

***Caracterización Estructural y Magnética
del Sistema $Nd(1-x)Mn(x)Sm(1-y)Fe$ y O_3
sintetizado por el método Sol-Gel***

Br. Javier J. Lugo M.

Tutor: Dr. John Mantilla

Trabajo Especial de Grado



Caracas, 8 de Diciembre de 2010



Universidad Central de Venezuela
Faculta de Ciencias
Escuela de Física

Caracterización estructural y magnética del sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por el método Sol-Gel

Javier Lugo Moreno
Tutor Dr. John Mantilla
Caracas, Diciembre 2010

**Caracterización estructural y magnética del sistema
 $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sintetizado por el método Sol-Gel**

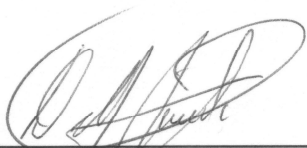
Javier Joaquín Lugo Moreno

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

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

VEREDICTO

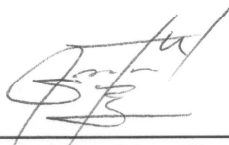
Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Física de la Facultad de Ciencias, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado "Caracterización estructural y magnética del sistema $Nd_{(1-y)}Sm_yMn_{(1-x)}Fe_xO_3$ sintetizado por el método Sol-Gel", presentado por el Br. Javier Joaquín Lugo Moreno, portador de la cédula de identidad V-12.292.859, el cual fue realizado bajo la tutoría del Prof. John Mantilla (UCV), a los fines de cumplir el ultimo requisito para optar al título de Licenciado en Física, Mención Experimental, dejan constancia de que finalizada la defensa publica del trabajo realizada el día 08 de diciembre de 2010, a las 3:00 p.m., el jurado delibero en privado y por unanimidad decidió aprobar el trabajo.



Prof. Delfín Moronta.
Jurado principal.



Prof. Javier Landaeta.
Jurado Principal.



Prof. John Mantilla.
Tutor.

A mi madre Victoria Modesta Moreno
A mi padre Trinidad Joaquín Lugo Eizaga.

Agradecimientos

A la Universidad Central de Venezuela, especialmente la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias por darme la oportunidad de adquirir el conocimiento que formara parte de mi vida.

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

A la MSc. Jackeline Quiñones y al Lic. David Arjona por prestarme su ayuda en la elaboración de las muestras.

A la profesora Nuri Hurtado por darme el impulso para culminar mi trabajo de grado.

A la planta profesoral de la escuela de física por enseñarme física.

A la Universidad Simon Bolívar, Laboratorio de polímeros por facilitarme el microscopio electrónico de transmisión para las micrografías 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 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 su confianza al dejarme utilizar el equipo y al MSc. Antonio Monsalve por enseñarme a preparar las muestras y por estar siempre atento en el laboratorio.

Al Consejo de desarrollo científico y humanístico CDCH.

A todas aquellas personas que con su trabajo mantienen funcionando los servicios básicos, transporte, mantenimiento y administrativo.

A mis amigos.

Índice general

1	CAPITULO I: MARCO TEÓRICO	3
1.1	ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.	4
1.1.1	La estructura perovskita ideal.....	5
1.1.2	Factor de tolerancia (t) y parámetro de celda de perovskita (a_p)[12].....	7
1.2	MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	9
1.2.1	Método de sol-gel.....	9
1.3	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	11
1.3.1	Estructural.	11
1.3.1.1	Difracción de Rayos X (DRX).	11
1.3.1.1.1	Índices de Miller.....	15
1.3.1.2	Microscopia electrónica por transmisión MET.....	20
1.3.2	Magnetismo.....	22
1.3.2.1	Tipos de magnetismo.	24
1.3.2.1.1	Diamagnético.....	24
1.3.2.1.2	Paramagnético.....	25
1.3.2.1.3	Ferromagnético.....	26
1.3.2.1.4	Antiferromagnético.....	29
1.3.2.1.5	Ferrimagnético.....	30
1.3.2.1.6	Superparamagnético [17].....	32
1.3.2.2	Histéresis magnética.	34
1.3.2.3	Vidrio espín[19]	35
1.3.3	Resonancia paramagnética electrónica RPE [28]	38
1.3.3.1	Estructuras hiperfina (hf).	40
1.3.3.2	Estructura hiperfina de protones: protones equivalentes.	40
1.3.3.3	Estructuras superhiperfina (shf).	40
1.3.3.4	Estructuras Finas.	41
1.3.4	Magnetometría de muestra vibrante VSM.	42
2	CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
2.1	METODOLOGÍA Y SÍNTESIS.	45
2.2	ANÁLISIS Y RESULTADOS.	47
2.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).	47
2.2.2	Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	57
2.2.3	Espectroscopia resonancia paramagnética (RPE).	61
2.2.4	Magnetometría de muestra vibrante (MMV).....	68
3	CONCLUSIONES	74
4	RECOMENDACIONES	75
5	BIBLIOGRAFÍA	76
6	ANEXOS	79
6.1	ELEMENTOS COMPONENTES DE LAS MUESTRAS.....	79
6.2	RAMPAS DE CALCINAMIENTO.....	80
6.3	CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS.	81

6.4	PATRONES DE DIFRACCIÓN REGISTRADOS EN LA BASE DE DATOS	83
6.5	MECANISMOS PARA LA SÍNTESIS QUÍMICA DE LAS MUESTRAS.	91

Índice de tablas

Tabla 1.1	Combinaciones de los parámetros de red.	14
Tabla 1.2	técnicas de difracción de Rayos X.....	17
Tabla 2.1	Reactivos utilizados en la técnica SOL-GEL.	45
Tabla 2.2	Tamaño de partícula respecto a temperatura de calcinamiento calculados con el software X'Pert HighScore®.	57
Tabla 2.3	Tamaño de partícula obtenidas por MET.	61
Tabla 2.4	Constantes características de las muestras según ajuste Pedro Silva.....	67
Tabla 2.5	Magnetización remanente y campo coercitivo de las muestras.	72
Tabla 6.1	Peso molecular de los elementos de los compuestos	81
Tabla 6.2	Peso molecular de los compuestos precursores	81

Índice de figuras

Figura 1.1	Celda perovskita.....	5
Figura 1.2	Vistas configuración de perovskita	6
Figura 1.3	Estructura Perovskita	7
Figura 1.4	Inclinación de fases perovskita	8
Figura 1.5	Versatilidad de la técnica SOL-GEL.	10
Figura 1.6	Red plana definida por traslaciones vectoriales.	13
Figura 1.7	Celda unitaria.	13
Figura 1.8	Tipos de celdas unitarias de Bravais.....	14
Figura 1.9	Distancia interplanar en una red cristalina.	15
Figura 1.10	Algunas representaciones de planos usando índices de Miller.....	16
Figura 1.11	Condición de intensidad máxima de difracción de Rayos X.....	16
Figura 1.12	Configuración Bragg-Brentano para el análisis de Rayos X para muestra en polvo.....	18
Figura 1.13	Difractograma Rayos X obtenido de un análisis de muestra en polvo. ..	19
Figura 1.14	Microscopio electrónico de transmisión.....	21
Figura 1.15	Acoplamiento $\vec{L} - \vec{S}$ del electrón en un campo magnético externo.	23
Figura 1.16	Comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie.	26
Figura 1.17	Orientación de los momentos magnéticos en un material paramagnético.	26
Figura 1.18	Comportamiento ferromagnético regido por la ley de Curie-Weiss.	27
Figura 1.19	Ordenamiento ferromagnético de los dominios magnéticos para $T_c < T$	28
Figura 1.20	Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.	28
Figura 1.21	Comportamiento antiferromagnético regido por la ley Curie-Neel.....	30
Figura 1.22	Orientación de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.....	30

Figura 1.23 Comportamiento ferrimagnético regido por la ley Curie-Neel.....	31
Figura 1.24 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético	31
Figura 1.25 Esquema de partícula considerando los ejes.....	33
Figura 1.26 Comportamiento del campo coercitivo en materiales paramagnéticos. .	34
Figura 1.27 Multidominios magnéticos (izq.), Monodominio magnético (der.).....	34
Figura 1.28 Histéresis magnética.....	35
Figura 1.29 Esquema de la frustración de un sistema causante del vidrio espín.....	36
Figura 1.30 Desdoblamiento de energía debido al espín electrónico.....	39
Figura 1.31 Espectro simple EPR.....	39
Figura 1.32 Esquema de un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	42
Figura 1.33 Diagrama de bloque del magnetómetro de muestra vibrante.....	43
Figura 2.1 Difractómetro XPert Pro marca Phillips.....	48
Figura 2.2 Difractograma DRX NdFeO ₃	48
Figura 2.3 Difractograma DRX NdMnO ₃	49
Figura 2.4 Difractograma DRX Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	50
Figura 2.5 Difractograma DRX SmFeO ₃	50
Figura 2.6 Difractograma DRX NdMnO ₃	51
Figura 2.7 Análisis DRX SmFeO ₃	52
Figura 2.8 Análisis DRX NdMnO ₃	53
Figura 2.9 Análisis DRX NdFeO ₃	54
Figura 2.10 Análisis DRX SmMnO ₃	55
Figura 2.11 Analisis DRX Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	56
Figura 2.12 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220.....	58
Figura 2.13 Micrografía de Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ calcinada a 600 °C.....	59
Figura 2.14 Micrografía de Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ calcinada a 900 °C.....	59
Figura 2.15 Micrografía de NdFeO ₃ calcinada a 1200 °C.....	60
Figura 2.16 Micrografía SmFeO ₃ calcinada a 1200 °C.....	61
Figura 2.17 Espectrómetro BRUKER modelo EMX.....	62
Figura 2.18 Evolución de los espectros EPR del Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ en función a la temperatura.....	63
Figura 2.19 Acercamiento de algunos de los espectros RPE del Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ en función a la temperatura.....	64
Figura 2.20 Evolución de espectros de RPE del NdFeO ₃ en función de la temperatura.....	64
Figura 2.21 Campo remanente.....	65
Figura 2.22 Factor giromagnético g _e	65
Figura 2.23 Ajuste de la grafica por ajuste Pedro Silva.....	67
Figura 2.24 Equipo de Magnetometría de Muestra Vibrante.....	68
Figura 2.25 Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ 600 °C.....	69
Figura 2.26 Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ 900 °C.....	69
Figura 2.27 Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ 1200 °C.....	70
Figura 2.28 NdFeO ₃ 900 °C.....	70
Figura 2.29 NdMnO ₃ 900 °C.....	71
Figura 2.30 SmFeO ₃ 900 °C.....	71

Figura 2.31 SmMnO_3 900 °C.....	72
Figura 6.1 Rampa de calcinamiento a 600 °C.....	80
Figura 6.2 Rampa de calcinamiento a 900 °C.....	80
Figura 6.3 Rampa de calcinamiento a 1200 °C.....	80

Resumen

Se sintetizaron muestras nanocristalinas del tipo perovskita pertenecientes al sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ por medio del método sol-gel de polimerización de nitrato-ácido cítrico para las siguientes concentraciones $(x=0; y=0)$, $(x=1; y=1)$, $(x=0; y=1)$, $(x=1; y=0)$, $(x=0,25; y=0,5)$, calcinadas en un horno tubular convencional a temperaturas de 600 °C, 900 °C y 1200 °C.

La caracterización estructural, en las diferentes muestras, fue realizada a través de la técnica de difracción de Rayos X (DRX) en polvo, encontrándose que el compuesto $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ presentó una mezcla de fases de las especies precursoras en forma de ferritas y manganitas aproximándose a una estructura ortorrómbica tipo Pbnm. Mientras que en el resto de las concentraciones crecidas a temperaturas de 900 °C y 1200 °C se encontró una única fase correspondiente a una estructura ortorrómbica.

Micrografías realizadas al sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ por medio de la microscopía electrónica de transmisión (MET), presentaron la formación de nanopartículas de dimensiones menores a 80nm, especialmente en ferritas calcinadas a altas temperaturas (900 °C y 1200 °C), además de presentar una morfología bien definida y homogénea.

Las medidas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) mostraron que el sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en todas las concentraciones presenta un factor giromagnético alrededor de 2 a temperatura ambiente. Los análisis realizados del comportamiento del ancho de línea ΔH_{pp} en los espectros de RPE como función de la temperatura se determinó el parámetro de la temperatura de Curie-Weiss y de la temperatura de congelamiento de transiciones de fase paramagnética a la fase de vidrio espín.

Los resultados de la magnetometría de muestra vibrante (MMV) realizados a temperatura ambiente mostraron que el sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en todas las concentraciones presenta un campo coercitivo bajo y poca magnetización remanente lo cual es característico de sistemas nanométricos .

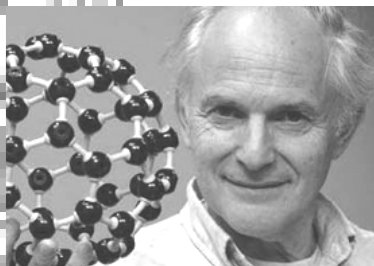
Palabras claves: perovskita, solgel, resonancia paramagnética, difracción Rayos X

Introducción

En la época moderna, los compuestos con propiedades especiales han sido el primer paso para avances en cualquier rama de la ciencia. Uno de estos compuestos son los minerales de tipo perovskita que han servido para el desarrollo de superconductores[1], detectores[2], medicina [3], etc. De acuerdo con esto múltiples técnicas han sido probadas para obtener propiedades características mediante síntesis. Algunos de los experimentos han demostrado que la sustitución por diferentes cationes en su estructura tipo ABO_3 pueden cambiar su comportamiento ante las distintas interacciones físicas a las que se pueda someter. Al variar la concentraciones de las especies, se pueden formar perovskita tipo $Nd_{(1-y)}Sm_yMn_{(1-x)}Fe_xO_3$ mas complejas que exhiben propiedades diferentes, así, materiales como $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE es un elemento de tierra rara) muestran superconductividad a altas temperatura critica (HTSC) en presencia de nitrógeno liquido. Perovskitas tales como $BaTiO_3$ son usados como transductores en telecomunicaciones. Recientemente se han desarrollado celda de combustible sólido (SOFC) con la perovskita $La_{0,75}Sr_{0,25}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_3$, que serán la sustitución de los actuales generadores de energía convencionales.

En este trabajo, se sintetizara la perovskita tipo $Nd_{(1-y)}Sm_yMn_{(1-x)}Fe_xO_3$ por el método de sol-gel, con la finalidad de estudiar sus aspectos cristalográficos y propiedades magnéticas para dilucidar posibles usos prácticos en su utilización como celdas combustibles, sensores, catalizadores, entre otros, utilizando técnicas de bajo costo y simple.

1 Capítulo I: Marco teórico



Harold Kroto - Premio Nobel de química 1996, sosteniendo el fullereno C-60 (Buckyball)

1.1 Estructura tipo Perovskita.

Los compuestos que presentan una estructura del tipo perovskita son de gran importancia científica y económica. Desde el punto de vista geofísico y mineralógico son de gran significancia por su abundancia en la tierra [5, 6, 7]. Muchos compuestos sintéticos estructurados tipo perovskita son cerámicas que muestran una amplia gama de propiedades eléctricas que van desde aislantes (usados en los semiconductores) hasta los superconductores a alta temperatura [8, 9], por consiguiente, existe un amplio y rápido aumento de la literatura en el campo de la ciencia de los materiales y la química de estado sólido que describe su síntesis, estructura y propiedades.

Minerales naturales de tipo perovskita fueron reconocidos por primera vez por Gustav Rose[10] (1830) en rocas metamórficas de las montañas de los Urales en Rusia. El nombre perovskita conmemora al mineralogista ruso Conde Lev Aleksevich von Perovski.

Las perovskitas son uno de los anfitriones mineral más importante para los elementos de tierras raras (Rare-Earth-Elements) y todas las perovskitas naturales contienen elementos de tierras raras en las concentraciones que van desde trazas hasta concentraciones menores en estado de los elementos principales.

Muchas perovskitas naturales son complejas soluciones sólidas y otras composiciones libres de REE.

La amplia gama de composiciones conduce a diversas propiedades físicas en materiales con estructura perovskita. Propiedades catalíticas están presentes en una forma de perovskita, incluida la posibilidad para convertidor catalítico automotriz. Soluciones sólidas se emplean como resonadoras de microondas para la tercera generación de estaciones de telefonía móvil. Perovskitas formuladas, a partir de mezclas, son materiales dieléctricos para microondas. Poseen rangos de conductividad eléctrica que va desde muy aislante a metálico. Perovskitas de alta constante dieléctrica se utiliza en los condensadores y también pueden ser usadas como piezoeléctricos que convierten la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa. Estos materiales también sirven como componentes principales en una

serie de dispositivos inteligentes, que son capaces de percibir el entorno y responder, además, superconductores a alta temperatura adoptan estructuras cristalinas similares a la perovskita. Los sistemas de la forma perovskita se han estudiado ampliamente en la última década por su magnetorresistencia colosal[11].

1.1.1 La estructura perovskita ideal.

Las perovskitas tienen la fórmula general estructural ABX_3 , donde A y B son cationes y X representa el anión. El anión, naturalmente en las perovskitas y en la mayoría de las cerámicas es oxígeno, pero, puede ser halógeno en compuestos sintéticos. La estructura perovskita tiene una propiedad inusual para tolerar las distorsiones estructurales, en consecuencia, una amplia gama de cationes pueden ocupar los sitios de A y B. En la actualidad, se sabe que más de 20 elementos diferentes son capaces de ocupar el sitio A y más de 50 elementos pueden ocupar el sitio B[8]. El sitio de los cationes A, son típicamente más grandes que los cationes sitio B. La estructura ideal de la perovskita[12] puede verse de varias maneras, dependiendo de si los cationes A o B son grandes o los oxígenos se colocan en las esquinas de una celda unitaria cúbica. La Figura 1.1 muestra la estructura básica de perovskita en el que se coloca el catión A en el centro de la celda unitaria.

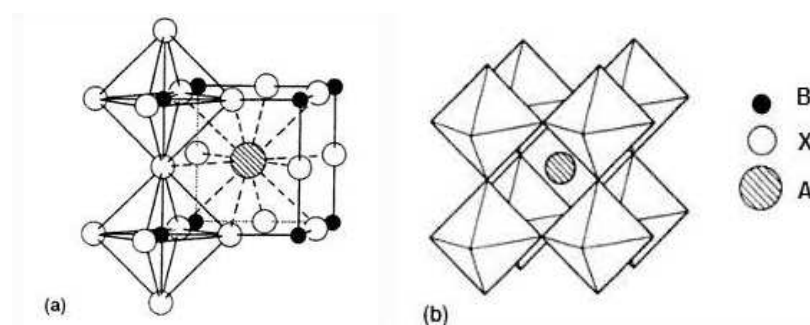


Figura 1.1 Celda perovskita

En esta orientación, ocho cationes B se localizan en las esquinas del cubo y 12 X se encuentran en los puntos medios de las aristas del cubo. La Figura 1.1a muestra la ubicación de dos esquinas compartidas de poliedros de BX_6 y la Figura 1.1b muestra

que la estructura puede ser visualizada como un conjunto de ocho esquinas vinculadas por poliedros de BX_6 agrupados en torno a un solo catión A, la Figura 1.2 muestra dos vistas de la estructura perovskita, ya sea con cationes A u oxígenos en las esquinas de la celda unitaria cúbica. En esta representación, la estructura es vista como capas de átomos, estas son comúnmente utilizados por los científicos de materiales en vez de los modelos de poliedro favorecido por mineralogistas.

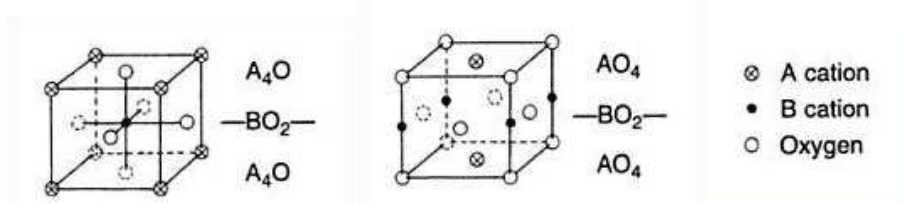


Figura 1.2 Vistas configuración de perovskita

La estructura ideal de la perovskita ABC_3 puede considerarse como una derivación de la estructura ReO_3 . Ambos compuestos, ABO_3 y ReO_3 consisten en un arreglo de intercambio de esquina de octaedros BO_6 situados en las esquinas de una celda unitaria cúbica. En relación con la estructura perovskita la celda unitaria de ReO_3 carece del catión A grande centrada en el cuerpo. Sin embargo, si los sitios de A ocupan parcialmente la estructura que se conoce como tungsteno de bronce, compuestos tales como M_xWO_3 donde $0 < x < 1$ y M puede ser K, Na, Ba, Pb, Tl o REE, la no-estequiometría es tolerada por las similitudes fundamentales en el arreglo de la estructura perovskita y ReO_3 .

Por último, debido a la similitud en el tamaño de los aniones de oxígeno y los cationes A, la estructura perovskita ideal puede ser visualizado como un arreglo hexagonal compacto de átomos de A y O con cationes B ocupando los huecos octaédricos. El arreglo compacto es paralelo a (111) y se compone de capas compuestas por átomos de oxígeno solo que se alternan con capas compuestas por la misma cantidad de oxígeno y del catión A.

1.1.2 Factor de tolerancia (t) y parámetro de celda de perovskita (a_p)[12]

El factor de tolerancia " t " se sugirió por primera vez por Megaw[13] para determinar la estabilidad de la fase perovskita para un conjunto dado de aniones y cationes. El factor de tolerancia " t " y parámetros de celda " a " son dos parámetros importantes calculados por Goldschmidts[14] relacionados con la simetría de las perovskitas que afecta significativamente sus propiedades. En la estructura perovskita, los cationes A se enlaza con 12 iones de oxígenos y los cationes B con seis iones de oxígeno, el catión A es generalmente algo más grande que el catión B, los aniones de oxígeno se enlaza con dos cationes B y cuatro cationes A, como se observa en la Figura 1.3.

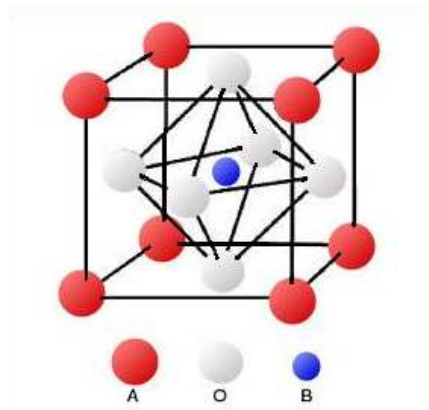


Figura 1.3 Estructura Perovskita

Con el fin de no tener contacto entre los cationes A, B e iones O, tenemos la ecuación del factor de tolerancia:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad [1.1]$$

donde R_i son los radios iónicos de los constituyentes.

En general, cuando el valor de t es cercano a 1, la fase perovskita se forma. Si t es muy diferente a 1, entonces la perovskita no se forma. La simetría es menor para el material que tiene una menor la tolerancia de los factores. Si $t > 1$, los cationes A tienen gran tamaño y los cationes B son pequeños por lo que los iones B tienen

mayor espacio para moverse. Para $t < 1$, los cationes B tienen gran tamaño. De hecho, t está relacionado con el empaquetamiento de iones en la celda de la perovskita. Cuando $t = 1$ se forma una celda cúbica perfecta. Cuando se aparta t de 1, la celda se deforma y la simetría se reduce. Se sugirió que la reducción de la simetría es debida, a menudo, a la inclinación de octaedros. Cuando los radios iónicos de los iones de un sitio son demasiado pequeños para ocupar plenamente la disposición del volumen entre los octaedros, estos se inclinan. Por lo tanto en un momento dado temperatura, los octaedros giran con el fin de reducir el tamaño de los intersticios de los cubos octaédricos de la subred de oxígeno. Reaney[15] y colaboradores informó que la inclinación depende de factor de tolerancia, temperatura y composición. La inclinación puede ser en fase o anti-fase dependiendo de la configuración de mínima energía a dicha temperatura. La Figura 1.4 muestra la fase no-inclinada (a), la fase inclinada (b) y la anti-fase inclinada (c) del arreglo octaédrico.

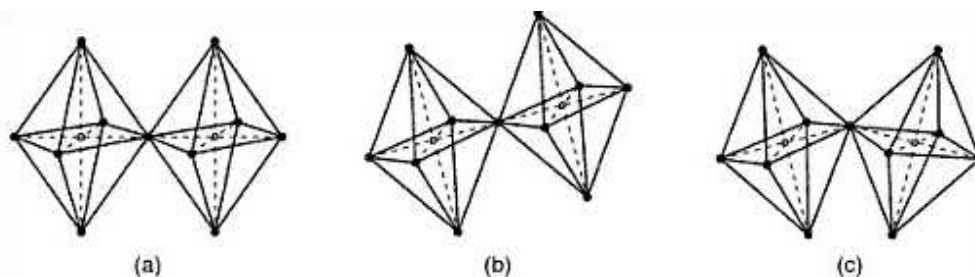


Figura 1.4 Inclinación de fases perovskita

El factor de tolerancia indica la medida en la que el catión A llena el interior del cubo octaédrico creado por los cationes B.

El parámetro de red a_p para la perovskita ideal viene dada por:

$$a_p = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}} + (R_B + R_O) \quad [1.2]$$

El parámetro de red a_p calculada usando los radios iónicos se puede ser ligeramente mayor que los valores observados experimentalmente.

Ubic[16] obtuvo una ecuación empírica para predecir el parámetro ideal de red como:

$$a_{pred} = 0,6742 + 0,49533(R_A + R_X) + 1,2853(R_B + R_X) \quad [1.3]$$

1.2 Métodos de síntesis.

Para la síntesis de materiales con dimensiones nanométricas existen dos metodologías denominadas top-down y bottom-up. La metodología top-down consiste en hacer que los distintos elementos constituyentes de la perovskita, de 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.

1.2.1 Método de sol-gel.

Esta técnica destaca entre las principales de la metodología bottom-up, permite sintetizar materiales cerámicos homogéneos, de menor tamaño respecto a otros métodos y de alta pureza mediante un proceso que ocurre en una solución líquida de los precursores órgano-metálicos que, por medio de reacciones químicas de hidrólisis y condensación, lleva a la formación de una nueva fase (SOL) constituida de partículas sólidas de un diámetro de algunos cientos de nanómetros suspendidas en fase líquida. A continuación, las partículas se condensan en una nueva fase (GEL) mediante la reacción química de polimerización, en la que se convierten en una macromolécula sólida en fase líquida. El secado del gel por medio de tratamientos térmicos permite obtener matrices sólidas porosas.

En la Figura 1.5 se observan las distintas opciones por las cuales se pueden obtener diferentes materiales, con propiedades particulares, a partir de la solución precursora alca-óxido metálico, así, mediante métodos de tratamiento de calor o extracción del agua del la fase sol, se pueden obtener desde revestimientos pasando a través de cerámicas, aerogel o partículas uniformes, hasta fibras cerámicas.

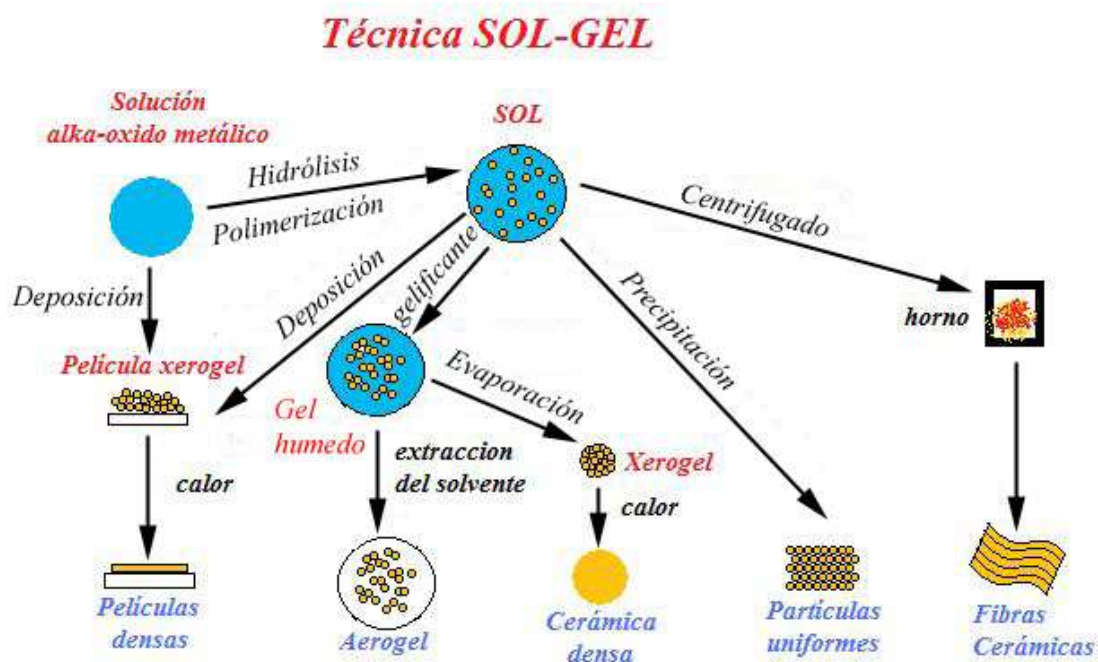


Figura 1.5 Versatilidad de la tecnica de SOL-GEL

1.3 Métodos de caracterización.

1.3.1 Estructural.

1.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los Rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 cuando estaba trabajando con un tubo de Crookes. Recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

Durante casi 20 años después del descubrimiento de los Rayos X estuvo en duda la naturaleza física de los mismos. Mientras que algunos físicos consideraban que sus propiedades físicas podrían ser explicadas con una base corpuscular, otros pensaban que los Rayos X eran similares a la luz visible ordinaria pero de menor longitud de onda.

Los Rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. Los Rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0,5~2,5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible esté en el orden de 6000 Å.

Los Rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente (bremsstrahlung). Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de Rayos X. Los Rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda λ y la variación de intensidad depende del voltaje del tubo.

Cuando el voltaje de un tubo de Rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en

conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden creciente de λ y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco.

Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de λ mayor son absorbidas con demasiada facilidad.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la desaceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de Rayos X, el origen del espectro característico esta en los átomos mismos del blanco. Para comprender esto, se considera al átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K, L, M... corresponden al número cuántico principal ($n=1, 2, 3, \dots$). Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una λ definida, de hecho radiación K.

En 1912, el físico alemán Max Von Laue tuvo la idea de utilizar cristales, en los cuales los átomos están ordenados en una red regular como rejilla que podría servir para producir efectos de difracción con Rayos X.

Un cristal puede considerarse como un sistema de átomos, de iones o de moléculas, ordenados periódicamente en el espacio de forma homogénea, es decir, en cualquier parte del cristal, cada átomo, ion o molécula tiene un entorno idéntico relacionado por operaciones de simetría.

Un cristal es anisótropo cuando sus distintas propiedades físicas de dureza, dilatación térmica, conductividad y otras, dependen de la dirección en que se midan.

Un cristal puede representarse como un conjunto infinito de puntos materiales ordenados homogéneamente en el espacio, esta representación es denominada red espacial. Una red plana (Figura 1.6), puede originarse por la sucesiva aplicación de una serie de traslaciones coplanares definidas por los vectores \vec{a} y \vec{b} a un punto de la red.

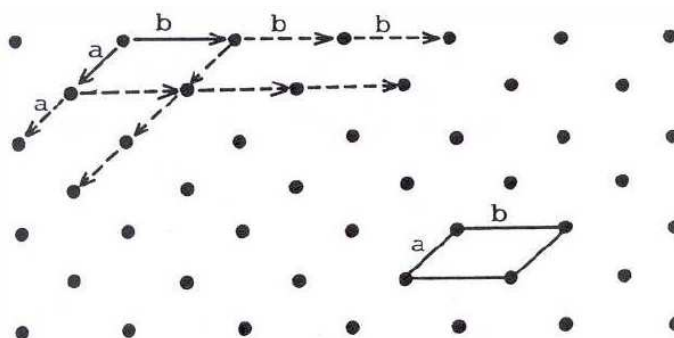


Figura 1.6 Red plana definida por traslaciones vectoriales.

Del mismo modo, la red espacial es originada por la aplicación de una serie de traslaciones a un punto no coplanares definidas por vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .

Es posible dividir simétricamente el espacio en paralelepípedos uniendo estos puntos entre si, por tanto, la red puede considerarse generada también por traslaciones de uno de estos paralelepípedos, a estos paralelepípedos elementales se los denomina celda unitaria (Figura 1.7) y queda definida por las direcciones y módulos de los vectores de traslación \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} que definen los ejes cristalográficos, así, para describir la celda unitaria se necesita saber las longitudes de los vectores unitarios \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} y los ángulos α , β y γ que forman entre si los tres vectores, estas seis magnitudes reciben el nombre de parámetros de red.

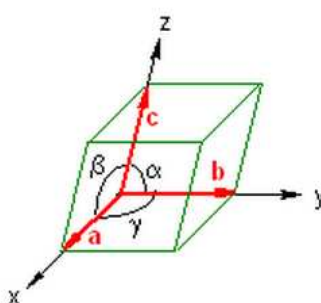


Figura 1.7 Celda unitaria.

Existen solo siete posibilidades en cuanto a las combinaciones entre los valores de los parámetros de red para un cristal (Tabla 1.1). A cada uno de estos sistemas se le denomina sistemas cristalinos.

Tabla 1.1 Combinaciones de los parámetros de red.

Parámetros de red	Sistema cristalino
$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico
$a = b \neq c \quad \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b = c \quad \alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c \quad \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Cúbico

El científico francés Auguste Bravais demostró que solo son posibles 14 redes de traslaciones tridimensionales y homogéneas, compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino; es decir de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal. La Figura 1.8 muestra como es la forma de estas celdas.

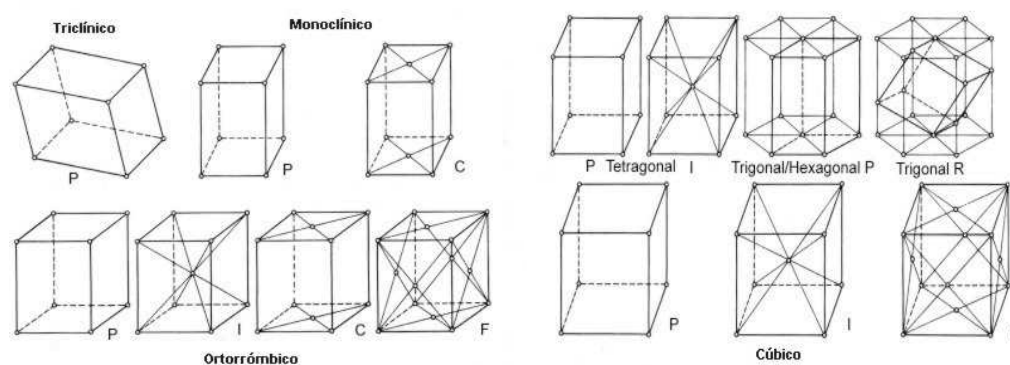


Figura 1.8 Tipos de celdas unitarias de Bravais

Los tipos de celdas unitarias de Bravais se describen a continuación:

- Primitiva (tipo P): Cuando en la celda unitaria solo existen puntos de red en los vértices. En este caso la red se genera aplicando las tres traslaciones a un solo punto.

- Centrada en dos caras paralelas (tipo A, B o C, según las caras en cuyos centros estén los puntos): en la celda unitaria existen puntos en los vértices y en los centros de dos caras paralelas.
- Centrada en todas las caras paralelas (tipo F): en la celda unitaria existen puntos en los vértices y en los centros de todas las caras.
- Centrada en el cuerpo (tipo I): en la celda unitaria existen puntos en los vértices y en el centro del cuerpo.

1.3.1.1.1 Índices de Miller.

Los índices de Miller fueron presentados por el mineralogista británico William Hallows Miller. En una red cristalina pueden trazarse infinitas series de planos paralelos y equidistantes entre si, conteniendo cada uno de ellos sucesiones lineales de puntos reticulares como lo muestra la Figura 1.9 . La distancia d entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia interplanar.

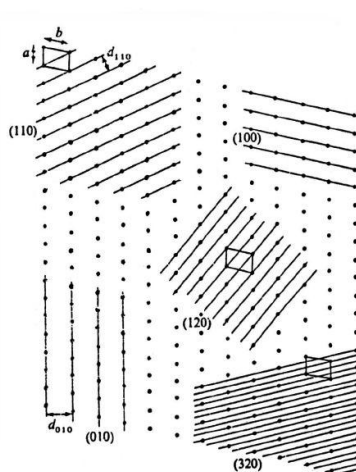


Figura 1.9 Distancia interplanar en una red cristalina.

Usando la notación de los índices de Miller, una familia de planos de red se determina por tres enteros. Están escritos como $(h k l)$, y cada índice 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

numero (para -3 corresponde $\bar{3}$). Los enteros se escriben normalmente en los términos más simples, es decir, su máximo común divisor es 1.

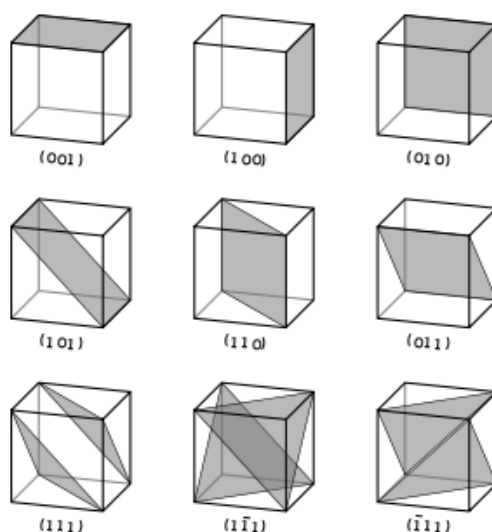


Figura 1.10 Algunas representaciones de planos usando índices de Miller.

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 número entero de veces la longitud de onda de los Rayos X ($n\lambda$, donde n es entero). La Figura 1.11 ilustra como es la condición necesaria para obtener una intensidad de difracción máxima.

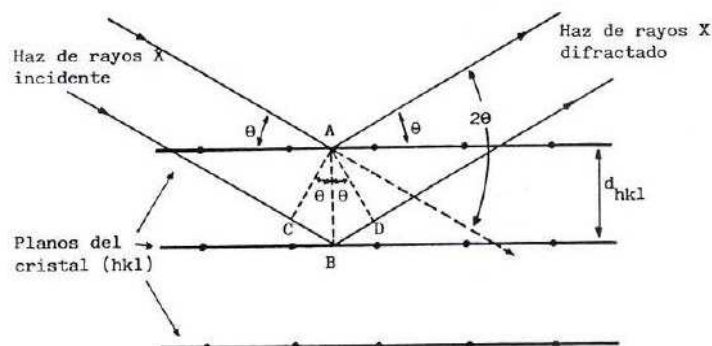


Figura 1.11 Condición de intensidad máxima de difracción de Rayos X

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [1.4]$$

que indica la condición que debe cumplirse para obtener una intensidad máxima de difracción.

Las técnicas de difracción más importantes se muestran en la Tabla 1.2

Tabla 1.2 técnicas de difracción de Rayos X.

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Variable	Sólida	Película	Laue
Fija	Monocrystal	Película	Rotación (oscilación)
			Weissenberg
			Presesión
	Polvo	Contador	Difractómetro
		Película	Debye-Scherrer
			Guinier
contador	Difractómetro		

Para este trabajo se utilizara el método de difractómetro para muestra en polvo. Este método incide 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 este ángulo no hace que se difracte en un plano de la red cristalina que satisfaga 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 a medida que la intensidad es máxima cuando encuentra otros planos que satisfacen la condición. Sin embargo, solo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejan los Rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos más importantes.

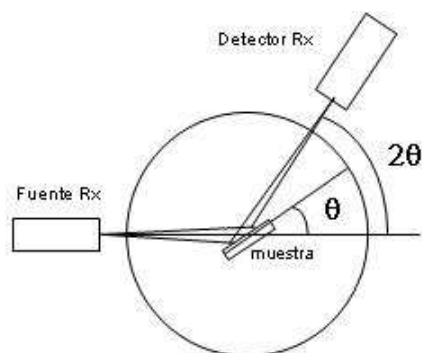


Figura 1.12 Configuración Bragg-Brentano para el análisis de Rayos X para muestra en polvo.

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 el resto se reescala 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.

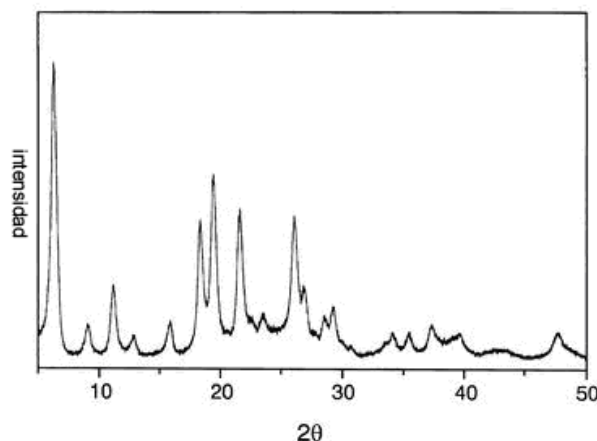


Figura 1.13 Diffractograma Rayos X obtenido de un análisis de muestra en polvo. Las direcciones en las que un haz de una λ dada es difractado dependen del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unitaria según la ecuación derivada de la ley de Bragg.

$$\frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \text{sen}\theta \quad [1.5]$$

Hay seis factores que influyen en la intensidad relativa de los picos de difracción, estos son: el factor de polarización, consecuencia del ángulo de incidencia del haz de Rayos X y su dispersión producido por los electrones. El factor de estructura F_{hkl} proporcional al número de electrones que tiene que posee los átomos constituyentes del cristal. El factor de multiplicidad p que considera las reflexiones de las distintas posiciones de una misma familia de planos. El factor de Lorentz $\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \right]$ que incluye los factores trigonométricos que influyen en la intensidad, por lo general se combina con el factor de polarización. El factor de absorción que considera la atenuación del haz de Rayos X al atravesar la muestra y el factor de temperatura e^{-2M} la cual afecta la intensidad a medida que la temperatura cambia.

Todos los factores anteriores se resumen en la siguiente ecuación de intensidad del patrón de difracción

$$I_{(hkl,T)} = |F_{hkl}|^2 P \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \quad [1.6]$$

El perfil del pico toma en consideración su ancho y su forma en el difractograma el cual depende de factores instrumentales y de la microestructura de la muestra y da cuenta principalmente del tamaño del cristal y tensiones de la red en la muestra.

1.3.1.2 Microscopia electrónica por transmisión MET.

Ernest Ruska, en 1934 presentó su primer microscopio electrónico, utilizando un haz de electrones en vez de luz y electroimanes como lentes.

Para lograr esto, se toma el carácter ondulatorio del electrón (teoría de Max Planck) cuya velocidad es impartida por el voltaje de aceleración hasta un límite señalado por el aumento en su masa a medida que esa velocidad se aproxima a la velocidad de la luz (teoría de relatividad A. Einstein), tal como interpretó De Broglie en 1924. Así, a 100kV, la longitud de onda λ del electrón es aproximadamente 0,05 Å, lo que permite superar el límite que había señalado Ernst Abbe al explicar que la resolución de un microscopio óptico viene dado por la ecuación $\lambda/2A_N$ donde λ es la longitud de onda utilizada y A_N a la apertura numérica óptica que se refiere al rango de ángulos para los cuales el sistema admite luz.

El microscopio electrónico dispone de un cañón de electrones que emite los electrones por el calentamiento de un filamento o cristal que al ser acelerados por un voltaje del orden de kV., inciden sobre la muestra creando una dispersión de su trayectoria. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos magnéticos que dirigen y enfocan el haz de electrones antes y después de incidir en la muestra. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que producirse

vacío casi total en el interior del microscopio para su funcionamiento. Por último, los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el Microscopio Electrónico de Transmisión MET (*ing.* Transmission Electron Microscope, TEM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (*ing.* Scanning Electron Microscope, SEM). En el MET se dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea magnificar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen sobre una pantalla fluorescente. Para utilizar un MET debe colocarse la muestra en capas finas. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. La Figura 1.14 muestra las diferentes etapas constitutivas del MET.

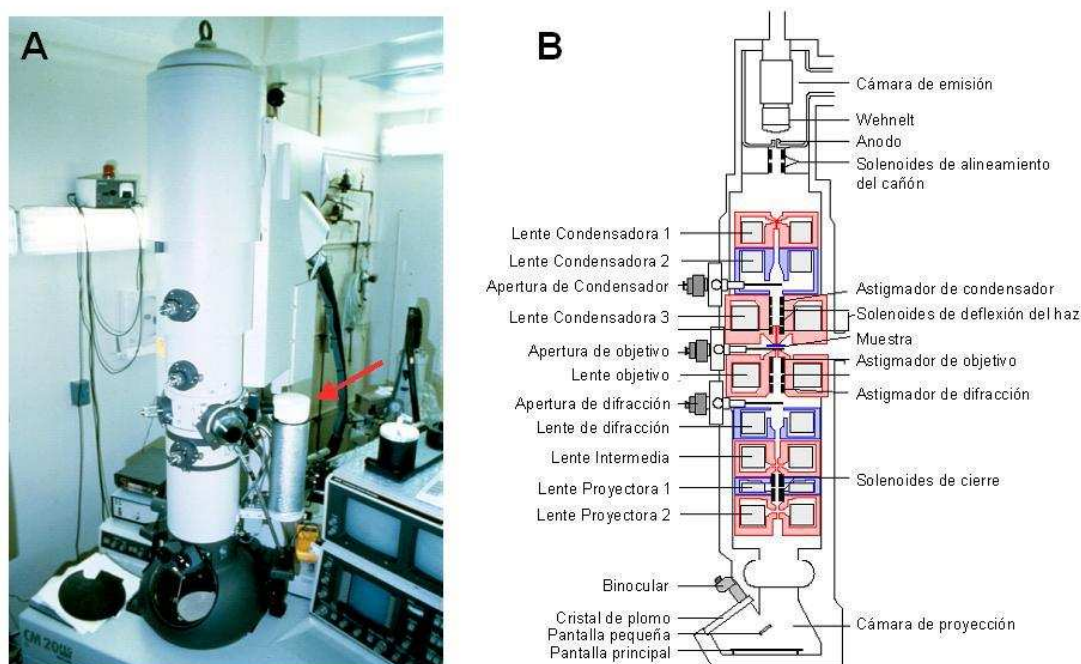


Figura 1.14 Microscopio electrónico de transmisión

1.3.2 Magnetismo.

El magnetismo es un fenómeno físico por el que algunos materiales ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales. El magnetismo también tiene otras manifestaciones en física, particularmente como uno de las dos componentes de la radiación electromagnética.

Los electrones de un material están orientados aleatoriamente en diferentes direcciones, pero en un imán casi todos los electrones tienden a orientarse en la misma dirección, creando una fuerza magnética grande o pequeña dependiendo del número de electrones que estén orientados. Además del campo magnético intrínseco del electrón, algunas veces hay que considerar también el campo magnético debido al movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo, así, el movimiento de los electrones genera un campo magnético en el material, que en ciertas condiciones, pueden alinearse y producir un campo magnético total medible. El comportamiento magnético de un material depende de su estructura y de la configuración electrónica. La causa física del magnetismo en los cuerpos, distinto a la corriente eléctrica, es consecuencia de los dipolos atómicos magnéticos debido al movimiento orbital del electrón sobre su núcleo atómico y los momentos magnéticos debido a las propiedades cuánticas llamadas momento de espín del dipolo magnético.

El momento angular total \vec{J} es la suma neta de todos los momentos angulares de los electrones individuales $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, donde \vec{L} es el momento angular del electrón y \vec{S} es el momento angular de espín. En un átomo los momentos magnéticos opuestos de algunos pares de electrones se cancelan entre sí, ambos en un movimiento orbital y en momentos magnéticos de espín. Así, en el caso de un átomo con orbitales electrónicos completamente llenos, el momento magnético normalmente se cancela completamente y solo los átomos con orbitales electrónicos semillenos tienen un momento magnético.

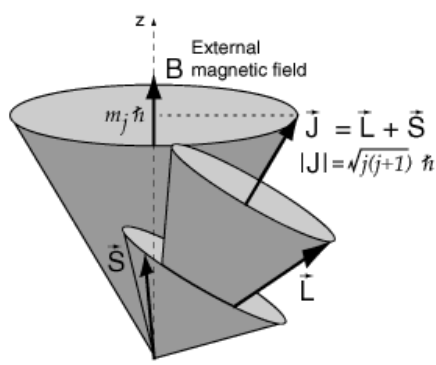


Figura 1.15 Acoplamiento \vec{L} - \vec{S} del electrón en un campo magnético externo.

La diferencia en la configuración de los electrones en varios elementos determina la naturaleza y magnitud de los momentos magnéticos atómicos, que a su vez, determina la diferencia de las propiedades magnéticas del material.

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

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV} \quad [1.7]$$

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

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad [1.8]$$

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:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad [1.9]$$

1.3.2.1 Tipos de magnetismo.

Los comportamientos magnéticos o tipos de magnetismo se debe precisamente a las propiedades magnéticas de los materiales, por eso se ha estipulado una clasificación respectiva de estos, según su comportamiento ante un campo magnético inducido, dicha clasificación se describe a continuación.

1.3.2.1.1 Diamagnético.

Reaccionan de manera que se oponen a un campo magnético externo causando repulsión. Los materiales diamagnéticos tienen una permeabilidad magnética inferior a la unidad, y una susceptibilidad magnética negativa, prácticamente independiente de la temperatura, además, el flujo magnético disminuye en su interior.

Esta reacción se explica por 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

$$\chi = \frac{-\mu_0 Z N e^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle \quad [1.10]$$

La cual se deduce partiendo del momento magnético que se origina de la orbita del electrón con una frecuencia angular $\omega = \frac{eB}{2m}$ (frecuencia de Larmor), que al aplicar un

campo magnético externo B , origina una corriente eléctrica I , de un átomo de Z electrones que no son perpendiculares al plano de la orbita, de la forma

$$I = q \cdot \omega = (Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m} \right), \text{ obteniéndose el momento magnético } \mu = I \cdot S = \frac{-Ze^2 B}{4m} \langle \rho^2 \rangle.$$

Finalmente, usando las relaciones para los radios promedios entre un sistema

cartesiano y un sistema en coordenadas cilíndricas $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle$ y que para N átomos la susceptibilidad es $\chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B}$ se obtiene la ecuación de Langevin [1.10].

1.3.2.1.2 Paramagnético.

Tienen momentos magnéticos permanentes aleatorios que tienden a alinearse paralelamente a un campo magnético externo aplicado (Figura 1.17), el cual desaparece cuando dicho campo es retirado y se devuelve lo aleatorio 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 μ_0 superior a la unidad o una susceptibilidad magnética χ positiva y muy pequeña (Figura 1.16). Este fenómeno aparece en sistemas con espín distinto de cero (átomos, moléculas, y sólidos con defectos de red), átomos o iones con una capa 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, 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

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

si $J(J+1)g^2 = p^2$ y $C \equiv \frac{\mu_0 N p^2 \mu_B^2}{3k_B}$ se obtiene finalmente

$$\chi = \frac{C}{T} \quad [1.11]$$

donde C es la constante de Curie.

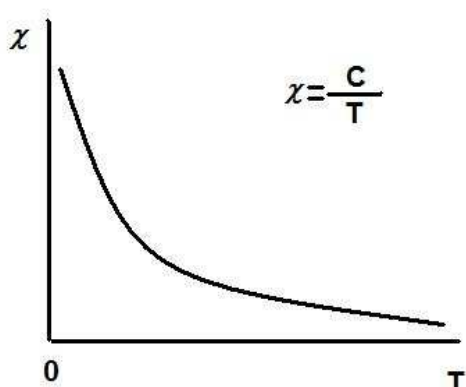


Figura 1.16 Comportamiento paramagnético regido por la ley de Curie.

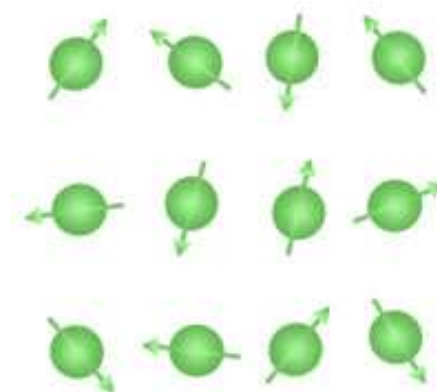


Figura 1.17 Orientación de los momentos magnéticos en un material paramagnético.

1.3.2.1.3 Ferromagnético.

Posee un momento magnético espontáneo, incluso en ausencia de campo magnético. Esto sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular (Figura 1.20). 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

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \quad [1.12]$$

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 $T_C < T$ (Figura 1.19).

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:

$$\mu_0 M = \chi_p (B_a + B_E) \quad [1.13]$$

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

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{\mu_0 (T - C\lambda)} \quad [1.14]$$

La singularidad de esta ecuación en $T = C\lambda$ y para valores menores, indica que hay una magnetización espontánea cuando $B_a = 0$. De esto se deduce la ley de Curie-Weiss que rige este comportamiento (Figura 1.18).

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \text{ (cgs)} \quad [1.15]$$

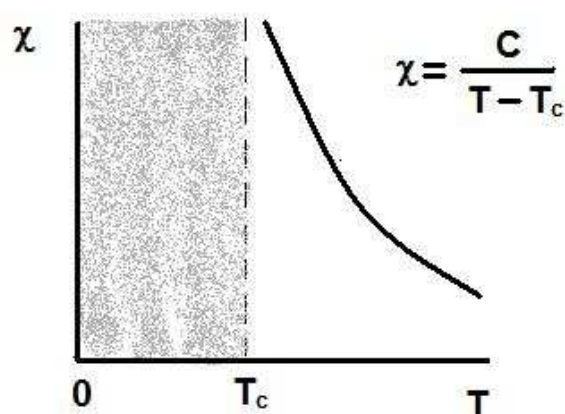


Figura 1.18 Comportamiento ferromagnético regido por la ley de Curie-Weiss.



Figura 1.19 Ordenamiento ferromagnético de los dominios magnéticos para $T_c < T$.

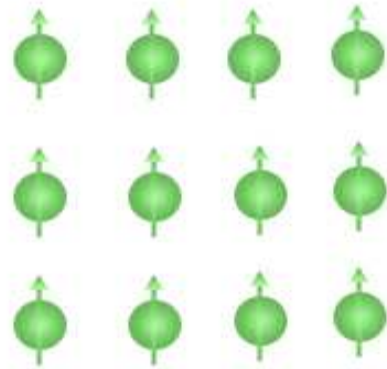


Figura 1.20 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

1.3.2.1.4 Antiferromagnético.

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 (Figura 1.22). En este estado del sistema, todos los espines apuntan alternadamente hacia arriba y hacia abajo, y 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 [1.16]. Este comportamiento tiene una susceptibilidad positiva pequeña y se rige por la ley Curie-Neel (Figura 1.21), donde θ es una constante

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad [1.16]$$

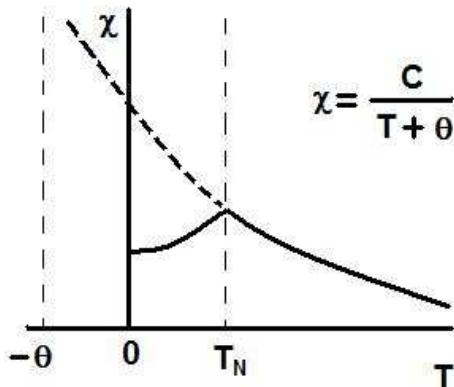


Figura 1.21 Comportamiento antiferromagnético regido por la ley de Curie-Neel.

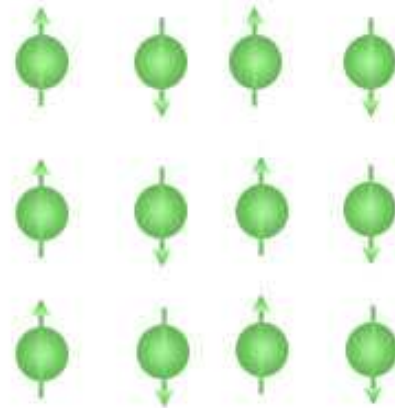


Figura 1.22 Orientación de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

1.3.2.1.5 Ferrimagnético.

Cuando se produce 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 1.24 . Algunos de ellos están opuestos y se anulan entre si. 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, además, pierde el ferrimagnetismo por encima de la temperatura de Curie (T_C) presentando un comportamiento paramagnético (Figura 1.23).

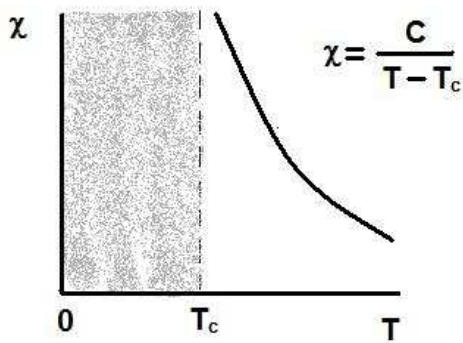


Figura 1.23 Comportamiento ferrimagnético regido por la ley Curie-Neel

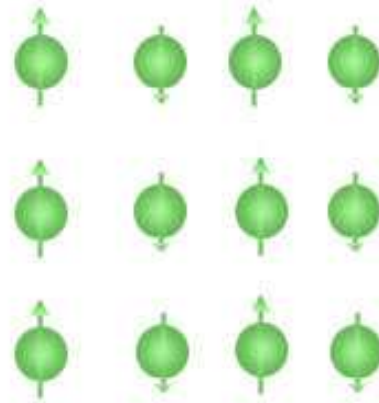


Figura 1.24 Orientación de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético

1.3.2.1.6 Superparamagnético [17].

Los materiales superparamagnéticos se caracterizan por exhibir propiedades paramagnéticas aún por debajo de la temperatura de Curie o la temperatura de Neel. Es un fenómeno a pequeña escala (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 (Figura 1.27). La dimensión exacta a la que un material nanoestructurado pasa de multidominio a monodominio depende de cada material, y se conoce 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 dentro 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 número 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:

$$M(t) = M_0 e^{(-t/\tau)} \quad [1.17]$$

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

$$\tau = \tau_0 e^{(E_B/k_B T)} \quad [1.18]$$

donde τ_0 esta 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[24,25].

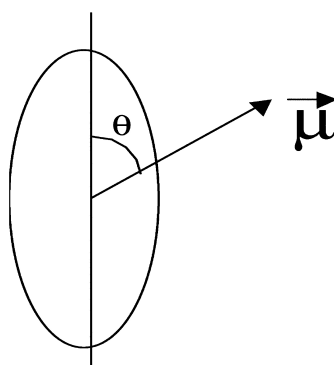


Figura 1.25 Esquema de partícula considerando los ejes.

Para una partícula de simetría uniaxial de la Figura 1.25, la anisotropía magnética puede ser escrita como

$$E_{\theta} = E_B \sin^2 \theta \quad [1.19]$$

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 grados (eje fácil). Si aplicamos un campo magnético H en la dirección del eje z , la energía magnética se reescribirá como

$$E_{\theta} = E_B \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad [1.20]$$

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, o sea, 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 régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético.

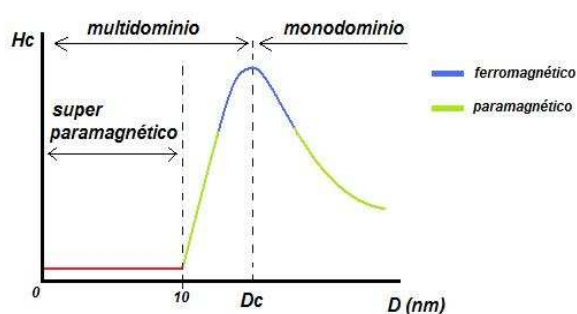


Figura 1.26 Comportamiento del campo coercitivo en materiales paramagnéticos.

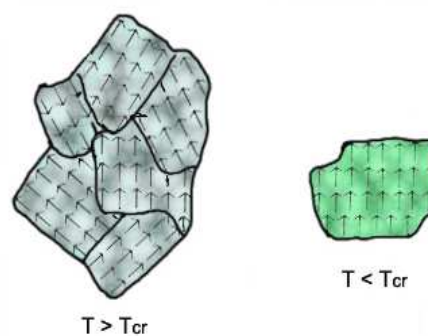


Figura 1.27 Multidominios magnéticos (der.), Monodominio magnético (izq.).

El comportamiento del campo coercitivo en los materiales paramagnético tiene un comportamiento especial, que se muestra en la Figura 1.26, 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 una 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 aproximaciones al D_C es que en la superficie de las partículas no hay uniformidad de los momentos de los electrones, esto permite este fenómeno particular[18].

1.3.2.2 Histéresis magnética.

Este fenómeno se debe a la propiedad de los materiales magnéticos de mantenerse en un estado inicial de magnetización. Cuando un material, a una cierta temperatura, es sometido a un campo magnético variable externo H se magnetiza de forma particular dependiendo de su característica magnética. Al realizar un grafico de la dependencia de la magnetización como función del campo magnético externo variable H se obtiene una curva la cual da información acerca de las características magnéticas de dicho material como se muestra en la Figura 1.28.

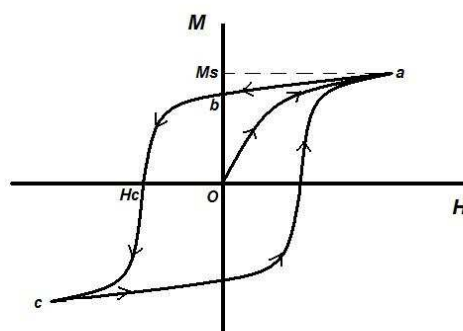


Figura 1.28 Histéresis magnética.

En dicho grafico pueden observar las siguientes características:

El tramo O-a muestra el aumento de la magnetización hasta llegar a un valor máximo llamado magnetismo de saturación M_s que indica el valor máximo de magnetización de la muestra. El tramo a-b, a medida que el campo externo disminuye hasta anularse, la magnetización disminuye en menor o igual proporción hasta un valor denominado magnetización remanente M_r (punto b), que indica la magnetización de la muestra sin campo externo. A medida que el campo magnético externo aumenta y

cambia de dirección, este magnetismo remanente disminuya hasta un valor denominado campo coercitivo H_c necesario para anular la magnetización debida al campo externo. El valor del campo coercitivo divide a los materiales en dos grupos, los materiales magnéticos blandos ($10^{-4} T < H_c < 10^{-7} T$) y los materiales magnéticos duros ($10^{-1} T < H_c < 10 T$).

Al tramo a-c-a de la curva se le denomina ciclo de histéresis magnética.

1.3.2.3 Vidrio espín[19]

Aparece en aquel sistema magnético en el que el acople entre los momentos magnéticos de los distintos átomos es aleatorio, tanto ferromagnético como antiferromagnético y presenta un fuerte grado de frustración o es incapaz de hacer mínima la energía del sistema para todas sus interacciones. Este fenómeno se representa en la Figura 1.29, donde no es posible hacer una combinación de espín tal que el arreglo tenga un mínimo de energía.

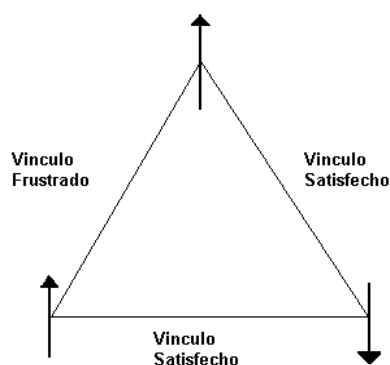


Figura 1.29 Esquema de la frustración de un sistema causante del vidrio espín.

Normalmente, existen dos formas de 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[20, 21] (impurezas móviles).

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[22].

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 [23]. 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 hamiltoniano:

$$H = -\sum_{ij} j_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad [1.21]$$

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:

$$P(j_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{j}^2}} e^{-\left[\frac{(j_{ij}-j_0)}{2\bar{j}^2}\right]^2} \quad [1.22]$$

donde \bar{j} es la anchura y j_0 es la media de esta distribución de enlaces[23]. Considerando que, por debajo de T_f , que dado un espín apuntando en una cierta dirección tiene una probabilidad finita, por un largo período de tiempo, de ser encontrado en esa misma dirección, entonces, Edwards y Anderson propusieron un nuevo parámetro de orden que caracteriza el estado dinámico dado por la expresión

$$q_{EA}(t) = \overline{\langle S_i(t) - S_i(0) \rangle} \quad [1.23]$$

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[24, 25]. 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[23], 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 auténtica señal de comportamiento vidrio espín y podrían relucir desarrollos conceptuales inestimables para la teoría[26]. La solución de este modelo en la fase de bajas temperaturas es caracterizada por un único parámetro definido por

$$q_{SK} = \left[\overline{\langle S_i \rangle_T^2} \right] \quad [1.24]$$

tal que, 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)[27] 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[8].

Estos modelos concuerdan con la existencia de un pico en la susceptibilidad magnética como función de la temperatura[8].

1.3.3 Resonancia paramagnética electrónica RPE [28]

La espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) o resonancia de espín electrónico (RSE) es una técnica utilizada para el estudio de especies químicas que tienen un número impar de electrones mediante la absorción de la radiación de microondas, como por ejemplo, en los compuestos orgánicos e inorgánicos, los radicales libres o complejos inorgánicos que poseen iones de un metal de transición y a defectos puntuales en sólidos que contienen electrones no apareados.

Cada electrón tiene un momento magnético y número cuántico espín $s = 1/2$, con componentes magnéticos $m_s = 1/2$ y $m_s = -1/2$. En presencia de un campo magnético

externo B_0 , el momento magnético del electrón interactúa paralela ($m_s = -1/2$) ó antiparalela ($m_s = 1/2$) al campo, cada alineación tiene una energía específica $E = m_s g_e \mu_B B_0$ (efecto Zeeman). La alineación paralela corresponde al estado de menor energía, y la separación en relación al estado superior es $\Delta E = \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 - \left(-\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 \right) = g_e \mu_B B_0$, donde g_e es el factor de Lande del electrón y μ_B es el magnetón de Bohr¹. Esta ecuación implica que la división de los niveles de energía es directamente proporcional al campo magnético externo.

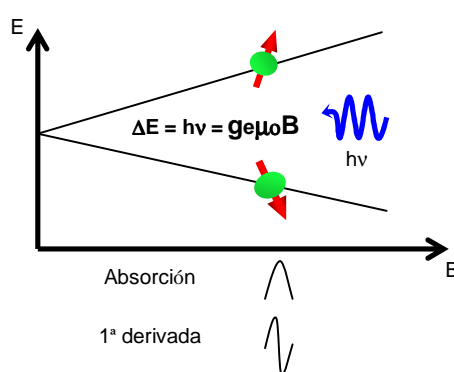


Figura 1.30 Desdoblamiento de energía debido al espín electrónico.

Un electrón no apareado puede moverse entre los dos niveles de energía ya sea por absorción o emisión de radiación electromagnética de energía $\varepsilon = h\nu$ tal que la condición de resonancia $\varepsilon = \Delta E$ se cumple. Al combinar las ecuaciones $\varepsilon = h\nu$ y $\Delta E = g_e \mu_B B_0$ se obtiene la ecuación fundamental de la espectroscopia

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad [1.25]$$

Experimentalmente, esta ecuación permite una gran combinación de frecuencia y valores de campo magnético, pero la gran mayoría de las mediciones de RPE se hacen con microondas en el rango 9-10 GHz., con los campos correspondientes a cerca de 0,35 T.

¹ $\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-24} \pm 3,1 \times 10^{-30} \text{ J.T}^{-1}$; $h = 6,6260755 \times 10^{-34} \pm 4,0 \times 10^{-40} \text{ J.s}$

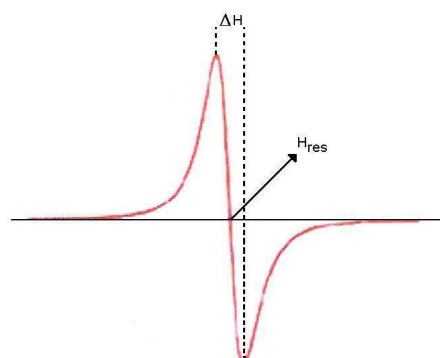


Figura 1.31 Espectro simple EPR.

Una señal de RPE (Figura 1.31) se identifica por 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 .

1.3.3.1 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 de un espín del electrón. Un espín nuclear también puede ser considerado como un pequeño imán que interactúa con el electrón gira magnéticamente.

La RPE se ve afectado 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.

1.3.3.2 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 ($I=1/2$) 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.

1.3.3.3 Estructuras superhiperfina (shf).

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 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 superhiperfina (shf)". Este desdoblamiento contribuye a la ampliación de la señal de EPR.

1.3.3.4 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.

Los componentes fundamentales de un espectrómetro son:

1. La fuente de microondas (klystron u oscilador de Gunn).
2. La cavidad donde se inserta la muestra en un contenedor de vidrio o cuarzo.
3. El detector de microondas.
4. Un electroimán con un campo magnético B_0 que pueda variar alrededor de 0,35 T.

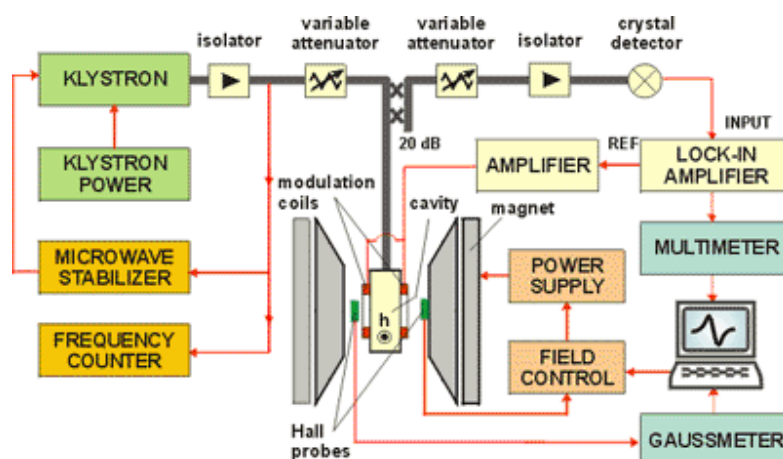


Figura 1.32 Esquema de un espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica.

1.3.4 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.

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{A}$$

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

El MMV se utiliza para medir el comportamiento magnético de los materiales magnéticos sobre sus propiedades magnéticas mediante la curva de histéresis.

Para estudiar este comportamiento, la muestra se coloca en un campo magnético (Figura 1.33). 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 las 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.

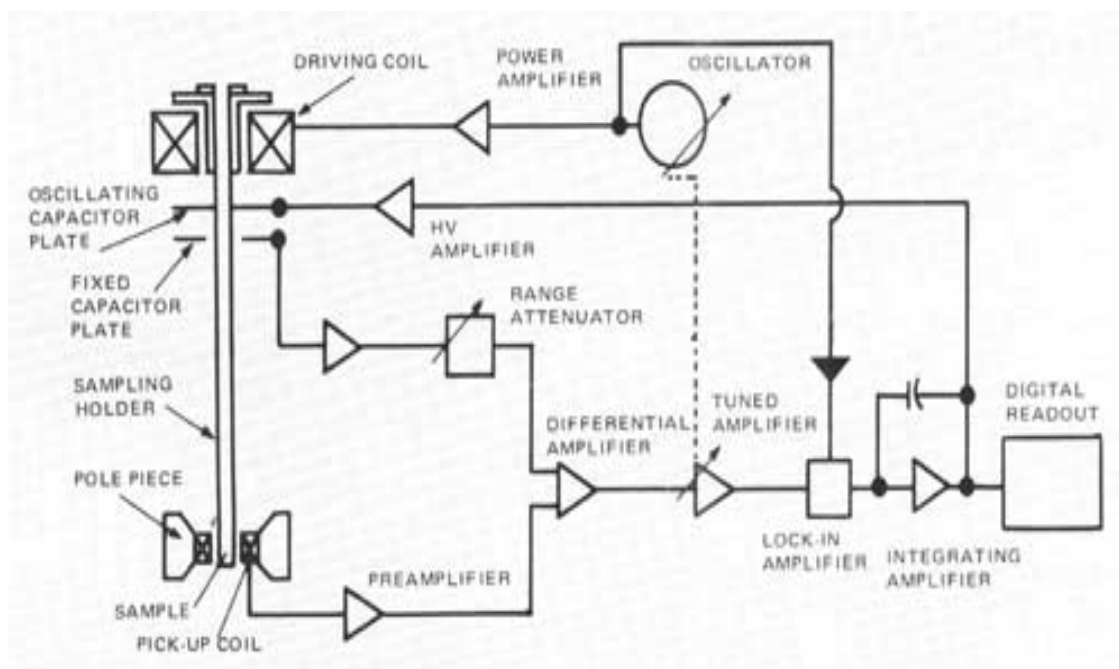
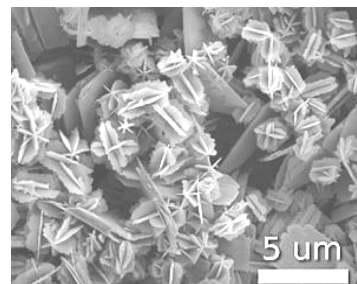


Figura 1.33 Diagrama de bloque del magnetómetro de muestra vibrante.

2 Capitulo II: Procedimiento experimental



Nanoestrellas de oxido de vanadio IV

2.1 Metodología y síntesis.

Para la síntesis de la perovskita $Nd_{(1-x)}Sm_{(x)}Mn_{(y-1)}Fe_{(y)}O_3$ en proporciones i) $x=0$; $y=0$, ii) $x=1$; $y=1$, iii) $x=0$; $y=1$, iv) $x=1$; $y=0$, v) $x=0,25$; $y=0,5$ por el técnica SOL-GEL de polimerización de ácido cítrico y nitratos metálicos, se emplearon los cationes en las concentraciones correspondientes de los nitratos tabulados en la Tabla 2.1 en agua destilada contenida en un beaker PYREX® de 250 ml en proporción ácido cítrico:compuesto 1:1 molar y etilenglicol:solución 1:3 volumen sobre una plancha Fisatom Mod.753A serie 761728 a 80 °C de temperatura y agitación magnética de 600 rpm, por un periodo de 4 a 5 horas.

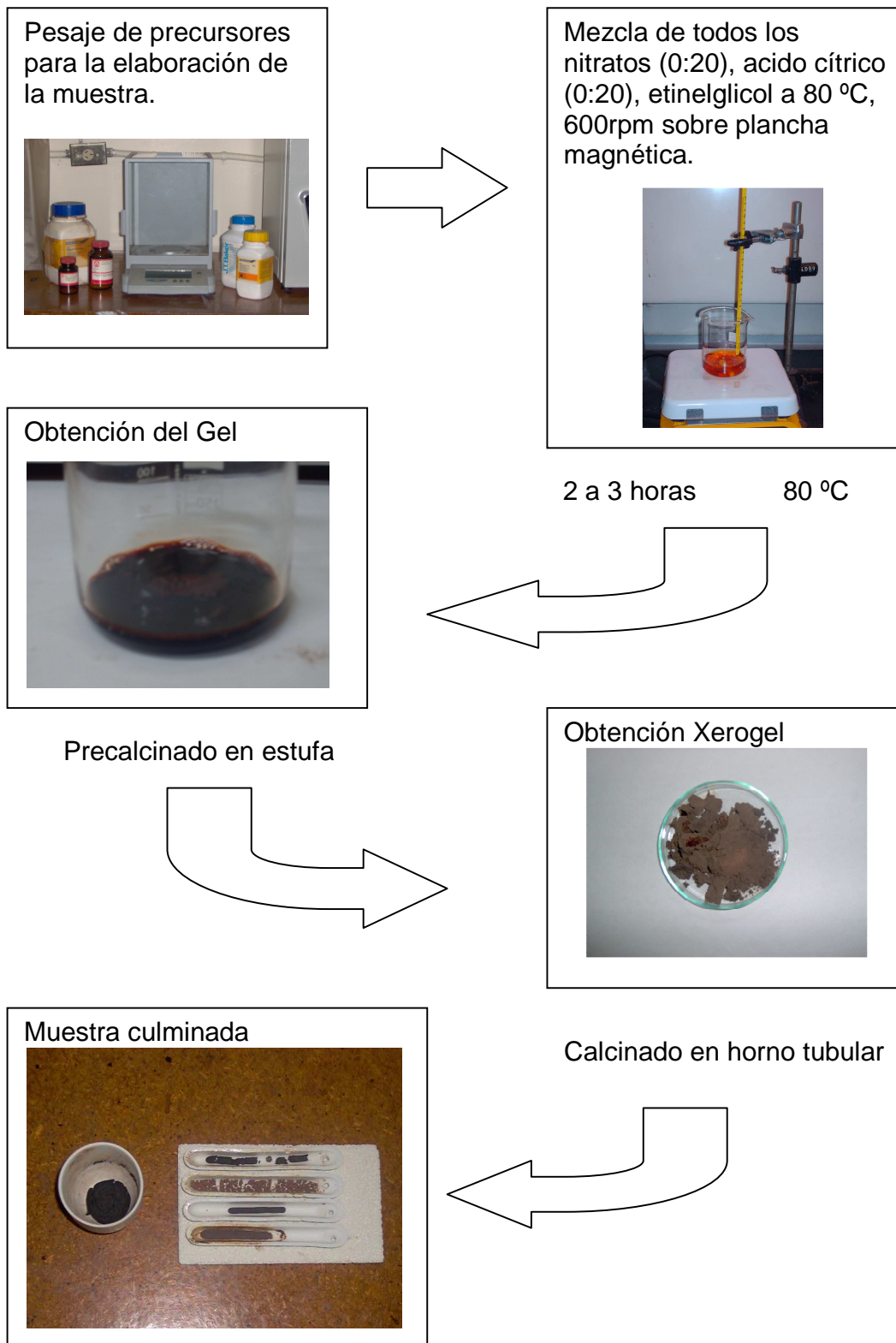
Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la técnica SOL-GEL.

Reactivo	Formula química	Pureza	Marca comercial
Nitrato de samario hexahidratado	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	Aldrich
Nitrato de hierro nonohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%	Riedel de Haën
Nitrato de neodimio hexahidratado	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,94%	Aldrich
Nitrato de manganeso tetrahidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	97%	Riedel de Haën
Acido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	--	J.T.Baker
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	99,5%	Riedel de Haën

Luego de obtener el gel, se dejó enfriar naturalmente a temperatura ambiente por un periodo 2 horas para continuar con la precalcificación en un horno de secado marca Raypa mod. D0-20 a 200 °C por 12 horas. Para la calcinación del xerogel² obtenido de la precalcificación, se utilizó un horno tubular programado para aumentar a la temperatura de calcinación correspondiente colocando, por separado, las muestras en crisoles cerámicos tipo canoa.

² Lo que queda después de que el agua del gel es evaporado por cualquier método.

A continuación se muestra un esquema para la síntesis de cada una de las muestras.



Como último paso, se trituro la muestra resultante de la calcinación en un mortero común para proceder a los distintos análisis de caracterización.

2.2 Análisis y resultados.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Las medidas de difracción de Rayos X fueron realizadas en el Instituto Nacional de Geología y Minería INGEOMIN, ubicado en Caracas-Venezuela. 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:

- Temperatura ambiente.
- Radiación Cobalto K- α_1 , $\lambda = 1,7889700 \text{ \AA}$.
- Voltaje 40kV.
- Corriente 20mA.
- Rango de barrido: $4,01^\circ - 89,99^\circ$.
- Tamaño del paso del detector: $0,02^\circ$.
- Tiempo de paso del detector: 0,25 segundos.

Para el procesamiento de los datos de los espectros resultantes de las muestras, se utilizo 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 e identificar los planos de reflexión.



Figura 2.1 Difractómetro XPert Pro marca Phillips.

Seguidamente se muestran los difractogramas medidos con el difractómetro de Rayos X en función del ángulo doble de difracción, agrupados por proporción de los elementos y temperaturas de calcinamiento.

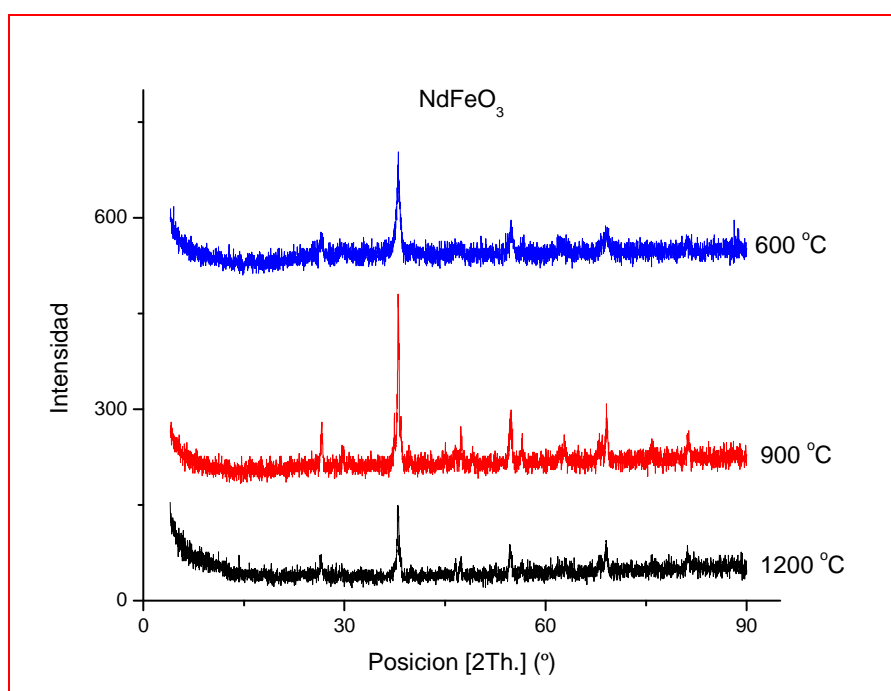


Figura 2.2 Difractograma DRX NdFeO_3

En la Figura 2.2 se observa que a medida que la temperatura de calcinamiento aumenta, se observan nuevos picos de absorción con una mejor definición.

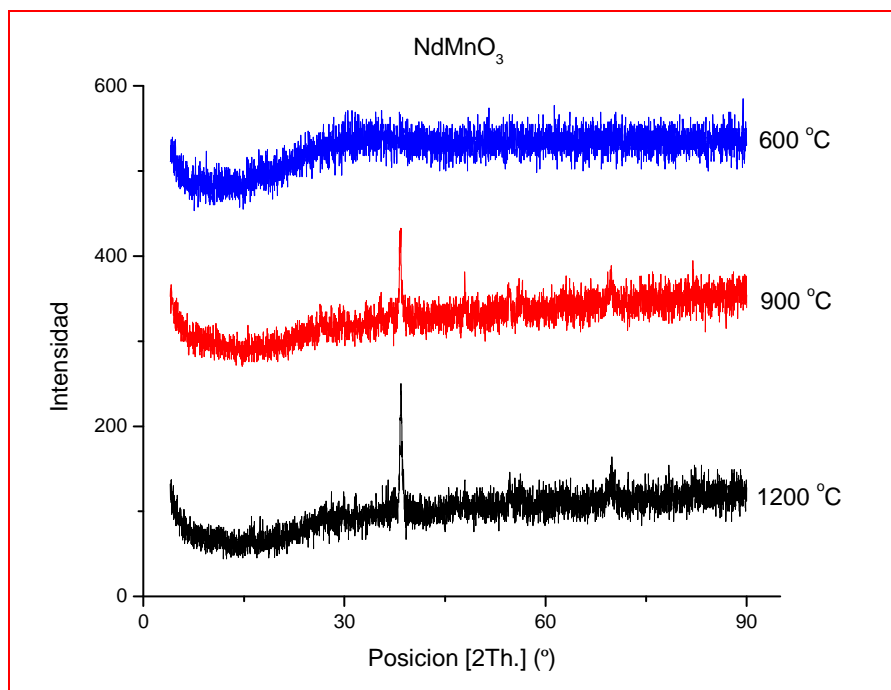


Figura 2.3 Difractograma DRX NdMnO_3 .

En los gráficos de las Figura 2.3 y Figura 2.4 evidencia como el aumento de la temperatura influye tanto en la homogeneidad como en el aumento del tamaño de la muestra, donde se observa como la intensidad de Rayos X reflejada sobre la muestra aumenta con la temperatura.

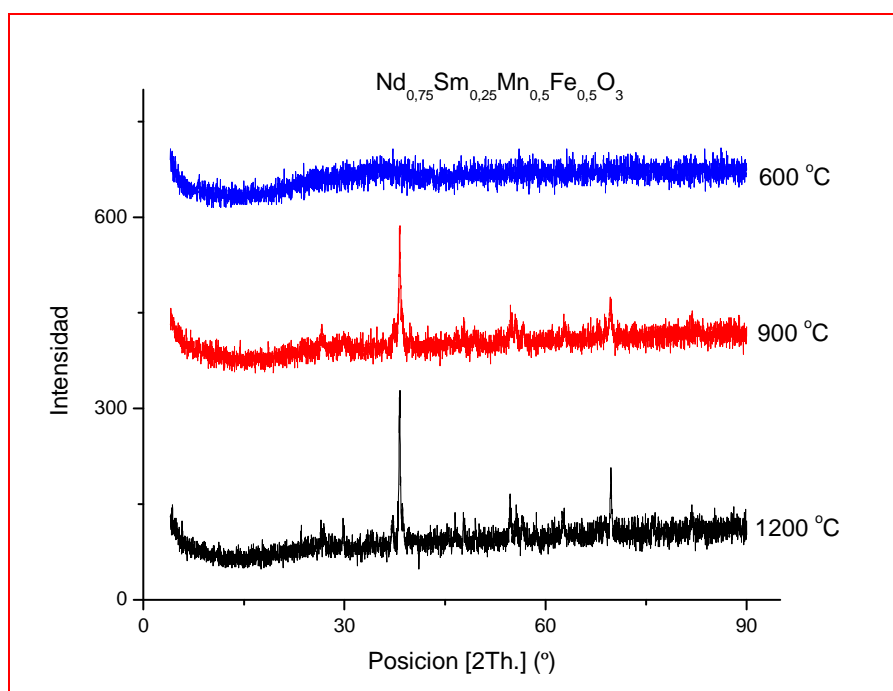


Figura 2.4 Difractograma DRX $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$.

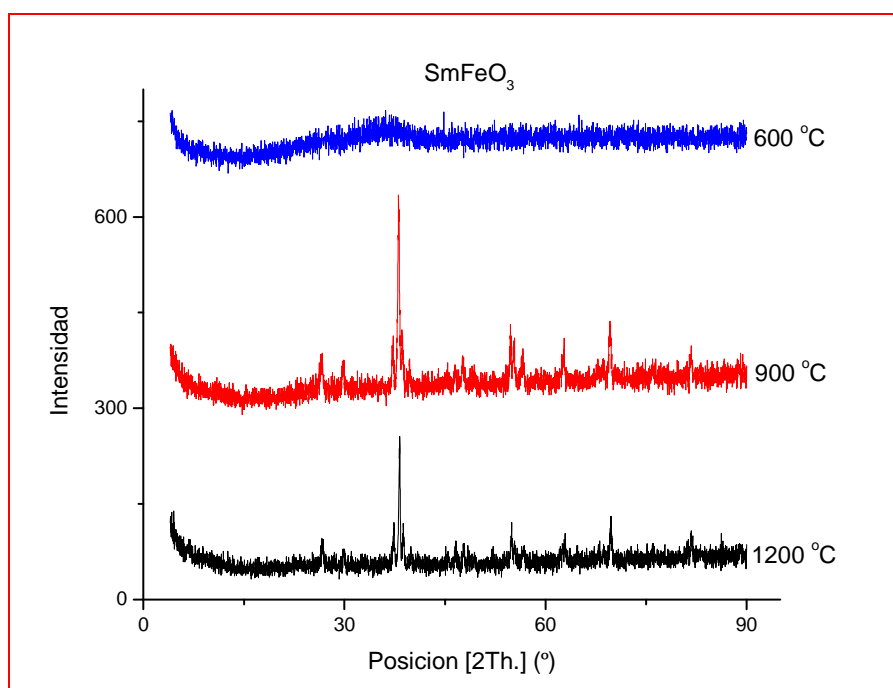


Figura 2.5 Difractograma DRX SmFeO_3 .

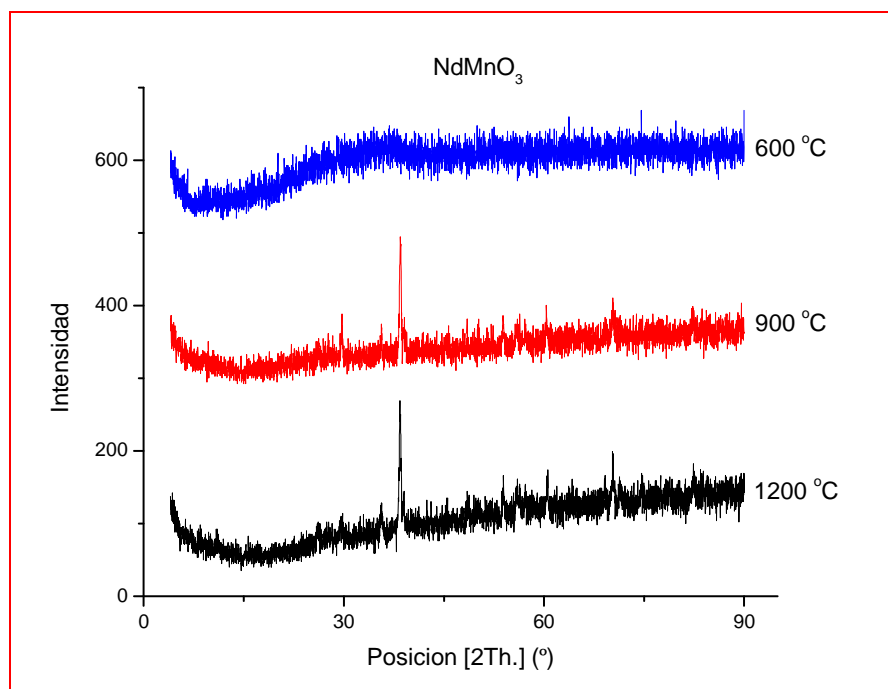


Figura 2.6 Difractograma DRX NdMnO₃.

En general, se observa en los difractogramas que a medida que la temperatura de calcinamiento aumenta, el espectro presenta picos de difracción de mayor intensidad y menor ancho, además, una disminución del ruido de la señal, así se confirma que, el tamaño de la partícula aumenta proporcionalmente a la temperatura de calcinamiento [17,18 y 19].

Para identificar el tipo de estructura de cada muestra, se compara el espectro de cada muestra calcinada a 900 °C con los registrados en la base de datos PDF-4. Las graficas a continuación, son el resultado de la comparación de los espectros de las muestras con los registrados en la base de datos, donde el cuadro superior corresponde al espectro medido etiquetados con los picos que coinciden en la base de datos.

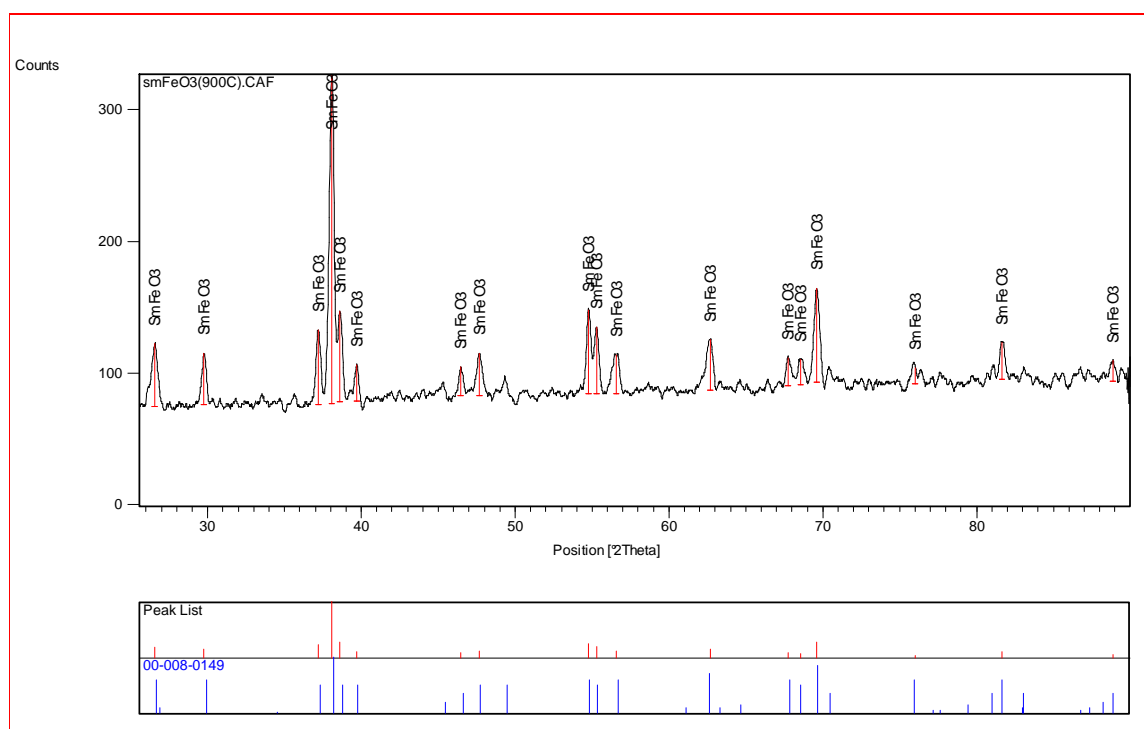


Figura 2.7 Análisis DRX SmFeO₃.

Para la ferrita de samario (Figura 2.7), el análisis muestra numerosas coincidencias entre los máximos medidos y las referencias registrado en la base de datos (00-008-0149)³, esto indica que el tipo de estructura cristalina de la muestra es la misma, es decir, ortorrómbico con parámetros de red a : 5,3940 Å, b : 5,5920 Å, c : 7,7110 Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

³ Ver anexo Patrones de difracción registrados en la base de datos

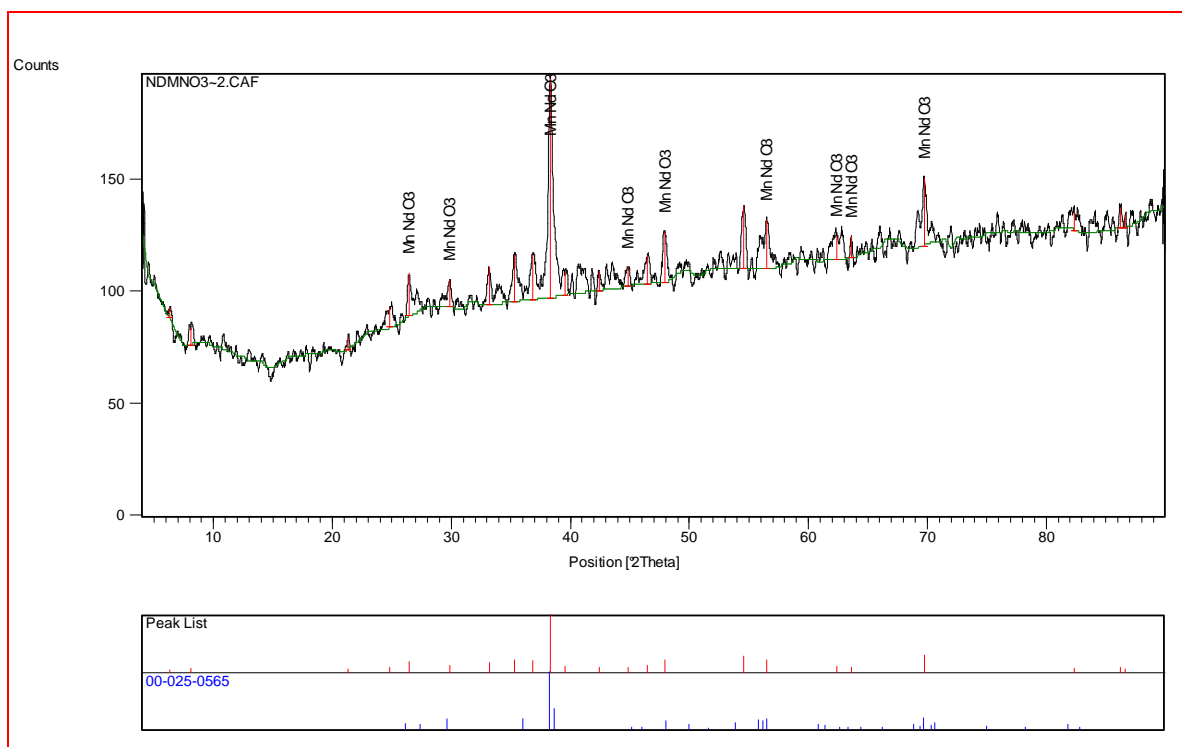


Figura 2.8 Análisis DRX NdMnO₃.

El análisis del NdMnO₃ muestra que, las coincidencias entre el espectro medido y la base de datos corresponde al MnNdO₃ el cual corresponde a la estructura de tipo ortorrómbico con parámetros de red a : 5,4080 Å, b : 5,7880 Å, c : 7,5550 Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

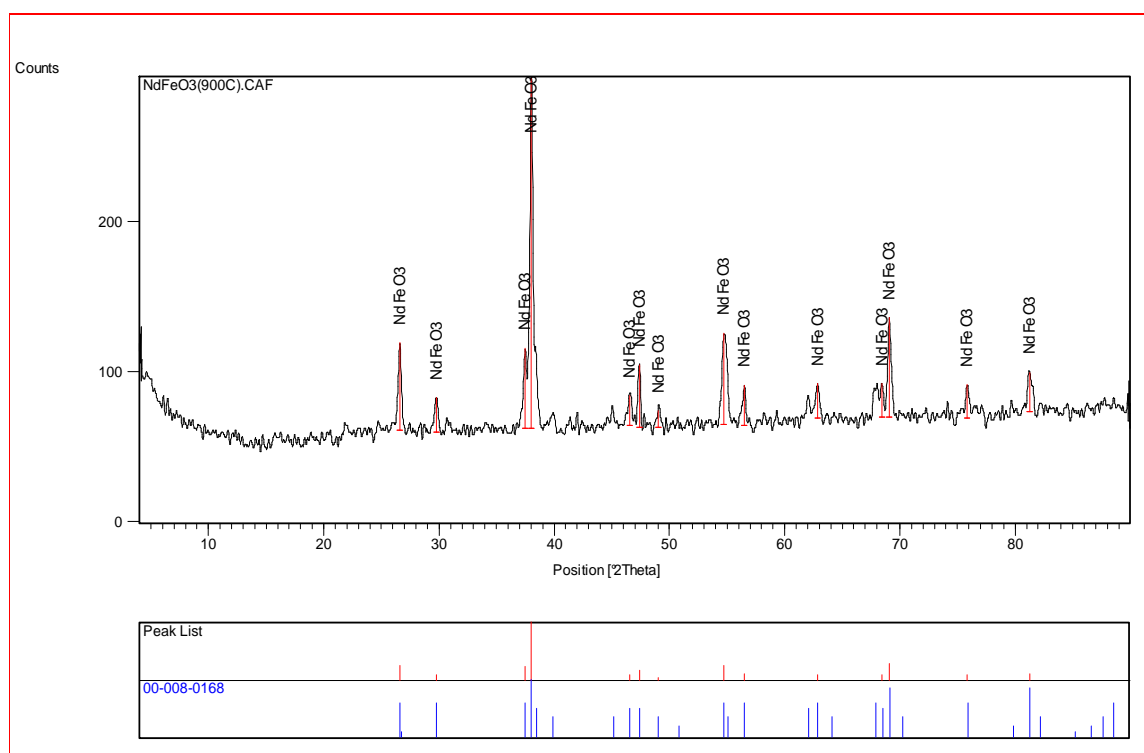


Figura 2.9 Análisis DRX NdFeO₃.

La Figura 2.9 representa el análisis correspondiente a la ferrita de neodimio, en el cual hay gran coincidencia entre el espectro medido con el espectro de la base de datos (00-008-0168)⁴, implicando que la estructuras son similares, es decir, ortorrómbico con parámetros de red a : 5,4410 Å, b : 5,5730 Å, c : 7,7530 Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

⁴ Ver anexo Patrones de difracción registrados en la base de datos

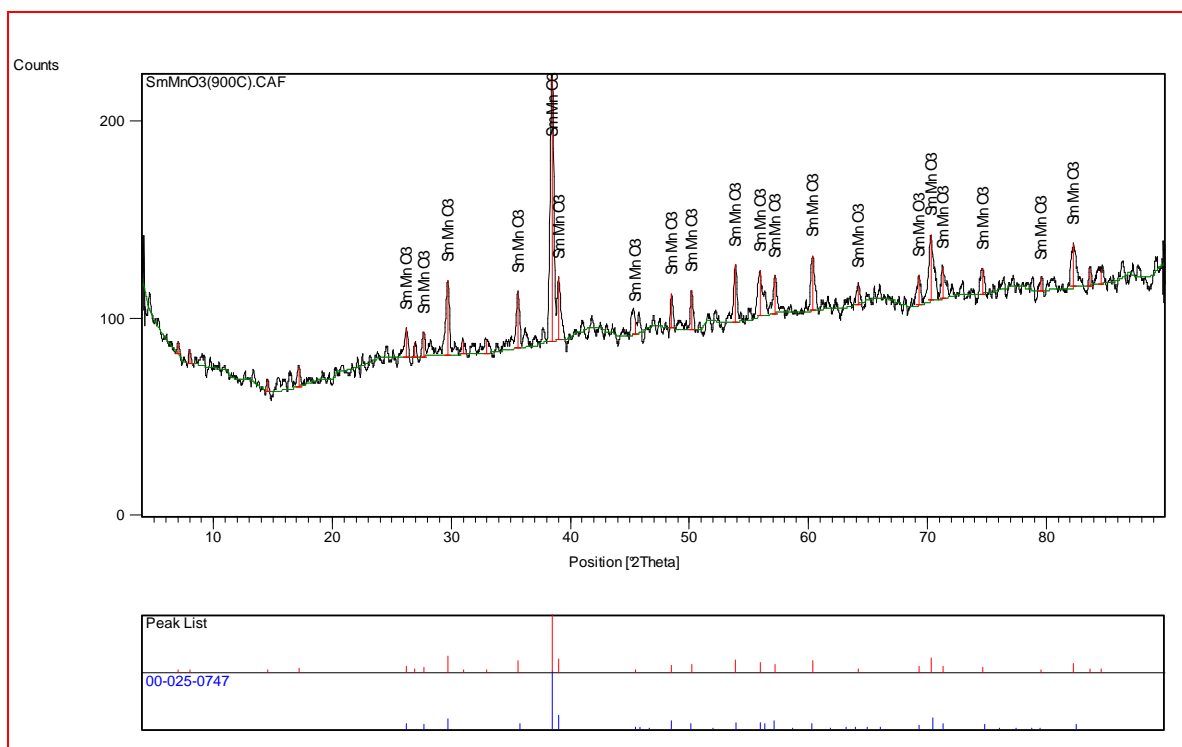


Figura 2.10 Análisis DRX SmMnO₃.

El análisis de la Figura 2.10 muestra que las coincidencias de los espectros medidos y registrados corresponde a manganita de samario (00-025-0747)⁵ cuya estructura cristalina es ortorrómbico con parámetros de red a : 5,3580 Å, b : 5,8250 Å, c : 7,4830 Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

⁵ Ver anexo Patrones de difracción registrados en la base de datos

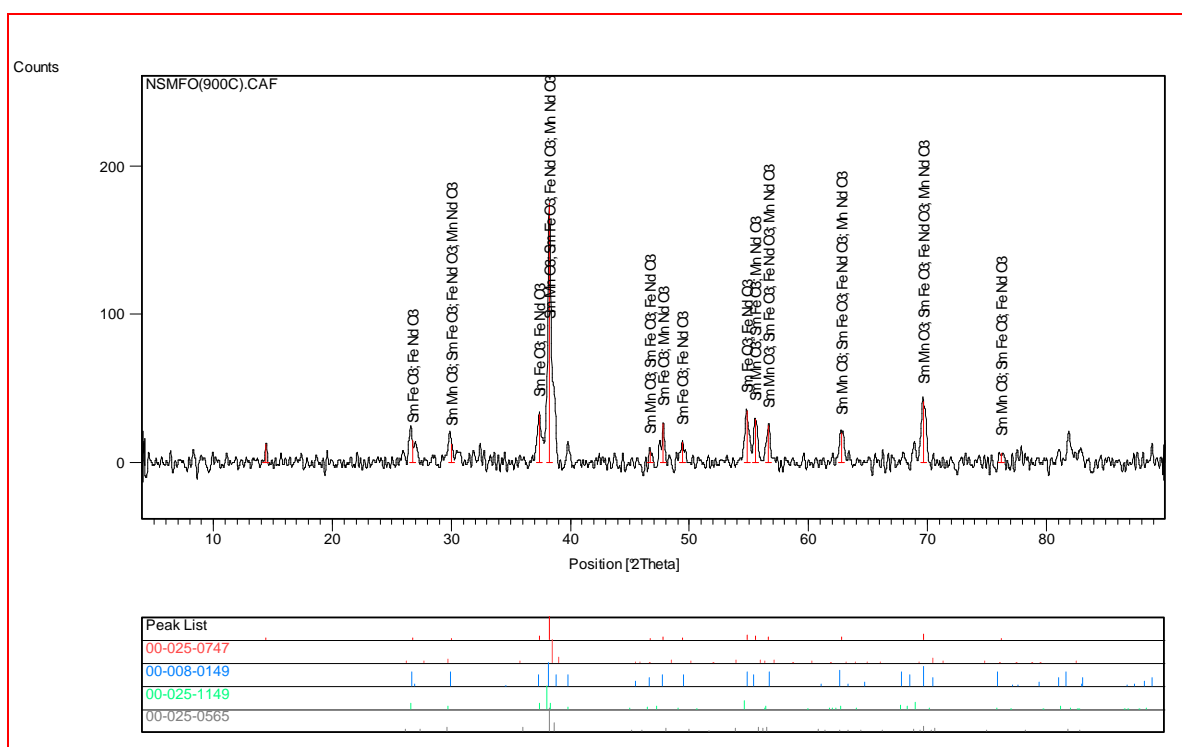


Figura 2.11 Analisis DRX $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$

El análisis de la muestra de la Figura 2.11 no mostró coincidencias con un patrón correspondiente a las proporciones registrado en la base de datos, sin embargo, debido a que se pudo haber formado compuestos mas simples, se comparo el espectro medido con combinaciones de las diferentes especies y se encontró varias coincidencias de los picos del espectro medido y las especies correspondientes a los espectros mostrados en Figura 2.7, Figura 2.8, Figura 2.9 y Figura 2.10. Esto hace pensar que en la muestra hay una mezcla de las fases de las distintas combinaciones para la formación del compuesto $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

Mediante la utilidad de cálculo de tamaño de grano del software, que utiliza la expresión de Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [1.26]$$

Donde K es un factor comprendido 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.

Se muestra a continuación una tabla donde se expresan los tamaños de partículas de las distintas proporciones estudiadas.

Tabla 2.2 Tamaño de partícula respecto a temperatura de calcinamiento calculados con el software X'Pert HighScore®.

Compuesto	600 °C	900 °C	1200 °C
NdMnO ₃	-	41,4 nm	41,4 nm
SmMnO ₃	-	30,3 nm	20,2 nm
NdFeO ₃	-	99,2 nm	49,6 nm
SmFeO ₃	-	41,3 nm	41,3 nm
Nd _{0,75} Sm _{0,25} Mn _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	-	70,9 nm	49,6 nm

Debido que a menor temperatura de calcinación el espectro DRX no se aprecian picos de intensidad bien definidos impidiendo calcular el tamaño del grano, no obstante, para las temperaturas mayores es posible hacer el cálculo donde se puede apreciar que, en general, el tamaño de la partícula obtenida se encuentra por debajo de los 100nm lo cual indica que el método de síntesis utilizado es adecuado para obtener un tamaño del orden de nanopartícula[20].

2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Las imágenes de Microscopia Electrónica por Transmisión MET fueron tomadas en el Laboratorio de Polímetros de la Universidad Simon Bolívar USB, ubicada en el Valle de Sartenejas, Miranda-Venezuela.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM 1220 con un voltaje acelerador de 100,0kV.



Figura 2.12 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220.

Previo a la etapa de medición, se prepararon las muestras colocando, por separado, una pequeña porción en un frasco de 5ml con 1ml de una solución de agua y etanol para luego llevarla a un ultrasonido por un periodo aproximado de 5 minutos, de modo de acelerar la dilución. Posteriormente, con un gotero, se colocó una gota de esta solución en una rejilla de cobre hasta la evaporación de la solución, este procedimiento fue repetido para cada muestra. Para tomar las micrografías se siguió el protocolo correspondiente para el uso del microscopio electrónico.

En la Figura 2.13 se observa que la muestra está compuesta de partículas definidas de diversos tamaños que varían de 5 a 50nm, en general, son partículas polimorfas y se presentan en aglomerados.

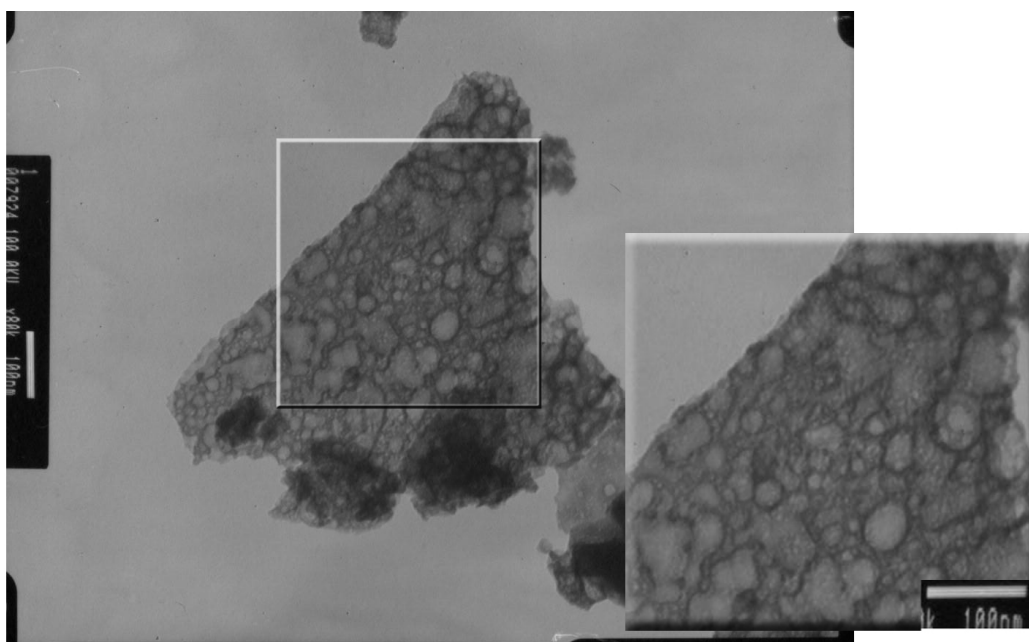


Figura 2.13 Micrografía de $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 2.14 se observa que la muestra está compuesta de partículas de tamaño y forma más uniforme que las mostradas en la Figura 2.13, los tamaños de partículas son inferiores a 100nm (de 30 a 100nm) y se encuentran separadas unas de otras.

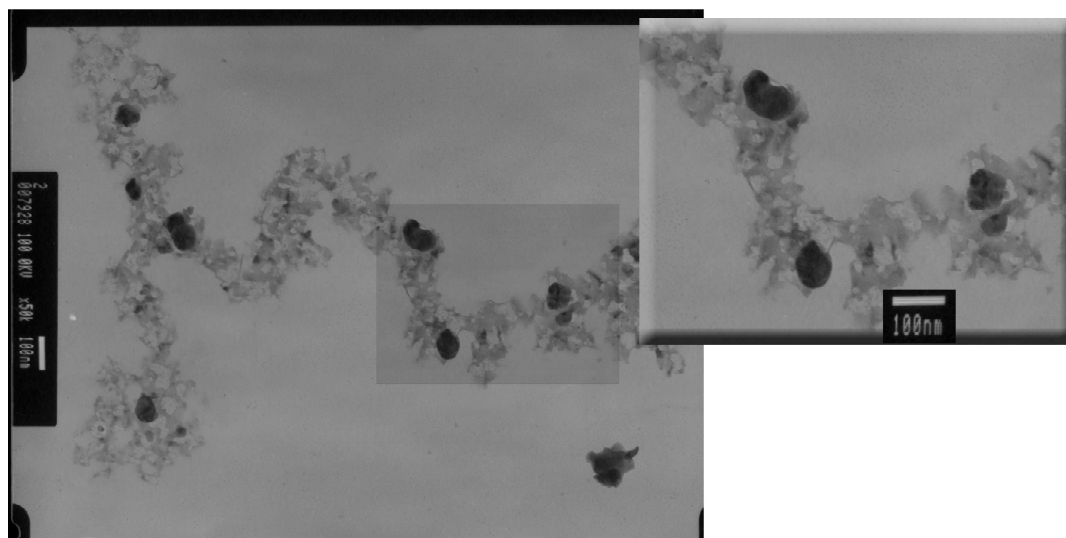


Figura 2.14 Micrografía de $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra de la Figura 2.15 presenta diversos tamaños de partículas que puede variar de 5 a 100nm donde la gran mayoría son de 5 a 100nm, además, presentan mayor isomorfismo y se encuentran separadas.

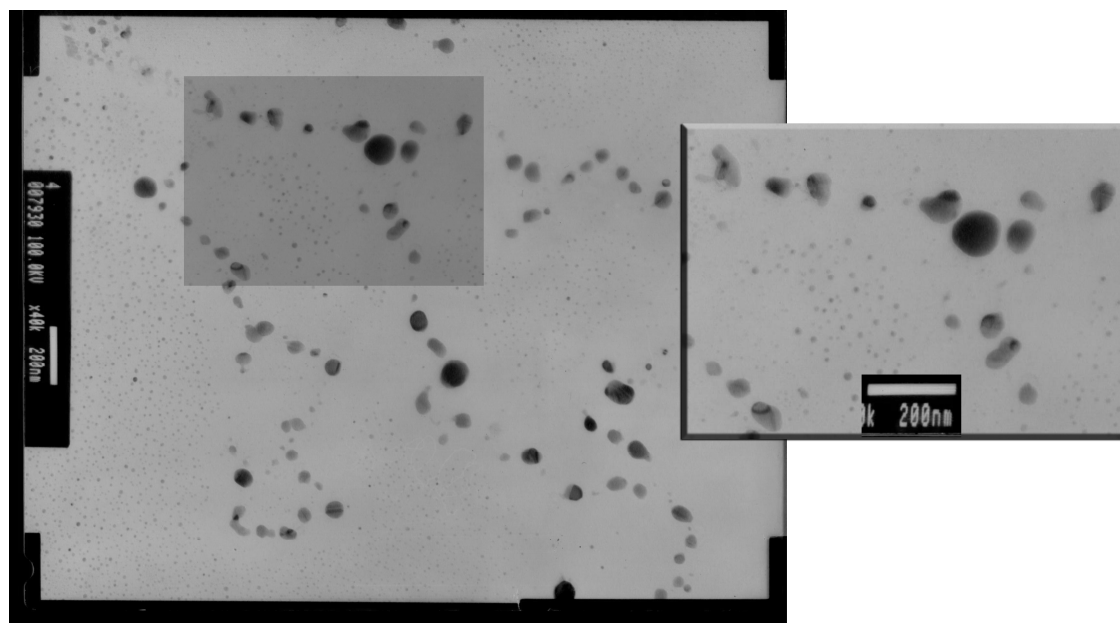


Figura 2.15 Micrografía de NdFeO_3 calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa en la Figura 2.16 partículas de tamaño del orden de 20 a 110nm y menores a 20nm en poca cantidad, son isomorfas y están separadas entre si. En general, las muestras calcinadas a menor temperatura tienden a estar aglomeradas, característica que se elimina al aumentar dicha temperatura.

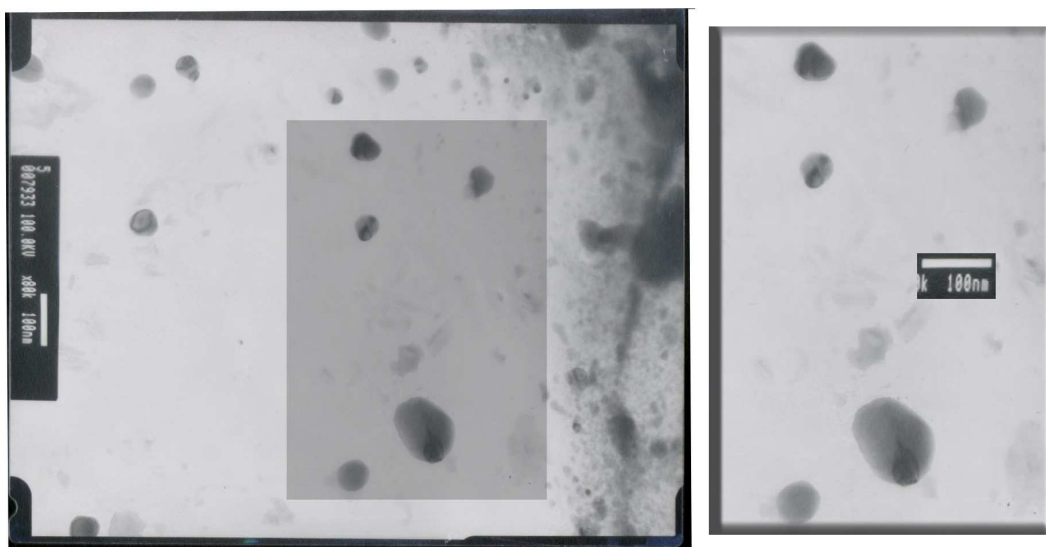


Figura 2.16 Micrografía SmFeO_3 calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

A continuación (Tabla 2.3 **Tamaño de partícula obtenidas por MET.**) se resumen los datos obtenidos de las micrografías:

Tabla 2.3 Tamaño de partícula obtenidas por MET.

Muestra	Temperatura de calcinamiento $^\circ\text{C}$	Tamaño de partícula
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	600	5 a 50nm
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	900	30 a 100nm
NdFeO_3	1200	5 a 100nm
SmFeO_3	1200	20 a 110nm

2.2.3 Espectroscopia resonancia paramagnética (RPE).

Las medidas de resonancia paramagnética electrónica RPE fueron tomadas en el Laboratorio de Materia Condensada del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC ubicado en Altos de Pipe, Miranda-Venezuela.

El equipo utilizado fue un espectrómetro marca BRUKER® modelo EMX.

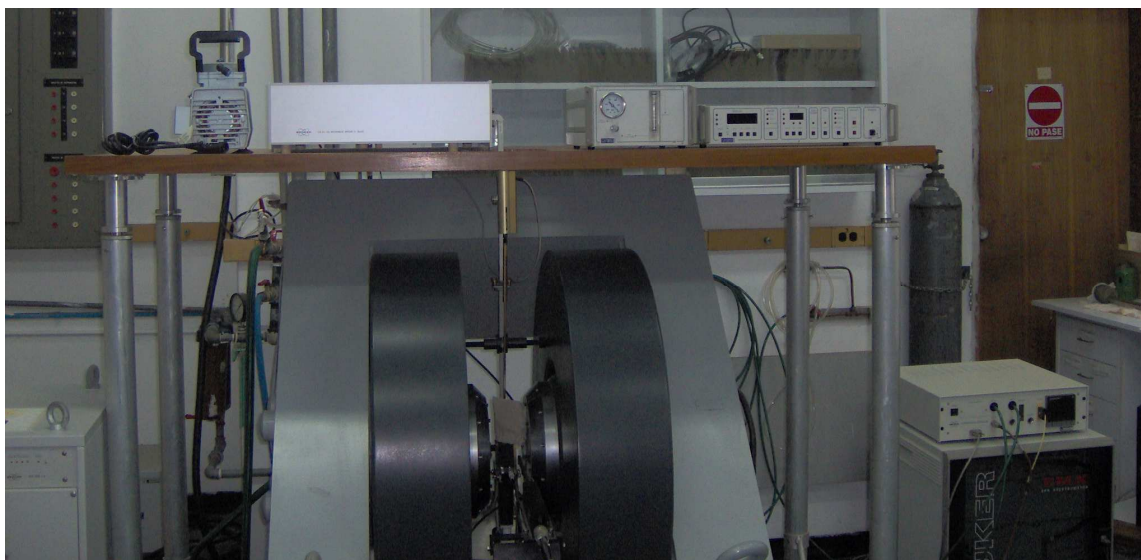


Figura 2.17 Espectrómetro BRUKER modelo EMX.

La preparación de las muestras para la medición consiste en colocar una pequeña porción en un tubo de vidrio para EPR para ser pesada y luego colocarla en la cavidad resonante del EPR. Para realizar las medidas se siguió el protocolo correspondiente para las mediciones de resonancia paramagnética electrónica en función de la temperatura.

Las condiciones de para las medidas de EPR fueron:

- Campo magnético: 10.000 gauss.
- Frecuencia de microondas: $9,51 \pm 0,01$ GHz.

De los espectros EPR obtenidos, se calcularan el factor giromagnético ó de Lande y la dependencia del comportamiento a medida que la temperatura varia. A continuación se muestran los gráficos de las medidas.

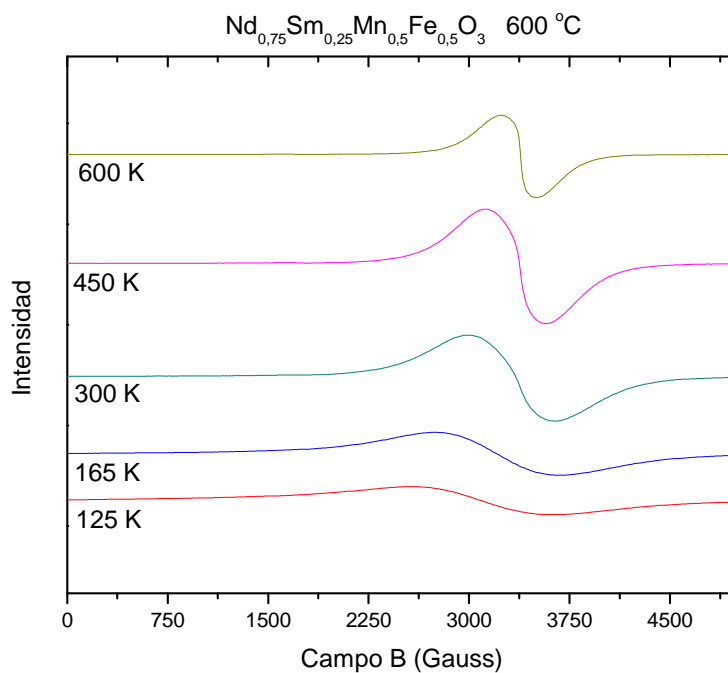


Figura 2.18 Evolución de los espectros EPR del $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ en función a la temperatura.

La Figura 2.18 muestra los espectros EPR del $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ y su evolución cuando son medidas a diferentes temperaturas, se observa que el ancho de la señal es inversamente proporcional al aumento de la temperatura. En la Figura 2.19 se observa un acercamiento de una absorción extra de la muestra que aparece en altas temperaturas (mostradas en la leyenda), su absorción y ancho de campo es muy pequeña en comparación con las de la Figura 2.18, pero está bien definida y corresponde a otro valor del factor giromagnético (aprox. 3,96).

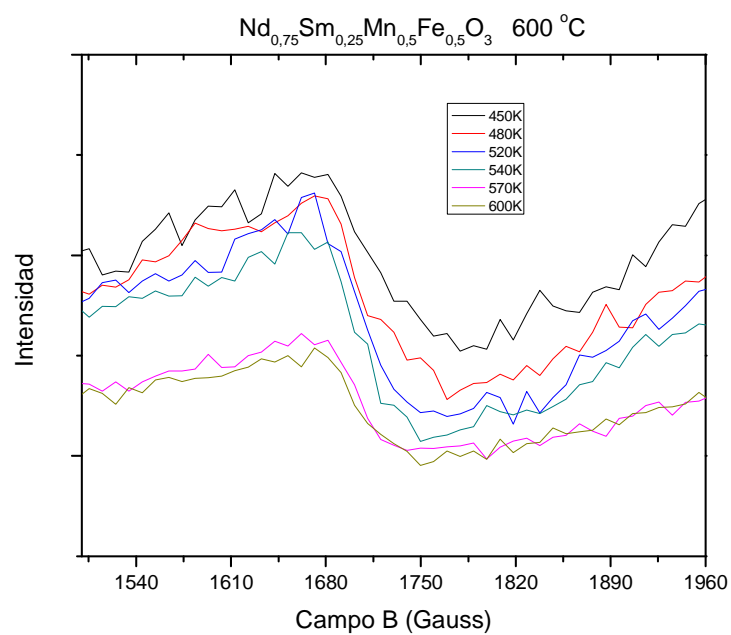


Figura 2.19 Acercamiento de algunos de los espectros RPE del $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ en función a la temperatura.

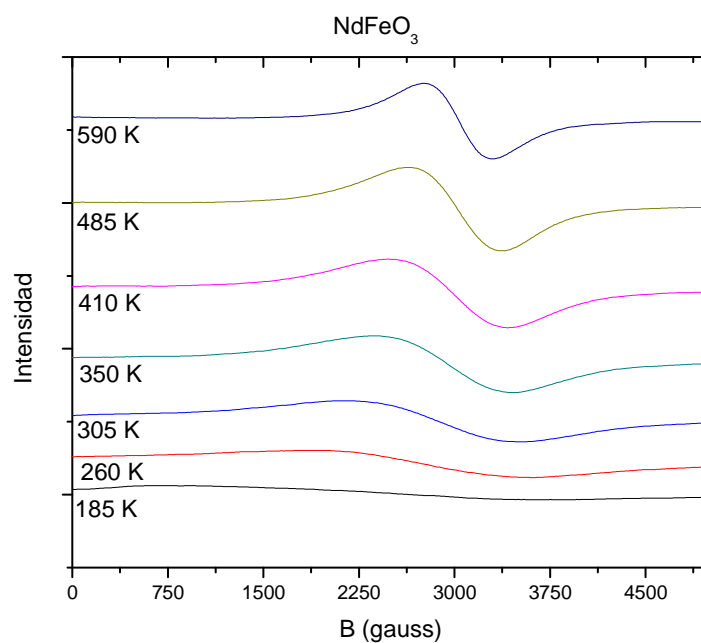


Figura 2.20 Evolución de espectros de RPE del NdFeO_3 en función de la temperatura.

La perovskita NdFeO_3 también absorbe señal y su patrón se observa en la Figura 2.20 cuyo comportamiento muestra que el ancho de la diferencia de campo pico-pico disminuye a medida que la temperatura aumenta.

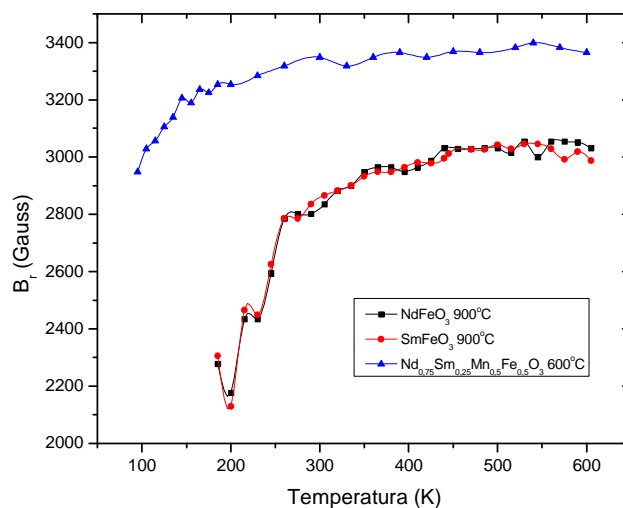


Figura 2.21 Campo remanente.

El campo remanente de las muestra aumenta proporcionalmente a la temperatura como se observa en la Figura 2.21.

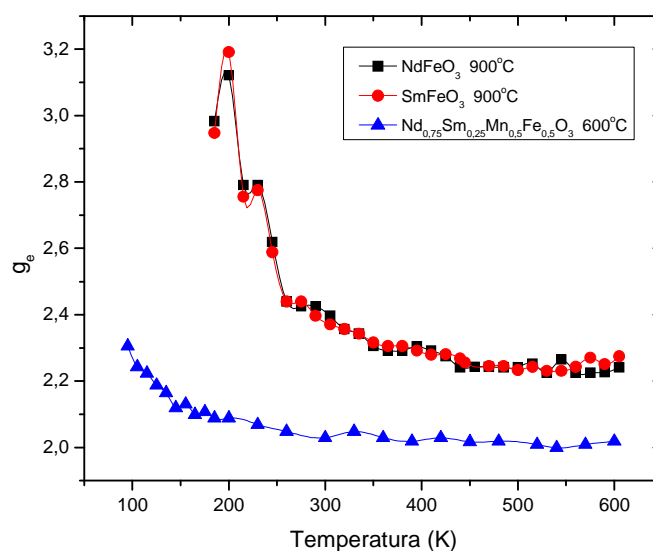


Figura 2.22 Factor giromagnético g_e .

Para observar el comportamiento del factor giromagnético se hizo la grafica mostrada en la Figura 2.22 . Para las ferritas, el factor tiene un valor que disminuye a medida que aumenta la temperatura y al llegar a temperaturas un poco superior a la ambiente, el factor tiende a ser constante, este mismo comportamiento es observado en el compuesto $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, pero con la diferencia de que la variación de este factor permanece en un rango menor al de las ferritas y su valor esta mas próximo al del electrón libre (aprox. 2,0023). Como el valor del factor giromagnético es mayor al del electrón libre (menores a 2,0023) indica que la muestra tiene deficiencia de radicales[28] (centros huecos), ya que esto hace que el campo magnético remanente aparezca en un valor inferior.

La dependencia del ancho de línea del campo pico-pico en función de la temperatura para algunas de las concentraciones se observan en la Figura 2.23. se puede ver que para las ferritas hay un cambio en el comportamiento para valores próximos a 200 K posiblemente de paramagnético a antiferromagnético.

Para entender dicho comportamiento, la ecuación modificada por Silva y colaboradores[33]

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) e^{-j \frac{T_f}{T}} \quad [1.27]$$

ayuda a entender como es esta transición, en la cual, ΔH_{pp} es el ancho de línea pico-pico de la resonancia, ΔH_{∞} contiene información referente a la concentración de iones magnéticos en el sistema y el tipo de interacción que domina en el comportamiento de la señal de resonancia a temperaturas superiores a la temperatura de transición y es el ancho de línea pico-pico a una temperatura muy elevada, θ es la temperatura de Curie-Weiss, T es la temperatura, dependiendo del tipo de transición que ocurre en el sistema, j asume valores de 1 o -1 y T_f es la temperatura de congelamiento.

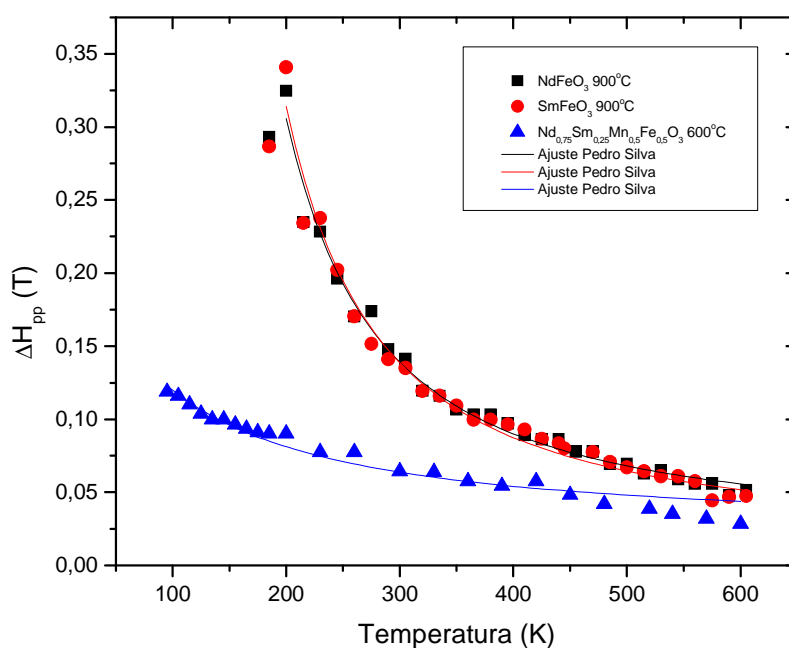


Figura 2.23 Ajuste de la grafica por ajuste Pedro Silva.

A continuación se tabulan en la Tabla 2.4 los datos obtenidos del ajuste por la ecuación [1.28].

Tabla 2.4 Constantes características de las muestras según ajuste Pedro Silva.

Compuesto	j	ΔH_{∞} (gauss)	θ (K)	T_f (K)
NdFeO_3	1	163 ± 1	-655 ± 64	-295 ± 17
SmFeO_3	1	115 ± 1	-1063 ± 104	-293 ± 20
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	1	209 ± 1	-740 ± 53	38 ± 4

Las temperaturas de Curie θ son negativos, que indica la presencia dominante de interacciones del tipo antiferromagnéticas [9]. Al ser el parámetro j positivo, es indicativo de que puede existir una transición del comportamiento paramagnético al vidrio espín, en particular para las ferritas ocurre a una temperatura del orden de 200K y en el caso de $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, posiblemente ocurra a temperaturas menores a 95 K.

2.2.4 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

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 Princeton Applied Research modelo 155, provisto de un electroimán marca VARIAN® modelo 922550 y un gaussímetro marca F.W. BELL modelo 5180.



Figura 2.24 Equipo de Magnetometría de Muestra Vibrante.

Para la medida de la histéresis magnética, se peso una pequeña porción de la muestra en una capsula, luego, se relleno 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.

A continuación se muestran las curvas de histéresis magnética de las medidas del magnetómetro.

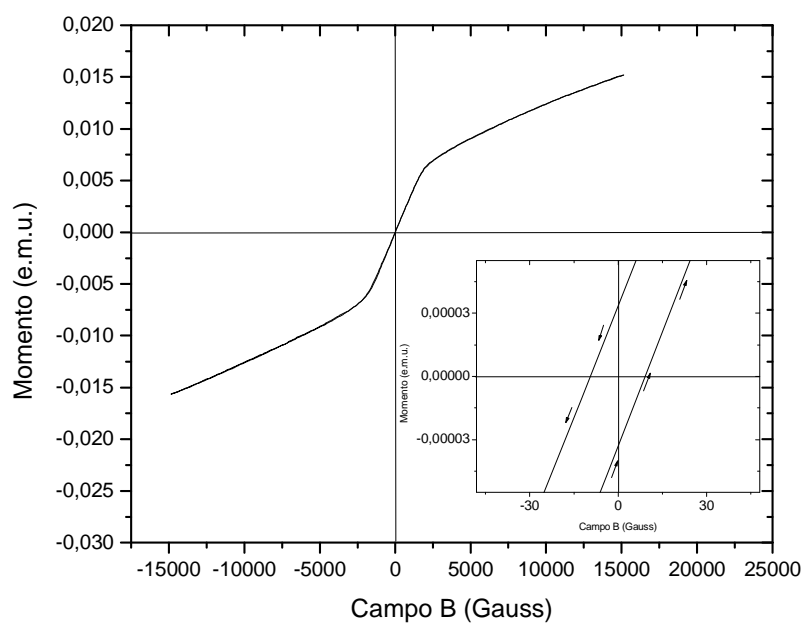


Figura 2.25 $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ $600\text{ }^\circ\text{C}$.

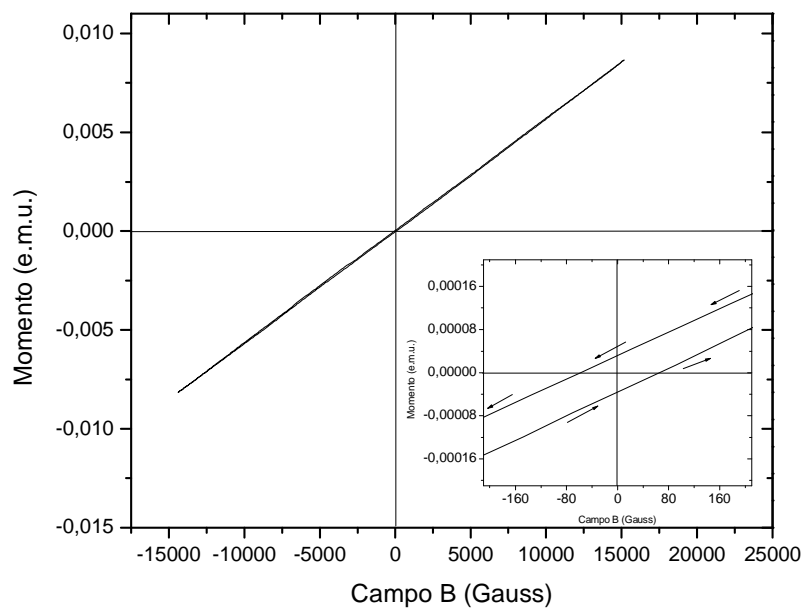
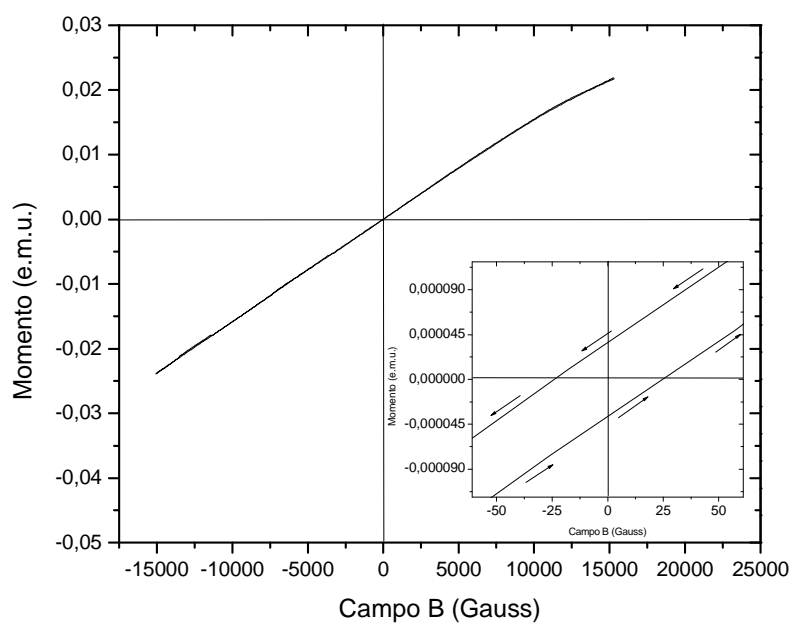
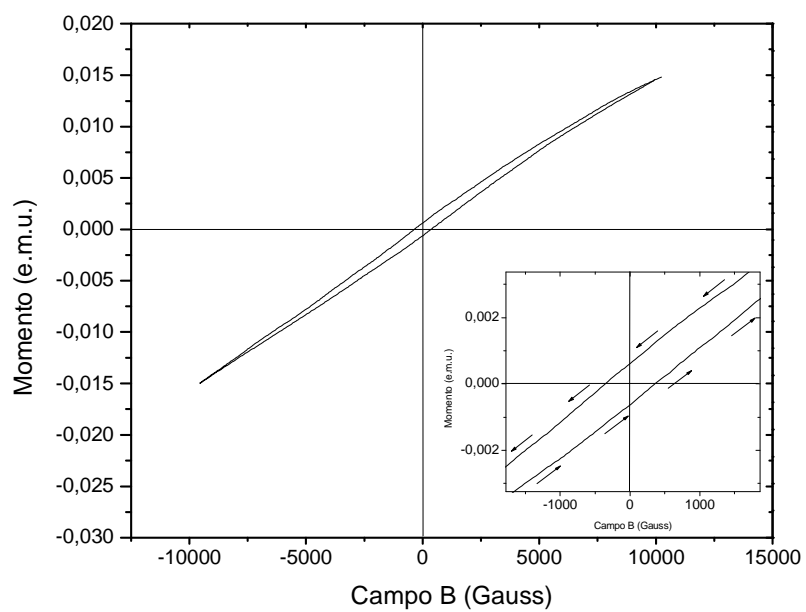


Figura 2.26 $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 2.27 $\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ $1200\text{ }^\circ\text{C}$.Figura 2.28 NdFeO_3 $900\text{ }^\circ\text{C}$.

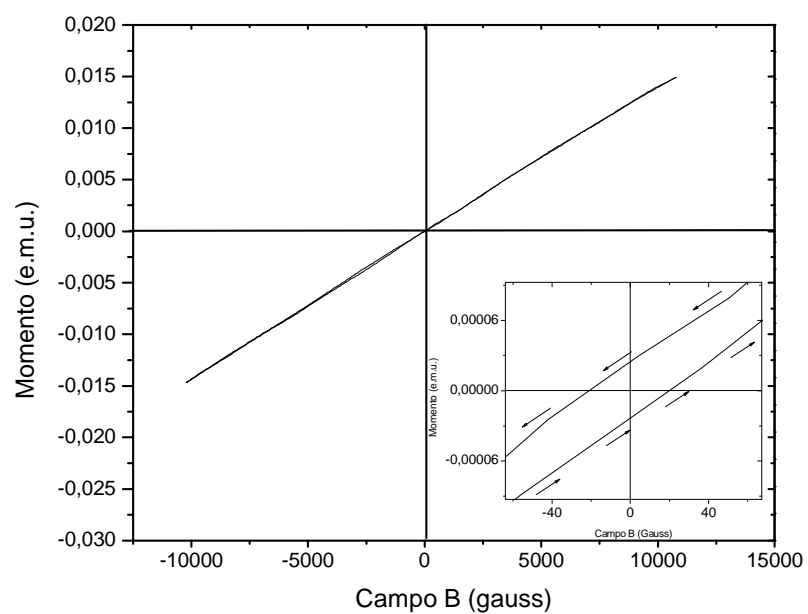


Figura 2.29 NdMnO₃ 900 °C.

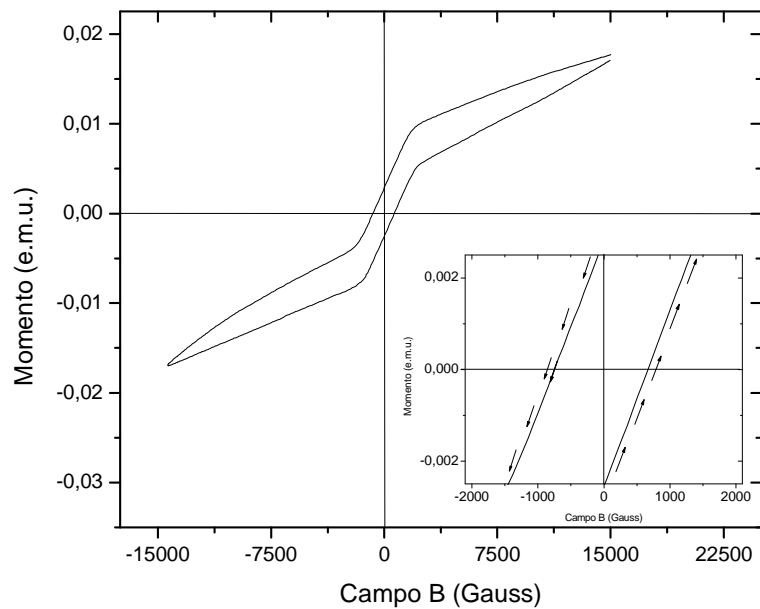


Figura 2.30 SmFeO₃ 900 °C.

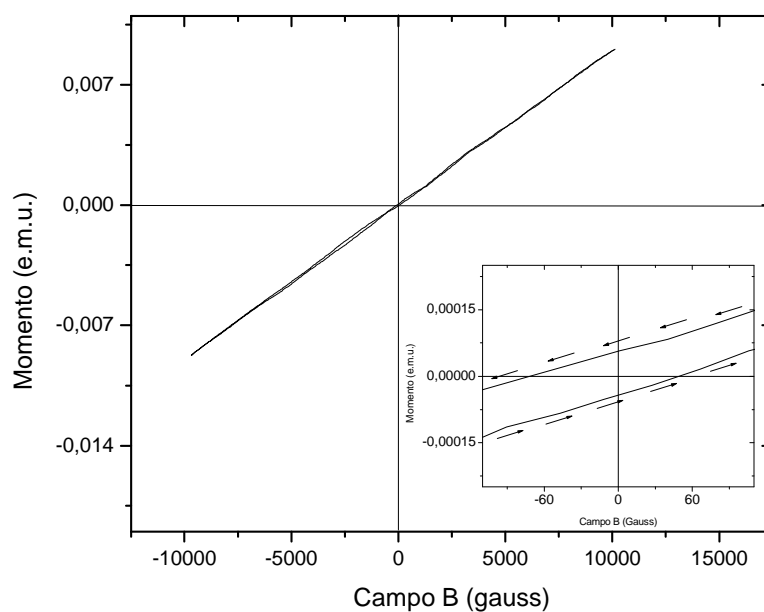


Figura 2.31 SmMnO_3 900 °C.

Tabla 2.5 Magnetización remanente y campo coercitivo de las muestras.

Compuesto	Temperatura de calcinamiento (°C)	M_r ($\times 10^{-5}$ e.m.u.)	H_c^6 (Oe)	Masa $\pm 0,1$ (mg.)	$X \pm 0,001$ (e.m.u. gr. ⁻¹)
NdFeO_3	900	60,70	359,00	51,5	0,012
NdMnO_3	900	0	0	19,3	0
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	600	3,31	9,69	17,4	0,002
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	900	3,21	55,00	22,3	0,001
$\text{Nd}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	1200	3,63	24,42	35,2	0,001
SmFeO_3	900	284,00	754,90	35,5	0,08
SmMnO_3	900	5,46	71,60	18,7	0,003

El comportamiento general de las muestras medidas, presumiblemente, es característico de los materiales blandos⁷ exceptuando los compuestos de ferrita

⁶ $H_c = B$ en el vacío, $B = B(\omega, t)$ con $\omega = 2,5 \times 10^{-4}$ Hz

⁷ Material que se imana fácilmente y tiene una alta permeabilidad magnética.

(Figura 2.28 y Figura 2.30), las cuales muestran campo coercitivo y magnetización remanente característico de este tipo de aleaciones que, comparadas con las demás muestras, es superior en 2 órdenes de magnitud. Para las muestras medidas, no se alcanza la saturación en ninguno de los casos, ya que es posible que este se consiga a campos magnéticos de valor superior de 15.000 gauss. A la temperatura ambiente, tanto la magnetización remanente como la susceptibilidad son positivas y de pequeño valor, acorde con el comportamiento paramagnético.

Los resultados obtenidos por los diversos análisis realizados a las muestras en cuanto a su estructura cristalina y comportamiento magnético demuestran que para las perovskitas sintetizadas de la forma ABO_3 poseen estructuras ortorrómbicas consecuentes con este tipo de estructura. En cuanto a su forma, no presenta variación en su forma ovaladas con tendencia a la forma esférica al disminuir su tamaño. Se observa mayor disgregación de las partículas al aumentar la temperatura de calcinamiento, dicho comportamiento también lo tiene la perovskita tipo $A_{(1-x)}A'_{(x)}B_{(1-y)}B'_{(y)}O_3$, la inhomogeneidad de las muestras a bajas temperaturas de calcinamiento hace que los espectros correspondientes aparezcan con ruido. Respecto al comportamiento magnético, todas muestran algún tipo de interacción con campos magnéticos aplicados, estas pueden diferir un poco ya que esta propiedad depende a la estructura electrónica de los elementos presentes en el compuesto, así, las manganitas tienen reacción distinta a las ferritas y cada una de estas presentan deferencias, debidas a la presencia de el neodimio o samario constituyente de la perovskita.

3 Conclusiones

- Se puede obtener el sistema $\text{Nd}_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en sus distintas proporciones a través del método sol-gel.
- Para los compuestos NdFeO_3 y SmFeO_3 , a temperaturas menores a 300K, el sistema presento una disminución del ancho de línea de resonancia, comportamiento que puede ser atribuido a una transición de fase paramagnética para la fase vidrio de espín.
- Los valores obtenidos para el parámetro de Curie-Weiss θ resultaron ser negativo lo que nos indica sobre una posible interacción del tipo antiferromagnética.
- Medidas de magnetización en función del campo B en los diferentes compuestos, a temperatura ambiente, mostraron bajo valor del campo coercitivo y comportamiento característico de los materiales blandos indicativo de sistemas nanométricos.



4 Recomendaciones

- Sintetizar las muestras usando agua desionizada para mejorar la hidrólisis y condensación de los compuestos involucrados para garantizar la pureza de la muestra.
- Realizar las medidas de los espectros DRX con un equipo de mejor resolución (Small Angle X Difracción, SAXD) en el caso de las muestras calcinadas a temperatura de 600 °C para mejorar dicho espectro.
- 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.
- Realizar medidas de magnetización como función de la temperatura en campo y sin campo (FC y ZFC) en un susceptómetro SQUID con la finalidad de confirmar la presencia de alguna transición de fase paramagnética a la fase vidrio de espín y realizar medidas de efecto Mossbauer para permitir obtener el valor de la valencia del hierro en el sistema en estudio.

5 Bibliografía

- [1] Shaviv R., Westrum E. F., Sayer M., Yu X., Brown R. J. C., Heyding R. D., Weir R. D. ,(1987). Specific heat of a high-Tc perovskite superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$. The Journal of Chemical Physics 87(8): 5040-5041.
- [2] Quiñones J., NG Y., Zambrano A., Películas gruesas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ como sensores de etanol, Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 2007, 27 (1), 52-58.
- [3] Korzhik M., Lecoq P., Search of new scintillation materials for nuclear medicine applications, Jun 2001, 48, 628 - 631, ISSN: 0018-9499.
- [4] Limonov M., Lee S. , Masui T. , Uchiyama H. , Tajima S. , Yamanaka A., Superconductivity-induced phononic effects in high-temperature superconductors: Raman study, physica status solidi, Volume 1, Issue 11, 3077–3080, Nov 2004
- [5] Lui L.G, post oxide phase of phosphorite and enstatite. Geophys.res. left. 2, (1975) 284-96.
- [6] Hazen R.M. Perovskite. Sci Am.,258 (1988) 74-87.
- [7] Navrotsky A., Weinder D.J., Perovskite: a structure of great interest to geophysics and material science. Am. Geophys. Union monograph. 45, Washington D.C. (1989).
- [8] Galasso F.S., Structure, properties and preparation of perovskite type compound. Pergamon Press. London (1969).
- [9] Náráy-Szabó S.V., Der strukturtyp des perovskite (CaTiO_3), NaturWiss,31, 202-3 (1993).
- [10] Lloyd J., Mitchinson J., "What's the commonest material in the world".QI: The Book of General Ignorance. Faber & Faber. ISBN 0-571-23368-6.
- [11] Rao C.N.R, Raveau B., Colossal magnetoresistance, merge ordering and related properties of manganese oxides, World scientific, Singapure (1999).
- [12] Mailadil S., Dielectric materials for wireless communication, editorial Elsevier, first edition, 2008, págs. 162 - 164 ISBN 9780080453309.
- [13] Megaw H.D., Crystal structures: a working aproach. W.B.sounders Co., Philadelphia (1973).

- [14] Goldschmidts V.M., Skrifer Norks videnskapas Akadem. Oslo I mater nat. K1 8 (1926).
- [15] Reaney I.M., Colla E.L., & Satter N., Jpn J Appl Phys, 33 3484-3990 (1994).
- [16] Uvic R., Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites, J. Am. Ceram. Soc., vol. 90, no. 10, pp. 3326–3330, 2007.
- [17] Knobel M., Socolovsky L.M., Vargas J.M., Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. Revista Mexicana de Física E 50 (1) 8–28, 2004.
- [18] Sánchez R., Zysler R., Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones. Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, ciencia hoy, vol 15 n° 85, 2005.
- [19] Mantilla J., Tesis de Maestría. Universidad de Los Andes. (1999)
- [20] Kennett M. P., Tesis de Doctorado. Universidad de Boston. USA. (2002).
- [21] Toulouse G., Commun. Phys. 2: 115. (1977).
- [22] Mac Millan J. A., Paramagnetismo Electrónico. Monografía editada por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D. C. (1975).
- [23] Mantilla J., Tesis de Doctorado. Universidade de Sao Paulo. (2004).
- [24] Montenegro F., Tesis de Doctorado. Universidad Federal de Pernanbuco. (1988).
- [25] Chowdhury. Spin Glasses and other Frustrated Systems. World Scientific Publishing. Singapur. Pag 283. (1986).
- [26] Dávila Y., Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes. (2005)
- [27] Almeida J. R. L., Thouless D. J.. J. Phys A. 11: 983. (1978).
- [28] Motoji I., New applications of electron spin resonance, World Scientific Publishing Co, 1993, capítulo 2 ISBN 981-02-1199-6
- [29] Jones Adrian P., Wall Frances, Williams C. Terry, Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits, editorial Chapman & Hall, first edition, 1996, págs. 41 - 47 ISBN 0412610302
- [30] Kittel C., Introduction to Solid State Physics, Jhon Wiley & sons, 7th edition, 1996, capitulos 1,2,14,15 ISBN 0471111813

- [31] Ashcroft N., Mermin D., Solid State Physics, Harcourt Inc, collage edition, capitulos 4-7,31,33 ISBN0030839939
- [32] Brinker J., Scherrer G., SOL-GEL SCIENCE The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press limited, 1990, capitulo 1 ISBN 0-12-134970-5
- [33] Silva P., Fermin J., Chourio M., Betancourt L., Sagredo V., Cryst. Res. Technol. 1/2: 559. (1996).
- [34] Mantilla J. C., Pontuschka W. N., Gamarra L. F., Salvador V. L., Couto S. G., Costa-Filho A. J., Brito G. E. S., Sagredo V., Bindilatti V., Magnetic resonance in the $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ dilute magnetic semiconductor system. Journal of Physics: Condensed Matter 17: 2755-2762. (2005).
- [35] Mydosh J. A., Spin Glasses: an experimental introduction. Edited by Taylor & Francis. (1993).
- [36] Panpae K., Angkaew S., Sritara C., Ngernsuttichaiporn C., An Alkoxide Free Sol-Gel Synthesis of Nanosized TiO_2 , Kasetsart J. (Nat. Sci.) 41: 178 - 185 (2007)
- [37] Mahshid S., Sasani M., Askari M., Afshar N., Lahuti S., Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2006. V. 9, N 2. P. 65-68
- [38] Beh H.G., Irmawati R., Noorhana Y. and Lim K.P., Phase Evolution and Crystallite Size of La Substituted YIG at Different Calcination Temperatures, International Journal of Engineering & Technology IJET/IJENS Vol: 9 No: 9
- [39] Battisha I. K., Physical properties of nanoparticle silica gel doped with cds prepared by sol-gel technique, Fizika a 11 (2002) 2, 61-70 ISSN1330-0008.
- [40] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, Guangtian Zou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309: 307-311. (2007).
- [41] Cullity B.D., Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, 1972).
- [42] Allia P., Coisson M., Knobel M., Tiberto P. y Vinai F., Phys.Rev. B 60 (1999) 12207.

6.2 Rampas de calcinamiento

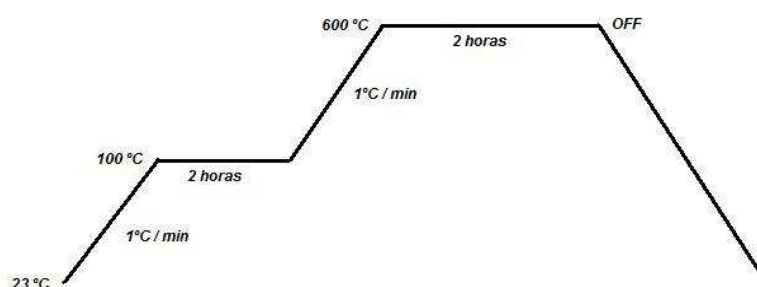


Figura 6.1 Rampa de calcinamiento a 600 °C

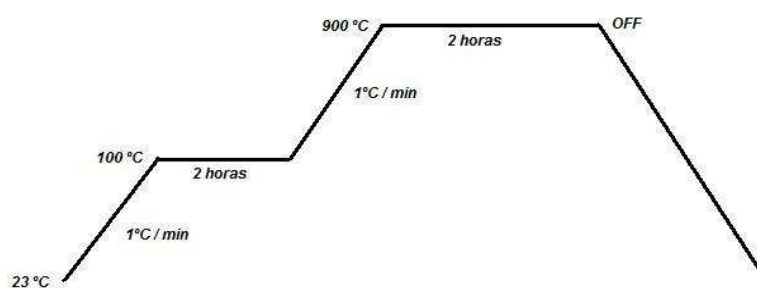


Figura 6.2 Rampa de calcinamiento a 900 °C

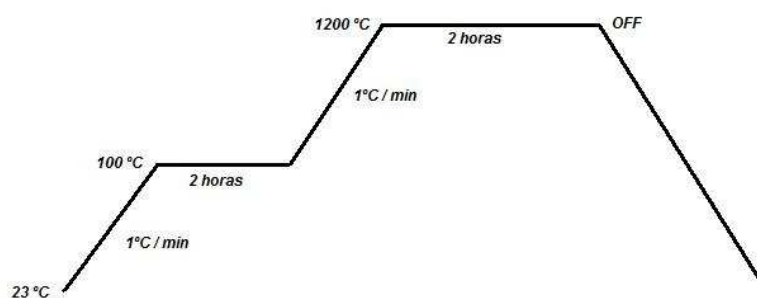


Figura 6.3 Rampa de calcinamiento a 1200 °C

6.3 Cálculos estequiométricos para la síntesis de las muestras.

Tabla 6.1 Peso molecular de los elementos de los compuestos

Elemento	Neodimio Nd	Samarium Sm	Manganeso Mn	Hierro Fe	Carbono C	Oxígeno O	Nitrógeno N	Hidrogeno H
Peso molecular (gr/mol)	92,91	150,35	54,94	55,85	12,01	16	14	1

Tabla 6.2 Peso molecular de los compuestos precursores

Compuesto	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Peso molecular (gr/mol)	444,35	250,94	403,85	386,91

Calculo de los moles para la cantidad de muestra final:

$$\frac{\text{gr. de } Nd_{(1-x)}Sm_{(x)}Mn_{(y-1)}Fe_{(y)}O_3}{PM \text{ } Nd_{(1-x)}Sm_{(x)}Mn_{(y-1)}Fe_{(y)}O_3} = \text{moles de muestra}$$

Calculo de la cantidad de los precursores en gramos:

$$\frac{\left(\frac{\text{relacion molar elementos}}{\text{muestra:precursor}} \right) \times (\text{moles de muestra}) \times \left(\frac{PM \text{ nitrato}}{\text{precursor}} \right)}{\text{pureza del nitrato precursor}} = \left(\frac{\text{gr. de nitrato}}{\text{precursor}} \right)$$

Calculo de la cantidad de acido cítrico:

$$\frac{(\text{moles de muestra}) \times (PM \text{ acido cítrico})}{\text{pureza del acido cítrico}} = (\text{gr.de acido cítrico})$$

Cantidades utilizadas en detalle:

Para $x=1; y=0$ (SmMnO_3)

mol muestra	0,0265	
	gr. calculado	gr. pesado $\pm 0,0001$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,2682	5,2720
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,0641	3,1360
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,4930	2,4969

Para $x=1; y=1$ (SmFeO_3)

mol muestra	0,0118	
	gr. calculado	gr. pesado $\pm 0,0001$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,2493	5,2589
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4,8634	4,9064
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,4840	2,4892

Para $x=0; y=1$ (NdFeO_3)

mol muestra	0,0152	
	gr. calculado	gr. pesado $\pm 0,0001$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6,2832	6,2841
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,9028	5,9126
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,2092	3,2088

Para $x=0; y=0$ (NdMnO_3)

mol muestra	0,0153	
	gr. calculado	gr. pesado $\pm 0,0001$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,9627	4,0510
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,9302	5,9320
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,2241	3,2277

Para $x=0,25; y=0,5$ ($\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sm}_{(x)}\text{Mn}_{(y-1)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_3$)

mol muestra	0,0142	
	gr. calculado	gr. pesado $\pm 0,0001$
Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	6,3342	6,3351
Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	3,6841	3,6855
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	5,8684	5,8726
Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	5,5131	5,5135
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	2,9974	3,0020

6.4 Patrones de difracción registrados en la base de datos

Reference code: 00-025-0747
 PDF index name: Samarium Manganese Oxide
 Empirical formula: MnO₃Sm
 Chemical formula: SmMnO₃
 Second chemical formula: 0.5 (Sm₂O₃ · Mn₂O₃)

Crystallographic parameters

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

a (Å): 5,3580
 b (Å): 5,8250
 c (Å): 7,4830
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density: 7,20
 Volume of cell: 233,55
 Z: 4,00

RIR: 3,50

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Black

General comments: Composition of $\text{SmMnO}_{2.96+/-0.02}$ determined by TGA.
 Structure: (GdFeO_3) structure.

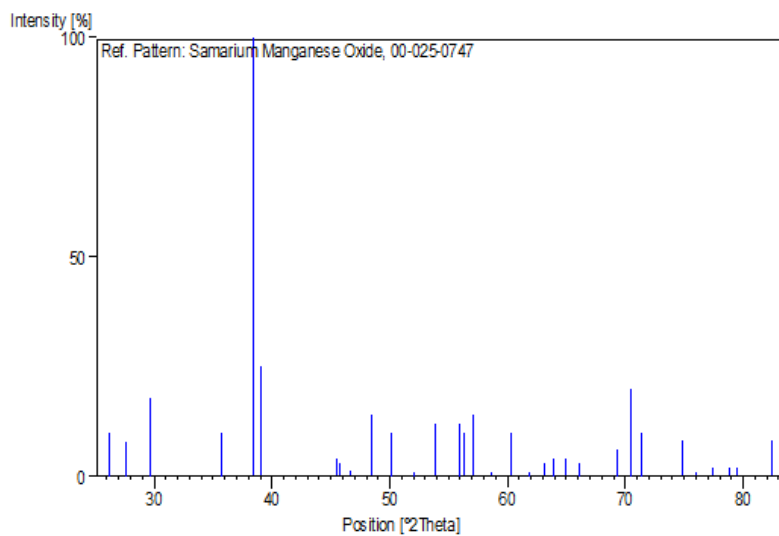
References

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

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,94900	26,184	10,0
2	0	0	2	3,74400	27,645	8,0
3	1	1	1	3,48800	29,719	18,0
4	0	2	0	2,91400	35,753	10,0
5	1	1	2	2,71500	38,473	100,0
6	2	0	0	2,67900	39,011	25,0
7	2	1	1	2,31500	45,461	4,0
8	0	2	2	2,29800	45,816	3,0
9	1	0	3	2,26100	46,610	1,0
10	2	0	2	2,17900	48,474	14,0
11	1	2	2	2,11100	50,141	10,0
12	2	1	2	2,04000	52,014	1,0
13	2	2	0	1,97300	53,921	12,0
14	2	2	1	1,90700	55,947	12,0
15	0	2	3	1,89500	56,333	10,0
16	0	0	4	1,87100	57,121	14,0
17	1	3	0	1,82600	58,664	1,0
18	1	2	3	1,78000	60,335	10,0
19	2	1	3	1,74100	61,833	1,0
20	3	1	0	1,70800	63,164	3,0
21	1	1	4	1,69000	63,915	4,0
22	3	1	1	1,66500	64,992	4,0
23	1	3	2	1,64100	66,063	3,0
24	2	3	0	1,57300	69,314	6,0
25	3	1	2	1,55100	70,441	20,0
26	2	0	4	1,53400	71,340	10,0
27	1	3	3	1,47300	74,784	8,0
28	3	0	3	1,45200	76,057	1,0
29	0	4	1	1,43000	77,442	2,0
30	3	2	2	1,41000	78,751	2,0
31	1	1	5	1,39900	79,493	2,0
32	0	4	2	1,35700	82,474	8,0

Stick Pattern



Reference code: 00-008-0149

PDF index name: Iron Samarium Oxide

Empirical formula: FeO_3Sm

Chemical formula: SmFeO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

Space group: Pbnm

Space group number: 62

a (Å): 5,3940

b (Å): 5,5920

c (Å): 7,7110

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density: 7,26

Volume of cell: 232,59

Z: 4,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 39-1490.
 Color: Red-brown
 General comments: 2 Data from Geller.
 Probably b line from (112).
 Keith and Roy quot indices for a tetragonal cell and give intensities determined with a diffractometer.

References

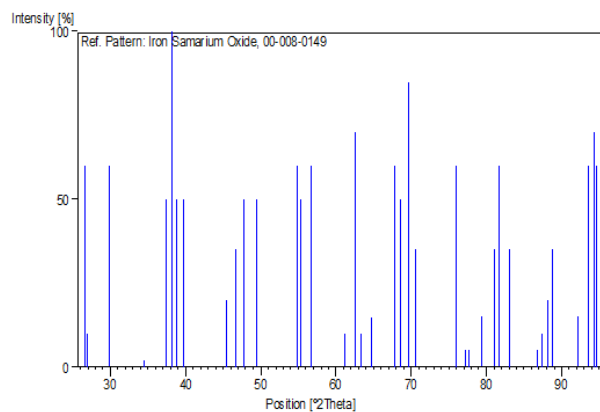
Primary reference: Geller, Wood., *Acta Crystallogr.*, **9**, 563, (1956)
 Powder data: Keith, Roy., *Am. Mineral.*, **39**, 1, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,87400	26,700	60,0
2	0	0	2	3,84100	26,934	10,0
3	1	1	1	3,46600	29,912	60,0
4				3,01500	34,517	2,0
5	0	2	0	2,79400	37,344	50,0
6	1	1	2	2,73600	38,166	100,0
7	2	0	0	2,69500	38,770	50,0
8	0	2	1	2,62900	39,784	50,0
9	2	1	1	2,31600	45,440	20,0
10	0	2	2	2,26000	46,632	35,0
11	2	0	2	2,21100	47,728	50,0
12	1	1	3	2,13700	49,490	50,0
13	2	2	0	1,94200	54,853	60,0
14	0	0	4	1,92500	55,379	50,0
15	2	2	1	1,88400	56,691	60,0
16	1	3	0	1,76000	61,094	10,0
17	1	3	1	1,72100	62,632	70,0
18	3	1	0	1,70400	63,329	10,0
19	3	1	1	1,67200	64,687	15,0
20	1	3	2	1,60300	67,838	60,0
21	0	2	4	1,58800	68,567	50,0
22	3	1	2	1,56600	69,668	85,0
23	2	2	3	1,55000	70,494	35,0
24	1	3	3	1,45400	75,933	60,0
25	1	1	5	1,43400	77,186	5,0
26	2	3	2	1,42700	77,635	5,0
27	0	4	0	1,40000	79,424	15,0
28	0	4	1	1,37700	81,024	35,0
29	2	2	4	1,36800	81,669	60,0
30	0	2	5	1,35000	82,996	10,0
31	4	0	0	1,34900	83,072	35,0
32	2	1	5	1,30200	86,790	5,0
33	3	3	0	1,29500	87,377	10,0
34	0	0	6	1,28500	88,232	20,0
35	1	4	2	1,27800	88,842	35,0
36	2	4	0	1,24200	92,144	15,0
37	0	4	3	1,22800	93,509	60,0
38	3	3	2	1,22700	93,608	60,0

39	1	1	6	1,22000	94,311	70,0
40				1,21700	94,616	60,0

Stick Pattern



Reference code:	00-008-0168
PDF index name:	Neodymium Iron Oxide
Empirical formula:	FeNdO ₃
Chemical formula:	NdFeO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
a (Å):	5,4410
b (Å):	5,5730
c (Å):	7,7530
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density:	7,01
Volume of cell:	235,09
Z:	4,00

RIR:	-
------	---

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic
Quality:	Blank (B)

Comments

Color: Black, red brown
 General comments: Keith and Roy quote indices for a tetragonal cell, and give intensities determined with a spectrometer.
 Structure: Space group is possibly `Pbnm` or `Pbn21`. Isostructural with $GdFeO_3$.

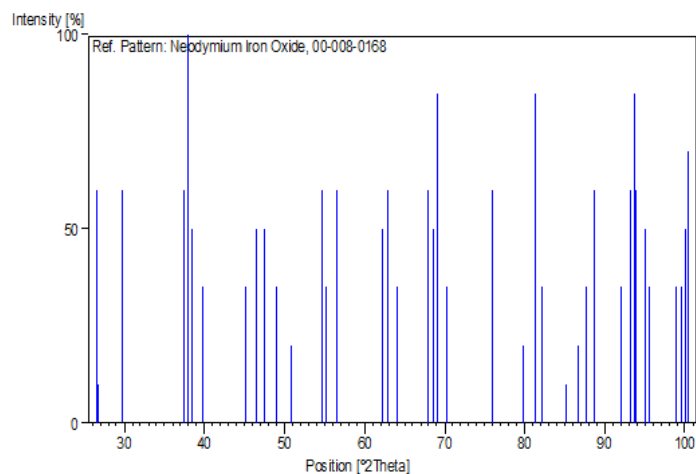
References

Primary reference: Geller, Wood., *Acta Crystallogr.*, **9**, 563, (1956)
 Additional pattern: Keith, Roy., *Am. Mineral.*, **39**, 1, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,89400	26,560	60,0
2	0	0	2	3,86700	26,749	10,0
3	1	1	1	3,48200	29,772	60,0
4	0	2	0	2,78300	37,497	60,0
5	1	1	2	2,74600	38,022	100,0
6	2	0	0	2,71500	38,473	50,0
7	0	2	1	2,62400	39,863	35,0
8	2	1	1	2,32800	45,193	35,0
9	0	2	2	2,26500	46,523	50,0
10	2	0	2	2,22400	47,432	50,0
11	1	1	3	2,15400	49,073	35,0
12	1	2	2	2,08500	50,811	20,0
13	2	2	0	1,94600	54,731	60,0
14	0	0	4	1,93300	55,130	35,0
15	2	2	1	1,89000	56,495	60,0
16	1	1	4	1,73400	62,110	50,0
17	1	3	1	1,71600	62,835	60,0
18	3	1	1	1,68500	64,128	35,0
19	1	3	2	1,60200	67,886	60,0
20	0	2	4	1,58900	68,518	50,0
21	3	1	2	1,57600	69,163	85,0
22	2	2	3	1,55500	70,233	35,0
23	1	3	3	1,45400	75,933	60,0
24	0	4	0	1,39400	79,835	20,0
25	2	2	4	1,37400	81,237	85,0
26	4	0	0	1,36100	82,180	35,0
27	4	1	0	1,32100	85,241	10,0
28	4	1	1	1,30400	86,624	20,0
29	0	0	6	1,29200	87,631	35,0
30	3	3	1	1,28100	88,579	60,0
31				1,24300	92,049	35,0
32	3	3	2	1,23200	93,114	60,0
33	1	1	6	1,22600	93,708	85,0
34	2	4	1	1,22400	93,908	60,0
35	2	2	5	1,21300	95,026	50,0
36	4	2	1	1,20800	95,545	35,0
37	4	1	3	1,17700	98,926	35,0
38	0	2	6	1,17200	99,499	35,0
39	2	0	6	1,16700	100,081	50,0
40				1,16400	100,434	70,0

Stick Pattern



Reference code: 00-025-0565
 PDF index name: Manganese Neodymium Oxide
 Empirical formula: MnNdO_3
 Chemical formula: MnNdO_3

Crystallographic parameters

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

a (Å): 5,4080
 b (Å): 5,7880
 c (Å): 7,5550
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

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

RIR: 2,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Black
 General comments: Composition of $\text{NdMnO}_{2.97+/-0.02}$ determined by TGA.
 Structure: (GdFeO_3) structure.

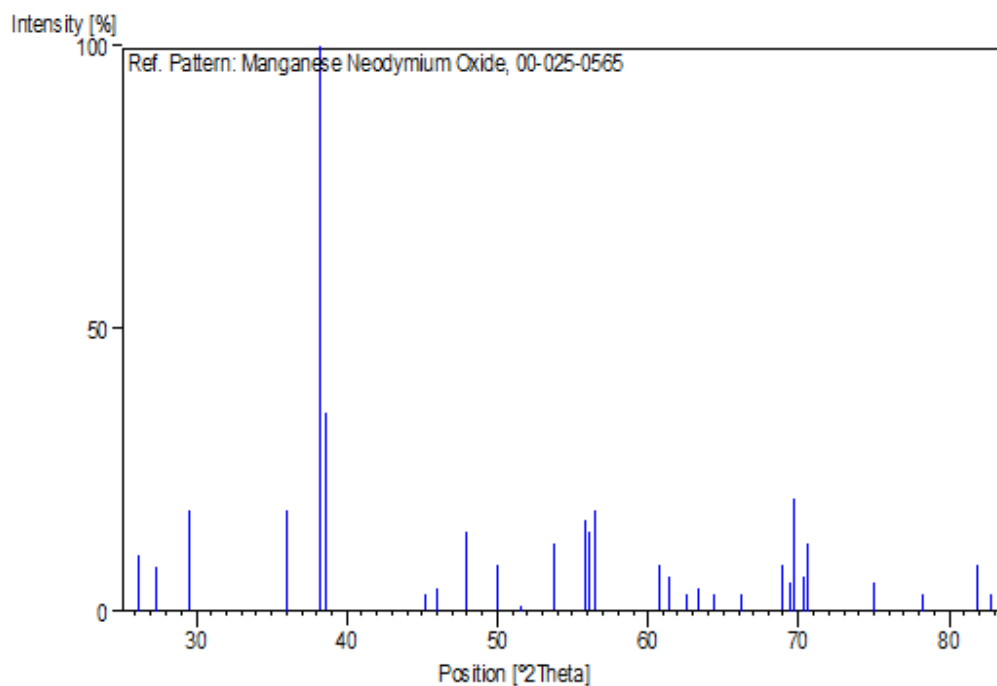
References

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

Peak list

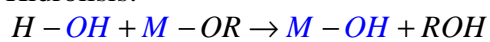
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,95600	26,137	10,0
2	0	0	2	3,78000	27,377	8,0
3	1	1	1	3,50200	29,598	18,0
4	0	2	0	2,89400	36,009	18,0
5	1	1	2	2,73000	38,253	100,0
6	2	0	0	2,70400	38,636	35,0
7	2	1	1	2,33000	45,152	3,0
8	1	0	3	2,29000	45,985	4,0
9	2	0	2	2,19900	48,005	14,0
10	1	2	2	2,11900	49,939	8,0
11	2	1	2	2,05500	51,607	1,0
12	2	2	0	1,97600	53,832	12,0
13	2	2	1	1,91200	55,788	16,0
14	0	2	3	1,90000	56,171	14,0
15	0	0	4	1,88900	56,528	18,0
16	1	3	1	1,76700	60,826	8,0
17	3	0	1	1,75300	61,364	6,0
18	3	1	0	1,72100	62,632	3,0
19	1	1	4	1,70400	63,329	4,0
20	3	1	1	1,67800	64,427	3,0
21	1	3	2	1,63800	66,199	3,0
22	0	2	4	1,58200	68,864	8,0
23	2	3	0	1,57100	69,415	5,0
24	3	1	2	1,56600	69,668	20,0
25	2	2	3	1,55400	70,285	6,0
26	2	0	4	1,54800	70,598	12,0
27	1	3	3	1,47000	74,963	5,0
28	3	2	2	1,41800	78,222	3,0
29	2	2	4	1,36600	81,814	8,0
30	4	0	0	1,35200	82,846	3,0

Stick Pattern

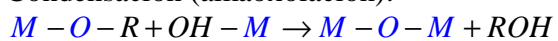


6.5 Mecanismos para la síntesis química de las muestras.

Hidrólisis:



Condensación (alkaoxolación):



Condensación (oxolación):

