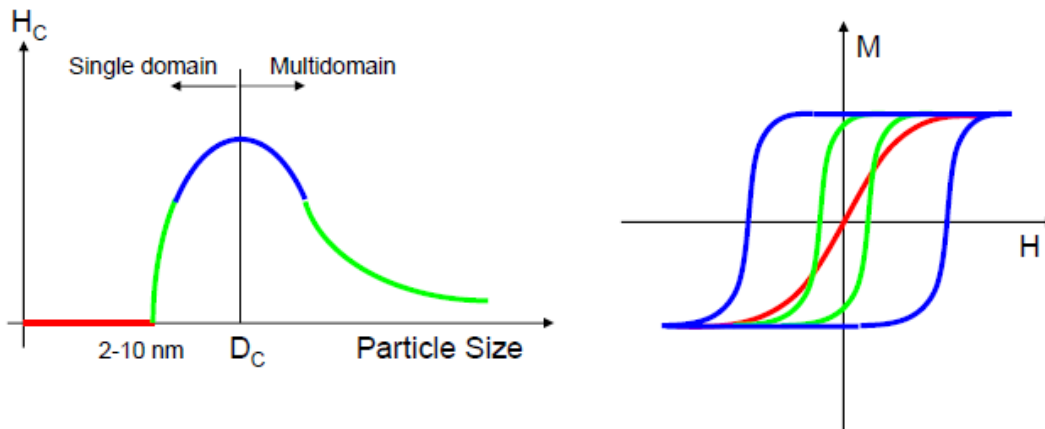


Figura 1-23: Comportamiento del campo coercitivo y la magnetización en un material superparamagnético.

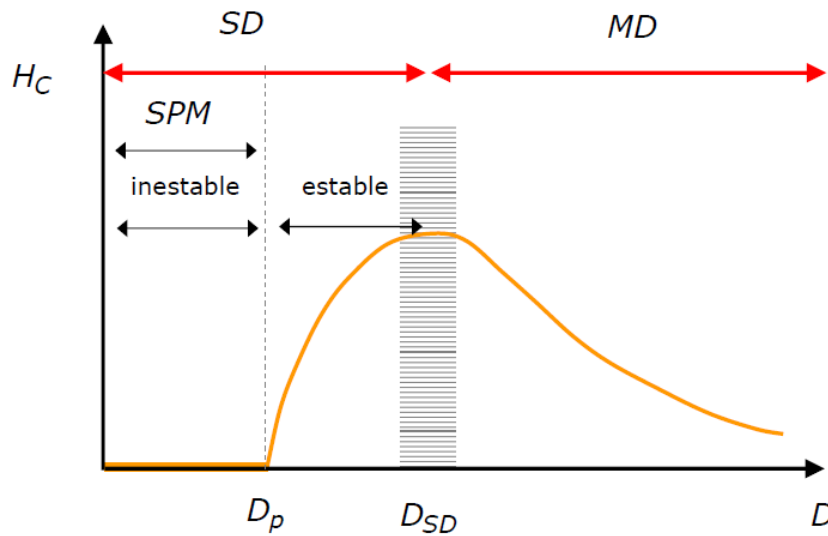


Figura 1-24: Rango en el cual un material presenta monodomios (SD) y multidomios (MD).

Si se mide la magnetización en función del campo magnético aplicado, en la región superparamagnética, se consigue que estos materiales no presentan campo coercitivo H_C ni magnetización remanente M_R , pero sí una considerable magnetización de saturación M_S [25].

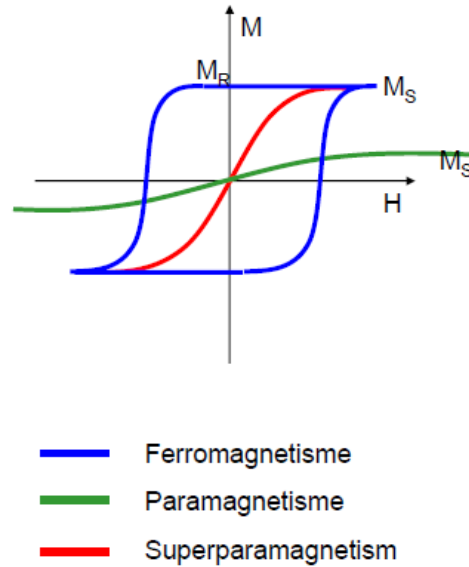


Figura 1-25: Magnetización en función del campo magnético externo.

Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización), como se observa en la figura 1-26. Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética. Este nombre fue introducido por Bean y Livingston por la analogía con sistemas paramagnéticos [58].

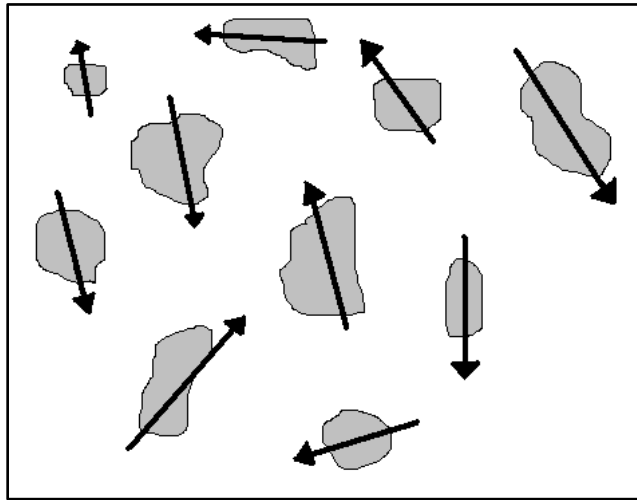


Figura 1-26: Orientación de los momentos magnéticos en un material superparamagnético.

La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, es decir, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector de magnitud $\mu = N \cdot \mu_{atómico}$ donde $\mu_{atómico}$ es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula ^[58].

En el caso más simple, la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de origen magnetocristalina) y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (también conocido como eje fácil), que es la dirección donde preferentemente a lo largo de la misma, o en los casos de películas, donde la magnetización prefiere orientarse a lo largo del plano de la misma (en el caso de campos magnéticos débiles) ^[58].

Dos aspectos del comportamiento superparamagnético los caracterizan: las curvas de magnetización medidas a diferentes temperaturas se suponen cuando son graficadas en función de $\frac{H}{T}$, no hay histéresis y se hace cero la remanencia y la coercitividad. Esto indica que las partículas tienen pequeños diámetros y por lo tanto un valor crítico D_p ^[25].

1.2.4.7. Vidrio de Spin.

Dentro de los diferentes tipos de ordenamiento magnético que son encontrados en sistemas magnéticos, como paramagnético, antiferromagnético, ferromagnético, etc. ^[15], existe un orden magnético definido como vidrio de spin, generalmente observado en bajas temperaturas ^[45].

Este nuevo comportamiento puede ser definido como un sistema magnético con interacciones mixtas entre momentos magnéticos en conflicto debido al desorden ^[33]. El vidrio de spin es caracterizado por un congelamiento aleatorio, pero cooperativo, en una temperatura bien definida T_f o T_{irr} (temperatura de congelamiento). Debajo de T_f aparece un estado metaestable y altamente irreversible sin ordenamiento de largo alcance espacial convencional (ferro o antiferromagnético) ^[46].

Inicialmente el orden vidrio de spin fue observado por Canella, Mydosh y Budnick ^[47] en mezclas binarias metálicas diluidas de AuFe. Este comportamiento también fue observado en otras mezclas binarias como CuMn, AgMn, AuMn y CrMn ^[48 y 49]. Convencionalmente en estos compuestos, la interacción entre los momentos magnéticos 3d es de largo alcance, siendo atribuido un comportamiento oscilante de J_e entre valores positivos o negativos a medida que la distancia entre los momentos magnéticos aumenta. Esta interacción conocida como interacción RKKY resulta de la competencia entre interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas ^[50]. La señal de interacción (ferromagnética o antiferromagnética) es sensible a distancias entre las impurezas \vec{r}_{ij} , su valor está escalado por una constante de red, la cual, en el caso de vidrio de spin, es pequeña comparada con la distancia media entre impurezas ^[51]. Se puede decir que una característica interesante para este tipo de sistemas es que la constante de cambio J es de la forma $J(\vec{r}_{ij})$ y depende fuertemente de la separación entre las impurezas ^[33].

La combinación desorden mas frustración en las interacciones de intercambio son los ingredientes esenciales de un vidrio de spin. El concepto de frustración puede ser fácilmente entendido a través del ejemplo de una red triangular compuesta de un spin de Ising con interacción antiferromagnética como se muestra en la figura 1-27.

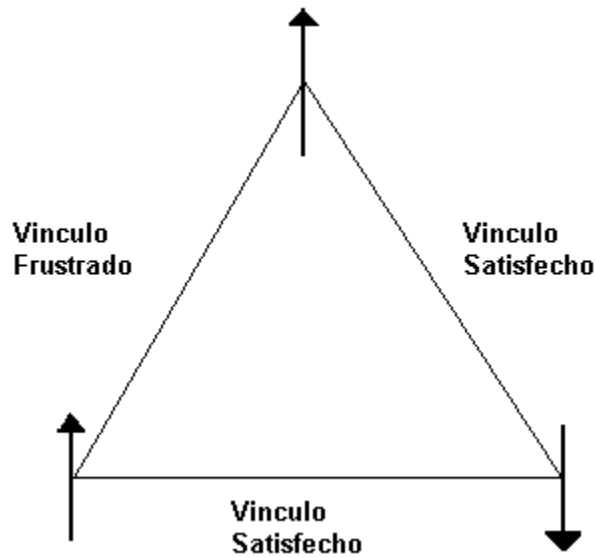


Figura 1-27: Representación esquemática del efecto de frustración en una red triangular.

Se puede apreciar que no es posible satisfacer todos los tres vínculos simultáneamente, ya que existen dos espines alineados en direcciones opuestas, resultando en conflicto para un tercer espín.

Generalmente la frustración se refiere a una situación, en la cual el sistema presenta competencia de interacciones que no pueden ser satisfechas simultáneamente ^[33]. Con relación al desorden, esta es debida a impurezas magnéticas distribuidas de manera aleatoria alterando las propiedades magnéticas. Normalmente existen dos maneras de formar un sistema magnético desordenado. La primera consiste en un desorden “apagado”, situación donde el desorden es independiente del tiempo (impurezas estáticas). El segundo método es desorden “encendido” que ocurre en sistemas dependientes del tiempo (impurezas movibles) ^[52 y 53].

Estos ingredientes conllevan a que aparezcan degeneraciones múltiples en el estado fundamental. Estos son, varias configuraciones de cuasi equilibrio asociadas a mínimos de energía separados uno de los otros por barreras energéticas que pueden ser eventualmente pasadas por efecto de agitación térmica ^[45].

La pregunta básica sobre la naturaleza del acoplamiento entre dos iones de un material vidrio de spin es considerada un problema no resuelto. Por ende se sabe que la causa que permite el ordenamiento antiparalelo en un antiferromagneto es el tipo de interacción interna entre los momentos magnéticos. Procurando explicar las propiedades del vidrio de spin, fueron desarrollados una serie de modelos

teóricos, la gran mayoría basados en el modelo propuesto por Edwards y Anderson (EA) en 1975 ^[33].

En este modelo, en lugar de considerar la aleatoriedad en las posiciones de los espines, ésta fue transferida enteramente para las interacciones. EA propusieron un modelo basado en el hamiltoniano:

$$H = - \sum_{ij} j_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g \mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

donde espines clásicos \vec{S}_i son colocados en sitios de una red regular. \vec{H} , es el campo externo y la interacción de intercambio j_{ij} sólo depende de la separación de los sitios i y j . El desorden es introducido a partir de una distribución Gaussiana de las constantes de intercambio j_{ij} :

$$P(j_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{j}^2}} \exp \left[- \frac{(j_{ij} - j_0)^2}{2\bar{j}^2} \right]$$

donde \bar{j} es la anchura y j_0 es la media de esta distribución de enlaces ^[33]. Considerando que, por debajo de T_f un spin dado apuntando en una cierta dirección tiene una probabilidad finita por un largo período de tiempo de ser encontrado en esa misma dirección, EA propusieron un nuevo parámetro de orden que caracteriza el estado dinámico, y está dado por la expresión:

$$q_{EA}(t) = \overline{\langle S_i(t) \cdot S_i(0) \rangle}$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa la media termodinámica y la barra superior es la media en la población de espines S . En la expresión anterior, q_{EA} describe correlaciones en el tiempo en lugar de correlaciones de largo alcance ^[46 y 54]. A pesar de la aparente simplicidad del modelo de EA, una solución analítica completa para dicho modelo no fue encontrada.

Un nuevo modelo fue introducido por Sherrington y Kirkpatrick (SK) en 1975 ^[33], formulado para espines de Ising con interacciones de largo alcance. La interacción de largo alcance implica que la teoría de campo medio sea exacta para el modelo SK. Por lo tanto, el modelo SK puede ser considerado vidrio de spin con alcance infinito. A pesar de estas drásticas suposiciones, el modelo SK muestra una autentica señal de comportamiento vidrio de spin y podrían relucir desarrollos conceptuales inestimables para la teoría ^[52]. La solución de este modelo en la fase de bajas temperaturas es caracterizada por un único parámetro definido por:

$$q_{SK} = \overline{[\langle S_i \rangle_T^2]}$$

tal que q_{SK} se anula en T_f y se iguala la unidad en $T = 0$. La solución del modelo SK fue posteriormente mostrada por Almeida y Thouless (AT) ^[55] resultando ser inestable por debajo de la temperatura de congelamiento. Una solución estable fue encontrada a través del mecanismo de cambio de las réplicas introducido por Prisi en 1979, donde la permutación de las simetrías es espontáneamente destruida en la fase de vidrio de spin ^[33].

Estos modelos concuerdan con la existencia de un pico en la susceptibilidad magnética como función de la temperatura ^[33].

1.2.5. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

1.2.5.1. Fundamento Teórico.

La resonancia magnética se presenta en materiales que tienen átomos con momento dipolar magnético total y momento angular total no nulo.

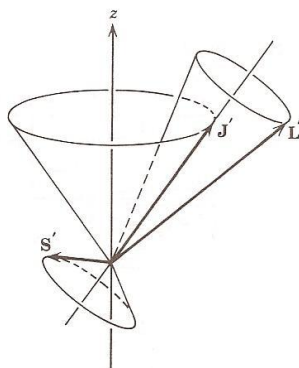


Figura 1-28: Acoplamiento entre el momento angular orbital L y el espín total S que da origen al momento angular total J de un átomo típico. Similarmente, el momento dipolar magnético orbital total μ_L y el momento dipolar magnético de espín total μ_S se acoplan para formar el momento dipolar magnético total μ_J .

Para que en una sustancia se presente el efecto de RPE (*EPR, Electronic Paramagnetic Resonance*), es necesario que ésta tenga espines sin aparear, puesto que espines apareados indican que la molécula tiene un momento magnético permanente nulo y por lo tanto no interacciona con el campo magnético externo.

Fundamentalmente la RPE se emplea para detectar electrones desapareados. Esta técnica experimental utiliza un campo magnético externo y una onda oscilante en el rango de las microondas. El material a ser estudiado se coloca en el campo magnético y se observa la absorción de energía electromagnética ^[19]. En ausencia de campo magnético externo, los espines pueden tomar infinitas

orientaciones y los niveles de energía son degenerados. Si se aplica un campo magnético externo, los espines se alinean paralelamente o antiparalelamente al campo. Por ser el número cuántico de espín S igual a $\frac{1}{2}$ [20], el campo magnético externo cuantifica los electrones desapareados en estados de diferente energía $m = \frac{1}{2}$ y $m = -\frac{1}{2}$, rompiéndose de esta manera la degeneración entre los niveles de energía; la diferencia entre ellos viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta E = g\mu_B H_Z$$

Si de alguna manera se puede introducir energía en el sistema mientras éste está aún en presencia del campo magnético externo, por ejemplo, mediante un segundo campo magnético oscilante perpendicular al primero, la resonancia se obtiene cuando esta energía cumple con la condición [21]:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H_Z$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética, μ_B es el magnetón de Bohr, g es el factor de Landé y H_Z es el campo aplicado en la dirección Z de un sistema de referencia dado. Esta es la ecuación fundamental para analizar la RPE.

El proceso de absorción selectiva de fotones de la energía dada por la ecuación anterior se denomina Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), descubierto por Zavoisky en la Unión Soviética en 1945, e independientemente confirmado por Cumerow y Halliday en los Estados Unidos pocos meses después [22].

Solo las ondas electromagnéticas de frecuencia $\nu = \frac{g\mu_B H_Z}{h}$ tienen exactamente la suficiente cantidad de energía para proveer la diferencia de energía entre dos estados. Solo un quantum electromagnético de esta frecuencia causa la transición entre los estados [23].

La aplicación de un campo magnético estático \vec{H} producirá un desdoblamiento Zeeman de los $2J + 1$ estados en niveles con energía $M_J g \mu_B H$, donde M_J es el número cuántico magnético y g es el factor de desdoblamiento de Landé. Si el átomo no es libre sino que pertenece a un cristal, entonces su momento angular puede describirse por el número cuántico \vec{S} . En éste caso, las energías de los $2S + 1$ niveles desdoblados, se pueden escribir $M_S g \mu_B H$, considerando que el factor de Landé es una especie de factor g variable que determina la relación entre el momento dipolar magnético total y el momento angular total, en estados donde ese momento angular es parcialmente espín y parcialmente orbital. De acuerdo a la regla de selección de la Mecánica Cuántica para la radiación dipolar, sólo son posibles las transiciones entre los niveles adyacentes para los cuales $\Delta M_S = \pm 1$.

Dicha transición se puede inducir mediante la aplicación de un campo magnético oscilante, con frecuencia:

$$\omega = -\frac{geH}{2mc}$$

Esta es la frecuencia de Larmor que considera el efecto de espín por la inclusión del factor g ^[14]. Experimentalmente, se observa que la absorción ocurre solo para frecuencias cercanas o iguales a la frecuencia de Larmor. Se puede pensar que una vez que todos los electrones promovibles hayan sido transferidos al nivel superior, la absorción de fotones va a cesar, esto no es generalmente cierto debido al fenómeno de relajamiento por interacción espín-red. Gracias a este proceso de relajamiento, la resonancia puede observarse entonces de manera continua.

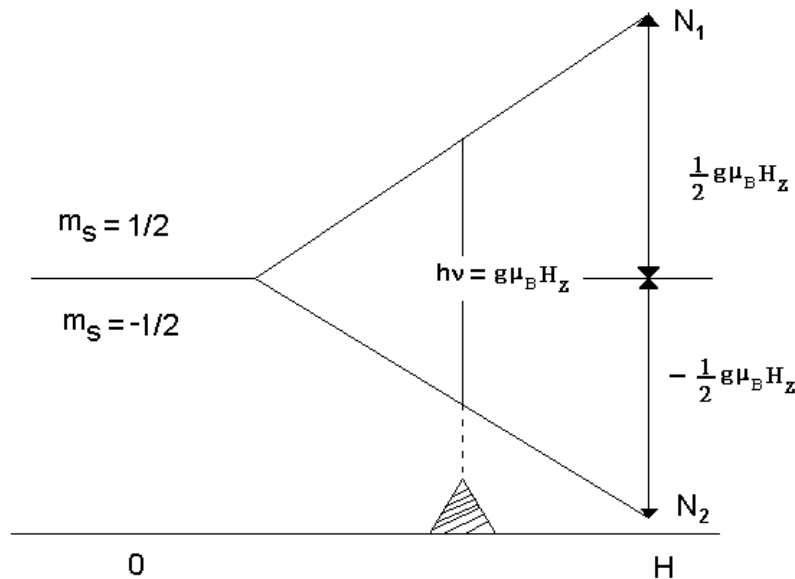


Figura 1-29: Desdoblamiento Zeeman de los niveles de energías de un electrón libre sometido a un campo magnético externo.

1.2.5.2. Forma y ancho de línea.

Dos son las razones fundamentales de que una línea de absorción tenga anchura finita y no aparezca como una función delta de Dirac de altura infinita. Por un lado, la transición ocurre entre niveles de energía y de acuerdo con el principio de incertidumbre, existe un tiempo Δt en el que permanece un sistema en un estado de energía, entonces el sistema tiene una energía dentro de un rango ΔE , en vez de una energía específica; de esta manera se tiene un rango de frecuencia en el cual se produce la absorción. Por otro lado, cuando hay una distribución continua de líneas de resonancias individuales, lo que se observa es su envolvente. En el

primer caso, se dice que el ensanchamiento es homogéneo, en el segundo heterogéneo; el primer proceso determina una forma de línea Lorentziana, en tanto el segundo produce líneas de forma Gaussiana ^[22].

Los mecanismos de ensanchamiento más comunes son:

- Interacción espín-red.
- Interacción dipolo-dipolo.
- Estrechamiento por intercambio.

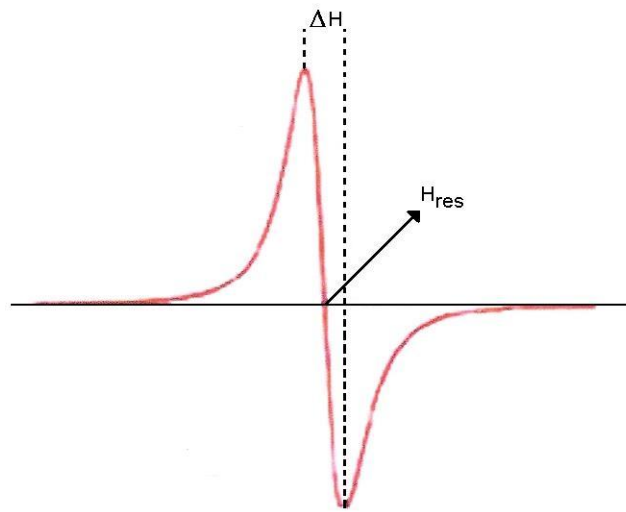


Figura 1-30: Primera derivada de la línea de absorción.

1.2.5.2.1. Interacción espín-red.

Al aumentar la población del nivel superior sobre el valor de equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo dada por la distribución de Boltzman, los electrones van a estar, por así decirlo, más calientes que el medio al que se llama genéricamente red, y van a tender a enfriarse calentando a éste, descendiendo así al nivel sin emisión de fotones. Este fenómeno es conocido como relajamiento por espín-red. Se utiliza para definir el tiempo de relajación espín-red la siguiente expresión ^[22]:

$$T_1 \delta\omega = 1$$

El subíndice se ha colocado en la ecuación para evitar ambigüedad, debido a la existencia de otro tiempo de relajación T_2 , llamado de espín-espín, y relacionado con la coherencia entre la precesión del campo magnético de espines de

diferentes centros. Como T_1 aumenta al disminuir la temperatura, se deduce inmediatamente que el ancho de línea debido a este proceso es menor a bajas temperaturas, aumentando por lo tanto la resolución del espectro de absorción ^[22].

1.2.5.2.2. Interacción dipolo-dipolo.

Dos clases de interacción dipolo-dipolo contribuyen a la anchura de línea, la interacción entre espines electrónicos y la que tiene lugar entre el espín del electrón y los momentos magnéticos de núcleos vecinos. La primera sólo aparece cuando la concentración de espines desapareados es grande, y puede disminuir reduciendo ésta; la segunda es más general y sólo se anula cuando la muestra no tiene núcleos magnéticos.

Ambas interacciones producen un ensanchamiento de la línea de absorción debido a la variedad de orientaciones relativas entre los dipolos y al carácter anisótropo de la interacción ^[22].

1.2.5.2.3. Estrechamiento por intercambio.

Como caso extremo de interacción entre espines pertenecientes a centros paramagnéticos iguales se produce un ensanchamiento debido a las fuerzas de intercambio. Este fenómeno cuántico sin analogía clásica, ocurre cuando dos centros iguales, están suficientemente cerca para que haya superposición significativa de sus funciones de onda; en consecuencia, los electrones del mismo espín intercambian sus orientaciones haciendo desaparecer la estructura hiperfina y reduciendo la anchura de línea alrededor del valor de g correspondiente a esa orientación ^[22].

Capítulo 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. SINTESIS DE OXIDOS TIPO PEROVSKITA.

2.1.1. Método de combustión.

El proceso de síntesis por combustión es un método que consiste en la mezcla de nitratos en una cantidad proporcional de agua destilada colocada en una plancha de calentamiento a una temperatura aproximada de 80 °C. Una vez que los nitratos estaban homogéneamente mezclados, se añadió el compuesto orgánico (combustible) a la solución y se mantuvo hasta observar en la solución un continuo burbujeo. Posteriormente, se procedió al aumento de la temperatura hasta unos 1000 °C a 3000 °C donde se desencadenó la reacción exotérmica [7].

Se sintetizaron compuestos del sistema $Nd_{(1-x)}Sr_xMn_{(1-y)}Fe_yO_3$, para $X = 0,0$ y $Y = 1,0$; $X = 0,3$ y $Y = 0,5$; y por último $X = 1,0$ y $Y = 1,0$.

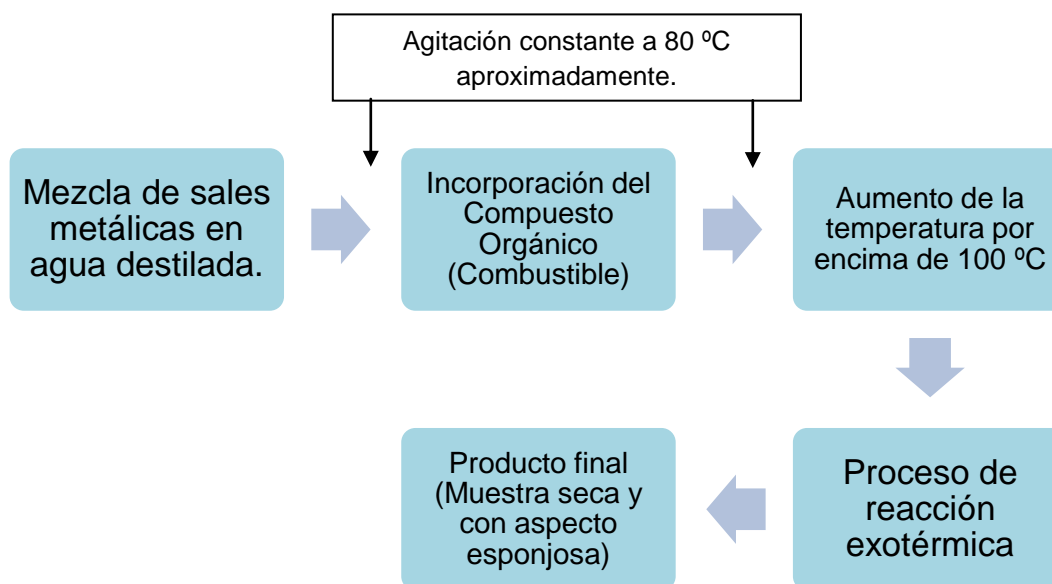
Para la síntesis de estos materiales, se realizaron cálculos estequiométricos (ver apéndice A), que permitieron la obtención de los gramos necesarios de los reactivos a ser usados, así como la cantidad de combustible (en nuestro caso utilizamos Glicina NH_2CH_2COOH), necesaria que debió ser mezclada con los reactivos para la obtención del proceso de combustión y lograr obtener nuestros nanocompuestos. Para tal fin se añadieron los nitratos y 50ml de agua destilada, en un beaker de 250ml, posteriormente se removió la solución con un agitador magnético y se colocó en una plancha a una temperatura aproximada de 80 °C. Cuando se obtuvo una mezcla homogénea de los reactivos, se procedió a añadir la glicina, como es mostrada en la figura 2-1.



Figura 2-1: Proceso de mezcla de nitratos dentro de un beaker de 250ml, colocado sobre una plancha.

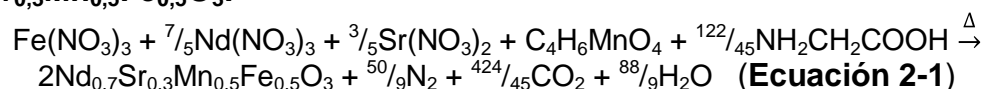
Una vez que la solución se evaporó a la mitad de su cantidad total, se procedió a retirar el termómetro y el agitador magnético. Posteriormente, se elevó la temperatura de calentamiento hasta el máximo que otorga la plancha. Luego de cierto tiempo (aproximadamente 15 minutos), se observó como comenzaba a desencadenarse la reacción de combustión, produciendo el compuesto deseado.

El esquema de la síntesis se muestra a continuación:

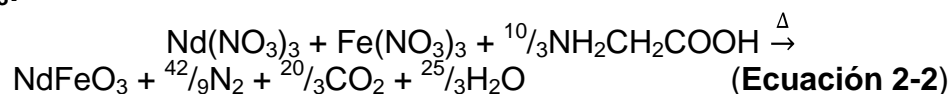


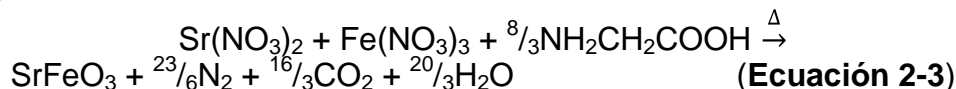
A continuación se presentan las ecuaciones químicas que describen la síntesis, en base a las cuales se realizaron los cálculos presentados en el apéndice A para el $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, NdFeO_3 y SrFeO_3 :

$\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$:



NdFeO_3 :



SrFeO₃:

Luego, se separó una porción de cada material sintetizado para luego someterlo a tratamiento térmico en atmosfera abierta (Calcinación), mientras que la porción de material restante se almacenó para utilizarlo como referencia en algunas medidas o para posteriores tratamientos térmicos de interés. Para el proceso de calcinación, los compuestos Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃ y NdFeO₃ fueron colocados en un crisol cada uno e introducido en un horno convencional de forma tubular, controlado electrónicamente. Este proceso se realizó de la siguiente manera: se aumento la temperatura a razón de 1°C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 650 K y se mantuvo por espacio de 5 horas. Posteriormente, se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este procedimiento también fue realizado para el compuesto SrFeO₃ donde su temperatura de calcinación fue de 1000 K.

En el Apéndice A, se presentan los cálculos de las cantidades necesarias de cada reactivo para sintetizar 4 gramos de los compuestos Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃, NdFeO₃ y SrFeO₃.

A continuación, se presentan las cantidades utilizadas para su pesaje de los reactivos calculados de manera teórica y experimental en los distintos compuestos sintetizados.

4 g de Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃:

REACTIVO	GRAMOS CALCULADOS (g)	GRAMOS EXPERIMENTALES (± 0,0001) (g)
Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (Aldrich)	5,3269	5,3320
Sr(NO ₃) ₂ (Riedel-de Haën)	1,1116	1,1186
C ₄ H ₆ MnO ₄ · 4H ₂ O (Riedel-de Haën)	2,1364	2,1390
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (Riedel-de Haën)	3,5755	3,5813
NH ₂ CH ₂ COOH (Riedel-de Haën)	4,5195	4,5242

Tabla 2-1: Cantidades en gramos (teórico y experimental) de los reactivos para sintetizar 4 g de Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃ por Combustión.

4 g de NdFeO₃:

REACTIVO	GRAMOS CALCULADOS (g)	GRAMOS EXPERIMENTALES (± 0,0001) (g)
Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (Aldrich)	7,0733	7,0754
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (Riedel-de Haën)	6,6454	6,6474
NH ₂ CH ₂ COOH (Riedel-de Haën)	4,8648	4,8674

Tabla 2-2: Cantidades en gramos (teórico y experimental) de los reactivos para sintetizar 4 g de NdFeO₃ por Combustión.

4 g de SrFeO₃:

REACTIVO	GRAMOS CALCULADOS (g)	GRAMOS EXPERIMENTALES (± 0,0001) (g)
Sr(NO ₃) ₂ (Riedel-de Haën)	4,4656	4,4671
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (Riedel-de Haën)	8,6118	8,6188
NH ₂ CH ₂ COOH (Riedel-de Haën)	5,2284	5,2326

Tabla 2-3: Cantidades en gramos (teórico y experimental) de los reactivos para sintetizar 4 g de SrFeO₃ por Combustión.

MATERIALES SINTETIZADOS	GRAMOS EXPERIMENTALES (± 0,0001) (g)
Nd _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	3,7929
NdFeO ₃	3,5825
SrFeO ₃	3,7813

Tabla 2-4: Cantidades en gramos experimentales de los materiales sintetizados por Combustión (4 g Teóricos).

Podemos observar que la cantidad de los materiales sintetizados está muy cercana al valor calculado, lo que nos revela que hubo buena manipulación estequiométrica de los reactivos.

Cabe destacar que el NdFeO₃, fue el material más violento en el momento de desencadenar la combustión y se perdió aproximadamente un 10% del material final, lo que nos explica el por qué hubo más discrepancia en los gramos experimentales con respecto a los gramos teóricos.

2.1.2 Método de Sol-Gel.

Esta técnica es una variación del proceso a partir de ácidos carboxílicos para formar geles de carboxilatos (Técnica de los Carboxilatos), patentada por **Pechini**^[10] en el año de 1967. La técnica también es conocida como el Método de los Citratos y en ella se utiliza *Etilenglicol* como solvente para los complejos metálicos carboxílicos.

Se sintetizaron compuestos del sistema $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$, para $X = 0,0$ y $Y = 1,0$; y $X = 1,0$ y $Y = 1,0$.

Para la síntesis de los materiales, se realizaron cálculos estequiométricos (ver apéndice A), para la obtención de los gramos necesarios de los reactivos necesarios. Como solvente se utilizó Etilenglicol

Se añadieron los nitratos respectivos al compuesto a sintetizar y 50ml de agua destilada, en un beaker de 250ml de capacidad. Luego se colocó el beaker en una plancha para remover la solución con un agitador magnético por 15 minutos y se colocó a 80°C aproximadamente. Después se adicionó el ácido cítrico y se removió por 15 minutos más. Cuando se removieron por completo los reactivos con el ácido (15 minutos), se añadió el Etilenglicol. Luego de aproximadamente 3 horas, se obtuvo una resina amorfa (figura 2-3).



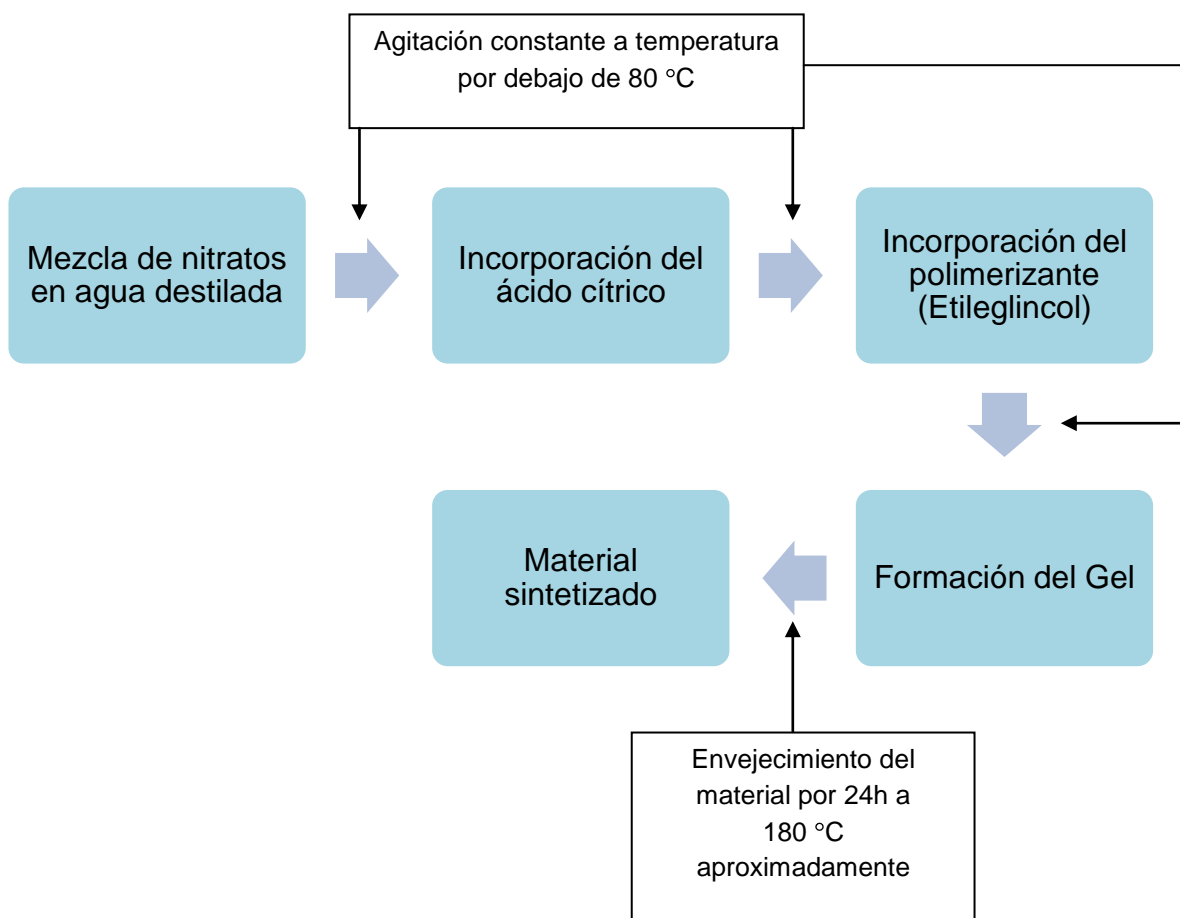
Figura 2-2: Agitación de los reactivos en las planchas (Sol-Gel).



Figura 2-3: Resina amorfa resultante del proceso de Sol-Gel (SrFeO_3).

Luego, se dejó la resina enfriando a temperatura ambiente para después llevarla a envejecimiento a una temperatura de aproximadamente 180°C por 24 horas en una estufa convencional.

El esquema de la síntesis se muestra a continuación:



Luego, se separó una porción de cada material sintetizado para someterlo a tratamiento térmico en atmosfera abierta (Calcinación), mientras que la porción de material restante se almacenó para utilizarlo como referencia en algunas medidas o para posteriores tratamientos térmicos de interés. Para el proceso de calcinación, los compuestos $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ y NdFeO_3 fueron colocados en un crisol cada uno e introducido en un horno convencional de forma tubular, controlado electrónicamente. Este proceso se realizó de la siguiente manera: se aumentó la temperatura a razón de 1°C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 650 K y se mantuvo por espacio de 12 horas. Posteriormente, se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este procedimiento también fue realizado para el compuesto SrFeO_3 donde su temperatura de calcinación fue de 1000 K.

De acuerdo con el Apéndice A, se realizaron los cálculos de las cantidades necesarias de cada reactivo para sintetizar 4 gramos de los compuestos NdFeO₃ y SrFeO₃

A continuación, son presentadas las cantidades utilizadas para su pesaje de los reactivos calculados de manera teórica y experimental en los distintos compuestos sintetizados.

4 g de NdFeO₃:

REACTIVO	CANTIDADES CALCULADAS	CANTIDADES EXPERIMENTALES (± 0,0001)
Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (Aldrich)	7,0733 g	7,0767 g
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (Riedel-de Haën)	6,6454 g	6,6472 g
C ₆ H ₈ O ₇ H ₂ O (Riedel-de Haën)	6,8005 g	6,8034 g
Etilenglicol (Riedel-de Haën)	12ml	~ (12 ± 1) ml

Tabla 2-5: Cantidades (teórico y experimental) de los reactivos para sintetizar 4 g de NdFeO₃ por Sol-Gel.

4 g de SrFeO₃:

REACTIVO	CANTIDADES CALCULADAS	CANTIDADES EXPERIMENTALES (± 0,0001)
Sr(NO ₃) ₂ (Riedel-de Haën)	4,4656 g	4,4663 g
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (Riedel-de Haën)	8,6118 g	8,6135 g
C ₆ H ₈ O ₇ H ₂ O (Riedel-de Haën)	8,8280 g	8,8287 g
Etilenglicol (Riedel-de Haën)	12ml	~ (12 ± 1) ml

Tabla 2-6: Cantidades (teórico y experimental) de los reactivos para sintetizar 4 g de SrFeO₃ por Sol-Gel.

MATERIALES SINTETIZADOS	GRAMOS EXPERIMENTALES (± 0,0001) (g)
NdFeO ₃	9,3636
SrFeO ₃	9,6448

Tabla 2-7: Cantidades en gramos experimentales de los materiales sintetizados por Sol-Gel (4 g teóricos).

Podemos observar que la cantidad de gramos experimentales se aleja mucho de los gramos teóricos. Posiblemente, esto es debido a que al momento de calcinar los materiales sintetizados, no se alcanzó la temperatura mínima de calcinación para que se desprendiera el materia orgánico de la perovskita. Refiriéndonos a [30], podemos observar que para la estructura SrFeO₃, se realizó un análisis térmico, la cual revela que para una temperatura de 1000 °C se pierde cerca del 65%, que viene representando un porcentaje aproximado del todo el material orgánico.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

2.2.1. Difracción de Rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en el Instituto Nacional de Geología y Minería en Caracas-La Florida, Venezuela. El equipo utilizado es un Xpert Pro, marca Phillips, con un goniómetro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20.

Los análisis fueron realizados a través de la técnica Difracción de Rayos X, bajo los siguientes parámetros:

- Temperatura: Ambiente.
- Radiación K α : Co (1,7890 Å).
- Rango de Barrido: 5° a 90°.
- Velocidad de Barrido: 0,6° por minuto.
- Voltaje: 40 KV
- Corriente: 20 mA.

Se utilizó el programa PANalytical X'Pert HighScore versión 1.0d y la base de datos del programa PCPDFWIN versión 2.02 para identificar los picos y las fases formadas.



Figura 2-4: Equipo de Rayos X Xpert Pro, marca Phillips.

2.2.2. Microscopía Electrónica.

2.2.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para determinar el tamaño y la forma de las partículas que conforman los materiales perovskíticos sintetizados, se tomaron imágenes utilizando un microscopio electrónico de transmisión modelo **JEOL JEM 1220**, ubicado en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar.

Para dispersar las partículas de los materiales sintetizados, se colocó una pequeña cantidad en metanol y se le aplicó ultrasonido. Luego, mediante una pipeta Pasteur, se colocó una pequeña gota de la solución en un portamuestra y se introduce en el interior del MET. Para la toma de las micrografías, se le aplicó al MET un voltaje acelerador de 100 KV.



Figura 2-5: Equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión, marca JEOL JEM 1220.

2.2.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Con la finalidad de estudiar la dinámica de la interacción entre los espines, fueron realizadas medidas de RPE en función de la temperatura en el intervalo entre 90K hasta 660K, para diferentes concentraciones del sistema $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Esto permitió el estudio del comportamiento del alargamiento de línea pico-pico ΔH_{pp} como función de la temperatura.

Las medidas a temperatura ambiente fueron realizadas en el Laboratorio de Paramagnetismo de la Universidad Central de Venezuela, mientras que las medidas en el rango de 90K a 660K fueron realizadas en el Laboratorio de Materia Condensada en el IVIC. Estos equipos constan de una consola de control, una fuente de microondas, una cavidad para las muestras, un electroimán, bobinas de modulación, diodo detector de estado sólido y equipamientos electrónicos para la adquisición de datos que están en una computadora. La onda electromagnética generada por una válvula Klystron, es conducida a través de una guía de ondas hasta la cavidad resonante. Dicha cavidad se encuentra entre los polos de un electroimán. La muestra fue insertada en la cavidad, en la región donde el campo magnético es máximo. Para la obtención del espectro de resonancia, la frecuencia de microondas se fijó (9,54 GHz) y el campo magnético del electroimán fue variado (0-10.000 Gauss).



Figura 2-6: Equipo de RPE de la UCV.



Figura 2-7: Equipo de RPE del IVIC.

Capítulo 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

3.1.1. Difracción de Rayos X.

Para iniciar esta discusión son presentados los difractogramas de rayos X para el sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ con concentraciones $(X=0,0; Y=1,0)$, $(X=1,0; Y=1,0)$ y $(X=0,3; Y=0,5)$ sintetizados por el método de Combustión y calcinados a 650K, 1000K y 650K respectivamente, utilizando el método de difracción en polvo, con la finalidad de determinar el tipo de estructura, las fases cristalinas y sus respectivos parámetros de red.

- NdFeO_3 calcinado a 650 K:

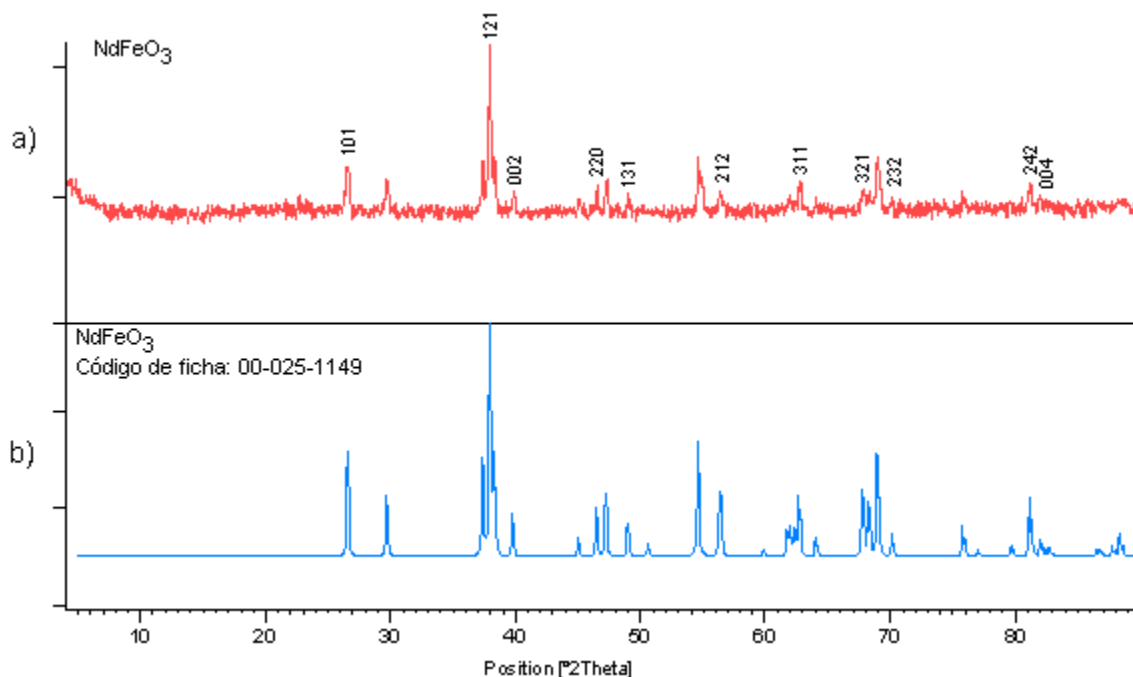


Figura 3-1: a) Difractograma correspondiente a NdFeO_3 sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 650 K y b) ficha cristalográfica correspondiente al NdFeO_3 (00-025-1149).

$(2\theta \pm 0,00001)^\circ$	$h k l$	$(d \pm 0,00001) \text{ \AA}$
26,52904	1 0 1	3,89844
38,00652	1 2 1	2,74700
38,38100	0 0 2	2,72120
46,59914	2 2 0	2,26144
49,06839	1 3 1	2,15416
56,44609	2 3 0	1,89147
67,84665	3 2 1	1,60278
70,10948	2 3 2	1,55736
75,87469	3 3 1	1,45492
81,21342	2 4 2	1,37431
82,01072	0 0 4	1,36327

Tabla 3-1: Resultados estructurales del NdFeO_3 sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 650 K.

En la figura 3-1 a), podemos observar que existe una gran concordancia entre los resultados obtenidos y la ficha cristalográfica utilizada para este compuesto, el cual corresponde al número 00-025-1149, perteneciente al compuesto NdFeO_3 .

Para la obtención de los resultados fue utilizado el programa PANalytical X'pert HighScore y la base de datos del programa PCPDFWIN versión 2.02, encontrándose que el sistema NdFeO_3 presenta una estructura ortorrómbica, con parámetros de red a: 5,59 Å; b: 7,74 Å; c: 5,44 Å, los cuales concuerdan con los mostrados en la ficha cristalográfica 00-025-1149, perteneciente al compuesto NdFeO_3 , cuyos parámetros son a: 5,58 Å; b: 7,76 Å; c: 5,45 Å. Dichos parámetros de red fueron calculados a través de la formula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- SrFeO_3 calcinado a 1000 K:

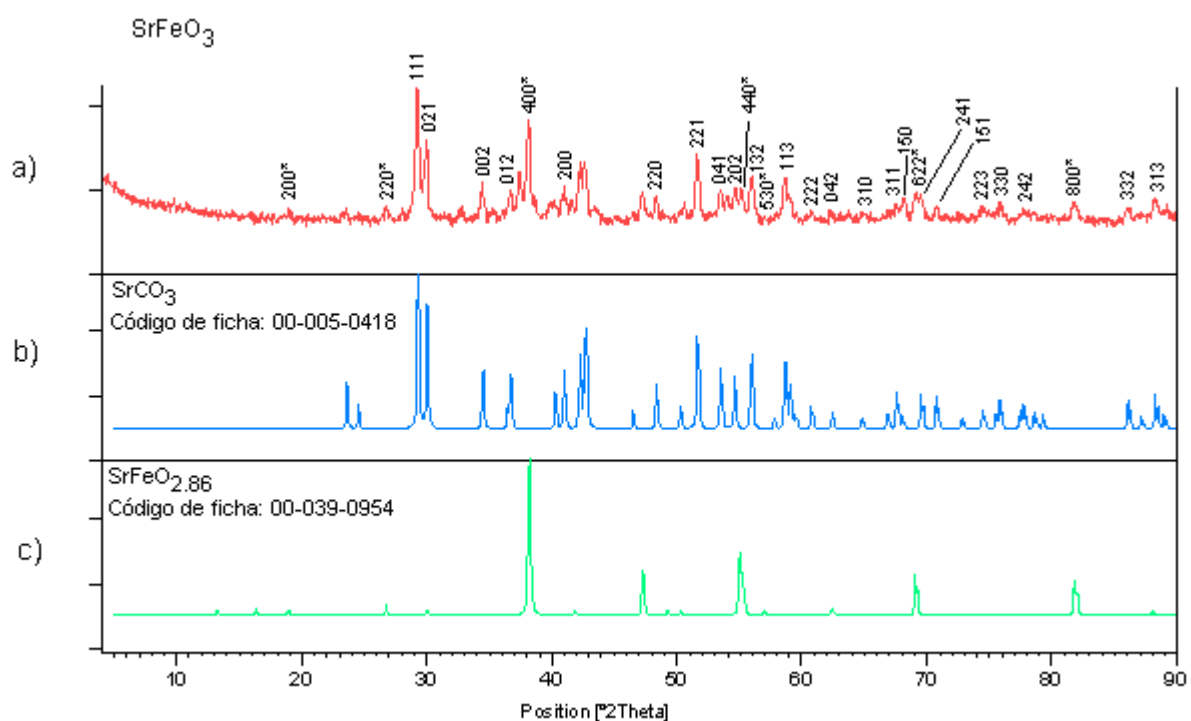


Figura 3-2: a) Difractograma correspondiente a SrFeO_3 sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 1000 K, b) ficha cristalográfica correspondiente al SrCO_3 (00-005-0418) y c) ficha cristalográfica correspondiente al $\text{SrFeO}_{2.86}$.

$(2\theta \pm 0,00001)^\circ$	$h k l$	$(d \pm 0,00001) \text{ \AA}$
18,94170*	2 0 0*	5,43609*
26,74917*	2 2 0*	3,86693*
29,29151	1 1 1	3,53772
29,97520	0 2 1	3,45882
34,48406	0 0 2	3,01774
36,72482	0 1 2	2,83940
38,16366*	4 0 0*	2,73611*
41,02483	2 0 0	2,55268
48,43331	2 2 0	2,18067
51,62942	2 2 1	2,05410
53,56788	0 4 1	1,98498
54,69305	2 0 2	1,94720
55,15197*	4 4 0*	1,93225*
55,97829	1 3 2	1,90598
56,97454*	5 3 0*	1,87537*
58,75547	1 1 3	1,82338
60,78823	2 2 2	1,76795
62,40206	0 4 2	1,72666
64,96748	3 1 0	1,66552
67,69543	3 1 1	1,60593
68,24073	1 5 0	1,59464
69,11139*	6 2 2*	1,57700*
69,60821	2 4 1	1,56715
70,81222	1 5 1	1,54390
74,50977	2 2 3	1,47760
75,91031	3 3 0	1,45434
77,72591	2 4 2	1,42557
81,82025*	8 0 0*	1,36589*
85,94415	3 3 2	1,31225
88,25242	3 1 3	1,28473

Tabla 3-2: Resultados estructurales SrFeO₃ sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 1000 K. En negrilla y asterisco se indica SrFeO_{2.86} (00-039-0954) y en normal se indica SrCO₃ (00-005-0418).

Se puede observar que el compuesto SrFeO₃ presenta una mezcla de fases cristalográficas del tipo ortorrómbica y tetragonal. A través del mismo programa utilizado para el compuesto NdFeO₃, se encontró que dichas fases pertenecen a las estructuras SrFeO_{2.86} (figura 3-2 c) y SrCO₃ (figura 3-2 b). Para este compuesto sintetizado no se pudo calcular los parámetros de red debido a la mezcla de fases existente. Como conclusión podemos decir que esta presencia de mezclas de fases pudiera estar relacionada con el exceso de glicina que se colocó para la síntesis del compuesto, ya que se adicionó un 20% más de lo calculado y

posiblemente no reaccionó en el proceso de combustión. Refiriéndonos a la ecuación 2-3, observamos que como resultado final se obtienen carbonatos y es posible que la reacción de combustión tuvo más tendencia a formar SrCO_3 que $\text{SrFeO}_{2.86}$. Otra posible hipótesis que pudiese explicar la mezcla de fases presente es que no se alcanzó una temperatura óptima de calcinación, ya que refiriéndonos a [5], la temperatura necesaria para la formación de una monofase se encuentra alrededor de 1000 °C.

- $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ calcinado a 650 K:

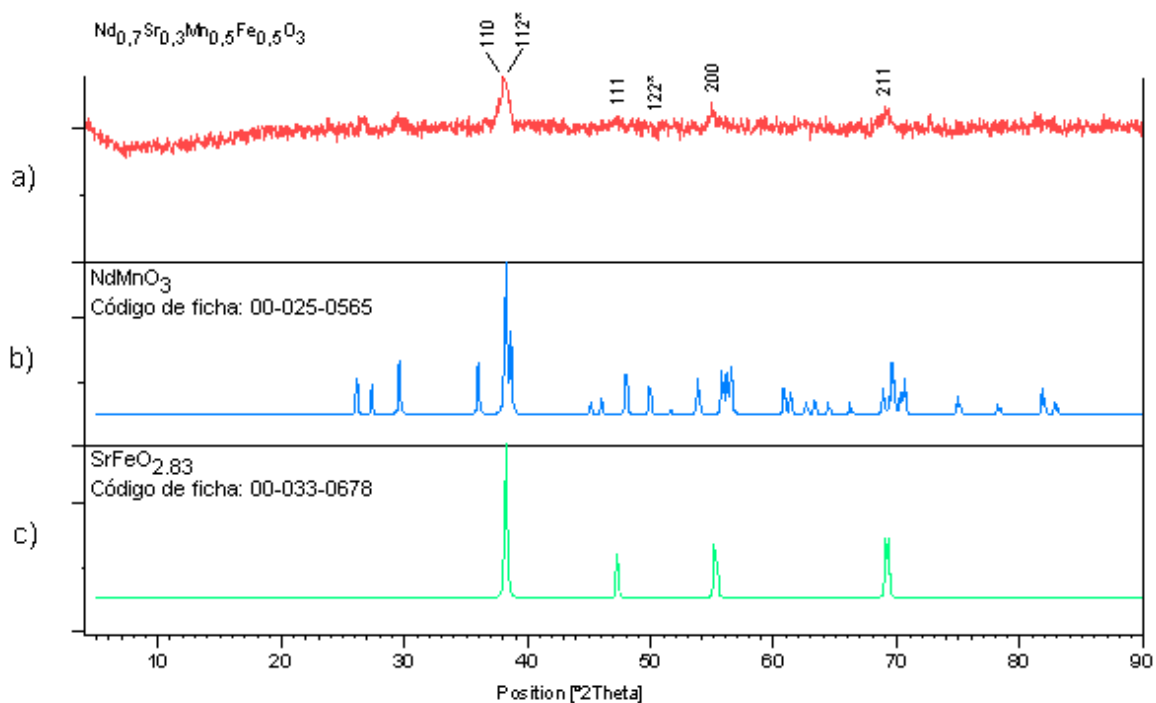


Figura 3-3: a) Difractograma correspondiente a $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 650 K, ficha cristalográfica correspondiente al NdMnO_3 (00-025-0565) y c) ficha cristalográfica correspondiente al $\text{SrFeO}_{2.83}$ (00-033-0678).

$(2\theta \pm 0,00001)^\circ$	$h k l$	$(d \pm 0,00001) \text{ \AA}$
38,14550	1 1 0 1 1 2*	2,73737
47,09579	1 1 1	2,23892
50,04917*	1 2 2*	2,11459*
54,98847	2 0 0	1,93754
69,16959	2 1 1	1,57584

Tabla 3-3: Resultados estructurales $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 650 K. En negrilla y asterisco se indica NdMnO_3 (00-025-0565) y en normal se indica $\text{SrFeO}_{2,83}$ (00-033-0678).

En la figura 3-3 a), se puede apreciar cómo la estructura tiende a hacerse más amorfa, indicando posiblemente que no hubo una formación de fase o el tamaño de partícula es muy pequeño, dando como resultado un ensanchamiento de los picos del difractograma. Los resultados encontrados para este sistema, mostraron que las estructuras que más se aproximan son NdMnO_3 (00-025-0565) y $\text{SrFeO}_{2,83}$ (00-033-0678) las cuales se muestran en las figuras 3-3 b) y 3-3 c). Cabe destacar que debido a la cantidad de picos presentes en el difractograma, existe la posibilidad de que el compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ tenga alta simetría, pudiendo adoptar una fase cristalográfica del tipo cúbica o del tipo tetragonal. Los parámetros de red no pudieron ser calculados debido a que la estructura del material sintetizado tiende a hacerse amorfa, además que no existe bibliografía previa para este nuevo compuesto.

Otro de los resultados obtenidos en el sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, fue la determinación a través de los difractogramas del tamaño de partícula, para el cual fue utilizado la ecuación de Scherrer,

$$D_p = \frac{0,94 \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (\text{Formula de Scherrer})$$

donde θ es el ángulo de difracción del pico más intenso, $\beta_{\frac{1}{2}}$ es el ancho de pico a media altura y λ es la longitud de onda de los rayos X utilizado (Cobalto), encontrándose que para los sistemas NdFeO_3 y SrFeO_3 , su tamaño de partícula es muy próximo, mientras que para el compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ su tamaño de partícula disminuye considerablemente; resultado que posiblemente esté relacionado con el ensanchamiento de los picos presentes en el difractograma de la figura 3-3 a). Dichos resultados se presentan en la tabla 3-4.

Material sintetizado	Tamaño de partícula ± 0,1 (nm)
NdFeO ₃ calcinado a 650 K	70,8
SrFeO ₃ calcinado a 1000 K	60,6
Nd _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ calcinado a 650 K	20,7

Tabla 3-4: Tamaño de partícula de los materiales sintetizados por el método de Combustión, calculado a partir de la formula de Scherrer.

Posteriormente, como una manera de comparación entre las muestras obtenidas por el método de combustión y el método de Sol-Gel, fueron realizadas medidas de difracción de rayos X a las muestras NdFeO₃, calcinada a 650K y SrFeO₃, calcinada a 1000K.

- NdFeO₃ calcinado a 650 K:

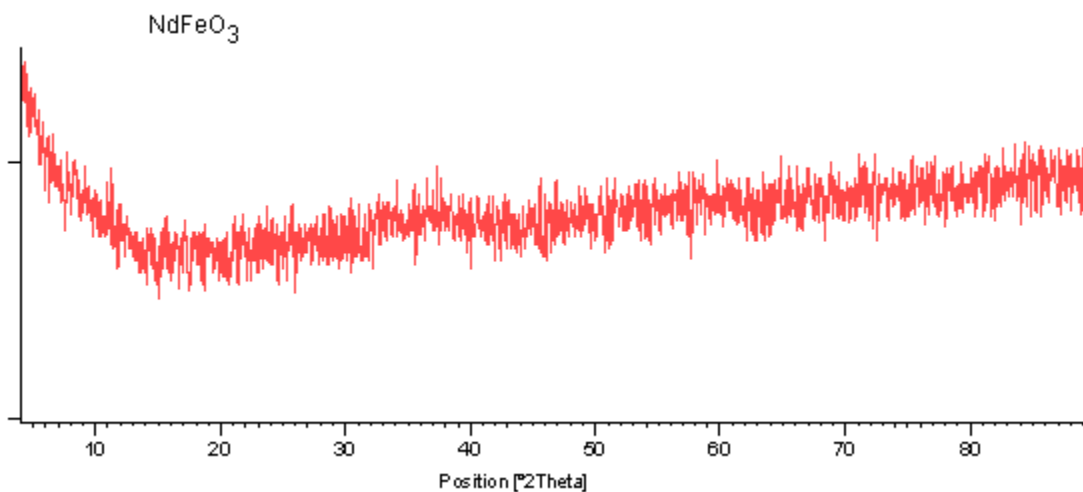


Figura 3-4: Difractograma correspondiente a NdFeO₃ sintetizado por el método de Sol-Gel y calcinado a 650 K.

En la figura 3-4 se puede apreciar que no hubo una clara formación de la fase deseada observándose gran intensidad de ruido en la señal. Esto pudiera ser debido a que no se logró alcanzar la temperatura mínima necesaria para que se desprendiera el material orgánico de las muestras. Otra razón pudiera ser que exista un exceso de ácido cítrico o etilenglicol que se agregó a la mezcla de los reactivos, ya que el medio ácido de la solución afecta directamente al tamaño de partícula y el etilenglicol afecta directamente a la polimerización o formación del gel.

- SrFeO₃ calcinado a 1000 K:

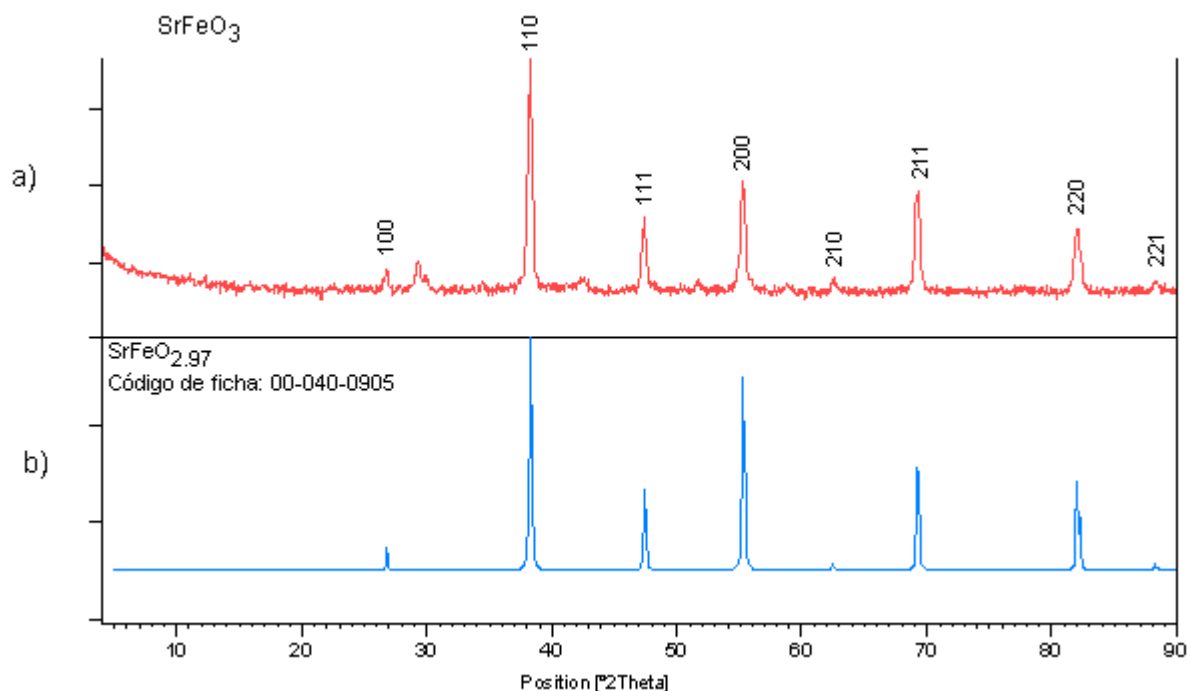


Figura 3-5: Difractograma correspondiente a SrFeO₃ sintetizado por el método de Sol-Gel y calcinado a 1000 K y ficha cristalográfica correspondiente al SrFeO_{2,97} (00-040-0905).

$(2\theta \pm 0,00001)^\circ$	$h k l$	$(d \pm 0,00001) \text{ \AA}$
26,83297	1 0 0	3,85508
38,31140	1 1 0	2,72596
47,43645	1 1 1	2,22376
55,34389	2 0 0	1,92607
62,59326	2 1 0	1,72192
69,31834	2 1 1	1,57288
82,04764	2 2 0	1,36277
88,35068	2 2 1	1,28360

Tabla 3-5: Resultados estructurales SrFeO₃ sintetizado por el método de Sol-Gel y calcinado a 1000 K

En la figura 3-5 a), podemos observar como los picos de reflexión concuerdan con los picos pertenecientes a la ficha cristalográfica 00-040-0905 (figura 3-5 b), encontrándose que la estructura al cual pertenece el sistema es del tipo perovskita cúbica simple con parámetro de red a : 3,86 Å, el cual concuerdan con el mostrados en la ficha cristalográfica 00-040-0905, perteneciente al compuesto SrFeO_{2,97}, cuyo parámetro es a : 3,86 Å.

Dichos parámetros de red fueron calculados a través de la fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Podemos decir que a diferencia de la muestra SrFeO₃ obtenida por el método de combustión, la cual presentó una mezcla de fases cristalográficas del tipo ortorrómbica y tetragonal, podemos afirmar que el método Sol-Gel permitió obtener un material monofase y que para sintetizar este compuesto, resultó ser más favorable.

En la tabla 3-6 se presentan de manera resumida, los resultados de los tamaños promedio de partícula del SrFeO₃ obtenidos por los métodos de combustión y sol-gel, pudiéndose observar que dicho tamaño entre un método y otro difiere en 19,2 ± 0,1 nm.

SrFeO ₃	Tamaño de partícula ± 0,1 (nm)
Combustión	60,6
Sol-Gel	41,4

Tabla 3-6: Tamaños promedio para el SrFeO₃ calculados mediante Scherrer, sintetizado por el método de combustión y por el método de sol-gel.

Cabe destacar que este método se realizó para comparar tamaño de partícula con el método de combustión. Es por eso que se calcinaron a la misma temperatura.

3.1.2. Microscopía Electrónica.

3.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Una vez realizados los análisis de rayos X en los diferentes compuestos, se procedió con la toma de micrografías a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), con la finalidad de observar su morfología, además de determinar el tamaño medio de partícula en los diferentes compuestos.

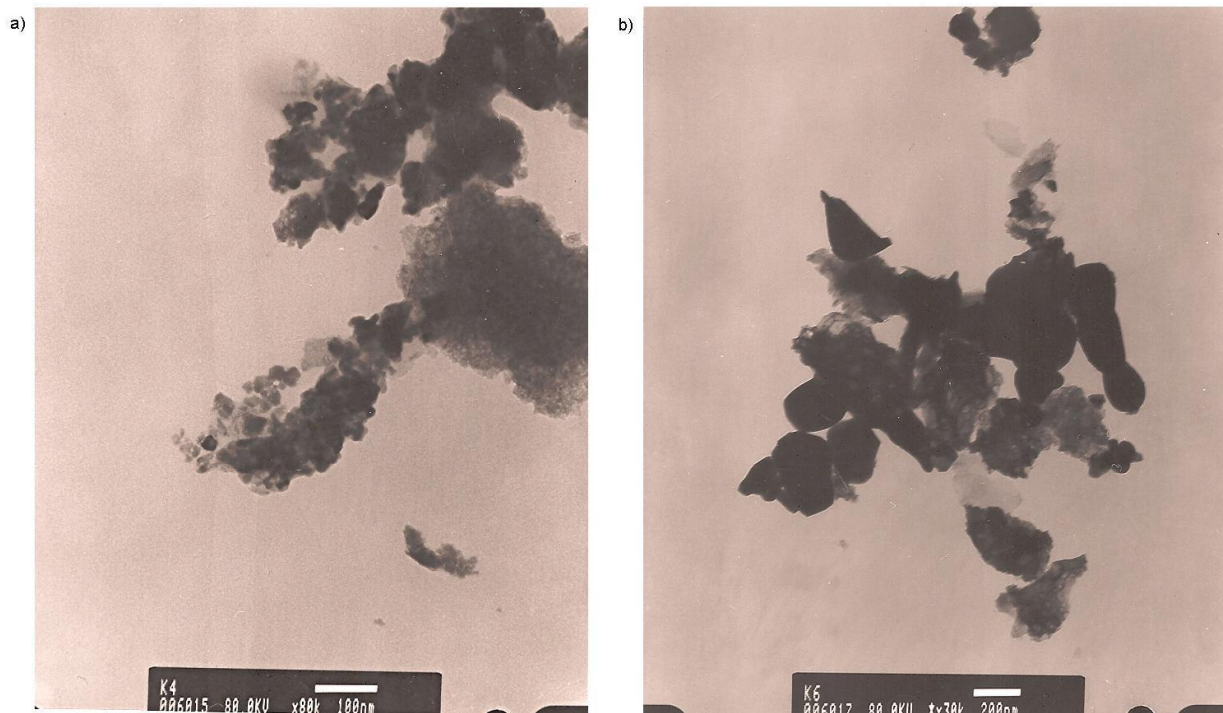


Figura 3-6: a) Micrografía del $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ y b) micrografía del NdFeO_3 sintetizadas por el método de Combustión y calcinadas a 650 K.

En la figura 3-6, podemos observar que los compuestos presentan una gran distribución de pequeñas partículas con aglomerados y de formas irregulares. Nótese que el tamaño de las partículas está entre la escala nanométrica.

Para el análisis de las micrografías, fue utilizado el programa **ImageJ 1.42q**, el cual es de dominio público y se encuentra disponible en la red.

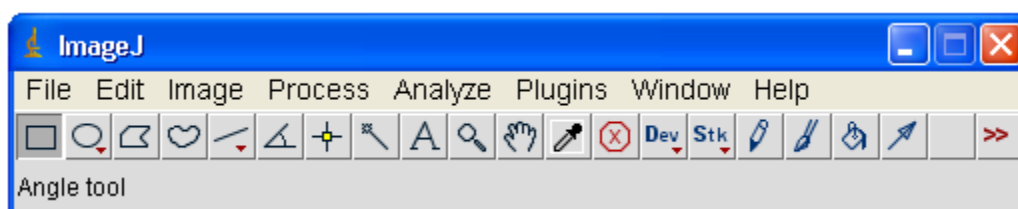


Figura 3-7: Panel principal del programa ImageJ.

Para la determinación del promedio de partícula fueron convertidas las imágenes en 8-bits, posteriormente se tomó la medida de la marca de la escala. Una vez tomada la medida, se pasó a la imagen en forma binaria para así eliminar la información de los parámetros de análisis y aplicar un “watershed” que

sencillamente divide las partículas. Esta división se hace de forma aleatoria de acuerdo a lo definido de la partícula.

Posteriormente en el programa se coloca “análisis de partícula”, ordenando al programa que muestre el resumen (tamaño promedio de partícula f , la cantidad de granos de la micrografía y las medidas de cada partícula). Ese tamaño promedio de partícula obedece a la siguiente ecuación ^[56]:

$$D = 2 \sqrt{\frac{f}{\pi}}$$

donde D es el tamaño promedio de partícula a determinar y f es el número promedio de partícula expresado en nm^2 .

A continuación se muestran en la tabla 3-7 los resultados obtenidos mediante medidas de difracción de rayos X con la ayuda de la ecuación de Scherrer y los resultados a través de TEM con el uso del programa ImageJ.

Material sintetizado	Tamaño promedio (nm) Programa ImageJ	Tamaño promedio (nm) Ecuación Scherrer
NdFeO ₃ calcinado a 650 K	89,60	70,8
SrFeO ₃ calcinado a 1000 K	-	60,6
Nd _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ calcinado a 650 K	31,70	20,7

Tabla 3-7: Comparación del tamaño de partícula de los materiales sintetizados por el método de Combustión, calculado a partir del programa ImageJ y por la Ecuación de Scherrer.

Podemos observar que los resultados obtenidos, presentan cierta diferencia entre los valores de tamaño de partícula determinados por medio de la ecuación de Scherrer y los obtenidos con el uso del programa ImageJ. Diferencia atribuida al hecho que cuando usamos la técnica de TEM, la cantidad de muestra utilizada para la obtención de micrografías pudiera no ser representativa en comparación con la utilizada para análisis de rayos X, en donde se puede decir que la cantidad de muestra utilizada puede ser representativa, ya que no se discriminan ninguna clase de partículas.

3.1.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Se realizaron medidas de resonancia paramagnética electrónica a temperatura ambiente al sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ para las concentraciones $(X=0,0; Y=1,0)$, $(X=1,0; Y=1,0)$ y $(X=0,3; Y=0,5)$ sintetizados por el método de Combustión y calcinados a 650K, 1000K y 650K respectivamente. Dichas medidas fueron realizadas en el Laboratorio de Paramagnetismo ubicado en la facultad de Ciencias UCV, con la finalidad de observar como es el comportamiento magnético de nuestro sistema.

Espectros tratados a temperatura ambiente

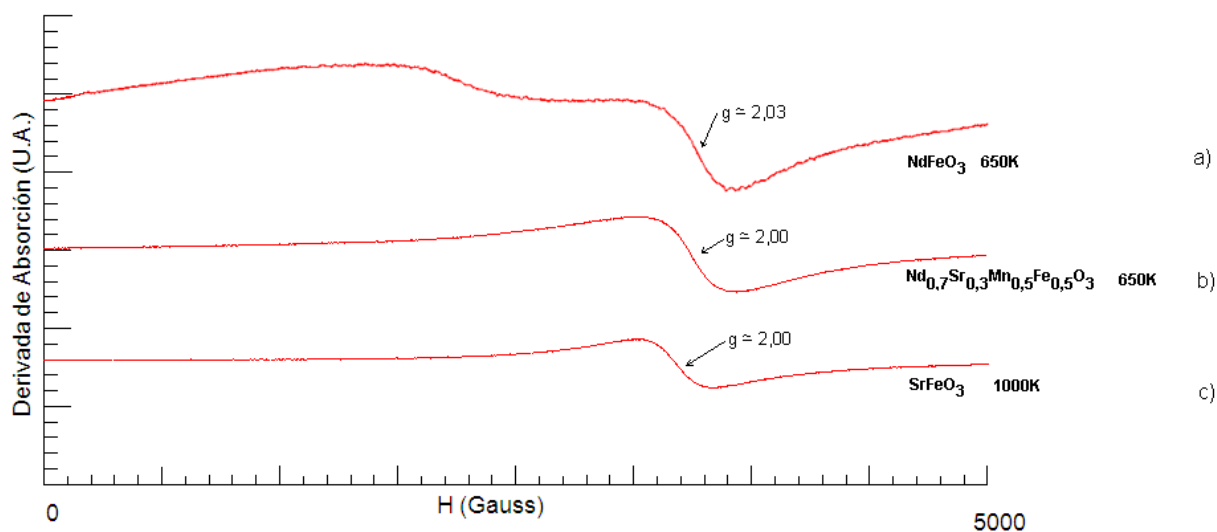


Figura 3-8: Gráfica de los espectros obtenidos a temperatura ambiente de los compuestos NdFeO_3 calcinado a 650K, SrFeO_3 calcinado a 1000K y $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ calcinado a 650K, sintetizados por el método de Combustión.

En la figura 3-8 se presentan los espectros de RPE para las distintas concentraciones. Podemos observar que el sistema NdFeO_3 (figura 3-8 a) presenta una doble línea patrón en aproximadamente 2800 Gauss y 3200 Gauss, el cual es característico de un espectro de resonancia superparamagnético. Dicho comportamiento también fue observado en sistemas monocristalinos del tipo Fe_2O_3 [34]. Este espectro puede ser considerado como un alargamiento de línea cercana en la línea principal. Además se puede observar que la línea de resonancia principal presenta un valor efectivo de g de aproximadamente 2,03. Para las muestras SrFeO_3 y $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ se observa un comportamiento similar, el cual consiste de un alargamiento de línea isotrópica con un $g \approx 2$ y una

forma de línea del tipo Lorentziana. Estos espectros pueden ser atribuidos a la fuerte interacción entre los iones Mn y los iones Fe, comportamiento que también ha sido observado en sistemas $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ [38].

Siguiendo con nuestro estudio, se realizaron medidas de RPE como función de la temperatura. Medidas realizadas en el Laboratorio de Materia Condensada del IVIC.

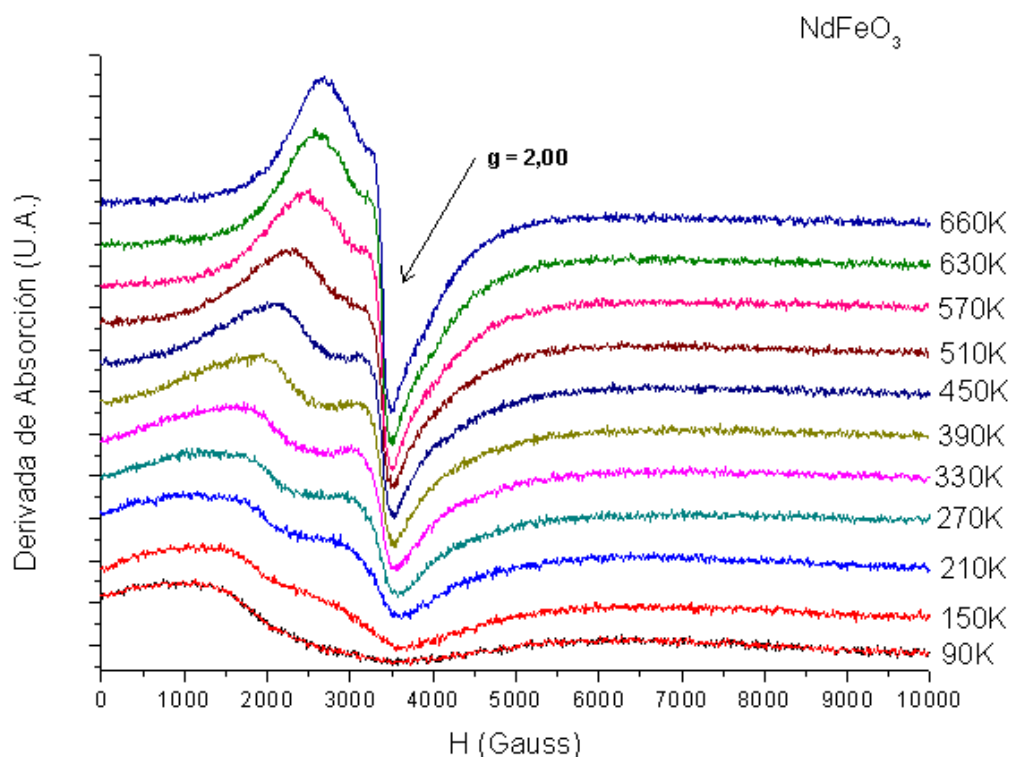


Figura 3-9: Gráfica de los espectros obtenidos a diferentes temperaturas del compuesto $NdFeO_3$ sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 650K.

En la gráfica 3-9 se muestran los espectros en función a la temperatura para el sistema $NdFeO_3$. Podemos observar que el sistema presenta una doble línea que tiende a alargarse a medida que la temperatura decrece. Comportamiento que es característico de una resonancia superparamagnética. Este comportamiento es similar al observado en sistemas Fe_3O_4 [39].

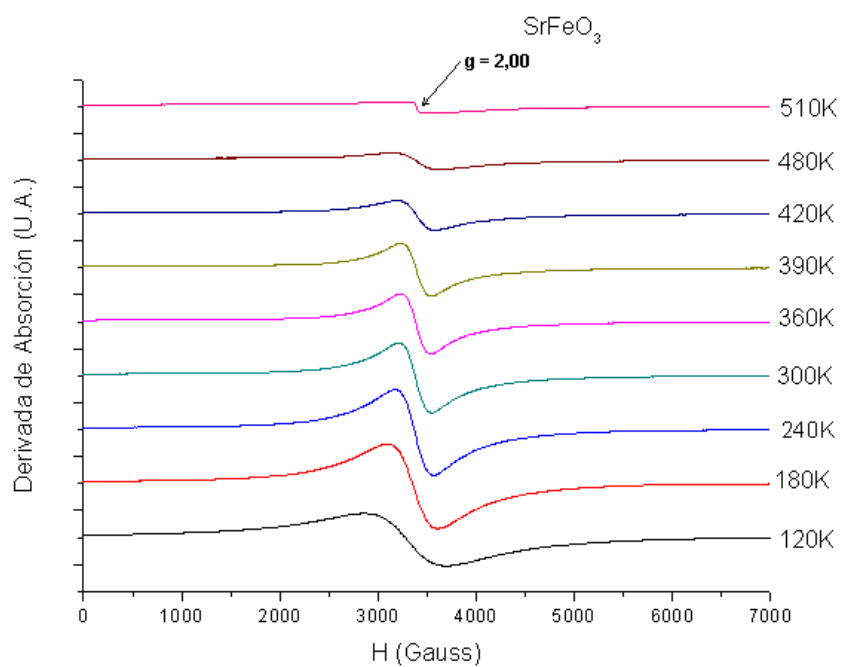


Figura 3-10: Gráfica del espectro obtenido a diferentes temperaturas del compuesto SrFeO_3 sintetizado por el método de Combustión y calcinado a 1000K.

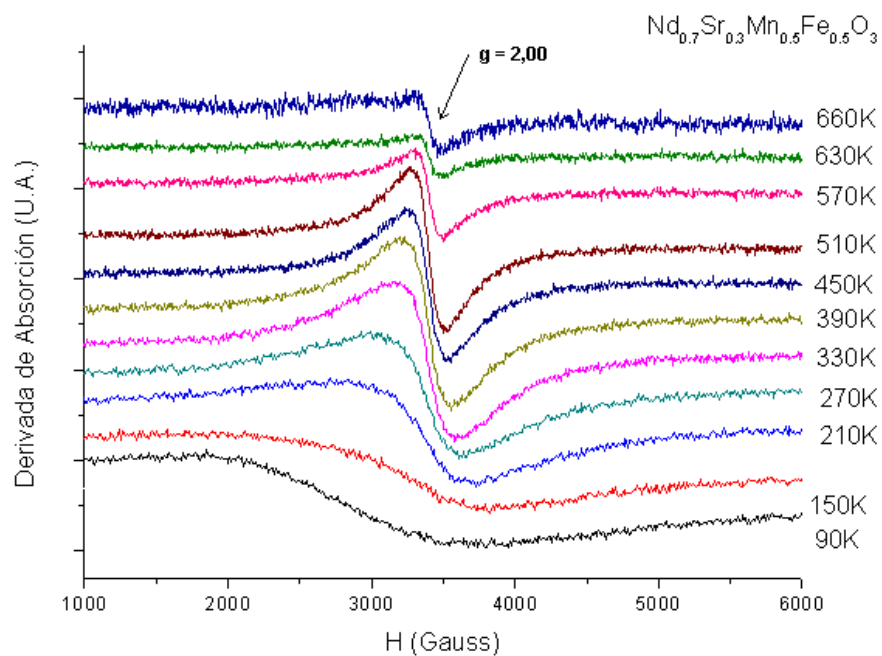


Figura 3-11: Gráfica de los espectros obtenidos a diferentes temperaturas del compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ sintetizado por el método de Combustión.

En la figura 3-10 y 3-11, se presentaron los espectros obtenidos para el SrFeO_3 y $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ respectivamente. Para el sistema SrFeO_3 podemos observar cómo el ancho de línea cambia de manera lentamente a medida que disminuye la temperatura. Comportamiento que es observado en compuestos con comportamiento paramagnético. Este tipo de comportamiento fue estudiado en principio por Huber et al ^[40], por Oseroff ^[41] y por J. Mantilla ^[38] en sistemas desordenados (vidrio de spin).

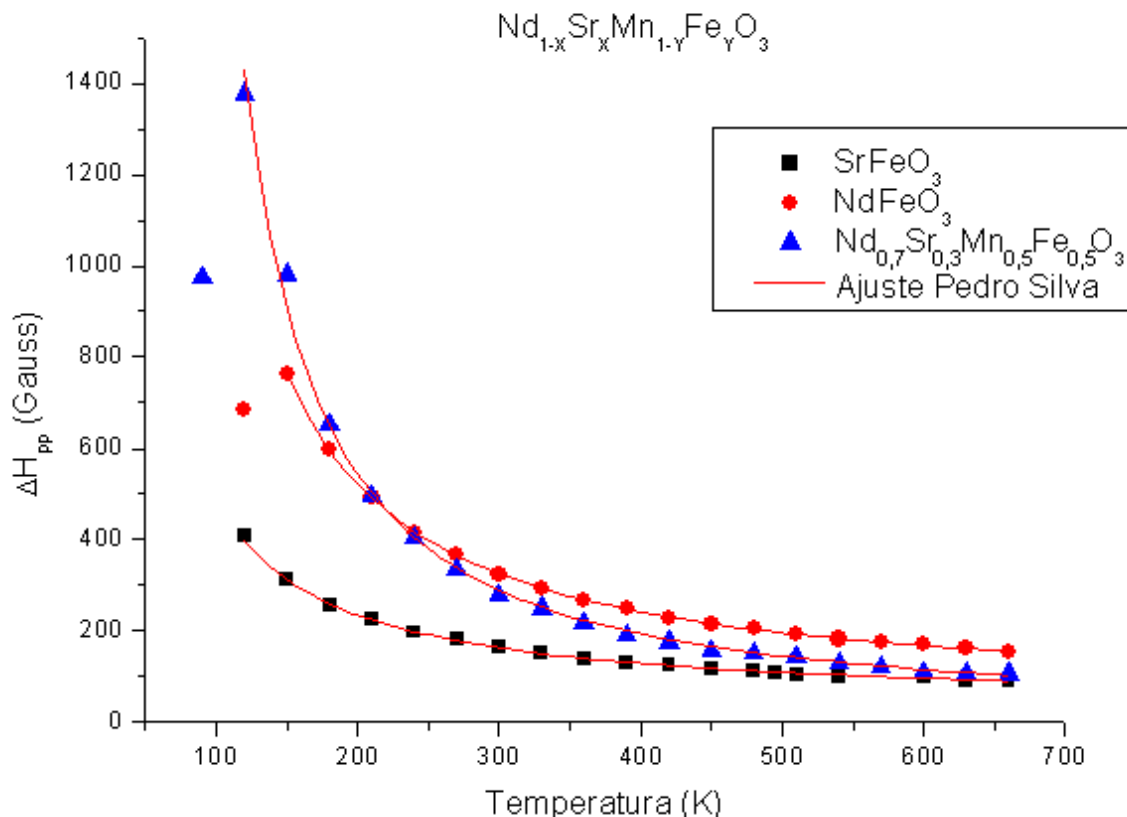


Figura 3-12: Gráfica del ancho de línea vs. temperatura del sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ sintetizado por el método de Combustión.

En la figura 3-12 se grafica la dependencia del ancho de línea pico-pico en función de la temperatura para las diferentes concentraciones. Podemos observar que los sistemas $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ($X=0,3$; $Y=0,5$) y NdFeO_3 ($X=0,0$; $Y=1,0$), presentan a temperaturas alrededor de 100K y 150K un cambio de comportamiento, presumiblemente una transición de fase que pudiera ser de una fase paramagnética a una fase antiferromagnética.

Para entender dicho comportamiento fue utilizada una ecuación modificada por Silva et al ^[42], cuya expresión es la siguiente:

$$\Delta H_{PP} = \Delta H_{\infty} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) e^{-j \frac{T_f}{T}}$$

donde ΔH_{pp} es el ancho de línea pico-pico de la resonancia, ΔH_{∞} es el ancho de línea pico-pico a una temperatura muy elevada (este parámetro contiene información referente a la concentración de iones magnéticos en el sistema y el tipo de interacción que domina en el comportamiento de la señal de resonancia en temperaturas por encima de la temperatura de transición), θ es la temperatura de Curie-Weiss, T es la temperatura, j que asume los valores de 1 o -1, dependiendo del tipo de transición que ocurre en el sistema y T_f es la temperatura de congelamiento ^[33].

Los resultados se muestran en la tabla 3-8.

X	Y	ΔH_{∞}	θ (K)	T_f (K)	J
1,0	1,0	35 ± 2	-963 ± 90	-26 ± 4	1
0,0	1,0	41 ± 2	-1534 ± 88	-74 ± 2	1
0,3	0,5	93 ± 11	-1025 ± 76	-82 ± 6	1

Tabla 3-8: Resultados obtenidos a través del ajuste de Pedro Silva para los espectros de RPE de $SrFeO_3$ (X=1,0; Y=1,0), $NdFeO_3$ (X=0,0; Y=1,0) y $Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ (X=0,3; Y=0,5).

Podemos notar que el valor de las temperaturas de Curie θ son negativos, lo que es indicativo de la presencia dominante de interacciones del tipo antiferromagnéticas ^[38].

Con relación al parámetro J , su valor es positivo, lo que indica una posible existencia de una transición de fase paramagnética a una fase vidrio de spin con una temperatura aproximada $T_f = -26$ K para X=1,0 y Y=1,0, $T_f = -74$ K para X=0,0 y Y=1,0, y $T_f = -82$ K para X=0,3 y Y=0,5.

CONCLUSIONES

El sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ para concentraciones $(X=0,0; Y=1,0)$, $(X=1,0; Y=1,0)$ y $(X=0,3; Y=0,5)$ puede ser obtenido por los métodos de Combustión y Sol-Gel, encontrándose a partir del análisis de difracción de rayos X que para el sistema NdFeO_3 se obtuvo una estructura bien definida del tipo perovskita ortorrómbica si es sintetizada por el método de Combustión, mientras que el compuesto SrFeO_3 cristaliza en una estructura tipo perovskita cúbica simple si su síntesis es realizada por el método Sol-Gel.

Los cálculos de tamaño de partícula por Scherrer mostraron para la familia que oscila entre 20,7 nm y 70,8 nm.

Para el compuesto SrFeO_3 se encontró una variación del tamaño promedio de partícula entre los métodos de Combustión y Sol-Gel de $19,2 \pm 0,1$ nm, siendo este último método el que arrojó un menor tamaño de partícula ($41,4 \pm 0,1$ nm).

Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión para NdFeO_3 y $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ mostró la existencia de nanopartículas con una gran distribución de tamaños, con un tamaño promedio de $89,6 \pm 0,1$ nm para el compuesto NdFeO_3 y $31,7 \pm 0,1$ nm para el compuesto $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$; resultados que difieren en 30% aproximadamente de los encontrados con el uso de la ecuación de Scherrer en los difractogramas de difracción en polvo.

La caracterización por Resonancia Paramagnética Electrónica en temperaturas desde 100K a 600K para el sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ mostró que el sistema NdFeO_3 presenta una doble línea característica de un comportamiento superparamagnético. El ancho de línea pico-pico en los compuestos presentó un decrecimiento con el aumento de la temperatura, comportamiento relacionado con la interacción de intercambio entre los iones magnéticos. Del análisis de la dependencia de ΔH_{PP} con la temperatura, los valores de θ (Temperatura de Curie-Weiss) fueron negativos lo que es indicativo de la presencia dominante de interacciones del tipo antiferromagnéticas. También se obtuvo el parámetro $J = 1$, lo que nos indica sobre una posible transición de una fase paramagnética a una fase del tipo Vidrio-Spin con una temperatura aproximada $T_f = -26$ K para $X=1,0$ y $Y=1,0$; $T_f = -74$ K para $X=0,0$ y $Y=1,0$; y $T_f = -82$ K para $X=0,3$ y $Y=0,5$.

RECOMENDACIONES

- Sintetizar el compuesto NdFeO_3 y $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ por el método de Sol-Gel para estudiar el tamaño promedio de partícula y poder comparar con los mismos materiales sintetizados por el método de Combustión.
- Realizar Microscopía Electrónica de Transmisión al compuesto SrFeO_3 calcinado a 1000K, para poder comparar el tamaño promedio obtenido a través de las micrografías y a través de la ecuación de Scherrer en los difractogramas de difracción en polvo. Además, realizar el mismo análisis para todas las concentraciones de la familia $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ sintetizadas por Sol-Gel para comparar el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer.
- Realizar medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica para los compuestos $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, NdFeO_3 y SrFeO_3 a bajas temperaturas 4K hasta 120K en intervalos de 10K, para así poder estimar mejor la temperatura de Curie-Weiss.
- Realizar medidas en un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) para los compuestos $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, NdFeO_3 y SrFeO_3 para estudiar el comportamiento magnético.

APENDICE A

A continuación se presentan los cálculos estequiométricos para la síntesis del sistema $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

- **4 g de NdFeO_3 :**

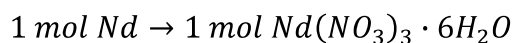
$$\text{Peso molecular de la muestra: } 248,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$4 \text{ g NdFeO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NdFeO}_3}{248,09 \text{ g NdFeO}_3} = \mathbf{16,12 \times 10^{-3} \text{ mol NdFeO}_3}$$

$$\text{Moles Nd} = \text{Moles Fe}$$

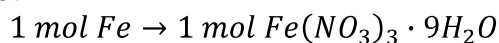
$$\text{Moles Fe} = \mathbf{16,12 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}}$$

- ❖ *Gramos Nd:*



$$\text{Gramos Nd} = 16,12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{438,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,999} = \mathbf{7,0733 \text{ g}}$$

- ❖ *Gramos Fe:*



$$\text{Gramos Fe} = 16,12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{404,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,98} = \mathbf{6,6454 \text{ g}}$$

Para el método de Combustión, se utilizó Glicina como combustible. Para saber la cantidad necesaria, se procedió a realizar el Método del balanceo de los Nitratos:

$$\sum \text{Estado de oxidación de los reactivos} + n \left(\sum \text{Estado de oxidación glicina} \right) = 0$$

❖ Para el Neodimio:

$$\begin{aligned} Nd(NO_3)_3 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +3 + 0 - 18 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,67 \end{aligned}$$

❖ Para el Hierro:

$$\begin{aligned} Fe(NO_3)_3 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +3 + 0 - 18 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,67 \end{aligned}$$

Gramos de Glicina:

Para el Neodimio:

$$16,12 \times 10^{-3} mol \cdot 1,67 \cdot \frac{75,07 \frac{g}{mol}}{0,997} = 2,0270 g$$

Para el Hierro:

$$16,12 \times 10^{-3} mol \cdot 1,67 \cdot \frac{75,07 \frac{g}{mol}}{0,997} = 2,0270 g$$

Para asegurar una reacción completa, se añadió 20% más de glicina:

$$(2,0270 g + 2,0270 g) + 20\% = 4,8648 g$$

Cantidades totales:

Reactivos	Gramos Teóricos (g)	Gramos Experimentales(g)
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	7,0733	7,0754
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6,6454	6,6473
$C_2H_5NO_2$	4,8648	4,8674

Para el método de Sol-Gel, se utilizó ácido cítrico y se utilizó Etilenglicol como polimerizante. Para los moles de ácido cítrico, se procedió a sumar los moles de los reactivos iniciales, ya que para este proceso de síntesis, la relación molar entre el ácido y los reactivos se tomó 1:1.

$$\begin{aligned} \text{Moles } C_6H_8O_7H_2O &= 0,0322 mol \\ \text{Gramos de ácido} &= 0,0322 mol \cdot \frac{210,14 \frac{g}{mol}}{0,995} = 6,8005 g \text{ ácido cítrico} \end{aligned}$$

Para el cálculo de la cantidad de Etileglincol, se tomó que para 10g de producto a sintetizar, se tiene que aplicar 30ml de Etileglincol.

$$\text{Mililitros de Etileglincol} = 4 \text{ g} \cdot \frac{30 \text{ ml}}{10 \text{ g}} = \mathbf{12 \text{ ml}}$$

Cantidades totales:

Reactivos	Teóricos	Experimentales
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	7,0733 g	7,0754 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6,6454 g	6,6473 g
$C_6H_8O_7H_2O$	6,8005 g	6,8034
Etileglincol	12 ml	12 ml

- **4 g de $SrFeO_3$:**

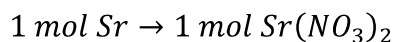
$$\text{Peso molecular de la muestra: } 191,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$4 \text{ g } SrFeO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } SrFeO_3}{191,47 \text{ g } SrFeO_3} = \mathbf{20,89 \times 10^{-3} \text{ mol } SrFeO_3}$$

$$\text{Moles Sr} = \text{Moles Fe}$$

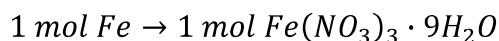
$$\text{Moles Fe} = \mathbf{20,89 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}}$$

- ❖ Gramos Sr:



$$\text{Gramos Sr} = 20,89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{211,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,99} = \mathbf{4,4656 \text{ g}}$$

- ❖ Gramos Fe:



$$\text{Gramos Fe} = 20,89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{404,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,98} = \mathbf{8,6118 \text{ g}}$$

Para el método de Combustión, se utilizó Glicina como combustible. Para saber la cantidad necesaria, se procedió a realizar el Método del balanceo de los Nitratos:

$$\sum \text{Estado de oxidación de los reactivos} + n \left(\sum \text{Estado de oxidación glicina} \right) = 0$$

❖ Para el Estroncio:

$$\begin{aligned} Sr(NO_3)_2 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +2 + 0 - 12 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,11 \end{aligned}$$

❖ Para el Hierro:

$$\begin{aligned} Fe(NO_3)_3 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +3 + 0 - 18 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,67 \end{aligned}$$

Gramos de Glicina:

Para el Estroncio:

$$20,89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1,11 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{1,7302 \text{ g}}$$

Para el Hierro:

$$20,89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1,67 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{2,6268 \text{ g}}$$

Para asegurar una reacción completa, se añadió 20% más de glicina:

$$(1,7302 \text{ g} + 2,6268 \text{ g}) + 20\% = \mathbf{5,2284 \text{ g}}$$

Cantidades totales:

Reactivos	Gramos Teóricos (g)	Gramos Experimentales(g)
$Sr(NO_3)_2$	4,4656	4,4671
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,6118	8,6188
$C_2H_5NO_2$	5,2284	5,2326

Para el método de Sol-Gel, se utilizó ácido cítrico y se utilizó Etileglicol como polimerizante. Para los moles de ácido cítrico, se procedió a sumar los moles de los reactivos iniciales, ya que para este proceso de síntesis, la relación molar entre el ácido y los reactivos se tomó 1:1.

$$\text{Moles } C_6H_8O_7H_2O = 0,0418 \text{ mol}$$

$$\text{Gramos de ácido} = 0,0418 \text{ mol} \cdot \frac{210,14 \frac{g}{mol}}{0,995} = \mathbf{8,8280 \text{ g ácido cítrico}}$$

Para el cálculo de la cantidad de Etileglicol, se tomó que para 10g de producto a sintetizar, se tiene que aplicar 30ml de Etileglicol.

$$\text{Mililitros de Etileglicol} = 4 \text{ g} \cdot \frac{30 \text{ ml}}{10 \text{ g}} = \mathbf{12 \text{ ml}}$$

Cantidades totales:

Reactivos	Teóricos	Experimentales
$Sr(NO_3)_2$	4,4656 g	4,4663 g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	8,6118 g	8,6135 g
$C_6H_8O_7H_2O$	8,8280 g	8,8287 g
Etileglicol	12 ml	12 ml

- **4 g de $Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3$:**

$$\text{Peso molecular de la muestra: } 230,65 \frac{g}{mol}$$

$$4 \text{ g } SrFeO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3}{230,65 \text{ g } Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3}$$

$$= \mathbf{17,34 \times 10^{-3} \text{ mol } Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_3}$$

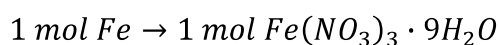
$$\text{Moles } Fe = 17,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{0,5 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol}} = \mathbf{8,67 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe}$$

$$\text{Moles Mn} = 17,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{0,5 \text{ mol Mn}}{1 \text{ mol}} = 8,67 \times 10^{-3} \text{ mol Mn}$$

$$\text{Moles Nd} = 17,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{0,7 \text{ mol Nd}}{1 \text{ mol}} = 12,14 \times 10^{-3} \text{ mol Nd}$$

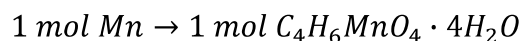
$$\text{Moles Sr} = 17,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{0,3 \text{ mol Sr}}{1 \text{ mol}} = 5,20 \times 10^{-3} \text{ mol Sr}$$

❖ Gramos Fe:



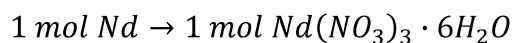
$$\text{Gramos Fe} = 8,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{404,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,98} = 3,5742 \text{ g}$$

❖ Gramos Mn:



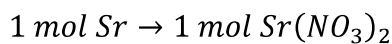
$$\text{Gramos Mn} = 8,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{245,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,995} = 2,1430 \text{ g}$$

❖ Gramos Nd:



$$\text{Gramos Nd} = 12,14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{438,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,999} = 5,3269 \text{ g}$$

❖ Gramos Sr:



$$\text{Gramos Sr} = 5,20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{211,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,99} = 1,1116 \text{ g}$$

Para el método de Combustión, se utilizó Glicina como combustible. Para saber la cantidad necesaria, se procedió a realizar el Método del balanceo de los Nitratos:

$$\sum \text{Estado de oxidación de los reactivos} + n \left(\sum \text{Estado de oxidación glicina} \right) = 0$$

❖ Para el Hierro:

$$\begin{aligned} Fe(NO_3)_3 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +3 + 0 - 18 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,67 \end{aligned}$$

❖ Para el Manganeseo:

Para el caso del manganeseo, no se contaba con nitrato de manganeseo. Como la forma de cálculo de la glicina es por el Método del balanceo de los Nitratos, se tomo al Acetato de Manganeseo ($C_4H_6MnO_4$) como Nitrato de Manganeseo ($Mn(NO_3)_2$), solo para este cálculo.

$$\begin{aligned} Mn(NO_3)_2 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +2 + 0 - 12 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,11 \end{aligned}$$

❖ Para el Neodimio:

$$\begin{aligned} Nd(NO_3)_3 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +3 + 0 - 18 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,67 \end{aligned}$$

❖ Para el Estroncio:

$$\begin{aligned} Sr(NO_3)_2 + n[C_2H_5NO_2] &= 0 \\ +2 + 0 - 12 + n(+8 + 5 + 0 - 4) &= 0 \\ n &= 1,11 \end{aligned}$$

Gramos de Glicina:

Para el Hierro:

$$8,67 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 1,67 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{1,0902 \text{ g}}$$

Para el Manganeso:

$$8,67 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot 1,11 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{0,7246 \text{ g}}$$

Para el Neodimio:

$$12,14 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot 1,67 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{1,5265 \text{ g}}$$

Para el Estroncio:

$$5,20 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot 1,11 \cdot \frac{75,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,997} = \mathbf{0,4346 \text{ g}}$$

Para asegurar una reacción completa, se añadió 20% más de glicina:

$$(1,0902 \text{ g} + 0,7246 \text{ g} + 1,5265 \text{ g} + 0,4346 \text{ g}) + 20\% = \mathbf{4,5311 \text{ g}}$$

Cantidades totales:

Reactivos	Gramos Teóricos (g)	Gramos Experimentales(g)
<i>Fe(NO₃)₃ · 9H₂O</i>	3,5742	3,5773
<i>C₄H₆MnO₄ · 4H₂O</i>	2,1430	2,1452
<i>Nd(NO₃)₃ · 6H₂O</i>	5,3269	5,3320
<i>Sr(NO₃)₂</i>	1,1116	1,1186
<i>C₂H₅NO₂</i>	4,5311	4,5321

APENDICE B

A continuación se presentan la lista de picos obtenidos mediante rayos X.

- **NdFeO₃ calcinado a 650 K y sintetizado por el método de Combustión:**

X'Pert Software
 (searched) peak list: C 2.2 17/07/2009 13:23
 Description:
 UCV

Original scan: C 2.2 Date 17/07/2009 11:33
 Description of scan:
 UCV

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1,7889700
 K-Alpha2 wavelength (Å): 1,7928500
 K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,5000
 K-Alpha wavelength (Å): 1,7889700
 K-Beta wavelength (Å): 1,6207900

Peak search parameter set: As Measured Intensities
 Set created: 28/08/2006 14:39
 Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative
 Minimum peak tip width (°2Theta): 0,00
 Minimum peak tip width (°2Theta): 1,00
 Peak base width (°2Theta): 2,00
 Minimum significance: 0,60

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Back (counts/s)	Width (°2Theta)	Tip (°2Theta)	Sign
24,70159	7,47	4,15046	120,79	366,11	0,32000	0,87	
12,13151	4,06	8,45678	65,63	291,82	0,20000	0,76	
9,35815	5,10	10,96981	82,49	289,76	0,10000	0,90	
4,70567	1,83	21,91570	29,66	308,94	0,16000	0,61	
4,55341	2,89	22,65807	46,77	307,65	0,16000	0,67	
3,89844	17,80	26,52904	287,78	302,16	0,16000	0,97	
3,47779	10,12	29,80790	163,54	298,90	0,16000	0,81	
2,78627	27,91	37,45088	451,17	290,92	0,08000	0,65	
2,74700	100,00	38,00652	1616,36	290,92	0,14000	6,40	
2,72120	23,64	38,38100	382,18	290,92	0,12000	0,88	
2,61827	6,75	39,95268	109,16	290,93	0,16000	0,65	
2,32483	2,00	45,25676	32,32	297,91	0,48000	0,87	
2,26144	8,91	46,59914	143,98	297,16	0,20000	1,43	
2,22765	12,62	47,34868	204,03	296,74	0,20000	1,74	
2,15416	4,46	49,06839	72,12	298,10	0,24000	1,03	
1,94864	25,07	54,64900	405,14	294,08	0,12000	1,57	
1,93665	9,08	55,01608	146,78	294,27	0,24000	0,82	
1,89147	6,68	56,44609	107,96	295,01	0,24000	0,93	
1,71368	8,18	62,92854	132,18	305,63	0,04000	0,65	
1,61865	1,33	67,09278	21,55	303,05	0,14000	0,79	
1,60278	7,90	67,84665	127,69	305,05	0,20000	0,87	

1,57768	22,45	69,07743	362,86	308,31	0,24000	3,12
1,55736	3,48	70,10948	56,33	311,05	0,24000	0,70
1,45492	4,92	75,87469	79,54	313,31	0,24000	1,10
1,37431	8,17	81,21342	132,08	316,88	0,32000	1,61
1,36327	5,00	82,01072	80,88	317,30	0,20000	0,84
1,32335	3,04	85,05224	49,09	301,79	0,32000	0,86

- **NdFeO₃ calcinado a 650 K y sintetizado por el método de Sol-Gel:**

X'Pert Software
(seached) peak list: C 2.1 17/07/2009 11:51
Description:
UCV

Original scan: C 2.1 Date 17/07/2009 11:14
Description of scan:
UCV

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1,7889700
K-Alpha2 wavelength (Å): 1,7928500
K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,5000
K-Alpha wavelength (Å): 1,7889700
K-Beta wavelength (Å): 1,6207900

Peak search parameter set: As Measured Intensities
Set created: 28/08/2006 14:39
Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative
Minimum peak tip width (°2Theta): 0,00
Minimum peak tip width (°2Theta): 1,00
Peak base width (°2Theta): 2,00
Minimum significance: 0,60

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Back (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Sign
7,23733	39,05	14,19905	34,67	303,62	0,48000	0,84
5,01897	100,00	20,53227	88,79	310,28	0,06000	0,69
2,88687	42,56	36,09988	37,79	310,28	0,40000	0,69
1,98103	83,88	53,68317	74,47	308,99	0,12000	0,64
1,45281	52,01	76,00448	46,18	303,23	0,20000	0,69

- **SrFeO₃ calcinado a 1000 K y sintetizado por el método de Combustión:**

X'Pert Software
 (searched) peak list: C 1.2 17/07/2009 11:38
 Description:
 UCV

Original scan: C 1.2 Date 17/07/2009 10:55
 Description of scan:
 UCV

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1,7889700
 K-Alpha2 wavelength (Å): 1,7928500
 K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,5000
 K-Alpha wavelength (Å): 1,7889700
 K-Beta wavelength (Å): 1,6207900

Peak search parameter set: As Measured Intensities
 Set created: 28/08/2006 14:39
 Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative
 Minimum peak tip width (°2Theta): 0,00
 Minimum peak tip width (°2Theta): 1,00
 Peak base width (°2Theta): 2,00
 Minimum significance: 0,60

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Back (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Sign
10,43447	2,91	9,83532	53,13	243,68	0,16000	0,62
5,43609	1,59	18,94170	28,95	164,12	0,80000	1,08
4,37608	3,34	23,58914	61,03	166,05	0,24000	0,70
3,86693	5,14	26,74917	93,75	155,17	0,24000	1,35
3,68054	3,34	28,13100	60,97	155,60	0,20000	0,66
3,53772	100,00	29,29151	1825,46	155,95	0,14000	6,02
3,45882	55,74	29,97520	1017,56	156,16	0,06000	1,16
3,16166	2,54	32,86864	46,36	157,04	0,32000	0,67
3,01774	15,20	34,48406	277,55	157,53	0,08000	0,94
2,94022	2,99	35,42291	54,60	157,82	0,40000	1,08
2,83940	13,09	36,72482	238,96	158,22	0,16000	1,10
2,77844	18,78	37,56030	342,74	158,47	0,32000	6,06
2,73611	65,36	38,16366	1193,19	158,66	0,08000	1,06
2,69746	7,58	38,73219	138,29	158,83	0,16000	0,63
2,62087	6,57	39,91139	119,99	159,19	0,24000	0,65
2,57585	4,52	40,63941	82,47	159,41	0,64000	1,46
2,55268	15,99	41,02483	291,97	159,53	0,12000	1,30
2,52191	7,92	41,54836	144,54	159,69	0,20000	1,42
2,47996	31,96	42,28452	583,46	159,91	0,14000	1,90

2,46158	29,92	42,61563	546,12	160,02	0,20000	1,69
2,42128	4,25	43,36044	77,52	160,24	0,48000	1,17
2,23114	11,65	47,27002	212,58	160,36	0,16000	1,02
2,18067	7,92	48,43331	144,55	160,06	0,20000	1,63
2,09222	5,00	50,62180	91,28	159,50	0,16000	0,69
2,05410	34,56	51,62942	630,91	159,24	0,10000	0,93
1,98498	12,74	53,56788	232,63	158,75	0,24000	2,67
1,96820	9,66	54,06158	176,30	158,62	0,20000	0,84
1,94720	13,69	54,69305	249,98	158,46	0,28000	2,23
1,93225	13,62	55,15197	248,61	158,34	0,12000	0,79
1,90598	20,42	55,97829	372,69	158,13	0,20000	1,68
1,87537	1,45	56,97454	26,54	157,87	0,20000	0,69
1,82338	18,08	58,75547	330,06	157,42	0,12000	0,94
1,76795	3,07	60,78823	56,13	156,90	0,32000	0,70
1,72666	1,76	62,40206	32,09	156,76	0,32000	0,84
1,69313	2,67	63,78151	48,76	157,26	0,32000	0,65
1,66552	2,47	64,96748	45,00	157,71	0,48000	0,83
1,60593	5,60	67,69543	102,14	162,14	0,24000	0,82
1,59464	8,84	68,24073	161,44	163,44	0,24000	1,47
1,57700	9,74	69,11139	177,88	165,52	0,24000	0,61
1,56715	8,52	69,60821	155,61	166,71	0,24000	1,35
1,54390	4,43	70,81222	80,86	169,58	0,32000	1,48
1,47760	3,47	74,50977	63,32	168,84	0,40000	0,90
1,45434	5,36	75,91031	97,89	164,08	0,24000	1,51
1,42557	2,88	77,72591	52,52	163,88	0,48000	1,05
1,36589	6,41	81,82025	116,95	161,16	0,40000	2,18
1,31225	3,48	85,94415	63,59	152,98	0,48000	2,14
1,28473	7,54	88,25242	137,72	176,28	0,12000	0,61

• **SrFeO₃ calcinado a 1000 K y sintetizado por el método de Sol-Gel:**

X'Pert Software
(searched) peak list: 1.1 C 01/10/2009 10:23

Original scan: 1.1 C Date 30/09/2009 13:53
Description of scan:

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1,7889700
K-Alpha2 wavelength (Å): 1,7928500
K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,5000
K-Alpha wavelength (Å): 1,7889700
K-Beta wavelength (Å): 1,6207900

Peak search parameter set: As Measured Intensities
Set created: 25/09/2007 15:57

Peak positions defined by: Top of smoothed peak
 Minimum peak tip width (°2Theta): 0,00
 Minimum peak tip width (°2Theta): 1,00
 Peak base width (°2Theta): 2,00
 Minimum significance: 0,60

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Back (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Sig
24,17061	2,54	4,24167	132,96	359,61	0,48000	0,62
9,16741	0,39	11,19878	20,37	212,86	0,48000	0,67
8,37103	0,48	12,26808	24,99	200,29	0,24000	0,82
6,53820	0,50	15,72650	26,30	164,26	0,48000	0,71
4,59186	0,37	22,46584	19,62	152,01	0,64000	0,60
3,85508	3,00	26,83297	157,17	152,77	0,20000	1,47
3,72428	0,64	27,79395	33,41	152,77	0,32000	0,70
3,53438	4,83	29,31980	252,91	152,79	0,16000	0,97
3,46015	1,79	29,96344	93,93	152,79	0,32000	0,85
3,00957	0,85	34,58059	44,53	154,65	0,32000	0,84
2,72596	100,00	38,31140	5239,98	176,92	0,18000	14,45
2,46974	1,19	42,46799	62,33	165,09	0,80000	2,32
2,22376	16,88	47,43645	884,25	159,43	0,14000	2,54
2,05152	1,30	51,69926	67,99	152,18	0,32000	0,68
1,92607	29,51	55,34389	1546,58	153,85	0,12000	1,70
1,81821	0,85	58,93892	44,71	142,90	0,64000	0,95
1,72192	1,87	62,59326	98,17	142,38	0,32000	1,19
1,57592	19,67	69,16531	1030,82	156,51	0,10000	0,66
1,57288	25,89	69,31834	1356,69	156,45	0,08000	0,97
1,36277	12,60	82,04764	660,02	144,28	0,28000	4,49
1,28360	1,25	88,35068	65,66	145,21	0,48000	1,68

- **Nd_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O₃ calcinado a 650 K y sintetizado por el método de Combustión:**

X'Pert Software
 (searched) peak list: C 3.2 17/07/2009 13:36

Description:
 UCV

Original scan: C 3.2 Date 17/07/2009 11:53
 Description of scan:
 UCV

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1,7889700
 K-Alpha2 wavelength (Å): 1,7928500
 K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,5000
 K-Alpha wavelength (Å):1,7889700

K-Beta wavelength (Å): 1,6207900

Peak search parameter set: As Measured Intensities
Set created: 28/08/2006 14:39
Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative
Minimum peak tip width (°2Theta): 0,00
Minimum peak tip width (°2Theta): 1,00
Peak base width (°2Theta): 2,00
Minimum significance: 0,60

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Back (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Sign
4,18636	17,94	24,67459	61,25	372,88	0,08000	0,61
3,88030	21,46	26,65530	73,26	372,06	0,56000	1,31
3,52689	20,08	29,38351	68,55	374,63	0,48000	0,68
2,95481	27,92	35,24232	95,31	389,44	0,06000	0,95
2,73737	100,00	38,14550	341,38	399,94	0,32000	2,01
2,23892	12,43	47,09579	42,43	389,01	0,96000	0,74
2,11459	4,73	50,04917	16,16	377,62	0,20000	0,66
1,93754	36,92	54,98847	126,05	387,88	0,32000	0,60
1,60773	10,59	67,60978	36,14	383,81	0,20000	0,80
1,57584	34,09	69,16959	116,39	384,39	0,24000	0,60

A continuación se presentan las fichas cristalográficas utilizadas, las cuales pertenecen a la base de datos PCPDFWIN versión 2.02.

- **Código de referencia 00-025-1149:**

Name and formula

Reference code: 00-025-1149
PDF index name: Iron Neodymium Oxide
Empirical formula: FeNdO₃
Chemical formula: FeNdO₃
Second chemical formula: Nd₂O₃ · Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pnma
Space group number: 62

a (Å): 5,5830
 b (Å): 7,7570
 c (Å): 5,4530
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 6,98
 Volume of cell: 236,15
 Z: 4,00

 RIR: 3,20

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Common Phase
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Red-brown
 Sample preparation: $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ heated at 1400 C for 72 hours with one intermediate regrinding.

References

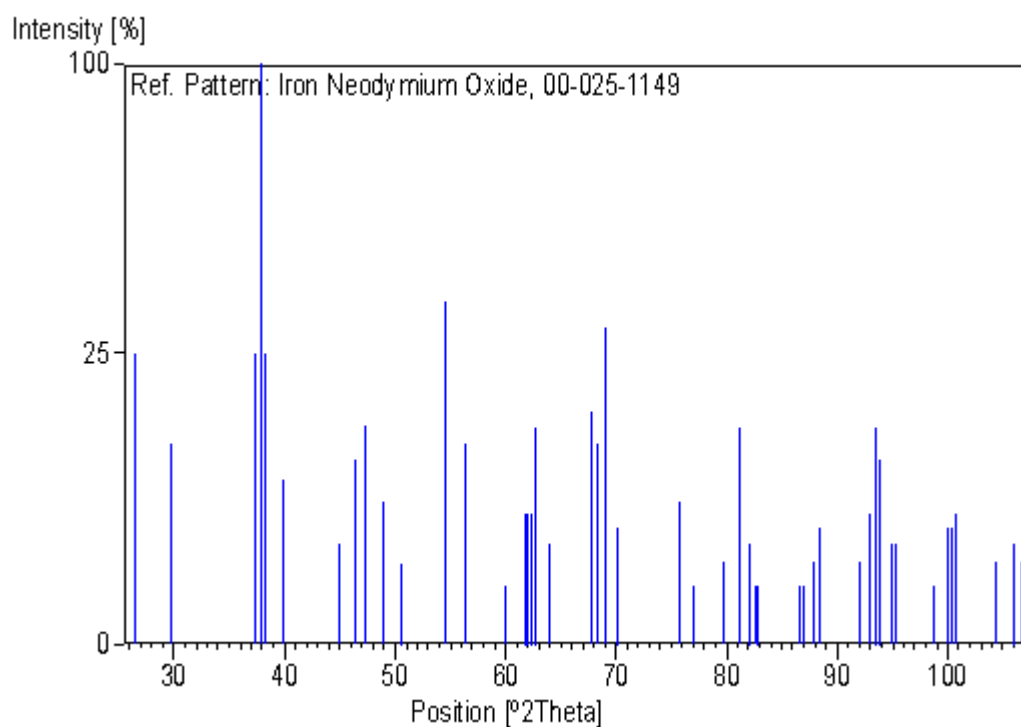
Primary reference: Price, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1974)
 Optical data: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*
 Unit cell: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,89000	26,588	25,0
2	1	1	1	3,49000	29,702	12,0
3	2	0	0	2,79100	37,386	25,0
4	1	2	1	2,74900	37,979	100,0
5	0	0	2	2,72700	38,297	25,0
6	2	1	0	2,62900	39,784	8,0
7	1	1	2	2,33600	45,030	3,0
8	2	2	0	2,26700	46,479	10,0
9	0	2	2	2,23200	47,252	14,0
10	1	3	1	2,15700	49,001	6,0
11	2	2	1	2,09300	50,603	2,0
12	2	0	2	1,95000	54,609	35,0
13	2	3	0	1,89600	56,300	6,0
14	2	1	2	1,89200	56,430	12,0
15	2	3	1	1,79200	59,890	1,0
16	2	2	2	1,74300	61,754	5,0

17	1	4	1	1,73700	61,991	5,0
18	1	0	3	1,72800	62,350	5,0
19	3	1	1	1,71900	62,713	14,0
20	1	1	3	1,68700	64,043	3,0
21	3	2	1	1,60400	67,790	16,0
22	2	4	0	1,59400	68,274	12,0
23	0	4	2	1,58000	68,963	30,0
24	2	3	2	1,55700	70,130	4,0
25	3	3	1	1,45600	75,811	6,0
26	1	3	3	1,43700	76,995	1,0
27	4	0	0	1,39600	79,697	2,0
28	2	4	2	1,37500	81,166	14,0
29	0	0	4	1,36300	82,033	3,0
30	2	5	0	1,35600	82,549	1,0
31	4	0	1	1,35300	82,772	1,0
32	1	1	4	1,30500	86,541	1,0
33	3	0	3	1,30100	86,873	1,0
34	1	4	3	1,29000	87,802	2,0
35	3	1	3	1,28300	88,405	4,0
36	4	0	2	1,24300	92,049	2,0
37	3	2	3	1,23300	93,016	5,0
38	4	3	0	1,22800	93,509	14,0
39	2	0	4	1,22500	93,808	10,0
40	2	5	2	1,21400	94,923	3,0
41	2	1	4	1,21000	95,337	3,0
42	1	3	4	1,17900	98,699	1,0
43	2	2	4	1,16800	99,964	4,0
44	3	5	1	1,16400	100,434	4,0
45	3	3	3	1,16200	100,671	5,0
46	4	4	0	1,13300	104,278	2,0
47	4	3	2	1,12000	106,006	3,0
48	0	4	4	1,11500	106,690	2,0

Stick Pattern



- **Código de referencia 00-005-0418:**

Name and formula

Reference code:	00-005-0418
Mineral name:	Strontianite, syn
PDF index name:	Strontium Carbonate
Empirical formula:	CO ₃ Sr
Chemical formula:	SrCO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pm \bar{c} n
Space group number:	62
a (Å):	5,1070
b (Å):	8,4140
c (Å):	6,0290
Alpha (°):	90,0000

Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 3,79
 Measured density: 3,76
 Volume of cell: 259,07
 Z: 4,00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Common Phase
 Educational pattern
 Forensic
 NBS pattern
 Superconducting Material
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Colorless
 General comments: There is also a rhombohedral form of SrCO₃ stable above 912 C.
 Sample source: Sample from Mallinckrodt Chemical Works.
 Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Ba; 0.01% Ca, Li; <0.001% Al, K, Mn, Na; <0.0001% Cu, Fe, Mg, Si.
 Optical data: A=1.517, B=1.663, Q=1.667, Sign=-, 2V=18°(calc.)
 Additional pattern: To replace 1-556 and 2-397.
 See ICSD 15195, 27293 and 202793 (PDF 71-2393, 74-1491 and 84-1778).
 Temperature: Pattern taken at 26 C.

References

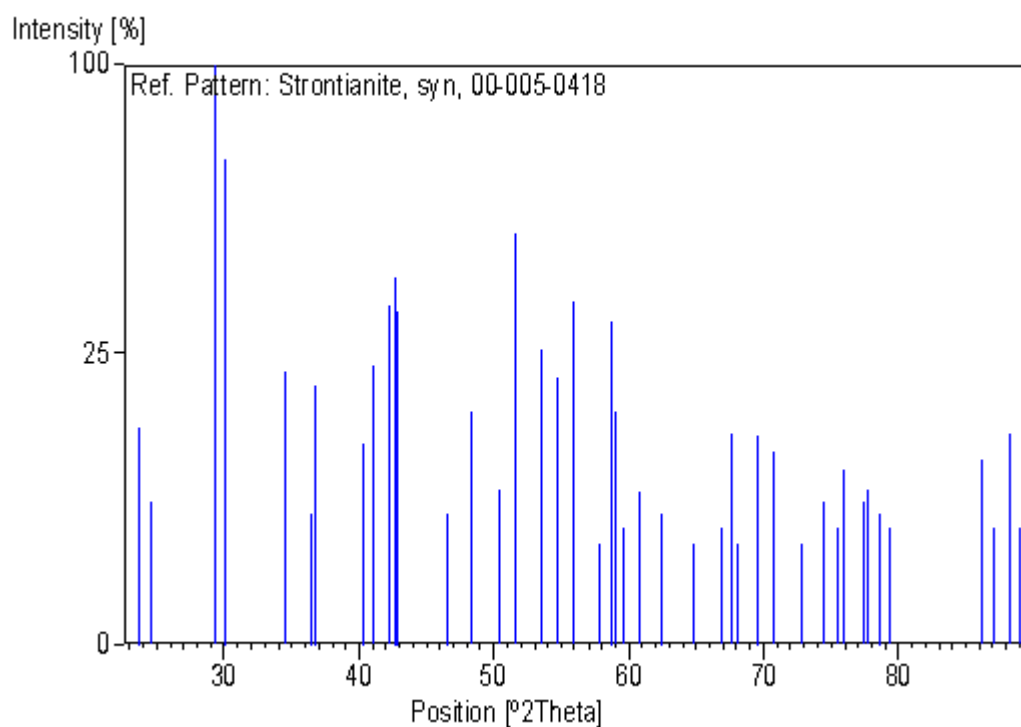
Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 56, (1954)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	4,36700	23,639	14,0
2	0	2	0	4,20700	24,552	6,0
3	1	1	1	3,53500	29,315	100,0
4	0	2	1	3,45000	30,054	70,0
5	0	0	2	3,01400	34,529	22,0
6	1	2	1	2,85900	36,465	5,0
7	0	1	2	2,83800	36,744	20,0
8	1	0	2	2,59600	40,311	12,0

9	2	0	0	2,55400	41,004	23,0
10	1	1	2	2,48100	42,267	34,0
11	1	3	0	2,45800	42,682	40,0
12	0	2	2	2,45110	42,808	33,0
13	2	1	1	2,26460	46,531	5,0
14	2	2	0	2,18310	48,377	16,0
15	0	4	0	2,10350	50,332	7,0
16	2	2	1	2,05260	51,671	50,0
17	0	4	1	1,98600	53,539	26,0
18	2	0	2	1,94890	54,643	21,0
19	1	3	2	1,90530	56,001	35,0
20	1	4	1	1,85140	57,783	3,0
21	1	1	3	1,82530	58,689	31,0
22	0	2	3	1,81340	59,112	16,0
23	2	3	1	1,80230	59,513	4,0
24	2	2	2	1,76850	60,769	7,0
25	0	4	2	1,72530	62,458	5,0
26	3	1	0	1,66840	64,843	3,0
27	2	4	0	1,62360	66,863	4,0
28	3	1	1	1,60800	67,598	13,0
29	1	5	0	1,59810	68,074	3,0
30	2	4	1	1,56760	69,587	13,0
31	1	5	1	1,54470	70,772	11,0
32	0	0	4	1,50720	72,810	3,0
33	2	2	3	1,47820	74,477	6,0
34	3	1	2	1,45960	75,591	4,0
35	3	3	0	1,45510	75,866	9,0
36	2	4	2	1,42930	77,487	6,0
37	1	1	4	1,42460	77,791	7,0
38	1	5	2	1,41200	78,618	5,0
39	0	6	0	1,40240	79,262	4,0
40	3	3	2	1,31030	86,106	10,0
41	2	0	4	1,29770	87,149	4,0
42	3	1	3	1,28400	88,318	13,0
43	4	0	0	1,27660	88,965	4,0

Stick Pattern



- **Código de referencia 00-039-0954:**

Name and formula

Reference code:	00-039-0954
PDF index name:	Strontium Iron Oxide
Empirical formula:	FeO _{2.86} Sr
Chemical formula:	SrFeO _{2.86}

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I
a (Å):	10,9340
b (Å):	10,9340
c (Å):	7,7050
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Volume of cell: 921,15
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Indexed (I)

Comments

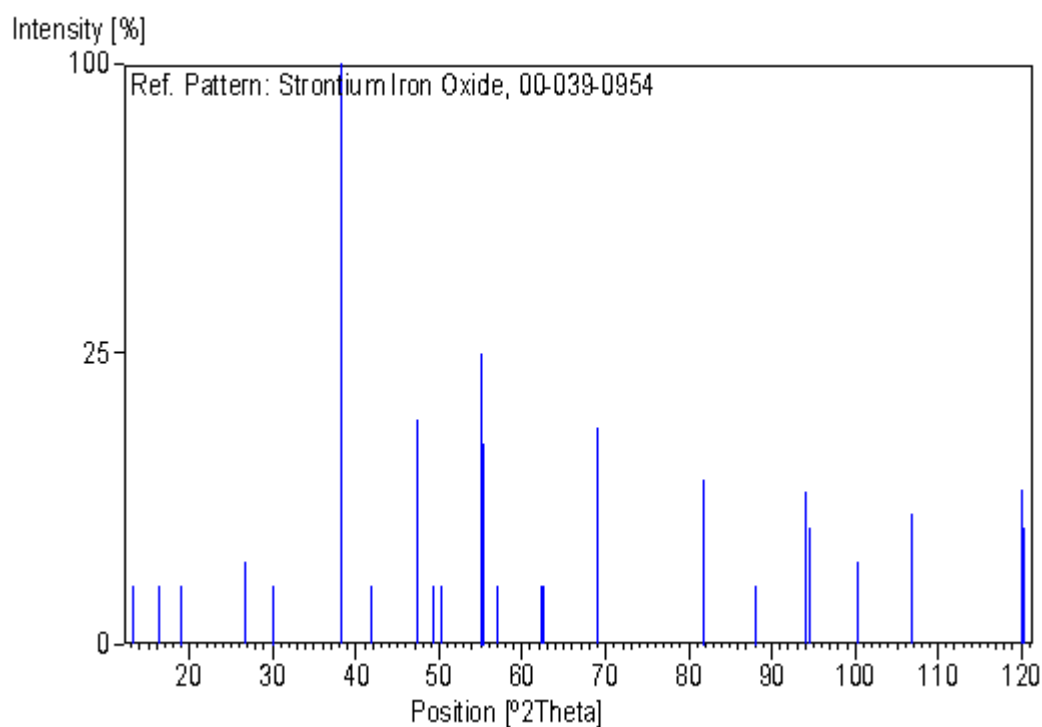
References

Primary reference: Takeda, Y., Kanno, K., Takada, T., Yamamoto, O.,
Takano, M., Nakayama, N., Bando, Y., *J. Solid State
Chem.*, **63**, 237, (1986)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7,75000	13,256	1,0
2	1	0	1	6,28000	16,378	1,0
3	2	0	0	5,43000	18,964	1,0
4	2	2	0	3,86700	26,749	2,0
5	1	1	2	3,45300	30,028	1,0
6	4	0	0	2,73200	38,224	100,0
7	1	4	1	2,50500	41,843	1,0
8	4	0	2	2,22900	47,319	15,0
9	3	3	2	2,14500	49,293	1,0
10	4	3	1	2,10300	50,345	1,0
11	4	4	0	1,93600	55,037	25,0
12	0	0	4	1,92800	55,285	12,0
13	5	3	0	1,87400	57,022	1,0
14	6	2	0	1,72800	62,350	1,0
15	2	2	4	1,72400	62,511	1,0
16	6	2	2	1,57700	69,113	14,0
17	8	0	0	1,36600	81,814	8,0
18	4	4	4	1,36500	81,887	8,0
19	6	2	4	1,28700	88,059	1,0
20	8	4	0	1,22200	94,109	7,0
21	2	2	6	1,21900	94,412	4,0
22	8	4	2	1,16500	100,316	2,0
23	8	0	4	1,11400	106,829	5,0
24	10	2	2	1,03300	119,978	7,0
25	8	4	4	1,03100	120,364	4,0

Stick Pattern



- **Código de referencia 00-025-0565:**

Name and formula

Reference code:	00-025-0565
PDF index name:	Manganese Neodymium Oxide
Empirical formula:	MnNdO ₃
Chemical formula:	MnNdO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pbnm
Space group number:	62
a (Å):	5,4080
b (Å):	5,7880
c (Å):	7,5550
Alpha (°):	90,0000

Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density: 6,94
Volume of cell: 236,48
Z: 4,00

RIR: 2,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Black
General comments: Composition of NdMnO_{2.97±0.02} determined by TGA.
Structure: (GdFeO₃) structure.

References

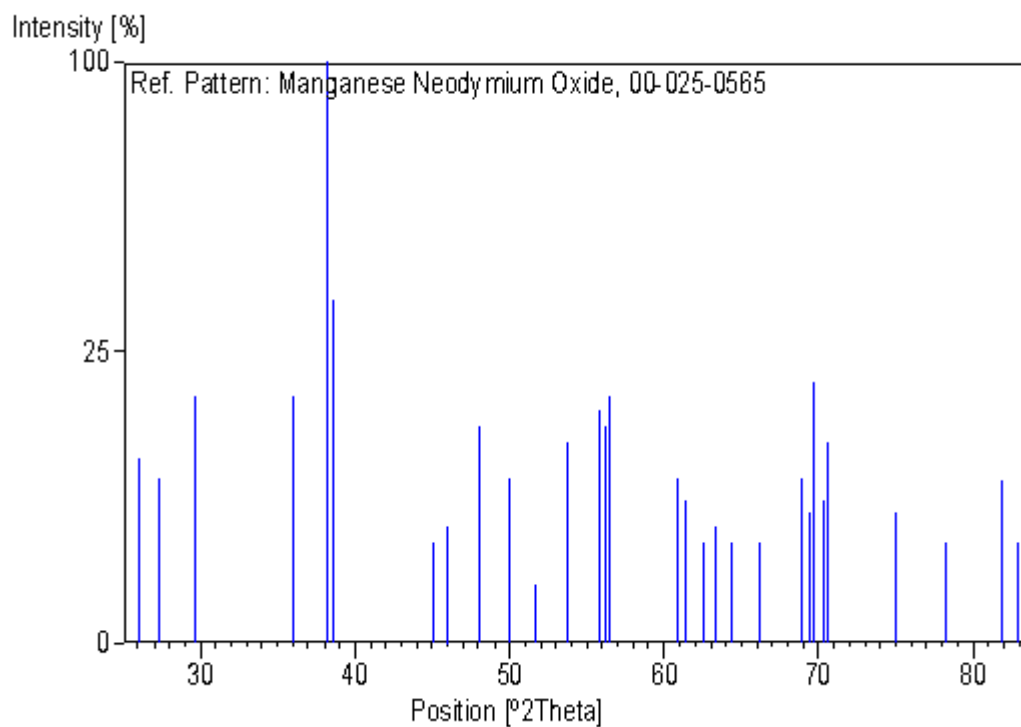
Primary reference: Gallagher, McCarthy, Penn State University, University
Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1973)
Optical data: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*
Unit cell: *Ibid.*, *ICDD Grant-in-Aid*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,95600	26,137	10,0
2	0	0	2	3,78000	27,377	8,0
3	1	1	1	3,50200	29,598	18,0
4	0	2	0	2,89400	36,009	18,0
5	1	1	2	2,73000	38,253	100,0
6	2	0	0	2,70400	38,636	35,0
7	2	1	1	2,33000	45,152	3,0
8	1	0	3	2,29000	45,985	4,0
9	2	0	2	2,19900	48,005	14,0
10	1	2	2	2,11900	49,939	8,0
11	2	1	2	2,05500	51,607	1,0
12	2	2	0	1,97600	53,832	12,0
13	2	2	1	1,91200	55,788	16,0
14	0	2	3	1,90000	56,171	14,0
15	0	0	4	1,88900	56,528	18,0
16	1	3	1	1,76700	60,826	8,0
17	3	0	1	1,75300	61,364	6,0
18	3	1	0	1,72100	62,632	3,0
19	1	1	4	1,70400	63,329	4,0
20	3	1	1	1,67800	64,427	3,0

21	1	3	2	1,63800	66,199	3,0
22	0	2	4	1,58200	68,864	8,0
23	2	3	0	1,57100	69,415	5,0
24	3	1	2	1,56600	69,668	20,0
25	2	2	3	1,55400	70,285	6,0
26	2	0	4	1,54800	70,598	12,0
27	1	3	3	1,47000	74,963	5,0
28	3	2	2	1,41800	78,222	3,0
29	2	2	4	1,36600	81,814	8,0
30	4	0	0	1,35200	82,846	3,0

Stick Pattern



- **Código de referencia 00-033-0678:**

Name and formula

Reference code: 00-033-0678
 PDF index name: Strontium Iron Oxide
 Empirical formula: $\text{FeO}_{2.83}\text{Sr}$
 Chemical formula: $\text{SrFeO}_{2.83}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P4mm
Space group number: 99

a (Å): 3,8640
b (Å): 3,8640
c (Å): 3,8530
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density: 5,45
Volume of cell: 57,53
Z: 1,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Black
Sample preparation: An intimate mixture of SrCO₃ and Fe₂O₃ in the molar ratio of 2:1 was first fired at 900 C, ground and fired again at 1200 C in air for 26 hours. The chemical composition of this material was determined from the linear relationship between the oxygen deficiency (x) and the lattice constant (a) of SrFeO_{3-x} [See Shin, S., Synthesis of "Fe+4" Bearing Compounds under High Oxygen Pressures, Doctor Thesis, Osaka University, p. 23 (1972)].

References

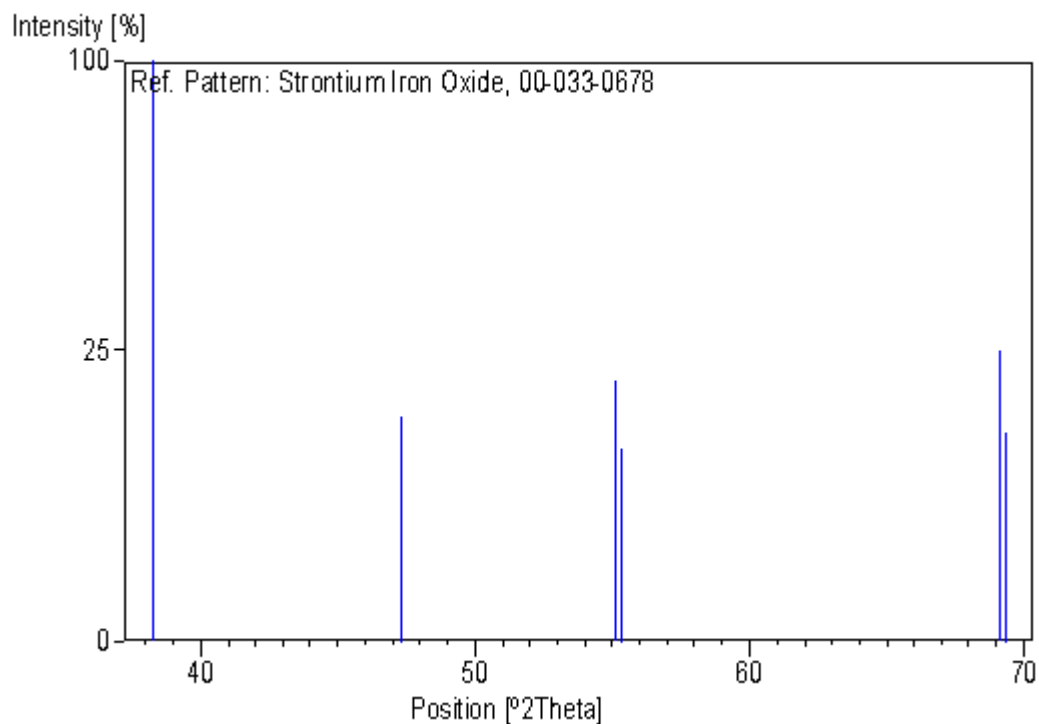
Primary reference: Shin, S., *Private Communication*
Unit cell: Shin, S. et al., *Mater. Res. Bull.*, **14**, 133, (1979)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,73000	38,253	100,0
2	1	1	1	2,23000	47,297	15,0
3	2	0	0	1,93200	55,161	20,0
4	0	0	2	1,92600	55,348	11,0
5	2	1	1	1,57700	69,113	25,0

6 1 1 2 1,57300 69,314 13,0

Stick Pattern



- **Código de referencia 00-040-0905:**

Name and formula

Reference code: 00-040-0905
PDF index name: Strontium Iron Oxide
Empirical formula: $\text{FeO}_{2.97}\text{Sr}$
Chemical formula: $\text{SrFeO}_{2.97}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm3m
Space group number: 221
a (Å): 3,8550
b (Å): 3,8550
c (Å): 3,8550
Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Volume of cell: 57,29
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Quality: Star (S)

Comments

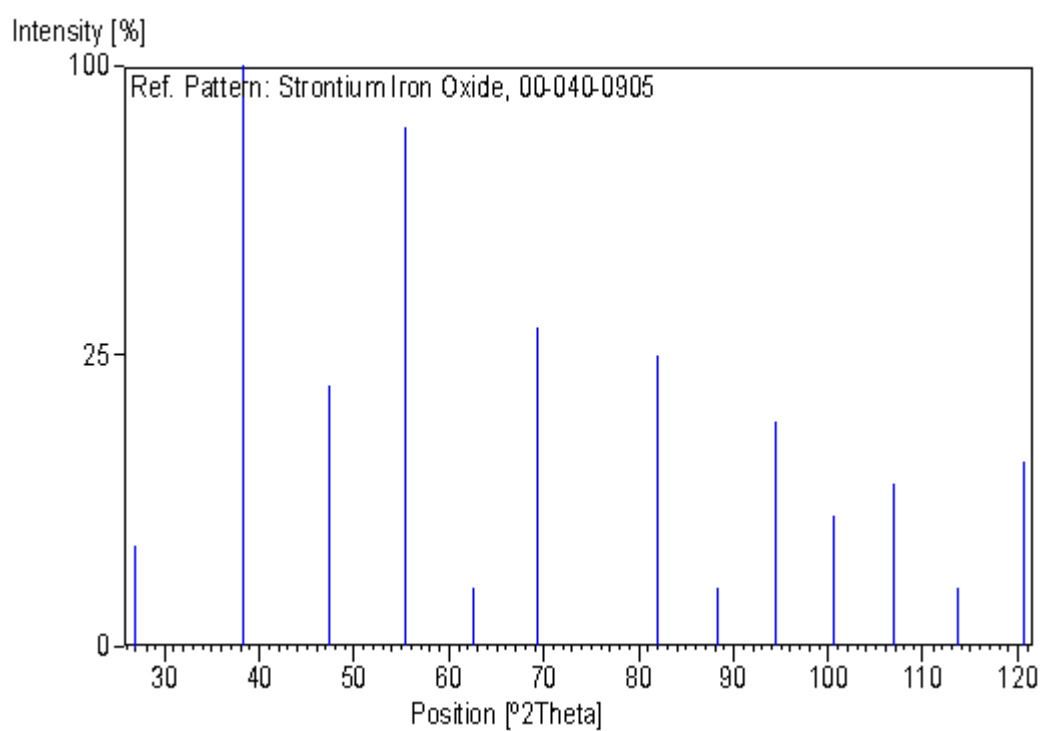
References

Primary reference: Takeda, Y., Kanno, K., Takada, T., Yamamoto, O.,
Takano, M., Nakayama, N., Bando, Y., *J. Solid State
Chem.*, **63**, 237, (1986)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,85800	26,813	3,0
2	1	1	0	2,72700	38,297	100,0
3	1	1	1	2,22400	47,432	20,0
4	2	0	0	1,92700	55,316	80,0
5	2	1	0	1,72500	62,471	1,0
6	2	1	1	1,57400	69,264	30,0
7	2	2	0	1,36300	82,033	25,0
8	2	2	1	1,28500	88,232	1,0
9	3	1	0	1,21900	94,412	15,0
10	3	1	1	1,16200	100,671	5,0
11	2	2	2	1,11300	106,968	8,0
12	3	2	0	1,06900	113,601	1,0
13	3	2	1	1,03000	120,558	10,0

Stick Pattern



REFERENCIAS

- [1].Misono M., Lombardo E. A. The effect of bulk and surface reduction upon the catalytic behavior of perovskite oxides. *Catalysis Today*, volumen 8: 201-219. (1990).
- [2].Pietri E., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Escuela de Química UCV. (1994).
- [3].C. O. Augustin, L. John Berchmans, R. Kalai Selvan. Structural, electrical and electrochemical properties of co-precipitated $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. *Materials Letters* 58: 1260-1266. (2004)
- [4].Niladri Dasgupta, R. Krishnamoorthy, K. Thomas Jacob. Crystal structure and thermal and electrical properties of the perovskita solid solution $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). *Solid State Ionics* 149: 227-236. (2002).
- [5].Yude Wang, Jingbo Chen, Xinghui Wu. Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type SrFeO_3 oxide. *Materials Letters* 49: 361–364. (2001).
- [6].G. Alvarez, J. Heiras, M. Castellanos, R. Valenzuela. A microwave absorption study in the thermochromic SrMnO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320: e117–e120. (2008).
- [7].Alexander S. Mukasyan, Paul Epstein, Peter Dinka. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute* 31: 1789-1795. (2007).
- [8].Brunker L., Scherer G. *Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press INC. (1990).

- [9].Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, Guangtian Zou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309: 307-311. (2007).
- [10].Pechini M. P., United States Patents Office, 3, 330, 697. (1967).
- [11].Bermúdez, J. P. Métodos de Difracción de Rayos X – Principios y Aplicaciones. Ediciones Pirámide. S. A. Madrid. (1981).
- [12].Delgado J. M., Díaz de Delgado G. Caracterización de Materiales Cristalinos mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Una introducción General. Mérida. Noviembre (2003).
- [13].J. Mantilla. Tesis de Maestría. Universidad de Los Andes. (1999).
- [14].Kittel, C. “Introduction to Solid State Physics”. John Willey & Sons, INC. Seventh Printing. New York, April. (1996).
- [15].B. D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison – Wessley Publishing Company. (1972).
- [16].Y. Dávila. Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes. (2005).
- [17].Morrish A. H. The Physical Principles of Magnetism. John Willey & Sons, INC. New York. (1965).
- [18].Chávez R., E. M. “Construcción y calibración de un susceptómetro basado en el método de inductancias mutuas”. Tesis de Maestría. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. (1989).
- [19].P. Díaz. Termodinámica Estadística. Editorial Alambra, S. A., España. (1979).
- [20].Kleschyov A., Wenzel P., Munzel T. *Chromatography B*, 85112. (2007).

- [21].Y. Sánchez. “Determinación de las propiedades magnéticas de películas delgadas de Si[100]/Cr(50°A)/NiFe(t)(81/19)/Cr(50) utilizando la técnica de Resonancia Ferromagnética (FMR)”. Tesis de Licenciatura. Universidad de Carabobo. (2008).
- [22].J. A. Mac Millan. Paramagnetismo Electrónico. Monografía editada por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C. (1975).
- [23].Bersohn Malcolm y Baird C. Fajardo. An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance. (1966).
- [24].María E. Rivas V. “Influencia de la sustitución parcial o total del catión “A” dentro de una Perovskita tipo ABO_3 para la reacción de Reformación de Metano con CO_2 ”. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, Escuela de Química UCV. (2001).
- [25].Daniel I. Macero C. “Síntesis de Ferritas Cu-Co por el método de Combustión”. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, Escuela de Física UCV. (2009).
- [26].B. D. Cullity. “Elements of X-Ray diffraction”. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company, INC. (1977).
- [27].Angélica Y. Jara O. “Síntesis de Ferritas Ni-Co preparadas por Combustión”. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, Escuela de Física UCV. (2009).
- [28].Hui Suo, Fengqing Wu, Qingya Wang, Guofan Liu, Fabin Qiu, Baokun Xu, Muyu Zhao. Study on ethanol sensitivity of nanocrystalline $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ -based gas sensor. Sensors and Actuators B 45: 245-249. (1997).
- [29].Luis G. Tejuca. José Luis G. Fierro, Juan M. D. Tascón. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. Advances in Catalysis, volume 36: 237-328. (1989).

- [30].Jackeline J. Quiñones L. "Caracterización de compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ como sensores de etanol". Trabajo de ascenso para optar a la categoría de Profesor Asistente. Facultad de Ciencias, Escuela de Física UCV.
- [31].A. Kelly, G. W. Groves. Crystallography and Crystal Defects. Longman. (1970).
- [32].Markus J. Koponen, Tapani Venäläinen, Mika Suvanto, Kauko Kallinen, Toni-J. J. Kinnunen, Matti Härkönen, Tapani A. Pakkanen. Methane conversion and SO_2 resistance of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 1$) perovskite catalysts promoted with palladium. Journal of Molecular Catalysis A: 246-250. (2006).
- [33].J. Mantilla. Tesis de Doctorado. Universidade de Sao Paulo. (2004).
- [34].Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky y A. M. Tishin. Electron paramagnetic resonance nanoparticles. Journal of Applied Physics, Volume 89, number 4. (2001).
- [35].Janhavi P. Joshi, A. K. Sood, S. V. Bhat, Sachin Parashar, A. R. Raju y C. N. R. Rao. An electron paramagnetic resonance study of phase segregation in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 279: 91-102. (2004).
- [36].T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, Anal. Chem. 34: 1502. (1962).
- [37].N. Tagushi, Japan Patent 45-38200. (1962).
- [38].J. C. Mantilla, W. N. Pontuschka, L. F. Gamarra, V. L. Salvador, S. G. Couto, A. J. Costa-Filho, G. E. S. Brito, V. Sagredo, V. Bindilatti. Magnetic resonance in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ dilute magnetic semiconductor system. Journal of Physics: Condensed Matter 17: 2755-2762. (2005).

- [39].V. K. Sharma. F. Waldner. Superparamagnetic and ferrimagnetic resonance of ultrafine Fe₃O₄ particles in ferrofluids. *Journal of Applied Physics* 48: 4298. (1977).
- [40].D. L. Huber. Critical-Point Anomalies in the Electron-Paramagnetic-Resonance Linewidth and in the Zero-Field Relaxation Time of Antiferromagn. *Physical Review B*, volumen 6: 3180-3186. (1972).
- [41].S. Oseroff. *Phys. Rev. B*, volumen 37: 539. (1980).
- [42].P. Silva, J. Fermin, M. Chourio, L. Betancourt, V. Sagredo. *Cryst. Res. Technol.* 1/2: 559. (1996).
- [43].D. A. Landínez Téllez, H. Tovar, O. Ortiz-Díaz, Roa-Rojas. Estructura cristalina del nuevo óxido tipo perovskita compleja Ba₂NdZrO_{5,5}. *Revista Mexicana de Física S* **53** (7): 299-302. (2007).
- [44].S. Mathi Jaya, R. Jagadish, R. S. Rao, R. Asokamani. Electronic structure and magnetism of SrFeO₃ and SrCoO₃. *Physical Review B*, volume 43, number 16: 13274-13279. (1991).
- [45].J. A. Mydosh. *Spin Glasses: an experimental introduction*. Edited by Taylor & Francis. (1993).
- [46].F. Montenegro. Tesis de Doctorado. Universidad Federal de Pernambuco. (1988).
- [47].V. Canella, J. A. Mydosh, J. Budnick. *J. Appl. Phys.* **42**: 1689. (1971).
- [48].C. N. Guy. *J. Phys. F: Metal Phys.* 8: 1309. (1978).
- [49].C. Y. Huang. *J Magn. Mater.* **51**: 1. (1985).
- [50].J. Peter. *Comemp. Phys.* **23**: 141. (1982).

- [51].V. Canella, J. A. Mydosh, J. Budnick. Phys. Rev. B **6**: 4220. (1972).
- [52].M. P. Kennett. Tesis de Doctorado. Universidad de Boston. USA. (2002).
- [53].G. Toulouse. Commun. Phys. **2**: 115. (1977).
- [54].Chowdhury. Spin Glasses and other Frustrated Systems. World Scientific Publishing. Singapur. Pag 283. (1986).
- [55].J. R. L. Almeida, D. J. Thouless. J. Phys A. **11**: 983. (1978).
- [56].<http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [57].<http://www.dhm.de/lemo/html/biografien/ArdenneManfred/>
- [58].M. Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. Revista Mexicana de Física E **50** (1): 8-28. (2004).