



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría En Ciencias (Nanotecnología)

Síntesis y características estructurales de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 .

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias (Nanotecnología).

Presenta:
Jesús Valdés Hernández

Dirigido por:
Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández
Dr. Oracio Navarro Chávez

Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández
Presidente


Firma

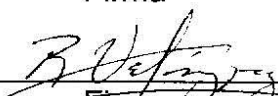
Dr. Oracio Navarro Chávez
Secretario


Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal


Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Suplente


Firma

Dr. Carlos Martín Cortés Romero
Suplente


Firma


Nombre y Firma
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Fecha (19 de Junio de 2018)

RESUMEN

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, que se caracteriza por poseer una magnetoresistencia colosal y un comportamiento medio-metálico a temperatura ambiente, ha generado un gran interés de estudio gracias a sus aplicaciones para dispositivos magnéticos de almacenamiento digital. Una de las rutas de síntesis más utilizadas para la síntesis de este sistema es el método de sol-gel, la gran difusión de los reactivos que se logra, aunado a un gran control sobre la morfología del sistema han convertido a este método en una ruta llamativa para la síntesis de materiales cerámicos. De igual forma, el método hidrotermal asistido por microondas, que logra un calentamiento uniforme a través de toda la solución y su capacidad de llevar a cabo reacciones que no se propician bajo condiciones típicas, convierte a este método en una ruta atractiva. Esta tesis presenta el estudio del efecto que consigue la síntesis del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ por el método combinado de sol-gel y el proceso hidrotermal asistido por microondas. La caracterización de la estructura y microestructura de los polvos preparados por los distintos métodos se logró a partir del método de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrida (SEM).

(Palabras clave: síntesis por sol-gel; calentamiento por microondas; doble perovskita; proceso hidrotermal)

SUMMARY

Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ which is characterized by its colossal magnetoresistance and half-metallic behavior, have drawn attention in view of their application in digital magnetic recording devices. One of the synthesis routes most used for this system is the sol-gel method, the great diffusion of the reagents that is achieved, combined with a great control over the morphology of the system have turned this method into a prominent route of ceramic materials synthesis. Similarly, the hydrothermal microwave-assisted method, which achieves uniform heating throughout the solution and its capability to carry out reactions that are not propitiated under typical conditions, makes this method an attractive route. This thesis presents the study of the effect obtained by the synthesis of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ system by the combined method of sol-gel and the hydrothermal process assisted by microwaves. The characterization of the structure and microstructure of the powders prepared by the different methods was obtained from the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) method.

(Key words: sol-gel synthesis; microwave heating; double perovskite; hydrothermal process)

Para mamá y papá

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Universidad Autónoma de Querétaro, por su apoyo y patrocinio para la realización de este trabajo. Al Instituto de Investigaciones en materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, unidad Morelia, por el apoyo humano, material y técnico durante el desarrollo de esta investigación.

De manera especial agradezco a la Dra. María de los Angeles Cuan Hernández y al Dr. Oracio Navarro Chávez, quienes aceptaron gentilmente dirigir la presente tesis; a la Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes quien, sin su apoyo y seguimiento, este escrito no hubiera sido posible.

Expreso mi gratitud al Dr. Rufino Nava Mendoza, al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo y al Dr. Carlos Martín Cortés Romero por haber sido parte fundamental en mi crecimiento tanto profesional como personal.

Por último, agradezco a toda mi familia, por su tolerancia y apoyo incondicional que siempre me han mostrado y han brindado durante toda mi vida.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 MARCO TEÓRICO.....	14
2.1.1 Doble perovskita Sr_2FeMoO_6	14
2.1.2 Métodos de síntesis.....	17
2.1.2.1 Sol-gel.....	17
2.1.2.2 Reacción por estado sólido.....	27
2.1.2.3 Proceso hidrotermal.....	28
2.2 OBJETIVO PRINCIPAL.....	33
2.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	33
3. METODOLOGÍA	34
3.1.1 Procedimiento experimental.....	34
3.1.1.1 Reactivos utilizados.....	34
3.1.1.2 Equipo utilizado	34
3.1.1.3 Proceso de síntesis.....	35
3.1.1.4 Técnicas de caracterización.....	38
4. RESULTADOS.....	40
4.1 EXPERIMENTOS POR SOL-GEL.....	40
4.1.1 Efecto del pH.....	40
4.1.1.1 DRX	40
4.1.1.2 SEM.....	42
4.1.1.3 EDS	42
4.2 EXPERIMENTOS POR SOL-GEL Y EL PROCESO HIDROTERMAL ASISTIDO POR MICROONDAS	44
4.2.1 Efecto de la presión y temperatura.....	44
4.2.1.1 DRX	44
4.2.1.2 SEM.....	47
4.2.1.3 EDS	48
4.2.2 Efecto del pH.....	54
4.2.2.1 DRX	54
4.2.2.2 SEM.....	54
4.2.2.3 EDS	55
4.2.3 Composición porcentual.....	57
4.3 EXPERIMENTOS POR EL MÉTODO DE PECHINI.....	60

4.3.1	<i>Efecto del pH</i>	60
4.3.1.1	DRX	60
4.3.1.2	SEM.....	61
4.3.1.3	EDS	62
4.3.2	<i>Efecto de la presión y temperatura</i>	65
4.3.2.1	DRX	65
4.3.3	<i>Composición porcentual</i>	66
5.	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.	68
6.	TRABAJOS REALIZADOS DURANTE LA MAESTRÍA.	71
6.1	DISPOSITIVO DE MEDICIÓN EFECTO-HALL PARA MEDIR LA DENSIDAD DE PORTADORES DE CARGA EN MATERIALES CONDUCTORES Y SEMICONDUCTORES.....	71
6.1.1	<i>Marco teórico.</i>	71
6.1.1.1	Efecto Hall.....	71
6.1.1.2	Técnica de van der Pauw.....	72
6.1.1.3	Bobina de Helmholtz.....	76
6.1.2	<i>Resultados y discusión.</i>	80
6.1.2.1	Fuente de 1 μ A de precisión.....	80
6.1.2.2	Campo magnético uniforme.....	81
6.1.2.3	Sistema de adquisición de datos.....	82
6.1.3	<i>Discusión y conclusiones.</i>	83
7.	REFERENCIAS	84
8.	ÁPENDICE	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Tipos de geles que son relevantes para la síntesis de sol-gel.	21
Tabla 3.1 Condiciones del proceso hidrotermal asistido por microondas	36
Tabla 3.2 Condiciones de síntesis para los diferentes experimentos.....	36
Tabla 4.1 Composición porcentual después del proceso hidrotermal.	57
Tabla 4.2 Composición porcentual después del proceso de calcinación.....	58
Tabla 4.3 Composición porcentual después del proceso de reducción.	58
Tabla 4.4 Composición porcentual después del proceso de calcinación.....	66
Tabla 4.5 Composición porcentual después del proceso de reducción.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura cristalina de una doble perovskita.....	14
Figura 2.2 Densidad de estados electrónicos para electrones.....	16
Figura 2.3 La magnetoresistencia eléctrica	16
Figura 2.4 Comparación de los procesos de difusión.....	17
Figura 2.5 Rutas de síntesis en el proceso de sol-gel	18
Figura 2.6 Proceso de nucleación	20
Figura 2.7 Creación de una red polimérica.....	24
Figura 2.8 Método de Pechini	26
Figura 2.9 Comportamiento y crecimiento del gel a pH diferente.	27
Figura 2.10 Comportamiento de la constante dieléctrica	29
Figura 2.11 Diagramas de presión y temperatura.....	30

Figura 2.12 Espectro electromagnético	31
Figura 2.13 Diferencias entre el calentamientos.	32
Figura 3.1 Reactor Synthos 3000.de la marca Anton Paar.....	34
Figura 3.2 Equipo del reactor Synthos 3000	35
Figura 3.3 Diagrama de síntesis general.....	35
Figura 3.4 Difractómetro de rayos X D8 Advance de la empresa Bruker.....	38
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JSM-IT300.....	39
Figura 4.1 Difractograma del experimento SG1.	40
Figura 4.2 Difractograma del experimento SG2	41
Figura 4.3 Imágenes de SEM SG1	42
Figura 4.4 Imágenes de SEM SG2	42
Figura 4.5 EDS del experimento SG2.	43
Figura 4.6 Dispersión individua del experimento SG2.	43
Figura 4.7 Difractograma del experimento MW1	44
Figura 4.8 Difractograma del experimento MW2	45
Figura 4.9 Difractograma del experimento MW3	46
Figura 4.10 Difractograma del experimento MW4	47
Figura 4.11 Imágenes de SEM MW1	47
Figura 4.12 Imágenes de SEM MW2.....	48
Figura 4.13 Imágenes de SEM MW3.....	48
Figura 4.14 Imágenes de SEM MW4.....	48

Figura 4.15 EDS del experimento MW1.....	49
Figura 4.16 Dispersión del experimento MW1.	49
Figura 4.17 EDS del experimento del experimento MW2.	50
Figura 4.18 Dispersión individual del experimento MW2.....	51
Figura 4.19 EDS del experimento del experimento MW3.....	51
Figura 4.20 Dispersión individual del experimento MW3.....	52
Figura 4.21 EDS del experimento del experimento MW4.	53
Figura 4.22 Dispersión individual del experimento MW4.....	53
Figura 4.23 Difractograma del experimento MW5	54
Figura 4.24 Imágenes de SEM del experimento MW5	55
Figura 4.25 EDS del experimento del experimento MW5.....	55
Figura 4.26 Dispersión individual del experimento MW5.....	56
Figura 4.27 Composición porcentual después del proceso hidrotermal.	57
Figura 4.28 Composición porcentual después del proceso de calcinación.	58
Figura 4.29 Composición porcentual después del proceso de reducción.....	59
Figura 4.30 Difractograma del experimento EG1.	60
Figura 4.31 Difractograma del experimento EG2.	61
Figura 4.32 Imágenes de SEM del experimento EG1	61
Figura 4.33 Imágenes de SEM del experimento EG2	62
Figura 4.34 EDS del experimento EG1	62
Figura 4.35 Dispersión individual del experimento EG1	63

Figura 4.36 EDS del experimento EG2	63
Figura 4.37 Dispersión individual del experimento EG2o.	64
Figura 4.38 Difractograma del experimento MW6	65
Figura 4.39 Composición porcentual después del proceso de calcinación.	66
Figura 4.40 Composición porcentual después del proceso de reducción.	67
Figura 6.1 Campo de Hall.	71
Figura 6.2 Configuración rectangular para la técnica de van der Pauw.	73
Figura 6.3 Configuración de una bobina de Halmholtz.	76
Figura 6.4 Coordenadas y variables que describen una espira.	77
Figura 6.5 Circuito para fuente de $1\mu\text{A}$ de precisión	80
Figura 6.6 Simulación del campo magnético en la bobina de Helmholtz.	81
Figura 6.7 Caracterización de la bobina de Halmholtz.	81
Figura 6.8 Portamuestras de la marca ECOPIA.	82
Figura 6.9 Interfaz gráfica para la medición de efecto Hall.	82
Figura 6.10 Sistema de medición de efecto Hall.	83

1. INTRODUCCIÓN

Desde la invención del transistor en 1947, la electrónica ha cambiado nuestra forma de vida, permitiendo un desarrollo tecnológico apabullante y la generación de conocimiento de una manera nunca antes vista. Estos dispositivos electrónicos, los cuales basan su operación en la transferencia de carga, han sufrido una increíble miniaturización y con ella un creciente impedimento al flujo de electrones, en consecuencia, existe una gran pérdida de energía a través de la generación de calor por medio del efecto Joule y una pérdida de control en la transferencia de carga, si estos componentes pudieran procesar el momento angular intrínseco del electrón, permitirían desarrollar dispositivos más rápidos y funcionales, con un desprendimiento de calor mucho menor (Zabel, 2009).

El descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) por parte de Peter Grünberg y Albert Fert en 1988, por el cual fueron galardonados con el premio nobel en 2007, dio inicio a una creciente investigación tanto teórica como experimental en fenómenos de transporte de espín, en los cuales se manipula el momento magnético de un material ferromagnético sin la aplicación de un campo magnético, sólo por transferencia de momento angular de espín mediante una corriente de espín polarizada (Fert, 2008).

Los óxidos de metales de transición han sido ampliamente estudiados en virtud de sus propiedades eléctricas y magnéticas. En particular los óxidos ferromagnéticos medio-metálicos han sido estudiados con el fin de obtener una corriente de espín polarizada. Así mismo, debido a su GMR podrían ser usados en dispositivos para el almacenamiento de información (Suárez *et al.*, 2011). La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) es un material ferromagnético medio-metálico que posee una temperatura de Curie de entre 410K-450K (Kobayashi *et al.*, 1998). Su elevada temperatura de Curie, la cual indica la temperatura crítica en la que el material pierde sus propiedades ferromagnéticas, y su alta polarización de espín al nivel Fermi, ha generado un gran interés para posibles aplicaciones en espintrónica, entre las más destacadas se encuentran las juntas de tunelamiento magnético, válvulas de espín y dispositivos de almacenamiento digital (Reyes *et al.*, 2016).

Las rutas de síntesis más estudiadas para la producción de SFMO son dos, el método por estado sólido y el método de sol-gel; el primero consiste en la mezcla heterogénea de reactantes seguido de un proceso de reducción, mientras que el segundo consiste en la formación de sistemas coloidales (*sol*), los cuales contienen los precursores necesarios para la síntesis, seguido de la formación de una red interconectada de reactantes (*gel*) cuya densificación y posterior reducción dan lugar al sistema SFMO.

A principios de los años noventa, Sridhar Komarneni, de la universidad de Pennsylvania, publicó un trabajo pionero, el cual estudiaba las diferencias entre el método hidrotermal por calentamiento convencional y el método hidrotermal asistido por microondas, generando óxidos metálicos binarios, óxidos ternarios y llegando a generar materiales y estructuras más complejas como las zeolitas y otros materiales mesoporosos, demostrando una mejora significativa en la cinética de cristalización de varios óxidos metálicos. De igual forma su estudio mostró que el control de parámetros como el pH, el tiempo de reacción y la temperatura afecta el tamaño de cristalito, la morfología y el nivel de aglomeración de diferentes cerámicos (Komarneni *et al.*, 1992).

El objetivo de este trabajo es el de determinar las condiciones apropiadas para llevar a cabo la síntesis de SFMO por el método combinado de sol-gel y el proceso hidrotermal asistido por microondas.

2. OBJETIVOS

2.1 Marco teórico

2.1.1 Doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Existen materiales que poseen estados medio-metálicos, en los cuales el espín de los electrones de conducción se encuentra completamente polarizado, y que además cuentan con temperaturas de transición ferromagnéticas T_c (Temperatura de Curie) superiores a la temperatura ambiente, estos compuestos son muy raros en la naturaleza (Pilo *et al.*, 2015a). Existen solo dos familias de materiales que presentan estas dos características, las dobles perovskitas y los compuestos de Heussler. Estos dos materiales poseen un gran potencial para el desarrollo de la espintrónica ya sea como inyectores de espín o dispositivos de magnetoresistencia por tunelamiento (Meetei *et al.*, 2012).

$A_2B'B''O_6$ es la fórmula química de una doble perovskita, donde A denota un ion de tierras raras o un alcalinotérreo, B' y B'' son metales de transición, cada metal de transición se encuentra rodeado de seis átomos de oxígeno formando un arreglo octaédrico. Estos arreglos se encuentran alternados de acuerdo a la Figura 2.1. Este tipo de sistemas ternarios forman un arreglo cristalino FCC (por sus siglas en inglés, Cúbica centrada en las caras). De acuerdo a la literatura existen numerosas combinaciones para la fórmula $A_2B'B''O_6$ las cuales muestran estados ferromagnéticos (Kobayashi *et al.*, 1999).

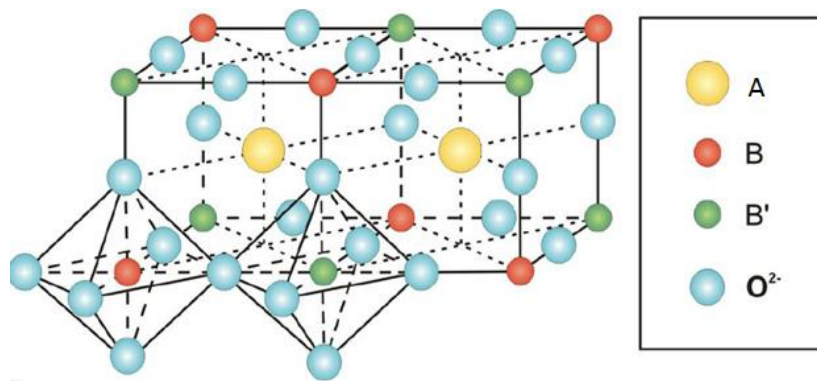


Figura 2.1 Estructura cristalina de una doble perovskita, A denota un ion de tierras raras o un alcalinotérreo, B' y B'' son metales de transición.

La doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) es un compuesto medio-metálico (Figura 2.2) con una temperatura de Curie de $T_c \sim 400\text{K}$ el cual posee una gran magnetoresistencia (Figura 2.3) por debajo de la temperatura de Curie este sistema ternario forma un arreglo cristalino con estructura cúbica centrada en el cuerpo (por sus siglas en inglés FCC) que pertenece al grupo puntual $m\bar{3}m$ (Kobayashi *et al.*, 1998). La interacción entre los electrones de conducción (localizados en orbitales 3d) del átomo de Fe, y los electrones que están deslocalizados en los estados híbridos Mo 4d-O 2p ha sido una propuesta para explicar la conductividad eléctrica, la temperatura de Curie y la polarización de espín (Meetei *et al.*, 2012). El origen del cambio en la resistencia eléctrica al aplicar campos magnéticos bajos ($\sim 1\text{mT}$) se le otorga al fenómeno de magnetoresistencia por tunelamiento cuántico que se da a través de las fronteras de cristalito (Yuan *et al.*, 1999). En este proceso, el salto del electrón (que cuenta con un espín polarizado) entre los cristalitos del sistema (cada uno con su propio dominio magnético) se ve afectado de manera significativa por el ángulo relativo de las direcciones de magnetización, y por lo tanto podría ser controlado por un campo magnético externo usando el proceso de rotación de dominio (Kobayashi *et al.*, 1998). Se ha observado que las propiedades del sistema SFMO dependen de las concentraciones relativas y el orden que existe entre los metales de transición dentro de la red cristalina, por tanto la gran magnetoresistencia por tunelamiento puede ser ajustada cambiando concentraciones y ajustando el ordenamiento entre los metales de transición (Pilo *et al.*, 2015). De igual forma se ha reportado un control de la magnetoresistencia por medio del ajuste de tamaño de cristalito, donde la formación de fronteras de cristalito forma un papel fundamental en el incremento de esta propiedad (Li *et al.*, 2008). Estas propiedades que caracterizan el sistema SFMO han logrado cautivar su estudio tanto experimental como teórico y ha generado gran interés por sus posibles aplicaciones en sistemas espintrónicos, ya sea para dispositivos activos o almacenamiento digital.

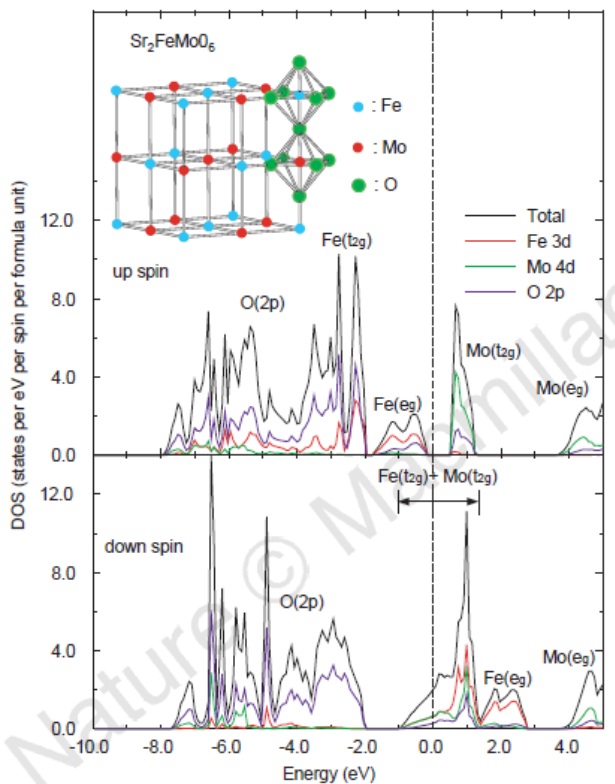


Figura 2.2 Densidad de estados electrónicos para electrones con espín arriba (up spin) y espín abajo. A nivel de Fermi (0.0eV) existen estados que pueden ocupar los electrones con espín abajo, mientras que para los electrones con espín arriba no existen estados para ocupar (Kobayashi *et al.*, 1999).

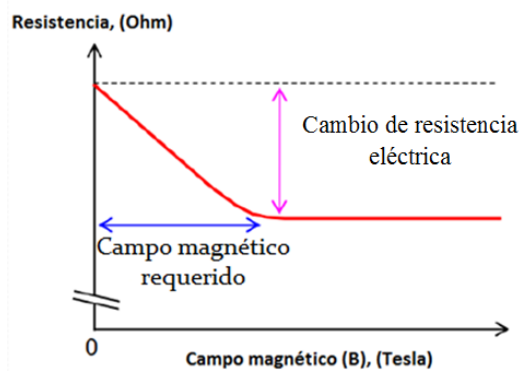


Figura 2.3 La magnetoresistencia eléctrica se entiende como un cambio en la resistencia eléctrica del material el cual es sometido a un campo magnético.

2.1.2 Métodos de síntesis

2.1.2.1 Sol-gel

Como una alternativa a la química de estado sólido, varias técnicas han sido desarrolladas con el tiempo, entre ellas se incluye, la técnica de coprecipitación, proceso hidrotérmal, métodos solvotérmicos y la química de sol-gel. A diferencia de las demás técnicas antes mencionadas, el proceso de sol-gel proporciona una ventaja característica, la cual se centra en la producción de materiales en estado sólido a partir de precursores químicos homogéneos; asegurando una mezcla a nivel atómico de los reactivos y consiguiendo así temperaturas menores requeridas para su producción comparadas con las utilizadas en métodos de estado sólido, esto debido a que los polvos manejados por el método de estado sólido poseen limitaciones en su homogeneidad que se traduce en una dificultad para controlar la aglomeración (Hench and West, 1990), lo cual tiene que ver con los procesos de transferencia de masa donde el tamaño de cristalito o grano limitan la reacción (Figura 2.4). Además el proceso de sol-gel permite gran control del tamaño de partícula final así como de su morfología (Danks *et al.*, 2016).

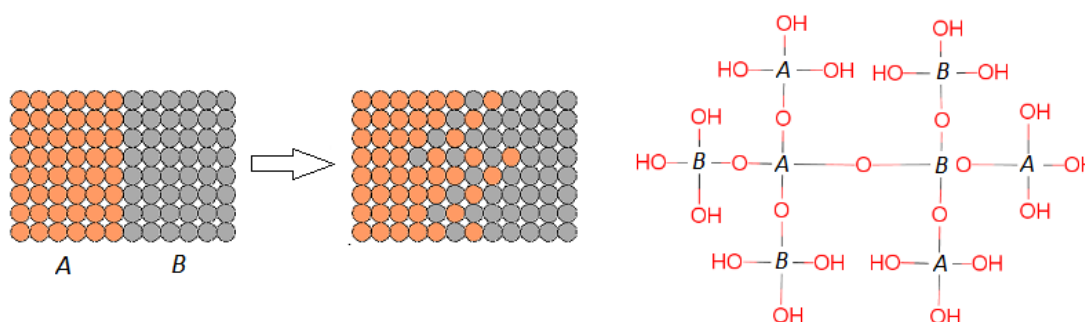


Figura 2.4 Comparación de los procesos de difusión entre a) cristales de diferente composición separados por la frontera de cristalito y b) red polimérica generada a partir de sol-gel por alcoóxidos.

En el proceso de sol-gel se entiende *sol* como una dispersión coloidal de partículas suspendidas en un medio líquido. La unión internacional de química pura y aplicada (por sus siglas en inglés IUPAQ) define a los *coloides* como una fase dispersa en otra fase, donde, “las moléculas o partículas polimoleculares dispersas en un medio tienen por lo menos en una dirección un tamaño entre 1nm y 1µm”. Un *gel* es una red con poros en la

escala de los submicrometros que es formada a partir de cadenas poliméricas las cuales poseen una longitud promedio mayor a un micrómetro(Hench and West, 1990). Tradicionalmente la formación del *sol* se logra a través del proceso de hidrólisis y condensación de alcóxidos mientras que el proceso de policondensación transforma al *sol* en una red polimérica (*gel*). Este proceso llega a ser muy versátil a la hora de generar diferentes sistemas con morfologías controlables tales como: películas de xerogel, películas densas, cerámicos densos, aerogeles, partículas uniformes y fibras cerámicas; gracias a la gran gama de rutas que puede seguir Figura 2.5.

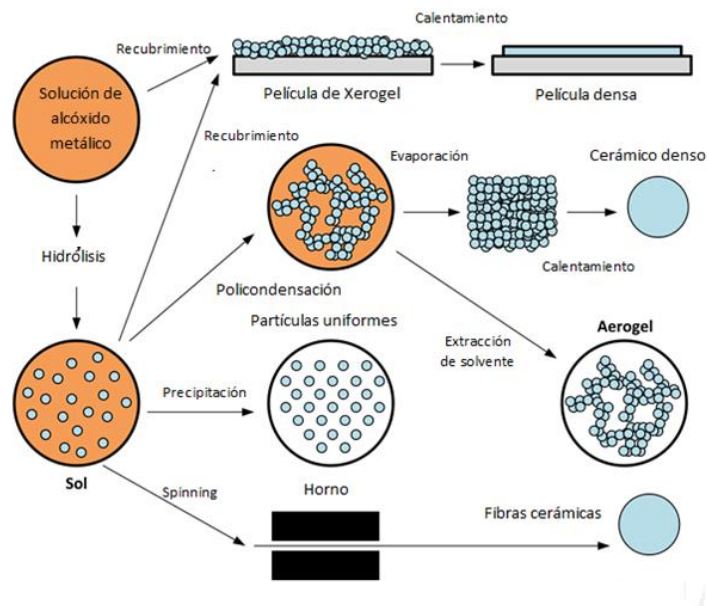


Figura 2.5 Existen diferentes rutas de síntesis en el proceso de sol-gel, cada ruta lleva sistemas únicos.

2.1.2.1.1 Formación del *sol*

La generación de nuevas fases (nucleación) en una solución se logra cuando se llega a un punto crítico en la energía de Gibbs. Imaginemos una solución de volumen V_s que encuentra a una presión constante P_s y que está contenida en un recipiente de volumen V a una temperatura constante T , se puede expresar la energía libre de Gibbs como

$$G_s = n_s \mu_s \quad (2.1)$$

Donde n_s es el número de partículas que se encuentran en la solución y μ_s es el potencial químico. Cuando se origina el primer núcleo de radio r de una nueva fase, aparece una energía asociada a las partículas en esa fase, μ_a ; y otra energía asociada a la interfaz que separa a la nueva fase de la solución original, β . La energía de la nueva fase compleja G_a es

$$G_a = (n_s - n_a) \mu_s + n_a \mu_a + 4\pi\beta r^2 \quad (2.2)$$

n_a es el número de partículas en la nueva fase y β es la energía superficial.

El trabajo necesario para formar el agregado de partículas es la diferencia de las energías libres, $\Delta G = G_a - G_s$, se puede escribir esta diferencia de la forma

$$\Delta G = -n_a \Delta\mu - 4\pi\beta r^2 \quad (2.3)$$

Donde $\Delta\mu = \mu_s - \mu_a$ es la supersaturación del sistema. El número de partículas en la nueva fase puede expresarse en términos del volumen de cada partícula, de esta forma podemos expresar ΔG como

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_a} \Delta\mu - 4\pi\beta r^2 \quad (2.4)$$

Como se puede observar en la ecuación (2.4), hay un término proporcional al volumen y de igual manera otro término proporcional a la superficie de la nueva fase. El comportamiento de esta ecuación queda ilustrada en la Figura 2.6, de esta forma se puede apreciar que existe un máximo en la función; en este punto se puede decir que existe una energía crítica ΔG^* y un radio crítico r^* para la creación de una nueva fase.

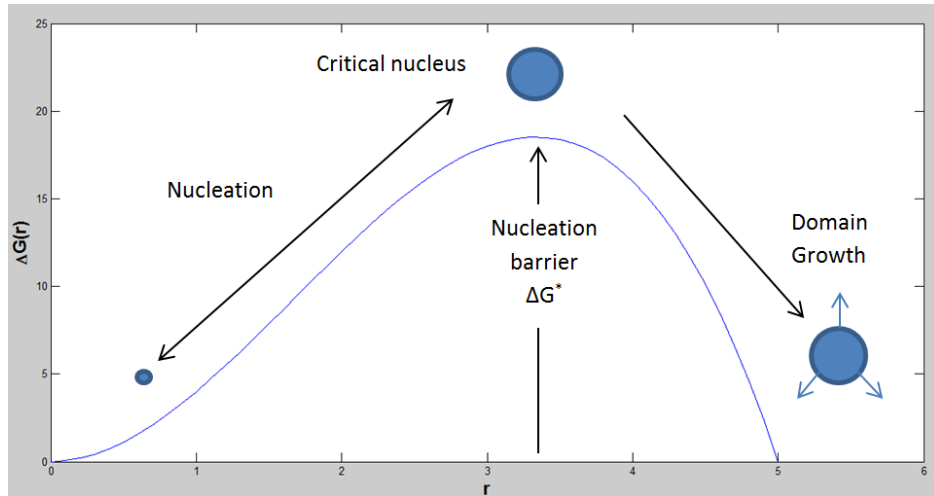

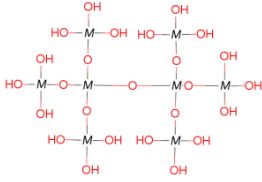
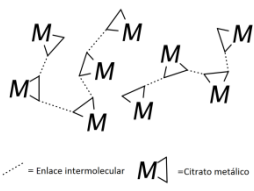
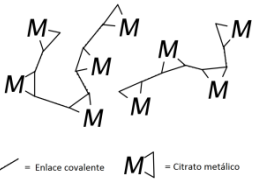
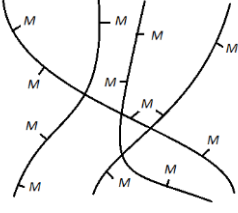


Figura 2.6 Proceso de nucleación descrito por la energía libre de Gibbs en función del radio de la partícula.

2.1.2.1.2 Tipos de Geles

Existen diferentes formas de generar un gel, y cambios minúsculos en las condiciones de síntesis pueden alterar de manera significativa la estructura del gel. Generalmente un gel es definido como una red tridimensional, la cual no puede fluir, y que se extiende por una fase líquida. En 1974 Flory *et. al.* clasificó a los geles en 4 diferentes categorías: ordenados, geles laminares, redes poliméricas covalentes, redes de agregados poliméricos–y geles desordenados. Sin embargo, para el proceso de sol-gel, el cual es utilizado para la síntesis de sólidos inorgánicos, una clasificación mucho más útil sobre los diferentes tipos de gel fue dada en 1996 por Kakihana, esta clasificación de tipos de geles en la química de sol-gel se ilustra en la Tabla 2.1. Puede ser debatible este tipo de clasificaciones, ya que muchos complejos de metales forman soluciones viscosas o sólidos vídriosos en lugar de geles. Sin embargo se logra la formación de precursores homogéneos el cual es un objetivo en el proceso de so-gel.

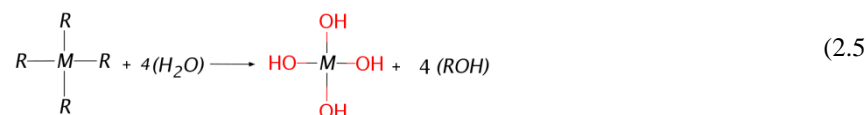
Tabla 2.1 Tipos de geles que son relevantes para la síntesis de sol-gel.

Tipo de gel	Tipo de enlace	Origen	Esquema
Coloide	Partículas conectadas por medio de fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno	Óxidos metálicos o hidróxidos de sales	
Polímero de óxidos de metal	Polímeros inorgánicos interconectados por medio de enlaces covalentes o enlaces intermoleculares	Hidrolisis y condensación de alcóxidos	
Metales complejos	Complejos de metales interconectados débilmente por enlaces intermoleculares	Soluciones concentradas de metales complejados ej. citratos metálicos en medio líquido	
Polímeros complejos I <i>in situ</i> complejos poliremizables (Método de pechini)	Polímeros orgánicos interconectados por enlaces covalentes y enlaces de coordinación	Poliesterificación entre alcoholes polihidroxilicos (ej. etilenglicol) y metales complejados	
Polímeros complejos II polímeros coordinados y entrecruzados	Polímeros orgánicos interconectados por enlaces covalentes y enlaces intermoleculares	Polímero de coordinación y sales de metales en solución	

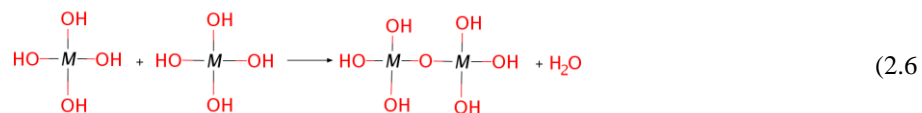
2.1.2.1.3 Síntesis por alcóxidos

Los alcóxidos metálicos pertenecen a la familia de los compuestos organometálicos los cuales poseen un ligando orgánico enlazado a un átomo metálico. El proceso de sol-gel tradicional por alcóxidos puede resumirse en los siguientes pasos

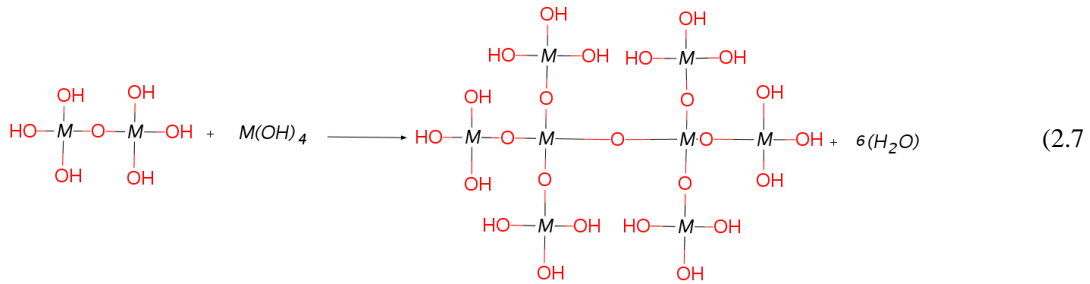
A) *Síntesis del sol por medio de hidrólisis y condensación.* La hidrólisis (eq. 1) ocurre cuando un ión hidroxilo se une a un átomo de metal (Brinker and Scherer, 1990), en la ecuación (2.5) R representa un protón o algún otro ligando y la M representa al átomo de metal.



En un sistema parcial o completamente hidrolizado las moléculas pueden unirse entre ellas por medio del proceso de condensación (Brinker and Scherer, 1990), Esta reacción se presenta en la ecuación (2.6).



B) *Formación del gel por medio de policondensación.* La reacción puede continuar hasta crear una red cada vez más grande (ecuación (2.7), a este proceso se le conoce como polimerización o policondensación (Hench & West, 1990^a).



C) *Envejecimiento*. Cuando el *gel* es alcanzado, la estructura y propiedades de la red polimérica continúan cambiando, a este proceso se le conoce como envejecimiento, las reacciones de condensación y policondensación (ecuaciones (2.6 y (2.7 continúan ocurriendo. Esto permite el incremento en la conectividad de la red y su dimensión(Hench and West, 1990).

D) *Deshidratación o estabilización química*. La eliminación de grupos M-OH en la superficie de poro tiene como resultado la generación de un sólido ultra poroso químicamente estable (Hench and West, 1990).

E) *Densificación*. Calentar el *gel* a una temperatura alta, usualmente mayor a los 1000°C (Danks *et al.*, 2016), propicia una densificación. Los poros son eliminados, y la densidad del material aumenta, la temperatura de densificación depende, de manera notable, de las dimensiones de la red de poro.

Aunque existen varios métodos utilizados en la química de sol-gel, donde la mayoría de ellos usan agentes quelantes para modificar la hidrólisis, los pasos anteriormente descritos no cambian de forma significativa, pues el objetivo final de este método es el de la producción de precursores homogéneos con una dispersión a nivel atómica, La gelación y la obtención del *sol* pueden modificarse con el uso de sales metálicas y agentes quelantes.

2.1.2.1.4 Síntesis por citratos metálicos

Las ecuaciones (2.5)(2.7 muestran el proceso de sol-gel por medio de alcóxidos, sin embargo la química de sol gel con este tipo de compuestos tienen limitaciones significativas: la mayoría de los alcóxidos metálicos no pueden llegar a ser formados o son demasiado inestables para ser usados. Estas limitaciones han permitido el desarrollo de diferentes rutas con el fin de lograr el proceso de gelificación; una de las principales involucra el uso de agentes quelantes para modificar la hidrólisis de los iones de metal. En la química de sol-gel, el ácido cítrico es la molécula con más uso; esta molécula posee tres grupos carboxilos, los cuales son capaces de disociarse (eq. (2.8)(2.10), esta capacidad de disociarse vuelve al ácido cítrico en un agente quelante efectivo. Los iones de metal se unen a los OH del grupo carboxilo liberando H^+ formando un citrato metálico, el proceso de gelificación se logra a través de generación de enlaces intermoleculares entre los citratos metálicos (Figura 2.7) (Danks *et al.*, 2016).

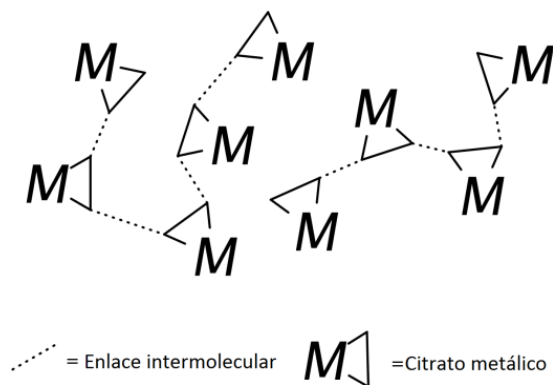
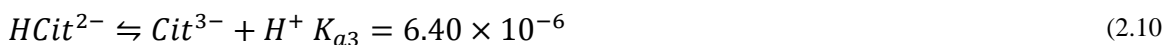
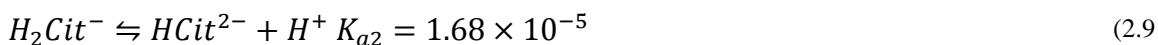


Figura 2.7 Creación de una red polimérica a través de los enlaces intermoleculares de los citratos metálicos. Las líneas punteadas representan dichos enlaces.



En síntesis típicas, sales de metal (ej. nitratos) dispersas en un medio líquido son mezcladas con ácido cítrico, la solución obtenida es calentada hasta obtener un solución viscosa o gel. La adición de bases como amonio o etilendiamina modifica el pH del medio mejorando el enlace del catión con el ácido cítrico (Hwang *et al.*, 2001). La estabilidad y homogeneidad de las soluciones de citratos metálicos depende en gran medida del pH. El ajuste de pH es particularmente importante en sistemas con varios metales diferentes, pues permite optimizar la formación de especies de citratos metálicos y prevenir la precipitación de hidróxidos individuales (Vaquero and Quintela, 1997).

Para este tipo de métodos la conversión del *gel* a un óxido de metal se logra a por medio de pirolisis en aire, la temperatura requerida para alcanzar estos sistemas depende de las características de cada uno. El método de sol gel por citratos metálicos ha sido usado en síntesis de óxidos metálicos binarios, ternarios y cuaternarios, generando un material cristalino o amorfo. La presencia de una matriz orgánica en los primeros pasos de síntesis puede asegurar que cuando la nucleación ocurra, los sitios sean numerosos y se encuentren totalmente dispersos, asegurado un tamaño de cristalito pequeño. Para sistemas ternarios o cuaternarios, la matriz orgánica, asegura una mezcla a nivel atómico para los átomos metálicos.

Los componentes orgánicos combustionan a una temperatura de ~300-400°C (Danks *et al.*, 2016), dependiendo del metal seleccionado y la presencia de aditivos. Para sistemas ternarios o cuaternarios, en los cuales la nucleación y crecimiento de fases intermedias puede distorsionar la homogeneidad del sistema de sol-gel, la temperatura de calcinación llega a ser un factor importante, pues el crecimiento de fases intermedias puede aumentar la energía requerida para el proceso de transferencia de masa en la obtención de la fase deseada.

2.1.2.1.5 Método de Pechini

En 1967 M. Pechini patentó un método de síntesis para compuestos inorgánicos a partir de los principios de la síntesis por sol-gel, este método involucra el uso de agentes quelantes para formar complejos de metales. Sin embargo, el método de Pechini va aún más

lejos transformando a los complejos de metales en solución, en una red polimérica constituida por enlaces covalentes. Con el fin de retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica y sí obtener mayor control sobre el crecimiento de del material cerámico. En este método la red polimérica se genera por medio de una reacción de transesterificación entre el citrato y etilenglicol. En una síntesis típica, una sal de metal es disuelta en agua junto con el ácido cítrico y etilenglicol con el fin de generar una solución de precursores homogéneos que contengan a los citratos metálicos. La solución es calentada para iniciar el proceso de poliesterificación entre el citrato y el etilenglicol, formando así una red polimérica covalente. Seguido de la formación del gel, el material es sometido a calcinación para degradar la matriz orgánica y formar el material cerámico, en la Figura 2.8 se ilustra este proceso. Una de las ventajas significativas del método de Pechini es su habilidad de generar geles que contienen metales homogéneamente dispersos a través de toda la red.

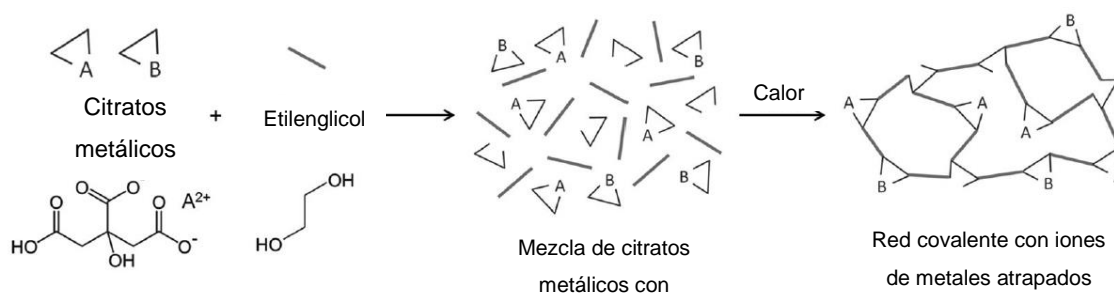


Figura 2.8 Método de Pechini para la generación de geles que contienen iones de metales.

2.1.2.1.6 Dependencia del pH y del solvente

La rapidez de cada paso de la hidrólisis depende de la estabilidad del estado de transición y este a su vez depende de la capacidad de los grupos -OH frente a la de los grupos -OR de ceder o donar electrones. Esto implica que el proceso de hidrólisis se hace progresivamente más lento en condiciones ácidas y más rápido en condiciones básicas.

El proceso de condensación depende de la rapidez con que se lleve a cabo el proceso de hidrólisis, si el proceso de hidrólisis se completa antes de que el primer paso de

la condensación ocurra (eq (2.5 y (2.6), el producto final tendría seis sitios que pueden ser utilizados para generar procesos de condensación. Este comportamiento se observa bajo condiciones basicas, en donde la hidrólisis se da de manera más rápida, generando así multiples procesos de condensación, que dan como resultado aglomerados entrelazados en el *sol* y estos a su vez generan un *gel* coloidal. En condiciones acidas, donde los primeros pasos del proceso de hidrolisis son típicamente más rápidos, el proceso de condensación comienza antes de que el proceso de hidrolisis se complete. La condensación en estas condiciones ocurre generalmente en los grupos terminales, generando una estructura de cadena en el *sol* y una red interconectada como *gel*. En la Figura 2.9, se muestran las diferentes enestructuras y crecimiento que tiene un gel modificando el pH del medio.

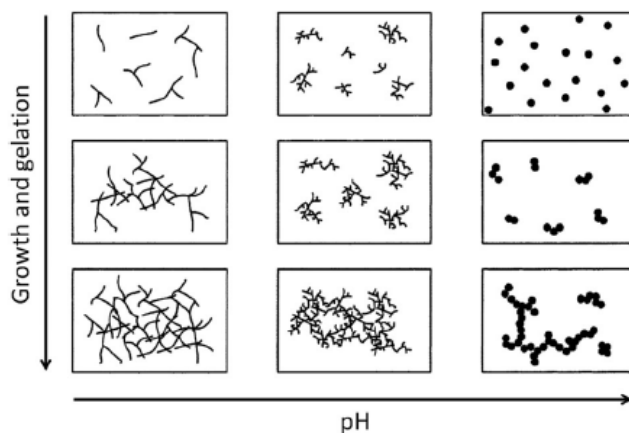


Figura 2.9 Comportamiento y crecimiento del gel a pH diferente.

2.1.2.2 Reacción por estado sólido

La síntesis de diversos sistemas puede darse a través de molinos de bolas de alta y baja energía, la cinética de la reacción depende de la energía aplicada para generar los polvos. La creación de estructuras nanocrystalinas a partir de este método puede resumirse en tres etapas principales (Koch, 1997)

1. Localización de deformaciones compartidas en fronteras de grano con una densidad de dislocación alta.

2. Aniquilación/recombinación/ordenamiento que forma una estructura de dimensiones nanométricas (una molienda prolongada extiende esta estructura).
3. La orientación de los granos se vuelve aleatoria.

Uno de los mayores problemas de este método de síntesis es el gran potencial que tiene el molino y la atmósfera de contaminar la muestra. De igual forma este método colapsa estructuras nanocristalinas, perdiendo así un control sobre la morfología del sistema (Lai *et al.*, 2013).

2.1.2.3 *Proceso hidrotermal*

Los métodos de síntesis hidrotermales usualmente se refieren a reacciones heterogéneas en medio líquido por encima de los 100°C y presiones mayores a 1 bar. Sin embargo el concepto actual de este proceso cubre toda la región por encima de la temperatura ambiente y 1 bar.

Una solución que se encuentra en un contenedor cerrado y que es calentada por medio de microondas ayuda a promover un proceso acuoso generado por temperatura (hidrotermal) (Komarneni *et al.*, 1992). La presión y la alta temperatura que se alcanza dentro del contenedor, modifica el comportamiento de las especies químicas en la solución y estimula el crecimiento de nuevas fases.

En rangos de temperaturas y presiones requeridas para la síntesis hidrotermal usando el agua como disolvente, son bien conocidas. La viscosidad del agua a temperaturas por encima del punto crítico (374°C) se encuentra entre 3×10^{-4} y 14×10^{-4} poise, dependiendo de la densidad (o presión), comparada con su viscosidad a temperatura ambiente que está entre 1×10^{-2} poise y con una presión de 1 bar a 100°C se encuentra a 3×10^{-3} poise. Esta viscosidad tan baja afecta de manera significativa su comportamiento como solvente dando lugar a procesos de difusión mucho más rápidos (Rabenau, 1985).

Cuando el proceso de difusión se da de manera lenta, la concentración de soluto (y por lo tanto la supersaturación) disminuye de manera cercana a la interfaz generada por el cristal y la solución. Como resultado, se logran fluctuaciones menores en la concentración

permitiendo así la obtención de protuberancias en el cristal, dando como resultado crecimiento dendrítico, las regiones columnares formadas cuando el cristal crece, se encuentran desorientadas una a la otra y frecuentemente contienen impurezas atrapadas.

La constante dieléctrica es importante en el uso de agua como solvente, está decrece con el aumento de la temperatura y aumenta con el aumento de la presión, sin embargo el efecto de la temperatura es mucho más dominante (Figura 2.10). Una alta constante dieléctrica típica del agua se encuentra en una pequeña región donde la temperatura es bastante baja y la presión es alta, sin embargo incluso en la región supercrítica hay un rango grande en donde la constante dieléctrica se encuentra entre 10 y 30. Electrolitos que se encuentran completamente disociados bajo condiciones típicas, tenderan a asociarse con el incremento de temperatura, y para una gran cantidad de sustancias esta transición se encuentra entre 200 y 500°(Rabenau, 1985).

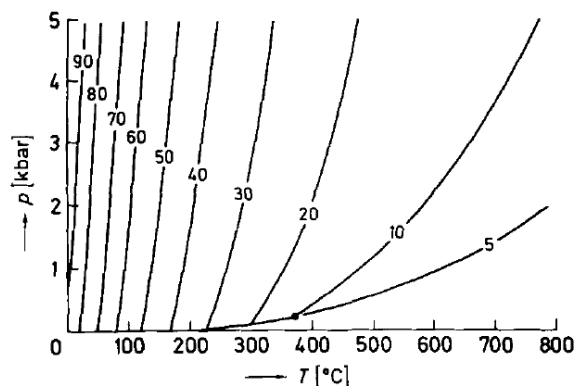


Figura 2.10 Comportamiento de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura y la presión, las líneas indican las regiones donde se encuentra la constante dieléctrica.

Los diagramas de presión y temperatura para el agua son importantes desde el punto de vista de la experimentación con procesos hidrotermales. La presión que prevalece en condiciones de trabajo está determinada por el porcentaje de llenado del recipiente que contiene la solución, con un porcentaje de llenado del 32% ($0.32g\ cm^{-3}$ es la densidad crítica) bajo el punto crítico del agua ($374^{\circ}C$) el menisco formado por la fase gaseosa y la fase líquida es convexo y el contenedor se encontrará completamente lleno con la fase líquida (Figura 2.11) (Rabenau, 1985).

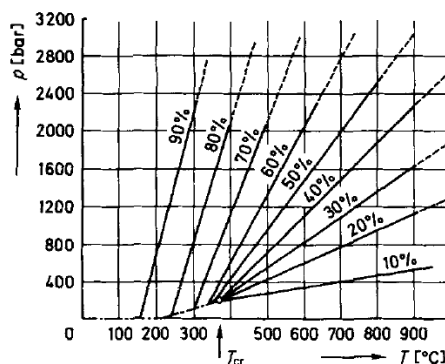


Figura 2.11 Diagramas de presión y temperatura para diferentes porcentajes de llenado de los recipientes que contienen la solución en un proceso hidrotermal.

La presión de vapor para soluciones acuosas es generalmente menor a la del agua pura, y el punto crítico cambia a temperaturas más altas. Con soluciones concentradas la temperatura crítica puede cambiar varios cientos de grados más que la del agua pura. Sin embargo las temperaturas críticas para soluciones complejas son difíciles de distinguir entre sistemas subcríticos y supercríticos para reacciones que se encuentren a temperaturas menores a 800°C (Rabenau, 1985).

2.1.2.3.1 Calentamiento por microondas

Las ondas electromagnéticas tienen asociadas dos componentes, un campo magnético y eléctrico los cuales se alternan y poseen orientaciones perpendiculares entre ellos. Ambos tipos de campos oscilan en fase con la misma frecuencia y propagación. Las microondas son una forma de radiación electromagnética con longitudes de ondas que van desde un metro a un milímetro; con frecuencias que se encuentran entre 300MHz y 300GHz (Figura 2.12). Una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por materia dependiendo de la naturaleza de dicha materia. Por tanto la materia que interacciona con las microondas se pueden clasificar en tres clases (J. Prado-Gonjal, 2013) (B. Abdu *et. al.*, 1995)

1. *Materiales reflejantes*, los cuales no permiten la penetración de la onda electromagnética; ciertos metales, los cuales poseen cantidades considerables de electrones libres, poseen esta propiedad.
2. *Materiales transparentes*, los cuales permiten la propagación de la onda electromagnética a través del material, teniendo una baja atenuación; materiales que no permiten el flujo de electrones o materiales que poseen una baja permitividad dieléctrica entran en esta clase.
3. *Materiales absorbentes*, materiales que son capaces de transformar la energía electromagnética a calor; este es el caso para líquidos dipolares como el agua y dieléctricos o materiales polares como los ferroeléctricos que cuentan con una gran permitividad dieléctrica. Cuando un material dieléctrico interactúa con un campo eléctrico o electromagnético se polariza, y almacena energía eléctrica a través de la polarización.

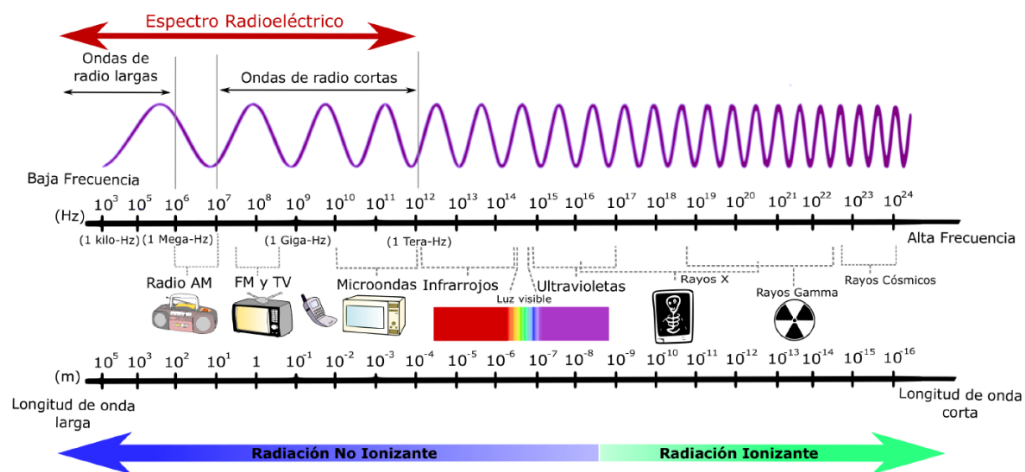


Figura 2.12 Espectro electromagnético, las microondas son radiación electro magnética que pueden tener frecuencias asociadas de entre 300MHz y 300GHz.

Para poder densificar el gel es necesario someterlo a temperaturas altas (punto de fusión del medio líquido) (Hench & West, 1990^a). La síntesis asistida por microondas utiliza la propiedad de algunos compuestos, ya sea en estado líquido o estado sólido, para transformar la energía electromagnética en calor (Liu *et al.*, 2007). La energía se transfiere por medio de pérdidas dieléctricas, que traduce a una disipación de energía electromagnética a calor (de la Hoz *et al.*, 2005). En contraste con el calentamiento convencional (Figura 2.13), el cual se da, de un modo lento, desde la superficie a todo el material (generando un gradiente de temperatura), la síntesis asistida por microondas permite la absorción selectiva de radiación electromagnética, un calentamiento uniforme e incluso puede promover reacciones que no ocurren con el calentamiento convencional (de la Hoz *et al.*, 2005).

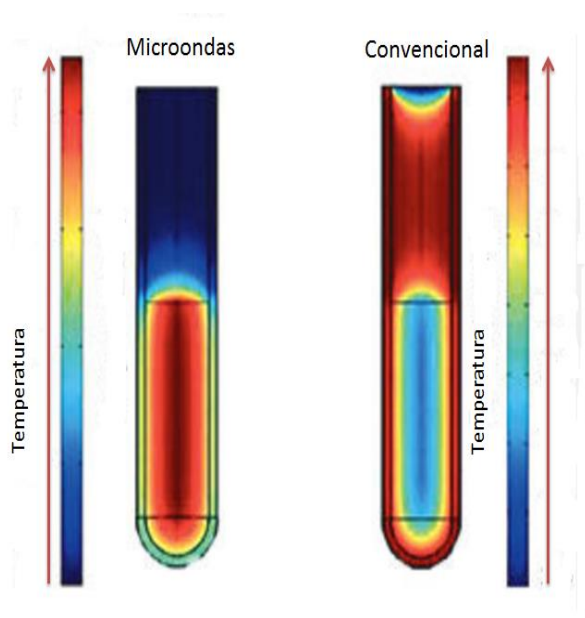


Figura 2.13 Diferencias entre el calentamiento convencional y el obtenido por microondas, en el segundo se genera un calentamiento uniforme en toda la solución, mientras que en el primero se encuentra involucrado un gradiente de temperatura.

2.2 Objetivo principal

Sintetizar el sistema SFMO por el método combinado de sol-gel y el proceso hidrotérmico asistido por microondas.

2.3 Objetivos particulares

- Establecer una comparación entre los sistemas obtenidos y los reportados en la literatura.
- Caracterización del material por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por EDS.

3. METODOLOGÍA

3.1.1 Procedimiento experimental

3.1.1.1 Reactivos utilizados

Nitrato de estroncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.995%), Nitrato de hierro (III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.95%), óxido de molibdeno (IV) MoO_3 (99.99%), ácido cítrico monohidratado $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99%) e hidróxido de amonio en solución (28.0-30.0%). Todos los reactivos fueron suministrados por la empresa Sigma-Aldrich. Los reactivos fueron pesados de acuerdo a su relación estequiometría. Una relación molar de 4.3:1 del ácido cítrico con las sales ($2\text{Sr}+\text{Fe}+\text{Mo}$) fue utilizada.

3.1.1.2 Equipo utilizado

La plataforma de síntesis por microondas utilizada fue el reactor Synthos 3000 de la marca Anton Paar (Figura 3.1), el cual es capaz de generar microondas con una potencia de hasta 1200W a una frecuencia de 2.54GHz. Cuenta con un carrusel que puede albergar ocho vasos de cuarzo tipo XQ80 (Figura 3.2c), estos vasos pueden contener soluciones desde 6ml hasta 60ml, operar a una presión máxima de 140bar y una temperatura máxima de 300°C (Figura 3.2a). Sin embargo por cuestiones de seguridad la máxima presión de operación es de 80bar. Los vasos cuentan con un capuchón de seguridad en caso de un derrame (Figura 3.2b).



Figura 3.1 Reactor Synthos 3000.de la marca Anton Paar.



Figura 3.2 Equipo del reactor Synthos 3000. a) Vaso de cuarzo XQ80; b) Capuchón de seguridad para el vaso; c) carrusel de los vasos.

3.1.1.3 Proceso de síntesis

El sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fue sintetizado por el método combinado de sol-gel y el proceso hidrotérmal asistido por microondas; generando así las fases precursoras, seguido de una calcinación a 900°C por 3 horas y finalizando con un proceso de reducción en una atmósfera de $\text{Ar}2\%\text{H}_2$ obteniendo de esta manera el sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. El diagrama general de síntesis se muestra en la Figura 3.3, las condiciones de síntesis se pueden consultar en las Tabla 3.1 y Tabla 3.2.

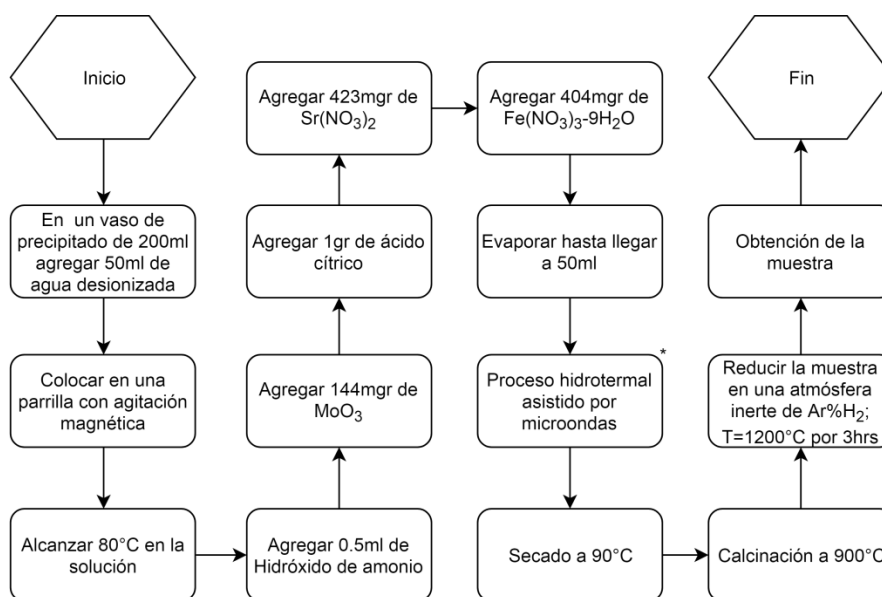


Figura 3.3 Diagrama de síntesis general.

Se realizaron diez experimentos, cada uno con diferentes condiciones de síntesis, la Tabla 3.1 indica el nombre del experimento y las condiciones aplicadas en el proceso hidrotermal asistido por microondas, “NA” indica que esos experimentos no fueron sometidos a las correspondientes condiciones de síntesis. La Tabla 3.2 muestra los experimentos que se realizaron por el método de Pechini y los que no, la columna “Etilenglicol:Ac. Cítrico” muestra los casos en los que se agregó etilenglicol en las primeras etapas de síntesis con una relación 1:1 con el ácido cítrico.

Los diagramas de flujo que indican el procedimiento de síntesis se encuentran en los apéndices del A-F. En el apéndice A se encuentra el diagrama de flujo de la síntesis “SG1”; En el apéndice B el diagrama de flujo de la síntesis “SG2”; En el apéndice C el diagrama de los experimentos “MW(1-4)”; En el apéndice D el diagrama de los experimentos “EG(1-2)”; En el apéndice E el diagrama del experimento “MW5”; En el apéndice F el diagrama del experimento “MW6”.

Tabla 3.1 Condiciones del proceso hidrotermal asistido por microondas para los diferentes experimentos.

Nombre del experimento	Temperatura (°C)	Presión (Bar)	Tiempo de reacción (min)	Rampa de calentamiento (W/min)	Tiempo de enfriamiento (min)
MW1	170	46	30	15	15
MW2	170	45	90	15	15
MW3	220	80	30	15	15
MW4	220	80	90	15	15
MW5	150	40	45	15	15
MW6	150	48	45	15	15
EG1	NA	NA	NA	NA	NA
EG2	NA	NA	NA	NA	NA
SG1	NA	NA	NA	NA	NA
SG2	NA	NA	NA	NA	NA

Tabla 3.2 Condiciones de síntesis para los diferentes experimentos.

Nombre del experimento	pH en solución	Etilenglicol : Ácido Cítrico	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (hrs)	Temperatura de reducción (°C)	Tiempo de reducción (hrs)
MW1	2.5	NA	900	3	1200	3
MW2	2.5	NA	900	3	1200	3
MW3	2.5	NA	900	3	1200	3
MW4	2.5	NA	900	3	1200	3
MW5	4.5	NA	900	3	1200	3
MW6	4.5	1:1	900	3	1200	3
EG1	2.5	1:1	900	3	1200	3
EG2	4.5	1:1	900	3	1200	3
SG1	2.5	NA	900	3	1200	3
SG2	4.5	NA	900	3	1200	3

3.1.1.4 Técnicas de caracterización

3.1.1.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es una técnica no destructiva que revela la estructura cristalina de una muestra en análisis. La técnica de DRX es utilizada para la determinación fases cristalinas en los materiales sintetizados. Para caracterizar las fases generadas a través de todo el proceso se utilizó el difractómetro de rayos X D8 ADVANCE de la empresa Bruker (Figura 3.4), el cual utiliza una radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ (longitud de onda: 1.5406 \AA). Este equipo utiliza un cristal monocromador y la geometría de Bragg Brentano. Los datos se obtuvieron a 25°C con un paso de escaneo de 0.020° y un tiempo de paso de 5s. Una vez obtenido el difractograma se determinó el tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Scherrer (3.1), la composición se determinó por el programa EVA utilizando la base de datos de la ICDD, mientras la composición porcentual se determinó usando el software *Match!*.

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 \AA), θ es la reflexión de Bragg de interés y β el ancho de la reflexión a la mitad de su altura.



Figura 3.4 Difractómetro de rayos X D8 Advance de la empresa Bruker

3.1.1.4.2 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM) es un tipo de microscopía electrónica que logra producir imágenes por medio del escaneo superficial con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varias señales que contienen información característica de la muestra, tales como topografía superficial y composición. Para la determinación de morfología y composición superficial, se utilizó un Microscopio electrónico de barrido JSM-IT300 (Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JSM-IT300) el cual cuenta con un detector EDS a 35° opuestos 180°, tiene un rango de voltaje de aceleración de 0.3kV-30kV con una resolución de 3nm-15nm.



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JSM-IT300

4. RESULTADOS.

4.1 Experimentos por sol-gel

4.1.1 Efecto del pH

En esta sección se exponen los resultados de los experimentos SG1 y SG2, estos experimentos se realizaron por sol-gel sin aplicar un proceso hidrotérmal asistido por microondas, ver Tabla 3.1 y Tabla 3.2 .

4.1.1.1 DRX

La Figura 4.1 muestra los difractogramas de las etapas de calcinación y reducción para el experimento SG1. La Figura 4.1a muestra los compuestos generados después del proceso de calcinación las reflexiones más intensas corresponden a dos compuestos diferentes: SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 017-0932). En la Figura 4.1b se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción, las reflexiones muestran la presencia del compuesto $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{MoO}_6$ (PDF: 060-0459).

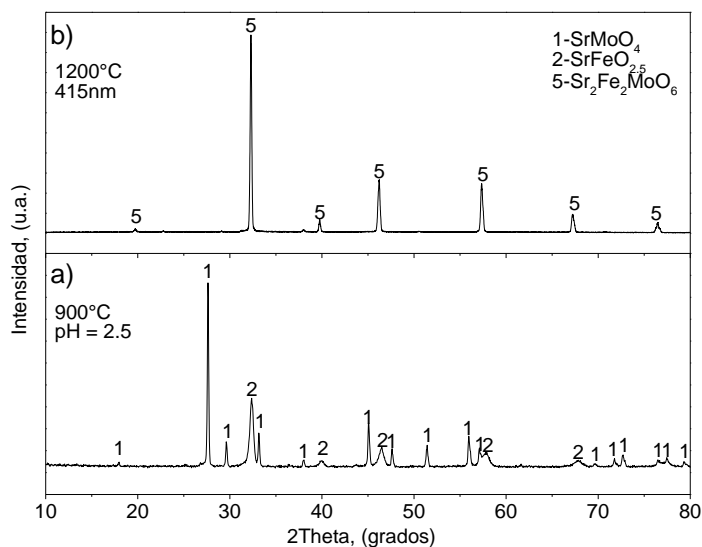


Figura 4.1 Difractograma del experimento SG1, a) difractograma de la muestra después del proceso de reducción; b) difractograma de la muestra después del proceso de calcinación.

La Figura 4.2 muestra dos difractogramas, de las etapas de calcinación y reducción para el experimento SG2. En la Figura 4.2b muestra los compuestos generados después del proceso de calcinación las reflexiones más intensas corresponden a dos compuestos diferentes: SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 017-0932). En la Figura 4.2a se muestra el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase predominante de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459), una fase de $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ (PDF: 075-3653) y hierro metálico (PDF: 901-5406).

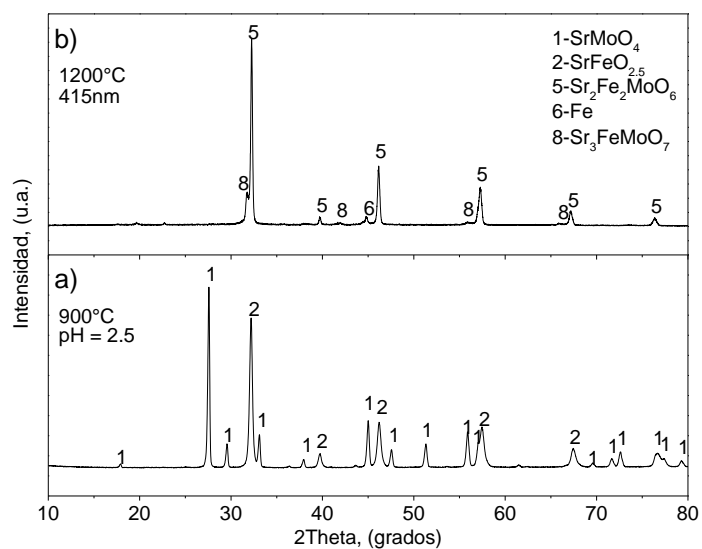


Figura 4.2 Difractograma del experimento SG2, a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación.

4.1.1.2 SEM

En las Figura 4.4a se observa la imagen de SEM por electrones secundarios del experimento SG1 después del proceso de reducción.

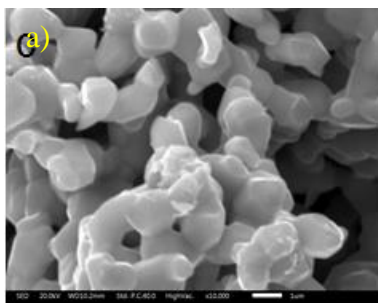


Figura 4.3 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento SG1 después del proceso de reducción. a) Imagen a 22,000 aumentos; escala 3 μ m.

En las Figura 4.4a-c se observan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento SG2 después del proceso de reducción.

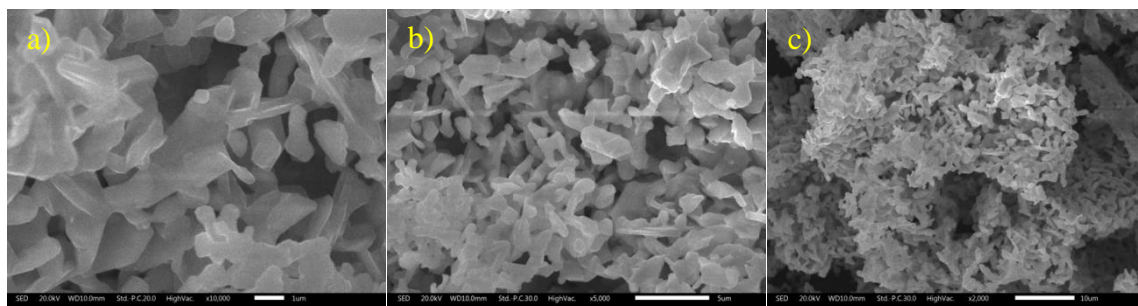


Figura 4.4 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento SG2 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos; c) Imagen a 2,000 aumentos.

4.1.1.3 EDS

En las Figura 4.5a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento SG2 después del proceso de reducción. La Figura 4.5a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.5b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe, O.

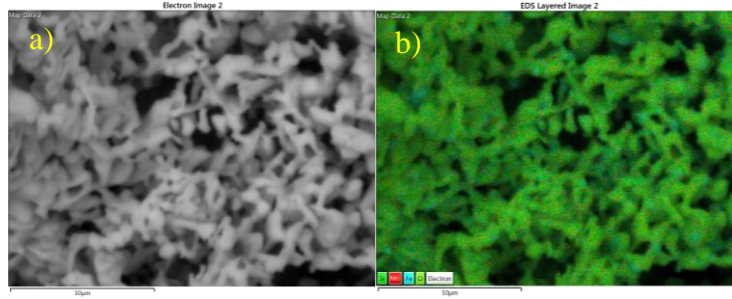


Figura 4.5 Mapeo completo por EDS del experimento SG2 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.6a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento SG2. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.6a, en la Figura 4.6b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.6c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.6d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

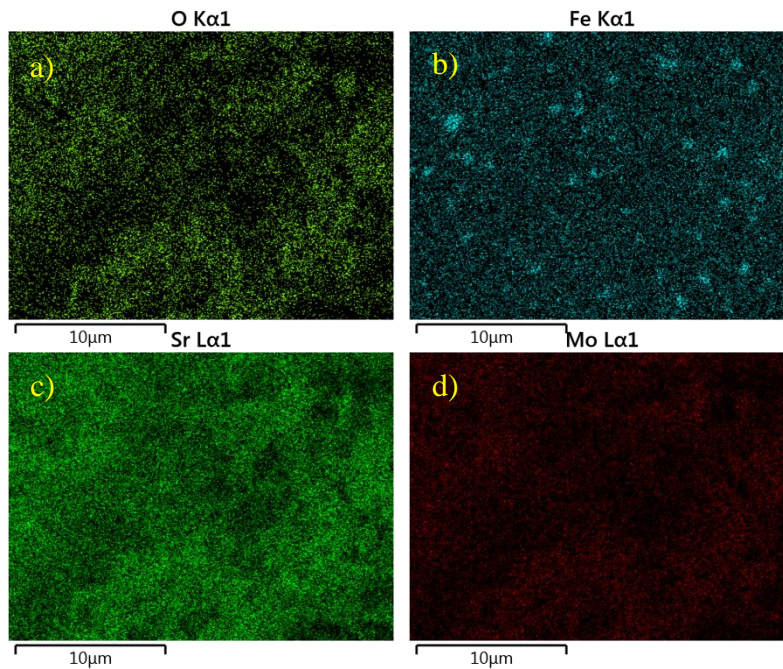


Figura 4.6 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento SG2 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

4.2 Experimentos por sol-gel y el proceso hidrotérmal asistido por microondas

4.2.1 Efecto de la presión y temperatura

En esta sección se exponen los resultados de los experimentos MW1 a MW4, estos experimentos se realizaron aplicando un proceso hidrotérmal asistido por microondas, ver Tabla 3.1 y Tabla 3.2 .

4.2.1.1 DRX

La Figura 4.7 muestra los difractogramas de las etapas de proceso hidrotérmal, calcinación y reducción para el experimento MW1. La Figura 4.7a muestra el compuesto generado después del proceso hidrotérmal asistido por microondas, las reflexiones más intensas corresponden al compuesto SrMoO_4 (PDF: 085-0586). La Figura 4.7b expone el difractograma después del proceso de calcinación, en esta etapa se generaron dos compuestos: SrMoO_4 y $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF: 033-1340). En la Figura 4.7c se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459) junto con una fase de hierro metálico (PDF: 901-5406).

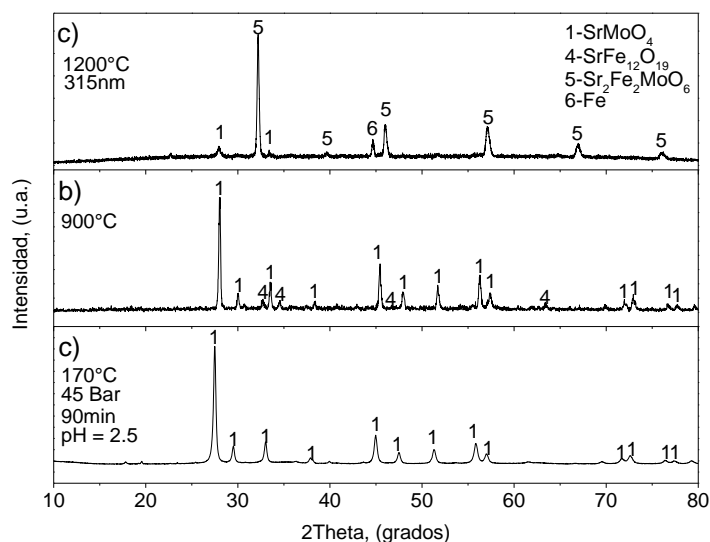


Figura 4.7 Difractograma del experimento MW1. a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación; c) Después del proceso hidrotérmal asistido por microondas.

La Figura 4.8 muestra los difractogramas de las etapas de proceso hidrotérmal, calcinación y reducción para el experimento MW2. En la Figura 4.8a muestra el compuesto generado después del proceso hidrotérmal asistido por microondas, las reflexiones más intensas corresponden al compuesto SrMoO_4 (PDF: 085-0586). La Figura 4.8b presenta el difractograma después del proceso de calcinación, en esta etapa se generaron dos compuestos: SrMoO_4 y $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF: 033-1340). En la Figura 4.8c se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459) predominante junto con una fase de hierro metálico (PDF: 901-5406) y SrMoO_4 .

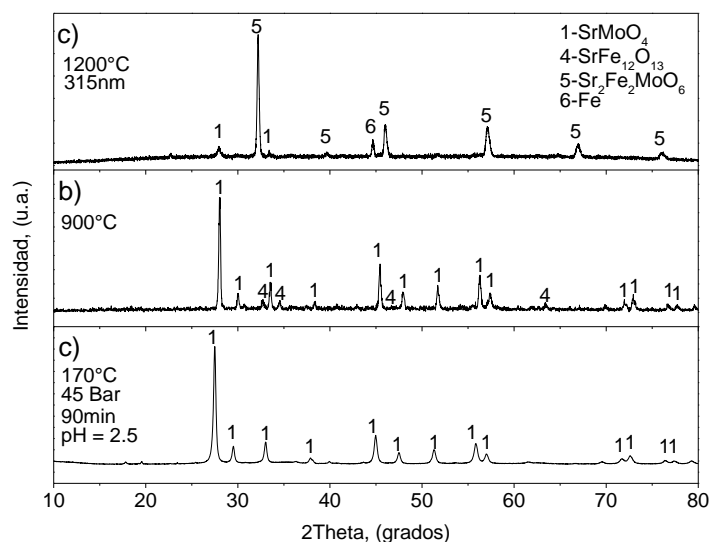


Figura 4.8 Difractograma del experimento MW2. a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación; c) Después del proceso hidrotérmal asistido por microondas.

La Figura 4.9 presenta los difractogramas de las etapas de proceso hidrotérmal, calcinación y reducción para el experimento MW3. En la Figura 4.9a presenta el difractograma después del proceso hidrotérmal asistido por microondas, se observan dos compuestos diferentes: SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y Fe_2O_3 (PDF: 024-0072) comúnmente llamada hematita. La Figura 4.9b presenta el difractograma después del proceso de calcinación, generando dos compuestos: SrMoO_4 y hematita. En la Figura 4.9c se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción

obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459) junto con una fase de hierro metálico (PDF: 901-5406) y SrMoO_4 .

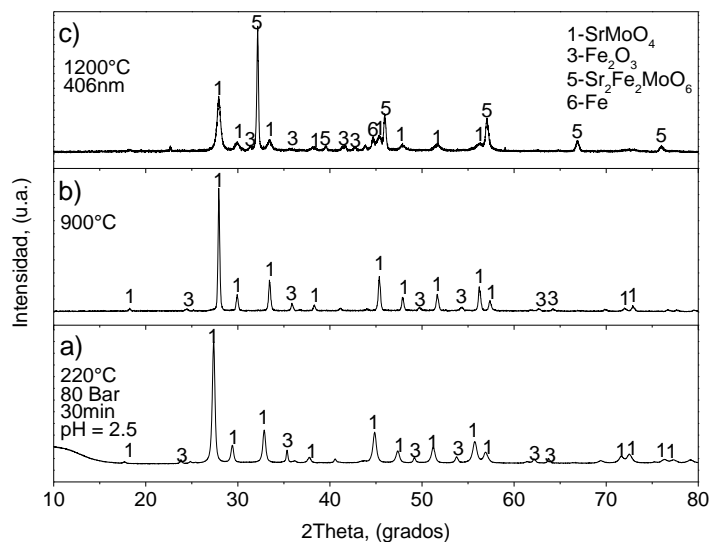


Figura 4.9 Difractograma del experimento MW3. a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación; c) Después del proceso hidrotérmal asistido por microondas.

La Figura 4.10 presenta los difractogramas de las etapas de proceso hidrotérmal, calcinación y reducción para el experimento MW4. En la Figura 4.10a muestra el compuesto generado después del proceso hidrotérmal asistido por microondas, las reflexiones más intensas corresponden al dos compuestos: SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y Fe_2O_3 (PDF: 024-0072). La Figura 4.10b presenta el difractograma después del proceso de calcinación, expone el difractograma después del proceso de calcinación, en esta etapa se generaron dos compuestos: SrMoO_4 y hematita. En la Figura 4.10c se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459) junto con una fase de hierro metálico (PDF: 901-5406) y SrMoO_4 .

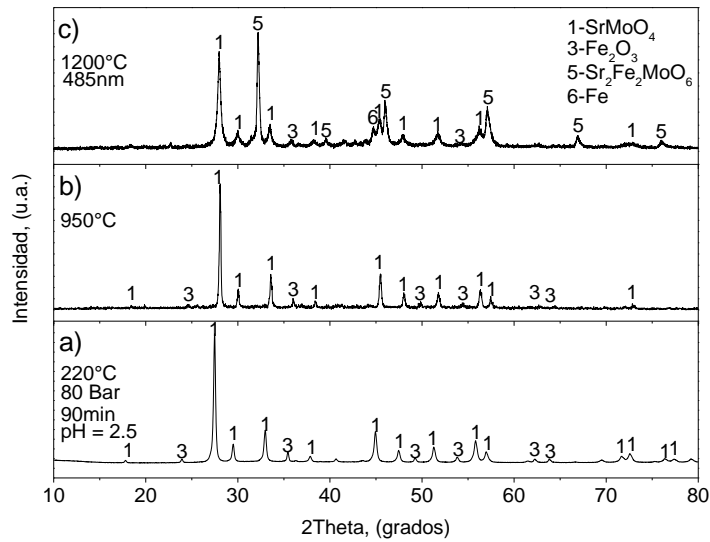


Figura 4.10 Difractograma del experimento MW4. a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación; c) Después del proceso hidrotérmico asistido por microondas.

4.2.1.2 SEM

En las Figura 4.11a-c se observan imágenes de SEM por electrones secundarios del exponiendo la morfología del experimento MW1 después del proceso de reducción. Las Figura 4.12a-b presentan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW2 después del proceso de reducción. Las Figura 4.13a-b presentan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW3 después del proceso de reducción. Las Figura 4.14 presentan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW4.

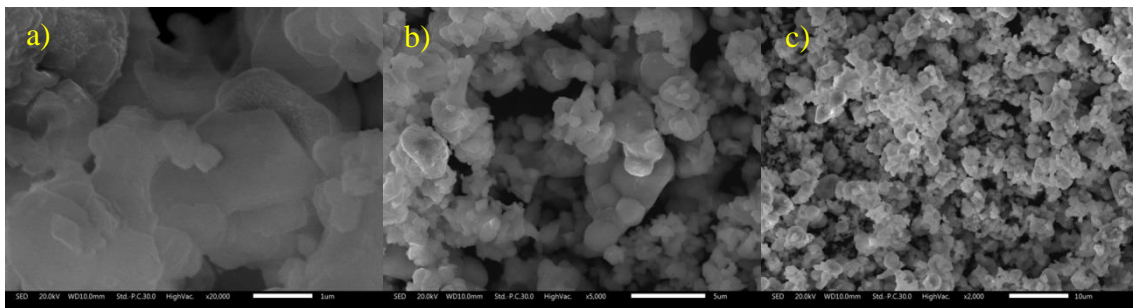


Figura 4.11 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW1 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos; c) Imagen a 2,000 aumentos.

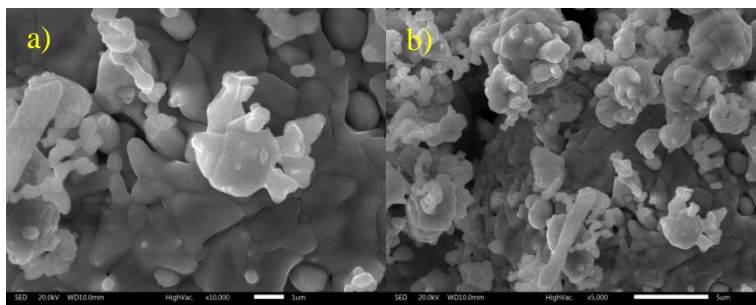


Figura 4.12 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW2 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos.

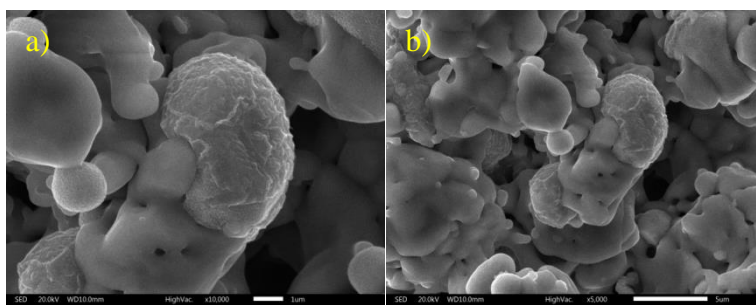


Figura 4.13 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW3 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos.

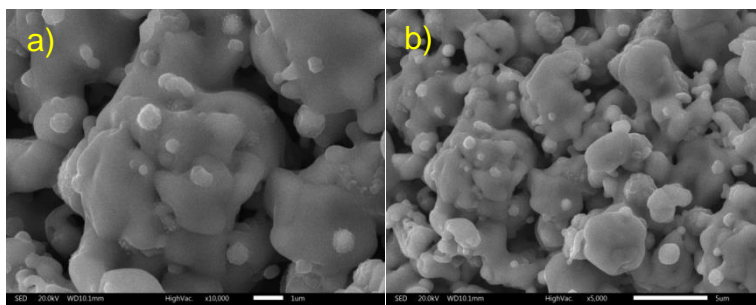


Figura 4.14 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW4 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos.

4.2.1.3 EDS

En las Figura 4.15a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento MW1 después del proceso de reducción. La Figura 4.15a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.15b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

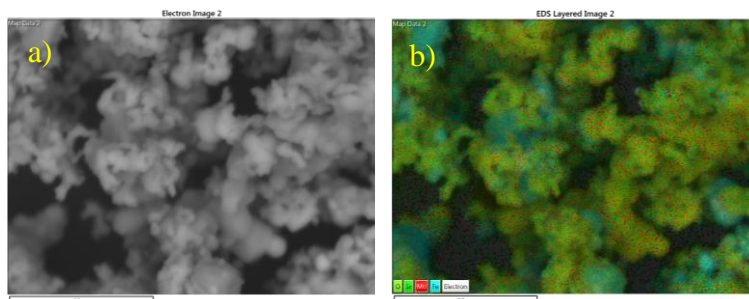


Figura 4.15 Mapeo completo por EDS del experimento MW1 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.16a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento MW1. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.16a, en la Figura 4.16b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.16c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.16d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

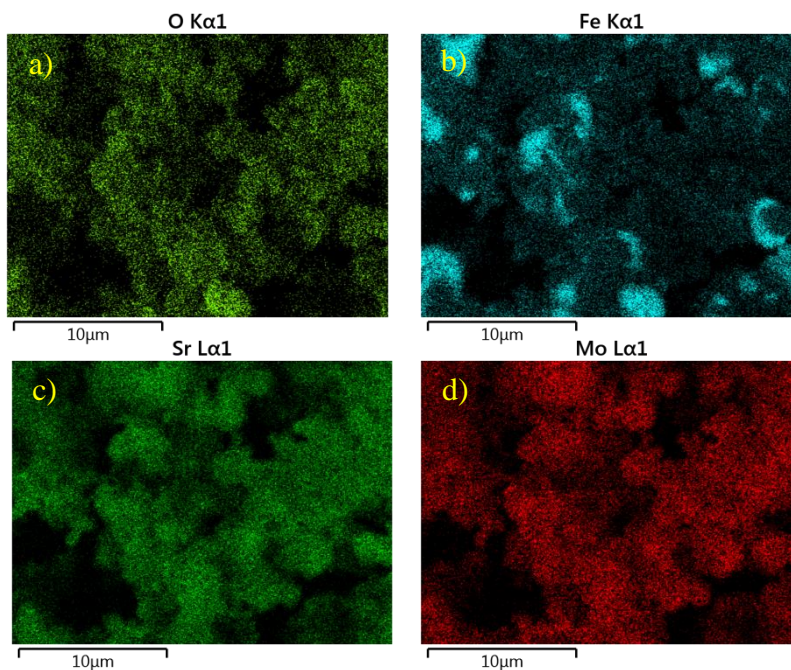


Figura 4.16 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento MW1 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

En las Figura 4.17a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento MW2 después del proceso de reducción. La Figura 4.17a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.17b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

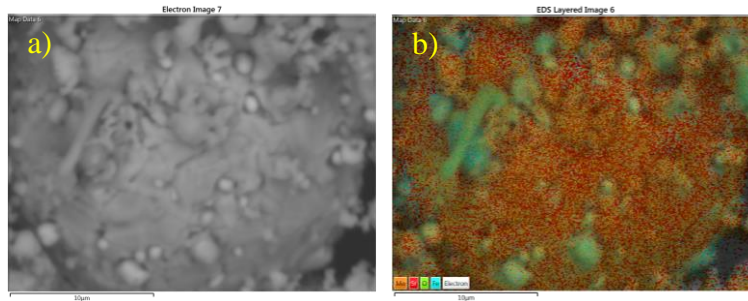


Figura 4.17 Mapeo completo por EDS del experimento del experimento MW2 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.18a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento MW2. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.18a, en la Figura 4.18b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.18c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.18d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

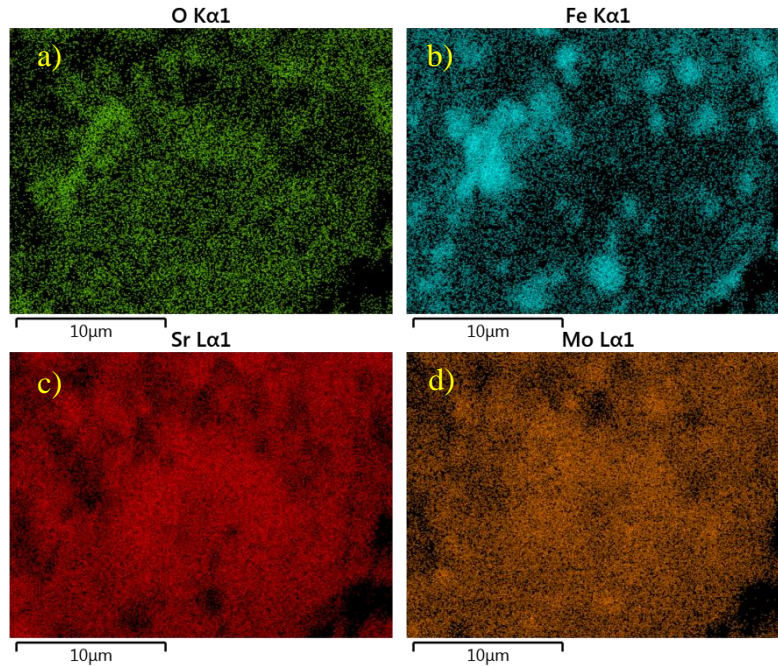


Figura 4.18 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento MW2 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

En las Figura 4.19a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento MW3 después del proceso de reducción. La Figura 4.19a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.19b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

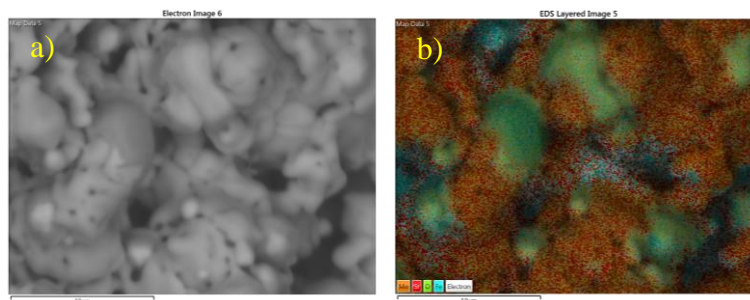


Figura 4.19 Mapeo completo por EDS del experimento del experimento MW3 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.20-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento MW3. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.20a, en la Figura 4.20b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.20c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.20d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

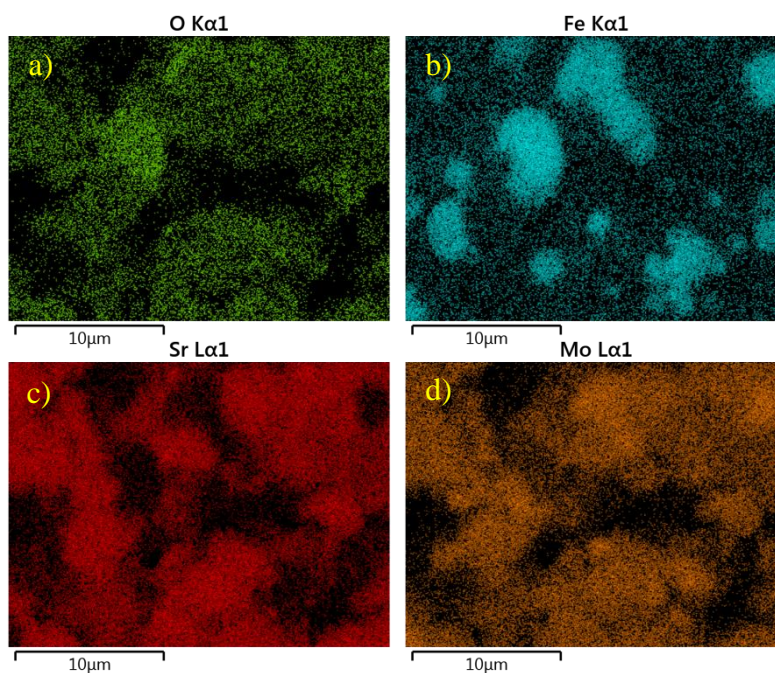


Figura 4.20 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento MW3 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

En las Figura 4.21a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento MW4 después del proceso de reducción. La Figura 4.21a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.21b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

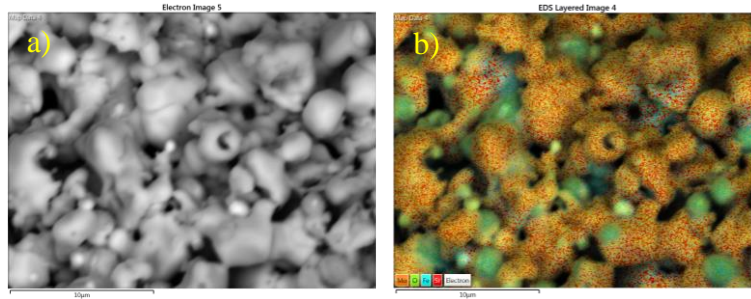


Figura 4.21 Mapeo completo por EDS del experimento del experimento MW4 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.22a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento MW4. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.22a, en la Figura 4.22b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.22c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.22d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

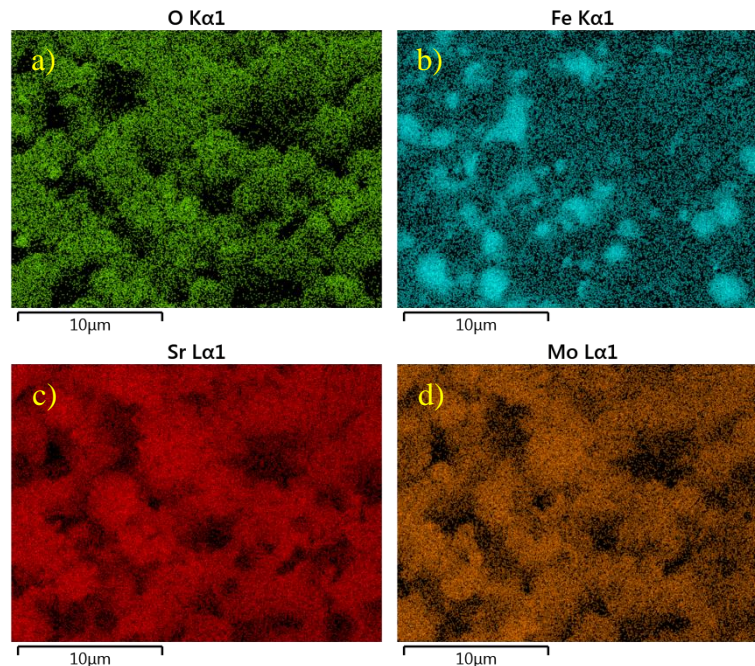


Figura 4.22 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento MW4 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

4.2.2 Efecto del pH

4.2.2.1 DRX

La Figura 4.23 muestra los difractogramas, de las etapas de proceso hidrotérmal asistido por microondas calcinación y reducción para el experimento MW5. La Figura 4.23a se observa dos fases precursoras generadas después del proceso de calcinación: SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 017-0932). La Figura 4.23b se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459), una fase de SrMoO_4 (PDF: 085-0586) y una fase de hierro metálico (PDF: 901-5406).

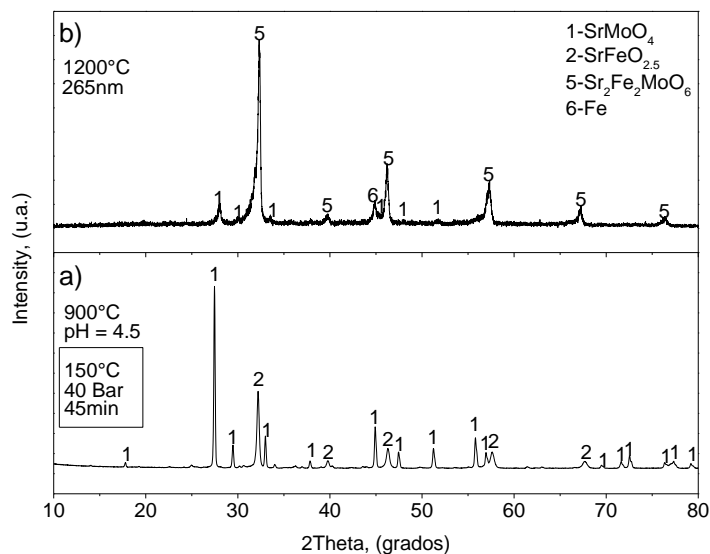


Figura 4.23 Difractograma del experimento MW5 a) Después del proceso de reducción; b) Fases precursoras después de calcinar.

4.2.2.2 SEM

En las Figura 4.24a-d se observan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW1 después del proceso de reducción.

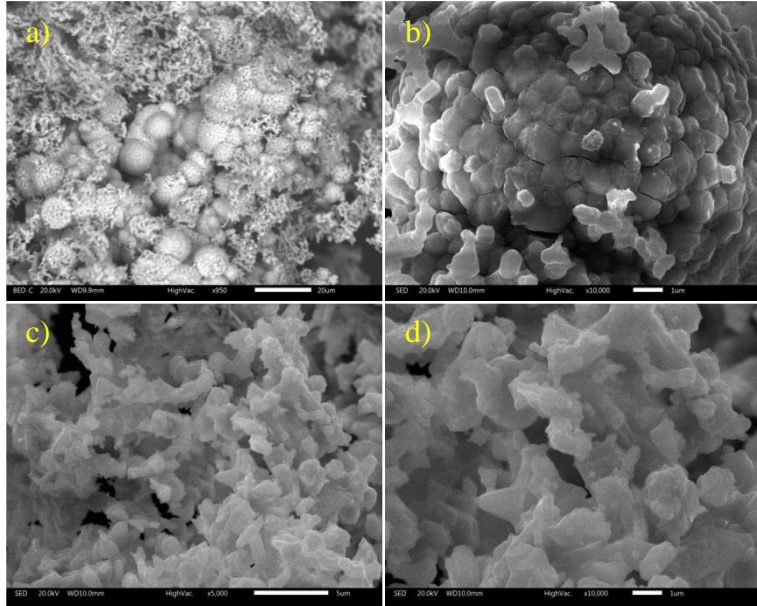


Figura 4.24 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento MW5 después del proceso de reducción. a) Imagen a 950 aumentos (sección 1); b) Imagen a 10,000 aumentos (sección 1); c) Imagen a 10,000 aumentos (sección 2); d) Imagen a 5,000 aumentos (sección 2)

4.2.2.3 EDS

En las Figura 4.25a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento MW5 después del proceso de reducción. La Figura 4.25a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.25b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

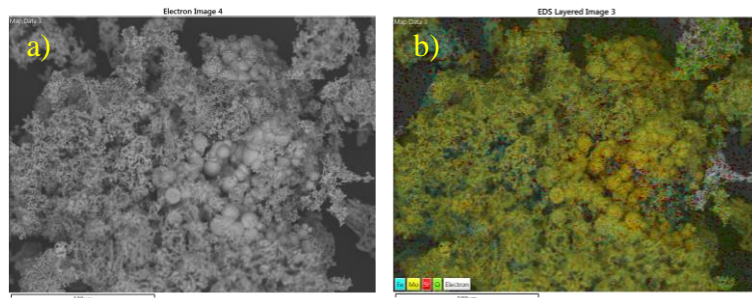


Figura 4.25 Mapeo completo por EDS del experimento del experimento MW5 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.26a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento MW5. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.26a, en la Figura 4.26b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.26c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.26d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

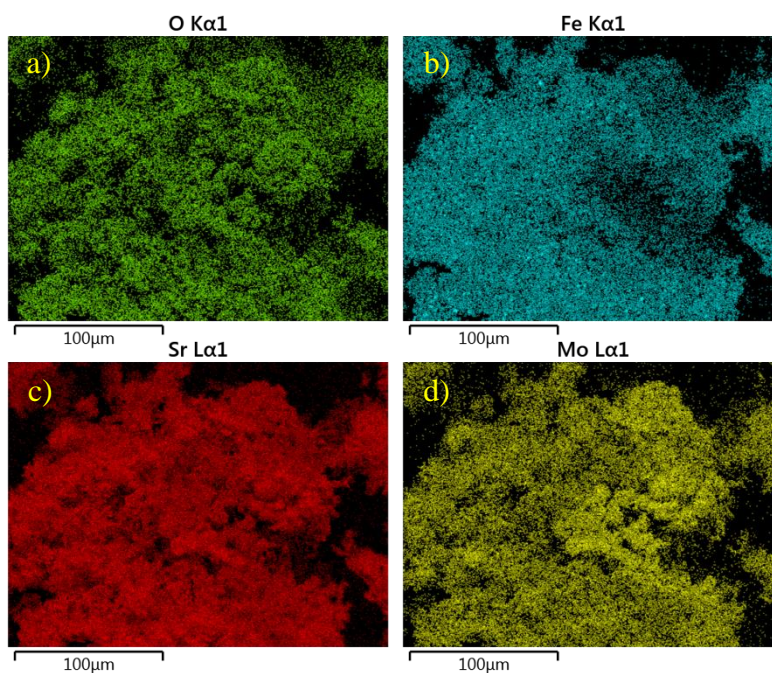


Figura 4.26 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento MW5 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

4.2.3 Composición porcentual

En esta sección se detalla la composición porcentual de las fases generadas en los distintos procesos a lo largo del proceso de síntesis, la composición porcentual se efectuó por medio del software “*Match!*” utilizando los difractogramas de la sección 4.2.

La Tabla 4.1 Composición porcentual después del proceso hidrotermal y la Figura 4.27 Composición porcentual después del proceso hidrotermal muestran la relación porcentual de las fases generadas en los experimentos MW1-MW5 después del proceso hidrotermal asistido por microondas.

Tabla 4.1 Composición porcentual después del proceso hidrotermal.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	Presión (Bar)	Tiempo (min)	SrMoO ₄ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
MW1	2.5	170	46	30	100	0
MW2	2.5	170	45	90	100	0
MW3	2.5	220	80	30	76.5	23.5
MW4	2.5	220	80	90	81.4	18.6
MW5	4.5	150	48	45	NA	NA

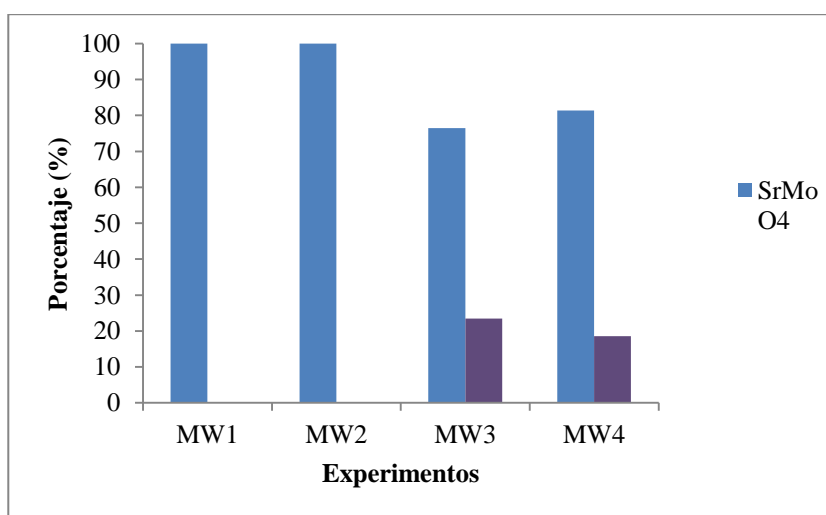


Figura 4.27 Composición porcentual después del proceso hidrotermal.

La Tabla 4.2 Composición porcentual después del proceso de calcinación. y la Figura 4.28 muestran la relación porcentual de las fases generadas en los experimentos MW1-MW5 después del proceso de calcinación.

Tabla 4.2 Composición porcentual después del proceso de calcinación.

Experimento	SrMoO ₄ (%)	SrFe ₁₂ O ₁₉ (%)	SrFeO _{2.5} (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
MW1	78.5	21.5	0	0
MW2	85.3	14.7	0	0
MW3	82.7	0	0	17.3
MW4	75.3	0	0	24.7
MW5	59.9	0	40.1	0

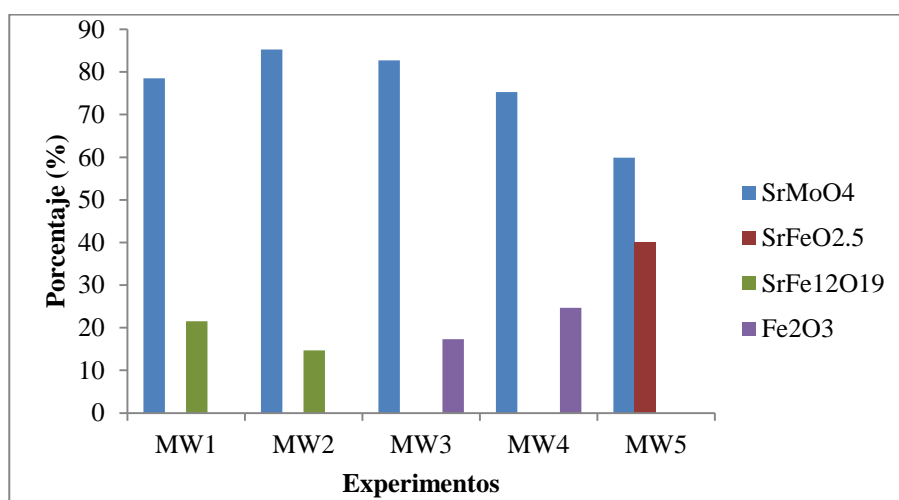


Figura 4.28 Composición porcentual después del proceso de calcinación.

La Tabla 4.3 Composición porcentual después del proceso de reducción. y la Figura 4.29 Composición porcentual después del proceso de reducción muestran la relación porcentual de las fases generadas en los experimentos MW1-MW5 después del proceso de reducción.

Tabla 4.3 Composición porcentual después del proceso de reducción.

Experimento	Sr ₂ FeMoO ₆	SrMoO ₄ (%)	Fe (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
MW1	91	2.5	6.5	0

MW2	77.8	6.7	15.5	0
MW3	44.9	14.7	10	30.4
MW4	51.6	36.9	6.4	5.2
MW5	81.8	5.1	13.1	0

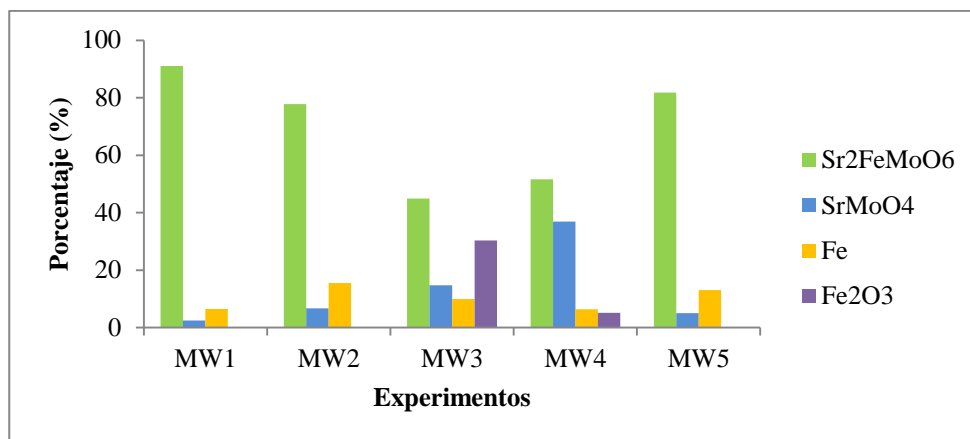


Figura 4.29 Composición porcentual después del proceso de reducción

4.3 Experimentos por el método de Pechini

4.3.1 Efecto del pH

4.3.1.1 DRX

La Figura 4.30 muestra los difractogramas, de las etapas de calcinación y reducción para el experimento EG1. En la Figura 4.30a se observa tres fases precursoras generadas después del proceso de calcinación, las reflexiones más intensas corresponden a los compuestos: SrMoO_4 (PDF: 085-0586), $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 017-0932) y $\text{Mo}_4\text{O}_{23}\text{Sr}_{11}$. En la Figura 4.30b se observa el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{MoO}_6$ (PDF: 060-0459), una fase de $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ (PDF: 075-3653) y una fase hierro metálico (PDF: 901-5406).

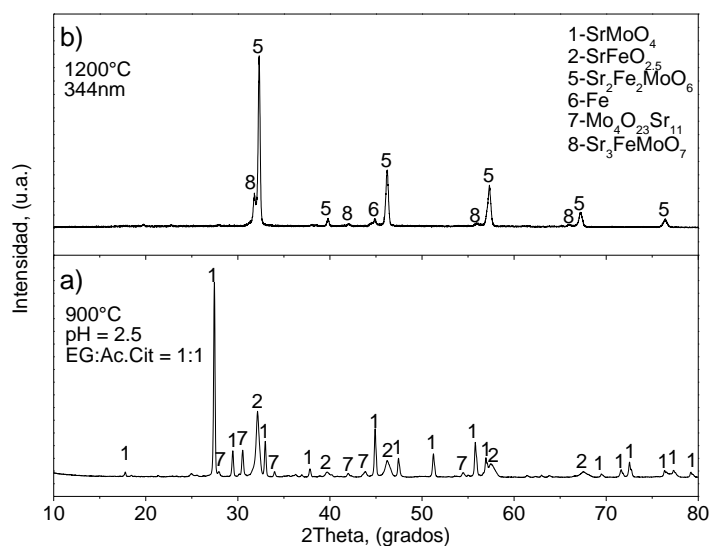


Figura 4.30 Difractograma del experimento EG1 a) Después del proceso de reducción; b) Fases precursoras después de calcinar.

La Figura 4.31 muestra los difractogramas, de las etapas de calcinación y reducción para el experimento EG2. En la Figura 4.31a se observan tres fases precursoras generadas después del proceso de calcinación: SrMoO_4 (PDF: 085-0586), $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF: 017-0932) y $\text{Mo}_4\text{O}_{23}\text{Sr}_{11}$ la fase de $\text{SrFeO}_{2.5}$. En la Figura 4.31b se muestra el difractograma de la muestra después de ser sometida a un proceso de reducción obteniendo una fase de

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (PDF: 060-0459), una fase de $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$ (PDF: 075-3653) y hierro metálico (PDF: 901-5406).

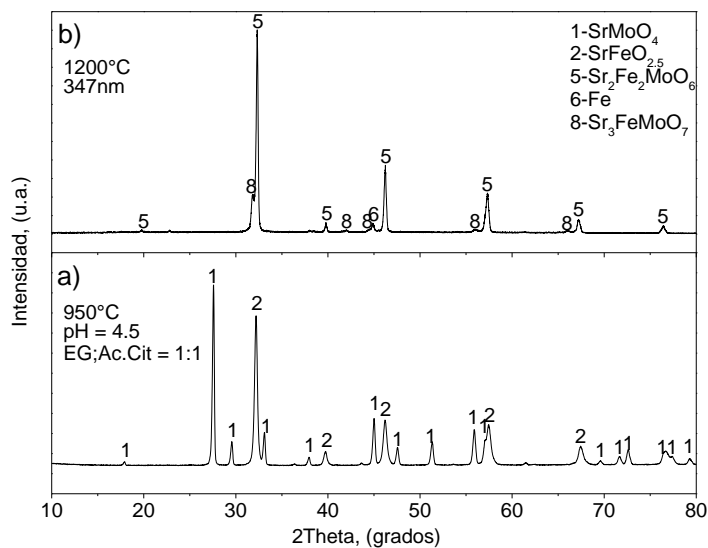


Figura 4.31 Difractograma del experimento EG2 a) Después del proceso de reducción; b) Fases precursoras después de calcinar.

4.3.1.2 SEM

En las Figura 4.32a-b se observan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento EG1 después del proceso de reducción.

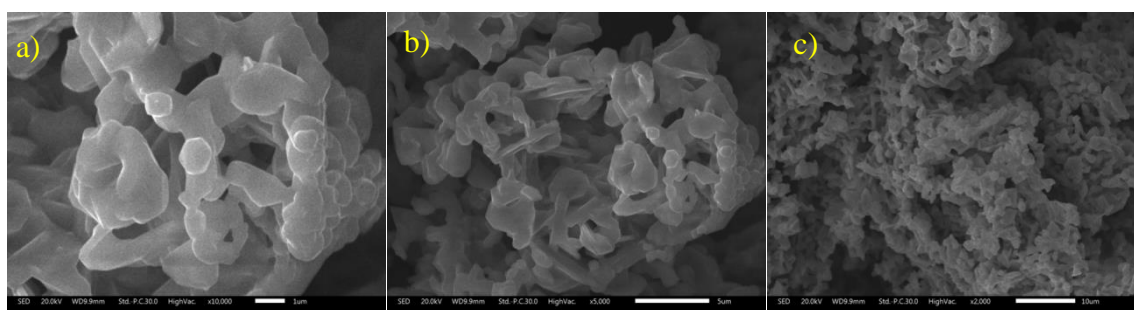


Figura 4.32 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento EG1 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos c) Imagen a 2,000 aumentos.

En la Figura 4.33a-c se observan imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento EG2 después del proceso de reducción.

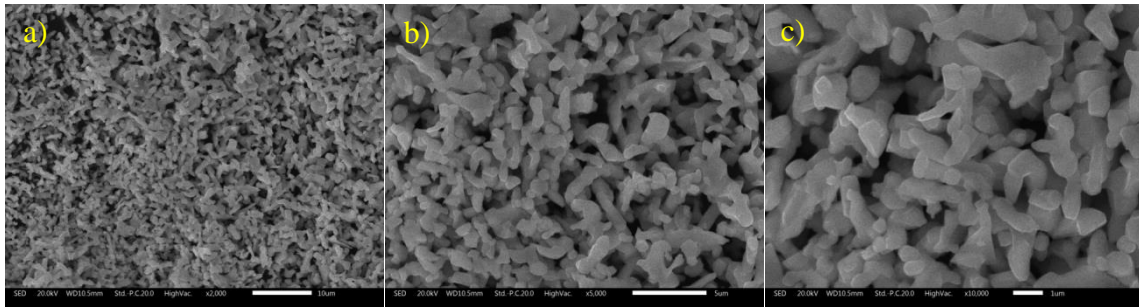


Figura 4.33 Imágenes de SEM por electrones secundarios del experimento EG2 después del proceso de reducción. a) Imagen a 10,000 aumentos; b) Imagen a 5,000 aumentos c) Imagen a 2,000 aumentos.

4.3.1.3 EDS

En las Figura 4.34a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento EG1 después del proceso de reducción. La Figura 4.34a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.34b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

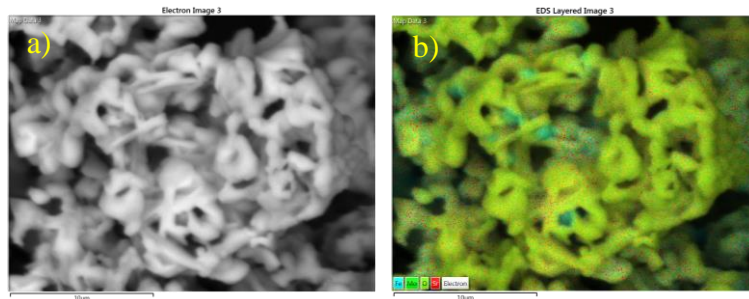


Figura 4.34 Mapeo completo por EDS del experimento EG1 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.35a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento EG1. La dispersión del átomo de oxígeno se muestra en la Figura 4.35a, en la Figura 4.35b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.35c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.35d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

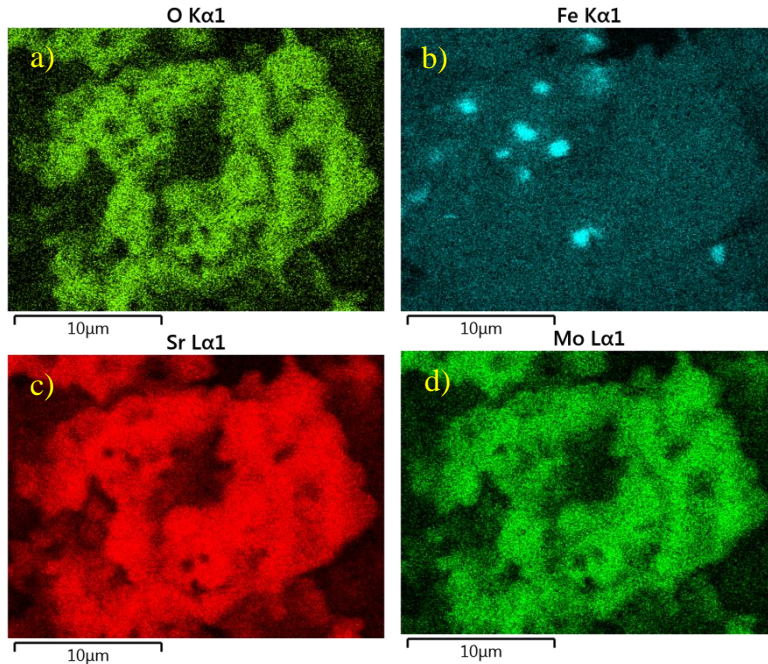


Figura 4.35 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento EG1 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

En la Figura 4.36a-b se detalla el mapeo efectuado por EDS del experimento EG2 después del proceso de reducción. La Figura 4.36a muestra la sección donde se realizó el mapeo mientras que la Figura 4.36b muestra la dispersión puntual de los elementos: Sr, Mo, Fe y O.

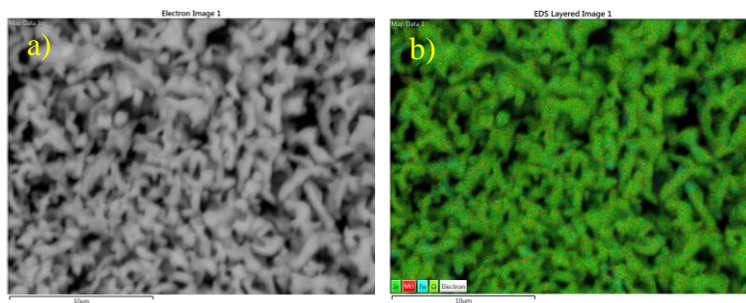


Figura 4.36 Mapeo completo por EDS del experimento EG2 después del proceso de reducción. a) Sección donde se realizó el análisis; b) Dispersión completa de los elementos Sr, Mo, Fe y O.

En las Figura 4.37a-d se muestra la dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis del experimento EG2. La dispersión del átomo de

oxígeno se muestra en la Figura 4.37a, en la Figura 4.37b se muestra la dispersión del átomo de hierro, en la Figura 4.37c se muestra la dispersión del átomo de estroncio y en la Figura 4.37d se muestra la dispersión del átomo de molibdeno.

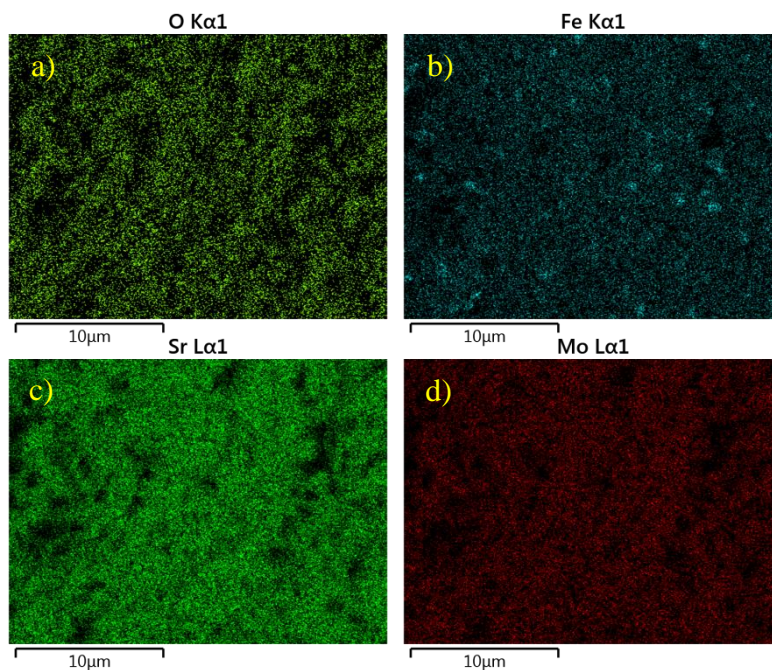


Figura 4.37 Dispersión individual de los elementos que se encuentran en la sección de análisis (EDS) del experimento EG2 después del proceso de reducción. a) Dispersión del átomo de oxígeno; b) Dispersión del átomo de hierro; c) Dispersión del átomo de estroncio; d) Dispersión del átomo de molibdeno.

4.3.3 Composición porcentual

En esta sección se detalla la composición porcentual de las fases generadas en los distintos procesos a lo largo del proceso de síntesis, la composición porcentual se efectuó por medio del software “*Match!*” utilizando los difractogramas de la sección 4.3.

La Tabla 4.4 y la Figura 4.39 muestran la relación porcentual de las fases generadas en los experimentos EG1, EG2 y MW6 después del proceso de calcinación.

Tabla 4.4 Composición porcentual después del proceso de calcinación.

Experimento	SrMoO ₄ (%)	SrFeO _{2.5} (%)	Mo ₄ O ₂₃ Sr ₁₁ (%)
EG1	58.8	29.8	11.4
EG2	57.2	56	0
MW6	47.2	45	7.8

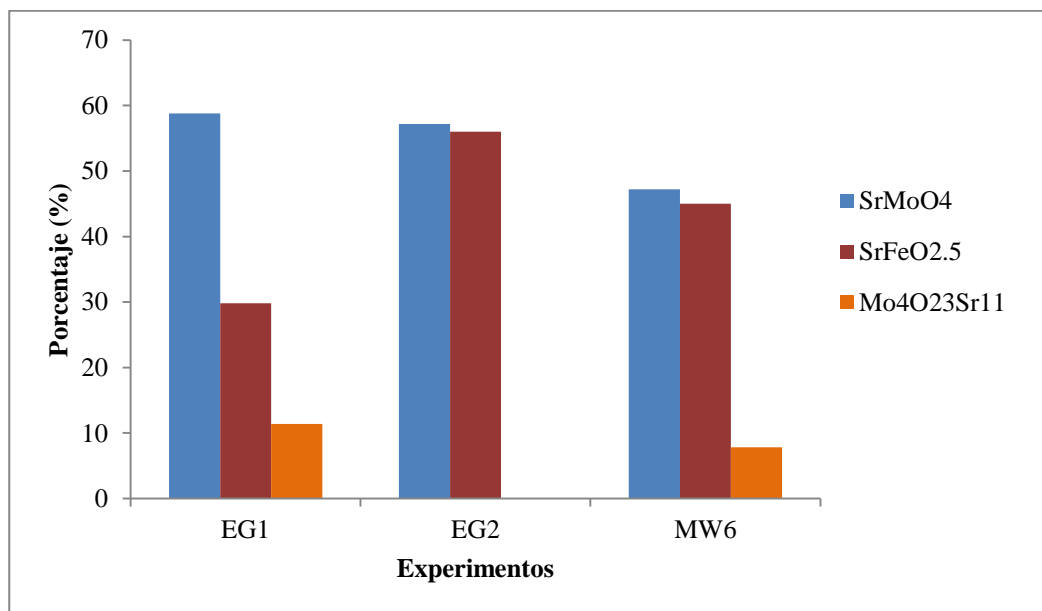


Figura 4.39 Composición porcentual después del proceso de calcinación.

La Tabla 4.5 y la Figura 4.40 muestran la relación porcentual de las fases generadas en los experimentos EG1, EG2 y MW6 después del proceso de reducción.

Tabla 4.5 Composición porcentual después del proceso de reducción.

Experimento	Sr ₂ FeMoO ₆ (%)	SrMoO ₄ (%)	SrFeO _{2.5} (%)	Fe (%)	Sr ₃ FeMoO ₇ (%)
EG1	58	0	29.8	2.7	39.3
EG2	71.5	0	42.8	4.2	24.3
MW6	31.2	10.4	55	3.4	0

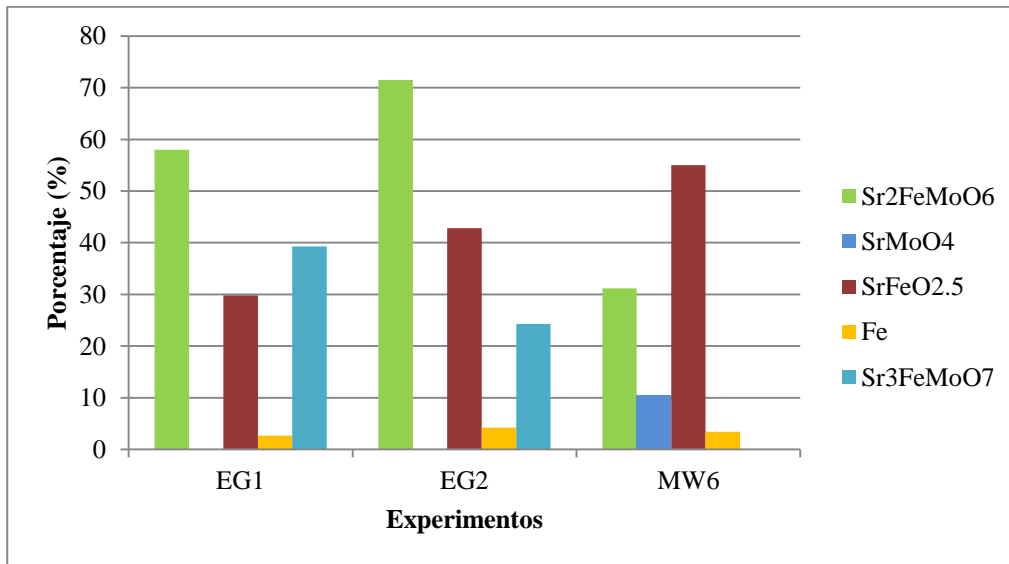


Figura 4.40 Composición porcentual después del proceso de reducción.

5. Discusión y conclusiones.

De acuerdo a la Figura 4.27 para los experimentos MW1-MW4, la temperatura y el tiempo de reacción juegan un papel fundamental, para todos los casos hubo una obtención mayoritaria de la fase SrMoO_4 . Para los experimentos MW3 y MW4 que fueron los que tuvieron condiciones de presión y temperaturas más altas (Tabla 4.1 Composición porcentual después del proceso hidrotermal. hubo la obtención de una fase de Fe_2O_3 además de la fase de SrMoO_4 . Sin embargo, la cantidad porcentual de Fe_2O_3 en MW3 es más alta que en MW4, mostrando así que un tiempo prolongado en esas condiciones no aumenta la generación de Fe_2O_3 .

De acuerdo a la literatura (Valenzuela *et al.*, 2014) existen dos compuestos que pueden dar lugar al sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ uno de ellos es SrMoO_4 y el otro $\text{SrFeO}_{2.5}$ ambos compuestos pueden reaccionar en una atmosfera de Argón con un porcentaje de Hidrógeno dando lugar a un proceso de reducción; también ha sido reportado la síntesis del sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ por fases precursoras de SrMoO_4 y $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Cernea *et al.*, 2013).

De acuerdo a la Figura 4.28 Composición porcentual después del proceso de calcinación., en MW1 y MW2 después del proceso de calcinación existe la presencia de SrMoO_4 y $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, para MW2 (el cual tuvo un tiempo de reacción más prolongado que MW1) hay un crecimiento en la cantidad de SrMoO_4 y un decaimiento en la cantidad de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ con respecto a MW1. Para los experimentos MW3 y MW4 después del proceso de calcinación hubo la generación de las fases SrMoO_4 y Fe_2O_3 para ambos casos donde, la cantidad de Fe_2O_3 en MW4 excede a la de MW3. Las condiciones de MW5 fueron las únicas capaces de generar los compuestos SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ sus condiciones fueron propuestas con base a los resultados de MW1-MW4, donde se usó una temperatura más baja (150°C) y un tiempo de reacción de 45min, de igual forma el incremento de pH se fundamenta con base a los experimentos SG2 y MW6.

De acuerdo a la Figura 4.29 Composición porcentual después del proceso de reducción para MW1-MW5 existe la presencia mayoritaria de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ después del proceso de reducción. Las fases de MW3 y MW4 son las que contienen más fases no

deseadas, para MW4 que tiene una cantidad mayor de la fase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ también es la que contiene más presencia de SrMoO_4 comparado con MW3. Esto lleva a pensar que un tiempo prolongado durante el proceso hidrotérmal, puede favorecer a la generación de fases que no son óxidos de hierro. MW1 y MW2 son los experimentos con más presencia de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, MW1 contiene menos impurezas de Hierro, sin embargo de acuerdo al difractograma mostrado en la Figura 4.7 Difractograma del experimento MW1. a) Después del proceso de reducción; b) Después del proceso de calcinación; c) Después del proceso hidrotérmal asistido por microondas. existe un región curva en la línea base que va desde los 15° - 50° 2θ indicando la presencia de fases amorfas comparado con una línea base de MW5 Figura 4.23 Difractograma del experimento MW5 a) Después del proceso de reducción; b) Fases precursoras después de calcinar.

Con respecto al cambio en la morfología de los sistemas generados después del proceso de reducción para los experimentos MW1-MW5 comparados con la morfología de SG1 (Figura 4.3), el cual es un sistema de partículas interconectadas con formas geométricas definidas y uniformes a través de toda la muestra, las imágenes de SEM muestran una tendencia a generar fases más densas y aglomeradas conforme la temperatura aumenta. De igual forma el análisis de EDS para los experimentos MW1-MW4 muestran una aglomeración del hierro en zonas definidas, no se encuentra totalmente disperso a través de toda la sección de análisis. MW5 es diferente pues muestra dos morfologías diferentes (Figura 4.23) una de ellas corresponde a una red de partículas interconectadas parecida a la morfología obtenida a partir de SG1 y otra morfología en forma de esferas, de acuerdo al análisis de EDS (Figura 4.24 y Figura 4.25) las esferas contienen una cantidad mayor de molibdeno, sin embargo todos los átomos se encuentran dispersos uniformemente. El experimento MW5 después del proceso hidrotérmal no presento precipitados en la solución como lo hicieron MW1-MW5

Una de las propuestas para favorecer la creación de fases precursoras (SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$) fue la de generar un gel más estable que el obtenido por sol-gel por citratos, es por esto que se realizaron tres experimentos por el método de Pechini: EG1, EG2 y MW6. De acuerdo a los difractogramas obtenidos para EG1 y EG2 (Figura 4.29 y Figura 4.30) el

pH de 4.5 del experimento EG2 favoreció la creación de las fases SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$ comparado con EG1 el cual fue sintetizado con un pH de 2.5. Seleccionando el pH de 4.5 para sintetizar por un método hidrotermal asistido por microondas da a lugar al experimento MW6. Las condiciones para el proceso hidrotermal en el experimento MW6 fueron las mismas que en el experimento MW5 que mostró generar las fases precursoras necesarias sin generar precipitados. Sin embargo el difractograma (Figura 4.37b) de las fases generadas después del proceso de calcinación de MW6 muestra la generación de SrMoO_4 , $\text{SrFeO}_{2.5}$ y $\text{Mo}_4\text{O}_{23}\text{Sr}_{11}$ lo cual se refleja en el difractograma después del proceso de reducción (Figura 4.37b) donde las fases precursoras se encuentran presentes.

El proceso hidrotermal asistido por microondas es capaz de modificar el proceso de sol-gel, sin embargo más estudios tienen que hacerse para lograr la síntesis de un sistema ternario como lo es la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Aunque el proceso de sol-gel por citratos ayuda a guiar la reacción y obtención de fases precursoras, es observable que el compuesto SrMoO_4 no tiene complicación para llegar a formarse mientras que el compuesto $\text{SrFeO}_{2.5}$, o algún compuesto con estroncio y hierro en una relación 1:1, es menos favorable. El proceso hidrotermal asistido por microondas modifica la gelación del sistema, como lo hizo con el experimento MW5, formando un gel más estable y asegurando la formación de SrMoO_4 y $\text{SrFeO}_{2.5}$.

6. Trabajos realizados durante la maestría.

6.1 Dispositivo de medición Efecto-Hall para medir la densidad de portadores de carga en materiales conductores y semiconductores.

Durante el ciclo escolar 2016-2 y 2017-1 el Fondo para Proyectos Estudiantiles de la Facultad de Ingeniería (FOPEFI-2016) de la Universidad Autónoma de Querétaro, dio el financiamiento para el desarrollo de un dispositivo capaz de medir la densidad de portadores de carga en materiales conductores y semiconductores, a continuación se detalla el desarrollo del dispositivo.

6.1.1 Marco teórico.

6.1.1.1 Efecto Hall.

Si se considera el movimiento de una carga eléctrica bajo un campo magnético uniforme \vec{B} , existe una fuerza que es normal al plano generado por el vector \vec{B} y el vector velocidad (\vec{v}) de la carga, esta fuerza, llamada “fuerza de Lorentz” (6.1) es la responsable de generar un campo eléctrico \vec{E} (campo de Hall) entre dos caras de un conductor (o semiconductor) en la dirección $\vec{j} \times \vec{B}$ (Figura 6.1) (Kittel, 2005).

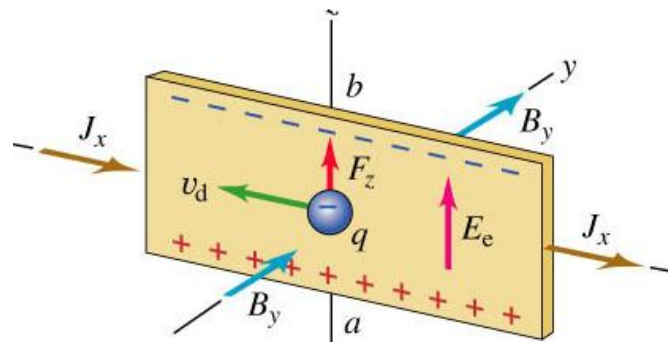


Figura 6.1 Cuando un flujo de cargas eléctricas j pasa a través de un material semiconductor y este interactúa con un campo magnético \vec{B} se genera un campo eléctrico en el material en la dirección $\vec{j} \times \vec{B}$.

$$(SI) \quad F = -e(E + v \times B) \quad (6.1)$$

Para un semiconductor tipo n en forma de barra como el mostrado en la Figura 6.1, los portadores son predominantemente electrones. Se asume un flujo de corriente constante

j que va de izquierda a derecha a lo largo del eje x con la presencia de un campo magnético uniforme dirigido en el eje y . Inicialmente los electrones que se ven afectados por la fuerza de Lorentz se desplazan en dirección al eje z positivo, esto da como resultado la generación de una superficie cargada negativamente en ese lado de la muestra. Esta acumulación de cargas genera una diferencia de potencial entre las dos caras de la muestra, esta diferencia de potencial (campo eléctrico) es llamado campo de Hall (nótese que la fuerza en los huecos tiene la misma dirección, dado a su velocidad contraria y carga positiva). Esta diferencia de potencial transversal al flujo de portadores es el campo de Hall V_H y su magnitud queda expresada como

$$|V_H| = \frac{JB}{qnd} \quad (6.2)$$

Donde J es la corriente, B es el campo magnético, d es el grosor de la muestra, y $q(1.602 \times 10^{-19} C)$ es la carga. En algunos casos, es conveniente usar la densidad laminar (n_s) en lugar de la densidad total. La densidad laminar es

$$n_s = \frac{JB}{q|V_H|} \quad (6.3)$$

La movilidad de Hall que depende de la densidad de carga laminar (n_s), la carga de la partícula (q) y la resistencia laminar (R_s) permite calcular la densidad de portadores de carga en un material con un espesor (d) conocido.

$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (6.4)$$

Si se conoce el grosor de la muestra (d), se puede determinar la resistividad ($\rho = R_s d$) total la densidad total $n = n_s/d$.

6.1.1.2 Técnica de van der Pauw.

En 1958 Leo J. van der Pauw propuso un método capaz de medir la resistividad del material, el tipo de dopaje (material tipo N o tipo P), la densidad de portadores de carga y la

movilidad del portador mayoritario (van der Pauw, 1958). La medición requiere de cuatro contactos óhmicos colocados en la muestra Figura 6.2.

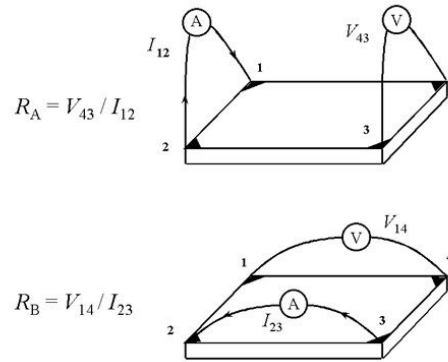


Figura 6.2 Configuración rectangular para la técnica de van der Pauw.

El objetivo de la medición de resistividad es el de determinar la resistencia laminar R_s . van der Pauw demostró que existen dos resistencias características R_A y R_B asociadas con los contactos de la Figura 6.2. R_A y R_B están relacionadas con la resistencia laminar R_s por la ecuación de van der Pauw (eq (6.5)).

$$e^{\frac{\pi R_V}{R_s}} + e^{\frac{\pi R_H}{R_s}} = 1 \quad (6.5)$$

Para obtener las dos resistencias características, se aplica una corriente DC J entre el contacto 1 y 2, se mide la tensión V_{43} del contacto 4 al contacto 3 como se muestra en la Figura 6.2. Seguido de la aplicación de una corriente entre los contactos 2 y 3 mientras se mide la tensión V_{41} desde el contacto 1 al 4. Por ley de Ohm R_A y R_B pueden ser obtenidas con

$$R_A = V_{43}/J_{12} \text{ y } R_B = V_{14}/J_{23}.$$

El método para medir la resistividad se resume en los siguientes pasos:

- Aplicar una corriente J_{21} y medir la tensión V_{34}
- Cambiar la polaridad de la corriente (J_{12}) y medir V_{43}
- Repetir para los seis valores restantes ($V_{41}, V_{41}, V_{12}, V_{21}, V_{23}, V_{32}$)

Ocho valores de tensión llevan a ocho valores de resistencia, todos ellos positivos.

Esta secuencia permite tener consistencia y respetabilidad en la medición.

$$\begin{aligned} R_{12,34} &= V_{34}/J_{21}, R_{12,43} = V_{43}/J_{12}, \\ R_{32,41} &= V_{41}/J_{32}, R_{23,14} = V_{14}/J_{23}, \\ R_{43,12} &= V_{12}/J_{43}, R_{34,21} = V_{21}/J_{43}, \\ R_{14,23} &= V_{23}/J_{14}, R_{41,32} = V_{32}/J_{41}, \end{aligned}$$

- Una consistencia en las mediciones requiere que:

$$\begin{aligned} R_{12,34} &= R_{21,43}; R_{43,12} = R_{34,21} \\ R_{32,41} &= R_{23,14}; R_{23,14} = R_{14,32} \end{aligned}$$

- Por el teorema de reciprocidad, es necesario que:
 - $R_{12,34} + R_{21,43} = R_{43,12} + R_{34,21};$
 - $R_{32,41} + R_{23,14} = R_{23,14} + R_{14,32};$

Si cualquiera de estos valores difiere del 5%, habrá que investigar las fuentes de error.

- La resistencia laminar R_s puede ser determinada a partir de dos resistencias características R_A y R_B (eq. (6.6) y (6.7)) resolviendo la ecuación de van der Pauw (6.5), en este caso se utilizó el método de Newton-Raphson para llegar a R_s .

$$R_A = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (6.6)$$

$$R_B = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{23,14} + R_{14,32}}{4} \quad (6.7)$$

Para el caso de la medición del campo Hall (Figura 6.3), la dificultad para obtener resultados precisos no es la magnitud de la tensión de Hall (en el orden de microvolts), el problema más severo es el offset generado por la poca simetría entre los contactos de la muestra, la forma de la muestra y en algunas veces la uniformidad de la temperatura de la muestra.

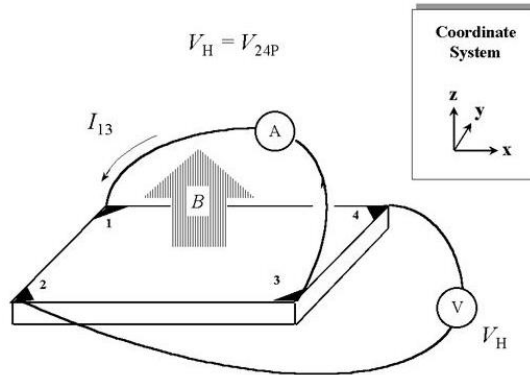


Figura 6.3 Configuración para medir la tensión de Hall

Para evadir esa problemática es necesario adquirir dos grupos de mediciones, uno para un campo magnético positivo y otro para un campo magnético negativo. A continuación se resumen los pasos para realizar una medición de campo Hall.

- Aplicar un campo magnético positivo.
- Aplicar una corriente J_{13} entre los terminales 1 y 3, medir la tensión V_{24P} .
- Aplicar una corriente J_{31} entre los terminales 3 y 1, medir la tensión V_{42P} .
- De igual forma, medir V_{13P} y V_{31P} aplicando J_{42} y J_{24} , respectivamente.
- Cambiar la dirección del campo magnético.
- De igual forma, medir V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} y V_{31N} aplicando J_{13} , J_{31} , J_{42} y J_{24} , respectivamente.

Para calcular la densidad de portadores de carga y la movilidad Hall, se resumen los siguientes pasos.

- Calcular los valores siguientes

$$V_C = V_{24P} - V_{24N}, V_D = V_{42P} - V_{42N}$$

$$V_E = V_{13P} - V_{13N}, V_F = V_{31P} - V_{31N}$$

- El tipo de dopaje se determina por la polaridad de la suma de las tensiones $V_C + V_D + V_E + V_F$. Si la suma resulta positiva (negativa), la muestra es tipo p (tipo n).
- La densidad de carga laminar (en unidades de cm^{-2}) se calcula a partir de la (6.8 si la muestra es tipo p o la (6.9 si es tipo n).

$$p_s = \frac{8 \times 10^{-8} JB}{[q(V_C + V_D + V_E + V_F)]} \quad (6.8)$$

$$n_s = \left| \frac{8 \times 10^{-8} JB}{[q(V_C + V_D + V_E + V_F)]} \right| \quad (6.9)$$

Donde B es el campo magnético en gauss (G) y J es la corriente en amperes (A).

6.1.1.3 Bobina de Helmholtz.

Una bobina de Helmholtz es un dispositivo capaz de producir una región uniforme de campo magnético, fue llamada así des pues de su invención por el gran físico alemán Hermann von Helmholtz. Consiste en dos solenoides idénticos colocados simétricamente a lo largo de un eje común, se parados por una distancia R y un radio R (Figura 6.4 Configuración de una bobina de Halmholtz, en el centro de la bobina se genera un campo magnético uniforme..

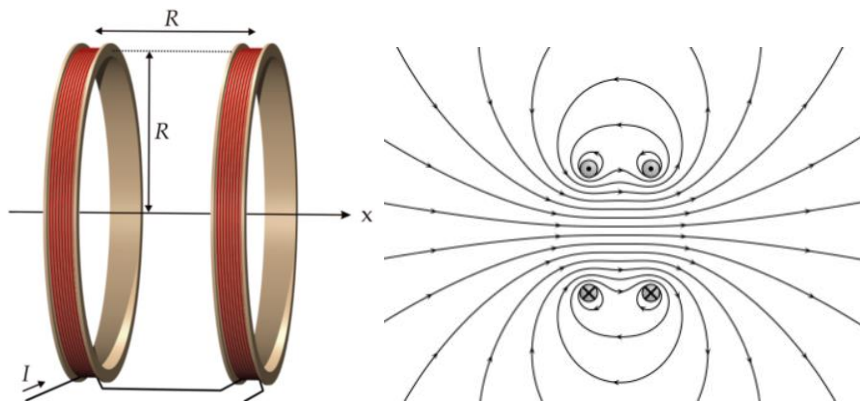


Figura 6.4 Configuración de una bobina de Halmholtz, en el centro de la bobina se genera un campo magnético uniforme.

El campo electromagnético generado por una espira, por la cual pasa una corriente I , satisface las ecuaciones de Maxwell. El campo electromagnético generado por la espira de radio a puede determinarse a partir de teoría de circuitos y una fuente de corriente uniforme con los cuales se obtiene el potencial magnético vectorial

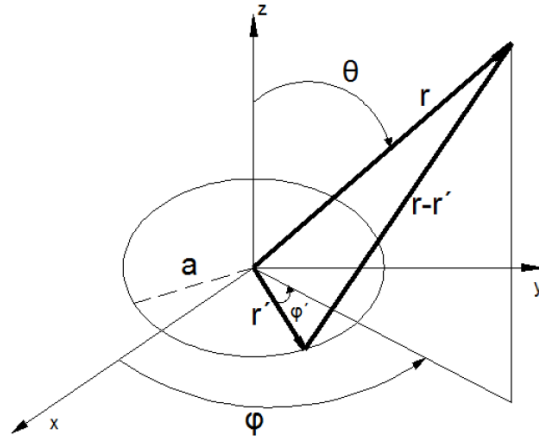


Figura 6.5 Coordenadas y variables que describen una espira para expresar el campo electromagnético.

La Figura 6.5 muestra las coordenadas y variables de una espira de radio a localizada en el plano xy . Se asume que el circuito tiene una corriente total de I y por lo tanto el potencial magnético para una distribución de corriente puede ser descrita como

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{\pi} \int \frac{I d\vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (6.10)$$

donde A es el vector de potencial magnético e I es la corriente en el circuito. Por la dirección de la corriente, A tiene solo a φ como componenete, y por simetría A es independiente de la variable φ . Podemos decir que $\varphi = 0$ para simplificar el resultado cuando resolvamos la integral. Con los símbolos dados en la Figura 6.5, se puede definir lo siguiente

$$d\vec{l} = (-a \sin\varphi', a \cos\varphi', 0)d\varphi',$$

$$\vec{r} = (r \sin\theta, 0, r \cos\theta),$$

$$\vec{r}' = (a \cos\varphi', a \sin\varphi', 0),$$

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ra \sin\theta \cos\varphi'},$$

Sustituyendo estas expresiones en la eq. (6.10, y desapareciendo $\sin\varphi'$ (es impar), se tiene como resultado

$$A_\varphi(r, \theta) = \frac{\mu_0 I a}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\cos\varphi' d\varphi'}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ra \sin\theta \cos\varphi'}} \quad (6.11)$$

Es mucho más conveniente expresar la (6.11 en términos de coordenadas cilíndricas usando $r^2 = \rho^2 + z^2$ y $\theta = \rho/\sqrt{\rho^2 + z^2}$

$$A_\varphi(\rho, \theta) = \frac{\mu_0 I a}{2\pi} \int_0^\pi \frac{\cos\varphi' d\varphi'}{\sqrt{\rho^2 + z^2 + a^2 - 2a\rho \cos\varphi'}} \quad (6.12)$$

La integral de la (6.12 no tiene una forma cerrada; sin embargo, haciendo un cambio de variable, $\varphi' = \pi + 2\varphi$, podemos cambiar el límite superior de integración a $\pi/2$. La integral toma la forma

$$A_\varphi(\rho, \theta) = \frac{\mu_0 I a}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{(2\sin^2\varphi - 1)d\varphi}{\sqrt{(a + \rho)^2 + z^2 - 4a\rho \sin^2\varphi}} \quad (6.13)$$

Si definimos $k^2 = \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2 + z^2}$, la integral de la eq. (6.13 se transforma en

$$A_\varphi(\rho, \theta) = \frac{\mu_0 I a}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{\rho}} \left[\left(1 - \frac{1}{2}k^2\right) K(k) - E(k) \right] \quad (6.14)$$

con

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}}; E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi} d\varphi$$

K es la integral elíptica completa de primer orden, y E es la integral elíptica completa de segundo orden.

El campo magnético puede ser calculado usando el vector de potencial magnético (6.14) y resolviendo para $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, el cual tiene dos componentes:

$$B_\rho(\rho, z) = -\frac{\partial A_\varphi}{\partial z}; B_z(\rho, z) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho A_\varphi)$$

Para calcular estas derivadas, se necesita calcular las derivadas de K , E y k , dado que todas ellas son función de ρ y z . La matemática es directa, el resultado se resume a continuación:

$$\frac{\partial K}{\partial k} = \frac{E}{k(1-k^2)} - \frac{K}{k},$$

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{E}{k} - \frac{K}{k},$$

$$\frac{\partial k}{\partial \rho} = \frac{k}{2\rho} - \frac{k^3}{4\rho} - \frac{k^3}{4a},$$

$$\frac{\partial k}{\partial z} = \frac{zk^3}{4a\rho}$$

Las expresión final que describe las componentes del campo magnético es

$$B_\rho(p, z) = \frac{\mu_0 I}{2\pi} \frac{z}{\rho \sqrt{(a+\rho)^2 + z^2}} \left[\frac{a^2 + \rho^2 + z^2}{(a-\rho)^2 + z^2} E(k) - K(k) \right] \quad (6.15)$$

$$B_z(p, z) = \frac{\mu_0 I}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{(a+\rho)^2 + z^2}} \left[\frac{a^2 + \rho^2 + z^2}{(a-\rho)^2 + z^2} E(k) - K(k) \right] \quad (6.16)$$

Para una sola espira en el plano xy , es posible encontrar las componentes del campo magnético en cualquier par coordenado (ρ, z) determinando primero k , y después sustituyendo en las ecuaciones (6.15 y (6.16).

Es posible comprobar la eficacia de las expresiones (6.15 y (6.16, para el caso simple del campo magnético generado dentro de la espira. En el eje $\rho = 0$, que implica que $k = 0$ y por lo tanto $K(0) = E(0) = \pi/2$. B_ρ de indetermina, pero aplicando la regla de l'Hopital $B_\rho = 0$. La expresión B_z toma la forma $\frac{\mu_0 I a^2}{\sqrt{(a^2+z^2)^3}}$ como era de esperarse.

Para calcular el campo magnético generado por una bobina de Helmholtz es necesario resolver (6.15 y (6.16 para dos espiras alineadas en un mismo eje y localizadas en los planos con $z = -d$ y $z = +d$. La separación $2d$ está relacionada con el radio de la

espira por $d = a/2$. El campo magnético es igual a la suma de los campos individuales generados por cada espira. Las expresiones a evaluar para el cómputo del campo magnético total en (ρ, z) son

$$B_{\rho}^{total}(\rho, z) = B_{\rho}(\rho, z + d) + B_{\rho}(\rho, z - d) \quad (6.17)$$

$$B_z^{total}(\rho, z) = B_z(\rho, z + d) + B_z(\rho, z - d) \quad (6.18)$$

6.1.2 Resultados y discusión.

Para construir un sistema capaz de medir la tensión de Hall, es necesario el diseño y construcción de tres partes fundamentales: una fuente de corriente de $1\mu\text{A}$, un sistema de adquisición de datos con resolución en el rango de μV y un dispositivo para generar un campo magnético uniforme a través de toda la muestra.

6.1.2.1 Fuente de $1\mu\text{A}$ de precisión.

Se diseñó una fuente de $1\mu\text{A}$ de precisión con base al circuito mostrado en la Figura 6.6 el cual se basa en un voltaje de referencia de precisión de 10V (REF102) de la marca *Texas Instruments*, el cual genera una tensión, entre sus terminales 6 y 4, de $+10\text{V} \pm 0.0025\text{V}$. El amplificador operacional OPA277 sirve como retroalimentación del sistema, así se genera una tensión de 10V en la resistencia R , si se selecciona una resistencia de $10\text{M}\Omega$ de precisión (0.01%) para R , se tendrá una corriente de $1\mu\text{A}$ de precisión que pasa a través de la carga.

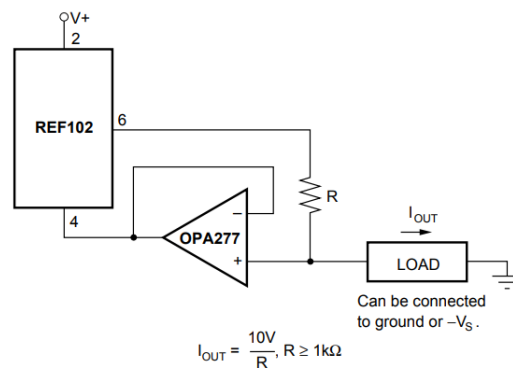


Figura 6.6 Circuito para fuente de $1\mu\text{A}$ de precisión

6.1.2.2 Campo magnético uniforme.

Se diseñó y construyó una bobina de Helmholtz para la generación de un campo magnético uniforme, se desarrolló un programa a en MATLAB para simular el campo magnético en la bobina (Apéndice H).). La simulación se muestra en la Figura 6.7.

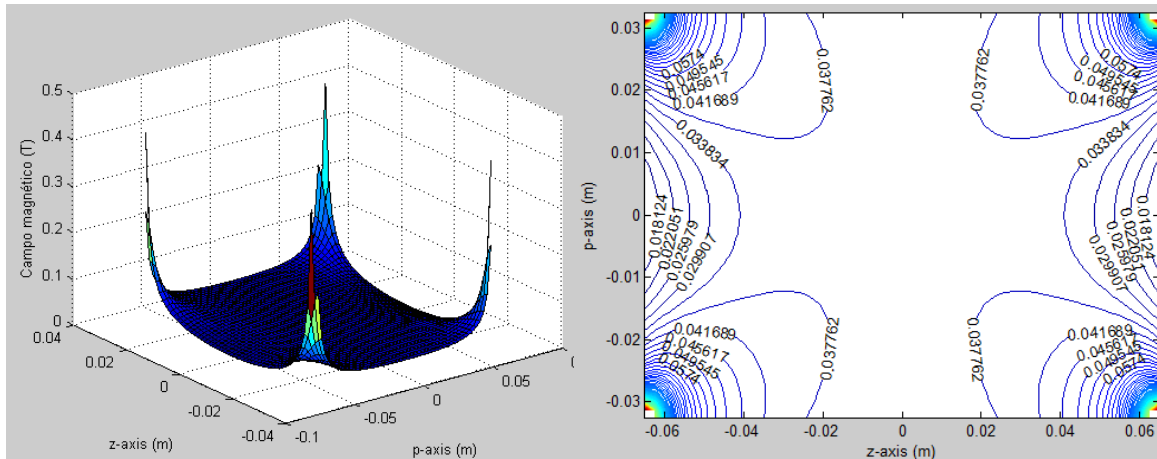


Figura 6.7 Simulación del campo magnético en la bobina de Helmholtz.

La bobina de Helmholtz creada, cuenta con 900 vueltas cada solenoide a los cuales se les aplica una corriente de 3A; Generando un campo de 350mT. La caracterización de la bobina se realizó con un sensor PASCO, CI 6520^a (Figura 6.8)

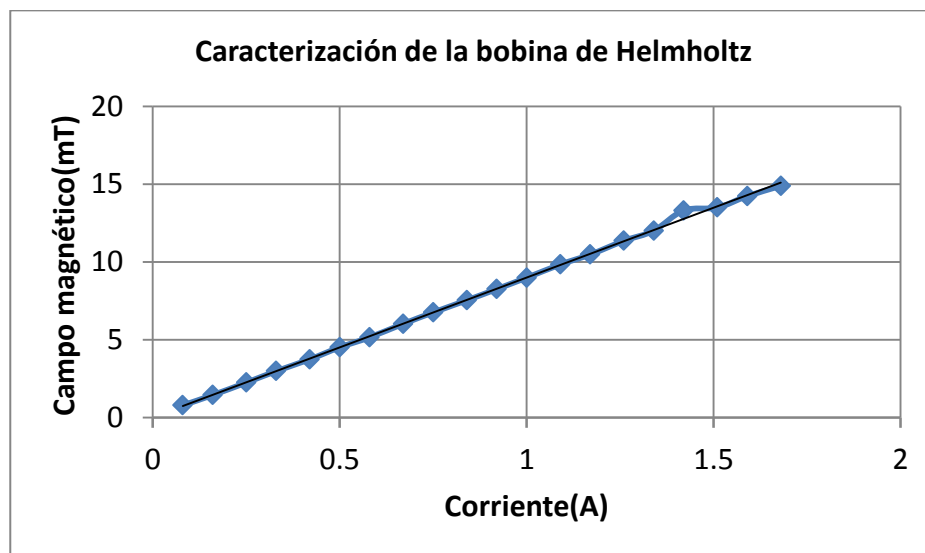


Figura 6.8 Caracterización de la bobina de Halmholtz.

6.1.2.3 Sistema de adquisición de datos.

Se diseñó y construyó un sistema de adquisición de datos basado en el ADC1115 de la marca *Texas Instruments*, el cual es un convertidor analógico digital de 16bit con una resolución de $125\mu\text{V}$ en un rango de $\pm 4.65\text{ V}$. Se compró un portamuestras de la marca ECOPIA el cual cuenta con contactos de oro para asegurar una buena continuidad entre la muestra y los terminales Figura 6.9. Para la solución de la ecuación de van der Pauw se implementó un programa en MATLAB (Apendice G).

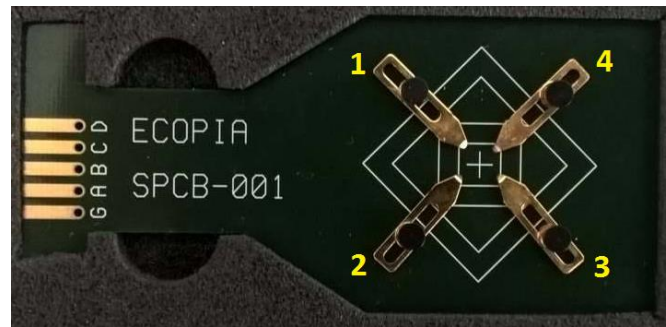


Figura 6.9 Portamuestras de la marca ECOPIA, cuenta con terminales de oro.

El sistema cuenta con una interfaz en LabVIEW (Figura 6.10) que se comunica con un arduino Mega, el cual se encarga de adquirir los datos del ADC y generar las combinaciones en los módulos de relevadores para llevar a cabo las mediciones de resistividad y tensión de Hall. La interfaz es capaz de generar un reporte en Word de las mediciones.

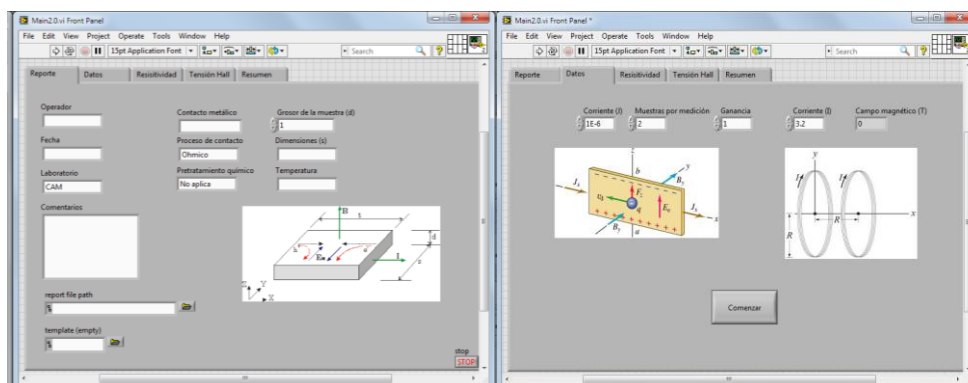


Figura 6.10 Interfaz gráfica para la medición de efecto Hall.

El sistema completo se puede apreciar en Figura 6.11 a la izquierda se encuentra la fuente de poder de la bobina de Helmholtz, la fuente de $1\mu\text{A}$ de precisión y el sistema de adquisición de datos; en medio se encuentra la bobina de Helmholtz; a la derecha se encuentra la interfaz gráfica.

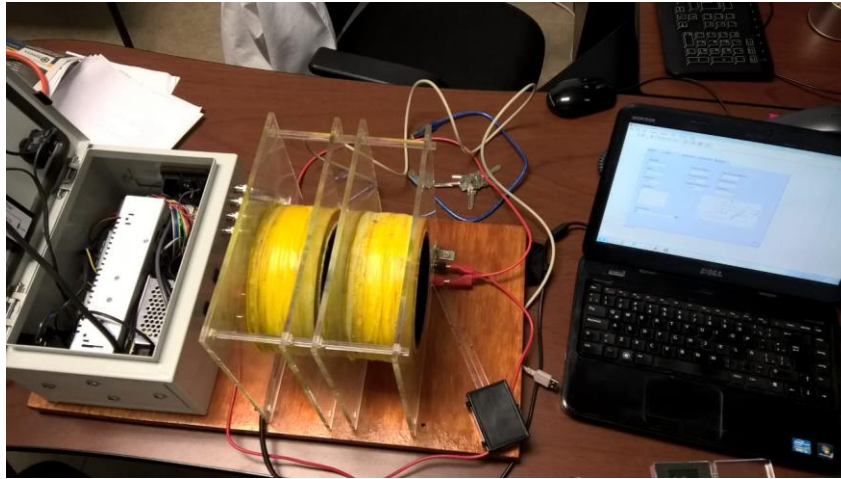


Figura 6.11 Sistema de medición de efecto Hall.

6.1.3 Discusión y conclusiones.

Usando una muestra de silicio dopado tipo n, caracterizada por el CINVESTAV unidad Querétaro, fue posible hacer algunas pruebas, esta muestra contaba con una densidad de portadores de carga de 1.455×10^8 una resistividad de 6330Ω , el sistema midió 1.456×10^8 y 6339Ω .

El sistema de medición de efecto Hall es capaz de medir la resistividad, la densidad de portadores de carga y la movilidad de Hall, un rediseño en la colocación de los circuitos podría ayudar a reducir el ruido en el sistema. Para generar un campo magnético uniforme del orden de 350mT es necesario un gasto energético considerable, un rediseño en las bobinas es necesario.

7. REFERENCIAS

B. Adu, L. Otten, E. Afenya & P. Groenevelt (1995) Thermodynamics of Microwave(Polarized) Heating Systems, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 30:2, 90-96

Brinker, C., and G. Scherer. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. :462.

Cernea, M., F. Vasiliu, C. Plapcianu, C. Bartha, I. Mercioniu, I. Pasuk, R. Lowndes, R. Trusca, G. V. Aldica, and L. Pintilie. 2013. Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite Sr_2FeMoO_6 . J. Eur. Ceram. Soc. 33:2483–2490.

Danks, A. E., S. R. Hall, and Z. Schnepf. 2016. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horizons 3:91–112.

Fert, A. 2008. The present and the future of spintronics. Thin Solid Films 517:2–5.

Hench, L. L., and J. K. West. 1990. The Sol-Gel Process. Chem. Rev. 90:33–72.

Hwang, B., R. Santhanam, and D. Liu. 2001. Effect of various synthetic parameters on purity of $LiMn_2O_4$ spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature. J. Power Sources 101:86–89.

Kobayashi, K.-I., T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. 1998. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. Nature 395:677–680.

Kobayashi, K.-I., T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. 1999. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr_2FeReO_6 . Phys. Rev. B 59:11159–11162.

Koch, C. C. 1997. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. Nanostructured Mater. 9:13–22.

Komarneni, S., R. Roy, and Q. H. Li. 1992. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic

powders. *Mater. Res. Bull.* 27:1393–1405.

de la Hoz, A., Á. Díaz-Ortiz, and A. Moreno. 2005. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.*

Lai, C., Z. Wu, Y. Zhu, Q. Wu, L. Li, and C. Wang. 2013. Ball-milling assisted solid-state reaction synthesis of mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries anode. *J. Power Sources* 226:71–74.

Li, X. H., Y. P. Sun, W. J. Lu, R. Ang, S. B. Zhang, X. B. Zhu, W. H. Song, and J. M. Dai. 2008. Size dependence of electronic and magnetic properties of double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. 145:98–102.

Liu, S., X. Qian, and J. Xiao. 2007. Nanopowders by microwave assisted sol-gel route. :187–193.

Meetei, O. N., O. Erten, A. Mukherjee, M. Randeria, N. Trivedi, and P. Woodward. 2012. Double Exchange Mechanism for Half-Metallic Double Perovskites. :1–8.

Pechini, M. . 1967. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor. United States Pat. Off.

Pilo, J., J. L. Rosas, E. Carvajal, M. Cruz-Irisson, and O. Navarro. 2015a. Electronic Properties and Magnetic Moment Distribution on Perovskite Type Slabs: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrFeO_3 and SrMoO_3 . *Phys. Procedia* 75:1035–1040.

Pilo, J., A. Trejo, E. Carvajal, R. Oviedo-Roa, M. Cruz-Irisson, and O. Navarro. 2015b. Effect of the transition metal ratio on bulk and thin slab double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Microelectron. Eng.* 162:110–113.

Prado-gonjal, J., R. Schmidt, and E. Morán. 2013. Microwave-Assisted synthesis and characterization of perovskite oxides. *Perovskite Crystallogr. Chem. Catal. Perform.*:117–140.

Rabenau, A. 1985. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 24:1026–1040.

Reyes, A. M., Y. Arredondo, and O. Navarro. 2016. Effect of Cationic Disorder on the Magnetic Moment of Sr₂FeMoO₆: Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. C* 120:4048–4052.

Suárez, J. R., F. Estrada, O. Navarro, and M. Avignon. 2011. Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O₆ ($-1 \leq x \leq 1/3$). *Eur. Phys. J. B* 84:53–58.

Valenzuela, J. L., T. E. Soto, J. Lemus, O. Navarro, and R. Morales. 2014. Reaction kinetics of the double perovskite Sr₂FeMoO₆ by gas-solid reactions. *Phys. B Condens. Matter* 455:10–13.

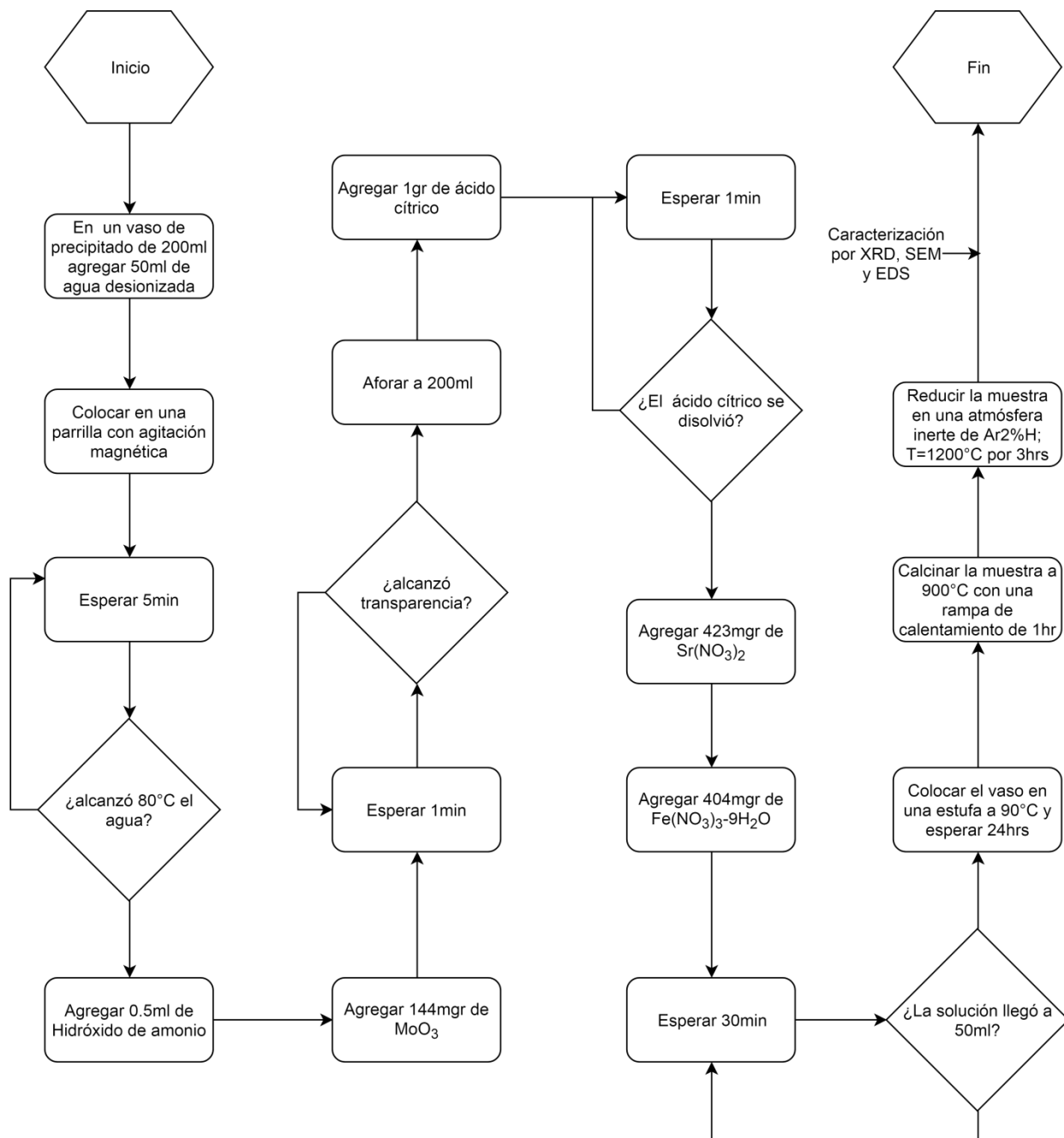
Vaqueiro, P., and M. A. López-Quintela. 1997. Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method. *Chem. Mater.* 9:2836–2841.

Yuan, C. L., S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye, and Y. P. Sun. 1999. Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite Sr₂FeMoO₆ polycrystals with nanometer-scale particles. *75*:3853–3855.

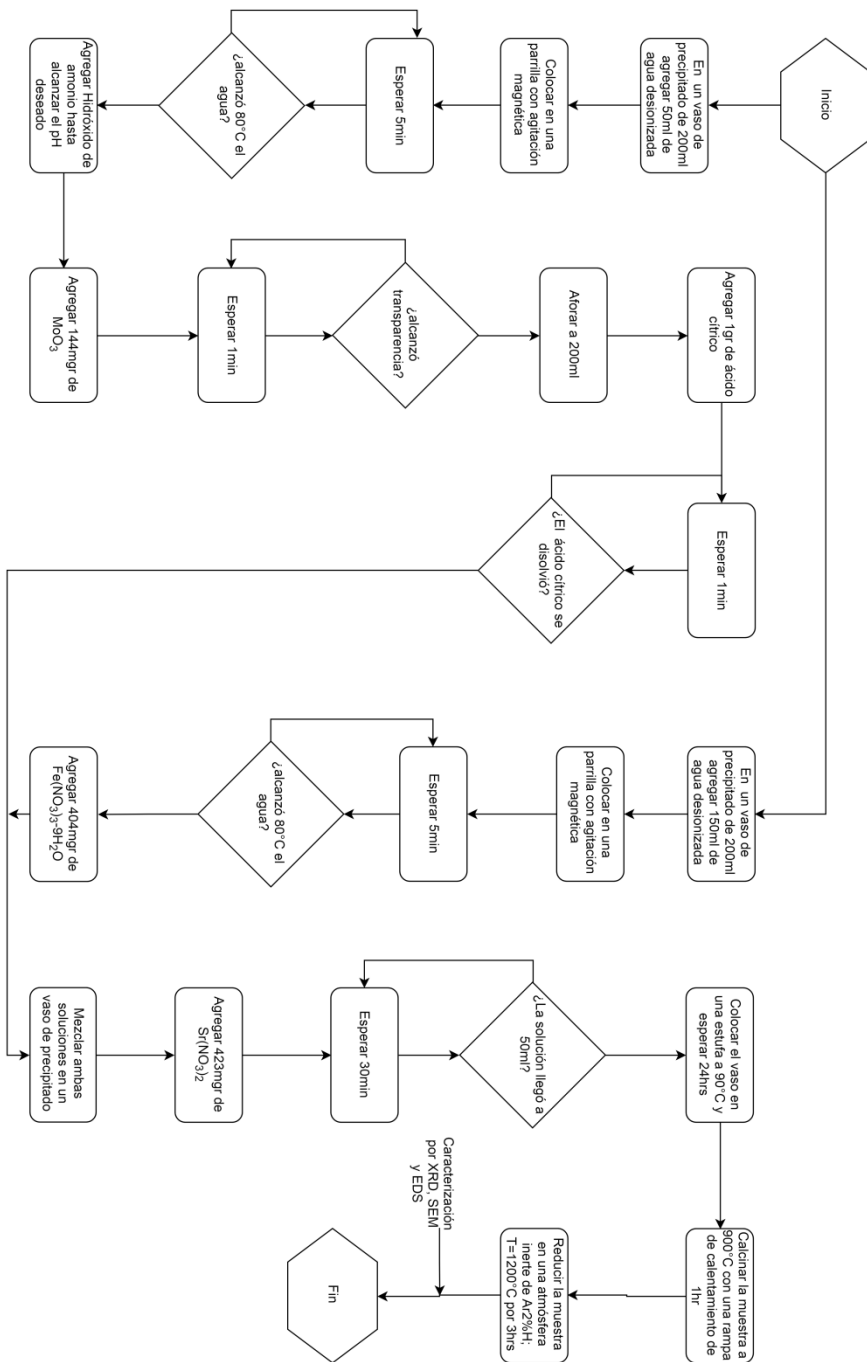
Zabel, H. 2009. Progress in spintronics. *Superlattices Microstruct.* 46:541–553.

8. APÉNDICE

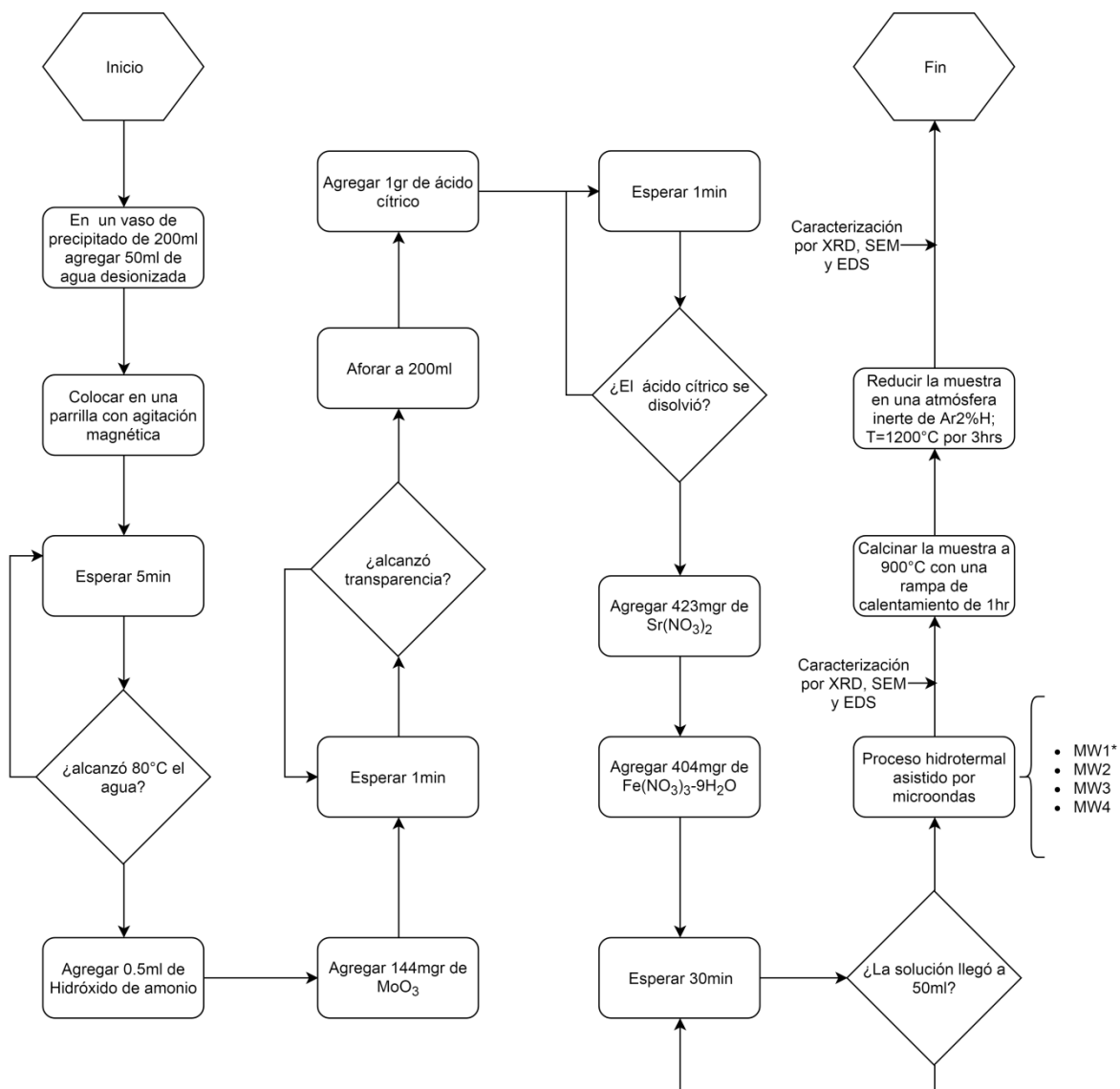
A. Diagrama de procedimiento experimental SG1.



B. Diagrama de procedimiento experimental SG2.

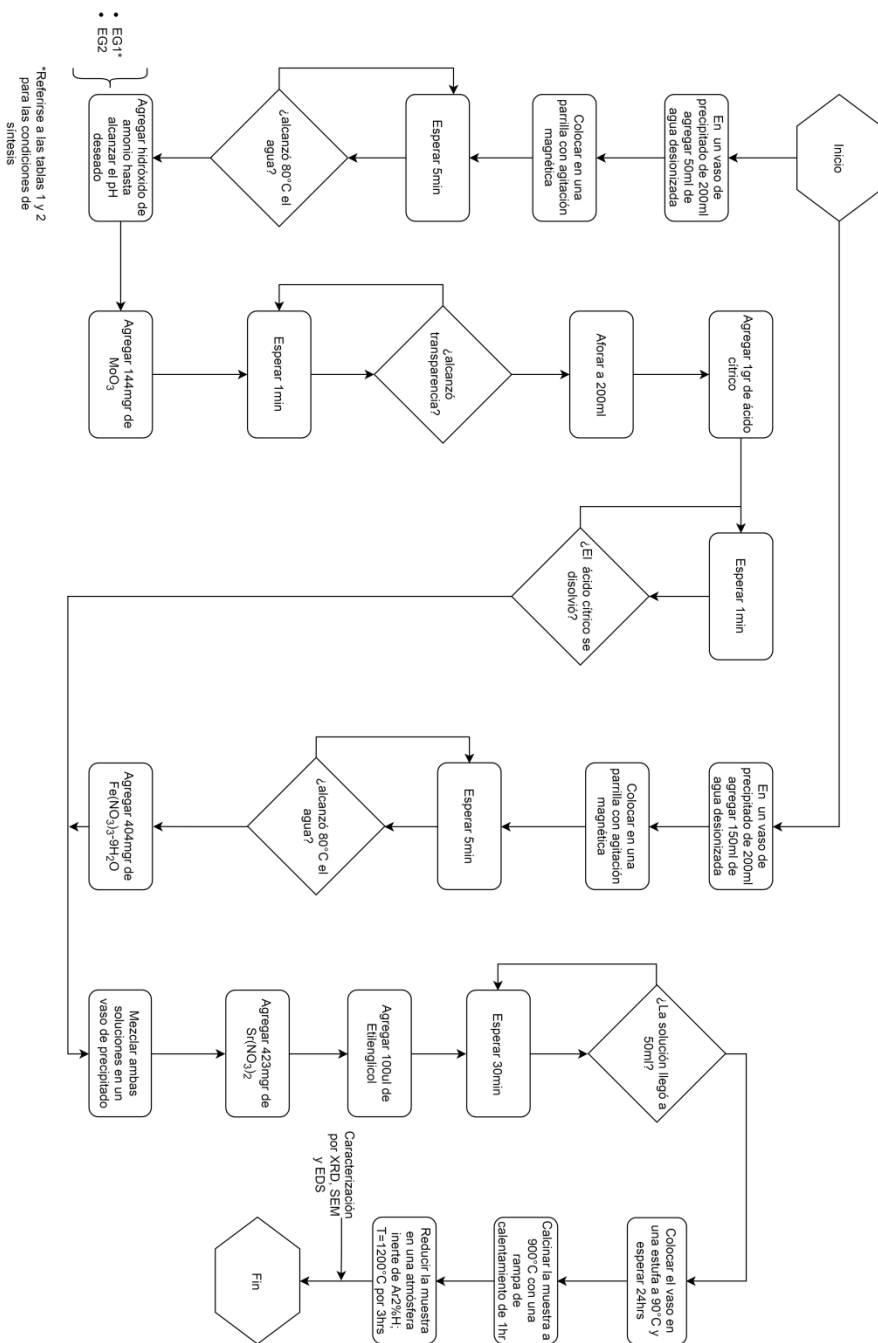


C. Diagrama de procedimiento experimental MW1-4.

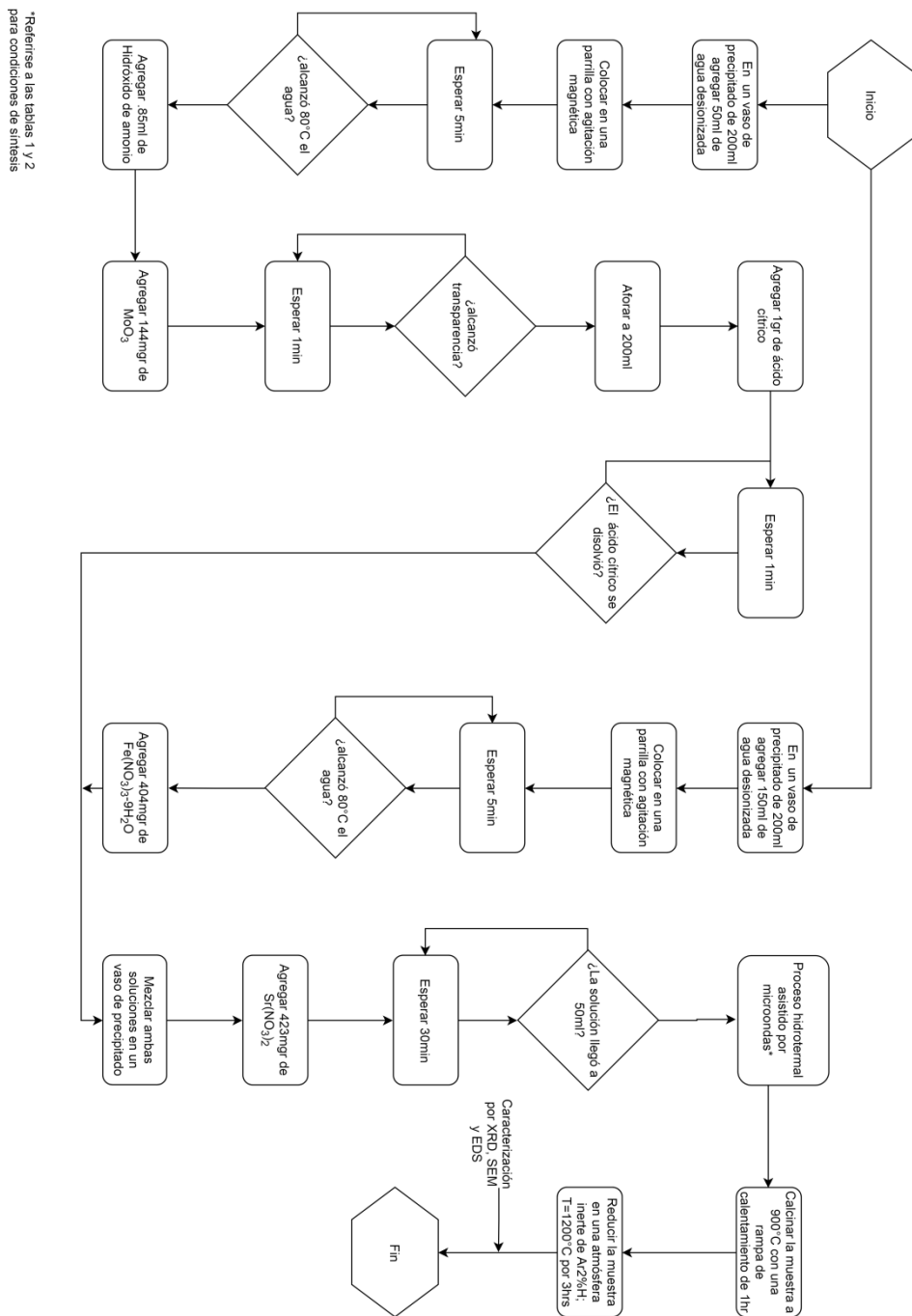


* Ver tabla que indica las condiciones de síntesis

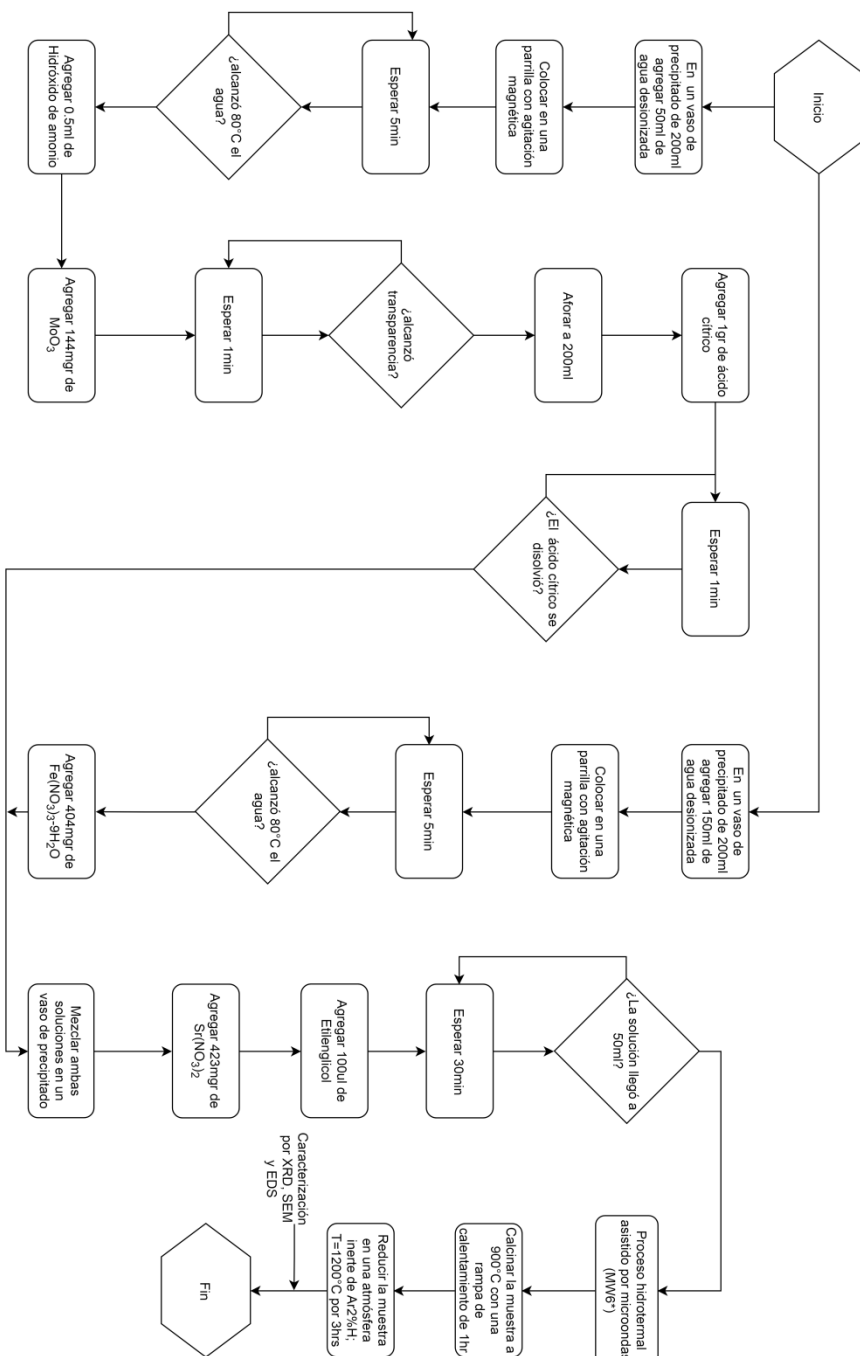
D. Diagrama de procedimiento experimental EG1-2.



E. Diagrama de procedimiento experimental MW5.



F. Diagrama de procedimiento experimental MW6.



*Referirse a las tablas 1 y 2 para condiciones de síntesis

G. Programa para resolver la ecuación de van der Pauw (MATLAB).

```
%Programación: Valdés Hernández Jesús
%última modificación: 15/04/17
%Método numérico para calcular la ecuación de Van der Pauw por medio de
%iteraciones.

elim= 0.0005; %limite del error que corresponde al 0.05%
Ra=38955.7
Rb=38314.8
format long
Zo=2*log(2)/(pi*(Ra+Rb))
Yo=(1/(exp(pi*Zo*Ra)))+(1/(exp(pi*Zo*Rb)))
a=0
i=1
Z=[Zo]
Y=[Yo]

while a==0

    i=i+1;
    Y(i,:)=(1/(exp(pi*Z(i-1,:)*Ra)))+(1/(exp(pi*Z(i-1,:)*Rb)));
    Z(i,:)= Z(i-1,:) - ((1-Y(i,:))/pi)/((Ra/exp(pi*Z(i-1,:)*Ra)...
        + (Rb/exp(pi*Z(i-1,:)*Rb))));
    P=(Z(i,:)-Z(i-1,:))/Z(i,:);
    if P<elim
        a=1
        Rs=1/(Z(i,:))
    end
end

uno=exp(-pi*(Ra/Rs))+exp(-pi*(Rb/Rs))
```

H. Programa para calcular el campo magnético en una bobina de Helmholtz (MATLAB).

```

%%Programación: Valdés Hernández Jesús
%última modificación: 15/04/17
%Calcula el campo magnetico B de dos espiras de radio a
%localizadas en z=+d y -d, (d=a/2, Bobinas de Helmholtz) y corriente I.

LN=900%número de espiras en cada bobina
muo=4*pi*1e-7; %permitividad magnética del medio
I= 3; %corriente electrica en amperes
a=0.130/2; %radio de la espira
d=a/2;

    %Define el plano sobre el cual el campo será calculado
    %N debe ser impar para incluir el pinto (0,0)
M=26;    %# de puntos en el eje rho
N=51;    %# de puntos en el eje z
P1=linspace(0,a,M); %rho siempre es positivo
P2=linspace(-a,a,N);
P=[ P1(M:-1:2) P1 ];
Z=linspace(-d,d,N);
[p,z]=meshgrid(P1,Z); %rho=0, p(:,1); z=-d,z(1,:)

    %Determina los modulos y las integrales elipticas
k1=(4*a*p)./( (a+p).^2 + (z-d).^2 );
[K1,E1] = ellipke(k1);
k2=(4*a*p)./( (a+p).^2 + (z+d).^2 );
[K2,E2] = ellipke(k2);

    %Compute B-rho field
bp1 = ((z-d)./(p.*sqrt( (a+p).^2 + (z-d).^2))).*((((a^2 + p.^2 + (z-
d).^2)./(a-p).^2 + (z-d).^2))).*E1-K1));
bp2 = ((z+d)./(p.*sqrt( (a+p).^2 + (z+d).^2))).*((((a^2 + p.^2 +
(z+d).^2)./(a-p).^2+(z+d).^2))).*E2-K2));
bp=( (LN*muo*I)/(2*pi))* (bp1+bp2);
bp(1:N)=zeros(N,1); %Quita NaN's de rho=0
bp=[ bp(:,M:-1:2) bp]; %lo hace simetrico

    %Calcula el campo B-z
bz1=( (1)./sqrt( (a+p).^2 + (z-d).^2)).*((((a^2 - p.^2 - (z-
d).^2)./(a-p).^2 + (z-d).^2))).*E1 + K1);
bz2=((1)./sqrt( (a+p).^2 + (z+d).^2)).*((((a^2 - p.^2 - (z+d).^2)./(a-
p).^2 + (z+d).^2))).*E2 + K2);
bz=( (LN*muo*I)/(2*pi))* (bz1+bz2);
%bz(1:M)=zeros(M,1);
bz=[ bz(:,M:-1:2) bz];

    %Calcula el campo total B
bt = sqrt(bp.^2 + bz.^2);

    %solución en el eje z

```

```

bzz= (1 ./((a^2 + (z-d).^2)).^(3/2)) + (1 ./((a^2 + (z+d).^2)).^(3/2));
bzz=0.5*LN*muo*I*a^2*bzz;
%bzz=[ bzz(:,M:-1:2) bzz];

surf(P2,Z,bt)
xlabel('Campo magnético (T)')
ylabel('z-axis (m)')
figure
plot(Z,bzz)
xlabel('p-axis (m)')
ylabel('Campo magnético (T)')
%figure
figure
xlabel('p-axis (m)')
ylabel('z-axis (m)')
contour(P2,Z,bt,100,'ShowText','on')
xlabel('z-axis (m)')
ylabel('p-axis (m)')

clc

```