

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FISICA



Síntesis de nanopartículas de $La Ni_{(1-x)} Fe_x O_3$ y su
caracterización estructural y magnética.

Rafael J. Sequera R.

Tutor: Jhon Mantilla

Caracas, Marzo 2013

Contenido

Resumen.....	3
Introducción	7
Capítulo I: Marco Teórico	9
1.1 Estructura Cristalina	9
1.1.1 Redes de Bravais	10
1.1.2 Indices de Miller	11
1.2 Estructura Tipo Perovskita.....	12
1.3 Propiedades Magnéticas de los Sólidos	13
1.3.1 Magnetismo	13
1.3.2 Histéresis Magnética.....	14
1.3.3 Materiales Diamagnéticos.....	16
1.3.4 Materiales Paramagnéticos.	17
1.3.5 Materiales Ferromagnéticos.	19
1.3.6 Materiales Antiferromagnéticos.....	20
1.3.7 Materiales Ferrimagnéticos.....	21
1.3.8 Materiales Superparamagnéticos.	22
1.3.9 Vidrio espín.....	25
Capítulo II: Fundamentos Teóricos de las Técnicas Experimentales	28
2.1 Métodos de Síntesis	28
2.1.2 Método de Sol-Gel.....	28
2.2 Métodos de Caracterización	30
2.2.1 Caracterización Estructural (<i>Difracción de Rayos X</i>).....	30
Rayos X.....	30
Método del Polvo Cristalino	33
Configuración Bragg-Brentano.....	34
2.2.2 Caracterización Magnética (<i>VSM, EPR</i>).....	35
Espectroscopía de Resonancia Magnética (EPR)	35
Magnetometría de muestra vibrante VSM.....	39
Capítulo III: Procedimiento Experimental	42
3.1 Síntesis por el Método de Sol-Gel.	42
3.2 Caracterización	46

3.2.1 Difracción de Rayos X	46
3.2.2 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).....	47
3.2.3 Magnetometría de muestra vibrante (MVS)	48
Capítulo IV: Resultados y Discusiones	50
4.1 Resultados Rayos X.....	50
4.2 Resultados EPR.....	61
4.3 Resultados MMV.....	71
5 Conclusiones	83
6 Recomendaciones	85
7 Anexos	86
7.1 Rampas de calcinamiento	86
7.2 Patrones de Difracción registrados en la base de datos	87
7.3 Calculos estequiométricos.....	94
7.3.1 Síntesis usando los Nitratos precursores	94
7.3.2 Síntesis usando el óxido de lantano y el ácido cítrico	96
Índice de Figuras	99
Índice de Tablas	101
Bibliografía	101

Resumen

En este trabajo especial de grado se presenta un estudio sistemático de la síntesis de compuestos nanocristalinos del tipo perovskita y algunas propiedades magnéticas y estructurales, pertenecientes al sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ obtenidos por medio del método sol-gel de polimeración de nitratoácido cítrico con concentraciones de Fe $0,00 < x < 1,00$ calcinadas en un horno tubular convencional, a temperaturas de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A través de la técnica de difracción de rayos-X en polvo, se estudió la evolución estructural desde la fase perovskita del tipo ortorrómbica $LaFeO_3$ hasta la fase perovskita del tipo Romboédrica $x = 0,25$. Se observó una mezcla de fase para el compuesto $LaNiO_3$ del tipo $La_4Ni_3O_{10}$ y NiO , donde $La_4Ni_3O_{10}$ se presenta en mayor cantidad con una estructura perovskita del tipo ortorrómbica.

A partir de los difractogramas y mediante el uso de la ecuación de Debye Scherrer se obtuvieron valores del tamaño aproximado de las nanopartículas elaboradas para las diferentes concentraciones utilizadas, los cuales presentaron valores entre 40 nm y 78 nm .

Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fueron realizados en el sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ en el rango de temperaturas entre 100 K y 600 K , para las diversas concentraciones de Ni y Fe . Los resultados mostraron que todas las muestras analizadas tienen un valor de g_e cercano a $2,2$ en altas temperaturas. En particular se observó para la concentración $x = 0,75$, un valor de g_e cercano a 3 para una temperatura de 100 K . El ancho de línea pico-pico de la línea de absorción ΔH_{pp} , decrece con el aumento de la concentración del Fe y con el aumento de la temperatura. Este comportamiento está íntimamente 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 interacción fuerte 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.

Fueron realizadas medidas de magnetometría de muestra vibrante (MMV), medidas realizadas a temperatura ambiente en el sistema $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para las diferentes concentraciones. De las curvas de histéresis se obtuvo información de valores del campo coercitivo. Dichos valores se encuentran entre 180 Gauss y 400 Gauss y nos indica que nuestro sistema se ubica en el rango nanométrico, además de indicar que nuestros compuestos están en el límite superparamagnético.

Dedicatoria

A mi madre Mildred Coromoto Reyes de Sequera

A mi padre Rafael Eustaquio Sequera Yopez

A mi hermana Katty Sequera Reyes

Y de forma muy especial para Angel y Sofía.

Agradecimientos

Al Dr. Jhon Mantilla, por guiar y darme su conocimiento para la culminación de este trabajo de grado.

Al Lic. Javier Lugo por prestarme su invaluable ayuda y guiarme en la elaboración de las muestras.

Al Laboratorio de materia condensada del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC a cargo del Dr. Pedro Silva por su colaboración en el préstamo del el equipo de resonancia paramagnética electrónica y al Lic. Marco Carrasquero por ayudarme con las medidas de EPR.

Al Laboratorio de Materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC a cargo de la Dra. Gema González por su disposición para ayudarme a realizar las medidas de Magnetometría de muestra vibrante. Al profesor Igor Bautista por enseñarme a utilizar el espectrómetro de muestra vibrante, y al MSc. Antonio Monsalve por estar siempre atento en el laboratorio.

A la MSc Beercheba Rondon, por colaborarme en la calcinación de las muestras y análisis de DRX realizados en Intevep PDVSA.

Introducción

El estudio de las propiedades físicas de distintos materiales, es de primordial importancia para el desarrollo de diferentes tecnologías y ha sido la clave para el avance en numerosas ramas de la ciencia. Entre los materiales más estudiados en los últimos años, se encuentran los llamados materiales nanoestructurados, los cuales están constituidos por cristales de tamaños inferiores a los 100 nanómetros, y son de especial interés, porque al reducir un material en el orden nanométrico, se inducen diferencias en sus propiedades físicas y químicas lo que abre la puerta al diseño de nuevos materiales para distintas aplicaciones, como las biomédicas, ópticas, informáticas, energéticas etc.

Durante las últimas décadas se ha intensificado el estudio de materiales nanoestructurados del tipo perovskita debido a la gran variedad de propiedades físicas y en consecuencia sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Las investigaciones de sus características morfológicas, estructurales y magnéticas; han revelado una gran cantidad de diversas aplicaciones para estos materiales cerámicos. Especialmente la posibilidad de modificar su estructura cristalográfica mediante sustituciones aniónicas o iónica. Es conocido que la familia de compuestos nanoestructurados $(La, Sr)FeO_3$ y $(La, Ni)FeO_3$ son ampliamente estudiados para ser utilizados como sensores de etanol, o en la industria petrolera para la detección de hidratos de metano (Quiñones J., 2007, Rondon 2013); otra familia ampliamente estudiada corresponde al $BaTiO_3$, materiales que podrían ser empleados como transductores gracias a su propiedad piezoeléctrica.

Nuestro interés se basa en el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de una nueva familia de materiales nanoestructurados $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$, del tipo perovskita, visando observar variaciones estructurales inducidas a través de sustituciones cationicas de Ni y Fe en el sitio B de la estructura (ABX_3) , como en las propiedades magnéticas. Fueron preparadas una serie de muestras en la cual fue sustituido el ion Ni por el Fe . Todas las muestras fueron obtenidas por el método de sol-gel.

La variación estructural fue analizada a través de espectros de rayos-x por la técnica de difracción en polvo. Seguidamente fueron obtenidos

espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) como función de la temperatura y analizada la dependencia del ancho de línea con la temperatura, para visualizar la dinámica del sistema. Por último se realizaron medidas de magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente para las diferentes concentraciones utilizadas, con la finalidad de comprender el comportamiento magnético de nuestros sistemas. Deseamos que los resultados de esta investigación puedan contribuir a un mejor entendimiento de las propiedades estructurales y magnéticas en esta familia de compuestos nanoestructurados.

Capítulo I: Marco Teórico

1.1 Estructura Cristalina

La estructura física de los sólidos es consecuencia de la disposición de los átomos, moléculas o iones en el espacio, así como de las fuerzas de interconexión de las partículas:

- Estado amorfo: Las partículas componentes del sólido se agrupan al azar.
- Estado cristalino: Los átomos (moléculas o iones) que componen al sólido se disponen según un orden regular. Las partículas se sitúan ocupando los nudos o puntos singulares de una red espacial geométrica tridimensional.

Los átomos que pertenecen a un sólido cristalino se pueden representar situándolos en una red tridimensional, que se denomina retículo espacial o cristalino (red cristalina). Este retículo espacial se puede definir como una repetición periódica en el espacio de celdas unitarias.

La celda unitaria, es la porción más simple de la red cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, como se puede observar en la figura 1 y 2:

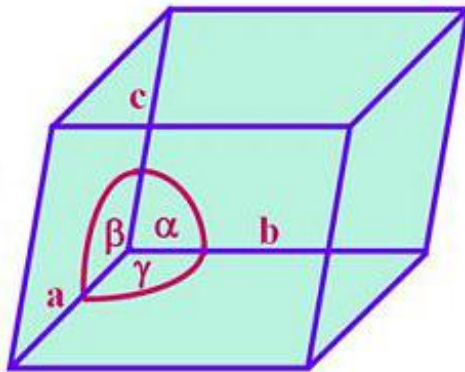


Figura 1: Celda Unitaria (Dana Ashkenazi)

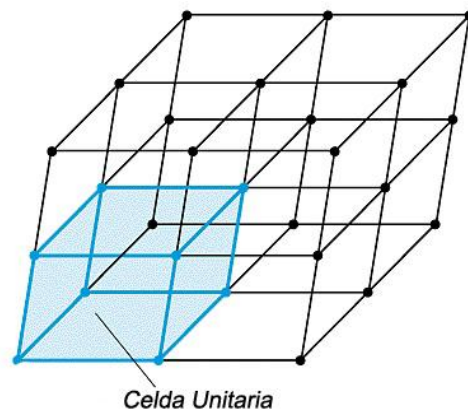


Figura 2: Estructura de un cristal en 3 dimensiones (Brucart, 2008)

En la Figura 1, γ , β y α representan los ángulos entre cada vértice respectivamente, y “a”, “b” y “c”, el diámetro de cada vértice de la celda

1.1.1 Redes de Bravais

En cristalografía las redes de Bravais representan una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones. En la mayoría de casos también se presenta una invariancia bajo rotaciones o simetría rotacional. Estas propiedades hacen que desde todos los nodos o puntos de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

Existen 14 tipos diferentes de redes tridimensionales (redes de Bravais) que se agrupan en 7 sistemas cristalinos diferentes (como se pueden observar en la Figura 3). Cada sistema cristalino viene caracterizado por unos determinados valores de las traslaciones y de los ángulos que forman de su celda unidad:

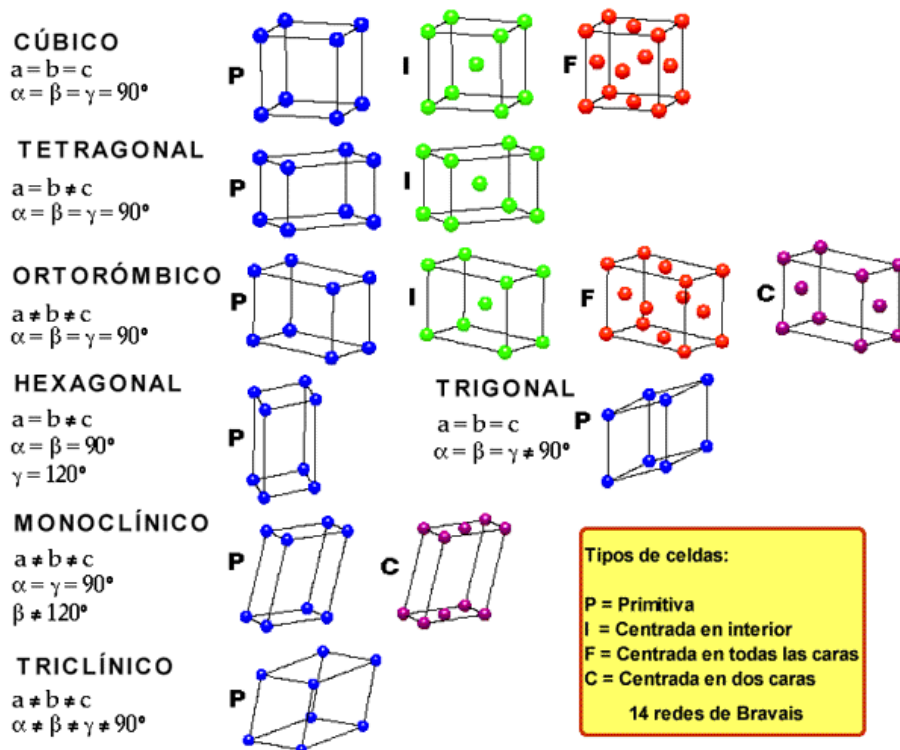


Figura 3: Redes De Bravais (Heyes, 1999)

1.1.2 Índices de Miller

Para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos se les asigna un conjunto de tres números que reciben el nombre de índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras $(h\ k\ l)$, y el conjunto de índices denota un plano ortogonal a la dirección $[h\ k\ l]$ en la base de la red recíproca de vectores. Por convención, los números enteros negativos se escriben con una barra sobre el número (para -3 corresponde $\bar{3}$) y dichos enteros se escriben normalmente en los términos más simples, es decir, su máximo común divisor es 1. En la Figura 4 se muestran los índices de Miller:

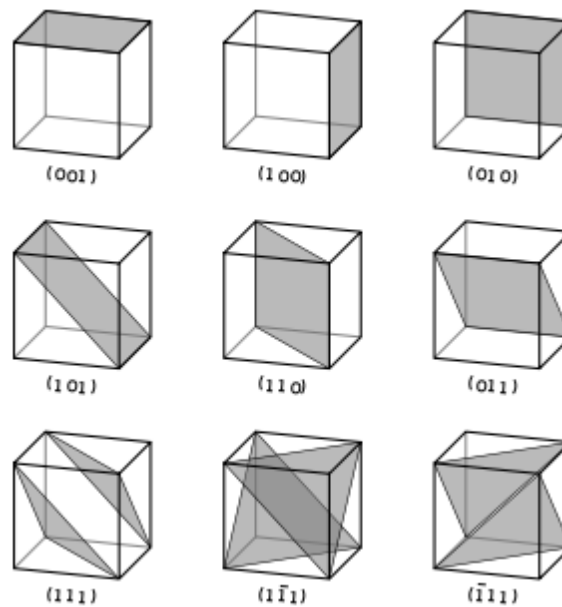


Figura 4: índices de Miller (Chan, 2005)

1.2 Estructura Tipo Perovskita

Perovskita, es el nombre que se le da a la familia de materiales naturales y sintéticos, con una estructura igual a la del titanato de calcio CaTiO_3 . El mineralogista ruso Lev Aleksevich Perovski (Tejuca., G. Fierro, & M. D. Tascón, 1989) descubrió este compuesto, con el cual posteriormente se han desarrollado diferentes mezclas de óxidos de perovskitas, que han sido de utilidad en el área de catalizadores, sensores, celdas de combustibles etc.

Podemos apreciar en la Figura 5, la estructura cristalográfica característica para este tipo de compuestos, 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 o raramente cloro, bromo, yodo, sulfuro o hidruro.

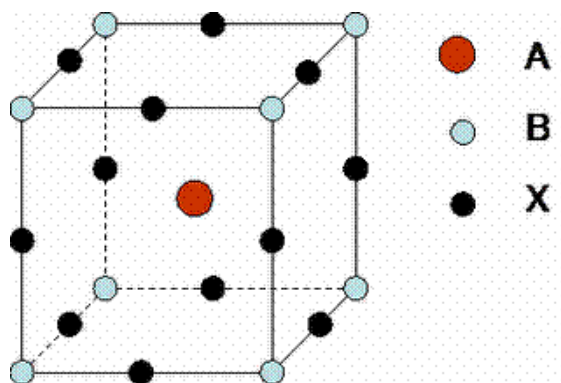


Figura 5: Celdas Perovskitas (A.F.WELLS, 1978)

Se ha demostrado en estudios que en 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 se define el parámetro “ a ” como la longitud de la celda unitaria (Rivas V., 2001) y podemos expresar la relación entre los radios iónicos como:

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

$$(r_A + r_B) = \sqrt{2} (r_B + r_X) \quad \text{Ecuación 1}$$

Una de las propiedades importantes de los compuestos del tipo perovskita, está determinada por el factor de tolerancia introducida por Goldschmidt (Goldschmidt, 1926), en donde dicho factor permite encontrar la desviación de la idealidad para compuestos Perovskitas; este factor de tolerancia “ t ”, puede ser expresado como:

$$t = (r_A + r_B) / [\sqrt{2}(r_B + r_X)]$$

$$0,75 < t < 1$$
Ecuación 2

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, rombohedral, monoclinica, triclinica o polifórmica.

1.3 Propiedades Magnéticas de los Sólidos

1.3.1 Magnetismo

El magnetismo es un fenómeno de atracción que ejercen determinados cuerpos, en una región del espacio denominada campo magnético.

Un ejemplo típico de un material magnético, que todos conocemos, es el de los imanes permanentes. En este caso, una gran parte de los espines está alineada permanentemente en la misma dirección relativa. Y aunque el campo producido por cada uno de estos espines es muy pequeño, al sumarse sus contribuciones individuales se produce un campo magnético que puede observarse macroscópicamente.

La magnetización se define como el momento magnético $\vec{\mu}$ por unidad de volumen. En un medio continuo, la magnetización se puede escribir como:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV} \quad \text{Ecuación 3}$$

La respuesta del material cuando se le aplica un campo magnético $\vec{H}$ se le denomina inducción magnética $\vec{B}$ y están relacionados por la ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Ecuación 4}$$

Así, se puede caracterizar un material midiendo su magnetización o inducción magnética en función del campo magnético. En ciertos materiales, la magnetización tiene un comportamiento lineal con el campo magnético, este comportamiento nos indica un nuevo parámetro denominado susceptibilidad magnética χ (adimensional) y cuya expresión es:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \text{Ecuación 5}$$

1.3.2 Histéresis Magnética

Experimentalmente se ha comprobado que, al aplicar un campo magnético externo sobre un material, éste se perturba de modo que podemos decir que el material se imana. Se conoce como imanación espontánea a la densidad de momento magnético en ausencia de campo aplicado y a la temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye el ordenamiento magnético se le llama temperatura de Curie.

Aun cuando existe una imanación espontánea “*localizada*”, una porción de una sustancia ferromagnética se encuentra normalmente en forma desimanizada. La razón de esto es que el interior de esta porción puede dividirse en dominios magnéticos, cada uno de ellos imanados espontáneamente en distintas direcciones. De esta forma, la imanación total es cero, de manera que la energía magnetostática del sistema es mínima. Cuando se aplica un campo externo, la imanación macroscópica total de la porción del material cambia, tal y como se observa en la Figura 6. Finalmente, cuando se aplica un campo lo suficientemente intenso, alcanza la imanación de saturación M_S , que es igual a la imanación espontánea.

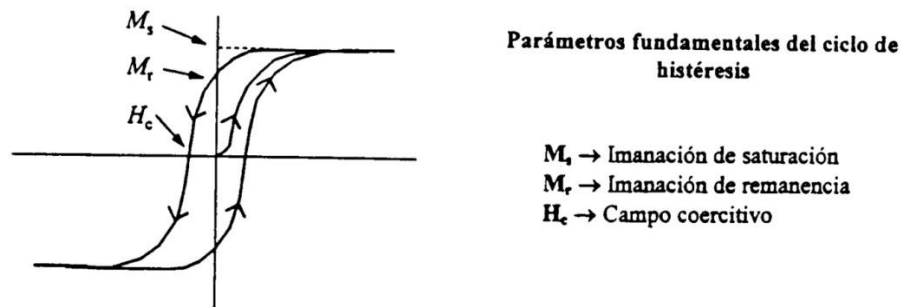


Figura 6: Histéresis magnética (Kittel, 1986)

Si en este punto se reduce el campo aplicado, la imanación macroscópica también disminuye, pero en general no regresa por el camino original. Este comportamiento es lo que se conoce como histéresis.

Después de alcanzar el estado de saturación, se disminuye el campo aplicado hasta cero. La imanación disminuirá, pero no alcanza un valor nulo cuando el campo aplicado sea cero. La muestra quedará con una imanación M_r , la cual se conoce como imanación remanente. Al aumentar el valor del campo magnético en sentido negativo, la imanación seguirá disminuyendo hasta un punto en el cual se anula. El valor de campo necesario para anular la imanación se conoce como el campo coercitivo intrínseco, H_c . Si se sigue aumentando el campo en sentido negativo, se alcanza el estado de saturación en sentido contrario al inicial. Realizando la variación de H en sentido inverso se obtiene el llamado ciclo de histéresis del material. El área encerrada por el ciclo es la energía disipada por el material en forma de calor en el proceso cíclico de imanación al que se le ha sometido.

Entre los elementos ferromagnéticos más comunes se encuentra el hierro, el cobalto, el níquel y sus aleaciones. La imanación de saturación de estos materiales toma generalmente valores alrededor de 1 T ; el valor más alto de imanación de saturación a temperatura ambiente lo tiene una aleación de $FeCo$ y es de 2.5 T aproximadamente (Charap, 1964). Sin embargo, se encuentran valores de campo coercitivo a lo largo de ocho órdenes de magnitud (desde 10^{-7} hasta 5 T a temperatura ambiente en unidades $\mu_0 H$). Esta propiedad no sólo depende de la composición del material sino también de su estructura y de los tratamientos a los que ha sido sometido la muestra, etc.

Generalmente, el valor del campo coercitivo H_c condiciona el rango de aplicaciones tecnológicas del material. De esta forma se establece la siguiente clasificación de los materiales ferromagnéticos:

- *Materiales magnéticos blandos*: bajo campo coercitivo, $(10^{-4} - 10^{-7})$ T
- *Materiales magnéticos duros*: alto campo coercitivo, $(10^{-1} - 10)$ T

1.3.3 Materiales Diamagnéticos

En presencia de un campo magnético externo, estos materiales reaccionan causando repulsión con el campo magnético externo. Tienen una permeabilidad magnética inferior a uno ($\mu < 1$), y una susceptibilidad magnética menor que cero ($\chi < 0$), prácticamente no dependen de la temperatura, y su flujo magnético disminuye en su interior. Esta reacción puede ser explicada con la ley de Lenz, que expresa la inducción de un campo magnético en un circuito eléctrico opuesto cuando se aplica un campo magnético externo. La analogía al circuito eléctrico es la órbita del electrón alrededor del núcleo atómico que puede considerarse como una corriente en forma de espira.

La ecuación de la susceptibilidad diamagnética se rige por la ecuación de Langevin:

$$\chi = \frac{-\mu_0 Z N e^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \quad \text{Ecuación 6}$$

Para deducir esta ecuación, partimos del momento magnético que se origina en la órbita circular del electrón con una frecuencia angular $w = \frac{eB}{2m}$ (frecuencia de Larmor), que al aplicar un campo magnético externo B , origina una corriente eléctrica I , para un átomo de Z electrones que no son perpendiculares al plano de la órbita, la expresión I es $I = q \cdot w = (Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right)$, obteniéndose el momento magnético $\mu = I \cdot S = \frac{-Ze^2 B}{4m} \langle \rho^2 \rangle$ (ver Figura 7). Finalmente, empleando las relaciones para los radios promedios entre un sistema cartesiano y un sistema en coordenadas cilíndricas $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2}$

$\langle \rho^2 \rangle$ tenemos que para N átomos la susceptibilidad es $\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B}$ se obtiene la ecuación de Langevin.

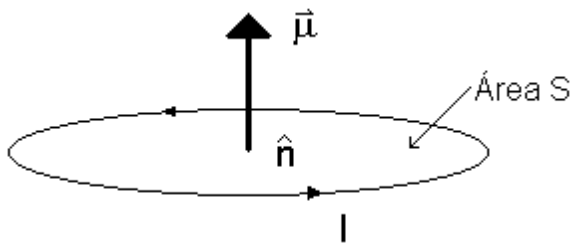


Figura 7: Momento magnético de una espira (<http://webs.uvigo.es>, 2011)

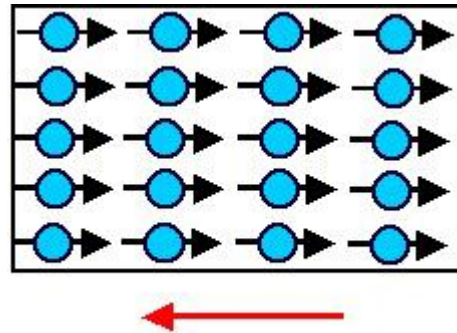


Figura 8: Momentos magnéticos de un material diamagnético (<http://webs.uvigo.es>, 2011)

1.3.4 Materiales Paramagnéticos.

Los materiales Paramagnéticos poseen momentos magnéticos permanentes aleatorios, que al aplicarles un campo magnético externo, tienden a alinearse paralelamente a dicho campo, como se observa en la Figura 9, si este campo externo es retirado, esta alineación desaparece, volviendo la aleatoriedad de los momentos magnéticos debido a la agitación térmica. Este alineamiento de los dipolos magnéticos con el campo externo tiende a fortalecerlo. Esto se describe por una permeabilidad magnética superior a la unidad ($\mu_0 > 1$) o una susceptibilidad magnética χ positiva y muy pequeña ver Figura 10. Este fenómeno aparece en sistemas con espín distinto de cero (átomos, moléculas, y sólidos con defectos de red), átomos o iones con una capa electrónica interna incompleta y en metales. Este comportamiento se entiende con la teoría cuántica, de donde se concluye que el momento magnético de un átomo libre es $|\vec{\mu}| = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ donde $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ denominado factor de Lande, factor giromagnético o de descomposición espectral y da la medida de las proporciones relativas de momento angular orbital y de espín.

La susceptibilidad magnética para un sistema paramagnético viene dada por la expresión:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \cong \frac{\mu_0 N J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{\mu_0 N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$\text{Si: } J(J+1)g^2 = p^2 \text{ y } C \equiv \frac{\mu_0 N p^2 \mu_B^2}{3 k_B}$$

Se obtiene finalmente:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde C es la constante de Curie.

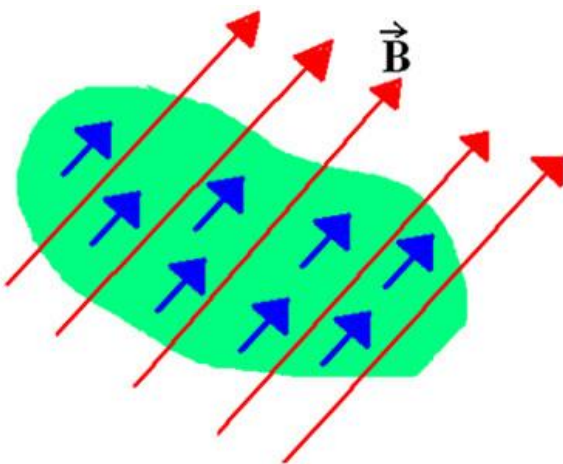


Figura 9: Momentos magnéticos de un material paramagnético en presencia de un campo externo (<http://webs.uvigo.es>, 2011)

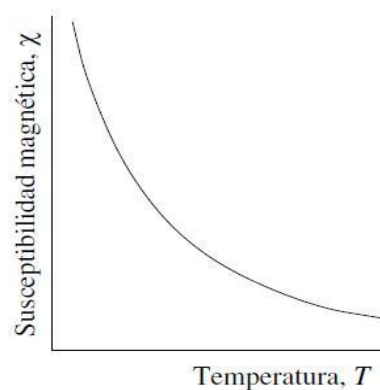


Figura 10: Comportamiento paramagnético regido por la Ley de Curie (<http://webs.uvigo.es>, 2011)

1.3.5 Materiales Ferromagnéticos.

Los materiales ferromagnéticos poseen un momento magnético espontáneo, incluso en ausencia de campo magnético externo. Esto indica que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular, como se puede visualizar en la Figura 12. El orden no es necesariamente simple; todas las disposiciones, a excepción del antiferromagnetismo simple, tienen un momento magnético espontáneo llamado generalmente momento de saturación. Si existe una interacción interna que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos, dicha interacción se denomina campo de canje o intercambio $\vec{B}_E$. Este efecto se ve contrapuesto por la agitación térmica, ya que a temperaturas elevadas, el orden de los espines se destruye. Si cada átomo magnético está sometido a un campo proporcional a la magnetización de la forma $\vec{B}_E = \lambda \vec{M}$ siendo λ una constante independiente de la temperatura.

La temperatura de Curie T_C es la temperatura por encima de la cual desaparece la magnetización espontánea que separa la fase paramagnética desordenada para $T_C > T$ de la fase ferromagnética ordenada $T_C < T$ como lo apreciamos en la Figura 11.

Un campo aplicado (B_a) origina una magnetización finita que genera un campo finito $\vec{B}_E$, si χ_p es la susceptibilidad paramagnética se obtiene:

$$\mu_0 M = \chi_p (B_a + B_E) \quad \text{Ecuación 9}$$

Así, la susceptibilidad en términos de la ley de Curie viene dada por la siguiente relación:

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{\mu_0(T - C\lambda)} \quad \text{Ecuación 10}$$

La singularidad de esta ecuación se encuentra en $T = C\lambda$ y para valores inferiores, indica que hay una magnetización espontánea cuando

$B_a = 0$. De esto se deduce la ley de Curie-Weiss que rige este comportamiento, como se observa en la Figura 11.

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{Ecuación 11}$$

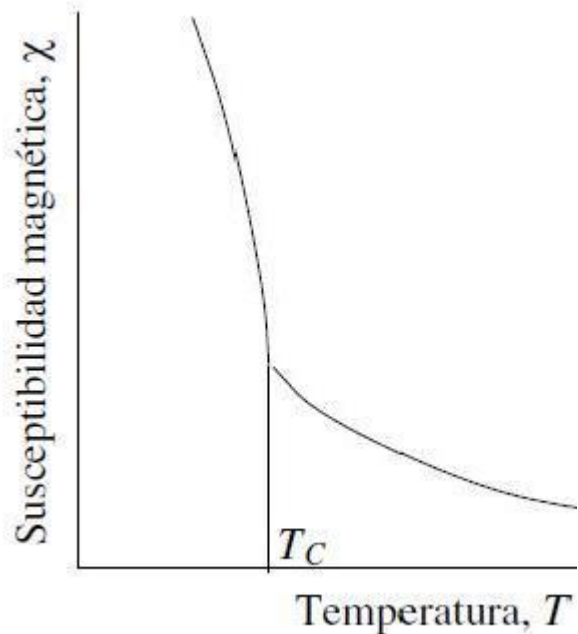


Figura 11: Comportamiento ferromagnético regido por la Ley de Curie-Weiss (<http://webs.uvigo.es>, 2011)

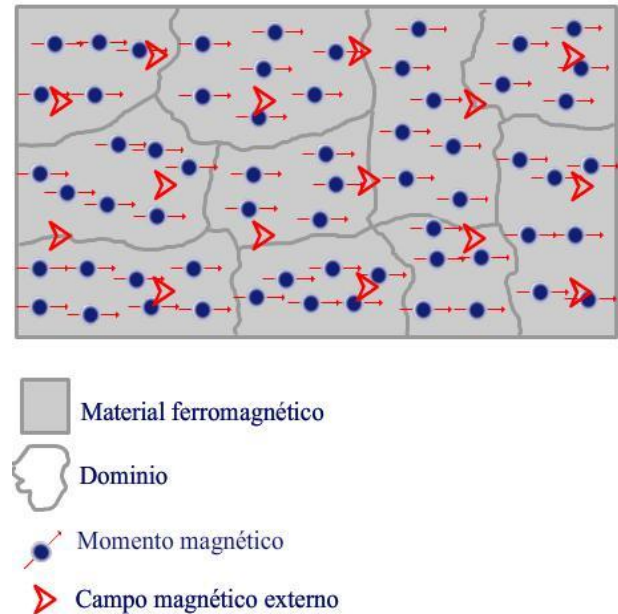


Figura 12: Ordenamiento ferromagnético de los dominios magnéticos para $T_c < T$

(<http://webs.uvigo.es>, 2011)

1.3.6 Materiales Antiferromagnéticos.

Las interacciones entre los espines tienden a alinearlos antiparalelamente. Como resultado, a temperaturas bajas (menores a la temperatura de Neel) y en ausencia de un campo magnético externo, habrá una configuración única de mínima energía como observamos en la Figura 13. En este estado del sistema, todos los espines apuntan alternadamente hacia arriba y hacia abajo, por tal razón el material no exhibe magnetismo a nivel macroscópico. Por encima de la temperatura de Neel, la agitación térmica rompe con este ordenamiento y presenta un comportamiento

paramagnético regido por la ley de Curie-Weiss. Este comportamiento tiene una susceptibilidad positiva pequeña y se rige por la ley Curie-Neel como podemos ver en la **Error! Reference source not found.**, donde θ es una constante:

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

Ecuación 12

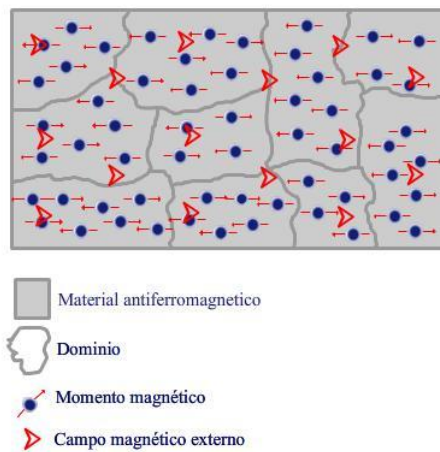


Figura 13: Ordenamiento Antiferromagnético
(<http://webs.uvigo.es>, 2011)

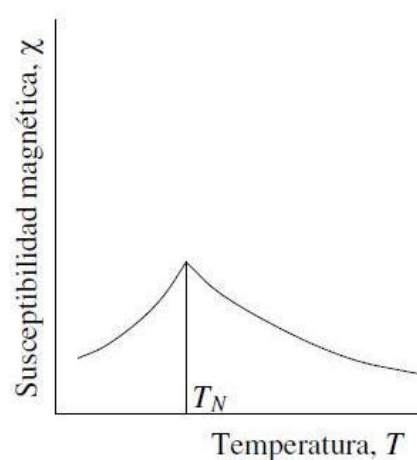


Figura 14: Ordenamiento Antiferromagnético
(<http://webs.uvigo.es>, 2011)

1.3.7 Materiales Ferrimagnéticos.

Cuando se produce un ordenamiento de todos los momentos magnéticos de modo que, no todos los momentos magnéticos de una muestra están alineados en la misma dirección y sentido, se presenta este fenómeno conocido como ferrimagnetismo, una representación de este arreglo se muestra en la Figura 15.

Algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí. Sin embargo, estos momentos magnéticos que se anulan están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea. Al igual que el ferromagnetismo, pero a temperaturas menores, presenta magnetizaciones de saturación, y se pierde el ferrimagnetismo por

encima de la temperatura de Curie (T_C) presentando un comportamiento paramagnético.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{Ecuación 13}$$

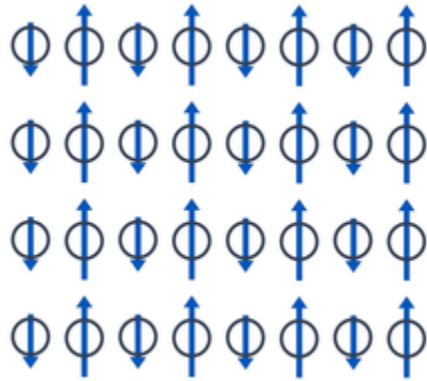


Figura 15: Ordenamiento Ferrimagnético (Tosaka, 2007)

1.3.8 Materiales Superparamagnéticos.

Los materiales superparamagnéticos se comportan como paramagnéticos aún por debajo de la temperatura de Curie o la temperatura de Neel. Este fenómeno ocurre en el orden nanométrico, en el cual la energía requerida para cambiar la dirección del momento magnético de una partícula es comparable con la energía térmica ambiente, debajo de una cierta temperatura denominada temperatura de bloqueo T_B y a semejanza de otras magnetizaciones, muestra un ordenamiento magnético de tipo ferromagnético ó ferrimagnético.

Debido al tamaño de la partícula, si las dimensiones del material se reducen drásticamente, las paredes de los dominios se verán obligadas a reducirse en un pequeño volumen, forzando a los dominios fusionarse en uno solo creando lo que se conoce como un monodominio. Cada material nanoestructurado cuenta con una dimensión exacta en la cual pasa de monodominio a multidominio, esta dimensión es conocida como tamaño o diámetro crítico (D_C). Considerando las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas que no interactúan con una distribución amplia de

tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización, tal sistema puede ser estudiado de la teoría superparamagnética. 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, o sea, que el momento magnético total que puede ser representado por un único vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{at}N$, donde μ_{at} es el momento magnético atómico y N es el numero de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de origen magnetocristalina o magnetoelástica), y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (eje fácil) donde preferentemente se hallara el vector momento magnético.

La relajación temporal de estas partículas consistentes de un monodominio puede ser descrita con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde M_0 es la magnetización inicial y t es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde τ_0 está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede predecirse a través de modelos teóricos. (Montenegro, 1988)

Para una partícula de simetría uniaxial, la anisotropía magnética puede ser escrita como:

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización y E_B es la barrera de energía. La energía magnética tiene dos mínimos simétricos que corresponden a 0° y 180° (eje fácil). Si aplicamos un campo magnético H en la dirección del eje z , la energía magnética se reescribirá como:

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde μ es el momento de la partícula y E_B está relacionado con el tamaño de la partícula.

Así, el volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, esto quiere decir que cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en el régimen superparamagnético. O dicho en otras palabras, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético.

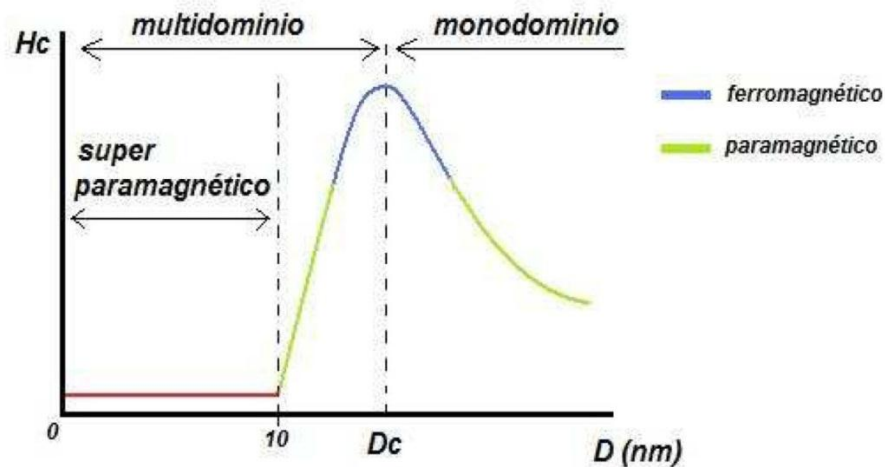


Figura 16: Comportamiento del campo coercitivo en materiales paramagnéticos (Lugo, 2010)

El comportamiento del campo coercitivo en los materiales paramagnético tiene un comportamiento especial, donde se observa que cuando el tamaño de la partícula es inferior a 10nm exhibe un comportamiento superparamagnético, para tamaños un poco inferior al

diámetro crítico (D_c), cambia el comportamiento de superparamagnético a paramagnético, presentando así transición a ferromagnético en tamaños cercanos al D_c para comportarse de forma paramagnético para tamaños superiores al D_c . Una explicación del comportamiento en las cercanías al D_c es que en la superficie de las partículas no hay uniformidad de los momentos de los electrones, permitiendo este fenómeno particular. (Sánchez & Zysler, 2005)

1.3.9 Vidrio espín

El vidrio espín se presenta en un sistema magnético en el que el acople entre los momentos magnéticos de los distintos átomos es aleatorio, tanto en el comportamiento ferromagnético como en el comportamiento antiferromagnético presenta un fuerte grado de frustración o incapacidad de hacer mínima la energía del sistema para todas sus interacciones. Este fenómeno se representa en la Figura 18, donde observamos que no es posible hacer una combinación de espín tal que el arreglo tenga un mínimo de energía.

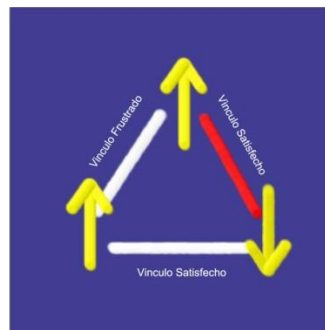


Figura 17: Esquema de la frustración de un sistema vidrio espín (Boettcher, 2002)

Normalmente, existen dos formas de obtener un sistema magnético desordenado. La primera consiste en un desorden “apagado”, donde el desorden es independiente del tiempo (impurezas estáticas). El segundo, es el desorden “encendido” que ocurre en sistemas dependientes del tiempo (impurezas movibles). (Toulouse G., 1977) (Kennett, 2002)

Estos conllevan a que aparezcan degeneraciones múltiples en el estado fundamental, tales como, 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. (Mac Millan J. A., 1975)

La pregunta básica sobre la naturaleza del acoplamiento entre dos iones de un material vidrio espín es considerada un problema no resuelto. Se sabe que la causa que permite el ordenamiento antiparalelo en un antiferromagnético es el tipo de interacción interna entre los momentos magnéticos. Procurando explicar las propiedades del vidrio espín, fueron desarrollados una serie de modelos teóricos, la gran mayoría basados en el modelo propuesto por Edwards y Anderson en 1975 (Mantilla, 2004). En este modelo, en lugar de considerar la aleatoriedad en las posiciones de los espines, se transfiere enteramente a las interacciones. Edwards y Anderson propusieron un modelo basado en el siguiente hamiltoniano:

$$H = - \sum_{ij} j_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g \mu_b \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad \text{Ecuación 18}$$

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 sólo depende de la separación de los sitios j_{ij} .

El desorden, se introduce a partir de una distribución Gaussiana de las constantes de intercambio j_{ij} de la forma:

$$P(j_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{j}^2}} e^{\left[-\frac{(j_{ij}-j_o)^2}{2\bar{j}^2}\right]} \quad \text{Ecuación 19}$$

donde $\bar{j}$ es la anchura y j_o es la media de esta distribución de enlaces. (Mantilla, 2004).

Considerando que, por debajo de T_f , que dado un espín dado apunta en una cierta dirección tiene una probabilidad finita de ser encontrado en esa misma dirección por un largo período de tiempo, entonces Edwards y Anderson propusieron un nuevo parámetro de orden que caracteriza el estado dinámico dado por la expresión:

$$q_{EA}(t) = \overline{\langle S_i(t) - S_i(0) \rangle} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde " $\langle \rangle$ " representa la media termodinámica y la barra superior es la media en la población de espines S y q_{EA} describe correlaciones en el tiempo en lugar de correlaciones de largo alcance. (Montenegro, 1988) (Chowdhury, 1869).

A pesar de la aparente simplicidad del modelo de Edwards y Anderson (EA), una solución analítica completa para dicho modelo no fue encontrada.

Un nuevo modelo fue introducido por Sherrington y Kirkpatrick (SK) en 1975 (Mantilla, 2004), 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 espín con alcance infinito. A pesar de estas drásticas suposiciones, el modelo SK muestra una autentica señal de comportamiento vidrio espín y podrían relucir desarrollos conceptuales inestimables para la teoría (Dávila Y., 2005). La solución de este modelo en la fase de bajas temperaturas es caracterizada por un único parámetro definido por:

$$q_{SK} = \overline{[\langle S_i \rangle_T^2]} \quad \text{Ecuación 21}$$

Tal parámetro 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) (Almeida J. R. L., 1978) 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 espín.

Estos modelos concuerdan con la existencia de un pico en la susceptibilidad magnética como función de la temperatura (Galasso F.S., 1979) .

Capítulo II: Fundamentos Teóricos de las Técnicas Experimentales

2.1 Métodos de Síntesis

En general, existen dos metodologías para la síntesis de materiales con dimensiones nanométricas: top-down y bottom-up.

- La metodología top-down consiste en hacer que los distintos elementos constituyentes de la perovskita en grandes dimensiones, reaccionen y formen los enlaces atómicos para formar la estructura perovskita mediante reacción por molienda, deposición, entre otros.
- La metodología bottom-up parte de compuestos en estado atómico o molecular que mediante procesos físicos o químicos promueven la formación de los compuestos. La metodología bottom-up es muy usada en las síntesis ya que, además de ser de bajo costo económico y en muchos casos de fácil aplicación, se obtienen buenos resultados en cuanto al control de dimensiones y estructura.

Para este trabajo, usaremos el método de Sol-Gel, el cual forma parte de la metodología bottom-up.

2.1.2 Método de Sol-Gel

El proceso Sol-Gel, se puede 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. (Brunker & Sherer, 1990)

Jing Xu y colaboradores (Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, & Yongming S, 2007), encontraron que entre varios métodos químicos de síntesis de óxidos metálicos, el Sol-Gel ofrece varias ventajas respecto a otros métodos: buena homogeneidad, bajo costo y alta pureza. Además reportan que este método no puede ser aplicado a gran 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 quelatos 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 (Xerogel). 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 (Pechini, 1967) 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.

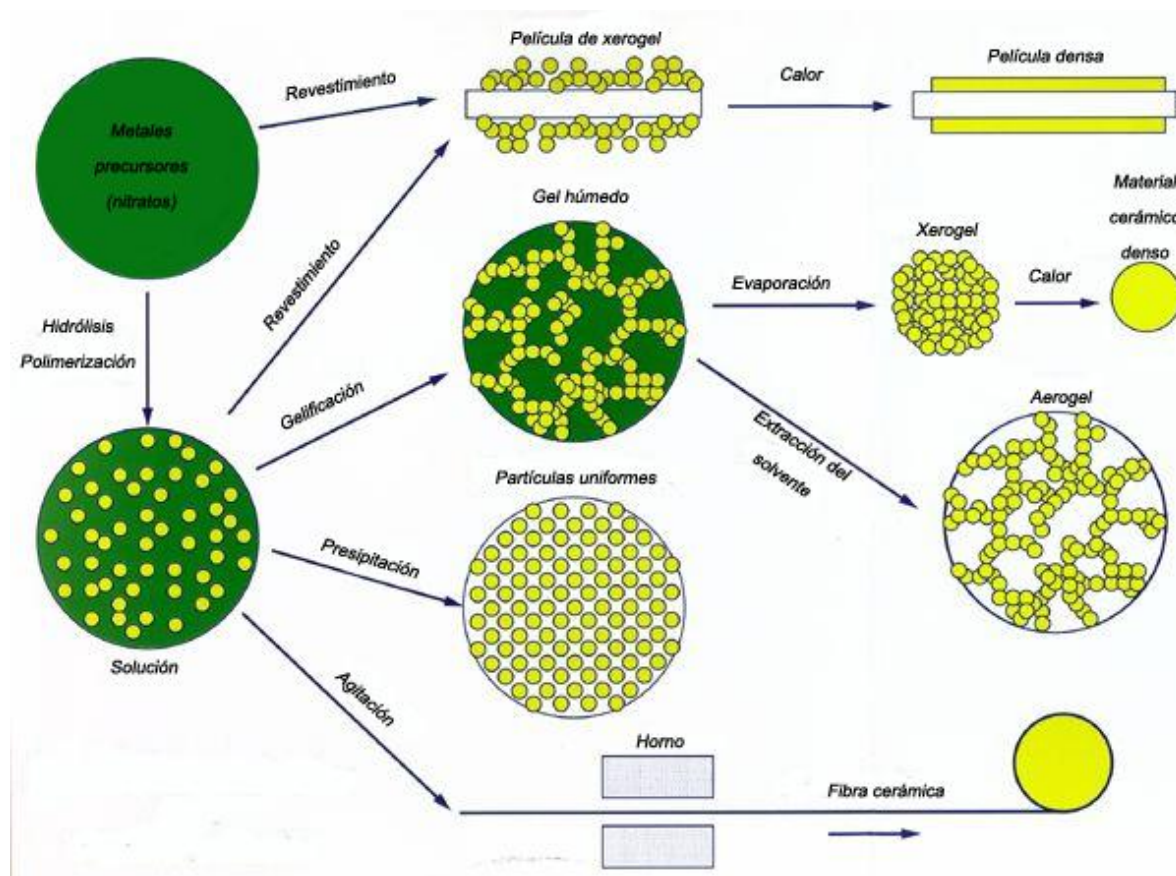


Figura 18: Variables del proceso Sol-Gel (Sunendar, 2008)

El proceso que utilizaremos en este trabajo, lo podemos observar en la figura 19, donde obtendremos un material cerámico denso a partir de un tratamiento de calor aplicado a un Xerogel.¹

2.2 Métodos de Caracterización

2.2.1 Caracterización Estructural (*Difracción de Raxos X*)

Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda más corta que la luz visible, del orden de $0,5 \text{ \AA}$ y $2,5 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}$ equivale a 10^{-10} metros), y por lo tanto con mucha más energía, esto lo podemos observar en la Figura 20.

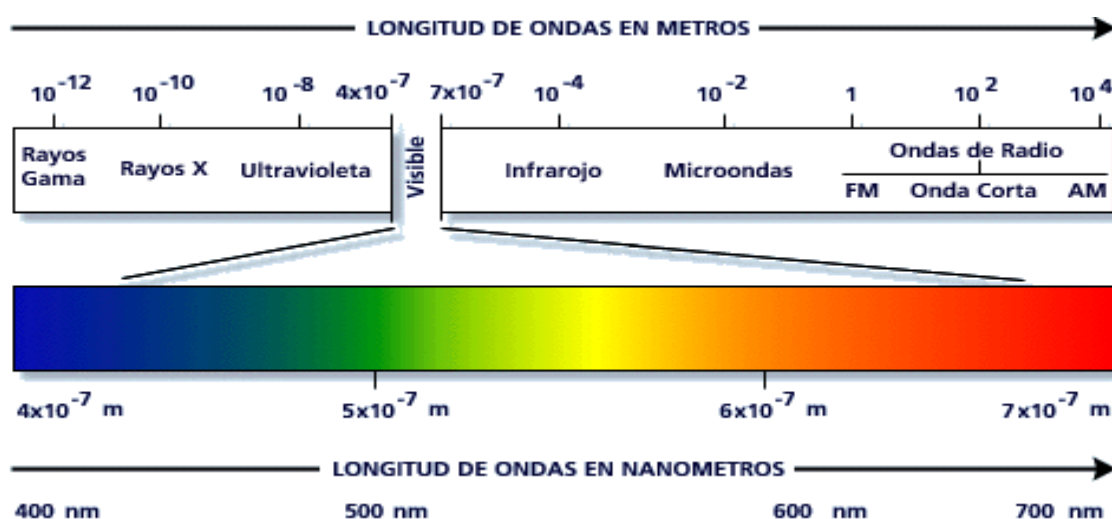


Figura 19: Espectro Electromagnético (<http://www.uniquindio.edu.co>)

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Roentgen, al observar que esta radiación impresiona las películas fotográficas, viaja en línea recta, es invisible, y es muy penetrante. Adicionalmente podía atravesar el cuerpo humano, razón por la cual la primera aplicación fue la radiografía.

¹ Xerogel: Lo que queda después de que el agua del gel es evaporado por cualquier método

Los rayos X son producidos en un tubo al vacío que consta de un filamento que al calentarse emite electrones por emisión termoiónica y una barra de cobre (o de otro metal) que produce los rayos X. Los electrones emitidos son acelerados por un alto potencial y súbitamente desacelerados al chocar con el metal, produciéndose la radiación de fondo o brehmsstrahlung. Si los electrones emitidos tienen suficiente energía pueden desalojar un electrón de una capa interna del átomo del metal, lo cual produce la emisión de rayos X característicos cuando otro electrón de una capa menos interna ocupa el nivel del electrón desalojado como se aprecia en la Figura 21. (Cullity, 1977)

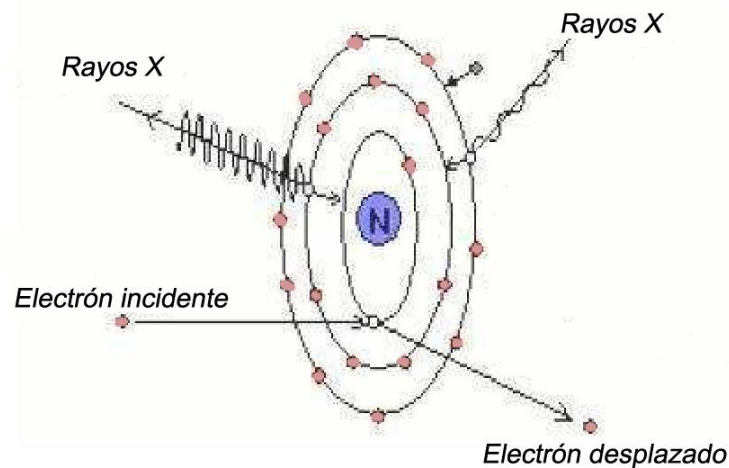


Figura 20: Rayos X característicos (Vasquez, 2009)

Cuando los rayos X inciden en un átomo interaccionan con sus electrones y éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma longitud de onda. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente como se muestra en la Figura 22.

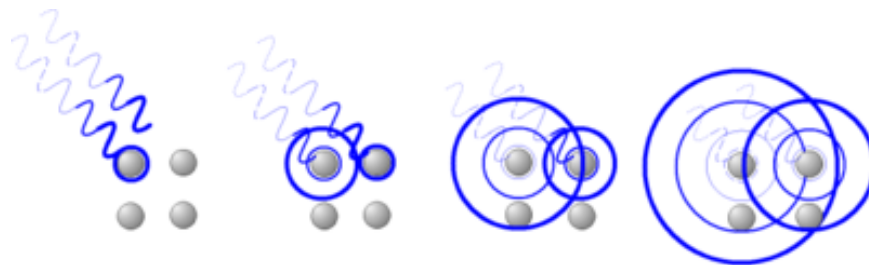


Figura 21: Ley de Bragg: Condición de reflexión constructiva (<http://info.fisica.uson.mx>)

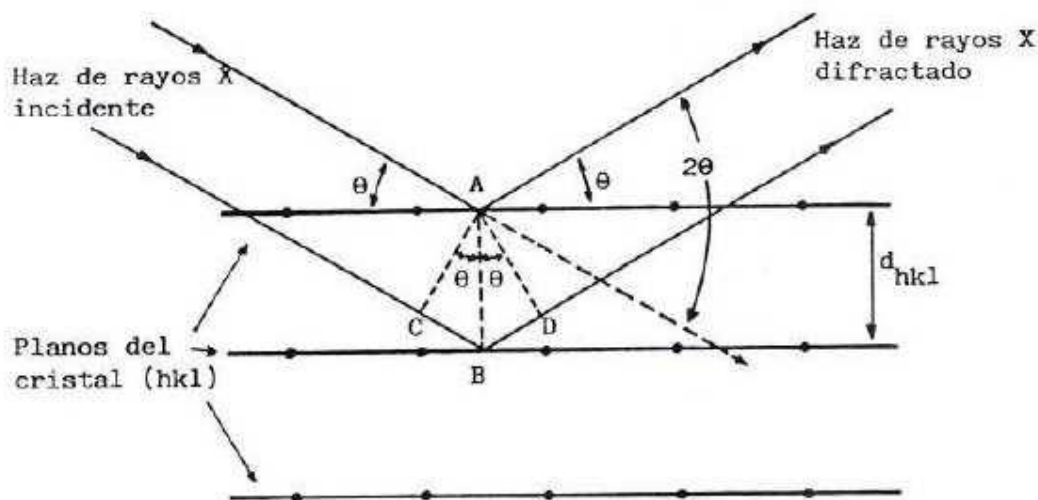


Figura 22: Condición de intensidad máxima en difracción de rayos X (Cullity, 1977)

d : separación entre planos adyacentes.

θ : ángulo entre el haz incidente y el plano de átomos.

λ : longitud de onda del rayo X.

Cuando los Rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller ($h\ k\ l$) y son difractados en un ángulo θ , las ondas difractadas tienen máxima intensidad en un detector si ambas llegan en fase (con un máximo o mínimo), es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un numero entero de veces la longitud de onda de los Rayos X ($n\lambda$, donde n es entero).

La diferencia del recorrido de las dos ondas es $CB + BD = 2d_{hkl}\sin\theta$ donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia $\{hkl\}$. Así se obtiene la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 22}$$

Que indica la condición que debe cumplirse para obtener una intensidad máxima de difracción. En la Figura 23 observamos una representación de esta ley.

Tabla 1: Técnicas de difracción de Rayos X

Longitud de Onda	Muestra	Detector	Método
Variable	Sólida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	Rotación (oscilación)
Fija	Monocristal	Película	Weissenberg
Fija	Monocristal	Película	Presesion
Fija	Monocristal	Contador	Difractómetro
Fija	Monocristal	Película	Debye-Sherrer
Fija	Polvo	Película	Guinier
Fija	Polvo	Contador	Difractómetro

Método del Polvo Cristalino

Para analizar las muestras obtenidas en este trabajo se utilizará el método de difractómetro para muestra en polvo. En este método inciden los Rayos X de una sola longitud de onda sobre la muestra constituida por un polvo o agregado policristalino desorientados al azar unos respecto a otros colocada en una plataforma giratoria. La radiación difractada por la estructura de la muestra se detecta por la ionización que dicha produce en un detector. Cuando se coloca la muestra en un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el detector, debido a que esta no satisface la ley de Bragg para que se detecte una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar el detector, algunos grupos de planos llegan a estar alineados a un ángulo θ tal que satisface la ley de Bragg produciendo una señal fuerte en el detector, repitiéndose este fenómeno cuando otros planos que satisfacen la condición.

Configuración Bragg-Brentano

Esta configuración es usada principalmente para muestras en forma de polvo. Idealmente la superficie de la muestra debería seguir la curvatura del círculo de enfoque. Pero, lo habitual es que la muestra sea plana y no muy extensa.

En esta configuración hay una restricción geométrica importante: la distancia Foco-Muestra debe ser igual a la distancia Muestra-Rendija del detector. En este tipo de configuración el grado de penetración de los rayos X en la muestra es grande (mayor a medida que el ángulo de incidencia crece). En la Figura 24 se muestra un esquema de la configuración:

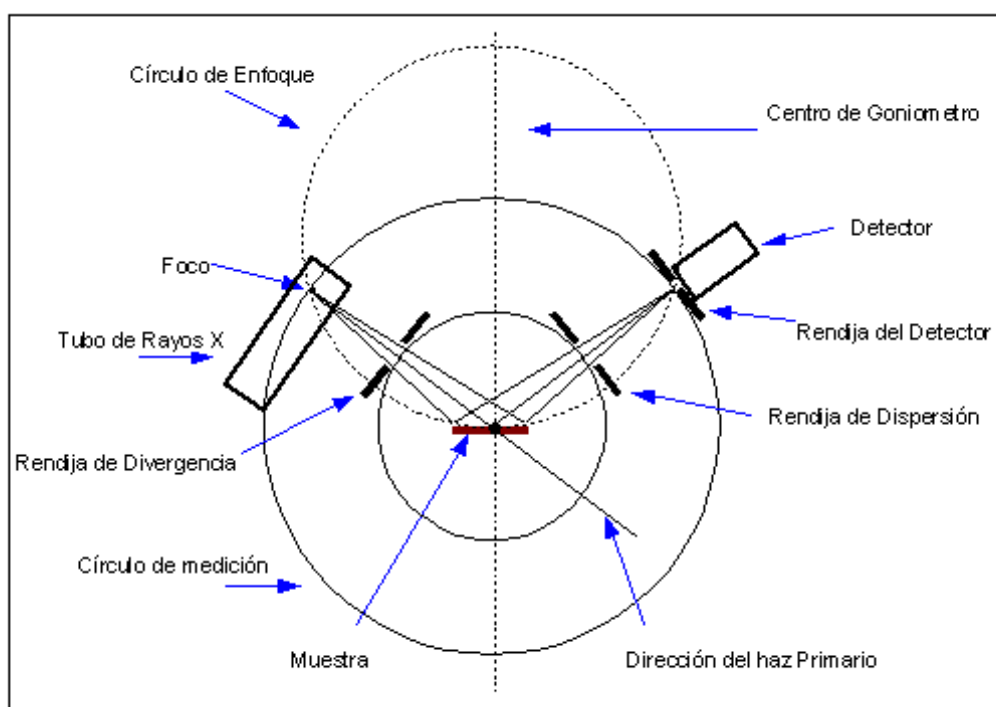


Figura 23: Configuración Bragg-Brentano (<http://servicios.fis.puc.cl>)

Un difractograma de Rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción 2θ obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- La posición de los picos expresada en valores de θ , 2θ

- La intensidad de pico definida como las alturas de los picos, asignándole al más intenso un valor de 100 y al resto de los picos se re-escala respecto a este.
- Perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra.

2.2.2 Caracterización Magnética (VSM, EPR)

Espectroscopía de Resonancia Magnética (EPR)

La resonancia magnética se presenta en materiales que tienen átomos con momento dipolar magnético total y momento angular total distinto de cero.

Para que en un material se presente el efecto de RPE (*EPR*, *Electronic Paramagnetic Resonance*), es necesario que este tenga espines desapareados, puesto que espines apareados indican que la molécula tiene un momento magnético permanente igual a cero y por lo tanto no interacciona con el campo magnético externo, por lo que fundamentalmente la técnica de EPR 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 (Díaz, 1979). 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 $\frac{1}{2}$ (Kleschyov A., 2007). El campo magnético externo cuantifica los electrones desapareados en estados de diferente energía $M_S = \pm 1/2$, rompiéndose de esta manera la degeneración entre los niveles de energía; la diferencia entre ellos viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad \text{Ecuación 23}$$

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:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética, μ_B es el magnetón de Bohr, g_e es el factor de Landé y B_0 es el campo aplicado en la dirección Z de un sistema de referencia dado. Esta es la ecuación fundamental para analizar la RPE.²

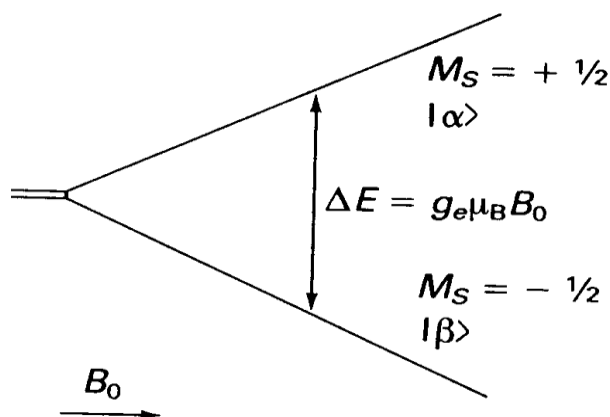


Figura 24: Desdoblamiento de energía debido al espín electrónico (Mac Millan J. A., 1975)

Sustituyendo los valores de las constantes se puede observar que para un campo de 0.34 mT , como el utilizado en los espectrómetros comerciales, la frecuencia requerida es 9.5 GHz . Este se corresponde con una longitud de onda de 32 mm y está en la región de microondas (banda X) del espectro electromagnético.

² $\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$; $h = 6,6260755 \times 10^{-34} \text{ Js}$

Existen dos razones fundamentales para que una línea de absorción tenga anchura finita y no aparezca como una función delta de Dirac de altura infinita. Por una parte, la transición ocurre entre niveles de energía y de acuerdo con el principio de incertidumbre, existe un tiempo t en el que permanece un sistema en un estado de energía, entonces el sistema tiene una energía dentro de un rango E , 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 (Mac Millan J. A., 1975)

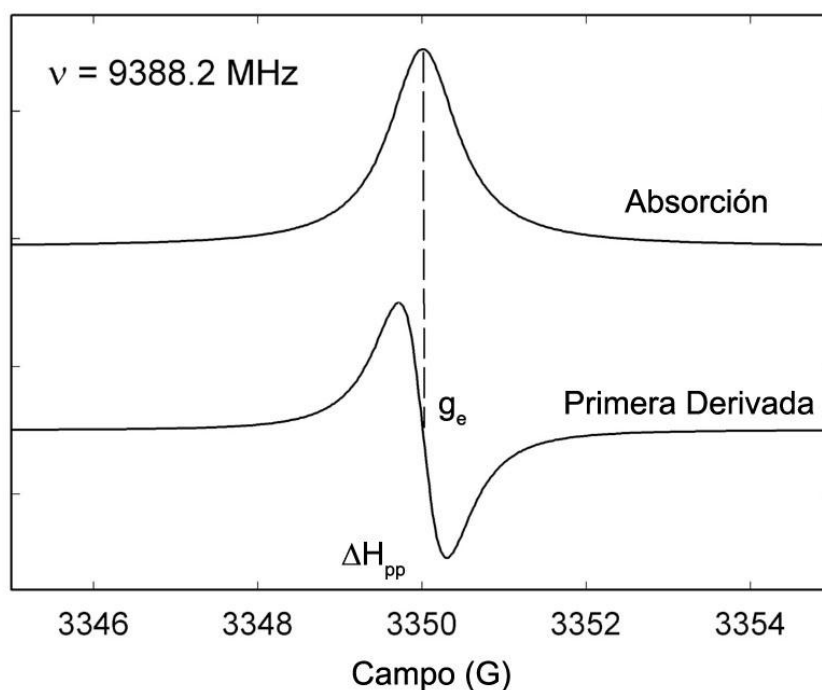


Figura 25: Primera derivada de la línea de absorción (Mac Millan J. A., 1975)

En la figura 26 observamos una señal de RPE donde podemos identificar el factor g . El cambio de valor del factor g del electrón libre ($g = 2,0023$) es causado por la interacción espín-órbita, λLS del electrón en el orbital atómico, donde λ es el parámetro de interacción espín-órbita y L es el orbital momento magnético del átomo correspondiente. El momento

magnético orbital se anula en los sólidos y la interacción indirecta espín órbita de orbitales de alta energía cambia el factor g .

Estructuras Hiperfina (hf)

La rotación de un núcleo con carga positiva (espín nuclear) produce una corriente circular y por lo tanto un campo magnético en las cercanías, como en el caso del espín de un electrón. Un espín nuclear también puede ser considerado como un pequeño imán que interactúa con el electrón que gira magnéticamente. La RPE se ve afectada por la presencia de un espín nuclear en las proximidades ya que el campo magnético inducido por el espín nuclear contribuye también a la energía Zeeman del espín del electrón. Esto se llama el "interacción hiperfina (hf)" o "estructura hf" de la señal de RPE.

Estructura Hiperfina de protones: protones equivalentes

En un radical orgánico, los electrones no apareados interactúan con los protones cercanos. Una señal de RPE se divide en dos líneas de igual intensidad (doblete) por el acoplamiento hf con el espín nuclear ($I = \frac{1}{2}$) de un protón. Cada línea se divide en dos líneas adicionales si un protón adicional está presente. La interacción hf del espín electrónico con los protones no es necesariamente la misma en todos los casos.

Estructuras superhiperfinas (shp)

Cuando un electrón no apareado interactúa con los espines nucleares vecinos cercanos de átomos o iones, o en algunos casos con el vecino más próximo o iones de la tercera capa, las líneas de resonancia se dividen en las estructuras hf debido al campo magnético producido por núcleos de átomos vecinos, estos se denominan "estructuras superherfina (shf)". Este desdoblamiento contribuye a la ampliación de la señal de EPR.

Estructuras finas

Los estados de tripletes ($s = 1$) están formados por el acoplamiento de intercambio espín-espín de dos electrones no apareados próximos. En los iones de metales de transición, el número cuántico de espín S es mayor que 1 debido a la alineación de los espines de electrones $3d$. Iones de tierras raras tienen electrones $4f$ que giran para orientarse a la misma dirección para tener un máximo S de acuerdo con la regla de Hund. El

acoplamiento del espín electrónico con el momento magnético orbital conduce a un acoplamiento indirecto espín-espín. El estado de energía de espín en campo magnético externo depende del ángulo entre la dirección del campo cristalino y el campo magnético.

En la figura 27 podemos observar un esquema de un espectrómetro RPE, donde podemos destacar los componentes fundamentales::

- La fuente de microondas (klystron u oscilador de Gunn).
- La cavidad donde se inserta la muestra en un contenedor de vidrio o cuarzo.
- El detector de microondas.
- Un electroimán con un campo magnético B que pueda variar alrededor de 0,35 T.

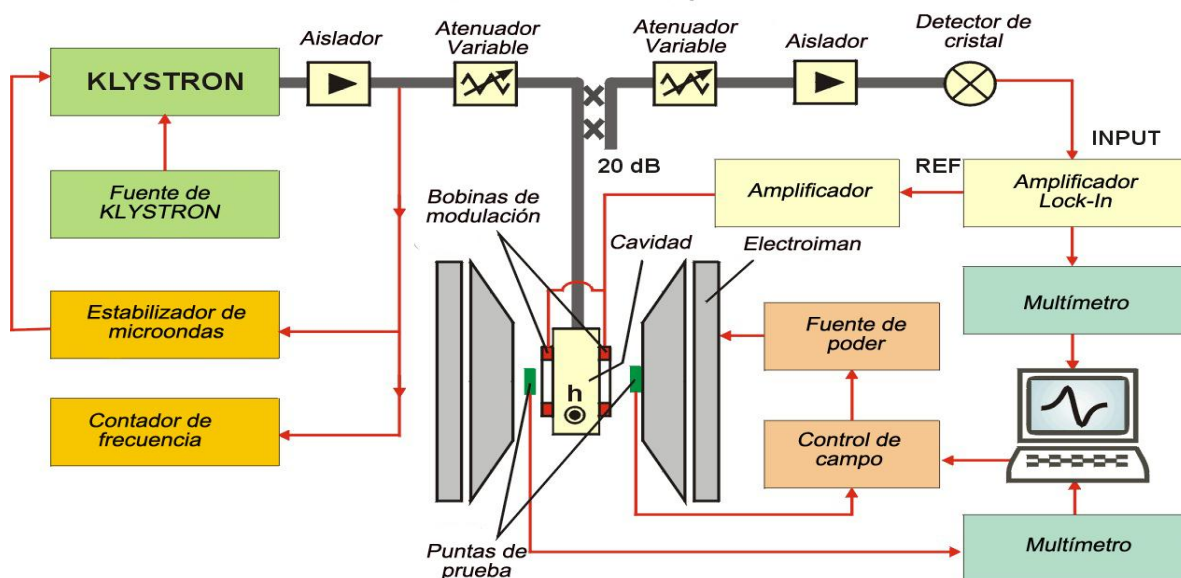


Figura 26: Esquema de un sistema de resonancia paramagnética electrónica EPR (<http://www2.physics.colostate.edu>)

Magnetometría de muestra vibrante VSM.

Esta técnica experimental fue inventada en 1956 por Simon Foner, un científico del Massachusetts Institute of Technology (MIT). Un magnetómetro de muestra vibrante MMV (*ing.* Vibrating Sample

Magnetometer) se basa en la Ley de inducción de Faraday, la cual nos indica que un campo magnético variable produce un campo eléctrico de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{L} = -\frac{d}{dt} \int \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad \text{Ecuación 25}$$

Este campo eléctrico se puede medir y nos da información sobre el campo magnético variable.

El MMV se utiliza para estudiar los materiales magnéticos y determinar sus propiedades magnéticas mediante la curva de histéresis.

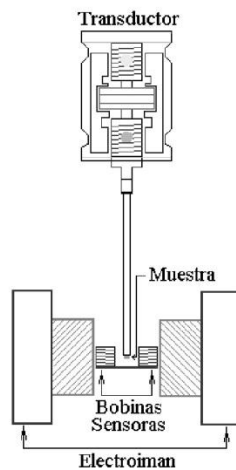


Figura 27: Esquema de muestra vibrante en un campo magnético (Vasquez, 2009)

Para estudiar este comportamiento, la muestra se coloca en un campo magnético como se puede observar en la Figura 28. la muestra es sometida a una oscilación armónica producida por el transductor, únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético aplicado, generado por el electroimán.

Si la muestra es magnética, este campo magnético, magnetizará la muestra mediante la alineación de los dominios o los espines magnéticos individuales con el campo. Cuanto más fuerte sea el valor del campo, mayor será la magnetización. El momento dipolar magnético de la muestra creará un campo magnético alrededor de esta (campo de dispersión magnética).

A medida que la muestra vibra perpendicular al campo, este campo de dispersión magnética está cambiando en función del tiempo y puede ser detectado por un conjunto de bobinas de medición (*ing.* pick-up coils).

El campo de dispersión magnética alterno de la muestra, producirá un campo eléctrico en la bobinas de acuerdo a la Ley de inducción de Faraday. Esta corriente será proporcional a la magnetización de la muestra, es decir, cuanto mayor es la magnetización, mayor es la corriente inducida en las bobinas.

La corriente de inducción es amplificada por un amplificador de transimpedancia y un amplificador lock-in. Los diferentes elementos están conectados a una interfaz de la computadora.

Usando el control y seguimiento de software, el sistema puede decir la cantidad que la muestra se magnetiza y cómo su magnetización depende de la intensidad del campo magnético constante.

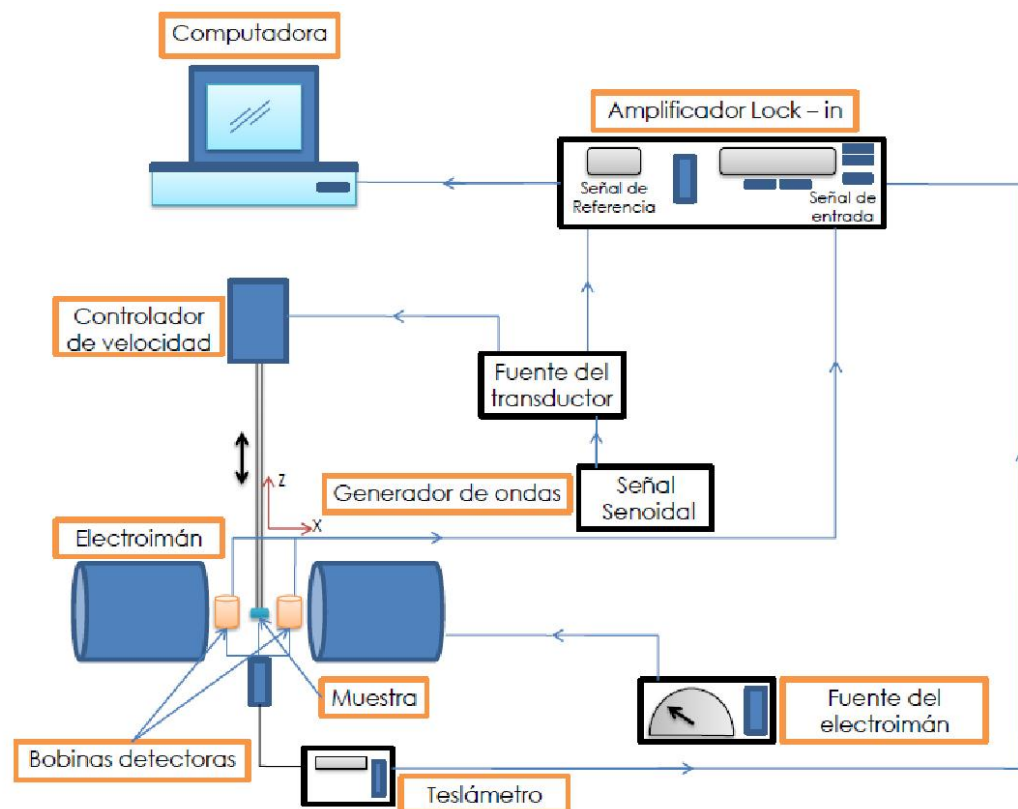


Figura 28: Esquema del sistema MMV (Félix, 2007)

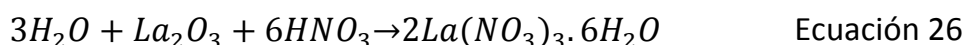
Capítulo III: Procedimiento Experimental

3.1 Síntesis por el Método de Sol-Gel.

Se sintetizaron compuestos del sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$, para $(x = 0,00)$, $(x = 0,25)$, $(x = 0,50)$, $(x = 0,75)$, $(x = 1,00)$.

Para la síntesis de los materiales, se realizaron cálculos estequiométricos (ver Anexo 7.3.1), para la obtención de la cantidad en gramos de los reactivos necesarios. Como solvente se utilizó Etilenglicol.

Para las concentraciones de $(x = 1,00)$, $(x = 0,25)$, debido a la poca cantidad del el nitrato de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ usamos otro método, el cual consiste en partir del óxido de lantano (La_2O_3) y ácido nítrico HNO_3 . Fueron realizados cálculos estequiométricos (ver Anexo 7.3.2) para determinar la cantidad de nitrato de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, hacer utilizada según la ecuación química:



Un resumen de los datos obtenidos para la síntesis de nuestros compuestos nanoestructurados son mostrados en la tabla 2

Tabla 2: Cantidades calculadas de reactivos necesarios para la elaboración de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

X	Volumen HNO_3 (mL)	Masa La_2O_3 (g)
0,25	2,53	1,987
1,00	1,63	2,372

En la figura 30 es representado los pasos a seguir que permita la obtención de los compuestos nanoestructurados.

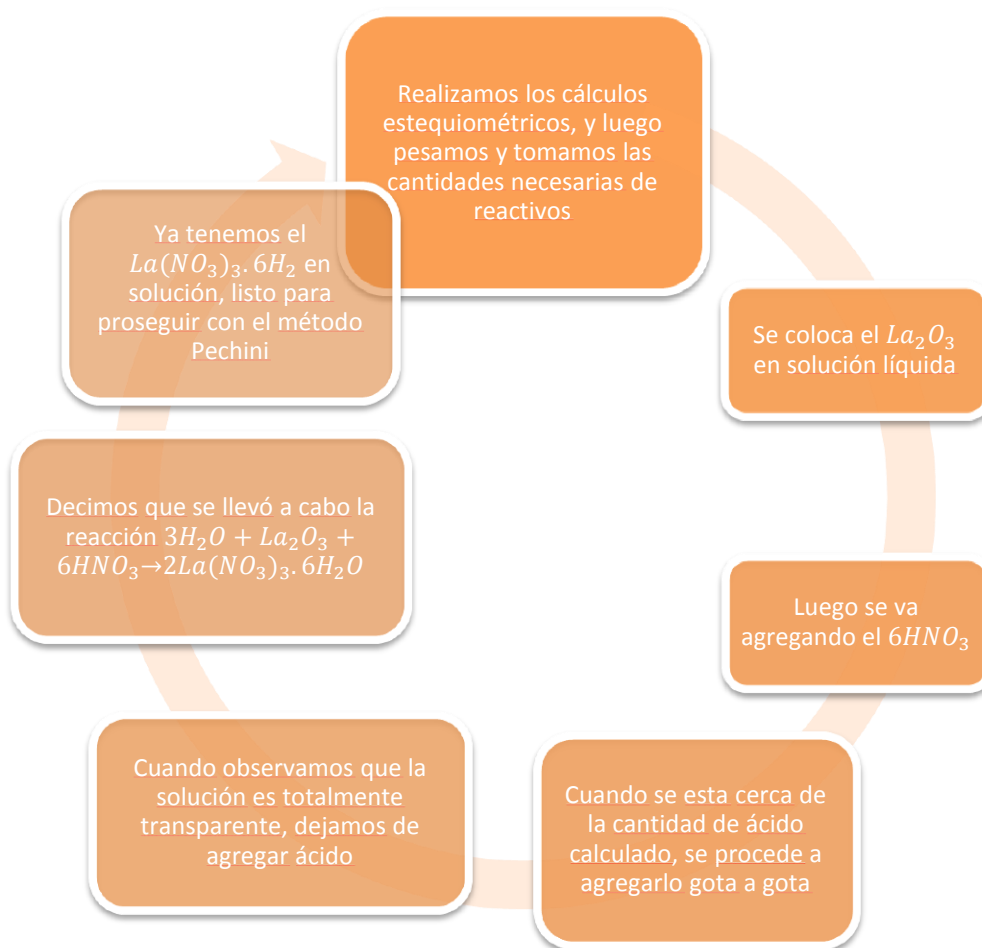


Figura 29: Esquema para la elaboración del $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Una vez se obtuvo el $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en solución, se prosiguió con los mismos pasos para elaborar las nanopartículas.



Figura 30: Elementos Precursores

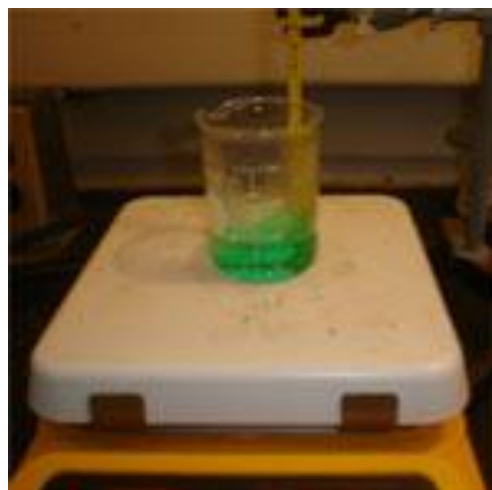


Figura 31: Mezcla de los nitratos precursores

Seguidamente se añadieron los nitratos respectivos al compuesto a sintetizar y 50 *ml* de agua destilada, en un beaker PIREX de 250 *ml* de capacidad. Posteriormente se colocó el beaker sobre una plancha de agitación marca Fisatom Mod.753A serie 761728, introduciendo un agitador magnético que permitiera la homogenización de la muestra, este proceso de agitación se realizó por 20 minutos a una temperatura de 80 °C aproximadamente. Como siguiente paso se adicionó ácido cítrico en relación 1:1 nitratos: ácido cítrico, y se dejó por espacio de 20 minutos, luego se añadió el Etilenglicol (10 *ml*). La obtención del gel fue lograda aproximadamente luego de 2 horas.

Una vez obtenido el compuesto se retiró de la plancha de calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego realizar el proceso de envejecimiento a una temperatura de aproximadamente 180 °C por 24 horas en un horno de secado marca Raypa mod. D0-20. Posteriormente se separa una porción de cada material sintetizado para ser sometido 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 $La Ni_{(1-x)} Fe_x O_3$ fueron colocados en un crisol 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 900 °C y se mantuvo por espacio de 2 horas. Posteriormente, se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este procedimiento también fue realizado para el compuesto $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$ donde su temperatura de calcinación fue de 1100 °C.

Un esquema general del proceso es mostrado en la figura 33. De acuerdo con el Anexo 7.3.1, se realizaron los cálculos de las cantidades necesarias de cada reactivo para sintetizar 3 gramos de los compuestos $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$.



Figura 32: Esquema para la síntesis de las muestras

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos X

Las medidas de rayos X fueron realizadas en la sede de PDVSA INTEVEP, S.A. ubicada en la Urbanización Santa Rosa, Sector El Tambor, Los Teques, Estado Miranda. Utilizando un equipo Xpert Pro, marca Phillips con un goniómetro modelo 3050/60 equipado con un detector modelo 3011/20.

Las condiciones para la adquisición del patrón de difracción de las diferentes muestras fueron:

- Rango de Barrido [$^{\circ}2\theta$.] 5.0084 - 89.9744
- Tamaño del paso del detector [$^{\circ}2\theta$.] 0.0170
- Scan Step Time [s] 40.0050
- Temperatura de medición [$^{\circ}\text{C}$] 25.00
- Material del ánodo: Cu
- K-Alpha1 [$\text{\AA}$] 1.54060
- Ajustes del Generador: 40 mA, 45 kV
- Radio del Goniometro [mm] 240.00
- Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 100.00

Para el procesamiento de los datos de los espectros resultantes de las muestras, se utilizó el software PANalytical X'Pert HighScore®. Este programa permite reducir el ruido de fondo de la intensidad, localizar e identificar los picos de intensidad en su respectivo ángulo de difracción 2θ , calcular el tamaño de partícula mediante un algoritmo basado en la ecuación Debye-Scherrer y comparar el espectro con otros registrados en una base de datos para identificar los planos de reflexión.



Figura 33: Difractómetro Xpert Pro marca Phillips.

3.2.2 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Con la finalidad de estudiar la dinámica de la interacción entre los espines, se realizaron medidas de RPE variando la temperatura desde 100 K hasta 660 K , para diferentes concentraciones del sistema $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Con esto podemos estudiar el comportamiento del alargamiento de línea pico-pico como función de la temperatura.

Las medidas en el rango de 100 K a 660 K 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 dicha 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).

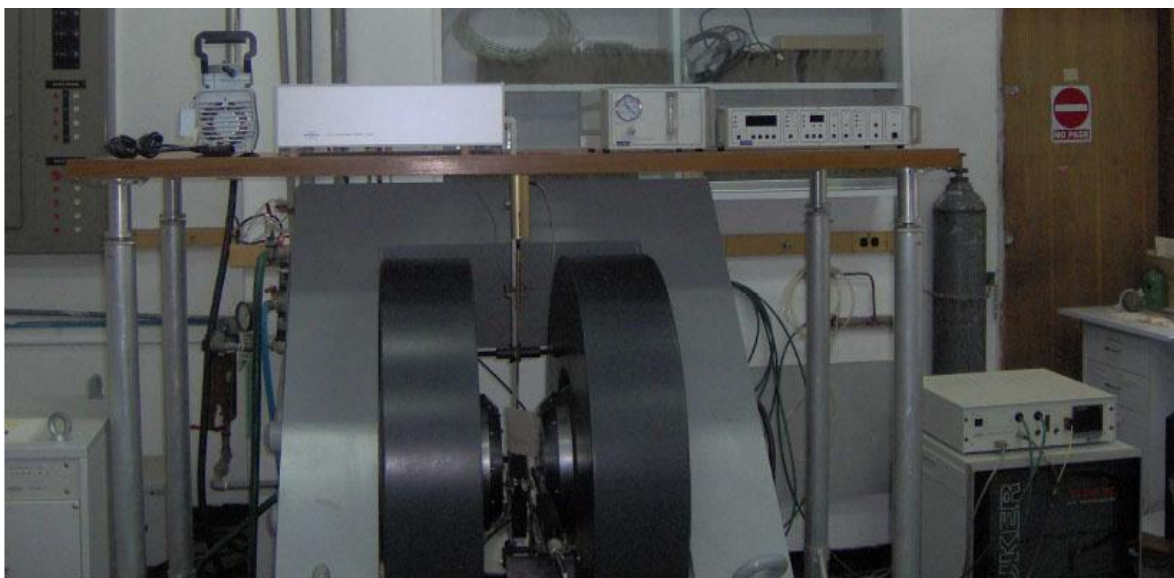


Figura 34: Espectrómetro BRUKER modelo EMX

3.2.3 Magnetometría de muestra vibrante (MVS)

Las medidas de Magnetometría de Muestra Vibrante fueron tomadas en el Laboratorio de Materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC ubicado en Altos de Pipe, Miranda-Venezuela.

El equipo utilizado fue un Vibrating Sample Magnetometer marca Princenton Applied Research modelo 155, provisto de un electroimán marca

VARIAN® modelo 922550 y un gaussímetro marca F.W. BELL modelo 5180.



Figura 35: Equipo de Magnetometría de muestra vibrante

Para las medidas de la histéresis magnética, se pesó una pequeña porción de la muestra en una capsula, luego se rellenó el espacio restante con algodón común para mantener la muestra fija mientras vibra en la medición. Para la adquisición de los datos del magnetómetro, se procedió de acuerdo con el protocolo correspondiente a temperatura ambiente.

Capítulo IV: Resultados y Discusiones

4.1 Resultados Rayos X

Para iniciar esta discusión se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos en el sistema $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ utilizando el método en polvo, con la finalidad de determinar el tipo de estructura, las fases cristalinas y sus respectivos parámetros de red.

Los difractogramas para las concentraciones $x = 0,00$; $x = 0,25$ calcinadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestran en la figura 36, en la figura 37 el difractograma de las muestras con concentraciones $x = 0,50$, $x = 0,75$ y $x = 1,00$ calcinadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la figura 38 se presentan los difractogramas de las muestras con concentraciones $x = 0,25$; $x = 0,50$ calcinadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en la Figura 39 se presentan los difractogramas de las muestras con concentraciones $x = 0,75$ y $x = 1,00$ calcinadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

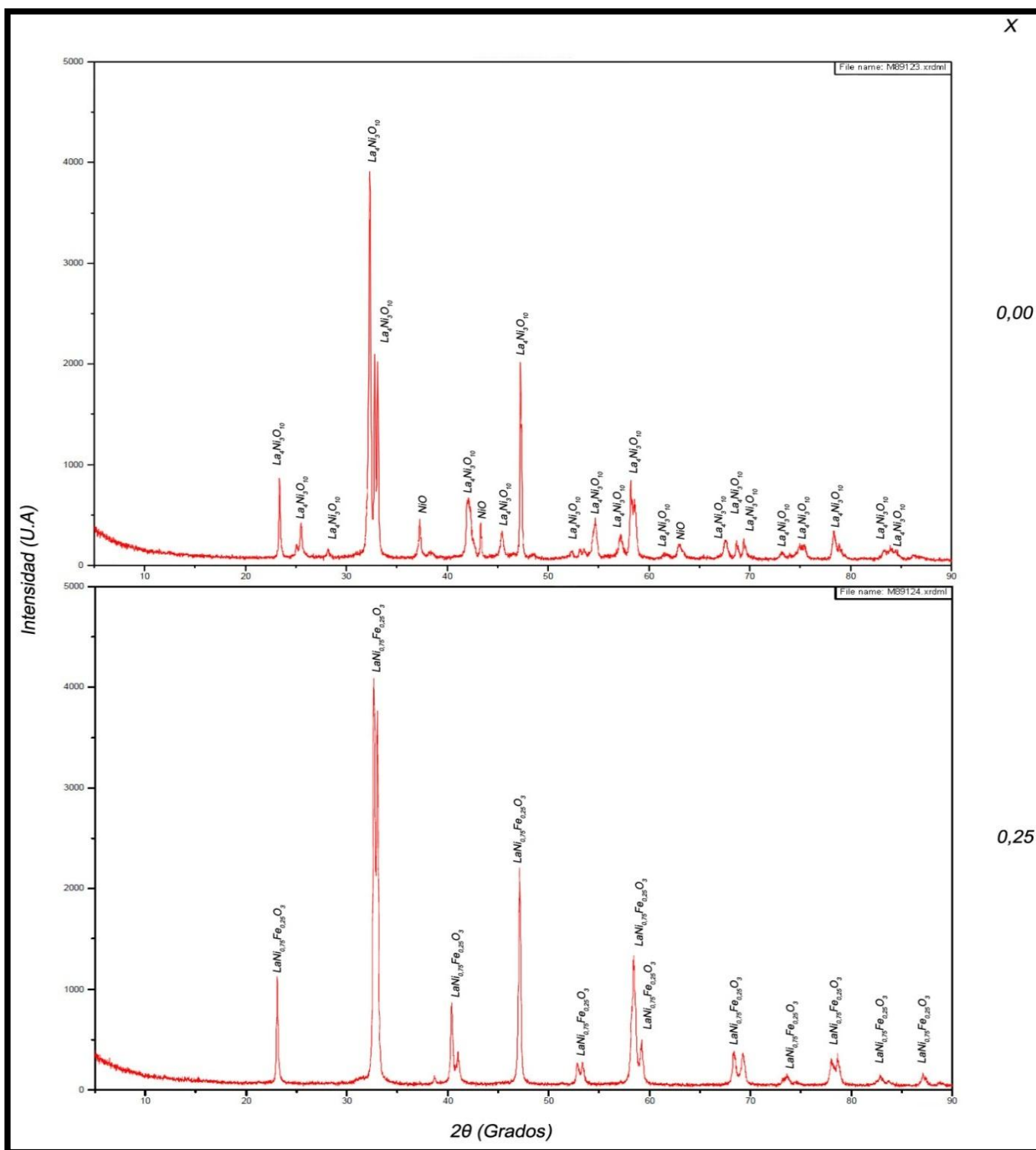


Figura 36: Difractograma de Rayos X para $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con concentraciones de $x=0.00$ y $x=0.25$ calcinado a 1100°C

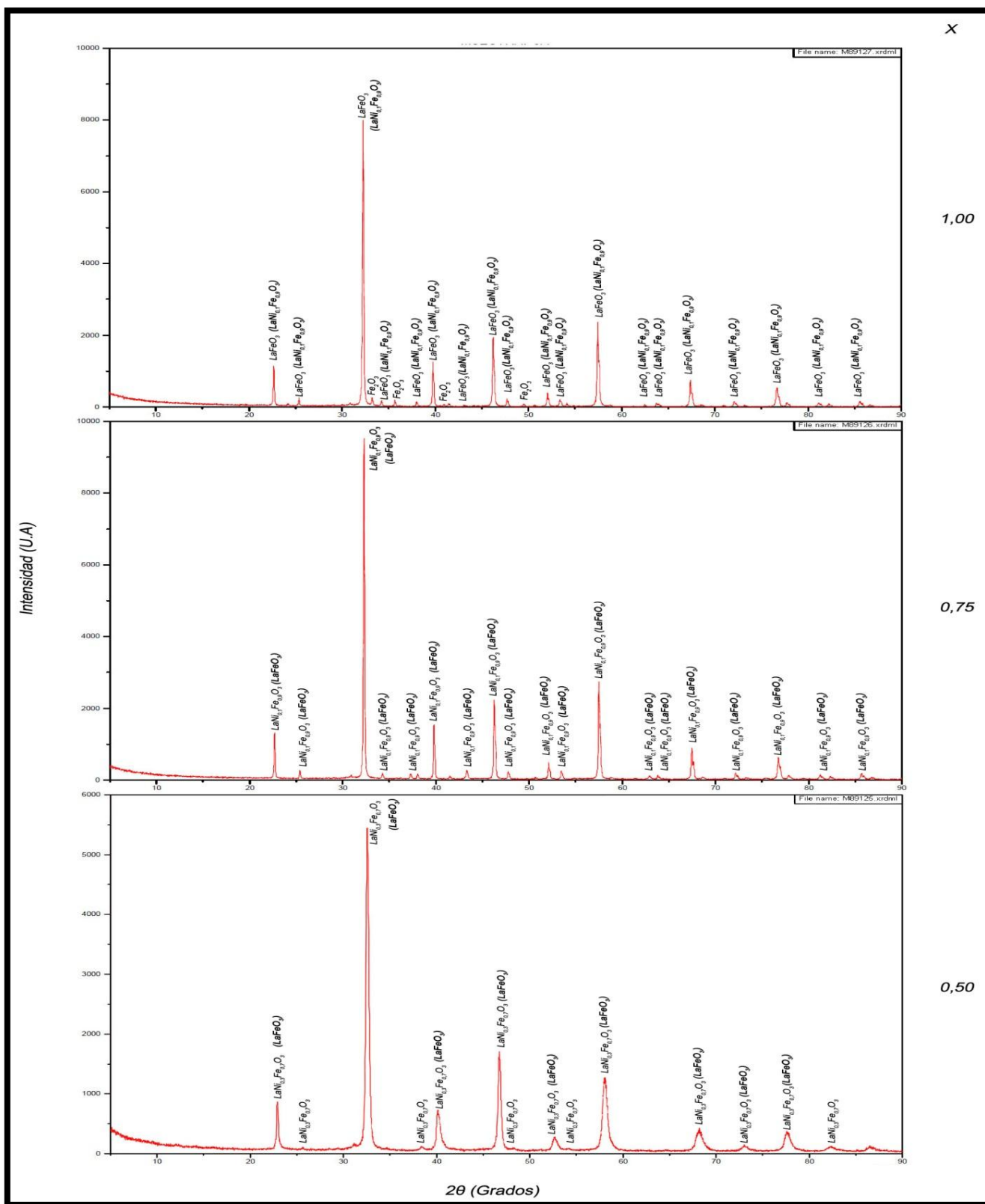


Figura 37: Difractograma de Rayos-X para $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con concentraciones de $x=0.50$, $x=0.75$ y $x=1.00$ Calcinado a 1100°C

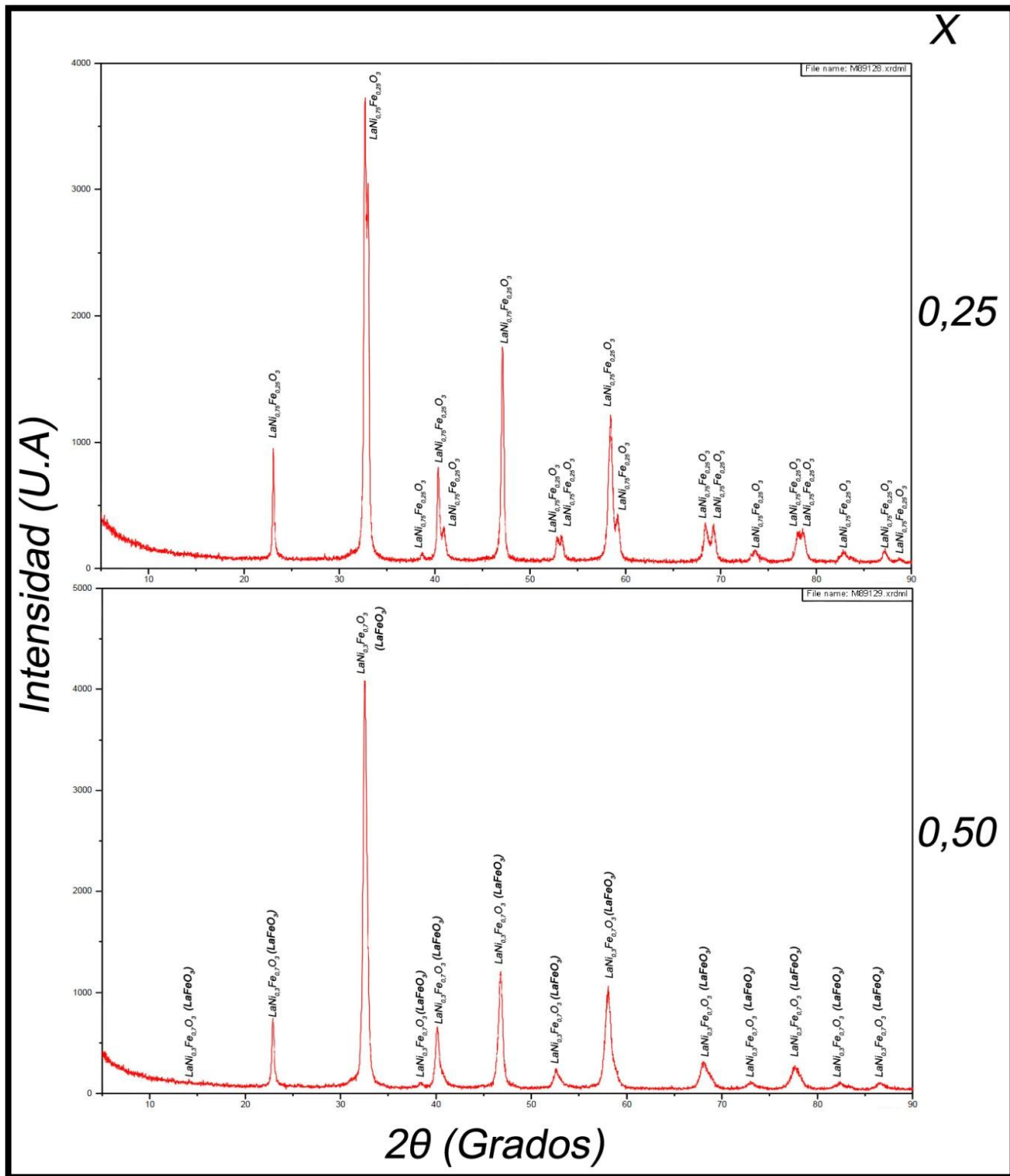


Figura 38: Difractograma de Rayos-X para $La Ni_{(1-x)} Fe_x O_3$ con concentraciones de $x=0.25$, $x=0.50$
Calcinado a 900 °C

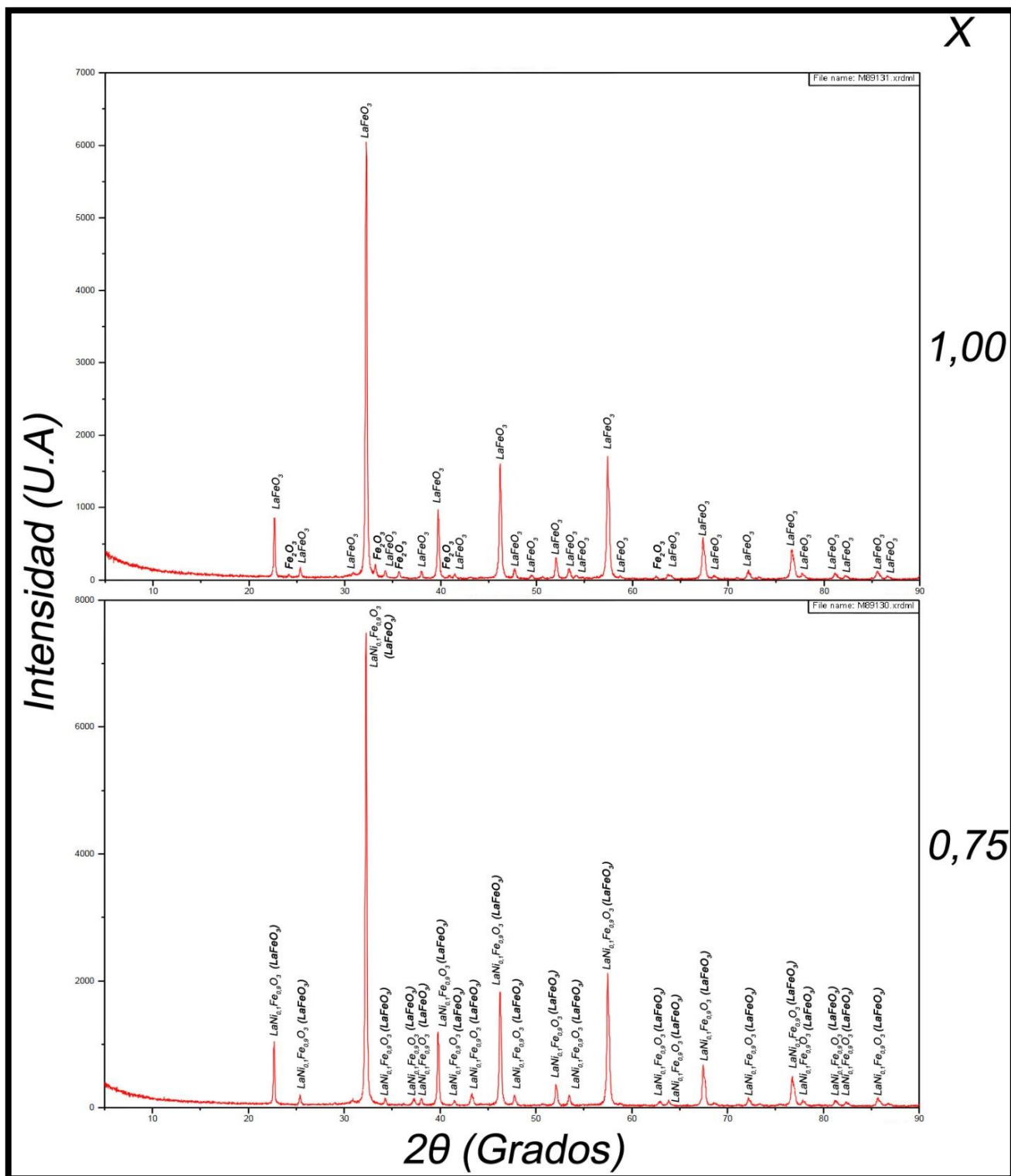


Figura 39: Difractograma de Rayos-X para $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ con concentraciones de $x=0.75$ y $x=1.00$
Calcinado a 900°C

Un primer análisis realizado a partir de los diferentes difractogramas fue el cálculo del tamaño estimado de partícula. Dicho cálculo se realizó usando los datos obtenidos con el software X'Pert HighScore y con la ayuda de la expresión de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde K es un factor comprendido entre 0,87 y 1, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho del pico a media escala, y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Los resultados son presentados en la tabla 3:

Tabla 3: Tamaño estimado de partícula respecto a la temperatura de calcinamiento

Compuesto	1100 °C	900 °C
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3; x = 0,00$	40,73 nm	-
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3; x = 0,25$	43,11 nm	32,08 nm
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3; x = 0,50$	43,10 nm	17,38 nm
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3; x = 0,75$	78,01 nm	56,64 nm
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3; x = 1,00$	78,00 nm	54,39 nm

Podemos observar que en nuestro sistema una disminución considerable (aproximadamente 40%) del tamaño de partícula a medida que disminuimos la temperatura de calcinación. Además podemos observar que al sustituir Ni por Fe se observa un aumento considerable del tamaño de partícula.

Para identificar el tipo de estructura a la cual pertenece el sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$ para las diferentes concentraciones se comparó cada difractograma obtenidos por el método en polvo con los registrados en la base de datos PDF-4. Los resultados son mostrados en las figuras 41, 42, 43, 44 y 45.

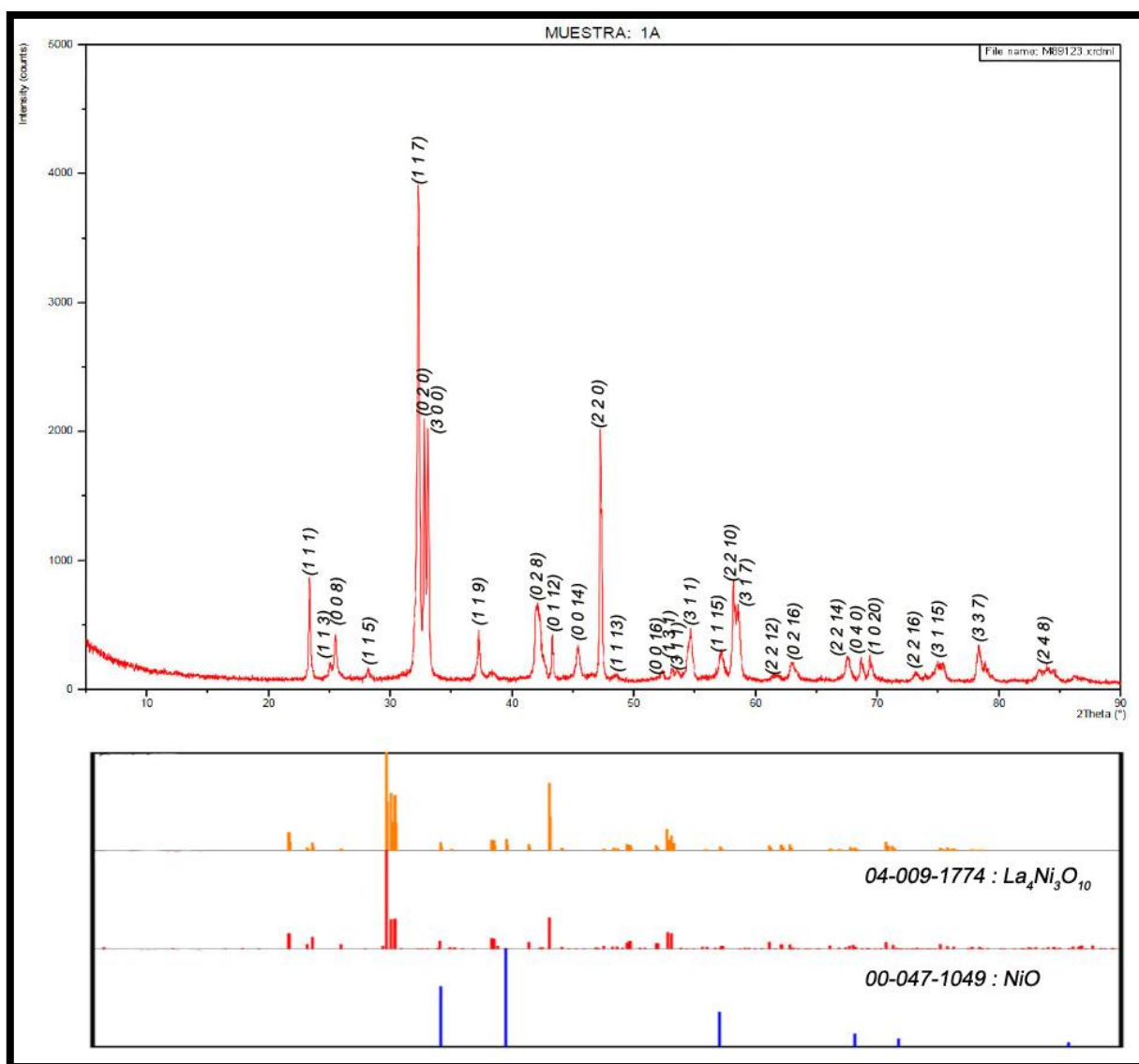


Figura 40: Análisis DRX $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,00$; 1100°C

El recuadro inferior al difractograma de la figura 40 representa la lista de picos que se usó para identificar los compuestos con el software. En la figura 40 se puede observar que el compuesto $x = 0$ presenta una mezcla de fases cristalógraficas del tipo $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y NiO lo que es indicativo que no fue posible obtener la fase deseada (LaNiO_3). Este resultado probablemente puede ser debido a que para obtener la estructura esperada (Perovskita cúbica rombohédrica) el tiempo de calcinación debió ser mayor al tiempo usado (tres días), que permitirá que el compuesto pueda obtener una mejor estabilidad. No se descarta que esta mezcla de fase, puede

deberse a errores en la preparación de la muestra, como en el pesaje, o en la manipulación de los elementos precursores.

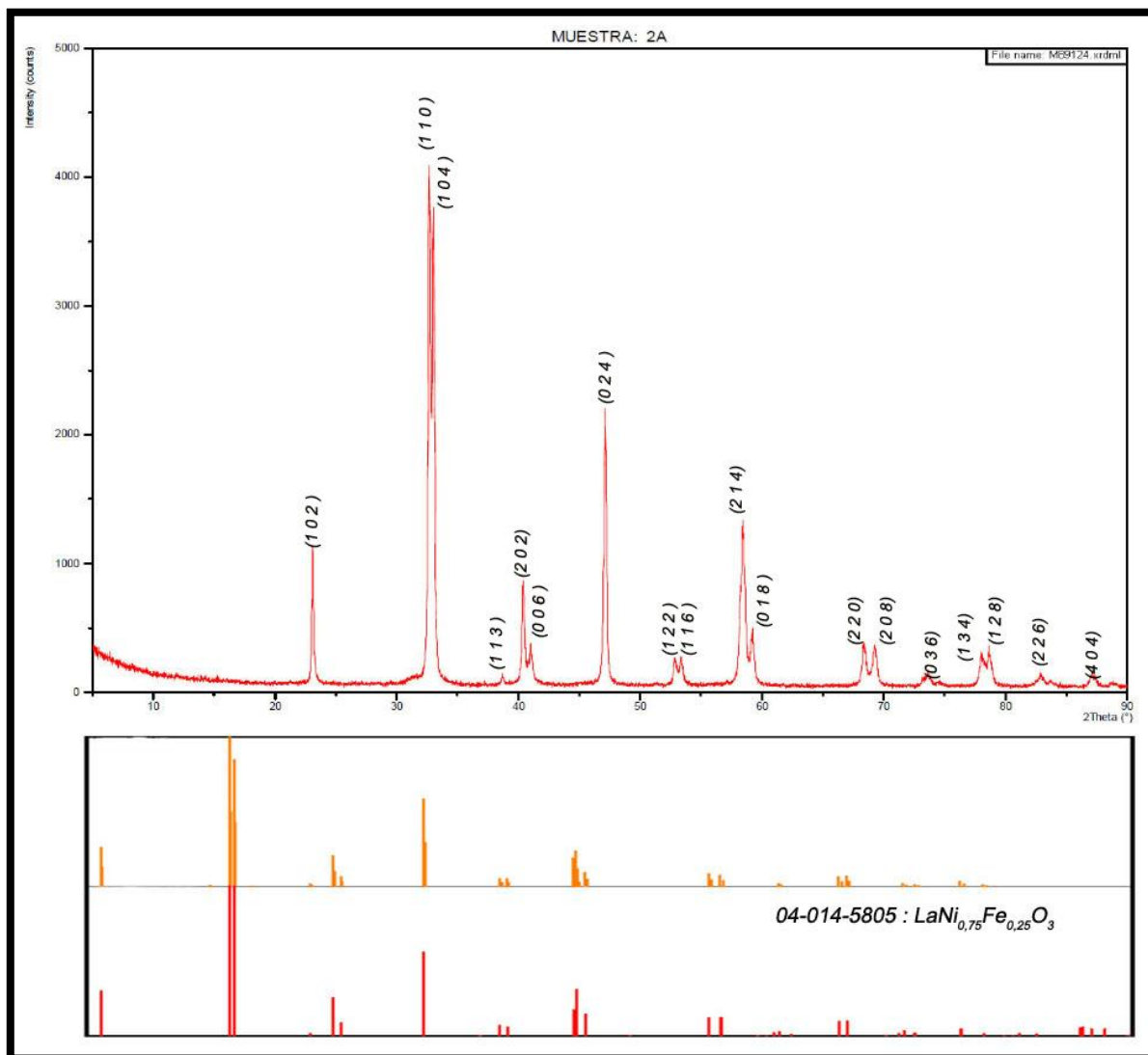


Figura 41: Análisis DRX $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,25$; $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la figura 41 podemos observar que el compuesto $x=0,25$ presenta una buena concordancia entre el difractograma obtenido por el método en polvo con la ficha cristalográfica 04 – 014 – 5805. Se pudo encontrar que la estructura al cual pertenece este compuesto es Perovskita del tipo cúbica rombohédrica. Este resultado, y el observado por (Rondon, 2013) en el sistema $La_{(1-x)}Ni_xFeO_3$, donde también se obtuvo una estructura cúbica

para altas concentraciones de Ni , sugiere que la fase $LaNiO_3$ también podría presentar una estructura cúbica.

De las figuras 42, 43 y 44 pertenecientes a las concentraciones $x = 0,50$; $x = 0,75$ Y $x = 1,00$, se observa una buena coincidencia entre los difractogramas y las fichas cristalográficas de los compuestos esperados. Dichos resultados sugieren que la estructura a la cual pertenecen estos sistemas es Perovskita del tipo ortorrómbica. Aunque también se observan algunas reflexiones de baja intensidad pertenecientes a otras fases, las cuales se muestran en el recuadro inferior de cada figura.

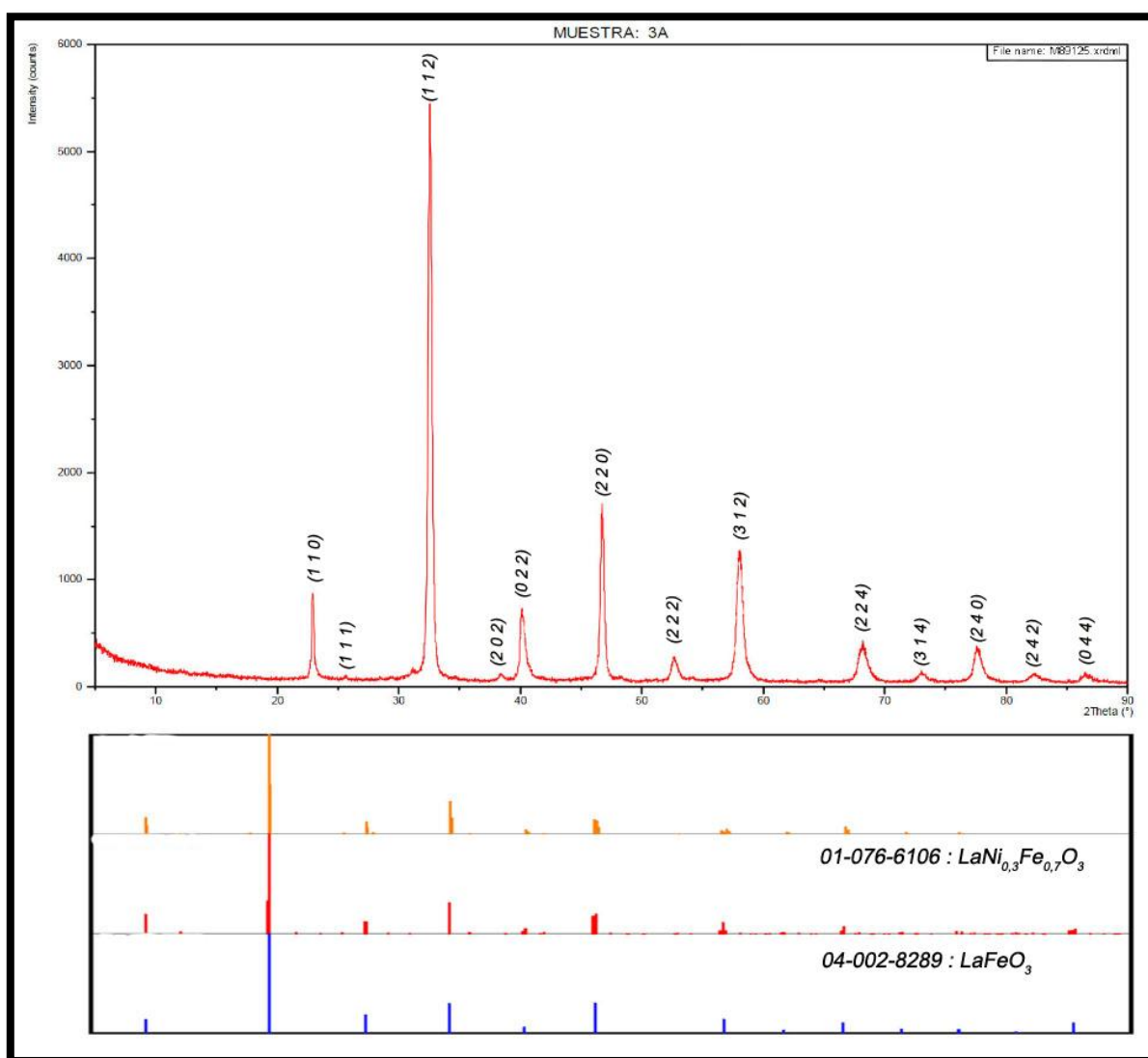


Figura 42: Análisis DRX $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,50$; $1100\text{ }^{\circ}C$

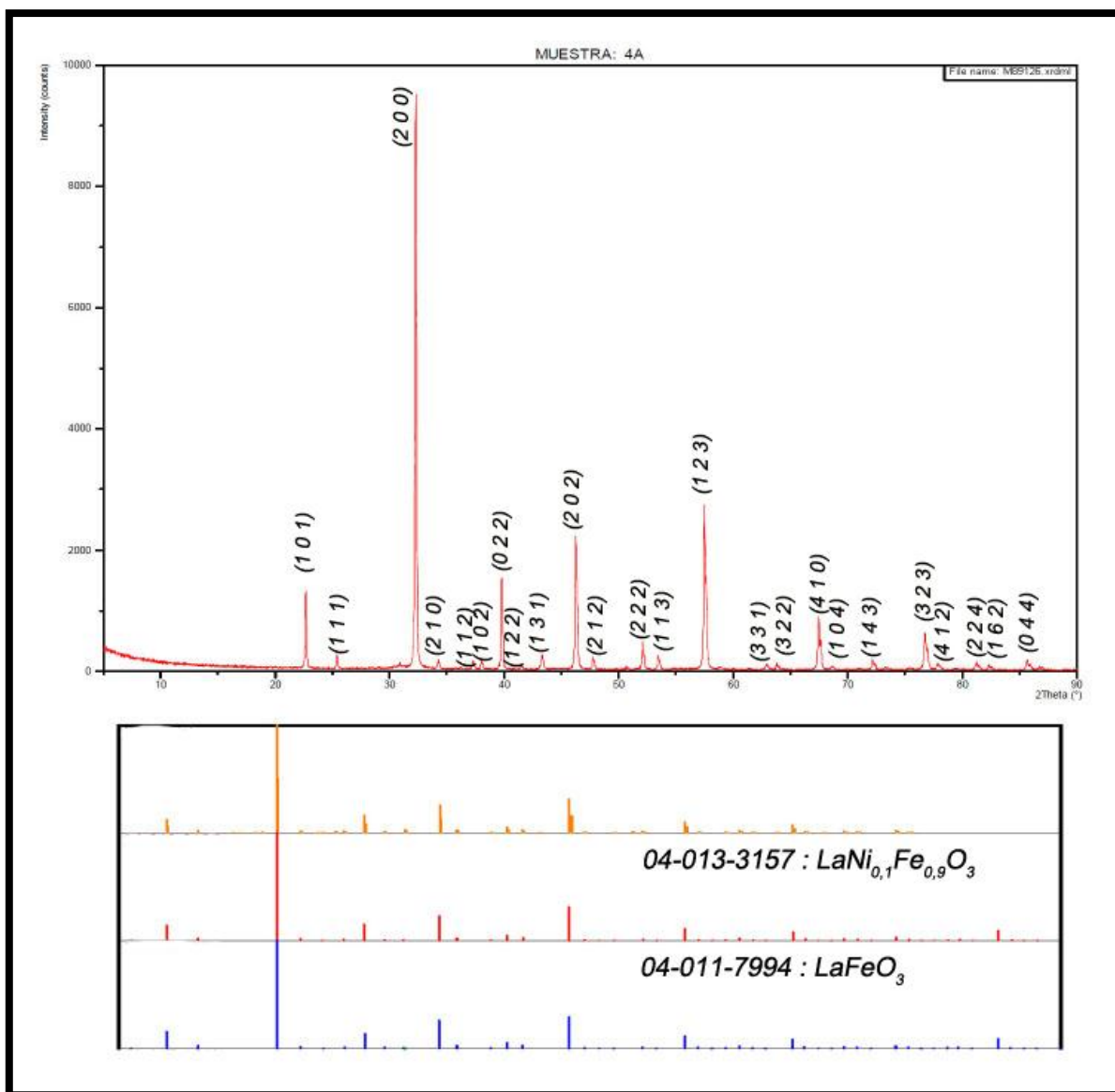


Figura 43: Análisis DRX $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,75$; 1100°C

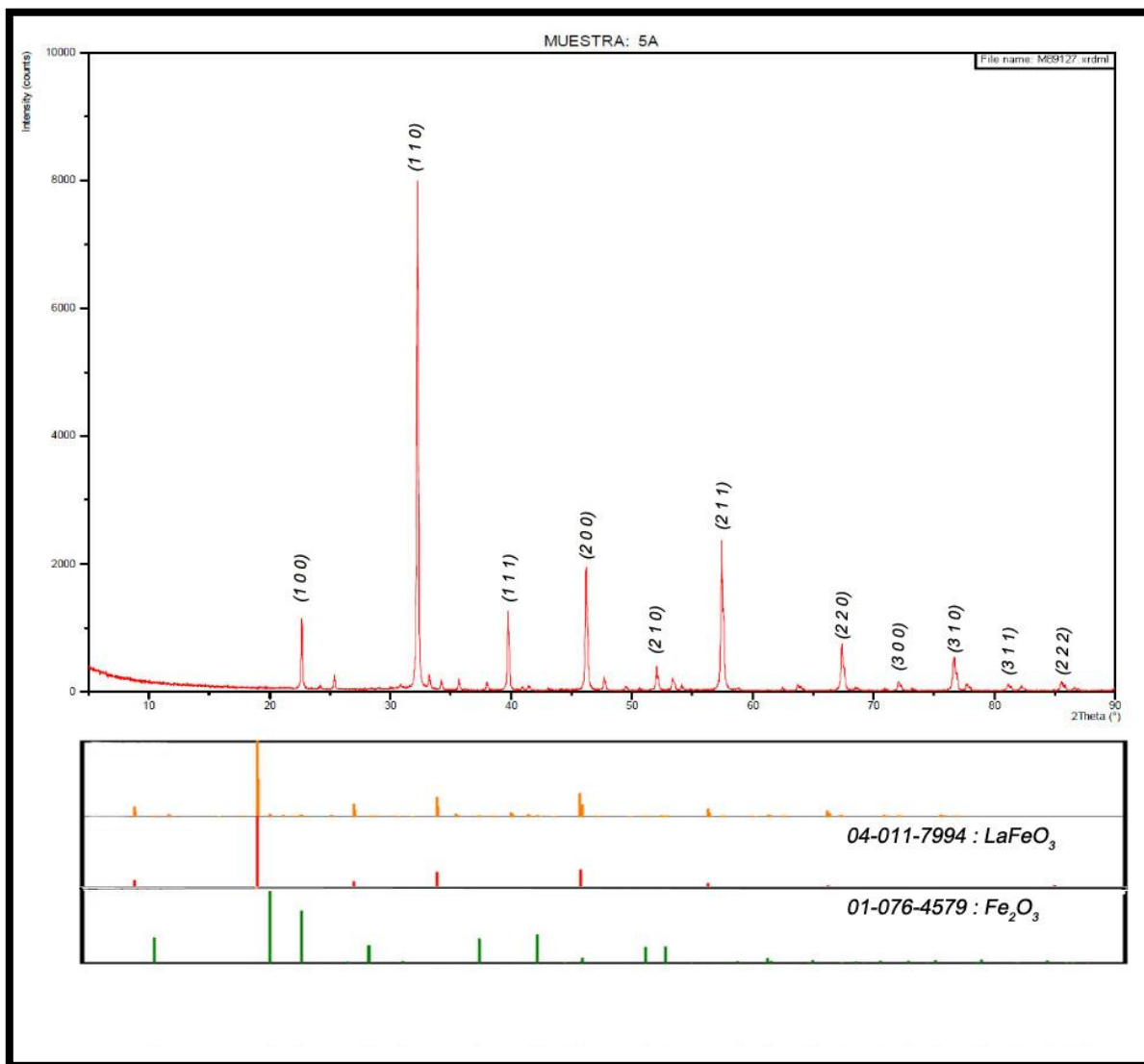


Figura 44: Análisis DRX $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 1,00$; $1100\text{ }^\circ\text{C}$

A partir de los patrones de difracción de rayos-x de las diferentes muestras calcinadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se pudo determinar los parámetros de red.

Dichos parámetros fueron calculados usando las relaciones cristalográficas derivadas de la ley de Bragg (Kasper J.S. e Lonsdale K., 1972). Para el cálculo se utilizaron todas las posibles reflexiones de cada muestra. Un resumen general de los resultados es presentado en la tabla 4.

Tabla 4: Parámetros de red obtenidos para diferentes concentraciones

Fase Cristalina				
Fe (%)	Cúbico Rombohédrico	Ortorrómbico		
	a (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0,00		5.41327	5.46233	7.9605
0,25	5.4847	-	-	-
0,50	-	5.5310	5.5030	7.7950
0,75	-	5.5485	7.8401	5.5495
1,00	-	5.5594	7.8498	5.5509

Se observa que el compuesto con concentración $x = 0,25$, presenta una fase cristalina perovskita del tipo Rombohédrica (familia de las cúbicas), mientras que para las concentraciones de $x = 0,50$; $x = 0,75$ y $x = 1,00$, el sistema adopta una fase Ortorrómbica. Para el compuesto $x = 0,00$ se encontró una mezcla de fases del tipo de $La_4Ni_3O_{10}$ y NiO , siendo $La_4Ni_3O_{10}$ la fase mayoritaria.

4.2 Resultados EPR

Con la finalidad de estudiar la dinámica de la interacción entre los espines en el sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$, fueron realizadas medidas de EPR en función de la temperatura en el intervalo de 100 K y 600. En las figuras 45 y

47 presentamos los espectros a temperatura ambiente para las concentraciones de $x = 0,75$:

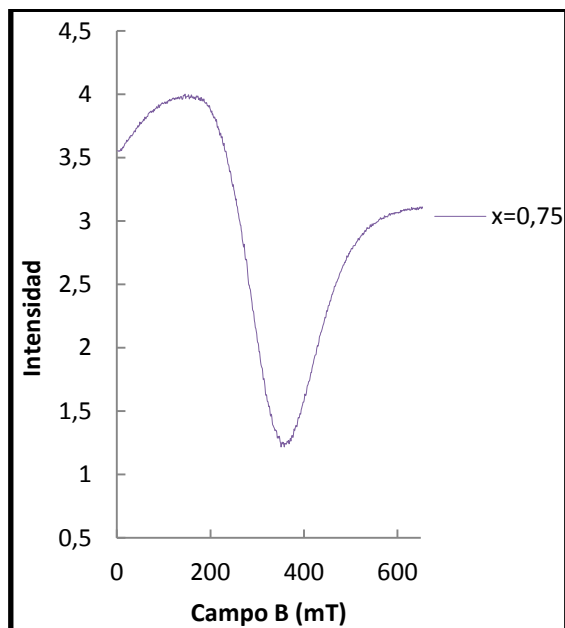


Figura 45: EPR a temperatura ambiente para el sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ calcinado a 1100 °C

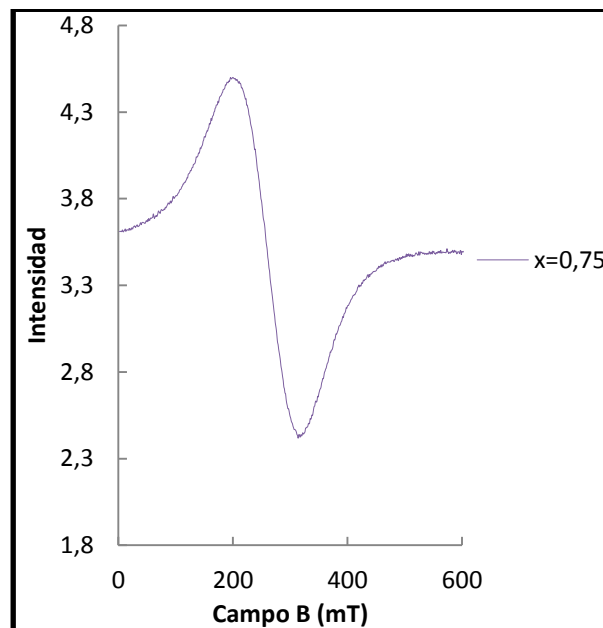


Figura 46: EPR a temperatura ambiente del sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ calcinado a 900 °C

Podemos observar de manera general en las figuras 46 y 47 que todas las muestras presentan a temperatura ambiente una señal simétrica, o ligeramente simétrica y alargada en la forma de la derivada de la curva lorentziana. El campo de resonancia es consistente con un $g \approx 2,2$ el cual es atribuido al Fe .

En las figuras 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 y 55 son mostrados los espectros de EPR como función de la temperatura y la concentración. Podemos apreciar que a medida que la concentración de Fe aumenta, el ancho de línea crece, comportamiento que es atribuido a la fuerte interacción de intercambio entre los iones de Fe y Ni ; comportamiento que se puede observar mejor más adelante en la Figura 56 en las muestras calcinadas a 1100 °C. Otra de las características observadas en los diferentes espectros de EPR, está relacionada con la evolución de la señal, desde una línea alargada (casi recta) debido a la interacción de intercambio, el cual nos induce a la presencia de un fenómeno de estrechamiento de línea debido a la agitación térmica (motional narrowing), comportamiento también observados en semiconductores magnéticos diluidos (Mantilla J. 2004; Gorter C. J. 1947; Van vleck H. 1948; Janhavi P 2000).

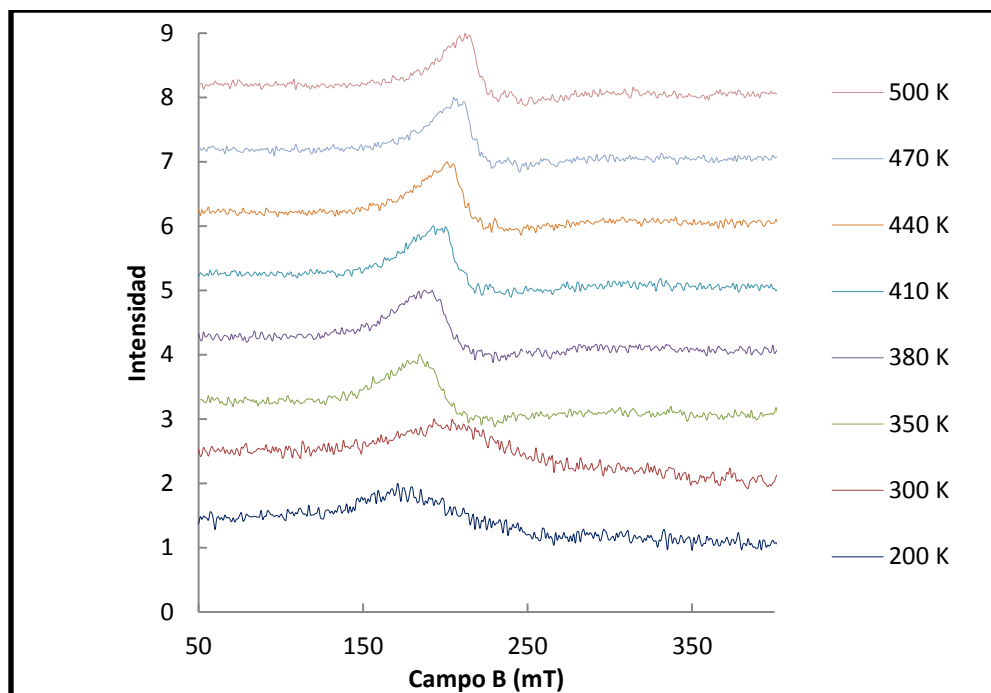


Figura 47: Espectro EPR de $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0.00$ calcinado a 1100°C

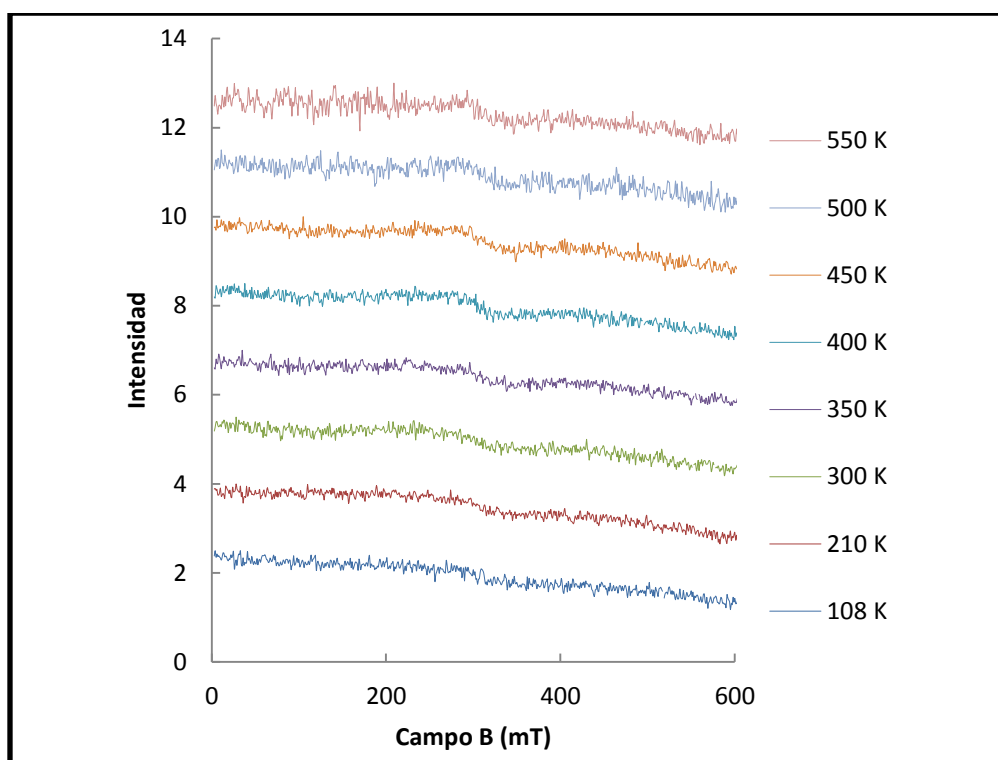


Figura 48: Espectro EPR $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0.00$ calcinado a 900°C

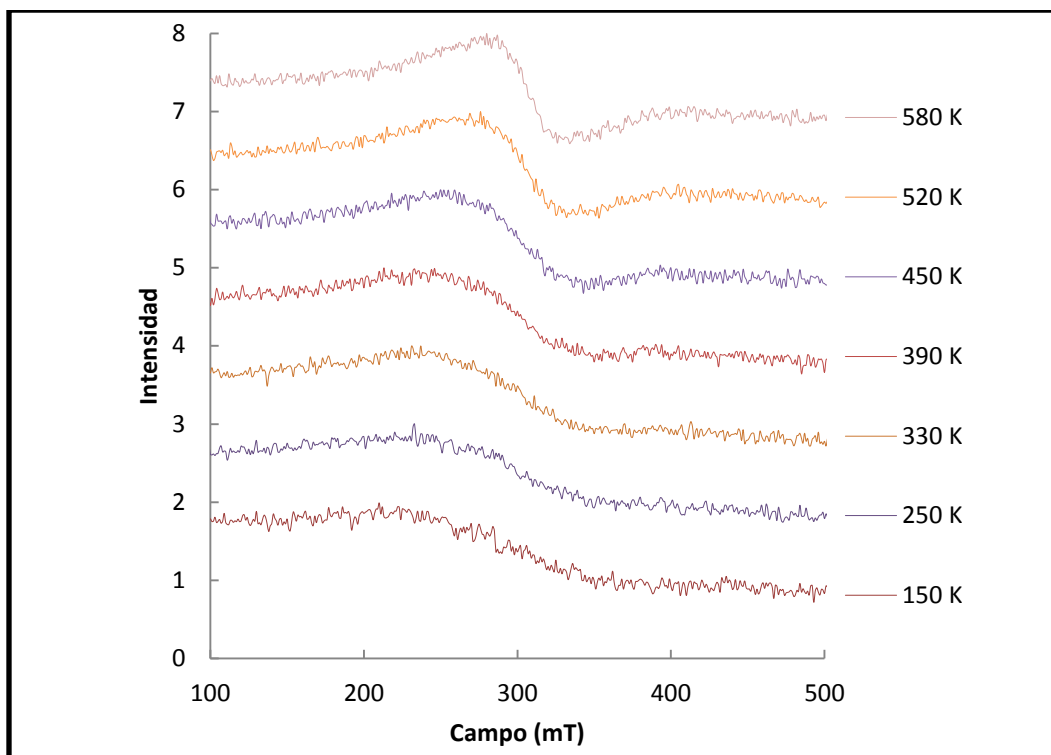


Figura 49: Espectro EPR de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,50$ calcinado a 900°C

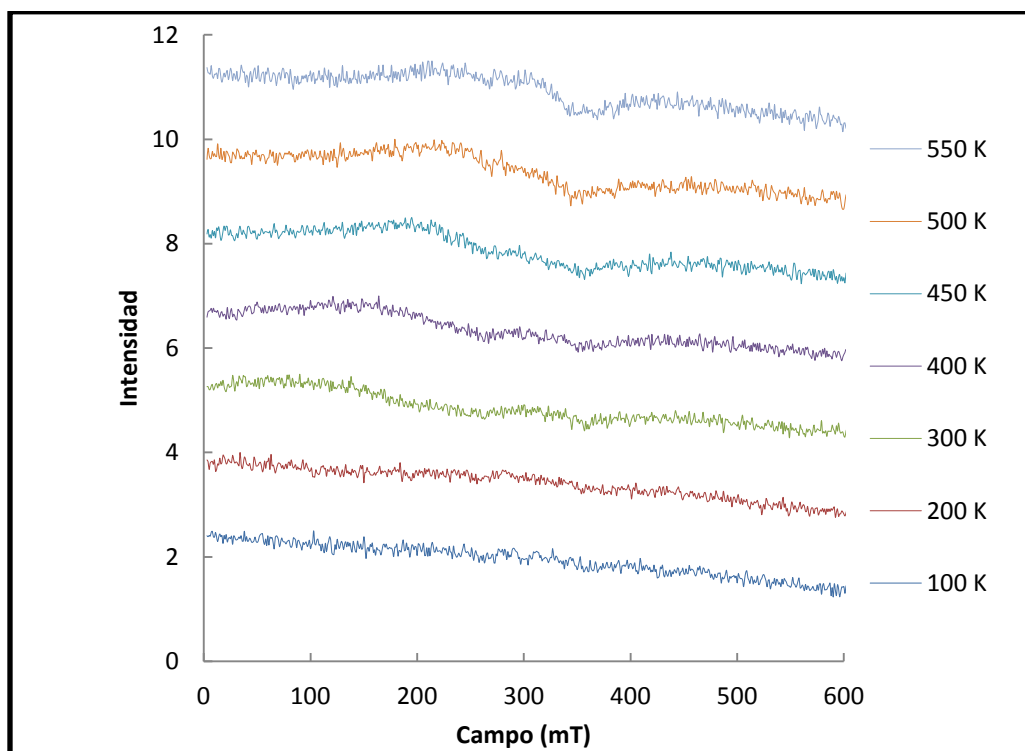


Figura 50: Espectro EPR de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 1,00$ calcinado a 900°C

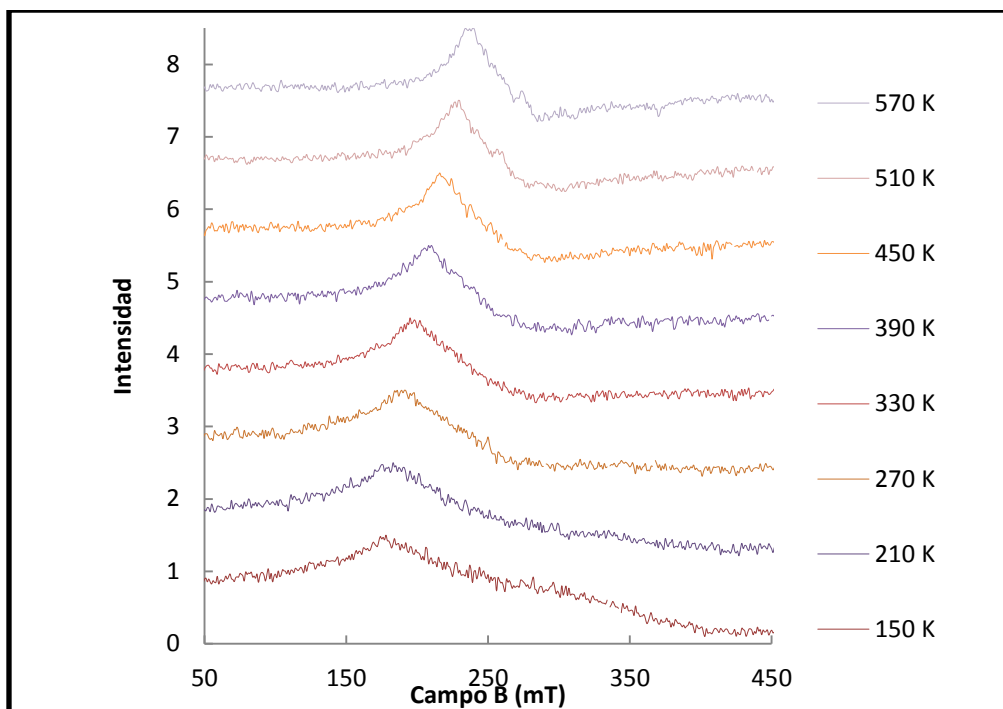


Figura 51: Espectro EPR de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,25$ calcinado a 1100°C

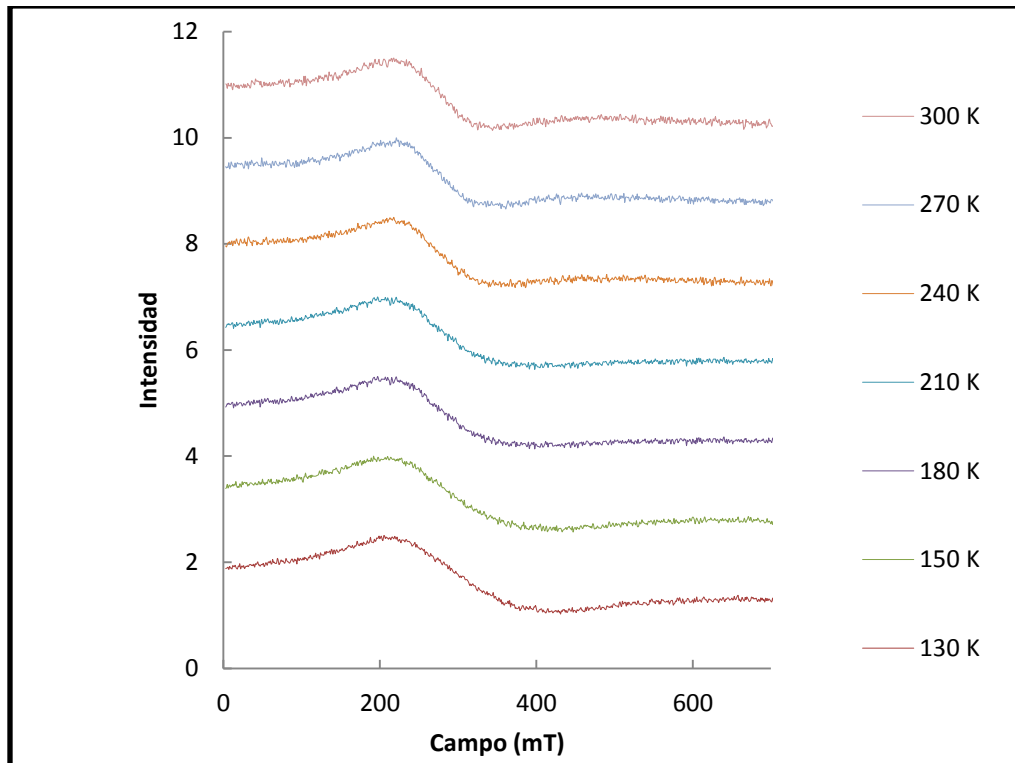


Figura 52: Espectro EPR de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,25$ calcinado a 900°C

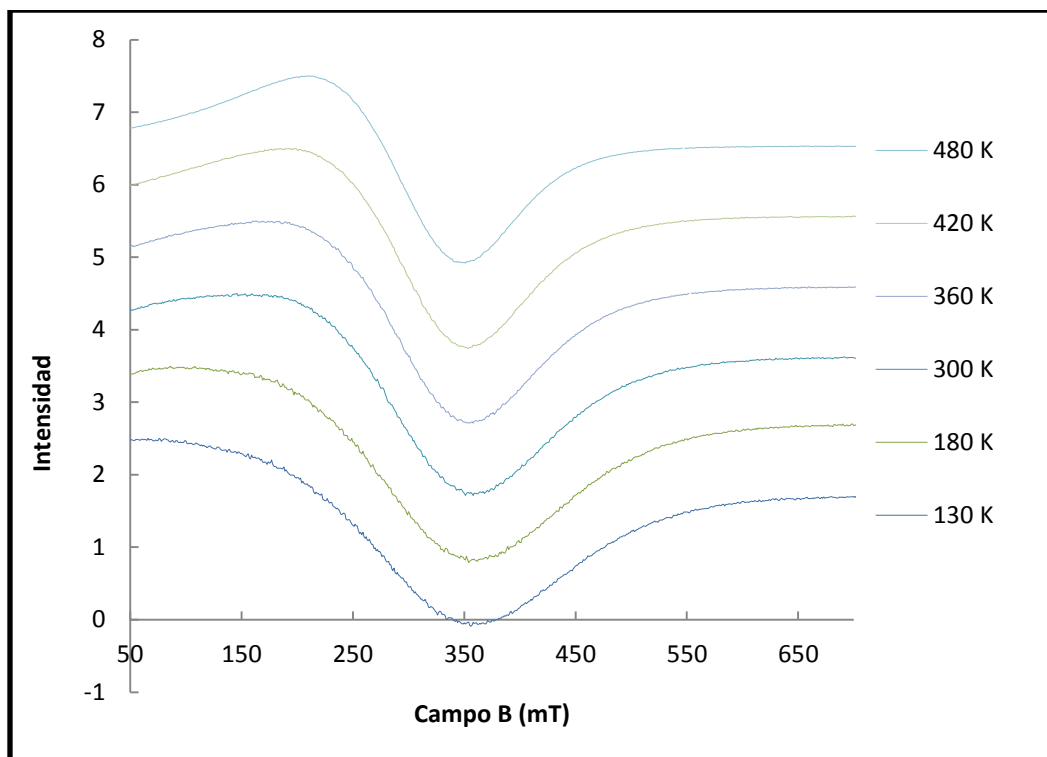


Figura 53: Espectros de EPR para $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$ calcinado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en función de la temperatura

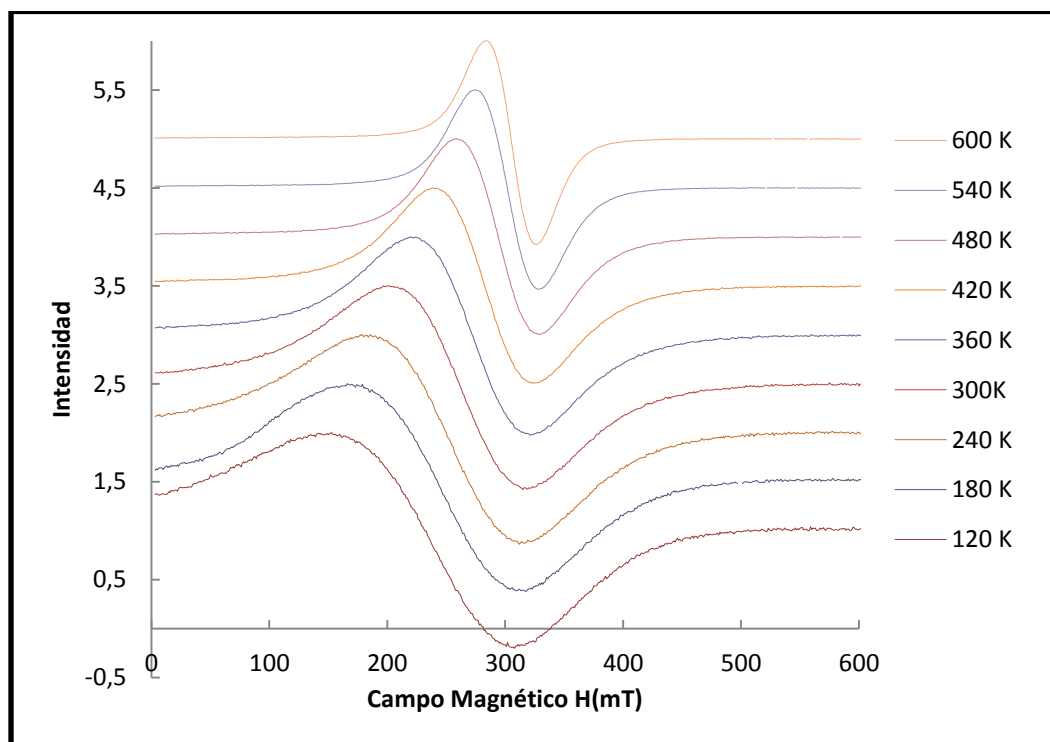


Figura 54: Espectro EPR para $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$ calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en función de la temperatura

En la figura 55 se presenta el grafico de la dependencia del factor de resonancia (giromagnético g_e) en funcion de la temperatura en el sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ para algunas concentraciones. Es posible notar la existencia de distintos valores del factor de resonancia dependiendo de la concentración de Fe . Para el compuesto $LaNiO_3$ el factor de resonancia permanece de manera constante con un $g \approx 2.2$ el cual es atribuido al Ni ya que dicho valor es cercano al electrón libre ($g_e = 2,0023$). A medida que sustituimos Ni por Fe se observa un incremento del valor del factor de resonancia, este comportamiento es atribuido a la fuerte interacción de intercambio entre los iones de Fe y Ni ocasionando una tension en la estructura perovskita del tipo ortorrómbica al intentar posicionarse ambos iones magnéticos en los sitios B . Comportamiento también observado en Ferritas magnéticas $NiFeO_4$, $CuFeO_4$, $MnFeO_4$ (Jara A, 2009, Macero D. 2009). Otra característica que pudiera ser atribuida con este comportamiento, es la deficiencia de radicales (centros huecos), ya que esto hace que el campo magnético remanente disminuya. (Motoji I., 1993)

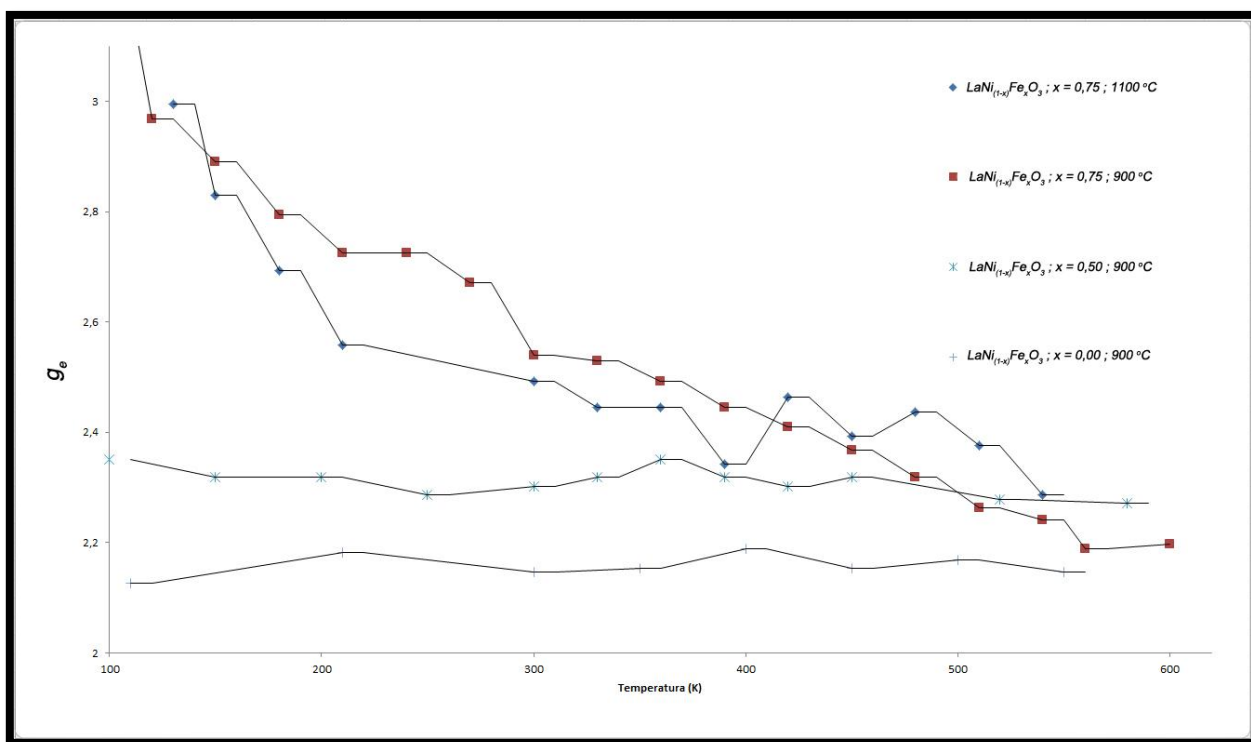


Figura 55: Grafico del factor giromagnético g_e en función de la temperatura.

En la figura 56, se muestra la dependencia con la temperatura del ancho de resonancia pico-pico ΔH_{pp} para varias concentraciones de Fe . Podemos apreciar como el ΔH_{pp} disminuye suavemente con el aumento de la temperatura, comportamiento que es esperado en sistema paramagnéticos. Este comportamiento fue observado por Huber et. al. (Huber D.L., 1972) en sistemas antiferromagnéticos y por Oseroff et. al. (Oseroff S., 1980) en sistemas con comportamiento vidrio de spin, para los cuales se observó la misma variación del ΔH_{pp} con el aumento de la temperatura.

Muchos trabajos han sido desarrollados para explicar el comportamiento (la disminución suave) del ancho de línea como función de la temperatura, la mayoría de los estudios se basan en análisis desarrollados por Oseroff et. al. (Oseroff S., 1980), el cual explica que dicho comportamiento es atribuido al aumento de relajación cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de transición. Posteriormente Pedro Silva (Silva P., 1996) sugiere que el comportamiento del ancho de línea depende de la distribución aleatoria de los iones en materiales de transición. En este presente trabajo, hemos aplicado el modelo sugerido por Pedro Silva para poder explicar el comportamiento del ancho de línea como función de la temperatura:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left[1 - \frac{\theta}{T} \right] e^{-j \cdot \frac{T_f}{T}} \quad \text{Ecuación 28}$$

Esta expresión anexa una parte exponencial, que se relaciona con el inverso de los tiempos de correlación entre los spines, relacionados de alguna manera con el tiempo de relajación spin-spin que permita explicar el ΔH_{pp} del espectro EPR como función de la temperatura, el parámetro ΔH_{∞} el cual es el ancho de línea de resonancia 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. El término exponencial contiene el parámetro j , puede asumir los valores 1 o -1 dependiendo del tipo de transición (vidrio de spin o antiferromagnético), T_f el cual da información de la temperatura de congelamiento y θ la temperatura de Curie-Weiss.

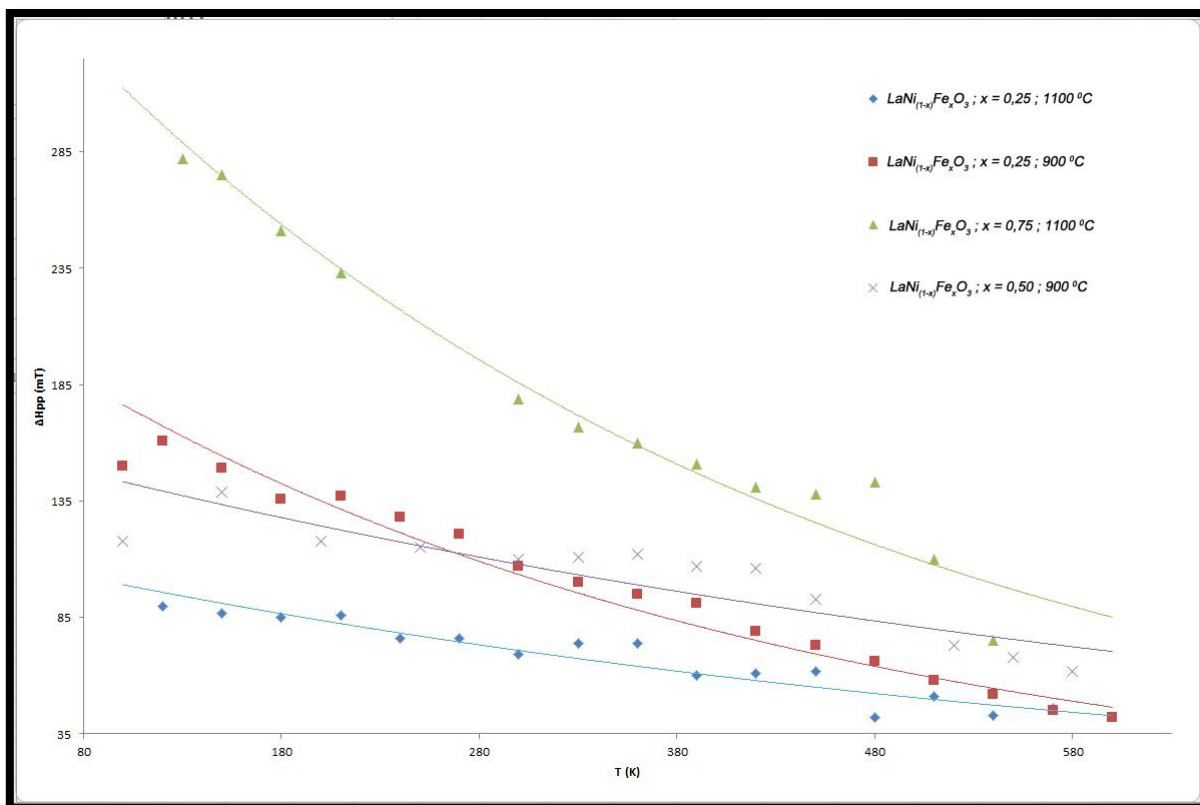


Figura 56: Dependencia de la separación del ancho de línea de resonancia pico-pico (ΔH_{pp}) en función de la temperatura y en función de la concentración de Fe^{3+} .

³ La línea continua es el ajuste realizado por medio de la expresión de Pedro Silva

Tabla 5: Resultados de los parámetros de ajustes para el sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$

Compuesto	ΔH_{∞} (mT)	j	$\Theta(K)$	$T_f(K)$
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3 ; x = 0,25$ (1100 °C)	43±1	1	-931±5	1,08±0,05
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3 ; x = 0,75$ (900 °C)	42±1	1	-2691±6	1,8±0,4
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3 ; x = 0,75$ (1100 °C)	75±1	1	-2378±6	1,62±0,02
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3 ; x = 0,50$ (900 °C)	62±1	1	-966±6	0,58±0,06

Podemos destacar que a partir del uso de la expresión de Pedro Silva (Ecuación 28) se logró ajustar las líneas de resonancia ΔH_{pp} de los espectros de EPR para las diferentes concentraciones de Fe . Los parámetros obtenidos son mostrados en la tabla 5. Se puede apreciar que el parámetro j presenta un valor +1, indicando la posible existencia de una transición de una fase paramagnética a una fase vidrio de spin. Los valores de θ son negativos, lo que indica la predominancia de interacciones del tipo antiferromagnéticas.

4.3 Resultados MMV

Con la finalidad de conocer el comportamiento magnético del sistema $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en esta sección serán presentados los resultados de la caracterización a través de las curvas de histéresis magnéticas obtenidas por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (MMV).

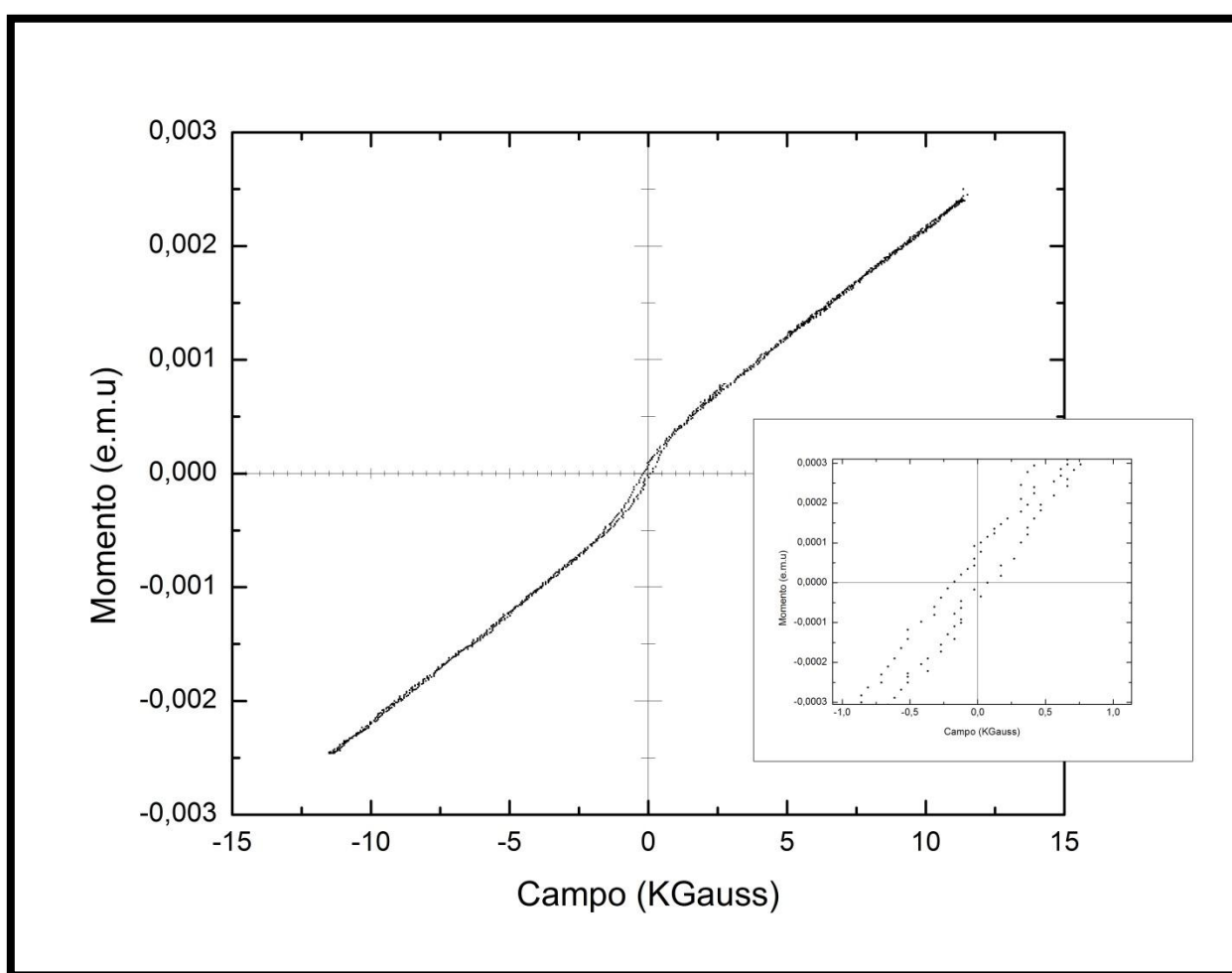


Figura 57: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $\text{La Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,00$ calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la figura 57 se presenta la curva de histéresis tomada a temperatura ambiente, para la muestra $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,00$ calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos observar que no fue posible alcanzar la magnetización de saturación. El recuadro inferior derecho representa un “zoom” de la zona intermedia de la curva donde podemos verificar claramente el bajo valor del campo coercitivo y de la magnetización remanente (170 Gauss ; $8,6 \times 10^{-5}\text{ e.m.u}$) estos valores se presentan en la tabla 6.

En la figura 58 se presenta la curva de histéresis para la muestra $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,25$ calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$:

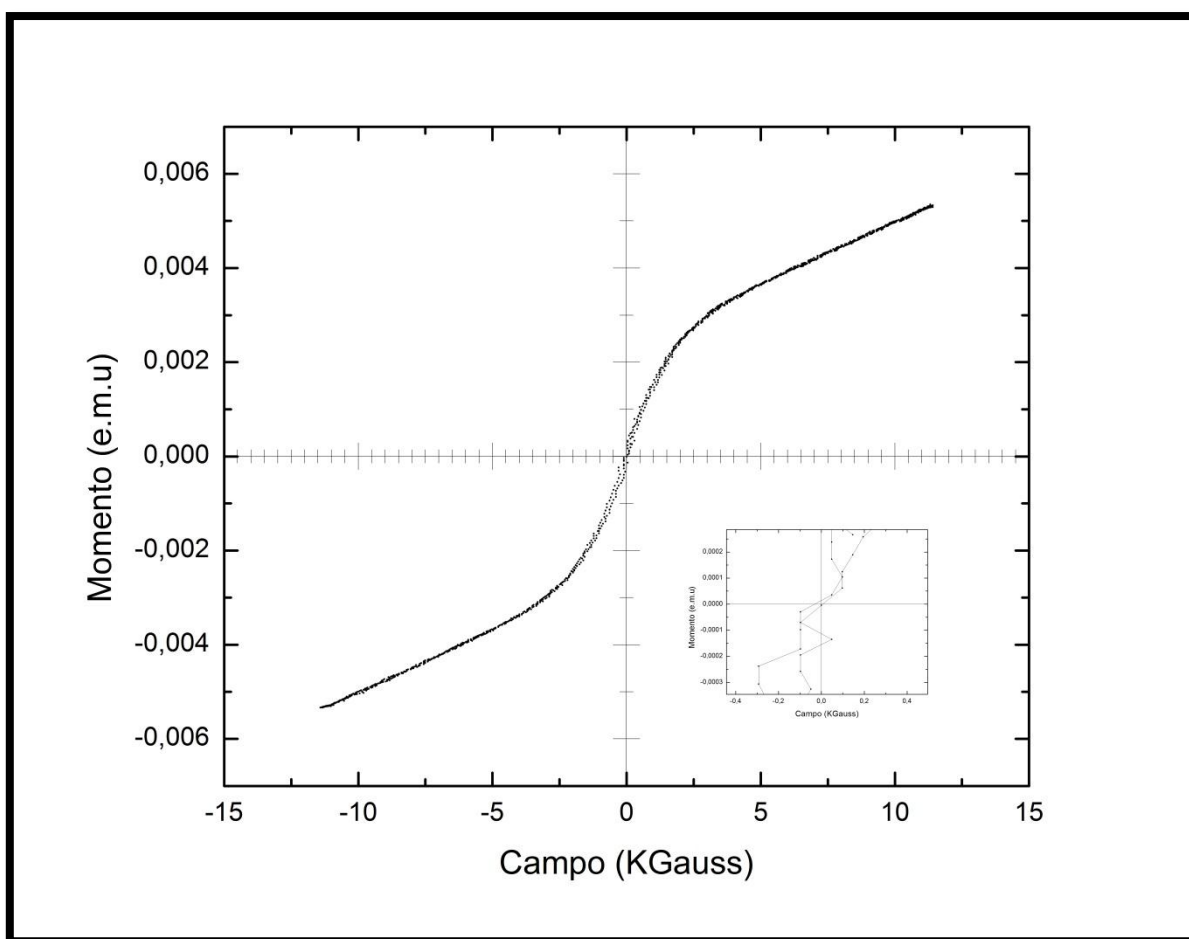


Figura 58: Curva de histéresis a temperatura ambiente de $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,25$ calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

De la misma manera podemos observar que el valor de la magnetización remanente y del campo coercitivo, son muy pequeños, para obtener un valor más preciso se utilizó la herramienta “Screen Reader” del

software Origin Pro 8.0. A continuación se presentan el resto de las curvas de histéresis para las muestras con distintas concentraciones y calcinadas a distintas temperaturas:

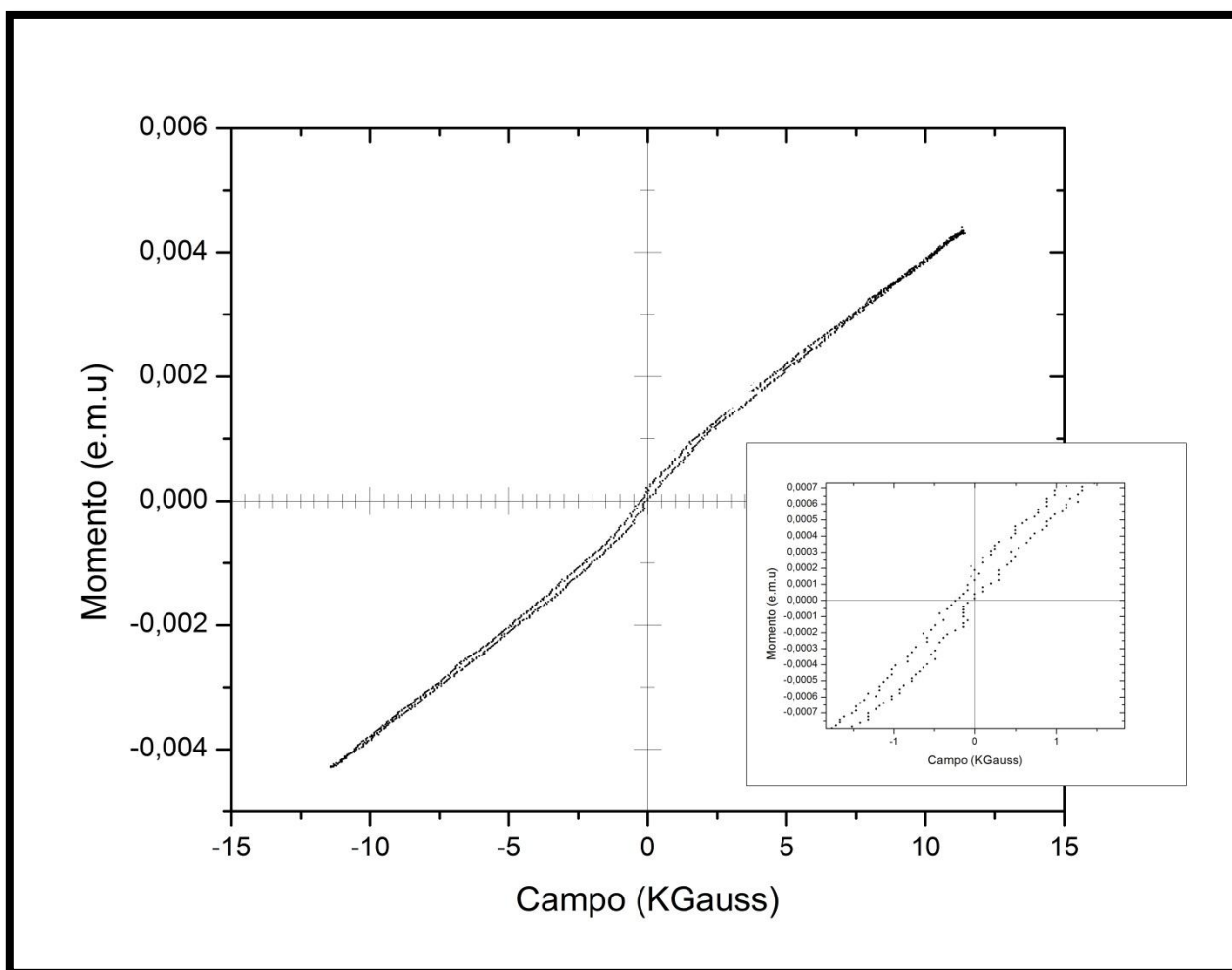


Figura 59: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,50$ calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

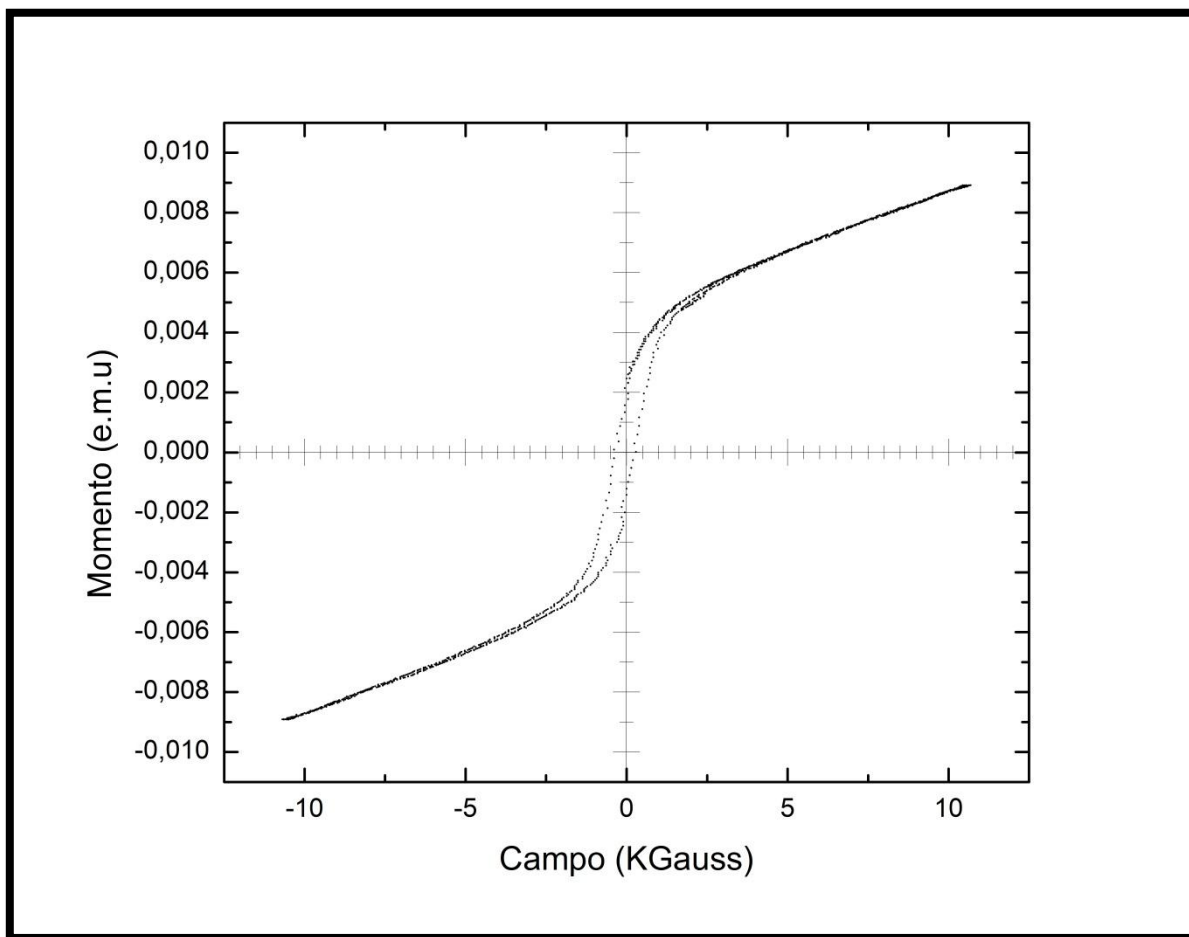


Figura 60: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$ calcinada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la curva de histéresis de la Figura 60, observamos que no hizo falta hacer el “zoom”, esta muestra presentó el campo coercitivo más alto (370 Gauss).

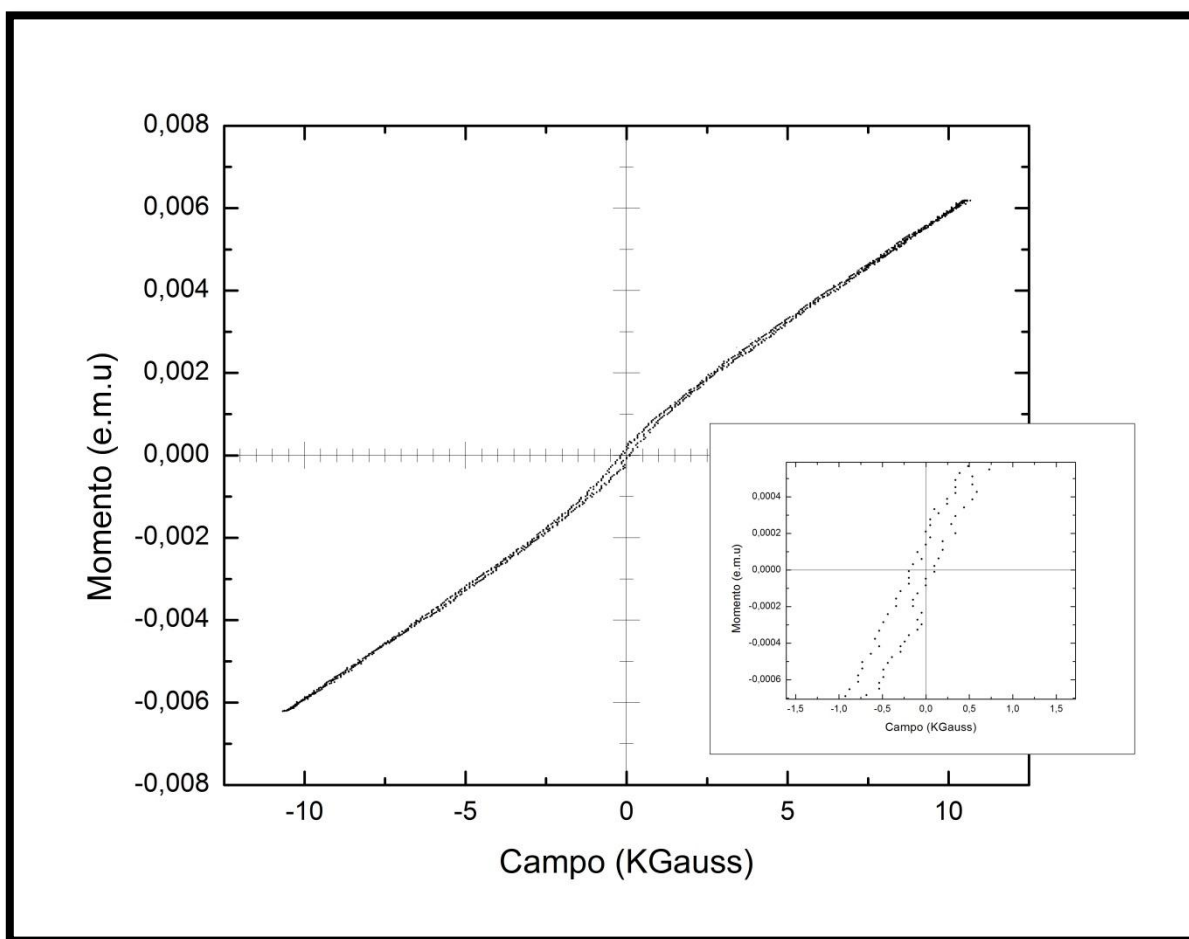


Figura 61: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 1,00$ calcinada a 900°C

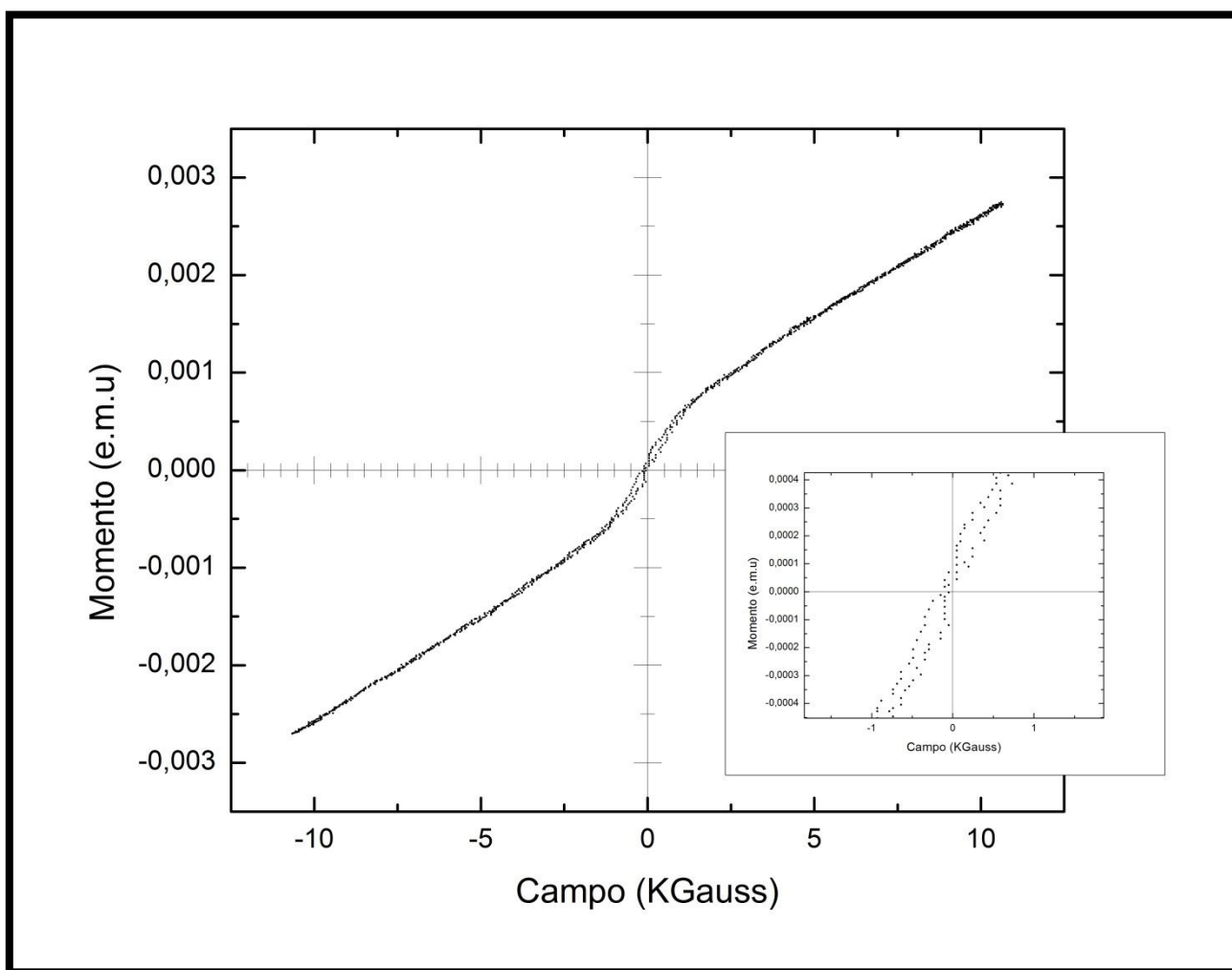


Figura 62: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,00$ calcinada a

$1100^\circ C$

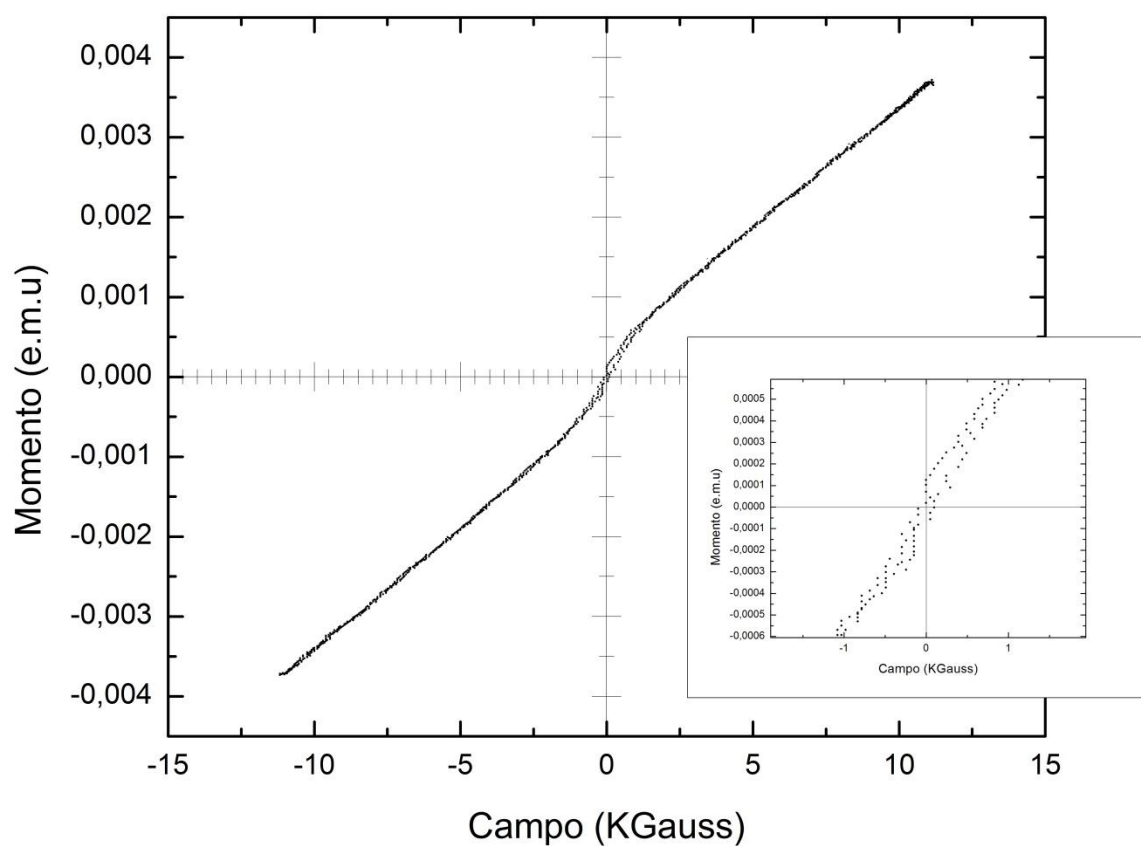


Figura 63: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$; $x = 0,25$ calcinada a

1100 °C

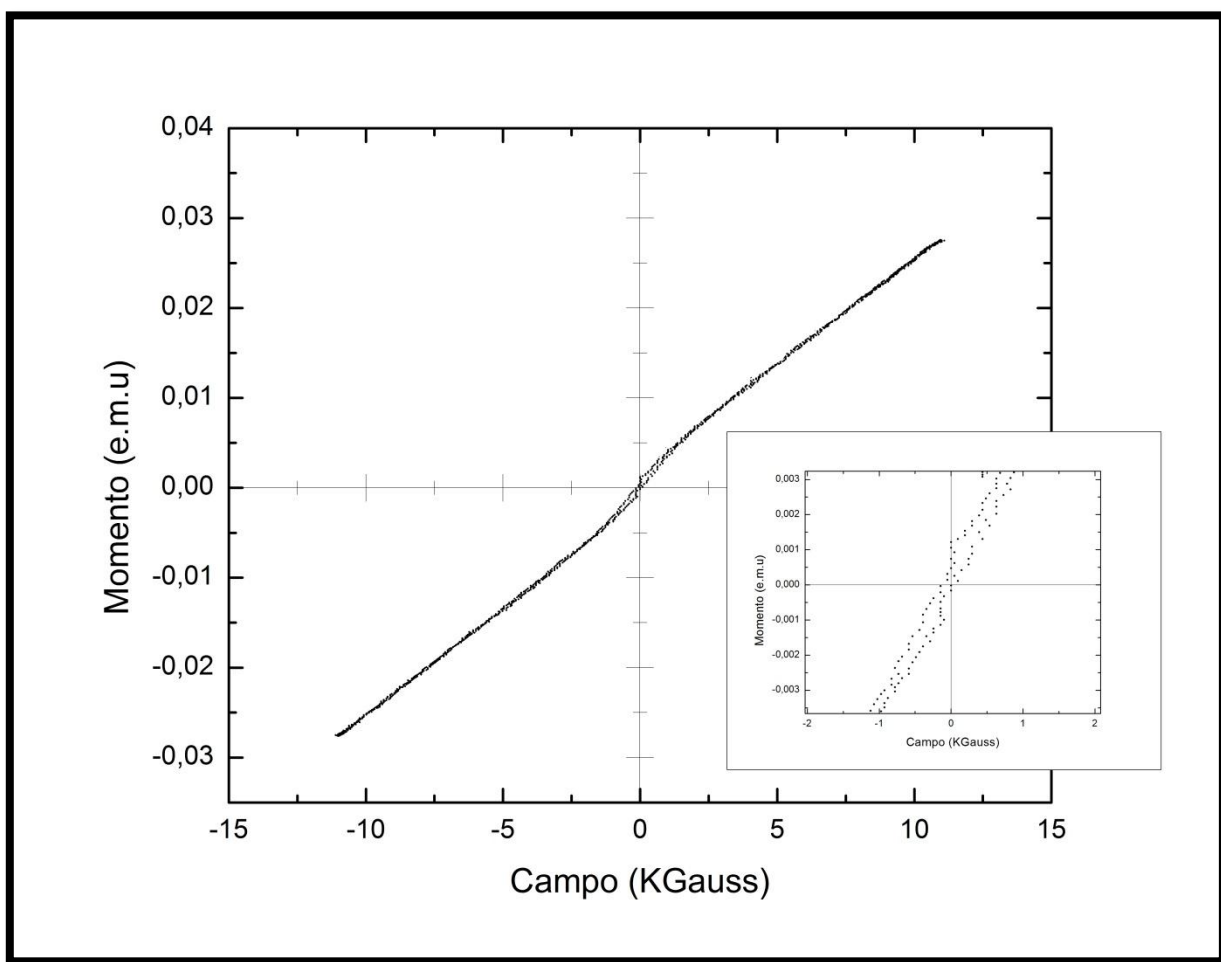


Figura 64: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,50$ calcinada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

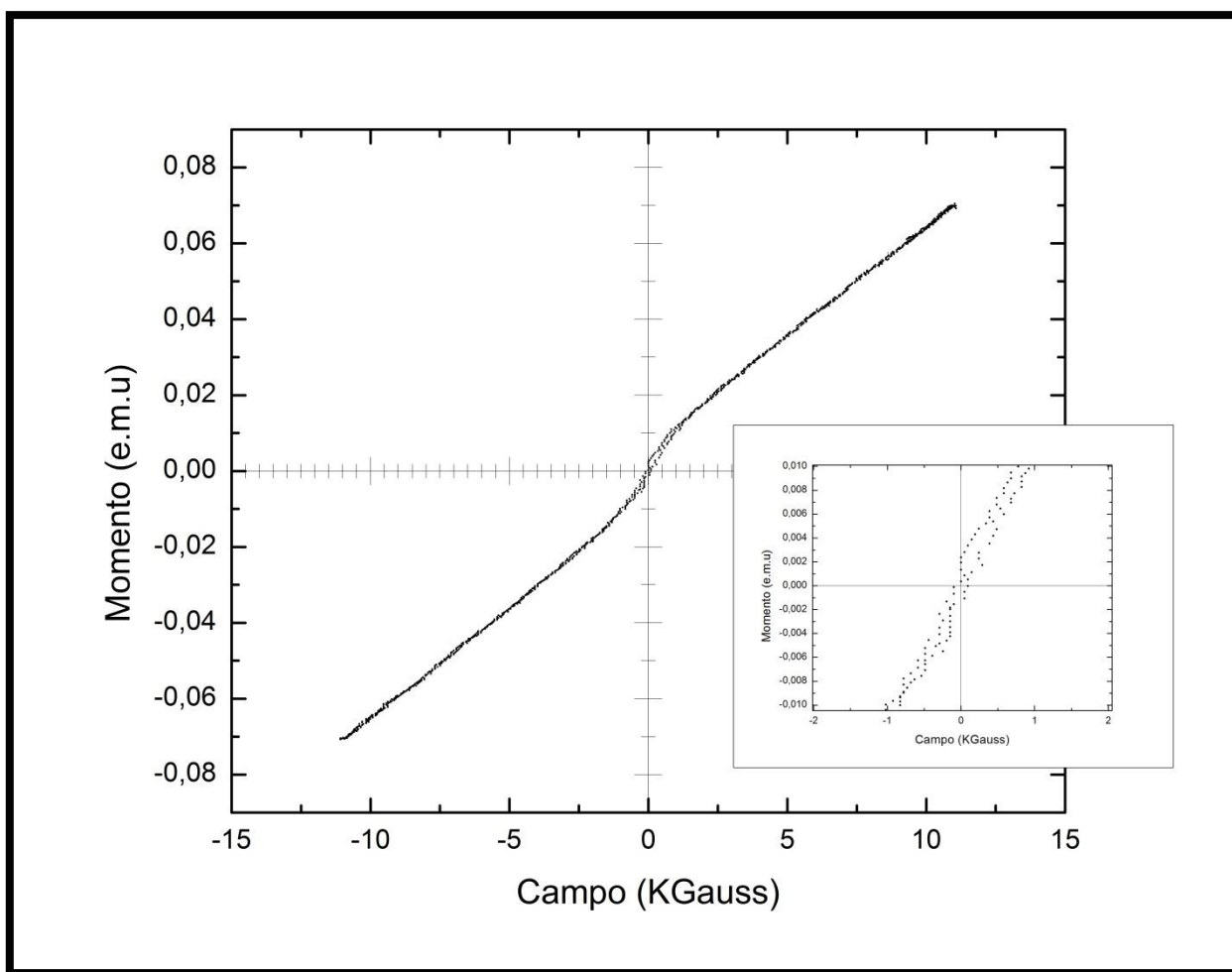


Figura 65: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$ Calcinada a

1100 °C

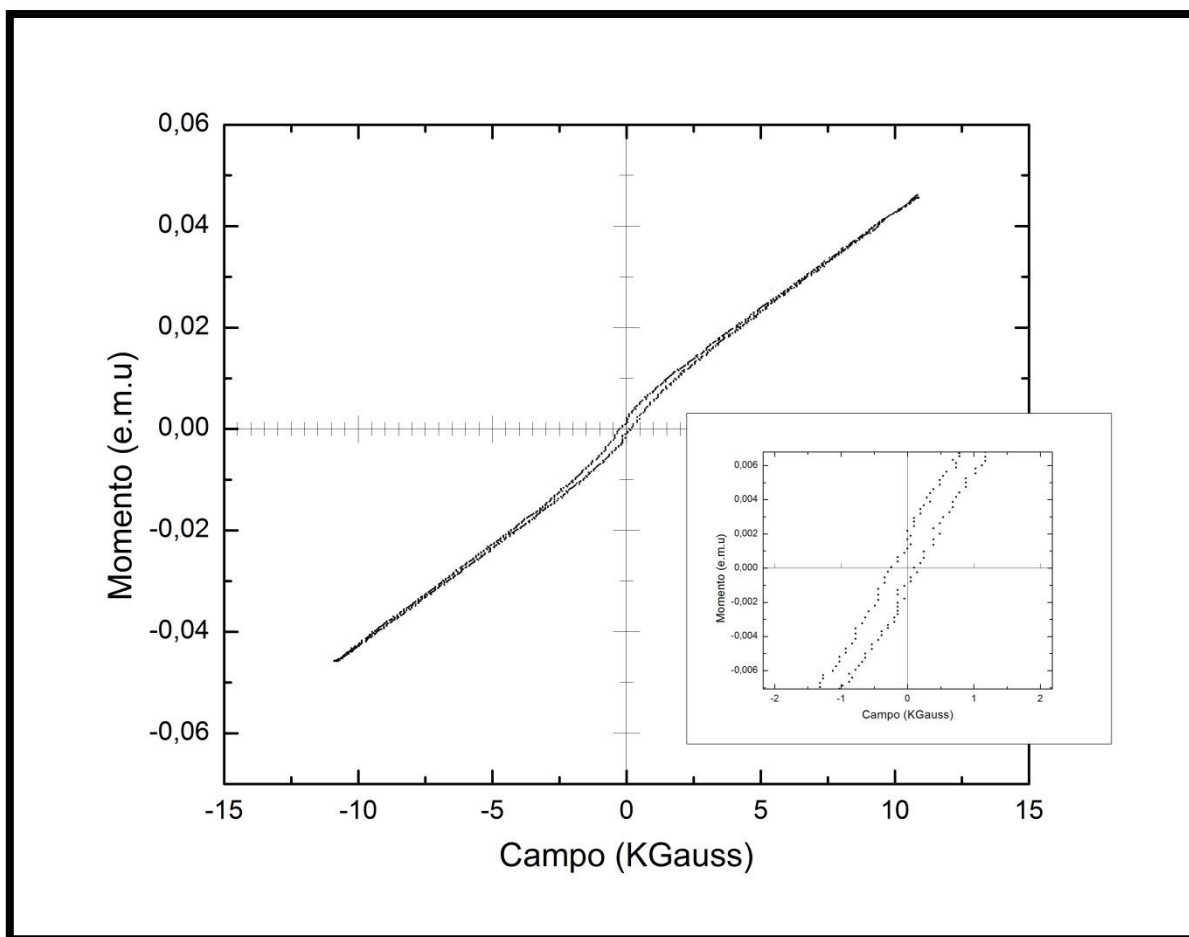


Figura 66: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 1,00$ calcinada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

De las diferentes curvas de histéresis magnéticas obtenidas en magnetómetro de muestra vibrante a temperatura ambiente, se puede observar que no fue posible obtener un valor de la magnetización de saturación para el campo magnético externo utilizado H , el cual tuvo un valor máximo de $11,4\text{ KGauss}$, lo que sugiere que se necesita un campo magnético externo de mayor intensidad para poder alcanzar la magnetización de saturación. Entre las características observadas en los diferentes ciclos de histéresis en las diferentes concentraciones del sistema $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ que nos indiquen que nuestro material se encuentra en el límite de superparamagnetismo podemos decir la tendencia a cero de la magnetización de remanencia, otra característica importante y de gran

relevancia se encuentra en el valor del campo coercitivo, los cuales son relativamente bajos entre 50 Gauss y 370 Gauss, lo cual es característico de materiales magnéticos blandos, y es indicativo de que se trata de sistemas nanométricos, estos resultados son comparables con los observados por Lugo J. (Lugo, 2010), y (M.R. Kadam, 2012).

En la tabla 6 son presentados un resumen de los resultados encontrados del análisis realizado en los ciclos de histéresis en nuestro sistema.

Tabla 6: Magnetización remanente y campo coercitivo de las muestras

Compuesto	Temperatura de calcinamiento (°C)	M_r (e.m.u) $\times 10^{-5}$	H_c (Gauss)	Masa +/- 0,0001(g)	Tamaño estimado de partícula (nm)
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,00$	900	8,6 +/- 0,4	170 +/- 20	0,0280	-
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,25$	900	2,5 +/- 0,5	50 +/- 20	0,0204	32,08
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,50$	900	1,8 +/- 0,4	240 +/- 20	0,0252	17,38
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$	900	220,0 +/- 10,0	370 +/- 20	0,0251	56,64
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 1,00$	900	20,0 +/- 2,0	170 +/- 20	0,0361	54,39
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,00$	1100	9,6 +/- 0,4	170 +/- 20	0,0269	40,73
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,25$	1100	10,8 +/- 0,4	100 +/- 20	0,0278	43,11
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,50$	1100	60,5 +/- 0,5	130 +/- 20	0,0280	43,10
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 0,75$	1100	190,0 +/- 20,0	100 +/- 20	0,0285	78,01
$La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$; $x = 1,00$	1100	180,0 +/- 10,0	250 +/- 20	0,0466	78,00

De la tabla 6, se puede observar como la magnetización remanente M_r presenta un ligero incremento en las muestras con mayor concentración de Fe , esto puede atribuirse a que estas muestras presentan un tamaño estimado mayor.

5 Conclusiones

- Podemos decir que el sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$ en sus distintas proporciones es posible de sintetizar a través del método sol-gel.
- Por medio del análisis realizado a través de los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de rayos X en polvo el sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$ podemos decir que los mismos pertenecen a la estructura Perosvkita, la cual varía dependiendo de la concentración del Fe. Entre estas tenemos: una fase Perosvkita del tipo ortorrómbica para concentraciones entre $0,50 \leq x \leq 1,00$, y una fase Perosvkita del tipo romboédrica para $x = 0,25$. Con relación al compuesto con concentración de $x = 0,00$, se encontró que el mismo presenta una mezcla de fases entre las cuales la más probable es la estructura Perosvkita del tipo ortorrómbica.
- El tamaño de las partículas nano-métricas pudo ser estimado por medio de la expresión Debye-Scherrer, encontrándose que para los compuestos obtenidos a una temperatura de calcinación de 1100 °C, los tamaños son ligeramente mayor (entre 40 nm y 78 nm) que los obtenidos con una temperatura de calcinación de 900 °C (entre 32 nm y 54 nm), estos resultados son comparables con los presentados por Mashid (Mahshid S., 2006)
- Usando la técnica de resonancia paramagnética EPR fue posible realizar una caracterización magnética del sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$ para las diferentes concentraciones. Para los compuestos entre $x = 0,00$ y $x = 0,50$ se observó que una señal simétrica y muy larga en la forma de una derivada de una curva lorentziana con un campo de resonancia $g = 2,2$ el cual es atribuido al ion Ni , mientras que para las concentraciones $x \geq 0,75$ el sistema presenta un campo de resonancia $g = 3$ para temperaturas cercanas a 100 K.
- Análisis del ancho de resonancia en función de la temperatura en las diferentes muestras permitieron obtener el valor de la temperatura de

Curie- θ y la temperatura crítica de una posible transición de fase vidrio de espin.

- Medidas de magnetización de muestra vibrante en función del campo H en las diferentes muestras, mostraron un bajo valor del campo coercitivo a temperatura ambiente, comportamiento que es característico de los materiales blandos, lo que nos indica que se trata de sistemas nanométricos.

6 Recomendaciones

- Sintetizar las muestras a una temperatura de calcinación de 600 °C esperando comprobar la disminución del tamaño de partícula.
- Realizar medidas de magnetización como función de la temperatura en campo y sin campo (FC y ZFC) en un susceptómetro SQUID, para confirmar la existencia de alguna transición de fase.
- Realizar medidas de efecto Mosbauer para obtener el valor de la valencia del hierro en el sistema.
- Realizar las medidas en el Magnetómetro de Muestra Vibrante variando la temperatura y observar el cambio en la curva de susceptibilidad con el cambio de este parámetro.
- Obtener imágenes de microscopía electrónica de transmisión MET de las muestras, para estimar su tamaño, y estudiar su morfología.

7 Anexos

7.1 Rampas de calcinamiento

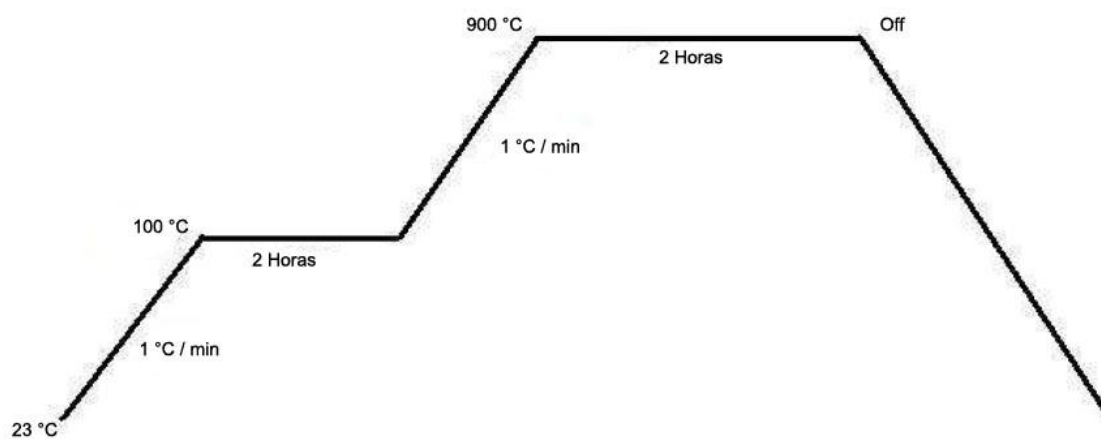


Figura 67: Rampa de calcinamiento de las muestras a 900 C

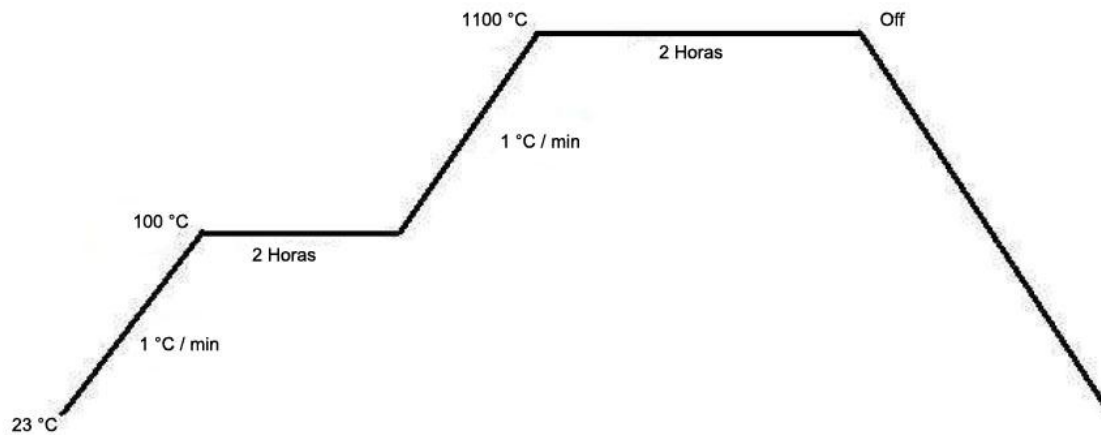


Figura 68: Rampa de calcinamiento de las muestras a 1100 C

7.2 Patrones de Difracción registrados en la base de datos

Reference code: 01-076-6106 Jan 18, 2013 3:37 PM (Administrator)

Status Alternate **QM**: Indexed (I) **Pressure/Temperature**: Ambient **Chemical Formula**: La ((Fe0.7 Ni0.3) O3)

Empirical Formula: Fe0.7 La Ni0.3 O3 **Weight %**: Fe16.05 La57.02 Ni7.23 O19.70

Atomic %: Fe14.00 La20.00 Ni6.00 O60.00 **ANX**: ABX3 **Compound Name**: Lanthanum Nickel Iron Oxide

SYS: Orthorhombic **SPGR**: Pbnm (62)

Author's Cell [**AuthCell a**: 5.5310(50)Å **AuthCell b**: 5.5030(50)Å **AuthCell c**: 7.7950(80)Å

AuthCell Vol: 237.26Å³ **AuthCell Z**: 4.00 **AuthCell MolVol**: 59.31]

Author's Cell Axial Ratio [**c/a**: 1.409 **a/b**: 1.005 **c/b**: 1.417] **Dcalc**: 6.82g/cm³ **Dstruc**: 6.82g/cm³

SS/FOM: F(30) = 49.5(0.0126, 48)

Tabla 7: Lista de picos de La ((Fe0.7 Ni0.3) O3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM Left [°2Th.]	Significance
22.906(1)	600(14)	3.87928	16.27	0.185(6)	8.8472
22.964(1)	300(14)	3.87928	8.14	0.185(6)	8.8472
25.58(3)	17(3)	3.48022	0.46	0.44(8)	1.2046
25.64(3)	8(3)	3.48022	0.23	0.44(8)	1.2046
31.06(2)	34(3)	2.87736	0.91	0.68(6)	1.3839
31.14(2)	17(3)	2.87736	0.46	0.68(6)	1.3839
32.5506(5)	3690(17)	2.74858	100.00	0.346(1)	76.6293
32.6338(5)	1845(17)	2.74858	50.00	0.346(1)	76.6293
38.40(1)	33(2)	2.34247	0.90	0.44(3)	1.5149
38.50(1)	17(2)	2.34247	0.45	0.44(3)	1.5149
40.162(3)	451(12)	2.24347	12.23	0.39(1)	8.0206
40.267(3)	226(12)	2.24347	6.12	0.39(1)	8.0206
40.69(5)	50(1)	2.21540	1.36	1.0(1)	6.3787
40.80(5)	25(1)	2.21540	0.68	1.0(1)	6.3787
46.717(1)	1192(12)	1.94281	32.30	0.314(3)	13.5416
46.840(1)	596(12)	1.94281	16.15	0.314(3)	13.5416
48.24(2)	18(2)	1.88514	0.48	0.38(5)	1.0726
48.36(2)	9(2)	1.88514	0.24	0.38(5)	1.0726
52.667(5)	152(5)	1.73650	4.11	0.56(1)	1.3764
52.808(5)	76(5)	1.73650	2.06	0.56(1)	1.3764
53.96(6)	18(3)	1.69796	0.49	0.9(1)	1.3346
54.10(6)	9(3)	1.69796	0.25	0.9(1)	1.3346
57.93(1)	541(44)	1.59054	14.66	0.39(2)	4.7228
58.09(1)	271(44)	1.59054	7.33	0.39(2)	4.7228
58.16(1)	477(59)	1.58487	12.91	0.54(3)	4.6870
58.32(1)	238(59)	1.58487	6.46	0.54(3)	4.6870
64.57(3)	12(1)	1.44222	0.31	0.37(3)	1.4108
64.75(3)	6(1)	1.44222	0.16	0.37(3)	1.4108
67.95(4)	126(18)	1.37832	3.43	0.47(6)	1.7634
68.15(4)	63(18)	1.37832	1.71	0.47(6)	1.7634
68.32(2)	176(25)	1.37192	4.76	0.70(6)	1.2724
68.51(2)	88(25)	1.37192	2.38	0.70(6)	1.2724
73.02(1)	61(3)	1.29463	1.65	0.72(4)	3.3708
73.24(1)	30(3)	1.29463	0.82	0.72(4)	3.3708

77.626(8)	258(12)	1.22898	6.99	0.58(3)	2.1700
77.855(8)	129(12)	1.22898	3.50	0.58(3)	2.1700
82.31(1)	50(2)	1.17051	1.36	0.97(6)	6.2309
82.56(1)	25(2)	1.17051	0.68	0.97(6)	6.2309
86.56(1)	51(3)	1.12362	1.38	0.83(4)	1.9367
86.83(1)	26(3)	1.12362	0.69	0.83(4)	1.9367

Reference code: 04-009-1774 Jan 18, 2013 3:32 PM (Administrator)

Status Primary **QM:** Star (S) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** La₄ Ni₃ O₁₀

Empirical Formula: La₄ Ni₃ O₁₀ **Weight %:** La62.31 Ni19.75 O17.94 **Atomic %:** La23.53 Ni17.65 O58.82

ANX: A3B4X10 **Compound Name:** Lanthanum Nickel Oxide

SYS: Orthorhombic **SPGR:** Bmcb (64)

Author's Cell [AuthCell a: 5.41327(11)Å **AuthCell b:** 5.46233(11)Å **AuthCell c:** 27.9605(7)Å

AuthCell Vol: 826.77Å³ **AuthCell Z:** 4.00 **AuthCell MolVol:** 206.69]

Author's Cell Axial Ratio [c/a: 5.165 **a/b:** 0.991 **c/b:** 5.119] **Dcalc:** 7.164g/cm³ **Dstruc:** 7.16g/cm³

SS/FOM: F(30) = 148.3(0.0056, 36) **R-factor:** 0.032

Tabla 8: Lista de picos de La₄ Ni₃ O₁₀

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM Left [°2Th.]	Significance
23.363(1)	511(11)	3.80457	18.43	0.162(4)	9.8093
23.421(1)	255(11)	3.80457	9.22	0.162(4)	9.8093
25.052(6)	76(5)	3.55167	2.73	0.23(2)	2.1768
25.115(6)	38(5)	3.55167	1.37	0.23(2)	2.1768
25.493(3)	219(7)	3.49121	7.91	0.272(7)	3.0922
25.558(3)	110(7)	3.49121	3.95	0.272(7)	3.0922
28.172(8)	50(3)	3.16504	1.79	0.33(2)	3.0057
28.243(8)	25(3)	3.16504	0.90	0.33(2)	3.0057
32.2899(6)	2771(25)	2.77018	100.00	0.203(3)	40.6135
32.3723(6)	1385(25)	2.77018	50.00	0.203(3)	40.6135
32.7937(8)	1624(29)	2.72876	58.61	0.114(3)	14.3859
32.8775(8)	812(29)	2.72876	29.30	0.114(3)	14.3859
33.0884(8)	1554(25)	2.70513	56.09	0.127(3)	13.6157
33.1729(8)	777(25)	2.70513	28.05	0.127(3)	13.6157
37.246(3)	225(9)	2.41216	8.11	0.258(7)	2.8750
37.342(3)	112(9)	2.41216	4.06	0.258(7)	2.8750
38.33(2)	31(2)	2.34656	1.13	0.64(5)	1.2521
38.43(2)	16(2)	2.34656	0.56	0.64(5)	1.2521
41.972(4)	295(29)	2.15081	10.66	0.19(2)	1.4424
42.082(4)	148(29)	2.15081	5.33	0.19(2)	1.4424
42.22(1)	287(16)	2.13900	10.36	0.53(3)	1.2371
42.33(1)	144(16)	2.13900	5.18	0.53(3)	1.2371
43.319(2)	314(12)	2.08703	11.33	0.097(3)	8.1103
43.432(2)	157(12)	2.08703	5.66	0.097(3)	8.1103
45.392(3)	174(4)	1.99640	6.29	0.337(7)	5.0302

45.511(3)	87(4)	1.99640	3.14	0.337(7)	5.0302
47.2618(6)	1898(25)	1.92170	68.49	0.119(2)	9.2981
47.3864(6)	949(25)	1.92170	34.25	0.119(2)	9.2981
48.449(2)	73(2)	1.87733	2.63	0.0257(9)	1.7772
48.577(2)	37(2)	1.87733	1.32	0.0257(9)	1.7772
52.30(1)	47(5)	1.74779	1.70	0.28(4)	2.0452
52.44(1)	24(5)	1.74779	0.85	0.28(4)	2.0452
53.154(9)	65(7)	1.72173	2.34	0.17(3)	2.2092
53.296(9)	32(7)	1.72173	1.17	0.17(3)	2.2092
53.55(1)	59(7)	1.70987	2.14	0.23(3)	1.2284
53.70(1)	30(7)	1.70987	1.07	0.23(3)	1.2284
54.51(6)	178(36)	1.68214	6.41	0.39(6)	1.3451
54.65(6)	89(36)	1.68214	3.21	0.39(6)	1.3451
54.702(8)	156(49)	1.67659	5.62	0.207(9)	6.1910
54.850(8)	78(49)	1.67659	2.81	0.207(9)	6.1910
57.160(5)	141(6)	1.61022	5.08	0.45(1)	1.5072
57.315(5)	70(6)	1.61022	2.54	0.45(1)	1.5072
58.187(3)	597(14)	1.58420	21.55	0.190(5)	5.7094
58.346(3)	298(14)	1.58420	10.77	0.190(5)	5.7094
58.557(4)	410(14)	1.57508	14.78	0.28(2)	5.8918
58.717(4)	205(14)	1.57508	7.39	0.28(2)	5.8918
61.65(3)	22(1)	1.50328	0.79	0.64(4)	3.0632
61.82(3)	11(1)	1.50328	0.40	0.64(4)	3.0632
63.025(7)	104(6)	1.47374	3.75	0.47(2)	1.0656
63.200(7)	52(6)	1.47374	1.87	0.47(2)	1.0656
67.558(8)	129(6)	1.38545	4.66	0.42(3)	9.1418
67.749(8)	65(6)	1.38545	2.33	0.42(3)	9.1418
68.688(4)	151(7)	1.36540	5.47	0.178(8)	2.0146
68.882(4)	76(7)	1.36540	2.73	0.178(8)	2.0146
69.414(4)	166(8)	1.35287	6.00	0.199(7)	2.7597
69.612(4)	83(8)	1.35287	3.00	0.199(7)	2.7597
73.15(1)	43(2)	1.29268	1.56	0.44(1)	3.6036
73.36(1)	22(2)	1.29268	0.78	0.44(1)	3.6036
74.01(1)	37(4)	1.27987	1.32	0.15(2)	1.3152
74.22(1)	18(4)	1.27987	0.66	0.15(2)	1.3152
74.96(2)	87(5)	1.26587	3.15	0.71(5)	1.3092
75.18(2)	44(5)	1.26587	1.57	0.71(5)	1.3092
75.437(7)	76(9)	1.25910	2.75	0.17(2)	1.7162
75.658(7)	38(9)	1.25910	1.37	0.17(2)	1.7162
78.315(4)	241(5)	1.21988	8.71	0.271(6)	6.2216
78.547(4)	121(5)	1.21988	4.35	0.271(6)	6.2216

Reference code: 04-014-5805 Jan 18, 2013 3:38 PM (Administrator)

Status Alternate **QM:** Indexed (I) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** La Fe_{0.25} Ni_{0.75} O₃

Empirical Formula: Fe_{0.25} La Ni_{0.75} O₃ **Weight %:** Fe5.70 La56.72 Ni17.97 O19.60

Atomic %: Fe5.00 La20.00 Ni15.00 O60.00 **ANX:** ABX3 **Compound Name:** Nickel Iron Lanthanum Oxide

SYS: Rhombohedral **SPGR:** R-3c (167)

Author's Cell [**AuthCell a:** 5.4847(3)Å **AuthCell c:** 13.2124(8)Å **AuthCell Vol:** 344.21Å³ **AuthCell Z:** 6.00

AuthCell MolVol: 57.37] **Author's Cell Axial Ratio** [**c/a:** 2.409] **Dcalc:** 7.088g/cm³ **Dstruc:** 7.09g/cm³

SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 32)

Tabla 9: Lista de picos de La Fe_{0.25} Ni_{0.75} O₃

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM Left [°2Th.]	Significance
23.0736(9)	776(16)	3.85154	26.09	0.146(4)	14.1533
23.1318(9)	388(16)	3.85154	13.04	0.146(4)	14.1533
31.17(3)	25(2)	2.86723	0.83	1.16(9)	1.1491
31.25(3)	12(2)	2.86723	0.41	1.16(9)	1.1491
32.6510(7)	2974(28)	2.74036	100.00	0.192(2)	32.8399
32.7344(7)	1487(28)	2.74036	50.00	0.192(2)	32.8399
32.9886(8)	2521(25)	2.71309	84.76	0.205(2)	17.4638
33.0729(8)	1260(25)	2.71309	42.38	0.205(2)	17.4638
34(312)	0(2)	2.61437	0.00	0(7)	1.1014
34(312)	0(2)	2.61437	0.00	0(7)	1.1014
38.666(7)	46(5)	2.32681	1.56	0.20(3)	1.9057
38.765(7)	23(5)	2.32681	0.78	0.20(3)	1.9057
40.354(1)	608(15)	2.23326	20.45	0.200(5)	3.8665
40.459(1)	304(15)	2.23326	10.23	0.200(5)	3.8665
40.965(4)	193(9)	2.20133	6.50	0.31(1)	2.4529
41.072(4)	97(9)	2.20133	3.25	0.31(1)	2.4529
47.0860(8)	1735(22)	1.92846	58.36	0.187(4)	22.4571
47.2101(8)	868(22)	1.92846	29.18	0.187(4)	22.4571
52.832(4)	157(7)	1.73146	5.28	0.25(2)	5.7659
52.973(4)	78(7)	1.73146	2.64	0.25(2)	5.7659
53.323(5)	155(9)	1.71667	5.20	0.27(2)	2.1500
53.466(5)	77(9)	1.71667	2.60	0.27(2)	2.1500
58.23(1)	561(68)	1.58319	18.87	0.24(3)	4.3061
58.39(1)	281(68)	1.58319	9.44	0.24(3)	4.3061
58.444(3)	703(45)	1.57785	23.63	0.17(1)	1.8584
58.58(6)	163(38)	1.57456	5.49	0.4(1)	1.4858
58.603(3)	351(45)	1.57785	11.81	0.17(1)	1.8584
58.74(6)	82(38)	1.57456	2.75	0.4(1)	1.4858
59.168(6)	277(12)	1.56027	9.33	0.30(2)	7.7547
59.329(6)	139(12)	1.56027	4.66	0.30(2)	7.7547
68.349(3)	256(8)	1.37134	8.61	0.32(1)	3.6477
68.542(3)	128(8)	1.37134	4.30	0.32(1)	3.6477
69.209(3)	225(7)	1.35638	7.55	0.37(1)	2.7860
69.406(3)	112(7)	1.35638	3.78	0.37(1)	2.7860
73.55(1)	58(3)	1.28674	1.94	0.70(4)	1.6478
73.76(1)	29(3)	1.28674	0.97	0.70(4)	1.6478
78.027(5)	194(7)	1.22366	6.51	0.36(1)	2.1256
78.258(5)	97(7)	1.22366	3.25	0.36(1)	2.1256
78.634(5)	209(8)	1.21573	7.03	0.30(1)	1.7155
78.867(5)	104(8)	1.21573	3.51	0.30(1)	1.7155
82.82(1)	63(5)	1.16456	2.11	0.57(3)	1.2257
83.07(1)	31(5)	1.16456	1.06	0.57(3)	1.2257
83.71(2)	29(3)	1.15442	0.98	0.28(2)	1.5191
83.97(2)	15(3)	1.15442	0.49	0.28(2)	1.5191
87.110(6)	99(4)	1.11791	3.32	0.29(2)	1.4314
87.381(6)	49(4)	1.11791	1.66	0.29(2)	1.4314
88.77(1)	29(3)	1.10128	0.97	0.28(2)	1.0387
89.05(1)	14(3)	1.10128	0.49	0.28(2)	1.0387

Reference Code: 04-013-3157 Jan 18, 2013 3:39 PM (Administrator)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: La Fe_{0.9} Ni_{0.1} O₃

Empirical Formula: Fe_{0.9} La Ni_{0.1} O₃ **Weight %:** Fe20.68 La57.16 Ni2.41 O19.75

Atomic %: Fe18.00 La20.00 Ni2.00 O60.00 **ANX:** ABX3 **Compound Name:** Nickel Iron Lanthanum Oxide

SYS: Orthorhombic **SPGR:** Pnma (62)

Author's Cell [AuthCell a: 5.5485(1)Å **AuthCell b:** 7.8401(1)Å **AuthCell c:** 5.5495(1)Å **AuthCell Vol:** 241.41Å³

AuthCell Z: 4.00 **AuthCell MolVol:** 60.35] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 1.000 **a/b:** 0.708 **c/b:** 0.708]

Dcalc: 6.687g/cm³ **Dstruc:** 6.69g/cm³ **SS/FOM:** F(30) = 31.5(0.0120, 79) **R-factor:** 0.034

Tabla 10: Lista de picos de La Fe_{0.9} Ni_{0.1} O₃

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM Left [°2Th.]	Significance
22.6587(7)	977(20)	3.92113	12.05	0.103(3)	17.1897
22.7157(7)	489(20)	3.92113	6.02	0.103(3)	17.1897
25.368(2)	173(9)	3.50817	2.13	0.109(8)	6.5290
25.432(2)	86(9)	3.50817	1.06	0.109(8)	6.5290
28.45(1)	17(6)	3.13497	0.21	0.11(5)	0.0000
28.52(1)	8(6)	3.13497	0.10	0.11(5)	0.0000
29.02(1)	16(4)	3.07398	0.20	0.16(7)	1.6954
29.10(1)	8(4)	3.07398	0.10	0.16(7)	1.6954
30.38(5)	19(4)	2.94018	0.24	0.8(1)	0.0000
30.45(5)	10(4)	2.94018	0.12	0.8(1)	0.0000
30.89(1)	40(5)	2.89285	0.49	0.34(5)	2.6617
30.96(1)	20(5)	2.89285	0.25	0.34(5)	2.6617
32.2521(3)	8115(57)	2.77334	100.00	0.106(1)	28.4573
32.3344(3)	4057(57)	2.77334	50.00	0.106(1)	28.4573
34.248(3)	117(10)	2.61611	1.45	0.12(1)	1.8572
34.336(3)	59(10)	2.61611	0.72	0.12(1)	1.8572
35.72(2)	13(3)	2.51132	0.16	0.19(8)	1.3453
35.82(2)	7(3)	2.51132	0.08	0.19(8)	1.3453
36.17(2)	19(10)	2.48130	0.23	0.11(6)	0.0000
36.26(2)	9(10)	2.48130	0.11	0.11(6)	0.0000
37.267(3)	104(6)	2.41087	1.28	0.18(1)	1.7184
37.363(3)	52(6)	2.41087	0.64	0.18(1)	1.7184
38.009(3)	117(8)	2.36548	1.44	0.114(9)	1.0232
38.107(3)	58(8)	2.36548	0.72	0.114(9)	1.0232
39.7698(7)	1307(21)	2.26471	16.11	0.115(2)	7.2245
39.8728(7)	654(21)	2.26471	8.05	0.115(2)	7.2245
41.484(4)	84(7)	2.17500	1.03	0.101(8)	1.1046
41.592(4)	42(7)	2.17500	0.52	0.101(8)	1.1046
43.295(2)	214(10)	2.08813	2.63	0.129(8)	2.1893
43.408(2)	107(10)	2.08813	1.32	0.129(8)	2.1893
46.2490(6)	2075(25)	1.96140	25.57	0.129(2)	11.9274
46.3706(6)	1037(25)	1.96140	12.78	0.129(2)	11.9274
47.749(2)	200(8)	1.90322	2.46	0.122(5)	2.8189
47.875(2)	100(8)	1.90322	1.23	0.122(5)	2.8189
50.689(7)	38(5)	1.79952	0.47	0.10(2)	1.7422
50.824(7)	19(5)	1.79951	0.23	0.10(2)	1.7422
52.087(1)	420(12)	1.75444	5.18	0.123(3)	2.6260
52.227(1)	210(12)	1.75444	2.59	0.123(3)	2.6260
53.452(2)	204(8)	1.71282	2.51	0.142(6)	3.1673
53.596(2)	102(8)	1.71282	1.26	0.142(6)	3.1673
54.87(1)	18(4)	1.67182	0.22	0.14(4)	1.0255
55.02(1)	9(4)	1.67182	0.11	0.14(4)	1.0255
57.4924(5)	2536(24)	1.60168	31.25	0.134(1)	13.2874

57.6487(5)	1268(24)	1.60168	15.63	0.134(1)	13.2874
58.82(1)	29(4)	1.56872	0.36	0.24(6)	1.6154
58.98(1)	15(4)	1.56872	0.18	0.24(6)	1.6154
61.33(1)	15(3)	1.51044	0.19	0.10(4)	2.3071
61.49(1)	8(3)	1.51044	0.09	0.10(4)	2.3071
62.891(6)	68(5)	1.47655	0.84	0.23(2)	4.4127
63.065(6)	34(5)	1.47655	0.42	0.23(2)	4.4127
63.817(4)	84(5)	1.45734	1.04	0.16(1)	1.8081
63.994(4)	42(5)	1.45734	0.52	0.16(1)	1.8081
67.462(1)	814(13)	1.38719	10.03	0.152(3)	9.2204
67.652(1)	407(13)	1.38719	5.01	0.152(3)	9.2204
68.621(7)	52(4)	1.36657	0.64	0.18(2)	1.9468
68.815(7)	26(4)	1.36657	0.32	0.18(2)	1.9468
71.01(1)	23(2)	1.32640	0.28	0.14(3)	2.1009
71.21(1)	11(2)	1.32640	0.14	0.14(3)	2.1009
72.165(3)	164(7)	1.30792	2.03	0.157(8)	4.1539
72.373(3)	82(7)	1.30792	1.01	0.157(8)	4.1539
73.290(8)	40(4)	1.29059	0.49	0.17(3)	1.2028

Reference Code: 04-011-7994 Jan 18, 2013 3:40 PM (Administrator)

Status Primary **QM:** Star (S) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** La Fe O3

Empirical Formula: Fe La O3 **Weight %:** Fe23.01 La57.22 O19.77 **Atomic %:** Fe20.00 La20.00 O60.00

ANX: ABX3 **Compound Name:** Iron Lanthanum Oxide

SYS: Orthorhombic **SPGR:** Pnma (62)

Author's Cell [**AuthCell a:** 5.5594(4)Å **AuthCell b:** 7.8498(7)Å **AuthCell c:** 5.5509(5)Å **AuthCell Vol:** 242.24Å³

AuthCell Z: 4.00 **AuthCell MolVol:** 60.56] **Author's Cell Axial Ratio** [**c/a:** 0.998 **a/b:** 0.708 **c/b:** 0.707]

Dcalc: 6.656g/cm³ **Dstruc:** 6.65g/cm³ **SS/FOM:** F(30) = 35.0(0.0121, 71) **R-factor:** 0.015

Tabla 11: Lista de picos de La Fe O3

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM Left [°2Th.]	Significance
22.6358(8)	859(20)	3.92505	12.63	0.102(4)	15.2837
22.6927(8)	430(20)	3.92505	6.32	0.102(4)	15.2837
24.164(6)	45(7)	3.68009	0.65	0.11(2)	1.1019
24.225(6)	22(7)	3.68009	0.33	0.11(2)	1.1019
25.341(2)	168(12)	3.51177	2.47	0.094(8)	1.4626
25.405(2)	84(12)	3.51177	1.23	0.094(8)	1.4626
29.15(6)	11(2)	3.06130	0.16	1.2(1)	1.1498
29.22(6)	5(2)	3.06130	0.08	1.2(1)	1.1498
30.81(1)	42(4)	2.89957	0.62	0.52(3)	2.2815
30.89(1)	21(4)	2.89957	0.31	0.52(3)	2.2815
32.2170(3)	6803(55)	2.77628	100.00	0.106(1)	25.7886
32.2993(3)	3401(55)	2.77628	50.00	0.106(1)	25.7886
33.198(3)	160(10)	2.69648	2.35	0.14(1)	2.1815
33.283(3)	80(10)	2.69648	1.18	0.14(1)	2.1815
34.196(3)	108(8)	2.61998	1.59	0.12(1)	1.4162
34.284(3)	54(8)	2.61998	0.79	0.12(1)	1.4162
35(2)	44(2)	2.55818	0.64	0.00(5)	1.0146
35(2)	22(2)	2.55818	0.32	0.00(5)	1.0146
35.647(2)	145(5)	2.51664	2.12	0(5)	1.4226

35.738(2)	72(5)	2.51664	1.06	0(5)	1.4226
37.974(3)	111(8)	2.36759	1.63	0.117(8)	2.3471
38.072(3)	56(8)	2.36759	0.82	0.117(8)	2.3471
39.7242(8)	1095(20)	2.26720	16.10	0.117(3)	10.2665
39.8270(8)	548(20)	2.26720	8.05	0.117(3)	10.2665
40.892(6)	39(5)	2.20512	0.57	0.13(2)	1.0956
40.998(6)	19(5)	2.20512	0.29	0.13(2)	1.0956
41.429(5)	49(4)	2.17778	0.72	0.19(2)	5.6081
41.536(5)	24(4)	2.17778	0.36	0.19(2)	5.6081
43.068(6)	31(4)	2.09860	0.45	0.09(2)	1.1784
43.180(6)	15(4)	2.09860	0.22	0.09(2)	1.1784
44.23(5)	7(1)	2.04632	0.10	1.0(1)	1.4082
44.34(5)	4(1)	2.04632	0.05	1.0(1)	1.4082
46.1923(6)	1741(23)	1.96367	25.59	0.132(2)	10.8314
46.3137(6)	870(23)	1.96367	12.79	0.132(2)	10.8314
47.687(2)	196(9)	1.90555	2.88	0.111(6)	1.5906
47.813(2)	98(9)	1.90555	1.44	0.111(6)	1.5906
49.486(5)	62(6)	1.84042	0.92	0.126(9)	1.3789
49.617(5)	31(6)	1.84042	0.46	0.126(9)	1.3789
50.621(5)	37(5)	1.80178	0.54	0.08(1)	1.0878
50.756(5)	19(5)	1.80178	0.27	0.08(1)	1.0878
52.029(2)	356(11)	1.75629	5.23	0.121(5)	3.3780
52.168(2)	178(11)	1.75629	2.61	0.121(5)	3.3780
53.373(2)	174(7)	1.71517	2.56	0.154(8)	3.8385
53.516(2)	87(7)	1.71517	1.28	0.154(8)	3.8385
54.098(5)	65(5)	1.69389	0.96	0.126(9)	1.5154
54.243(5)	33(5)	1.69389	0.48	0.126(9)	1.5154
55.3(1)	8(2)	1.66032	0.12	1.5(3)	1.3054
55.4(1)	4(2)	1.66032	0.06	1.5(3)	1.3054
57.4259(6)	2083(23)	1.60338	30.62	0.143(2)	10.5785
57.5819(6)	1041(23)	1.60338	15.31	0.143(2)	10.5785
58.721(8)	35(3)	1.57107	0.52	0.14(3)	2.0197
58.881(8)	18(3)	1.57107	0.26	0.14(3)	2.0197
61.201(4)	14(1)	1.51321	0.21	0.015(3)	1.7242
61.369(4)	7(1)	1.51321	0.10	0.015(3)	1.7242
62.450(6)	38(3)	1.48591	0.56	0.16(1)	2.3391
62.623(6)	19(3)	1.48591	0.28	0.16(1)	2.3391
63.730(6)	88(8)	1.45912	1.29	0.14(1)	2.8537
63.907(6)	44(8)	1.45912	0.64	0.14(1)	2.8537
64.025(7)	46(5)	1.45310	0.67	0.14(1)	1.2503
64.204(7)	23(5)	1.45310	0.34	0.14(1)	1.2503
67.375(1)	659(12)	1.38876	9.68	0.163(3)	8.2706
67.565(1)	329(12)	1.38876	4.84	0.163(3)	8.2706
68.521(9)	39(4)	1.36831	0.58	0.22(2)	1.4729
68.715(9)	20(4)	1.36831	0.29	0.22(2)	1.4729
70.914(5)	31(5)	1.32789	0.46	0.09(2)	1.3884
71.117(5)	16(5)	1.32789	0.23	0.09(2)	1.3884

7.3 Calculos estequiométricos

7.3.1 Sintesis usando los Nitratos precursores

Para sintetizar 3 g de

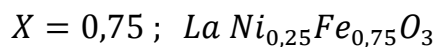
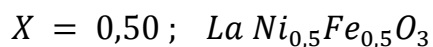
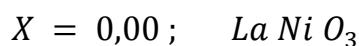


Tabla 12: Nitratos Precursores

Compuesto	Fórmula química	Pureza	Marca Laboratorio Fabricante
Nitrato de lantano Hexahidratado	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,99 %	Riedel de Haën
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98 %	Riedel de Haën
Nitrato de hierro nohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	96 %	Riedel de Haën

Etynol Glycol $C_2H_6O_2$ Riedel de Haën, 99,5 % Pureza

Cálculo de los moles para la muestra final:

$$\frac{gr \text{ de } La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3}{PM(La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3)} = \text{moles de } La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$$

Cálculo de la cantidad de los precursores en gramos:

$$\frac{\left(\frac{\text{Relación Molar}}{\text{muestra: precursor}} \right) x (\text{moles de muestra}) x \left(\frac{\text{PM Nitrato}}{\text{precursor}} \right)}{\text{pureza nitrato precursor}} = \text{gr nitrato precursor}$$

Cálculo de la cantidad de ácido cítrico:

$$\frac{(\text{moles de muestra}) x (\text{PM ácido cítrico})}{(\text{pureza del ácido cítrico})} = (\text{gr de ácido cítrico})$$

Tabla 13: Cantidades en gramos calculadas detalladamente para los precursores

Concentración	Peso en gramos de	Peso en gramos de	Peso en gramos de
x	<i>La(NO₃)₃·6H₂O</i>	<i>Fe(NO₃)₃·9H₂O</i>	<i>Ni(NO₃)₂·6H₂O</i>
0,5	5,3194	2,4321	1,7149
1	6,9494	6,3548	0
0	4,3087	0	2,7783
0,25	4,7610	1,0884	2,3024
0,75	6,0261	4,1329	0,9714

Tabla 14: Cantidades molares calculadas detalladamente para los precursores

Concentración	Moles de	Moles de	Moles de
x	<i>La(NO₃)₃·6H₂O</i>	<i>Fe(NO₃)₃·9H₂O</i>	<i>Ni(NO₃)₂·6H₂O</i>
0,5	0,012286044	0,006143022	0,006143022
1	0,016050849	0,016050849	0
0	0,0099518	0	0,0099518
0,25	0,010996412	0,002749103	0,008247309
0,75	0,013918353	0,010438764	0,003479588

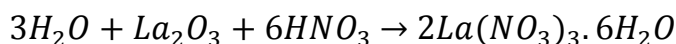
Tabla 15: Cantidades pesadas para los precursores

Concentración	Peso en gramos $\pm 0,0001$	Peso en gramos $\pm 0,0001$	Peso en gramos de $\pm 0,0001$
x	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
0,5	5,3375	2,4533	1,7386
1	N.A	6,3680	0
0	4,3297	0	2,7922
0,25	N.A	1,1081	2,2784
0,75	6,0326	4,1915	0,9900

7.3.2 Síntesis usando el óxido de lantano y el ácido cítrico

Uso de óxido de lantano (La_2O_3) Para la obtención de nanopartículas del sistema $La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$:

- Para obtener 3 gramos de muestra a una concentración de $x = 0,25$:



Peso molecular de ($La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3$) para esta concentración:

$PM(La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3) = 245,89 \text{ gr/mol}$, si se desean 3 gramos, busquemos el número de moles necesarios:

$$\frac{3 \text{ gr}}{245,89 \text{ gr/mol}} = 0,01220 \text{ moles}$$

Usando la relación molar, ($La Ni_{(1-x)}Fe_xO_3 : La_2O_3$)

se divide entre 2, quedan 0,0061 moles de La_2O_3

El peso molecular de La_2O_3 es:

$$PM(La_2O_3) = 325,81 \text{ gr/mol} ,$$

Entonces necesitamos:

$$0,0061 \text{ mol} \times \left(325,81 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) = 1,987 \text{ gr de } La_2O_3$$

Como el ácido nítrico es 65% de pureza, y tenemos 0,0061 moles de La_2O_3 , de nuevo usando la relación molar, ($La_2: 6HNO_3$), aplicando una simple regla de 3 obtenemos que necesitamos 0,0366 moles de HNO_3

Teniendo el peso molecular $PM(HNO_3) = 63,01 \text{ gr/mol}$, Calculamos los gramos que necesitamos:

$$0,0366 \text{ mol} \times 63,01 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 2,3061 \text{ gr de } HNO_3$$

Tomando en cuenta la pureza del ácido nítrico:

$$\frac{2,3061 \text{ gr}}{0,65} = 3,5478 \text{ gr de } HNO_3$$

El ácido nítrico disponible en el laboratorio, esta en estado líquido, sabiendo que su densidad es $1,4 \text{ gr/ml}$

$$V = \frac{M}{D} = \frac{3,5478 \text{ gr}}{1,4 \text{ gr/ml}} = 2,53 \text{ ml de } HNO_3$$

Indice de Figuras

Figura 1: Celda Unitaria (Dana Ashkenazi)	9
Figura 2: Estructura de un cristal en 3 dimensiones (Brucat, 2008)	9
Figura 3: Redes De Bravais (Heyes, 1999)	10
Figura 4: Índices de Miller (Chan, 2005)	11
Figura 5: Celdas Perovskitas (A.F.WELLS, 1978)	12
Figura 6: Histéresis magnética (Kittel, 1986)	15
Figura 7: Momento magnético de una espira (http://webs.uvigo.es , 2011)	17
Figura 8: Momentos magnéticos de un material diamagnético (http://webs.uvigo.es , 2011)	17
Figura 9: Momentos magnéticos de un material paramagnético en presencia de un campo externo (http://webs.uvigo.es , 2011)	18
Figura 10: Comportamiento paramagnético regido por la Ley de Curie (http://webs.uvigo.es , 2011)	18
Figura 11: Comportamiento ferromagnético regido por la Ley de Curie-Weiss (http://webs.uvigo.es , 2011)	20
Figura 12: Ordenamiento ferromagnético de los dominios magnéticos para $TC < T$	20
Figura 13: Ordenamiento Antiferromagnético (http://webs.uvigo.es , 2011)	21
Figura 14: Ordenamiento Antiferromagnético (http://webs.uvigo.es, 2011)	21
Figura 15: Ordenamiento Ferrimagnético (Tosaka, 2007)	22
Figura 16: Comportamiento del campo coercitivo en materiales paramagnéticos (Lugo, 2010)	24
Figura 17: Esquema de la frustración de un sistema vidrio espin (Boettcher, 2002)	25
Figura 18: Variables del proecso Sol-Gel (Sunendar, 2008)	29
Figura 19: Espectro Electromagnético (http://www.uniquindio.edu.co)	30
Figura 20: Rayos X característicos (Vasquez, 2009)	31
Figura 21: Ley de Bragg: Condición de reflexión constructiva (http://info.fisica.uson.mx)	31
Figura 22: Condición de intensidad máxima en difracción de rayos X (Cullity, 1977)	32
Figura 23: Configuración Bragg-Brentano (http://servicios.fis.puc.cl)	34
Figura 24: Desdoblamiento de energía debido al espín electrónico (Mac Millan J. A., 1975)	36
Figura 25: Primera derivada de la línea de absorción (Mac Millan J. A., 1975)	37
Figura 26: Esquema de un sistema de resonancia paramagnética electrónica EPR (http://www2.physics.colostate.edu)	39
Figura 27: Esquema de muestra vibrante en un campo magnético (Vasquez, 2009)	40
Figura 28: Esquema del sistema MMV (Félix, 2007)	41
Figura 29: Esquema para la elaboración del $La(NO_3)3 \cdot 6H_2O$	43
Figura 30: Elementos Precursores	44
Figura 31: Mezcla de los nitratos precursores	44
Figura 32: Esquema para la síntesis de las muestras	45
Figura 33: Difractómetro Xpert Pro marca Phillips.	47
Figura 34: Espectrómetro BRUKER modelo EMX	48
Figura 35: Equipo de Magnetometría de muestra vibrante	49

Figura 36: Difractograma de Rayos X para <i>La Ni1 – xFexO3</i> con concentraciones de $x=0.00$ y $x=0.25$ calcinado a 1100 °C.....	51
Figura 37: Difractograma de Rayos-X para <i>La Ni1 – xFexO3</i> con concentraciones de $x=0.50$, $x=0.75$ y $x=1.00$ Calcinado a 1100 °C.....	52
Figura 38: Difractograma de Rayos-X para <i>La Ni1 – xFexO3</i> con concentraciones de $x=0.25$, $x=0.50$ Calcinado a 900 °C.....	53
Figura 39: Difractograma de Rayos-X para <i>La Ni1 – xFexO3</i> con concentraciones de $x=0.75$ y $x=1.00$ Calcinado a 900 °C.....	54
Figura 40: Análisis DRX <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,00$; 1100 °C	56
Figura 41: Análisis DRX <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,25$; 1100 °C	57
Figura 42: Análisis DRX <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,50$; 1100 °C	58
Figura 43: Análisis DRX <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,75$; 1100 °C	59
Figura 44: Análisis DRX <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 1,00$; 1100 °C	60
Figura 45: EPR a temperatura ambiente para el sistema <i>La Ni1 – xFexO3</i> calcinado a 1100 °C	62
Figura 46: EPR a temperatura ambiente del sistema <i>La Ni1 – xFexO3</i> calcinado a 900 °C.....	62
Figura 47: Espectro EPR de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,00$ calcinado a 1100 °C.....	63
Figura 48: Espectro EPR <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,00$ calcinado a 900 °C.....	63
Figura 49: Espectro EPR de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,50$ calcinado a 900 °C.....	64
Figura 50: Espectro EPR de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 1,00$ calcinado a 900 °C.....	64
Figura 51: Espectro EPR de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,25$ calcinado a 1100 °C.....	65
Figura 52: Espectro EPR de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,25$ calcinado a 900 °C.....	65
Figura 53: Espectros de EPR para <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,75$ calcinado a 1100 °C en función de la temperatura	66
Figura 54: Espectro EPR para <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,75$ calcinado a 900 °C en función de la temperatura	66
Figura 55: Grafico del factor giromagnético g_e en función de la temperatura.	67
Figura 56: Dependencia de la separación del ancho de línea de resonancia pico-pico (ΔH_{pp}) en función de la temperatura y en función de la concentración de Fe.	69
Figura 57: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,00$ calcinada a 900 °C	71
Figura 58: Curva de histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,25$ calcinada a 900 °C	72
Figura 59: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,50$ calcinado a 900 °C	73
Figura 60: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,75$ calcinada a 900 °C	74
Figura 61: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 1,00$ calcinada a 900 °C	75
Figura 62: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,00$ calcinada a.....	76
Figura 63: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3</i> ; $x = 0,25$ calcinada a.....	77

Figura 64: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3 ; x = 0,50</i> calcinada a.....	78
Figura 65: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3 ; x = 0,75</i> Calcinada a	79
Figura 66: Curva de Histéresis a temperatura ambiente de <i>La Ni1 – xFexO3 ; x = 1,00</i> calcinada a.....	80
Figura 67: Rampa de calcinamiento de las muestras a 900 C.....	86
Figura 68: Rampa de calcinamiento de las muestras a 1100 C.....	86
Figura 69: Tabla periódica de los elementos.....	98

Indice de Tablas

Tabla 1: Técnicas de difracción de Rayos X.....	33
Tabla 2: Cantidades calculadas de reactivos necesarios para la elaboración de <i>La(NO3)3.6H2O</i>	42
Tabla 3: Tamaño estimado de partícula respecto a la temperatura de calcinamiento	55
Tabla 4: Parámetros de red obtenidos para diferentes concentraciones.....	61
Tabla 5: Resultados de los parámetros de ajustes para el sistema <i>La Ni1 – xFexO3</i>	70
Tabla 6: Magnetización remanente y campo coercitivo de las muestras.....	81
Tabla 7: Lista de picos de La ((Fe0.7 Ni0.3) O3).....	87
Tabla 8: Lista de picos de La4 Ni3 O10	88
Tabla 9: Lista de picos de La Fe0.25 Ni0.75 O3	90
Tabla 10: Lista de picos de La Fe0.9 Ni0.1 O3	91
Tabla 11: Lista de picos de La Fe O3.....	92
Tabla 12: Nitratos Precursores.....	94
Tabla 13: Cantidades en gramos calculadas detalladamente para los precursores	95
Tabla 14: Cantidades molares calculadas detalladamente para los precursores	95
Tabla 15: Cantidades pesadas para los precursores	96

Bibliografía

A.F.WELLS. (1978). *Química Inorgánica Estructural*. Editorial Revetré.

Almeida J. R. L., T. D. (1978). *J. Phys A*. 11, 983.

Boettcher, S. (2002). *Research on Spin Glasses*. Obtenido de physics.emory.edu:
<http://www.physics.emory.edu>

Brucat, P. J. (2008). *Solids and Crystal Structure*. Obtenido de <http://www.chem.ufl.edu>

- Brunker, L., & Sherer, G. (1990). Physics and Chemistry of Sol-Gel processing. *Academic Press INC*.
- Chan, C. D. (12 de 12 de 2005). *Indices miller plan exemple cube.png*. Obtenido de <http://commons.wikimedia.org>
- Charap, S. C. (1964). *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons. Inc.
- Chikazumi, S., & Charap, S. (1964). *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons. Inc.
- Chowdhury. (1869). Spin Glasses and other Frustrated Systems. *World Scientific Publishing, Singapur*, 283.
- Cullity, B. (1977). "*Elements of X-Ray diffraction*". *Second Edition*. Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- Dana Ashkenazi, N. E. (s.f.). *Crystallography And The Structure Of Solids*. Obtenido de PhysicaPlus: <http://physicaplus.org.il>
- Dávila Y. (2005). Tesis de Licenciatura. *Universidad de Los Andes*.
- Diaz, P. (1979). *Termodinámica Estadística*. España: Editorial Alambra, S. A.
- Félix, L. S. (2007). *Implementación de un Magnetómetro de Muestra Vibrante para la caracterización de Materiales Magnéticos*.
- Galasso F.S. (1979). Structure, properties and preparation of perovskite type compound. *Pergamon Press. London*.
- Goldschmidts, V. (1926). *Skrifer Norks videnskapas Akadem*. Oslo I mater nat. K1 8.
- Gorter C.J. (1947). *Phys. Rev. B* 72, 112.
- Heyes, S. (1999). *Structures of Simple Inorganic Solids*. Obtenido de <http://www.chem.ox.ac.uk>: <http://www.chem.ox.ac.uk>
- <http://info.fisica.uson.mx>. (s.f.). Obtenido de <http://info.fisica.uson.mx>: <http://info.fisica.uson.mx/arnulfo.castellanos/dedae/Agujero%20Negro/21%20de%20mayo%20de%202008.html>
- <http://servicios.fis.puc.cl>. (s.f.). Obtenido de <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>
- <http://webs.uvigo.es>. (2011). *CURSO MULTIMEDIA DE ELECTROMAGNETISMO*. Obtenido de <http://webs.uvigo.es>
- <http://www.nanomagnetism.org>. (s.f.). Obtenido de <http://www.nanomagnetism.org>: http://www.nanomagnetism.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php

- <http://www.uniquindio.edu.co>. (s.f.). Obtenido de <http://www.uniquindio.edu.co>
- <http://www2.physics.colostate.edu>. (s.f.). Obtenido de http://www2.physics.colostate.edu/groups/PattonGroup/systems/epr_desc.html
- Huber D.L. (1972). *Phys. Rev.* , B 6, 3180 .
- Janhavi P.j., R. G. (2000). *Phys. Rev. B* 65, B 65.
- Jara, A. (2009). *Trabajo Especial de Grado, síntesis de ferritas ni-Co preparadas por combustión*.
- Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, & Yongming S. (2007). Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309, 307-311.
- Kasper J.S. e Lonsdale K. (1972). *International Tables for X-Ray Crystallography. vol II- Mathematical Tables*. Birmingham , England: The Kynoch Press.
- Kennett, M. (2002). *Tesis de Doctorado*. Universidad de Boston. USA.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. Inc.
- Kleschyov A., W. P. (2007). *Chromatography B*, 85112.
- Lugo, J. (2010). *Caracterización estructural y magnética del sistema Nd(1-y)SmyMn(1-x)FexO3 por el método de Sol-Gel*. Caracas.
- M.R. Kadam, R. P. (2012). Investigations on structural, electrical and magnetic properties of nickel substituted La-ferrites. *Solid State Sciences*, 964-970.
- Mac Millan J. A. (1975). Paramagnetismo Electrónico. *Monografía editada por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de asuntos científicos*.
- Macero, D. (2009). *Trabajo especial de grado, Síntesis de ferritas preparadas por el método de combustión*.
- Mahshid S., S. M. (2006). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 65-68.
- Mantilla, J. (2004). *Estudio de las propiedades magnéticas y estructurales del sistema Zn_{1-x}MnxIn₂Se₄*. Sao Paolo, Brasil.
- Montenegro, F. (1988). *Tesis de Doctorado*. Universidad Federal de Pernanbuco.
- Motoji I. (1993). *New applications of electron spin resonance*. World Scientific Publishing Co.
- Oseroff S., C. R. (1980). *Solid State Comm.* 37, 539.

- Pechini, M. (1967). *United States Patents Office*, 3, 330, 697.
- Quiñones J., N. Y. (2007). Películas gruesas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ como sensores de etanol. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 27, 52, 58.
- Rivas V., M. (2001). “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.
- Rondon, B. (2013). *Tesis de Maestría*.
- Sánchez, R., & Zysler, R. (2005). Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones. *ciencia hoy*, vol 15 nº 85.
- Silva P., F. J. (1996). *Cryst. Res. Tech*, 1-2, 559.
- Sunendar, B. (2008). *Sol Gel Technology*. Obtenido de sariyusriati.wordpress.com: <http://sariyusriati.wordpress.com>
- Tejuca., L. G., G. Fierro, J., & M. D. Tascón, J. (1989). Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advances in Catalysis*, volume 36, 237-328.
- Tosaka. (27 de 11 de 2007). *Ferrimagnetic ordering 01.PNG*. Obtenido de <http://commons.wikimedia.org>
- Toulouse G. (1977). *Commun. Phys*: 2, 115.
- Van Vleck H. (1948). *Phys. Rev.* 74, 1168.
- Vasquez, J. A. (2009). *PROPIEDADES MAGNETOELÉCTRICAS EN COMPOSITOS DE $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.067}\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$* . Santiago de Cali.
- Woolley J.C, C. S. (1987). *J Magn. Magn. Mater* 66, 23.